

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

**SODYUM BOR HİDRÜRLÜ BİR HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNDE FARKLI
KİL BAZLI KATALİZÖRLERİN HİDROJEN ÜRETİMİNE ETKİLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Nuran SELVİTEPE
(163102018)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Asım BALBAY

**Haziran-2019
SİİRT**

TEZ KABUL VE ONAYI

Nuran SELVİTEPE tarafından hazırlanan "Sodyum Bor Hidrüllü Bir Hidrojen Üretim Sisteminde Farklı Kil Bazlı Katalizörlerin Hidrojen Üretimine Etkileri" adlı tez çalışması 27/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Unvanı Adı SOYADI

Danışman

Unvanı Adı SOYADI

Üye

Unvanı Adı SOYADI

İmza



Prof. Dr. Hasan TOĞRUL



Doç. Dr. Asım BALBAY



Prof. Dr. Cafer SAKA

Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi tarafından 2017-SİÜFEB-86 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖN SÖZ

Bir ülkenin gelişmişlik düzeyi, enerji kaynaklarının varlığına ve bu enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasına bağlıdır. Bu nedenle artan enerji gereksinime karşı çevreyi kirletmeyecek sürdürülebilir alternatif enerji kaynaklarına doğru bir yönelme söz konusudur.

Bu tez çalışmasında da sodyum bor hidrürlü bir hidrojen üretim sisteminde farklı kil bazlı katalizörlerin hidrojen üretimine etkileri ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmam sürecinde beni yönlendiren, her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, tez çalışmamın her aşamasında emeği olan ve hiçbir konuda yardımını esirgemeyen değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Asım BALBAY'ya,

Tez süresince planlama adına bana çok şey öğreten, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, bana bilgi ve yol gösteren, her şeyi anlayışla karşılayan çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Cafer SAKA'ya,

Beni bu yaşıma getiren, her zaman yanımda olan, başaracağıma inanan her türlü desteği sağlayan aileme,

Yüksek lisans eğitimim süresince bana destek olan iyi ve kötü günümde yanımda olan sözlüm Dr.Fatih BUDAK'a,

Yüksek lisans eğitimim süresince her zaman yanımda olduğunu hissettiren değerli arkadaşım Gülten ELÇİ ÖLÇENOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimim süresince izin konusunda anlayış gösteren Siirt Belediyesi'ne,

Çalışma için ücret talep etmeden kil çeşitlerini göndermekte yardımcı olan Ünye Madencilik ve Tolsa Madencilik firmalarına,

Tez çalışmamın başlangıcından bitimine kadar her aşamada emeği geçen herkese sonsuz TEŞEKKÜRLER...



Nuran SELVİTEPE
SİİRT- 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLolar LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler ve Tezin Amacı.....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları	4
2.1.1. Fosil kaynaklı yakıtlar	5
2.1.2. Yenilenebilir enerji	6
2.2. Hidrojen Enerjisi.....	8
2.2.1. Hidrojen enerjisinin özellikleri	9
2.2.2. Hidrojen enerjisinin avantajları	10
2.2.3. Hidrojen gazı üretim yöntemleri.....	11
2.2.4. Hidrojen gazının kullanım alanları	12
2.2.5. Hidrojenin depolanması	12
2.2.6. Hidrojenin taşınması	13
2.3. Bor	13
2.3.1. Bor bileşikleri	15
2.3.2. Borhidrür bileşikleri.....	15
2.4. Katalizörler.....	17
2.4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması	18
2.4.2. Katalizör bileşenleri	20
2.4.3. Katalizör hazırlama yöntemleri	21
2.5. Killer	22
2.5.1. Kil minerallerinin kristal yapısı	23
2.5.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	24
2.5.3. Modifiye kil çeşitleri.....	25
2.5.4. Montmorillonit(MMT) kili.....	27
2.5.5. Sepiyolit kili	30
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Materyal	35
3.1.1. Montmorillonit(Ca bentonit) kili	35

3.1.2. Sepiyolit kili	35
3.1.3. Kimyasal maddeler	36
3.1.4. Kullanılan alet ve düzenekler	36
3.1.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam malzemeler:	37
3.1.6. Killerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	37
3.2. Metot	37
3.2.1. Killerin asitlerle modifiye edilmesi	38
3.2.2. Katalizör hazırlama	39
3.2.3. Hidroliz basamakları	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. MMT Kil Destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B Katalizör Çalışmaları	43
4.1.1. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi	44
4.1.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne %Co metalinin etkisi	45
4.1.3. Farklı asitler ile modifiye edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi	46
4.1.4. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne derişimin etkisi	48
4.1.5. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne asitle muamele süresinin etkisi	49
4.1.6. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne NaBH ₄ konsantrasyonunun etkisi	50
4.1.7. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne demir metali ilavesinin etkisi	51
4.1.8. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne magnezyum metali ilavesinin etkisi	52
4.1.9. Kinetiksel çalışmalar	53
4.1.10. SEM analizleri	57
4.1.11. XRD analizleri	60
4.1.12. FTIR analizleri	64
4.1.13. BET yüzey alanı analizleri	66
4.2. Sepiyolit kil Destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B Katalizör Çalışmaları	70
4.2.1. Farklı asitler ile modifiye edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi	71
4.2.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörlerde Co metalinin hidrojen üretimi üstüne etkisi	72
4.2.3. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne derişimin etkisi	73
4.2.4. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üzerine asitle muamele süresinin etkisi	74
4.2.5. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne NaBH ₄ konsantrasyonunun etkisi	75
4.2.6. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne demir metali ilavesinin etkisi	76
4.2.7. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne magnezyum metali ilavesinin etkisi	77
4.2.8. Kinetiksel çalışmalar	78

4.2.9. SEM analizleri	82
4.2.10. XRD analizleri	85
4.2.11. FT-IR analizleri.....	89
4.2.12. BET yüzey alanı analizleri	91
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	96
5.1. Sonuçlar	96
5.2. Öneriler	98
6. KAYNAKLAR.....	99



TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Hidrojenin tarihsel gelişimi	8
Tablo 2.2. Hidrojenin genel özellikleri(H ₂)	9
Tablo 2.3. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması	10
Tablo 2.4. Bor'un fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri	14
Tablo 2.5. Ticari bor bileşikleri	15
Tablo 2.6. NaBH ₄ 'ün kimyasal ve fiziksel	16
Tablo 2.7. Homojen ve heterojen katalizörlerin kıyaslanması.....	19
Tablo 2.8. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	24
Tablo 2.9. Kil mineralleri ve bileşimleri.....	25
Tablo 2.10. Montmorillonit kilinin fiziksel özellikleri.....	27
Tablo 2.11. Montmorillonit kilinin kimyasal analizi.....	28
Tablo 2.12. Sepiyolit kilinin fiziksel özellikleri.....	31
Tablo 2.13. Sepiyolit kilinin kimyasal bileşimi	32
Tablo 3.1. MMT kilinin kimyasal analizi (Ordu-Ünye)	35
Tablo 3.2. Sepiyolit kilinin kimyasal analizi	36
Tablo 3.3. Kimyasal maddeler	36
Tablo 4.1. MMT kil destekli katalizörler ile ilgili BET yüzey alanı parametrelerinin incelenmesi	69
Tablo 4.2. Sepiyolit kil destekli katalizörler ile ilgili BET yüzey alanı parametrelerinin incelenmesi.....	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	4
Şekil 2.2. Dünya birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında (%)	5
Şekil 2.3. Hidrojen enerjisinin kullanım alanlarının şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Dünya bor rezervi.....	14
Şekil 2.5. Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.6. Katalizörün reaksiyon kinetiği üzerine etkisi.....	17
Şekil 2.7. Katalizörlerin sınıflandırılması	18
Şekil 2.8. Katalizör bileşenleri.....	20
Şekil 2.9. a) Tetrahedral bir hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedral tabaka	23
Şekil 2.10. a) Oktahedral bir hücre (Oktahedron), b) Oktahedral tabaka	23
Şekil 2.11. Montmorillonit kilinin yapısı	29
Şekil 2.12. Sepiyolit kilinin kristal yapısı	33
Şekil 2.13. Sepiyolit kilinin kullanım alanları	34
Şekil 3.1. Killerin asitlerle modifiye edilmesi: a.Tartma, b. Karıştırma, c.Süzme	38
Şekil 3.2. Modifiye edilen kil: a.Süzülmüş, b.Kurutulmuş, c.Depolanmış	39
Şekil 3.3. Modifiye edilen killere metal yükleme: a.Co metali yükleme b. Karıştırma c.Kurutma	40
Şekil 3.4. Katalizör hazırlamada yapılan indirgeme işlemi: a.Saf su ekleme b.İndirgeme c. Süzme.....	40
Şekil 3.5. a. İndirgenen katalizörlerin kurutma b. Elde edilen katalizörleri depolama...41	
Şekil 3.6. Hidrojen üretim sistemi	42
Şekil 4.1. Asitle muamele edilmiş&edilmemiş MMT kil destekli Co-B katalizörlerinden hidrojen gazı eldesi	45
Şekil 4.2. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde %Co metalinin etkisi	46
Şekil 4.3. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde asitlerin etkisi	47
Şekil 4.4. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde derişimin etkisi	48
Şekil 4.5. Asitle muamele süresinin MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesine etkisi.....	49
Şekil 4.6. MMT destekli Co-B katalizöründe NaBH ₄ 'ün etkisi	50
Şekil 4.7. MMT destekli Co-Fe-B katalizöründe demir metalinin etkisi.....	51
Şekil 4.8. MMT destekli Co-Mg-B katalizöründe magnezyum metalinin etkisi	52
Şekil 4.9. MMT destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	53
Şekil 4.10. MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	55
Şekil 4.11. MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	56
Şekil 4.12. MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği.....	56
Şekil 4.13. Saf montmorillonit kilinin SEM görüntüleri.....	57
Şekil 4.14. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin SEM görüntüleri	58
Şekil 4.15. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri	58

Şekil 4.16. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.17. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri.....	59
Şekil 4.18. Saf montmorillonit kilinin XRD analizi	60
Şekil 4.19. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin XRD analizi.....	61
Şekil 4.20. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi	62
Şekil 4.21. Fosforik asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörünün XRD analizi	63
Şekil 4.22. Fosforik asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörünün XRD analizi	64
Şekil 4.23. FTIR (a:Saf MMT kili, b:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kili ve c:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B) katalizörünün analizleri	64
Şekil 4.24. FTIR (d:Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B, e:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B) katalizörlerin analizleri.....	65
Şekil 4.25. Saf montmorillonit kilinin BET yüzey alanı analizleri	66
Şekil 4.26. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin BET yüzey alanı analizleri	67
Şekil 4.27. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri.....	67
Şekil 4.28. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri	68
Şekil 4.29. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri	68
Şekil 4.30. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde asitlerin etkisi	71
Şekil 4.31. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde %Co metalinin etkisi.....	72
Şekil 4.32. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde derişimin etkisi	73
Şekil 4.33. Asitle muamele süresinin sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesine etkisi.....	74
Şekil 4.34. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründe NaBH ₄ 'ün etkisi	75
Şekil 4.35. Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizöründe demir metalinin etkisi	76
Şekil 4.36. Sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizöründe magnezyum metalinin etkisi	77
Şekil 4.37. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	78
Şekil 4.38. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği.....	79
Şekil 4.39. Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	80
Şekil 4.40. Sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi	81
Şekil 4.41. Saf sepiyolit kilinin SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.42. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kilinin SEM görüntüleri	82
Şekil 4.43. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri	83

Şekil 4.44. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri	83
Şekil 4.45. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri	84
Şekil 4.46. Saf sepiyolit kilinin XRD analizi	85
Şekil 4.47. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kilinin XRD analizi	86
Şekil 4.48. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi	87
Şekil 4.49. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörünün XRD analizi	88
Şekil 4.50. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörünün XRD analizi	89
Şekil 4.51. FT-IR analizleri (a: Saf sepiyolit kili, b: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kili, c: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü)	90
Şekil 4.52. FT-IR analizleri (d: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü, e: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü).....	90
Şekil 4.53. Saf sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri.....	91
Şekil 4.54. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri	92
Şekil 4.55. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri.....	92
Şekil 4.56. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri.....	93
Şekil 4.57. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri.....	93

KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
BET	: Brauner - Emmet - Teller
Co	: Kobalt
Dk	: Dakika
Fe	: Demir
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
Gr	: Gram
KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
Kg	: Kilogram
L	: Litre
Mg	: Magnezyum
mL	: Mililitre
mV	: Milivolt
MMT	: Montmorillonit
rpm	: Dönme hızı
SEM	: Scanning electron microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
T	: Sıcaklık
XRD	: X-ray diffraction (X-ışınları kırınımı)

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Å	: Angström
°	: Derece
K	: Kelvin
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM BOR HİDRÜRLÜ BİR HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMİNDE FARKLI KİL BAZLI KATALİZÖRLERİN HİDROJEN ÜRETİMİNE ETKİLERİ

Nuran SELVİTEPE

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

Danışman : Doç. Dr. Asım BALBAY

2019, 123 Sayfa

Bu çalışmada, destek malzemesi olarak farklı asitlerle modifiye edilmiş sepiyolit ve montmorillonit killeri üzerine Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri kimyasal indirgenme yöntemi ile sentezlenmiş ve aktiviteleri sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonundan hidrojen elde etme ile gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit ve montmorillonit killerinin modifikasyonu için asetik asit, hidroklorik asit, borik asit ve fosforik asit kullanılmıştır. Aynı zamanda, kil numunelerinin optimizasyonu için optimum asit konsantrasyonu ve optimum emdirme süreleri belirlenmiştir. Hidrojen üretim deneylerinde, metal miktarı, sodyum borhidrür konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Her iki destek materyali ile asitlerin etkileşimi farklı olmakla birlikte en uygun hidrojen üretim hızları fosforik asitle elde edilmiştir. Aynı zamanda, destek materyali üzerine Co metali yanında Mg ya da Fe metal ilavesi ile de maksimum hidrojen üretiminde artışlar tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen destekli katalizör numuneleri, X-ışınları kırınımı spektroskopisi (XRD), taramalı elektron mikroskobu, infrared spektroskopisi ve BET yüzey alanı cihazı ile karakterize edilmiş ve yorumlanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, destekli katalizörlerin yüzeyinde anlamlı değişiklikler gözlemlenmiştir. Seçilen bazı katalizörler üzerinde, kinetik verilerin elde edilebilmesi için 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında hidroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kil destekli katalizörler kullanılarak sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimine ait aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Montmorillonit destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri ile elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 49.5, 38.90 ve 52.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, sepiyolit destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri ile elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 21.4, 43.83 ve 38.21 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Co-B, Co-Fe-B, Co-Mg-B, destek materyal, hidrojen, modifikasyon

ABSTRACT

MS THESIS

EFFECTS OF DIFFERENT CLAY-BASED CATALYSTS ON HYDROGEN PRODUCTION IN A SODIUM BORON HYDRIDE HYDROGEN PRODUCTION SYSTEM

Nuran SELVİTEPE

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

Supervisor : Doç. Dr. Asım BALBAY

2019, 123 Pages

In this study, Co-B, Co-Fe-B and Co-Mg-B catalysts were synthesized by chemical reduction on sepiolite and montmorillonite clays modified with different acids as support material and their activities were performed by obtaining hydrogen from the hydrolysis reaction of sodium borohydride. Acetic acid, hydrochloric acid, boric acid and phosphoric acid were used for the modification of sepiolite and montmorillonite clays. At the same time, optimum acid concentration and optimum impregnation times were determined for the optimization of clay samples. In the hydrogen production experiments, the metal content, sodium borohydride concentration and temperature parameters were examined. Although the interaction of acids with both support materials is different, the most suitable hydrogen production rates are obtained with phosphoric acid. At the same time, significant increases in maximum hydrogen production were detected by addition of Mg or Fe beside Co on the support material. The supported catalyst samples obtained as a result of the processes performed were characterized and interpreted by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), scanning electron microscope, infrared spectroscopy and BET surface area device. Characterization studies showed significant changes in the surface of the supported catalysts. On some selected catalysts, hydrolysis was carried out at 30, 40, 50 and 60 ° C to obtain kinetic data. Activation energies of hydrogen production were calculated from hydrolysis of sodium borohydride using clay supported catalysts. The activation energies obtained with montmorillonite-supported Co-B, Co-Fe-B and Co-Mg-B catalysts were found as 49.5, 38.90 and 52.3 kJ / mol, respectively. At the same time, the activation energies obtained with sepiolite-supported Co-B, Co-Fe-B and Co-Mg-B catalysts were found to be 21.4, 43.83 and 38.21 kJ / mol, respectively.

Keywords: Co-B, Co-Fe-B, Co-Mg-B, support material, hydrogen, modification

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler ve Tezin Amacı

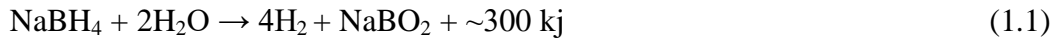
Bir ülkenin gelişmişlik düzeyi, enerji kaynaklarının varlığına ve bu enerji kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılmasına bağlı bulunmaktadır. Ülkenin enerji kaynaklarının sürdürülebilir olması, kaynakların çeşitliliği, bolluğu ve düşük maliyetli olarak elde edilebilirliği de gelişme açısından önem teşkil etmektedir. Birkaç yüz yıl öncesinde fosil enerji kaynakları dünya ülkelerinin en önemli enerji kaynağı olarak bilinmekteydi. Ancak günümüzde fosil enerji kaynaklarının birkaç on yıl içinde tükeneceği ve bu yakıtların çevre kirliliğinin en büyük etkenlerinden biri olması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına doğru bir yönelme söz konusu olmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarından maksimum düzeyde yararlanmak ve farklı enerji elde etme yöntemleri geliştirmek artık konforlu bir yaşam için bir zorunluluk olmaktadır. Bu enerji kaynaklarının da ulusal ölçekte olması ülke ekonomisi ve yaşam refahı bakımından önem taşımaktadır.

Bilim insanları, artan enerji gereksinime karşı çevreyi kirletmeyecek sürdürülebilir en ileri teknolojinin hidrojen enerjisi olduğu konusunda fikir birliğine sahip olmaktadır. Geleceğin enerji kaynağı olarak ifade edilen hidrojen doğal bir yakıt olmayıp birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak su, hava, kömür, bor minareli ve doğal gaz gibi farklı hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıt olarak tanımlanmaktadır (Solmaz, 2009). Dünyadaki bor mineralleri rezervleri bakımından ülkemiz birinci sırada yer almaktadır. Bor minarelerinin kimyasal bileşiklerinden olan sodyum bor hidrür son yıllarda yapılan birçok çalışmada hidrojen depolayıcısı ve üreticisi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen literatürdeki tüm yakıtlar içerisinde en düşük yoğunluğa sahip olduğu bilinmekle birlikte birim kütle başına (141,9 kJ/g) en yüksek enerji yoğunluğuna ve elektronegatif özelliklere sahip temiz, güvenli ve verimli enerji kaynakları arasında yer almaktadır (Amendola ve ark., 2000; Balbay ve ark., 2013; Trevisani ve ark., 2007). Diğer enerji kaynaklarının bir kaçı ile kıyaslandığında 1 kg hidrojenin, 2.1 kg doğal gazın veya 2.8 kg petrolün sahip olduğu bir enerjiye karşılık geldiği görülmektedir.

Literatürde hidrojen gazı elde etme ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Aiello ve ark., 1999; Amendola ve ark., 2000; Biniwale ve ark., 2008; Fernandes ve

ark., 2009; Kojima ve ark., 2002; Schecter ve ark., 1954; Schlesinger ve ark., 1953). Çalışmalarının büyük bir çoğunluğu kimyasal hidritler ile ilgili olduğu görülmektedir. Kimyasal hidritler arasından da en büyük oran, sodyum borhidrür ile yapılan çalışmaları kapsamaktadır. Bunun en önemli nedeni sodyum bor hidrür çözeltisinin % 10.8 gibi bir hidrojen depolama kapasitesine sahip yüksek oranda hidrojen gazı içeren bir kaynak olması ile ifade edilmektedir (Amendola ve ark., 2000; Balbay ve ark., 2013; Kojima ve ark., 2004). Ayrıca, sodyum borhidrür geleceğin enerji kaynağı olarak düşünülmesi nedeniyle hidrojenin üretimi ve depolanması açısından önemli bir bileşik olarak görülmektedir. Ancak bu bileşiğin bulunduğu ortamdaki neme karşı hassas ve kararsız olması ve hidrojen gazı elde edilirken yan ürünlerinin ortaya çıkması gibi bazı olumsuzlukları bulunmaktadır (Biniwale ve ark., 2008; Schlapbach ve Züttel, 2001). Bu gibi olumsuzlukların önlenmesi durumunda hidrojeni depolamak için kullanılan yöntemler arasında en iyisidir denilebilmektedir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010). Yapılan çalışmalarda sodyum bor hidrürden alternatif yöntemler ile hidrojen gazı üretim verimini ve reaksiyon hızını artırmak için genellikle katalizörler kullanılmaktadır. Sodyum bor hidrürün hidrolizinden katalizörler yardımı ile hidrojen üretimi ilk olarak Schlesinger ve ark., (1953) tarafından gerçekleştirildiği görülmektedir. Schlesinger 1950'li yıllarda sodyum bor hidrür reaksiyonunun oda sıcaklığında yavaş olduğunu ifade etmekte ve reaksiyonun hızlandırılması için sıcaklığın arttırılması veya asidik maddelerin çözeltiye eklenmesi ile mümkün olacağını ifade etmektedir.

