

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

**Badem Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ve  
Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kullanılması**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şirin Özlem TEĞİN  
(163102015)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR**

**Temmuz-2019  
SİİRT**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Şirin Özlem TEGİN tarafından hazırlanan “Badem Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ve Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kullanılması” adlı tez çalışması 04/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

**Başkan**

**Prof. Dr. Ömer ŞAHİN**

**Danışman**

**Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR**

**Üye**

**Doç. Dr. Nasrettin GENLİ**

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Doç. Dr. Fevzi Hansu

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi BAP tarafından 2017-SİÜFEB-95 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 beyan ederim.

İmza  
Şirin Özlem TEĞİN

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.

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmam da, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Sayın Dr. Öğretim Üyesi Orhan BAYTAR'a,

Lisans ve yüksek lisans laboratuvar çalışmalarımda bilimsel destek ve yardım da bulunan Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e ve yüksek lisans eğitiminde bana destek veren tüm hocalarıma ve kimya mühendisi bölüm başkanı Doç.Dr. Halil DEMİR ve yüksek lisans öğrenci arkadaşarıma,

Tüm okul hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini sağlayan hiçbir zaman yalnız bırakmayan başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme ve akrabalarıma katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Şirin Özlem TEĞİN  
Temmuz -2019

## İÇİNDEKİLER

<b>TEZ BİLDİRİMİ.....</b>	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Aktif Karbon.....</b>	<b>2</b>
2.1.1. Karbon.....	2
2.1.2. Tanım.....	3
2.1.3. Tarihçe.....	3
2.1.4. Fiziksel özellikler.....	5
2.1.4.1. Yüzey alanı.....	5
2.1.4.2. Gözeneklilik.....	5
2.1.5. Kimyasal özellikler.....	6
2.1.5.1. Yüzey kimyası.....	6
2.1.6. Aktif Karbonun Üretimi.....	6
2.1.6.1. Karbonizasyon.....	7
2.1.6.2. Aktivasyon.....	8
2.1.7. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	9
2.1.7.1. Toz aktif karbon.....	9
2.1.7.2. Granüler aktif karbon.....	9
2.1.7.3. Pellet aktif karbon.....	9
<b>2.2. Enerji Kaynakları.....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	10
2.2.1.1. Hidrolik enerjisi.....	10
2.2.1.2. Güneş enerjisi.....	10
2.2.1.3. Rüzgar enerjisi.....	11
2.2.1.4. Jeotermal enerjisi.....	11
2.2.1.5. Biyokütle (Biyomas) enerjisi.....	11
2.2.1.6. Hidrojen enerjisi.....	12
<b>2.3. Hidrojen.....</b>	<b>12</b>
2.3.1. Hidrojen kullanım alanları.....	13

2.3.2. Hidrojen Üretimi .....	14
2.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi .....	14
2.3.2.2. Suyun Elektrolizi.....	14
2.3.2.3. Termokimyasal Yöntem .....	14
2.3.2.4. Güneş-Hidrojen Sistemi.....	14
2.3.2.5. Fotokimyasal Yöntem .....	15
2.3.2.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler .....	15
2.3.2.7. Foto Biyolojik Sistemler .....	15
2.3.2.8. Metal Bor Hidrürler .....	16
<b>2.4. Sodyum Borhidrür.....</b>	<b>16</b>
<b>2.5. Reaksiyon Kinetikleri.....</b>	<b>18</b>
2.5.1. Sıfırıncı dereceden kinetik .....	18
2.5.2. Birinci dereceden kinetik.....	18
2.5.3. n. dereceden kinetik .....	19
<b>2.6. Önceki Çalışmalar.....</b>	<b>20</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Katalizör Karakterizasyonu .....</b>	<b>23</b>
3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	23
3.1.2. Enerji dağılımlı X-Ray (EDX).....	24
3.1.3. X-ışınları kırınım desenleri (XRD) .....	24
3.1.4. Yüzey alanı ölçümü (BET) .....	25
<b>3.2. Yöntem.....</b>	<b>25</b>
3.2.1. Aktif karbon sentezlenmesi .....	25
3.2.2. Aktif karbon karakterizasyonu .....	26
3.2.3. Aktif karbon Destekli Katalizörlerin Sentezlenmesi.....	27
3.2.4. Sentezlenen Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi .....	27
<b>3.3. Materyal .....</b>	<b>28</b>
3.3.1. Kullanılan kimyasallar.....	28
3.3.2. Kullanılan cihazlar ve malzemeler .....	28
<b>4. BULGULAR Ve TARTIŞMA.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1. Aktif Karbon.....</b>	<b>30</b>
4.1.1. Aktif Karbon Karakterizasyonu.....	30
4.1.2. Aktif karbon Sentezlenmesi.....	34
4.1.2.1. İmpragnasyon oranı etkisi .....	34
4.1.2.2. Mikrodalga ortamında gazların etkisi .....	35
4.1.2.3. Mikrodalga gücü etkisi.....	36

4.1.2.4.	Mikrodalga süresi etkisi .....	37
4.1.2.5.	Aktivasyon sıcaklığı etkisi .....	38
4.1.2.6.	Aktivasyon süresi etkisi .....	39
<b>4.2.</b>	<b>Katalizör.....</b>	<b>40</b>
4.2.1.	Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	40
4.2.1.1.	SEM Görüntüleri.....	40
4.2.1.2.	EDX.....	43
4.2.1.3.	BET .....	45
4.2.1.4.	XRD.....	45
<b>4.3.</b>	<b>Sodyum Borhidrür Hidrolizi.....</b>	<b>48</b>
4.3.1.	Aktif Karbon Destekli CoCuB Katalizörü .....	48
4.3.1.1.	Metal aktif karbon oranı etkisi.....	48
4.3.1.2.	NaOH Etkisi.....	49
4.3.1.3.	NaBH <sub>4</sub> Konsantrasyonu Etkisi.....	51
4.3.1.4.	Katalizör Miktarı Etkisi.....	52
4.3.1.5.	Sıcaklığının Etkisi .....	53
4.3.2.	Aktif Karbon Destekli CoMnB Katalizörü .....	56
4.3.2.1.	Metal aktif karbon oranı etkisi.....	56
4.3.2.2.	NaOH Etkisi.....	57
4.3.2.3.	NaBH <sub>4</sub> Konsantrasyonu Etkisi.....	59
4.3.2.4.	Katalizör Miktarı Etkisi.....	60
4.3.2.5.	Sıcaklığının Etkisi .....	61
<b>5.</b>	<b>SONUÇ.....</b>	<b>64</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>66</b>

## TABLULAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
<b>Tablo 2.1.</b> Hidrojenin özellikleri .....	12
<b>Tablo 2.2.</b> Metal borhidrürlerin genel özellikleri .....	16
<b>Tablo 2.3.</b> Sodyum bor hidrürün genel özellikleri .....	17
<b>Tablo 4.1.</b> Mikrodalgada farklı gazların etkisi .....	36
<b>Tablo 4.2.</b> Sentezlenen katalizörlerin yapısı .....	44
<b>Tablo 4.3.</b> Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları .....	45
<b>Tablo 4.4.</b> Aktif karbon destekli Co-Cu-B için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti .....	55
<b>Tablo 4.5.</b> Aktif karbon destekli Co-Mn-B için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti .....	63



## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.Grafit kristallerinin yapısı .....	2
Şekil 2.2.Aktif karbonun gözenek sistemi.....	6
Şekil 4.1.Aktif karbonların SEM görüntüleri .....	31
Şekil 4.2.Mikrodalga gücünün yüzey alanı ile değişimi .....	32
Şekil 4.3.FTIR grafikleri .....	33
Şekil 4.4.İmpragnasyon oranının iyot sayısı değişimi .....	35
Şekil 4.5.Mikrodalga gücünün iyot sayısı ile değişimi .....	36
Şekil 4.6.Mikrodalga süresinin iyot sayısı ile değişimi .....	38
Şekil 4.7.Aktivasyon sıcaklıklarının iyot sayısı ile değişimi .....	39
Şekil 4.8.Aktivasyon sıcaklıklarının iyot sayısı ile değişimi .....	40
Şekil 4.9.Aktif karbon destekli Co-Mn-B, Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.10.Sentezlenen katalizörlerin yapısı.....	44
Şekil 4.11.Sentezlenen katalizörlerin ve XRD görüntüleri .....	47
Şekil 4.12.Hidrojen üretim hızının aktif karbon üzerine yüklenmiş Co-Cu-B miktarı ile değişimi.....	49
Şekil 4.13.Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği.....	50
Şekil 4.14.Farklı NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği.....	51
Şekil 4.15.Farklı katalizör miktarların için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği .....	52
Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklar için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği .....	53
Şekil 4.17.Farklı sıcaklıklar için $1/CNaBH_4n - 1$ 'nin t ile değişim grafiği.....	54
Şekil 4.18.ln(k)-1/T ile değişim grafiği.....	56
Şekil 4.19.Hidrojen üretim hızının aktif karbon üzerine yüklenmiş Co-Mn-B miktarı ile değişimi.....	57
Şekil 4.20.Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği.....	58
Şekil 4.21.Farklı NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği.....	59

<b>Şekil 4.22.</b> Farklı katalizör miktarların için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği .....	60
<b>Şekil 4.23.</b> Farklı sıcaklıklar için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği.....	61
<b>Şekil 4.24.</b> Farklı sıcaklıklar için $1/CNaBH_4n - 1$ 'nin t ile değişim grafiği.....	62
<b>Şekil 4.25.</b> $\ln(k)-1/T$ ile değişim grafiği.....	63



## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

<b><u>Kısaltma</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
<b>Cu</b>	: Bakır
<b>Mn</b>	: Mangan
<b>Cr</b>	: Krom
<b>B</b>	: Bor
<b><sup>0</sup> C</b>	: Santigrad derece
<b>Mj</b>	: Megajoule
<b>kg</b>	: Kilogram
<b>XRD</b>	:
<b>EDX</b>	: Enerji Dağılımlı X-Ray
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>Ea</b>	: Aktivasyon Enerjisi
<b>A</b>	: Çarpışma Oranları Sabiti
<b>T</b>	: Sıcaklık
<b>g</b>	: Gram
<b>C<sub>A0</sub></b>	: Başlangıç Derişim Konsantrasyonu

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
<b><math>\theta</math></b>	: Bragg açısı
<b>k</b>	: Yüzey Faktörü

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### **Badem Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ve Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kullanılması**

**Şirin Özlem TEĞİN**

**Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR**

**2019, 82 Sayfa**

Bu tez çalışması kapsamında badem kabuğundan mikrodalga destekli  $ZnCl_2$  aktiveleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon sentezlenmiştir. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbonların iyot sayısı belirlenip karakterizasyonu SEM, FTIR, BET yüzey alanı ile gerçekleştirilmiştir. Badem kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntem ile mikrodalga olmadan ve mikrodalga destekli elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1057 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen aktif karbon sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerine destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, BET, EDX ve XRD cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrürün hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu,  $NaBH_4$  konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri sodyum borhidrür hidrolizinde kullanıldığında hidroliz kinetiği belirlenmiş ve aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri için sırasıyla 0,47 ve 0,6 dereceden olduğu belirlenmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinin aktivasyon enerjisi aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri için sırasıyla  $49,96 \text{ kJ/mol}$  ve  $31,4 \text{ kJ/mol}$  olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Aktif karbon, sodyum bor hidrür, hidroliz, aktif karbon destekli katalizör

## **ABSTRACT**

## **MS THESIS**

### **Production Of Activated Carbon From Almond Shell And Its Use As Catalyst Support Material**

**Şirin Özlem TEĞİN**

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

**Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Orhan BAYTAR**

**2019, 82 Pages**

In this thesis, activated carbon was synthesized from almond shell by chemical activation method using microwave assisted  $ZnCl_2$  activator. The effect of different parameters such as microwave gas medium, microwave power, microwave time, activation temperature, activation time and impregnation rate in activated carbon synthesis were investigated. The iodine number of the synthesized active carbons was determined and their characterization was performed with SEM, FTIR, BET surface area. BET surface area values of activated carbon without and with microwave support were determined as  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $1057 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectively.

The obtained activated carbon was used as support material for Co-Cu-B and Co-Mn-B catalysts used in hydrolysis of sodium borohydride. Characterization of synthesized catalysts was carried out by SEM, BET, EDX and XRD devices. The effects of parameters such as NaOH concentration,  $NaBH_4$  concentration, catalyst amount and ambient temperature were investigated in hydrolysis experiments of sodium borohydride. Hydrolysis kinetics was determined by using activated carbon supported Co-Cu-B and Co-Mn-B catalysts in sodium borohydride hydrolysis. The kinetic degree of activated carbon supported Co-Cu-B and Co-Mn-B catalysts was determined as 0.47 and 0.6, respectively. In the presence of activated carbon supported Co-Cu-B and Co-Mn-B catalysts, the activation energy of sodium borohydride hydrolysis was found to be  $49.96 \text{ kJ/mol}$  and  $31.4 \text{ kJ/mol}$ , respectively.

**Keywords:** Activated carbon, sodium borohydride, hydrolysis, activated carbon supported catalyst

## 1. GİRİŞ

Artan teknoloji ile birlikte enerjiye olan talepte artmaktadır. Mevcut fosil yakıtların kısıtlı olması ve çevreye verdiği zararlardan dolayı bilim adamlarını yenilebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına yönlendirilmiştir. Bu yenilenebilir enerji kaynaklarından hem kolay uygulanabilirliği hemde temin edilmesinden dolayı hidrojen enerjisi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından daha avantajlıdır. Hidrojen; basınçlı tüpler, metal hidritler ve metal bor hidrürler şeklinde taşınmaktadır. Metal hidritlerden termal ayrışma ile hidrojen eldesi tersinir olduğundan dolayı avantajlı değildir. Hidrojen basınçlı tüplerde taşınması ve kullanılması yüksek maliyetinden dolayı avantajlı değildir. Metal borhidrürler çevreye zarar vermemesi ve çözeltilerinin yanmaması gibi birçok avantajı vardır. Sodyum borhidrür bu metal borhidrürlerin sadece bir tanesidir. Sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen hidrojenin yarısı sudan gelmesi ve yapısında %10,8 H<sub>2</sub> bulundurması en büyük avantajıdır. Sodyum borhidrür çözeltisi yüksek pH değerlerinde kararlı bir birleşik olup hidrolizi sadece metal katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan metaller hem maliyetlerin yüksekliği hemde çabuk bozduğundan dolayı daha çok destek malzemelere tutturularak kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak daha çok karbon nanotüp, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ve aktif karbon gibi malzemeler kullanılmaktadır. Aktif karbon gözenekli ve yüksek yüzey alanı nedeniyle diğer destek malzemelerinden daha avantajlıdır. Aktif karbon daha çok biyo atık maddelerden kimyasal aktivasyon veya fiziksel aktivasyon yöntemiyle elde edilmektedir.

Bu çalışmada badem kabuğundan mikrodalga destekli ZnCl<sub>2</sub> aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon sentezlemesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbon sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerine destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Sodyum borhidrürün hidroliz deneylerinde NaOH konsantrasyonu, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, katalizör miktarı ve ortam sıcaklığı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda destekli katalizörlerin desteksiz katalizörlerden daha aktif olduğu belirlenmiştir.

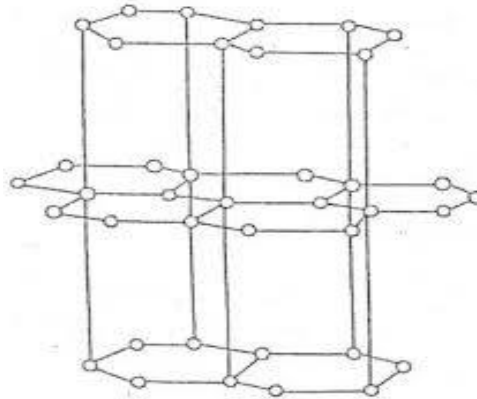
## 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 2.1. Aktif Karbon

#### 2.1.1. Karbon

Karbon canlılarda çok bulunmasına rağmen doğada az bulunan elementlerdendir. Doğada bulunan karbonun üç izotopu ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) vardır. Karbonun izotropik yapısı dışında, fiziksel özellikleri farklılık gösteren allotropik şekilleri de vardır. Bunlardan kömür, kok ve odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıda iken grafit ve elmas kristal örgü yapısındadır.

Grafit ile elmas arasındaki en büyük fark, elmasta her karbonun komşu atom sayısı dört, grafitte her karbonun komşu atom sayısı ise üçtür. Grafit, üç bağ yapmış karbon atomlarının tabakalarından meydana gelmekte ve tabakalar arasındaki uzaklık ise  $3.4 \text{ \AA}$ ' dur. Grafiti oluşturan tabakalardaki karbon atomu üç ayrı karbon atomuyla kovalent bağı oluşturmuş ve bu bağların uzunluğu ise  $1.41 \text{ \AA}$ 'dur. Bu değer karbon tek bağı uzunluğu ve ikili bağı uzunluğu arasında kalmaktadır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar oluşturmakta, diğer elektronda bağı yapılar arasında salınmaktadır. Bunun sonucunda karbonlar arasında çift bağı oluşmaktadır. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine  $3.354 \text{ \AA}$  uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmaktadır (Şekil 2.1). Karbon atomları arasında zayıf bir bağı bulunması sonucu tabakalar birbiri üzerinden kolayca kaydığından dolayı grafit, yumuşak bir maddedir (Demir ve ark., 1997).



Şekil 2.1. Grafit kristallerinin yapısı

### 2.1.2. Tanım

Aktif karbon; bileşiminin çoğunluğu yüksek karbon içeriğine sahip oluşan maddelerin, yüksek sıcaklıkta fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemlerine tabi tutulmasıyla iç yüzey alanı ve gözenek hacmi artırılmış maddelere aktif karbon denir.

İçeriğinde karbon bulunan hemen hemen her maddeden aktif karbon üretilebilir. Odun, hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu, şeftali kabuğu, zeytin çekirdeği, kayısı çekirdeği, ıstakoz kabuğu gibi biyolojik atıklar; linyit, turba ve her çeşit kömür, çürümüş bitkiler gibi fosil maddeler, petrol fraksiyonları, kok ve atık araba lastikleri gibi endüstriyel atıklar, bu maddelere örnek olarak verilebilir (Berkem ve ark., 1994; Rouquerol ve ark.,1999).

Aktif karbonlar, kömür ve selülozik maddeler gibi çeşitli materyallerden hazırlanırlar. Aktif karbon yapısında bulunan başlıca fonksiyonel gruplar: karboksilik gruplar, fenolik gruplar, kuinon tipi karbonil gruplar, laktanlar, laktonlar, siklik peroksitler, eter tipi oksijenler, azot ve halojenlerdir(Berkem ve ark., 1994; Rouquerol ve ark.,1999; Stoeckli ve Centeno, 2005).

### 2.1.3. Tarihçe

İlk çağlarda karbon daha çok yakıt amaçlı olarak ve farklı alanlarda kullanılmıştır. Mısır papirüslerine göre karbonun tıbbi uygulamalarda da kullanılmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanında, odun “char”ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularının filtresi kok kömürü kullanmışlardır (McDouGall, G.J., 1991).

Aktif karbonun gaz adsorpsiyonu özelliği 1773’te, Scheele tarafından icat edilmiştir. Odundan elde edilen kömürünün sıvılardan renk giderme özelliğinin olduğunu 1785’te Lowitz tarafından tespit edilmiştir. 1808’de, şeker ve şeker kamışı endüstrilerinde ağartma işlemini gerçekleştirmek için kemikten elde edilen olan aktif karbon kullanılmıştır.

Kemikten elde edilen charlar ilk başlarda tek bir seferde kullanılmaktaydı, fakat bu karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği tespit edilmiştir. 19. yüzyıl başlarında kemikten elde edilen granül halindeki charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler daha da



geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

19. yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822’de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarında hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir (Hassler J., 1967).

Amerika’da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini farketmiştir. Günümüzde bu ürün “Filtchar” olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar’ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

1865’te Hunter, hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Stenhouse 1856’da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863’te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır (Hassler J., 1967).

1915’te I. Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgarla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

## **2.1.4. Fiziksel özellikler**

### **2.1.4.1. Yüzey alanı**

Yüzey alanı, aktif karbonun en önemli fiziksel özelliğidir. Brunauer Emmet Teller (BET) yöntemi ile aktif karbonun yüzey alanı belirlenir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle N<sub>2</sub> gazı kullanılır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorbe olmuş monotabaka prensibini baz almaktadır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. BET cihazından numunenin gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir (Müler ve Mehnert, 1997).

Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Üçer Özaşık, 2002).

