

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÜŞÜK AĞIRLIKLI KOMPLEKS HİDRÜRLERİN HİDROLİZİ İÇİN ÇEŞİTLİ Co-B
TEMELLİ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

BİLGE COŞKUNER

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. SABRİYE PİŞKİN**

İSTANBUL, 2012

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÜŞÜK AĞIRLIKLİ KOMPLEKS HİDRÜRLERİN HİDROLİZİ İÇİN ÇEŞİTLİ Co-B
TEMELLİ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Bilge COŞKUNER tarafından hazırlanan tez çalışması 25.06.2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimy.a. Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

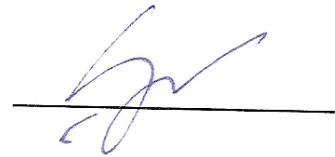
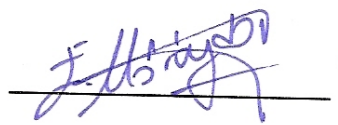
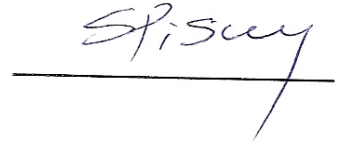
Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç .Dr. Emek MÖRÖYDOR DERUN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi



Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2012-07-01-YL02 numaralı YÜLBAP projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Günümüzde artan enerji talebini karşılamak için alternatif kaynaklar araştırılmaktadır. Kolay bulunabilen ve çevre dostu bir yakıt olan hidrojen fosil yakıtların yerini alabilecek en iyi alternatif çözüm olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen kullanımının yaygınlaştırılabilmesi için depolamada aşılması gereken bazı durumlar mevcuttur. Hidrojen depolama ortamları içerisinde düşük ağırlıklı kompleks hidrürler üstün özellikleri ile oldukça dikkat çekici olup, bu sistemlerde depolanan hidrojenin salınım kinetiği katalizör kullanımı ile geliştirilebilmektedir. Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler içerisinde sodyum bor hidrür (NaBH_4) ön plana çıkmaktadır. NaBH_4 'ün hidrolizinde çeşitli katalizörlerin kullanılmasıyla beraber Co-B katalizörler düşük maliyetleri ve yüksek aktiviteleri ile ilgi çekmektedirler.

Bu tez çalışmasında, çeşitli kobalt ve bor kaynaklarının kullanımı ve altı farklı üretim metoduyla üretilen Co-B temelli katalizörlerinin düşük ağırlıklı kompleks hidrürler ailesinden olan NaBH_4 çözeltilerini katalitik hidroliz reaksiyonu kinetiği incelenmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, desteği, teşviki ve üzerimdeki yoğun ilgisi için tez danışmanım Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Kendisi ile çalışmak benim için büyük bir deneyim olmuştur. Çalışmalarımda bana sağladığı imkanların yanı sıra hem akademik yaşantımda hem de günlük hayatta mükemmel bir yol gösterici olmuştur.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü desteği ile yanımda olan değerli hocam Arş. Gör. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Co-B temelli katalizörlerin karakterizasyon aşamalarında; ICP-OES analizleri için Arş. Gör. Özgül DERE ÖZDEMİR'e, SEM analizleri için Arş. Gör. A. Seyhun KIPÇAK'a, XRD analizleri için Teknisyen Cem ÇAKMAK ve Teknisyen Gülhan SAĞLAM'a teşekkür ederim. Ayrıca Malzeme ve Enerji Laboratuvarı'nda birlikte çalıştığım arkadaşım ve meslektaşım Kimya Müh. Emrah ÖZKAN'a teşekkürler.

Çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için sahip oldukları laboratuvar olanaklarından yararlanmamı sağlayan UNIDO-ICHET ekibine ve analizlerde yardımcı olan Dr. Osman ATANUR'a ve Yük.Kim. Müh. Gülşah ÖZALP YEĞEN'e teşekkür ederim.

Akademik hayatımda TÜBİTAK-BİDEB Yurtiçi Yüksek Lisans Burs programı ile bana destek olan TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren, her an yanımda olan ve destekleyen değerli ailem Glsevım COŞKUNER, Mustafa COŞKUNER'e ve zge COŞKUNER'e çalışmaları sırasında bana gösterdikleri sınırsız tahammül ve sonsuz destekleri için teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Tezimin ve hayatımın her aşamasında desteğini benden esirgemeyen meslektaşım Hasan FİLİZ'e sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Haziran, 2012

Bilge COŞKUNER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
BÖLÜM 2.....	5
HİDROJEN ENERJİSİ, ÜRETİMİ VE DEPOLAMA TEKNİKLERİ	5
2.1 Hidrojen Üretimi	6
2.2 Hidrojen Depolama Metotları.....	8
BÖLÜM 3.....	11
DÜŞÜK AĞIRLIKLI KOMPLEKS HİDRÜRLER VE HİDROLİZ MEKANİZMALARI	11
3.1 Alanatlar (MAIH_4 ve MAIH_6)	11
3.2 Bor Hidrürler (MBH_4)	13
3.3 Amidler ve İmidler (MNH_2 ve MNH)	14
3.4 Amino Boranlar (NH_3BH_3)	15
3.5 Alanlar (AlH_3).....	15

BÖLÜM 4.....	16
KATALİZÖR KAVRAMI	16
4.1 Katalizör ve Reaksiyon Kinetiği	18
4.2 Katalizör Üretim Metotları.....	20
4.2.1 Kimyasal İndirgeme.....	20
4.2.2 Birlikte Çöktürme	20
4.2.3 Sol-jel	21
4.2.4 Katı Hal	22
BÖLÜM 5.....	23
SODYUM BOR HİDRÜR (NaBH_4) ve KATALİTİK HİDROLİZİ	23
5.1 NaBH_4 ve Genel Özellikleri	23
5.2 NaBH_4 'ün Katalitik Hidrolizi	26
5.3 Yapılan Çalışmalar	28
BÖLÜM 6.....	33
DENEYSEL KISIM.....	33
6.1 Kimyasallar ve hammaddeler	33
6.2 Ekipmanlar	34
6.2.1 Manyetik Karıştırıcı	34
6.2.2 Ultrases Banyosu.....	34
6.2.3 pH-metre.....	34
6.2.4 Bilyalı Öğütücü	34
6.2.5 Vakum Etüvü	35
6.2.6 Yüksek Sıcaklık Fırını	35
6.2.7 Laboratuar Malzemeleri	35
6.3 Enstrümantal Analiz Cihazları	35
6.3.1 XRD Cihazı	35
6.3.2 BET Cihazı.....	36
6.3.3 SEM Cihazı.....	36
6.3.4 ICP-OES Cihazı	37
6.3.5 DTA/TG Cihazı	37
6.4 DeneySEL Yöntem	38
6.4.1 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin Sentezlenmesi	38
6.4.1.1 Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi.....	39
6.4.1.2 Birlikte Çöktürme Sentez Yöntemi	40
6.4.1.3 Ultrases Birlikte Çöktürme Sentez Yöntemi.....	41
6.4.1.4 Sol-Jel Sentez Yöntemi	41
6.4.1.5 Ultrases Sol-Jel Sentez Yöntemi	43
6.4.1.6 Katı Hal Sentez Yöntemi	43
6.4.2 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin Hidroliz Reaksiyon Etkinlikleri	46

BÖLÜM 7.....	48
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
7.1 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin BET Analiz Sonuçları	48
7.2 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin XRD Analiz Sonuçları.....	52
7.3 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin SEM Analiz Sonuçları	58
7.4 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin NaBH ₄ Hidroliz Reaksiyon Etkinlik ve Kinetiklerinin İncelenmesi	70
7.4.1 SJ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Etkinliğinin İncelenmesi.....	70
7.4.2 SJ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi	72
7.4.3 BÇ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Etkinliğinin İncelenmesi	77
7.4.4 BÇ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi	79
7.4.5 Optimum Koşullar Altında NaBH ₄ Hidrolizi için Katalizör Miktar Taraması	86
BÖLÜM 8.....	87
SONUÇ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR.....	92
EK-A.....	97
KATI HAL KATALİZÖRLERİN HAMMADDE DTA/TG EĞRİLERİ.....	97
EK-B.....	100
Co-B TEMELLİ KATALİZÖRLERİN XRD PATTERNLERİ.....	100
EK-C.....	108
SODYUM BOR HİDRÜRÜN KATALİTİK OLMAYAN HİDROLİZ EĞRİLERİ	108
EK-D.....	109
SODYUM BOR HİDRÜRÜN KATALİTİK HİDROLİZ EĞRİLERİ	109
ÖZGEÇMİŞ.....	111

SİMGE LİSTESİ

ΔH	Entalpi
M	Metal (lityum, berilyum vs.)
X	H ₂ O molekül mol sayısı
e ⁻	Elektron
Q	Isı
(g)	Gaz
(k)	Katı
(s)	Sıvı

KISALTMA LİSTESİ

ağ.	Ağırlıkça
cm ³	Santimetre küp
dk.	Dakika
g	Gram
K	Kelvin derece
Kat.	Katalizör
kg	Kilogram
kJ	Kilo Joule
lt	Litre
m ²	Metrekare
m ³	Metreküp
nm	Nanometre
pH	Hidrojen gücü
ppm	Milyonda parçacık
µm	Mikrometre

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Hidrojen üretim kaynakları 6
Şekil 3.1	Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler 12
Şekil 3.2	Denge halindeki AlH_4 'ün kristal yapısı 13
Şekil 3.3	Lityum borhidrür'ün kristal yapısı 13
Şekil 3.4	Magnezyum borhidrür'ün kristal yapıları..... 14
Şekil 3.5	Alanların kristal yapısı..... 15
Şekil 4.1	Katalizör kullanımının reaksiyon aktivasyon enerjisine etkisi..... 17
Şekil 5.1	Sodyum borhidrür'ün kristal yapıları 24
Şekil 6.1	Bilyalı öğütücü 34
Şekil 6.2	XRD cihazı 35
Şekil 6.3	BET cihazı..... 36
Şekil 6.4	SEM Cihazı 36
Şekil 6.5	ICP-OES Cihazı 37
Şekil 6.6	DTA/TG Cihazı..... 38
Şekil 6.7	Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörler..... 39
Şekil 6.8	Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörler 40
Şekil 6.9	Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörler 41
Şekil 6.10	Sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörler 42
Şekil 6.11	Ultrases sol-jel ile sentezlenen katalizörler..... 43
Şekil 6.12	Katı hal ile sentezlenen katalizörler 44
Şekil 6.13	KH-1 katalizör hammadde karışımının DTA/TG eğrisi 45
Şekil 6.14	Hidrojen üretim düzeneği 47
Şekil 7.1	Co-B temelli katalizörlerin BET yüzey alanları..... 49
Şekil 7.2	Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni.....52
Şekil 7.3	Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni.....53
Şekil 7.4	Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni..54
Şekil 7.5	Sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni..... 55
Şekil 7.6	Ultrases sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni..... 56
Şekil 7.7	Katı hal ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni..... 58
Şekil 7.8	Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri.....59
Şekil 7.9	Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri.....60
Şekil 7.10	Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri 62
Şekil 7.11	Sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri 64

Şekil 7.12	Ultras ses sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri.....	66
Şekil 7.13	Katı hal ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri.....	68
Şekil 7.14	SJ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu dönüşüm grafiği	71
Şekil 7.15	SJ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sıfırncı dereceden kinetik model.....	72
Şekil 7.16	SJ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu birinci dereceden kinetik modeli.....	73
Şekil 7.17	SJ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ikinci dereceden kinetik modeli	74
Şekil 7.18	SJ-2 ile NaBH_4 hidrolizi sıfırncı dereceden kinetiği Arrhenius grafiği	76
Şekil 7.19	BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu dönüşüm grafiği	78
Şekil 7.20	BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu sıfırncı dereceden kinetik modeli...	80
Şekil 7.21	BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu birinci dereceden kinetik modeli	81
Şekil 7.22	BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ikinci dereceden kinetik modeli	82
Şekil 7.23	BÇ-2 ile NaBH_4 hidrolizi sıfırncı dereceden kinetiği Arrhenius grafiği....	84
Şekil 7.24	SJ-2 katalizör miktar taraması	86
Şekil 7.25	BÇ-2 katalizör miktar taraması	86
Şekil EK-A.1	KH-2 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi	97
Şekil EK-A.2	KH-3 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi	98
Şekil EK-A.3	KH-4 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi	98
Şekil EK-A.4	KH-5 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi	99
Şekil EK-A.5	KH-6 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi	99
Şekil EK-B.1	Kİ-1 katalizörüne ait XRD patterni.....	100
Şekil EK-B.2	Kİ-2 katalizörüne ait XRD patterni.....	101
Şekil EK-B.3	Kİ-3 katalizörüne ait XRD patterni.....	101
Şekil EK-B.4	BÇ-1 katalizörüne ait XRD patterni.....	102
Şekil EK-B.5	BÇ-2 katalizörüne ait XRD patterni.....	102
Şekil EK-B.6	BÇ-3 katalizörüne ait XRD patterni.....	103
Şekil EK-B.7	BÇ-4 katalizörüne ait XRD patterni.....	103
Şekil EK-B.8	UBÇ-1 katalizörüne ait XRD patterni.....	104
Şekil EK-B.9	UBÇ-2 katalizörüne ait XRD patterni	104
Şekil EK-B.10	UBÇ-4 katalizörüne ait XRD patterni	105
Şekil EK-B.11	USG-3 katalizörüne ait XRD patterni	105
Şekil EK-B.12	USG-4 katalizörüne ait XRD patterni	106
Şekil EK-B.13	KH-1 katalizörüne ait XRD patterni	106
Şekil EK-B.14	KH-3 katalizörüne ait XRD patterni	107
Şekil EK-B.15	KH-4 katalizörüne ait XRD patterni	107
Şekil EK-C.1	Alkali ve katalitik olmayan ortamda NaBH_4 hidrolizi	108
Şekil EK-C.2	%1 (ağ.) NaOH-NaBH_4 çözeltisinin katalitik olmayan hidrolizi.....	108
Şekil EK-D.1	Alkali NaBH_4 çözeltisinin SJ-2 katalizörü ile katalitik hidrolizi	109
Şekil EK-D.2	Alkali NaBH_4 çözeltisinin BÇ-2 katalizörü ile katalitik hidrolizi.....	110

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 6.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	33
Çizelge 6.2	Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin kodları.....	39
Çizelge 6.3	Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin kodları	40
Çizelge 6.4	Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin kodları	41
Çizelge 6.5	Sol-jel ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları.....	42
Çizelge 6.6	Ultrases sol-jel ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları.....	43
Çizelge 6.7	Katı hal ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları	44
Çizelge 6.8	Katı hal sentezi için reaksiyon sıcaklıkları.....	45
Çizelge 7.1	SJ-2 ve BÇ-2 katalizörlerinin ICP-OES analiz sonuçları	69
Çizelge 7.2	SJ-2 ile NaBH ₄ hidroliz reaksiyonu kinetik model katsayıları	75
Çizelge 7.3	SJ-2 katalizörünün sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik sonuçları	77
Çizelge 7.4	BÇ-2 ile NaBH ₄ hidroliz reaksiyonu kinetik model katsayıları	83
Çizelge 7.5	BÇ-2 katalizörünün sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik sonuçları	85

**DÜŞÜK AĞIRLIKLIL KOMPİLEKS HİDRÜRLERİN HİDROLİZİ İÇİN ÇEŞİTLİ Co-B
TEMELLİ KATALİZÖRLERİNİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Bilge COŞKUNER

Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

Düşük ağırlıklı kompleks üstün özellikleri ile geleneksel hidrojen depolama ortamlarına ilgi çekici alternatif sistemlerdir. Kompleks hidrürlerde depolanan hidrojenin salınım kinetiğı katalizör kullanımı ile geliştirilmektedir. Çeşitli kobalt ve bor kaynakları kullanılarak altı farklı yöntem ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin yapısal özellikleri karakterize edilmiştir. Hidrojen üretmek için düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin üyesi olan sodyum bor hidrür (NaBH_4)'ün hidroliz reaksiyonu için sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler seçilerek optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Sol-jel (S_{BET} : 122.70 m^2/g) ve birlikte çöktürme yöntemleri (S_{BET} : 8.46 m^2/g) ile sentezlenen katalizörlerin kullanımıyla gerçekleştirilen NaBH_4 'ün sıfırıncı dereceden katalitik hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjileri sırasıyla 51.83 kJ/mol ve 75.07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak NaBH_4 'ün katalitik hidroliz reaksiyonu için CoCl_2 ve B_2O_3 kaynaklarından sol-jel yöntemi ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kullanılması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler, Sodyum bor hidrür, Hidroliz, Co-B katalizör, Hidrojen üretimi

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF VARIOUS Co-B BASED CATALYST FOR LIGHT WEIGHT COMPLEX HYDRIDE HYDROLYSIS

Bilge COŞKUNER

Chemical Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN

With superior properties light weight complex hydrides are attractive alternative to conventional hydrogen storage systems. Hydrolysis kinetics of complex hydrides, could be improved by catalyst. Co-B based catalysts are produced from various cobalt and boron source by six kind of methods and then structural properties of Co-B based catalysts are characterized. Generating H_2 from $NaBH_4$, member of light weight complex hydrides, two catalyst prepared with sol-gel and co-precipitation techniques were selected. The optimum hydrolysis reaction conditions are determined. The catalytic hydrolysis reaction order is zero order for useage of catalysts prepared by sol-gel catalyst ($122.7 \text{ m}^2/\text{g}$) activation energy is 51.83 kJ/mol and impregnation catalyst ($8.46 \text{ m}^2/\text{g}$) is 75.07 kJ/mol . Consequently, the Co-B based catalyst, synthesis by sol-gel method with $CoCl_2$ and B_2O_3 sources, is suggested for catalytic $NaBH_4$ hydrolysis.

Key words: Light weight complex hydride, Sodium boron hydride, Hydrolyze, Co-B catalyst, Hydrogen generation

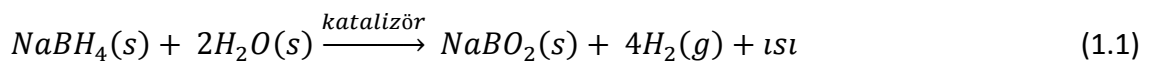
YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

1.1 Literatür Özeti

Enerji kaynaklarına olan talep gün geçtikçe artmakta ve evrende en fazla bulunan element olan hidrojen yeni enerji teknolojileri içinde ön plana çıkmaktadır. Hidrojen enerjisi, fosil yakıtların yerini alabilecek en iyi çevre dostu enerji kaynağı olmasına rağmen; pratik uygulamalardaki kullanımının yaygınlaştırılması için aşılması gereken en önemli problem depolanma tekniklerinin geliştirilmesidir. Özellikle, düşük ağırlıklı kompleks hidrürler yüksek hacimsel ve kütsel depolama kapasiteleri, hızlı kinetik özellikleri, düşük hidroliz ve dehidrojenasyon sıcaklığı, düşük ağırlık ve kararlılık gibi özellikleri nedeniyle geleneksel hidrojen depolama ortamlarına ilgi çekici alternatif sistemlerdir. Kompleks hidrürler; hidrojenin ve 1, 2, 3 grubu hafif metallerin kombinasyonu olup bor hidrürler, amonyum boranlar, alanatlar, amitler ve alanlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır.

Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler içerisinde %10.8 (ağ.) H₂ depolama kapasitesine sahip olan sodyum bor hidrür (NaBH₄) güvenilirliği ve düşük maliyeti ile ön plana çıkmaktadır. Alkali ortamda bozunmayan NaBH₄ çözeltisinin hidrolizi aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir;



NaBH₄'ün yakıt olarak bozunmadan muhafaza edilmesi için yüksek pH'lı çözelti halinde hazırlanması gerekmektedir. Yakıtın aktif hale getirilmesi aşamasında ise katalizörler

devreye girmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi soy ve soy olmayan katalizörlerin kullanımı ile gerçekleştirilebilmektedir. Co, Ni, Cu, Fe gibi soy olmayan metaller düşük maliyetleri, geliştirilebilir kinetik özellikleri ve kararlılıkları sebebiyle Au, Pt, Ru gibi soy metal içerikli katalizörlere karşı güçlü bir alternatif oluşturmaktadırlar.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı; hidrojen üretmek amacıyla düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin hidrolizinde kullanılacak olan Co-B temelli katalizörlerin sentezlenmesi, yapısal özelliklerinin karakterize edilmesi ve katalizörlerin NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyon kinetiğindeki etkinliklerinin belirlenmesidir.

Bu amaç doğrultusunda Co-B temelli katalizörler kimyasal indirgeme, birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal yöntemleri ile sentezlenmiş ve Co-B temelli katalizörlerin XRD (X-Işını Difraktometresi), SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), BET (Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Ölçüm Cihazı), ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) analiz cihazları ile yapısal özellikleri karakterize edilmiştir.

Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler ailesinin üyesi olan NaBH_4 'ün hidrolizi, farklı (% 1, 5, 10, 15 (ağ.) NaOH) konsantrasyonlardaki alkali çözeltilerde, farklı reaksiyon ortam sıcaklıklarında (22, 40 ve 60 °C) ve farklı katalizör miktarları kullanılarak gerçekleştirilerek gelişmiş özelliklere sahip Co-B temelli katalizörlerin hidroliz reaksiyonundaki etkinlikleri belirlenmesi amaçlanmıştır. Bununla beraber katalitik hidroliz reaksiyon kinetiğinin, kinetik modellere uyumluluğu incelenerek, reaksiyon derecesi, aktivasyon enerjisi ve Arrhenius hız sabiti hesaplanarak reaksiyon hız model denkleminin oluşturulması hedeflenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasında genel olarak kimyasal indirgeme, birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal yöntemleri ile farklı kobalt ve bor

kaynakları kullanılarak 27 adet Co-B temelli katalizörler sentezlenmiş, yapısal özellikleri karakterize edilmiş ve hidrojen üretimindeki etkinlikleri belirlenmiştir.

Şimdiye kadar hidrojen enerjisi alanında gerçekleştirilen çalışmalar temel alındığında, Co-B temelli katalizörlerin kimyasal indirgeme ve destek üzerine çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlendikleri belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında ise Co-B temelli katalizörlerin üretiminde birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal yöntemleri ilk defa uygulanmış ve farklı kobalt-bor kaynaklarının katalizör karakteristiğine olan etkileri belirlenmiştir. Kobalt kaynağı olarak $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun kullanıldığı katalizörlerde Co-B faz dönüşümünün tamamlandığı ve sol-jel tekniği B_2O_3 kaynağı ile birlikte uygulandığında yüksek yüzey alanlı katalizörler üretilmektedir. Kobalt kaynağı olarak $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanıldığı üretimlerde Co-B fazının dönüşümünün tamamlanmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, metal kaynağı olarak kullanıldığında katı hal sentez yöntemi için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Üretilen 27 adet katalizörün yapısal özellikleri ve spesifik yüzey alanları değerlendirildiğinde hidrojen üretim etkinlik testleri için $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve B_2O_3 kaynaklarından sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleriyle sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin uygun olduğu belirlenmiştir.

%1, 5, 10 ve 15 (ağ.) NaOH içeren ve 1.2 M NaBH_4 çözeltisinin (NaBH_4 :Katalizör; 9.52:1) hidroliz reaksiyonları 22, 40 ve 60 °C olmak üzere farklı reaksiyon ortam sıcaklıkları ve farklı katalizör miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretim hızının maksimum olduğu koşullar %10 (ağ.) NaOH ve 40 °C olarak tespit edilmiştir.

Sol-jel üretim tekniği ile üretilen 122.70 m²/g spesifik yüzey alanına sahip olan katalizörün kullanıldığı sıfırıncı dereceden hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 51.83 kJ/mol iken; 8.46 m²/g spesifik yüzey alanına sahip olan birlikte çöktürme tekniği ile hazırlanan katalizör kullanıldığında ise aktivasyon enerjisi 75.07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Belirlenen optimum reaksiyon koşulları (40 °C ve %10 (ağ.) NaOH) ve katalizör miktarlarında Co-B temelli sol-jel katalizörün (Co:B; 1:1.59; ağırlıkça) hidrojen üretim hızı 1.11 lt H₂.g⁻¹.kat.dk iken, birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Co-B temelli

katalizörün (Co:B; 1:1.56; ağırlıkça) hidrojen üretim hızı $0.93 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{kat.dk}$ olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışması neticesinde, Co-B faz dönüşümünü tamamlamış, homojen parçacık dağılımlı ve birim ağırlığı başına yüksek yüzey alana sahip katalizörlerin, kobalt klorür ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve bor oksit (B_2O_3) kaynakları kullanımı ile sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlendiği sonucuna varılmıştır. Üretilen soy olmayan metal içerikli katalizörün, NaBH_4 hidroliz kinetiğini geliştirdiği sonucuna ulaşılmıştır.

HİDROJEN ENERJİSİ, ÜRETİMİ VE DEPOLAMA TEKNİKLERİ

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına dair ilk düşünceler 1820'lerde ortaya atılmış olmakla beraber kullanımına yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabilmektedir. 1970'li yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmemekte ve "hidrojen enerjisi", "hidrojen ekonomisi" ve "hidrojen enerji sistemi" gibi kavramlar enerji literatürlerinde yer almamaktaydı [1].

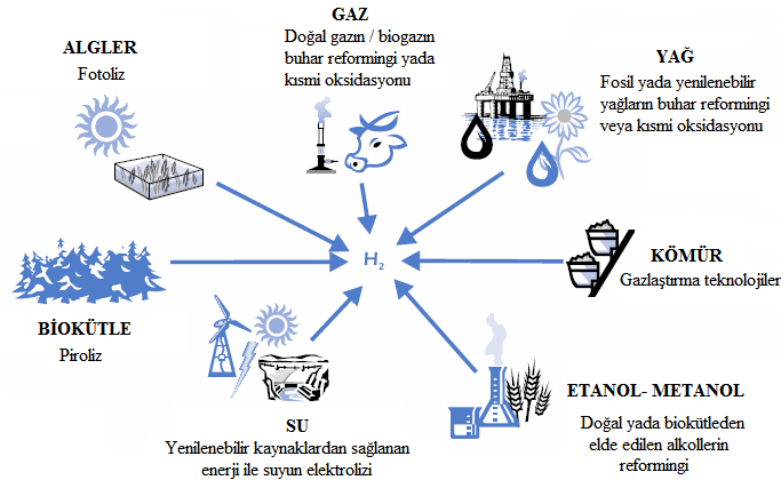
Farklı güvenlik ekipmanları ve prosedürü gerektiren hidrojen, diğer yakıtlardan daha tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasında yer almakta ve yangın tehlikesi, zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıt olduğu bilinmektedir.

Hidrojen üretilirken, taşınırken, depolanırken ve son kullanımda herhangi bir kirlletici üretmemekte ve çevreye zarar vermemektedir. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilmektedir. Çevresel hasarlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir [2].

2.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan; biokütle, su, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotolitik ve termokimyasal metotlar ile üretilbilmektedir (Şekil 2.1).

Saf hidrojenin ticari olarak üretimi, 1920 yılları sonralarına doğru suyun elektroliziyle gerçekleştirilmiştir. 1960'lerde yavaş yavaş fosil yakıtlardan üretim sistemlerine geçilmiştir. Günümüzde birçok mevcut ticari hidrojen üretim prosesi mevcut olmasına rağmen Uluslararası Enerji Ajansı (IEA-HIA) Şekil 2.1'de belirtilmiş olan hidrojen üretim kaynaklarını temel alan üretim yöntemlerine odaklanmıştır.



Şekil 2.1 Hidrojen üretim kaynakları [3]

Hidrojen, birçok fosil kaynaktan üretilbilmekte ancak günümüzde yaygın olarak doğal gaz ve kömür kullanılmaktadır. Hidrojen, doğal gazdan buhar reformingi (SMR), kısmi oksidasyon (POX) ve oto-termal reforming (ATR) olmak üzere üç farklı kimyasal proses ile üretilmektedir. Metanın su buharıyla endotermik olarak hidrojene dönüşümü esnasında karbon monoksit (CO)'de ortaya çıkmaktadır. Gaz ürün yaklaşık olarak %12 CO içermekte ve bir kısmı su gazı reaksiyonu ile CO₂ ve H₂'ne dönüşmektedir.



Doğal gazın oksijen ile kısmi oksidasyonu sonucunda da hidrojen üretimi yapılmaktadır. Bu proseste, ısı ekzotermik reaksiyon sonucunda üretildiğinden, reaktörün ısıtılması için ek bir ısı gereksinimi yoktur.



Ototermal prosesi, buhar reformingi (2.1) ve kısmi oksidasyon (2.2) metotlarını içeren bir yöntem olup genel reaksiyon ekzotermiktir. Pratik uygulamalarda, çeşitli gazlaştırma prosesleri ile karbonun, hidrojen ve karbon monoksit'e dönüşümü sağlanmaktadır. Reaksiyonun endotermik olması sebebiyle metanolün reformingin de olduğu gibi ek enerji gereksinimine ihtiyaç vardır.



Hidrojen, elektroliz (2.5), alkali elektroliz (2.6), fotoelektroliz, fotobiyolojik üretim ve yüksek-sıcaklık elektroliz yöntemleri ile sudan da üretilebilir.



Alkali elektrolizde ise, KOH (kostik) çözeltisi elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ticari uygulamalarda elektroliz sistemi birçok elektroliz hücresinden oluşmaktadır. Çalışma basıncı 25 bar civarında olup aşağıda belirtilen reaksiyonlar alkali elektroliz hücresinde gerçekleşmektedir:



Yüksek-sıcaklık elektrolizi, yüksek-sıcaklık yakıt hücresi temeline dayanmaktadır. Genel uygulamalarda 700–1000 °C'de çalışan katı oksit elektroliz hücreleri (SOEC) kullanılmaktadır. Bu sıcaklıklarda, yakıt hücresi reaksiyonları elektroliz reaksiyonlarına daha kolay çevrilebilir.

Fotovoltaik (PV) sistemler elektroliz hücreleri ile birleştirilerek suyun elektrolizi güneş ışınları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu tip sistemler, hidrojenin sudan elektroliz

maliyetini düşürmüştür. Yeşil algler ve ciyono bakterileri güneş enerjisinden faydalananarak hidrojen üretmeleri temel alınarak, hidrojenin foto-biyolojik olarak üretimi, fotosentez (2.10) ve hidrojen üretimi (2.11) olmak üzere iki adımda gerçekleşmektedir [3].



2.2 Hidrojen Depolama Metotları

Hidrojen depolama da, A.B.D. Enerji Departmanı (U.S.DOE) araç uygulamaları için belirlediği kriterlere göre 2015 yılına kadar depolama sistem şartlarının; -40 °C—85 °C aralığında, depolama basıncı 100 bar'dan düşük ve depolama kapasitesi %9.0 (ağ.) veya 81 g/lt olması gerektiğini belirtmiştir [4].

İdeal hidrojen depolama ortamı aşağıda belirtilen özelliklere sahip olmalıdır;

- 1) Birim kütle ve hacim başına yüksek hidrojen kapasitesi,
- 2) Düşük ayrılma sıcaklığı,
- 3) İlimli serbest kalma basıncı,
- 4) Hidrojen ayrılması için gerekli olan ısının en düşük miktarda olması için gerekli enerjinin azaltılması,
- 5) Ekzotermik hidrür oluşumu esnasında düşük yayınma sıcaklığı,
- 6) Hızlı kinetik,
- 7) Uzun kullanımda O₂ ve neme karşı gösterilen yüksek kararlılık,
- 8) Çevrimlilik,
- 9) Dönüşüm ve depolama altyapısı için düşük maliyet,
- 10) Yüksek güvenlik.

Hidrojen gaz halde 50 lt'lik silindirik depolarda 200-250 bar'lık basınç altında depolanabilmektedir. Hidrojenin hacimsel enerji yoğunluğu çok düşük olduğundan

tank içindeki enerji yoğunluğu arttıkça basınç artmaktadır; fakat basınçtaki artış depo malzemesinin dayanımı ile sınırlıdır. Depolanan hidrojenin tüm deponun ağırlığına göre oranı %2-3 civarındadır [5].

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında proses düşük basınçta gerçekleşebilmekte; fakat hidrojen 20.25 K'de sıvı hale geldiğinden dolayı ısı izolasyon ön plana çıkmaktadır. Sıvı hidrojen kroyojenik olduğundan depolanması çok zordur ve pahalı depolar gerekmektedir. Sıvı hidrojenin yoğunluğu 71 kg/m³ olup, 900 bar'da sıkıştırılmış hidrojen gazı da bu yoğunluğa sahiptir [5], [6].

Metanol, etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar birim hacim basınç saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içermekte ve kullanılmaları durumunda pahalı hidrojen depoları ve hidrojen gazı dolum istasyonlarına gerek kalmayacaktır. Hidrokarbonlu yakıtların kullanılabilmesi için sülfür oranının <0.5 ppm olmalıdır ve ayrıca araca yerleştirmek reformer cihazı yerleştirmesi gerekmektedir [5].

Hidrojen metal hidrürlerde belli basınç ve sıcaklıklarda metal atomları arasındaki boşluklara adsorplanması ile depolanmaktadır. Hidrojenin desorplanması için dışarıdan bir miktar ısı verilmesi gerekmektedir; fakat bu ısı sıkıştırılmış gaz ve sıvı depolamayla karşılaştırıldığında daha az olmaktadır. Metal hidrür sistemleri ağırdır ve pahalıdır fakat kapladığı hacim azdır ve tehlikesi yoktur. Bu sistemdeki reaksiyonlar:



M, metal, element veya metal alaşımı temsil etmektedir. Kullanılan hidrür tipine bağlı olarak, reaksiyonun ΔH değeri 25-35 kJ/mol H₂, hidrojenin alt ısı değeri %10-15'i kadardır. Bu reaksiyonların hızları yüzey alanındaki artışla birlikte artmaktadır. Bu nedenle hidrürler toz halinde kullanılmaktadır [6].

U.S. DOE, uzun süreli vizyonuna göre metal hidrürün hidrojen depolama kapasitesi minimum %6.5 (ağ.) ve 65 g/lit H₂ olmalıdır. Ticari uygulamalar için hidrojenin serbest kaldığı sıcaklık 60-120 °C arasında olmalıdır. Hidrojenin desorpsiyonu düşük sıcaklıklarda ve absorpsiyonu düşük basınçta gerçekleşmeli ve girdi ile ürünler arasında

bozunmaya sebep olacak termal olmayan geçişler olmamalıdır. Ayrıca, depolama ortam maliyeti ve toksinlik özelliklerinin saptanması kullanılacak amaca uygun olarak seçilmesi önemlidir [7].

Aktif karbon yüksek gözeneklilik ve yüzey özellikleri sayesinde hidrojeni makroskopik gözeneklerinde depolamakta, sadece çok küçük bir miktar H_2 'yi absorbe etmektedir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45-60 bar basıncında aktif karbon yapıya %5.2 kadar hidrojen depolanabilmekte iken oda sıcaklığı ve 60 bar basınçta bu oran %0.5'e düşmektedir. Aktif karbon sistemlerinin absorbe verimi metal hidrürlerle aynı miktardadır. Deponun dizaynı, izolasyonu ve malzemenin çok pahalıya mal olması en önemli dezavantajı olmaktadır [5].

Hidrojen, nano-tüplerin içerisine kimyasal (kovalent bağ) veya fiziksel (zayıf Wan der Waals etkileşimi) yollarla tüpün iç ve dış kısımlarında depolanmaktadır. Karbon nanotüpler, grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş hali olup çapları birkaç nanometre veya 10-20 nm mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nano tüpler tek ve çok cidarlı olabilmektedir. Kimyasal yol ile bağlandığında kararlı yapı olduğundan hidrojenin geri salınımı mümkün değildir [5], [7].

Hidrojen, çapları 25 μm ve 500 μm arasında değişen bir tarafı açık cam boncuklarda yüksek basınç ve 200 °C-400 °C sıcaklıkta depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık cam cidarını geçirgen hale getirmektedir. Böylece hidrojen atomları cam cidarına girmektedir. Camlar soğuyunca içeri giren hidrojen cam küreye hapsolmaktadır. Camlar içindeki hidrojen tekrar ısıtılarak veya camlar kırılarak tekrar geri alınabilir. Camlar hidrojen depolama kapasitesi 200-490 bar'da % 5-6 (ağ.) civarında olmaktadır [5].

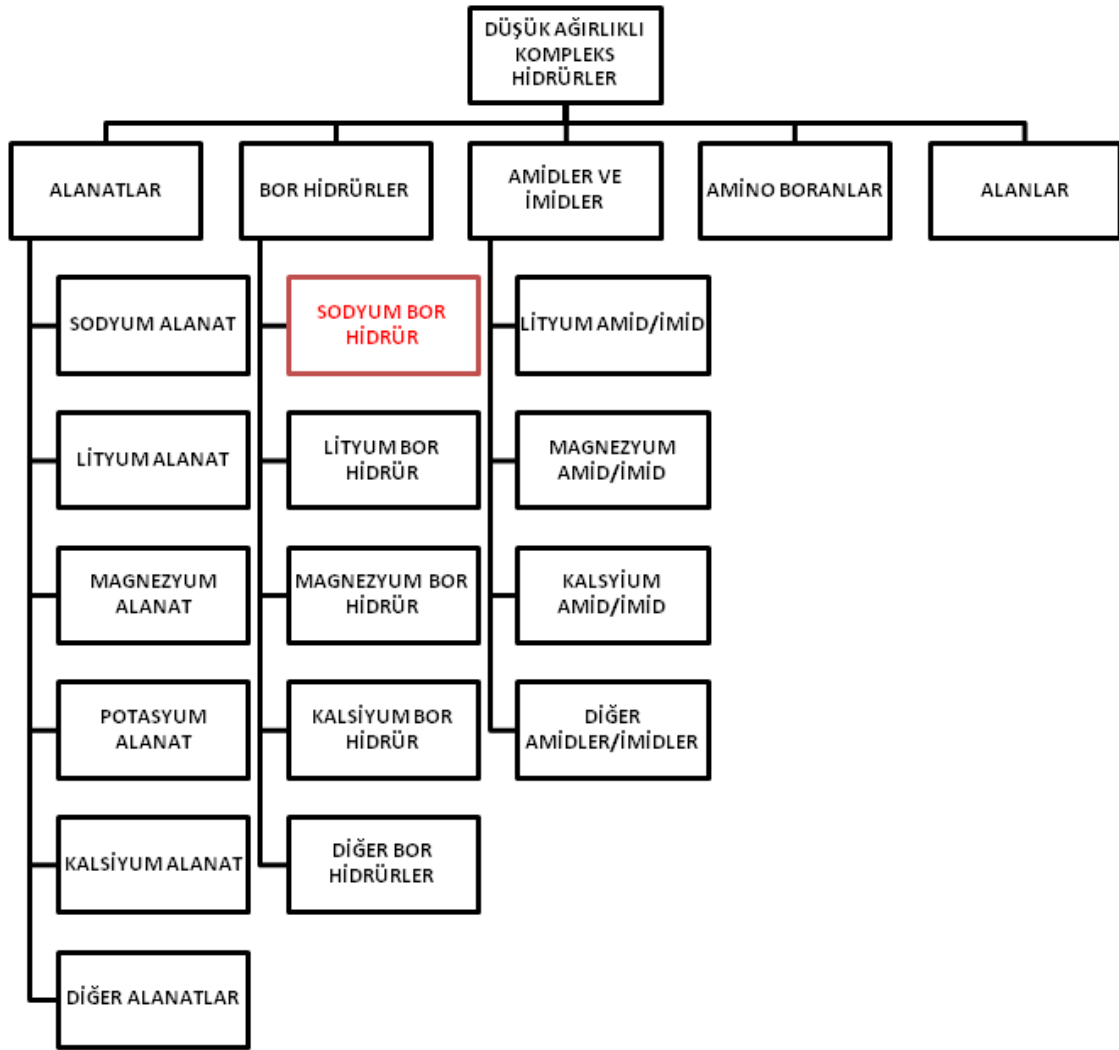
DÜŞÜK AĞIRLIKLIL KOMPİLEKS HİDRÜRLER VE HİDROLİZ MEKANİZMALARI

Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler, hidrojen gazından ($0.99 \text{ H atomu/cm}^3$) veya sıvısından (4.2 H atomu/cm^3) daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptirler. Bundan dolayı; seyir hali uygulamalar için hacim açısından verimli ve güvenilir bir depolama metodudur. Kompleks hidrürler hidrojen depolama sistemlerinde “one-pass” olarak bilinmektedirler. “one-pass”, suyla temas halinde H_2 gazının çıkışı anlamına gelmektedir. Na, Li ve Be gibi elementlerin hidrojenle oluşturdukları bileşikler katı halde olmaktadır. Kompleks hidrürlerde, hidrojen depolanması kinetik ve termodinamik sınırlamalar sebebiyle güç olmaktadır [7].