Reaksiyonu aşağıda verilmektedir.



Katalizörler verimli oluşları, safsızlıkları ve ayırma süreçlerine olan gereksinimi azaltmaları bakımından kimya endüstrisinde genellikle kullanılan sarf bir malzeme olarak görülmektedir. Bu nedenle yüksek kararlılık katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır (Solomons ve Fryhle, 1999). Literatürde kararlı katalizörler ile hidrojen üretimi üzerine birçok çalışma söz konusu olduğu görülmektedir. Örneğin; Ru (Park ve ark., 2008), Pt (Patel ve ark., 2008; Yin ve ark., 2004), Pd (Yin ve ark., 2004), Ni-B (Hua ve ark., 2003), Co-B (Ingersoll ve ark., 2007; Lee ve ark., 2007; Wu ve ark., 2005; Xu ve ark.,

2008; Ye ve ark., 2007), Ni-Co-B (Kim ve ark., 2009), Co-Ni-P (Fernandes ve ark., 2009; Kim ve ark., 2009), Fe-B (Kim ve ark., 2009). Metal katalizörlerin yanı sıra asit bazlı kil minerallerinin de sodyum bor hidrürden hidrojen üretimine etkisi söz konusu olmaktadır. Kil ve zeolit gibi katı asidik katalizörler özellikle organik sentezlerin farklı alanlarında kullanıldığı için oldukça dikkat çekmektedir. Çünkü kil katalizörleri çevre dostudur, ucuzdur, verimlidir, tekrar kullanılabilir ve işlem kolaylığı bulunmaktadır (Amendola ve ark., 2000; Kojima ve ark., 2002; Park ve ark., 2008; Wu ve ark., 2005). Ancak killer doğadaki halleriyle doğrudan reaksiyonlarda kullanılmamaktadır. Reaksiyonlarda kullanmak için çeşitli işlemler ile modifiye edilmeli ve böylece aktif hale getirilmeleri gerekmektedir. Çeşitli işlemlerle modifiye edilen killer reaksiyonlarda yüksek verimlilik gibi üstün özelliklere sahip olmaktadır (İdiz, 2008).

Bu çalışmanın amacı, bor rezervleri ve kil çeşitliliği bakımından dünyanın sayılı ülkeleri arasında yer almamız nedeniyle, sodyum bor hidrürden hidrojen üretilmesi için killerin asitlerle modifiye edilerek kullanılması sonucu ucuz katalizörler elde edilmesi, hidroliz reaksiyonunu sonucunda aktivitesinin artırılması ve böylece hidrojen üretiminin daha ucuz maliyetli olarak üretilmesi amaçlanmaktadır.

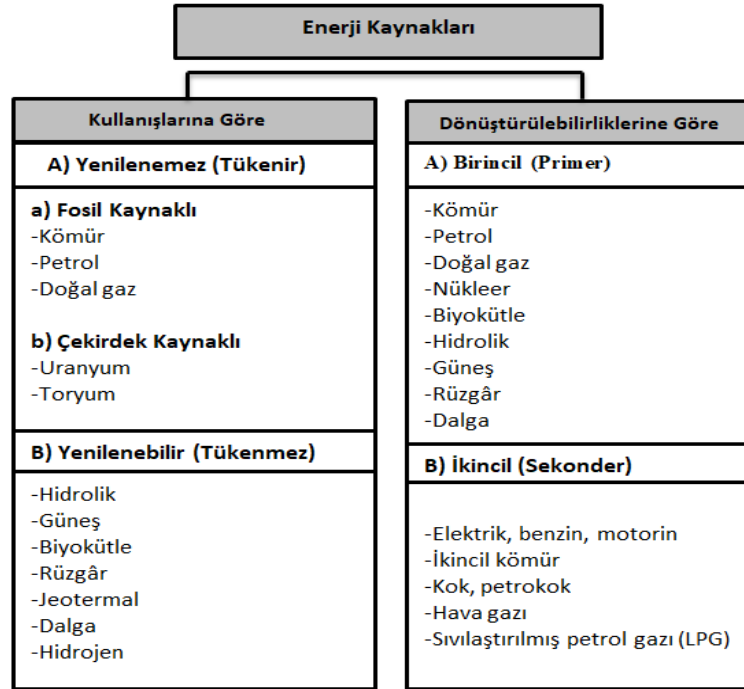
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Enerji Kavramı ve Enerji Kaynakları

Yaşam için gerekli olan temel ihtiyaçların en önemlilerinden biri enerjidir. Doğal kaynaklardan doğrudan ya da bir sistem yardımı ile elde edilmektedir. Bir sistemin iş yapabilme kapasitesi veya değişiklik meydana getirme kabiliyeti olarak da isimlendirilmektedir.

Dünyada var olan birçok enerji kaynağı her geçen gün insanlara değişik biçimlerde hizmete sunulmaktadır. Aklimıza gelebilecek her türlü makinelerde, araçlarda, cihazlarda, ısıtma- soğutmada, taşımada ve elektrik üretiminde farklı enerji kaynakları kullanılmaktadır. Bu nedenle enerji kaynaklarını kaynaklar arasındaki yapısal farklılıkları dikkate alınarak çeşitlendirmek gerekmektedir.

Genel olarak enerji elde edildiği kaynağa ve kullanışlarına göre; yenilenemez ve yenilenebilir kaynaklı enerji olmak üzere iki 'ye ayrılmaktadır. Dönüştürülebilirliklerine göre ise birincil ve ikincil(türetilmiş) enerji kaynakları olarak ayrılmaktadır. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması Şekil 2.1'de gösterilmektedir (Koç ve Şenel, 2013).

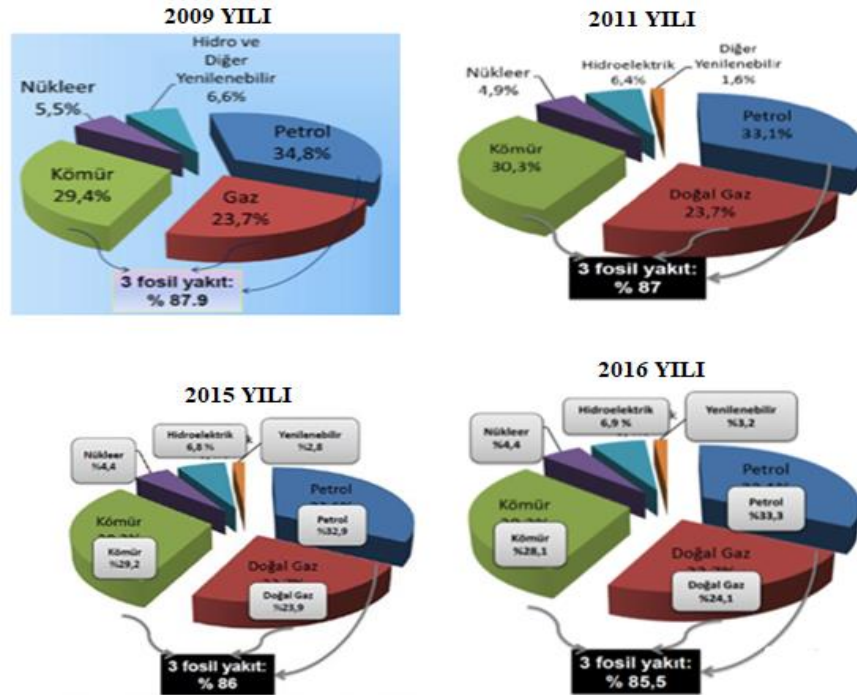


Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması

Dönüştürülebilirliklerine göre birincil enerji olarak doğada kendiliğinden var olan ve ihtiyaç duyulduğunda doğrudan kullanılabilen kömür, petrol, doğalgaz, rüzgâr, biokütle, güneş ve hidrolik enerji gibi kaynaklar olarak ifade edilmektedir. İkincil enerji ise elektrik, ısı, mekanik enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarından elde edilen enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir (Sarıbaş, 2015).

2.1.1. Fosil kaynaklı yakıtlar

Fosil kaynaklı yakıtlar, madensel yakıtlar olarak da bilinen ve hidrokarbon içeren petrol, doğal gaz ve taş kömürü gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Ancak, dünyada temel enerji kaynağı olarak yer alan bu kaynakların tüketimi yıllara bağlı olarak azalmaktadır. 2016 yılı itibariyle dünya enerji ihtiyacının %33,3'ü petrol, %28,1'i kömür, %24,1'i doğal gaz ile sağlanmaktadır (Anonim, 2017b). Petrol, doğal gaz ve kömür yakıtları son yıllarda örneğin; 2009, 2011, 2015 ve 2016 yılları için sırasıyla %87,9, %87, %86 ve %85,5 kadar olduğu görülmektedir (Anonim, 2017b). Dünyada birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında dağılımı Şekil 2.2'de gösterilmektedir (Bulut, 2017).



Şekil 2.2. Dünya birincil enerji tüketimi kaynaklar bazında

Günümüzde bu kaynaklar için ek yatakların bulunması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bulunan yataklardaki rezervlerin sonsuz bir enerji kaynağı olmadığı bilinmektedir. Ayrıca dünyadaki mevcut enerji kaynakları rezervlerinin, yıllık üretim miktarları açısından incelendiğinde kalan rezerv miktarlarının; 2015 yılı itibariyle petrol, doğal gaz ve kömür yakıtları için sırasıyla; 51 yıl, 53 yıl ve 114 yıl olarak öngörülmektedir (Anonim, 2017a).

2.1.2. Yenilenebilir enerji

Yenilenebilir enerji kaynakları hidrolik, güneş, rüzgâr, biokütle, jeotermal, dalga&gel-git ve hidrojen enerjisi olarak bilinmektedir. Enerji konusunda kısmen dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzluklardan dolayı doğal zenginliklerimizden olan yenilebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Bu enerji kaynaklarının kullanımının artırılmasındaki esas sebep dünyada sınırlı olan fosil yakıt rezervlerinin son birkaç on yıl içine tükenecek olmasının bilinmesi ve buna karşı önlemler alınması gerekmektedir (Akkoyunlu, 1999). Ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının çevre sorunları bakımından, fosil yakıt kaynaklı CO₂ emisyonlarının azaltılmasında ve küresel ısınmanın kontrol edilmesinde etkin bir yere sahip olduğu görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının doğrudan kullanımının artırılması veya enerji depolama yöntemlerinin geliştirilmesi ile enerjisi bol, her an kullanıma hazır bir dünya ve temiz bir çevre oluşturulabileceği görülmektedir. Günümüzde enerji kaynaklarının kullanımında çevrenin ve doğal dengenin korunması son derece önem teşkil etmektedir.

2.1.2.1. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji barajlardaki suyun akıntısına ve hızına bağlı olarak elektrik enerjisi elde edilebilen bir enerji türü olarak ifade edilmektedir. Yani su enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi yoluyla elde edilmektedir (Karagöl ve Kavaz, 2017). Bu enerjinin kurulum maliyetleri yüksek olmasına rağmen uzun vadede ucuz ve çevre için temiz bir enerjidir.

2.1.2.2. Güneş enerjisi

Bu enerji güneşin elektromanyetik dalgaları ile dünyamıza ulaştırdığı ve dünyada ısı enerjisi olarak algılandığı şeklidir. Günümüzde güneş enerjisinden genel olarak iki farklı şekilde yararlanılmaktadır: a. Düzlemsel veya parabolik kolektörler kullanılarak b. Fotovoltaik teknolojisinden yararlanılarak (Ertürk ve ark., 2006).

2.1.2.3. Rüzgâr enerjisi

Rüzgâr enerjisi, güneş kaynaklı bir enerjidir. Yeryüzünün engebeli yapısından dolayı güneşin dünyayı eşit olarak ısıtamaması nedeniyle havanın sıcaklığının, yoğunluğunun ve basıncının farklılaşması sonucu oluşan bir enerji türü olarak ifade edilmektedir (Akkoyunlu, 1999). Rüzgâr enerjisi, rüzgâr türbinleri sayesinde mekanik enerjiden elektrik enerjisine dönüştürülerek kullanılmaktadır.

2.1.2.4. Biokütle enerjisi

Doğadaki bitkilerden ve hayvanlardan yararlanılarak fotosentez yoluyla atmosferde bulunan karbondioksit bileşiğindeki karbonu bünyelerinde biriktirerek biokütle kaynaklı bir enerji kaynağı oluşturmaktadır. Biokütle enerjisi, geleneksel ve modern olmak üzere iki grupta ele alınmaktadır. Geleneksel olarak baltalık ormanlardan toplanan yakacak odun, bitki ve hayvan atıkları bu gruba dâhil edilmektedir. Modern anlamda ise enerji ormanları, kentsel atıklar, tarımsal endüstri atıkları vb. sayılmaktadır. Hayvansal ve bitkisel atıkların çürütülmesiyle üretilen metan gazı yakılarak enerji elde edilebilmektedir (Görgün, 2009).

2.1.2.5. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yer kabuğunun derinliklerinde ve sıcak kuru kayalarda mevcut termal enerjidir (Duran Şahin ve ark., 2016). Bu enerji yerli ve doğaüstü bir enerji olarak bilinmektedir. Toprak jeotermal enerji için sınırlı olmayan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Sıvı kaynaklı bir jeotermal sistemde akışkan kaplıca sularından yeryüzüne; toprak kaynaklı bir jeotermal sistemde ise bir kaç yüz metrelik sondaj kuyularının açılması ile bu enerji yeryüzüne çıkarılabilmektedir.

2.1.2.6. Dalga, gel-git enerjisi

Dalga enerjisi; rüzgârın, deniz tabanındaki hareketlerin, güneşin ve ayın çekim kuvvetlerindeki vb. hareketler sonucunda oluşan bir enerjidir (Şengül ve ark., 2014). Gelgit enerjisi ise, benzer şekilde ayın çekim kuvveti ile denizlerin ve okyanusların alçalıp yükselmesi sonucu oluşan seviye farkı ile meydana gelen enerji olarak ifade edilmektedir (Şengül ve ark., 2014)

2.2. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen gazı, normal koşullarda renksiz kokusuz havadan 14 kat ve doğal gazdan 9 kat daha hafif olan, doğadaki en hafif kimyasal element olarak ifade edilmektedir. Doğal bir yakıt olmayıp birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak üretilen bir yakıt olarak değerlendirilmektedir.

Hidrojenin tarihsel gelişimi incelendiğinde, ilk olarak İsviçreli kimyacı paracelsus tarafından elde edildiği görülmektedir. 1766'da İngiliz kimyacı Henry cavendish ise hidrojenin diğer gazlardan ayrı bir gaz olduğunu belirlemiş ve yoğunluğunu ölçmüştür. Hidrojen adı ise 1781'de Fransız kimyacı Antoine-Laurent Lavoisier tarafından verilmektedir (Yücel, 2010). Hidrojenin tarihsel gelişimi Tablo 2.1'de kronolojik olarak verilmektedir (Şenaktaş, 2005).

Tablo 2.1. Hidrojenin tarihsel gelişimi

Tarih	Bilim Adamı	Destek
16.Yüzyıl	paracelsus	Hidrojen gazının tabiatı ortaya çıkarılmış
16.Yüzyıl	Van Helmont	Hidrojen havanın özel bir türü olarak tanımlanmış
1671	Robert Boyle	Demir tozu + seyreltik asit reaksiyonunda hidrojene rastlanmıştır
1766	Henry Cavandish	Hidrojen gazının özellikleri tanımlanmıştır
1783	Lavoisier	Hidrojen gazının adı verilmiştir
1820	Anonim	Hidrojenin yenilenebilir enerji olarak kullanılma fikri doğmuştur
1911	Carl Bosh	Hidrojen gübre üretiminde kullanılmıştır
1970	Enstitüler	Hidrojen, enerji taşıyıcısı olarak düşünülmüştür
1974	T. Nejat Veziroğlu	Çağdaş boyutta hidrojen enerjisi kullanılmaya başlanmıştır ve ilk defa bilimsel arenada tartışılmıştır

William Robert Grove, ilk olarak hidrojen gazından elektrik enerjisini üreten yakıt pilini yapmıştır. Bu icat hidrojen gazının önemini arttırmaktadır. 1820’lerde hidrojenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması ile bilimsel etkinliği ortaya çıkmış ve yakıt olarak kullanılmaya başlanılmıştır (Yücel, 2010).

2.2.1. Hidrojen enerjisinin özellikleri

Hidrojen elementi, periyodik sistemin birinci sırasında olup evrende en çok bulunan ve çevre ile en uyumlu olan bir elementtir. Çekirdeğinde ve orbitalinde sırasıyla bir proton ve bir elektron bulunmaktadır. Doğada en yaygın olarak oksijen ile yapmış olduğu bileşik olan su şeklinde görülmektedir. Suyun %11.2’sini hidrojen oluşturduğundan insan vücudunun da yaklaşık %10’ununda yer almaktadır. Ayrıca kömürde ve ham petrolde karbonla birleşmiş halde hidrojen bulunmaktadır. Kil ve minerallerinde de büyük ölçüde oksijenle birleşik halde bulunmaktadır (Şenaktaş, 2005). Hidrojenin genel özellikleri Tablo 2.2’de verilmektedir (Oral ve Çelik, 2005).

Tablo 2.2. Hidrojenin genel özellikleri(H₂)

Özellik	Hidrojen	Birimi
Molekül ağırlığı	2.016	Kg/kmol
Yoğunluğu	0.0838	Kg/m ³
Üst ısı değer (kütlesele)	141.9	MJ/kg
Üst ısı değer (hacimsel)	11.89	MJ/m ³
Alt ısı değer (kütlesele)	119.9	MJ/kg
Alt ısı değer (hacimsel)	10.05	MJ/m ³
Kaynama sıcaklığı	20.3	K
Sıvı yoğunluğu	70.8	Kg/m ³
Kritik noktadaki sıcaklık	32.94	K
Kritik noktadaki basınç	12.84	bar
Kritik noktadaki yoğunluk	31.40	Kg/m ³
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	858	K
Havada tutuşma limitleri	4-75	% hacimsel
Havada stokiometrik karışım	29.53	% hacimsel
Havadaki alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0.61	cm ² /s
Özgül ısı	14.89	KJ/kg.K

Hidrojenin alevlenme hacmi yüksek (havada 4-75%) ve tutuşma enerjisi düşük (0,02 mJ) olmasına rağmen düşük yoğunluklarda (%10'un altında) hidrojenin alevlenmesi için gerekli enerji doğal gaz ve benzine göre yüksektir. Yoğunluğu arttığında (%29 ve üzeri) alevlenme enerjisi doğal gazın 1/15'ine, benzinin 1/10'una düşmektedir. Hidrojenin diğer yakıtlar ile kıyası Tablo 2.3'te verilmektedir (Oral ve Çelik, 2005).

Tablo 2.3. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması

Özellik	Benzin	Doğal gaz	Hidrojen
Yoğunluk, (kg/m ³)	4.4	0.65	0.0838
Hava içindeki difüzyon , (cm ² /s)	0.05	0.16	0.61
Sabit basınçtaki özgül ısı , (kJ/kg.K)	1.20	2.22	14.89
Ateşleme sınırı, (% hacim)	1.0 - 7.6	5.3 - 15.0	4 - 75
Ateşleme enerjisi, (MJ)	0.24	0.29	0.02
Ateşleme sıcaklığı, (°C)	228 - 471	540	585
Alev sıcaklığı, (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi), (%)	34 - 43	25 - 33	17 - 25
Isıl kapasitesi, (MJ/kg)	45.5	50	141.9
(MJ/m ³)	38.65	23	11.89
Patlama enerjisi , (gr TNT/kj)	0.25	0.19	0.17

2.2.2. Hidrojen enerjisinin avantajları

Enerji taşıyıcısı olarak bir kaç avantaja sahip olduğu görülmektedir. Avantajlarından en önemlisi non-toksik ve korozyona neden olmayan bir element olmasıdır. Diğer avantajları:

- Hidrojen gaz, sıvı ve metal hidrit şeklinde depolanması mümkün olduğu görülmektedir.
- Hidrojen gazı boru hatları ile veya tankerler ile taşınabilir olduğu söylenmektedir.
- Çeşitli enerji şekillerine dönüşümünde diğer yakıtlara göre daha yüksek bir verime sahip olduğu bilinmektedir.
- Hidrojenin üretilmesi, taşınması, depolanması veya kullanıldıktan sonra çevreye herhangi bir zararlı etkisi olmamaktadır. Yanma ve tüketilme sonrasında son ürün olarak su açığa çıkmaktadır (Kantürk ve Pişkin, 2007).

