

**T.C.
SİİRT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AMONYUM BORHİDRÜR HİDROLİZİ İÇİN AKTİF KARBON DESTEKLİ
METAL KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gamze SARAÇOĞLU
(163102013)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

**Temmuz-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Gamze SARAÇOĞLU tarafından hazırlanan “ Amonyum Borhidrür Hidrolizi İçin Aktif Karbon Destekli Metal Katalizörlerin Sentezlenmesi” adlı tez çalışması 22/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Jüri Üyeleri

Başkan

Dr. Öğretim Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI



Danışman

Doç. Dr.Mehmet Sait İZGİ



Üye

Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi Hansu
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP tarafından 2017-SİÜFEB-93 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını taahhüt ederim.

İmza
Gamze SARACOĞLU

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	2
2.1. Aktif Karbon	2
2.1.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	4
2.1.2. Aktif Karbonun Hammaddeleri	5
2.1.3. Karbon ve Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri	6
2.1.4. Aktif karbonun Kullanım Alanları.....	7
2.1.5. Aktif Karbonun Hazırlanması.....	7
2.1.5.1. Fiziksel Aktivasyon.....	8
2.1.5.2. Kimyasal Aktivasyon.....	9
2.1.5.3. Elektrokimyasal Aktivasyon.....	9
2.2. Katalizör	10
2.2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	10
2.2.2. Katalizör Bileşenleri	10
2.2.3. Aktif Bileşen	10
2.2.4. Destek Bileşen	10
2.2.5. Güçlendirici Bileşen	11
2.2.6. Katalizör Sentez Yöntemleri.....	11
2.3. Enerji.....	11
2.3.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları.....	12
2.3.1.1. Fosil Enerji Kaynakları.....	12
2.3.1.2. Nükleer Enerji	13
2.3.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	13
2.3.2.1. Güneş Enerjisi	13
2.3.2.2. Rüzgâr Enerjisi.....	13
2.3.2.3. Jeotermal Enerji	14
2.3.2.4. Biyokütle Enerjisi.....	14
2.4. Hidrojen.....	15

2.4.1. Hidrojen üretim yöntemleri	17
2.4.2. Hidrojenin depolanması	18
2.4.3. Kimyasal olarak hidrojen depolanması.....	20
2.5. Amonyak Boranın Özellikleri.....	21
2.5.1. Termoliz.....	21
2.5.2. Dehidrojenlenme.....	21
2.4.3. Hidroliz	22
2.6. Tepkime Kinetiği Analizi	23
2.6.1. Sıfıncı Dereceden Kinetik	23
2.6.2. Birinci dereceden kinetik	23
2.6.3. n. Dereceden Kinetik	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Kimyasallar	25
3.2. Kullanılan Cihazlar	25
3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	25
3.3.1. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)	25
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	26
3.3.2.1. Çalışma Prensipleri.....	26
3.3.3. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX)	27
3.3.4. X- Işınları Kırınım Deseni (XRD)	27
3.3.4.1. XRD ile yapılabilecek analizler.....	28
3.3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi XPS	28
3.4. Yöntem.....	29
3.4.1. Aktif karbon sentezlenmesi	29
3.4.2. Katalizörlerin sentezlenmesi.....	29
3.4.2.1. Cu-Cr-B katalizörünün sentezlenmesi	29
3.4.2.3. Ni-W-B Katalizörünün sentezlenmesi	29
3.4.2.3. Ni-W-B ve Cu-Cr-B katalizörlerinin, amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesi	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Aktif Karbon	32
4.1.1. Aktif Karbonun sentezlenmesi ve karakterizasyonu	32
4.1.1.1. Mikrodalga ortamında farklı gazların etkisi	33
4.1.1.2. Mikrodalga gücünün etkisi.....	33
4.1.1.3. Mikrodalga süresinin etkisi.....	34
4.1.1.4. Aktivasyon sıcaklığı etkisi	35
4.1.1.5. Aktivasyon süresi etkisi	36
4.1.1.6. İmpregnasyon oranı etkisi.....	37
4.2. Katalizör	38

4.2.1. Katalizörlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu.....	38
4.2.2. Cu-Cr-B katalizörünün karakterizasyonu ve tanımlanması.....	38
4.2.2.1. EDS analizi (Cu-Cr-B /Desteksiz)	41
4.2.2.2. XRD analizi (Cu-Cr-B ve Destekli Cu-Cr-B/AC katalizörü).....	42
4.2.3. Cu-Cr-B katalizörü varlığında amonyak-boranın hidrolizi ve kinetik çalışmalarlarıyla aktivasyon enerjisinin belirlenmesi	43
4.2.3.1. Metal/ Aktif Karbon oranının etkisi	43
4.2.3.2. Cu-Cr-B katalizörü (%5 destekli) NaOH etkisi	44
4.2.3.3. Katalizör miktarının etkisi.....	45
4.2.3.4. NH ₃ BH ₃ derişiminin etkisi	46
4.2.3.5. Sıcaklık etkisi.....	47
4.2.4. Ni-W-B katalizörü	51
4.2.4.2. SEM analizi.....	51
4.2.4.3. EDX analizi	52
4.2.4.4. XRD analizi (Ni-W-B, Ni-W-B/AC).....	53
4.2.4.5. FT-IR spektroskopisi.....	54
4.2.5. Ni-W-B katalizörü	55
4.2.5.1. Ni-W-B katalizörü NaOH etkisi.....	55
4.2.5.2. Katalizör miktarının etkisi.....	56
4.2.5.3. NH ₃ BH ₃ konsantrasyonunun etkisi.....	57
4.2.5.4. Sıcaklığın etkisi	59
4.2.6. Ni-W-B/AC katalizörü.....	60
4.2.6.1. NaOH konsantrasyonu etkisi	60
4.2.6.2. Katalizör miktarı etkisi.....	61
4.2.6.3. NH ₃ BH ₃ miktarı etkisi.....	62
4.2.6.4. Sıcaklığın etkisi.....	64
5. SONUÇ	67
6. KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler ve özellikleri.....	6
Tablo 2.2. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	16
Tablo 2.3. Depolama türlerine göre maliyet değerleri.....	20
Tablo 4.1: Aktif karbonların SEM görüntüleri	32
Tablo 4.2. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları	39
Tablo 4.3. Cu-Cr-B katalizörünün destekli ve desteksiz yüzey morfolojisi SEM görüntüleri.....	40
Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir.	49
Tablo 4.5. Ni-W-B/Desteksiz ve Ni-W-B/AC katalizörlerinin yüzey alanları ve gözenek büyüklükleri	51
Tablo 4.6. Ni-W-B Katalizörünün SEM görüntüleri	52

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Aktif karbonun yüzey yapısı	2
Şekil 2.2. Aktif karbon üretim şeması	8
Şekil 2.3. 2016 yılı Türkiye’de enerji üretimi ve tüketimi verisi	15
Şekil 2.4. Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi	17
Şekil 2.5. Hidrojen elde etme yöntemleri	18
Şekil 2.6. 4 kg Hidrojenin Farklı Fazlarda Depolanması İçin Gereken Tankların Boyutları Ve Bu Tankların Boyutlarının Bir Araba İle Kıyaslanması	19
Şekil 3.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek	31
Şekil 4.1. Aktif karbon üretimi için farklı gazların etkisi (15 dk mikrodalga süresi, 750 W mikrodalga gücü, fosforik asit (0,7/1))	33
Şekil 4.2. Mikrodalga gücü 250 w 500w 750w 1000w aktif karbon üretimi için mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, fosforik asit ve N ₂ varlığında iyot sayısı değişimi gösterilmiştir.	34
Şekil 4.3. Fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, CO ₂ gazı ortamı, 500 °C aktivasyon süresi 10,15 ve 20 dk. mikrodalga sürelerinde iyot sayısı değişimi gösterilmiştir.	35
Şekil 4.4. Fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, mikrodalgada N ₂ gazı ortamı, 45 dk. ,aktivasyon süresi 400 °C, 500 °C ve 600 °C de iyot sayısı değişimi incelenmiştir	36
Şekil 4.5. Fosforik asit (0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, N ₂ gazı ortamı ve 500 °C , aktivasyon sıcaklığı, 30 dk,45 dk. ve 60 dk. aktivasyon süresi şartlarında iyot sayısı incelenmiştir	37
Şekil 4.6. 750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi, fosforik asit emdirme oranındaki artış etkisi incelenmiştir	38
Şekil 4.7. Cu-Cr-B /Desteksiz EDS analizi	41
Şekil 4.8. Cu-Cr-B / %5 AC Destekli EDS analizi	41
Şekil 4.9. Cu-Cr-B elementinin XRD grafiği	42
Şekil 4.10. Destekli Cu-Cr-B/AC katalizörü XRD grafiği	43

Şekil 4.11. Desteksiz Cu-Cr-B katalizörü,%5 destekli Cu-Cr-B katalizörü, %20 destekli Cu-Cr-B katalizörleri arasında zamana göre hidrojen hacmi grafiği.....	44
Şekil 4.12. 25mg katalizör(Cu-Cr-B) , 1mmol NH ₃ BH ₃ ve farklı NaOH konsantrasyonlarında hidrojen hacminin zamana göre değişimi gösterilmektedir .	45
Şekil 4.13. %1 NaOH ,1 mmol NH ₃ BH ₃ ve farklı katalizör miktarlarında hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	46
Şekil 4.14. %1 NaOH ,25 mg katalizör (Cu-Cr-B) ve farklı miktarlarda NH ₃ BH ₃ ‘ ün hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir	47
Şekil 4.15. %1 NaOH , 25 mg katalizör (Cu-Cr-B) ,1 mMol NH ₃ BH ₃ ün farklı sıcaklıklarda hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	48
Şekil 4.16. Cu-Cr-B/AC katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.....	49
Şekil 4.17. lnk değerlerine karşın 1/T grafiği	50
Şekil 4.18. Ni-W-B katalizörü EDX analizi	53
Şekil 4.19. Ni-W-B /AC katalizörü EDX analizi.....	53
Şekil 4.20. Ni-W-B ve Ni-W-B/AC katalizörlerinin XRD sonuçları	54
Şekil 4.21. Ni-W-B ve Ni-W-B/AC katalizörü FT-IR sonuçları	55
Şekil 4.22. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B) , 1 mMol NH ₃ BH ₃ ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	56
Şekil 4.23. 1 mMol NH ₃ BH ₃ , %1 NaOH ve farklı miktarlarda desteksiz katalizör (Ni-W-B) kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	57
Şekil 4.24. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B) , %1 NaOH çözeltisi ve farklı miktarlarda NH ₃ BH ₃ kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	58
Şekil 4.25. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B) ,%1 NaOH çözeltisi,1 mMol NH ₃ BH ₃ kullanılarak elde edilen numunenin farklı sıcaklık değerlerinde hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	59
Şekil 4.26. lnK değerlerine karşın 1/T grafiği	60
Şekil 4.27. 0,0025 gr katalizör (Ni-W-B) , 0,031 gr NH ₃ BH ₃ , %5 destekli (AC) ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	61

Şekil 4.28. 0,031 gr NH_3BH_3 , %3 NaOH çözeltisi ve farklı miktarlarda %5 AC destekli katalizör (Ni-W-B) kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.	62
Şekil 4.29. %3 NaOH çözeltisi, %5 AC destekli 0,5 gr katalizör (Ni-W-B), ve farklı NH_3BH_3 miktarları kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir	63
Şekil 4.30. Görüldüğü gibi NH_3BH_3 konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim hızının hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.	64
Şekil 4.31. %3 NaOH çözeltisi, %5 AC destekli 0,05 gr katalizör (Ni-W-B), %1 mMol NH_3BH_3 kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir	65
Şekil 4.32. LnK ya karşı 1/T grafiği	66

KISALTMALAR VE SİMGE LİSTELERİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Cu	: Bakır
Cr	: Krom
B	: Bor
Ni	: Nikel
W	: Wolfram
AB	: Amonyum borhidrür
AC	: Aktif Karbon
°C	: Santigrad derece
kg	: Kilogram
XRD	: X-ışınları kırınım desen
EDX	: Enerji Dağılımlı X-Ray
BET	: Yüzey alanı ölçümü
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
SEM	: Taramalı Elektron mikroskobu
Kkal	: Kilokalori
Ea	: Aktivasyon Enerjisi
T	: Sıcaklık
mg	: Miligram
Ca₀	: Başlangıç Derişim Konsantrasyonu
dk	: Dakika
e⁻	: Elektron
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
g	: Gram
k	: 1. Derece Hız Sabiti (s ⁻¹ , dk ⁻¹)
k₁	: Adsorpsiyon Katsayısı (Lmg ⁻¹)
k₂	: Kinetik Hız Sabiti (mgL ⁻¹ dk ⁻¹)
L	: Litre
M	: Molarite
mg	: Miligram
mmol	: Milimol (Molaritenin Binde Biri)
nm	: Nanometre
pH	: Hidrojen İyonu Konsantrasyonu
t	: Zaman (Herhangi Bir An)
q	: Adsorpsiyon Madde Miktarı
q_e	: Herhangi Bir t Anında Adsorpsiyon Madde Miktarı
<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
qm	: Dalga boyu aralığı
θ	: Bragg açısı
k	: Yüzey Faktörü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Amonyum Borhidrür Hidrolizi İçin Aktif Karbon Destekli Metal Katalizörlerin Sentezlenmesi

Gamze SARAÇOĞLU

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. MEHMET SAİT İZGİ

2019, 85 Sayfa

Bu tez çalışmasında badem kabuğundan aktif karbon (C) üretilmiş ve Ni-W-B ile Cu-Cr-B katalizörleri, bu aktif karbon üzerine tutturularak katalitik aktivitelerinin artırılması hedeflenmiştir. Böylece, son zamanlarda kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında en umut verici olarak gösterilen amonyak boranın hidrolizi için katalitik aktivitesi yüksek ve ucuz heterojen katalizörler üretilmiştir. Öncelikle, aktif karbon mikrodalgada fosforik asit aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Aktif karbon sentezinde ise mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon ve katalizörlerin tanımlanması, N₂-adsorpsiyon-desorpsiyon, SEM, EDX, XRD, IR ve XPS gibi ileri analitiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Amonyak boranın hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu, NH₃BH₃ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen datalar kullanılarak kinetik çalışmaları ile reaksiyon dereceleri ve aktivasyon enerjileri de belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Aktif karbon, amonyum borhidrür, hidroliz, aktif karbon destekli katalizör

ABSTRACT

MS THESIS

Activated Carbon Assisted for Ammonium Borohydride Hydrolysis Synthesis of Metal Catalysts

Gamze SARAÇOĞLU

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Siirt University
The Degree of Master of Science In Chemical Engineering**

Supervisor: Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

2019, 85 Pages

In this thesis study, activated carbon (C) was produced from almond husk and Ni-W-B, Cu-Cr-B catalysts were attached to this activated carbon surface to increase its catalytic activities. Therefore, recently, heterogeneous catalysts with high catalytic activity and inexpensive have been produced for the hydrolysis of ammonia borane, which has been shown to be the most promising chemical hydrogen storage material. Firstly, activated carbon was synthesized by chemical activation in the microwave using phosphoric acid activator. The efficiency of microwave gas medium, microwave power, microwave time, activation temperature, activation time and impregnation rate parameters were investigated while synthesizing activated carbon. The identification of obtained activated carbon and catalysts were carried out using analytical methods such as N₂-adsorption-desorption, SEM, EDX, XRD, IR and XPS. The effect of NaOH concentration, NH₃BH₃ concentration, catalyst amount and medium temperature parameters were investigated in hydrolysis experiments of ammonia borane. In addition, reaction temperatures and activation energies were determined by kinetic studies using data obtained from experiments performed at different temperatures.

Keywords: Activated carbon, ammonium borohydride, hydrolysis, activated carbon supported cataly

1. GİRİŞ

Bulduğumuz teknoloji çağı hızlı nüfus artışı ile birlikte enerjiye olan beklenti de artmaktadır. Dünya üzerindeki enerji kaynaklarının büyük bir bölümünün yenilenemeyen olarak adlandırılan, yakın bir gelecekte tükenecek olan kaynaklar oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu durum bilim adamlarını yenilebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönlendirilmiştir. Hidrojen enerjisi kolay uygulanabilirliği ve kolay bulunabildiği için diğer yenilenebilir enerji kaynaklarında nazaran daha avantajlıdır. Hidrojenin basınçlı tüpler metal borhidrürler ve metal hidritler şeklinde taşınmaktadır. Metal borhidrürler çevreye zararlı olmaması ve çözeltilerinin yanmaması gibi avantajlara sahiptir. Amonyum borhidrür bu metal hidrürlerden biridir. Yüksek pH değerlerinde kararlı bir birleşiktir ve hidrolizi sadece metal katalizör varlığında oluşur. Amonyum borhidrür hidrolizinde kullanılan metaller hem maliyetlerin yüksek olması hemde çabuk bozunmasından dolayı daha çok destek malzemelere tutturularak kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak sıklıkla karbon nanotüp, Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 ve aktif karbon gibi malzemeler kullanılmaktadır. Aktif karbon yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısından dolayı diğer destek malzemelerinden daha avantajlıdır. Aktif karbon sıklıkla biyo atık maddelerden kimyasal aktivasyon veya fiziksel aktivasyon metoduyla üretilmektedir.

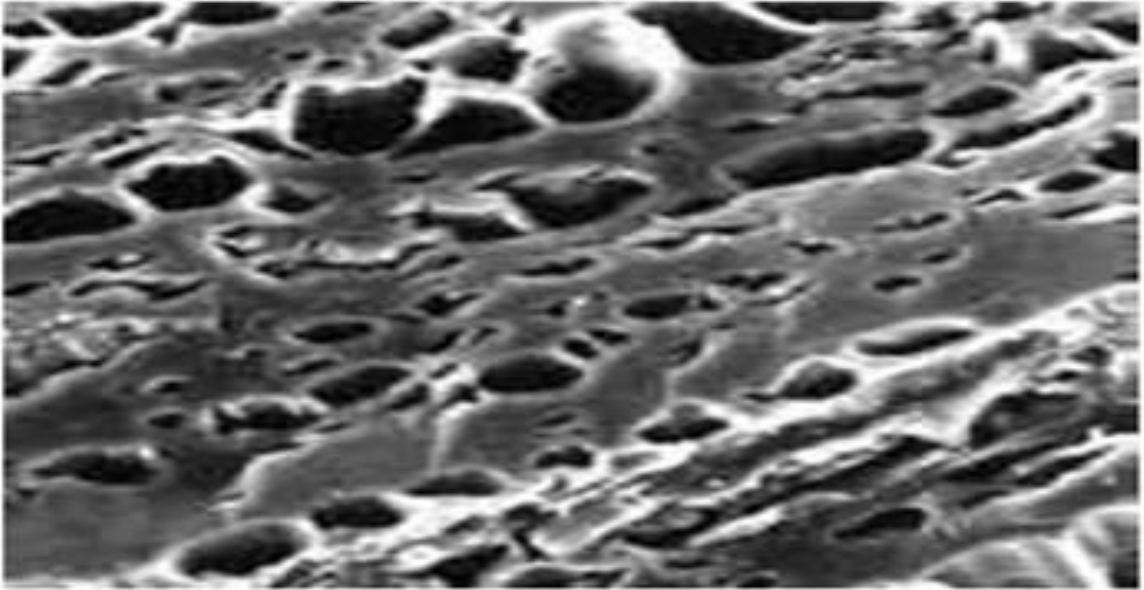
Bu çalışmada badem kabuğundan mikrodalga destekli aktifleştirici olarak H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon metoduyla aktif karbon üretilmiştir. Bu aktif karbonun üretiminde mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, mikrodalga gaz ortamı, aktivasyon süresi, aktivasyon sıcaklığı ve impragnasyon oranı parametrelerinin etkisi gözlemlenmiştir. Üretilen aktif karbonun Cu-Cr-B ve Ni-W-B katalizörlerine ayrı ayrı destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Amonyum borhidrür hidrolizinde NH_3BH_3 konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerinin davranışı incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda destekli katalizörün desteksiz katalizörden daha aktif olduğu anlaşılmıştır.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1. Aktif Karbon

Uzun zaman önceden beri karbon kömür yapısından biliniyordu. 6000 yıldan fazla bir zamandır karbon, metal oksitlerin indirgenmesinde kullanılmıştır. 1779 yılında Scheele tarafından, tamamen saf karbondan meydana gelen grafit yapısı bulundu. 10 yıl sonra Lavoisier, karbonun kimyasal elementlerden olduğunu farkına varmış ve karbonun bir diğer allotropik yapısı olan elması keşfetmiştir (Scharff, 1998).

Karbon sp , sp^2 ve sp^3 gibi hibritleşme yapabilen ve bu farklı hibritleşmelerden ötürü, değişik amorf yapılara sahip bir elementtir. Karbonun elmas, grafit ve fulleren gibi saf kristal yapıları vardır. Elmas yapısında, atomlar sp^3 hibritleşmesiyle tetrahedral bir yapıda birleşirler. Grafit sp^2 hibritleşmesine sahip karbon-karbon çift bağlarını ihtiva eden düzlemsel bir yapıdır. Grafitteki karbon atomları düzlemler dışında birbirlerine van der Waals kuvvetleriyle bağlanırlar. Fullerende ise karbon atomlarında sp^2 ve sp^3 yenilenebilir enerji kaynakları görülür (Ghosh ve ark., 2004).



Şekil 2.1. Aktif karbonun yüzey yapısı (Henning ve Degel, 1990).

Aktif karbon, çok geniş yüzey alanı ve mikrogözenek hacminde olması, rejenere edilerek kullanılması, adsorpsiyon kapasitesinin ve hızının çok olması dolayısıyla en çok kullanılmak istenilen adsorplayıcılardır.

Aktif karbon yüksek karbon bulunduran maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile iç yüzey alanı ve porozitesi oldukça geliştirilmiş emici malzeme olarak da tanımlanabilmektedir. Aktif karbonun mikro gözenekli yapısı, genişletilmiş yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon sığası ve yüzey reaktivitesi soğurgan olarak kullanılmasını sağlar. Aktif karbonların gözenek hacmi genel olarak 0,2 ml/g'dan daha fazla ve iç yüzey alanı ise 400 m² 'den (azot gazı kullanılarak BET metoduna göre ölçülen yüzey alanı) daha yüksektir. Gözenek çapı ise 3 Å ile birkaç bin Ångstrom arasında değişmektedir (Uzun, 2008).

Adsorbans olarak önceki zamanlarda, kömürden elde edilen aktif karbonlar değerlendirilmekteydi. Ancak aktif karbonun kömürden elde edilmesi çok masraflı olduğu için alternatif aktif karbon elde etme usulleri üzerindeki çalışmalar nihayetinde bitkisel gereçlerden aktif karbon elde etme yolları geliştirilmiştir. Bu yolla hem atık bitkisel materyaller ekonomiye kazandırılmakta, hem de aktif karbon elde etme giderleri düşürülmektedir. Günümüzde bitkisel malzemelerden meydana getirilen aktif karbonlar, kömürden elde edilen aktif karbonlara göre ekonomik olması dolayısıyla daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca bu tarımsal ürünlerden sentezlenen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması, aktif karbonların hazırlanmasında ham materyal olarak kullanılmasında güçlü bir etken olmuştur (Hayashi ve ark., 2002; Lee ve ark., 2006; Yorgun ve ark., 2009).

Aktif karbon fiziksel ya da kimyasal aktivasyonla veya bu iki yöntemin birleşimi ile oluşturulabilir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu neticesinde elde edilen katı mahsülün daha sonra bir oksitleyici gaz ile optimal bir sıcaklıkta ısıl işleme maruz tutulmasıyla gerçekleştirilir. Optimal sıcaklık, aktivasyonda hava sarf ediliyorsa 350-550 °C, eğer buhar veya CO₂ sarf ediliyorsa 800-1100°C'dir. Kimyasal aktivasyonda ise karbonizasyon ve aktivasyon prosesleri, bir aktivasyon kimyasalı varlığında (ZnCl₂, KOH, H₃PO₄, NaOH gibi) eş zamanlı olarak gerçekleşir (Yorgun ve ark., 2009; Uçar ve ark., 2009).

Aktif karbonu diğer adsorbentlerden ayıran nitelikler arasında;

- Ayırma ve saflaştırma süreçlerinden önce zor rutubet giderim işlemlerine (havanın temizlenmesinde ihtiyaç duyulduğu gibi) gerek görülmeden kullanılabilen tek ticari sorbentdir.
- Kolaylıkla ulaşılabilir büyük iç yüzeyi dolayısıyla diğer sorbentlere göre daha fazla organik molekül adsorplar. Örneğin, oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta aktifleştirilmiş

karbon tarafından adsorplanan metan miktarı, eşit miktarda zeolit le adsorplananın yaklaşık iki katıdır.

Aktifleştirilmiş karbonun adsorpsiyon ısısı ya da bağlanma kuvveti başka sorbentlere göre genel anlamda daha azdır. Bu sebeple adsorplanmış moleküllerin desorpsiyonu daha basittir. Aktifleştirilmiş karbonun rejenerasyonunda enerji gereksinimi daha düşüktür (Yang, 2003).

Aktif karbon bulunan ilk adsorban olarak ilgi çekmesine ve hala endüstride yaygın bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun prosedürün geliştirilmesi ve gözenek yapısının anlaşılması izindeki gelişmeler halen sürdürülmektedir (Martinez ve ark., 2006).

2.1.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbon, yüksek iç yüzey alanı ve karbon içeriğinde yüksek gözeneklilik bulunduran çok fazla olan herhangi bir yapısal formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen bir adsorbenttir. Aktif karbonların bilinen en eski kullanımları M.Ö 3750 'lere kadar ulaşmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde kalay bakır ve çinkonun indirgenmesinde odun kömürü kullanmışlardır. Odun kömürünün tıp alanında değerlendirildiğine dair bilgiler M.Ö 1550 yıllarına ilişkin Mısır papirüslerinde daha ötesinde ise Hipokrates ve Pliny kayıtlarında görülmüştür. Hipokrates ve Pliny kayıtlarına göre odun kömürü tedavi maksatlı kullanılmıştır (Patrick, 1995).

Aktif karbon, endüstri de ilk kez 1811 yılında İngiltere de çok az miktarda karbona sahip kemik külü ile şeker çözeltisinin renksizleştirilmesi işlemlerinde kullanılmıştır. Bitkisel hammaddelerden odun kömürü eldesi ile renk giderici olarak değerlendirilmesi 1856-1863 yılları arasında İngiliz patenti olarak yayımlanmıştır. Günümüzde ise şeker kamışı sanayisinde ağartma yöntemlerinde aktif karbon halen değerlendirilmektedir (Gerhart, 1986).

Endüstriyel olarak aktif karbonun ilk kullanımı Figuiet'in 1811 yılında yapmış olduğu kömürün pirolizlenmesi ile elde edilen Char'ın şeker içerikli çözeltilerdeki safsızlıkların giderilmesinde kullanılması, aktif karbon imal etme amaçlı birçok laboratuvar çalışmalarının harekete geçmesine neden olmuştur. 1856-1863 yılları arasında şu anki aktif karbon üretiminin zeminini meydana getiren patentler yayınlanmıştır. İngiliz patenti olarak yayınlanan bitkisel maddelerden renk giderici olarak değerlendirilen odun kömürü üretimidir (Beton, 2011).