Şekil 3.1’de verildiği gibi düşük ağırlıklı kompleks hidrürler; hidrojenin ve 1, 2, 3 grubu hafif metallerin kombinasyonu olup bor hidrürler, amonyum boranlar, alanatlar, amitler ve alanlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır [8].

3.1 Alanatlar (MAIH_4 ve MAIH_6)

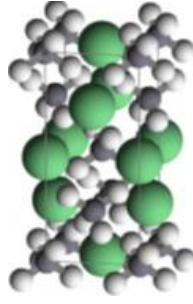
Düşük ağırlıkları ve yüksek depolama kapasiteleri ile ön plana çıkan alanatların hidrolizi iki basamakta gerçekleşmektedir. Sodyum, lityum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum alanatların hidrolizi ya da termolizi sonucunda yapılarındaki hidrojen serbest hale gelmektedir (Şekil 3.2). Örneğin; sodyum alanatlar, alüminyum ve sodyum kompleks hidrürlerinden oluşmaktadırlar.



Şekil 3.1 Düşük ağırlıklı kompleks hidrürler [8]

Son yıllarda depolama kapasiteleri, düşük maliyetleri sebebiyle popüler olan sodyum tetrahidroalüminat (NaAlH_4) %7.4 (ağ.) ve trisodyumheksahidroalüminat (Na_3AlH_6) %5.9 (ağ.) teorik hidrojen depolama kapasitesine sahiptirler. Sodyum alanatlar, iyi depolama kapasitelerine sahip olmalarına rağmen zayıf kinetik özellikleri ve tersinmezlikleri sebebiyle çevrimsel uygulamalarda tercih edilmemektedirler. NaAlH_4 ve Na_3AlH_6 hidroliz reaksiyonları aşağıdaki verilmektedir.



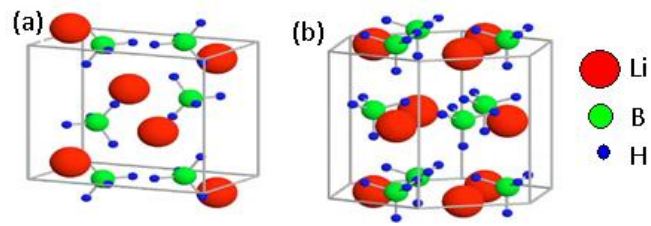


Şekil 3.2 Denge halindeki AlH_4 'ün kristal yapısı [8]

Stokiyometrik olarak ilk basamakta %3.7 (ağ.) ve ikinci basamakta %1.9 (ağ.) oranında H_2 salınmaktadır. Net olarak salınan teorik dönüşümlü hidrojen miktarı %5.6 (ağ.)'dır. Birinci ve ikinci reaksiyon için sıcaklıklar 185-230 °C ve 260 °C'de gerçekleşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda hidrojen salınımı %7.4 (ağ.) oranına ulaşabilmektedir [7].

3.2 Bor Hidrürler (MBH_4)

Lityum borhidrür (LiBH_4) gravimetrik olarak %18 (ağ.) hidrojen depolayabilmekte ve hidroliz reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir (Şekil 3.3). LiBH_4 'ün yüksek depolama kapasitesine rağmen, düşük sıcaklıklarda salınımı az olup 650 °C'den yüksek sıcaklıklarda ve 150 bar basınçta H_2 üretilebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda hidrojen fazı %13.5 (ağ.)'e yükselmektedir. Dekompozisyon ürünü olarak LiH toplamda %4.5 (ağ.) hidrojen içermektedir [7], [8].



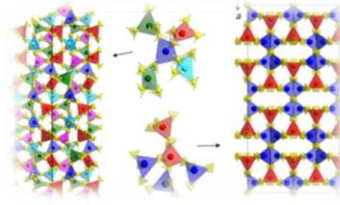
Şekil 3.3 Lityum borhidrür'ün kristal yapısı, (a) Ortorombik, (b) Hegzagonal [8]



veya



Magnezyum bor hidrür ($Mg(BH_4)_2$), %15 (ağ.)'lik yüksek H_2 depolama kapasitesine sahiptir (Şekil 3.4). H_2 salınım reaksiyonu aşağıdaki gibi iki basamaklı olup pik noktaları 563 K ve 590 K'dir [9].



Şekil 3. 4 Magnezyum borhidrür'ün kristal yapıları, (a) α - $Mg(BH_4)_2$, (b) β - $Mg(BH_4)_2$ [11]



Kalsiyum bor hidrür ($Ca(BH_4)_2$), %11.6 (ağ.) H_2 depolama kapasitesine sahip olup, H_2 salınımında %9.6 (ağ.)'lık verime ulaşılmakta olup hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibi olmaktadır [8].



3.3 Amidler ve İmidler (MNH_2 ve MNH)

Lityum amid ($LiNH_2$) teorik olarak %6.5 (ağ.) H_2 depolama kapasitesine sahip olmaktadır. H_2 salınım reaksiyonu esnasında lityum imide (Li_2NH) indirgenmesi aşağıdaki gibi iki basamakta gerçekleşmektedir.



Magnezyum amid ($Mg(NH_2)_2$) 200°C civarında başlayan bir reaksiyon sonucunda magnezyum imide ($MgNH$) aşağıdaki şekilde indirgenmektedir.

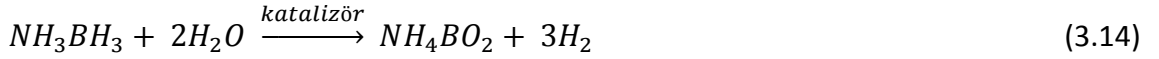


Kalsiyum amid ($\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$), H_2 salınımı 60°C 'de başlamakta ve %67.7'lik verimle gerçekleşmekte olup iki basamaklı reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir [8].



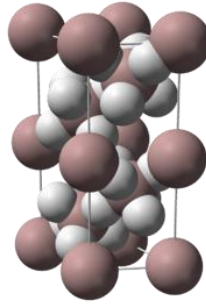
3.4 Amino Boranlar (NH_3BH_3)

Amonyum boran (NH_3BH_3) teorik olarak %19.6 (ağ.) hidrojen depolama kapasitesine sahip bir hidrattır [12]. 333 K baz alındığında organik çözücüler içerisinde, asit katalizli ya da geçiş metal bileşiği katalizli NH_3BH_3 'ün dehidrejenasyon ile hidrojen salınım %18 (ağ.)'e kadar ulaşabilmektedir. NH_3BH_3 'ün hidroliz reaksiyonu aşağıdaki gibidir [4].



3.5 Alanlar (AlH_3)

Alanlar polimerik yapıda olup $(\text{AlH}_3)_n$ şeklinde ifade edilmektedirler (Şekil 3.5). Alüminyum hidrür; α -alan, α' -alan, β -alan, δ -alan, ϵ -alan, θ -alan, ve γ -alan gibi birçok polimorflardan oluşmaktadır. α -alan kübik ya da rombohedral yapıdadırlar. AlH_3 , 100°C 'de %10 (ağ.) H_2 desorplamakta olup hidroliz reaksiyonu aşağıda verildiği gibidir [8], [13].



Şekil 3.5 Alanların kristal yapısı [13]

BÖLÜM 4

KATALİZÖR KAVRAMI

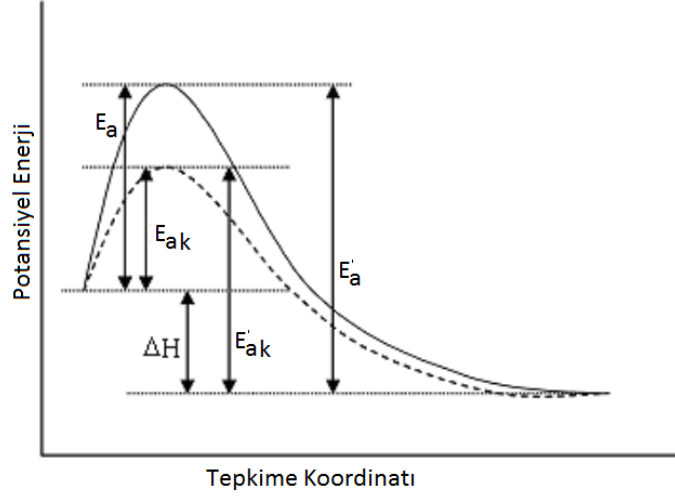
Doğada birçok reaksiyon kendi başına meydana gelebilmesine rağmen; reaksiyon karışımına farklı maddeler katıldığında reaksiyon daha hızlı ya da yavaş olarak gelişebilmektedir. Reaksiyon hızını arttıran ya da yavaşlatan ama reaksiyon sonunda harcanmadan kalan maddelere katalizör; bir katalizör kullanılarak reaksiyon hızının değiştirilmesi olayına kataliz denmektedir. Katalizör ilave edildiği sistemle homojen bir faz oluşturursa buna homojen katalizör, ayrı faz oluşturursa heterojen katalizör adı verilmektedir Katalizörler gaz, sıvı ve katı halde olabilmektedirler [14], [15].

İnsanlar tarafından katalizör üretimi 2000 yıldan uzun süredir gerçekleştirilmekte ve şarap, peynir ve ekmek gibi malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Katalizörler hakkındaki çalışmalar XVI-II yüzyılın son yirmi yıllarında yayımlanmış olmakla beraber, Berzelius 1835'den itibaren katalizör kavramını öne atmış ve az miktarda kullanımı ile prosesin geliştirildiğini öne sürmüştür.

Katalizörler prosesi değiştirmeden az miktar ile dahi reaksiyon mekanizmasının yolunu değiştirmektedir. Reaksiyonun farklı moleküler yoldan gerçekleşmesi ile reaksiyon dengesi değişmeksizin, dengeye varma hızlanmaktadır [15], [16].

Katalizör reaksiyonu başlatmaz fakat; termodinamik açıdan mümkün olup başlamış olan reaksiyonu hızlandırmaktadır [15]. Katalizör, yürüyen bir reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlamaktadırlar. Katalizörler genel olarak her reaksiyon için özel olup bir reaksiyonu çok iyi katalizlerken, benzer

reaktanlar içeren farklı bir reaksiyonu için iyi bir katalizör olmayabilmektedirler [16], [17].



Şekil 4.1 Katalizör kullanımının reaksiyon aktivasyon enerjisine etkisi [17]

Katalizlenmiş reaksiyonlarda izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş reaksiyonlarda izlenen yolun aktivasyon enerjisinden küçük olduğundan reaksiyon daha hızlanmaktadır (Şekil 4.1). Katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyon için ΔH reaksiyon entalpisi aynı olup, ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla E_a ve E'_a şeklinde simgelenen aktivasyon enerjileri katalizör kullanımı ile aynı ölçüde düşmektedir [17].

Heterojen kataliz mekanizması katalizör yüzeyine reaktanların adsorplanmasından ileri gelen bazı etkilere dayanmaktadır. Bunları şöylece özetlemek mümkündür:

1. Katalizör yüzeyinde reaktanların adsorplanmasıyla bölgesel konsantrasyon artışının olması ve bununla reaksiyon hızını arttırması,
2. Reaktan moleküllerinin katalizör yüzeyinde adsorplanmaları sırasında reaksiyonun oluşumuna elverişli biçimde yönelmelerinin sağlanması ve bunun da reaksiyonu kolaylaştırması,
3. Adsorpsiyon sonucunda, reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması ve hatta kopması ve böylece başka moleküllerle reaksiyona girmesinin kolaylaşması,

4. Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucunda ara ürün vererek reaksiyonu kolaylaştırması [15].

4.1 Katalizör ve Reaksiyon Kinetiği

Kesikli reaktör için, A reaktan, B ve C ürün olduğu takdirde, kullanılan reaksiyon modelleri aşağıda verilmektedir.



Reaksiyon kinetiğinin reaktan konsantrasyonundan bağımsız olduğu durumlarda reaksiyon derecesinin sıfırcı dereceden olmaktadır. Bu durumda:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k \quad (4.2)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = \int_{t_0}^t k dt \quad (4.3)$$

$$C_{A0} - C_A = k \cdot (t - t_0) \quad (4.4)$$

$$C_{A0} - C_A = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (4.5)$$

A reaktanının ortamdaki başlangıç konsantrasyonu C_{A0} , reaksiyon hızı r_a , reaksiyon hız sabiti k , Arrhenius sabiti k_0 , reaksiyon aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), reaksiyon başlangıç süresi t_0 , reaksiyon bitiş süresi t , reaksiyon sıcaklığı T (K) ve gaz sabiti R (kJ/mol.K) olmaktadır.

Ortamda bulunan A reaktanın konsantrasyonu reaksiyon hızını sadece konsantrasyonu ile etkilersa reaksiyon birinci dereceden reaksiyon olarak adlandırılmaktadır:

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k \cdot C_A \quad (4.6)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_{t_0}^t k dt \quad (4.7)$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k \cdot (t - t_0) \quad (4.8)$$

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (4.9)$$

Ortamda bulunan A reaktanın konsantrasyonu reaksiyon hızını, konsantrasyonunun karesi ile etkiliorsa reaksiyon ikinci dereceden reaksiyon olarak adlandırılmaktadır [16, [18].

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k \cdot C_A^2 \quad (4.10)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_{t_0}^t k dt \quad (4.11)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot (t - t_0) \quad (4.12)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (t - t_0) \quad (4.13)$$

Kompozit malzemeler olan heterojen katalizörler, bileşen miktarları (aktif bileşenler, fiziksel/kimyasal etkinleştiriciler vs.), şekil, büyüklük, gözenek hacmi ve dağılımı, yüzey alanı özellikleri ile karakterize edilmektedirler [19] .

Katalizörlerin yüksek etkinlik, seçici, dayanıklı ve düşük maliyetli olması endüstride arzu edilen en önemli parametrelerdir. Bu amaçla aktif fazın oldukça geniş spesifik alana sahip olması maksimum spesifik etkinliği arttırmaktadır [20].

Katalizörlerin morfoloji ve yüzey karakterizasyonları düşük sıcaklıkta adsorpsiyon tekniği ile gerçekleştirilmektedir.

Pek çok heterojen katalizör porlu yapıda olup por yapıları hazırlama tekniklerine göre farklılık göstermektedir. Örneğin; birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde kümeleşme olmakta ve bunun sonucunda porlar oluşmakta iken zeolitlerin hidrotermal koşullarda kalsine edilmesi sonucunda yeni birimlerin oluşması ile porlu yapılar oluşmaktadır. Çoğu katalizörün spesifik yüzey alanı 1 ile 1000 m²/g arasında değişirken, dış yüzeyleri 0.01-10 m²/g aralığında olmaktadır. Katalitik prosesler yüzeyde gerçekleşmekte olduğundan dolayı katalizörlerin yüzey morfolojileri oldukça önemli olmaktadır. Reaktanların kütle transferi yüzeyde gerçekleştiğinden dolayı yüzeyin porlu yapıda ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip olması önem kazanmaktadır [21].

Literatürde Co-B katalizörlerin porsuz yapıda olduğunu belirtmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı 90 °C'den (21 m²/g) 500 °C'ye (32 m²/g) çıktıkça Co-B katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının az miktarda değişim gösterdiği, bununla beraber 700°C'de Co parçacıkları hızla kristallendiklerinden dolayı spesifik yüzey alanları (2.8 m²/g) keskin bir düşüş yapmakta olduğunu söylenmektedir [22].

4.2 Katalizör Üretim Metotları

4.2.1 Kimyasal İndirgeme

Kimyasal indirgeme ile katalizör üretiminde, metal oksit ya da metal başlatıcı, termal işlem sonucu hidrojen atomları tarafından indirgenerek metal yapıya dönüşmektedir. Bazı katalizörlerde indirgeme işlemi formaldehit veya hidrazin gibi kimyasallar içeren çözeltilerde gerçekleşmektedir. Bu yöntemdeki verimlilik; termal işlem yani ısıtma hızı, reaksiyon ortamının son sıcaklık değeri, hidrojen konsantrasyonu ve metal başlatıcı tipine bağlı olmaktadır. Metal başlatıcı olarak oksitler yerine tuzların kullanılması ile daha verimli sonuçlar alınabilmektedir [20].

4.2.2 Birlikte Çöktürme

Birlikte çöktürme ile katalizör hazırlamada belirli miktardaki çözelti içindeki metal başlatıcının miktarı oldukça önemli olmaktadır. Genellikle metal başlatıcı olarak tuzlar tercih edilmektedir. Çözelti içinde birlikte çöktürme işleminin tamamlanmasından sonra katalizör kısa bir süre yaşlandırılır, kurutulur ve kalsine edilmektedir. Bu yöntem genellikle destekli katalizörlerin üretiminde tercih edilmektedir. Kuru ve yaş birlikte çöktürme olmak üzere iki çeşittir. Kuru birlikte çöktürmede destek malzemesi üzerine metal başlatıcı içerikli çözelti püskürtülür ve içerisinden hava geçirilerek içteki gözeneklerin de kaplanması gerekir. Metal yükleme çözeltisinde, metal başlatıcının çözünürlüğü düşük olduğundan çözeltinin yüksek konsantrasyonlu olması gerekmektedir. Islak birlikte çöktürme yönteminde ise destek malzemesinin gözenekleri çözeltiye kolayca ulaşabilmektedir. Çözelti ve destek malzemesi belirli süre karıştırılarak yaşlandırmaya bırakılır, daha sonra ise süzülür ve kurutulur [20].

4.2.3 Sol-jel

Sol-jel yöntemi ile malzeme hazırlamada öncü olarak metal tuzları, metal alkoksitler ya da kararlı kolloidal süspansiyonlar solleri oluşturmaktadır. Bu yöntemde önemli olan parametreler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyon hızları olmaktadır. Öncü olarak alkoksitlerin kullanıldığı sol-jel yöntemi ile geleneksel olarak tercih edilen çöktürme metodundan daha yüksek saflıkta malzemeler üretilmektedir. Geleneksel çöktürme metodlarında atomik seviyede homojenlik elde edilirken bunu stokiometrik oranlar kısıtlamaktadır. Sol-jel yönteminde ideal hidroliz-kondenzasyon koşulları altında homojen moleküler dağılım elde edilmektedir.

Çöktürme yöntemi ile karşılaştırıldığında, sol-jel yönteminin en büyük avantajlarından biri katalizörün parçacık ya da gözenek boyutunun çok daha iyi kontrol edilebilmesidir. Ayrıca çöktürme yönteminde kullanılan termal işlemler gibi pek çok yöntem sol-jel yönteminde gerek duyulmamaktadır. Çözücünün uzaklaştırılması işlemi parçacıkların fiziksel özelliklerini kontrol etmek için oldukça dikkatli gerçekleştirilmelidir. Sol-jel yöntemi sonrasında kalsinasyonu gerekmektedir. Bu işlem, faz segregasyonu ve gözeneklilikte değişimlere sebep olabilmektedir [23].

Sol-jel yöntemi ile üretilen malzemelerin yüzey alanları ve gözenek hacimleri jelleşme süresine bağlı olmaktadır. Reaksiyon ortamının hazırlanmasında asit kullanılmadığı takdirde kondenzasyon reaksiyonu hızla gerçekleşmekte ve parçacıklar büyümektedir. Kalsinasyon sonrası elde edilen ürün çok küçük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmaktadır. Reaksiyon ortamının asidik olması halinde fonksiyonel gruplar protonlanarak kondenzasyon reaksiyonu yavaşlamakta ve böylece parçacık oluşumu öncesi dallanmalar gerçekleşebilmektedir. Böylece elde edilen ürün yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmaktadır. Kalsinasyon işlemi esnasında dallar arasında oluşan zayıf bağlar yıkılmakta ve bu sebeple ürün yüzey alanı ve gözenek hacminde düşüş meydana gelmektedir [24].

Katalizör üretiminde sol-jel metodunun kullanılması ile katalizör morfolojisinde ve reaktivitesinin kontrolünde verimli sonuçlar alınmaktadır. Katalizörler, jelleşme ve kurutma basamaklarının kontrolü ile aerogel benzeri yapıda, iyi mekanik özelliklere

sahip, reaktan molekülleri açık yapıda aktif taraflara sahip olmaktadır. Sol-jel metodu ile yüksek homojenlikte yapılar elde edilebilirken, diğer üretim metotları ile bu özellik sağlanamamaktadır [25].

4.2.4 Katı Hal

Katı hal, diğer bir adıyla yüksek sıcaklık seramik metodu ile katalizör hazırlanmasında, karışım halindeki metalik başlatıcı tozlar yüksek sıcaklıklara ısıtılarak katı hal reaksiyonları ve interdifüzyonlarının oluşması sağlanmaktadır. Bu yöntemin avantajı oldukça basit olmasıdır. Dezavantajı ise malzemelerin karıştırılması esnasında homojenliğin tam olarak sağlanamıyor olmasıdır. Çünkü katı hal reaksiyonları esnasında metal başlatıcılar arasındaki reaksiyon oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Katı hal reaksiyonlarının tamamlanması için gerekli yüksek sıcaklıklar (1300 K ve üzeri) ürünün sinterleşmesine neden olarak yüzey alanını yüksek oranda azaltmaktadır. Bunun gibi kısıtlamalar sebebiyle katı hal metodu katalizör üretiminde genellikle düşük sıcaklık proseslerinde tercih edilmektedir. Bu problemlerin üstesinden gelinmesi amacıyla başlatıcı bileşikler oksitler yerine oksalat ve karbonat gibi düşük sıcaklıkta bozunabilen malzemeler tercih edilmektedir [26].

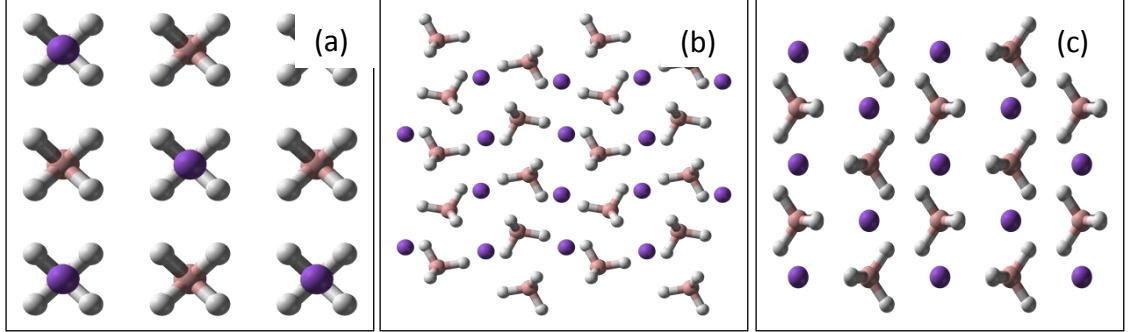
SODYUM BOR HİDRÜR (NaBH_4) ve KATALİTİK HİDROLİZİ

5.1 NaBH_4 ve Genel Özellikleri

Sodyum bor hidrür (NaBH_4) diğer adıyla sodyum tetrahidraborat olarak bilinen, gelecek vaat eden bir enerji/hidrojen taşıyıcısıdır. NaBH_4 yeni bir bileşik olmamakla beraber 1940'larda Prof. Dr. H.C. Brown tarafından keşfedilmiş ve bu keşif sayesinde 1979 yılında kimya dalında Nobel ödülü almasını sağlamıştır. 1940 yılında Schlesinger ve Brown Amerika Birleşik Devletleri için farklı düşük ağırlıklı kompleks hidrürler sentezlemişlerdir. Fakat NaBH_4 'ün üretiminin diğerlerine göre daha ekonomik olduğu ve askeri uygulamalarda tercih edilmiştir. Ayrıca teknolojinin gelişmesiyle beraber NaBH_4 sivil uygulamalarda da yer bulmuştur. İlk olarak Schlesinger ve Brown NaBH_4 ile ilgili çalışmalarını yayınlamışlar 20 yılı süren çalışmaları sonucunda NaBH_4 'ün enerji/hidrojen taşıyıcısı olması ile ilgili uygulamalar durmuştur. NaBH_4 bu zamanlar daha çok indirgeme ajanı olarak dikkatleri çekmiş ve daha sonra petrol krizi ile enerji alanında tekrar önemini kazanmıştır. NaBH_4 ilk olarak hidrojen atomlarından moleküler hidrojen üreticisi olarak tanımlanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda elektron ürettiğinden dolayı enerji taşıyıcısı olduğu belirlenmiştir. Yani NaBH_4 direkt ve dolaylı olmak üzere iki şekilde enerji taşıyıcısı görevi yapmaktadır [27].

NaBH_4 güvenli ve düşük maliyetli bir hidrojen depolama ortamı olması nedeniyle geniş bir çalışma alanı yaratmıştır. NaBH_4 sodyum tetrametilborhidrürün diboran (B_2H_6) ile reaksiyona girmesi sonucu ya da sodyum, bor ve hidrojenin 823-973 K, 3-15 MPa ve H_2

atmosferinde reaksiyonu ile direkt olarak sentezlenebilmektedir. NaBH_4 , NaCl tipi kristal yapılı bir malzeme olup 1.074 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir (Şekil 5.1) [4], [28], [29].

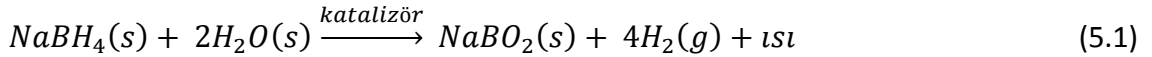


Şekil 5.1 Sodyum borhidrür'ün kristal yapıları; (a) kübik, (b) tetragonal, (c) ortorombik [29]

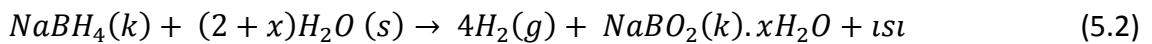
NaBH_4 %10.8 (ağ.) atomik hidrojen içermektedir ve hidroliz sonucunda moleküler hidrojen üretilmektedir [27]. NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi katalizör performansı, NaBH_4 konsantrasyonu, bozunma önleyici ajan konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, kompleks kinetik ve fazla su miktarından etkilenen oldukça kompleks bir prosestir [30].

Alkali ortamda bozunmayan NaBH_4 çözeltisi, katalizör varlığında su ile teması sonucunda hidrojen ve meta borata (NaBO_2) ayrılmaktadır. Katalitik hidroliz reaksiyonu tek yönlü olup, heterojen ve reaksiyon 210 kJ/mol 'lük reaksiyon ısı ile yüksek derecede ekzotermik olarak gerçekleşmektedir [31].

Schlesinger 1953 yılında NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretim reaksiyonunun aşağıdaki gibi olduğunu keşfetmiştir.



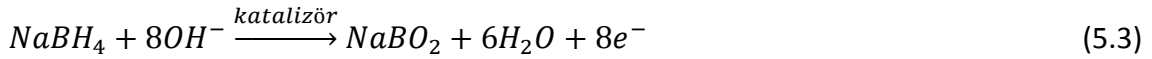
Katı ya da yüksek konsantrasyonlu NaBH_4 çözeltilerinin hidrolizi sonucunda ürün olarak hidrat halde NaBO_2 oluşmaktadır [30].



Ayrıca moleküler hidrojen üretimi yüksek sıcaklıklarda termoliz sonucunda da gerçekleşmektedir. Sonuç olarak NaBH_4 hidrojen taşıyıcısıdır ve ürettiği hidrojen

proton değişim membranlı yakıt pillerinde (PEMFC) güç üretmek amacıyla kullanılabilir. Bu durumda NaBH₄ dolaylı yakıt olmaktadır.

NaBH₄ anyodik davranış sergilemektedir. Alkali ortamda ve katalizör varlığında oksitlenme aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



Bu oksitlenme reaksiyonu DBFC'nin temelini oluşturmaktadır. Bu koşullar altında NaBH₄ direkt yakıt olmakta yani enerji taşıyıcısı (ya da elektron taşıyıcısı) olmaktadır.

Schlesinger, NaBH₄'ün su ile yavaşça reaksiyona girdiğinde oda sıcaklığında NaBH₄ molü başına 4 mol hidrojen ya da 2.41 lt/g hidrojen ürettiğini bulmuştur. Bu reaksiyon sıcaklığın yükselmesi ya da asit/katalizör varlığında daha hızlı gerçekleşmektedir.

25°C'de NaBH₄'ün ve oluşan NaBO₂'nün sudaki düşük çözünürlüğe (55 g NaBH₄/100 g H₂O ve 28 g NaBO₂/100 g H₂O) sahip olduklarından dolayı fazla su gereksinimi reaksiyonu kısıtlamaktadır. Reaksiyon esnasında bazik hidrat metaborat oluşumu sonucunda çözelti pH'ı yükselmekte termodinamik olarak reaksiyonu kuvvetlice engellemektedir. Oda sıcaklığında NaBH₄'ün kendi kendine hidroliz reaksiyonu dönüşümü %7-8 oranında gerçekleşmektedir.

NaBH₄ normal şartlar altında su ile birleştirildiğinde tepkimeye girerek kendi kendine hidrolize uğrayarak H₂ oluştururken, NaBH₄ yüksek pH'larda bozulmamaktadır. NaBH₄'ün kendi kendine hidrolizi ile hidrojen üretim hızı NaBH₄ çözeltisinin pH'ına ve çözelti sıcaklığına bağlı olmaktadır. NaBH₄ çözeltisinin pH ve sıcaklığa bağlı bozunma hızı aşağıdaki şekilde olmaktadır;

$$\text{Log } t_{1/2} = \text{pH} - (0.034 T - 1.92) \quad (5.4)$$

Bu formülde t_{1/2} NaBH₄ çözeltisinin konsantrasyonunun yarılanması için geçen süreyi temsil ederken, T sıcaklığı temsil etmektedir. Örneğin; pH 14 ve 25°C'deki NaBH₄ çözeltisinin yarılanma ömrü 430 gün olmaktadır. Uygun katalizör tercih edildiğinde ise hidroliz yüksek pH'larda bile önemli derecede hızlı olmaktadır. NaBH₄ hidrojen üretilmesi ve bunun katalitik olarak hızlandırılabilir olması günümüzde büyük öneme sahip tespitlerdir [27].

Yüksek bazik ortam NaBH_4 'ün raf ömrünü arttırmakta ve H_2 gazı çıkışını engellemektedir. NaBH_4 çözeltilerinin bazikliği NaOH eklenmesi ile sağlanmaktadır. Katalitik hidroliz bazik NaBH_4 çözeltilerinde gerçekleştirilmektedir. Su hidroliz reaksiyonun anahtar parametresi olmakla beraber yan ürün olan NaBO_2 'yi çözmektedir. Reaksiyon koşullarını optimize etmek için su miktarı minimize edilmelidir ve metaborat kompozisyonu hidrojen depolama sistemlerinde enerji yoğunluğunun yüksekliğinin sağlanmasında oldukça önemli olmaktadır [30].

Hidrojen üretiminde tercih edilen NaBH_4 'ün avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir [27], [30].

- NaBH_4 çözeltileri yanıcı olmamaktadır,
- NaBH_4 çözeltileri alkali ortamda aylarca bozulmadan muhafaza edilebilmektedir,
- H_2 üretimi ekzotermik bir reaksiyon olduğundan sisteme ısı girişinin yapılmasına gerek yoktur,
- H_2 üretimi sadece belirli katalizörler varlığında gerçekleşmektedir,
- H_2 ürünü dışında oluşan yan ürün su buharı olmaktadır,
- Reaksiyon sonucu oluşan ürünler çevre dostudur,
- H_2 üretim hızı kolaylıkla kontrol edilebilmektedir,
- Reaksiyon ürünleri geri dönüşüme tabi tutulabilmektedir,
- H_2 , 0°C 'de bile üretilmektedir.

5.2 NaBH_4 'ün Katalitik Hidrolizi

NaBH_4 'ün yakıt olarak bozunmadan muhafaza edilmesi için yüksek pH'lı çözelti halinde hazırlanması gerekmektedir. Yakıtın aktif hale getirilmesi aşamasında ise katalizörler devreye girmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi çeşitli katalizörlerin kullanımı ile gerçekleştirilebilmektedir.

Hidroliz reaksiyonlarında kullanılan metal katalizörler değerli metal içerikli katalizörler ve değerli olmayan metal içerikli katalizörler diye sınıflandırılmaktadır.

Değerli metal içerikli ya da soy metal içerikli katalizörlerin kullanımı ile hidroliz reaksiyonun incelendiği pek çok literatür çalışması mevcut olmaktadır fakat; pahalı olmaları sebebiyle bu katalizörlerin kullanımı maliyeti yükseltmektedir. Bu sebepten dolayı soy olmayan metallerle yönelim olmuştur.

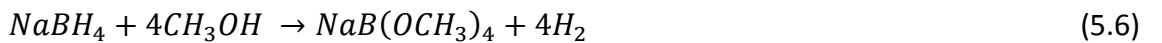
Soy olmayan metaller düşük maliyetleri, geliştirilebilir kinetik özellikleri ve kararlılıkları sebebiyle soy metal içerikli katalizörlere karşı güçlü bir alternatif oluşturmaktadırlar. Özellikle Co, Ni, Cu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. Kimyasal yapı bakımında aynı grupta olan ve manyetik özelliğe sahip bu metallerle karşı Fe düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin hidroliz reaksiyonlarında aktif değildir [32].

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, 20'den fazla asidin ve belirli metal tuzlarının (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)) katalitik etkisi test edilmiştir. Literatürde bunlarla ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Ağır metallerin NaBH₄ hidrolizinde yüksek katalitik etkisi olduğu belirlenmiştir. Oda sıcaklığında platinyum ailesi metallerin beklenenin aksine etkinlik (Rh>Pt>Co>Ni>Os>>Ir>Fe>>Pd) gösterdiği bulunmuştur. NaBH₄ platinyum metallerini elementsel seviyeye indirgeyerek hidroliz reaksiyonları için yüksek katalitik aktiviteli hale getirmektedir. Gene olarak asitlerin hidrolizi aşağıdaki gibidir;



Reaksiyon derecesi birim NaBH₄ ve asit konsantrasyonu olmaktadır. Reaksiyon kinetiği ve mekanizmasını anlamak amacıyla pek çok çalışma yapılmaktadır.

Alkol gibi farklı çözeltiler içinde hidrojen üretimiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Metanol ortamında NaBH₄ reaksiyonu aşağıdaki gibi incelenmiştir;



Reaksiyon derecesi NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca metanoliz reaksiyonu asit miktarın artması ile hızlanmaktadır.

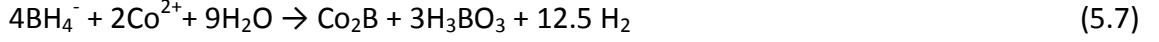
NaBH_4 asetonu hızla indirgeyebilme özelliğine sahiptir. Bu yüzden organik ve inorganik bileşikler için indirgeme ajanı olarak kullanılmaktadır. Sodyum tetraboratın indirgeme özellikleri geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. 25°C 'de NaBH_4 'ün 2-propanol içindeki çözünürlüğü 3.7 g/lit iken, 2-metil-2-propanoldaki çözünürlüğü 1.1 g/lit olmaktadır. Diglim ve triglim içerisinde yüksek çözünürlüğe sahipken, monoglimde çok düşük çözünürlüğe sahip olmaktadır [33].

5.3 Yapılan Çalışmalar

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda katalizör asit hızlandırıcıların yanı sıra çok sayıda geçiş metali (TM) veya katalitik etkili alaşımlar kullanılmaktadır (Rh, Pt, Ru, Ir, Pd, Ni-Pt alaşımı, Ni-Ag alaşım, Fe, Co, Ni ve Cu vs.). Soy TM katalizörün mükemmel katalitik aktivite göstermektedirler fakat; pek çok pratik uygulamada çok pahalıya mal olmaktadır. Destekli soy olmayan TM katalizörler pratik uygulamalarda yakıt çözeltilisinden kolayca ayrılmaktadır, hidroliz reaksiyonları bu sayede kontrol edilebilir ve katalizörler tekrar kullanılabilir olmaktadır [34], [35]. Özellikle düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin hidrolizinde CoCl_2 en aktif katalizör olduğu bilinmektedir [36], [37]. Literatür çalışmaları incelendiğinde, düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin Co-B katalizörler ile hidrolizinde başarılı sonuçlara ulaşılmıştır [35], [36], [37]. Kobalt katalizörler düşük maliyetleri ve yüksek etkinlikleri ile ön plana çıkmaktadırlar [38].

Kobalt(II)'nin NaBH_4 ile indirgenmesi oldukça kompleks basamaklar içermektedir. Reaksiyona giren stokiometrik oranlar değiştikçe gerçekleşen reaksiyonlar farklılık göstermektedir. Kobaltın indirgenmesi esnasında ortamdaki NaOH konsantrasyonu arttıkça reaksiyon verimi artış göstermektedir. Kobalt(II)'nin NaBH_4 ile indirgenmesi sonucunda oluşan yüksek oranda kobalt ve bor dağılımına sahip çökelti Co_2B olup farklı kimyasal özellikler sergilemektedir. Reaksiyonlar başlangıçta kobalt borhidrür oluşumunu da içermektedir. Kobalt(II) bor hidrürü kuvvetlice polarize ederek kobalt hidrür ve boran (BH_3) oluşumuna neden olmaktadır. Kobalt hidrür kararlı yapıda olmadığından dolayı kobalt metale ve hidrojene ayrılmaktadır. BH_3 katalitik olarak metallerin yüksek oranda disperse olduğundan dolayı hidroliz ve bozunma olmak üzere

iki farklı reaksiyonda yer almaktadır. İndirgeme reaksiyonu aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir:



CoCl_2 'ün sulu ortamda NaBH_4 ile indirgenmesi sonucunda ilk ürün olarak ultra ince Co_2B oluşmaktadır. Konsantrasyon, $\text{BH}_4^-/\text{Co}^{+2}$ oranı, pH, karıştırma metodu ve hızına bağlı olarak oluşan ürünün kompozisyon, parçacık boyutu ve aktivitesi değişim göstermektedir. Eşitlik (5.7) ile oluşan CoB_2 amorf yapıda olmaktadır [39].

Kobalt tuzlarının katalizör olarak kullanımı ile %1 (ağ.) NaOH içerikli %35 (ağ.)'lık NaBH_4 çözeltisinin hidrolizinin gerçekleştirildiği çalışmada, kimyasal indirgeme reaksiyonu sonucunda aktif yüzeylere sahip Co_xB_y yapısının oluştuğu belirtilmektedir. Reaksiyon esnasında kobalt borür yüzeylerinin değiştiği ve bununda hidroliz ortamının özelliklerine bağlı olduğu belirtilmektedir [36]. Benzer çalışmada, kobalt nano parçacıklarını içeren kobalt katalizörü indirgenme yöntemi ile hazırlanmış ve yüksek aktiviteli, tekrar kullanılabilir özelliklere sahip olduğu saptanmıştır [40].

CoCl_2 'ün NaBH_4 ile kimyasal indirgenmesi sonucu üretilen Co-B katalizör ($70 \text{ m}^2/\text{g}$) yüzeyinde zamanla üst yüzeylerinde oluşan oksit tabakaların hidroliz reaksiyonunda kullanılmadan önce katalizörün ısıtılması ile yok edilebileceği ve katalizör aktivasyonunun tekrar sağlanabileceği belirtilmektedir. Bu sayede hidroliz reaksiyon kinetiğini geliştirmişlerdir. Kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilen kobalt borür kullanıldığı %2 ve 19 (ağ.) NaBH_4 'ün katalitik hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini 55.2 kJ/mol ve 53.3 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [41]. Benzer bir çalışma da Co-B katalizörler, farklı Co kaynaklarının alkali NaBH_4 çözeltisinde kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilmiş ve çeşitli sıcaklıklarda (130, 250 ve 450°C) kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla beraber Co-B amorf yapısında kristal faz piklerinin oluştuğunu ve Co_3O_4 pikleri daha keskinleştiğini tespit etmişlerdir. Araştırmaların da CoCl_2 'den üretilen Co-B katalizörün daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir [42].

Co-B katalizörlerin, kobalt tuzlarının NaBH_4 çözeltileri ile indirgenmesiyle hazırlanan bir diğer bir çalışmada; CoCl_2 , NaBH_4 ve NaOH içeren reaksiyon ortamında $\text{CoCl}_2:\text{NaBH}_4$

oranı 1:1.3 iken indirgemenin tamamen gerçekleştiğini tespit etmişlerdir. Elde ettikleri çökteltiyi süzerek ortamdan uzaklaştırmışlar ve vakum etüvünde kurutmuşlardır. Co-B katalizörü kullanarak NaBH_4 'ün hidrolizini incelediklerinde reaksiyonun sıfırıncı derece ve zamandan bağımsız olarak gerçekleştiği sonucuna ulaşmışlardır [43].

Co_3O_4 katalizörün ile hidrolizinin araştırıldığı bir çalışmada NaBH_4 hidrolizi esnasında Co-B katalizörün oluştuğunu tespit etmişlerdir. NaBH_4 çözeltisi içinde Co_3O_4 'ün değişimi ile oluşan kobalt klorür katalizörü NaBH_4 ve NH_3BH_3 hidrolizi için gelecek vaade eden bir katalizör olduklarını belirtmişlerdir [44].