- Serbest hidrojenin atmosferdeki oranı ise 1 ppm den daha az bir değerdedir (Nuralın, 2008). Bundan dolayı hidrojenin günlük yaşantımızda kullanılmasını kolay ve bir tehlikesi bulunmamaktadır (Koyuncu ve Kahraman, 2011).

Yukarıdaki avantajlara ek olarak hidrojenin tükenmez olması, karbon içermemesi ve depolanabilmesi için uygun yöntemlerin geliştirilmesi durumunda gelecek için ideal bir enerji olarak da ifade edilmektedir.

2.2.3. Hidrojen gazı üretim yöntemleri

Hidrojen gazı tüm bilinen enerji kaynaklarından retilenmektedir. Bu kaynaklar ise su, fosil yakıtlar ve biokütle materyalleri olarak sıralanabilmektedir. Hidrojen retim teknolojileri aşağıda verildiği gibi ayrıntılı bir Şekilde verile bilinmektedir.

1. Fosil kaynaklı (kömür, doğalgaz, benzin gibi) yakıtlardan termokimyasal yöntemlerle hidrojen elde edilmektedir. Bu yöntem literatürde en çok kullanılan yöntem olarak görülmektedir. Bu yöntem ile fosil yakıt, nikel esaslı bir katalizör vasıtası ile buharla reaksiyonu gerçekleştirmekte ve hidrojen gazı açığa çıkarılmaktadır. Ayrıca biokütleden proliz yöntemi kullanılarak benzer biçimde buhar reaksiyonu ile hidrojen gazı elde edilmektedir.

2. Suyun elektroliz edilmesi ile hidrojen gazı elde edile bilinmektedir. Bu yöntemde su, elektrik enerjisinin kullanılması ile hidrojen ve oksijene ayrılmaktadır.

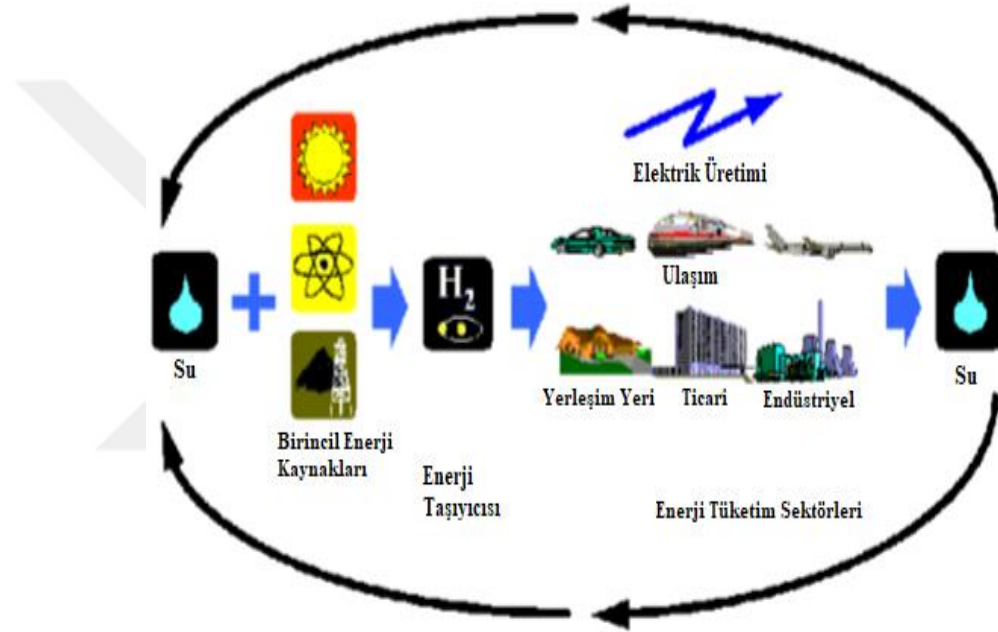
3. Foto elektrokimyasal yöntemle güneş enerjisinden hidrojen elde edilmektedir. Suyun elektroliz edilmesi ile hidrojen gazı elde edilmesine benzerlik göstermektedir. Suyu daldırılmış güneş pillerinden elektrik akımı ile elde edilmektedir. Bu yöntem suyun elektrolizi yönteminden daha verimli olmaktadır.

4. Yeşil yosunlar sayesinde doğal olarak meydana gelen fotosentez sonucu fotobiyolojik yöntemle hidrojen gazı elde edilmektedir.

5. NaBH_4 , KBH_4 gibi hidrit bileşiklerinden kimyasal yöntemler kullanılarak hidrojen gazı elde edilmektedir. Literatürde bu amaçla en çok kullanılan hidrit bileşik sodyum borhidrür (NaBH_4) olduğu görülmektedir (İder, 2003).

2.2.4. Hidrojen gazının kullanım alanları

Hidrojen gazı kimyasal üretim endüstrileri, elektrik üretimi, yakıt ve yiyecek endüstrileri gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda hidrojen gazı, oksijen gazı ile beraber yakıt pili teknolojisi yardımı ile elektrik enerjisi üretimi için yer bulmakta ve bu teknolojiyi kullanmaya başlayan enerji santrallerinin ve otomobillerin daha çevreci bir hale gelmelerinde önem arz etmektedir (Nuralın, 2008). Hidrojen enerjisinin kullanım alanları Şekil 2.3'te verilmektedir (İçten, 2011).



Şekil 2.3. Hidrojen enerjisinin kullanım alanlarının şematik gösterimi

2.2.5. Hidrojenin depolanması

Enerjiyi ihtiyaç duyduğumuz zaman kullanabilmek için enerjiyi uygun yöntemlerle saklamaya depolama denilmektedir. Enerji depolanırken deponun kapasitesi, şarj/deşarj verimi, ömrü ve kullanım kolaylığı önemlidir. Yani enerjiyi en az hacimde, ağırlıkta ve yüksek verimde depolamak gerekmektedir. Enerjiyi depolamak için biyolojik, kimyasal, ısıl, elektriksel, potansiyel vb. depolama yöntemleri kullanılmaktadır (Kozak ve Kozak, 2012). Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalar çoğunlukla hidrojen enerjisinin depolanabilmesi üzerine yapılan çalışmalar olduğu görülmektedir (Anonim, 2017c; Biniwale ve ark., 2008; Gizer, 2014; Oral ve Çelik, 2005). Çünkü hidrojen gazı sıvı, metal hidrit vb. birkaç yöntem ile depolanabilmesi

mümkün görülmektedir. Hidrojenin yanıcı ve patlayıcı özelliğinden dolayı depolanması esnasında güvenlik için alınan tedbirlerinden vazgeçmemek gerekmektedir. Hidrojen gazının depolanmasında kullanılan yöntemler aşağıda görülmektedir (Baştürk ve ark., 2011).

- Tanklarda,
- Nano-tüplerde,
- Metal hidrürlerde,
- Alanatlarda depolama,
- Bor esaslı depolama

2.2.6. Hidrojenin taşınması

Hidrojen gazı boru hatları ile veya tankerler ile taşınmaktadır. Doğal gaz veya hava gazına benzerlik gösterdiğinden bu amaç için kullanılan borularda çok az bir değişiklikle ileriki zamanlarda hidrojen gazının taşınması için de kullanılabilmesi mümkün görülmektedir. Boru hatları dışında hidrojen gazı basınçlı gaz olarak veya sıvılaştırılarak tüplerde depolanmakta ve tankerlerle taşınmaktadır. Sıvılaştırılmış hidrojen 25 m³ hacmindeki tanklarda depolanması durumunda karayolu ile taşınırken; 130 m³ hacmindeki tanklarda depolanması durumunda ise demiryolu ile taşınmaktadır (Baştürk ve ark., 2011).

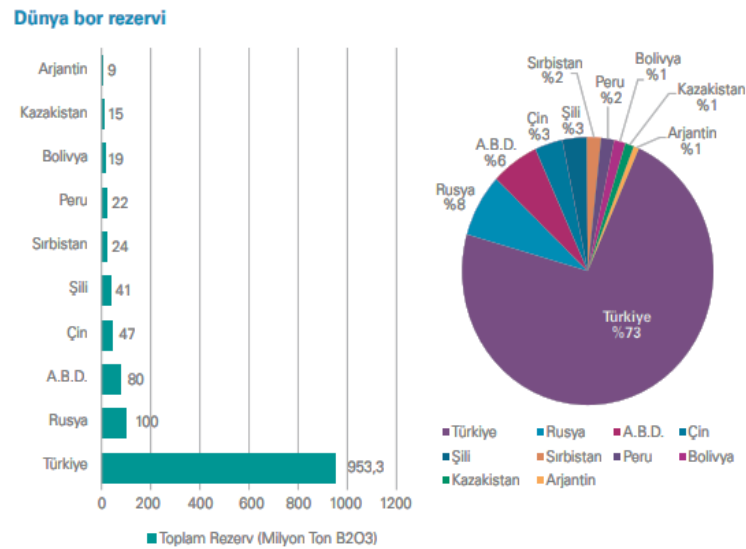
2.3. Bor

Bor elementi periyodik cetvelde 3A gurubunda yer alan bir yarı metal olarak ifade edilmektedir. Atom numarası 5 ve sembolü B'dir. Doğada tek bir element olarak değil daima O₂'li bileşikler, boratlar ve borasilikatlar halinde bulunmaktadır. Ayrıca, bu element çok fazla sayıda mineralin bileşiminde de yer almaktadır. Yeryüzündeki toprağın, kayaların ve suyun yapısında görülmektedir (Pehlivan, 2003). Bor minerallerinin kullanım alanlarına bakıldığında zaman; Cam, porselen, seramik, tekstil, deterjan, ağartma, metalürji, yanmayı geciktirici malzeme, nükleer yakıt teknolojisi gibi birçok farklı sektörde kullanım alanı bulmaktadır. Bor'un fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.4'de verilmektedir (Deniz Tombal ve ark., 2016).

Tablo 2.4. Bor'un fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri

Özellik	
Kimyasal simgesi	B
Peryodik sistemdeki yeri	3A
Atom ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Proton sayısı	5
Kaynama noktası	2500 °C
Molar hacmi	4.68 cm ³ /mol
Yoğunluğu	2.34 g/cm ³
Ergime noktası	2075 °C
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifliği	2.04 pauling
İyonlaşma enerjisi	191 k cal/g atom
Sertliği	9.3 Mohs
Atom yarıçapı	0.98
Füzyon ısısı	50.2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	489.7 kJ/mol
Kristal yapısı	Hexagonal
Görünüşü	Sarı kahverengi ametal kristal

Bor mineralleri ülkemiz açısından stratejik olarak öneme sahip doğal bir kaynak olarak görülmektedir.



Şekil 2.4. Dünya bor rezervi (Kılıç ve ark., 2018)

Dünyada bor madeni rezervleri bakımından Türkiye birinci sırada (% 73) yer almasına rağmen pazarlanmasında ABD'den sonra gelmektedir. Ülkemizin bor satışları 2016 yılında 1.78 milyon ton (711 milyon dolar) olarak gerçekleştirilmektedir. Ülkemizin bor elementinden elde ettiği toplam satış gelirinin yüzde 96'sı ihracat gelirinden oluşmaktadır.

2.3.1. Bor bileşikleri

Bor bileşikleri günümüz teknolojisinde cam, sabun, deterjan, seramik, emaye, metalürji ve tarım sektöründe önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Endüstride kullanılan ticari boratlar Tablo 2.5'te verilmektedir (Öztürk, 2010).

Tablo 2.5. Ticari bor bileşikleri

Ticari Bor Bileşiği	Kimyasal Formülü
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sodyum perborat tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodyum perborat monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borik asit	H_3BO_3
Susuz boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

2.3.2. Borhidrür bileşikleri

Bor hidrürler hidrojen taşıyıcı ve depolayıcı bileşikler olarak bilinmektedirler. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda hidrojenin taşınmasında, üretiminde ve depolamasında önemli bir yeri bulunmaktadır. Bu bileşiklerin hidrojen üretim teknolojilerinde yeri gün geçtikçe de artmaktadır. Önemli bor hidrür bileşikleri olarak Lityum borhidrür (LiBH_4), Potasyum borhidrür (KBH_4) ve Sodyum borhidrür (NaBH_4) sayılabilmektedir. Literatürde hidrojen üretimi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğunda ise NaBH_4 kullanılmaktadır.

2.3.2.1. Sodyum borhidrür

Sodyum borhidrür NaBH_4 molekül formülüne sahip hidrojen zengin doğa dostu bir tuzdur. Endüstride birçok alanda kullanılmaktadır. İndirgeyici ve ağartıcı özelliklerinden dolayı günümüzde enerji sektöründe hidrojenin güvenli olarak taşınmasında ve depolanmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Bilici, 2004; Öksüz, 2007). NaBH_4 bileşiminde hidrojenin depolanmasındaki en önemli üstünlük; depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve bu işlemin katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Ancak bu bileşimin bazı dezavantajları da vardır. Örneğin katı halde bulunan NaBH_4 havadaki neme karşı oldukça duyarlıdır; hava ile temas ettiğinde hızlı bir şekilde bozulmaktadır. Ancak sulu bazik çözeltileri kararlıdır ve uzun bir süre hidrojeni depolayabilme özelliği bulunmaktadır.

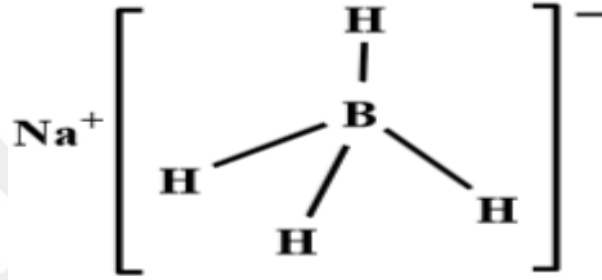
Sulu çözeltilerinde NaBH_4 , uygun katalizörlerle reaksiyona sokulduğunda hidrojen gazı açığa çıkarmakta ve sodyum metaborata (NaBO_2) dönüşmektedir (Kojima ve ark., 2002). Oluşan sodyum metaborat tekrar borhidrüre dönüştürülmesi sağlanmaktadır (Çelikkan ve ark., 2004). Ayrıca, NaBH_4 çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı oksijen gazı ile birlikte yakıt pillerinde kullanılarak elektrik enerjisine dönüşümü kolayca sağlanabilmektedir (İnger ve Tırıs, 2006). NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 2.6'da verilmektedir (Öztürk, 2010).

Tablo 2.6. NaBH_4 'ün kimyasal ve fiziksel

Özellik	
Formülü	NaBH_4
Molekül ağırlığı, g/mol	37.84
Teorik H_2 içeriği, % (ağırlıkça)	10.6
Yoğunluğu, g/cm ³	1.07
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Kaynama noktası, °C	505
Bozunma sıcaklığı, °C	315
Erime noktası, °C (2-6 atm H_2 basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı, °C (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi (25 °C), kJ.mol ⁻¹	-188.6
Oluşum Gibbs enerjisi (25 °C), kJ.mol ⁻¹	-123.9
Entropi, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	101.3
Isı kapasitesi (25 °C), J.K ⁻¹ .h	86.8

2.3.2.2. Sodyum borhidrürün kristal yapısı

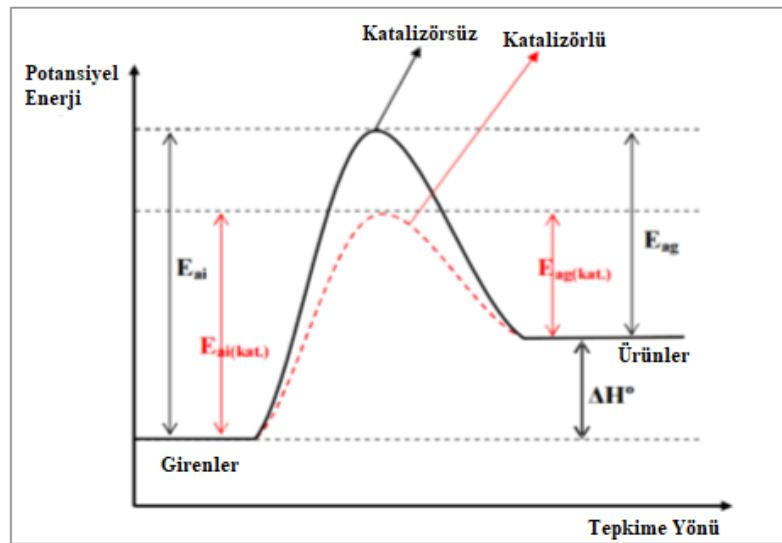
Sodyum borhidrür, normal şartlar altında NaCl yapısında bulunmakta ve yapısında Na ve B atomları bulunmaktadır. Aynı zamanda tetrahedral bir yapıya sahip olan BH_4^- anyonundaki bor ile hidrojen atomu arasındaki uzaklık sodyum atomunun atom numarasına bağlı bulunmaktadır. Ancak alkali metal bor hidrürlerin kristal yapısı lityum hariç yüzey merkezli kübik şekilde gösterilmektedir. Sodyum bor hidrürün kimyasal yapısı Şekil 2.5' te verilmektedir (Baydaroğlu, 2013).



Şekil 2.5. Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı

2.4. Katalizörler

Bir kimyasal reaksiyonun kısa zamanda dengeye ulaşmasını sağlayan maddelere katalizör, yapılan işleme de kataliz adı verilmektedir.

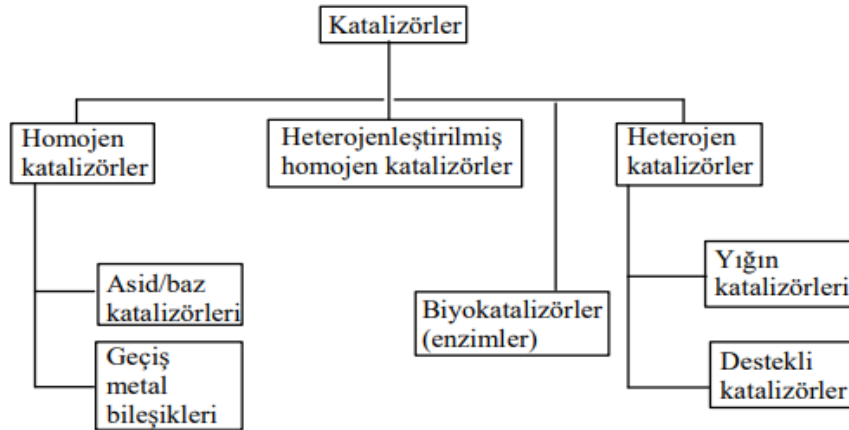


Şekil 2.6. Katalizörün reaksiyon kinetiği üzerine etkisi

Katalizörler oluşan reaksiyonun termodinamiğinde herhangi bir değişikliğe sebep olmadığı gibi kendiliğinden yürümeyen bir tepkimenin yürümesini de sağlayamamaktadır. Yürümekte olan bir reaksiyonda ise, aktifleşme enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırmaktadır (Aslan, 2005; Erdemir, 2007). Katalizörün reaksiyon kinetiği üzerine etkisi Şekil 2.6'da verilmektedir (Meşe, 2017). Katalizörler genel olarak her reaksiyon için ayrı ayrı tasarlanıp kullanılmaktadırlar. Bir reaksiyonda verimli olan bir katalizör, benzer özellikteki diğer bir reaksiyon için verimli bir katalizör olmayabilmektedir.

2.4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvı ya da gaz halinde bulunmaktadırlar. Endüstriyel işlemlerde genel olarak sıvı veya katı fazdaki katalizörler kullanılmaktadır. Ru, Pt, Pd, Ag gibi soy metaller katalizör seçiminde yüksek aktiviteli katalizörler olarak bilinmesine rağmen bu metallerin yeryüzünde bulunabilirliğinin düşük olması ve yüksek maliyetli olması sebebiyle araştırmacılar alternatif metallere yönelmektedirler. Alternatif olan Co, Ni, Fe, Mg, Cu, Mn gibi geçiş metalleri de katalizör oluşturmak için kullanılmaktadır (Baydaroğlu, 2013). Kullanıldıkları süreçlere göre katalizörler Şekil 2.7'de verildiği gibi sınıflandırılmaktadır (Hagen, 1999).