### **2.1.4.2. Gözeneklilik**

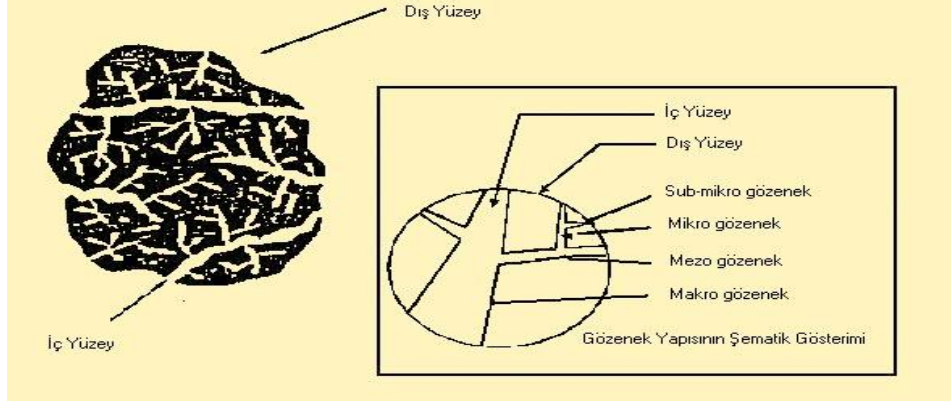
Gözenek yapısı ve gözeneklerin büyüklüğü aktif karbonun önemli özelliklerindedir (Aygün, 2002). Aktivasyon prosesi boyunca elementel kristaller arasındaki boşluklardan çeşitli karbonil gruplar temizlenir, basit kristallerin grafitik tabakalarındaki karbon uzaklaştırılır ve organize olmayan karbon yapısı oluşur. Meydana gelen delikler gözenek olarak adlandırılır (Figueiredo ve Moulijn, 1986).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından sınıflandırılmış gözenek boyutlarına göre 3 farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Bunlara;

Mikro gözenek; gözenek çapı <2 nm,

Mezo gözenek; 2< gözenek çapı <50 nm,

Makro gözenek; gözenek çapı >50 nm,



Şekil 2.2. Aktif karbonun gözenek sistemi (Üçer Özaşık, 2002)

## 2.1.5. Kimyasal özellikler

### 2.1.5.1. Yüzey kimyası

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yalnızca gözeneklilik yapısı ile değil, aynı zamanda yüzeyin kimyasal doğası ile de ilgilidir. Birçok karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir fakat genel anlamda düzenli bir yapılaşma göstermezler. Bu düzensizlikten kaynaklanan temel kristal yapının kenarlarında bulunan karbon atomlarının kimyasal aktivitesi, temel düzlemdeki karbon atomlarına göre çok daha fazladır. Özellikle hidrojen, oksijen ve halojenler gibi birçok gazın kimyasal sorpsiyonu sonucu yüzey kompleksleri veya yüzey fonksiyonel grupları oluşur (Strelko, 1999)

## 2.1.6. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbon üretimi için, kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon olmak üzere, iki temel yöntem bulunmaktadır. Fiziksel aktivasyonda hammadde, yüksek sıcaklıklarda karbonize edilir ve karbondioksit ( $CO_2$ ) veya hazırlanan çar su buharı ile aktive edilir. Karbonizasyon işlemi gerçekleşirken uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla gözenekli bir yapı elde edilir. Bu gözenekli yapı aktivasyon işlemi sırasında  $CO_2$  veya su buharı reaksiyona girerek aktif karbon oluşur.

Kimyasal aktivasyonda ise kullanılacak hammadde aktifleştirici ile emdirme işlemine tabi tutulur inert bir atmosferde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu yöntem ile aktivasyon ve karbonizasyon basamakları aynı anda gerçekleşmektedir. Su uzaklaştırma ve kimyasalların yükseltgenme tepkimeleri ile gözenekler oluşur. Aktif karbon üretimi

için çinko klorür ( $ZnCl_2$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi çok çeşitli kimyasalları kullanılmaktadır.

Genel bir ifadeyle aşağıdaki adımlar aktif karbon üretimini içermektedir

1. Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon),
2. Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
3. Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi (Dermanlı, 2006).

### **2.1.6.1. Karbonizasyon**

Hammadde de bulunan nemin ve uçucu maddelerin inert ortamdaki uzaklaştırılmasıyla, daha sonra yapılacak aktivasyon işlemi için temel gözenek yapısının oluşturduğu bir işlemdir (Pis, J.J., ve ark., 1997). Bir başka söylemle, bitkisel kökenli hammaddeler kullanıldığında, bunlardan odun kömürü elde edilmesidir. Karbonlaştırılan bitkisel malzemeler odun kömürü, katran ve çeşitli gazlar olarak ayrışmaktadır. Karbonizasyon sonucunda elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesinde; karbonizasyon sıcaklığı, bu sıcaklıkta kalma süresi, ısıtma hızı ile hammaddenin fiziksel ve yapısal özellikleri en önemli parametrelerdir (Bansal, R.C. ve ark., 1988).

Karbonizasyon prosesi şu özellikleriyle dikkate alınır (Girgis B. ve diğ., 2002)

- a) Hetero atomların ve uçucu bileşenlerin giderimi ile karbonla zenginleşmesi,
- b) İç alanın genişletilmesi veya uçucu maddenin uzaklaştırılması ile alan açılması,
- c) Karbonca zenginleşen maddede çapraz bağların oluşarak maddenin rijitliğinin gelişmesi
- d) Sınırlı iki boyutlu grafit yapısının artan sıcaklıkla birlikte gözenek gelişimine son vermesi.

Karbonizasyon kimya endüstrisinde en çok aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyondan önce, kimyasal aktivasyonda ise aktivasyon ile beraber gerçekleşir (Özyurtkan, 2006).

### **2.1.6.2. Aktivasyon**

Aktivasyon işlemi, karbonizasyon sırasında oluşan gözeneklerin yarıçapı ve hacmi artar bu işlem yeni gözeneklerin oluşumu sağlar. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler.

#### **Fiziksel aktivasyon**

Fiziksel aktivasyon, başlangıç malzemesinin karbonizasyonu, daha sonra 800 °C üzerinde kömürleşmiş malzemenin aktivasyonu olacak şekilde iki basamaktan oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementlerin başlangıç maddesinden uzaklaştırılmasıyla gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır (Aygün, 2002; Kinoshita, 1988). Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle CO<sub>2</sub>, su buharı veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktivasyon malzemelerdir (Orbak, 2002).

#### **Kimyasal aktivasyon**

Başlangıç maddesi ile kimyasal maddenin havasız bir ortamda (N<sub>2</sub> gazı varlığı) 500-900 °C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir. Fiziksel aktivasyonun tersine kimyasal aktivasyon tek adımda gerçekleşmektedir. Ayrıca daha basit bir yöntem olması, daha düşük sıcaklıklara gerek duyulması, daha yüksek verimli ürün eldesi, daha gelişmiş gözenek yapısı eldesi ve çoğu kullanılan kimyasalın geri kazanılması kimyasal aktivasyonun avantajları olarak sayılmaktadır. Endüstride kimyasal madde olarak çoğunlukla çinko klorür ve fosforik asit kullanılmaktadır (Aygün, 2002; Kinoshita, 1988).

### **2.1.7. Aktif Karbonun Sınıflandırılması**

Aktif karbon sınıflandırılması, davranışları ve yüzey karakteristikleri göz önünde bulundurularak yapılan karmaşık bir işlemdir. Çünkü yalnızca elimizdeki aktif karbonun yüzey alan gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Zira adsorplanan molekülün boyutu değiştikçe, kullanılabilir yüzey alanı da değişmektedir. Buna rağmen, yüzey alan ve gözenek yapısı ile ilgili bilgiler, karşılaştırma amacıyla kullanılabilir (Akyıldız 2007).

#### **2.1.7.1. Toz aktif karbon**

Genelde 0.18 mm'den küçük boyutlarda olan öğütülmüş aktif karbonlardır. Baskın olarak baca gazı arıtımında ve sıvı faz uygulamalarda kullanılır. Bu tür aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır (Küçükgül 2004, Akyıldız 2007).

#### **2.1.7.2. Granüler aktif karbon**

Granüller aktif karbon, toz aktif karbona göre daha küçük dış yüzey alanına ve daha büyük tanecik boyutu sahiptir. Genelde sıvı ve gaz adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır (Avcı 2008).

#### **2.1.7.3. Pellet aktif karbon**

Pellet aktif karbon, basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çaplarında bulunan silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül 2004).

## **2.2. Enerji Kaynakları**

Enerji; maddenin sahip olduğu iş yapabilme yeteneği olarak adlandırılır. Enerji maddenin bir özelliğidir ve zorunlu girdi olarak ülkelerin refahının artmasına katkı

sağlayan önemli bir unsurdur. Enerji soyut bir kavramdır ama yaptığı iş ile ölçülüp değerlendirilebilir. Evrendeki enerji zamanın başlangıcından beri mevcut ve sabittir (Alemdaroğlu, 2007).

Enerji kaynakları, üretim metotlarına göre ‘Yenilenemez Enerji Kaynakları’ diğer adıyla ‘Birincil Enerji Kaynakları’ ve ‘Yenilenebilir Enerji Kaynakları’ diğer adıyla ‘İkincil Enerji Kaynakları’ olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

### **2.2.1. Yenilenebilir enerji kaynakları**

İkincil enerji kaynakları olarak da bilinen yenilenebilir enerji kaynakları doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün mevcut olabilen enerji kaynağıdır. Çoğu yenilenebilir enerji kaynağı enerjisini direkt veya indirekt olarak güneşten alır. Fosil enerji kaynaklarından yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ülkelerin karşılaşacakları enerji açıklarından büyüklüğü ve etkisine bağlı olarak şekillenecektir (Müller, 2013).

#### **2.2.1.1. Hidrolik enerjisi**

Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesiyle elde edilen enerjidir. Hidrolik enerji, kirlilik oluşturma ve doğal kaynak kullanıldığından dışa bağımlı değildir. Yapılan yatırım enerji üretimi yanında, sulama amaçlı olarak da kullanılabilir. Bununla birlikte, bu enerji kaynağının yatırım inşaat süresi uzun, maliyeti yüksektir ve aşırı yağışlardan olumsuz etkilenebilmektedir ( Erdoğan, 2003).

#### **2.2.1.2. Güneş enerjisi**

Güneş enerjisi güneşin çekirdeğinde yer alan füzyon süreci ile (hidrojen gazının helyuma dönüşmesi) açığa çıkan ışıma enerjisidir. Kullanım kolaylığı, temizliği, yenilenebilirliği, çevre dostu ve potansiyelinin olması gibi nedenlerle gelişmeye açık enerji kaynağıdır. Güneşin gün boyunca atmosfere verdiği ısı ve ışıktan, yöntem, malzeme ve teknolojik düzey açısından elektrik enerjisi elde edilmektedir. Türkiye, kullanılabilir enerji kaynakları yönünden güneş bakımından oldukça zengin bir ülkedir (Korkmaz ve Develi, 2013).

### **2.2.1.3. Rüzgar enerjisi**

Rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari öneme sahip en elverişli türdür. Çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan, çevreye dost enerji kaynaklarından. Rüzgar enerjisi civa, kükürt, kükürt dioksit ve azot oksit gibi zararlı fosil kirleticileri önler, hava ve suyun daha temiz olmasını sağlar. Rüzgar teknolojisi ilerledikçe ve kullanım alanları genişledikçe maliyetleri düşmektedir. Bu enerji kaynağının bazı dezavantajları sahiptir. Türbin için geniş alanlar gereklidir ve bu alanlar aynı zamanda tarım amaçlı kullanılabilir. Gürültülü ve çok az da olsa kuş ölümlerine sebep olması, görsel ve estetik açısından olumsuz etkilerindedir. Rüzgar enerjisi kaynağı doğal olmasına rağmen rüzgarın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gerekir. Rüzgardan verimli enerji eldesi rüzgarın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır. (Erdoğan, 2003).

### **2.2.1.4. Jeotermal enerjisi**

Jeotermal enerji, yerkabuğunun derinliklerinden gelen ısının doğal olarak yer altındaki sulara aktarılması ve yeraltı sularının yeryüzüne çıkması ile oluşan enerji olarak tanımlanır. Çevre dostudur, temizdir, suyun ısıtılması ve buharlaştırılması için birincil enerji kaynağına gereksinim yoktur. Yer altı sularının, içerdiği Bor, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> gibi maddeler nedeniyle ve paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alması gerektirmektedir. CO<sub>2</sub> üretimi için, jeotermal kuyular kaynak olarak kullanılabilir. akışkana eklenen kimyasal inhibitör aracılığıyla kabuklaşma sorunu giderilmiştir. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye verilen olumsuz etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir (Anonymous, 2002).

### **2.2.1.5. Biyokütle (Biomass) enerjisi**

Biomass enerjisi çevre dostu olarak bilinen uygun bitkilerin yetiştirilmesine bağlı olup yenilenebilir enerji kaynakları arasında değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenir. Ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından klasik biomass enerjisi



oluşur. Modern biomas kaynakları ise orman, enerji ormancılığı ürünleri ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, tarım kesiminin bitkisel, kentsel atıklar, hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir (Erdoğan, 2003).

### 2.2.1.6. Hidrojen enerjisi

Dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeyen ve sürdürülebilir hidrojen enerjisi son dönemlerde değer kazanmaktadır. İnsan ve çevre sağlığını tehdit edecek bir etkisi yoktur. Fosil kaynakların yanısıra sudan ve biyokütleden de elde edilen hidrojen, enerji kaynağından daha çok enerji taşıyıcısı olarak görülmektedir. Sanayide kullanılabilen, yerel olarak üretimi mümkün, kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan, ulaşım araçlarından ısınmaya kadar her alanda kullanılan bir enerjidir. (Solmaz, 2009).

## 2.3. Hidrojen

Hidrojen, ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiş ve 1788 yılında ünlü Fransız bilim adamı Antoine Lavoisier tarafından, Yunanca'da 'su doğuran' anlamını taşıyan ismi almıştır. (New York State Energy Research and Development Authority, 2005).

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, yıldızlardan yayılan ışıkların analizi sonucunda evrenin %90'ında hidrojen olduğu varsayılmaktadır. Kokusuz, tatsız, renksiz ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen, doğada bulunan en hafif kimyasal elementtir. Dünya nüfusundaki artışlarla birlikte toplam enerji gereksiniminin artması kullanılmakta olan enerji kaynaklarının hızla tükenmesine sebep olmakta, bu nedenle alternatif enerji kaynağına olan gereksinimi zorunlu kılmaktadır (Solmaz, 2009).

**Tablo 2.1.** Hidrojenin özellikleri

Sembol	H
Atom Numarası	1
Proton ve Elektron Sayısı	1

Notron Sayısı	0
Elektron Dizilişı	1s <sup>1</sup>
Erime Noktası	-259,14 ° C
Kaynama Noktası ( 1 atm )	-252,87 ° C
Yoğunluk, sıvı (b.pt)	0,071 kg/L
Spesifik Isı (b.pt)	3,41 J/gm ° C
Yoğunluk, gaz (b.pt., 1atm )(15 ° C, 1 atm)	0,0852 kg/m <sup>3</sup>
Isıl Kapasite	14,32 Joule/kg K
Spesifik Ağırlık, gaz (Hava:1)	0,07
Kritik Sıcaklık	-239,9 ° C
Kritik Basınç	12,8 atm

### 2.3.1. Hidrojen kullanım alanları

1. Yakıt olarak;
  - ✓ Kaynak alevi
  - ✓ Metal ısı birleşiminde
  - ✓ Elektrik üretiminde
  - ✓ Roketlerde
2. Katalitik hidrojenleme;
  - ✓ Amonyak sentezi
  - ✓ Metil alkol sentezi
  - ✓ Bitkisel yağ katılaştırma
  - ✓ Yağ asitlerinden alkol eldesi
  - ✓ Yapay iplik eldesi
  - ✓ İlaç üretimi
3. Metalürjide;
  - ✓ İndirgeme maddesi
  - ✓ Tungsten ve molibden eldesi
  - ✓ Metal hidrürleri hazırlamada kullanılmaktadır.

### **2.3.2. Hidrojen Üretimi**

Hidrojen doğal bir yakıt olmamasına rağmen, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde su, hava, kömür ve doğal gaz gibi tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Fakat, kömür ve doğal gaz fosil yakıt olup, sınırlı rezerve sahiptir.

#### **2.3.2.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi**

Son zamanlarda sanayide kullanılan hidrojenin büyük çoğunluğu, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir. En çok kullanılan yöntemler arasında doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması gösterilmektedir (Solmaz, 2009).

#### **2.3.2.2. Suyun Elektrolizi**

Hidrojen üretimi için en basit ve ideal bir yöntemdir. Su elektroliz edildiğinde elektrolit içindeki su, anottan çıkan oksijene ve katottan çıkan hidrojen ayrışacaktır (Bossel, 2005).

#### **2.3.2.3. Termokimyasal Yöntem**

Suyun ısı enerjisi ile ayrıştırılması için, tek basamakta termo-kimyasal işlem yerine, birkaç basamaklı işlemler ön görülmektedir. Bu alanda yapılan çalışmalar sonucu, çok basamaklı ısı kimyasal işlemlerde gerekli sıcaklık 1200 °C'den 950 °C ye kadar indirilmiş, toplam verim ise %50 olarak bulunmuştur (Uhrig, 2004).

#### **2.3.2.4. Güneş-Hidrojen Sistemi**

Hidrojenin güneş enerjisi yöntemiyle üretilmesi, hem çevresel açıdan hem de ekonomik açıdan büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, fosil yakıtların yakın bir gelecekte tükenmesini öngörerek güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır.

Güneş enerjisinde hidrojen üretimi bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, yüksek verim sağlayabilmesinin yanı sıra, maliyeti düşüreceğinden bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu bilmek gerekmektedir (Solmaz, 2009).

### **2.3.2.5. Fotokimyasal Yöntem**

Bu yöntem, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırıştırmak için, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınımının, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de ,incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınımın su tarafından soğrulması veya güçlendirilmesinin arttırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzeneklerle birlikte suyun içinde bulunan bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır (Armor, 1999).

### **2.3.2.6. Yarı-İletken (Güneş Pili) Sistemler**

Güneş pilleri doğal kaynak olan güneş enerjisini kullanarak, elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken sistemdir. Paneller birçok fotovoltaiik hücreden meydana gelmesi, sistemlerin tek başlarına, yada diğer alışıla gelmiş kaynaklarla benzer kullanılmasını sağlamaktadır. Bu sistemlerde güneş enerjisi ile hidrojen üretimi iki basamaklı olarak gerçekleştirilir ve ilk basamakta, genelde silisyumdan yapılan güneş pili aracılığı ile DC elektrik akımı elde edilir. Daha sonrasında aynı akım, elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayırıştırmaları gerçekleştirilir (Solmaz, 2009).

### **2.3.2.7. Foto Biyolojik Sistemler**

Dünyada çok büyük miktarlarda güneş enerjisini depolayan fotosentetik organizmalar, enerji depolama mekanizması oluşturulmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler doğrudan hidrojen vermeyen, karbondioksiti karbohidratlara indirgeyen sistemlerdir. Bugüne kadar H<sub>2</sub> /O<sub>2</sub> üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, ciyano-bakteria ve yeşil alg gibi algler olduğu anlaşılmıştır (Murcak, 2003).

### 2.3.2.8. Metal Bor Hidrürler

İlk metal borhidrür  $\text{LiBH}_4$ , Schlesinger ve Brown tarafından etilyum ile diboran reaksiyonu kullanılarak sentezlendi. Yaklaşık olarak aynı yıllarda keşfedilmesine rağmen, sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) sentezi daha sonra bildirildi.  $\text{NaBH}_4$  ticari amaçla üretilen borhidrür olmasıyla beraber kağıt ve tekstil endüstrilerinde ve organik sentezde indirgeyici bir madde olarak kullanılır. Ayrıca, metal borhidrürlerin sentezi için yaygın olarak kullanılan bir başlangıç malzemesidir. Yüksek basınç ve sıcaklıktaki elementlerin doğrudan sentezi, Li, K, Na, Ba ve Mg borhidridleri için iddia edilmiştir. Uygulamada, metal borhidrürlerin sentezi için sadece dolaylı yöntemler kullanılmaktadır. Metal borhidrürlerin hazırlanması için dört genel yöntem kullanılır:

- 1) Metal hidrürlere diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ilavesi,
- 2)  $\text{B}_2\text{H}_6$ 'nın metal alkiler veya metal alkoksitler ile reaksiyonu,
- 3) Metal hidridlerin bor bileşikleriyle reaksiyonu,
- 4) Metal borhidritler ve diğer metal tuzları, çoğunlukla halojenürler arasındaki reaksiyon (Sandrock, 2003) .

**Tablo 2.2.** Metal borhidrürlerin genel özellikleri

Özellik	$\text{LiBH}_4$	$\text{NaBH}_4$	$\text{KBH}_4$	$\text{RbBH}_4$	$\text{CsBH}_4$
Kaynama noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	268	505	585	-	-
Bozunma sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )	380	315	584	600	600
Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )	0,68	1,03	1,17	1,71	1,71
Reaktif indeks	-	1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal enerji ( $\text{kJ/mol}$ )	792	697,5	657	648	630,1
Joule ( $\text{kJ/mol}$ )	-184	-183	-243	-246	-264

### 2.4. Sodyum Borhidrür

Yüksek erime noktalı ( $505\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), düşük reaktiviteye sahip bir katıdır. Sudaki temel çözeltisi hidroliz için kararlıdır. Borhidrürler birer hidrojen kaynağı olması aynı zamanda birçok reaksiyonun cereyan etmesi borhidrürlü bileşiklerin sayesinde

olmaktadır. Sodyum borhidrürdür diğer hidrürlerden daha fazla kullanım alanına sahiptir. İndirgeyici özelliğinden dolayı sodyum borhidrür, birçok bileşik ile reaksiyona girerek etken bir madde olarak bilinmektedir. Hidrürler, kimya sanayisi bakımından gelişimini tamamlayan ülkelerde indirgeyiciler olarak kullanılmaktadır. Bunlardan en önemlisi sodyum borhidrürdür. Bunun nedeni ise diğer hidrürlere göre daha ucuz olması, kirli suların temizlenmesinde ve ağartmada indirgeyici olarak kullanılması gibi özelliklerinden dolayı büyük öneme sahiptir.