Co-Cu-B katalizörleri kimyasal indirgeme metodu ile üretildikleri çalışmada, NaBH_4 hidroliz aşamasında; reaksiyon ortamındaki NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonunun artırılması ile reaksiyon kinetiğinin hızlandığı ve oluşan hidrojen miktarının arttığı sonucuna ulaşmışlardır. %20 (ağ.) NaBH_4 'de maksimum hidrojen üretim hızına ulaşılmış ve bundan sonra hidrojen üretim hızı yavaşlamakta olduğunu söylemektedirler. Ayrıca reaksiyon ortam sıcaklığı arttırıldıkça kinetiğin hızlandığı sonucuna varmışlardır [45]. Sulu CoCl_2 ve NiCl_2 çözeltilerinin ile NaBH_4 kullanılarak kimyasal indirme metodu ile Co-B, Co-Ni ve Co-Ni-B katalizörleri üretildiği çalışmada, yapısal karakterizasyonlar sonucunda Co-Ni-B ve Co-B katalizörlerdeki Co fazı oluşumunda farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. NaBH_4 hidroliz aşamasında, alkali NaBH_4 çözeltisi içerisine NaOH ve katalizör eklenerek kinetik parametreler incelenmiştir. Co-Ni-B katalizör, Co-Ni katalizöre göre daha yüksek aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir [46] .

Kobalt elektron yüklemeli nikel köpükler kullanılarak, Co katalizörlerin reaksiyon ortamına olan duyarlılığını ve çevrimler sonrası deaktivasyonunun incelendiği çalışmada; ilk hidroliz reaksiyonu sonrasında katalizör kaplamasının borat formlarının oluştuğunu gözlemlenmiştir. Oluşan boratların yüzeye kuvvetlice adsorbe olduğunu, distile su ile yıkanmaya karşı dirençli olduklarını ve katalizörü deaktive ettiklerini belirtmektedirler. Deaktivasyonu gidermek amacıyla asidik ve nötral yıkamalar yapılmıştır. Asidik yıkamalar sonucunda elde edilen katalizörlerin iyi karalılığa sahip olduğunu söylemektedirler [38].

Diğer bir çalışma da NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretiminde Co-B içerikli farklı alaşımların kullanılmasıyla incelenmiştir. Ni, Fe, Cu, Cr, Mo ve W gibi çeşitli geçiş metallerinin Co-B katalizörüne eklenmesi ile kimyasal indirgeme gerçekleştirilmiştir. Dop edilmemiş katalizörle karşılaştırıldığında 3-4 kat daha hızlı hidrojen üretimi gerçekleştirdikleri görülmüştür. Ni ve Fe, Co-B katalizörlerinin sadece manyetikliğini arttırmıştır [47].

Katı hal NaBH_4 -Co bileşiminden hidrojen üretiminin incelendiği araştırmada NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda reaksiyonda limitleyici reaktanın su olduğu sonucuna varmışlardır [48].

Co-B katalizörlerin CoCl_2 'nin NaBH_4 içerisinde kimyasal indirgeme yöntemiyle hazırlandığı diğer bir çalışmada, Co-B katalitik özellikleri incelediğinde NaBH_4 çözeltisinin ve kobalt kaynağının pH'ına ve hazırlanma koşullarına karşı duyarlı olduğu tespit etmişlerdir. Co-B katalizörlerinin katalitik etkisi hazırlama metotlarının karşılaştırılmasıyla incelenmiştir; CoCl_2 çözeltisi ile alkali NaBH_4 çözeltisinin karıştırılması ve katı $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nun NaBH_4 çözeltisi içerisine NaOH ilavesi ile pH ayarı gerçekleştirilmiştir. Yüksek konsantrasyonlardaki NaOH'in katalizör aktivitesini düşürdüğü tespit edilmiştir. Kollodial Co(OH)_2 ortamının oluşması sonucu Co-B katalizörler oldukça aktif etki göstermektedirler. 10 nm boyutunda ultra ince parçacıklar hidrojen üretiminde süper aktif etki göstermektedirler, 30 °C'de 26 lt/dk hidrojen üretim hızına sahip olmaktadırlar. Katalizörlerin hidroliz kinetiği sıfırıncı dereceden birinci dereceye kadar değişim göstermekte olduğu söylenmiştir [49]. NaBH_4 'ten hidrojen üretiminde düşük maliyeti sebebiyle Co₂B katalizörlerin geliştirilmesinin tercih edildiği bir çalışmada kobalt kaynağı olarak Co_3O_4 , LiCoO_2 kullanmışlardır. Co_3O_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$ 'nin 200, 400 ve 600 °C'de ısısal bozulması yöntemiyle hazırlanmıştır. Kobalt kaynaklarının NaBH_4 çözeltisi içerisine atılmış ve sürekli karıştırma ile kimyasal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. H_2 çıkışı ile reaksiyon ortamında Co-B katalizörü üretilmiştir. Kobalt kaynaklarında Co-B katalizör üretim miktarının reaksiyon ortamındaki NaBH_4 konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucuna

ulaşmışlardır. Ayrıca 600 °C'de hazırlanan Co₃O₄, 400 ve 200 °C göre daha hızlı Co₂B oluşumunu sağlanmakta olduğunu tespit etmişlerdir [50].

Bor kaynağı olarak KBH₄ kullanıldığı kimyasal indirgeme metodu ile üretilen Co-B katalizörün reaksiyon ortamı NaOH eklenmesi ile pH ayarını gerçekleştirmişlerdir. Mg-Ni alaşımına üretilen Co-B katalizörü eklendiğinde, oluşan kompozitin Mg-Ni alaşımına göre daha yüksek katalitik aktivite ve elektriksel iletim özelliğine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır [51]. Diğer bir çalışma da Co-B ve SiO₂ destekli Co-B katalizörü kimyasal indirgeme metodu ile sentezlemişlerdir. Analiz sonuçları ışığında Co-B/SiO₂ katalizörlerin daha yüksek aktivite gösterdiği ve 298 K'de hidroliz reaksiyon kinetiğini 4 kat hızlandırdığı belirtilmektedir [52].

Kimyasal indirgeme metodu ile Co-B katalizör sentezlenmesi aşamasında 0.4 M CoCl₂ çözeltisi ve %5 NaBH₄-%10 NaOH içeren alkali çözeltilerinin kullanıldığı çalışma da oluşan ürün 90 °C'de kuruttuktan sonra 300, 500 ve 700 °C'de ısıtılma tabi tutmuşlardır. 90, 300, 50 ve 700 °C'de hazırlanan numunelerin hidrojen üretim etkinliklerini karşılaştırdıklarında, 500 °C'de ısıtılma tabi tutulmuş Co-B katalizörünün 2.97 lt H₂.dk⁻¹.g⁻¹ kat.'lık H₂ üretim hızına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca bu numune en iyi kristalleşme özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Bunun yanı sıra 90 °C'de hazırlanan numunenin yüzey alanı 21 m²/g iken 500 °C'de hazırlanan numunenin 32m²/g BET yüzey alanına sahip olduğunu karakterize etmişlerdir [53].

Diğer bir çalışma da NaBH₄'ten kimyasal indirgeme metodu ile 1:1.5 CoCl₂:NaBH₄ olacak şekilde ürettikleri Co-B katalizörlerin NaBH₄ hidroliz kinetiklerini farklı reaksiyon sıcaklıkları, NaOH konsantrasyonları, NaBH₄ konsantrasyonları ve katalizör miktarlarında incelediklerinden, sentezledikleri Co-B katalizörün aktivasyon enerjisini 64.87 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Co-B katalizörün 20 °C'de, %20 (ağ.) NaBH₄, %5 (ağ.) reaksiyon koşulları altında 0.87 lt H₂.dk⁻¹.g⁻¹ kat. olduğunu belirlemişlerdir. NaOH Bununla beraber düşük maliyetli Co-B katalizörün daha önceleri NaBH₄ hidroliz reaksiyonunda kullanılan Ru içerikli katalizörlerle karşılaştırılabilir olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca BET karakterizasyonu sonucunda Co-B katalizörünün 77 m²/g olduğunu belirtmektedirler [54].

BÖLÜM 6

DENEYSEL KISIM

6.1 Kimyasallar ve hammaddeler

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan kimyasallar geldiği saflıkta kullanılmış ve deney öncesi herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamışlardır.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Adı	Formülü	Markası
Kobalt klorür(II) hekzahidrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, %97
Kobalt(II) sülfat heptahidrat	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck, %97
Kobalt(II) nitrat hekzahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, %99
Sodyum bor hidrür	NaBH_4	Fluka, %96
Borik asit	H_3BO_3	ETİ Maden İşletmeleri , %99
Bor oksit	B_2O_3	ETİ Maden İşletmeleri, %99
Sodyum hidroksit	NaOH	Labor Teknik, Teknik saflıkta
Sitrik asit	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Carlo Erba, %99,5
Amonyum hidroksit	NH_4OH	Merck, %25-30

6.2 Ekipmanlar

6.2.1 Manyetik Karıştırıcı

Katalizörlerin sentezlenmesi ve aktivasyon testlerinin gerçekleştirilmesi amacıyla homojen sıcaklık dağılımı WiseStir MSH-20D marka sıcaklık kontrollü manyetik ısıtıcı ile sağlanmıştır.

6.2.2 Ultrases Banyosu

Ultrases yöntemi ile katalizörlerin sentezlenmesinde J.P. Selecta 230VAC marka sıcaklık kontrollü ultrases banyosu kullanılmıştır.

6.2.3 pH-metre

Katalizörlerin sentezlenmesi aşamasında ortamın pH değerlerinin tespitinde 620 Lab marka pH metre kullanılmıştır. Her ölçüm öncesi pH-metrenin kalibrasyonu yapılmıştır.

6.2.4 Bilyalı Öğütücü

Katalizörlerin öğütülmesi işlemi Retsch marka bilyalı öğütücüde gerçekleştirilmiştir. Bilyalı öğütücü; paslanmaz çelik bilya ve öğütme havanından oluşmaktadır. Dönüş frekansı ve öğütme süresi kontrol panelinden programlanabilmektedir. Katalizörler 30 s^{-1} ve 1 dk. koşullarında öğütülmüştür.



Şekil 6.1 Bilyalı öğütücü

6.2.5 Vakum Etüvü

Numunelerin kurutulması Nüve EV018 marka vakum etüvünde gerçekleştirilmiştir. Vakum etüvünün sıcaklık, basınç ve süre değerleri kontrol panelinden ayarlanabilmektedir.

6.2.6 Yüksek Sıcaklık Fırını

Katalizörlerin kalsinasyon aşamasında ProTherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık fırının kontrol panelinden 1200°C'ye kadar sıcaklık ayarı yapılabilmektedir.

6.2.7 Laboratuvar Malzemeleri

Deneyisel çalışmalarda kullanılan tüm cam malzemeler, teraziler, desikatörler, vb. laboratuvar araç ve gereçleri yetkinliği olan bir firma tarafından kalibre edilmişlerdir.

6.3 Enstrümantal Analiz Cihazları

6.3.1 XRD Cihazı



Şekil 6.2 XRD cihazı

Deneyisel çalışmalarda elde edilen ürünlerin kristal özellikleri, X ışınlarının 45 kV ve 40 mA değerlerinde CuK α tüpünde üretildiği Philips Panalytical X'Pert Pro XRD cihazıyla incelenmiştir (Şekil 6.2). Toz haldeki numuneler alüminyum numune kabına boşaltılmış

ve düz bir yüzey elde edilmesine dikkat edilerek analiz için hazırlanmıştır. 0.01 2 θ ° adım sayısında ve 1.2 sn tarama zamanında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.2 BET Cihazı



Şekil 6.3 BET cihazı

Numunelerin BET yüzey alanları, yüzey alanı analizleri Quantachrome, Autosorb-1 marka BET cihazında belirlenmiştir (Şekil 6.3). 24 saat'lik gaz giderme işleminden sonra numunelerin çok noktalı BET yüzey alanları ölçülmüştür. Belirlenen BET yüzey alanları ölçüm değişimi $\pm$ %10 olarak hesaplanmıştır.

6.3.3 SEM Cihazı



Şekil 6.4 SEM Cihazı

Deneyisel çalışmalarda elde edilen ürünlerin mikro yapıları CamScan marka SEM cihazı ile incelenmiştir (Şekil 6.4). Ürün kristalleri, yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenmiş ve Au ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra analiz için hazır hale gelmiştir.

6.3.4 ICP-OES Cihazı



Şekil 6.5 ICP-OES Cihazı

Tez kapsamında üretilen katalizörlerin kobalt ve bor elementel analizleri Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 2100 DV kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.5). Numuneler analiz öncesinden mikro dalga tekniği kullanılarak asidik ortamda çözömlendirmeye tabi tutulmuştur. Analizler 15 lt/dk plazma akış hızında, 0.2 lt/dk taşıyıcı gaz akış hızında ve 1300 W plazma gücünde gerçekleştirilmiştir. Her numune üç paralel olacak şekilde hazırlanmış ve üç kez okuma yapılarak elde edilen sonuçların ortalaması alınarak % bileşim değerleri hesaplanmıştır.

6.3.5 DTA/TG Cihazı

Malzemelerin termal analizlerinde Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır (Şekil 6.6). Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Analizler 30–800°C sıcaklık aralığında oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6 DTA/TG Cihazı

6.4 Deneyisel Yöntem

Deneyisel çalışmalar, “Co-B Katalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu” ve “Hidroliz Reaksiyon Etkinlik ve Kinetiklerinin İncelenmesi” olmak üzere iki ana başlık altında incelenmiştir.

Deneyisel yöntemin ilk adımında, düşük ağırlıklı kompleks hidrürlerin hidrolizi için çeşitli Co-B temelli katalizörlerin sentezlenmesi kimyasal indirgeme, birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin spesifik yüzey alanları BET analiz tekniği ile belirlenerek en yüksek yüzey alanına sahip olan Co-B katalizör tespit edilmiştir. Bununla beraber katalizörlerin yapısal özellikleri XRD, SEM ve ICP-OES teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Co-B katalizörlerin hidrojen üretim etkinlikleri, düşük ağırlıklı kompleks hidrürler ailesinin bir üyesi olan NaBH_4 kullanılarak incelenmiştir.

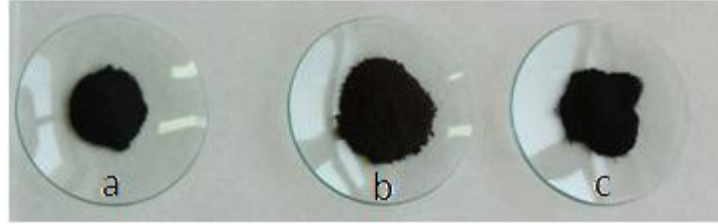
6.4.1 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin Sentezlenmesi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan 27 adet Co-B temelli katalizörler; kimyasal indirgeme, birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal yöntemleri kullanılarak sentezlenmiştir.

6.4.1.1 Kimyasal İndirgeme Sentez Yöntemi

Kimyasal indirgeme yönteminde bor kaynağı olarak NaBH_4 ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olmak üzere üç farklı kobalt kaynağı kullanılarak kimyasal indirgeme reaksiyonu (Eşitlik 5.7) sonucunda iyon değişimi ile Co-B temelli katalizörlerin üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.2) [39].

Kimyasal indirgeme yönteminde çözeltiler Co:B oranı 1:1.15 olacak şekilde hazırlanmış ve reaksiyon $5 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık ölçülmüş ve buz banyosu ile 2 saat boyunca sıcaklık stabil tutulmuştur. İndirgeme reaksiyonu sonlandığında ürün, 3 kez saf su ve 1 kez etil alkol ile yıkanıp süzölmüştür. Siyah-koyu kahve renkli ürün, öncelikle 90°C 'de vakum etüvünde 4 saat kurutulmuş ve 500°C 'de 4 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen siyah renkli katalizör bilyalı öğütücüde öğütülerek karakterizasyon analizleri için hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörler; (a) Ki-1, (b) Ki-2, (c) Ki-3

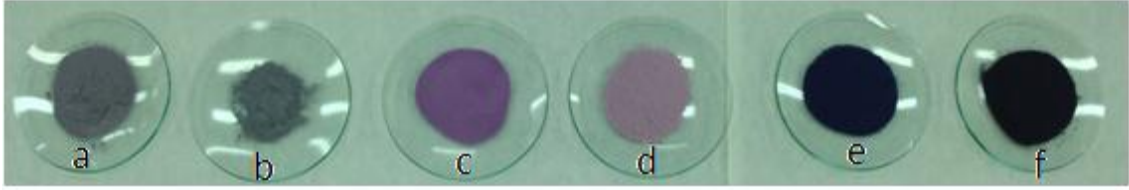
Çizelge 6.2 Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Kimyasal İndirgeme	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	KÇ-1
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	KÇ-2
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaBH_4	KÇ-3

6.4.1.2 Birlikte Çöktürme Sentez Yöntemi

Birlikte çöktürme yönteminde bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 kullanılmış ve $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ farklı kobalt kaynaklarıyla hammaddelerin çökmesi sonucu Co-B katalizörleri üretilmiştir (Çizelge 6.3).

Birlikte çöktürme yönteminde, çözeltiler Co:B oranı 1:1.15 olacak şekilde hazırlanmıştır ve reaksiyon 85 ± 2 °C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık ölçülmüş ve stabil tutulmuştur. Çözelti, çökme işlemi tamamlanıp katı ürün oluşana kadar karıştırılmıştır. Elde edilen kırmızı-fuşya renkli ürün, öncelikle 90 °C'de vakum etüvünde 4 saat kurutulmuş ve 500 °C'de 4 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen renkli katalizör bilyalı öğütücüde öğütülerek karakterizasyon analizleri için hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.8).



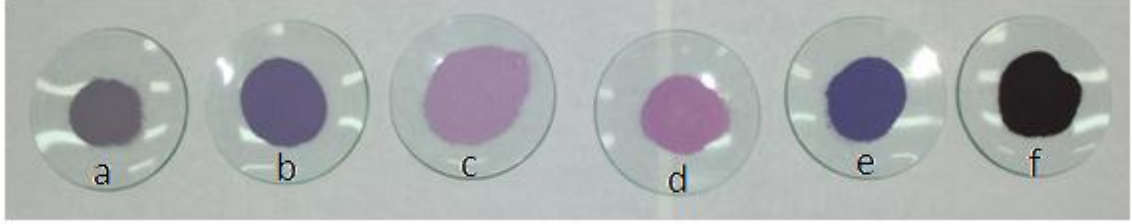
Şekil 6.8 Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörler; (a) BÇ-1, (b) BÇ-2, (c) BÇ-3, (d) BÇ-4, (e) BÇ-5, (f) BÇ-6

Çizelge 6.3 Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Birlikte Çöktürme	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	H_3BO_3	BÇ-1
		B_2O_3	BÇ-2
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	H_3BO_3	BÇ-3
		B_2O_3	BÇ-4
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	H_3BO_3	BÇ-5
		B_2O_3	BÇ-6

6.4.1.3 Ultrases Birlikte Çöktürme Sentez Yöntemi

Ultrases birlikte çöktürme yönteminde gerçekleştirilen işlemler aynı şekilde olup sadece karıştırma işleminde sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı yerine ultrases su banyosu kullanılarak karıştırma işlemi ses dalgaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9) (Çizelge 6.4).



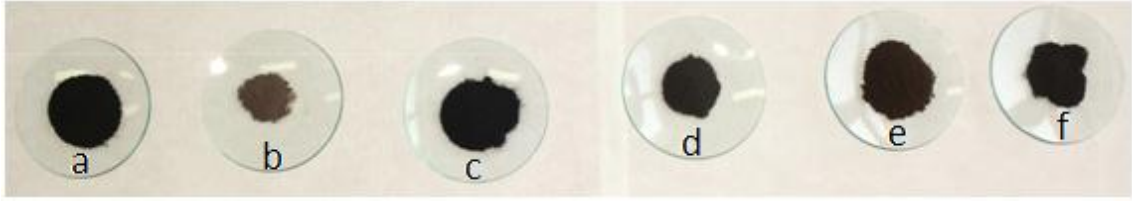
Şekil 6.9 Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörler; (a) UBÇ-1, (b) UBÇ-2, (c) UBÇ-3, (d) UBÇ-4, (e) UBÇ-5, (f) UBÇ-6

Çizelge 6.4 Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Ultrases Birlikte Çökme	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	UBÇ-1
		B_2O_3	UBÇ-2
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	UBÇ-3
		B_2O_3	UBÇ-4
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	UBÇ-5
		B_2O_3	UBÇ-6

6.4.1.4 Sol-Jel Sentez Yöntemi

Sol-jel yönteminde alkoksit bileşik olarak $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 kullanılmış ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ farklı kobalt kaynaklarıyla sol-jel yapının oluşumu sonucu Co-B temelli katalizörler üretilmiştir (Çizelge 6.5).



Şekil 6.10 Sol-jel ile sentezlenen katalizörler; (a) SJ-1, (b) SJ-2, (c) SJ-3, (d) SJ-4, (e) SJ-5, (f) SJ-6

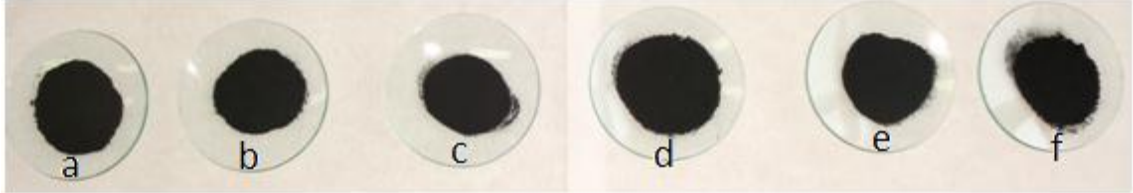
Çizelge 6.5 Sol-jel ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Sol-jel	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	SJ-1
		B_2O_3	SJ-2
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	SJ-3
		B_2O_3	SJ-4
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	SJ-5
		B_2O_3	SJ-6

Sol-jel yönteminde, çözeltiler Co/B oranı 1:1.15 olacak şekilde hazırlanmıştır ve reaksiyon $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca sıcaklık ölçülmüş ve stabil tutulmuştur. Çözelti çökme işlemi tamamlanıp katı ürün oluşana kadar çözelti karıştırılmıştır. Elde edilen pembe-mor renkli sol-jel yapıdaki ürün, öncelikle 90°C 'den 230°C 'ye kadar kademeli olarak yükseltilmiş ve 230°C 'de vakum etüvünde 4 saat kurutulmuş ve 500°C 'de 4 saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda elde edilen siyah-koyu kahve renkli katalizör bilyalı öğütücüde öğütülerek karakterizasyon analizleri için hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.10).

6.4.1.5 Ultrases Sol-Jel Sentez Yöntemi

Ultrases sol-jel yönteminde gerçekleştirilen işlemler aynı şekilde olup sadece karıştırma prosesi ses dalgaları yardımıyla sıcaklık kontrollü ultrases su banyosunda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.6).



Şekil 6.11 Ultrases sol-jel ile sentezlenen katalizörler; (a) USJ-1, (b) USJ-2, (c) USJ-3, (d) USJ-4, (e) USJ-5, (f) USJ-6

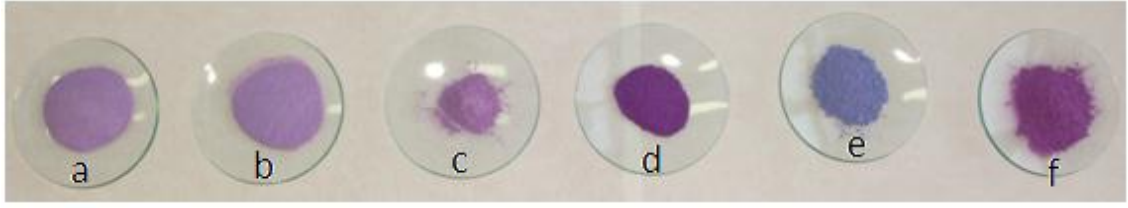
Çizelge 6.6 Ultrases sol-jel ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Ultrases Sol-Jel	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	USJ-1
		B_2O_3	USJ-2
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	USJ-3
		B_2O_3	USJ-4
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	USJ-5
		B_2O_3	USJ-6

6.4.1.6 Katı Hal Sentez Yöntemi

Katı hal yönteminde bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 kullanılmış ve $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ farklı kobalt kaynaklarıyla hammaddeler Co/B oranı 1:1.15 olacak şekilde bilyalı öğütücüde katı hal karışımı hazırlanmıştır.

Co-B içerikli hammadde karışımlarının DTA/TG belirlenen sıcaklıklarda 4 saat boyunca termal işleme tabii tutulmaları sonucunda Co-B temelli katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 6.7).



Şekil 6.12 Katı hal ile sentezlenen katalizörler; (a) KH-1, (b) KH-2, (c) KH-3, (d) KH-4, (e) KH-5, (f) KH-6

Çizelge 6.7 Katı hal ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kodları

Sentez Yöntemi	Co Kaynağı	B Kaynağı	Katalizör Kısaltma
Katı Hal	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	KH-1
		B_2O_3	KH-2
	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	KH-3
		B_2O_3	KH-4
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	KH-5
		B_2O_3	KH-6

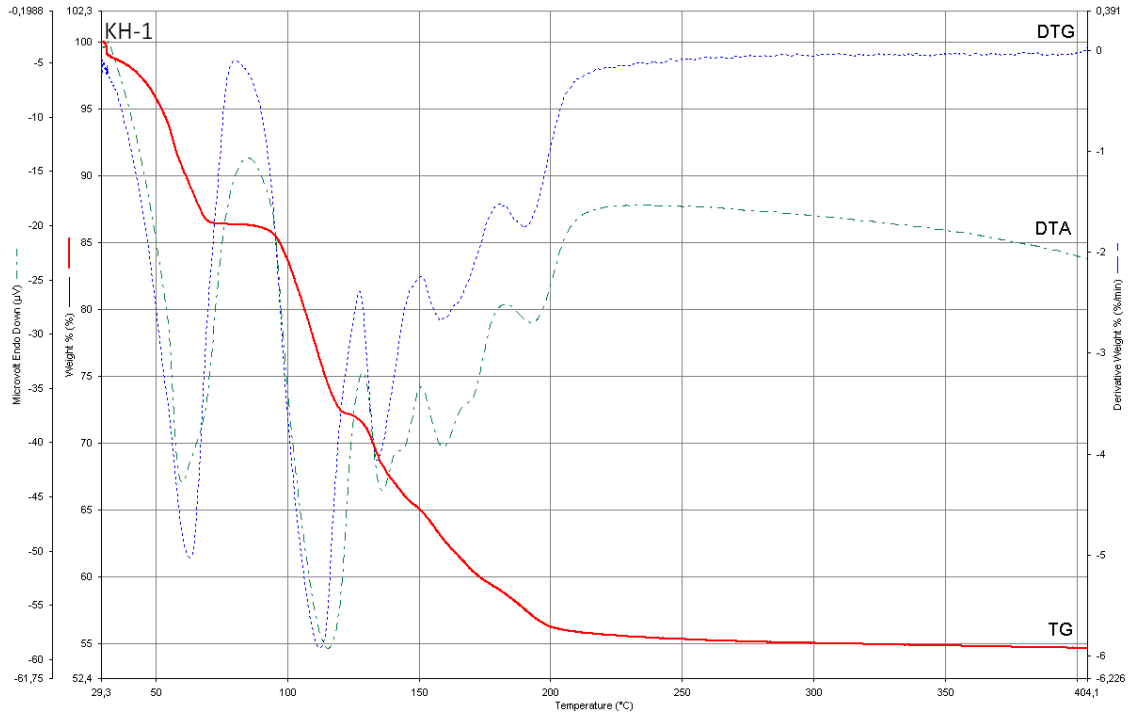
Hazırlanan karışımın DTA/TG analizi gerçekleştirilerek katı hal reaksiyon sıcaklıkları belirlenmiştir. DTA-TG analizleri O_2 gazında ve $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. KH-1 katalizör hammaddesine ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 6.13’de verilmektedir. Diğer katalizörler hammadde karışımlarına ait TG, DTG ve DTA eğrileri EK-A verilmektedir. DTA/TG analizi sonucunda elde edilen katı hal reaksiyon verileri Çizelge 6.8’de verilmektedir.

Co-B temelli KH-1 katalizörünün sentezlenmesinde kullanılan toz karışım $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve H_3BO_3 içermektedir. Hammadde karışımının DTA/TG analizi $30-400^\circ\text{C}$ arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13 incelendiğinde KH-1 hammadde karışımında 5 adet reaksiyon oluşuğu görülmektedir. Co-B karışımında $30-80^\circ\text{C}$ arasında gerçekleşen endotermik reaksiyon sonucunda yaklaşık %14 (ağ.) kütle kaybı olduğu görülmektedir. 1 nolu reaksiyonun koşulları göz önünde alındığında hammadde karışımının içerdiği

suyun uzaklaşmaktadır. Hammadde karışımının meydana gelene ikinci ana reaksiyonu takip eden üç adet endotermik yan reaksiyon gerçekleşmektedir. 80-205 °C arasında gerçekleşen reaksiyonlarda %32 (ağ.) kayıp olup Co-B karışımındaki nem ve uçucu bileşenler uzaklaşması sonucunda hammaddeler 205 °C'den sonra kütle kaybı ve herhangi bir reaksiyon meydana gelmemiştir.

Çizelge 6.8 Katı hal sentezi için reaksiyon sıcaklıkları

Reaksiyon No	KH-1	KH-2	KH-3	KH-4	KH-5	KH-6
1	63	56	81	82	94	63
2	113	109	114	110	129	117
3	135	133	160	162	196	165
4	159	158	744	317	-	250
5	190	190	-	752	-	588



Şekil 6.13 KH-1 katalizör hammadde karışımının DTA/TG eğrisi

6.4.2 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin Hidroliz Reaksiyon Etkinlikleri

Farklı kobalt, farklı bor ve farklı yöntemlerle sentezlenen 27 adet Co-B temelli katalizörün öncelikle spesifik yüzey alanları ölçülmüş ve en yüksek ağırlık başına alana sahip olan homojen yapıli katalizörlerin BÇ-2 ve SJ-2 kodlu olduğu belirlenerek NaBH₄'den hidrojen üretim etkileri incelenmiştir.

BÇ-2 ve SJ-2 kodlu katalizörlerin hidroliz reaksiyonu etkinlikleri, serbest kalan hidrojen gazının eşit hacimde su ile yer değıştirmesini temel alan hidrojen üretim düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Kurulan hidrojen üretim düzeneği Şekil 6.14'de verilmektedir. Sistem;

a-Sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı,

b-Üç boyunlu balon,

c-Co-B katalizörü,

d-Alkali NaBH₄ çözeltisi,

e-Enjektör,

f-H₂ gaz çıkışı için silikon hortum,

g-Isıl çift,

h-Su dolu beher,

l-Üretilen H₂ gazı toplama hacmi,

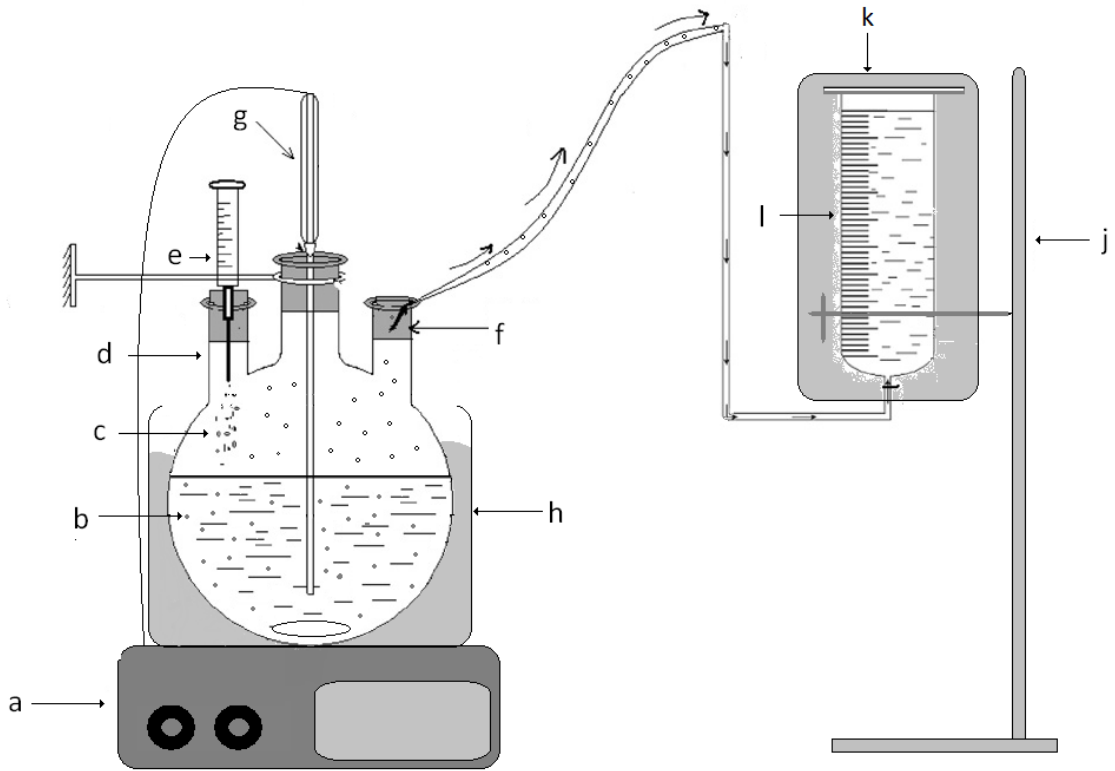
j-Laboratuar ayağı,

k-Ceketten oluşmaktadır.

Hidrojen üretimi; sıcaklık kontrollü ve sızdırmaz cam reaktörde, 400 rpm karıştırma koşullarında 22, 40 ve 60 °C'de; %1, 5, 10 ve 15 (ağ.) NaOH konsantrasyonlarında; 4.76, 9.52, 19.04, 38.08 NaBH₄/katalizör ağırlık oranlarında gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrojen gazı miktarı hacim değışim metodu ile ölçülmüş, zamana bağlı olarak kaydedilmiş ve hidroliz reaksiyonuna etki eden parametreler incelenmiştir.

Farklı sıcaklık ve %(ağ.) NaOH konsantrasyonlarındaki hidrojen gazı üretim miktarı verileri kullanılarak % NaBH₄ dönüşümü hesaplanmıştır (Şekil 6.19).

Eşitlik (4.2), (4.6) ve (4.10)'da verilen kinetik modellere uygunlukları koolerasyon katsayıları incelenerek belirlenmiş ve hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi, reaksiyon mertebesi ve hız sabiti hesaplanmıştır.



Şekil 6.14 Hidrojen üretim düzeneği

BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

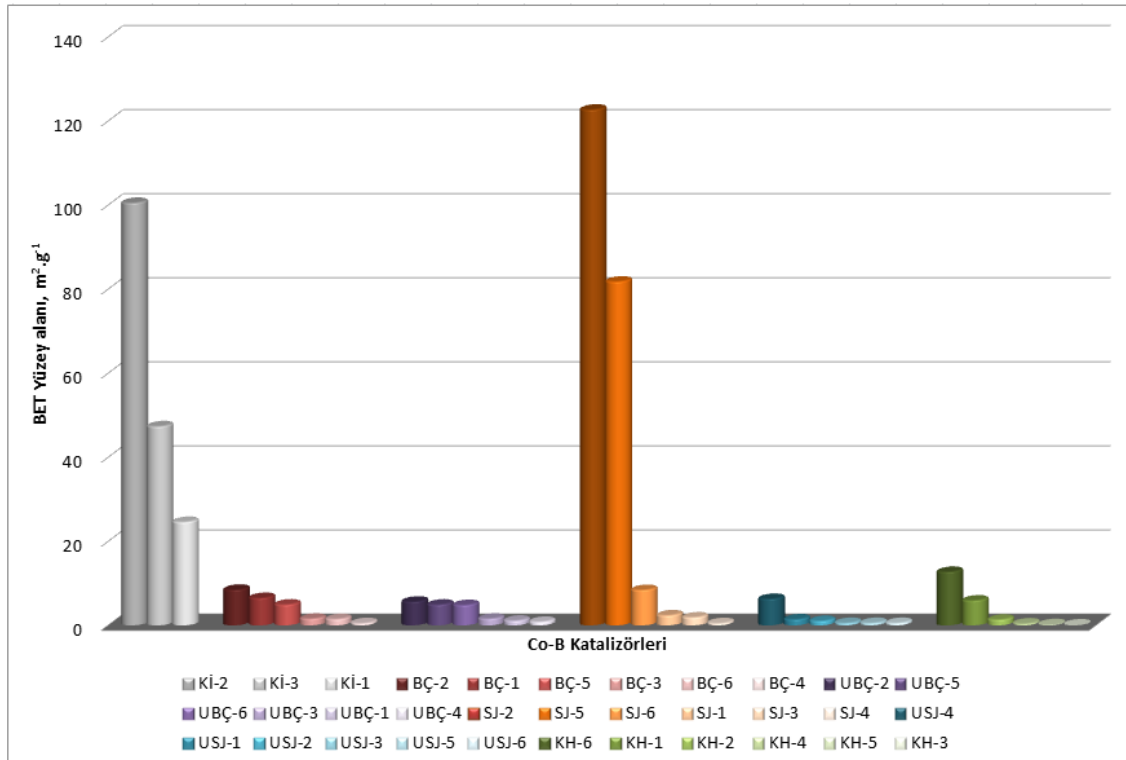
7.1 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin BET Analiz Sonuçları

Çeşitli Co-B temelli katalizörlerin birim ağırlık başına yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller tekniği kullanılarak hesaplanmıştır. Farklı üretim metotları, kobalt ve bor kaynaklarının kullanımı ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlere ait BET analiz sonuçları Şekil 7.1’de verilmektedir. Her bir üretim yöntemi, katalizör sentezinde kullanılan kobalt ve bor kaynaklarının BET yüzey alanına olan etkisinin karşılaştırılabilmesi amacıyla gruplandırılarak ve yüzey alanı en yüksekten en düşük alana sahip olan katalizör sıralaması ile verilmiştir.

Kimyasal indirgeme yöntemi ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin spesifik yüzey analiz sonuçları incelendiğinde kobalt kaynağı olarak CoSO_4 ’ün kullanıldığı katalizörün $100.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ile en yüksek BET alanına sahip olduğu görülmektedir. Sentezlenirken hammadde olarak $(\text{CoNO}_3)_2$ ’nin kullanıldığı Kİ-3 katalizörü $47.35 \text{ m}^2/\text{g}$ alana sahip

olmakta ve CoCl_2 'nin kobalt kaynağı olarak kullanıldığı KI-1 katalizörünün ise yüzey alanı $24.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.

Birlikte çöktürme sentez yöntemi ile üretilen Co-B temelli katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları irdelendiğinde Kobalt kaynağı olarak CoCl_2 kullanıldığı katalizörlerin daha yüksek yüzey alana sahip olduğu ölçülmüştür. Bor kaynağı olarak B_2O_3 'ün kullanıldığı BÇ-2 katalizörünün spesifik yüzey alanı $8.47 \text{ m}^2/\text{g}$ iken $6.52 \text{ m}^2/\text{g}$ ile onu BÇ-1 katalizörü takip etmektedir. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve H_3BO_3 hammaddelerinden üretilen BÇ-5 katalizörü $4.94 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir. Farklı bor ve kobalt kaynaklarından üretilmelerine rağmen BÇ-3 ve BÇ-6 kodlu katalizörler sırasıyla $1.59 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1.51 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanları ile benzer sonuçlar vermişlerdir. Birlikte çöktürme yönteminde, $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ analiz sonucu ile en düşük spesifik yüzey alanına sahip katalizörün $\text{CoSO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ bileşenlerinden üretilen BÇ-4 kodlu katalizör olduğu görülmüştür.



Şekil 7.1 Co-B temelli katalizörlerin BET yüzey alanları

Ultrases birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin BET yüzey analiz sonuçları $5.64 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $0.85 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişim göstermektedir. Birlikte çöktürme metoduna benzer olarak CoCl_2 'nin kobalt kaynağı ve B_2O_3 'ün bor kaynağı olarak kullanıldığı UBÇ-2

katalizörü bu üretim yöntemi içerisinde üretilen 6 katalizörden en yüksek spesifik yüzey alana sahip Co-B temelli katalizör olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra ultrases birlikte çöktürme yönteminde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kullanımı ile üretilen UBÇ-5 ve UBÇ-6 kodlu katalizörler sırasıyla $4.94 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $4.84 \text{ m}^2/\text{g}$ sonuçları ile benzer yüzey alana sahip oldukları tespit edilmiştir.