Şekil 2.7. Katalizörlerin sınıflandırılması

Kimyada endüstrisinde katalitik çalışmalar temel olarak dikkate alındığında genellikle homojen ve heterojen katalizörler olarak adlandırılan iki temel grupta toplanmaktadır (İnce, 2016).

2.4.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler, tepkimeye girenler ve tepkime sonucu oluşan ürünler ile aynı fazda bulunan katalizörler olarak ifade edilmektedir. Reaksiyon esnasında girenler ile ürünlerin içinde homojen olarak çözünmüş bulunmaktadır. Homojen katalizörleri, reaksiyonda tepkimeye giren ve tepkime sonrası oluşan ürünlerden ayırt etmek oldukça zor olmaktadır. Homojen katalitik işlemlerin hemen hemen tamamı sıvı fazda bulunmaktadır. Isı ve sıcaklık yönünden hassas maddeler olduğundan çabucak bozunmaktadırlar (İdiz, 2008).

2.4.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, tepkimeye giren maddelerin farklı fazlarda bulunduğu işlemlerde tepkimeye giren moleküllerin katalizörün yüzeyinde adsorplanması ve tepkimenin katı yüzeyinde gerçekleştirilmesini sağlayan katalizörler olarak ifade edilmektedir. Heterojen katalizde birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metalleri kullanılmaktadır. Heterojen katalitik tepkimeler kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşmaktadır. Bir katalitik prosesin oluşması için reaktantlar katalizör yüzeyine taşınması gerekmektedir (Baydaroğlu, 2013). Tablo 2.7’de homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri verilmektedir (Şenol, 2010).

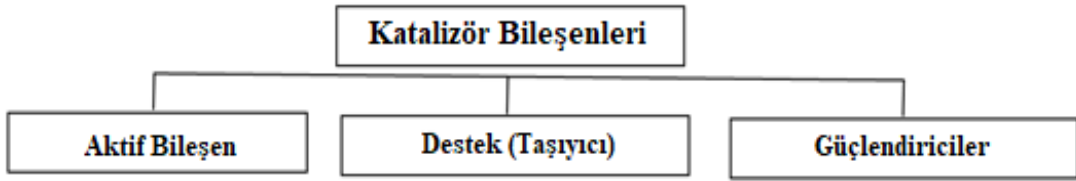
Tablo 2.7. Homojen ve heterojen katalizörlerin kıyaslanması

Etkinlik	Homojen	Heterojen
Aktif merkezler	Tüm metal atomları	Sadece yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha düşük
Diffüzyon sorunları	Pratik olarak yok	Var (kütle transfer kontrollü reaksiyonlar)
Reaksiyon koşulları	Ilımlı (50-200°C)	Sert (genellikle > 250°C)
Kullanılabilirlik	Sınırlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürün zehirlenmesi ile tersinmez reaksiyon	Metal kristallerinin sinterleşmesi, zehirlenme
Katalizör özellikleri		

Yapı/stokiometri	Belirli	Belirlenmemiş
Modifikasyon olanakları	Yüksek	Düşük
Isı kararlılık	Düşük	Yüksek
Katalizör ayrılması	Bazen zahmetli (kimyasal dekompozisyon, distilasyon, ekstraksiyon)	Sabit yataklı: gerekli değil Süspansiyon: filtrasyon
Katalizör geri döngüsü	Mümkün	Gerek yok (sabit yatak) veya kolay (süspansiyon)
Katalizör kayıp maliyeti	Yüksek	Düşük

2.4.2. Katalizör bileşenleri

Katalizörler genellikle aktif bileşen, destek ve güçlendiriciler olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır (Özsaçmacı, 2016).



Şekil 2.8. Katalizör bileşenleri

Katalizör tasarımı sırasında öncelikle karar verilmesi gereken ve reaksiyonun sorumlusu olan bileşene aktif bileşen denilmektedir.

Destek maddeleri, aktif bileşenler için bir yüzey alanı sağlamasının yanında katalizörün mekaniksel özelliklerini iyileştirerek daha uzun süreli kullanılabilmesini sağlamaktadır. Tasarlanan katalizörde ideal destek malzemesi yan reaksiyonlara neden olabilecek katalitik bir etkiye sahip olmamalıdır. Desteğin seçimi istenilen karakteristik özelliklere bağlıdır.

Desteklerin başlıca özellikleri (Meşe, 2017);

- İnert olmaları,
- Dirençli ve sert olmalarından dolayı sıkıştırılmaya karşı güçlü olmaları,
- Reaksiyon ve rejenerasyon koşullarında kararlılık sağlamaları,
- Genellikle yüksek yüzey alanlı olmalarıdır.

e) Porozite, ortalama por boyutu ve por boyut dağılımı. Ancak yüksek miktarda emdirme yapılırsa porlar tıkanabilir.

f) Maliyetin düşük olmasıdır.

Destekler birçok fonksiyon için kullanılabilir fakat en önemli özelliği adsorpsiyon ve katalitik reaksiyonlar için aktif bileşenin yerleştirilmesinde gerekli yüzey alanı sağlamasıdır. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , aktif haldeki C, iki atomlu killer, zeolitler ve bazı seramik yapılar desteklere örnek olarak verilmektedir. Ancak katalizör hazırlamada destek bileşen olarak kullanılacak birçok gözenekli malzeme olmasına rağmen kil mineralleri ucuz olması, mikro gözeneklerden mezo gözeneklere kadar uzanan geniş gözenek boyutları, yüksek yapısal ve termal dayanım gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen destekler olmaktadır (Işıksoy, 2010). Kil minerallerinin destek malzeme olarak kullanıldığı katalizör sentezlerinde killerin gözenekli yapısına bağlı olarak genellikle adsorpsiyon yöntemi tercih edilmektedir. İstenilen metaller gözeneklere kolayca emdirilerek, kalsinasyon ile aktif bileşen oksit formunda yapıya bağlanır ve kararlı ve aktif malzemeler üretilmektedir (Işıksoy, 2010).

Güçlendiriciler, aktif bileşene ve desteğe yardımcı olmak amacıyla katalitik yapıya az miktarlarda ilave edilerek destek ya da aktif bileşen üzerinde homojen bir dağılımı sağlayan, kararlılığı kontrol eden, yardımcı özellikler ile katalizörün aktivitesini ve kararlılığını arttıran maddelere denilmektedir. Genellikle mekanik ve termal dayanımı yüksek malzemeler güçlendirici olarak kullanılmaktadır. Güçlendiricilere örnek olarak Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Pt, Co, Ni verilmektedir (Işıksoy, 2010).

2.4.3. Katalizör hazırlama yöntemleri

Katalizör hazırlamada kullanılan yöntemler farklı olsa da esas olarak birbirine benzerdir. Başlıca katalizör hazırlama yöntemleri çöktürme ve emdirme yöntemleri olarak ayrılmaktadır (Özsaçmacı, 2016).

- Çöktürme/birlikte sentez

- Emdirme/sentez sonrası modifikasyon

Çöktürme işleminde iki veya daha fazla çözelti karıştırılarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Çöktürme işleminden sonra filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri yapılması gerekmektedir. Emdirme yönteminin başlıca kuralı aktif

bileşenli çözeltinin destek maddesine emdirilmesi ile oluşmaktadır. Emdirme yöntemi çöktürme yönteminden daha avantajlı olmaktadır. Çünkü emdirme yönteminde üretilen katalizörlerin yüzey alanları daha büyük olmaktadır (Özsaçmacı, 2016).

2.5. Killer

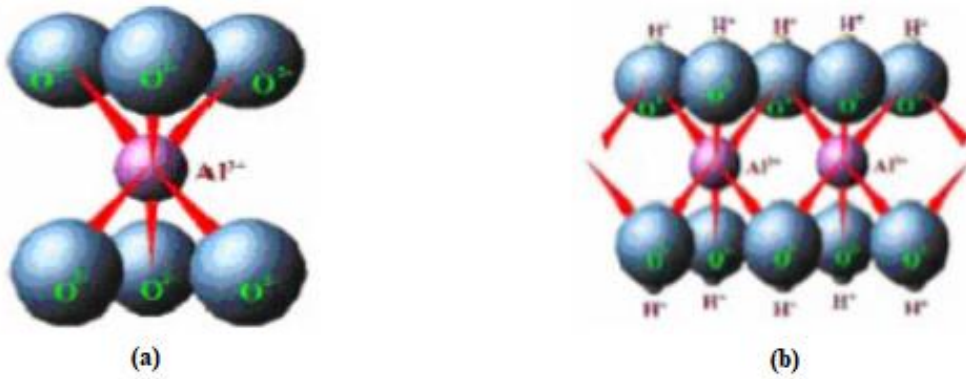
Killer doğada bol miktarda bulunan bir malzemelerdir. Kilin bilinmesi ve kullanımı tarihin ilk çağlarına dayanmaktadır. Killer genellikle buldukları noktada ya da su, rüzgâr gibi doğal faktörlerin etkisi ile kayaçların aşınması sonucu oluşmaktadır (Atagür, 2016). Killerin doğadaki bolluğu ve minerallerinin sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle inşaat, kimya ve gıda endüstrisinin birçok alanında kullanım alanı bulmaktadır (Anonim, 2001; Arasan, 2015; Önal, 2013). Killerin şişebilme ve katyon değiştirme özellikleri olmasından dolayı katalizör ve katalizör destekçisi olarak da kullanılabilirler (Kolancılar, 2013). Kil minerallerinin birçok avantajından yararlandığı için (taneciklerinin toz haline gelmesi, su ile temas ettirildiğinde plastik özellik göstermesi, her türlü organik veya inorganik iyonla yer değiştirme ve adsorplama özelliğine sahip olması) önemli endüstriyel hammaddeler arasında yer almaktadır. Doğada bol miktarda bulunmasına rağmen genellikle saf halde görülmemektedir. Kil mineralleri doğaları gereği heterojen bir yapıya sahip olmaktadır. Tane boyutları 2 µm ve altındadır (Demir ve Yalçın, 2014). Kristal yapıları birbirinden farklı, birkaç mineralin oluşturduğu karışım şeklinde görülmektedir. Yani; kil minerali ana kil minerali, eser organik maddeler ve diğer kil minerallerinin birleşiminden oluşmaktadır (Karabudak, 1993). Killer endüstriyel alanlarda kullanılmadan önce mineralojisi ve kimyasal bileşiminin belirlenmesinin yanı sıra termal davranışlarının da belirlenmesi gerekmektedir (Arasan, 2015). Araştırma laboratuvarlarında yapılan kimyasal analizlerde killerin silika, alümina, su, demir, alkali ve toprak alkali metallere ek olarak kil minerali olmayan kuvars, amfibol, kalsit, jips, dolomit ve pridine gibi mineraller de içerdiği görülmektedir (Şatır, 2014). Killerin mineral içeriklerine ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak renkleri beyaz, gri, pembe, mavi, yeşil ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilmektedir (Beştaş, 2009). Kilin genel kimyasal bileşim formülü $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ şeklinde ifade edilmektedir. Kilin çok saf olduğu hali Hidrate Alüminyum Silikat ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) veya kaolinit olarak adlandırılmaktadır (Demiral, 2013).

2.5.1. Kil minerallerinin kristal yapısı

Kil minerallerinin atomik dizilişi düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) yapı ve düzgün sekizyüzlü (oktahedral) yapı olmak üzere farklı iki dizilişten oluşmaktadır. Düzgün dört yüzlü yapıdaki killer (silika) tetrahedral yapıdaki kilerdir. Bu yapıdaki kilerin kenarlarında oksijen atomu ve düzgün bir dört yüzünün ortasında ise bir silikon atomu bulunmaktadır. Tetrahedral hücre ve tetrahedronların oluşturduğu tetrahedral tabaka Şekil 2.9'da gösterilmektedir (Beştaş, 2009). Düzgün sekiz yüzlü yapı ise üç oksijen veya hidroksilden oluşmuş iki tabaka arasına iyice yerleşmiş kation (alüminyum, demir veya magnezyum) atomu modeli olarak ifade edilmektedir. Şekil 2.10'da oktahedral hücre (Oktahedron) ve oktahedronların oluşturduğu oktahedral tabaka görülmektedir (Atagür, 2016; Beştaş, 2009).



Şekil 2.9. a) Tetrahedral bir hücre (Tetrahedron), b) Tetrahedral tabaka



Şekil 2.10. a) Oktahedral bir hücre (Oktahedron), b) Oktahedral tabaka

2.5.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Killerin mineral yapı özelliklerine göre sınıflandırılmasında kristal yapıları esas alınmaktadır. Bu sınıflandırma Tablo 2.8’de verilmektedir (Beştaş, 2009). Killerin kristal yapıları incelendiğinde genel olarak yaprak/tabaka ve iplik/zincir şeklinde iki çeşit olduğu görülmektedir.

Tablo 2.8. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Sınıf ve Yapı	Tabaka	Grup	Çeşit
Yaprak yapısı olanlar	2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu	Kaolinit
		a- Eş Boyutlu olanlar	Dikit
	b- Bir yönde uzanmış olanlar	Halloysit	
	3 Tabakalı olanlar	Smektit Grubu	Montmorillonit
		İllit Grubu	Bediellit, İllit
	4 Tabakalı olanlar	Vermikülit Grubu	Vermikülit
Zincir / İplik yapısı olanlar	Lifli	Sepiyolit Grubu	sepiyolit
		Paligorsit Grubu	Paligorsit, Atapulgit

Kil minarelinde oluşan tabakalarda düzgün bir dörtyüzlü ve düzgün bir sekizyüzlüden oluşan killer 2 tabakalı (kaolinit grubu); düzgün iki dört yüzlü ve düzgün bir sekizyüzlü olduğunda 3 tabakalı (smektit, illit, vermikülüt); düzgün üç sekizyüzlü ve düzgün bir dörtyüzlüden oluşan yapıya ise 4 tabakalı (Sepiyolit grubu) olarak adlandırılmaktadır.

Kil minerallerinden bentonitik(montmorillonit) ve sepiyolit çoğunlukla adsorbant malzemeleri olarak kullanılmaktadır (Demir ve Yalçın, 2014). Killerin yapısı ve bileşimi endüstriyel alanda önemli bir etken olarak görülmektedir (Eğri, 2013). Kil mineralleri ve bileşimleri Tablo 2.9'da verilmektedir (Anonim, 2001; Dalgıç ve Kavak, 2004).

Tablo 2.9. Kil mineralleri ve bileşimleri

Kil Mineralleri	Bileşimi
A-Kaoinit grubu kil mineralleri	Sulu alüminyum silikatlar
1- Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
2- Dikit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
3- Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
4- Anaksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
5- Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
6- Endellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
B-Smektit grubu kil mineralleri:	Magnezyum ve/veya demirle birlikte potasyum dışı alkalileri ve bazı toprak alkalileri içerir. Bunlar;
1- Montmorillonit	$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
2- Nontronit	$FeSi_{22}Al_{22}O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$
3- Saponit	$Mg_{18}Si_{22}Al_2O_{60}(OH)_{12}(Na_2)$
4- Beidellit	$Al_{13}Si_{19}Al_5O_{60}(OH)_{12}(Na)$
5- Hektorit	$Li_2(Al, Fe, Mg)(Si_2Al_2)O_5OH$
C- İllit grubu kil mineralleri:	Smektit grubundan farkı, potasyum içermeleridir. Bunlar; İllit, muskovit, biyotit, Flogopit
D- Klorit grubu kil mineralleri:	Magnezyumlu, sulu alüminyum silikatli killerdir. Bunlar;
1- Atapulgit	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
2- Sepiyolit	$Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(OH_2)_{4 \cdot n}(H_2O)$
3- Allofan	$Al + SiO_2 + H_2O$

2.5.3. Modifiye kil çeşitleri

Killer doğadaki halleriyle doğrudan reaksiyonlarda kullanılmamaktadır. Reaksiyonlarda kullanılmadan önce killer çeşitli işlemlere maruz bırakılarak aktif hale getirilmekte ve sonrasında kullanılmaktadır. Yapılan işlemler uygun ve zamanında gerçekleştirilirse killerin özelliklerinde büyük bir iyileşme sağlanmaktadır. Böylece reaksiyonlar daha verimli olarak gerçekleşmektedir (İdiz, 2008). Literatürde killere yükleme, sütunlama ve asitleme gibi değişik modifiye işlemleri ile oluşturulacak katalizörün verimliliği artırılı bilinmektedir (İdiz, 2008):

1. İyonla aktifleştirilmiş (yüklenmiş) killer,

2. Desteklenmiş (sütunlanmış) killler,
3. Asitle aktifleştirilmiş killler.

İyonla aktifleştirilmiş (yüklenmiş) killler

Aktifleştirme için seçilen metal tuzlu çözeltiyle kilin belirli sürelerde karıştırılarak killere metal iyonu yükleme işlemi yapılmaktadır. Kil minerallerinde bulunan tabakalar arasına dışarıdan eklenen bileşikler, silikat tabakalarının yüzey oksijen atomları ile hidrojen bağı yaparak veya tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarla yer değiştirerek bağlanabilmektedir (İdiz, 2008). Kil tabakaları arasında yer alan Na^+ , K^+ ve Ca^{+2} gibi metaller, Al^{+3} , Fe^{+3} ve Zn^{+2} gibi yük yoğunluğu fazla olan metallerle yer değiştirdiği zaman yüzey asitliği artar ve böylece katalitik aktiviteli verimli killler elde edilmektedir (Kolancılar, 2013).

Desteklenmiş (sütunlanmış) killler

Kil tabakalarının birbirine çapraz bir şekilde bağlanabilme ve şişme gibi özelliklerinden yararlanılarak sütunlama işlemi gerçekleştirilmektedir (Kolancılar, 2013). Genelde sütunlama seyreltik sistemlerde yapılmaktadır. Bu işlemler sonucunda killerin yüzey alanı, tabakalar arası uzaklıkları, mikrogözenekliliği, asitliği, termal kararlılığı arttırılmaktadır (İdiz, 2008). Bu işlemlerde en yaygın kullanılan metaller Al, Zr, Ti, Cr, Ga, Nb ve Fe olarak sıralanmaktadır.

Asitle aktifleştirilmiş killler

Killerin asitle aktifleştirilmesi işleminde sıcak mineralli asitlerin (H_3PO_4 , CH_3COOH , HCl vs.) uygun konsantrasyonlarının belirli zamanda killer ile muamele edilerek yapılmaktadır (İdiz, 2008). Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve muamele zamanı aktivasyonu belirleyen en önemli faktörlerdir. Kil aktivasyon sonucunda kimyasal ve yapısal olarak değişikliklere marus kalmaktadır. Asit ile muamele edilen kilin oktahedral tabakasında yer alan Al, Mg ve Fe katyonları, H^+ iyonu ile yer değiştirmektedir. Ayrıca bu işlemde değiştirilebilir katyonlar ile H^+ iyonu arasında da bir değişim oluşmaktadır. Ancak silikat gruplarında kayda değer bir değişiklik oluşmamaktadır. Bu işlem sonucunda yüzey alanı, boşluk çapı ve boşluk hacmi genişletilmiş üç boyutlu aktifleştirilmiş killler elde edilmektedir (Kolancılar, 2013).

Asitle aktifleştirilmiş killer genellikle sınıai kullanım alanlarına ek olarak bilimsel araştırmalarda da seçici tutucu, katalizör, katalizör desteği ve killerin modifiyesi işleminde kullanılmaktadır (Çağlar ve ark., 2010). Kil minerallerinden bentonit(montmorillonit) ve sepiyolit katalitik özelliklerinden dolayı modifiye edilebilecek en önemli kil mineralleri arasında değerlendirilmektedir (Demir ve Yalçın, 2014).

2.5.4. Montmorillonit (MMT) kili

Montmorillonit (MMT) kili smektit kil ailesinden bentonit kilinin bir mineralidir. İsmi Fransanın montmorillon şehrinden almaktadır (Kolancılar, 2013). Doğada Na veya Ca içeren iki türü bulunmaktadır. Kimyasal formülü $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2nH_2O$ şeklinde ifade edilmektedir (İdiz, 2008). Tabakaları arasında değişebilen katyon olarak Ca^{+2} iyonu bulunduran MMT kiline $Ca^{+2}MMT$, Na^+ iyonu bulunduran MMT kiline, Na^+MMT denilmektedir. MMT kilinin fiziksel özellikleri Tablo2.10.'da verildiği gibi; kristal yapısı monoklinik-prizmatik, ortalama yoğunluğu $2.27 g/cm^3$, moleköl ağırlığı $549.07 g/mol$, 1.5-2 sertlikte çok ince toz halinde olan, yumuşak, şekillenebilir, gözenekli bir yapıya sahip olmaktadır. Rengi beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı olabilmektedir. İyonlaşma kapasitesi oldukça yüksek görölmektedir (Beştaş, 2009). Yüzey alanı $30-70 m^2/g$, tabakalar arası uzaklık $10-20 \text{ \AA}$, asitlik $30 mmol/100 g$ 'dır (İdiz, 2008).