Sodyum borhidrür yanıcı ve patlayıcı değildir. Ayrıca ağırlıkça %20 hidrojen depolama özelliğinin sahiptir. Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı sudan gelmesi reaksiyonun kolay kontrol edilmesini sağlamaktadır. Sodyum metaborat ve katalizör tekrar kullanılabilir. Ayrıca Türkiye, dünyada en çok bor minerallerine sahip (%70'in üzerinde) bir ülkedir (Adams, 1964).

**Tablo 2.3.** Sodyum bor hidrürün genel özellikleri

LUPAC adı:	Sodyum tetraborat
Sistemik adı	Sodyum borhidrür
Molekül formülü:	NaBH <sub>4</sub>
Görünüşü ve kristal yapısı:	Beyaz kübik
Mol kütlesi:	37.83 g/mol
Yoğunluğu:	1.04740 g/cm <sup>3</sup>
Erime noktası:	400 ° C
Kaynama noktası:	500 ° C
Refraksiyon indisi:	1.542
Yanma ısı:	77231/kg

## 2.5. Reaksiyon Kinetikleri

Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim miktarının zamanla değişimi grafiklerle elde edilmiştir. Hidrojen üretim yönteminde elde edilen verilerin analiz edilebilmesi için hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen hız değerleri yardımıyla farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim hızı değerleri hesaplanarak katalitik reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin analiz edilebilmesi hızlarının belirlenebilmesi için integral sıfıncı, birinci ve n. dereceden kinetik reaksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu reaksiyonların kinetikleri aşağıda verilen eşitliklerle hesaplanır;

### 2.5.1. Sıfıncı dereceden kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{kat}$  olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı, sıfıncı dereceden kinetiğe göre Eşitlik 2.1'deki gibi gösterilir:

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

Eşitlikteki  $k_0$ 'ın birimi mol/ (ağırlık katalizör.zaman)' dır. Eşitlik 2.1.'in zamana göre integrali alınır ve  $C_{NaBH_4}$ 'ün negatif bir değere sahip olamayacağı göz önünde bulundurulursa Eşitlik 2.2. elde edilir.

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

Eşitlik 2.2'e göre t'ye karşı  $C_{NaBH_4_0} - C_{NaBH_4}$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, sıfıncı dereceden hız sabiti olan  $k_0$ 'ın hesaplanmasında kullanılabilir (Öz, 2010).

### 2.5.2. Birinci dereceden kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{kat}$  olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı birinci dereceden kinetiğe göre Eş.2.3'deki gibi gösterilir:

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

Eşitlikteki  $k_1$ 'in birimi hacim/ (ağırlık<sub>kat</sub>.zaman)'dır. Eşitlik 2.3 ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Eşitlik 2.4. ve Eşitlik 2.5. elde edilir.

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

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

Eşitlik 2.5'e göre  $t$ 'ye karşı  $\ln C_{NaBH_4_0} / C_{NaBH_4}$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, birinci dereceden hız sabiti olan  $k_1$ 'in hesaplanmasında kullanılabilir (Öz, 2010).

### 2.5.3. n. dereceden kinetik

Katalizör ağırlık miktarı  $m_{kat}$  olan  $V$  hacimli bir kesikli reaktör için hız sabitinin belirlenmesi için aşağıda belirlenen n.dereceden reaksiyon denklemi Eşitlik 2.6'de olduğu gibi gösterilmiştir.

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

Eşitlikte  $k_n$  birimi hacim<sup>n</sup>/(mol<sup>n-1</sup>.ağırlık<sub>kat</sub>.zaman)'dır. Verilen Eşitlik 2.4 integral alınırsa aşağıda verilen Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8 elde edilir (Öz, 2010).

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

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



Elde edilen Eşitlik 2.8'a göre t'ye karşı  $(1/1-n)(C_{NaBH_4}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n})$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi, n-inci dereceden hız sabiti olan  $k_n$ 'nin hesaplanmasında kullanılır (Fogler, 1999).

## 2.6. Önceki Çalışmalar

Özdemir kimyasal emdirme ve çöktürme yöntemiyle sentezlediği karbon destekli Co-B katalizörleri sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılmıştır. Sentezlediği katalizörleri PXRD, EDX, XPS ve BET cihazları ile karakterize etmiştir. Sodyum borhidrür hidroliz deneylerinde sodyum borhidrür konsantrasyonu, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkisini incelemiştir. Hidrojen başlangıç üretim hızını grafen destekli CoB ve Cam karbon destekli CoB katalizörleri için sırayla  $8,4 L dk^{-1}g^{-1}$  ve  $8,3 L dk^{-1}g^{-1}$  olduğunu tespit etmiştir (Özdemir, 2015).

Baytar kimyasal emdirme ve çöktürme yöntemiyle sentezlediği aktif karbon destekli karbon Co-Cr-B katalizörünü sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmıştır. Sentezlediği katalizörün karakterizasyonunu SEM, EDX, XRD, FTIR ve BET cihazları ile gerçekleştirmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizi deneylerinde sodyum hidroksit konsantrasyonu, sodyum borhidrür konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerinin etkisini incelemiştir. Sodyum borhidrürün bozunma kinetiğini ve aktivasyon enerjisini belirleyip sırasıyla 0,126 ve 16,27 kJ/mol olduğunu tespit etmiştir (Baytar,2018).

Baydaroğlu ve arkadaşları kimyasal emdirme ve çöktürme yöntemiyle sentezledikleri katalizörü sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörleri SEM, EDX ve XRD cihazları ile karakterize etmişlerdir. Sodyum borhidrür hidroliz deneylerinde sodyum hidroksit konsantrasyonu, sodyum borhidrür konsantrasyonu, ve sıcaklık parametrelerinin etkilerini incelemiştir. Karbon destekli CoB katalizörünün hidrojen üretim hızının desteksiz CoB katalizörünün 4 katı olduğunu ifade etmişlerdir (Baydaroğlu ve ark., 2013).

Baytar ve arkadaşları ay çekirdeğinden mikrodalga destekli kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde ettikleri aktif karbonu metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranlarının etkisini incelemiştir. Aktif karbon karakterizasyonunu FTIR, BET, TGA ve SEM cihazlarıyla

gerçekleştirmişlerdir. Metilen mavisinin adsorpsiyon deneylerinde çözelti başlangıç pH etkisi, izoterm, termodinamik ve desorpsiyonu belirlemişlerdir. Langmuir izotermine göre  $q_{max} = 240 \text{ mg/g}$  olduğunu tespit etmişlerdir (Baytar ve ark., 2018).

Baytar ve arkadaşları Siirt fıstığı kabuğundan mikrodalga destekli kimyasal aktivasyon yöntemiyle  $\text{ZnCl}_2$  aktifleştiricisini kullanarak aktif karbon elde etmişlerdir. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranı parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Aktif karbonların iyot sayısını belirleyerek karakterizasyonunu BET, FTIR, TGA ve SEM cihazları ile belirlemişlerdir. BET yüzey alanının  $1468 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğunu tespit etmiş etmişlerdir (Baytar ve ark., 2018).

Ding ve arkadaşları kimyasal indirgeme ve çöktürme yöntemiyle sentezledikleri Co-Cu-B katalizörünü Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri CoCuB katalizörü BET, SEM ve XRD cihazları ile karakterize etmişlerdir. Sodyum borhidrürün hidroliz deneylerinde Co/Cu oranı, kalsinasyon sıcaklığı, sodyum hidroksit ve sodyum borhidrür konsantrasyonunun parametrelerin etkisini incelemişlerdir. En iyi oranın 3/1 ve kalsiyon sıcaklığının  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  olduğunu tespit etmişlerdir. Sodyum borhidrürün bozunmasının aktivasyon enerjisinin  $49,6 \text{ kJ/mol}$  olduğu belirlenmiştir (Ding ve ark., 2010).

Li ve arkadaşları sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılması için karbon destekli Ru-RuO<sub>2</sub> katalizörünü sentezlemişlerdir. Sentezledikleri katalizörün karakterizasyonunu TEM, XPS, XRD ve TPR cihazları ile gerçekleştirmişlerdir. Sodyum borhidrürün katalizör ile bozunma prosesini ve katalizörün tekrarlanabilirliğini incelemişlerdir (Li ve ark., 2013).

Patel ve arkadaşları PLD yöntemiyle karbon destekli Pd katalizörünü sentezleyip sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörü SEM, EDS ve AFM ile karakterize etmişlerdir. Sodyum borhidrür hidroliz deneylerinde sodyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerin etkisini incelemişlerdir (Patel ve ark., 2008).

Sharif ve arkadaşları susam sapından mikrodalga destekli kimyasal aktivasyon yöntemiyle  $\text{ZnCl}_2$  aktifleştiricisini kullanarak aktif karbon elde etmişlerdir. Elde ettikleri aktif karbonun iyot sayısını belirleyip TGA, FTIR, SEM ve BET cihazlarıyla

karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri aktif karbonun BET yüzey alanını 1254 m<sup>2</sup>/g olduğunu tespit etmişlerdir (Sharif ve ark., 2018).

Xu ve arkadaşları karbon destekli Co katalizörlerini sentezleyip sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Karbon destekli katalizörlerinin kalsinasyon sıcaklığıyla aktivitelerinin değişiklik gösterdiğini ifade etmişlerdir. Sentezledikleri katalizörleri farklı sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir (Xu ve ark., 2008).

Xu ve arkadaşları HNO<sub>3</sub> ile modifiye ettikleri aktif karbonu kullanarak aktif karbon destekli CoB katalizörünü sentezleyerek sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezleyerek sodyum borhidrür hidrolizinde kullanmışlardır. Sentezledikleri katalizörü BET, FTIR ve XRD cihazlarıyla karakterize etmişlerdir. Sodyum borhidrür hidrolizinde metal aktif karbon, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerinin etkisi incelemişlerdir (Xu ve ark., 2008).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Katalizör Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin karakterizyonu SEM, EDX, XRD ve BET cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

##### 3.1.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) katı numunelerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için yüksek enerjili elektronlardan oluşan odaklanmış bir kiriş kullanılır. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan materyallerin kristal yapısı ve yönünü içeren numune hakkında bilgi verir. Çoğu uygulamada, veriler, numunenin yüzeyinin seçilen bir alanı üzerine toplanır ve bu özelliklerin mekansal varyasyonlarını gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar, klasik SEM teknikleri (20X ile yaklaşık 30.000X aralığında büyütme, 50 ile 100 nm'lik mekansal çözünürlük) kullanarak bir tarama modunda görüntülenebilir. SEM, aynı zamanda, numune üzerinde seçilen noktasal yerlerin analizlerini yapabilir; bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri (EDS kullanan), kristal yapıyı ve kristal yönelimleri (EBSD kullanan) niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlıdır. SEM'in tasarımı ve işlevi, EPMA'ya çok benzer ve iki araç arasında önemli ölçüde örtüşme olanakları var (Url-1).

SEM analizi "tahribatsız" olarak düşünülür; yani, elektron etkileşimleri tarafından üretilen x-ışınları, numunenin hacim kaybına yol açmaz, bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür.

Tüm SEM'lerin temel bileşenleri arasında şunlar bulunur:

- . Elektron Kaynağı ("Silah")
- . Elektron Lensleri
- . Örnek Aşama
- . İlgilenilen tüm sinyaller için dedektörler
- . Ekran / Veri çıkış cihazları

Altyapı Gereksinimleri:

- Güç kaynağı

- Vakum sistemi
- Soğutma sistemi
- Titreşimsiz zemin
- Ortam manyetik ve elektrik alanlarının olmadığı oda

SEM'lerde daima en az bir dedektör bulunur (çoğunlukla ikincil elektron dedektörü) ve çoğu ek dedektörlere sahiptir. Belli bir enstrümanın özel yetenekleri kritik olarak içinde barındığı dedektörlere bağlıdır (Url-1).

### 3.1.2. Enerji dağılımlı X-Ray (EDX)

Enerji dağılımlı X-Ray (EDX) kompozisyon analizi. EDS veya EDAX olarak anılan Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi (EDX), malzemelerin temel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir röntgen tekniğidir. Uygulamalar malzeme ve ürün araştırma, sorun giderme, deformasyon ve daha fazlasını içerir. EDX sistemleri, elektron mikroskopi cihazlarına (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya İletim Elektron Mikroskobisi (TEM)) bağlı olan aletlerdir. Burada, mikroskop görüntüleme kapasitesi ilgilenilen numuneyi tanımlar. EDX analizi ile üretilen veriler, analiz edilen numunenin gerçek kompozisyonunu oluşturan elementlere karşılık gelen zirveleri gösteren spektrumlardan oluşur. Bir numunenin elementel haritalanması ve görüntü analizi de mümkündür.

Çok tekniği olan bir yaklaşımda, EDX, özellikle kontaminasyon analizi ve endüstriyel adli bilim araştırmalarında çok güçlü hale gelir. Teknik nitel, yarı nicel, niceliksel olabilir ve ayrıca haritalama yoluyla elemanların mekansal dağılımını sağlar. EDX tekniği tahribatsızdır ve ilgilenilen numuneler, numune hazırlamanın çok az olması ile in situ incelenebilir (Url-2).

### 3.1.3. X-ışınları kırınım desenleri (XRD)

Kırınım olayı, aralarındaki uzaklık  $d$  olan ve aynı miller indislerine sahip düzlemlerden yansıyan x-ışınlarının girişimleri sonucu oluşur. Nitel ve nicel malzeme analizlerinde kullanılır. Ayrıca kristal yapı çözümü ve arıtımı için de kullanılmaktadır.

Elde edilen katalizörün partikül boyutu XRD verileri baz alınarak aşağıda formülü verilen Scherrer eşitliği ile belirlenecektir.

$$d = (k \cdot \lambda) / B \cdot \cos \Theta \quad (3.1)$$

$d$ = nanopartikül boyutu nanometre cinsinden  
 $k$ = yüzey faktörü, boyutsuzdur. Genellikle 0,9 olarak kullanılır.  
 $\lambda$ = kullanılan XRD cihazının dalga boyu  
 $B$ = elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği  
 $\Theta$ = düzlemin gözleendiği bragg açısı (Ağrak, S., 2018).

### **3.1.4. Yüzey alanı ölçümü (BET)**

BET teorisi gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilmesini açıklar ve bir maddenin spesifik yüzey alanının ölçümü için önemli bir analiz tekniğinin temeli olarak kullanılır. Yüzey alanı, yeni gözenekli maddelerin özelliklerini belirlemek için en önemli niceliklerden biridir. BET analizi, azot adsorpsiyon izotermelerinden yüzey alanlarını belirlemek için standart yöntemdir ve başlangıçta düz yüzeylere çok katmanlı gaz adsorpsiyonu için türetilmiştir.

BET cihazı ile seramik, adsorbent, aktif karbon, katalistler, boya ve kaplama ürünleri, implantlar, jeolojik numuneler, elektronik ve kozmetik sektörlerinden gelen örnekler analiz edilebilmektedir.

Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılımı değerleri ve adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmektedir (Ağrak, S., 2018).

## **3.2. Yöntem**

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım badem kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon sentezlenmesidir. İkinci kısım sodyum borhidür hidrolizinde kullanılan Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizöre sentezlenen aktif karbonun destek malzemesi olarak kullanılmasıdır.

### **3.2.1. 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 çözülmüş 3 g  $ZnCl_2$  aktifleştirici ile karıştırılmış ve aktifleştiricinin badem kabuklarına emdirilme işlemi mikrodalgada gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ortamında kimyasal emdirilmiş numuneler  $N_2$  varlığında  $500\text{ }^\circ\text{C}$  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.

### 3.2.2. Aktif karbon karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonların iyot sayısı belirlenmiştir. Aktif karbonun gözenekli yapısı hakkında daha fazla bilgi edinmek için iyot adsorpsiyonu yapılmaktadır. Sıvı fazda iyot adsorpsiyonu basit ve hızlı bir test olarak kabul edilmektedir. İyot sayısı ile 1 nm'den büyük yarıçaplı gözeneklerin yüzey alanı belirlenmektedir. İyot sayısı; aktif karbon performansını karakterize etmek için kullanılan temel bir parametre olarak kabul edilmektedir (Pradhan, 2011). İyot sayısı belirlemede Amerika test ve malzeme topluluğu tarafından kullanılan yöntem kullanılmıştır (ASTM 2006). İyot sayısı Eşitlik 3.2' de kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(B-A) \times 127 \times N \times 40}{m \times B} \quad (3.2)$$

A: Aktif karbon iyot adsorpsiyonu sonrası titrasyonda harcanan  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  miktarı (mL)

B: 0.1 N iyot çözeltisi için titrasyonda harcanan  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  miktarı (mL)

N: İyot çözeltisi derişimi (N)

m: Aktif karbon miktarı (g)

İyot sayısı yüksek olan aktif karbonların BET yüzey alanı, Quantachrome Nova 1200 serisi cihazı ile belirlenmiştir. En yüksek yüzey alana sahip aktif karbonun, saf badem kabuğunun ve mikrodalga desteksiz sentezlenen aktif karbonun karakterizasyonu SEM, TGA, ve FTIR cihazları gerçekleştirilmiş ve metilen mavisi sayısı belirlenmiştir. Metilen mavisi sayısı Eşitlik 3.2 ile hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \quad (3.3)$$

$q_e$  : Birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$C_o$  : Çözelti başlangıç derişimi (mg/L)

$C_e$  : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

$V$  : Çözelti hacmi (mL)

$w$  : Adsorbent miktarı (g)

### 3.2.3. Aktif karbon Destekli Katalizörlerin Sentezlenmesi

Aktif karbon Co-Cu-B ve Co-Mn-B ikili metal bor katalizör için destek malzemesi olarak kullanıldı. Aktif karbon destekli Co-Cu-B ve Co-Mn-B ikili bor metal katalizörler sentezlenirken farklı yüzdelerde destek malzemesi olarak kullanıldı (%80, %90, %95). %90 aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizörün sentezlenmesi aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

1,4 g aktif karbon ve 1,4 g Co-Cu-B katalizörü için  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  ve  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  tuzlarından gerekli miktarda madde alınarak 50 ml etanolde ultrasonik ses banyosunda yarım saat karıştırıldı. Daha sonra karışım, oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı ve aktif karbon metal karışımı, buz banyosuna bırakıldı. Gerekli miktarda  $NaBH_4$  50 ml saf suda çözüldürüldü ve azot ortamında aktif karbon metal karışımı üzerine damla damla eklenerek aktif karbon üzerinde Co-Cu-B indirgenmesi yapıldı. İndirgenme işlemi 0-5 °C aralığında gerçekleştirildi. Sentezlenen katalizör süzülüp saf su ve etanol ile yıkanarak  $N_2$  ortamında 80 °C de 8 saat kurutuldu. Elde edilen katalizör kapalı bir kaptaki hidroliz deneyleri için saklandı.

%90 aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizörü için yapılan prosedürün aynısı diğer yüzdeler içinde gerçekleştirildi.

Aktif karbon destekli C katalizörün sentezlenmesi gibi aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörü de sentezlendi.

### 3.2.4. Sentezlenen Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi

Sentezlenen aktif karbon destekli Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörleri Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanıldı.



Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılacak olan bütün katalizörler 30 °C de % 1,5 NaBH<sub>4</sub>'lik 10 ml çözelti ve 25 mg katalizör ile farklı konsantrasyonlarda NaOH kullanılarak en iyi NaOH konsantrasyonu belirlendi. Sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizörlerin etkisini belirleyecek olan deneysel çalışmalarda aşağıda verilen parametreler incelendi.

1. NaOH konsantrasyonu (% 1-10)
2. NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu (% 1,5-7,5)
3. Katalizör miktarı (25-40 mg)
4. Çözelti ortamı sıcaklığı (30-60 °C)

Sodyum borhidrür hidrolizindeki farklı sıcaklıklardaki değerler kullanılarak reaksiyon hız derecesi, reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjileri hesaplandı.