Sol-jel sentez yöntemiyle hazırlanan Co-B temelli katalizörlere ait BET yüzey sonuçları incelendiğinde CoCl_2 ve B_2O_3 kaynaklarından sentezlenen $122.7 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı ile SJ-2 katalizörü ön plana çıkmaktadır. Sol-jel üretim metodunda $81.78 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı ile $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ kaynaklarından sentezlenen SJ-5 ikinci sırada gelmektedir. Buna karşın bu yöntem ile üretilen diğer katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının SJ-2 ve SJ-5 kodlu katalizörlerinki kadar yüksek olmadığı görülmektedir. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'nin kobalt kaynağı olarak kullanıldığı SJ-6 kodlu katalizör $8.40 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. SJ-1 katalizörünün spesifik yüzey alanı $2.38 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Sol-jel yönteminde kobalt kaynağı olarak CoSO_4 'ün kullanıldığı katalizörlerin birim ağırlık başına en düşük yüzey alana sahip olduğu tespit edilmiş olmakla beraber SJ-3 katalizörü $1.89 \text{ m}^2/\text{g}$ ve SJ-4 katalizörü $0.48 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanı olarak ölçülmüştür.

Ultrases sol-jel yöntemi ile sentezlenen Co-B temelli USJ-4 kodlu katalizör $6.30 \text{ m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanı ile ilk sırada yer almaktadır. CoCl_2 ve farklı bor kaynaklarında sentezlenen USJ-1 ve USJ-2 kodlu katalizörlerin BET yüzey alanları sırasıyla $1.44 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1.06 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bu yöntemle üretilen USJ-3, USJ-5 ve USJ-6 katalizörlerinin spesifik yüzey alanları $0.55 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Ayrıca ultrases sol-jel yönteminde kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ kullanıldığı takdirde bor kaynağının değiştirilmesinin katalizörün yüzey alanına etkisi olmadığı söylenebilmektedir.

Farklı kobalt ve bor kaynaklarından katı hal sentez yöntemi ile üretilen Co-B temelli katalizörlerin spesifik yüzey alan sonuçları incelendiğinde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve B_2O_3 karışımından sentezlenen KH-6 kodlu katalizör $12.72 \text{ m}^2/\text{g}$ analiz sonucu ile ön plana çıkmaktadır. Buna karşın bor kaynağının H_3BO_3 olduğu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'den üretilen KH-5 katalizörünün yüzey alanı $0.14 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Kobalt kaynağı olarak CoCl_2 'nin

kullanıldığı farklı bor kaynaklarından termal işlem sonucunda üretilen Co-B temelli KH-1 ve KH-2 katalizörlerinin BET yüzey alanı sonuçları $5.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1.36 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Katı hal yönteminde CoSO_4 ve farklı bor kaynaklarının kullanımı ile hazırlanan katalizörlerin düşük spesifik yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.

Sol-jel yöntemi ile B_2O_3 ve CoCl_2 'den üretilmiş olan SJ-2 kodlu numunenin tüm katalizörler arasından ön plana çıkmaktadır. H_3BO_3 kullanılarak, CoSO_4 ve $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'den üretilen katalizörlerin BET yüzey alanları yüksek iken; bu durum CoCl_2 'de gözlenmemiştir. Bununla beraber ultrases yöntemi ile üretilen sol-jel katalizörlerde manyetik karıştırma ile üretilen sol-jel katalizörlere benzer sonuçlar elde edilmemiştir. Sonuç olarak, sol-jel yönteminde ultrases dalgalarının kullanımının katalizör üretimi esnasında gerçekleşen polimerik reaksiyonlar sonucu oluşan ağsal ve sol-jel yapıların spesifik yüzey alanlarını geliştirecek şekilde etkilemediği görülmektedir.

Birlikte çöktürme ve ultrases birlikte çöktürme sentez yöntemlerinin katalizörlerin spesifik yüzey alanlarına olan etkiler karşılaştırıldığında büyük farklılıklar oluşmadığı belirlenmiştir. Her iki sentez metodunda kobalt kaynağı olarak CoCl_2 'nin ve bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanımının spesifik yüzey alanını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Literatürde belirtildiği üzere katı hal yöntemi ile sentez esnasında hammadde de oluşan sinterleşme dolayısıyla düşük spesifik yüzey alana sahip katalizörlerin üretildiği belirlenmiş olmaklar beraber; uygun kobalt ve bor kaynağı seçildiği takdirde katalizör üretiminde geleneksel metotlar arasında yer alan birlikte çöktürme yönteminden daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip katalizörlerin üretilebileceği görülmektedir. bu nedenle, katı hal yönteminde kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanılması önerilmektedir.

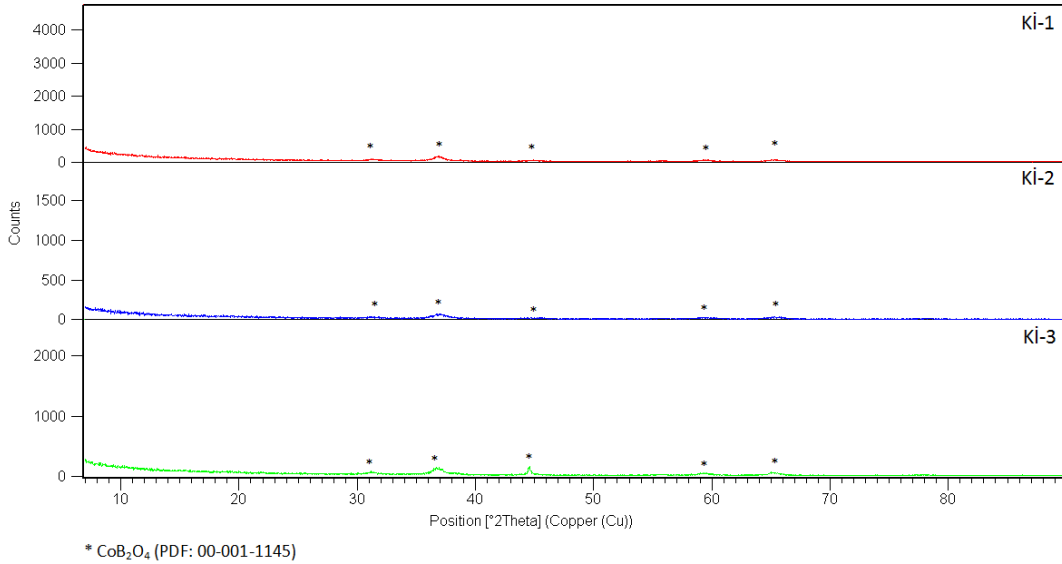
Co-B temelli katalizörlerin BET yüzey analizleri sonucunda en yüksek yüzey alana sahip SJ-2 katalizörü deneysel çalışmaların ikinci kısmında kullanılmak üzere belirlenmiştir. Karşılaştırma yapılması adına aynı kobalt ve bor kaynaklarından üretilen yüksek yüzey alana sahip ve farklı katalizörlerin üretiminde gelenekselleşmiş bir metot olan birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen SG-2 katalizörünün hidrojen etkinlik deneylerinde kullanılması uygun görülmüştür.

7.2 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin XRD Analiz Sonuçları

Farklı sentez yöntemleri, kobalt ve bor kaynakları kullanımı ile üretilen Co-B katalizörlere ait ayrıntılı XRD analiz sonuçları EK-B’de verilmektedir.

Kimyasal indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenen Co-B temelli katalizörlere ait Şekil 7.2’de verilen XRD patternleri incelendiğinde CoB_2O_4 kristal fazın varlığı dikkat çekmektedir. Katalizörlerin kristal faz özellikleri 00-001-1145 nolu PDF kartı ile uyum içindedir. Co-B fazın karakteristik pikleri yaklaşık olarak 36° (%100), 31° (%75) ve 59° (%75) difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber katalizör hazırlanmasında kullanılan hammaddelere ve ikincil fazlara (Co-O, B-O vb.) ait difraksiyon pikleri tespit edilmemiş olup kimyasal indirgeme sonucunda Co-B yapısı başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

İndirgeme yönteminde üç farklı kobalt kaynağı kullanılmış olmasına rağmen üretilen katalizörlerin aynı kristal karakteristiğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber kullanılan kobalt kaynağının katalizörün spesifik yüzey alanını etkilediği belirlenmiştir (Şekil 7.1).



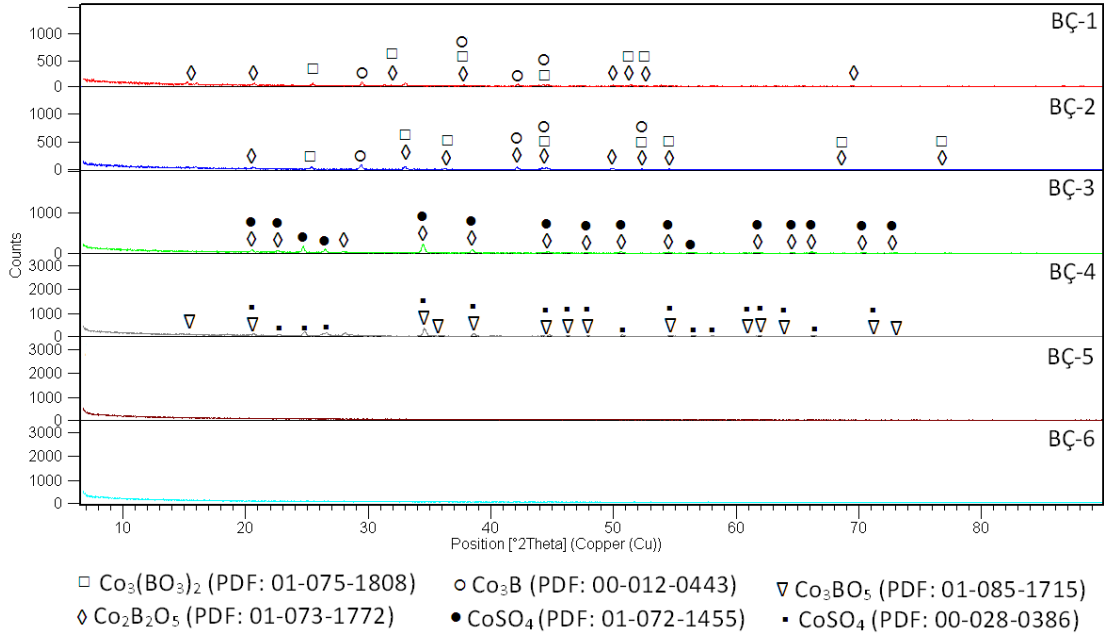
Şekil 7.2 Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen altı adet katalizörlere ait XRD patternleri Şekil 7.3’te verilmektedir. CoCl_2 ’ün kobalt kaynağı olarak kullanıldığı katalizörlerin XRD

patternleri incelendiğinde farklı bor kaynaklarının kullanılmasına rağmen aynı kristal Co-B fazlarının (Co_3B , $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ve $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) oluştuğu görülmektedir. $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ortorombik fazın karakteristik pikleri yaklaşık olarak 33° (%100), 39° (%48), 22° (%40) oluştuğu, Co_3B ortorombik düzlemin pikleri yaklaşık 45° (%100), 44° (%70), 46° (%70) oluştuğu ve $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ anortik kristal düzlemde yaklaşık olarak 34° (%100), 20° (%98), 35° (%53) açılarında karakteristik pikleri tespit edilmiştir.

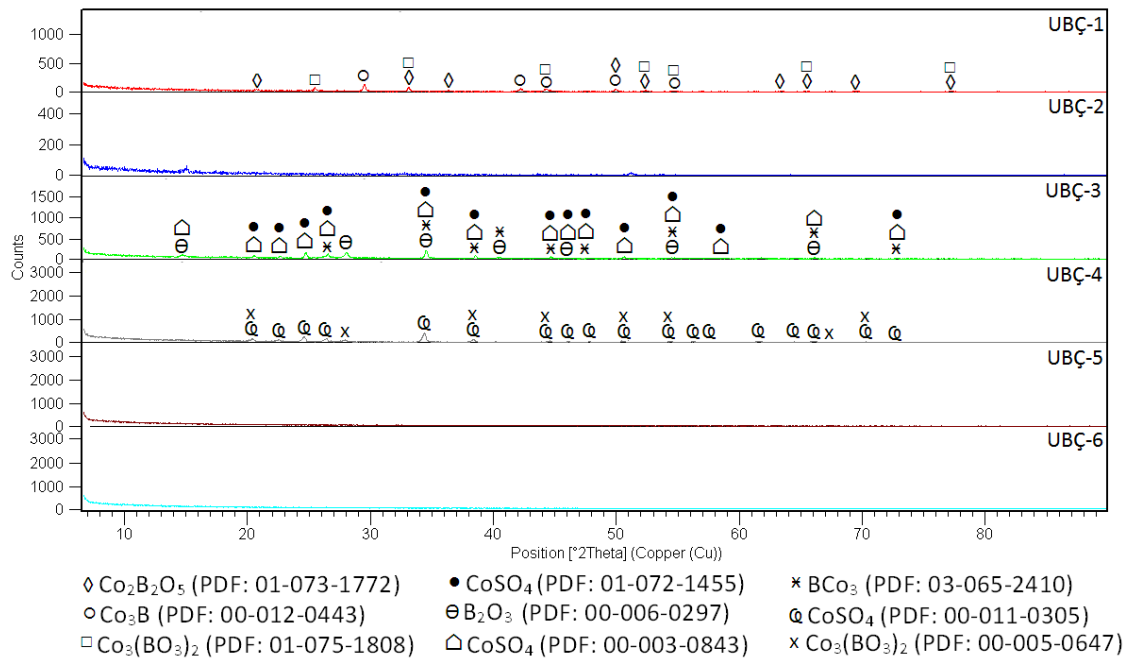
CoSO_4 'ün kobalt kaynağı olarak kullanıldığı birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde Co-B fazın ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Co_3BO_5) oluştuğu belirlenmiştir. Bununla beraber kristal yapı içinde Co-B fazına dönüşümünü tamamlamamış CoSO_4 'ün bulunduğu görülmektedir. Sonuç olarak uygulanan birlikte çöktürme yönteminde CoSO_4 'ün kullanılması heterojen yapıda bir katalizör oluşumuna sebep olduğu belirlendiğinden dolayı Co-B katalizör üretiminde kullanılmaması önerilmektedir.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'ün kobalt kaynağı olarak kullanıldığı katalizörlerin XRD patternleri incelendiğinde belirgin difraksiyon piklerinin oluşmadığı ve üretilen Co-B katalizörün tamamen amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.3 Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

Ultrases birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen altı adet Co-B katalizörüne ait XRD patternleri Şekil 7.4'te verilmektedir. Kobalt kaynağı olarak CoCl_2 ve bor kaynağı olarak H_3BO_3 ve B_2O_3 'ün kullanılarak hazırlanan UBÇ-1 ve UBÇ-2 katalizörlerinin XRD patternleri incelendiğinde bu yöntemde farklı bor kaynağı kullanımı sonucunda üretilen katalizörlerin farklı kristal yapıda olduğu görülmektedir. UBÇ-1 katalizöründe Co-B fazları ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, Co_3B) fazlarının olduğu gözlenirken, UBÇ-2 katalizöründe oluşan Co-B fazlarının amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ anortik fazın kristal piklerinin yaklaşık olarak 34° (%100), 20° (%98), 35° (%53) açılarında, $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ortorombik kristal düzlemde yaklaşık olarak 33° (%100), 39° (%48), 22° (%40) açılarında ve Co_3B ortorombik düzlemin piklerin yaklaşık 45° (%100), 44° (%70), 46° (%70) açılarında karakteristik pikleri elde edilmiştir.



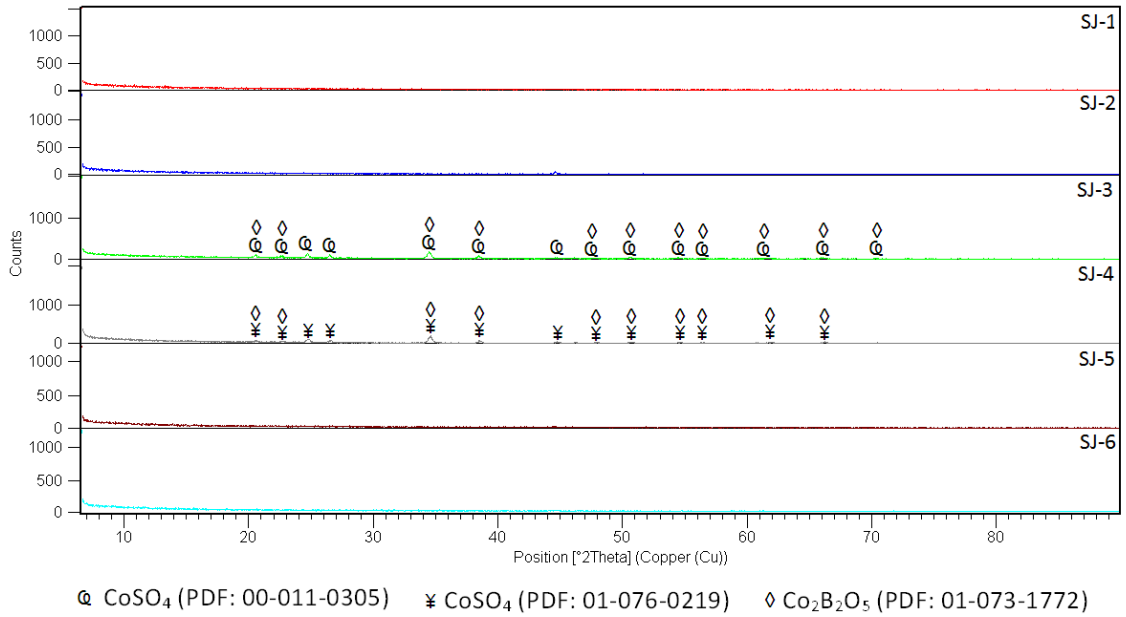
Şekil 7.4 Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

Ultrases birlikte çöktürme yönteminde kobalt kaynağı olarak CoSO_4 'ün kullanımı ile üretilen katalizörlerin X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde; üretilen katalizörün homojen yapıda olmadığı görülmektedir. UBÇ-3 ve UBÇ-4 katalizörlerinin kristal yapıları içerisinde Co-B fazının olduğu bunu yanı sıra kullanılan hammaddelerin Co-B fazına dönüşümünü tamamlamadığı tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı Co-B katalizörlerinin

üretiminde kullanılan ultrases birlikte çöktürme yönteminde kobalt kaynağı olarak CoSO_4 'ün tercih edilmemesi önerilmektedir.

Kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'ün kullanıldığı katalizörlerin X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde belirgin difraksiyon piklerinin oluşmadığı ve üretilen Co-B katalizörün tamamen amorf yapıda Co-B fazına sahip olduğu belirlenmiştir.

Sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Co-B katalizörlerine ait XRD patterni Şekil 7.5'te verilmektedir. CoCl_2 'in kobalt kaynağı olarak kullanıldığı Co-B katalizörlerin X-ışınları analiz sonuçları incelendiğinde belirgin difraksiyon piklerinin oluşmadığı ve üretilen Co-B katalizörün tamamen amorf yapıda Co-B fazına sahip olduğu tespit edilmiştir. CoSO_4 'ün kobalt kaynağı olarak kullanıldığı Co-B katalizörlerin XDR patternlerinde farklı bor kaynaklarının kullanılmasına rağmen benzer yapıda kristal fazlarının ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ve CoSO_4) oluştuğu görülmektedir.



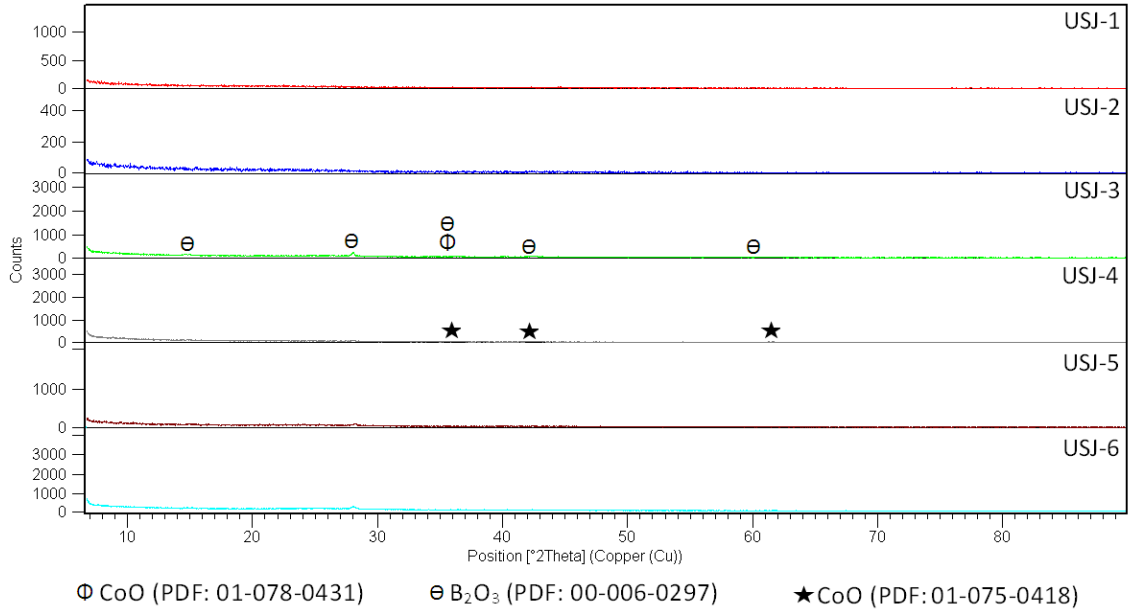
Şekil 7.5 Sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

SJ-3 katalizöründe tespit edilen $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ anortik fazın kristal pikleri yaklaşık olarak 34° (%100), 20° (%98), 35° (%53) açılarında ve CoSO_4 ortorombik düzleminin pikleri yaklaşık olarak 34° (%100), 24° (%50) ve 38° (%40) açılarında karakteristik pikleri elde edilmiştir. SJ-4 katalizöründe elde edilen $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ anortik fazın kristal pikleri yaklaşık

olarak 34° (%100), 20° (%98), 35° (%53) açılarında ve CoSO₄ ortorombik fazının kristal pikleri yaklaşık olarak 34° (%100), 24° (%78) ve 34° (%64) açılarında karakteristik pikleri oluşturduğu görülmektedir. Sonuç olarak sol-jel yönteminde CoSO₄ kullanımı ile üretilen Co-B katalizörlerinin Co-B fazı dönüşümünün tamamlanmadığı tespit edildiğinden dolayı, üretilen katalizörün heterojen yapıda olduğu ve CoSO₄'ün kobalt kaynağı olarak Co-B katalizör üretiminde kullanılması önerilmemektedir.

CoNO₃'ün kullanımı ile sol-jel yöntemi ile üretilen Co-B katalizörlerin XRD patternleri incelendiğinde elde edilen Co-B yapısının karakteristik pikler vermediği ve amorf yapıda bileşik oluşumu gösterdiği Şekil 7.5'te görülmektedir.

Ultrases sol-jel yöntemi kullanılarak üretilen Co-B katalizörlere ait XRD patterni Şekil 7.6'da verilmektedir. Kobalt kaynağı olarak CoCl₂'ün kullanıldığı Co-B katalizörlerin XRD patternleri incelendiğinde belirgin difraksiyon piklerinin oluşmadığı ve üretilen Co-B katalizörlerinin amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.6 Ultrases sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

CoSO₄'ün kobalt kaynağı olarak kullanıldığı ultrases sol-jel yöntemi ile hazırlanan Co-B katalizörlerin X-ışını analiz sonuçları incelendiğinde Co-B fazının oluşmadığı görülmüştür.

Bor kaynağı olarak H_3BO_3 'ün kullanıldığı USJ-3 katalizöründe CoO ve B_2O_3 kristal fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. CoO kübik fazının kristal pikleri yaklaşık 42° (%100), 36° (%67) ve 61° (%45) açılarında ve B_2O_3 kübik düzleminin piklerinin yaklaşık 27° (%100), 14° (%35) ve 39° (%14) açılarında karakteristik piklerinin oluştuğu görülmektedir.

Bor kaynağı olarak B_2O_3 'ün kullanıldığı USJ-4 katalizörünün XRD patterni incelendiğinde kübik CoO fazın oluştuğu ve yaklaşık olarak 42° (%100), 36° (%68) ve 6° (%45) açılarında karakteristik pikler oluştuğu tespit edilmiştir. X-ışınları analiz sonuçlarına göre USJ-4 katalizörü amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte oluşan heterojen yapı dolayısıyla Co-B katalizör üretiminde $CoSO_4$ 'ün kobalt kaynağı olarak kullanımı önerilmemektedir.

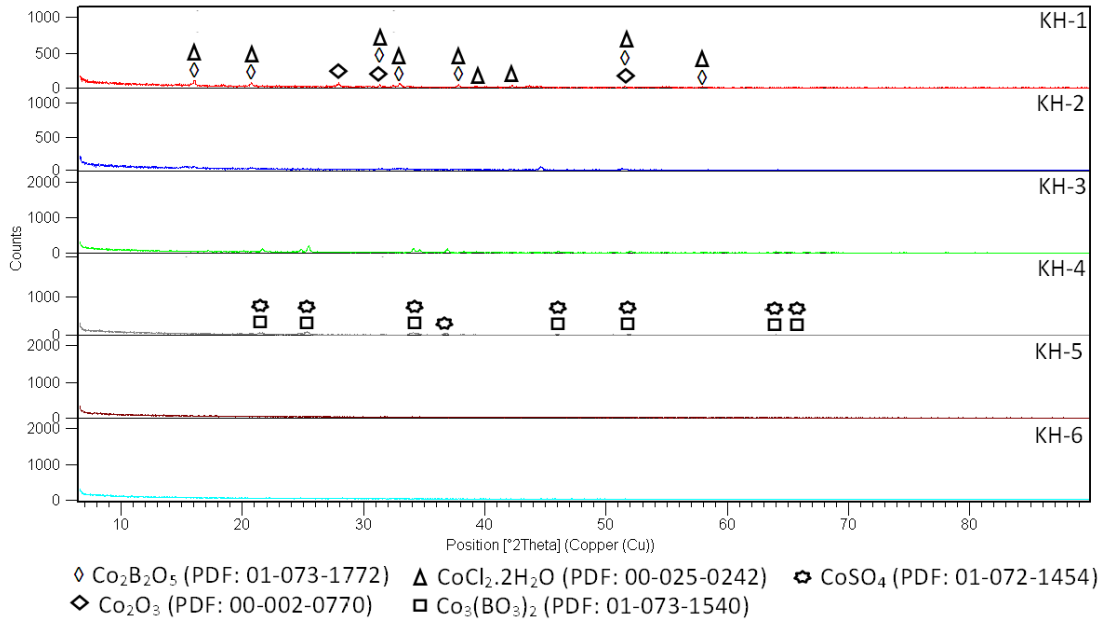
Ultrases sol-jel yöntemi ve kobalt kaynağı olarak $CoNO_3$ 'ün kullanımı ile üretilen Co-B katalizörlerin XRD patternleri incelendiğinde elde edilen Co-B yapısının karakteristik pikler vermediği ve amorf yapıda bileşik oluşumu gözlenmektedir.

Katı hal yöntemi kullanılarak üretilen Co-B katalizörlerine ait XRD patterni Şekil 7.7'de verilmektedir. Kobalt kaynağı olarak $CoCl_2$ ve bor kaynağı olarak H_3BO_3 'ün kullanıldığı KH-1 katalizörünün XRD patterni incelendiğinde Co-B fazının ($Co_2B_2O_5$) oluştuğu ve bununla beraber kristal yapı içinde Co-B fazına dönüşümünü tamamlamamış Co fazlarının ($CoCl_2 \cdot 2H_2O$ ve Co_2O_3) varlığı tespit edilmiştir. $Co_2B_2O_5$ anortik fazın karakteristik pikleri yaklaşık olarak 34° (%100), 20° (%98) ve 35° (%53) oluştuğu, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ monoklinik düzlemin piklerinin yaklaşık 16° (%100), 20° (%65), 31° (%25) açılarında ve Co_2O_3 hekzagonal fazın yaklaşık olarak 31° (%100), 38° (%100) ve 51° (%100) açılarında karakteristik pikler oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kobalt kaynağı olarak $CoCl_2$ 'ün ve bor kaynağı olarak ise B_2O_3 'ün tercih edildiği katı hal yöntemi ile üretilen Co-B katalizörün amorf yapıda olduğu X-ışınları analizi sonuçlarında görülmektedir.

Kobalt kaynağı olarak $CoSO_4$ 'ün kullanıldığı katı hal üretim yönteminde bor kaynağı olarak H_3BO_3 tercih edildiğinde üretilen KH-3 katalizörünün XRD patterninde belirgin

bir difraksiyon pikini rastlanmamış olup üretilen Co-B katalizörün tamamen amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Bunun aksine bor kaynağı olarak B_2O_3 kullanımı ile üretilen Co-B katalizörün XRD patterni incelendiğinde Co-B fazının olduğu ($Co_3(BO_3)_2$) ayrıca kristal yapı içerisinde Co-B fazına dönüşümünü tamamlamamış $CoSO_4$ 'ün varlığı tespit edilmiştir. $Co_3(BO_3)_2$ ortorombik fazının karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 33° (%100), 25° (%91) ve 39° (%74) açılarında ve $CoSO_4$ ortorombik düzleminin piklerinin 25° (%100), 21° (%65) ve 33° (%57) açılarında karakteristik piklerinin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.7 Katı hal ile sentezlenen katalizörlerin XRD patterni

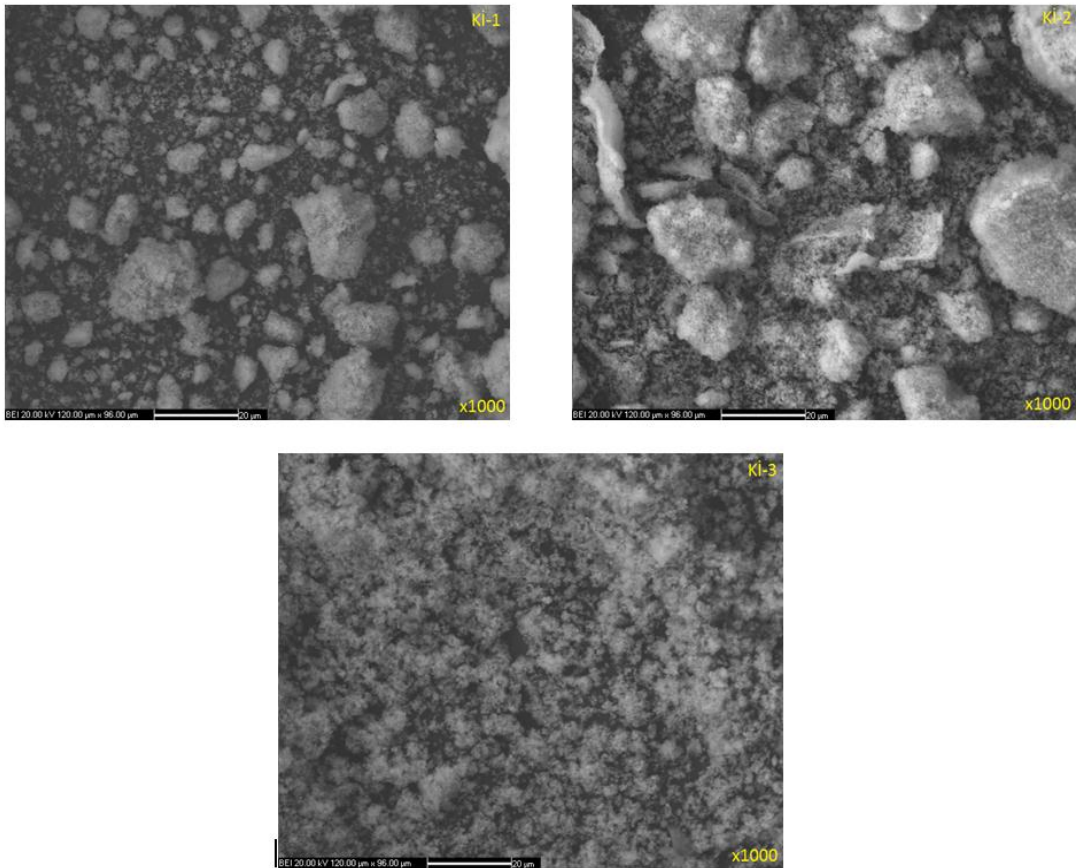
Co-B katalizörün katı hal ile üretiminde kobalt kaynağı olarak $CoSO_4$ 'ün ve bor kaynağı olarak B_2O_3 'ün kullanımı oluşan heterojen yapı sebebiyle önerilmemektedir. Katı hal yönteminde kobalt kaynağı olarak $Co(NO_3)_2$ 'ün kullanımı ile üretilen Co-B katalizörlerin X-ışını analiz sonuçları incelendiğinde belirgin difraksiyon piklerinin oluşmaması sebebiyle üretilen Co-B katalizörlerin tamamen amorf yapıda olduğu görülmüştür.

7.3 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin SEM Analiz Sonuçları

Farklı bor ve kobalt kaynakları kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenen 3 adet katalizöre ait SEM görüntüleri Şekil 7.8'de verilmektedir.

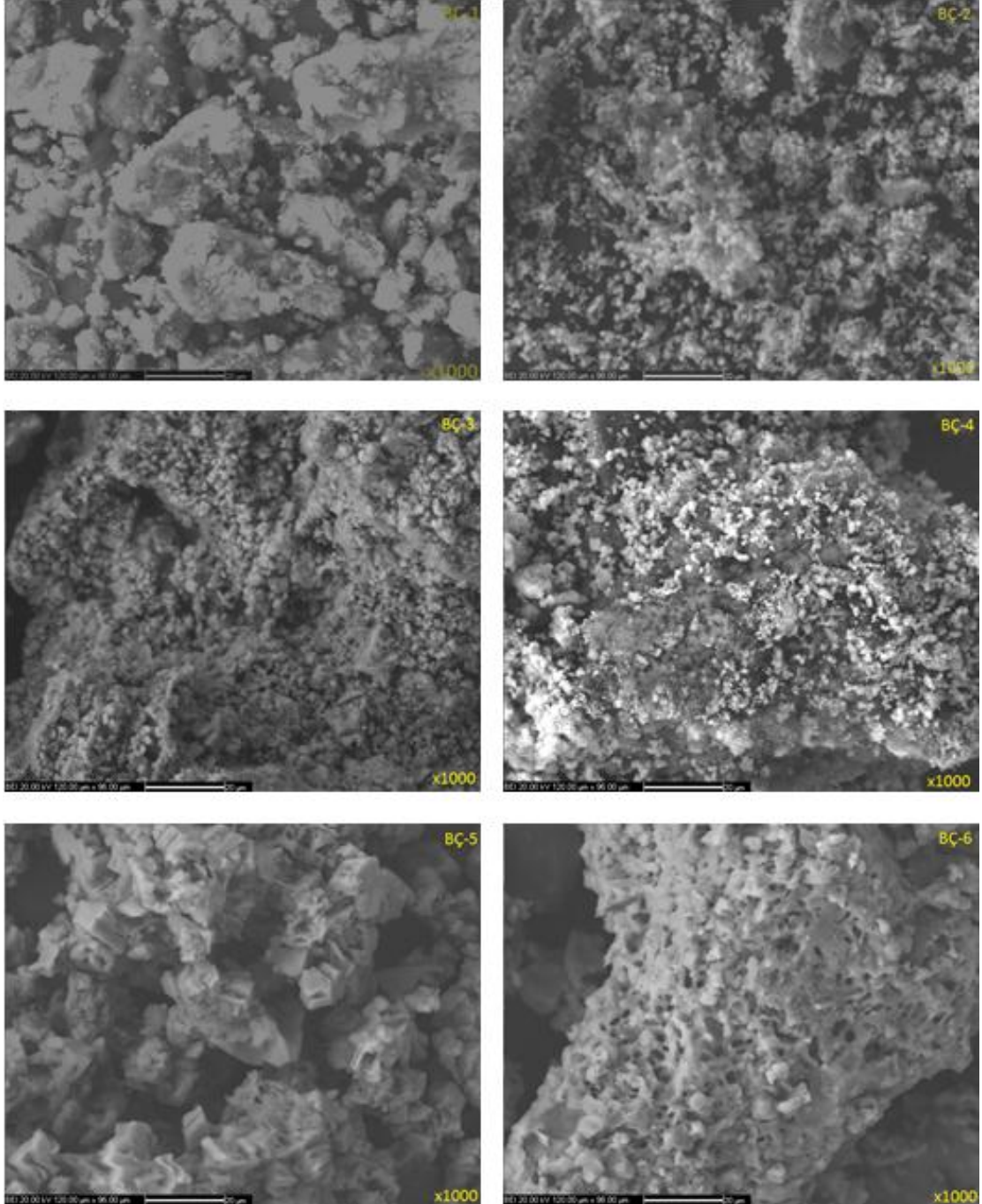
Katalizörlerin mikro yapı analizleri incelendiğinde Ki-1 ve Ki-2 katalizörlerinin parçacık boyut dağılımı benzerlik göstermektedir. Ki-1 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 38 μm , en küçük parçacık boyutu 2 μm ve ortalama parçacık boyutu ise 20.80 μm olarak belirlenmiştir.

Ki-2 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu 38 μm olarak ve en küçük parçacık boyutu 2 μm olarak hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutu 20.91 μm olarak belirlenmiştir. Bununla beraber kobalt kaynağı olarak CoNO_3 'ün kullanıldığı kimyasal indirgeme yöntemi ile üretilen Ki-3 katalizörünün homojen kümeleşmiş süngerimsi yapısı dikkat çekicidir. Parçacık boyut analizi gerçekleştirildiğinde en küçük parçacık boyutu 200 nm olarak belirlenmiştir. Ki-1 ve Ki-2 katalizörleri benzer morfolojide olmalarına karşın spesifik yüzey alanlarının farklı olduğu BET yüzey analiz sonuçlarında görülmektedir.



Şekil 7.8 Kimyasal indirgeme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

Birlikte çöktürme yöntemi ile farklı bor ve kobalt kaynaklarından üretilen Co-B katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 7.9'da verilmektedir. Heterojen parçacık boyut dağılımına sahip BÇ-1 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu 39 μm , en küçük parçacık boyutu 6 μm ve ortalama parçacık boyutu 2.8 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.9 Birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

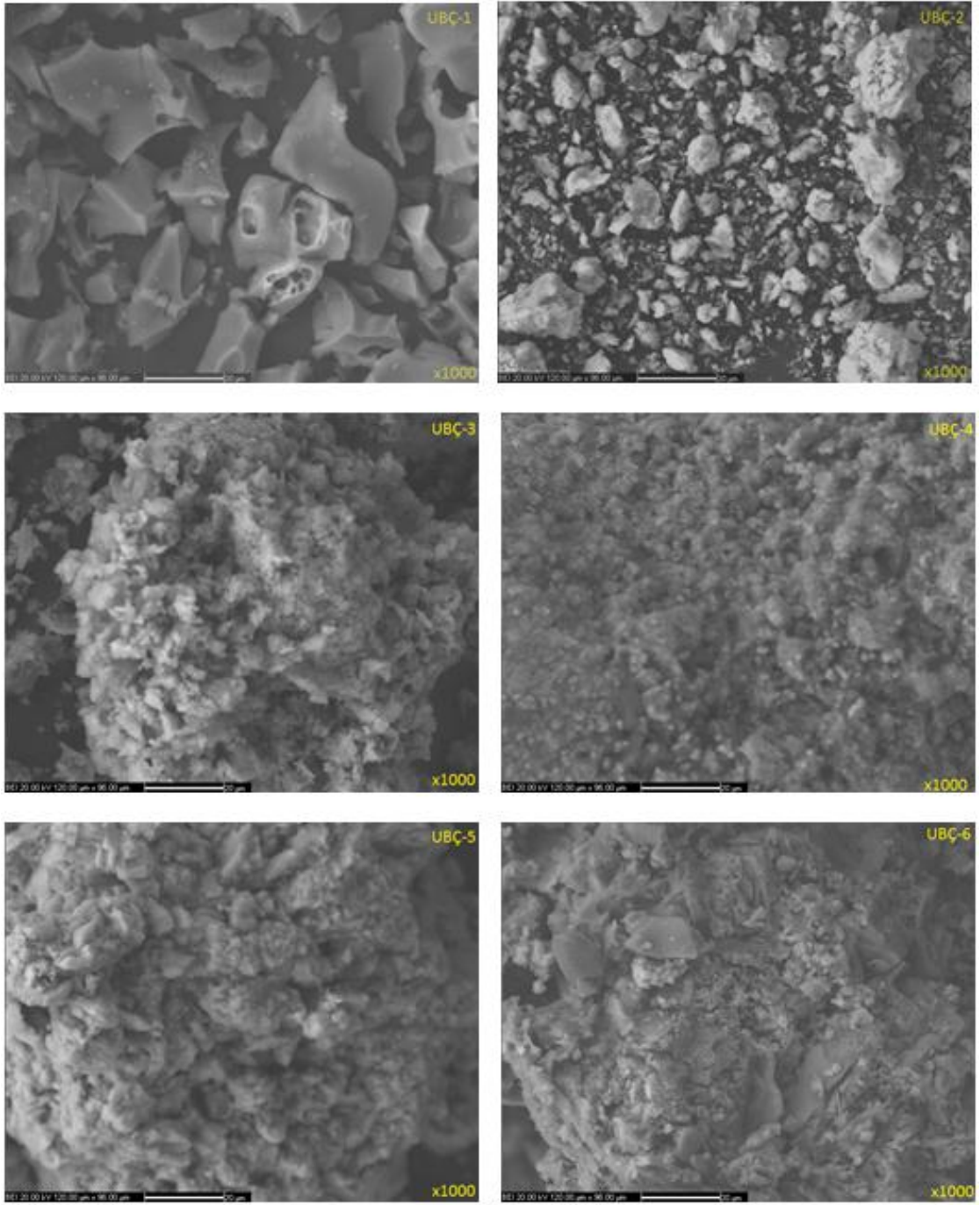
Birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörlerin mikro yapıları incelendiğinde homojen parçacık dağılımı ve süngerimsi yapının BÇ-2 kodlu katalizörde mevcut olduğu görülmektedir. BÇ-2 katalizörünün ortalama parçacık boyutu 3 μm olup, en büyük parçacık boyutu 25 μm ve en küçük parçacık boyutu 2.85 μm olarak tespit edilmiştir.