Tablo 2.10. Montmorillonit kilinin fiziksel özellikleri

Yapı	
Kristal yapı	Monoklinik-prizmatik
Renk	Beyaz, gri, yeşil, sarı, pembe, mor ve kırmızı
Moleköl ağırlığı	$549.07 g/mol$
Sertlik(Mohs'a göre)	1.5-2
Yoğunluk	$2-2.7 g/cm^3$
Yüzey alanı	$30-70 m^2/g$
Tabakalar arası uzaklık	$10-20 \text{ \AA}$
Asitlik	$30 mmol/100$

Smektit grubu killeri arasında yer alan bu killeri endüstriyel bakımdan önemli bir yere sahip olmaktadır (Çankaya ve Sökmen, 2017). MMT kili endüstrinin birçok alanında kullanılmaktadır. Örneğin; yağların ağartılmasında, katalizörlerin hazırlanmasında, ham petrolün arıtılmasında, şarabın berraklaştırılmasında, evcil hayvan barınaklarındaki kokunun giderilmesinde, atık suyun arıtılmasında vb. birçok alanda kullanılabilir (Başaran, 2013). Doğada ilk çıkarıldığı halde diğer killerde olduğu gibi katalitik etkisi oldukça düşüktür. Asitler ile muamele ederek, iyonlaştırarak (metal yükleyerek) veya sütlendiren katalitik olarak daha verimli hale getirilebilir (Kolancılar, 2013).

Tablo 2.11. Montmorillonit kilinin kimyasal analizi

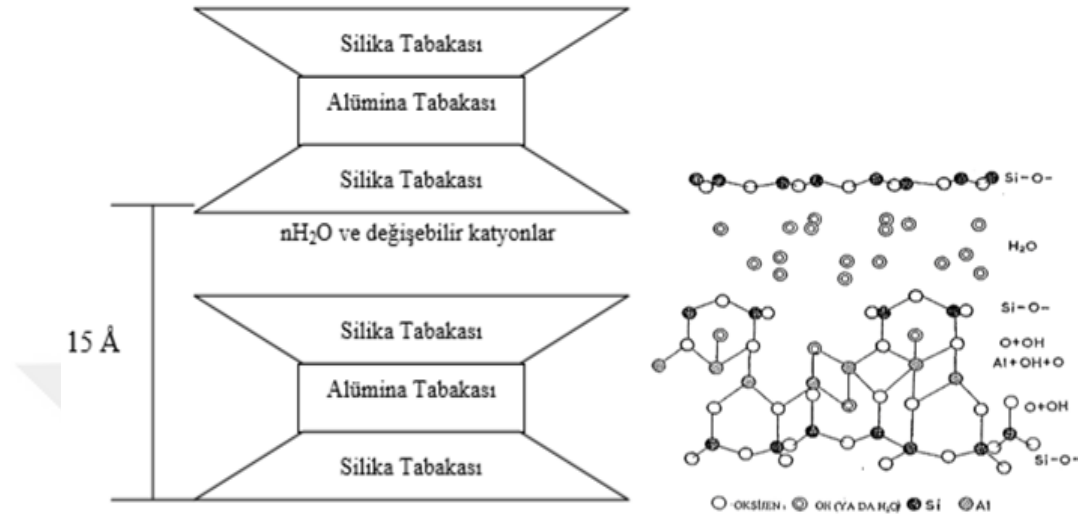
Montmorillonit Kilinin Kimyasal Analizi				
Numune	1	2	3	4
SiO₂	73.50%	76.30%	62.70%	73.50%
Al₂O₃	13.50%	13.60%	20.10%	13.40%
Fe₂O₃	0.76%	1.01%	2.16%	1.22%
TiO₂	0.13%	0.13%	0.21%	0.13%
CaO	1.72%	1.81%	2.29%	1.67%
MgO	1.67%	2.30%	3.64%	2.33%
Na₂O	0.32%	0.88%	0.27%	0.17%
K₂O	1.17%	0.65%	2.53%	0.26%
P₂O₅	0.02%	-	-	0.02%
Beyazlık	89-92	86-90	85-87	85-87
Montmorillonit	80-85%	66-72%	85-89%	65-70%

Ordu-Ünye bölgesinden çıkarılan farklı türdeki montmorillonit kilinin kimyasal analizleri Tablo 2.11'de verilmektedir [<http://unyemaden.com/urun-ve-hizmetler-4/urunle/kalsiyum-bentonit>]. Türkiye'de Ankara-Hançılı, Çankırı, Edirne-Enez, Tokat-Reşadiye ve Ordu-Ünye bölgesinde zengin MMT yatakları bulunmaktadır. Bu yataklardaki toplam MMT rezervi 350 milyon ton civarında ve üretimi ise 100 bin tonun üzerinde görülmektedir (Beştaş, 2009).

2.5.4.1. Kristal yapısı

MMT kili smektit grubunda yer almaktadır. Monoklinik-prizmatik bir kristal yapısı bulunmaktadır. Tüm smektit grubundaki killeri gibi MMT kili de 3 tabakalı

olmaktadır. Tabakaların dizilişi ve yapısı Şekil 2.11'de verilmektedir. (Chimeddorj, 2007; Duman, 2012).



Şekil 2.11. Montmorillonit kilinin yapısı

MMT kili İki tetrahedral (silika) tabakası arasında bir oktahedral tabaka yer alan bir hücreye sahip olmaktadır. Al-O-OH ve SiO₄ silika olmak üzere iki yapısı görülmektedir. Al-O-OH yapısı incelendiğinde merkezinde Al atomu, düzgün bir sekizyüzlünün köşelerinde ise oksijen atomları ve OH grupları; SiO₄ silika yapısında ise, merkezinde bir Si atomu ve düzgün bir dörtyüzlünün dört köşesinde ise oksijen atomları bulunmaktadır (Beştaş, 2009).

2.5.4.2. Karakteristik özellikleri

MMT kilinin en temel karakteristik özellikleri şişme, katyon değişim kapasitesi, reolojik, plastiklik ve adsorplama özellikleri şeklinde bulunmaktadır (Erten Kanat, 2013).

Şişme özelliği

Şişme özelliği, MMT kilinin bünyesindeki suyu fiziksel olarak kristal yapısının genişlemesi olayı olarak ifade edilmektedir. Şişme özelliği MMT kilinin diğer kil minerallerinden ayıran en önemli özellik olarak bilinmektedir. MMT kili yaklaşık olarak kendi kütlelerinin 5 (beş) katı kadar suyu adsorbe edebilme yeteneğine sahip

olmaktadır. Absorbe ettiği bu suyu ise 100- 150 °C gibi sıcaklıklarda genellikle kaybetmektedir.

Katyon değişim kapasitesi (KDK):

MMT kilinin ve diğer kil minerallerinin 100 gramında bulunan değişebilir inorganik katyonlarının mili eşdeğer molar kütle sayısı olarak ifadesine "Katyon Değişim Kapasitesi" denilmektedir. Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² gibi inorganik ve organik katyonlar yer değiştirebilen katyonlar; inorganik olanlarına ise "Değişebilen Katyonlar" olarak isimlendirilmektedir.

Plastiklik özelliği:

Kilin içerdiği su miktarına göre isimlendirilen bir özelliktir. Kilin su miktarı azaldığında katılaşırken; su miktarının artması durumunda ise akışkanlaşarak viskozitesi düşmektedir.

Reolojik özelliği:

MMT kilinin reolojik özellikleri akma noktası, akış tipi, viskozitesi gibi özelliklerdir. Bu özellikler plastiklik özelliğinde olduğu gibi kilin içerdiği su miktarına göre değişim göstermektedir.

Adsorplama özelliği:

MMT kil minerali 800 m²/g gibi bir değere sahip olduğundan diğer kil minerallerine göre daha yüksek bir yüzey alanına sahip olmaktadır. Yüzey alanının büyük olmasının nedeni yapısındaki mikro ve mezo gözenek duvarlarının olmasıdır. Bu özellik MMT kilinin diğer killere göre adsorplama kapasitesini arttırmaktadır (Turan, 2009).

2.5.5. Sepiyolit kili

Sepiyolit kili, fillosilikat grubuna ait magnezyum hidrosilikatlı doğal bir kildir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakaları ile istiflenmiş lifsi ve gözenekli bir yapısı bulunmaktadır. Lif boyunca kanal boşluklu bir yapıya sahip olmaktadır (Sabah and Çelik, 1999; Turan, 2009; Vicente, 1994). Organik madde içeriğine göre beyaz, krem,

gri veya pembe gibi farklı renklerde olabilmektedir. 5 Å'lık bir ortalama mikropor çapına ve 15-45 Å arasında değişen mezopor yan çapına sahip gözenekli bir yapısı bulunmaktadır. 2-2.5 g/ cm³ arasında değişebilen bir yoğunluğu, 40 °C civarında bir kuruma sıcaklığı ve 1400 ile 1450 °C arasında değişebilen bir erime sıcaklığı bulunmaktadır (Burçak ve Yalçın, 2016). Sepiyolit kilinin (sanayi sepiyoliti) fiziksel özellikleri örnek olarak Tablo 2.12'de verilmektedir (Turan, 2009).

Tablo 2.12. Sepiyolit kilinin fiziksel özellikleri

Yapı	Lifi, toprağımsı
Görünüm	Kaygan
Renk	Beyaz, krem, kahverengi, gri veya pembe, açık sarı
Lif Boyutları	
Uzunluk	100 Å -3 ile 5
Genişlik	100-300 Å
Kalınlık	50-100 Å
Gözenek Boyutları	
Mikropor çapı	15 Å
Mezopor çapı	15-45 Å
Yoğunluk	2-2,5 g/cm ³
Sertlik(Mohs'a göre)	2-2,5
Kırılma İndeksi	1,50
Kuruma Sıcaklığı	40 °C
Erime Sıcaklığı	1400-1450 °C

Literatürde bileşimi bakımından alfa (α)-sepiyolit ve Beta (β)-sepiyolit adı altında iki değişik sepiyolit tipi tanımlanmaktadır (Karataş, 2011). α-sepiyolit lüle taşı olarak da bilinmektedir. Türkiye'nin Eskişehir yöresine ait bir sepiyolit kili türüdür. Doğada amorf veya kompakt halde farklı boyut ve şekilde bulunmaktadır. Dış görünüşü ve rengi denizköpüğüne benzediği için meerschäum olarak da bilinmektedir (Şatır, 2014). β-sepiyolit kili ise bileşimi, özellikleri ve kullanım alanları bakımından α-sepiyolit'den ayrılan bir kildir. Genellikle süs eşyası yapımında kullanılmaktadır. β-sepiyolit'in lif uzunluğu çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir. 4-5 µm gibi bir uzunluğa ve 50-100 Å arasında değişen bir kalınlığa sahip olmaktadır (Turan, 2009). Ayrıca sepiyolit kili lüle taşı, sedimanter sepiyolit (Sanayi sepiyoliti), hidrotermal sepiyolit, alüminyumlu sepiyolit ve laflinit gibi isimler ile de bilinmektedir.

Sepiyolit'in kimyasal yapısı 20. yy'ın ilk yarısından beri bilinmektedir (Brauner ve Preisinger, 1955; Frost ve ark., 2001; Martın-Vıvaldı ve Cano-Ruiz, 1953). Sonrasında kimyasal bileşimi üzerine birçok farklı çalışma yapıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalar genel olarak sepiyolit'in oluşumu, mineral özellikleri, uygulama

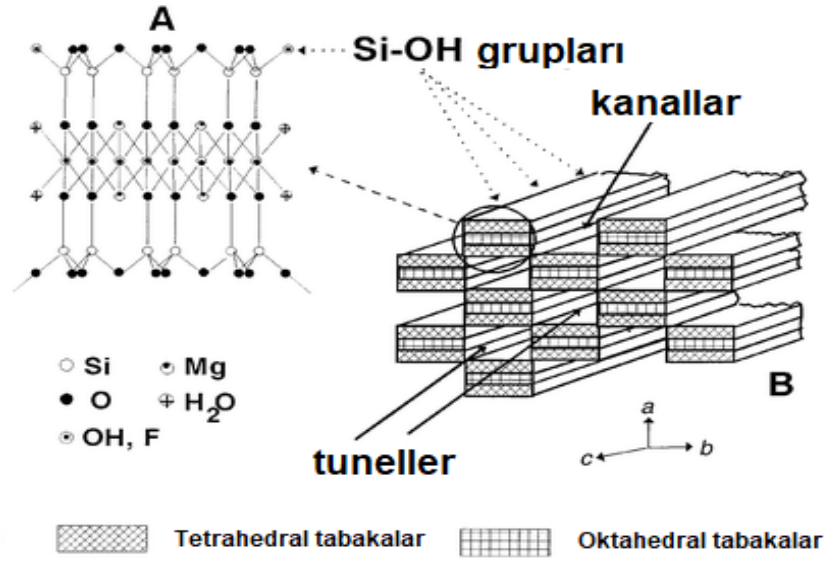
alanları, oktahedral katyonlarının sayısı, pozisyonu, vb. ile ilgili olmaktadır. Sepiyolit kili kimyasal olarak incelendiğinde saf trioktahedral bir mineraldir. İdeal kimyasal formülü $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4.n(\text{H}_2\text{O})$ şeklinde ifade edilmektedir (Tekin, 2004). Bileşimi bakımından Si mineralince oldukça zengin killer arasında yer almaktadır. Mg içeriği 210-250 g/kg arasında değişmekte ve oktahedral boşlukları %90 civarında doldurmaktadır. Ayrıca çok küçük miktarlarda yapısında K, Ca ve Mn bulunmaktadır. Sepiyolitinin ağırlıkça yüzde kimyasal bileşimleri ise Tablo 2.13'te verilmektedir (Dinçer, 2007).

Tablo 2.13. Sepiyolit kilinin kimyasal bileşimi

Bileşenler	(Sabah ve Çelik, 1999)	(Armagan ve ark., 2003)	(Alkan ve ark., 2004)	(Dönmez ve ark., 2016)
SiO ₂	55.97	52.76	53.47	61.731
Al ₂ O ₃	1.56	4.17	0.19	1.834
MgO	22.81	15.17	23.55	21.9
Na ₂ O	0.12	0.25	-	
K ₂ O	0.27	0.75	-	0.320
MnO	0.02	-	-	-
TiO ₂	0.12	0.3	-	0.089
CaO	0.57	3.26	0.71	0.219
Fe ₂ O ₃	0.77	1.92	0.16	0.716
NiO			0.43	0.003

2.5.5.1. Kristal yapısı

Sepiyolit kilinin Si-O grupları ile tetrahedral ve oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalar içeren bir kristal yapıda görülmektedir. Dikey yüzeyler kırk bağ yüzeylerini; yatay yüzeyler ise oksijen düzlemlerini ifade etmektedir. Her bir yapısal bloğun merkezinde bir magnezyum oksit-hidroksit tabakasını örten iki tetrahedral silika tabakası bulunmaktadır. Silika tabakaların süreksizliği nedeniyle, silikat parçacıklarının “dış yüzeyinde” Si-OH grupları yer almaktadır (Gölcür, 2007). Sepiyolit kilinin kristal yapısı Şekil 2.12'de gösterilmektedir (Burçak ve Yalçın, 2016).



Şekil 2.12. Sepiyolit kilinin kristal yapısı

Sepiyolit kili de MMT kili gibi yapısı gereği son derece yüksek bir sorptif özelliğine sahip olmaktadır. Kendi ağırlığının 200-250 katı kadar su tutabilme kapasitesi bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı çoğu bilim adamı tarafından da dikkat çekmektedir (Rytwo ve ark., 2000; Rytwo ve ark., 2002; Sabah ve ark., 2002). Ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça su tutabilme kapasitesinde bir düşüşe neden olmaktadır (Sabah ve Çelik, 1998). Çünkü yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça zeolitik ve adsorbe su molekülleri yapıdan uzaklaşmaktadır. Sepiyolit kilinin asitlere karşı da duyarlı bir yapısı bulunmaktadır. Asitlerle muamele işlemlerine maruz bırakıldıklarında sepiyolitinin yüzey özellikleri ve porozitesi de değişebilmektedir.

Sepiyolit kili farklı kimyasal yapılarına bağlı olarak 4 çeşit su molekülü bulundurabilmektedir (Dinçer, 2007).

a) Higroskopik su (kaba nem): Kil yüzeyinde adsorplanmış su molekülüdür. Havadaki bağıl nem miktarına göre değişkenlik göstermektedir.

b) Zeolitik su: Kanal içlerinde veya yüzeyinde bulunan kendi aralarında veya bağlı su molekülleri ile hidrojen bağı yapmış su molekülüdür. Zeolitik su molekülleri yüksek polariteli küçük moleküller ile yer değiştirebilme özellikleri bulunmaktadır (Sabah ve Çelik, 1998).

c) Bağlı su (kristal suyu): Sepiyolit kilinin yapısında bulunan ve oktahedral tabakanın uç noktasında yer alan Mg atomlarının yerinin koordinasyonunda görevli su molekülleridir.

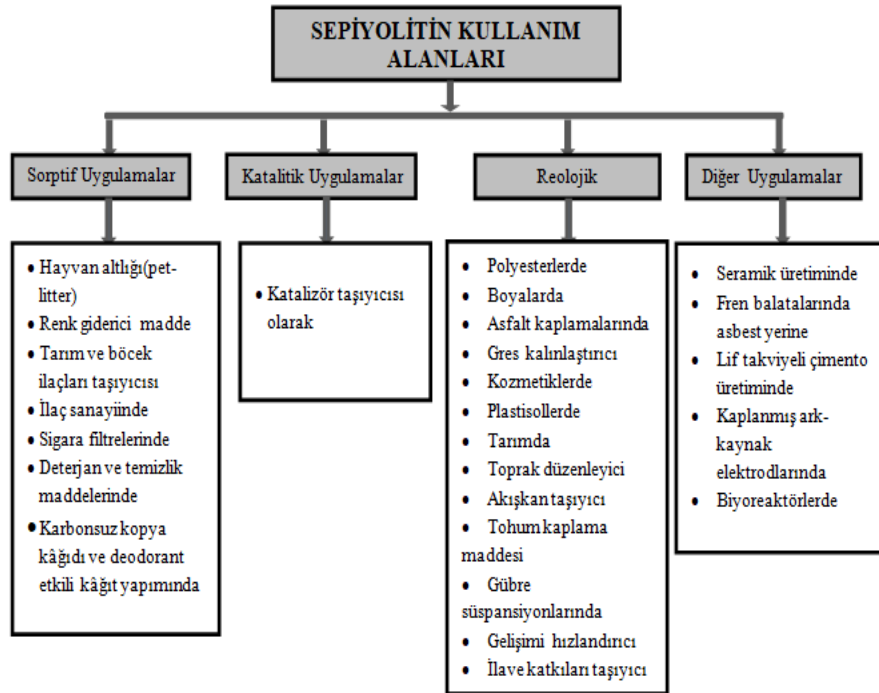
d) Hidroksil suyu (bünye suyu): Spepiyolit kilinin yapısında bulunan ve oktahedral tabakanın ortasında yer alan Mg atomlarının yerinin koordinasyonunda görevli hidroksil gruplarının bozunması sonucu meydana gelen su molekülleridir.

2.5.5.2. Sepiyolit kilinin kullanım alanları

Sepiyolit sahip olduğu lifsi ve gözenekli yapısının yanı sıra yüksek yüzey alanı ve fizikokimyasal aktivite vs. gibi özellikleri nedeniyle son yıllarda yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Bu dikkat çekici özellikler üç ana başlık altında toplanabilmektedir (Gölcür, 2007).

- Sorptif özellikler,
- Katalitik özellikler,
- Reolojik özellikler

Sepiyolit sorptif, katalitik ve reolojik özelliğine bağlı kullanım alanları Şekil 2.13'te gösterilmektedir (Sabah ve Çelik, 1998)



Şekil 2.13. Sepiyolit kilinin kullanım alanları

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada, Ordu ilinin Ünye ilçesi yataklarından çıkarılmış MMT (Ca bentonit) kil örneği ve Eskişehir Sivrihisar ilçesi yakınlarındaki yataklardan çıkarılmış Sepiyolit kil örneği materyal olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, farklı kuvvetlerdeki asitler (HCl, H₃PO₄, H₃BO₃ ve CH₃COOH), NaBH₄, NaOH, Co, Fe ve Mg bu çalışmanın materyal kısmını oluşturmaktadır.