Aktif karbonun Amerika' daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp tarafından Filteher adı altında, başlangıç malzemesi olarak kâğıt üretim işleminin bir yan ürünü kullanılarak oluşturulmuştur. 1. Dünya Savaşı esnasında ortaya çıkan gereksinimler, aktif karbonun ilerlemesinde büyük rolü vardır.1918 yılında, koruyucu gaz maskelerinde değerlendirilmek için hindistan cevizi kabuğundan granül ve sert aktif karbon elde etmişlerdir. Savaş sonrasında aktif karbon şeker pancarının rafine edilmesi ve içme suyunun saflaştırılmasında endüstriyel anlamda yaygın uygulama alanı bulmuştur. 2. Dünya Savaşıyla birlikte Filipinler ve Hindistan kaynaklı hindistan cevizi ticaretinin kesintiye uğramasıyla yerel hammadde kullanımını mecbur kılmıştır. Buna bağlı olarak 1940 yılında kömürden aktif karbon üretimine dönmüştür. Sonraki yıllarda aktif karbonun üretimi ve değerlendirilmesine yönelik yenilik ve gelişmeler, geri dönüşüm yapılabilir ürün gereksinimi ve çevre kirliliğini engelleme maksadına uygun şekilde ilerlemiştir (Othmer, 1992).

Çok iyi bir adsorban olan aktif karbon; renk, klor ve toksik madde giderimi, filtrasyon, saflaştırma, tuzların modifiye edilmesi, giderilmesi veya yoğunlaştırılması sebepleriyle kullanılmakta ve katalizör veya katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Duranoğlu ve ark., 2010).

Aktif karbonun en mühim kullanım alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması. Birçok ecza ve kimya mahsülünün saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşılaşılmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek genişlemektedir. Günümüzde aktif karbonlar direkt veya dolaylı yollarla da olsa günlük hayatımızın vazgeçilmez bir bölümü haline gelmiştir (Crittenden ve Thomas, 1998).

2.1.2. Aktif Karbonun Hammaddeleri

Aktif karbon yapım işlemlerindeki temel hedef uygun hammadde, uygun aktifleştirme metodu, uygun aktifleyici kimyasal madde ve reaksiyon değişkenlerinin seçimini yaparak kontrollü bir şekilde maksimum gözenek ve yüzey kimyası oluşturmak ve ayrıca kimyasal ve ısıl aktivasyon kimyasını ve sistemini öğrenmektir (Karacan ve ark., 2007).

Aktif karbon, karbon ihtiva eden kömürden Hindistan Cevizi kabuğuna, meyve çekirdeğinden badem kabuğuna kadar çeşitli malzemelerden meydana getirilebilmektedir. Kullanılacak hammadde için bir engel olmamasına karşın, yüksek

karbon düşük inorganik içeriğine sahip ucuz hammaddeler, aktif karbon üretimi için tercih edilmektedir (Sayın ve ark., 2016).

Elverişli olan hammaddenin seçilebilmesi için türlü faktörler ele alınır. Seçilen hammaddenin ucuz olması, yüksek karbon, düşük kül bulundurması beklenir. Hammaddenin yüksek graviteye sahip olması ve kâfi miktarda uçucu madde barındırması oldukça önemli özellikleridir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler ve hususları, tablo 2.1 'de verilmiştir. İstenen gözenek büyüklüğüne ve yüzey kimyasına sahip aktif karbonların üretimi için, uygun hammaddenin seçilmesi önemlidir (Benaddi ve ark., 2000).

Tablo 2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler ve özellikleri (Benaddi ve ark., 2000).

Hammadde	Karbon %	Uçucu %	Yoğunluk (g/mL)	Kül %	Aktif karbonun özelliği	Aktif karbonun uygulaması
Yumuşak odun	40-45	55-60	0,4 - 0,5	0,3-1,1	Yumuşak, geniş gözenek hacmi	Sıvı faz adsorpsiyonu
Sert odun	40-42	55-60	0,55-0,8	0,3-1,2	Yumuşak, geniş gözenek hacmi	Sıvı faz adsorpsiyonu
Lignin	35-40	58-60	0,3-0,4	--	Yumuşak, geniş gözenek hacmi	Sıvı faz adsorpsiyonu
Fundak kabuğu	40-45	55-60	1,4	0,5-0,6	Sert, geniş multi gözenek hacmi	Gaz fazı adsorpsiyonu
Linyit kömürü	55-70	25-40	1,0-1,35	5-6	Sert, küçük gözenek hacmi	Atık su arıtımı
Yumuşak maden kömürü	65-80	25-30	1,25-1,50	2,12	Orta sertlikte, orta büyüklükte mikro gözenek hacmi	Sıvı ve gaz fazı adsorpsiyonu
Petrol koku	70-85	15-20	1,35	0,5-0,7	Orta sertlikte, orta büyüklükte mikro gözenek hacmi	Gaz-sıvı adsorpsiyonu
Yarı sert kömür	70-75	1-15	1,45	5-15	Sert, geniş gözenek hacmi	Gaz-sıvı adsorpsiyonu
Sert kömür	85-95	5-10	1,5-2,0	2,15	Sert, geniş gözenek hacmi	Gaz-sıvı adsorpsiyonu

2.1.3. Karbon ve Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri

Karbon doğada çok az var olmasına rağmen canlı bünyesinde en fazla bulunan elementlerdendir. Doğada var olan karbonun üç izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) bulunur. Karbonun izotropik yapısı dışında, fiziksel özellikleri değişkenlik gösteren allotropik şekilleri de bulunur. Bunların içinden elmas ve grafit kristal örgü yapısında, kömür, kok ve odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıda bulunur. Grafitle elmas arasındaki en

önemli fark, elmasta her karbon atomuna en benzer komşu atom sayısı dört, grafitte ise üç olmasıdır. Grafit, tabaka yapısında moleküllerden oluşmaktadır. Tabakalar arasındaki mesafe 3.4 Å 'dur. Grafiti oluşturan tabakalarda, her bir karbon atomu üç ayrı karbon atomuna kovalent bağlı olup, bu bağların uzunluğu 1.41 Å'dur. Bu bağ uzunluğu C=C çift bağ uzunluğu (1.32 Å) ile C-C tek bağ uzunluğu (1.54 Å) arasında bir değerdir. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar oluşturmakta, geriye kalan bir elektron ise bağ yapılar arasında serbest bırakılmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumuna neden olmaktadır. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmaktadır (Şekil 2.1). Karbon atomları arasında zayıf bir bağın bulunması ve tabakaların birbiri üzerinden kolayca akması sebebiyle grafit, yumuşak bir maddedir (Demir ve ark., 1997).

2.1.4. Aktif karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon geniş adsorplama kapasitesinden ötürü adsorpsiyon metotlarında en yoğun kullanılan materyaldir. Başlıca kullanım alanları aşağıdaki şekildedir :

1. Gazlardan SOX ve NOX 'lerin uzaklaştırılması,
2. Gaz maskelerinin üretimi ,
3. Çözeltilerde renk giderilmesinde,
4. Gaz tepkimelerinin katalizinde,
5. Renk ve koku gibi istenmeyen maddelerin içme suyundan uzaklaştırılmasında,
6. Atık suların dezenfektisinde ,
7. Çözücülerin geri dönüşümünde,
8. Sulu çözeltilerin renk ve kokularının giderilmesinde,
9. Çözücü buharlarının oluşturulmasında ,
10. Tıp ve eczacılık alanlarında ,
11. Hidrometalurji alanında .

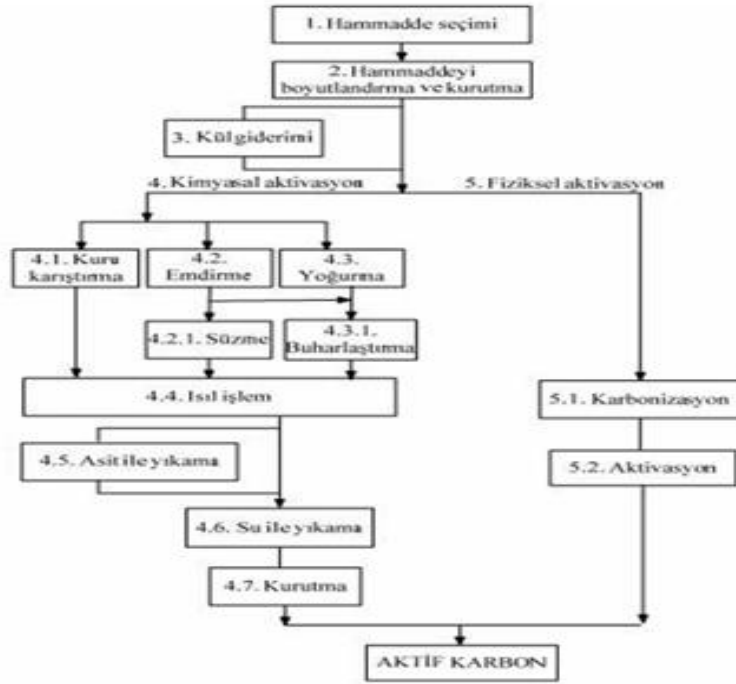
2.1.5. Aktif Karbonun Hazırlanması

Aktif karbon üretimine geçmeden önce sarf edilecek hammaddenin bazı ön prosedürlerden geçirilmesi gerekmektedir. Aktif karbona dönüştürülecek malzemenin elverişli parçacık boyutuna varması için parçalanması, öğütülmesi ve elenmesi lazımdır, çünkü malzemenin boyutu elde edilecek aktif karbonun özelliklerine tesir eder (Paraskeva ve ark., 2008). Örneğin parçacık büyüklüğü ne kadar küçük olursa, elde edilen aktif karbonun yüzey alanı o kadar fazla olacaktır. (Şentorun ve ark., 2006). Ayrıca kullanılan

malzemenin parçacık büyüklüğü azaldıkça, meydana gelen aktif karbonun mikrogözenek miktarı artmaktadır (Lua ve Guo, 2001).

Aktif karbon, yapısında karbon ihtiva eden fındık kabuğu, turba, odun, hindistan cevizi, linyit, kömür ve petrol gibi maddelerden meydana getirilen karbonlu bir maddedir.

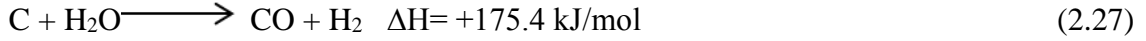
Aktif karbon fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemlerinden herhangi biri ile üretilmektedir (Pradhan, 2011).



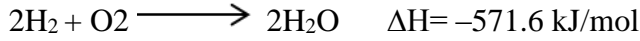
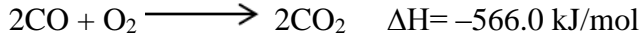
Şekil 2.2. Aktif karbon üretim şeması

2.1.5.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısıl bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini kovalayan iki aşamadan oluşur. Isıl bozunma esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla poröz bir yapıya sahip karbon iskeleti oluşturulmuş olur. Sonrasında 800–1000 °C sıcaklık aralığında su buharı, CO₂ veya her iki gazın bir arada kullanılması ile aktivasyon işlemi oluşturulur. Su buharı kullanıldığında, başlangıçta karbonizasyon ile meydana gelen ara ürün, aşağıda gösterilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına geçirilerek sayıları artırılır ve bünyesindeki gözenekler genişletilir.



Burdaki tepkime endotermiktir ve tepkime için gerekli ısı, kısmen oluşan CO ve H₂'nin yanması ile korunur.



Meydana getirilen aktif karbon elenip tozu uzaklaştırılarak kullanıma hazır duruma getirilir. Fiziksel aktivasyon ile meydana gelen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan meydana gelenler gibi iyi bir gözenek yapısı gösterir. Hem gaz hem de sıvı fazdan iyon ve moleküllerin adsorpsiyonu için etkin şekilde kullanılırlar (Klass, 1998).

2.1.5.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon belirlenen bir hammaddenin kimyasal aktifleyici bir madde ile belirlenen bir sıcaklıkta bozulması prosedürüne dayanır. Aktif karbon yüzeyinde yer alan oksijenli fonksiyonel grupların miktarı, kullanılan kuru veya ıslak aktifleştiricinin türüne ve uygulanan aktivasyon yöntemine bağlı olarak değişkenlik sergilemektedir. Kuru oksidasyon; CO₂ ve su buharı varlığında 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen ve gaz oksidasyonu şeklinde tanımlanan işlemdir. Islak oksidasyon ise, hammadde yapısında var olan karbon ile oksidasyon ajanı arasında sulu çözelti içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon olarak tanımlanır. Oksidasyonda aktifleştirici olarak daha çok H₃PO₄, HNO₃, H₂O₂, ZnCl₂, KMnO₄, (NH₄)₂SO₄, KOH gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Pradhan, 2011).

2.1.5.3. Elektrokimyasal Aktivasyon

Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal bağ oluşturmuş yapıları içermektedir. Bu yapılar hammaddeden meydana gelebilmekte veya ideal anlamda oluşturulamayan karbonizasyon neticesinde ortaya çıkmakta ve aktivasyon işlemi süresince yüzeye kimyasal bağ yapmaktadır.

Aktivasyonun temel hedefi daha yüksek oksijen bulunduran yüzeye sahip olması sağlanmaktadır. Karbon-oksijen grupları, aktif karbonun yüzey tepkimelerini, yüzey davranışını, hidrofiliğini, elektriksel ve katalitik hususlarını etkilemektedir. Sıvı

süspansiyonlarındaki karbon taneciklerinin yüzey yükü yine yüzeyindeki fonksiyonel gruplar tarafından etkilenmektedir. Oksijen, karbon ile C_xO_y gibi türlü kompleksler meydana getirmektedir. Bu kompleksler yeterince yüksek sıcaklığa ısıtıldıklarında, karbondioksit ve karbon monoksit gazlarını verecek şekilde bozunmaktadır. Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın türlü işlemleri bulunur. Bunlardan biri de literatürde uygulaması çok yeni olan elektrokimyasal aktivasyon işlemidir (Rangel ve ark., 2000).

2.2. Katalizör

Katalizör, reaksiyon hızını değiştiren ve reaksiyon neticesinde kimyasal yapısı değişmeden ortamda bulunan maddeler olarak tanımlanır. Ancak, katalizörlerin de tepkimelere karıştığı prosedürler bulunmaktadır. Örneğin; etil asetatın hidrolizi tepkime ortamına hidroksil iyonu eklenmesi ile hızlanır fakat ürünlerden birisi olan asetik asit reaksiyon süresince katalizör olan hidroksil iyonlarını harcar. Bu sebeple, katalizör tanımı “tepkime stokiyo metrisi açısından lazım olmamakla birlikte, tepkime hızını değiştirebilen maddeler” olarak verilebilir. Katalizör tepkime hızını yükseltip düşürerek, istenilen bir ürünü oluşturacak şekilde tepkimeyi yönlendirerek ve istenmeyen yan tepkimeleri engelleyerek tepkimeye tesir edebilir (Saçak, 2011).

2.2.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler genel anlamda üç gruba ayrılmaktadırlar; homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörler.

2.2.2. Katalizör Bileşenleri

Katalizör bileşenleri aktif bileşen, destek bileşen ve güçlendirici bileşen olarak ayrılmaktadır. Bu bileşenlerle alakalı bilgi kapsamlı olarak aşağıda verilmiştir.

2.2.3. Aktif Bileşen

Aktif bileşenler, kimyasal tepkimelerdeki aktiviteden sorumlu bileşenlerdir. Aktif bileşenin seçiminin katalizör üretiminin ilk basamağında yapılması gerekir. Aktif bileşenler metal ya da metal oksit yapısında bulunabilmektedirler. Aktif bileşenlere örnek olarak; Pt, Ru, Ni, Co, MnO_2 , ZrO_2 , Au gösterilebilir (Richardson, 1989).

2.2.4. Destek Bileşen

Seçilen destek gereçlerinin yüksek yüzey alanı barındırması istenir. Destek bileşen, katalizör içinde aktif bileşen için yüksek yüzey alanı meydana getirerek taşıyıcılık görevini üstlenir. Genellikle katalizör üretiminde kullanılan destekler; doğal

killer, alümina, silika, magnezyum, aktif karbon, asbest gözenekli yapıda ve karbon siyahı, titanium oksit, çinko oksit gibi maddelerdir. Tepkime hızlarıyla reaktif veya ürünlerin difüzyon hızları destek maddesinin gözenekliliğine göre kıyas edildiğinde, katalitik aktivite ve seçicilik, gözenek yapısında değişiklikler ile değiştirilebilir. Destek bileşenlerin tepkime içinde yan tepkimelere sebep olabilecek şekilde, aktif olmaması gerekir. Katalizör ısıtıldığı zaman, sıcaklığa bağlı olarak sinterleşmeden ötürü gözenek yapısı değişime uğrar. Destek, katalizörün ısıl kararlılığını yükselterek, katalizör bünyesindeki aktif metal dağılımının değişmemesini sağlamalıdır (Gürel,2001).

2.2.5. Güçlendirici Bileşen

Güçlendiriciler ya destek ya da aktif bileşene yardım etmek için tasarlanır. Yapıya çok az miktarda ilave edildiğinde, istenilen aktiviteye varmak için aktif bileşenin aktivitesini, seçiciliğini ve kararlılığını yükselten maddelerdir. Bazı güçlendirici bileşenler kararlılığı yükseltirken, bazıları aktiviteyi yükseltir. Örneğin; Al_2O_3 destekli katalizöre SiO_2 ilavesi termal kararlılığı yükseltir, Ru ilavesi aktiviteyi yükseltir (Richardson, 1989).

2.2.6. Katalizör Sentez Yöntemleri

Katalizör üretiminde kullanılacak metodlar istenilen fiziksel ve kimyasal karakteristik hususlara ve hangi fonksiyonun hedeflendiğine bağlıdır. Katı katalizörler, aktif alumina gibi tek bileşenden ya da hidrojenlenme işlemlerinde değerlendirilen metal filmleri gibi birçok bileşenden üretilebilirler. Literatür araştırmalarına göre sadece kimyasal bileşim, tasarlanan katalitik etkinliği için bir kriter değildir. Destek türü, yüzey alanı, gözenek boyutu gibi özellikler elde edilen katalizörün katalitik aktivitesine tesir etmektedir. Aynı zamanda etkin katalizör hazırlamak için birçok hazırlama işlemi ve metodu geliştirilmiştir (Balıkçı ve Güldür, 2007). Emdirme, birlikte çöktürme ve sol-jel yöntemi başlıca katalizör üretim yöntemleridir. Katalizör üretim metodlarının seçilmesinde katalizörden istenilen özellikleri ve kullanılan yöntemin avantaj-dezavantajlarına dikkat edilmelidir.

2.3. Enerji

Enerji; maddenin sahip olduğu iş yapabilme becerisi olarak tanımlanır. Enerji maddenin bir özelliğidir ve zorunlu girdi olarak ülkelerin refahının artmasına katkı sağlayan mühim bir unsurdur. Enerji soyut bir kavram olup, yaptığı iş ile ölçülüp

değerlendirilebilir. Evrendeki enerji zamanın başlangıcından beri vardır ve sabittir (Alemdaroğlu, 2007; Aksu, 2011).

Enerji kaynakları, üretim yöntemlerine göre ‘Yenilenemez Enerji Kaynakları’ diğer adıyla ‘Birincil Enerji Kaynakları’ ve ‘Yenilenebilir Enerji Kaynakları’ diğer adıyla ‘İkincil Enerji Kaynakları’ olarak iki gruba ayrılmaktadır.

2.3.1. Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

Yenilenemeyen enerji kaynakları, meydana gelişleri sebebi ile kendilerini yenilemesi uzun yıllar alan kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar ve nükleer enerji olarak sınıflandırılmaktadır.

2.3.1.1. Fosil Enerji Kaynakları

Milyonlarca yıl önce yaşayan ölmüş organizmaların yer kabuğunun altında yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında farklı kimyasal reaksiyonlar ile elde edilen kaynaklardır. Günümüz itibari ile birincil enerji tüketiminin %88’ini kömür, petrol ve doğalgaz karşılamaktadır. Kömür, yanabilen organik bir kaya olup karbon, hidrojen, oksijen gibi elementlerin bileşiminden meydana gelmiştir (İmer ve Dalbudak, 2012) Kömür, kalori oranına göre taş kömürü (bitümlü kömürler ve antrasit) ve düşük kalorili kömürler (alt bitümlü kömürler ve linyit) olarak ikiye bölünür. Petrol yapışkan ve yanıcı koyu renkli bir sıvıdır. Metan, etan, propan, bütan gibi birtakım hidrokarbonların karışımından oluşmuştur. Ham petrolün kullanım sınırı vardır. Doğal gaz yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir tür yanıcı gaz karışımıdır. Yakıt olarak önem sıralamasında ham petrolden sonra ikinci sırayı alır. Doğal gazın büyük parçası, metan gazı adı verilen hidrokarbon bileşiğinden elde edilir. Diğer bileşenleri; etan, propan, bütan gazlarıdır. Düşük miktarda karbondioksit, azot, helyum ve hidrojen sülfür de ihtiva eder. Dünyadaki nüfusun artması ile birlikte Kalorisinin çok düşük olması ve sera gazlarına sebep olması enerjiye ve özellikle birincil enerji kaynağı olan fosil yakıtlarına ilgi yükselmiştir. Kömür, petrol ve doğalgaz dünyanın geleceğine tesir eden küresel ısınmanın başlıca nedenleridir. Fosil yakıtlarının tüketimi arkasından oluşan sera gazları, hava kirliliği ve asit yağmurlarını meydana getirmektedir. Petrol, doğalgaz ve kömürün hem ortama vermiş olduğu zarar hem de tükenilebilir olmasından ötürü yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi artmıştır.

2.3.1.2. Nükleer Enerji

Nükleer enerji büyük atomların (uranyum, plütonyum) ayrılma (fizyon) ya da küçük atomların birleşmesi (füzyon) neticesinde ortaya çıkan enerjidir. 1879 yılında Uranyum'un bulunması ile başlayan ve 1934 yılında atomun kontrollü bir şekilde parçalanması ile ilerleyen zamanda günümüzdeki nükleer teknolojinin temelleri atıldı. Dünyadaki birçok nükleer santral ayrışma dayalı çalışmakla birlikte günümüzde nükleer santraller kendilerine has özellikleri bulduğundan dolayı ülkelerin tercih ettiği bir elektrik enerjisi kaynağıdır. Nükleer santrallerin oluşturduğu nükleer atıkların ne yapılması gerektiği halen bir soru işareti iken, nükleer enerji halen çok riskli bir teknolojidir. Nükleer enerjinin her ne kadar ileri zamanın enerjisi olarak düşünülse de bulunan dezavantajlarından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına ilgi artmıştır.

2.3.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün mevcut olabilen enerji kaynağıdır İkincil enerji kaynakları olarak da tanımlanan yenilenebilir enerji kaynakları. Çoğu yenilenebilir enerji kaynağı enerjisini doğrudan veya dolaylı bir şekilde güneşten alır. Yenilenebilir enerji kaynakları; hidrojen enerjisi, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle, biyogaz. Fosil enerji kaynaklarından yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ülkelerin karşılaşacakları enerji gereksinimlerinin büyüklüğü ve etkisine bağlı olarak yol izleyecektir (otto Müller, 2013).

2.3.2.1. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi güneşin çekirdeğinde bulunan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ışıma enerjisidir. Kullanım kolaylığı, temizliği, yenilenebilirliği, çevre dostu ve potansiyelinin olması gibi sebeplerden ötürü gelişime açık enerji kaynağıdır. Güneşin gün süresince atmosfere yaydığı ısı ve ışıktan, metod, malzeme ve teknolojik düzey yönünden elektrik enerjisi elde edilmektedir. Türkiye, güneş ve rüzgâr yönünden yeterince zengin bir ülkedir

2.3.1.2. Rüzgâr Enerjisi

Rüzgâr enerjisi, yer kabuğunun farklı ısınması, havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının değişkenlik göstermesine bağlı olarak, rüzgâr enerjisi kinetik enerjiye dönüşmüş güneş enerjisi olarak tanımlanabilirler. Rüzgâr, yüksek basınç merkezinden alçak basınç merkezine doğru hareket eden ve birbirine yakın olan iki basınç bölgesi arasındaki basınç değişikliğinden meydana gelen hava akımıdır. Rüzgâr, zamansal ve

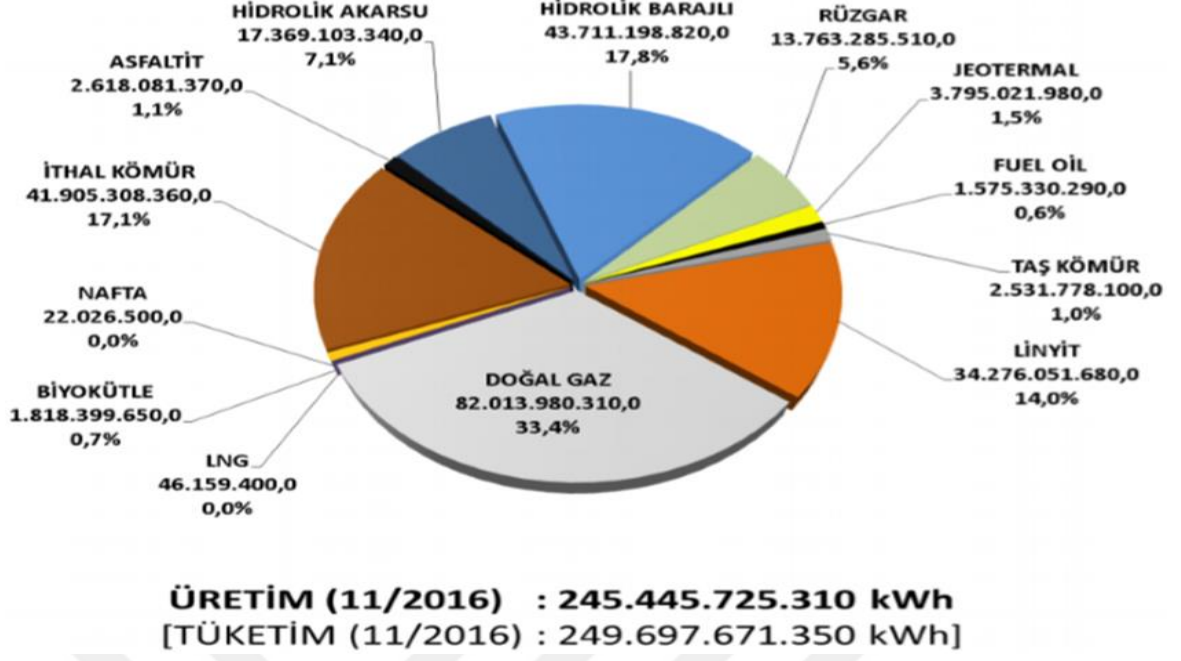
yöresel farkındalıklara göre, yeryüzünün homojen olmayan ısınmasına bağlı olarak değişiklik gösterir. Rüzgâr enerjisi, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olup, çevre dostudur. Bakım ve işletme uygun maliyetli ve atmosferde bol ve serbest durumda bulunur. Rüzgârın, kinetik enerjiye çevrilmesinde rüzgâr türbinleri önemli rol oynamaktadır. Rüzgâr türbinleri dönüş eksenlerinin yönünde göre yatay eksenli ve düşey eksenli halde yer alır. Elektrik enerjisi kullanımı zamana bağlı olması sebebiyle rüzgârdaki günlük ve mevsimsel değişimler önemli rol oynamaktadır.

2.3.2.3. Jeotermal Enerji

Yer kürenin derinliklerinde yer alan ısı enerjisinin yeryüzüne doğru yoğun bir şekilde yayılması olarak tanımlanmaktadır. Jeotermal kelimesi yunanca iki sözcükten meydana gelir. Bu sözcüklerden biri 'ısı' diğeri ise 'yer' anlamını taşımaktadır. Eski zamanlarda jeotermal sıcak su olarak, yıkanmak maksadıyla veya sağlık maksadıyla yararlanılmıştır. Günümüzde ise jeotermal enerjiden elektrik eldesi, ısıtma metotları ve endüstriyel kullanımlar öne gelmektedir. Jeotermal enerjinin kullanımı ülkeden ülkeye farklılık göstermektedir.

2.3.2.4. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle enerjisi tükenmez bir kaynak olması, her yerde elde edilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere faydalı olması sebebi ile elverişli ve önemli bir enerji kaynağı olarak ele alınabilir. Şekil 2.3 'de Türkiye 'de ki enerji üretimi ve tüketimi verilmiş olup fosil yakıtları başta olmak üzere yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimin artışının söz konusu olduğu söylenebilmektedir. Bitkiler, deniz ve okyanus da ki algler evlerden çıkan organik atıklar ve çöpler biyokütle olarak ele alınabilir.