BÇ-3 ve BÇ-4 kodlu katalizörlerde dikkat çekici unsur ise mikrometre boyutundaki parçacıklar üzerine kümelenmiş nano boyutta yapılar dikkat çekmektedir. BÇ-3 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 357 μm , en küçük parçacık boyutu 7 μm ve ortalama parçacık boyutu 148 μm olarak belirlenmiştir. BÇ-4 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 1500 nm, en küçük parçacık boyutu 285 nm ve ortalama parçacık boyutu 750 nm olarak belirlenmiştir.

BÇ-5 ve BÇ-6 kodlu katalizörün mikro yapı görüntüleri incelendiğinde diğer katalizörlerden farklı bir morfolojik yapıda olduğu dikkat çekmektedir. Bunun sebebinin amorf katalizörlerin belirgin bir kristal düzlem oluşturmamalarında kaynaklanmaktadır. BÇ-5 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 3000 nm, en küçük parçacık boyutu 714 nm ve ortalama parçacık boyutu 1700 nm olarak belirlenmiştir. BÇ-6 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 178 μm , en küçük parçacık boyutu 7 μm ve ortalama parçacık boyutu 58 μm olarak belirlenmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen tüm Co-B katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları karşılaştırıldığında mikro yapı analiz sonuçları ile uyum içinde olduğu belirlenmiştir. Homojen parçacık dağılımına sahip olan BÇ-2 kodlu katalizörün en yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebinin süngerimsi yapının etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı kobalt ve bor kaynakları kullanılarak ultrases birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen Co-B katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 7.10'da verilmektedir. UBÇ-1 kodlu katalizörün mikro yapısı incelendiğinde homojen ve gözenekli yapı oluşumu dikkat çekmektedir. Ortalama parçacık boyutu 16.78 μm olarak belirlenen UBÇ-1 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 50 μm , en küçük parçacık boyutu 0.7 μm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.10 Ultrases birlikte çöktürme ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

SEM analizi sonucunda heterojen parçacık boyut dağılımına sahip UBÇ-2 katalizöründe kümeleşmeler olduğu tespit edilmiştir. Amorf yapıya sahip UBÇ-2 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 4642 nm, en küçük parçacık boyutu 1000 µm ve ortalama parçacık boyutu 2207 nm olarak belirlenmiştir.

UBÇ-3 katalizöründe nano boyuttaki parçacıkların mikrometre boyutundaki parçalar üzerinde kümелendiği görülmüştür. UBÇ-3 katalizörünün ortalama parçacık boyutu 23 μm , en büyük parçacık boyutu 60 μm , en küçük parçacık boyutu 2.1 μm olarak belirlenmiştir. UBÇ-4 katalizörünün mikro yapı analizi sonucunda kümeleşmiş yapılardan oluştuğu belirlenmiştir.

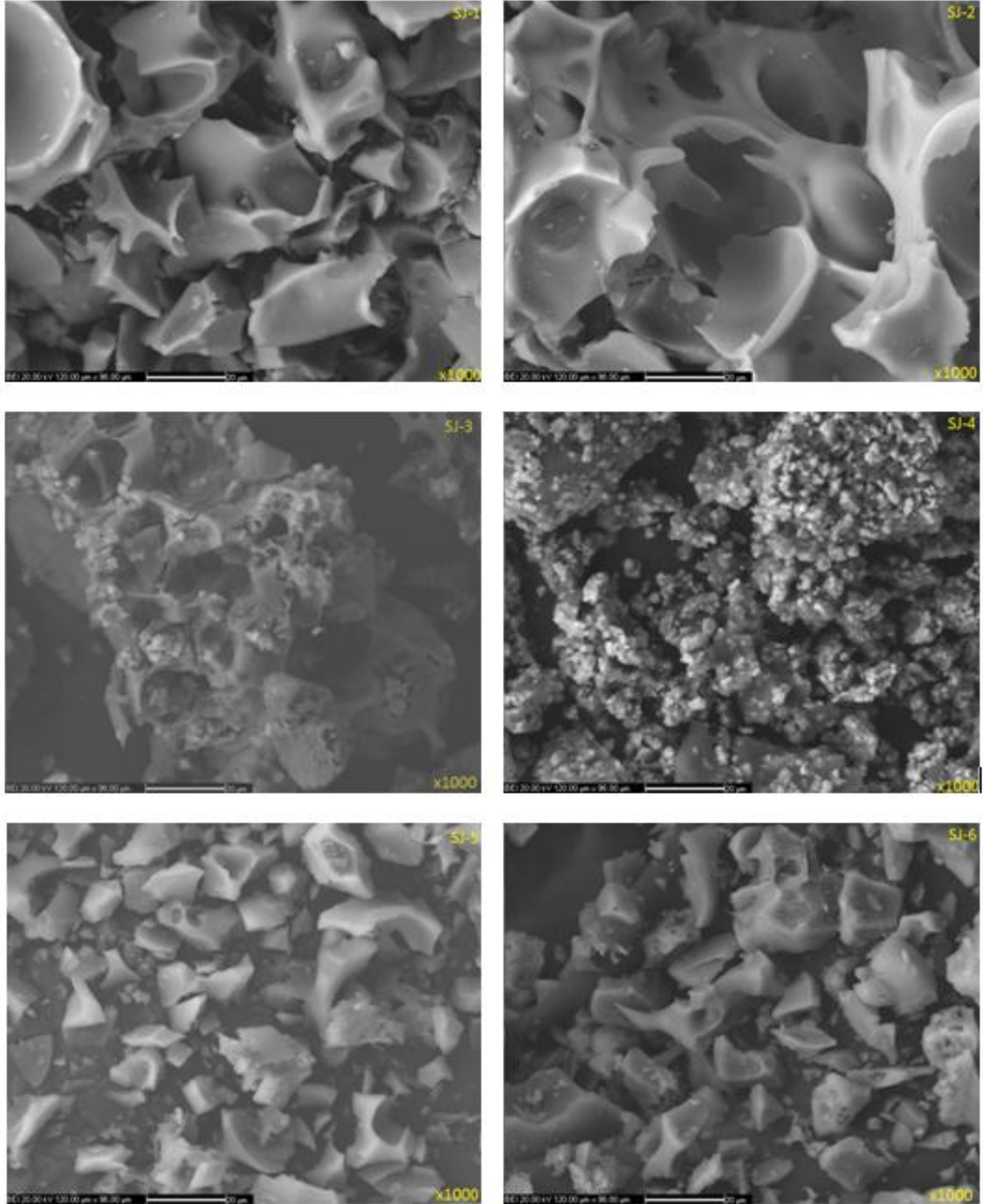
Heterojen yapıdaki UBÇ-5 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 42 μm , en küçük parçacık boyutu 2 μm ve ortalama parçacık boyutu 24 μm 'dir. Kobalt kaynağı olarak $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 'nin kullanıldığı UBÇ-5 ve UBÇ-6 kodlu amorf yapıli katalizörlerin mikro büyüklükteki tanecikler üzerinde nano boyuttaki parçacıkların bulunduğu tespit edilmiştir. Tabakalı morfolojideki UBÇ-5 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 25 μm , en küçük parçacık boyutu 0.7 μm ve ortalama parçacık boyutu 15.5 μm olarak belirlenmiştir. Belirgin ve düzgün kristal düzeleme sahip olmayan UBÇ-6 katalizöründe ortalama parçacık boyutu 14 μm , en büyük parçacık boyutu 40 μm , en küçük parçacık boyutu 0.7 μm ve olarak belirlenmiştir.

Katalizörlerin mikro yapı analizleri ve spesifik yüzey alanları karşılaştırıldığında elde edilen sonuçların uyum içinde olduğu görülmüştür. Porlu yapıdaki UBÇ-2 katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanan katalizörler içinde en yüksek BET yüzey alanına sahip Co-B temelli katalizör olduğu belirlenmiştir. Benzer parçacık boyut dağılımına sahip UBÇ-5 ve UBÇ-6 kodlu katalizörlerin benzer yüzey alanlara sahip olduğu tespit edilmiştir. Kümeleşmiş yapıdaki UBÇ-4 katalizörünün en düşük spesifik yüzey alana sahip olmaktadır. UBÇ-1 ve UBÇ-3 yaklaşık olarak aynı spesifik yüzey alana sahip iken mikro yapı analizlerinin birbirinden farklı olduğu tespit edilmiştir.

Farklı bor ve kobalt kaynaklarından sol-jel yöntemi ile üretilen Co-B temelli katalizörlere ait SEM görüntüleri Şekil 7.11'de verilmektedir. SJ-1 kodlu amorf morfolojideki katalizörün homojen parçacık boyutu dağılımında olduğu tespit edilmiştir. Gözenekli yapıdaki parçacılıklarının boyutu ortalama olarak 21 μm olup en büyük parçacık boyutu 33 μm ve en küçük parçacık boyutu 0.7 μm olarak ölçülmüştür.

SJ-1'e benzer olarak belirgin kristal düzleme sahip olmayan SJ-2 kodlu katalizörün mikro yapı analiz görüntüleri incelendiğinde porlu yapıdaki karakteristik dikkat

çekmektedir. Co-B temelli SJ-2 katalizörünün parçacık en küçük parçacık boyutu 5 μm olup, en büyük parçacık boyutu 28 μm olarak belirlenmiştir. Bu katalizörün ortalama parçacık boyut dağılımı ise 20 μm 'dir.



Şekil 7.11 Sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

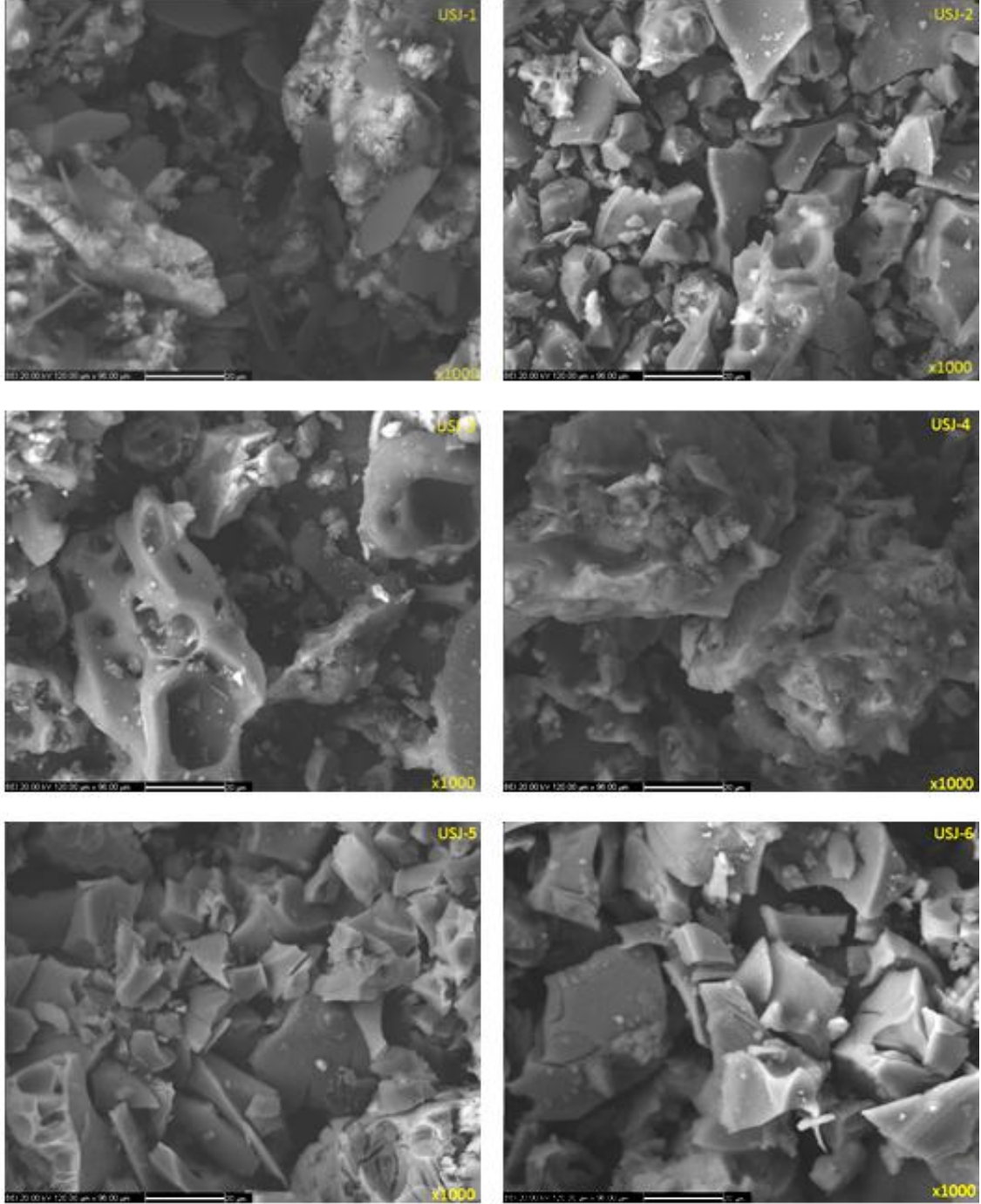
Co-B yapıya dönüşümünü tamamlamamış olan SJ-3 katalizörünün SEM görüntülerinde homojen olmadığı tespit edilmektedir. Farklı kristal düzlemlere sahip Co-B temelli SJ-3 katalizörünün ortalama parçacık boyut dağılımı $97\ \mu\text{m}$, en küçük parçacık boyutu $7\ \mu\text{m}$ ve en büyük parçacık boyutu $207\ \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. Mikro yapı analizi sonucunda homojen kristal faz dağılımı göstermeyen USJ-4 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu $236\ \mu\text{m}$, en küçük parçacık boyutu $7\ \mu\text{m}$ ve ortalama parçacık boyut dağılımı $107\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Amorf yapıdaki SJ-5 ve SJ-6 katalizörlerinin mikro yapı analiz sonuçları incelendiğinde homojen paracık dağılımında oldukları belirlenmiştir. Co-B temelli SJ-5 katalizörünün ortalama parçacık boyut dağılımı $12\ \mu\text{m}$ olup, en küçük parçacık boyutu $0.7\ \mu\text{m}$ ve en büyük parçacık boyutu $29\ \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Belirgin kristal düzleme sahip olmayan SJ-6 kodlu katalizörün en küçük parçacık boyutu $0.7\ \mu\text{m}$ ve en büyük parçacık boyutu $32\ \mu\text{m}$ olarak belirlenmiş olup ortalama parçacık boyut dağılımı $17\ \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Sol-jel yöntemi ile farklı kobalt ve bor kaynaklarından sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin mikro yapı analizleri ve spesifik yüzey analizleri karşılaştırıldığında; en küçük ortalama parçacık boyutuna sahip SJ-5 kodlu katalizör olmasına rağmen SJ-2'nin sahip olduğu porlu yapı sebebiyle oldukça yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca SJ-1 ve SJ-2 kodlu katalizörlerin ortalama parçacık boyutları benzer olduğundan SJ-2'nin gözenekli parçacıkları katalizör yüzeyinin artmasını sağlamaktadır. SJ-5 ve SJ-6'nın benzer morfolojide olmalarına rağmen BET yüzey alanlarında büyük farklılık olduğu tespit edilmiştir. Heterojen kristal faz dağılımına sahip SJ-3 ve SJ-4 kodlu Co-B temelli katalizörlerin mikro yapı ve spesifik yüzey analizlerinin benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Ultra sel sol-jel yöntemi ile üretilen Co-B katalizörlerin mikro yapı analizi sonuçları Şekil 7.12'de verilmektedir. Belirgin kristal düzleme sahip olmayan USJ-1 kodlu katalizörün heterojen parçacık dağılımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu $13\ \mu\text{m}$ olan USJ-1 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu $28\ \mu\text{m}$, en küçük parçacık boyutu $3\ \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

USJ-2 kodlu katalizörün SEM görüntüleri incelendiğinde heterojen parçacık boyut dağılımına sahip olup porozlu yapılar içerdiği tespit edilmiştir. Amorf yapı USJ-2 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 33 μm , en küçük parçacık boyutu 2 μm ve ortalama parçacık boyutu 13.5 μm olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.12 Ultrases sol-jel ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

USJ-3 kodlu katalizörün porlu yapı da bileşenler içerdiği ve en büyük parçacık boyutu 77 μm , en küçük parçacık boyutu 30 μm ve ortalama parçacık boyutu 74.5 μm olduğu tespit edilmiştir. Mikro boyuttaki tanecikleri üzerinde nano boyutta parçacıklar içeren USJ-4 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 221 μm , en küçük parçacık boyutu 17 μm ve ortalama parçacık boyutu 62 μm olarak belirlenmiştir.

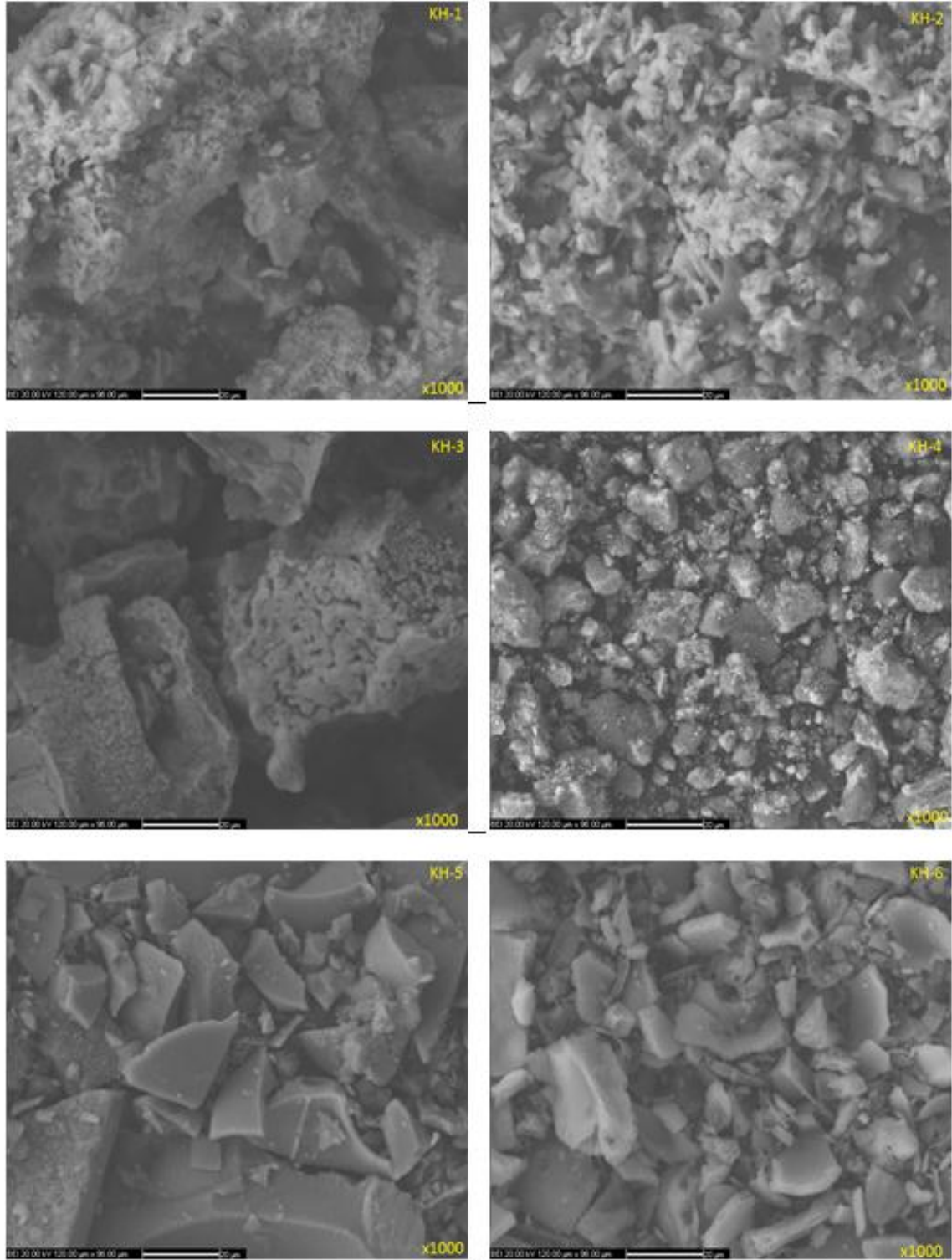
Belirgin düzleme sahip olmayan USJ-5 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu 194 μm , en küçük parçacık boyutu 24 μm ve ortalama parçacık boyutu 69 μm olarak belirlenmiştir. Amorf yapıdaki USJ-6 kodlu katalizörün ortalama parçacık boyutu 69 μm , en büyük parçacık boyutu 152 μm ve en küçük parçacık boyutu 20 μm olarak belirlenmiştir.

Ultrases dalga etkisi ile üretilen Co-B temelli katalizörler içerisinde en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan katalizörün amorf USJ-4 kodlu katalizör olduğu BET analizi sonucunda belirlenmiş olmakla beraber bu yöntemle üretilen katalizörlerle benzer morfolojik karakterizasyonda olduğu görülmüştür. Farklı bor kaynaklarının kullanımı ile CoCl_2 'den üretilen USJ-1 ve USJ-2 benzer parçacık dağılımına sahip olup farklı morfolojide olmalarına rağmen BET sonuçları birbirlerine oldukça yakın olarak ölçülmüştür. Ortalama parçacık boyut dağılımları benzer olan USJ-3, USJ-5 ve USJ-6 kodlu katalizörlerin spesifik yüzey alanlarının da benzer olduğu tespit edilmiştir.

Katı hal üretim yöntemi ile üretilen Co-B katalizörlerin mikro yapı analizleri Şekil 7.13'de verilmektedir. KH-1 kodlu katalizörün Sem görüntüleri incelendiğinde homojen parçacık boyut dağılımı olduğu görülmektedir. Ortalama parçacık boyutu 9 μm olan KH-1 kodlu katalizörün en büyük parçacık boyutu 20 μm , en küçük parçacık boyutu 2 μm olarak belirlenmiştir.

Amorf yapıli KH-2 katalizörünün mikro yapı analizi incelendiğinde farklı yapıların kümeleşmesi sonucunda mikro yapıda bileşenler oluştuğu görülmüştür. En küçük parçacık boyutu 1 μm olan KH-2 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 21 μm ve ortalama parçacık boyutu 8 μm olarak belirlenmiştir. KH-3 katalizörünün SEM görüntüleri incelendiğinde homojen parçacık boyut dağılımına sahip olan amorf

katalizörün en büyük parçacık boyutu 319 μm , en küçük parçacık boyutu 19 μm ve ortalama parçacık boyutu 122 μm olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.13 Katı hal sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri

KH-4 katalizörünün en büyük parçacık boyutu 61 μm , en küçük parçacık boyutu 11 μm ve ortalama parçacık boyutu 32 μm olarak belirlenmiştir. Ayrıca KH-4 katalizöründe topaklaşmış yapıların bulunduğu sonucuna ulaşılmıştır. Amorf yapılı KH-5 ve KH-6 kodlu katalizörlerin homojen parçacık dağılımı gösterdiği tespit edilmiştir. Belirgin kristal düzleme sahip olamayan KH-5 katalizöründe homojen faz dağılımı olduğu ve bunun yanı sıra en büyük parçacık boyutu 209 μm , en küçük parçacık boyutu 18 μm ve ortalama parçacık boyutu 65 μm olduğu görülmüştür. Nano boyutta gözenekli yüzey yapısına sahip olan KH-6 katalizörünün ortalama parçacık boyutu 49 μm olarak belirlenirken, en büyük parçacık boyutunun 97 μm ve en küçük parçacık boyutu 18 μm olduğu tespit edilmiştir.

Katı hal üretim yöntemi ile üretilmiş olan Co-B katalizörlerin BET yüzey alanı sonuçları incelendiğinde SEM analizi ile uyum içinde olduğu görülmüştür. Tüm katı hal katalizörleri içerisinde pürüzlü ve porlu yüzey yapısına sahip olan KH-6 katalizörünün en yüksek BET yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen çeşitli Co-B temelli katalizörlerin kristal faz karakterizasyonları XRD, parçacık boyut dağılımı SEM ve birim ağırlık başına sahip oldukları yüzey alan analizi sonucunda belirlenmiştir. Bu analizler ışığında sentezlenen katalizörler içerisinde Co-B faz dönüşümünü tamamlamış, tek fazlı, homojen parçacık boyutu dağılımı olan ve yüksek BET yüzey alanına sahip Co-B katalizörler belirlenmiştir.

Tüm bu analizlere ek olarak seçilmiş olan Co-B temelli SJ-2 ve BÇ-2 katalizörlerinin % ağırlıkça kobalt ve bor içeriklerinin belirlenebilmesi amacıyla ICP-OES analizi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.1). Aynı kobalt ve bor kaynakları kullanılarak farklı üretim teknikleri ile sentezlenen katalizörlerdeki kobalt ve bor atomik oranlarının birbirine yakın olduğu dikkat çekmektedir.

Çizelge 7.1 SJ-2 ve BÇ-2 katalizörlerinin ICP-OES analiz sonuçları

Numune	% (ağ.) B	% (ağ.) Co
SJ-2	13.57	21.62
BÇ-2	14.08	21.99

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda deneysel çalışmaların ikinci aşaması olan “Hidroliz Reaksiyon Etkinlik ve Kinetiklerinin İncelenmesi” için NaBH_4 ’den hidrojen üretiminde kullanılacak olan Co-B temelli katalizörlerin üretimi için sol-jel ve birlikte çöktürme yöntemleri seçilmiştir. Bunun yanı sıra kobalt kaynağı olarak CoCl_2 ’ün bor kaynağı olarak B_2O_3 ’ün kullanılmasının katalizörün karakteristiğini geliştirdiği tespit edildiğinden SJ-2 ve BÇ-2 kodlu Co-B katalizörler “Hidroliz Reaksiyon Etkinlik ve Kinetiklerinin İncelenmesi” deneylerinde kullanılması uygun görülmüştür.

7.4 Çeşitli Co-B Temelli Katalizörlerin NaBH_4 Hidroliz Reaksiyon Etkinlik ve Kinetiklerinin İncelenmesi

Co-B temelli SJ-2 ve BÇ-2 katalizörleri (9.52:1, NaBH_4 :Kat) varlığında %1-15 (ağ.)’lık NaOH alkali içeren 1.2 M’lık NaBH_4 çözeltisinden; 22, 40, 60 °C sıcaklıklarda ve 400 rpm karıştırma hızında NaBH_4 ’den hidrojen üretimi katalitik olarak gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm grafikleri ve kinetik grafikler sırasıyla Şekil 7.14, Şekil 7.20 ve EK-D’de verilmektedir.

SJ-2 ve BÇ-2 katalizörlerinin hidrojen üretimindeki etkinliklerinin değerlendirilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla; 60 °C’de alkali olmayan ve katalizörsüz NaBH_4 çözeltisi, 400 rpm karıştırma hızı NaBH_4 ’ün hidrolizi 3 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

NaBH_4 ’ten hidrojen üretiminin bu koşullar altında % 100 dönüşüm 197±3.5 dk.’da tamamlanmıştır (Şekil EK-C.1). Aynı reaksiyon koşulları altında % 1 (ağ.) NaOH’lık NaBH_4 çözeltisinin hidrolizi 9 saatlik sürede % 36’lık dönüşüme ulaşmıştır (Şekil EK-C.2).

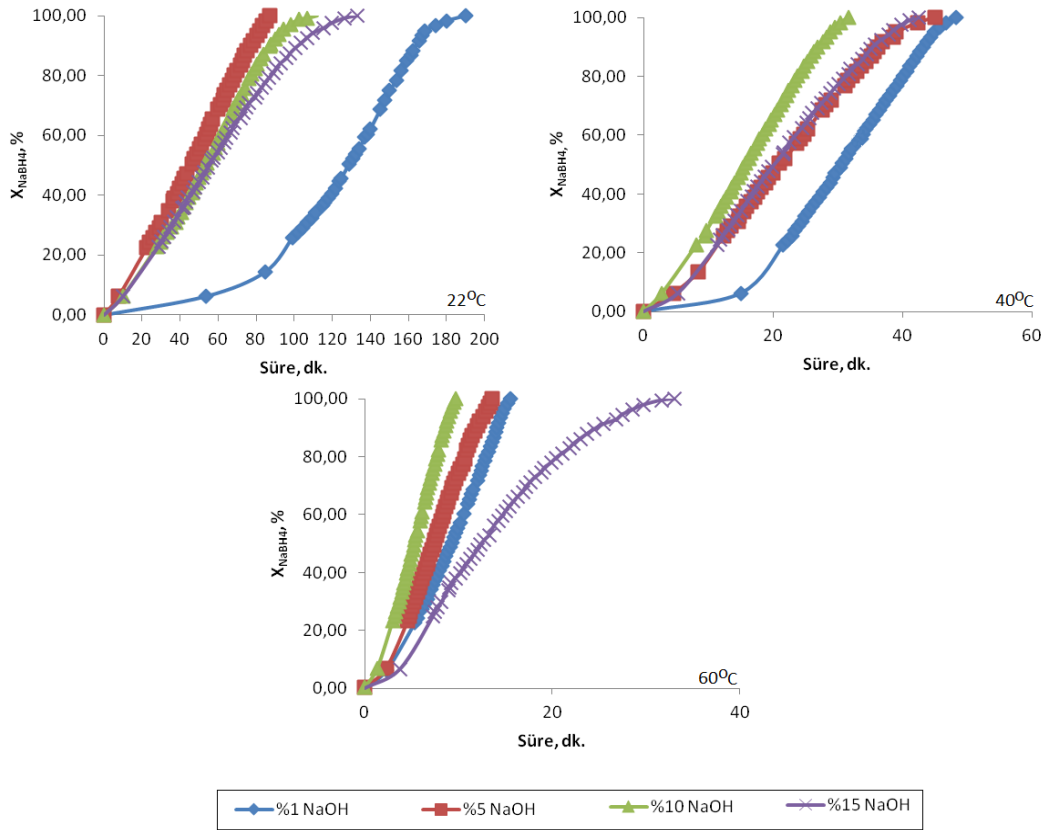
7.4.1 SJ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Etkinliğinin İncelenmesi

Şekil 7.14’de verilmekte olan NaBH_4 ’ün hidroliz reaksiyonu boyunca dönüşüm fraksiyonları incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda %100’lük dönüşümünü gerçekleştirdiği görülmektedir.

Hidroliz reaksiyonu sıcaklığı arttıkça, % 1, 5 ve 10 (ağ.) NaOH’lık çözeltilerden hidrojen üretimi daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Örneğin; % 5 (ağ.) NaOH içerikli çözeltiye ait

veriler incelendiğinde sıcaklıktaki 2 kat artış reaksiyon süresinin 2 kat düşüşüne, 3 kat artışın ise reaksiyon süresinin 6 kat düşüşüne neden olmuştur.

%15'lik NaOH içerikli NaBH_4 çözeltisinin hidrolizi 22 °C'de 133 dk. tamamlanırken 40 °C'de 42 dk. ve 60 °C'de 33 dk. süre boyunca devam etmiştir. NaBH_4 -NaOH (0.03:1) oranlı çözeltide 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklardaki artışın hidroliz reaksiyonu süresine kayda değer etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

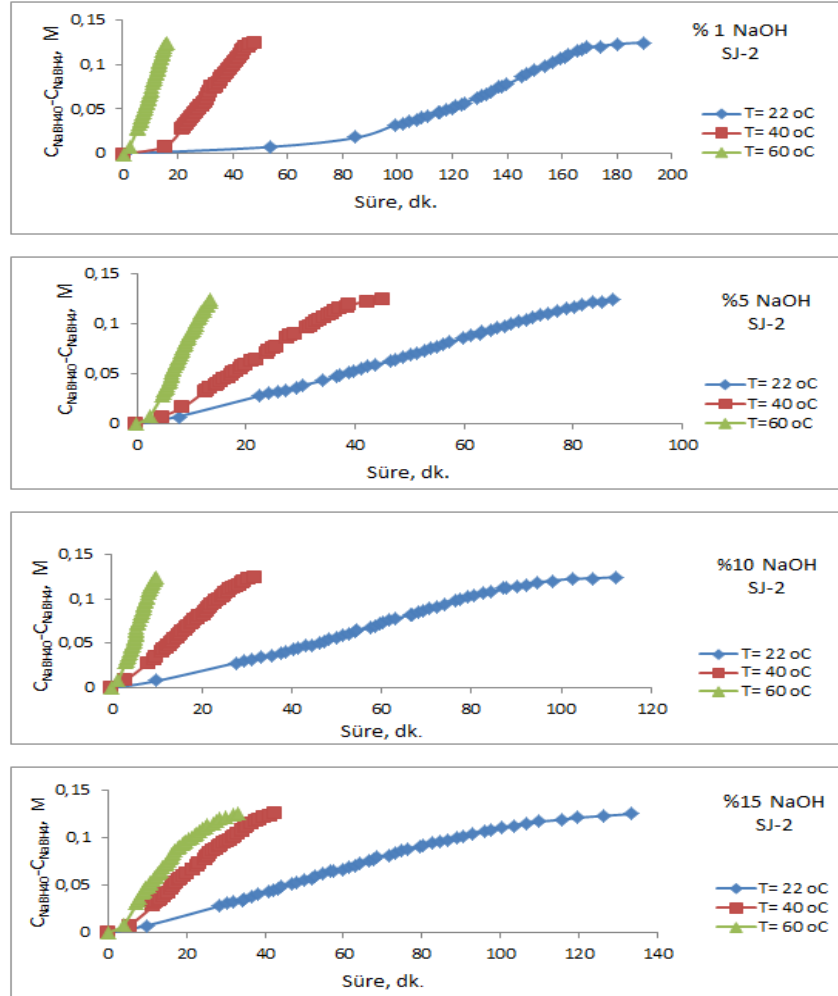


Şekil 7.14 SJ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu dönüşüm grafiği

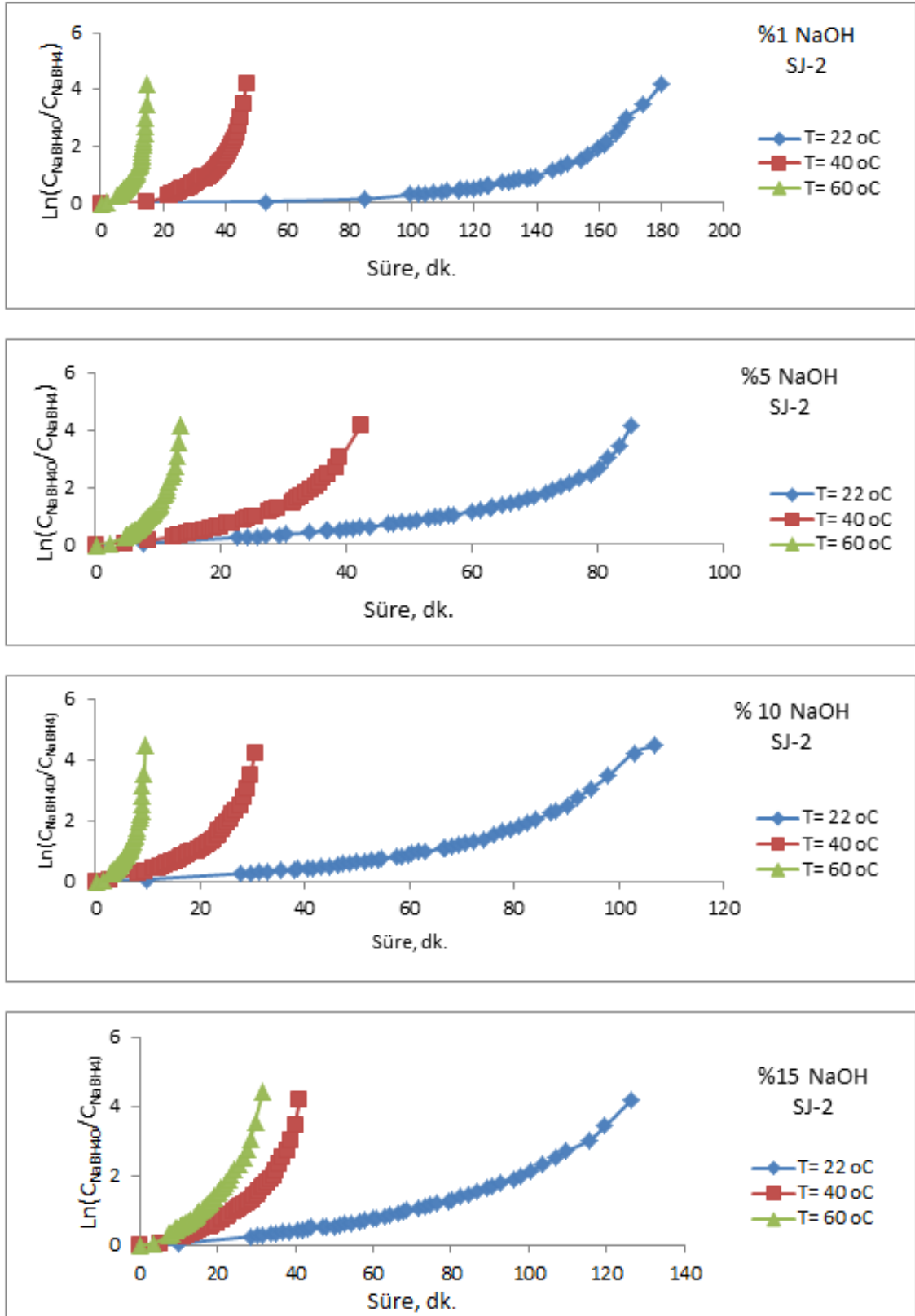
Şekil Ek-C.2'de verilmekte olan %1 (ağ.)'lik NaOH alkali içeren 1.2 M'lık NaBH_4 çözeltisinin, 60 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında NaBH_4 'den hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde 9 saat sonunda sadece % 36'lık NaBH_4 dönüşümü gerçekleşmiştir. Aynı hidroliz koşullarında SJ-2 katalizörü varlığında ise % 100 dönüşüm 15.5 dk.'da gerçekleşmiştir. Sonuç olarak SJ-2 katalizörünün NaBH_4 hidrolizinde etkin olduğu ispatlanmıştır.