### 3.3. Materyal

#### 3.3.1. Kullanılan kimyasallar

<b>Kimyasallar</b>	<b>Formül</b>
Sodyum bor hidrür	NaBH <sub>4</sub>
Sodyum Hidroksit	NaOH
Hidroklorik asit	HCl
Çinko (II) klorür	ZnCl <sub>2</sub>
Sodyum tiosülfat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O
iyot	I
Kobalt (II) klorür heksahidrat	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Bakır (II) klorür dihidrat	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
Mangan (II) klorür dihidrat	MnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O

#### 3.3.2. Kullanılan cihazlar ve malzemeler

- etüv (Binder)
- kül fırını
- Beher (50, 100, 250,500, 1000 ml) (Isolab)
- Çift Uçlu Spatül - Deney Tüpü (Isolab)

- Erlen ( Isolab )
- Huni (Isolab)
- Hassas Terazî
- Manyetik Karıştırıcı (Heidolph)
- Manyetik Karıştırıcılı Balık (Isolab)

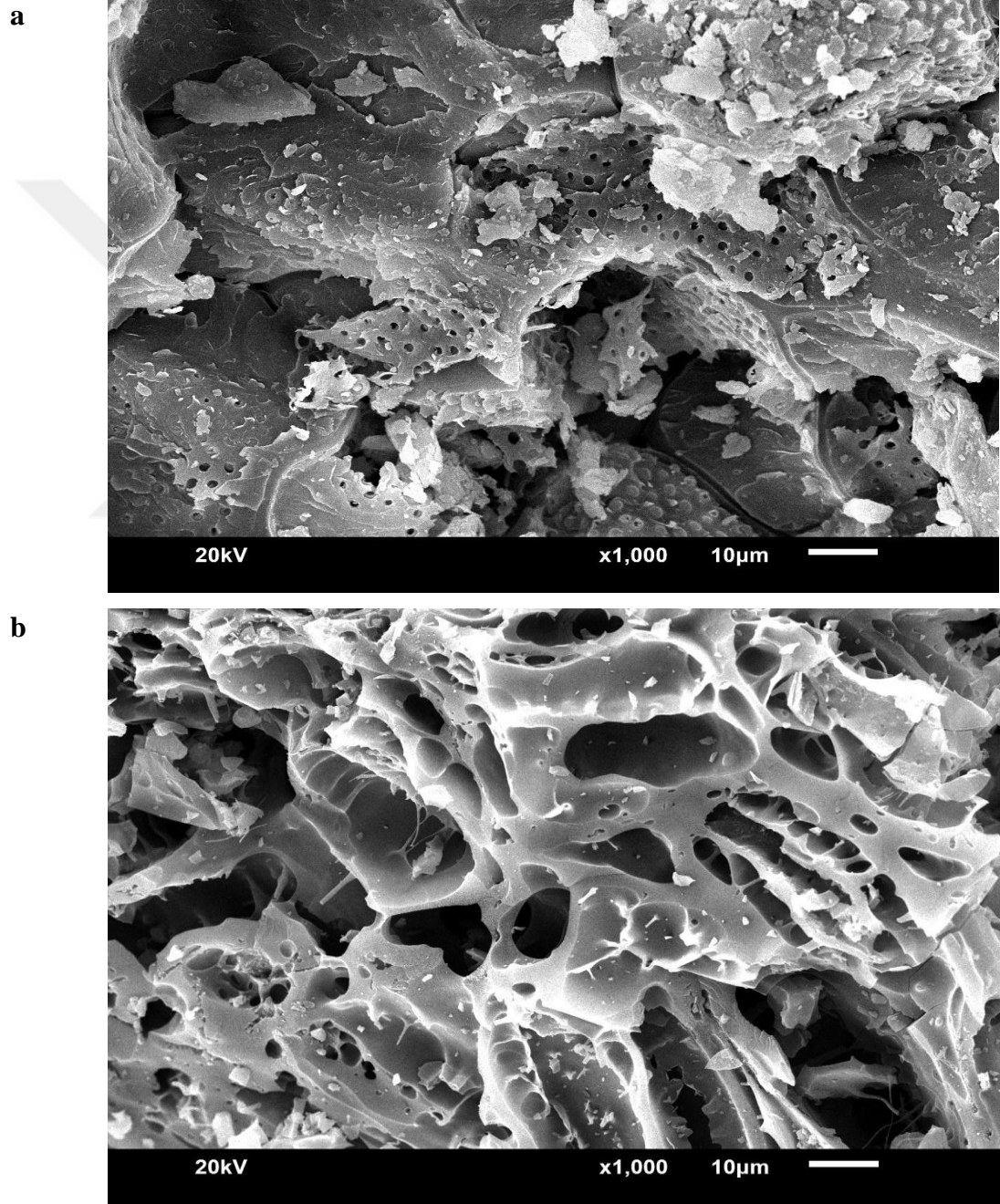


## 4. BULGULAR Ve TARTIŞMA

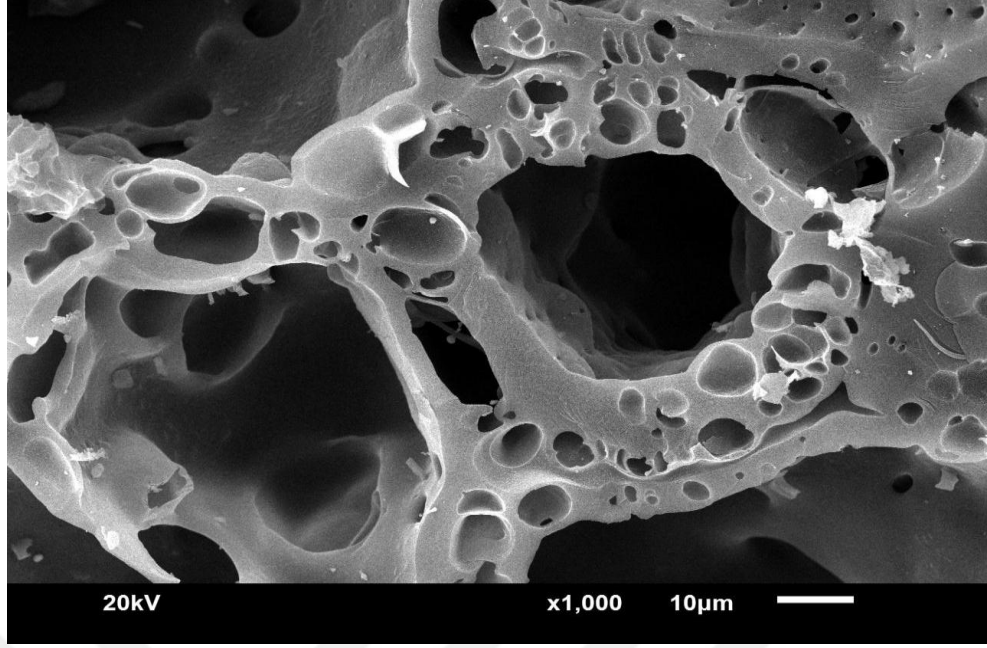
### 4.1. Aktif Karbon

#### 4.1.1. Aktif Karbon Karakterizasyonu

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



c

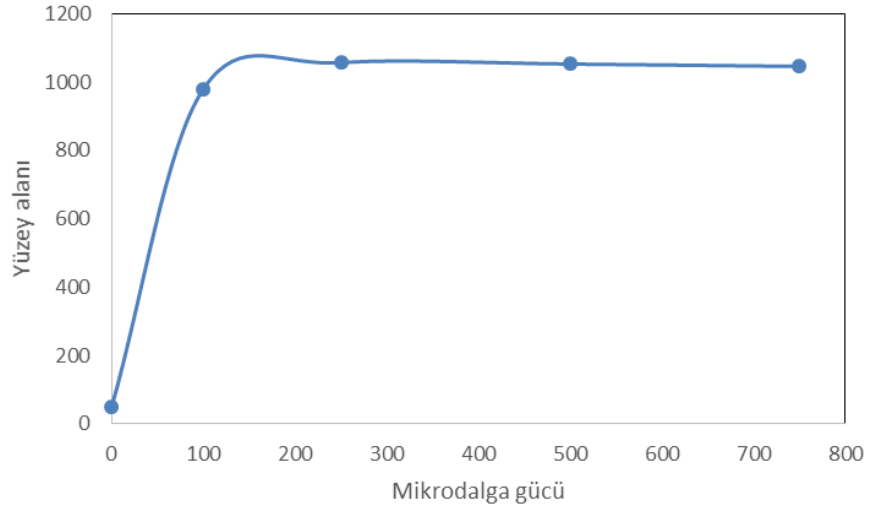


**Şekil 4.1.**Aktif karbonların SEM görüntüleri

(a) Saf badem kabuğu, (b) Mikrodalga destekli aktif karbon, (c) Mikrodalga desteksiz aktif karbon

Şekil 4.1(a)'dan saf badem kabuğunun yüzeyi fazla gözenekli olmadığı ve pürüzlü olduğu görülmektedir. Mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbonun yüzeyinin gözenekli ve düz olduğu görülmektedir şekil 4.1(b). Mikrodalga destekli aktif karbon yüzeyinin badem kabuğunda göre daha gözenekli ve pürüzsüz olduğu Şekil 4.1(b) den görülmektedir. Mikrodalga desteksiz sentezlenen aktif karbonun gözenekleri ve yapısı saf badem kabuğu ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları yüksek olanların BET yüzey alanı analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'te verilmiştir.

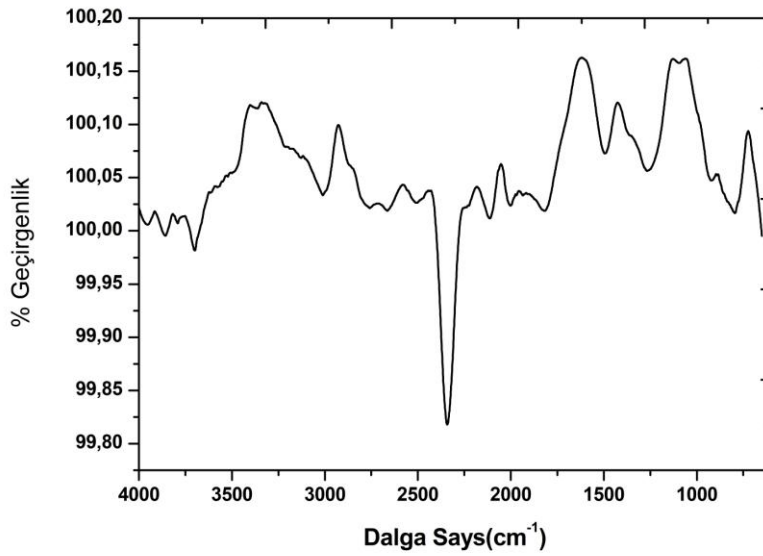


**Şekil 4.2.** Mikrodalga gücünün yüzey alanı ile değişimi

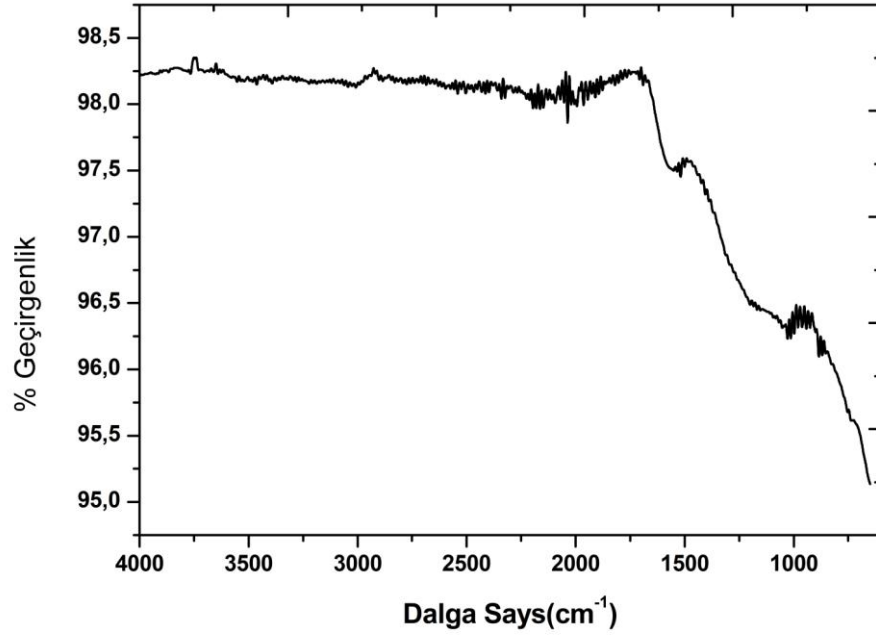
Şekil 4.2'den mikrodalga ortamında impragnasyonu gerçekleştirilen aktif karbonun yüzey alanı  $1057 \text{ m}^2/\text{g}$  iken mikrodalga ortamında impragnasyonu gerçekleştirilmeyen aktif karbonun yüzey alanı  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  olduğu görülmektedir. BET yüzey alanı verilerinden de görüleceği gibi mikrodalga gücünün aktif karbonun impragnasyonu üzerine etkisi net bir şekilde görülmektedir.

Badem kabuğu, mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbon ve mikrodalga desteksiz sentezlenen aktif karbonun FTIR analizler sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.

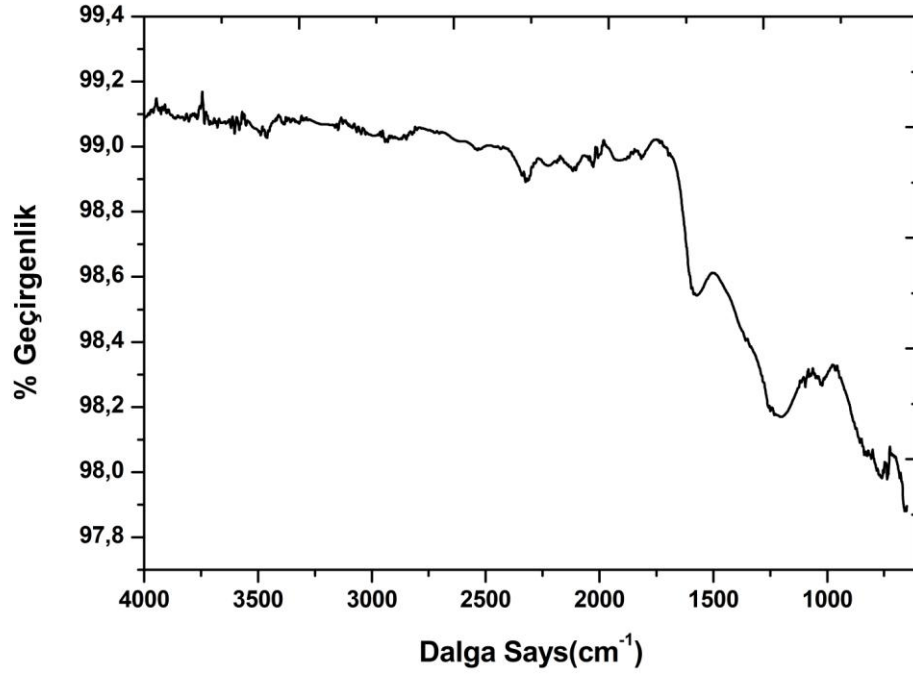
**a**



b



c



Şekil 4.3.FTIR grafikleri

(a) Saf badem kabuğu, (b) Mikrodalga destekli aktif karbon, (c) Mikrodalga desteksiz aktif karbon

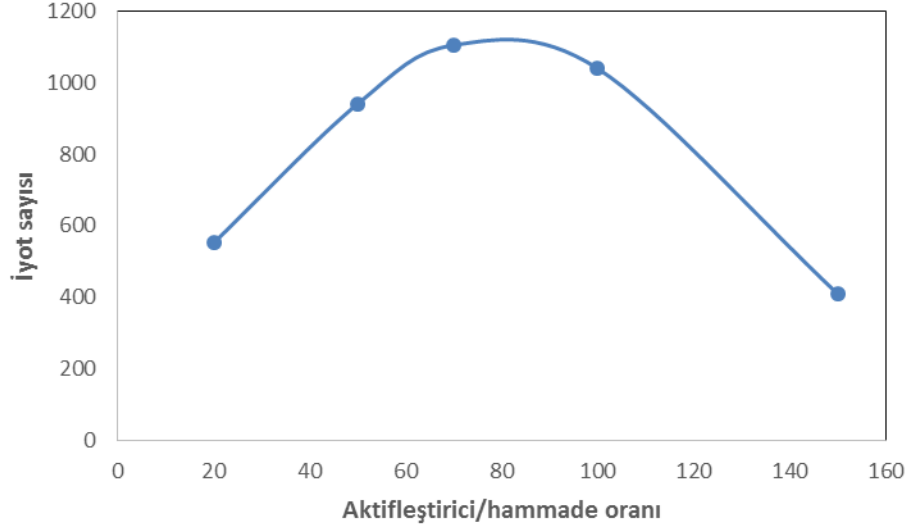
Şekil 4.3'ten badem kabuğu yapısında birden fazla fonksiyonel grubun olduğu görülmektedir. 3700  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH-fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 3000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubun, 2300  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik –COOH fonksiyonel grubun ve 2000-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik olefenik gruplardan kaynaklanan C-C bağlarının varlığını göstermektedir. 1500  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik –CH<sub>2</sub> fonksiyonel grubun ve 1266  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik ise C-C ve C-O fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. 1000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısından küçük pikler ise aromatik halkadan kaynaklanan fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir.

Şekil 4.3'ten saf badem kabuğu yapısında olup mikro dalga destekli sentezlenen aktif karbonun yapısında birçok fonksiyonel grubun olmadığı görülmektedir. Aşağıda bahsedildiği gibi bu durumun muhtemel nedeni mikrodalga gücünün aktifleştirici ile hammadde arasında oluşan bağların zayıflattığı düşünülmektedir. Mikrodalga desteksiz sentezlenen aktif karbon yapısındaki fonksiyonel grupların da mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplardan daha fazla olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar mikrodalğanın hammadde ile aktifleştirici arasındaki bağların zayıflattığı düşüncesini desteklemektedir.

## **4.1.2. Aktif karbon Sentezlenmesi**

### **4.1.2.1. İmpragnasyon oranı etkisi**

Aktif karbon hazırlanmasında impragnasyon oranı en önemli parametrelerinden bir tanesidir. İmpragnasyon oranı etkisi 750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. %20, %50, %70, %100 ve %150 olacak şekilde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen iyot sayılarının impragnasyon oranı ile değişimi Şekil 4.4'de verilmiştir.



**Şekil 4.4.**İmpragnasyon oranının iyot sayısı değişimi

Şekil 4.4'den impragnasyon oranının %20'den %70'e artmasıyla iyot sayısı artarken impragnasyon oranının %70'den büyük olduğunda ise iyot sayısı azaldığı görülmektedir. Bu durumun iki muhtemel nedeni vardır. Birincisi aktifleştirici miktarı az olduğunda hammadde ile tam etkinleşmemektedir. İkincisi aktifleştirici miktarı fazla olduğunda aktif karbonun gözeneklerin makro yapıda olmasına neden olmaktadır. Şahin ve arkadaşları iğde çekirdeğinden  $ZnCl_2$  aktifleştiricisi kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde ettikleri aktif karbonda aynı sonucu bulmuşlar (Şahin ve ark.,2015). En iyi impragnasyon oranının %70 olduğu belirlenmiş ve sonraki deneylerde kullanılmıştır.

#### **4.1.2.2. Mikrodalga ortamında gazların etkisi**

En iyi impragnasyon oranı belirlendikten sonra mikro dalga ortamında farklı gazların etkisi incelenmiştir. Mikro dalga ortamında farklı gazların etkisi; %70 impragnasyon oranı, 750 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon süresi ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayıları Tablo 4.1'de verilmiştir.



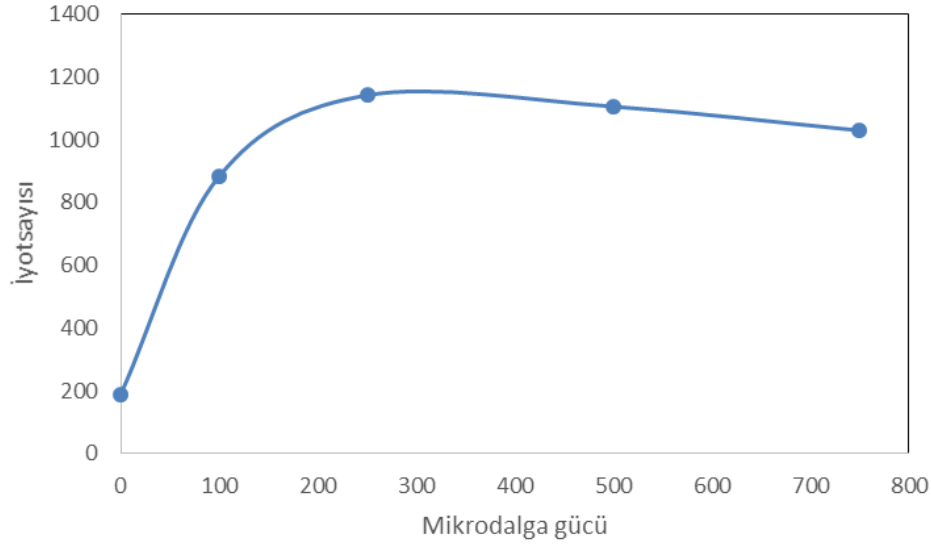
**Tablo 4.1.**Mikrodalgada farklı gazların etkisi

Gaz	İyot sayısı
CO <sub>2</sub>	1105
N <sub>2</sub>	1011
Ar	1024

Tablo 4.1'den CO<sub>2</sub> gazı atmosferinde elde edilen aktif karbonun iyot sayısı daha yüksektir. Bu durumun muhtemel nedeni CO<sub>2</sub> ortamında; mikrodalga aktifleştirici ile hammadde arasındaki bağların zayıflattığı düşünülmektedir. Diğer parametrelerin etkisi incelenirken CO<sub>2</sub> gazı kullanılmıştır.

#### 4.1.2.3. Mikrodalga gücü etkisi

Mikrodalga gücünün etkisi 15 dk. mikrodalga süresi, CO<sub>2</sub> gazı ortamı, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının mikrodalga gücü ile değişimi Şekil 4.5'te verilmiştir.