Şekil 2.3. 2016 yılı Türkiye’de enerji üretimi ve tüketimi verisi

2.4. Hidrojen

Doğada varlığı en fazla olan element Hidrojen, periyodik cetvelin ilk elementi olmakla birlikte elektronik olarak birinci grup elementlerinin düzenine sahip bulunsa da kimyasal ve fiziksel olarak birinci grup elementlerinden tamamen değişiktir. Bu sebep dolayısıyla hidrojeni periyodik tabloda herhangi bir gruba eklemek doğru olmaz.

Tablo 2.2. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

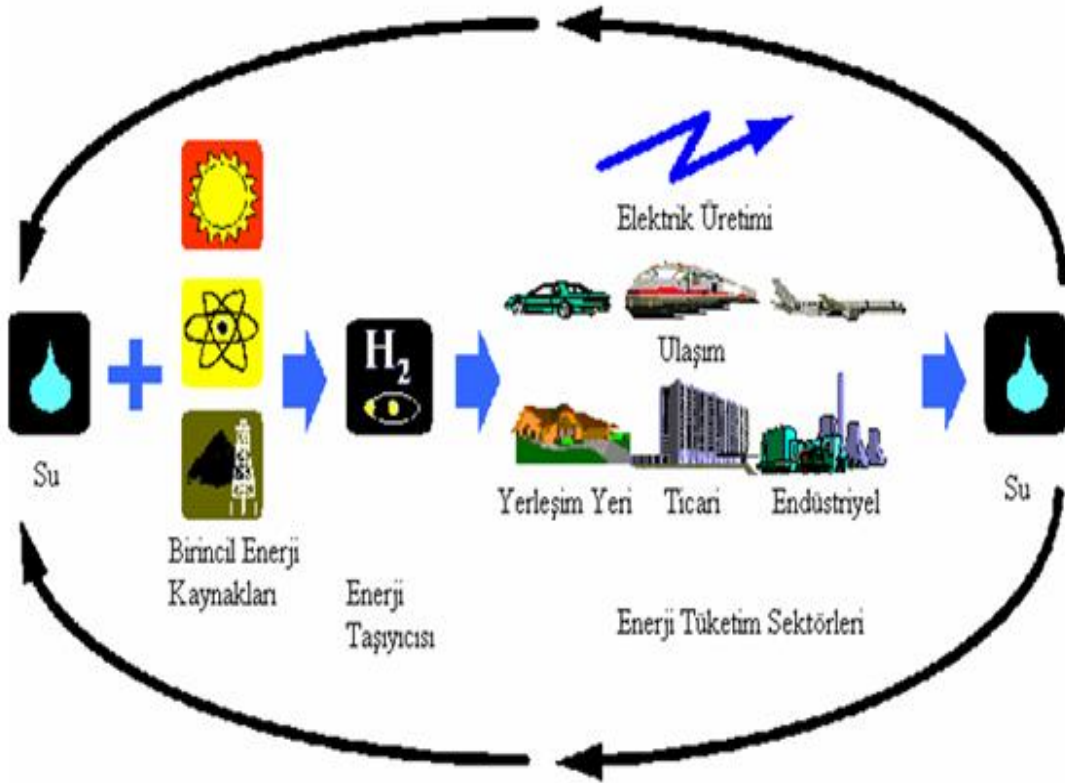
Özellik	Değeri	Birim
Molekül Ağırlığı	2,016	Mol/g
Yoğunluk	0,0838	Kg/m ³
Üst Isıl Değer(Kütlesel)	141,9	MJ/kg
Üst ısı Değer (Hacimsel)	11,89	MJ/m ³
Alt Isıl Değer(Kütlesel)	119,9	MJ/kg
Alt Isıl Değer(Hacimsel)	10,05	MJ/m ³
Kaynama Sıcaklığı	20,3	K
Sıvı Yoğunluğu	70,8	Kg/m ³
Kritik Noktadaki Sıcaklık	32,94	K
Kritik Noktadaki Basınç	12,84	Bar
Kritik Noktadaki Yoğunluk	31,40	Kg/m ³
Kendiliğinden Tutuşma Sıcaklığı	858	K
Havada Tutuşma Limitleri	4-75	% hacimsel
Havada Stokiyometrik Karışım	29-53	% hacimsel
Havadaki Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı	0,61	cm ² /s
Özgül ısı	14,89	KJ/(kg-K)

Hidrojenin mühim üç tane izotopu vardır; Hidrojen (Protonyum) 1H, Döteryum 2D, Tritiyum 2T'dir. Renksiz, kokusuz ve zehirsiz gaz fazında bir elementtir. Kaynama sıcaklığı 252°C ve erime sıcaklığı -259 °C'dir. Elementlerin en hafifidir (MAH=1,008g/mol). En fazla doğada iki atomlu (H₂) gaz halinde bulunmaktadır. Evrendeki atomların %90'ından fazlasına sahip olduğu halde doğada saf halde mevcut değildir.

Hayatımızın devamı için su, su için hidrojen kesinlikle gereklidir ve organik tüm bileşiklerde yer alır. Hidrojen kullanımının birçok üstünlüğü vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Hidrojen gazı çok aktiftir, pek çok element ve moleküle bileşik oluşturabilir.

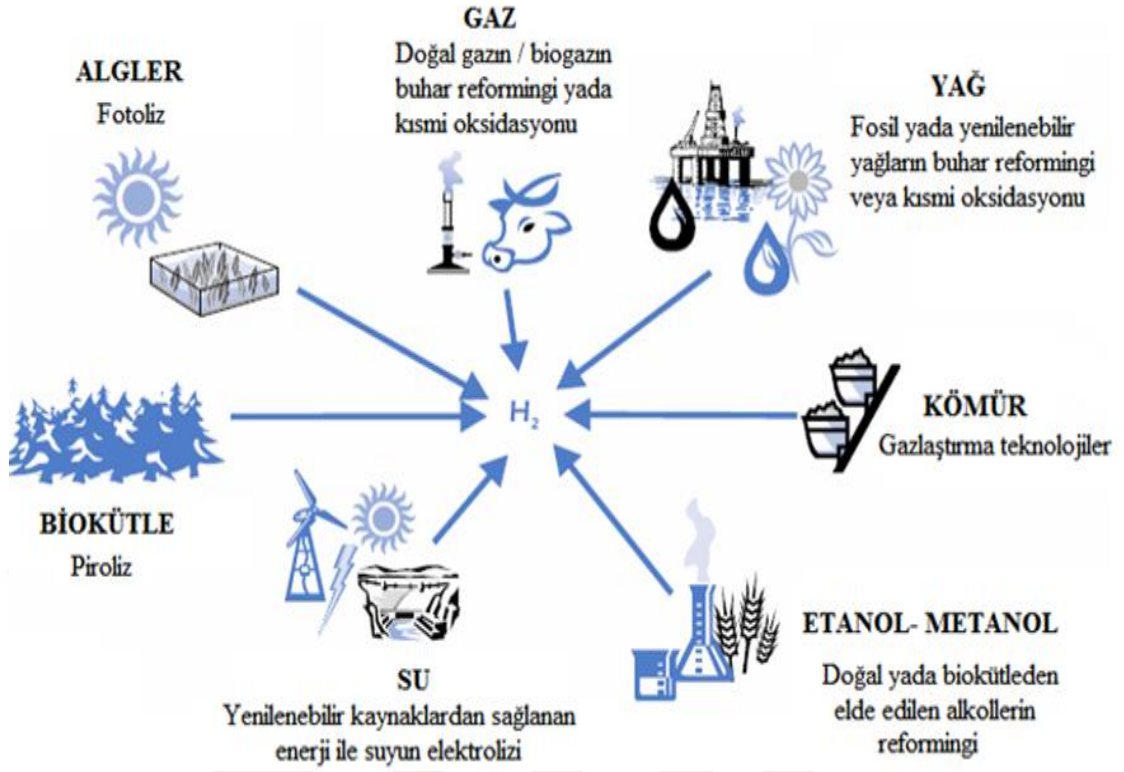
2. Çevre dostudur, zararlı emisyon oluşturmaz.
3. Yanması ile çok yüksek verim oluşturur ve yanması sonucunda su buharı elde edilir.
4. Enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyel içerir.
5. Hidrojen iyi bir indirgendir.
6. Mevcut yakıtlar ile birlikte sarf edilebilir .
7. Hidrojen suda çok az çözünür ve iyi bir iletkenidir.
8. Fosil yakıtlara karşı alternatiftir.
9. Yoğunluğu havadan 14 kat daha azdır. (NŞA'da 0,08988g/L)
10. 10.20,3K ve bir atmosfer basınç altında sıvı faza ulaşır (Johnston ve ark., 2005).



Şekil 2.4. Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi (Ün, 2003)

2.4.1. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen biyogaz ve kömür gibi birinci enerji kaynağı değildir, birincil enerji kaynaklarından üretilen bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir (Şekil 2.5). Hidrojen aşağıda belirtilen yöntemlerle elde edilebilmektedir.



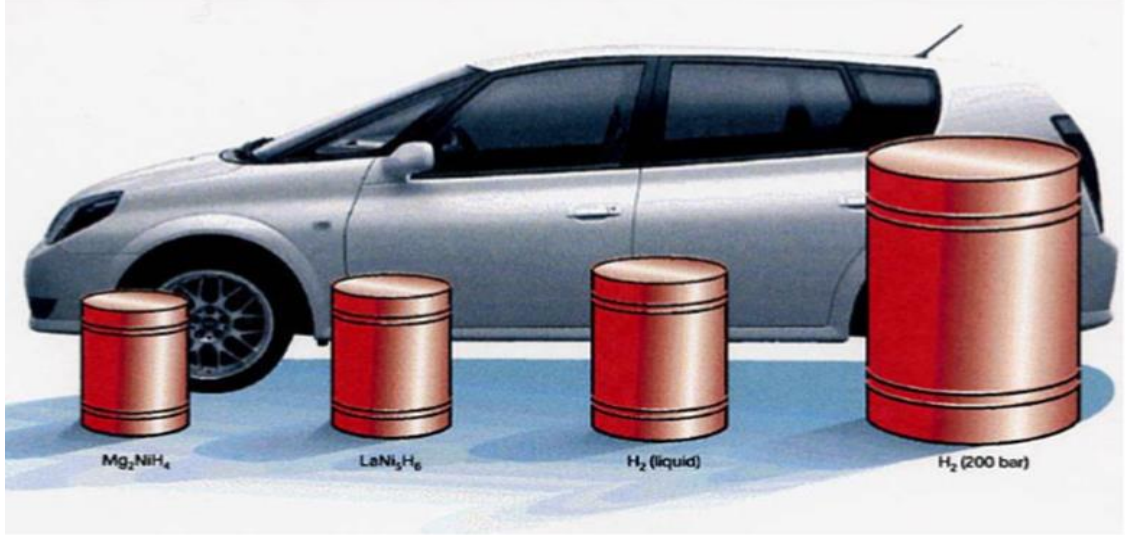
Şekil 2.5. Hidrojen elde etme yöntemleri

2.4.2. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin hazırlanmasından sonra gerekli yerlere aktarımı, kullanılması ve az kullanıldığı durumlarda da depolanabilmesi gerekmektedir. Araçlarda hidrojenin kullanılması, depolamanın önemini daha fazla arttırmaktadır. Taşınabilir işlemlerde ise, hafiflik de oldukça önemlidir. Kullanım metodu ve kullanım alanları göz önünde bulundurularak depolama alternatifleri gereklidir. Depolama düzeneklerinin masrafları, hidrojen kullanımının yaygınlaşması için en önemli kriterlerden biridir.

Hidrojen depolama işlemlerinin hidrojenin hacimsel ve ağırlıkça yoğunluğu, şarj ve deşarj için tersinirlik süreçleri göz önüne alınarak geliştirilmektedir. Yaygın olarak; hidrojen sıvı halde tanklarda depolama, gaz halde yüksek basınçlı tanklarda sıkıştırılmış hidrojen halde depolama, fiziksel sorpsiyon, metalik hidrürlerde depolama ve kompleks hidrürler olarak toplam altı metotla depolanmaktadır (Züttel, 2003).

Hidrojen sıvı veya gaz olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür halinde de depolanabilmektedir.



Şekil 2.6. 4 kg Hidrojenin Farklı Fazlarda Depolanması İçin Gereken Tankların Boyutları Ve Bu Tankların Boyutlarının Bir Araba İle Kıyaslanması

Mg_2FeH_6 150 kg/m^3 değeri ile en yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğu içermektedir. $LiBH_4$ ise kütlece %18 hidrojen içeriği ile en yüksek ağırlıkça yoğunluk değerini alır. Basıncılı tanklarda depolanan hidrojen gazı için elverişli çeliğin gerilme direnci 460 MPa, yoğunluk 6500 kg/m^3 ve kompozit malzeme gerilme direnci 1500 MPa, yoğunluk: 3000 kg/m^3 tür (Züttel ve ark., 2003).

Kimyasal hidrürler de depolama masraflarının az olması ve güvenilirliğinden ötürü ilgi çekmektedir. Depolama şekillerine göre maliyet değerleri tablo 2.3 de anlatılmıştır. Hidrojen depolama hedeflerine göre gravimetrik yoğunluk değeri 2010 yılında $0,04 \text{ kg H}_2 / \text{kg sistem}$, 2015 yılında $0,055 \text{ kg H}_2 / \text{kg sistem}$ ve sonrası için $0,075 \text{ kg H}_2 / \text{kg sistem}$ olarak ve hacimsel yoğunluk değeri 2010 yılında $0,028 \text{ kg H}_2 / \text{L sistem}$, 2015 yılında $0,040 \text{ kg H}_2 / \text{L sistem}$ ve günümüz için $0,07 \text{ kg H}_2 / \text{L sistem}$ olarak belirlenmiştir (Muir ve Yao, 2011).

Tablo 2.3. Depolama türlerine göre maliyet değerleri (Muir ve Yao, 2011).

Depolama teknolojisi	Ağırlık (kw/kg)	Hacim (kw/L)	Maliyet (\$/kw)
Kimyasal hidrürler	1,6	1,4	8
Metal hidrürler	0,8	0,6	16
Sıvı hidrojen	2,0	1,6	6
10,000	1,9	1,3	16

2.4.3. Kimyasal olarak hidrojen depolanması

Bor ve azot bulunduran bileşikler (LiNH_2 ve NaBH_4) yüksek hidrojen bulundurması nedeniyle hidrojen depolanması için kullanımı geniş olarak yer almaktadır (Amendola ve ark., 2000).

Bundan yola çıkarak amin-boranlar da hidrojen depolama kapasitesi yüksek olduğu için dikkat çeken bir diğer adaydır (Umegaki ve ark., 2009). Amin-boranların hidrojen depolama kapasiteleri, hidrojen salıverme tepkimelerine dönüştürülebilir olma potansiyelleri benzinden daha yüksektir (Dixon ve Gutowski, 2005). Ancak amin boranlardan yüksek oranlarda hidrojen üretmek için elverişli bir katalizör gerekmektedir.

Yeni hidrojen depolayıcı gereçlerin geliştirilmesi yakın zamanlarda hidrojenin önemli bir enerji taşıyıcısı olarak kullanımını sağlayacaktır. Bulduğumuz zamanda, amin boranlar (amonyak boran (NH_3BH_3), metilamin boran (MeNH_2BH_3), dimetilamin boran (Me_2NHBH_3), trimetilamin boran (Me_3NBH_3), hidrazin boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ v.s) düşük sıcaklıkta hidrojen elde edildiği için hidrojen ekonomisinde çokça test edilmektedir. Hidrojen depolama kapasitesi açısından özellikle amonyak ağırlıkça %18 hidrojen ihtivasi ile ilginç bir maddedir ve sentezi için klasik endüstriyel metotlar kullanılır. Amonyakın hidrojen depolayıcı sıvı madde olarak kullanımı, kontrollü ısı ayrışmanın sonrasında, Haber-Bosch metoduyla hidrojene dönüşümünü gerçekleştirmektedir. Ancak amonyakın kararlılığından ötürü hidrojeni salıvermesi zordur ve sadece kompleks katalizör varlığında ve yüksek sıcaklıkta katı oksit yakıt hücreleri sağlanabilir. Ayrıca genel kullanım için amonyak elverişsiz çok zehirli bir bileşiktir. Amonyakın söz edilen bu dezavantajları dolayısıyla onun yerine amonyak boran

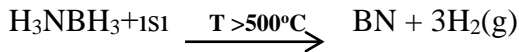
(NH₃BH₃) (Kang ve ark., 2009)., hidrazin-boran (N₂H₄BH₃), dimetilaminboran ((CH₃)₂NHBH₃) ve lityum amidoboran (LiNH₂BH₃) gibi bileşikler dikkat çekmektedir (Xiong ve ark., 2008). Kimyasal olarak Hidrojenin depolanmasına yönelik yapılan çalışmalar 2007 yılından sonra önemli bir bor bileşiği olan amonyak-boranın (NH₃BH₃) bu sebeple kullanılmasını değerlendirmeye almıştır (Staubitz ve ark., 2010). Amonyak-boran oda koşullarında katı fazda var olan bir Levis asit-baz yapısıdır ve sentezi sodyum borhidrürün amonyum sülfat (2) veya amonyum format (3) ile THF bünyesindeki tepkimeleriyle ılımlı şartlarda (40 °C), kısa zamanda (2 saat) ve yüksek verimle(> % 96) oluşturulabilmektedir (Ramachandran ve Gagare, 2007).

2.5. Amonyak Boranın Özellikleri

Amonyak boran, yüksek elektronegativite farkına neden olan B-N bağı ve hem hidritik B-H hem de protonik N-H bağı bulduran bir bileşiktir. Dolayısıyla güçlü moleküller arası çekim kuvveti olan amonyak boran oda sıcaklığında ve belli bir sıcaklık aralığında stabil katı haldedir. Bununla birlikte amonyak boran zehirsiz ve çevre dostudur. Amonyak boran kolayca yararlanılabilmekte ve içeriğindeki hidrojeni farklı yollarla serbest bırakabilir. Amonyak borandan hidrojen salıverilmesi üç farklı yolla oluşabilir.

2.5.1. Termoliz

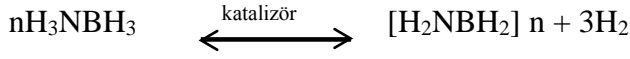
Amonyak boranın yüksek sıcaklıkta, kimyasal olarak ayrılması yoluyla hidrojenini salıvermesi termoliz olarak bilinmektedir. Amonyak boranın termolizi ile hidrojen salıverilmesi reaksiyon denklemi aşağıdadır.



Ancak bu yöntem ile hidrojen salıverilmesi ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir ve 3 mol hidrojenin salıverilmesi amacıyla 500 °C gibi bir sıcaklığa sahip olmalıdır (Sit ve ark., 1987; Keaton ve ark., 2007).

2.5.2. Dehidrojenlenme

Bileşiklerden hidrojen koparılması dehidrojenlenme olarak tanımlanmaktadır. Amonyak boran, susuz organik çözücülerde bulunan ve elverişli katalizör varlığında bünyesindeki hidrojeni salıverir. Amonyak boranın dehidrojenlenme reaksiyon denklemi aşağıdadır.



Yalnız en etkin geçiş metali varlığında bile, amonyak borandan hidrojen salınımı çok yavaş meydana gelir.

2.4.3. Hidroliz

Bir bileşiğin su içerisinde çözücü molekülleri ile aktifleşerek yapısının bozunması hadisesine hidroliz denir. Amonyak boranda sulu çözelti içinde yapısındaki 3 mol hidrojeni oda sıcaklığında hidroliz yöntemi verebilir. (Xu ve ark., 2008; Chandra ve Xu, 2007). Amonyak boranın hidrolizi aşağıdaki gibidir.



Amonyak borandan hidrojen çıkışı ancak elverişli katalizör varlığında su içerisinde ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.

Amonyak-boranın hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında kullanılmasının başlıca önemli avantajları özetlenmek istenirse;

1. Amonyak-boran oda koşullarında katı halde bulunmaktadır ve katı halde saklama koşullarında bozunmaya karşı oldukça dayanıklıdır (erime noktası $> 110\text{ }^\circ\text{C}$ ve termal bozunmaya başlama sıcaklığı $> 90\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir) (Al-Kukhun ve ark., 2013).
2. Amonyak-boran saklama koşullarında yanıcı ve patlayıcı özellik göstermez (Staubitz ve ark., 2010),
3. Amonyak-boran herhangi bir toksik özellik göstermediği için çevreyle dosttur
4. Amonyak-boran su ve metanol gibi polar çözücüler içerisinde iyi çözünür.
5. Amonyak-boran hem kütlece (% 19,6) hem de hacimce (140 g/L) yüksek miktarda hidrojeni depolayabilmektedir, bu miktarlar aynı koşullar altında bir çok metal-hidrürden yüksektir (Şekil 2.1) (Staubitz ve ark., 2010).
6. Amonyak-boran çözelti içerisinde (suda, alkollerde ve organik çözücüler içerisinde) katalizörsüz ortamda kendiliğinden hidroliz tepkimesi gerçekleştirmez (Zahmakiran ve Özkar, 2009).

Bu yüzden taşınabilir yollar düşünüldüğünde basit bir şekilde uygulanabilir en avantajlı metot olduğu görülmektedir.

2.6. Tepkime Kinetiği Analizi

Tez çalışması için gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim miktarının zamanla değişim bilgileri bulunmuştur. Bulunan verilerin test edilebilmesi için hidrojen üretim miktarları zamana göre grafiğe geçirilmiştir. Hidroliz reaksiyonunun mertebesinin bulunması için integral metodu kullanılmıştır. İntegral metoduna göre reaksiyonun hangi mertebe (sıfırıncı derece kinetik model, birinci derece kinetik model ve n'inci derece tepkime) olduğu bulunabilir.

2.6.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı m olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı, sıfırıncı dereceden kinetiğe göre Eşitlik 2.1 'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = - \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} \cdot k_0}{V} \quad (2.1)$$

Denklemdaki k_0 tepkime hız sabitidir Eşitlikteki k_0 'ın birimi mol/ (ağırlık katalizör.zaman) 'dır yani ve Eşitlik 2.1.'in zamana göre integralini alırsak denklem 2.2. elde edilir.

$$C_{NaBH_4_0} - C_{NaBH_4} = \frac{m_{kat} \cdot k_0}{V} t \quad (2.2)$$

Üstteki denkleme göre t'ye karşı ($C_{NaBH_4_0} - C_{NaBH_4}$) grafiğe gelindiğinde bir doğru oluşuyorsa reaksiyon sıfırıncı dereceden kinetiğe uyuyor diyebiliriz ve doğrunun eğimi sıfırıncı dereceden hız sabiti olan k_0 'ın hesaplanmasında kullanılabilir.

2.6.2. Birinci dereceden kinetik

V hacminde ve katalizör m ağırlığında olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına tepkime hızı birinci dereceden kinetiğe göre denk.2.3'deki gibidir .

$$-r_{NaBH_4} = - \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat} \cdot k_1 \cdot C_{NaBH_4}}{V} \quad (2.3)$$

k_1 'in birimi hacim/ (ağırlık_{kat.} zaman)'dır ve birinci mertebeden hız sabitidir. Denklem 2.3 ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa denklem 2.4. ve denklem 2.5 oluşur.

$$\int_{C_{NaBH_4_0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat}k_1}{V} \int_0^t dt \quad (2.4)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{NaBH_4_0}}{C_{NaBH_4}}\right) \frac{m_{kat}.k_1}{V} t \quad (2.5)$$

Yukardaki eşitliğe göre t'ye karşı $\ln C_{NaBH_4_0}/C_{NaBH_4}$ grafiğe aktarıldığında bir doğru oluşur ve bu doğrunun eğimi, birinci dereceden hız sabiti olan k_1 'in hesaplanmasında kullanılabilir.

2.6.3. n. Dereceden Kinetik

m katalizör ağırlığındaki ve V hacimli bir kesikli reaktör için hız sabitinin belirlenmesi için aşağıda belirlenen n.dereceden reaksiyon denklemi Eşitlik 2.6'de olduğu gibidir.

$$-r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat}.k_n.C_{NaBH_4}^n}{V} \quad (2.6)$$

Eşitlikte k_n birimi hacim $^n / (\text{mol}^{n-1} \cdot \text{ağırlık}_{kat} \cdot \text{zaman})$ 'dır ve tepkime hız sabitidir. Verilen Eşitlik 2.4 integral alınır aşağıda verilen Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8 bulunur.

$$-\int_{C_{NaBH_4_0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = \frac{m_{kat}.k_n}{V} \int_0^t dt \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{1-n} \left(C_{NaBH_4_0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n} \right) = \frac{m_{kat}.k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (2.8)$$

Yukarıdaki bulunan denkleme göre, t 'ye karşı $(1/1-n)(C_{NaBH_4_0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n})$ grafiğe geçirildiğinde bir doğru elde ediliyorsa reaksiyonun n' inci mertebeden kinetiğe uyumlu olduğu söylenir (Atalay,2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Amonyak Boran (NH_3BH_3 , AB, %97), Sodyum Tungsten ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bakır Sülfat ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Krom Nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Etil Alkol, Sodyum Hidroksit (NaOH), Çinko Klorür (ZnCl_2), Sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), İyot (I), Hidroklorik Asit (HCl), malzemeler sigma Aldrich firmasından alındı. Sodyum BorHidrür (NaBH_4 , SBH), Nikel Klorür ($\text{NiCl}_2\cdot 6\cdot \text{H}_2\text{O}$), Merck firmasından alındı. Deiyonize su cihazla saflaştırıldı. Tüm kaplar ve cam malzemeler yıkandıktan sonra etüve bırakılarak kurutuldu.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar için;

- ✓ Manyetik karıştırıcı
- ✓ Mikrodalga
- ✓ Etüv
- ✓ Kül fırını
- ✓ Gaz Toplama Sistemi
- ✓ Hassas Terazî
- ✓ Manyetik Karıştırıcı

3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

3.3.1. Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

BET cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan ($300\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir, ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), Mikro gözenek Boyut Dağılımı (0.5 nm–2 nm), Mezo gözenek Boyut Dağılımı (2 nm–50 nm), Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.

BET cihazı ile adsorbent, seramik, aktif karbon, katalizörler, kaplama ürünleri, jeolojik numuneler, elektronik sektörü, kozmetik sektörü gibi örnekleri analiz edebilmektedir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının mercekle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü (resolution), gerek odak derinliği (depth of focus) gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir.

3.3.2.1. Çalışma Prensibi

Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Numune Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için

yoğunlaştırıcı mercekler bulunur. Bu demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numunegirişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.

3.3.3. Enerji dağılım spektroskopisi (EDX)

Elementlerin enerjilerinden faydalanarak kantitatif kimyasal analiz yapmakta kullanılır. Bu cihazı çalışma prensibi; Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar karalı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar.

Malzeme içindeki atomlar yüksek enerjili radyasyonla iyonize edildiklerinde karakteristik X-ışını oluştururlar. Bir EDS sistemi yüksek enerjili bir radyasyon kaynağı (genellikle elektronlar), numune, katı hal dedektörü (Si-Li) ve sinyal işleme ünitelerinden oluşur. Dedektör tarafından algılanan X-ışını sinyal haline dönüştürülerek belirli şiddetlere sahip piklerden oluşan X -ışını enerji histogramı haline dönüştürülür. Bu X-ışını histogramı ile malzemedeki her bir elementin tipi ve miktarı belirlenebilir. EDS spektrometreleri genellikle elektron kolonuna sahip cihazlara bağlanmış şekilde bulunurlar.