7.4.2 SJ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi

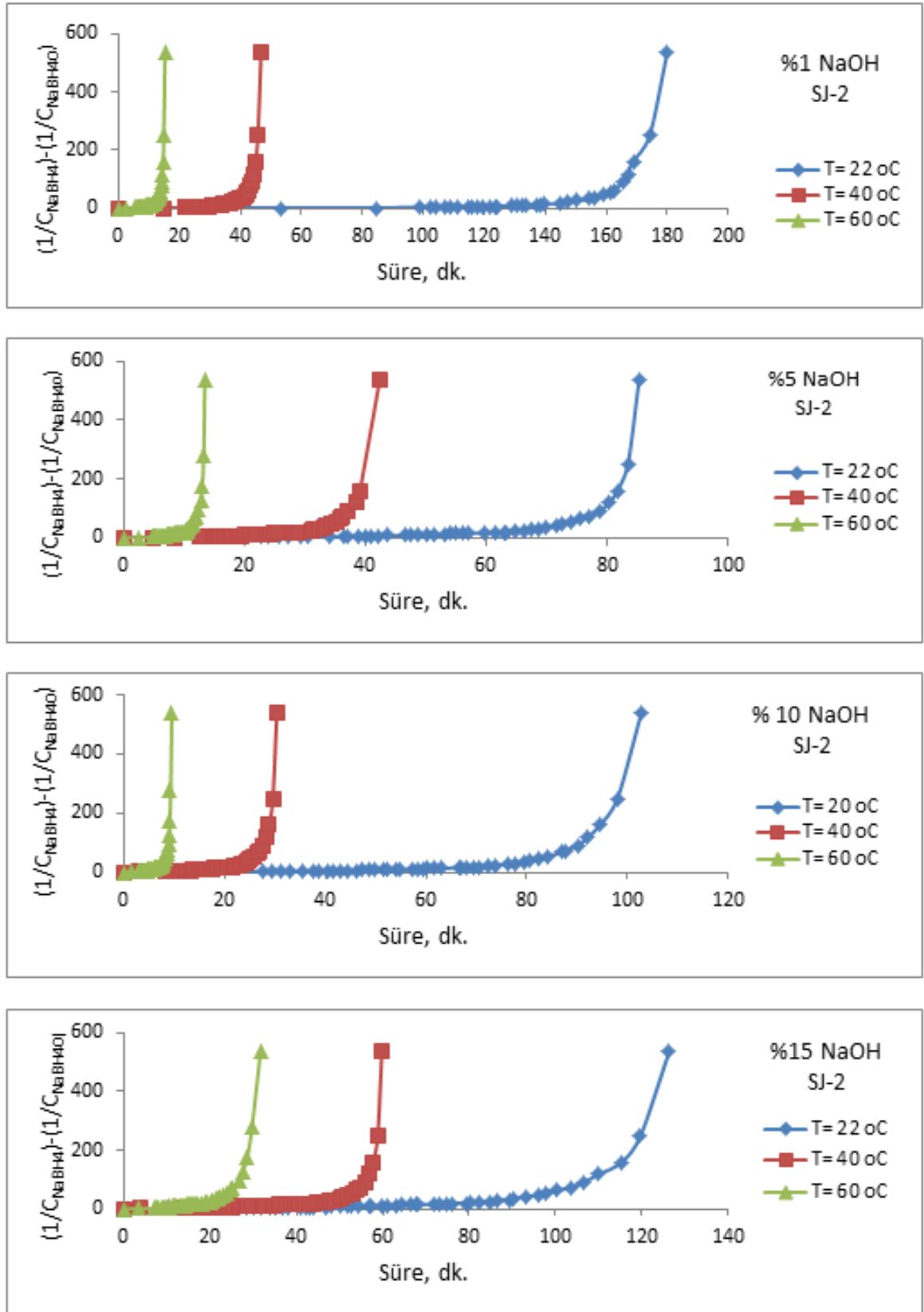
Şekil 6.19’da verilen hidrojen üretim düzeneğinde farklı sıcaklık (22, 40, 60 °C) zaman karşı kaydedilen hacimsel H₂ üretim miktarı verileri en küçük kareler regresyon analiz yöntemi temel alınarak incelenmiştir. Eşitlik (4.2), (4.6) ve (4.10)’da verilmekte olan kinetik model denklemi temel alınarak sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceye ait kinetik grafikler sırasıyla Şekil 7.15, 7.16 ve 7.17 verilmektedir. Deneysel verilerin modellere olan uygunluğu koolerasyon katsayılarının karşılaştırılması ile tespit edilmiştir (Çizelge 7.2). Sıfırıncı, birinci ve ikinci reaksiyon kinetik modellerine uygunluğu incelenen Co-B temelli SJ-2 katalizör varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ve Arrhenius hız sabiti hesaplanmıştır (Çizelge 7.3).



Şekil 7.15 SJ-2 ile NaBH₄ hidroliz reaksiyonu sıfırıncı dereceden kinetik modeli



Şekil 7.16 SJ-2 ile $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu birinci dereceden kinetik modeli



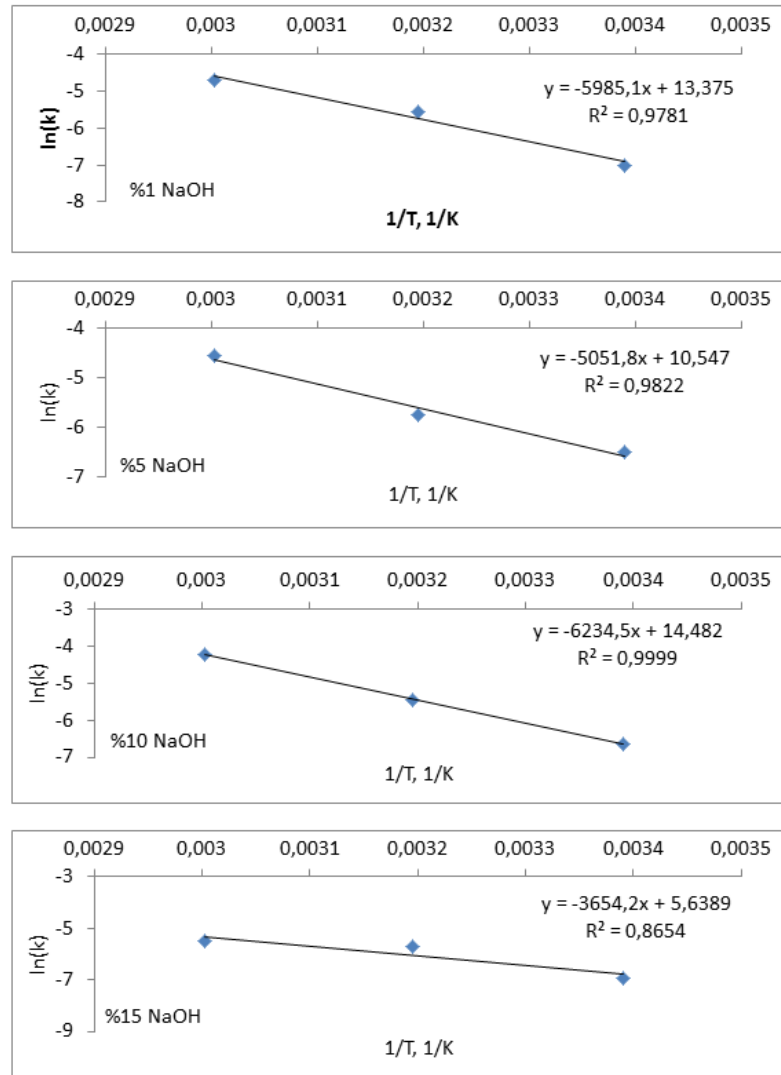
Şekil 7.17 SJ-2 ile $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu ikinci dereceden kinetik modeli

Çizelge 7.2 SJ-2 ile NaBH₄ hidroliz reaksiyonu kinetik model katsayıları

NaOH Konsantrasyonu, % (ağ.)	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Sıfıncı Derece, R ²	Birinci Derece, R ²	İkinci Derece, R ²
1	22	0.8838	0.6163	0.2481
	40	0.9548	0.7195	0.2585
	60	0.9862	0.7467	0.2649
5	22	0.9975	0.7937	0.2952
	40	0.9911	0.8461	0.3133
	60	0.9896	0.8026	0.3336
10	22	0.9837	0.8174	0.3440
	40	0.9954	0.8101	0.3152
	60	0.9929	0.785	0.3200
15	22	0.9790	0.8833	0.3925
	40	0.9920	0.8464	0.2894
	60	0.9565	0.9072	0.4465

Çizelge 7.2’de verilmekte olan sıfırıncı, birinci ve ikinci model denklemlerin uyumluluğu incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda ve farklı NaOH konsantrasyonlarında sıfırıncı derecenin deneysel verileri ± 1 uyumlulukla temsil ettiği belirlenmiştir. SJ-2 katalizörü varlığında NaBH_4 ’ten H_2 üretimi reaksiyonunun sıfırıncı dereceden olduğu belirlenmiştir. Hidroliz reaksiyon hızının NaBH_4 ’ün konsantrasyonundan bağımsız olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 7.18’de verilmekte olan Arrhenius kinetik eğrileri oluşturulmuş ve en uygun doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi ve kayma değerinden Arrhenius hız sabiti hesaplanmıştır (Çizelge 7.3).



Şekil 7. 18 SJ-2 ile NaBH_4 hidrolizi sıfırıncı dereceden kinetiği Arrhenius grafiği

Çizelge 7.3'te farklı % (ağ.) NaOH konsantrasyonlarındaki NaBH₄ çözeltilerinin SJ-2 katalizörü kullanımı ile gerçekleşen katalitik hidroliz reaksiyonunun sıfırıncı derceden kinetik model için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri verilmektedir.

Çizelge 7.3 SJ-2 katalizörünün sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik sonuçları

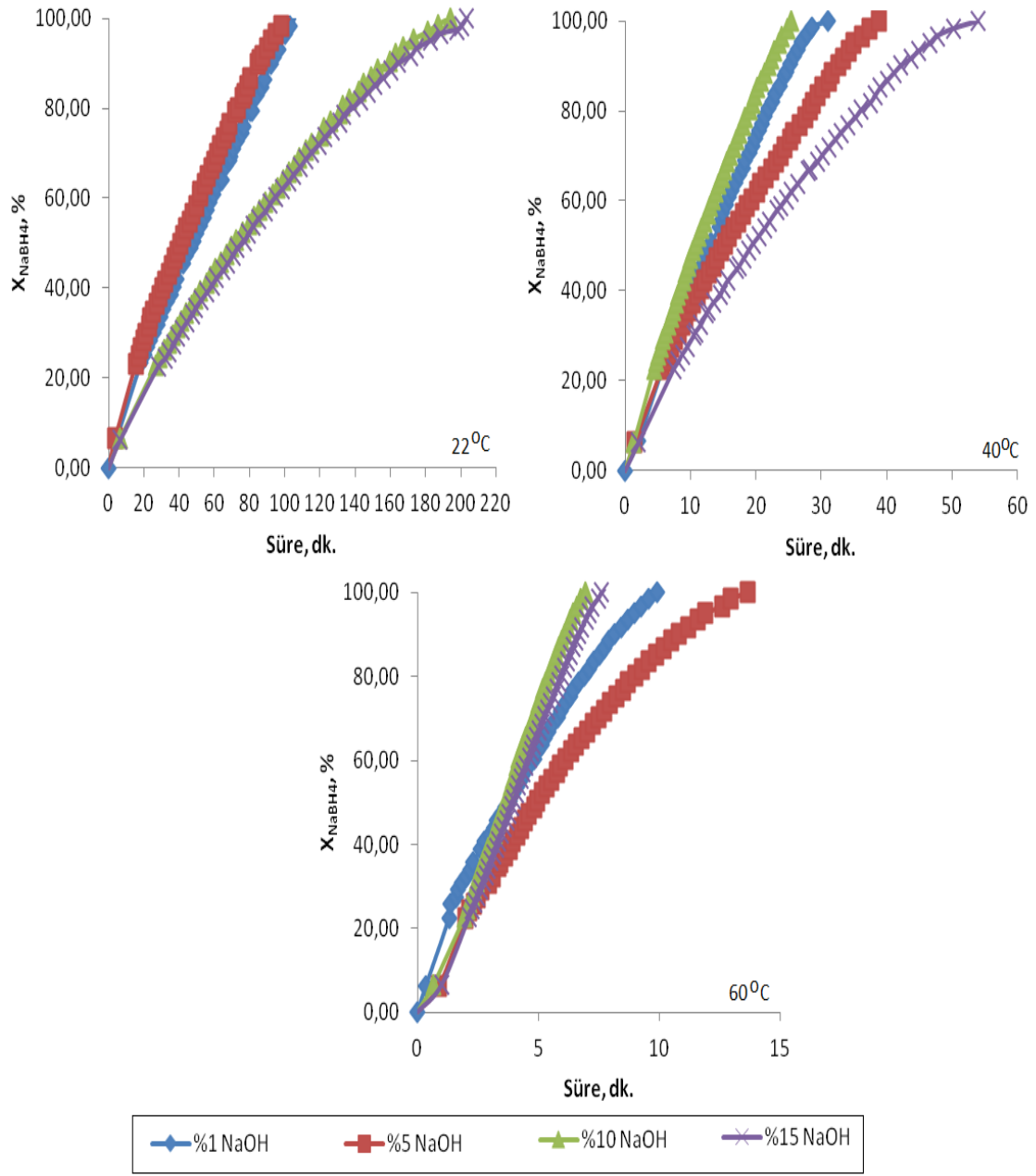
NaOH Konsantrasyonu %(ağ.)	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	Arrhenius Sabiti, dk ⁻¹	H ₂ Üretim Hızı (40°C), lt H ₂ .g ⁻¹ katalizör.dk ⁻¹
1	49.76	13.38	0.66
5	42.00	10.55	0.62
10	51.83	14.48	0.84
15	30.38	5.64	0.63

Hidroliz reaksiyon ortamının alkalinitesine bağlı olarak H₂ üretim hızında değişimler olduğu görülmektedir. %5 ve 15 (ağ.) NaOH içerikli NaBH₄ çözeltilerinden SJ-2 katalizörü kullanımıyla gerçekleşen katalitik hidroliz reaksiyonun H₂ üretim hızlarının yaklaşık olarak aynı olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra en düşük aktivasyon enerjisine sahip katalitik hidroliz reaksiyon koşulu 30.38 kJ/mol ile %15 (ağ.) ve 40 °C olduğu belirlenmiştir.

%10 (ağ.) NaOH alkalinitedeki NaBH₄ çözeltisinin SJ-2 ile katalitik hidrolizinin 0.84 lt H₂.g⁻¹katalizör.dk⁻¹ H₂ üretim hızında olduğu hesaplanmıştır. Bu koşullar altında katalitik hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 51.83 kJ/mol ve Arrhenius hız sabiti 14.48 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir.

7.4.3 BÇ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Etkinliğinin İncelenmesi

Şekil 7.19'da verilmekte olan NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu boyunca dönüşüm fraksiyonları incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda %100'lük dönüşümünü gerçekleştirdiği görülmektedir.



Şekil 7. 19 BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu dönüşüm grafiği

Hidroliz reaksiyonu sıcaklığı artıktıkça, %1, 5, 10 ve 15 (ağ.) NaOH'lık çözeltilerden hidrojen üretimi daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Örneğin; %5 (ağ.) NaOH içerikli çözeltiliye ait veriler incelendiğinde sıcaklıktaki 2 kat artış reaksiyon süresinin 2.5 kat düşüşüne, 3 kat artışın ise reaksiyon süresinin 7 kat düşüşüne neden olmuştur.

%1 ve 5 (ağ.) NaOH'lık çözeltilerden hidrojen üretimi 22°C'de benzer şekilde gerçekleşmiş ve yaklaşık olarak aynı sürelerde hidrojen üretim reaksiyonu tamamlanmıştır. 22 °C'de %1-5 (ağ.)'lik ile %10-15 (ağ.)'lik NaOH'lık çözeltilerden hidrojen üretimi yaklaşık olarak aynı sürede tamamlanmıştır.

40 °C ortam sıcaklığında, NaOH konsantrasyonunun % 1 (ağ.)'den %5 (ağ.)'e yükselmesi ile reaksiyon süresi 29 dk.'dan 39 dk.'ya yükselmiş, %10 (ağ.)'da 25 dk.'ya düşmüş ve %15 (ağ.)'te 54 dk.'ya çıkmıştır.

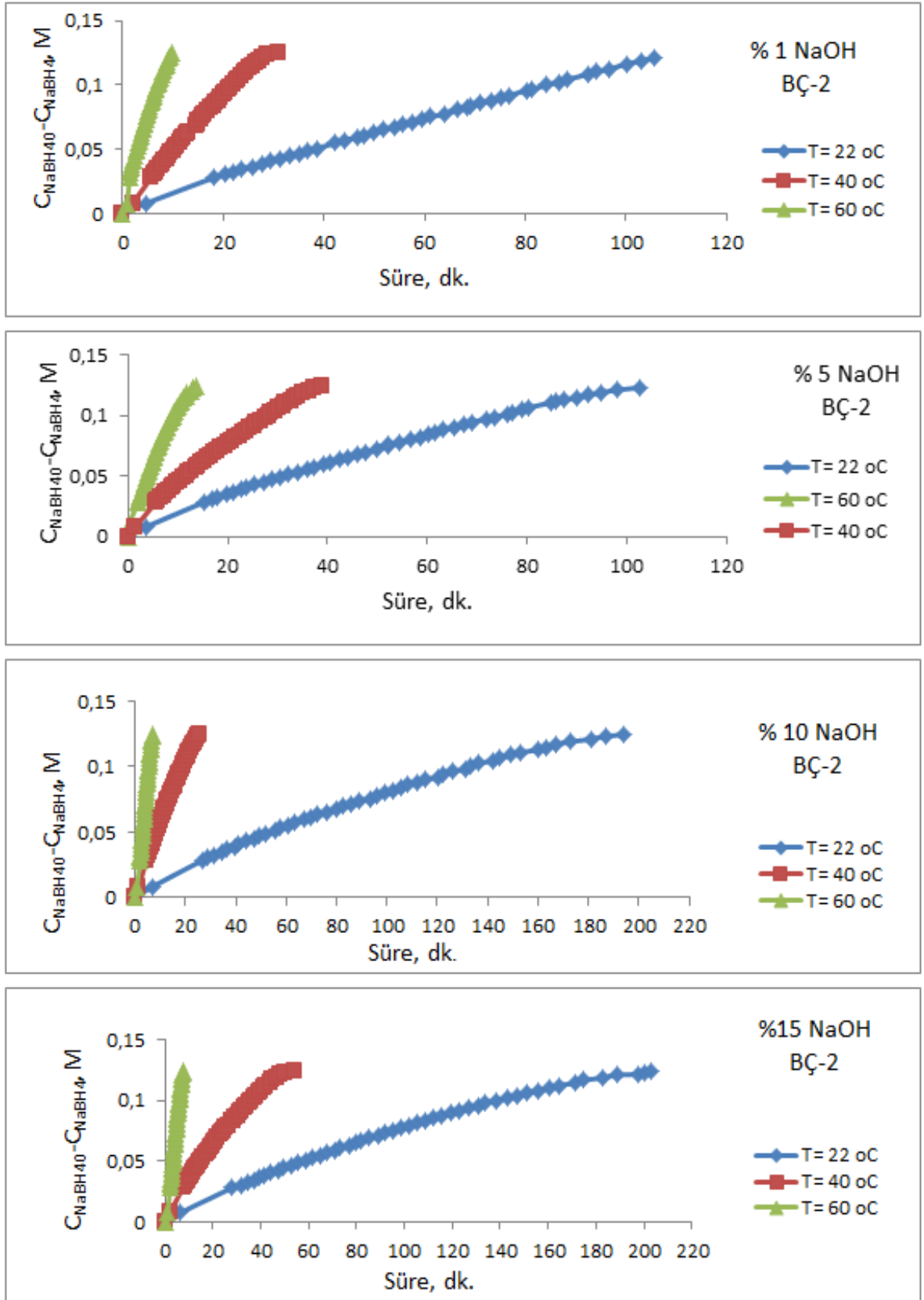
60 °C reaksiyon koşulunda, NaOH konsantrasyonunun %1 (ağ.)'den %5 (ağ.)'e artmasıyla reaksiyon süresi uzamış; fakat %10 (ağ.) NaOH konsantrasyonun da reaksiyon en kısa sürede tamamlanmıştır. Ayrıca 60 °C'de %10 (ağ.)'ün üzerindeki konsantrasyon artışının reaksiyon süresini etkilemediği tespit edilmiştir.

Şekil Ek-C.2'de verilmekte olan %1 (ağ.)'lik NaOH alkali içeren 1.2 M'lık NaBH₄ çözeltisinin, 60 °C sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında NaBH₄'den hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde 8 saat sonunda sadece % 40 'lık NaBH₄ dönüşümü gerçekleşmiştir. Aynı hidroliz koşullarında BÇ-2 katalizörü varlığında ise % 100 dönüşüm 10 dk.'da gerçekleşmiştir. Sonuç olarak BÇ-2 katalizörünün NaBH₄ hidrolizinde etkin olduğu ispatlanmıştır.

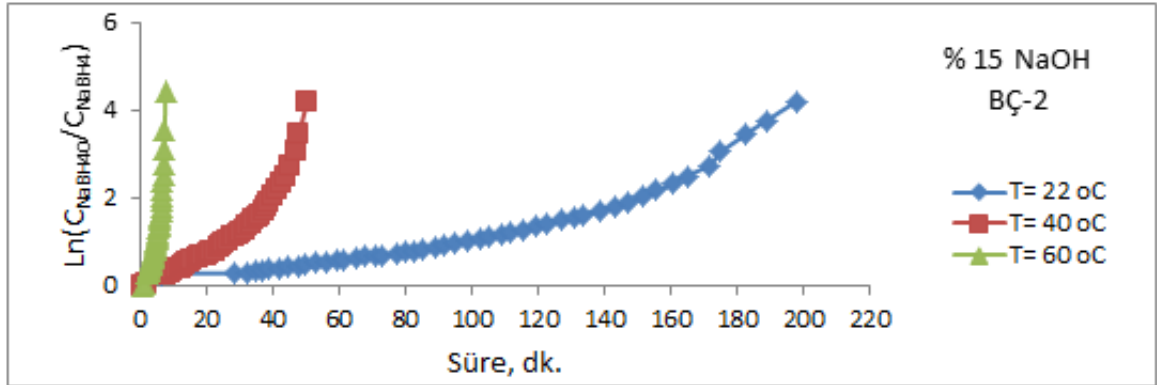
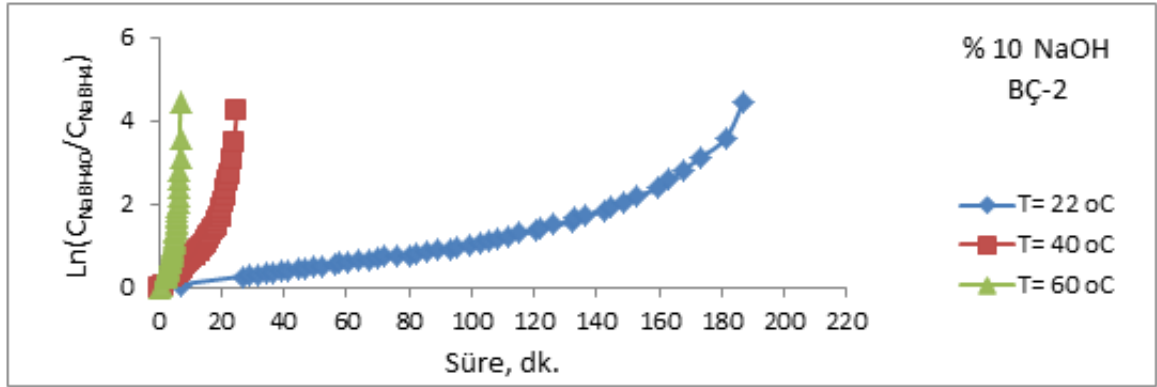
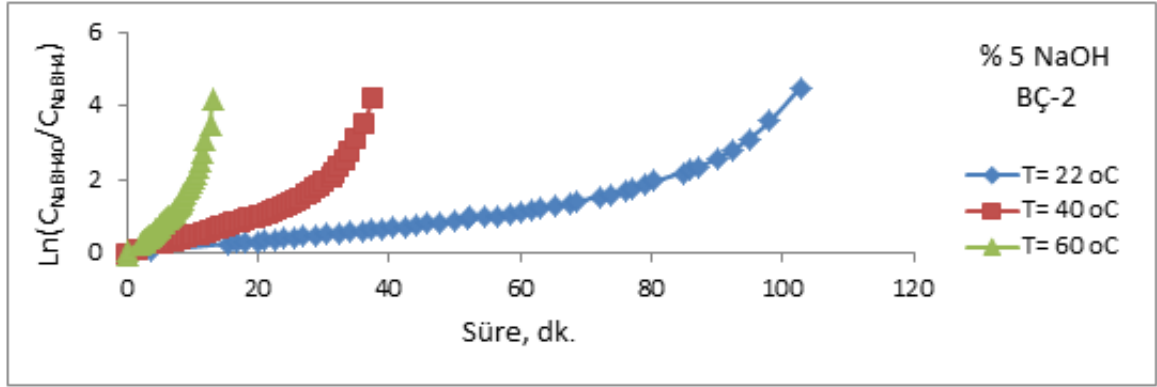
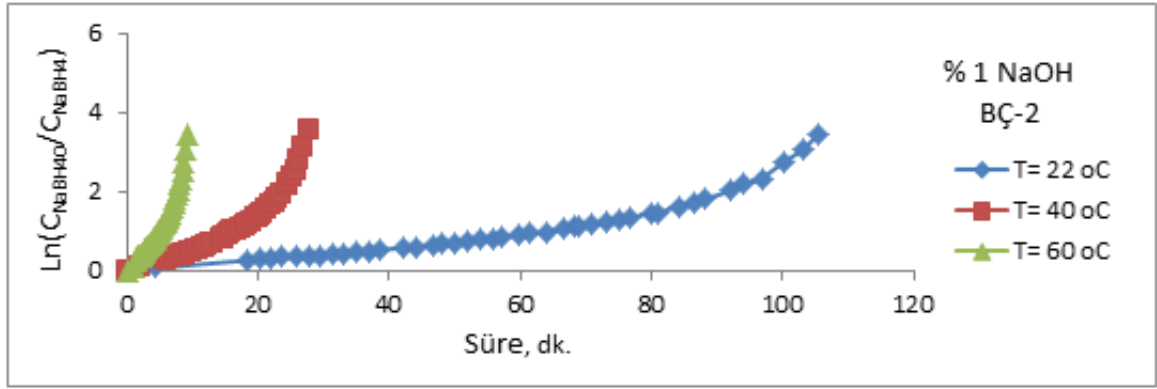
7.4.4 BÇ-2 Katalizörünün Hidroliz Reaksiyonu Kinetiğinin İncelenmesi

Şekil 6.14 'de verilen hidrojen üretim düzeneğinde farklı sıcaklık (22, 40, 60 °C) zaman karşı kaydedilen hacimsel H₂ üretim miktarı verileri en küçük kareler regresyon analiz yöntemi temel alınarak incelenmiştir. Sıfıncı, birinci ve ikinci reaksiyon kinetiği modellerine uygunluğu incelenerek BÇ-2 katalizör varlığındaki hidroliz reaksiyonun derecesi belirlenmiştir (Şekil 7.20, 7.21, 7.22).

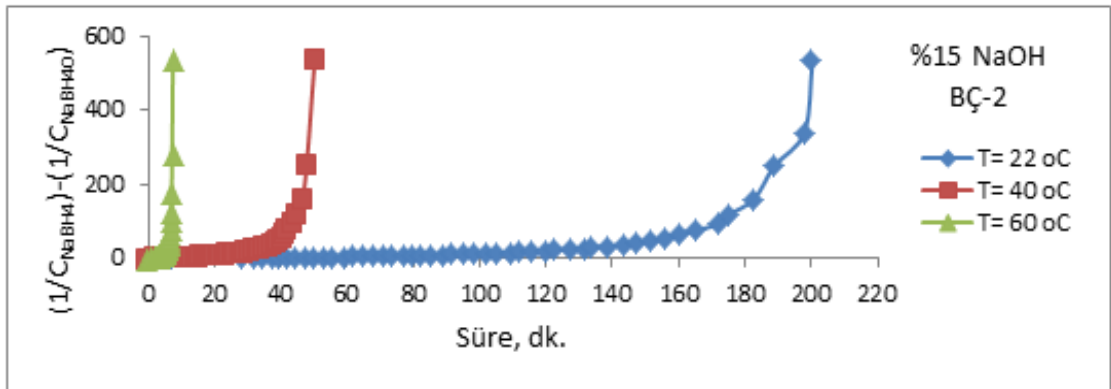
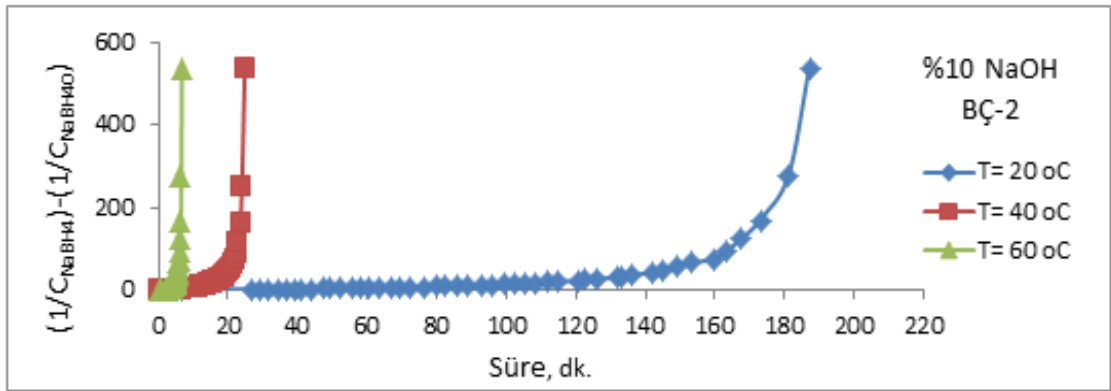
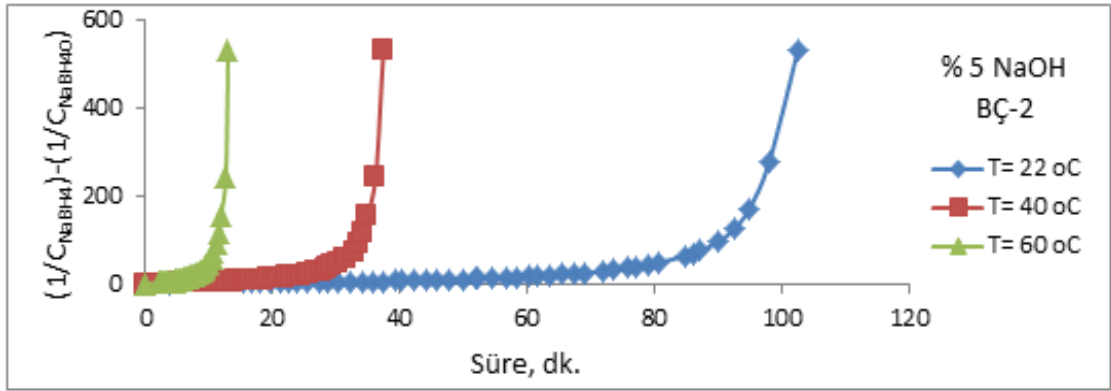
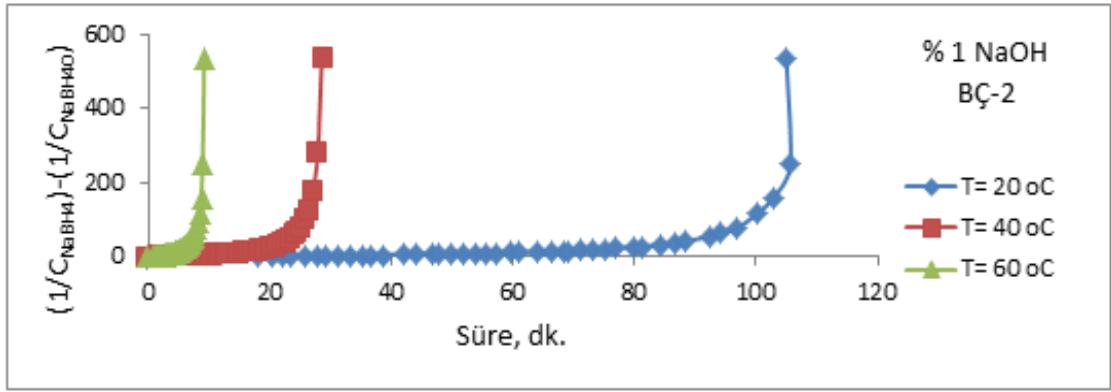
Çizelge 7.4'te verilmekte olan koolerasyon değerleri incelendiğinde sıfıncı dereceden reaksiyon modelinin deneysel verileri %98±1 doğruluk yüzdesi ile temsil ettiği belirlenmiştir. Sıfıncı dereceden katalitik reaksiyon denklemi temel alınarak aktivasyon enerjisi ve Arrhenius hız sabiti hesaplanmıştır.



Şekil 7.20 BÇ-2 ile $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu sıfırıncı dereceden kinetik modeli



Şekil 7.21 BÇ-2 ile $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonu birinci dereceden kinetik modeli

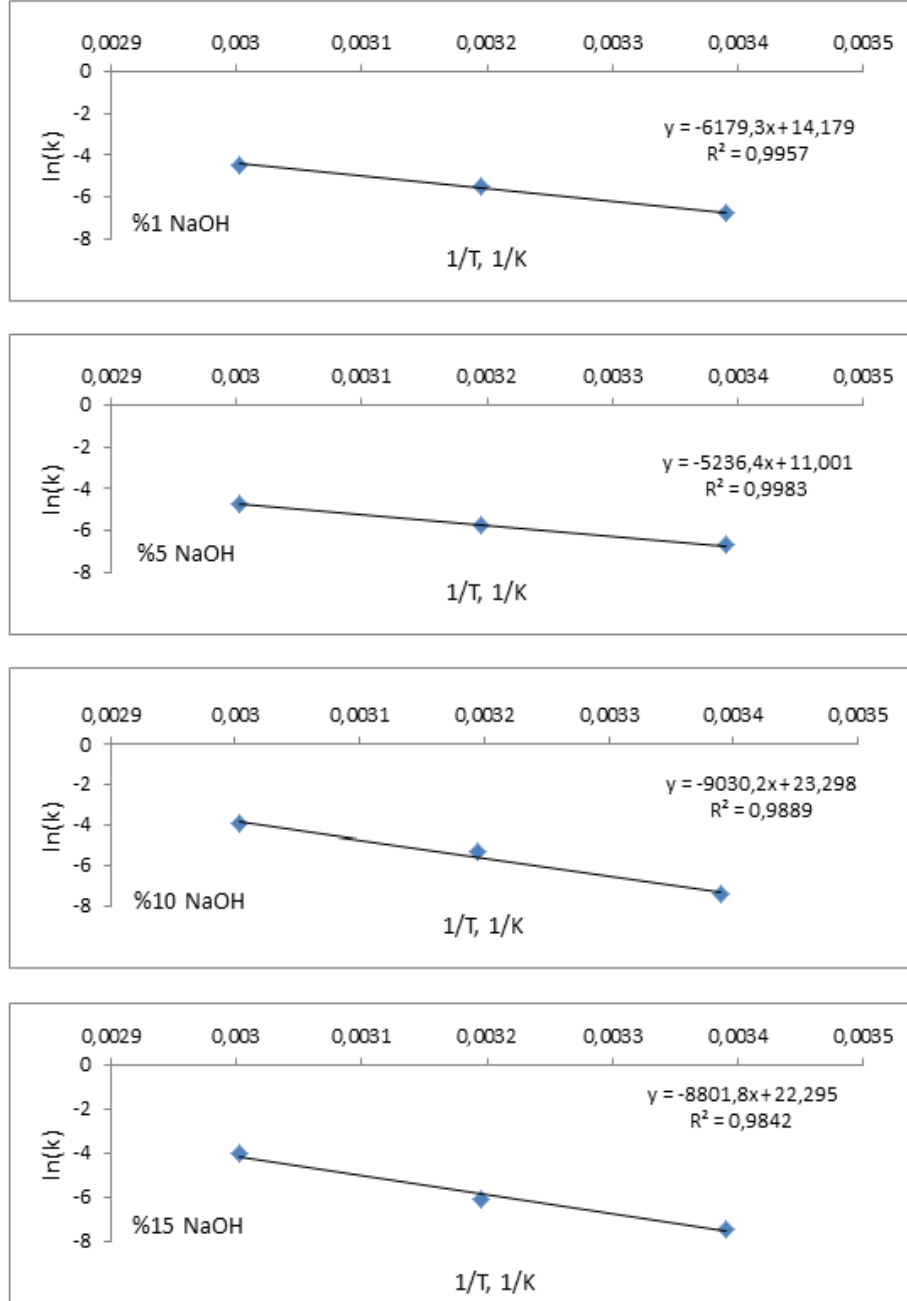


Şekil 7.22 BÇ-2 ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ikinci dereceden kinetik modeli

Çizelge 7.4 BÇ-2 ile NaBH₄ hidroliz reaksiyonu kinetik model katsayıları

NaOH Konsantrasyonu, % (ağ.)	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Sıfıncı Derece, R ²	Birinci Derece, R ²	İkinci Derece, R ²
1	22	0.9973	0.8094	0.3277
	40	0.9927	0.8305	0.3429
	60	0.9797	0.8728	0.3627
5	22	0.9906	0.8516	0.3674
	40	0.9894	0.8562	0.3411
	60	0.9761	0.8960	0.3910
10	22	0.9824	0.8665	0.3819
	40	0.9935	0.8495	0.3350
	60	0.9965	0.7894	0.3134
15	22	0.9783	0.8837	0.4341
	40	0.9806	0.8785	0.3682
	60	0.9964	0.7983	0.3216

Eşitlik (4.2), (4.6) ve (4.10)'da verilen kinetik model denklemleri temel alınarak sıfırıncı, birinci ve ikinci dereceye ait Şekil 7.21-23'te verilmekte olan kinetik grafikler oluşturulmuştur. Deneysel verilerin modellere olan uygunluğu koolerasyon katsayıları karşılaştırılarak incelenmiştir (Çizelge 7.4).



Şekil 7. 23 BÇ-2 ile NaBH_4 hidrolizi sıfırıncı dereceden kinetiği Arrhenius grafiği

Çizelge 7.5'te farklı % (ağ.) NaOH konsantrasyonlarındaki NaBH_4 çözeltilerinin BÇ-2 katalizörü kullanımı ile gerçekleşen katalitik hidroliz reaksiyonunun sıfırıncı derceden kinetik model için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri verilmektedir.

Çizelge 7. 5 BÇ-2 katalizörünün sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik sonuçları

% (ağ.) NaOH	Aktivasyon Enerjisi, kJ/mol	Arrhenius Sabiti, k_0 , dk^{-1}	H_2 Üretim Hızı (40°C), $\text{lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$
1	51.37	14.18	0.82
5	43.55	11.00	0.60
10	75.07	23.29	0.93
15	73.18	22.29	0.45

Hidroliz reaksiyon ortamının alkalinitesine bağlı olarak H_2 üretim hızında değişimler olduğu tespit edilmiştir. %10 (ağ.) NaOH alkalinitedeki NaBH_4 çözeltisinin BÇ-2 ile katalitik hidrolizinin $0.93 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$ H_2 üretim hızı ile en yüksek aktivitedeki ortam olduğu belirlenmiştir. Bu koşullar altında katalitik hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 75.07 kJ/mol ve Arrhenius hız sabiti 23.29 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

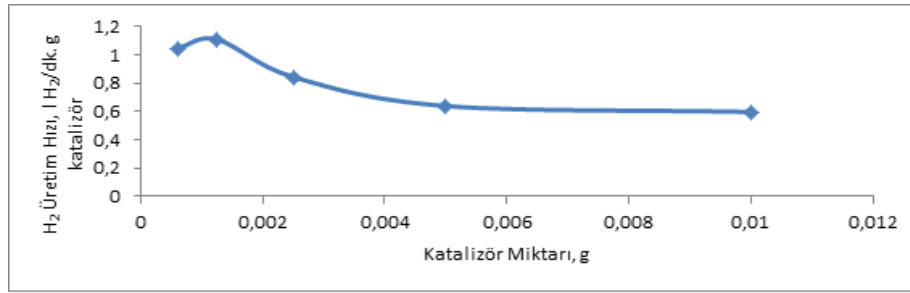
%5 (ağ.) NaOH içerikli NaBH_4 çözeltisinin BÇ-2 katalizörü ile gerçekleşen katalitik hidroliz reaksiyonu H_2 üretim hızı $0.60 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak belirlenmiş olmakla beraber aktivasyon enerjisi 43.55 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 11.00 dk^{-1} olarak hesaplanmıştır.

%15 (ağ.) NaOH içerikli alkali NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizi sonucu reaksiyonun H_2 üretim hızı $0.45 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu koşullar altında BÇ-2 katalizörü ile alkali NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidroliz aktivasyon enerjisi 73.18 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 22.29 dk^{-1} olarak belirlenmiştir.

%1 (ağ.) alkali NaBH_4 çözeltisinin BÇ-2 katalizörü kullanımı ile katalitik hidrolizinin aktivasyon enerjisi 51.37 kJ/mol ve Arrhenius sabiti 14.18 dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

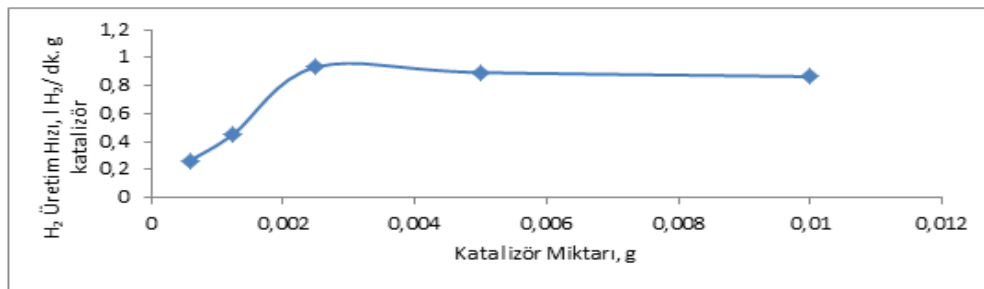
7.4.5 Optimum Koşullar Altında NaBH_4 Hidrolizi için Katalizör Miktar Taraması

Co-B temelli SJ-2 ve BÇ-2 katalizörlerinin sıcaklık ve %(ağ.) NaOH konsantrasyon taramasının yapılması sonucunda optimum koşullar belirlenmiş ve bu bilgiler ışığında en uygun katalizör miktarı taraması 40 °C'de ve %10 (ağ.) NaOH konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7. 24 SJ-2 katalizör miktar taraması

Co-B temelli SJ-2 katalizörüne ait katalizör miktarı tarama grafiği Şekil 7.19'da verilmektedir. Sol-jel yöntemi ile üretilen katalizörün 1.25 mg kullanıldığı ve 40 °C'de %10 (ağ.) NaOH konsantrasyonu koşulları altında 1.1 lt H₂.g⁻¹katalizör.dk⁻¹ hidrojen hızı ile maksimum etkinlik belirlenmiştir.