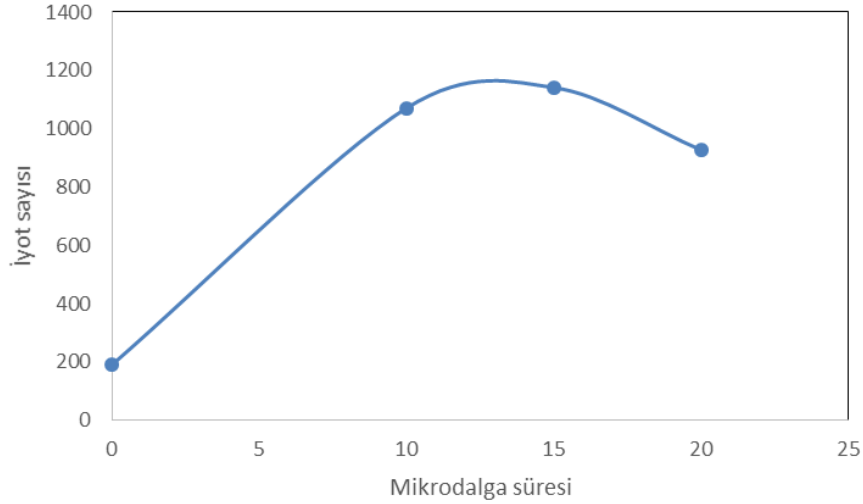
**Şekil 4.5.**Mikrodalga gücünün iyot sayısı ile değişimi

Mikrodalga gücünün 100 W'dan 250 W'a arttığında iyot sayısı artmaktadır ve mikrodalga gücünün 250 W'dan büyük olduğunda iyot sayısı ise azalmaktadır. Bu durumun muhtemel nedeni; mikrodalga gücünün 250 W olduğunda aktifleştirici ile

hammadde arasındaki bağları tam zayıflattığı düşünölmektedir. Aynı zamanda mikrodalga ısıyla aktifleştiricinin viskozitesi azaldığı düşünölmekte ve bu yüzden aktifleştirici hammaddenin iç taraflarına daha iyi nüfuz etmektedir. Mikrodalga gücünün 250 W altında olduğunda ise aktifleştiricinin viskozitesinin iyice azaltmadığından dolayı aktifleştirici hammaddenin iç taraflarına iyice nüfuz etmemektedir. Mikro dalga gücü düşük olduğunda aktifleştirici ile hammadde arasındaki bağları zayıflatmadığı düşünölmektedir. Bu sebeplerden dolayı iyot sayısı düşüktür. Mikrodalga gücünün 250 W üzerinde olduğunda ise aktifleştiricinin viskozitesin çok arttığı ve bunun sonucunda hammaddenin gözenek yapısının makro oluşmasına neden olduğu düşünölmektedir. Mikrodalga ortamında aktifleştirici emdirilmemiş aktif karbonun iyot sayısı ise 190 mg/g iken mikrodalga ortamında aktifleştirici emdirilmiş aktif karbon iyot sayısının 1141 mg/g'dır. Şekil 4.5'ten de göröldü gibi mikrodaganın aktif karbonun impragnasyonu süreci üzerinde etkili olduğu iyot sayılarından da anlaşılmaktadır. En iyi mikrodalga gücü 250 W olarak belirlenmiştir.

#### **4.1.2.4. Mikrodalga süresi etkisi**

Mikrodalga süresinin etkisi 250 W mikrodalga gücü, CO<sub>2</sub> gazı ortamı, 500 °C aktivasyon süresi ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının mikrodalga gücü ile değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir.

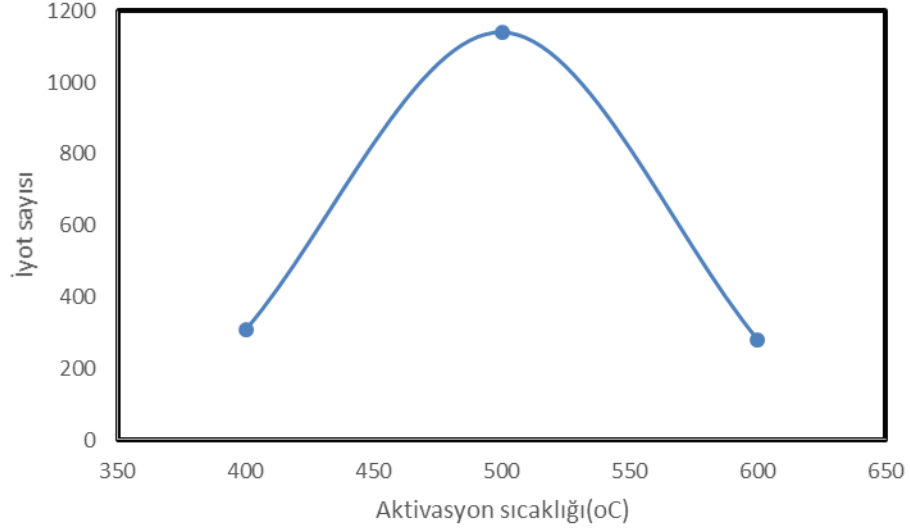


**Şekil 4.6.**Mikrodalga süresinin iyot sayısı ile değişimi

Mikrodalga süresi 10 dk olduğunda iyot sayısı 1071 mg/g iken mikrodalga süresi 15 dk. olduğunda ise iyot sayısı 1141 mg/g olduğu görülmektedir. Mikro dalga süresinin 20 dk olduğunda ise iyot sayısının 927 mg/g olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni; 10 dk. mikrodalga süresinin aktifleştirici ile hammadde arasındaki bağları zayıflatmadığı ve aktifleştircinin vizkositesinin yeteri kadar azaltmadığı düşünülmektedir. Mikrodalga süresi 20 dk. olduğunda ise aktifleştircinin hammaddenin yapısını bozduğu düşünülmektedir. diğer bir deyişle aktifleştircinin vizkozitenin aşırı derece azalması ve bunun sonucunda hammaddenin gözenek yapısının bozulmasıdır. En iyi mikrodalga süresinin 15 dk. olduğu belirlenmiştir.

#### **4.1.2.5. Aktivasyon sıcaklığı etkisi**

En iyi mikrodalga parametreleri belirlendikten sonra aktivasyon parametreleri belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığı etkisi 250 W mikrodalga gücü, mikrodalgada CO<sub>2</sub> gazı ortamı ve 45 dk. aktivasyon süresi şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığıyla değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir.

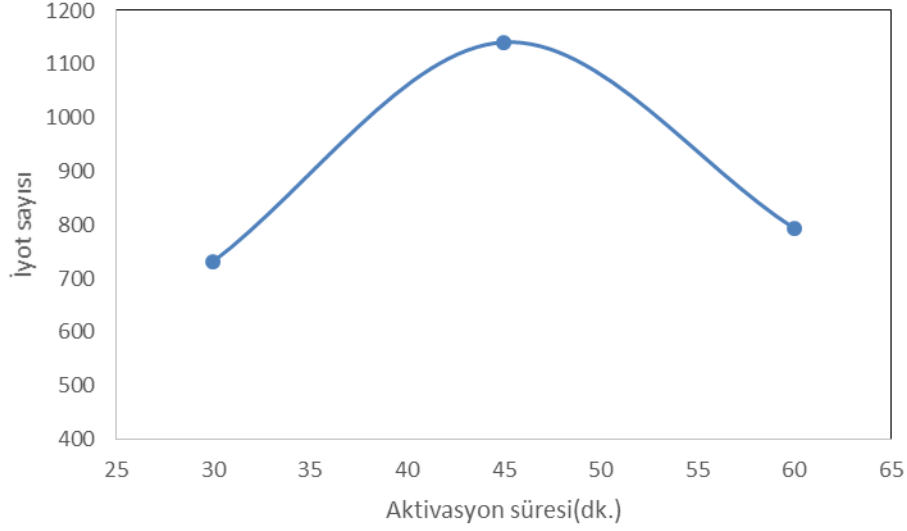


**Şekil 4.7.**Aktivasyon sıcaklıklarının iyot sayısı ile değişimi

Şekil 4.7'den aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye arttığında iyot sayısının arttığı daha sonra ise azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni; 400 °C aktivasyon sıcaklığı aktif karbon yapısında gözeneklerin açılması için yeterli olmadığı ve 600 °C aktivasyon sıcaklığının da aktif karbonun mikro gözeneklerin makro gözeneklere dönüşmesine neden olduğu düşünülmektedir. En iyi aktivasyon sıcaklığının 500 °C olduğu belirlenmiştir.

#### **4.1.2.6. Aktivasyon süresi etkisi**

Aktivasyon süresi etkisi 250 W mikrodalgada gücü, mikrodalgada CO<sub>2</sub> gazı ortamı ve 500 °C aktivasyon sıcaklığı şartlarında incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon süresi ile değişimi Şekil 4.8'de verilmiştir.



**Şekil 4.8.**Aktivasyon sıcaklıklarının iyot sayısı ile değişimi

Aktivasyon süresi 30, 45 ve 60 dakika olduğunda iyot sayısı sırasıyla 732, 1141 ve 794 olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif karbon gözeneklerin tam açılması için 30 dk. aktivasyon süresinin yeterli olmadığı düşünülmektedir. Aktivasyon süresinin 60 dk. olduğunda ise aktif karbonun mikro gözeneklerin mezo gözeneklere dönüştüğü ve aktif karbon gözenek yapısının çöktüğü düşünülmektedir.

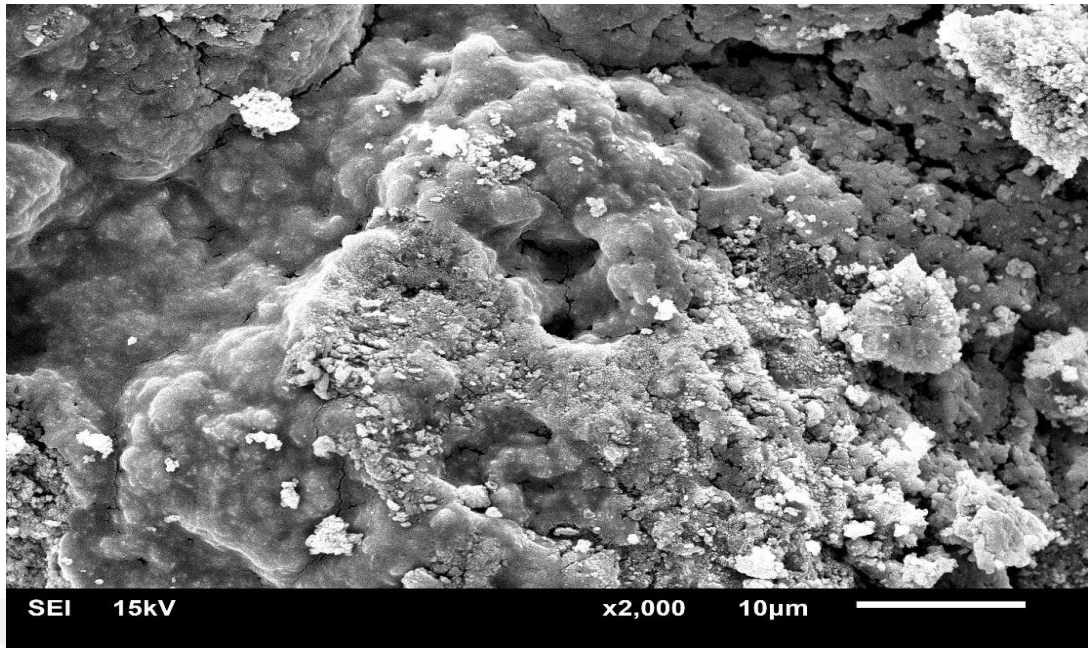
## **4.2. Katalizör**

### **4.2.1. Katalizörlerin Karakterizasyonu**

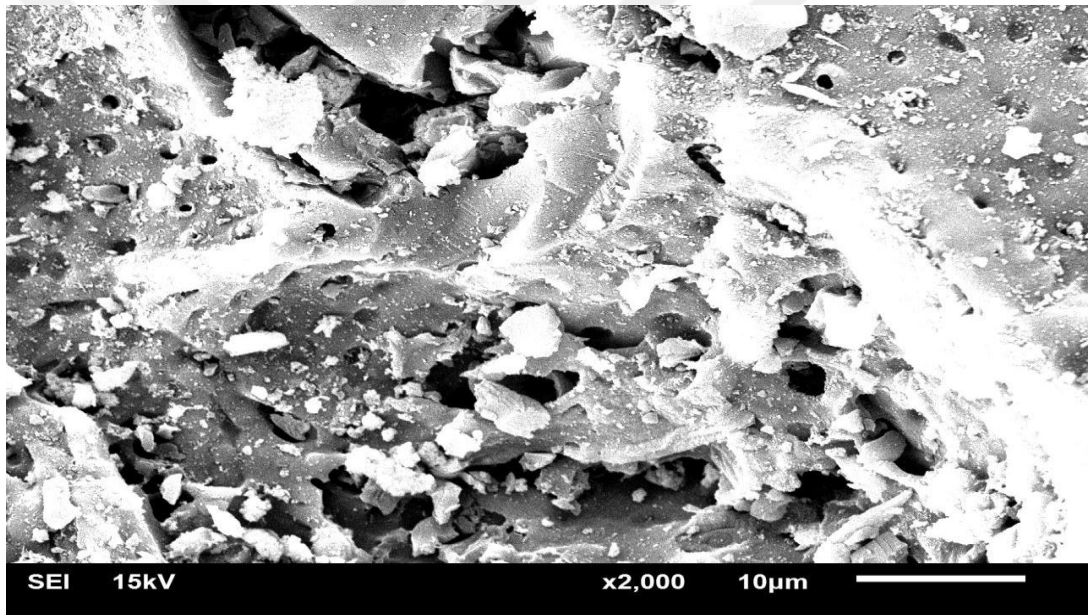
#### **4.2.1.1. SEM Görüntüleri**

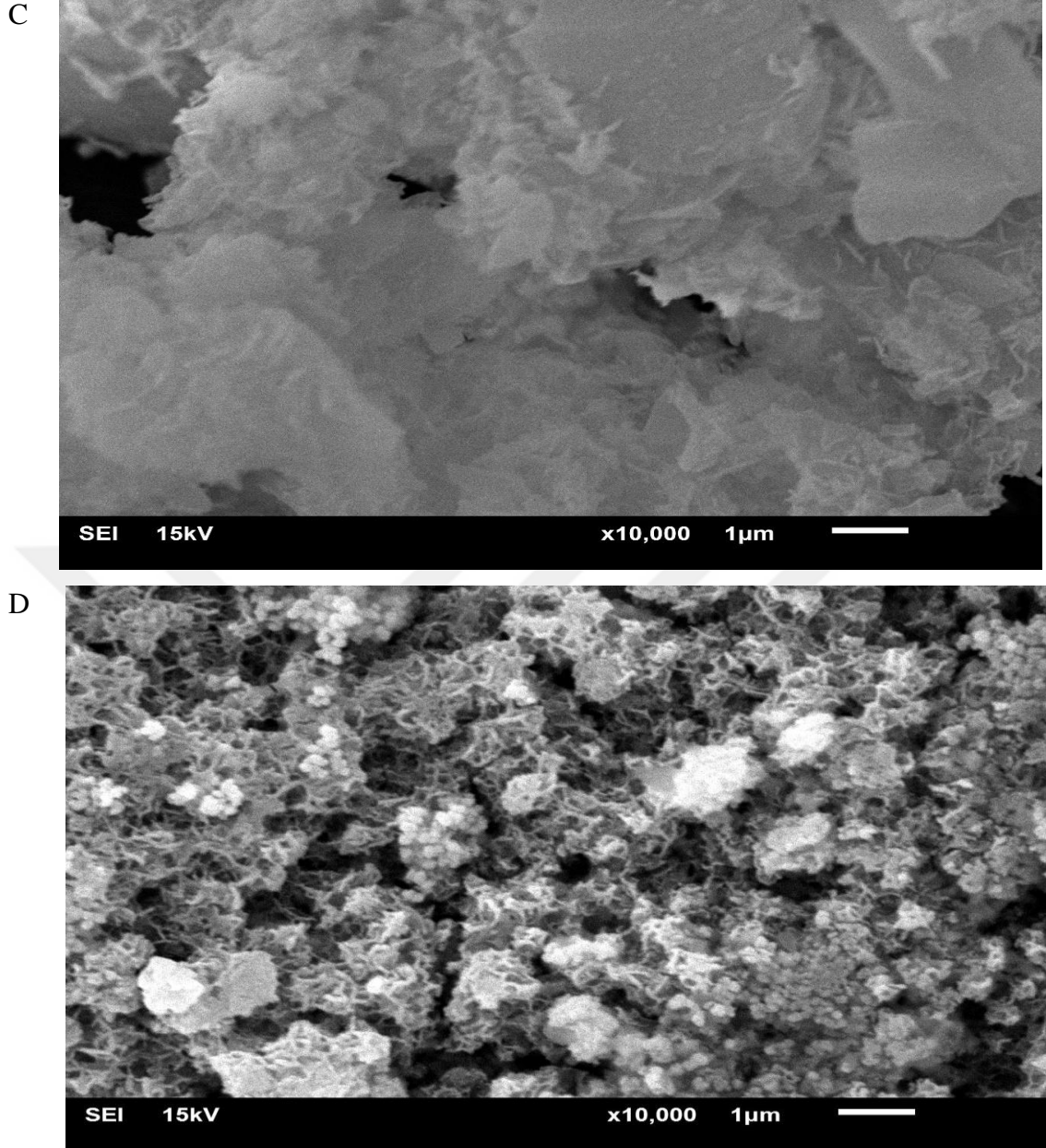
Sentezlenen aktif karbon destekli Co-Cu-B, aktif karbon destekli Co-Mn-B, Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.9' da verilmiştir.

A



B



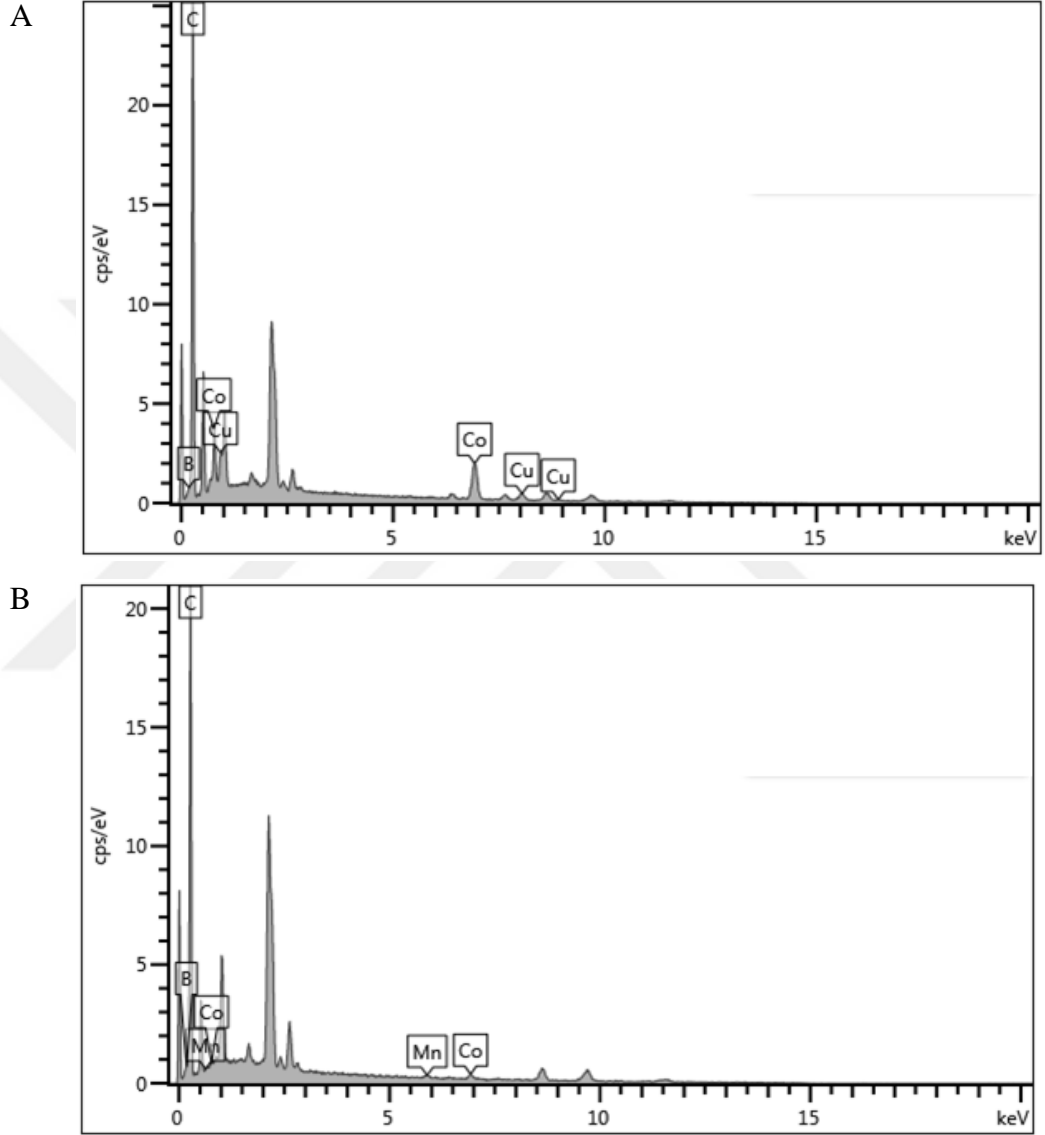


**Şekil 4.9.**Aktif karbon destekli Co-Mn-B, Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin SEM görüntüleri (A)AC-Co-Cu-B; (B) AC-Co-Mn-B; (C) Co-Cu-B; (D) Co-Mn-B