3.3.4. X- Işınları Kırınım Deseni (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar.

ARUM laboratuvarı X-ışınları bölümünde Panalytical EMPYREAN marka XRD cihazı bulunmaktadır. Birimimizdeki X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristal malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir. Cihazımızda 1200 °C 'ye kadar atmosfer, vakum ve inert gaz ortamında kristal yapıdaki faz değişimlerini görmek mümkündür.

3.3.4.1. XRD ile yapılabilecek analizler

- Toz, katı ve ince film şeklindeki örneklerde fazlar,
- Fazların miktarı,
- Kristal boyutu,
- Latis parametreleri,
- Yapıdaki değişimler,
- Kristal yönlenmesi
- Atom pozisyonları hakkında bilgi verir

3.3.4. X-ışını fotoelektron spektroskopisi XPS

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) malzemenin yüzeyi ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla kullanılan sayısal bir analiz tekniğidir. Çekirdek-seviyelerinin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkında bilgi verir.

- Numune yüzeyinde hangi elementler bulunuyor?
- Bu elementlerin hangi seviyeleri mevcut?
- Farklı seviyelerde bulunan farklı elementlerden ne kadar mevcut?
- Malzemelerin üç boyuttaki dağılımı nedir?
- Malzeme yüzeyde ince bir tabaka halinde mevcut ise,

XPS saf ve uygulamalı tüm bilim dallarında bunun yanı sıra sorun giderme ve kalite güvence amaçlı yaygın olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan uygulama alanları bazı ana başlıklar altında toplanabilir.

- Metaller ve alaşımların yüzeylerinin mikroanalizi
- Mineral yüzey çalışmaları
- Polimer çalışmaları
- Tıbbi amaçlı kullanılan malzemelerinin analizi
- Çimento ve beton yüzeyleri çalışmaları

- Temel atomik fizik çalışmaları

3.4. Yöntem

3.4.1. Aktif karbon sentezlenmesi

Badem kabukları öğütülüp elendikten sonra saf su ile yıkanmış ve 80 °C 'de kurutulmuştur. Aktif karbon mikrodalga destekli kimyasal aktivasyon yöntem ile sentezlenmiştir. Aktif karbonun sentezlenmesi; 3 g öğütülmüş badem kabuğu 2 ml saf su içinde çözünmüş 1,23 ml H₃PO₄ aktifleştirici ile karıştırılmış ve aktifleştiricinin badem kabuklarına emdirilme işlemi mikrodalgada gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ortamında kimyasal emdirilmiş numuneler N₂ varlığında 500 °C aktivasyon sıcaklığında 45 dk. aktivasyon süresine tabi tutularak aktif karbon sentezlenmiştir. Sentezlenen aktif karbon 0,5 M HCl ile yıkanmış ve daha sonra pH değeri 6-7 oluncaya kadar sıcak saf su ile yıkanmıştır.

Bu tez çalışmasında; ilk olarak badem kabuğundan aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon literatürde daha önce çalışılmamış olan Ni-W-B ve Cu-Cr-B katalizörleri sentezlenerek hem saf hem de elde edilen aktif karbona katalizörleri tutturarak amonyum bor hidrolizinde hidrojen üretimi üzerine etkisi incelenmiştir. Katalizörlerin sentezlenme metodu aşağıda ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

3.4.2. Katalizörlerin sentezlenmesi

3.4.2.1. Cu-Cr-B katalizörünün sentezlenmesi

Öncelikle 25 mL etanol içerisine belirli miktarda Cr(NO₃)₂.9H₂O konularak çözüldükten sonra CuSO₄.5H₂O konulup çözülmesi sağlandı. Daha sonra farklı oranlarda üretilen aktif karbon konularak 24 saat boyunca karıştırılması sağlandı. En son çamurumsu bir çökelek oluşmaya yakın belli miktar su eklenerek çözeltinin 5 °C 'ye gelmesi sağlandı. Daha sonra azot ortamında daha önceden hazırlanan NaBH₄ çözeltisiyle yavaş yavaş damlatılarak reaksiyon sonunda siyah bir çökelek olan Cu-Cr-B/AC katalizörü elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C 'de azot gazı ortamında 2 saat kurutuldu. Amonyak boran hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edildi.

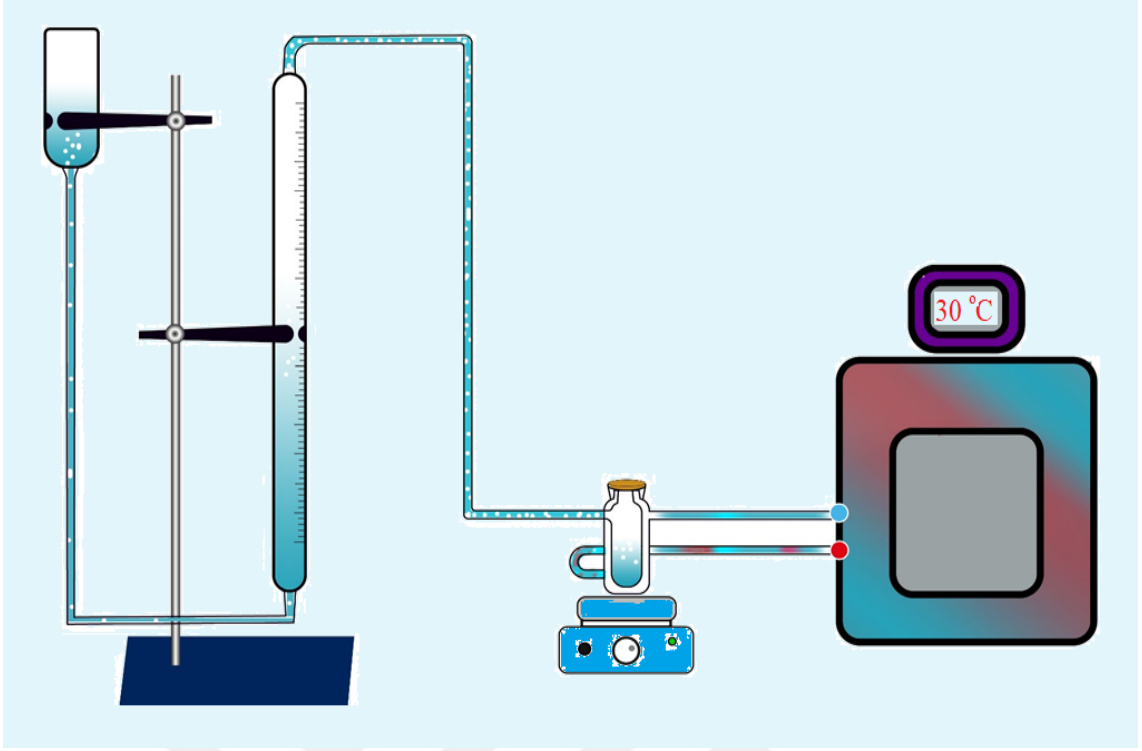
3.4.2.3. Ni-W-B Katalizörünün sentezlenmesi

Yukarıda anlatıldığı gibi önce 25 mL etanol içerisine belirli miktarda NiCl₂. H₂O konularak çözüldükten sonra Na₂O₄W.2H₂O konulup çözülmesi sağlandı. Daha sonra farklı oranlarda üretilen aktif karbon konularak 24 saat boyunca karıştırılması sağlandı.

En son çamurumsu bir çökelek oluşmaya yakın belli miktar su eklenerek çözeltinin 5°C 'ye gelmesi sağlandı. Daha sonra azot ortamında daha önceden hazırlanan NaBH₄ çözeltisiyle yavaş yavaş damlatılarak reaksiyon sonunda siyah bir çökelek olan Ni-W-B/AC katalizörü elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C 'de azot gazı ortamında 2 saat kurutuldu. NH₃BH₃ hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

3.4.2.3. Ni-W-B ve Cu-Cr-B katalizörlerinin, amonyak boranın katalitik hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarının ölçülmesi

Amonyum bor hidrürün katalizör varlığında, hidrolizine ilişkin deneysel çalışmalarda kullanılan sistemin açık şeması Şekil 3.1 'de verilmiştir. Sistem; bir gaz büreti, kapaklı bir erlen ve sıcaklık kontrollü bir kriyostattan meydana gelmektedir. Belirli bir miktar ve konsantrasyona sahip sodyum borhidrür çözeltisi kapaklı erlene konularak, daha önceden hazırlanmış olan katalizörler çalışma kapsamında belirlenen kütle oranlarında eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizörlerin miktarına, NaOH konsantrasyonu ve farklı sıcaklıklarda NH₃BH₃ 'ün hidroliziyle elde edilen hidrojen gazı, hazırlanan su tuzağı kullanılarak hidrojen gaz büretinde toplatıldı. Bürette toplanan hidrojen gazının hacim değerleri, belirli zamanlarda okunarak grafiksel olarak katalizörün etkinliği belirlendi. Elde edilen bu grafiklere göre tepkimelere ilişkin aktivasyon enerjisi, tepkime derecesi gibi reaksiyon kinetiğine ilişkin veriler oluşturuldu.



Şekil 3.1. Amonyak boranın hidroliz tepkimesi sonucu açığa çıkan hidrojen gazı miktarını ölçmek için kullanılan düzenek.

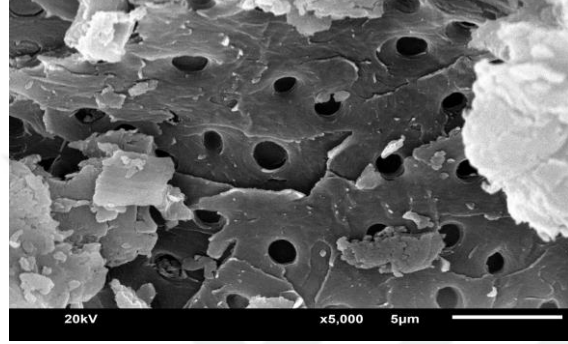
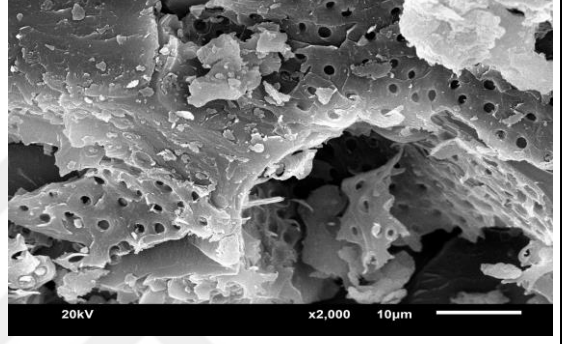
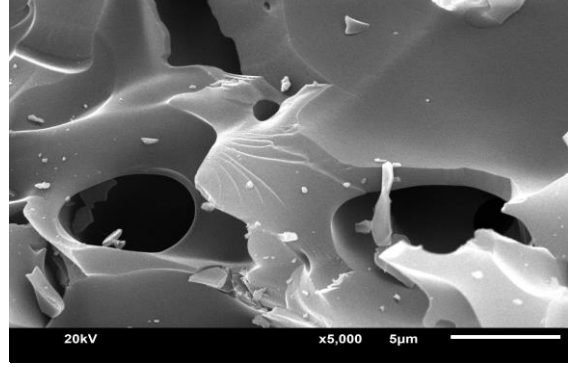
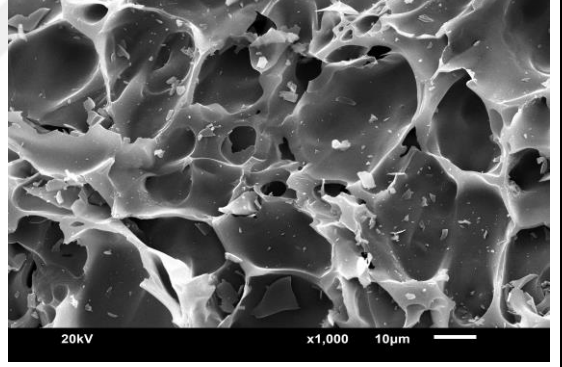
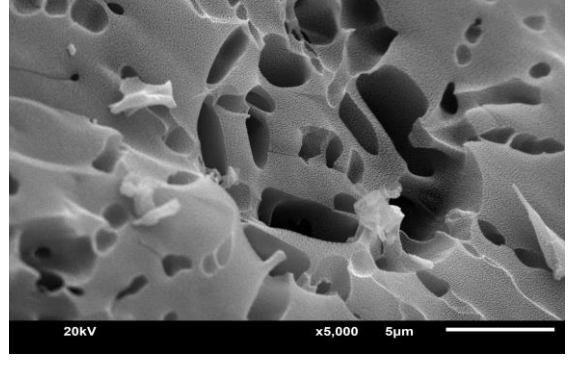
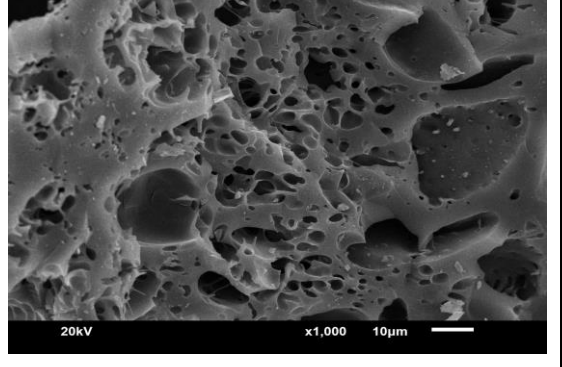
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Aktif Karbon

4.1.1. Aktif Karbonun sentezlenmesi ve karakterizasyonu

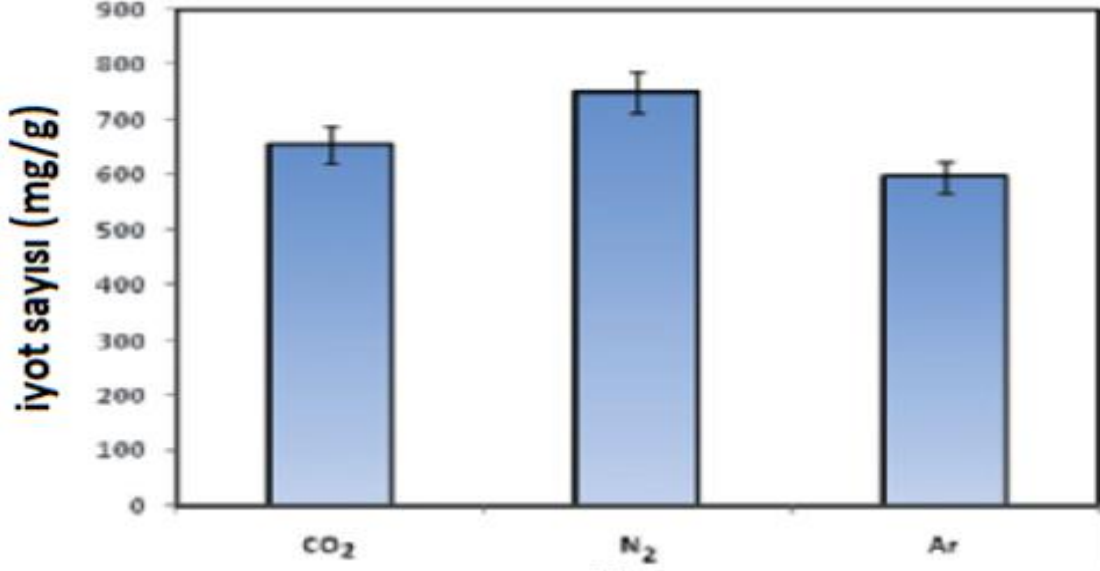
Badem kabuğu, mikrodalga destekli aktif karbon ve mikrodalga desteksiz aktif karbonun SEM görüntüleri Tablo 4.1 'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Aktif karbonların SEM görüntüleri.

	
a) 5kX boyutunda işlenmemiş badem kabukları	b) 10 kX boyutunda işlenmemiş badem kabukları
	
c) 5 kX boyutunda geleneksel olarak aktive edilmiş badem kabukları	d) 10 kX boyutunda geleneksel olarak aktive edilmiş badem kabukları
	
e) Geleneksel olarak ve 5 kX boyutunda mikrodalga aktive edilmiş badem kabukları	f) Geleneksel olarak aktive edilmiş badem kabukları 10 kX boyutunda

4.1.1.1. Mikrodalga ortamında farklı gazların etkisi

Badem kabuğu: fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayıları Şekil 4.1 'de verilmiştir.

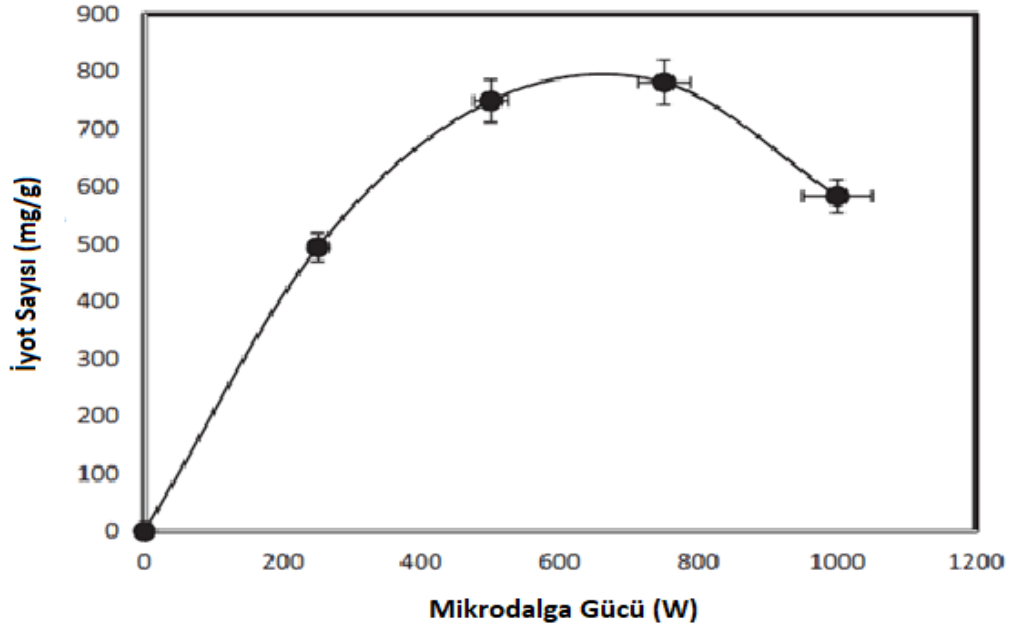


Şekil 4.1. Aktif karbon üretimi için farklı gazların etkisi (15 dk mikrodalga süresi, 750 W mikrodalga gücü, fosforik asit (0,7/1).

Şekil 4.1 'den mikrodalga destekli aktif karbon sentezlenmesinde azot gazının daha etkili olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni, azot gazının ısı iletkenliği ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Azot, Karbondioksit ve Argonun termal iletkenlikleri 25 °C de sırasıyla 0.024, 0.014, ve 0.016 W/(m K) 'dır. Diğer parametrelerin etkisi incelenirken azot gazı kullanılmıştır.

4.1.1.2. Mikrodalga gücünün etkisi

Badem kabuğu: fosforik asit(0,7:1), 15 dk. mikrodalga süresi, CO₂ gazı ortamı, 500 °C aktivasyon süresi ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının mikrodalga gücü ile değişimi Şekil 4.2 'de verilmiştir.

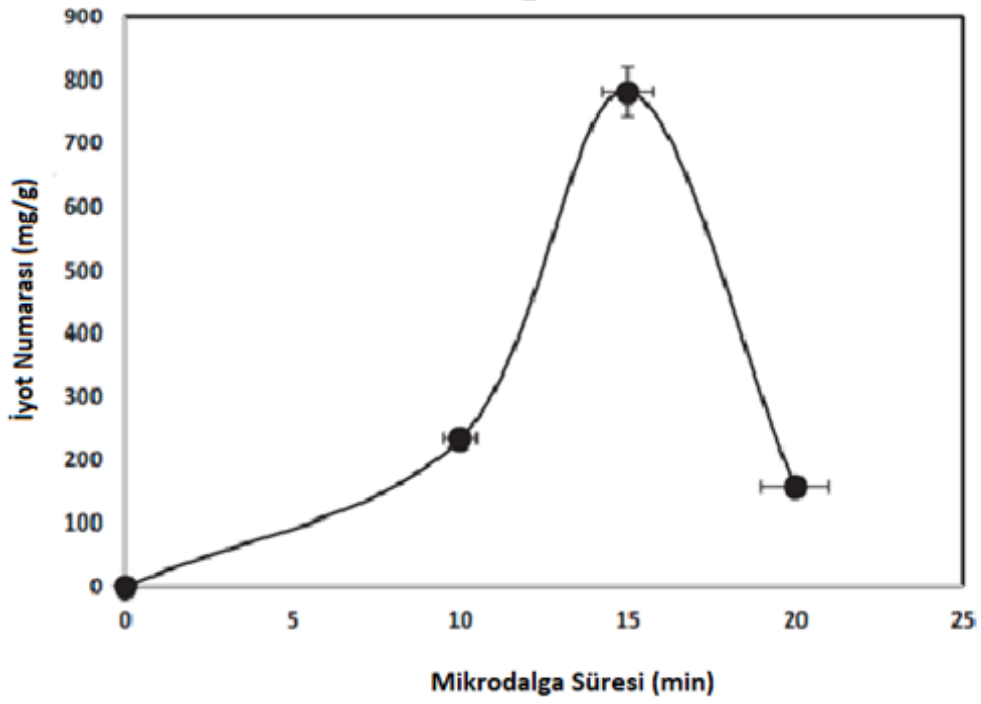


Şekil 4.2. Mikrodalga gücü 250 w 500w 750w 1000w aktif karbon üretimi için mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, fosforik asit ve N₂ varlığında iyot sayısı değişimi gösterilmiştir.

Şekil 4.2 'den görüldüğü gibi mikrodalga gücü 250 W'tan 750 W' a arttığında iyot sayısı artmakta sonrasında ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; badem kabuklarının gözenek yapısının artan mikrodalga gücü ile birlikte aşırı deforme olduğu düşünülmektedir. En iyi mikrodalga gücü 750 W olarak belirlenmiştir.

4.1.1.3. Mikrodalga süresinin etkisi

Badem kabuğu: fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, CO₂ gazı ortamı, 500 °C aktivasyon süresi ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının mikrodalga gücü ile değişimi Şekil 4.3 'te verilmiştir.



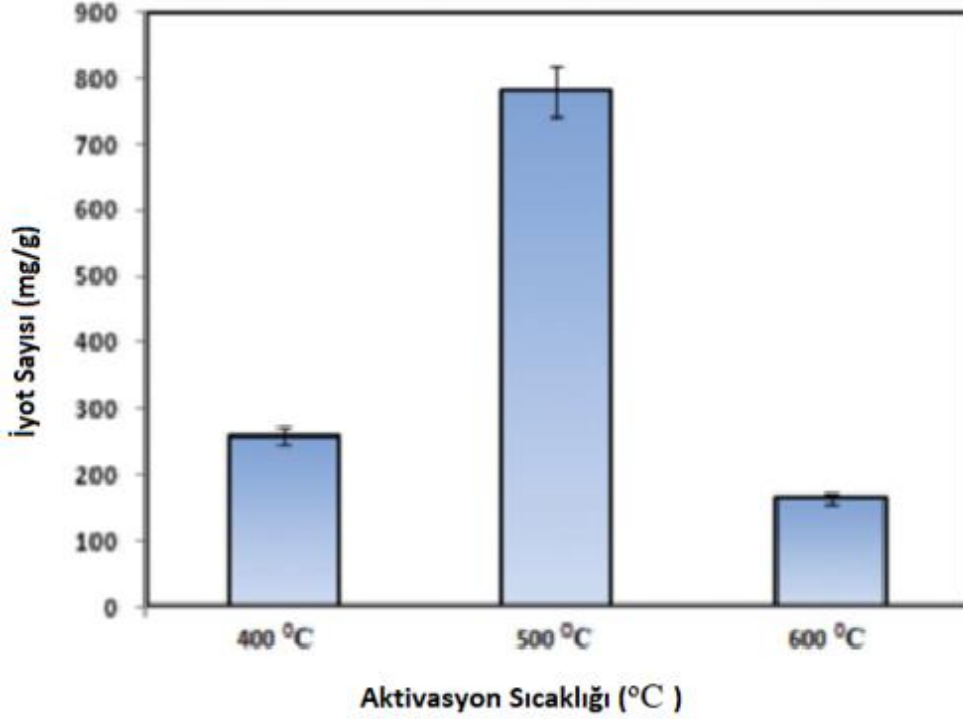
Şekil 4.3. Fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, CO₂ gazı ortamı, 500 °C aktivasyon süresi 10,15 ve 20 dk. mikrodalga sürelerinde iyot sayısı değişimi gösterilmiştir.

Şekil 4.3 'ten görüldüğü gibi mikrodalga süresi 10 dk.' dan 15 dk. 'ya arttığında iyot sayısı artmakta sonrasında ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; mikrodalga aktivasyon süresindeki artışın, aktif karbon numunesinin gözenek duvarlarını ve dolayısıyla karbon iskeletinin çöküşünü tahrip etmesidir. En iyi mikrodalga süresi 15 dk. olarak belirlenmiştir.

En iyi mikrodalga parametreleri belirlendikten sonra aktivasyon parametreleri belirlenmiştir.

4.1.1.4. Aktivasyon sıcaklığı etkisi

Badem kabuğu: fosforik asit (0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, mikrodalgada N₂ gazı ortamı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığıyla değişimi Şekil 4.4 'te verilmiştir.

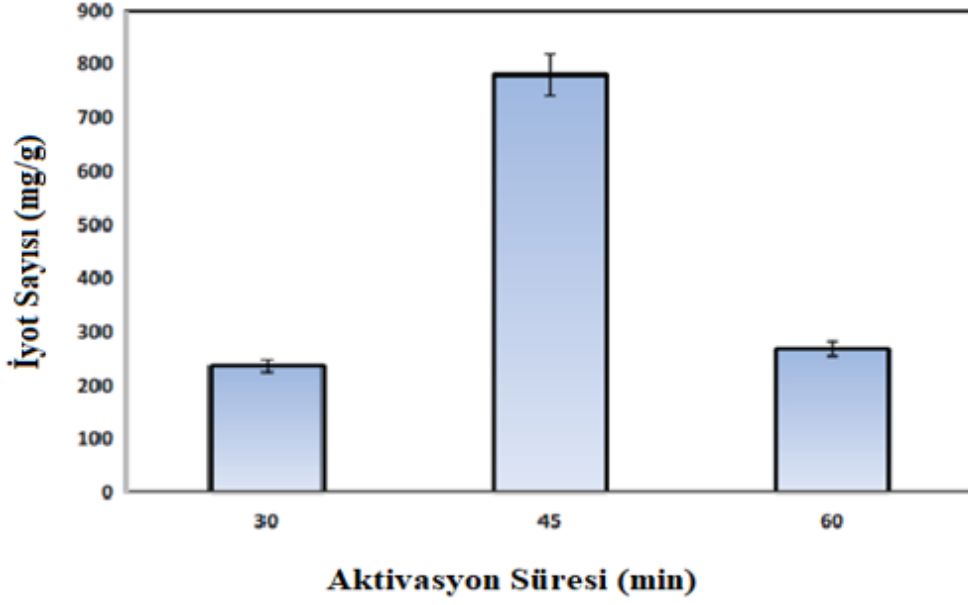


Şekil 4.4. Fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, mikrodalgada N₂ gazı ortamı, 45 dk. ,aktivasyon süresi 400 °C, 500 °C ve 600 °C de iyot sayısı değişimi incelenmiştir.

Şekil 4.4' den görüldüğü gibi aktivasyon sıcaklığının 400 °C den 500 °C artmasıyla iyot sayısı artmaktadır daha sonra ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; artan sıcaklık ile aktif karbonun yüzeyinin yapısı deforme olduğu düşünülmektedir. En iyi aktivasyon sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir.