Şekil 7. 25 BÇ-2 katalizör miktar taraması

BÇ-2 katalizörüne ait katalizör miktarı tarama grafiği Şekil 7.25'de verilmektedir. Birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen katalizörün 2.5 mg kullanıldığı ve 40°C'de %10 (ağ.) NaOH konsantrasyonu koşulları altında 0.93 l H₂.g⁻¹katalizör.dk⁻¹ hidrojen hızı ile maksimum etkinlik belirlenmiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, bugüne kadar Co-B temelli katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılmayan yöntemler ile farklı kobalt ve bor kaynaklarından katalizör üretimi gerçekleştirilerek bilim dünyası ve sanayi uygulamaları için alternatif metotlar olarak sunulmuştur. Literatür çalışmaları incelendiğinde kimyasal indirgeme yöntemi hariç, tez çalışmalarında kullanılan diğer metotların hiç biri henüz Co-B temelli katalizör üretiminde kullanılmamıştır.

Tez çalışmasının Co-B temelli katalizör sentezi aşamasında ulaşılan sonuçlar aşağıda verilmektedir;

- Kimyasal indirgeme ile üretilen katalizörlerin yapısının tamamıyla Co-B fazından meydana geldiği belirlenmiştir,
- Kimyasal indirgeme yöntemi farklı kobalt kaynaklarından üretilen Co-B temelli katalizörlerin kristal yapılarının aynı, mikro yapısal özelliklerinin benzer olmasına karşın spesifik yüzey alan özelliklerinde farklılık olduğu belirlenmiştir ve kobalt kaynağı olarak CoSO_4 kullanılması ile daha yüksek yüzey alana sahip katalizör üretiminin gerçekleştiği tespit edilmiştir,
- Birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel ve katı hal yöntemleri ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerde, kobalt kaynağı olarak CoSO_4 'ün kullanılması durumunda, CoSO_4 'ün Co-B fazına dönüşümünü tamamlamadığı

tespit edilmiştir ve uygulanan üretim yöntemlerin de CoSO_4 'ün kobalt kaynağı olarak kullanılması önerilmemektedir,

- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve farklı bor kaynaklarının kullanımı ile birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal metotlarıyla üretilen katalizörlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür,
- Kobalt kaynağı olarak CoCl_2 'nin kullanıldığı Co-B temelli katalizörlerde hammaddelerin Co-B fazına dönüşümü tamamlanmıştır,
- Birlikte çöktürme ve ultrases birlikte çöktürme yöntemleri ile farklı kobalt ve bor kaynaklarından üretilen Co-B temelli katalizörlerin farklı morfolojilere sahip olduğu fakat; ses dalgaları yardımıyla gerçekleştirilen üretimin katalizörlerin spesifik yüzey alanlarını geliştirmede olduğu görülmüştür,
- CoCl_2 ve B_2O_3 kullanılarak birlikte çöktürme yöntemi ile üretilen Co-B temelli katalizörün bu grup içerisinde en iyi spesifik yüzey alana sahip olduğu ölçülmüştür,
- Farklı kobalt ve bor kaynaklarından sol-jel yöntemi ile üretilen katalizörlerin oluşturduğu sol-jel yapıların kurutma ve kalsinasyon esnasında kırılarak yüksek yüzey alan oluşumunu sağladığı ama bu yapı oluşumunun üretimde kullanılan kobalt ve bor kaynaklarında etkilendiği tespit edilmiştir,
- Sol-gel yöntem ile üretilen Co-B temelli katalizörler içerisinde CoCl_2 ve B_2O_3 kaynaklarından üretilen amorf yapı sol-jel tekniği ile sentezlenen katalizörün $122.7 \text{ m}^2/\text{g}$ değeri ile en yüksek spesifik yüzey alana sahip olduğu belirlenmiştir,
- Ultrases sol-jel yöntemi ile CoSO_4 'ten farklı bor kaynakları ile sentezlenen katalizörde hammaddelerin Co-B yapıya dönüşümünün gerçekleşmediği görülmüştür,
- Katı hal üretim metodunda hammaddelerde gerçekleşen sinterleşme neticesinde katalizör BET alanlarının düşük olduğu tespit edilmiş olmasıyla beraber $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ve B_2O_3 'ten üretilen Co-B temelli katalizörün spesifik yüzey alanının yüksek olduğu belirlenmiştir.

- BET, XRD ve SEM analizleri neticesinde spesifik yüzey alan öncelikli tutularak en iyi karakteristik özelliklere ait katalizörün CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sol-jel metodu üretilen Co-B katalizörlerin olduğu tespit edilmiştir.
- Bor kaynağı olarak B_2O_3 'ün kullanımı, NaBH_4 ile hazırlanan katalizörlere göre ekonomik olması ve B_2O_3 'ün atmosferik koşullar altında depolanması esnasında NaBH_4 'e göre daha dayanıklı olmasından dolayı büyük avantaja sahip olmaktadır.

Co-B temelli katalizörlerin hidroliz reaksiyonuna olan etkinliğinin belirlenmesi amacıyla; sol-jel (Co:B, 1:1.59) ve birlikte çöktürme (Co:B, 1:1.56) yöntemleri ile CoCl_2 - B_2O_3 'ten sentezlenen katalizörler varlığında % (ağ.) 1-15'lik NaOH alkali içeren 1.2 M'lık NaBH_4 çözeltisinden; 22, 40, 60 °C sıcaklıklarda; 400 rpm karıştırma hızında NaBH_4 'den hidrojen üretimi katalitik olarak gerçekleştirildiğinde elde edilen neticeler aşağıdaki gibi olmuştur;

- Hidroliz çalışmaları 22, 40 ve 60 °C'de gerçekleştirildiğinde sıcaklık artışının hidroliz reaksiyon hızını arttırdığı görülmüştür,
- 22°C'de farklı % (ağ.) NaOH konsantrasyonlarına sahip çözeltinin (9.52:1, NaBH_4 :Kat) katalitik hidrolizi %1 (ağ.) çözeltide en kısa sürede, %5 (ağ.) en uzun sürede %100 NaBH_4 dönüşümü tamamlandığı görülmüştür,
- 1.2 M NaBH_4 çözeltisinin sol-jel yöntemi ile CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen Co:B (1:1.15) katalizör 40°C'de hidrolizi %10 (ağ.) NaOH içerikli çözeltide en kısa sürede tamamlandığı buna karşın %1 (ağ.) NaOH çözeltisinden H_2 üretiminin en uzun zaman diliminde gerçekleştiği belirlenmiştir,
- CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen sol-jel katalizör kullanımı ile 60°C'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu %10 (ağ.) NaOH içerikli 1.2 M NaBH_4 çözeltisinin hidrolizi en kısa sürede %100 H_2 dönüşümü ile tamamlanmışken, %15 (ağ.) NaOH konsantrasyonlu çözeltinin hidrolizi en uzun sürede tamamlandığı belirlenmiştir,
- Yapılan deneysel çalışmalar sonunda 40°C'de ve % (ağ.) 10 NaOH konsantrasyon koşullarında hidroliz reaksiyonu için en uygun koşullar olduğu tespit edilmiştir,

- Co-B temelli CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen katalizörü 1.2 M NaBH_4 çözeltisinin 40°C 'de ve %(ağ.) 10 NaOH konsantrasyon koşulları altında $0.84 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$ hidrojen hızı ile maksimum etkinlik belirlenmiştir,
- 40°C 'de ve % 10 (ağ.) NaOH konsantrasyonunda gerçekleştirilen sol-jel tekniği ile sentezlenen CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen katalizörü katalizör miktar taramasında en uygun katalizör miktarı $1.1 \text{ lt H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ katalizör} \cdot \text{dk}^{-1}$ hidrojen üretim hızı ile 1.25 mg katalizör miktarı olduğu görülmüştür,
- Co-B temelli CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen katalizörün farklı %(ağ.) NaOH konsantrasyonlarındaki ve sıcaklıklarındaki hidroliz reaksiyon kinetikleri en küçük kareler regresyon analizi ile sıfırıncı dereceden olduğu tespit edilmiştir.
- %10 (ağ.) NaOH ve 1.2 M NaBH_4 çözeltisi 9.52:1 (NaBH_4 :Katalizör) koşulları altında CoCl_2 ve B_2O_3 'ten üretilen katalizörün aktivasyon enerjisi 51.83 kJ/mol olarak hesaplanmıştır,
- Birlikte çöktürme yöntemi ile CoCl_2 ve B_2O_3 'ten üretilen katalizör kullanımı ile 22°C 'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarının %100 H_2 dönüşümü ile %1 ve 5 (ağ.) alkali bileşen içeren çözeltelerde yaklaşık olarak aynı sürede tamamlandığı, buna benzer olarak %10 ve 15 (ağ.) NaOH içeren kompleks hidrür çözeltisinin daha uzun ve yaklaşık olarak aynı sürede tamamlandığı belirlenmiştir,
- Co-B temelli birlikte çöktürme tekniği ile CoCl_2 ve B_2O_3 'ten sentezlenen katalizör kullanımı ile 40°C 'de ve 9.52:1 (NaBH_4 :Katalizör) koşullarında gerçekleştirilen katalitik hidroliz reaksiyonuna alkalinitenin etkisi incelendiğinde %10 (ağ.) NaOH konsantrasyonundaki çözeltinin H_2 üretimini en kısa sürede tamamladığı buna karşın %15 (ağ.) NaOH konsantrasyonundaki çözeltinin en uzun zaman diliminde bittiği sonucu elde edilmiştir,
- 60°C 'de gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarında, birlikte çöktürme yöntemi ile CoCl_2 ve B_2O_3 'ten üretilen Co-B temelli katalizörün %10 ve 15 (ağ.) NaOH çözeltisinde en kısa ve benzer sürede tamamlanırken, %5 (ağ.) NaOH içeren 1.2 M NaBH_4 çözeltisinin en uzun sürede gerçekleştiği tespit edilmiştir,

- En uygun reaksiyon koşulları olarak belirlenen %10 (ağ.) NaOH ve 40°C’de gerçekleştirilen katalitik hidroliz reaksiyonları sonunda en uygun Birlikte çöktürme yöntemi ile CoCl₂ ve B₂O₃’ten üretilen Co-B temelli katalizör miktarı 2.5 mg olarak belirlenmiş olup 0.93 l H₂.g⁻¹.kat.dk H₂ üretim hızına sahip olduğu görülmüştür,
- Faklı %(ağ.) NaOH konsantrasyonlarındaki ve sıcaklıklarındaki Co-B temelli birlikte çöktürme yöntemi ile CoCl₂ ve B₂O₃’ten üretilen katalizör kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz reaksiyon kinetikleri en küçük kareler regresyon analizi ile sıfırıncı dereceden olduğu tespit edilmiştir.
- %10 (ağ.) NaOH ve 1.2 M NaBH₄ çözeltisi 9.52:1 (NaBH₄:Katalizör) koşulları altında Co-B temelli birlikte çöktürme yöntemi ile CoCl₂ ve B₂O₃’ten üretilen katalizörün aktivasyon enerjisi 75.07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Sonuç olarak; CoCl₂, CoSO₄, Co(NO₃)₂’ün kobalt kaynağı ve NaBH₄, H₃BO₃ ve B₂O₃’ün bor kaynağı olarak kullanımı ile kimyasal indirgeme, birlikte çöktürme, ultrases birlikte çöktürme, sol-jel, ultrases sol-jel ve katı hal yöntemleriyle sentezlenen 27 adet Co-B temelli katalizörün yapısal analiz sonuçları ve NaBH₄ hidrolizindeki etkinlikleri test sonuçları neticesinde CoCl₂ ve B₂O₃ kaynaklarından sol-jel yöntemi ile sentezlenen Co-B temelli katalizörlerin kullanılması önerilmektedir.

Sol-jel tekniği ile üretilen 122.70 m²/g spesifik yüzey alanlı Co-B temelli katalizör varlığında gerçekleştirilen NaBH₄ katalitik hidroliz reaksiyon hız ifadesi aşağıda verildiği gibidir;

$$\frac{dNaBH_4}{dt} = -r_{NaBH_4} = 14.48 e^{-51.83/RT} \quad (8.1)$$

Birlikte çöktürme tekniği ile üretilen 8.46 m²/g spesifik yüzey alanlı Co-B temelli katalizör varlığında gerçekleştirilen NaBH₄ katalitik hidroliz reaksiyon hız ifadesi aşağıda verildiği gibidir;

$$\frac{dNaBH_4}{dt} = -r_{NaBH_4} = 23.29 e^{-75.07/RT} \quad (8.2)$$

KAYNAKLAR

- [1] Otomotiv Bilim ve Enerji Topluluğu OBİTET Dokümanları, http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/Hidrojen_Enerjisi.htm, 23 Mayıs 2012.
- [2] Şenaktaş, B., (2005). Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilimdalı, Denizli.
- [3] Kantürk, A. ve Pişkin, S., (2009). “ Alternatif Enerji Taşıyıcısı: Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [4] Umegaki, T., Yan, J., Zhang, X., Shioyama H., Kuriyama, N. ve Xu, Q., (2009). “Review: Boron- and Nitrogen- Based Chemical Hydrogen Storage Materials”, International Journal of Hydrogen Energy, 34:2303-2311.
- [5] Mat, D. M., (2003). “Hidrojen Depolama Teknikleri”, II. Ulusal Hidrojen Kongresi-UHK, 2003 Bildiri Kitabı, 9 Temmuz 2003, Ankara.
- [6] Güldal, N. Ö., (2006). Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- [7] Sarıtaş, F., (2004). Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki Önemi, Uygulama Alanları ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [8] Jain, I.P., Jain, P. Ve Jain, A., (2010). “ Review, Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides”, Journal of Alloys and Compounds 503: 303–339.
- [9] Matsunagaa, T., Buchtera, F., Miwac, K., Towatac, S., Orimod, S., Züttela ve A., (2008). “Magnesium Borohydride: A New Hydrogen Storage Material”, Renewable Energy, 33: 2: 193-196.
- [10] <http://www.matsceng.ohio-state.edu/faculty/zhao>, 23 Mayıs 2012.

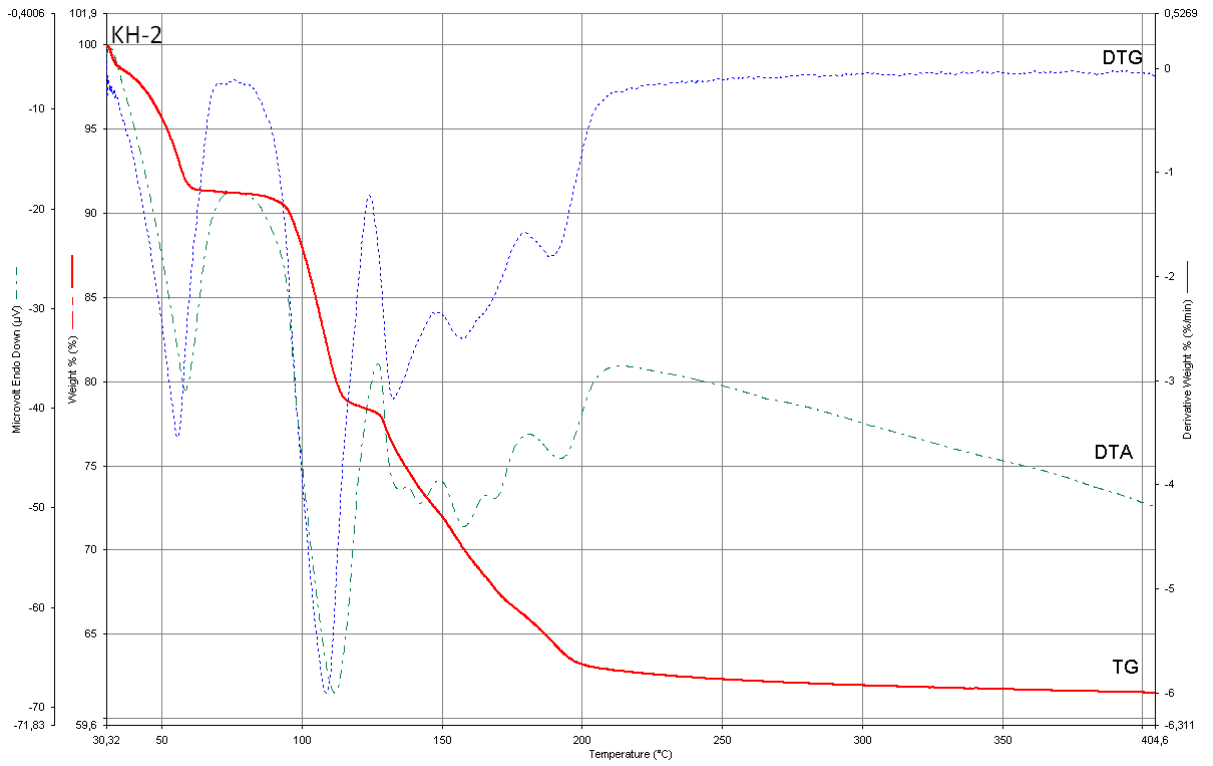
- [11] Nakamori, Y., Li, W.H., Matsuo, M., Miwa, K., Towata, S. ve Orimo, S., (2008), "Development of Metal Borohydrides for Hydrogen Storage", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69:2292-2296.
- [12] Lane, C. F., (2006). "Ammonia-Borane and Related N-B-H Compounds and Materials: Safety Aspects, Properties and Applications", Northern Arizona University, Department of Chemistry and Biochemistry.
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_hydride, 23 Mayıs 2012.
- [14] Hagen, J., (1999). *Industrial Catalysis A Pratical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [15] Berkem, A.R., Baykut, S. ve Berkem, M.L., (1994). *Fizikokimya İkinci Cilt*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [16] Fogler, S.,H., (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- [17] Erdik, E. (1993). *Temel Üniversite Kimyası*, Cilt I. Gazi Büro Yayını, Ankara.
- [18] Levenspiel, O., (1999). *Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [19] Campanati, M., Fornasari, G. ve Vaccari, A., (2003). "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", *Catalysis Today*, 77: 299–314.
- [20] Pinna, F., (1998). "Supported metal catalysts preparation", *Catalysis Today*, 41: 129±137
- [21] Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina ve A., (1997). "Chapter 5: Catalyst characterization: applications", *Catalysis Today*, 34:329-352
- [22] Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B. ve Zhang, H., (2005). "Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution", *Materials Letters*, 59: 1748-1751
- [23] Schmidt, F., (2001). "New catalyst preparation technologies—observed from an industrial viewpoint", *Applied Catalysis A: General*, 221:15-21.
- [24] Ward, D. A., Ko ve E.I., (1995). "Preparing Catalytic Metrials by the Sol-jel Method", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 34: 421-433.
- [25] Lecloux, A.J. ve Pirard, J.P., (1998). "High-temperature catalysts through sol–gel synthesis", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225:146–152.
- [26] Schwarz, J.A., Contescu, C. ve Contescu, A., (1995), "Methods for Preparation of Catalytic Materials", *Chemistry Review*, 95:477-510.
- [27] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., (2000). "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25:969-975.

- [28] Filinchuk, Y., Chernyshov D. ve Dmitriev, V., (2008), "Light Metal Borohydrides: Crystal Structures and Beyond", *Zeitschrift für Kristallographie.*, 223, 649-659.
- [29] http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_borohydride, 25 Mayıs 2012.
- [30] Retnamma, R., Novais, A.Q. ve Rangel, C.M., (2011). "Kinetics of Hydrolysis of Sodium Borohydride for Hydrogen Production in Fuel Cell Applications: A Review", *Int. Jour. Of Hyd. En.*, 36, 9772-9790.
- [31] Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y.Y., Ku, J.R., Chen, Y.H. ve Yu, C.C., (2008), "Kinetics of Sodium Borohydride Hydrolysis Reaction for Hydrogen Generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6205-6215.
- [32] Jiang, H.L. ve Xu, Q., (2011). "Catalytic Hydrolysis of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage", *Catalysis Today*, 170: 56-63.
- [33] Demirci, U.B. ve Miele, P., (2009). "Account / Revue Sodium Tetrahydroborate as Energy/Hydrogen Carrier, Its History", *C. R. Chimie* 12:943-950.
- [34] Santos, D.M.F. ve Sequeira, C.A.C., (2011). "Sodium Borohydride as a Fuel for The Future", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15:3980-4001.
- [35] Dai, H.i Gao, L., Liang, Y., Kang, X. ve Wang, P., (2010). "Promoted Hydrogen Generation from Ammonia Borane Aqueous Solution Using Cobalt–Molybdenum–Boron/Nickel Foam Catalyst", *Journal of Power Sources*, 195: 307–312.
- [36] Akdim, O., Demirci, U.B., Muller, D. ve Miele, P., (2009). "Cobalt (II) Salts, Performing Materials for Generating Hydrogen from Sodium Borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:2631-2637.
- [37] Akdim, O., Demirci, U.B. ve Miele, P., (2009). "More Reactive Cobalt Chloride in the Hydrolysis of Sodium Borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:9444-9449.
- [38] Akdim, O., Demirci, U.B. ve Miele, P., (2011). "Deactivation and Reactivation of Cobalt in Hydrolysis of Sodium Borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:13669-13675.
- [39] Lu, J., Dreisinger, D.B. ve Cooper, W.C., (1997). "Cobalt Precipitation by Reduction with Sodium Borohydride", *Hydrometallurgy*, 45:305-322.
- [40] Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H. ve Xu, Q., (2010). "Room Temperature Hydrotic Dehydrogenation of Ammonia Borane Catalyzed by Co Nanoparticles", *J. of Power Sources*, 195:1091-1094.
- [41] Delmas, J., Laversenne, L., Rougeaux, I., Garron, P., Garron, A., Benicci, S., Swierczynski, D. ve Auroux, A., (2010). "Improved Hydrogen Storage Capacity Through Hydrolysis of Solid NaBH₄ Catalyzed With Cobalt Boride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:2145-2153.

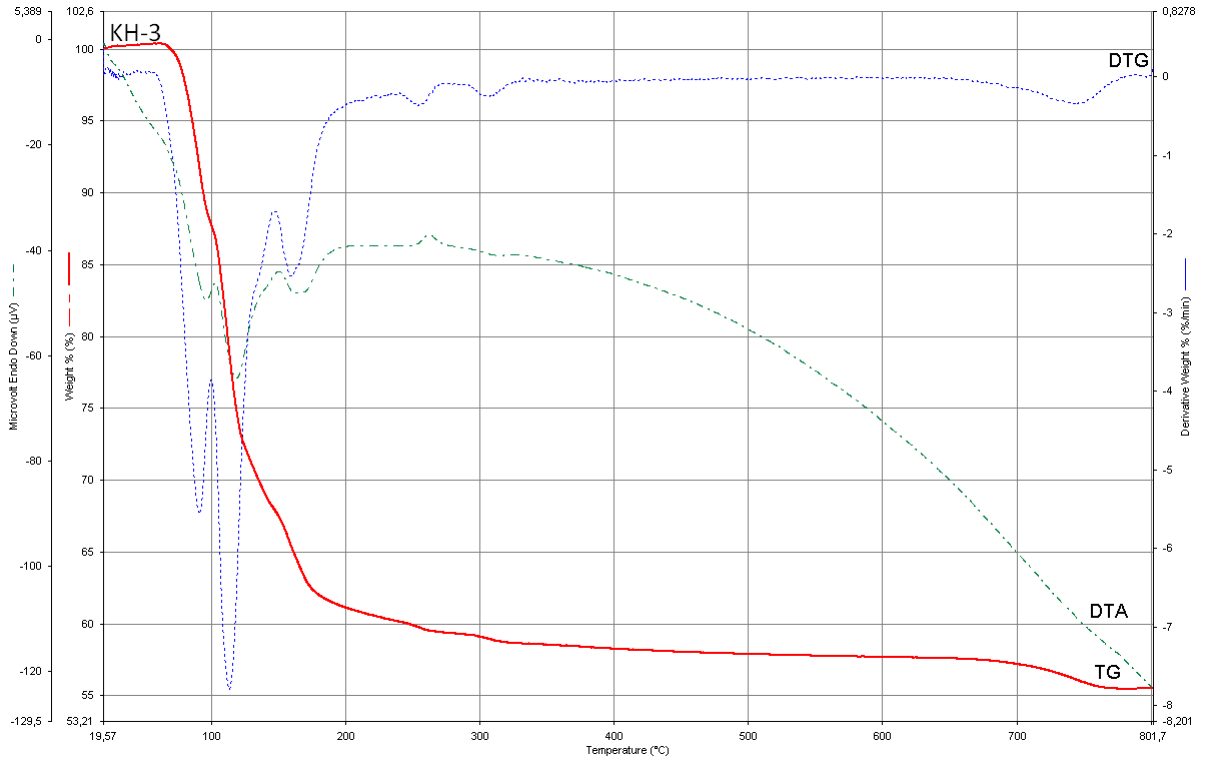
- [42] Jeong, S.U., Cho, E.A., Nam, S.W., Oh, I.H., Jung, U.H. ve Kim, S.H., (2007). "Effect of Preparation Method on Co-B Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Alkali NaBH_4 Solution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1749–1754.
- [43] Liu, Z., Tang, E. H. ve Lui, H. M., "Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solutions Using Pt/LiCoO₂, Pt/C And CoB Catalysts ", *Institute of Materials Research & Engineering, Singapore Directorate of Research and Development, Defence Science & Technology Agency, Singapore*.
- [44] Simagina, V. I., Komovaa, O. V., Ozerovaa, A. M., Netskina, O. V., Odegovaa, G. V., Kellermanb, D. G., Bulavchenkoa, O. A. ve Ishchenkoa, A. V., (2010). "Cobalt Oxide Catalyst for Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane", *Applied Catalysis A: General*, 394:86-92.
- [45] Ding, X., Yuan, X., Jia, C. Ve Ma, Z., (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.
- [46] Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. ve Filippi, M., (2009). "Studies on Catalytic Behavior of Co-Ni-B in Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH_4 ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 298:1–6.
- [47] Patel, N., Fernandes, R. ve Miotello, A., (2010). "Promoting Effect of Transition Metal-Doped Co-B Alloy Catalysts for Hydrogen Production by Hydrolysis of Alkaline NaBH_4 Solution", *Journal of Catalysis* 271, 315–324.
- [48] Liu, C., Kuo, Y., Chen, B., Hsueh, C., Hwang, K., Ku, J., Tsau, F. ve Jeng, M., (2010). "Synthesis of Solid-State NaBH_4 /Co-Based Catalyst Composite for Hydrogen Storage Through a High-Energy Ball-Milling Process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:4027-4040.
- [49] Liu, B. H. ve Li, Q., (2008). "A Highly Active Co-B Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:7385-7391.
- [50] Krishnan, P., Advani, S.G. ve Prasad, A. K., (2008). "Cobalt Oxides as Co₂B Catalyst Precursors for the Hydrolysis of Sodium Borohydride Solutions to Generate Hydrogen for PEM Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 7095–7102.
- [51] Feng, Y., Jiao, L., Yuan, H. ve Zhao, M., (2007). "Effects of Amorphous CoB on the Structural and Electrochemical Characteristics of MgNi Alloy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:2836-2842.
- [52] Yang, C., Chen, M. ve Chen, Y., (2011). "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Borohydride on CoB/SiO₂ Catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 1418-1423.

- [53] Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B. ve Zhang, H., (2005). "Cobalt Boride Catalyst for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH_4 Solution", Materials Letters, 59: 1748-1751.
- [54] Jeong, S.U., kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, L.H., Hong, S.A. ve Kim, S.H., (2005). "A study on hydrogen generation from NaBH_4 solution using the high-performance Co-B catalyst", Journal of Power Source, 144: 129-134.

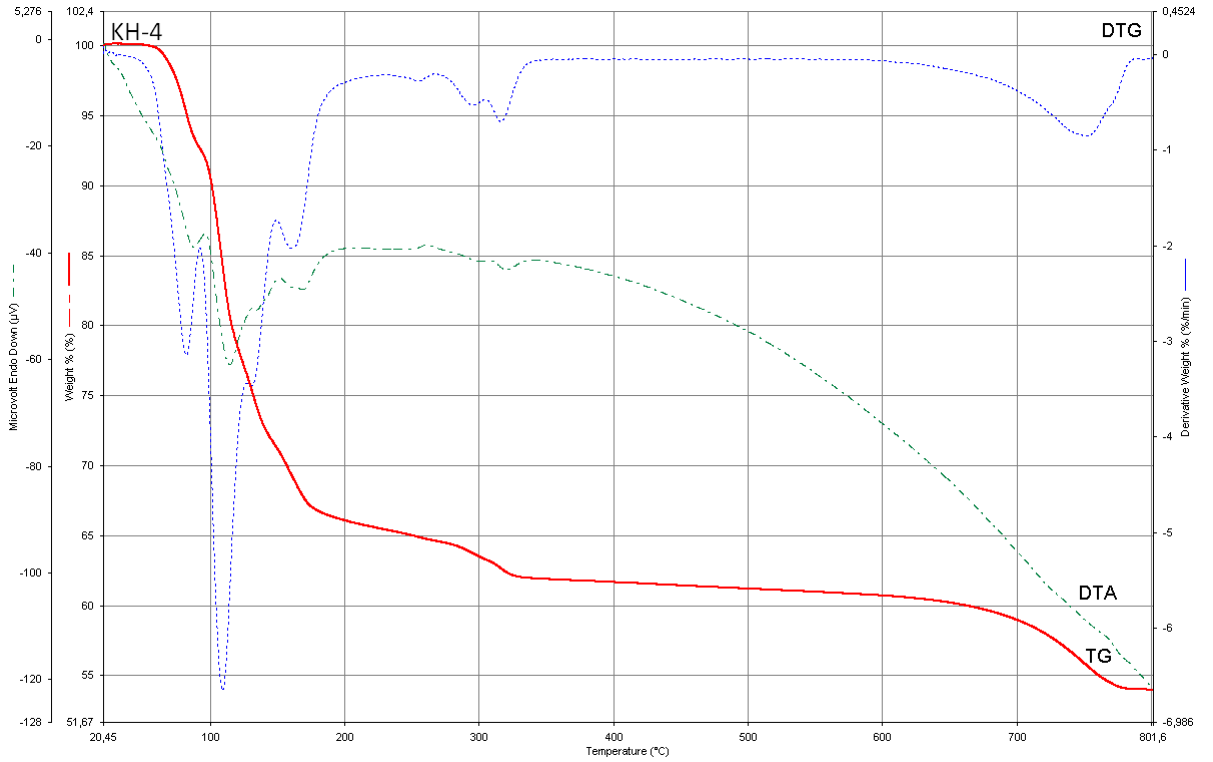
KATI HAL KATALİZÖRLERİN HAMMADDE DTA/TG EĞRİLERİ



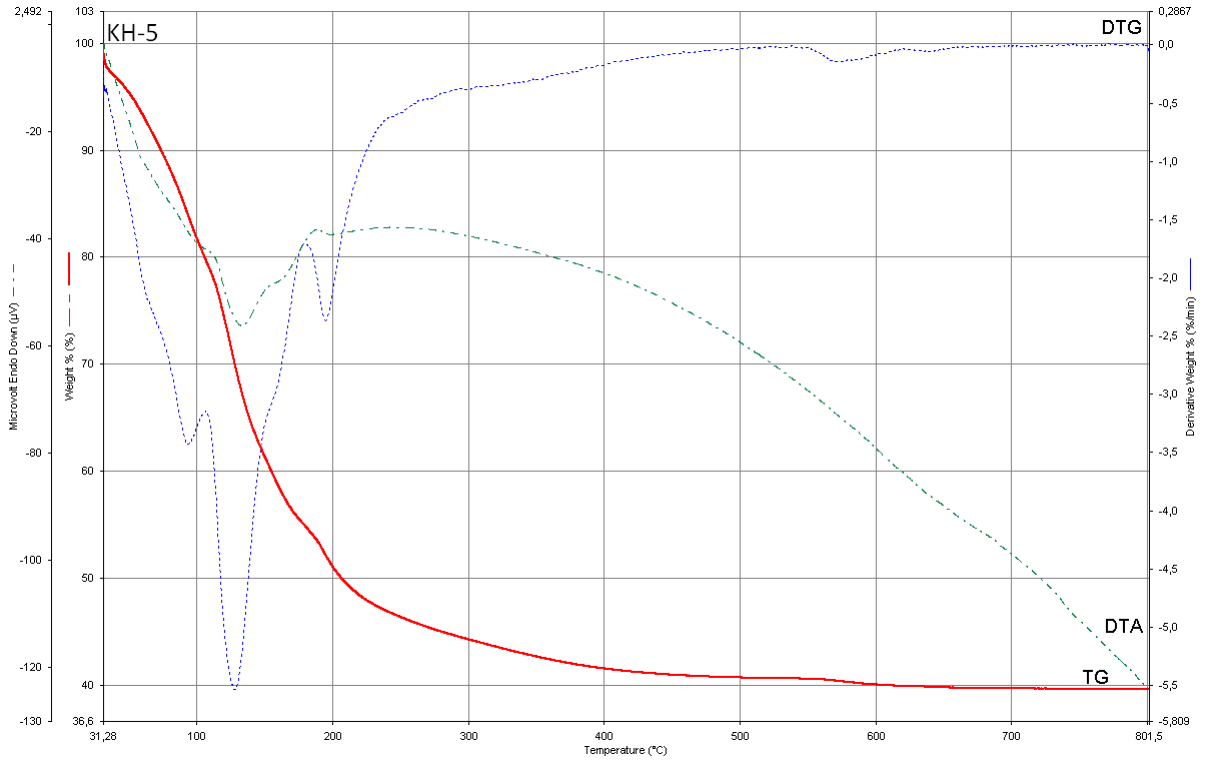
Şekil EK-A.1 KH-2 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi



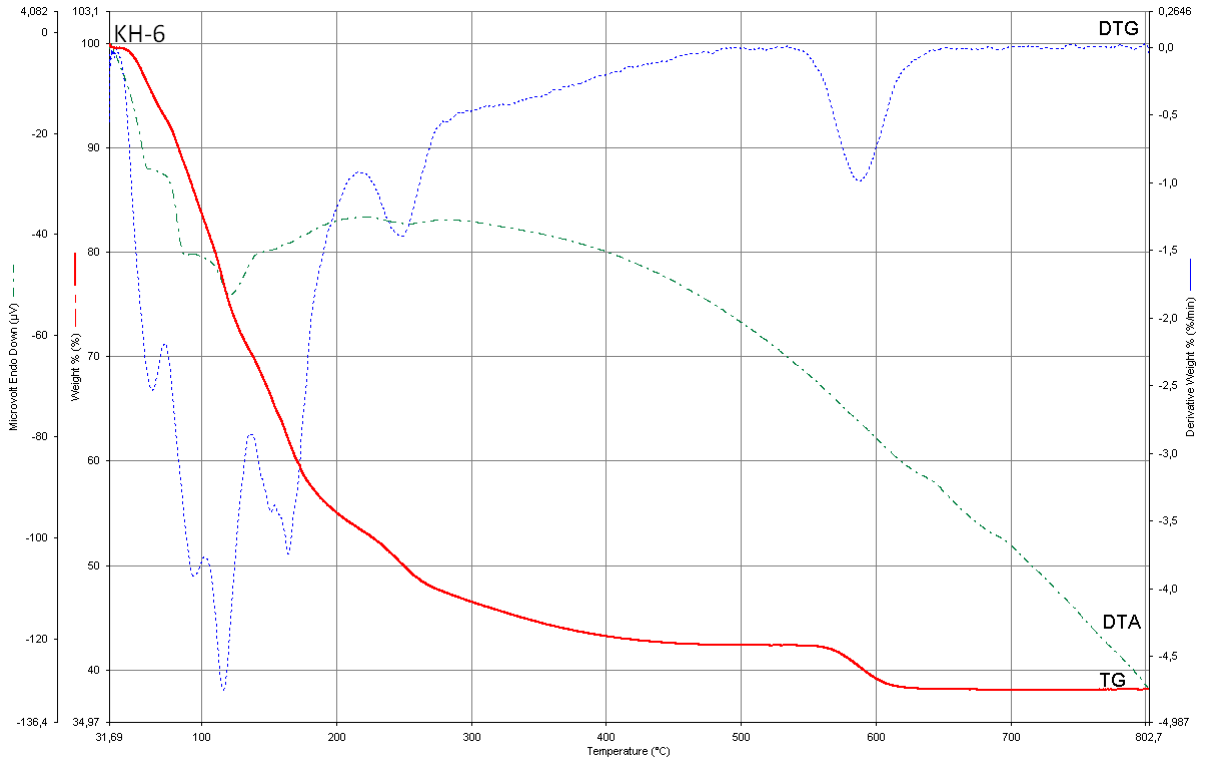
Şekil EK-A.2 KH-3 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi



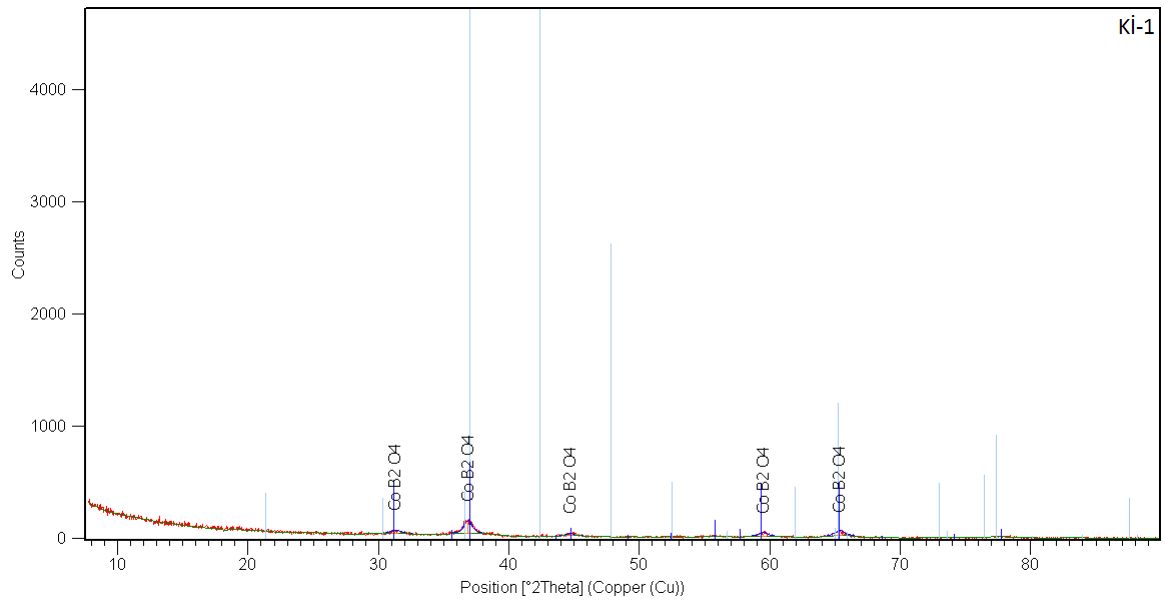
Şekil EK-A.3 KH-4 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi