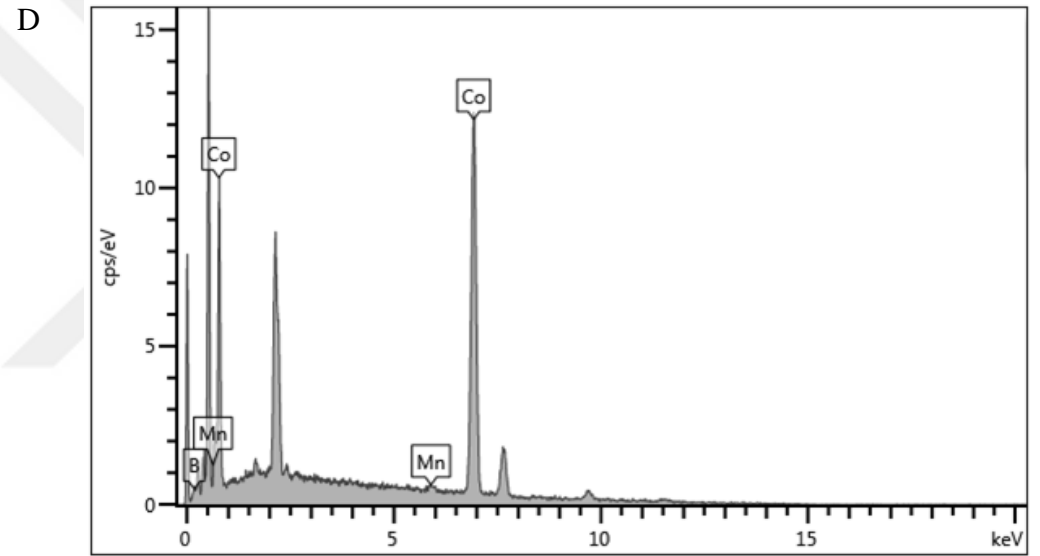
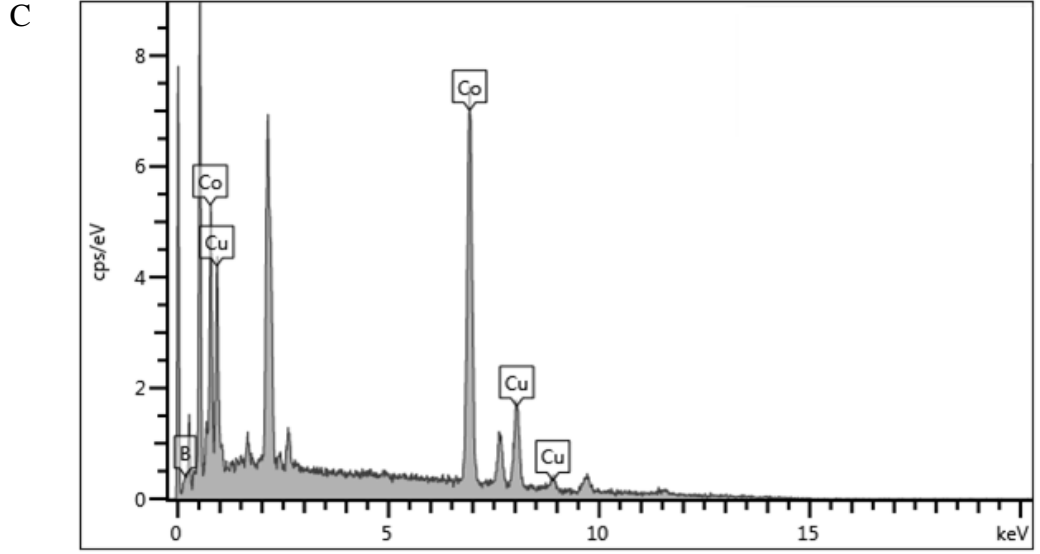
Şekilde 4.9A'da Co-Cu-B katalizörünün düz pürüzsüz olduğu görülmektedir. Şekilde 4.9B'den Co-Mn-B katalizörünün nano yapıda olduğu görülmektedir. Bu sonuç literatürde sentezlenen Co-Mn-B katalizörleriyle benzerlik göstermektedir. Şekilden 4.9'da Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerinin aktif karbon yüzeyine tutturulduğu görülmektedir. Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörleri gözenekli yapıya sahip aktif karbon yüzeyine tutturularak aktivitesini artırılmıştır.

#### 4.2.1.2. EDX

Sentezlenen aktif karbon destekli Co-Cu-B, aktif karbon destekli Co-Mn-B, Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin yapısı EDX ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.10 ve Tablo 4.2' de verilmiştir.







**Şekil 4.10.**Sentezlenen katalizörlerin yapısı  
(A) AC-CoCuB, (B) AC-CoMnB, (C) CoCuB, (D) CoMnB

**Tablo 4.2.**Sentezlenen katalizörlerin yapısı

Katalizör		Co	Cu	Mn	B
ACCoCB	7,9	6,35	3,55	-	12,2
AC-CoMnB	5,2	1,6	-	0,5	12,7
CoCuB	-	69,4	24,6	-	5,9
CoMnB	-	92,7	-	0,4	6,9

Tablo 4.2'den ve Şekil 4.10'den görüldüğü gibi aktif karbon yapısında sadece karbon elementi tespit edilmiştir. Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizörlerin yapısında beklenildiği üzere C, Co, Cu ve B elementleri gözlemlenirken; Co-Mn-B yapısında Co, Mn, B gözlenmiştir ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizör yapısında C, Co, Mn, B gözlemlenmiştir.

#### 4.2.1.3. BET

Katalizörün aktivitesini etkileyen temel parametrelerden bir tanesi de katalizörün sahip olduğu yüzey alanıdır. Sentezlenen AC-Co-Cu-B, AC-Co-Mn-B, Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin BET yüzey alanları Tablo 4.3'te verilmiştir.

**Tablo 4.3.**Sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanları

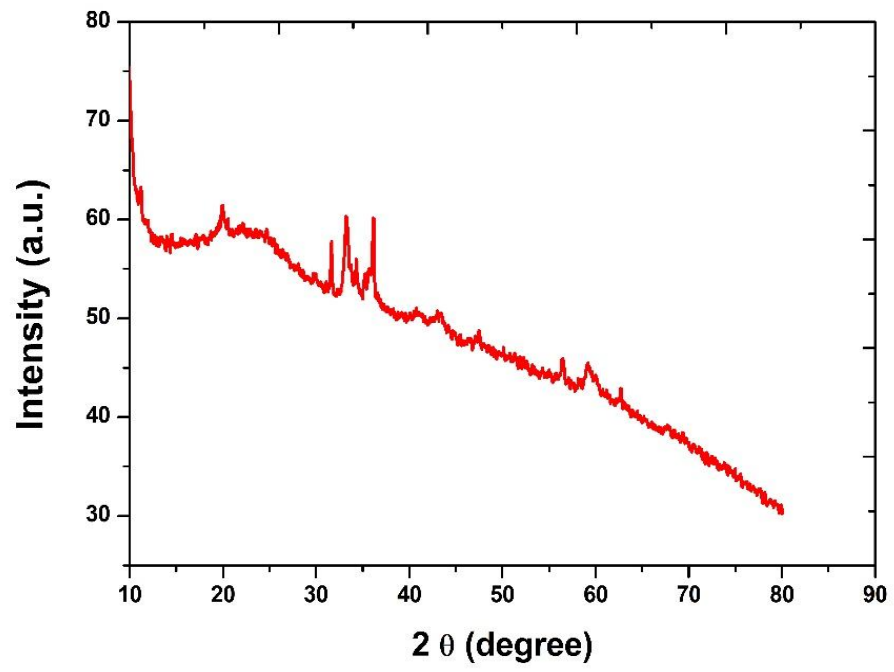
<b>Katalizör</b>	<b>BET Yüzey alanı(m<sup>2</sup>/g)</b>
AC-Co-Cu-B	462,6
AC-Co-Mn-B	478
Co-Cu-B	125,6
Co-Mn-B	22,55

Tablo 4.3'den görüldüğü gibi sentezlenen Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin yüzey alanları aktif karbon destekli katalizörlere göre daha küçüktür. Buda aktif olan metal yüzeyinin yüzey alanının arttığı ve dolayısıyla aktivitesinin artmasına neden olmakta ve bu da tezin asıl amacıdır. Bu sonuç bölüm 4.2'deki deney sonuçlarını da desteklemektedir.

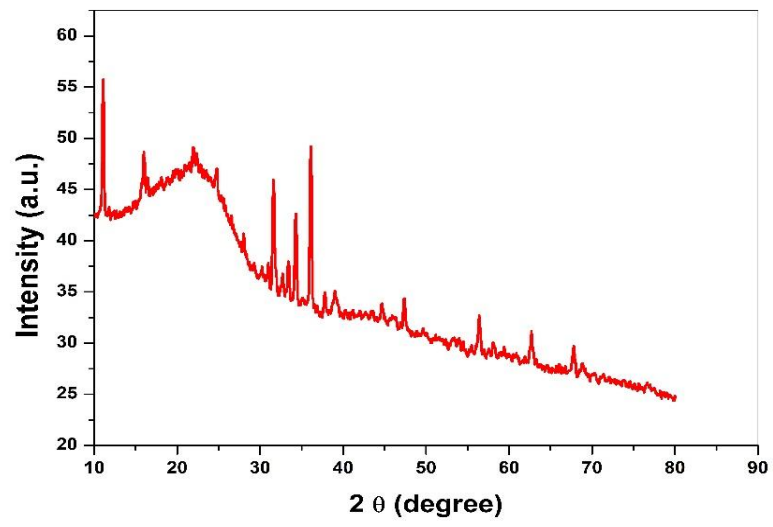
#### 4.2.1.4. XRD

Sentezlenen katalizörlerin ve XRD görüntüleri Şekil 4.11'de verilmiştir.

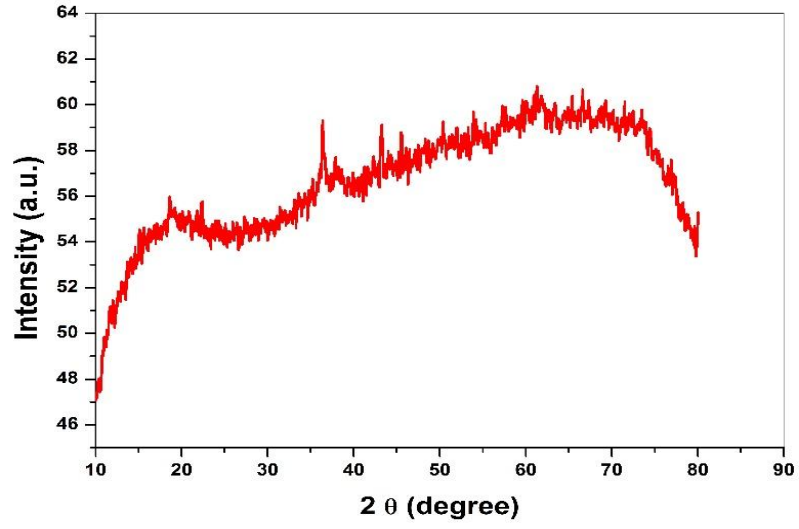
A



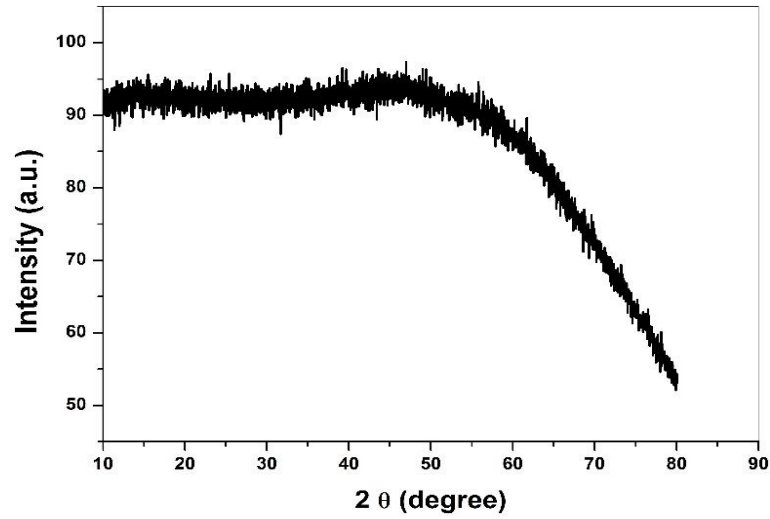
B



C



D



Şekil 4.11. Sentezlenen katalizörlerin ve XRD görüntüleri  
(A) AC-CoCuB, (B) AC-CoMnB, (C) CoCuB, (D) CoMnB

Şekil 4.11.A'dan görüldüğü gibi  $2\theta=22$  de pik karbonun karakteristik pikidir. Şekil 4.11.A'daki  $2\theta=36$  pik yapıda metalik Cu, CuO ve  $Co_{3-x}Cu_xO$  varlığını ve  $2\theta=60$  deki pik ise yapıda CoCuB varlığı göstermektedir.

Şekil 4.11.B'den görüldüğü gibi  $2\theta=22$  ve  $2\theta=35$  deki pik karbonun karakteristik pikidir. Şekil 4.11. B' ve Şekil 4.11.D'dan CoMnB katalizörünün amorf yapıda olduğu görülmektedir.

Şekil 4.11.C'daki  $2\theta=36$  pik yapıda metalik Cu, CuO ve  $Co_{3-x}Cu_xO$  varlığını ve  $2\theta=60$  deki pik ise yapıda CoCuB varlığı göstermektedir.

Şekil 4.11deki XRD sonuçları EDX sonuçlarıyla uyum içindedir.

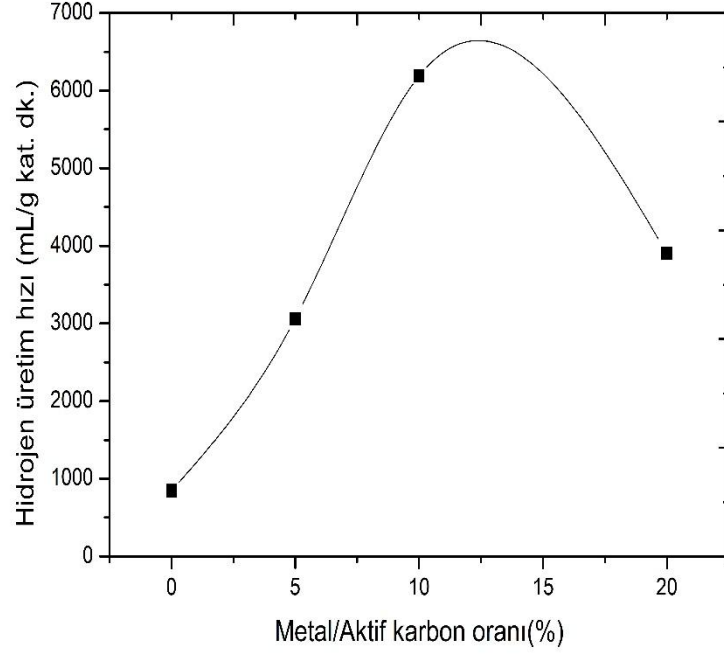
### **4.3. Sodyum Borhidrür Hidrolizi**

Sentezlenen aktif karbon kullanılarak sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılmak için aktif karbon destekli CoCuB ve aktif karbon destekli CoMnB katalizörleri sentezlenmiştir.

#### **4.3.1. Aktif Karbon Destekli CoCuB Katalizörü**

##### **4.3.1.1. Metal aktif karbon oranı etkisi**

Aktif karbon/CoCuB katalizör oranı etkisi; 10 ml çözelti %1,5 NaBH<sub>4</sub>, 30 °C sıcaklıkta ve 25 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Hidrojen hızının %CoCuB ile değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir.



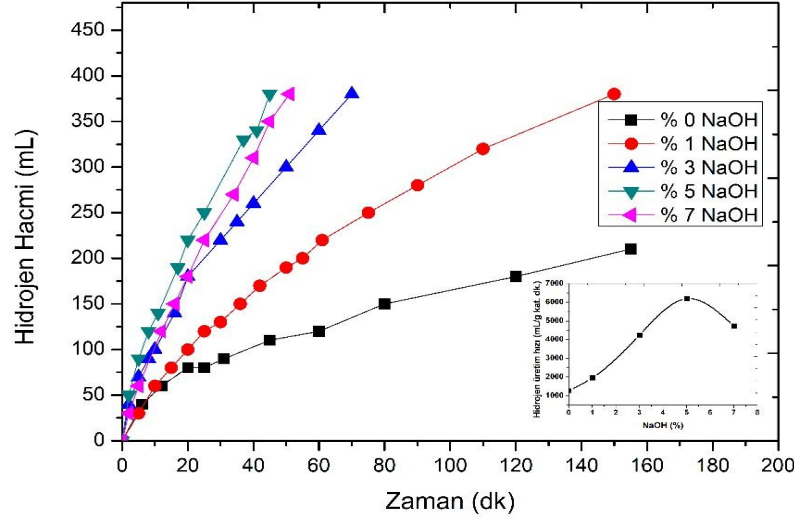
**Şekil 4.12.**Hidrojen üretim hızının aktif karbon üzerine yüklenmiş Co-Cu-B miktarı ile değişimi

Şekil 4.12'den  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde desteksiz üretilen Co-Cu-B katalizörün hidrojen üretim hızının  $850 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk.}^{-1}$  iken %10 Co-Cu-B yüklenmiş aktif karbon katalizörün hidrojen üretim hızının ise  $6188 \text{ mlg}^{-1}.\text{dk.}^{-1}$  olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif olan Co-Cu-B katalizörünün destekli aktif karbon ile yüzey alanının artması ve aktif karbon yüzeyinde aktif bölgelerin artmasıdır. Şekil 4.12'den Co-Cu-B/aktif karbon yüzdesinin %5'ten %10'e artarken hidrojen üretim hızının arttığı ve %10 de maksimum değere vardıktan sonra hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Co-Cu-B miktarı arttıkça aktif karbon yüzeyinde ve gözeneklerde çok tabakalı katalizör katmanları olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.3.1.2. NaOH Etkisi

Sodyum borhidrür yüksek pH değerlerinde kararlı olduğundan dolayı sodyum borhidrür hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun etkisi önem arz etmektedir. Çalışmanın bu bölümünde 10 ml çözelti %1.5  $\text{NaBH}_4$ , 25 mg(%10 Co-Cu-B yüklenmiş) aktif karbon destekli katalizör ve  $30^\circ\text{C}$  sıcaklıkta farklı NaOH konsantrasyonların

NaBH<sub>4</sub> hidrolizine olan etkisi incelenmiştir. Farklı NaOH konsantrasyonlarda zaman ile üretilen hidrojen hacmi şekil 4.13 de verilmiştir. aynı şekil üzerinde farklı NaOH konsantrasyonunun hidrojen başlangıç üretim hızı da verilmiştir.



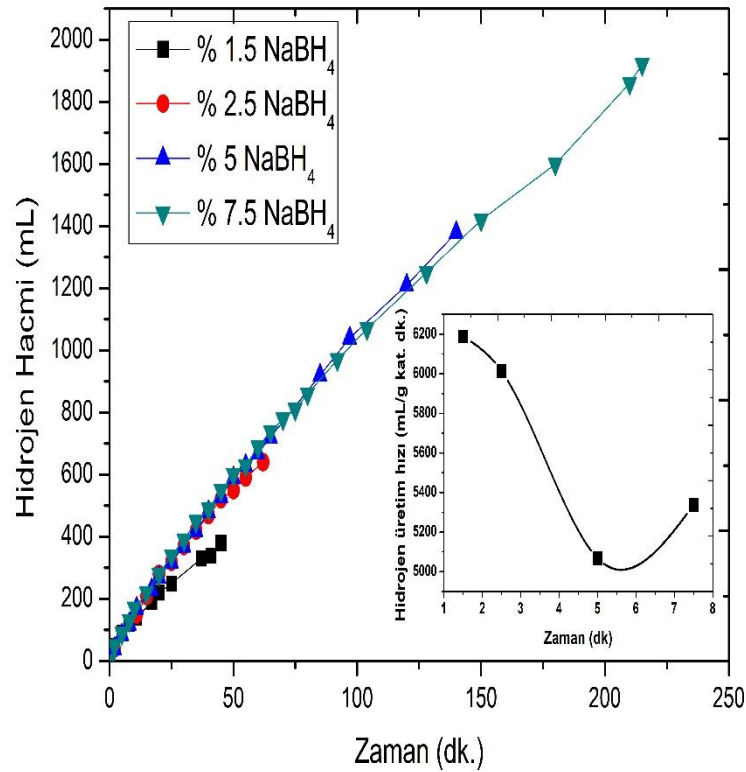
Şekil 4.13. Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği

Şekil 4.13'ten görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonunun %0'den % 5'ye artmasıyla hidrojen başlangıç üretim hızı 1274 mLdk-1.g-1'den 6188 mLdk-1.g-1 artmaktadır. NaOH konsantrasyonu % 7 olduğunda ise hidrojen başlangıç hızının 4729 mLdk-1.g-1 olduğu şekil 4.13'ten görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni katalitik hidroliz reaksiyonlarında OH<sup>-</sup> iyonlarının iki farklı etkisinin olmasıdır. Bunlardan birincisi düşük NaOH konsantrasyonlarda reaksiyon çözeltisi ortamında destek malzemesi olan aktif karbon ile ve Co-Cu-B katalizörü arasındaki elektrostatik etkileşimi artırması sonucu katalizör ile NaBH<sub>4</sub> arasındaki temas artmaktadır. Dolayısıyla NaOH konsantrasyonunun %0'den %5'ye artırıldığında hidrojen üretim hızı artmaktadır. İkincisi ise ortamda fazla miktarda bulunan OH<sup>-</sup>(%5'den fazla olduğunda) iyonlarının NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde inhibitör etkisi göstermesidir. Bu durumun diğer bir muhtemel nedeni ise çözelti ortamında fazla miktarda bulunan NaOH, NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin yan ürünü olan NaBO<sub>2</sub>'ın sudaki çözünürlüğünü azaltmaktadır. Dolayısıyla çözeltideki NaBO<sub>2</sub> çökecek ve katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek hidrojen üretim hızını azaltacaktır. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi en iyi konsantrasyonu %5 NaOH olduğu

belirlenmiş ve NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizörü kullanıldığında bu değerde çalışılmıştır.