3.1.1. Montmorillonit (Ca bentonit) kili

Ordu Ünye ilçesi yataklarından çıkarılan MMT kil örneğinin kimyasal analizi Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. MMT kilinin kimyasal analizi (Ordu-Ünye)

Numune	Yüzdesi
SiO ₂	62.70%
Al ₂ O ₃	20.10%
Fe ₂ O ₃	2.16%
TiO ₂	0.21%
CaO	2.29%
MgO	3.64%
Na ₂ O	0.27%
K ₂ O	2.53%
P ₂ O ₅	-
Beyazlık	85-87
MMT	85-89%

3.1.2. Sepiyolit kili

Eskişehir Sivrihisar ilçesi yataklarından çıkarılan Sepiyolit kil örneğinin kimyasal analizi Tablo 3.2’de verilmektedir (Sabah ve Çelik, 1999).

Tablo 3.2. Sepiyolit kilinin kimyasal analizi

Bileşim	Yüzdesi
SiO₂	55.97%
Al₂O₃	1.56%
Fe₂O₃	0,77%
TiO₂	0.12%
CaO	0.57%
MgO	22.81%
Na₂O	0,12%
K₂O	0,27%
MnO	0.02%

3.1.3. Kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.3'te verilmektedir.

Tablo 3.3. Kimyasal maddeler

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal formülü	Firma ismi
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	Scharlau
Hidroklorik asit	HCl	Merck
Asetik asit	CH ₃ COOH	Merck
Borik asit	H ₃ BO ₃	Merck
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma Aldrich
Sodyum borhidrür	NaBH ₄	
Azot gazı	N ₂	Habaş
Kobalt	Co	
Demir	Fe	
Magnezyum	Mg	
Saf su	H ₂ O	

3.1.4. Kullanılan alet ve düzenekler

- Etüv
- Dijital hassas terazi (0.001)
- Vakum pompası
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı

3.1.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan cam malzemeler:

- 25 mL'lik balon joje
- 50-600 mL'lik beherler
- 10 mL' lik numune kapları
- 100 ve 1000 mL' lik mezür
- Su banyosu

3.1.6. Killerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

İşlem görmüş ve görmemiş killerin karakterizasyonunun belirlenmesi için XRD, BET, SEM ve FT-IR analizleri gerçekleştirilmektedir.

- Killerin gözenek yapısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizlerinde, Atatürk Üniversitesi, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, “PANalytical Empyrean X- Ray Difraktometresi” kullanılmıştır.
- Killerin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BET analizlerinde, Atatürk Üniversitesi, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, “Micromeritics 3Flex 3 portlu BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyutu ölçüm cihazı” kullanılmıştır.
- Killerin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen SEM analizlerinde, Atatürk Üniversitesi, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde, “ZEISS SIGMA 300 cihazı” kullanılmıştır.
- Killerin fonksiyonel gruplarını, yapıların bağ şekillerini ve yerleşim düzenini belirlemek amacı ile gerçekleştirilen FT-IR analizleri, Siirt Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya Laboratuvarında yapılmıştır.

3.2. Metot

Killer doğadaki halleriyle doğrudan reaksiyonlarda kullanılmamaktadır. Reaksiyonlarda kullanılmadan önce çeşitli işlemler uygulanarak aktif hale getirilmesi gerekmektedir. Çeşitli işlemlere maruz bırakılan killerin özellikleri son derece iyileşmektedir. Bu durum reaksiyonların yüksek verimli olarak gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Bu amaçla bu tezin deneysel çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bunlar sırasıyla killerin asitlerle modifiye edilmesi, katalizörlerin hazırlanması ve hazırlanan katalizörler yardımı ile NaBH_4 'den hidrojen gazı üretim hızının belirlenmesi olarak sıralanmaktadır.

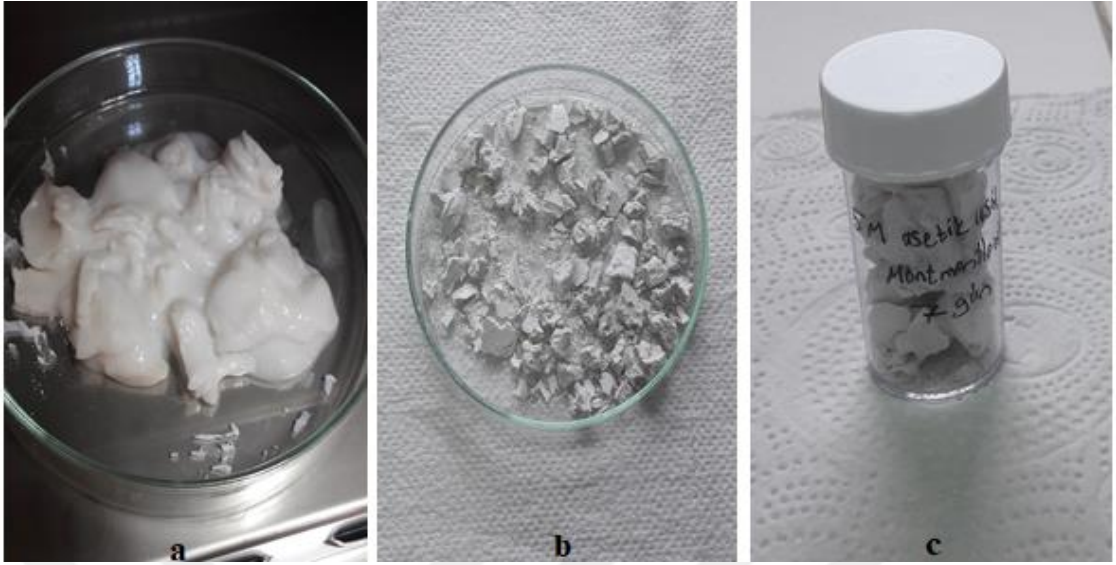
3.2.1. Killerin asitlerle modifiye edilmesi

Killerin asitlerle modifiye edilmesinde her bir çözelti için 20 g yüksek saflıkta öğütülmüş MMT ve Sepiyolit killeri, farklı derişimlerde (1M, 3M, 5M ve 7M) ve farklı kuvvetteki asitlerle (HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH ve H_3BO_3) 500 mL'lik çözeltileri hazırlanmaktadır. Hazırlanan çözeltiler 50-70 °C ve 30 dev/dak hızında manyetik bir karıştırıcı üzerinde 1, 3, 5 veya 7 gün olacak şekilde ayrı ayrı tutulmaktadır. Karışım sonrasında her çözelti, süzgeç kâğıdı ve vakum pompası kullanılarak saf su ile yıkama ve süzme işlemi gerçekleştirilmektedir. Süzme işlemi en az üç kez tekrarlanmaktadır. Yapılan işlemler Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Killerin asitlerle modifiye edilmesi: a. Tartma, b. Karıştırma, c. Süzme

Süzülen numune 100-110 °C'ye ayarlanan etüvde 24 saat bırakılarak kurutulmakta ve kurumuş numune havanda öğütülerek toz haline getirilmektedir. Bu kil numuneleri verimli katalizörlerin elde edilmesinde kullanılmak için depolanmaktadır (Şekil 3.2). Böylece killerin tabakalarından metaller çıkarılmakta ve geniş bir yüzey alanlı-boşluk hacimli kil numuneleri oluşturulmaktadır.



Şekil 3.2. Modifiye edilen kil: a.Süzülmüş, b.Kurutulmuş, c.Depolanmış

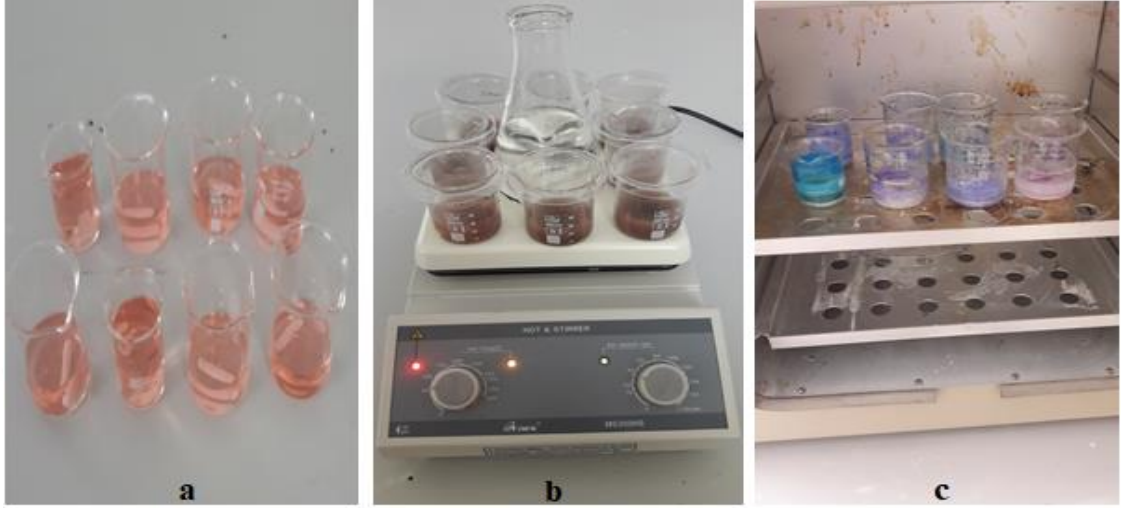
3.2.2. Katalizör hazırlama

Çalışmada kullanılacak katalizörlerin hazırlanmasında, katalizör hazırlama tekniklerinden biri olan emdirme (daldırma) metodu kullanılmaktadır. Bu metot destek maddesi (kil) ve aktif bileşenden(metal) oluşan yapıyı hazırlamak için kullanılmaktadır. Gözenekli bir taşıyıcının bir ya da daha fazla metalik bileşiğin sulu çözeltisi ile karıştırılması sonucunda emdirme metodu gerçekleştirilmektedir. Destek maddesi ve metalik bileşiğin sulu çözeltisi karıştırıldıktan sonra süzme, kurutma ve indirgeme basamakları takip edilerek katalizörler hazırlanmaktadır. Kurutma ve indirgeme basamakları destek maddesinin yapısına göre değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada asitlerle modifiye edilen killere Co, Co+Fe ve Co+Mg metalleri eklenerek verimli katalizörler oluşturulmaktadır.

3.2.2.1. Co metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemi

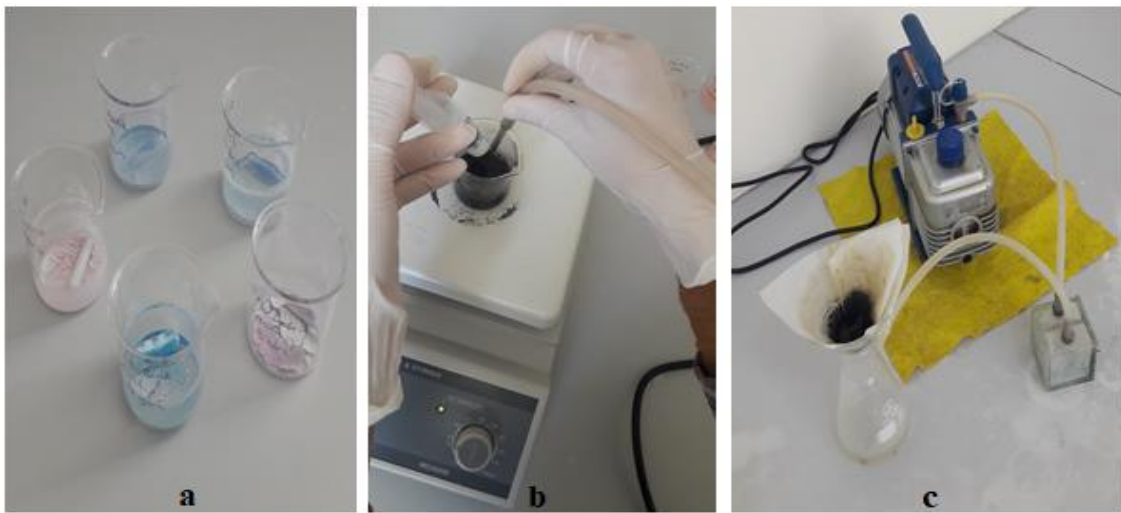
MMT ve sepiyolit killeri asitlerle modifiye edilmesinden sonra her bir katalizör için 0.5 gr modifiyeli kil ve bu kilin %20, %30, %40 ve %50'si olacak şekilde Co metali alınmakta ve her birinden 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmaktadır. Hazırlanan her bir çözeltiliye 0.5 gr asitle muamele edilmiş kil eklenmekte ve manyetik karıştırıcıda (50 °C sıcaklık ve 30 devir/dakika) 5 saat kadar tutulmaktadır. Karıştırma işlemi bittikten

sonra 100-110 °C sıcaklıktaki etüvde tutularak iyice kurutulması sağlanmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Modifiye edilen killere metal yükleme: a.Co metali yükleme b. Karıştırma c.Kurutma

Kurutulan numunelerin her birine tekrar 25 ml saf su eklenmekte ve manyetik karıştırıcı üzerinde bir saat kadar tutularak iyice karışması sağlanmaktadır. Karıştırma işlemi bittikten sonra 1:1 oranında NaBH_4 çözeltisi ile azot gazı (N_2) ortamında indirgeme yapılmaktadır. İndirgenme sırasında siyah bir çökeleğin oluştuğu gözlemlenmektedir. İndirgenen numunelere süzme işlemi uygulanmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Katalizör hazırlamada yapılan indirgeme işlemi: a.Saf su ekleme b.İndirgeme c. Süzme

Süzme ve yıkama işlemlerinden sonra kurutma işlemine geçilmektedir. Kurutma işlemi bittikten sonra da elde edilen numuneler öğütülerek toz haline getirilmekte ve verimli katalizörler oluşturulmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. a. İndirgenen katalizörlerin kurutma b. Elde edilen katalizörleri depolama

3.2.2.2. Co+Fe metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemi

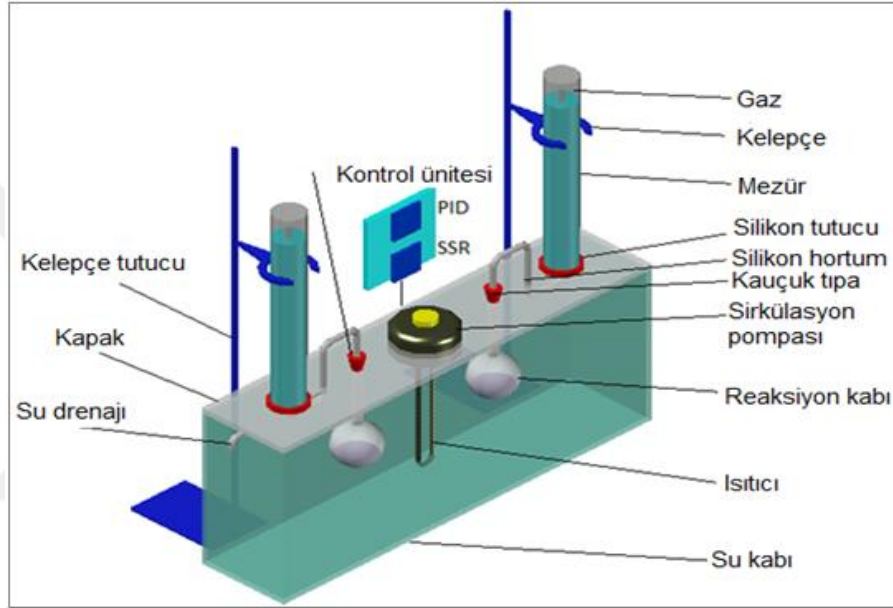
Co+Fe metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemi, Co metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemine benzerlik göstermektedir. Tek farkı çözeltide bulunan Co metali miktarına ek olarak her bir numune için Co'nun %20, %30 ve %40'ı kadar Fe metali eklenmektedir. Diğer işlemler aynı şekilde gerçekleştirilmektedir.

3.2.2.3. Co+Mg metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemi

Co+Mg metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemi, Co metali yüklenmesi ile katalizör hazırlama yöntemine benzerlik göstermektedir. Tek farkı çözeltide bulunan Co metali miktarına ek olarak her bir numune için Co'nun %20, %30 ve %40'ı kadar Mg metali eklenmektedir. Diğer işlemler aynı şekilde gerçekleştirilmektedir.

3.2.3. Hidroliz basamakları

Hidrojen gazının elde edilmesinde kullanılan sistem Şekil 3.6'da gösterilmektedir. Sistem, bir reaksiyon kabı, bir gaz büreti, bir adet PID kontrollü su banyosundan vb. meydana gelmektedir. Kapaklı balon jojeye konan belirli bir miktarda ve konsantrasyona sahip sodyum bor hidrür çözeltisi daha önceden hazırlanmış olan verimli katalizörlerle birleştirilerek hidroliz olayı gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.6. Hidrojen üretim sistemi

Bürette toplanan hidrojen gazının hacim değerleri, su dolu büretteki suyun hidrojen gazıyla yer değiştirmesi sonucu belirli zamanlarda okunarak grafiksel olarak katalizörün etkinliği belirlenmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. MMT Kil Destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B Katalizör Çalışmaları

Killerin esas yapı taşları Si, Al, Fe, Mg gibi iyonları ile oksijen atomları ve hidroksil gruplarıdır. Değişik iklim koşulları altında ayrışma ve parçalanma olaylarına bağlı olarak ortaya çıkan değişik kil tiplerinin yapı şekilleri başlıca iki temel üniteden kaynaklanmaktadır. Bunlardan birincisi, Si atomunun etrafına dizilmiş dört oksijen atomunun (yapı dengesi için bazen hidroksil olabilir) oluşturduğu Si tetrahedronudur. İkincisi ise 3 oksijen veya hidroksilden oluşmuş iki tabaka arasına iyice yerleşmiş katyon (alüminyum, demir veya magnezyum) oktahedral atom modelidir.

Killer, asit ile muamele edildiğinde oktahedral tabakadan Al, Mg ve Fe katyonları, H^+ iyonu ile yer değiştirmektedirler. Aynı zamanda değiştirilebilir katyonlar ile H^+ iyonu arasında da yer değişimi meydana gelmektedir. Fakat silikat gruplarında bir değişiklik oluşmamaktadır. Böylece, yüzey alanı, boşluk hacmi ve boşluk çapı genişlemiş üç boyutlu olarak adlandırılan killer elde edilmektedir. Fakat bu işlem sonucunda katyon değiştirme kapasitesi düşmektedir (Ahmed ve Dutta, 2005). Oktahedral tabakanın parçalanma hızı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve süre ile artarken aynı zamanda oktahedral tabakanın Mg içeriğinin artmasıyla da artmaktadır (Yadav ve ark., 2004). Kil tabakaları arasındaki boşlukta ve yüzeyinde, protonların ve koordinatif olarak doymamış katyonik merkezlerin bulunması, kile Bronsted ve Lewis asitliği kazandırmaktadır. Reaksiyonların aktivitelerinin artırılması katalizörlerin kullanılması ile olmaktadır. Genellikle Lewis veya Bronsted asitlerinin katalizör olarak kullanılması katalitiksel aktiviteyi artırmaktadır. Bilindiği gibi killer de Lewis, Bronsted asitliğine ve Lewis bazlığına sahip maddelerdir. Killerin Lewis bazlığı, tabakada bulunan oksijenler üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden ileri gelmektedir. Lewis asitliği ise, kil tabakalarının yüzeyinde veya uç bölgelerinde bulunan Al^{+3} iyonlarından ileri gelmektedir. Çünkü Al^{+3} iyonları boş orbitallerinden dolayı elektron çifti alıcılarıdır ve aprotik Lewis asidi olarak görev yapmaktadırlar. Ayrıca tabakalar arasında bulunan metal iyonları da Lewis asidi görevi yapmaktadır. Uygun şartlar altında tabakalar arasında su bulunduğundan tabakalardan ileri gelen Lewis bazlığı ve asitliği engellenmiş olmaktadır. Fakat tabakalar arasındaki suyun itilerek bir organik maddenin tabakalar arasına girmesi sonucu kilin Lewis bazlığı ve asitliği tekrar ortaya

çıkılmaktadır. Bronsted asitliği ise kilin iç tabaka bölgelerinde bulunan metal iyonlarının hidrat suyunun metalin polarize etme etkisi altında ayrışması sonucu ortaya çıkan protonlardan ileri gelmektedir. Bundan dolayı killerin asitliği, tabakalar arasındaki su miktarına oldukça bağlı olmaktadır. Metal iyonlarının benzer bir polarize etme etkisi, sulu tuz çözeltilerinde de ortaya çıkmaktadır. Ama kil minerallerinin iç tabakalarında ortaya çıkan bu etki çok daha önem taşımaktadır. Çünkü iç tabaka suyunun dielektrik sabiti sıradan suyunkinden çok daha küçük olmaktadır. İç tabakada bulunan protonlar sulu çözeltilerde bulunan protonlardan daha hareketli görülmektedir. Ayrıca iç tabakada bulunan suyun ayrışma derecesi sulu çözeltilerdekinden 107 kat daha büyük olmaktadır (Yadav ve ark., 2004).