4.1.1.5. Aktivasyon süresi etkisi

Badem kabuğu: fosforik asit(0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, mikrodalgada N₂ gazı ortamı ve 500 °C aktivasyon sıcaklığı şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon süresi ile değişimi Şekil 4.5 'te verilmiştir.

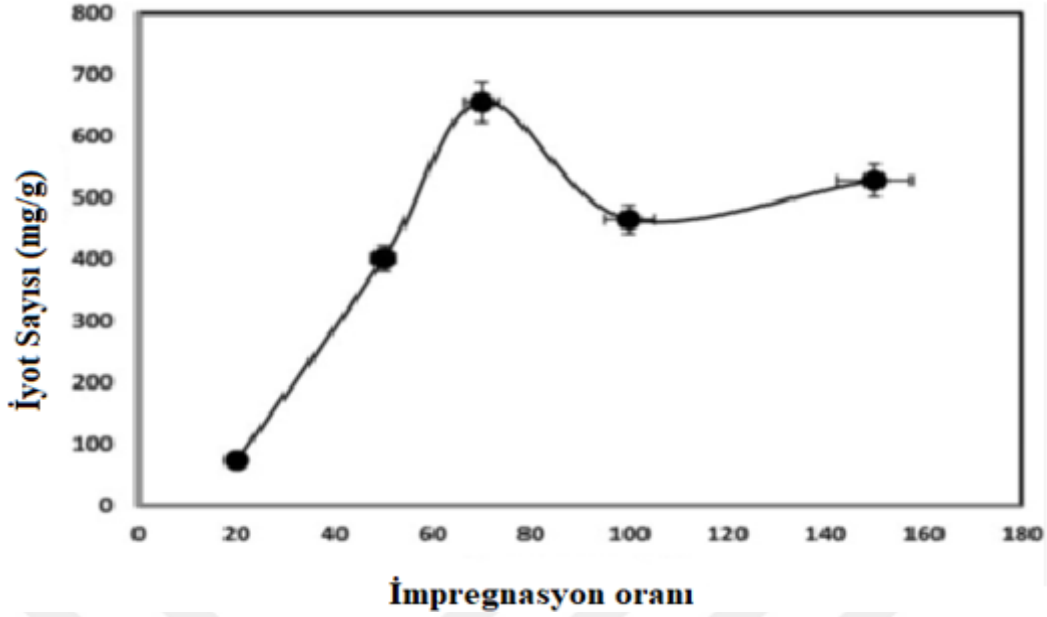


Şekil 4.5. Fosforik asit (0,7:1), 750 W mikrodalga gücü, N₂ gazı ortamı ve 500 °C , aktivasyon sıcaklığı, 30 dk,45 dk. ve 60 dk. aktivasyon süresi şartlarında iyot sayısı incelenmiştir.

Şekil 4.5 'ten görüldüğü gibi aktivasyon süresinin 30 dk. den 45 dk. ye artmasıyla iyot sayısı artmaktadır daha sonra ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; aktivasyon süresinde bir artış, numune yüzeyinin deformasyonuna yol açtığı düşünülmektedir. En iyi aktivasyon süresi 45 dk. olarak belirlenmiştir.

4.1.1.6. İmpregnasyon oranı etkisi

750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının impregnasyon oranı ile değişimi Şekil 4.6 'da verilmiştir.



Şekil 4.6. 750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi, fosforik asit emdirme oranındaki artış etkisi incelenmiştir.

Şekil 4.6 'dan görüldüğü gibi impregnasyon oranı arttığında iyot sayısı da artmaktadır. Fosforik asit emdirme oranındaki artış, malzemede yeni gözeneklerin oluşmasına izin verir ve mevcut gözeneklerin genişlemesini arttırır.

4.2. Katalizör

4.2.1. Katalizörlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

4.2.2. Cu-Cr-B katalizörünün karakterizasyonu ve tanımlanması

Bu tez çalışmasında; aktif karbon destekli katalizörlerin karakteristik özelliklerinden olan yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM görüntüleri ve EDS analizleri yapılmıştır. Ayrıca yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyut dağılımlarını belirlemek için BET analizleri yapılmıştır. Literatürde genel olarak Ru, Pt, ve Pd gibi aktif bileşeni pahalı olan katalizörlerin tek başına veya birlikte kullanılması yerine ucuz ve bunların katalitik aktivitesinin bunlara yakın olan Cu-Cr ve Ni-W metalleri aktif karbona tutturularak hazırlanan ikili katalizörleri üretilmiştir. Aktif karbon destekli % 5, % 10 ve %20 metal içeren içeren Cu-Cr-B katalizörü hazırlanmıştır. En iyi metal oranı belirlendikten sonraki BET analizi ile desteksiz katalizörün BET analizleri yapılmıştır. Analiz sonucu yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları Tablo 4.2 'de verilmiştir.

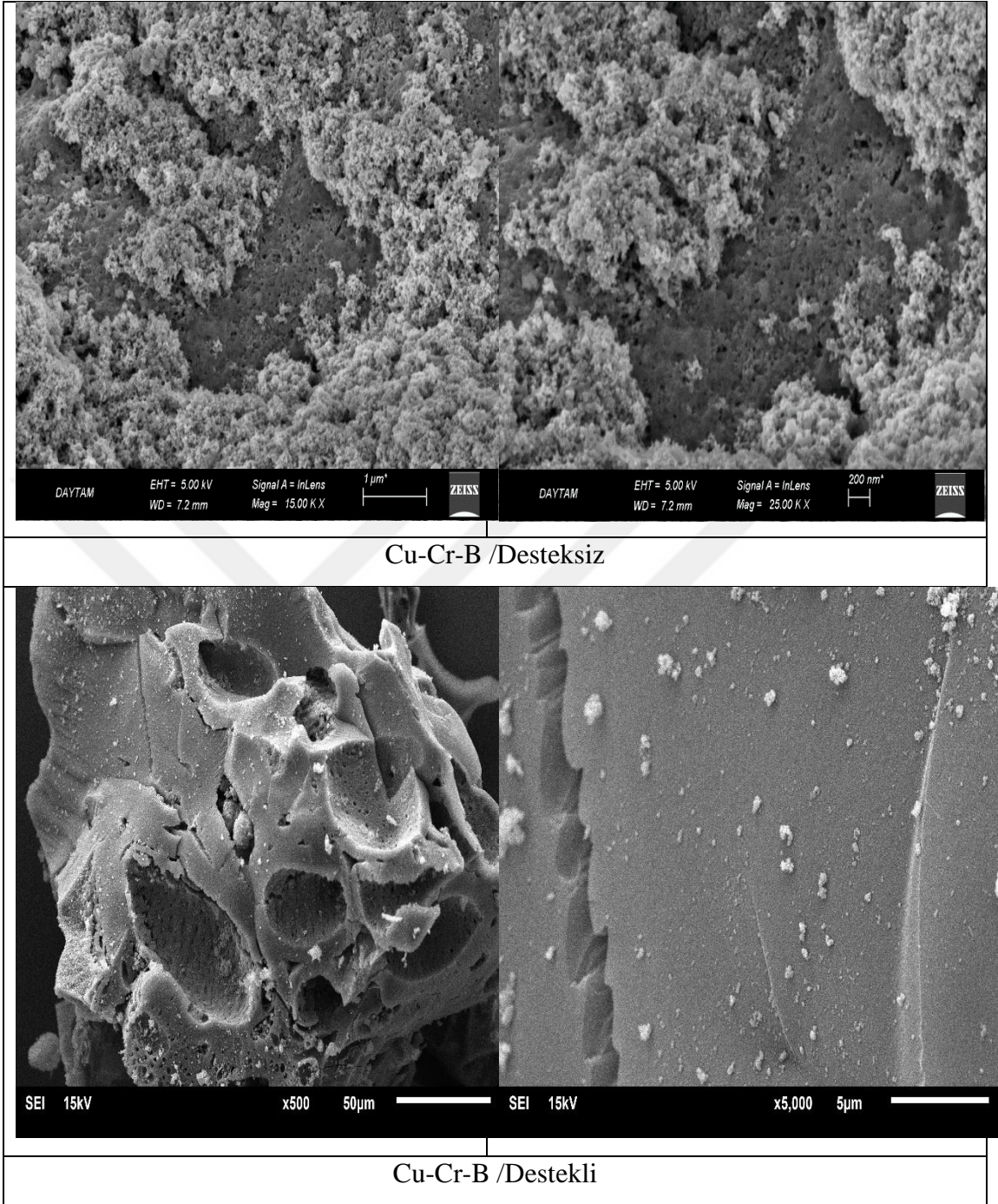
Tablo 4.2. Yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları.

Numune Adı	Yüzey Alanı (BET) m²/g	Ortalama Gözenek Çapı (A)
Cu-Cr-B	107,8237 m ² /g	2,8650 nm
Cu-Cr-B /AC	230,304 m ² /g	

Yukarı çizelgeden görüldüğü gibi destekli ikili metal katalizörünün desteksiz katalizöre göre oluşan yüzey alanının iki kattan daha fazla arttığı gözlemlenmiştir. Buradaki yüzey alanındaki artışın muhtemel nedeni etanol çözeltisi fazında sürekli karıştırma ile gözenekler içerisindeki bazı safsızlıkların uzaklaşması ve ayrıca NaBH₄ ile indirgenmesi sırasında aktif metal formuna geçerek gözeneklerde açılmasına neden olabileceği düşünülmektedir.

Ayrıca sentezlenen Cu-Cr-B katalizörünün destekli ve desteksiz yüzey morfolojisini belirlemek için SEM analizi yapılmıştır. Elde edilen görüntüler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

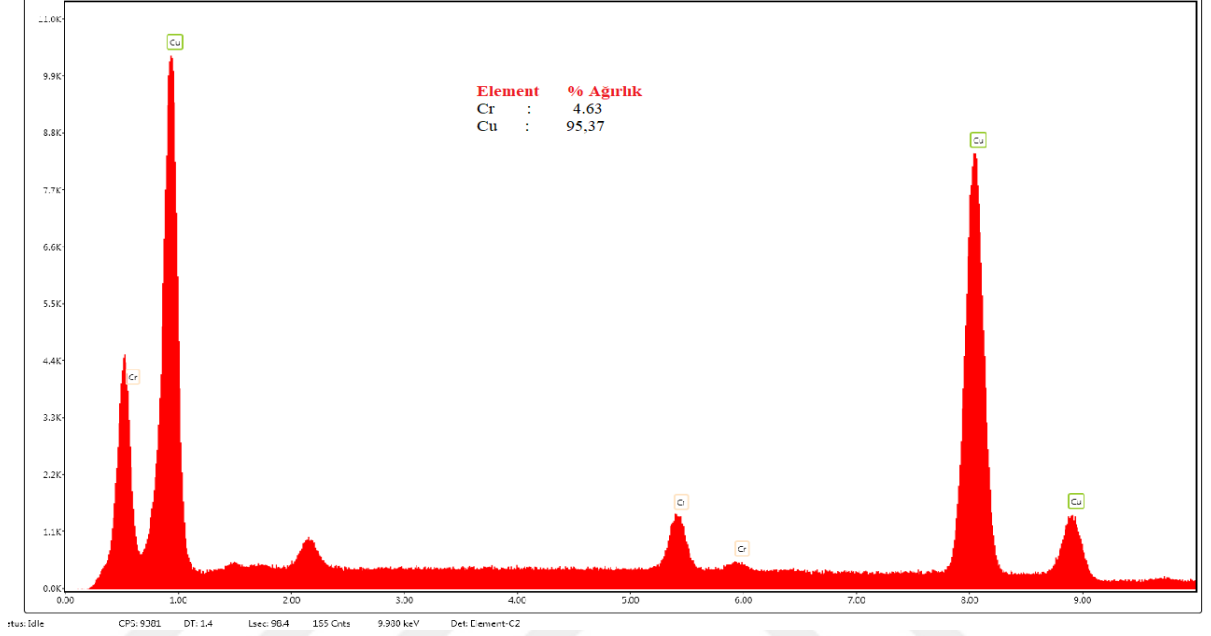
Tablo 4.3. Cu-Cr-B katalizörünün destekli ve desteksiz yüzey morfolojisi SEM görüntüleri.



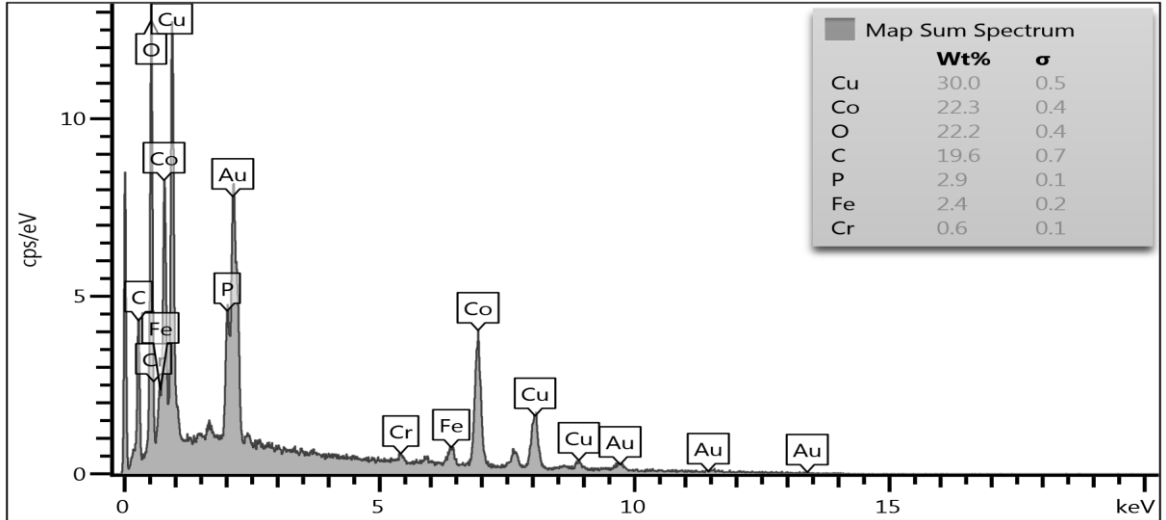
Görüldüğü gibi desteksiz katalizörde bölgesel topaklanmalar meydana gelirken destekli katalizörde bunun kaybolduğu ve % 5 (Cu, Cr) metallerinin homojen olarak dağıldığını ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.

4.2.2.1. EDS analizi (Cu-Cr-B /Desteksiz)

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 deneysel çalışmalarda amonyak boran hidrolizinde kullanılan Cu-Cr-B katalizörünün desteksiz ve destekli hallerinin EDS analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.7. Cu-Cr-B /Desteksiz EDS analizi.



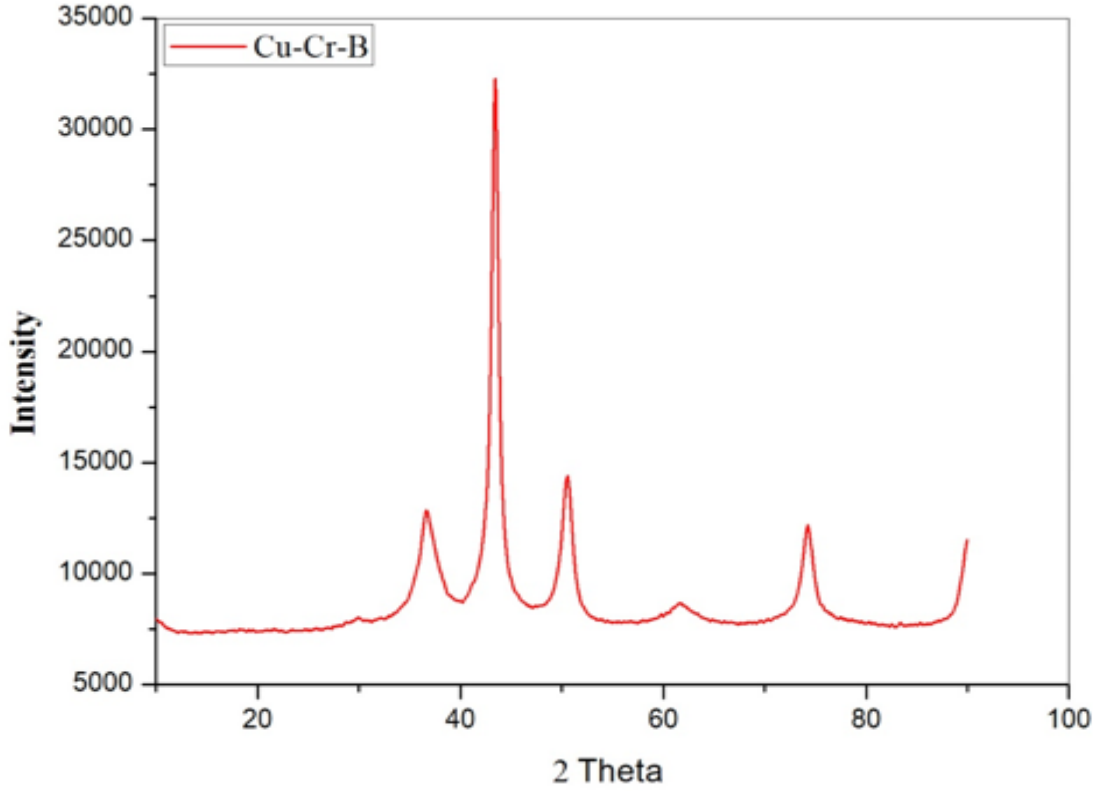
Şekil 4.8. Cu-Cr-B / %5 AC Destekli EDS analizi.

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 'e göre elde edilen katalizör yapılarında bileşimlerinin birbirinden farklı olduğu görülmekte olup bu yapı farklılığının, destekli katalizörde

bulunan aktif karbondan kaynaklandığı, ancak katalizörün yapısına Cu ve Cr elementlerinin başarıyla sentezlendiğini söyleyebiliriz.

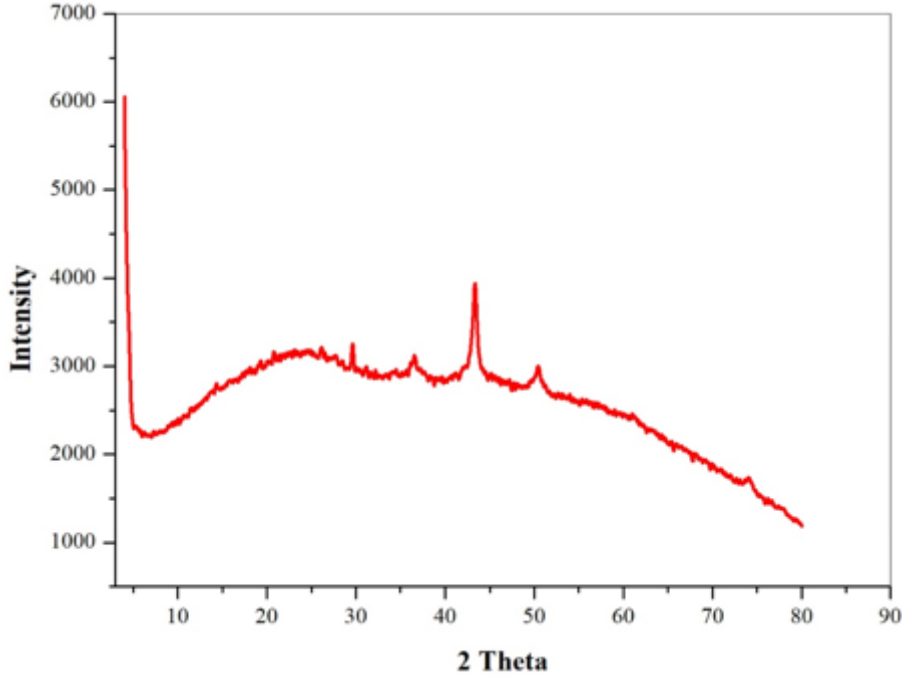
4.2.2.2. XRD analizi (Cu-Cr-B ve Destekli Cu-Cr-B/AC katalizörü)

Katalizörün yüzeyde oluşumu sonucu destek malzemesinin kristal yapısının incelenmesi ve metallerin kristalliğinin tespiti için yapılan XRD analizine ait Şekil 4.9 da verilmiştir.



Şekil 4.9. Cu-Cr-B elementinin XRD grafiği.

Yüzey merkezli kübik yapıdaki Cu elementine ait $2\theta=43$ (111), $2\theta=51$ (200), $2\theta=74$ (220) yapısındaki katalitik malzemede verilen kaynaklarla uyumlu olduğu görülmüştür. Şekil den görüldüğü gibi $2\theta=36$ pik yapıda metalik Cu, CuO ve $Co_{3-x}Cu_xO$ varlığını göstermektedir. Cr elementine ait pikler ise çok zayıf olarak $2\theta=65$ te görülmektedir.



Şekil 4.10. Destekli Cu-Cr-B/AC katalizörü XRD grafiği.

Destekli Cu-Cr-B/AC katalizörü grafiğine bakıldığında ise desteksiz katalizöre göre amorf yapıda olduğu burada da $2\theta=36, 43$ ve 50 de piklerin olduğu görülmektedir.

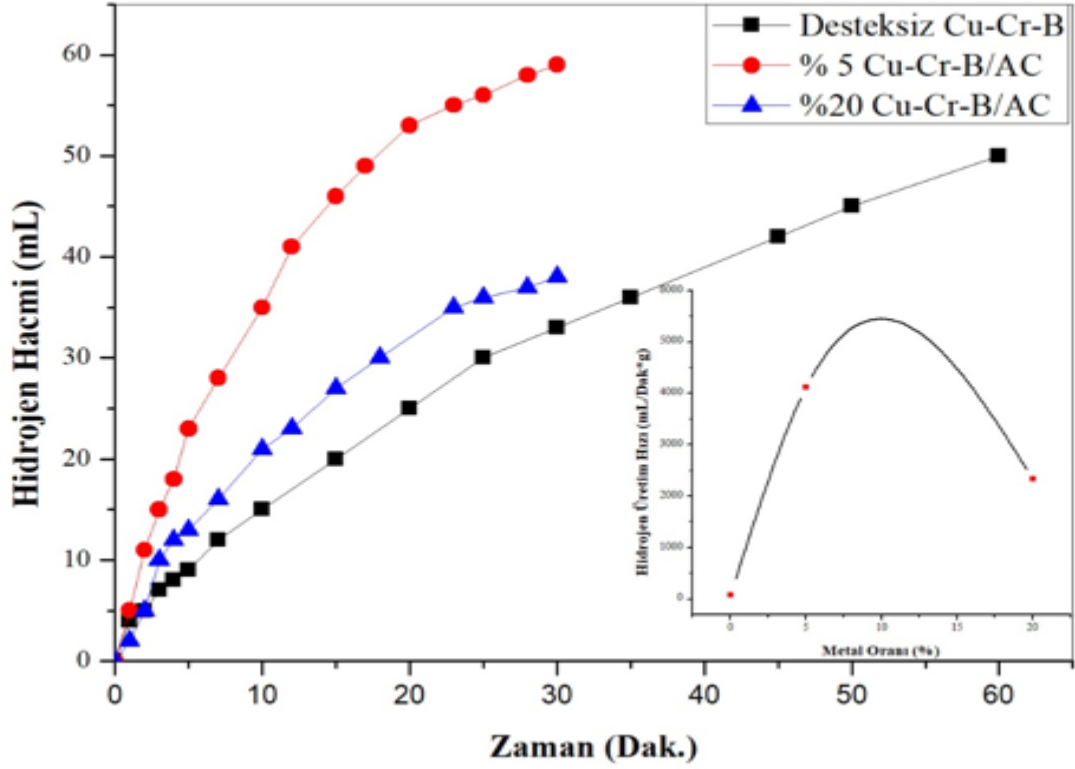
4.2.3. Cu-Cr-B katalizörü varlığında amonyak-boranın hidrolizi ve kinetik çalışmalarıyla aktivasyon enerjisinin belirlenmesi

4.2.3.1. Metal/ Aktif Karbon oranının etkisi

Bilindiği üzere bor hidrürlerden önemli hidrojen depolama malzemesinden birisi de amonyum bor hidrürdür. Amonyum borhidür, düşük sıcaklıkta ve yüksek hidrojen üretimi için aktif karbon üzerine farklı metal oranlarında desteklenen Cu-Cr-B katalizörü üretilmiştir. Şekil 4.11de görüldüğü gibi desteksiz, % 5 ve % 20 metal oranlarında Cu-Cr-B katalizörünün amonyum borhidürün hidrolizine etkisi incelenmiştir.

Burada görüleceği üzere amonyum borhidür hidrolizinde desteksiz üretilen Cu-Cr-B katalizörünüm başlangıç üretim hızının $73 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ iken % 5 Cu-Cr-B metal oranı varlığında hidrojen üretim hızının $4117 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dk}^{-1}$ 'ne arttığı görülmektedir. Buradaki olayın yukarıda BET analizinde görüleceği gibi Cu-Cr-B katalizörü üretilen aktif karbonun üzerine tutturulması sonucu yüzey alanının artması ve aktif karbon üzerinde aktif bölgelerin artmasından kaynaklanmaktadır. Metal oranının fazla yüklenmesi durumunda da bu durumun tersi yani, katalizör yüklemesi arttıkça aktif

karbon yüzeyinde ve gözenekleri kapatarak çok tabakalı katalizör katmanlarının oluşması ve bunların çözeltiyle temas etmemesinden kaynaklanmaktadır.



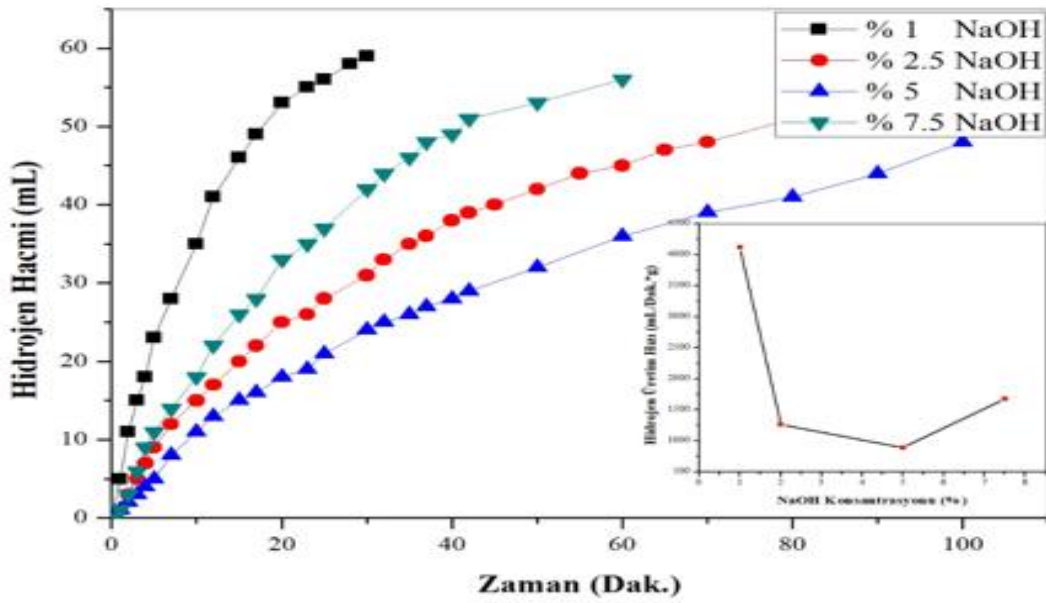
Şekil 4.11. Desteksiz Cu-Cr-B katalizörü, %5 destekli Cu-Cr-B katalizörü, %20 destekli Cu-Cr-B katalizörleri arasında zamana göre hidrojen hacmi grafiği.

Şekil de desteksiz Cu-Cr-B katalizörü, %5 destekli Cu-Cr-B katalizörü, %20 destekli Cu-Cr-B katalizörleri arasında zamana göre hidrojen hacmi iyi olan %5 destekli Cu-Cr-B katalizörü olduğunu görüyoruz.