#### 4.3.1.3. NaBH<sub>4</sub> Konsantrasyonu Etkisi

Sodyum borhidrürün hidrolizi sadece katalizör etkinliğine bağlı değil aynı zamanda NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlere de bağlıdır. 10 ml çözelti ortamında %5 NaOH konsantrasyonu, 25 mg aktif karbon destekli Co-Cu-Bkatalizör(%10 Co-Cu-B yüklenmiş) ve 30 °C sıcaklık ortamında farklı konsantrasyonlarda NaBH<sub>4</sub> hidrolizi incelenmiştir. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarda zaman ile açığa çıkan hidrojen hacmi Şekil 4.14'te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarına karşı hidrojen başlangıç üretim hızlarına karşı grafiği de verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği

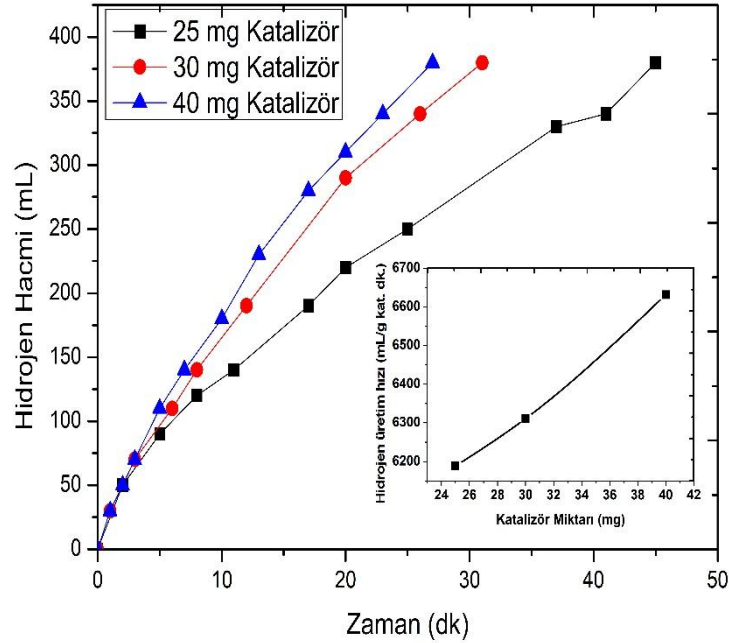
Şekil 4.14'ten görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu arttıkça hidrojen başlangıç hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu %5 olduğunda hidrojen üretim



hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizinde yan ürün olan  $\text{NaBO}_2$  sudaki çözünürlüğünün sınırlı olmasıdır. Bu durumun diğer bir nedeni ise ortamda bulunan  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaBO}_2$  konsantrasyonlarının yüksek olması sonucu çözeltinin viskozitenin artması buda çözelti ortamında bulunan sodyum borhidrürün katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

#### 4.3.1.4. Katalizör Miktarı Etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizine 10 ml çözelti %1,5  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$  konsantrasyonunda 30 °C sıcaklıkta farklı miktarlarda katalizörün etkisi incelenmiştir. Farklı katalizör miktarının zaman ile açığa çıkan hidrojen hacmi Şekil 4.15' te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı katalizör miktarına karşı hidrojen başlangıç üretim hızları grafiği de verilmiştir.



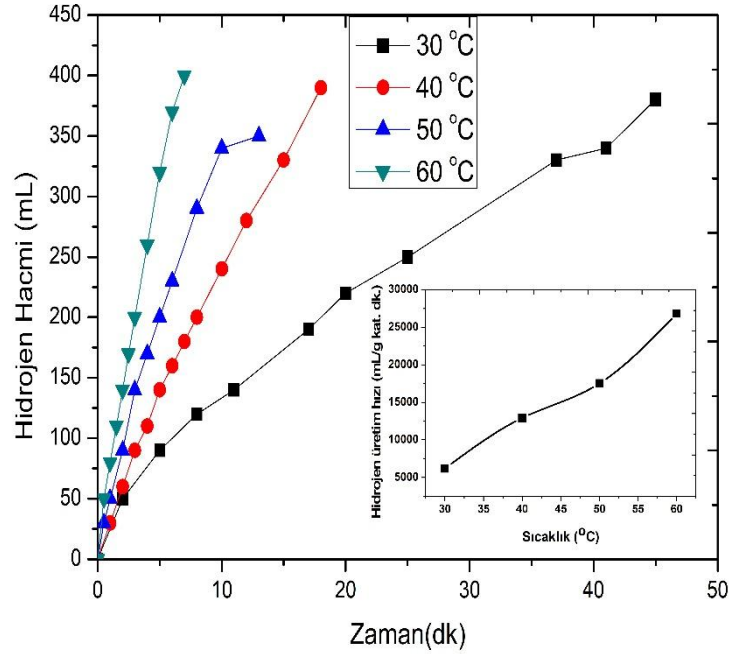
Şekil 4.15. Farklı katalizör miktarlarının için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 25 mg katalizör varlığında % 1,5  $\text{NaBH}_4$  içeren çözelti hidrolizi 45 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 40 mg katalizör kullanıldığında 25

dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak,  $\text{NaBH}_4$  hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak değiştiği yani reaksiyonun katalizör kontrollü olduğu söylenebilir.

#### 4.3.1.5. Sıcaklığın Etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizine sıcaklığın etkisi 30-60 °C aralığında 10 ml çözelti %1,5  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$  konsantrasyonu ve 25 mg aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda zaman üretilen hidrojen hacminin değişimi şekil 4.16'te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı sıcaklıklara karşı hidrojen başlangıç üretim hızları grafiği de verilmiştir.

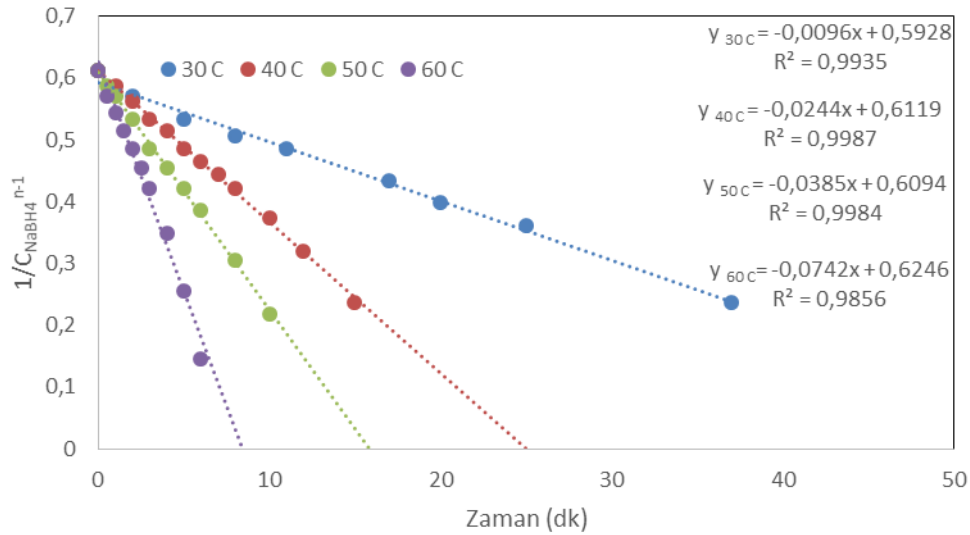


Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklar için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği

Şekil 4.16 'da görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 30 °C de %1,5  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi 45 dk. da bitmişken 60 °C de ise 7 dk da bitmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklık ile birlikte çözelti ortamında bulunan  $\text{NaBH}_4$  taneciklerin difüzyonunun artmasıdır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda  $\text{H}_2$  hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilmekte. Bunun anlamı  $\text{NaBH}_4$  katalizör varlığındaki hidroliz sadece sıcaklığa bağlı olmayıp aynı zamanda reaksiyon hızını etkileyen katalizör konsantrasyonuna,  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonuna ve  $\text{NaOH}$

miktarı gibi parametrelere de bağlıdır. Sonuç olarak sıcaklığın NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğu şekil 4.16'ten görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir.  $\frac{1}{C_A^{n-1}}$  karşın t grafiğinde eğimden reaksiyon hız sabiti k farklı sıcaklıklar için bulunur. Fakat bu eşitlik uygulanırken n değerleri o şekilde seçilir ki regrasyon katsayısı 1'e yakın olana kadar değiştirilir. En uygun n değeri belirlendikten sonra elde edilen eğrinin eğiminden k bulunur. Bu prosedür dahilinde  $\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}}$  karşın zamanla değişim grafiği Şekil 4.17'te verilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı sıcaklıklar için  $\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}}$ 'nin t ile değişim grafiği

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Yukarıdaki prosedür dahilinde en uygun hız derecesi 0.47 olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitleri Tablo 4.4'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen arhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

**Tablo 4.4.** Aktif karbon destekli Co-Cu-B için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti

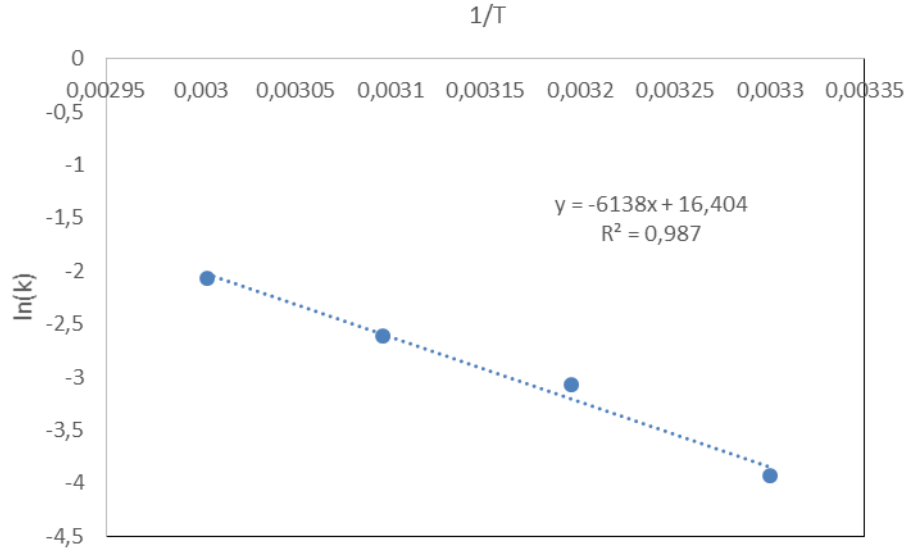
Sıcaklık(°C)	Hız sabiti, k(mlg <sup>-1</sup> .dk. <sup>-1</sup> )	Derece
30	0,01960	0,47
40	0,0461	0,47
50	0,0733	0,47
60	0,1269	0,47

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (4.1)$$

Eşitlik lineerleştirildiğinde Eşitlik 4 elde edilir.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4.2)$$

Eşitlik 4'e göre  $\ln(k)-1/T$  grafiği(Şekil 4.18) çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $\text{NaBH}_4$ 'ün aktif karbon destekli Co-Cu-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 49,96 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değer düşük bir değer olup katalizörün aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.

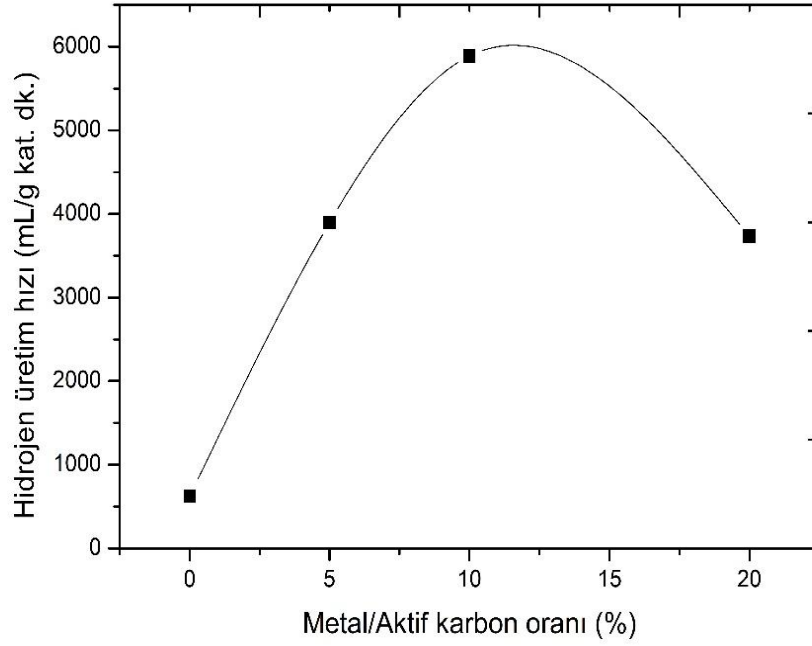


Şekil 4.18.  $\ln(k)$ - $1/T$  ile değişim grafiği

### 4.3.2. Aktif Karbon Destekli CoMnB Katalizörü

#### 4.3.2.1. Metal aktif karbon oranı etkisi

Aktif karbon/CoMnB katalizör oranı etkisi; 10 ml çözelti %1,5 NaBH<sub>4</sub>, 30 °C sıcaklıkta ve 25 mg katalizör varlığında incelenmiştir. Hidrojen hızının %CoMnB ile değişimi Şekil 4.19'de verilmiştir.



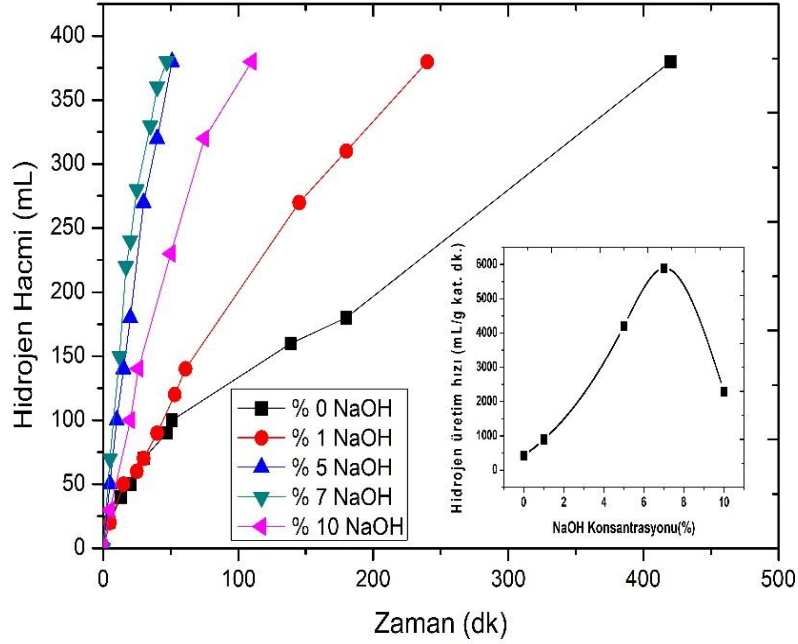
**Şekil 4.19.** Hidrojen üretim hızının aktif karbon üzerine yüklenmiş Co-Mn-B miktarı ile değişimi

Şekil 4.19'dan  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde desteksiz üretilen Co-Mn-B katalizörün hidrojen üretim hızının  $621 \text{ mlg}^{-1} \cdot \text{dk.}^{-1}$  iken %10 Co-Mn-B yüklenmiş aktif karbon katalizörün hidrojen üretim hızının ise  $5888 \text{ mlg}^{-1} \cdot \text{dk.}^{-1}$  olduğu görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni aktif olan Co-Mn-B katalizörünün destekli aktif karbon ile yüzey alanının artması ve aktif karbon yüzeyinde aktif bölgelerin artmasıdır. Şekil 4.19'ten Co-Mn-B/aktif karbon yüzdesinin %10 de maksimum değere vardıktan sonra hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni Co-Mn-B miktarı arttıkça aktif karbon yüzeyinde ve gözeneklerde çok tabakalı katalizör katmanları olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.3.2.2. NaOH Etkisi

Sodyum borhidrür yüksek pH değerlerinde kararlı olduğundan dolayı sodyum borhidrür hidrolizinde NaOH konsantrasyonunun etkisi önem arz etmektedir. Çalışmanın bu bölümünde 10 ml çözelti %1.5  $\text{NaBH}_4$ , 25 mg(%10 Co-Mn-B yüklenmiş) aktif karbon destekli katalizör ve  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta farklı NaOH konsantrasyonların  $\text{NaBH}_4$  hidrolizine olan etkisi incelenmiştir. Farklı NaOH

konsantrasyonlarda zaman ile üretilen hidrojen hacmi şekil 4.20 de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı NaOH konsantrasyonunun hidrojen başlangıç üretim hızı da verilmiştir.



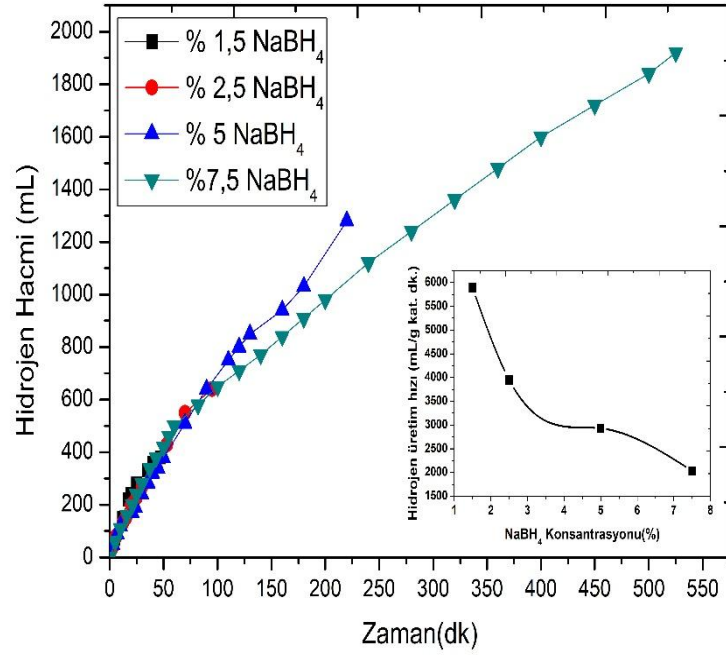
Şekil 4.20. Farklı NaOH konsantrasyonları için hidrojen hacminin zaman ile değişim grafiği

Şekil 20'den görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonunun %0'den % 7'ye artmasıyla hidrojen başlangıç üretim hızı  $417 \text{ mLdk}^{-1}.\text{g}^{-1}$ 'den  $5888 \text{ mLdk}^{-1}.\text{g}^{-1}$  artmaktadır. NaOH konsantrasyonu % 7 olduğunda ise hidrojen başlangıç hızının  $2297 \text{ mLdk}^{-1}.\text{g}^{-1}$  olduğu şekil 4.20'den görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni katalitik hidroliz reaksiyonlarında  $\text{OH}^-$  iyonlarının iki farklı etkisinin olmasıdır. Bunlardan birincisi düşük NaOH konsantrasyonlarda reaksiyon çözeltisi ortamında destek malzemesi olan aktif karbon ile ve Co-Mn-B katalizörü arasındaki elektrostatik etkileşimi artırması sonucu katalizör ile  $\text{NaBH}_4$  arasındaki temas artmaktadır. Dolayısıyla NaOH konsantrasyonunun %0'den %7'ye artırıldığında hidrojen üretim hızı artmaktadır. İkincisi ise ortamda fazla miktarda bulunan  $\text{OH}^-$  (%7'den fazla olduğunda) iyonlarının  $\text{NaBH}_4$  hidrolizinde inhibitör etkisi göstermesidir.  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi en iyi

konsantrasyonu %7 NaOH olduğu belirlenmiş ve NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörü kullanıldığında bu değerde çalışılmıştır.