Literatürde NaBH_4 'ün hidrolizi ile ilgili olası reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilmektedir (Brack ve ark., 2015).

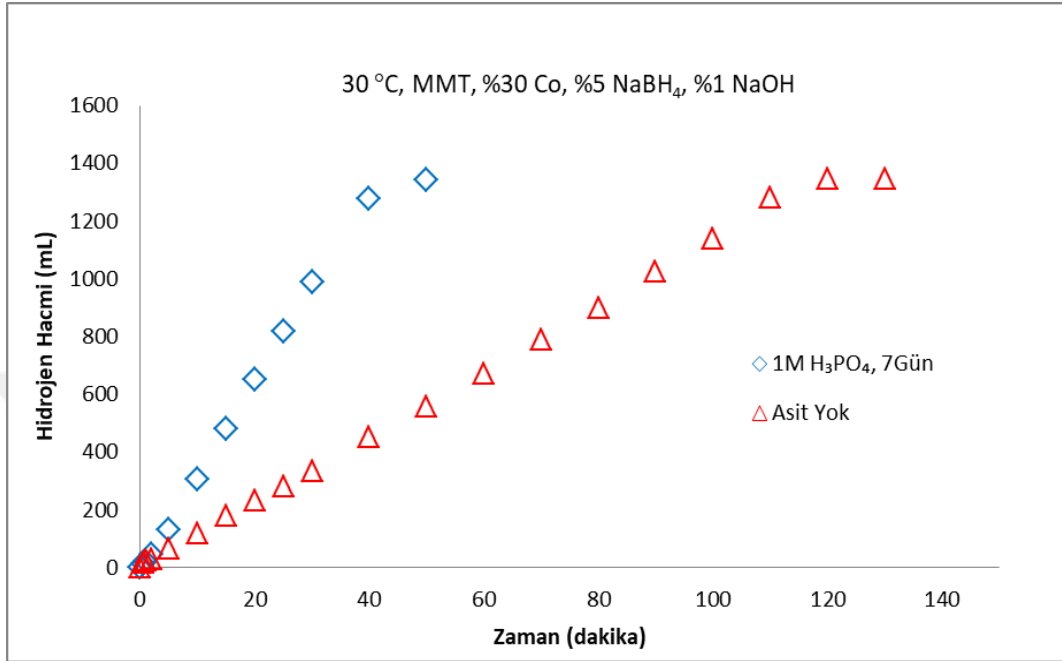


Bazik ortamda proton sayısındaki azalma hidroliz reaksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak reaksiyonda bulunan protonların sayısı artarsa, hidroliz reaksiyonun hızının yavaşlaması önlenmektedir (Brack ve ark., 2015). Bu reaksiyonlardan görülebileceği gibi, bir proton, hidrojen üretimi için önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Dolayısı ile MMT kilinin yapısı içinde bulunan hidrojen iyonları reaksiyon sonucu meydana gelen maksimum hidrojen üretim hızını artırma eğilimi göstermektedir.

4.1.1. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi

Fosforik asit ile muamele edilmemiş MMT kil destekli Co-B (alınan kilin %30'u Co) ve 1M fosforik asit ile 7 gün boyunca muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B (alınan kilin %30'u Co) katalizörlerinin, %5 NaBH_4 , %1 NaOH ortamında ve 30 °C

sıcaklıkta zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen üretim hızları Şekil 4.1’de gösterilmektedir

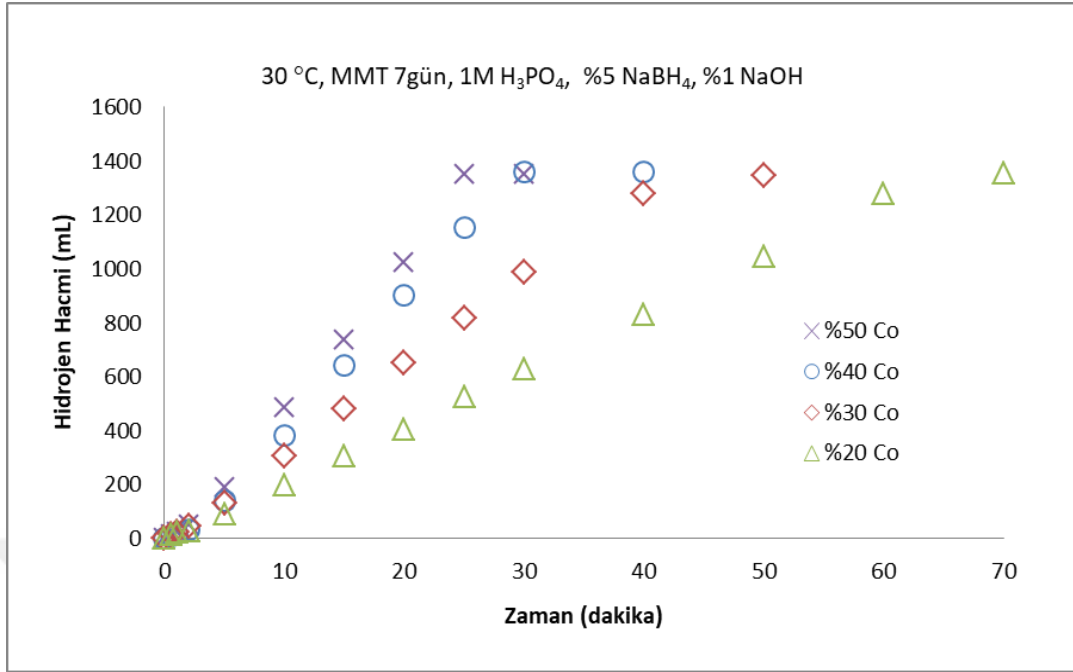


Şekil 4.1. Asitle muamele edilmiş&edilmemiş MMT kil destekli Co-B katalizörlerinden hidrojen gazı eldesi

Şekilde görüldüğü gibi, 1M fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile oluşan hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi yaklaşık olarak 40 dakika olduğu görülmektedir. Ancak asit ile muamele edilmemiş MMT kil destekli Co-B katalizör ile tamamlanma süresi ise yaklaşık 120 dakika civarındadır. Maksimum hidrojen üretim hızları da sırası ile 395 ve 1313 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Bu sonucun muhtemel nedenlerinden biri asit muamelesinden sonra MMT kilinin gözeneklerinde var olan hidrojen iyonları ile ilgili olabilmektedir.

4.1.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne %Co metalinin etkisi

1M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli (ağırlıkça %10, %20, %30, %40 ve %50 Co içeren) Co-B katalizörler (0.1 g) ile %5 NaBH₄, %1 NaOH içeren ortamda ve 30 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



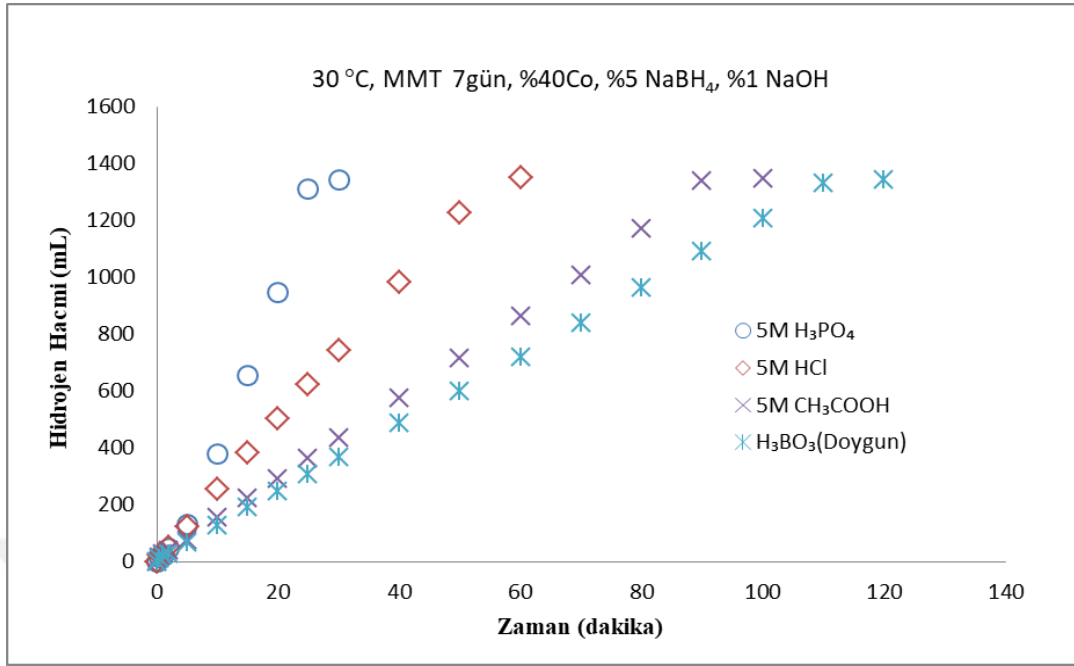
Şekil 4.2. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde %Co metalinin etkisi

Şekilde görüldüğü gibi, bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi, Co-B katalizörünün metal yüzdesinin %20'den %50'ye yükseltilmesi ile yaklaşık 70 dakikadan 25 dakikaya düşmektedir. MMT kil destekli ağırlıkça %20, %30, %40 ve %50 Co içeren reaksiyonundan elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 707, 1243, 1896 ve 1895 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Daha sonraki deneylerde, hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızının en yüksek olduğu Co-B (alınan kilin %40 Co) katalizörü ile devam edilmektedir. Muhtemelen, büyük miktarda Co metali ile Co metal topaklaşması sonucu katalitik aktivite azalmaktadır.

4.1.3. Farklı asitler ile modifiye edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi

MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı elde edilmesinde asitlerin etkisi Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Burada MMT kili; doymuş borik asit, 5M asetik asit, 5M hidroklorik asit ve 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmektedir.

MMT kil destekli (alınan kilin %40 Co içeren) Co-B katalizörü (0.1 g) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C sıcaklıkta hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.

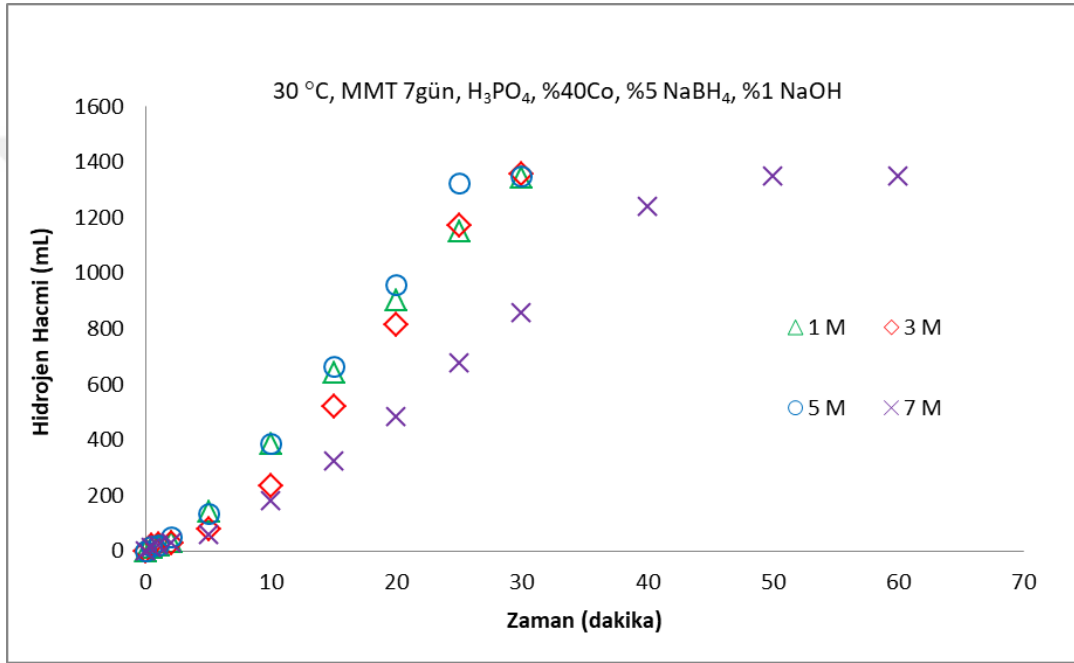


Şekil 4.3. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldeinde asitlerin etkisi

Doymun borik asit, 5M asetik asit, 5M hidroklorik asit ve 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile bu reaksiyonların tamamlanma süreleri sırası ile 111, 90, 55 ve 26 dakika olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, doymun borik asit, 5M asetik asit, 5M hidroklorik asit ve 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları ise sırasıyla 302, 374, 614 ve 1292 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Görüldüğü gibi en iyi sonuç fosforik asit ile oluşturulan katalizöre ait olduğu görülmektedir. Aslında bu sonuç ilginçtir. Çünkü kullanılan asitler içinde en kuvvetli asit hidroklorik asit olduğu görülmektedir. Asit kuvvetlik değerlerine göre hidroklorik asit ile muamele edilen MMT kil destekli katalizörün daha etkin olması beklenmektedir. Bilindiği gibi fosforik asit üç asitlik sabiti bulunan bir asittir. Birinci K_a sabiti 10^{-2} civarında olmasına rağmen diğer K_{a2} ve K_{a3} sabitleri oldukça düşük olmaktadır. Muhtemelen bu asitlerin yapısında bulunan hidrojenlerin yanında fosforik asitin yapısında bulunan fosfor da bu hidroliz reaksiyonunda etkin rol oynamaktadır. Çalışmanın diğer kısımlarında fosforik asitle muamele edilmiş MMT kili ile çalışılmaktadır.

4.1.4. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne derişimin etkisi

Fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli (alınan kilin%40 Co içeren) Co-B katalizörü (0.1 g) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C'de hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine fosforik asit derişiminin etkisi Şekil 4.4'te verilmektedir.



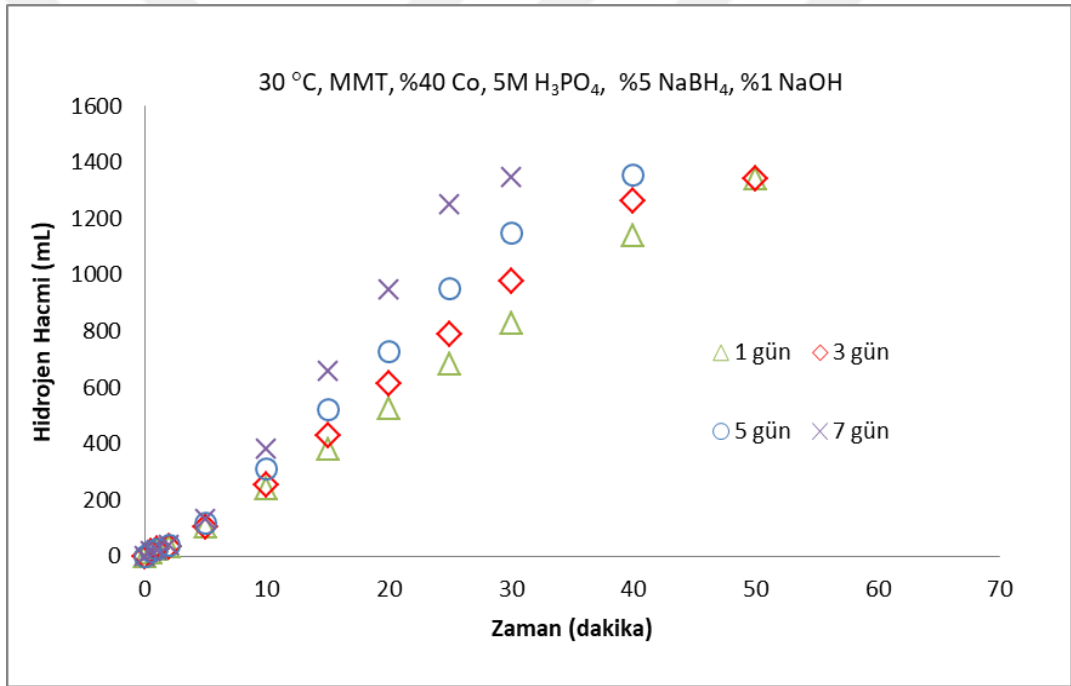
Şekil 4.4. MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde derişimin etkisi

Burada kullanılan derişim değerleri 1M, 3M, 5M ve 7M'dır. Bu derişim değerleri ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süreleri sırasıyla 30, 30, 25 ve 50 dakika olmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi 1M ve 3M fosforik asit ile oluşturulan MMT kil destekli reaksiyonun tamamlanma süreleri aynı olduğu görülmektedir. Ancak 5M asit ile oluşturulan MMT kil destekli reaksiyonun tamamlanma süresinde önemli bir azalma söz konusu iken 7M asit ile oluşturulan reaksiyonda ise yükselme söz konusu olmaktadır. Bunun nedeni fosforik asitin yüksek derişimlerde kullanılması ile MMT kilinin yapısında muhtemelen deformasyonlar oluşturmaktadır. Bu deformasyonlar hidrojen üretim süresini de olumsuz etkilemektedir. Hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süreleri bakımından en iyi sonuç 5M fosforik asit ile oluşturulan

reaksiyona ait olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında 5M fosforik asit kullanılmaktadır.

4.1.5. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne asitle muamele süresinin etkisi

1gün, 3gün, 5gün ve 7 gün boyunca 5M fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli (alınan kilin%40 Co içeren) Co-B katalizörleri (0.1 g) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH ortamında oluşturulan hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi Şekil 4.5'te verilmektedir.

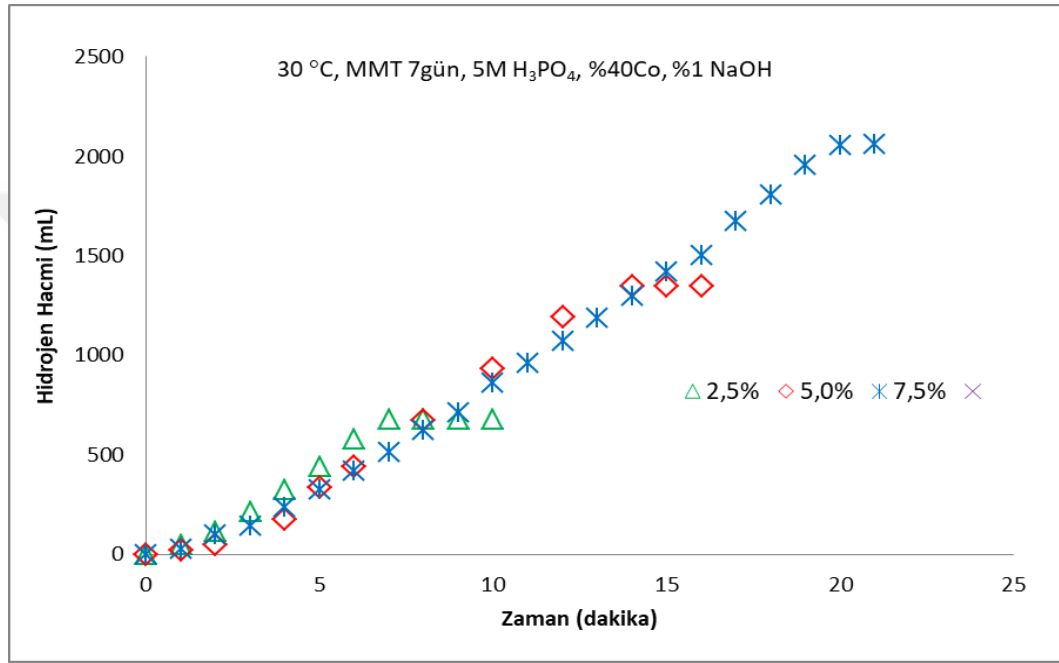


Şekil 4.5. Asitle muamele süresinin MMT kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesine etkisi

Şekilde görüldüğü 1gün, 3gün, 5gün ve 7 gün için oluşturulan katalizörlerin hidroliz reaksiyonlarının tamamlama süreleri sırasıyla 50, 50, 40 ve 28 dakika olduğu görülmektedir. Bu hidroliz reaksiyonunun bekleme süreleri bakımından en iyi sonuç 7 gün boyunca bekletilen reaksiyona ait olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında 7 gün asitle muamele edilen MMT kili kullanılmaktadır.