4.2.3.2. Cu-Cr-B katalizörü (%5 destekli) NaOH etkisi

Amonyum borhidür yüksek pH değerlerinde daha kararlı olduğundan dolayı hidroliz deneylerinde öncelikle NaOH konsantrasyonunun belirlenmesi önem arz etmektedir. Şekil 4.12' de 1 mmol NH_3BH_3 25 mg katalizör (%5 Cu-Cr-B metal oranı), 10 mL çözelti 30 °C de farklı NaOH konsantrasyonlarının AB hidrolizine olan etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda şekil içinde başlangıç hızlarının NaOH konsantrasyonları üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi %1 NaOH varlığında hidrojjen üretim hızı $4117 \text{ mL.g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ iken daha yüksek konsantrasyonlarda bunun düştüğü gözlemlenmektedir. Bunun muhtemel sebebi, çözeltideki sodyum hidroksitinin varlığında birbirleri ile yarışan iki mekanizmanın olmasıdır. Birincisi, artan NaOH konsantrasyonu

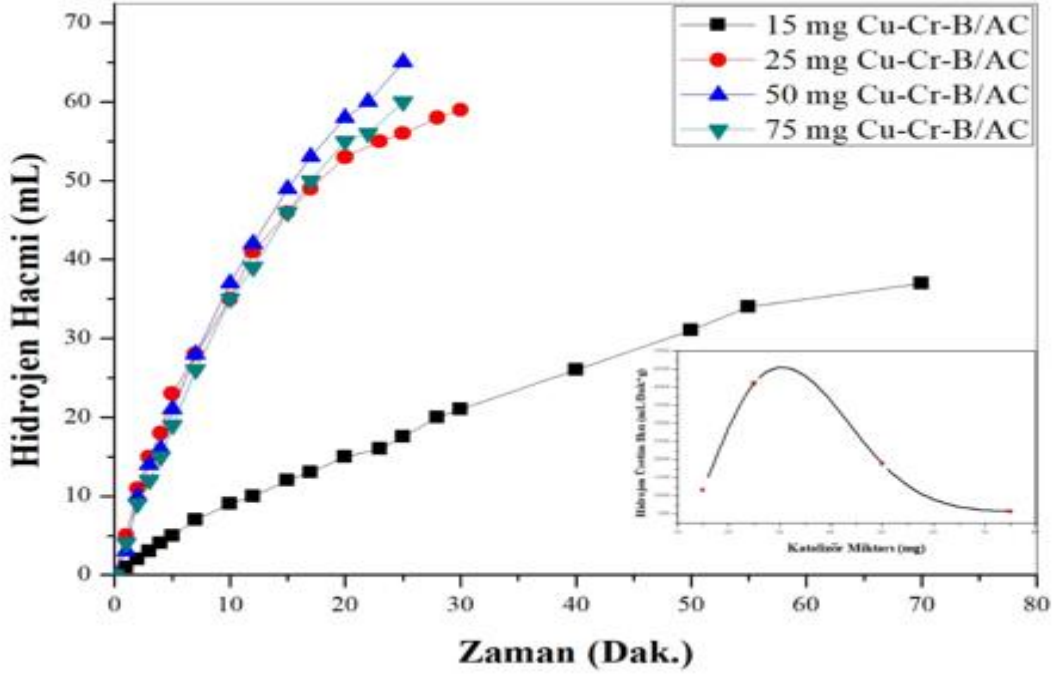
aktif faz olan Cu-Cr-B katalizörünün oluşumunu artırmaktadır. Bu da aktiviteye olumlu etki yapmaktadır. İkincisi ise artan NaOH derişimi ile çözeltinin pH'sı arttığundan; hidroliz tepkimesinde OH⁻ iyonlarının inhibitör rolü oynamasıyla proton derişimi azalmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda AB bu şekilde yavaş iyonlaşması katalizörün katalitik aktifliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle amonyum bor hidrürün Cu-Cr-B katalizörü varlığındaki hidrolizinde optimum NaOH konsantrasyonlarının belirlenmesi önem arz etmektedir. Bundan sonraki deney aşamalarında % 5 metal destekli katalizör ve en iyi % 1 NaOH konsantrasyonu belirlenerek diğer adımlara geçilmiştir.



Şekil 4.12. 25mg katalizör(Cu-Cr-B) , 1mmol NH₃BH₃ ve farklı NaOH konsantrasyonlarında hidrojen hacminin zamana göre değişimi gösterilmiştir.

4.2.3.3. Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının, hidrojen üretimine etkisi deneyleri, 303 °K sıcaklığında ve 10 mL çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak AB başlangıç derişimi % 1 NaOH derişimi olan bir çözelti kullanılırken, katalizör miktarları (15-75 mg) aralığında değiştirilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi katalizör miktarının artmasıyla hidrolizin daha kısa sürede tamamlandığı görülmektedir. Yani 15 mg Cu-Cr-B katalizörü varlığında hidroliz süresi 75 dakika iken 75 mg katalizör varlığında ise hidroliz 15 dakikada bitmektedir.

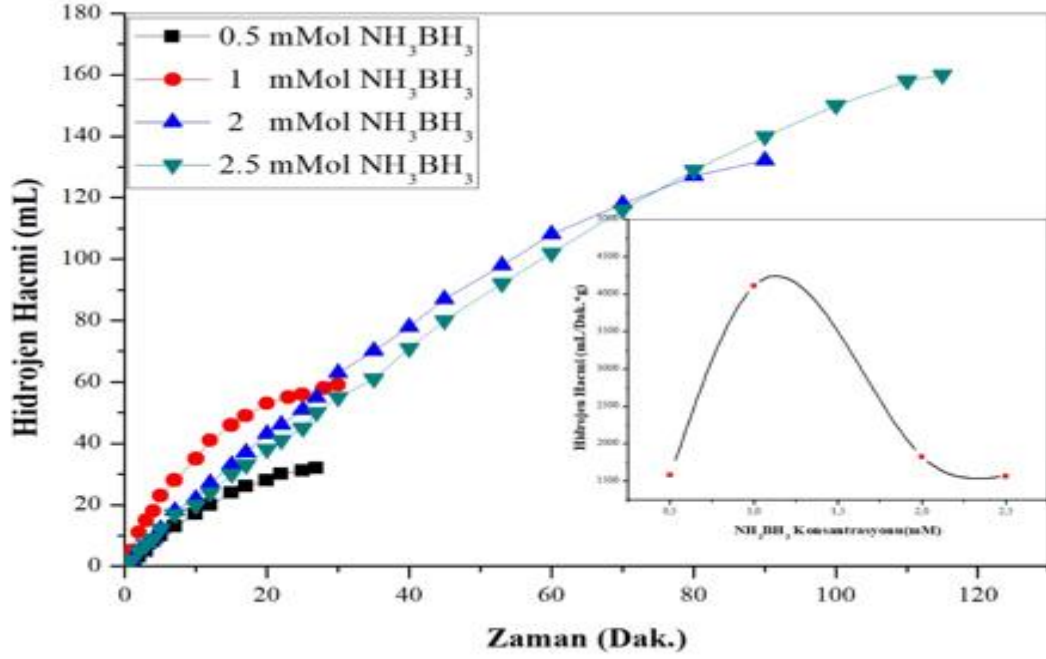


Şekil 4.13. %1 NaOH, 1 mmol NH_3BH_3 ve farklı katalizör miktarlarında hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Ancak şekil üzerinde verilen başlangıç hızlarının katalizör miktarıyla olan değişim grafiğine bakacak olursak, en iyi katalizör miktarının 25 mg (% 5 metal oranı) olduğu görülmektedir. Aslında bu sonuç katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında aslında bir bağlantı olmadığı, sadece birim katalizör başına düşen AB miktarının artan katalizör miktarıyla düşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.3.4. NH_3BH_3 derişiminin etkisi

Amonyak boranın hidrolizi tepkimesinde farklı miktarda AB 'nin katalitik tepkimeye etkisini ölçmek için 0.5 mmol-2,5 mM derişim aralığındaki çözeltileri hazırlanmış ve her bir AB derişimi için açığa çıkan hidrojen gazının hacmi zamana karşı Şekil 4.14 'de çizilmiştir. şekilden görüldüğü gibi amonyak boranın konsantrasyonu arttıkça elde edilen hidrojen hacmi artmaktadır.

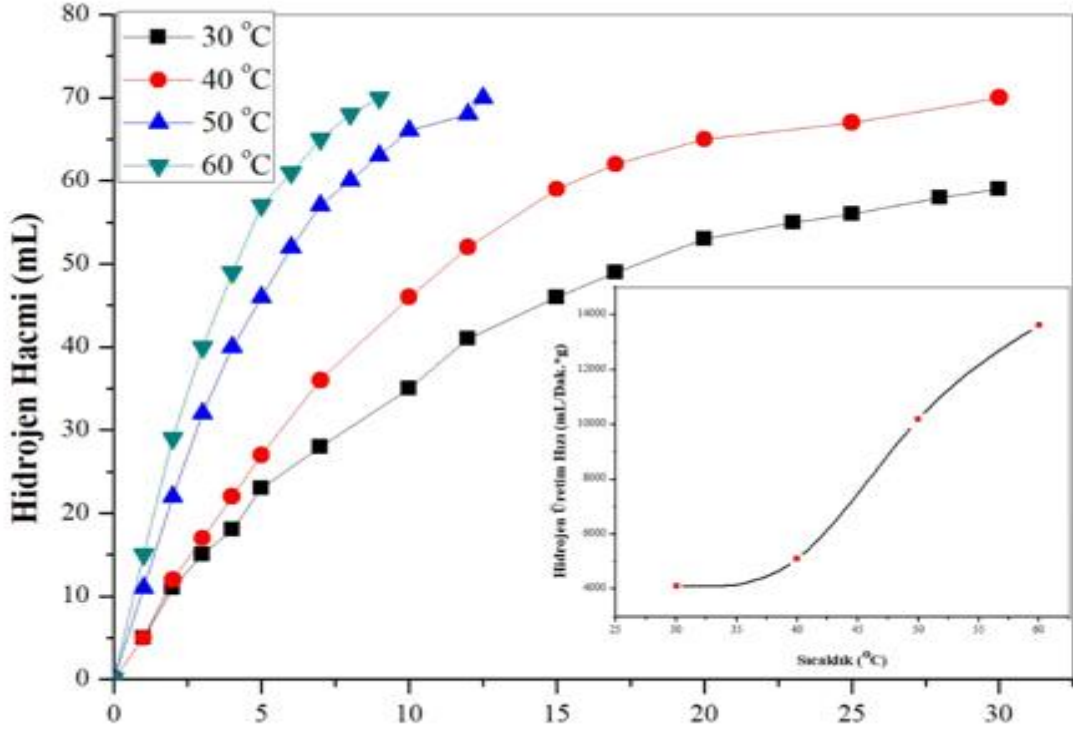


Şekil 4.14. %1 NaOH ,25 mg katalizör (Cu-Cr-B) ve farklı miktarlarda NH₃BH₃ ' ün hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekil 4.14 'de aynı zamanda hidrojen hızlarının amonyak boran konsantrasyonuna karşı grafiği çizilmiştir. Grafikten anlaşılacağı gibi en iyi AB konsantrasyonunun 1 mM olduğu görülmektedir. Burada 1mM AB konsantrasyonu varlığındaki başlangıç hidrojen üretim hızı 4117 mL.g⁻¹.dk⁻¹ iken 2.5 mM konsantrasyonu varlığındaki hidrojen üretim hızının 1567 mL.g⁻¹.dk⁻¹ kadar azaldığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebebi derişimi arttıkça enerji yoğunluğu da artmaktadır. Bunun nedeni ise AB miktarının artması ile çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Viskozite artışı AB çözeltiden katalizör yüzeyine transferini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, 2.5 mM başlangıç derişimine sahip çözelti ile çalışıldığında deney sonuna doğru, reaksiyonun yan ürünü olarak oluşan ve AB 'ye göre molekül ağırlığı daha büyük olan NaBO₂ nedeniyle çözeltinin fazla doygun hale geldiği söylenebilir.

4.2.3.5. Sıcaklık etkisi

Şekil 4.15 'te AB hidrolizine sıcaklığın etkisi; 25 mg katalizör Cu-Cr-B, (% 5 metal) oranı, % 1 NaOH konsantrasyonu, 1mM AB 10 mL çözelti varlığında incelenmiştir. Buradan görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça hidroliz süresi azalmaktadır.



A

Şekil 4.15. %1 NaOH , 25 mg katalizör (Cu-Cr-B) ,1 mMol NH_3BH_3 ün farklı sıcaklıklarda hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekil 4.15 te hidrojen üretim hızlarının sıcaklıkla ilgili grafiğine bakacak olursak çözelti ortamının sıcaklığı arttıkça AB hidroliz reaksiyonunun da hızının arttığı görülmektedir. 30 °C 'de hidrojen üretim hızı 4117 mL. $\text{g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ iken 60 °C 'de bu değer 13624 mL. $\text{g}^{-1}.\text{dk}^{-1}$ 'e kadar çıkmaktadır.

İkili katalizör olan Cu-Cr-B/AC katalizörünün farklı sıcaklıklarda sıvı faz kesikli sistemde elde edilen AB'nin katalitik hidroliz deney verileri kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada n. derece kinetik modeli uygulanarak Cu-Cr-B/AC katalizörünün mikrodalga altındaki davranışının AB hidrolizi üzerine etkisi integrasyon metodu uygulanarak reaksiyon derecesi belirlendi.

$$-\frac{d[C_A]}{dt} = k_n[A]^n \quad (4.1)$$

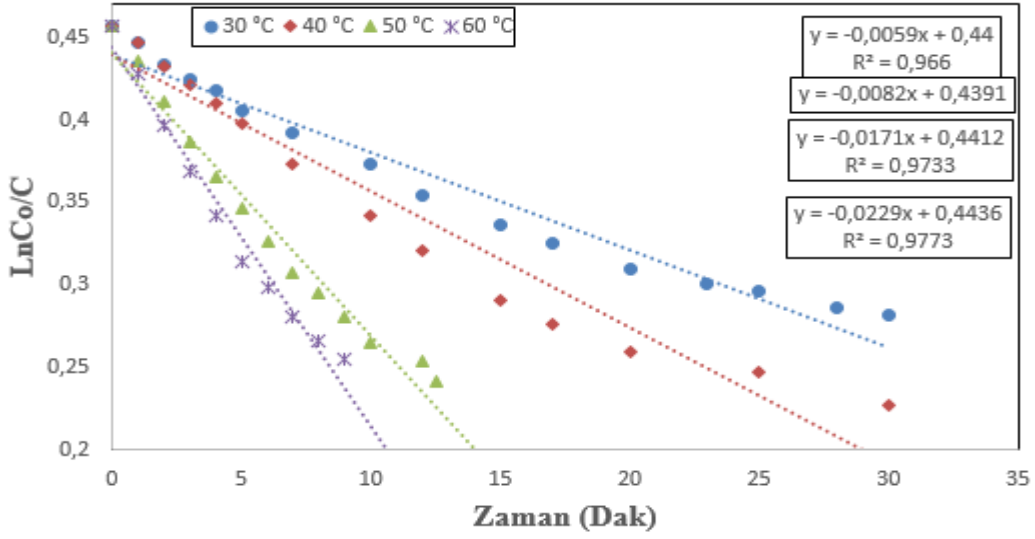
Genel hız denklemini yazılarak, integre edilirse

$$\int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n \int_0^t dt \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right] = k_n t \quad (4.3)$$

Şeklinde integral hız denklemi elde edilir. Buradan her sıcaklığa ait kinetik değerlendirme yapılmıştır.

Eşitliğe göre t'ye karşı $(1/1-n)(C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, n-inci dereceden hız sabiti olan k_n 'nin hesaplanmasında kullanılabilir.



Şekil 4.16. Cu-Cr-B/AC katalizörüne ait farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri, reaksiyon hız derecesi ve hidrojen üretim hızlarının şematik gösterimi.

Tablo 4.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri ve regresyon katsayıları verilmiştir.

Sıcaklık °C	Reaksiyon Hız Derecesi (n)	Reaksiyon Hız Sabiti (k)	Hidrojen Üretim Hızı	R ²
30	0,66	0,0059	4117	0,97
40	0,66	0,0092	5116	0,97
50	0,66	0,0171	10193	0,97
60	0,66	0,0229	13624	0,98

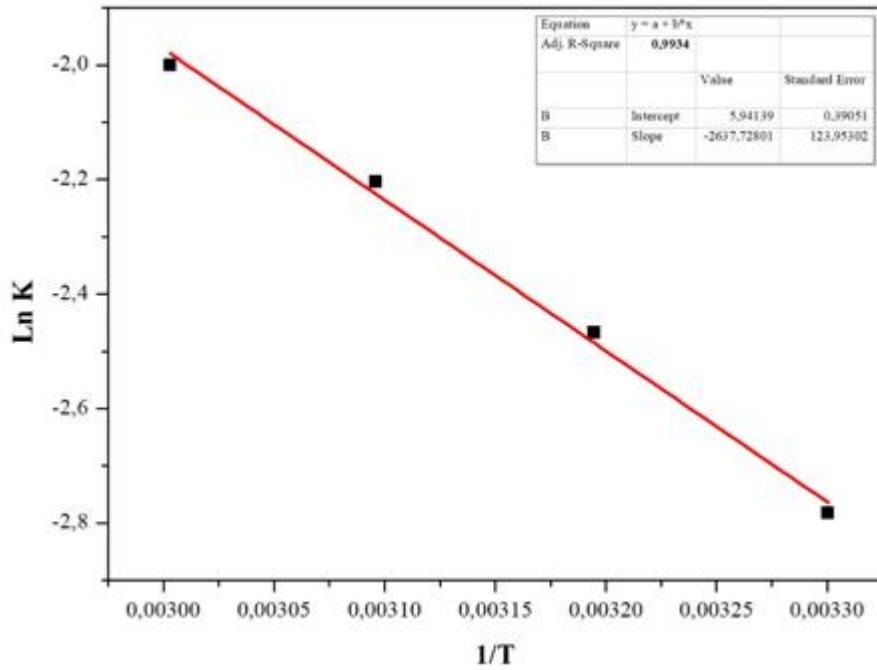
Tablo 4.4 'de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda reaksiyon hız derecesi aynı olup sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Aynı tabloda verildiği gibi en uygun hız derecesinin 0.66 olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılmıştır.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.4)$$

Eşitlik (4.4) 'i lineerleştirmek amacıyla her iki tarafın (ln) 'i alınırsa

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.5)$$

eşitliği elde edilir.



Şekil 4.17. lnk değerlerine karşın 1/T grafiği.

Eşitlik 4.2 'ye göre lnk değerlerine karşın 1/T grafiği çizildiğinde Şekil 4.17 'de elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.17 üzerinde verilmiş olup bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 21.93 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

4.2.4. Ni-W-B katalizörü

4.2.4.1. BET analizi

Tablo 4.5. Ni-W-B/Desteksiz ve Ni-W-B/AC katalizörlerinin yüzey alanları ve gözenek büyüklükleri.

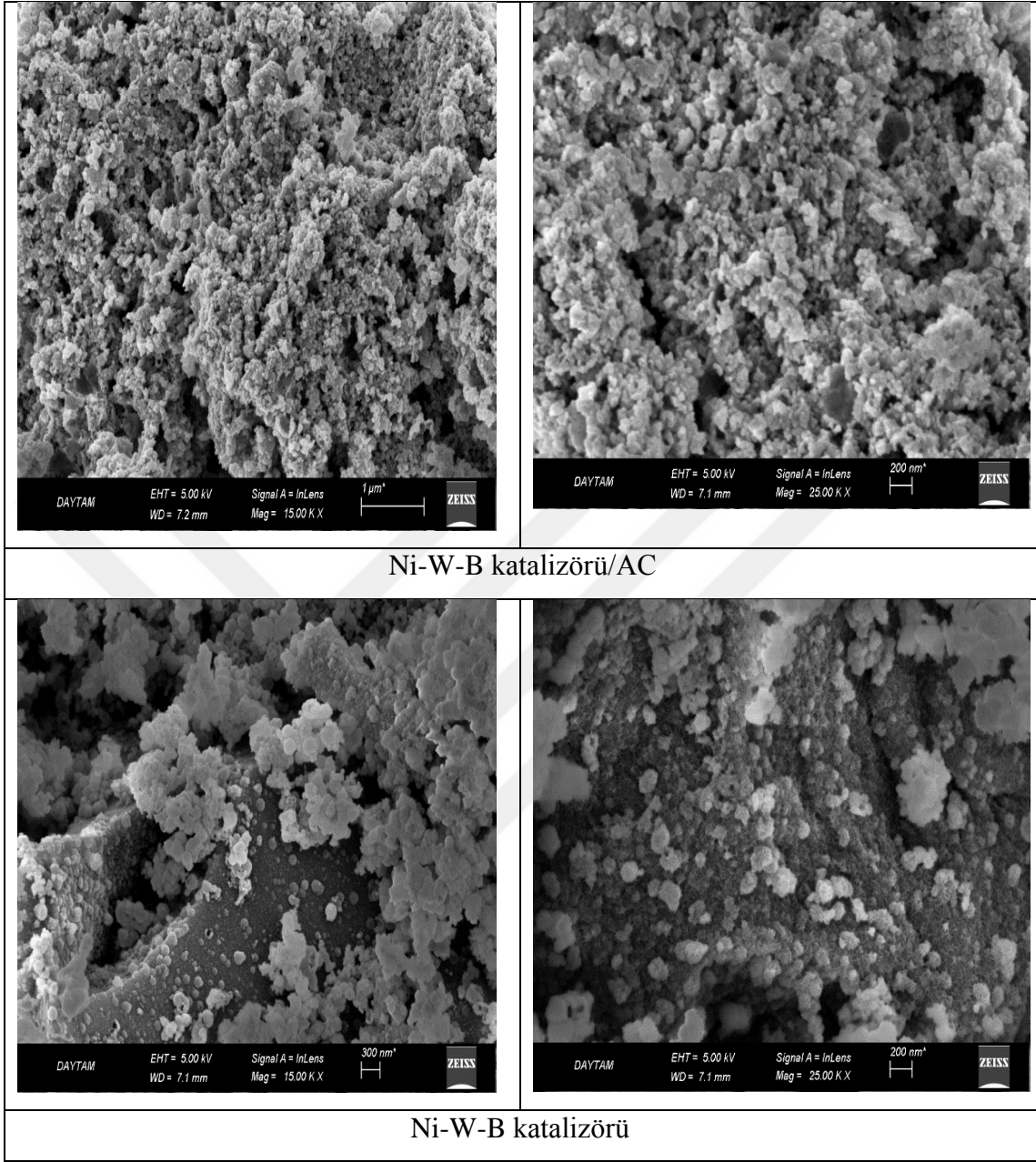
Numune Adı	Yüzey Alanı (BET) m ² /g	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
Ni-W-B/Desteksiz	119,2808 m ² /g	4,5628 nm
Ni-W-B/AC	414,2491 m ² /g	2,8650 nm

Görüldüğü gibi Aktif Karbon destekli Ni-W-B/AC ikili aktif metal ve tuz formlarının karışımından oluşan katalizörün reaksiyon sonrası yüzey alanının yaklaşık 3.5 kat arttığı gözlemlenmiştir. Yüzey alanında artış olması etanol çözeltisi fazında sürekli karıştırma ile gözenekler içerisindeki bazı safsızlıkların çözünerek uzaklaşması ve NiCl₂ ve Na₂O₄W.2H₂O tuzlarının bir kısmının da AB ile indirgenerek aktif metal formuna geçerek gözeneklerde açılmaları sebep olabileceğine bağlanmıştır. Bunun da aktif karbon varlığında, katalizör yüzey alanını arttırmasıyla katalizörün katalitik aktivitesini de arttırdığını söyleyebiliriz. Buna paralel olarak ta bu durumu SEM görüntülerinde de rahatlıkla görebiliriz.

4.2.4.2. SEM analizi

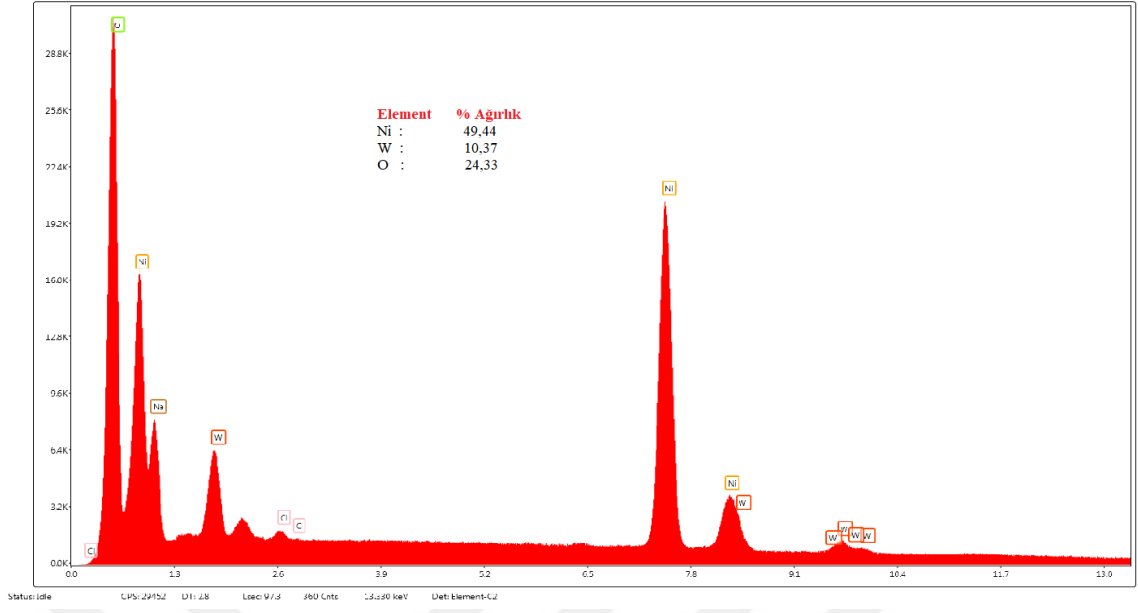
Tablo 4.6 Ni-W-B katalizörünün destekli ve desteksiz SEM görüntülerini göstermektedir. Desteksiz Ni-W-B katalizörü şekilde görüldüğü gibi bir biri üzerinde topaklaştığı, destekli katalizörün SEM görüntülerinde ise metallerin aktif karbon üzerinde homojen olarak dağıldığı açıkça görülmektedir.

Tablo 4.6. Ni-W-B Katalizörünün SEM görüntüleri.

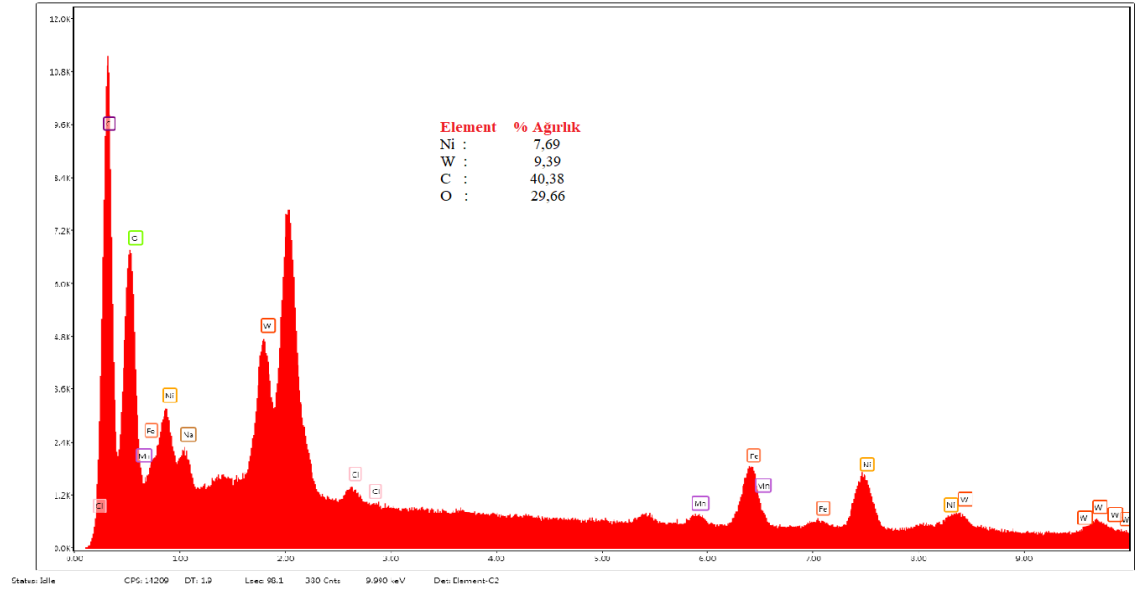


4.2.4.3. EDX analizi

Sentezlenen desteksiz Ni-W-B ile aktif karbon destekli Ni-W-B/AC, katalizörlerin yapısı EDX ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 de verilmiştir. Şekiller üzerinde aynı zamanda katalizörün yapısında bulunan metallerin % ağırlıkları da verilmiştir. Bu analizler sonucu Ni ve W metallerinin aktif karbona başarıyla tutunduğu ve sadece Ni, W ve O elementlerinden oluşan bir malzeme hazırlandığı belirlendi.