#### 4.3.2.3. NaBH<sub>4</sub> Konsantrasyonu Etkisi

10 ml çözelti ortamında %5 NaOH konsantrasyonu, 25 mg aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizör(%10 Co-Mn-B yüklenmiş) ve 30 °C sıcaklık ortamında farklı konsantrasyonlarda NaBH<sub>4</sub> hidrolizi incelenmiştir. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarda zaman ile açığa çıkan hidrojen hacmi Şekil 4.21 de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarına karşı hidrojen başlangıç üretim hızlarına karşı grafiği de verilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonları için zamanla hidrojen hacminin değişim grafiği

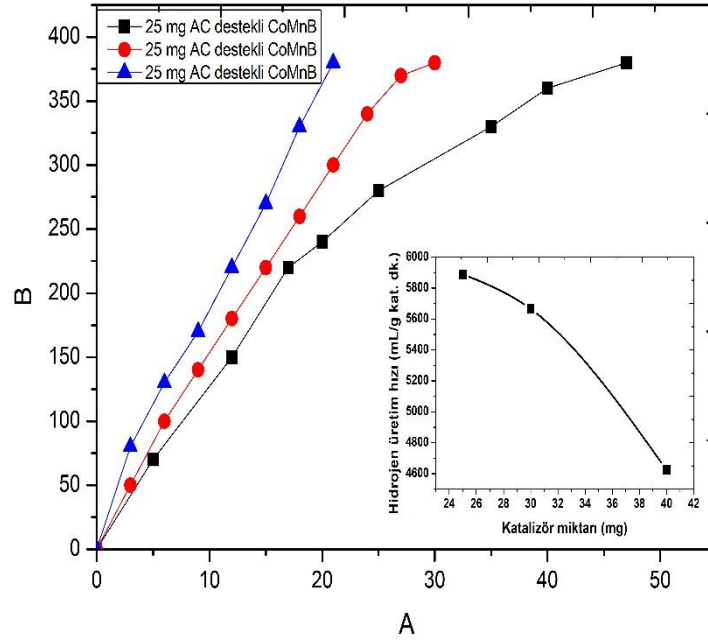
Şekil 4.21'den görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu arttıkça hidrojen başlangıç hızı azalmaktadır. Özellikle NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu %7,5 olduğunda hidrojen üretim hızında çok ciddi bir azalma söz konusudur. Bu durumun muhtemel nedeni NaBH<sub>4</sub>'ün hidrolizinde yan ürün olan NaBO<sub>2</sub> sudaki çözünürlüğünün sınırlı olmasıdır. Bu durumun diğer bir nedeni ise ortamda bulunan NaBH<sub>4</sub> ve NaBO<sub>2</sub>



konsantrasyonlarının yüksek olması sonucu çözeltinin vizkositenin artması buda çözelti ortamında bulunan sodyum borhidrürün katalizör yüzeyine olan kütle transferini yavaşlatmaktadır.

#### 4.3.2.4. Katalizör Miktarı Etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizine 10 ml çözelti %1,5 NaBH<sub>4</sub>, %5 NaOH konsantrasyonunda 30 °C sıcaklıkta farklı miktarlarda katalizörün etkisi incelenmiştir. Farklı katalizör miktarının zaman ile açığa çıkan hidrojen hacmi Şekil 4.22 'de verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı katalizör miktarına karşı hidrojen başlangıç üretim hızları grafiği de verilmiştir.



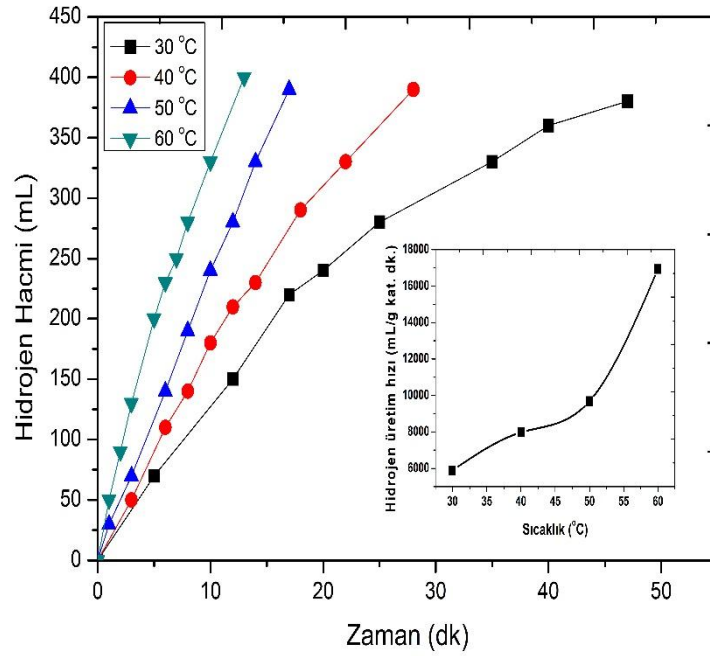
Şekil 4.22. Farklı katalizör miktarlarının için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi katalizör miktarı arttıkça NaBH<sub>4</sub> hidrolizi hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 25 mg katalizör varlığında % 1,5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti hidrolizi 47 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 40 mg katalizör kullanıldığında 21 dakikada tamamlanmıştır. Şekil 4.22'den artan katalizör miktarıyla birlikte hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Bu durumun muhtemel nedeni ortamda yüksek miktarda katalizör olduğunda yeteri kadar NaBH<sub>4</sub> olmamasıdır. Sonuç olarak, NaBH<sub>4</sub>

hidroliz hızının katalizör miktarına bağlı olarak değiştiği yani reaksiyonun katalizör kontrollü olduğu söylenebilir.

#### 4.3.2.5. Sıcaklığının Etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizine sıcaklığın etkisi 30-60 °C aralığında 10 ml çözelti %1,5 NaBH<sub>4</sub>, %5 NaOH konsantrasyonu ve 25 mg aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizör varlığında incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda zaman üretilen hidrojen hacminin değişimi Şekil 4.23 'te verilmiştir. Aynı şekil üzerinde farklı sıcaklıklara karşı hidrojen başlangıç üretim hızları grafiği de verilmiştir.

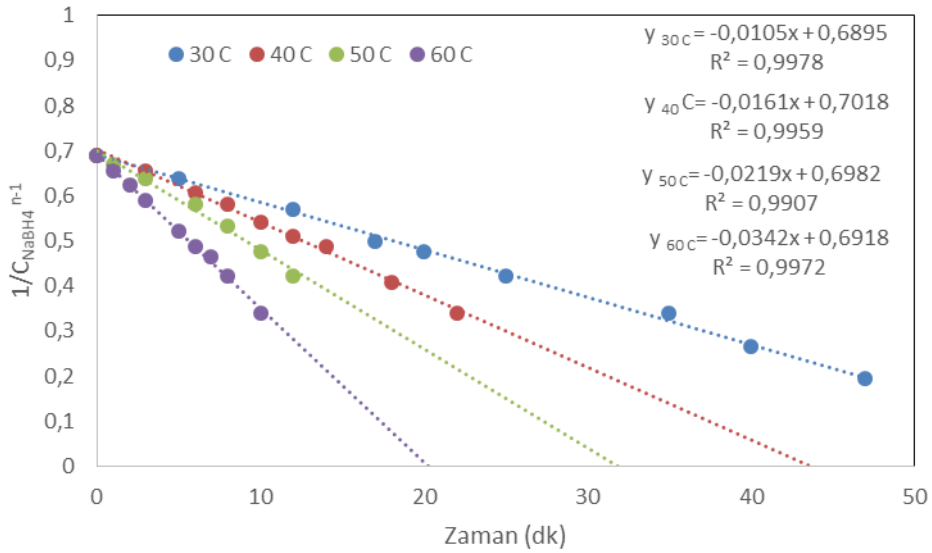


Şekil 4.23. Farklı sıcaklıklar için zaman ile hidrojen hacminin değişim grafiği

Şekil 4.23'de görüleceği gibi sıcaklık arttıkça hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 30 °C de %1,5 NaBH<sub>4</sub> hidrolizi 47 dk. da bitmişken 60 °C de ise 13 dk da bitmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklık ile birlikte çözelti ortamında bulunan NaBH<sub>4</sub> taneciklerin difüzyonunun artmasıdır. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen hemen bütün sıcaklıklarda H<sub>2</sub> hacmi zamanla değişimi doğrusal olmayıp bir eğri denklemi ile ifade edilmekte. Bunun anlamı NaBH<sub>4</sub> katalizör varlığındaki hidroliz sadece sıcaklığa bağlı olmayıp aynı zamanda reaksiyon

hızını etkileyen katalizör konsantrasyonuna, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuna ve NaOH miktarı gibi parametrelere de bağlıdır. Sonuç olarak sıcaklığın NaBH<sub>4</sub> hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğu Şekil 4.23'ten görülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda herhangi bir reaksiyonun yürüyüşünü ölçülmesindeki en temel sebeplerden bir tanesi de reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi ve buna bağlı olarak reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesidir.  $\frac{1}{C_A^{n-1}}$  karşın t grafiğinde eğimden reaksiyon hız sabiti k farklı sıcaklıklar için bulunur. Fakat bu eşitlik uygulanırken n değerleri o şekilde seçilir ki regresyon katsayısı 1'e yakın olana kadar değiştirilir. En uygun n değeri belirlendikten sonra elde edilen eğrinin eğiminden k bulunur. Bu prosedür dahilinde  $\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}}$  karşın zamanla değişim grafiği Şekil 4.24'te verilmiştir.



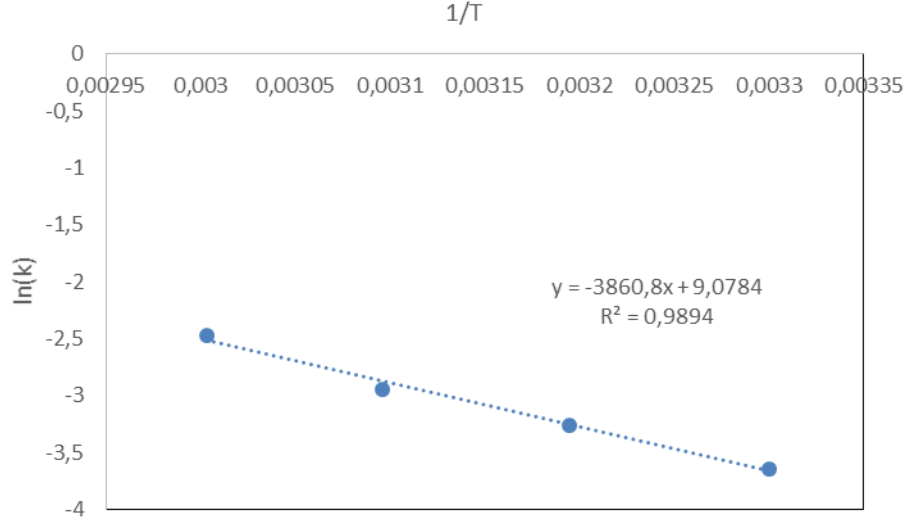
Şekil 4.24. Farklı sıcaklıklarda için  $\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}}$ 'nin t ile değişim grafiği

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen n değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Yukarıdaki prosedür dahilinde en uygun hız derecesi 0.6 olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan hız sabitleri Tablo 4.5'de verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda bulunan bu hız sabitleri aşağıda verilen Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

**Tablo 4.5.**Aktif karbon destekli Co-Mn-B için farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti

Sıcaklık(°C)	Hız sabiti,k(mlg <sup>-1</sup> .dk. <sup>-1</sup> )	Derece
30	0,0263	0,6
40	0,0383	0,6
50	0,0527	0,6
60	0,0849	0,6

Arhenius eşitliğine göre  $\ln(k)-1/T$  grafiği(Şekil 4.25) çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden  $\text{NaBH}_4$ 'ün aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörü varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 31,4 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bu değer çok düşük bir değer olup katalizörün aktivitesinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.25.** $\ln(k)-1/T$  ile değişim grafiği

## 5. SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında badem kabuğundan mikrodalga destekli  $ZnCl_2$  aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon sentezlenmesinde mikrodalga gaz ortamı, mikrodalga gücü, mikrodalga süresi aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi ve impragnasyon oranı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbonların iyot sayısı belirlenip karakterizasyonu SEM, BET FTIR ve BET cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen aktif karbon kullanılarak aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu SEM, EDX, XRD ve BET cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörler sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılmıştır. Sodyum bor hidrür hidroliz deneylerinde metal/aktif karbon oranı, NaOH konsantrasyonu,  $NaBH_4$  konsantrasyonu, katalizör miktarı ve sıcaklık parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri için n.dereceden kinetiği belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Badem kabuğundan mikrodalga olmadan  $ZnCl_2$  aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbon iyot sayısı ve BET yüzey alanı sırasıyla 200 mg/g ve 50 m<sup>2</sup>/g dir. Badem kabuğundan mikrodalga destekli  $ZnCl_2$  aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbon iyot sayısı ve BET yüzey alanı ise sırasıyla 1105 mg/g ve 1057 m<sup>2</sup>/g dir.
2. Aktif karbon sentezlenmesinde parametrelerinin optimize edildiğinde en iyi şartların; CO<sub>2</sub> gazı ortamı, 250 W mikrodalga gücü, 15 dk. mikrodalga süresi, 500 °C aktivasyon sıcaklığı, 45 dk. aktivasyon süresi ve %70 impragnasyon oranı olduğu belirlenmiştir.
3. Sentezlenen aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörlerin yapı analizleri EDX ve XRD ile belirlenmiş ve sonuçlar birbirini desteklemektedir.

4. Aktif karbona göre Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörlerin yüzey alanları daha küçük olup aktif karbon destek malzemesinin kullanılmasıyla bu iki katalizörlerin aktif yüzey alanı arttırılmıştır.
5. Sodyum borhidrür hidrolizine NaOH konsantrasyonunun etkisi incelendiğinde aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörlerin en iyi aktivitesi sırasıyla %5 ve %7 olduğu tespit edilmiştir.
6. NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri kullanıldığında katalizör miktarının artmasıyla H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızının arttığı belirlenmiştir.
7. NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri kullanıldığında da NaBH<sub>4</sub> etkisi incelendiğinde artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ile birlikte H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızının azaldığı tespit edilmiştir.
8. NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri kullanıldığında da NaBH<sub>4</sub> etkisi incelendiğinde artan sıcaklıkla birlikte H<sub>2</sub> başlangıç üretim hızının ciddi bir şekilde arttığı belirlenmiştir.
9. NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri kullanıldığında NaBH<sub>4</sub> hidrürün bozunması aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri için sırasıyla 0,47 ve 0,6 derecede olduğu ve aktivasyon enerjisinin sırasıyla 49,96 kJ/mol ve 31,4 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörlerin NaBH<sub>4</sub> PEMFC mobil sistemlerinde kullanılabilirlerdir. Sentezlenen aktif karbon destekli Co-Cu-B ve aktif karbon destekli Co-Mn-B katalizörleri diğer metal borhidrür hidrolizinde kullanılabilirler. Farklı destek malzemeleri kullanılarak yeni Co-Cu-B ve Co-Mn-B katalizörler sentezlenebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- ADAMS, R.M., 1964. Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, John Wiley and Sons, New York
- AĞRAK, S., 2018. Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Karbon Nanotüp Destekli Katalizörlerin Kullanılması, *Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Siirt.
- AKYILDIZ, H., 2007. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- ALEMDAROĞLU, N., 2007. Enerji sektörünün geleceği alternatif enerji kaynakları ve Türkiye'nin önündeki fırsatlar, *İstanbul Ticaret Odası Yayın*, 29, 118.
- ARMOR, J.N., 1999. "The multiple roles for catalysis in the production of Hydrogen", *Applied Catalysis A General*, 176, 159-176
- AVCI Ö. A., 2008. Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon ile Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- AYGÜN, A., 2002. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- BANSAL, R.C., DONNET, J.B., STOECKLİ, F., 1988. Active Carbon, *Marcel Dekker*, 4-22, New York.
- BAYDAROĞLU, F., ÖZDEMİR, E., HASİMOĞLU, A., 2014. An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1516-1522.
- BAYTAR, O., 2018. Investigation of High-Activity Activated Carbon-Supported Co-Cr-B Catalyst in the Generation of Hydrogen from Hydrolysis of Sodium Borohydride, *Acta Chimica Slovenica*, 65, 407-415
- BAYTAR, O., ŞAHİN Ö., SAKA, C., 2018. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue adsorption, *Applied Thermal Engineering*, 138, 542-551
- BAYTAR, O., ŞAHİN Ö., SAKA, C., AĞRAK, S., 2018. Characterization of Microwave and Conventional Heating on the Pyrolysis of Pistachio Shells for the Adsorption of Methylene Blue and Iodine, *Analytical Letters*, 51, 2205-2220
- BERKEM A. R., BAYKUT S., BERKEM M. L., 1994. *Fizikokimya*, 2. Cilt, İ. Ü. Basımevi, İstanbul.
- BOSEL, U., ELİASSON, B. AND TAYLOR, G., 2005. The future of the hydrogen economy: bright or bleak?, Final Report, 1-36.
- DEMİR, M., DEMİRCİ, Ş., USANMAZ, A., 1997. *Anorganik Kimya ve Uygulaması*, 4. Baskı, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul.
- DERMANLI, Y., 2006. Gıda Fabrikasyon Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Soya Yağını Ağartma Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- DING, X., YUAN X., JIA C., MA Z., 2010. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using cobalt-copper-boride ( Co-Cu-B ) Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11077-11084
- ERDOĞAN, S., 2003. Alternatif Enerji kaynakları ve Türkiye Enerji potansiyeli, 3e Dergisi Sayı 110.
- FIGUEIREDO, J.L. VE MOULIJN, J.A., 1986. Carbon and Coal Gasification Science and Technology, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers.
- FOGLER, S.H., (1999) .Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, pp. 68-76.
- GİRGİS B. S., KHALİL L. B., TAWFİK T.A.M., 2002. Porosity development in carbons derived from olive oil mill residue under steam pyrolysis, *Journal of Porous Materials*, 9, 105–113.
- HASSLER J., 1967. Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.
- KINOSHITA, K., 1988. Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley&Sons, Inc., U.S.A.
- KORKMAZ, Ö., VE DEVELİ, A., 2013. Türkiye’de birincil enerji kullanımı, üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla (gsyh) arasındaki ilişki, *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi* 27 (2), 225-235.
- KÜÇÜKGÜL, E. Y. 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6: 41-56
- LI, Y., ZHANG, Q., ZHANG N., ZHU, L., ZHENG, J., CHEN, B.H., 2013. Ru-RuO<sub>2</sub>/C as efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 287–29
- MCDOUGALL, G.J., 1991. The physical nature and manufacture of activated carbon, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, pp 109-120
- MURCAK, A., 2003. “Dizel Motorlarında Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılmasının Motor Performansına ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7-10
- MÜLER, R.H. VE MEHNERT, W., 1997. Particle and Surface Characterization Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart.
- ORBAK, İ., 2002. Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- ÖZDEMİR, E., 2015. Enhanced catalytic activity of Co-B/glassy carbon and Co-B/graphite catalysts for hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 14045-14051
- ÖZYURTKAN, M., 2006. Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 76 s.
- PATEL, N., PATTON, B., ZANCHETTA, C., FERNANDES, R., GUELLA, G., KALE, A., MIOTELLO, A., 2008. Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 13360-13367
- PÍS, J.J., MAHAMUD, M., PARA, J.B., PAJARES, J.A., BANSAL, R.C., 1997. Preparation of active carbons from coal. Part II: Carbonization of oxidized coal, *Fuel Processing Technology*, 50, 249–260.
- PRADHAN, S., 2011. Production and characterization of activated carbon produced from a suitable industrial sludge.



- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., 1999. Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, Londra, 0-12-598920-2.
- SANDROCK, G., 2003. "Hydride Storage", 101-112, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), Handbook of Fuel Cells: Volume 3 Fuel Cell Technology and Applications Part 1, John Wiley & Sons, Chichester.
- SHARİF, Y. M., SAKA, C., BAYTAR, O., ŞAHİN, Ö., 2018. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sesame Seed Shells by Microwave and Conventional Heating with Zinc Chloride Activation, Analytical Letters, 51, 2733-2746.
- SOLMAZ, R., 2009. Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- STOECKLI, F. ve CENTENO, T. A., 2005. On the determination of surface areas in activated carbons, Carbon, 43, 1184-1190.
- UHRİG, R.E., 2004. Engineering challenges of the hydrogen economy, The Bent of Tau Beta PI, 10-19.
- ÜÇER ÖZAŞIK, A., 2002. Aktif kömür üzerinde ağır metal ve ağır metal komplekslerinin adsorpsiyonu ve adsorsiyona tanik asitin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- XU, D., DAİ, P., LİU, X., CAO, C., GUO, Q., 2008. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*, 182, 616-620
- XU, D., DAİ, P., LİU, X., GUO, Q., YUE, X., 2008. Improved hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7371-7377
- Url-1 < <http://nptel.ac.in/courses/122101001/downloads/lec-37.pdf> > [Ziyaret Tarihi: 08 Haziran 2019]
- Url-2 < <http://www.intertek.com/analysis/microscopy/edx/> > [Ziyaret Tarihi: 08 Haziran 2019]

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı :** Şirin Özlem TEĞİN  
**Doğum Yeri / Tarihi :** 15.01.1995 / ERUH

### EĞİTİM BİLGİLERİ

Derece	Adı,İlçe,İl	Bitirme
Lise	Siirt İMKB Gazi Lisesi	2012
Üniversite	Siirt Üniversitesi	2016
Yüksek Lisans	Siirt Üniversitesi	2019

### İŞ TECRÜBESİ

1- Cengiz İnşaat Madenköy İşletmesi laboratuvar biriminde çalışmaktadır.