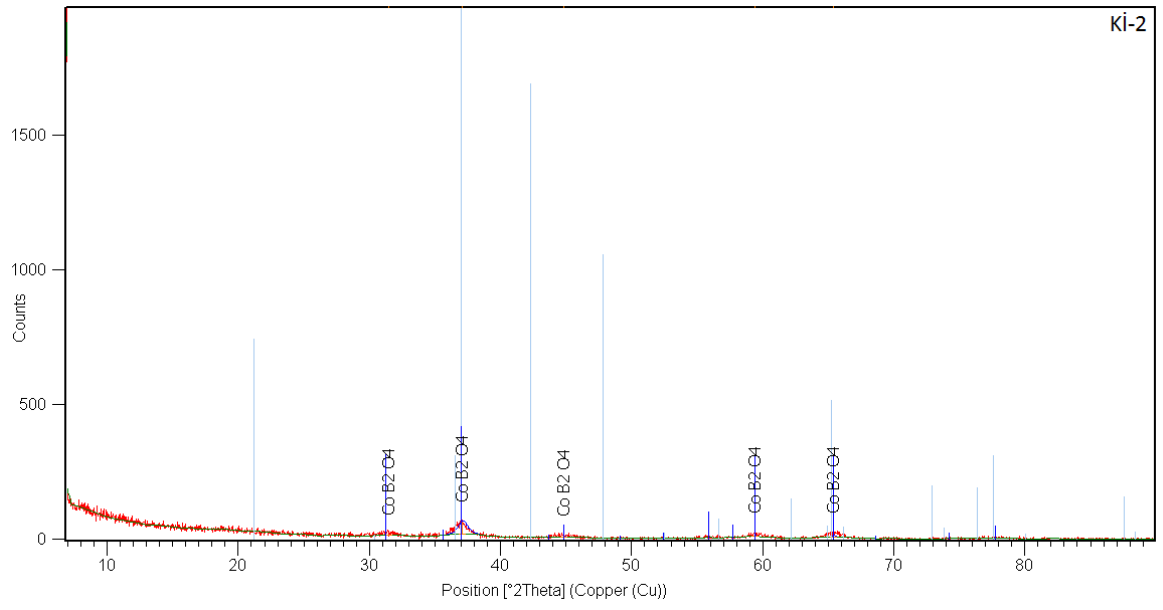
Şekil EK-A.4 KH-5 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi



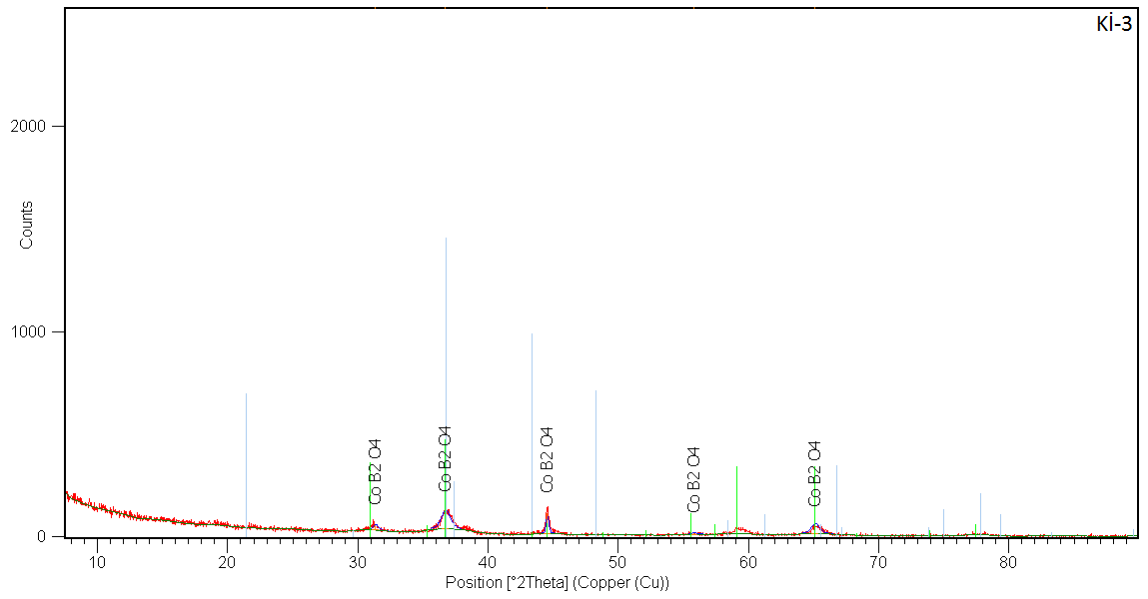
Şekil EK-A.5 KH-6 katalizörünün hammadde DTA/TG eğrisi

Co-B TEMELLİ KATALİZÖRLERİN XRD PATTERNLERİ

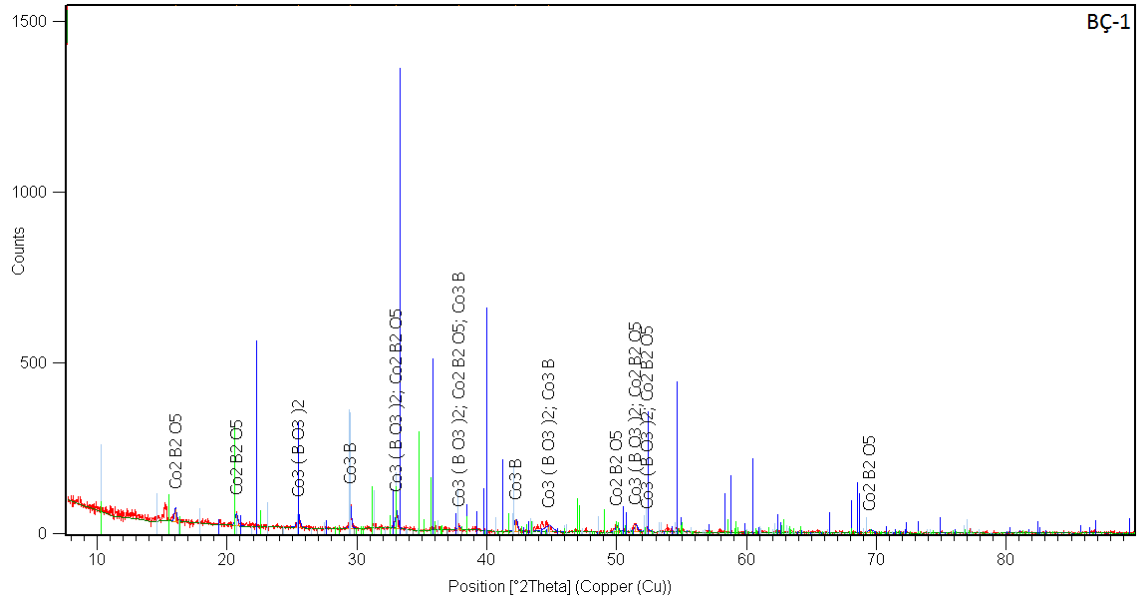
Şekil EK-B.1 Ki-1 katalizörüne ait XRD patterni



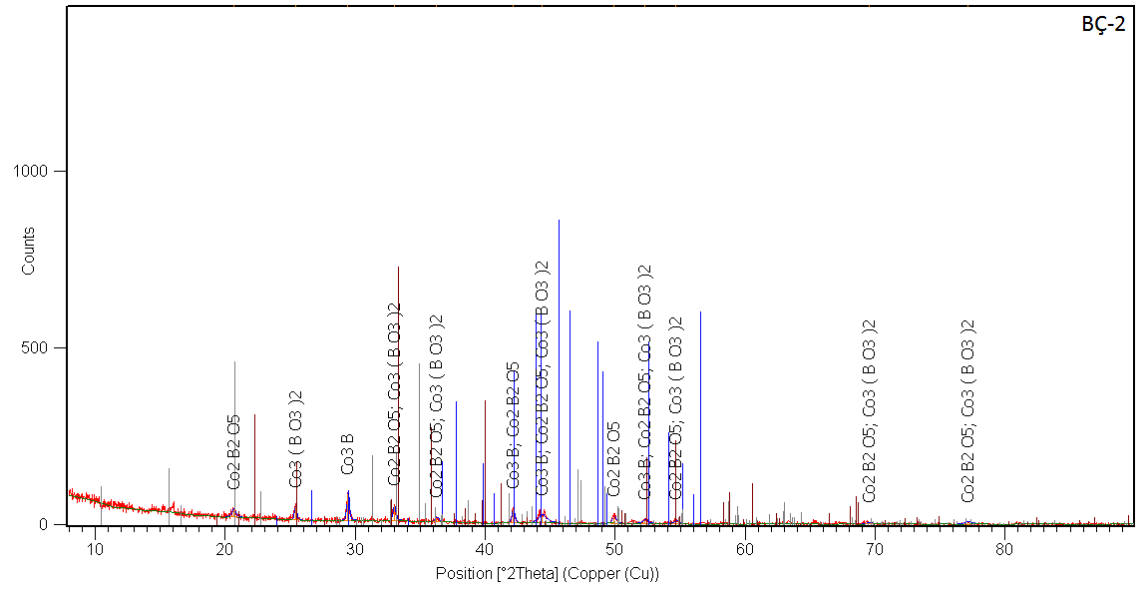
Şekil EK-B.2 Ki-2 katalizörüne ait XRD patterni



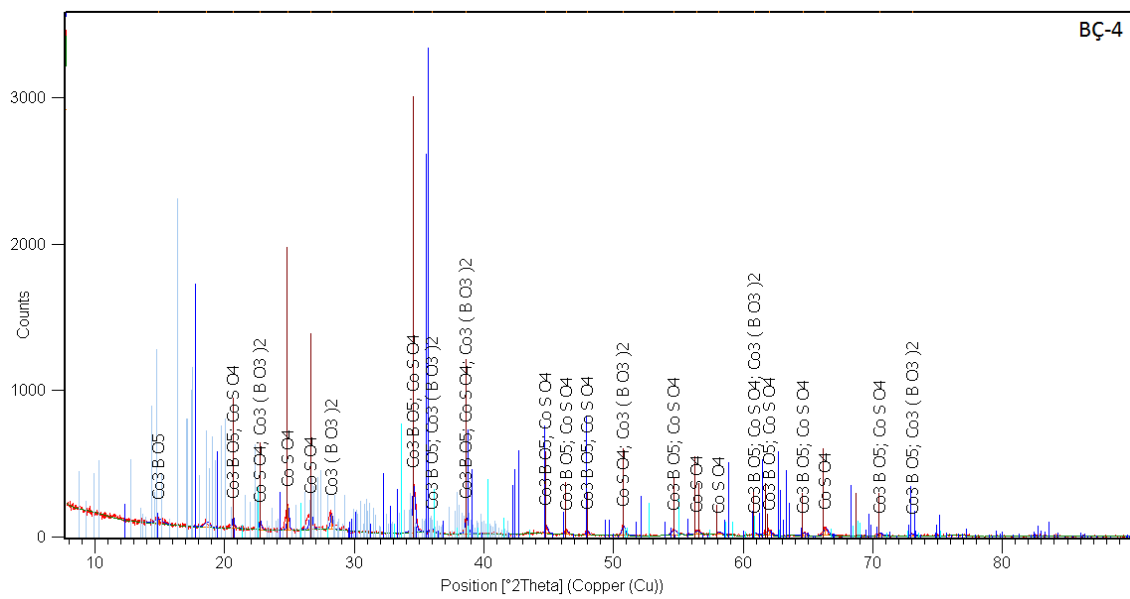
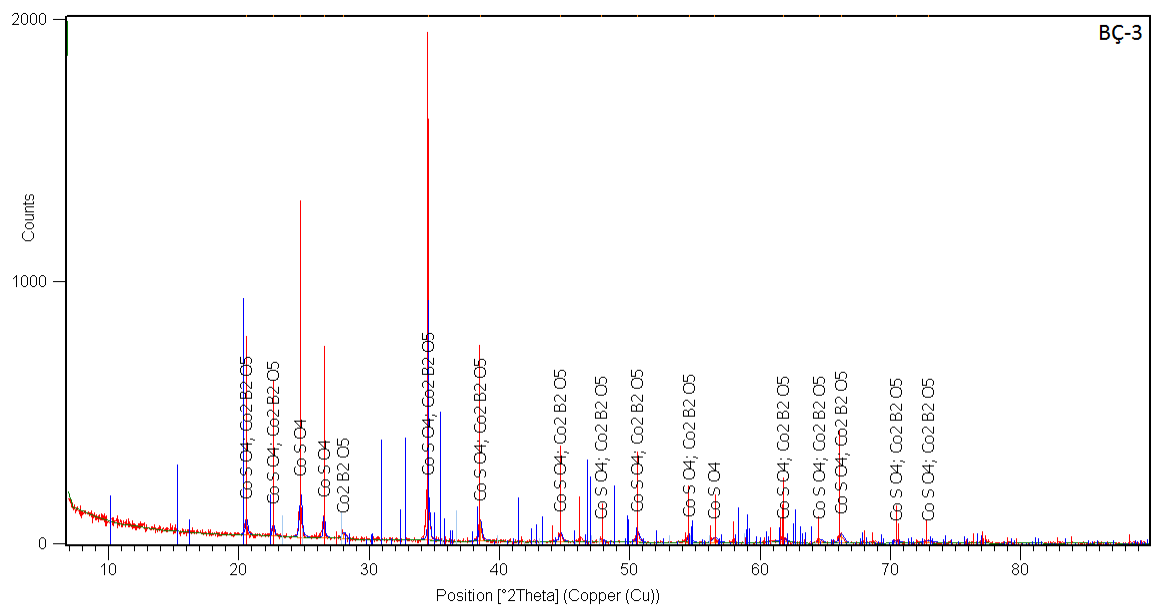
Şekil EK-B.3 Ki-3 katalizörüne ait XRD patterni

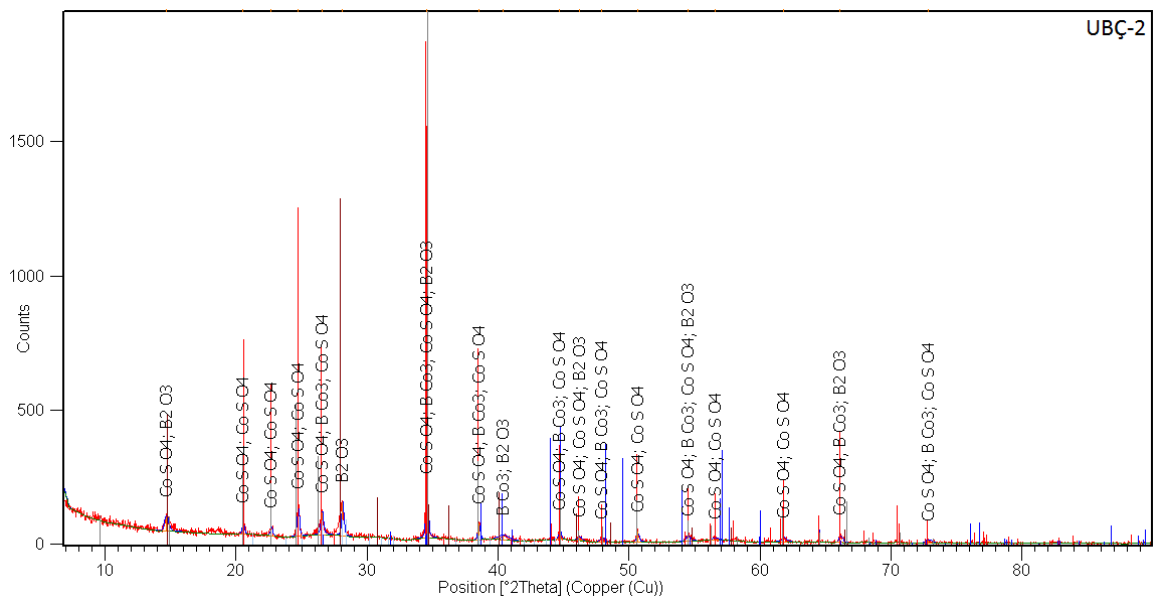
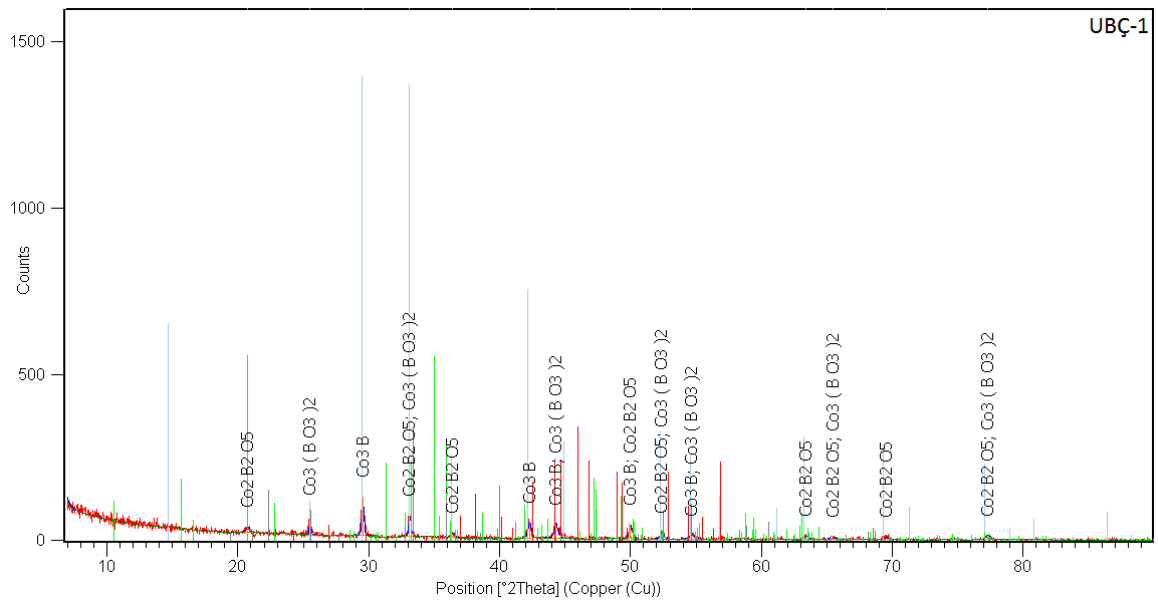


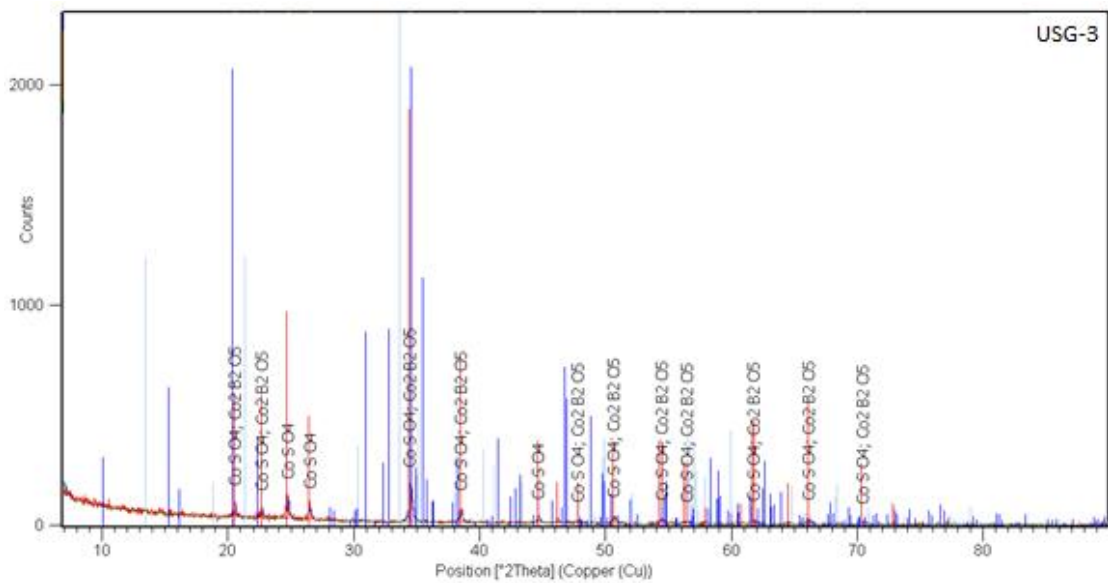
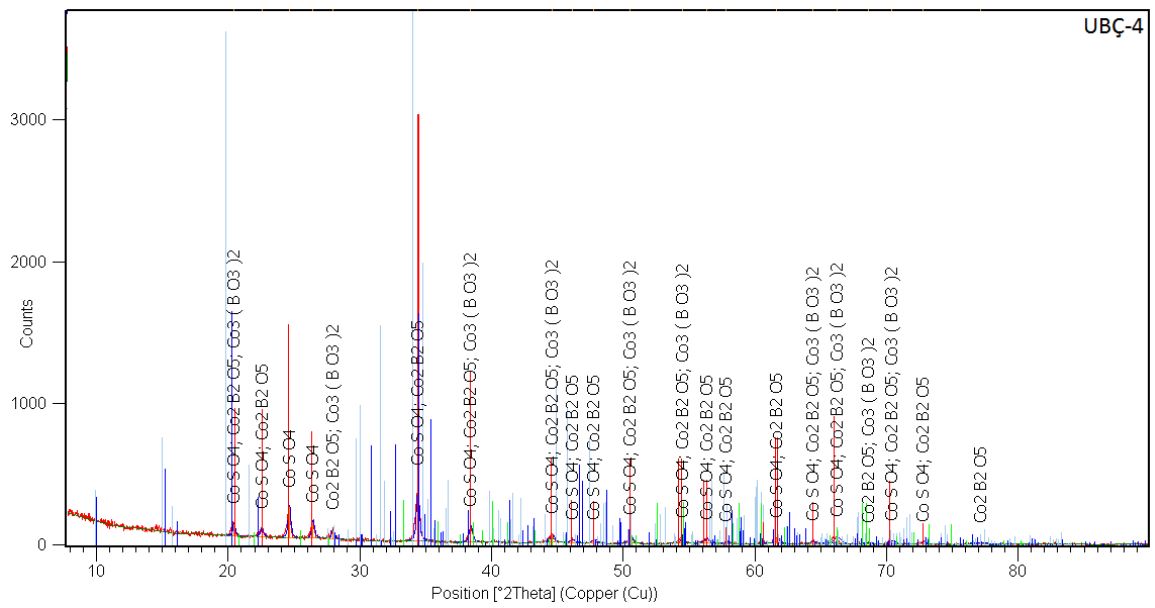
Şekil EK-B.4 BÇ-1 katalizörüne ait XRD patterni

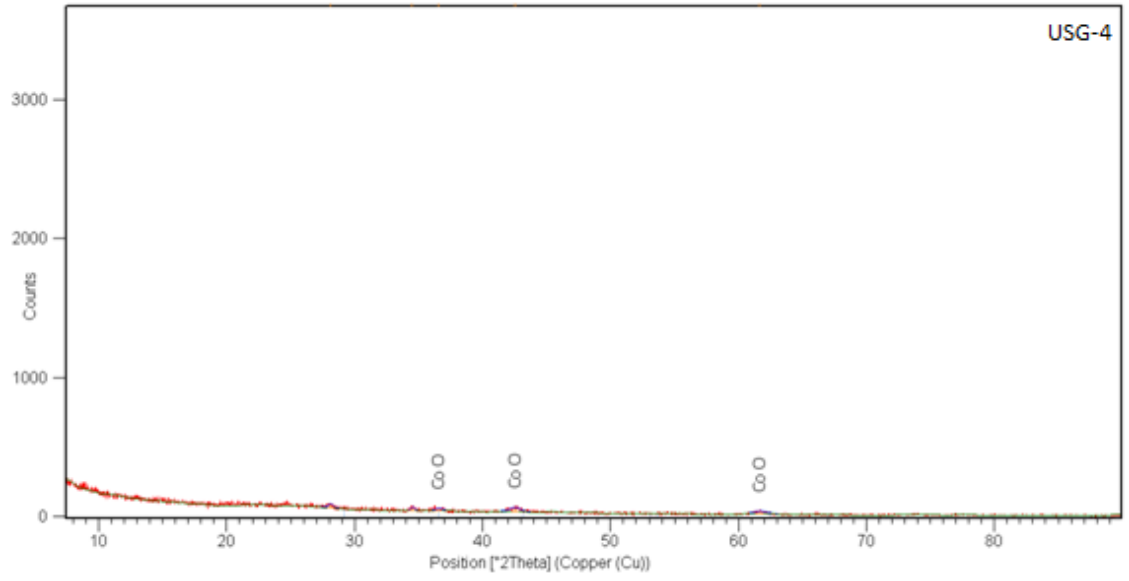


Şekil EK-B.5 BÇ-2 katalizörüne ait XRD patterni

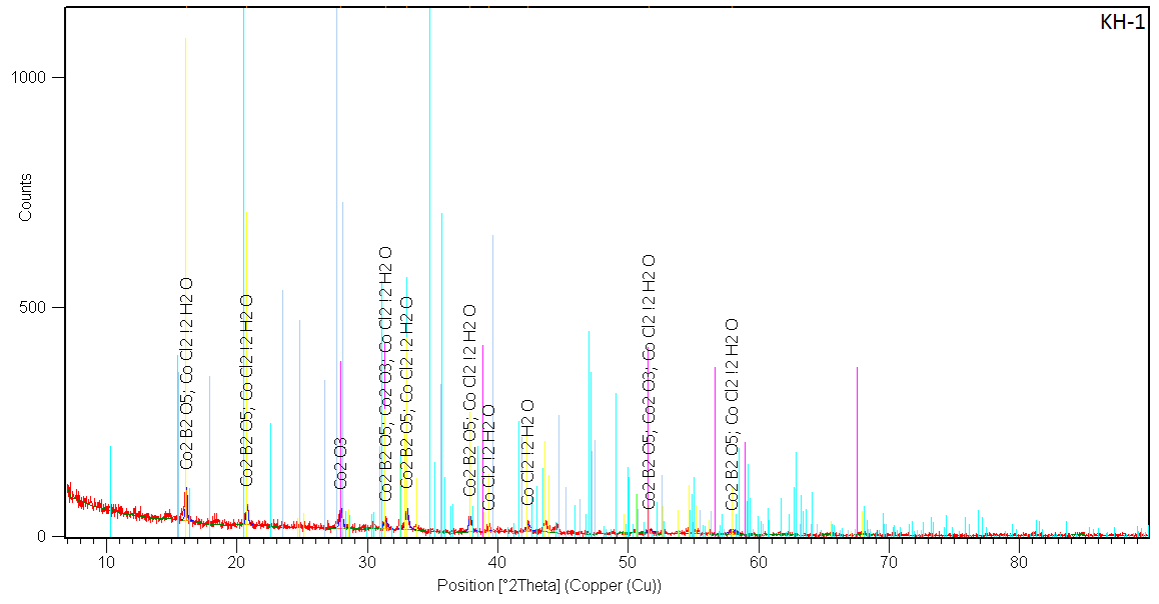




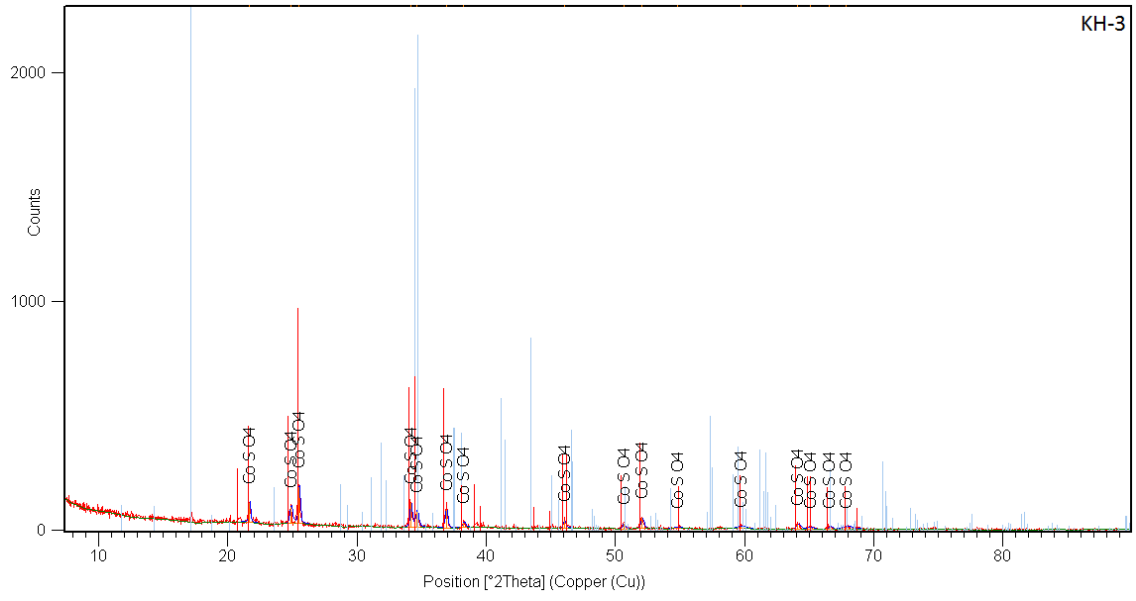




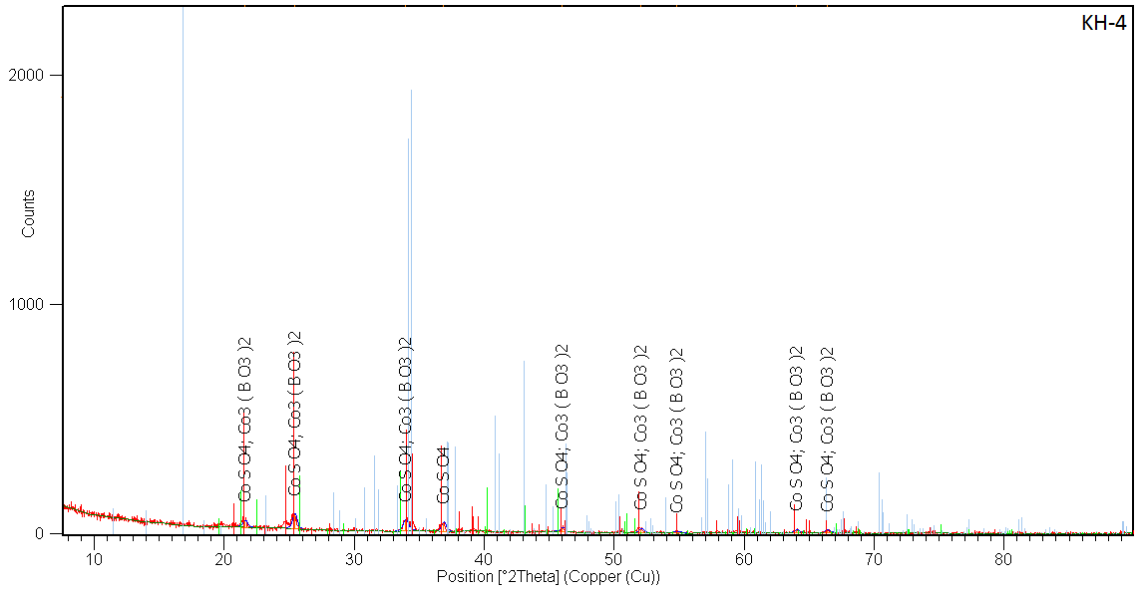
Şekil EK-B.12 USG-4 katalizörüne ait XRD patterni



Şekil EK-B.13 KH-1 katalizörüne ait XRD patterni

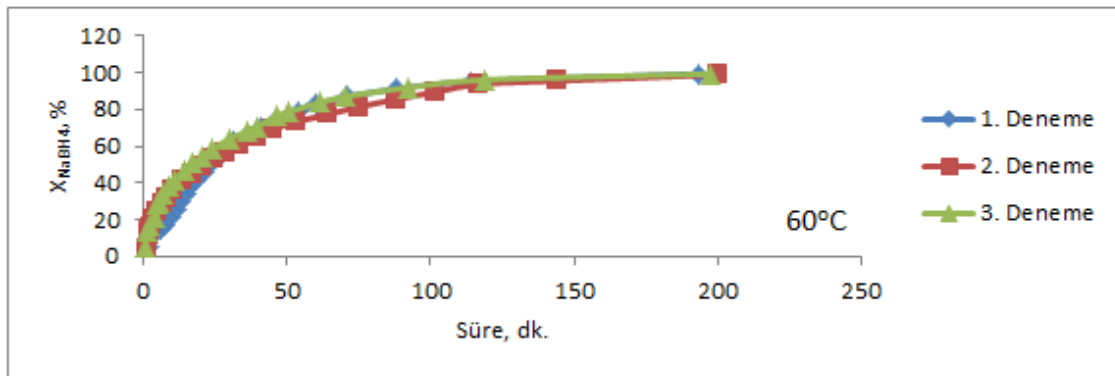


Şekil EK-B.14 KH-3 katalizörüne ait XRD patterni

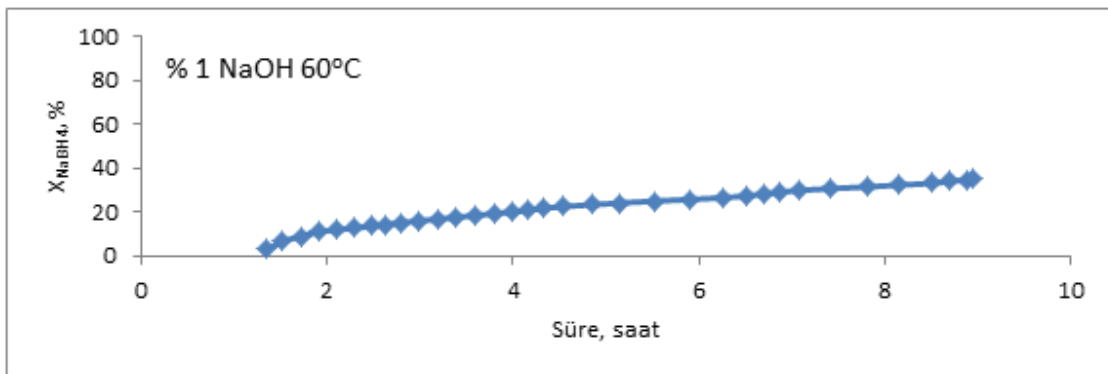


Şekil EK-B.15 KH-4 katalizörüne ait XRD patterni

SODYUM BOR HİDRÜRÜN KATALİTİK OLMAYAN HİDROLİZ EĞRİLERİ

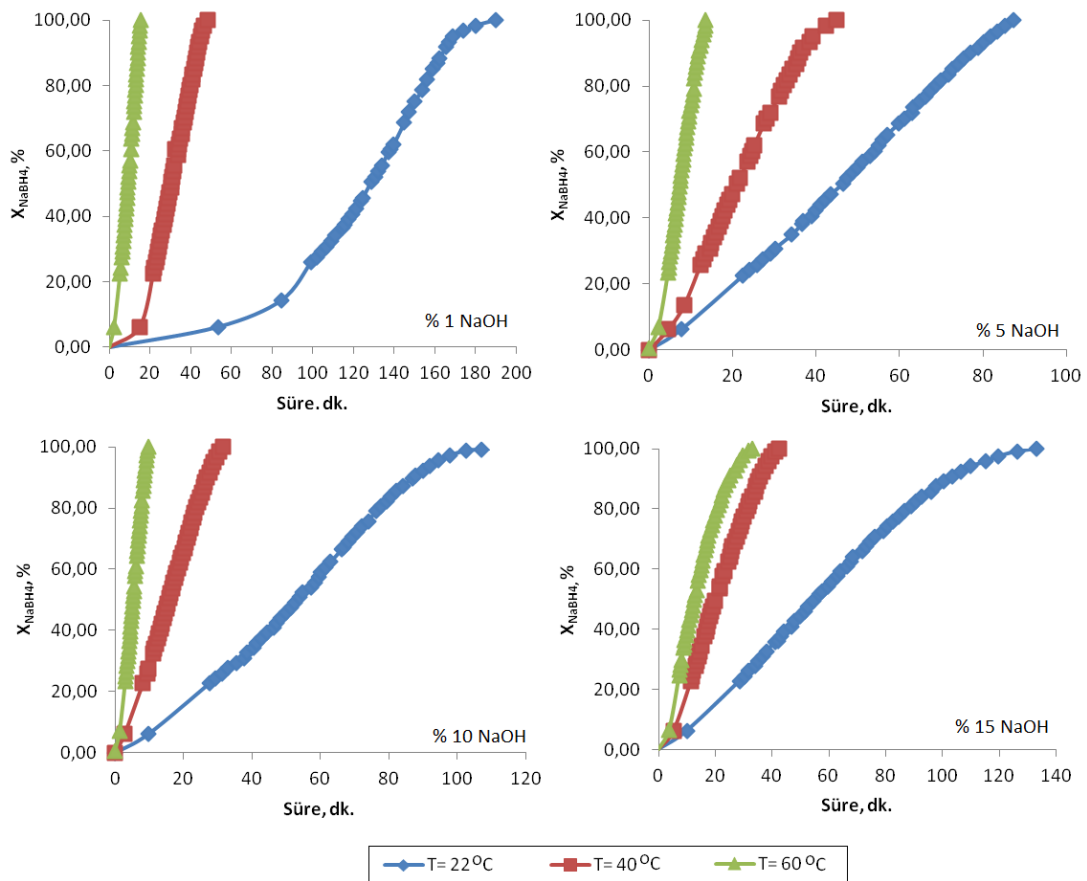


Şekil EK-C.1 Alkali ve katalitik olmayan ortamda NaBH_4 hidrolizi

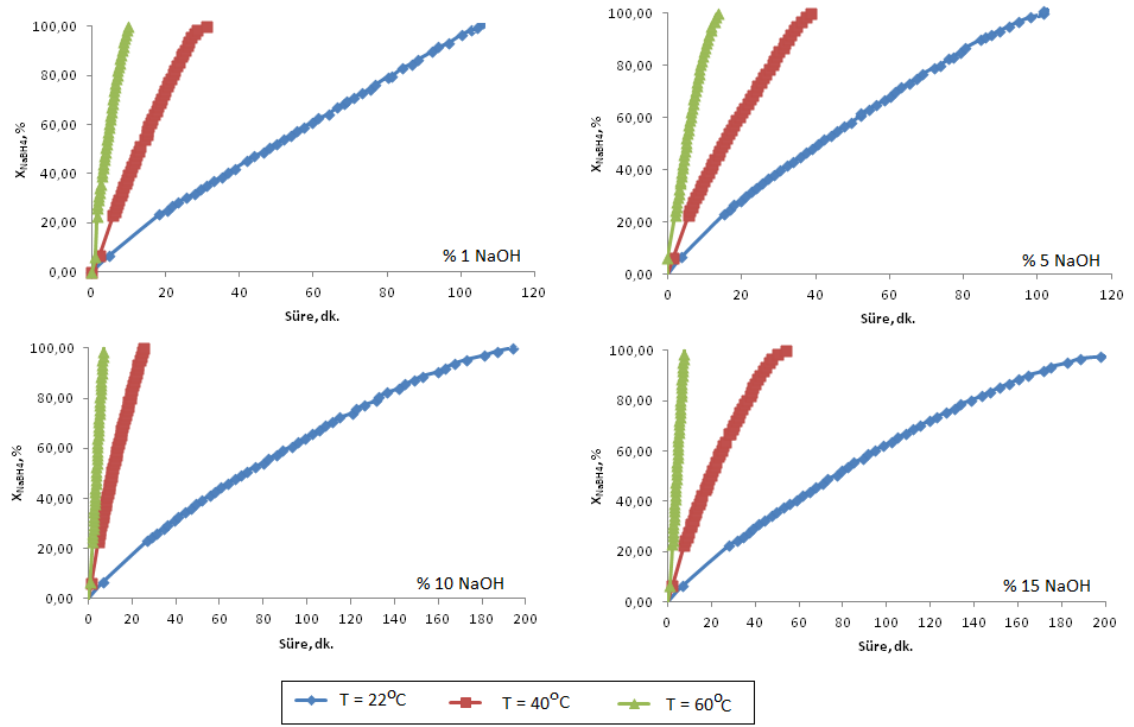


Şekil EK-C.2 %1 (ağ.)NaOH- NaBH_4 çözeltisinin katalitik olmayan hidrolizi

SODYUM BOR HİDRÜRÜN KATALİTİK HİDROLİZ EĞRİLERİ



Şekil EK-D.1 Alkali NaBH₄ çözeltisinin SJ-2 katalizörü ile katalitik hidrolizi



Şekil EK-D.2 Alkali NaBH_4 çözeltisinin BÇ-2 katalizörü ile katalitik hidrolizi

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bilge COŞKUNER
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.01.1987 Fatih
Yabancı Dili : İngilizce
Almanca
E-posta : bilgecoskuner@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2010
	Makina Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
	İşletme	Anadolu Üniversitesi	2012
Lise	Fen Bilimleri	50. Yıl İNSA Yabancı Dil Ağırlıklı Lise	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Seranit Granit Seramik Sanayi ve Ticaret A.Ş.	Stajyer
2009	ARÇELİK A.Ş. Ar-Ge Malzeme Departmanı	Stajyer Proje Mühendisliği
2008	Embil İlaç ve Hammadde	Stajyer
2008	Yeni İlaç ve Hammadde	Stajyer

YAYINLARI

Proje

1. YÜLBAP- 2012-07-01-YL02, Düşük Ağırlıklı Kompleks Hidrürlerin Hidrolizi için Co-B Temelli Katalizörlerinin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, 2012, Araştırmacı
2. BOREN-2012.Ç0324, Hidrojen Depolama için Amonyum Boran (NH_3BH_3) Üretimi ve Proses Optimizasyonu, 2012, Araştırmacı

ÖDÜLLERİ

1. TÜBİTAK BİDEB Yurtiçi Yüksek Lisans Başarı Bursu
2. Yıldız Teknik Üniversitesi 2010 Yılı Kimya Mühendisliği Bölüm Üçüncülüğü
3. Yıldız Teknik Üniversitesi Onur Öğrenciliği
4. Kocaeli Üniversitesi Yüksek Onur Öğrenciliği