Şekil 4.18. Ni-W-B katalizörü EDX analizi.

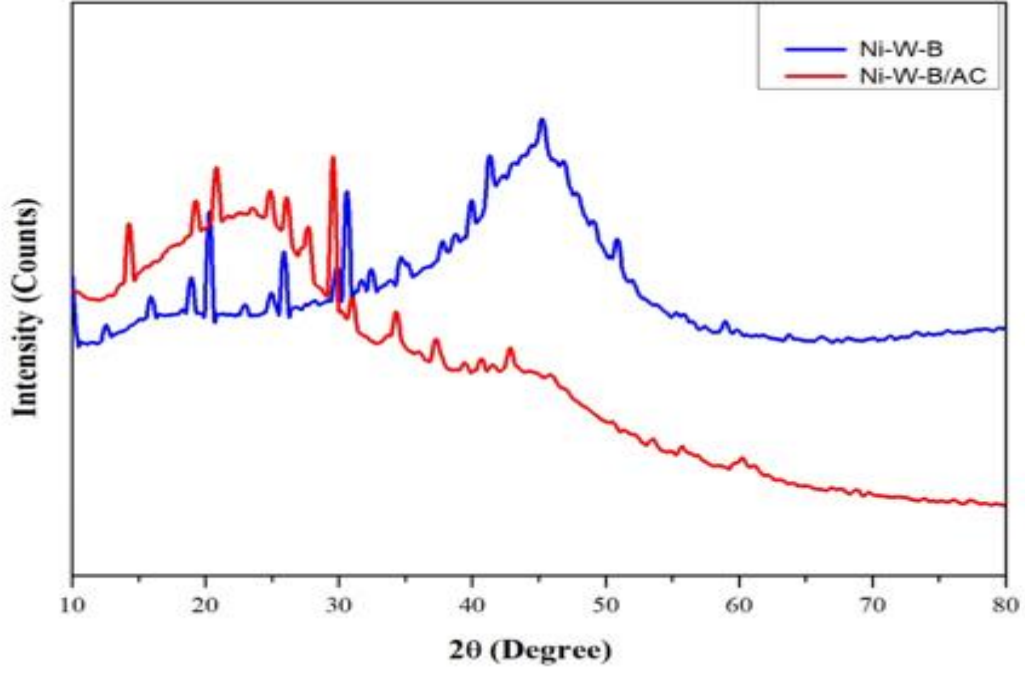


Şekil 4.19. Ni-W-B /AC katalizörü EDX analizi.

Şekilden görüleceği üzere desteksiz katalizördeki metal oranı destekli katalizördeki metal oranına göre yüksektir.

4.2.4.4. XRD analizi (Ni-W-B, Ni-W-B/AC)

Şekil 4.20 'de deneysel çalışmalarda amonyak bor hidrolizinde kullanılan Ni-W-B 'ün aktif karbon destekli ve desteksiz hallerinin XRD sonuçlarını göstermektedir.

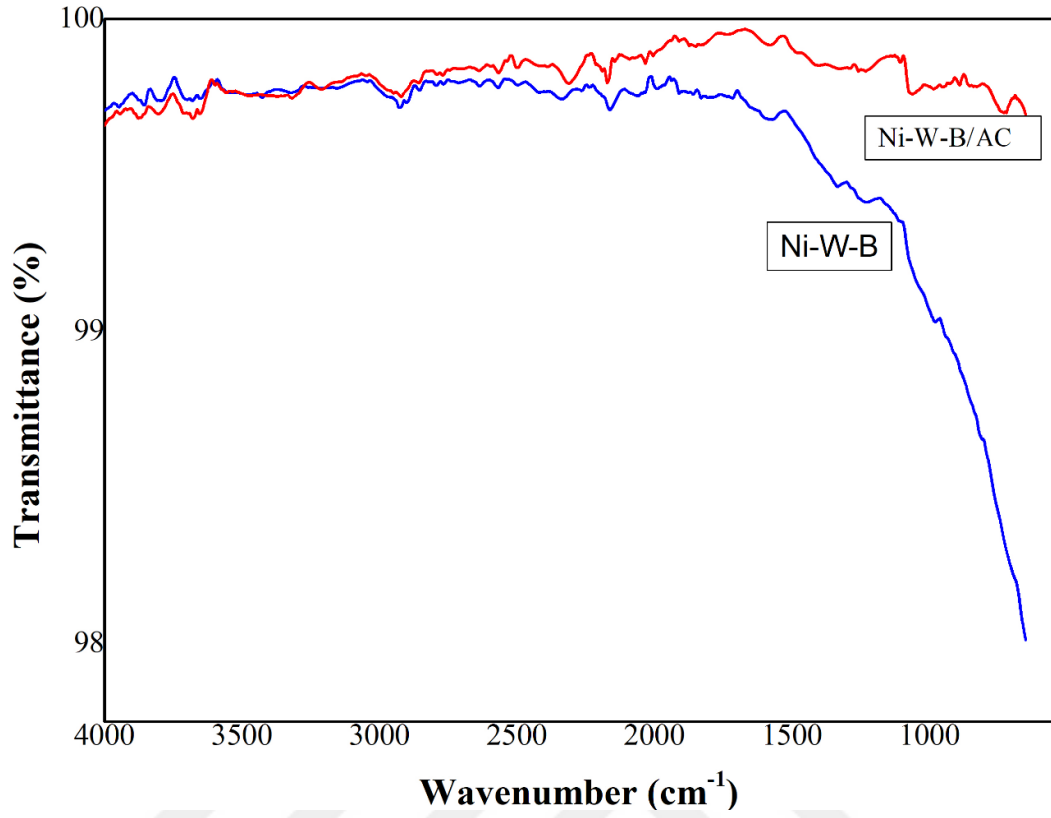


Şekil 4.20. Ni-W-B ve Ni-W-B/AC katalizörlerinin XRD sonuçları.

Şekilde görüldüğü gibi $2\theta=22$ de pik karbonun karakteristik pikidir. Her iki pikteki $2\theta=45,52$ (111) ve (100) Ni piklerini göstermekte, $2\theta=40$ ve $2\theta=58$ pikleri de W pikini göstermektedir. Burada gözlenen pikler katalizörün yüzey merkezli kübik kristal yapısında olduğunu gösterir.

4.2.4.5. FT-IR spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Analizler Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında yapılmıştır. Şekil 4.21 'de deneysel çalışmalarda amonyak bor hidrolizinde kullanılan Ni-W-B 'ün aktif karbon destekli ve desteksiz hallerinin FT-IR sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.21. Ni-W-B ve Ni-W-B/AC katalizörü FT-IR sonuçları.

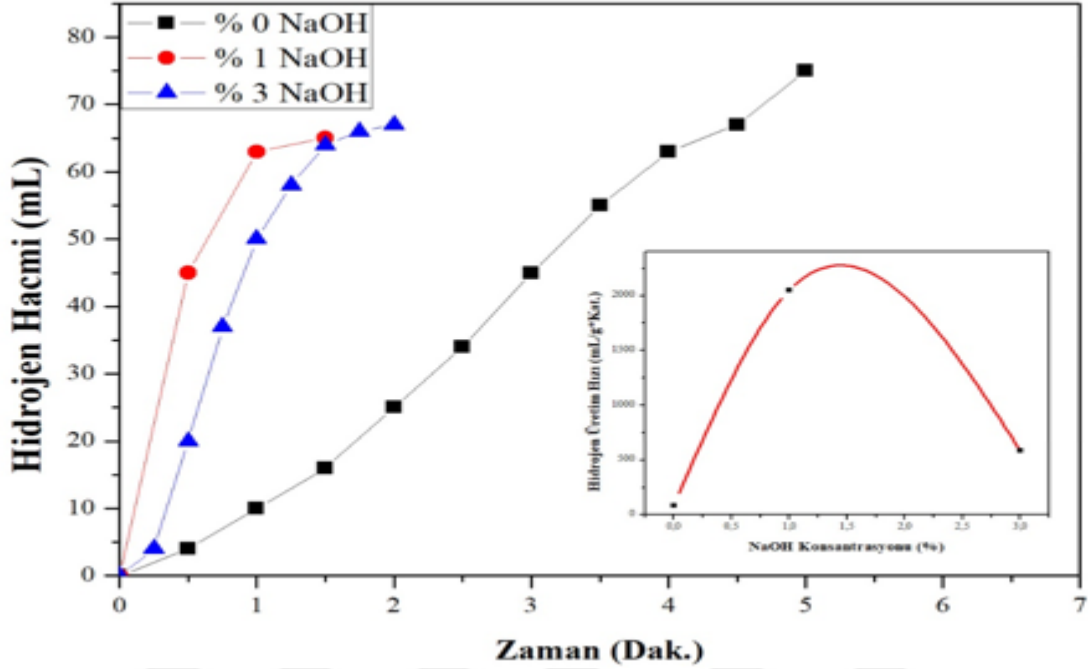
Şekil de görüleceği gibi desteksiz ve destekli Ni-W-B katalizöründe yapısal bir değişim olmadığıyla birlikte kimyasal yapısında herhangi bir değişme sözkonusu olmadığını bize göstermektedir.

4.2.5. Ni-W-B katalizörü

4.2.5.1. Ni-W-B katalizörü NaOH etkisi

Amonyak boranın Ni-W-B katalizörü varlığında AB hidrolizine etki eden önemli parametrelerden biri olan çözelti ortamının baziklik derecesidir. Bu amaçla deney ortamında farklı konsantrasyonlarda NaOH ilave edildi. Farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak AB Ni-W-B katalizörü varlığında hidroliz davranış sonuçları incelendi. Bu deney aşaması 30 °C 'de 1 mMol NH₃BH₃, 50 mg katalizör ve 10 mL çözelti ile farklı NaOH konsantrasyonlarının AB⁺ nin hidrolizine etkileri incelenmiştir. Katalizör sentezlenirken en uygun metal oranları göre alınarak hazırlandı (Yap ve ark., 2017).

Desteksiz üretilen Ni-W-B katalizörünün amonyak boran hidrolizine etkileri elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamana bağlı değişimi ölçülerek Şekil 4.22 'de verilmiştir.



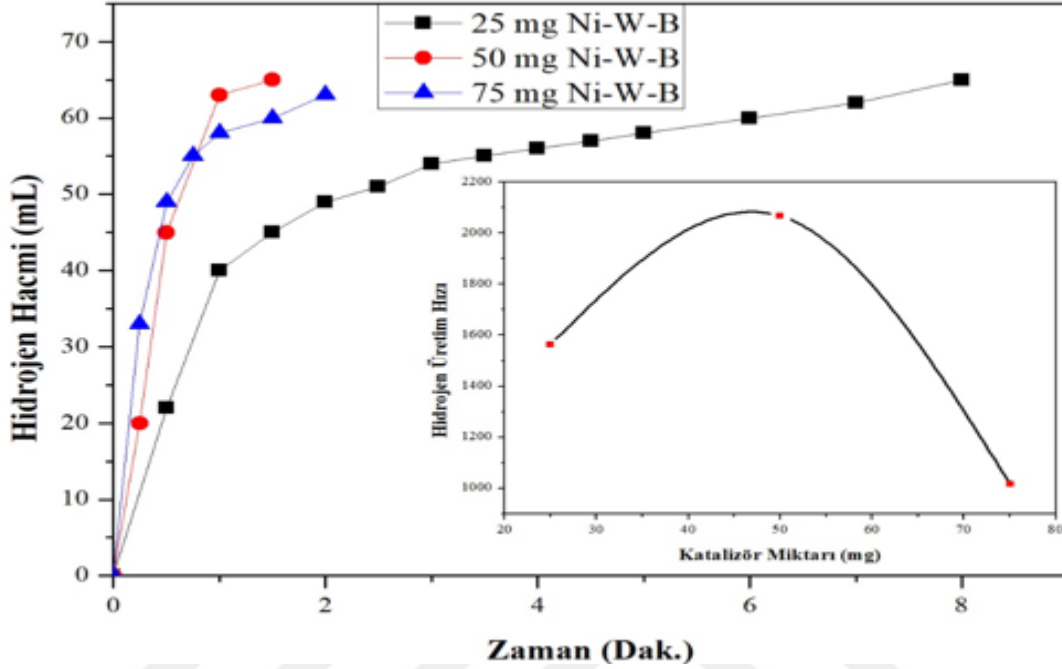
Şekil 4.22. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B), 1 mMol NH_3BH_3 ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi NaOH olmadan hidrolizi 5 dakikada tamamlarken, %1 NaOH varlığında ise AB'nin hidrolizi 1 dakikada tamamlanmaktadır. Şekil içinde aynı zamanda hidrojen üretim hızlarının NaOH konsantrasyonuna bağlı grafiği verilmiştir. Bu grafikten anlaşılacağı gibi %0 NaOH varlığındaki hidrojen üretim hızı $84 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ iken % 1 NaOH varlığındaki hidrojen üretim hızı $2487 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 'e kadar artmaktadır. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise AB hidrolizini yavaşlatmakta ve hidroliz süresi uzamaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamında OH^- iyonlarının konsantrasyonunun artması sonucu katalizörün amonyak boran ile etkileşimini azalmasında kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Sonuç olarak Ni-W-B katalizörü varlığında amonyak boranın hidrolizindeki en iyi NaOH konsantrasyonu % 1 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki aşamalarda bu değer kullanılmıştır.

4.2.5.2.Katalizör miktarının etkisi

Şekil 4.23 'de 30°C de 1mmol NH_3BH_3 % 1 NaOH varlığında farklı katalizör miktarlarının AB 'nin hidrolizini göstermektedir. Bilindiği üzere sodyum ve potasyum

bor hidrürlerde olduğu gibi amonyak boranın hidrolizi de katalizör kontrollüdür. Bu bakımdan dolayı katalizör miktarının etkisinin incelenmesi bu tür çalışmalar için önem arz etmektedir.



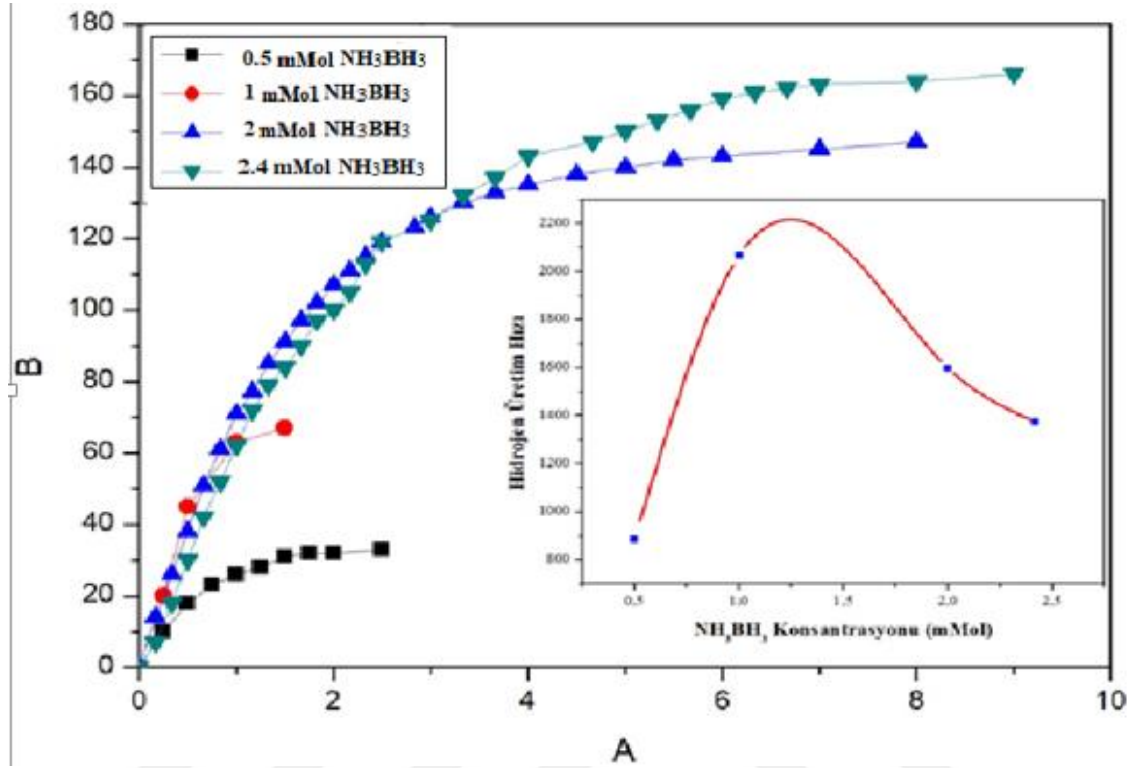
Şekil 4.23. 1 mMol NH_3BH_3 , %1 NaOH ve farklı miktarlarda desteksiz katalizör (Ni-W-B) kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça normalde hidroliz süresini daha kısa sürede tamamladığı görülmektedir ancak şekil içinde hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı grafiği verilmiştir. Buradan anlaşılacağı gibi en iyi katalizör miktarının 50 mg olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Bu davranış tamamen çözelti ortamındaki AB 'nin konsantrasyonu ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerle bağlantılıdır. Yani çözeltideki katalizör miktarı arttıkça ona bağlı olarak katalitik aktif bölgelerinde değiştiği görülmektedir Ancak AB 'nin konsantrasyonu sabit kaldığı için, belli bir değerden sonra katalizör miktarının oluşturduğu yeni aktif bölgeleri yeteri kadar karşılayamadığı için hidroliz hızı biraz düşmektedir.

4.2.5.3. NH_3BH_3 konsantrasyonunun etkisi

Amonyak boranın hidrolizinde etkin diğer bir parametre ise AB 'nin konsantrasyonu olup kullanılan AB'nin konsantrasyonu arttıkça aktivitesinin artması ya da aktivitesini koruması yakıt pilleri üretiminde kullanılacak hidrojen için önem arz etmektedir. Şekil 4.24 'de farklı AB konsantrasyonlarının Ni-W-B katalizörü varlığında

gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir (10 mL çözelti 50 mg katalizör 30 °C % 1 NaOH).

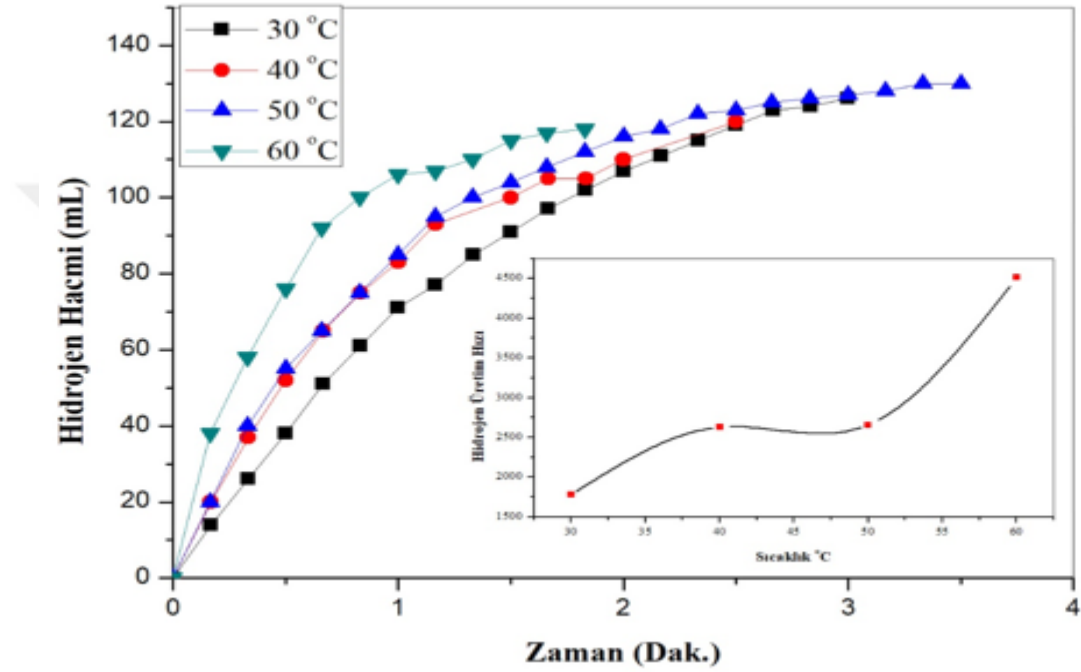


Şekil 4.24. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B), %1 NaOH çözeltisi ve farklı miktarlarda NH₃BH₃ kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekildeki AB konsantrasyonuna bağlı hidrojen üretimine bakılacak olunursa; 1 mMol üzerindeki AB konsantrasyonları için hidrojen hacimlerinin zamanla değişim eğrileri üst üste çakıştığı görülmektedir. Buda bize şunu göstermektedir, Ni-W-B katalizörü varlığında AB'nin hidrolizi farklı AB konsantrasyonları varlığında, AB konsantrasyonlarından bağımsız olarak katalizör kontrollü bozunmaktadır. Buradaki bozunmanın daha iyi anlaşılabilmesi için şekil içinde AB'nin başlangıç hızının farklı AB konsantrasyonlarına bağlı olarak hidrolizi incelenmiştir. Grafikten görüldüğü gibi 1 mMol de hidroliz hızı daha yüksek gözükmemekte, ancak yüksek konsantrasyonlarda ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bunun en iyi muhtemel sebeplerinden birisi çözeltide bulunan katalizörün miktarı sabit olduğu için hidrolizin gerçekleştiği katalitik yüzeyler de sabit olmasından, çözeltide AB konsantrasyonu arttıkça çözeltinin viskozitesinin artması ve bunun sonucu moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığı söylenebilir.

4.2.5.4. Sıcaklığın etkisi

Burada kinetik çalışmalar için elde edilen Ni-W-B katalizörünün; NaOH derişimi (% 1), katalizör miktarı 50 (mg), AB konsantrasyonu (1 mMol), sabit tutularak sıcaklığın katalitik tepkime üzerine etkisini anlamak amacıyla 4 farklı sıcaklık değerleri (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) 'ne bakıldı. Her bir sıcaklık değeri için zamana karşı açığa çıkan hidrojen gazı hacmi Şekil 4.25 'te verilmiştir.



Şekil 4.25. 50 mg desteksiz katalizör (Ni-W-B),%1 NaOH çözeltisi,1 mMol NH₃BH₃ kullanılarak elde edilen numunenin farklı sıcaklık değerlerinde hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla hidroliz hızında hızlı bir şekilde artmakta ve hidroliz süresinde düşmektedir. Şekil içinde hidrojen üretim hızının farklı sıcaklıklardaki değişimi de verilmiştir. Buradan açıkça anlaşılacağı gibi 30 °C de hidrojen üretim hızı 2487 mL. dk⁻¹.g⁻¹ iken 60 °C deki bu değer 4513 mL. dk⁻¹.g⁻¹ 'e kadar çıkmaktadır.

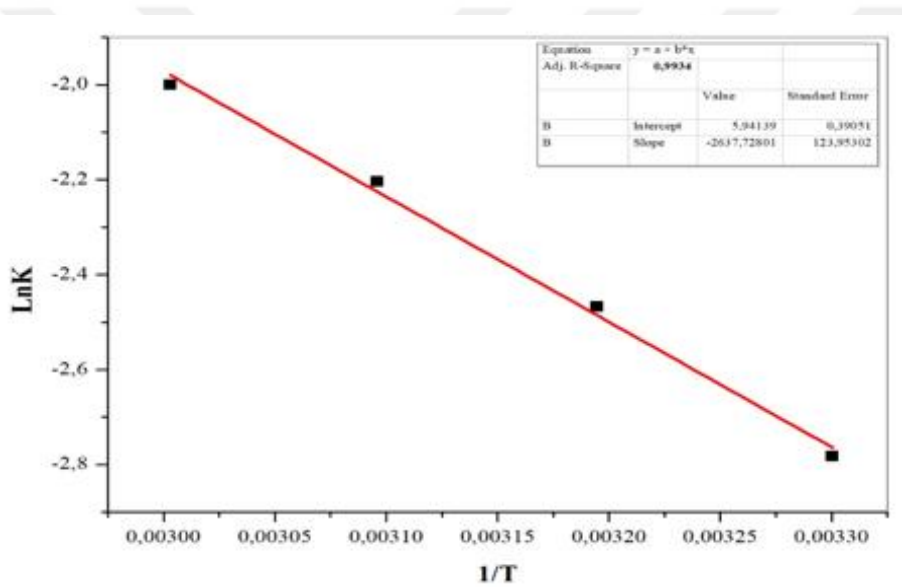
Desteksiz sentezlenen Ni-W-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi değerlerinden yararlanılarak hız sabitlerinin, reaksiyon hız derecesinin ve aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla 1. derecede reaksiyon hız eşitliği kullanılmıştır.

Bu çalışmada 1. derece kinetik modeli uygulanarak metanollü ortamda sentezlenen Ni-W-B katalizörünün davranışının AB hidrolizi üzerine etkisi integrasyon metodu uygulanarak reaksiyon derecesi belirlendi.

$$r_{NaBH_4} = \frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = kC_{NaBH_4} \quad (4.6)$$

Eşitliği integre edilirse

$$\ln\left(\frac{C_{NaBH_4}(t=0)}{C_{NaBH_4}(t=t)}\right) = kt \quad (4.7)$$



Şekil 4.26. lnK değerlerine karşın 1/T grafiği.

Eşitliğe göre lnK değerlerine karşın 1/T grafiği çizildiğinde Şekil 4.30 'da elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi bulunur. Kayımında ise Arrhenius sabiti olan (A) bulunur. Elde edilen doğru denklemi Şekil 4.26'da verilmiş olup bu değerlere göre aktivasyon enerjisi 21,93 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

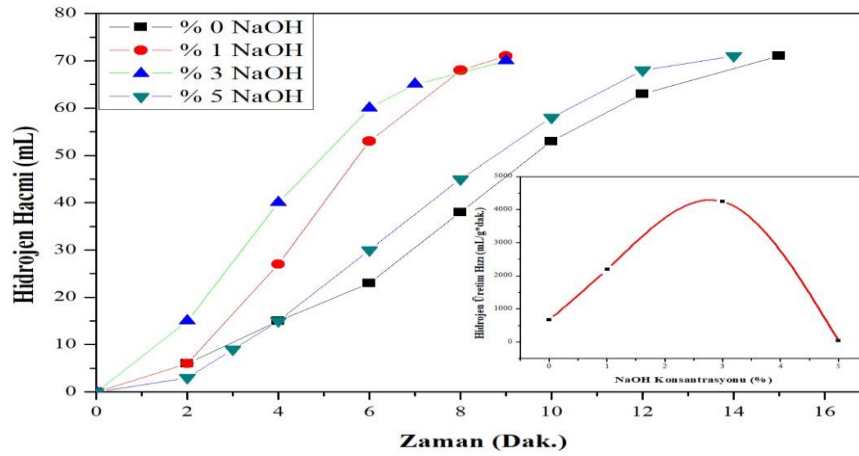
4.2.6. Ni-W-B/AC katalizörü

4.2.6.1. NaOH konsantrasyonu etkisi

Son zamanlarda üretilen katalizör destek malzemeleri, endüstriyel uygulamalarda katalizör taneciklerinin aktif yüzey alanını artırmak, topaklanmayı önlemede ve yüksek

kütleyle sahip miktarda katalizör elde etmek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yap ve ark., 2017).

Bu amaçla belirli miktarda badem kabuğundan üretilen AC destek malzemesi alınarak bu malzemenin yüzeyini tek tabaka kaplayacak şekilde Ni-W-B katalizör miktarını belirlenmesi amaçlanmıştır. Bunun için destek maddesine sıra ile % 5 destekli Ni-W-B olacak şekilde katalizör yüklenildi. % 5 metal destek malzemesi ile yüklenen Ni-W-B katalizörünün, farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı olarak amonyak boran hidrolizinde kullanılması sonucu elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.27 'te verilmiştir.



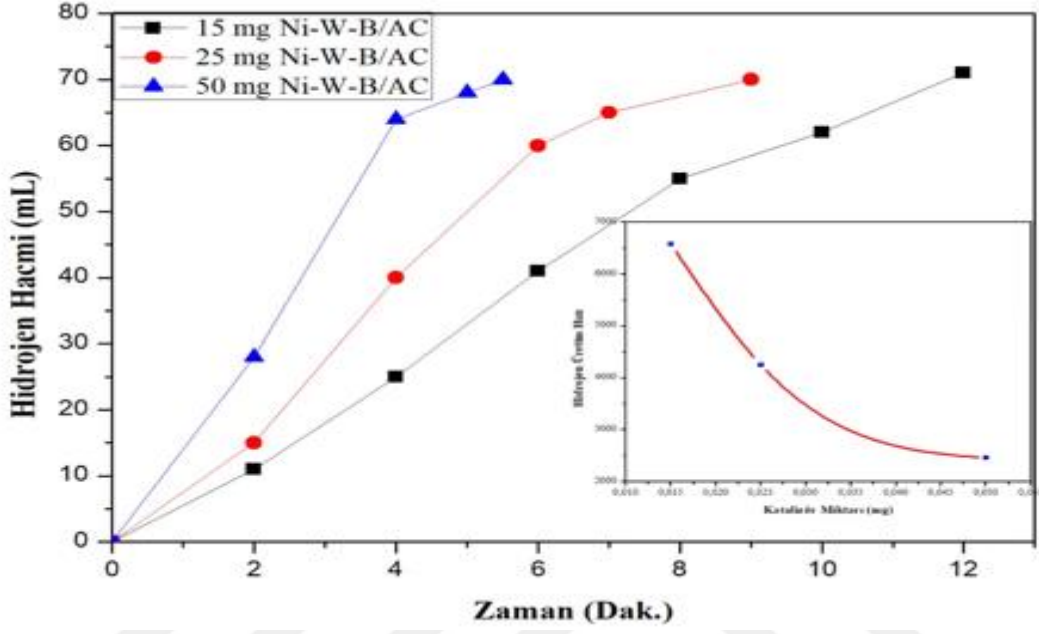
Şekil 4.27. 0,0025 gr katalizör (Ni-W-B), 0,031 gr NH_3BH_3 , %5 destekli (AC) ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi 3 farklı NaOH konsantrasyonu ve NaOH olmadığı durumdaki hidrolizi görülmektedir. Buradan anlaşılacağı üzere Ni-W-B/AC katalizörü varlığında optimum NaOH konsantrasyonunun %3 olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun daha iyi anlaşılabilmesi için şekil içinde hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH konsantrasyonlarına bağlı değişimi verilmiştir. Burada % 0 NaOH varlığındaki hidrojen üretim hızı $677 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ iken % 3 NaOH varlığında ise bu değer $4251 \text{ mL} \cdot \text{dk}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ kadar çıkmaktadır.

4.2.6.2. Katalizör miktarı etkisi

Bor hidrürlerin çoğu sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramakta fakat katalizör varlığında ise tepkime hızı kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarının belirlenmesi

AB hidrolizi için önemlidir. Şekil 4.28 Ni-W-B/AC (%5 metal) katalizörü varlığında 30°C 'de 10 mL. çözelti 1 mmol NH₃BH₃ ve farklı miktarlarda katalizör varlığında etkisi incelenmiş ve elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.28 'de verilmiştir.



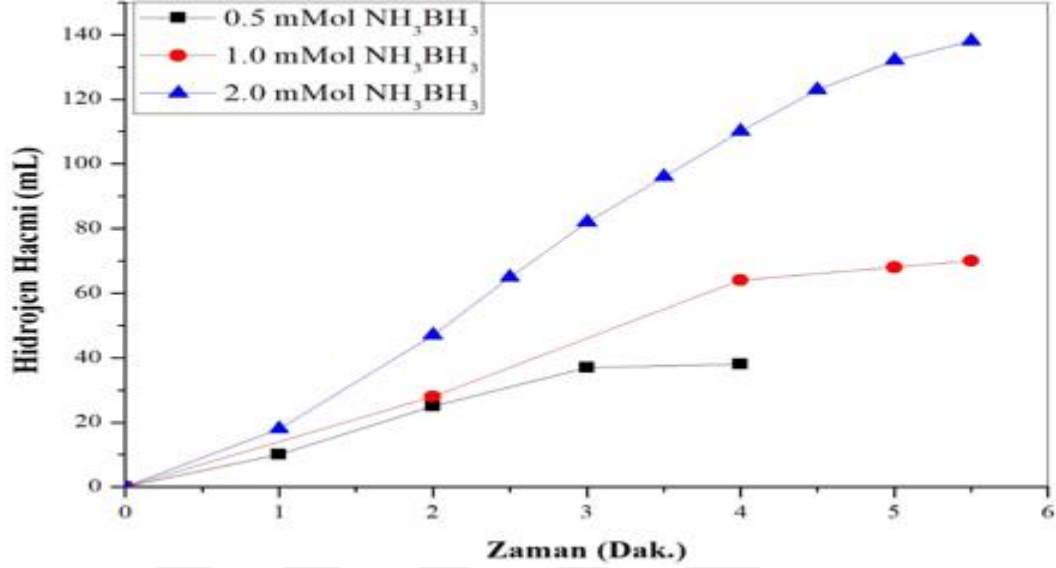
Şekil 4.28. 0,031 gr NH₃BH₃, %3 NaOH çözeltisi ve farklı miktarlarda %5 AC destekli katalizör (Ni-W-B) kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi katalizör miktarı arttıkça AB'nin hidrolizinin hızlı bir şekilde arttığını ve hidroliz süresini kısa bir sürede tamamladığı görülmektedir. Fakat şekil içinde verilen hidrojen üretim hızlarının farklı katalizör miktarlarıyla ilgili grafiğe bakıldığında olayın tam tersinin gerçekleştiğini söyleyebiliriz. Yani katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı hızlı bir şekilde düşmektedir. 15 mg katalizör varlığında (%5 metal), hidrojen üretim hızı 6583 mL.dk⁻¹.g⁻¹ iken 50 mg katalizör varlığında ise 2455 mL.dk⁻¹.g⁻¹ e kadar düşmektedir. Bunun en önemli sebebi çözeltide kullanılan AB'nin konsantrasyonu sabit olduğu halde, artan katalizör miktarından kaynaklanmaktadır.

4.2.6.3. NH₃BH₃ miktarı etkisi

Bor hidrürler arasında son zamanlarda öne çıkan önemli enerji taşıyıcılarından en önemlisi amonyak borandır. Yüksek hidrojen içeriği ve kararlı olması bor hidrürler arasında öne çıkmaktadır. Bilindiği üzere çözeltideki AB konsantrasyonu ne kadar fazla

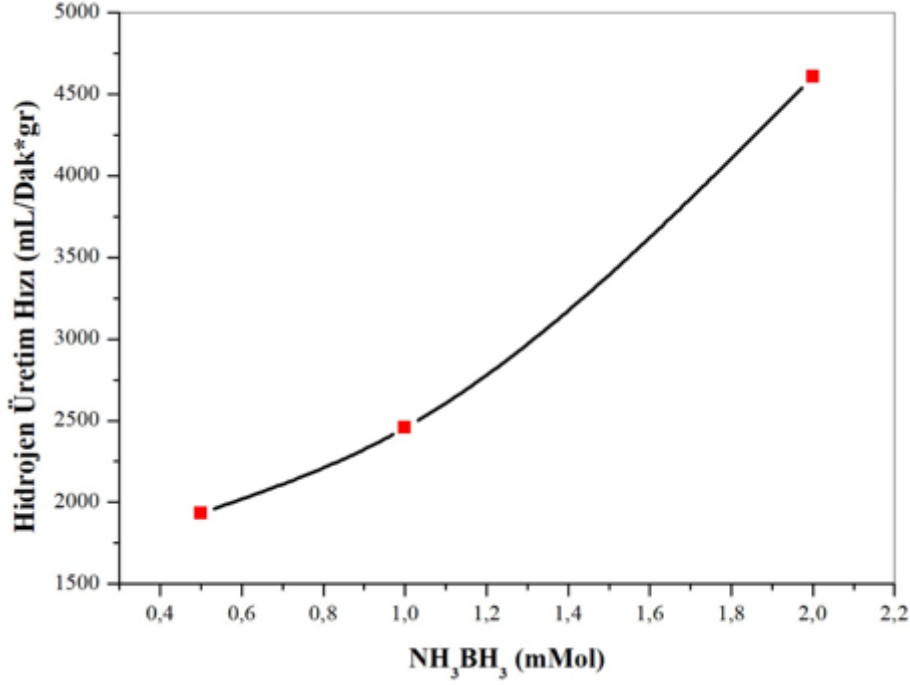
olursa olsun istenen bir durumdur. Şekil 4.29 'da farklı AB konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak grafiği verilmiştir. (30 °C, 50 mg Ni-W-B/AC (%5 metal), 10 mL çözelti).



Şekil 4.29. %3 NaOH çözeltisi, %5 AC destekli 0,5 gr katalizör (Ni-W-B), ve farklı NH₃BH₃ miktarları kullanılarak elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi AB 'nin konsantrasyonu arttıkça hidrojen hacmine bağlı olarak hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir.

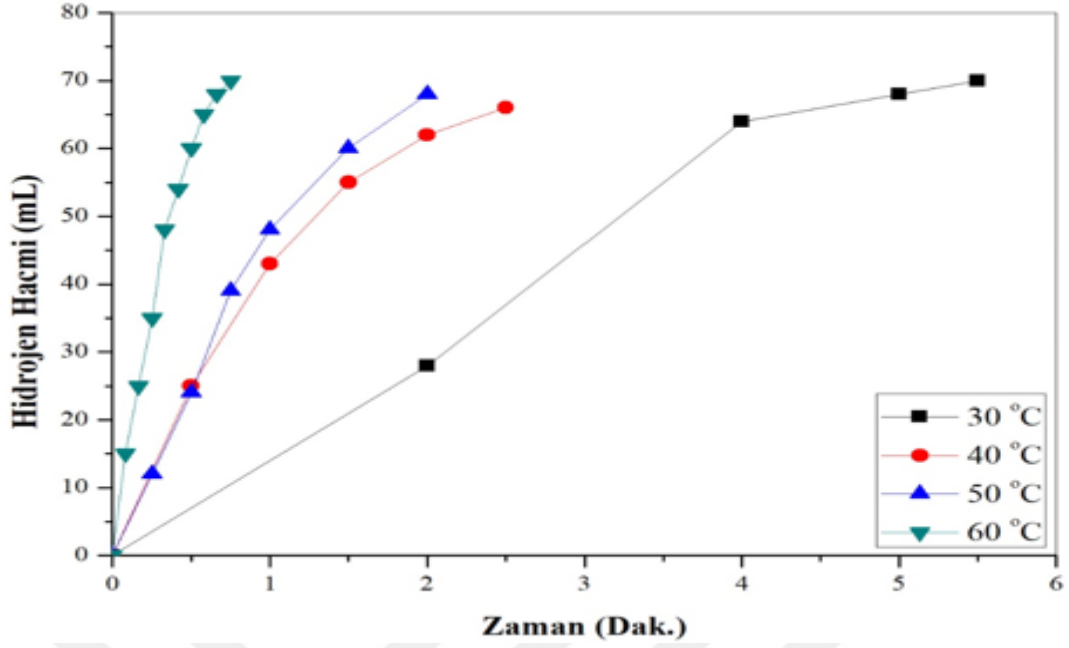
Şekil 4.30 'da hidrojen üretim hızlarının farklı AB konsantrasyonlarına bağlı grafiği de verilmiştir.



Şekil 4.30. Görüldüğü gibi NH_3BH_3 konsantrasyonuna bağlı olarak hidrojen üretim hızının hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir.

4.2.6.4. Sıcaklığın etkisi

Kimyasal bir reaksiyonda, en önemli parametrelerden bir tanesi de reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ni-W-B katalizörü varlığında 10 mL çözelti 1 mMol AB, 50 mg katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.31 'de verilmiştir.



Şekil 4.31. %3 NaOH çözeltisi, %5 AC destekli 0,05 gr katalizör (Ni-W-B), %1 mMol NH_3BH_3 kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen numunenin hidrojen hacminin zamana bağlı değişimi gösterilmektedir.

Şekilden görüleceği gibi sıcaklık artmasıyla birlikte hidroliz süresi hızlı bir şekilde kısalarak 6 dakikadan 0,5 dakikaya kadar düşmektedir. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde neredeyse bütün sıcaklıklarda hidrojen hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilmekte. Bunun anlamı AB katalizör varlığındaki hidrolizde sıcaklık önemli bir parametre olmakla beraber hidrolizin reaksiyon hızını etkileyen başka etkenlerinde olabileceği göstermektedir.

Bu çalışmada n. derece kinetik modeli uygulanarak Ni-W-B/AC katalizörünün mikrodalga altındaki davranışının AB hidrolizi üzerine etkisi integrasyon metodu uygulanarak reaksiyon derecesi belirlendi.

$$-\frac{d[C_A]}{dt} = k_n[A]^n \quad (4.8)$$

Genel hız denklemi yazılarak, integre edilirse

$$\int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n \int_0^t dt \quad (4.9)$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right] = k_n t \quad (4.10)$$

Şeklinde integral hız denklemleri elde edilir. Buradan her sıcaklığa ait kinetik değerlendirme yapılmıştır.

Reaksiyon Derecesi n. Dereceden (0.66) olarak bulundu. Yani reaksiyon tek bir adımda değil birkaç ara basamak üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

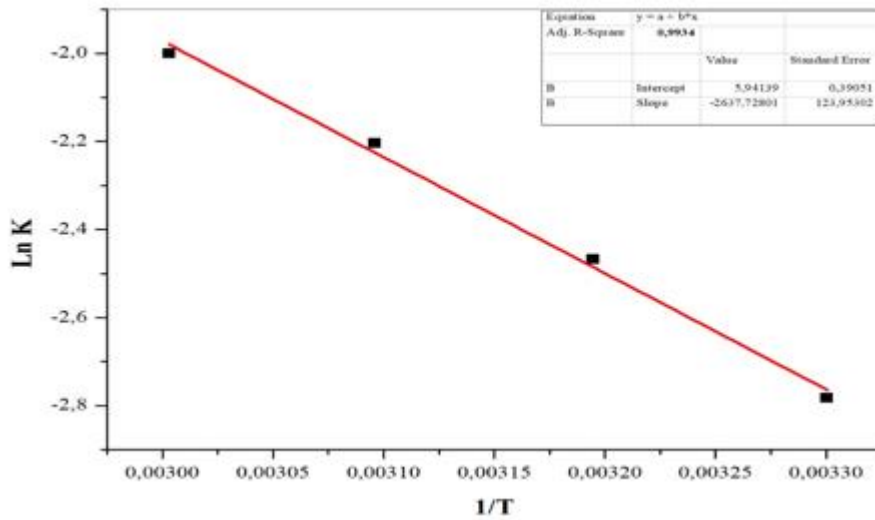
Farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hız sabitleri kullanılarak hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisini bulmak amacıyla aşağıda verilen Arrhenius eşitliği kullanılmıştır.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11 'i lineerleştirmek amacıyla her iki tarafın (ln)'i alınır

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.12)$$

eşitliği elde edilir.



Şekil 4.32. LnK ya karşı 1/T grafiği.

Buradan LnK 'ya karşı 1/T grafiği çizildiğinde aktivasyon enerjisi bulundu. Buradaki aktivasyon enerjisinin de 21,92 kJ/mol olarak belirlendi

5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında özet olarak badem kabuğundan mikrodalga destekli H_3PO_4 aktifleştircisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impregnasyon oranı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbon üzerine Cu-Cr-B ve Ni-W-B heterojen katalizörleri amonyak boranın hidrolizinde kullanıldı. Bu çalışmanın önemli bulgularından bazıları aşağıdaki gibidir.

1. Cu-Cr-B ve Ni-W-B heterojen katalizörleri kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenmiş ve bunların karakterizasyonu BET, SEM, EDX, XRD, IR ve XPS gibi ileri analitiksel yöntemlerle yapıldı.
2. Badem kabuğunda üretilen aktif karbonun mikrodalga ortamında (500 W mikrodalga gücü, 15 dakika mikrodalga uygulama süresi, 45 dakika geleneksel uygulama süresi, 500 ° C geleneksel uygulama sıcaklığı) ve 0,7: 1 fosforik asit / numune oranı ile hazırlanan aktif karbonun maksimum yüzey alanı 1128 m² / g olarak belirlendi.
3. Ni-W-B katalizöründe en iyi NaOH konsantrasyonu % 3 olarak belirlenirken Cu-Cr-B katalizöründe en iyi NaOH konsantrasyonu % 1 olarak belirlenmiştir.
4. Cu-Cr-B katalizöründe ile Ni-W-B katalizöründe en iyi metal oranı % 5 olarak belirlenmiştir.
5. Desteksiz Cu-Cr-B katalizörünün başlangıç hızı 73 mL.g⁻¹.dk⁻¹ iken % 5 Cu-Cr-B metal oranı varlığında hidrojen üretim hızının 4117 mL.g⁻¹.dk⁻¹ 'ne arttığı görülmektedir. Desteksiz Ni-W-B katalizöründe ise hidrojen üretim hızı yaklaşık 2200 mL.dk⁻¹ iken Ni-W-B 15 mg katalizör varlığında (%5 metal), hidrojen üretim hızı 6583 mL.dk⁻¹ olarak ölçülmüştür.
6. Cu-Cr-B/AC, Ni-W-B ve Ni-W-B/AC katalizörlerinin amonyak boranın hidrolizinde hidrojen üretim verimleri sıcaklıkla artmıştır. Burada sırasıyla hidrojen üretim hızları 13624, 4513 ve 68916 mL.dk⁻¹ olarak ölçülmüştür.
7. Deneysel verileri kullanılarak integral tekniği ile üstel kinetik için kinetik parametreler belirlenmiştir. Cu-Cr-B/AC katalizörü n-dereceden (0.66), Ni-W-B katalizörü 1. Dereceden ve Ni-W-B/AC katalizöründe 1. Dereceden yürüdüğü belirlendi.
8. Bu verilere dayanarak katalizörlerin aktivasyon enerjileri Cu-Cr-B/AC katalizörünü 21.93 kJ/mol, Ni-W-B/AC katalizörünün aktivasyon enerjisi 21.92kJ/mol olarak belirlendi.

Yüksek hidrojen kapasitesi yüksek olan amonyak boranın önemi son zamanlarda giderek artmaktadır. Bu bağlamda dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan ülkemizde özellikle enerji sektöründe söz sahibi olması için bu tür katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi yerinde olur. Bu tez çalışmasında amonyak borandan hidrojen eldesinde kullanılan ucuz, kullanışlı ve katalitik aktivitesi arttırılan katalizörlere yönelik bir araştırma olarak yapılmıştır.



6. KAYNAKLAR

- Aksu, C., 2011. Sürdürülebilir kalkınma ve çevre, *Güney Ege Kalkınma Ajansı*, 1.
- Al-Kukhun, A., Hwang, H. T., Varma, A., 2013. Mechanistic studies of ammonia borane dehydrogenation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (1), 169-179.
- Alemdaroğlu, N., 2007. Enerji sektörünün geleceği alternatif enerji kaynakları ve Türkiye'nin önündeki fırsatlar, *İstanbul Ticaret Odası Yayın*, İstanbul (2007-29), 118.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power Sources*, 85 (2), 186-189.
- Atalay, T., 2005. Kimyasal kinetik, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara.
- Balıkçı, F., ve Güldür, Ç., 2007. Characterization and CO oxidation activity studies of co-based catalysts, *Turkish Journal of Chemistry*, 31 (5), 465-471.
- Benaddi, H., Badosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., Rouzaud, J. N., Legras, D., Béguin, F., 2000. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*, 38 (5), 669-674.
- Beton, İ., 2011. Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbona CO₂ Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü*, İstanbul.
- Chandra, M., Xu, Q., 2007. Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts, *Journal of Power Sources*, 168 (1), 135-142.
- Crittenden, B., and Thomas, W. J., 1998. Adsorption technology and design, Elsevier.
- Demir, A. S., Tanyeli, C., Altinel, E., 1997. Manganese triacetate mediated regeneration of carbonyl compounds from oximes, *Tetrahedron letters*, 38 (41), 7267-7270.
- Dixon, D. A., Gutowski, M., 2005. Thermodynamic properties of molecular borane amines and the [BH₄-][NH₄+]⁻ salt for chemical hydrogen storage systems from ab initio electronic structure theory, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (23), 5129-5135.
- Duranoğlu, D., Trochimczuk, A. W., Beker, Ü., 2010. A comparison study of peach stone and acrylonitrile-divinylbenzene copolymer based activated carbons as chromium (VI) sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 165 (1), 56-63.
- Gerhart, W., 1986. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, vol. A5, Weinheim.
- Ghosh, S., Avasthi, D. K., Tripathi, A., Kabiraj, D., Singh, S., Misra, D. S., 2004. Electronic sputtering of carbon allotropes, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: *Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219, 973-979.
- Gürel, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Hayashi, J. I., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, *Carbon*, 40 (13), 2381-2386.
- Henning, K. D., Degel, J., 1990. Activated carbon for solvent recovery, *In meeting of the European Rotogravure Association engineers group* (pp. 20-21).
- İmer, S., ve Dalbudak, A., 2012. Türkiye'de nükleer güç santrali kurulması ve dış politikaya olası etkileri, *Gazi Akademik Bakış*, 5 (10), 147-172.
- Johnston, B., Mayo, M. C., Khare, A., 2005. Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25(6), 569-585.

- Kang, X., Ma, L., Fang, Z., Gao, L., Luo, J., Wang, S., Wang, P., 2009. Promoted hydrogen release from ammonia borane by mechanically milling with magnesium hydride: a new destabilizing approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (14), 2507-2513.
- Karacan, F., Ozden, U., Karacan, S., 2007. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology, *Applied Thermal Engineering*, 27(7), 1212-1218.
- Keaton, R. J., Blacquiere, J. M., Baker, R. T., 2007. Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage, *Journal of the American Chemical Society*, 129(7), 1844-1845.
- Klass, D. L., 1998. Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals, Elsevier.
- Lee, J., Kim, J., Hyeon, T., 2006. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials, *Advanced Materials*, 18 (16), 2073-2094.
- Lua, A. C., Guo, J., 2001. Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(2-3), 151-162.
- Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzman, C. A., Maestri, D. M., 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells, *Industrial crops and products*, 23(1), 23-28.
- Muir, S. S., Yao, X., 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: development of hydrolysis catalysts and reaction systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5983-5997.
- Othmer, K., 1992. Antibiotics (Phenazines) to Bleaching Agents, *Asphalt Encyclopedia of Chemical Technology*. vol 3.
- otto Müller, M., 2013. Springer Science , Business Media, *Diffusion Dynamics of Energy-Efficient Renovations: Causalities and Policy Recommendations*, Vol. 14.
- Paraskeva, F., Bouta, H., Papagianni, A., 2008. Individual characteristics and computer self-efficacy in secondary education teachers to integrate technology in educational practice, *Computers, Education*, 50 (3), 1084-1091.
- Patrick, J. W., 1995. Porosity in carbons: characterization and applications. Wiley.
- Pradhan, S., 2011. Production and characterization of Activated Carbon produced from a suitable Industrial sludge, Doctoral dissertation.
- Ramachandran, P. V., and Gagare, P. D., 2007. Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration, *Inorganic chemistry*, 46(19), 7810-7817.
- Rangel-Mendez, J. R., Tai, M. H., Streat, M., 2000. Removal of cadmium using electrochemically oxidized activated carbon, *Process Safety and Environmental Protection*, 78(2), 143-148.
- Richardson, T.J., 1989. Principles of Catalysts Development, FAC. Plenum Press, NY.
- Saçak, M., 2011. Kimyasal kinetik: *Gazi kitabevi*, Ankara.
- Sayın, Z. E., Kumaş, C., Ergül, B., 2016. Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16(2), 409-419.
- Scharff, P., 1998. New carbon materials for research and technology, *Carbon*, 36(5-6), 481-486.
- Sit, V., Geanangel, R. A., Wendlandt, W. W., 1987. The thermal dissociation of NH_3BH_3 , *Thermochimica Acta*, 113, 379-382.
- Staubitz, A., Robertson, A. P., Manners, I., 2010. Ammonia-borane and related compounds as dihydrogen sources, *Chemical reviews*, 110(7), 4079-4124.

- Şentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoğlu, M. G., Artok, L., Sarıcı, C., 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, *Microporous and mesoporous Materials*, 88(1-3), 126-134.
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, 255(21), 8890-8896.
- Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N., Xu, Q., 2009. Boron-and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2303-2311.
- Uzun, I., 2008. Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Eskişehir, 9-11.
- Ün, T. Ü., 2003. Hidrojen Enerjisi: Depolanması, Güvenliği, Çevresel Etkisi Ve Dünyadaki Durumu, *Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği*
- Xiong, Z., Yong, C. K., Wu, G., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., David, W. I., 2008. High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes, *Nature materials*, 7(2), 138.
- Xu, C., Wang, X., Zhu, J., 2008. Graphene– metal particle nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50), 19841-19845.
- Yang, R. T., 2003. Adsorbents: Fundamentals and applications. *John Wiley&Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey.
- Yap, M. H., Fow, K. L., Chen, G. Z., 2017. Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures, *Green Energy - Environment*, 2(3), 218-245.
- Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., 2009. Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122(1-3), 189-194.
- Zahmakiran, M., and Özkar, S., 2009. Preparation and characterization of zeolite framework stabilized cuprous oxide nanoparticles, *Materials Letters*, 63(12), 1033-1036.
- Züttel, A., 2003. Materials for hydrogen storage, *Materials today*, 6(9), 24-33.
- Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C., 2003. LiBH₄ a new hydrogen storage material, *Journal of Power Sources*, 118(1-2), 1-7.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Gamze SARAÇOĞLU

Doğum Yeri / Tarihi: 01.01.1991./SİİRT

Telefon: -

E-posta: gamzesaracoglu56@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

EĞİTİM

Derece Adı,	İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise : Siirt Lisesi,	Merkez, Siirt	2007
Üniversite : Siirt Üniversitesi,	Kezer Yerleşkesi.Siirt	2014
Yüksek Lisans : Siirt Üniversitesi	Kezer Yerleşkesi. Siirt	2019
Doktora : -		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
5	Gençlik ve Spor İl Müdürlüğü	Havuz Op.

YAYINLAR

İzgi, M. S., Saka, C., Baytar, O., Saraçoğlu, G., & Şahin, Ö. (2019). Preparation and Characterization of Activated Carbon from Microwave and Conventional Heated Almond Shells Using Phosphoric Acid Activation. *Analytical Letters*, 52(5), 772-789.