4.1.6. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne NaBH₄ konsantrasyonunun etkisi

Hidrojen üretim reaksiyonu üzerine farklı yüzdelerde (%2.5, %5 ve %7.5) NaBH₄ konsantrasyonunun etkisi, 0,1 g MMT kil destekli Co-B (ağırlıkça %40 Co içeren) katalizör ile 30 °C de gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.6. MMT destekli Co-B katalizöründe NaBH₄'ün etkisi

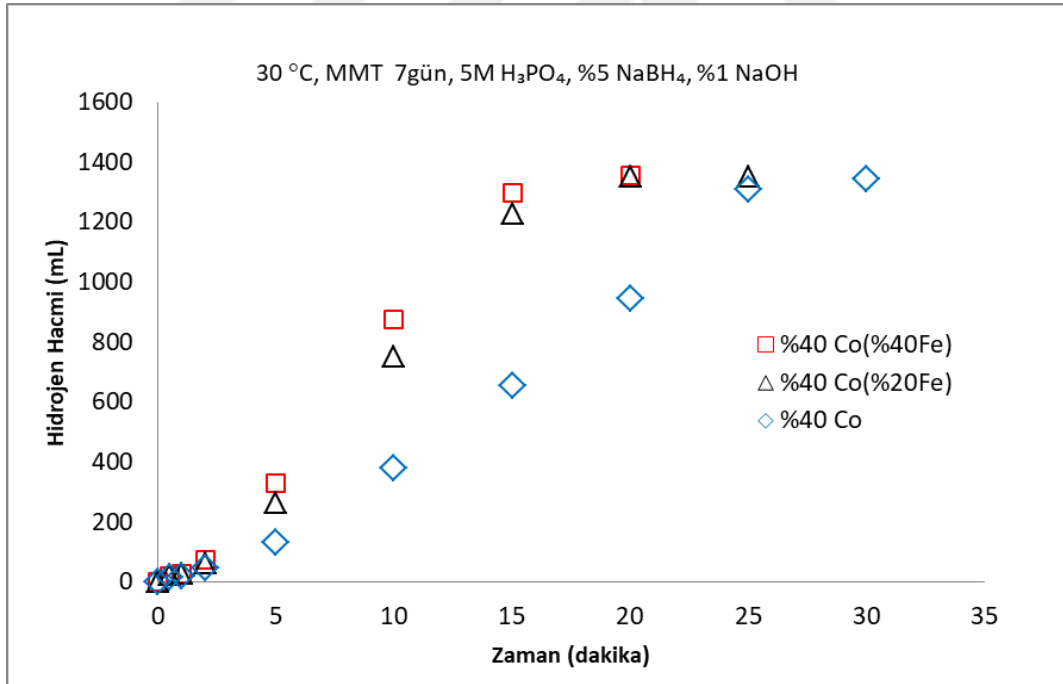
Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, NaBH₄ konsantrasyonundaki artışla, bu hidroliz reaksiyonundan oluşan hidrojen hacimleri de doğrusal olarak artmaktadır. %2.5, %5, ve %7.5 sodyum borhidür miktarı ile bu hidroliz reaksiyonundan elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları sırası ile 1889, 2587, 2452 ml/dak/g_{katalizör} olarak elde edilmektedir. Görüldüğü gibi NaBH₄ konsantrasyonunun artması ile birlikte maksimum hidrojen üretim hızında düşme söz konusu olmaktadır.

NaBH₄ konsantrasyonunun artması ile bu hidroliz reaksiyonu oluşan sodyum metaborat kristalleri bu MMT kil destekli Co-B katalizör yüzeyinin aktif bölgelerini kaplayarak katalitik aktiviteyi bloke edebilmektedir. Sonuç olarak, NaBH₄ konsantrasyonu ağırlıkça %2.5'den % 7.5 seviyesine yükseldikçe hidrojen üretim hızı azalmaktadır.

Amendola ve ark. (1999), Amendola ve ark. (2000). Ru katalizör ile yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde ettikleri görülmektedir. Aynı yazarlar bu sonucu çözelti viskozitesindeki bir artışın neden olabileceğini belirlemektedirler. Bununla birlikte, Zhang ve ark. (2007). NaBH_4 'ün Ni katalizörleri kullanılarak hidroliz oranının, NaBH_4 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını bildirmektedir.

4.1.7. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne demir metalinin etkisi

5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörleri (0.1 g) ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi (alınan kilin %40'ı kadar Co ve Co'nun %20 ve %40'ı kadar Fe ilavesinin etkisi) Şekil 4.7'de sunulmaktadır. Bu deneyler %5 NaBH_4 ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C'de gerçekleştirilmektedir.



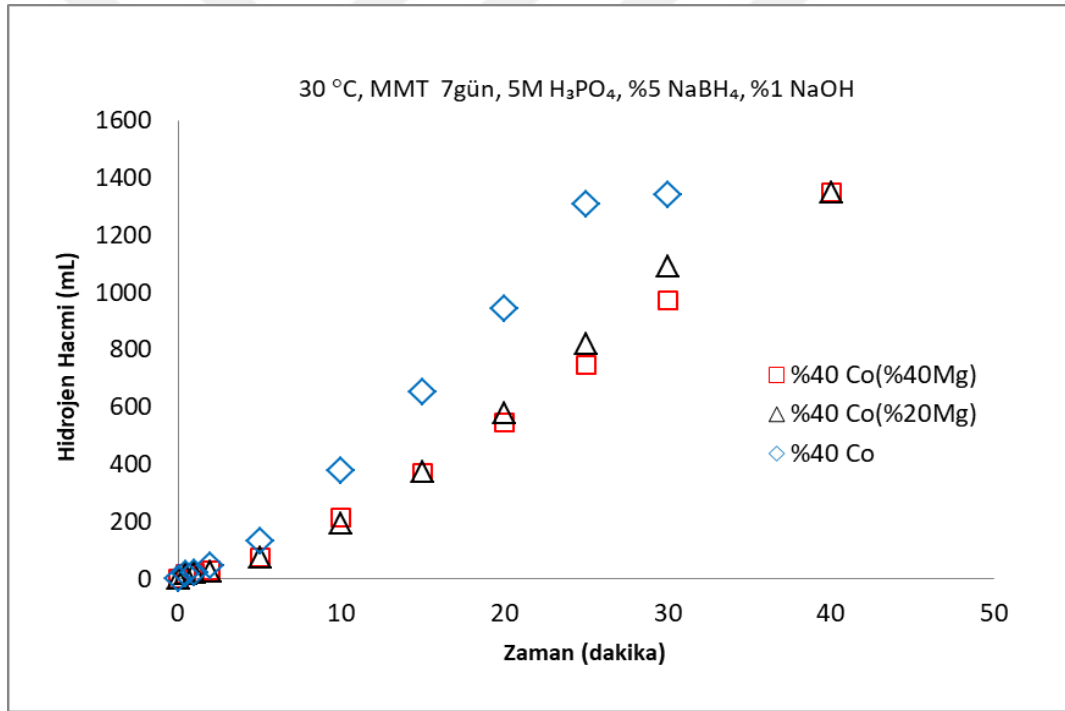
Şekil 4.7. MMT destekli Co-Fe-B katalizöründe demir metalinin etkisi

Şekilde görüldüğü gibi, NaBH_4 hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörleri ile bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1869, 3784 ve 4744 ml/dak/g_{katalizör} olarak

bulunmaktadır. Görüldüğü gibi Fe ilavesinin maksimum üretim hızı üzerine olumlu etkisi söz konusu olmaktadır.

4.1.8. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne magnezyum metali ilavesinin etkisi

5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörleri (0.1 g) ile NaBH₄ hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi (alınan kilin %40'ı kadar Co ve Co miktarının %20 ve %40 kadar Mg ilavesinin etkisi) Şekil 4.8'de sunulmaktadır. Bu deneyler %5 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C'de gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.8. MMT destekli Co-Mg-B katalizöründe magnezyum metalinin etkisi

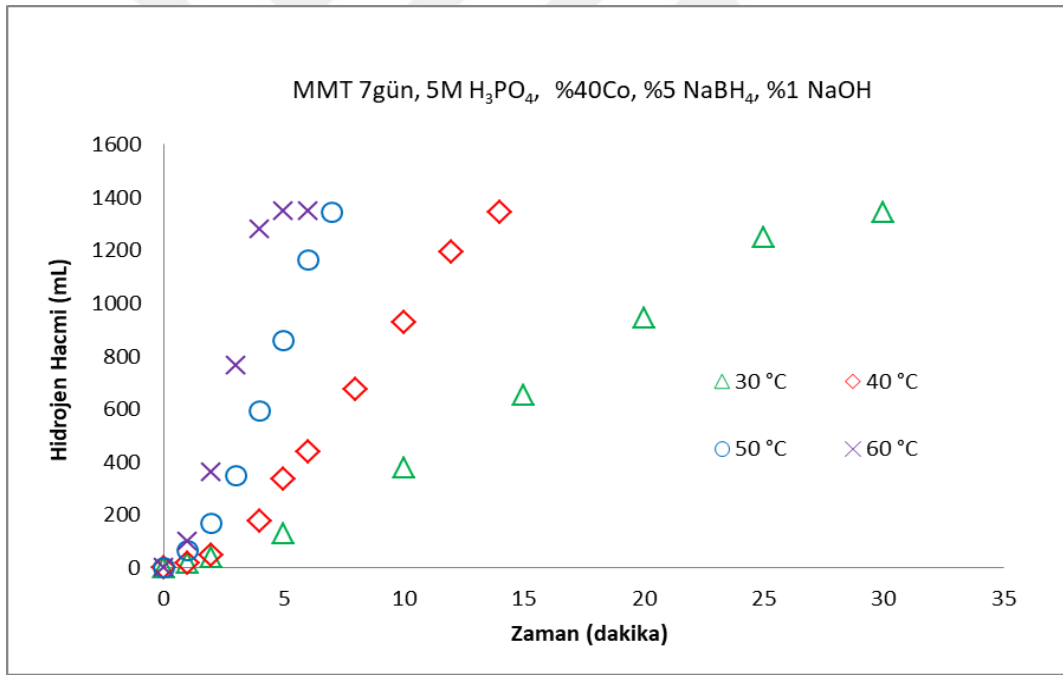
NaBH₄ hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörleri ile bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1869 ve 1125,894 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Anlaşılabileceği gibi, Mg metali Fe metali kadar etkin olmadığı görülmektedir. Bu sonucun muhtemel nedeni Fe ve Mg iyonlarının asitlikleri ile ilgili olabilmektedir. Fe iyonlarının asitliği Mg dan

daha yüksek olması bu hidroliz reaksiyonu için maksimum hidrojen üretim hızını olumlu etkilemiş olabileceği görülmektedir.

4.1.9. Kinetiksel çalışmalar

4.1.9.1. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarında önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B (alınan kil miktarının %40'ı kadar Co içeren) katalizörler (0.1 g) ile %5 NaBH_4 , %1 NaOH ve 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarındaki hidroliz reaksiyonunun bir sonucu olarak hidrojen üretim hızları Şekil 4.9'da sunulmaktadır.



Şekil 4.9. MMT destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

Şekilde görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonunda sıcaklık oldukça etkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 30°C den 60°C ye artmasıyla önemli derecede bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 30 dakikadan 5 dakikaya kadar azalmaktadır. Aynı zamanda hidrojen üretim hacimlerinde de bir artış söz konusu olmaktadır. 30, 40, 50 ve 60°C sıcaklık ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim

hızları sırasıyla 1869, 2910, 3710 ve 15760 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. 30, 40 ve 50°C sıcaklıklar için orantılı bir artış olmasına karşın 60°C sıcaklıkta daha yüksek bir artış elde edildiği görülmektedir. NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen MMT kil destekli Co-B katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde Arrhenius denklemi kullanılarak belirlenmektedir:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4.6)$$

Denklemden verilen “k” reaksiyon hızı sabiti, “A” reaksiyon sabiti, “E_a” aktivasyon enerjisi

(kJ/mol), “R” ideal gaz sabiti ve “T” sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

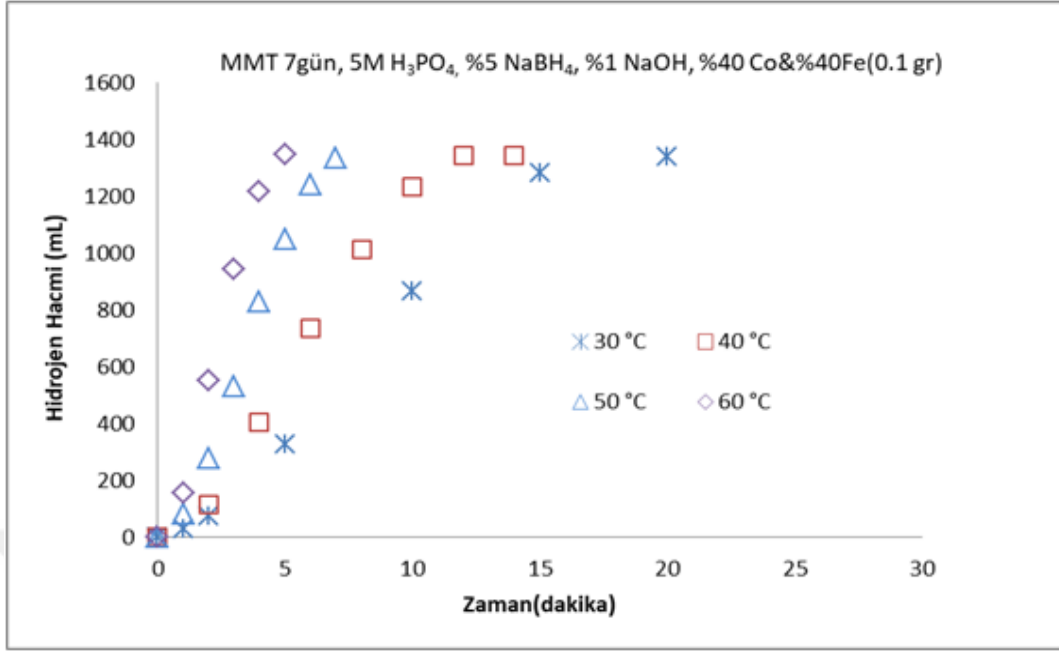
lnk'nin 1/T'ye karşı çizilmesiyle elde edilen Arrhenius grafiğinden aktivasyon enerjisi 49.5 kJ/mol olarak bulunmaktadır.

Bu aktivasyon enerjisi, bu çalışmada kullanılan asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesinin, literatür çalışmalarında kullanılan Co-Ni-Mo-P/γ-Al₂O₃ (52.4 kJ/mol) (Li ve ark., 2016), Co-Mn-B/Ni köpük (55 kJ/mol) (Mitov ve ark., 2007), Ni-Ru/50WX8 (52.7 kJ/mol) (Liu ve ark., 2009), Co-B/Ni köpük (52.7 kJ/mol) (Dai ve ark., 2008) gibi farklı katalizör sistemlerinden daha etkili olduğu anlamına gelmektedir.

4.1.9.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B (ağırlıkça %40 Co ve Co'nun %40 Fe içeren) katalizörler (0.1 g) kullanarak %5 NaBH₄, %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sıcaklık etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C değerlerinde incelenmekte ve Şekil 4.10'da sunulmaktadır.

Şekilden de görüldüğü gibi bu hidroliz reaksiyonu üzerine sıcaklık oldukça etkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 30 °C den 60 °C ye artmasıyla önemli derecede bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 20 dakikadan 5 dakikaya kadar azalmaktadır. 30, 40, 50 ve 60 °C ile bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 4536, 6680, 8600 ve 13960 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. 30, 40 ve 50 °C için orantılı bir artış olmasına karşın 60 °C de çok yüksek bir değer elde edilmektedir.



Şekil 4.10. MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

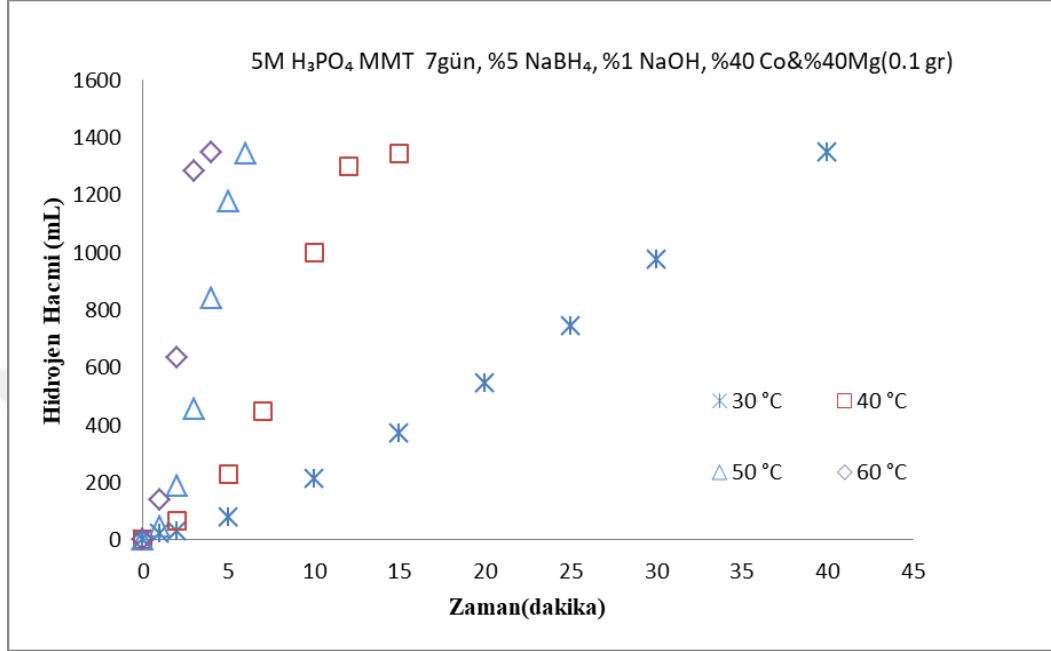
NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü için aktivasyon enerjisi 38.90 kJ/mol olarak bulunmaktadır. Bu değer asitle muamele edilen MMT kil destekli Co-B katalizörü için bulunan aktivasyon enerjisi değerinden daha düşük bir değer olduğu görülmektedir.

4.1.9.3. Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B (ağırlıkça %40 Co ve Co'nun %40 Mg içeren) katalizörler (0.1 g) ile %5 NaBH_4 , %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sıcaklık etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C değerlerinde incelenmekte ve Şekil 4.11'de sunulmaktadır.

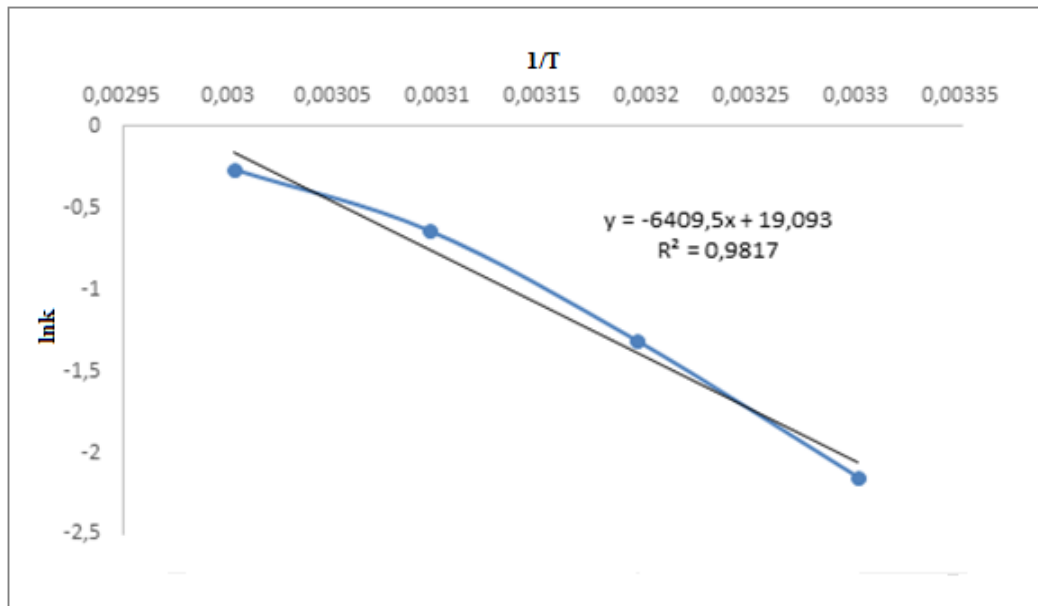
Sıcaklığın 30 °C den 60 °C ye artmasıyla önemli derecede bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 40 dakikadan 4 dakikaya kadar azalmaktadır. 30, 40, 50 ve 60 °C ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 696, 3920, 9720 ve 22640 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Burada ilginç bir durum görülmektedir. Çünkü 30 ve 40 °C de elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları MMT kil destekli Co-B ve Co-Fe-B katalizörlerine göre çok düşük iken

40 ve 50 °C de elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları aynı katalizörlere göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

Bu sonucun muhtemel nedeni sıcaklığın artması ile Mg partiküllerinin diğer Co ve Fe partiküllerine oranla daha aktif olmaları ile ilgili olabileceği görülmektedir.



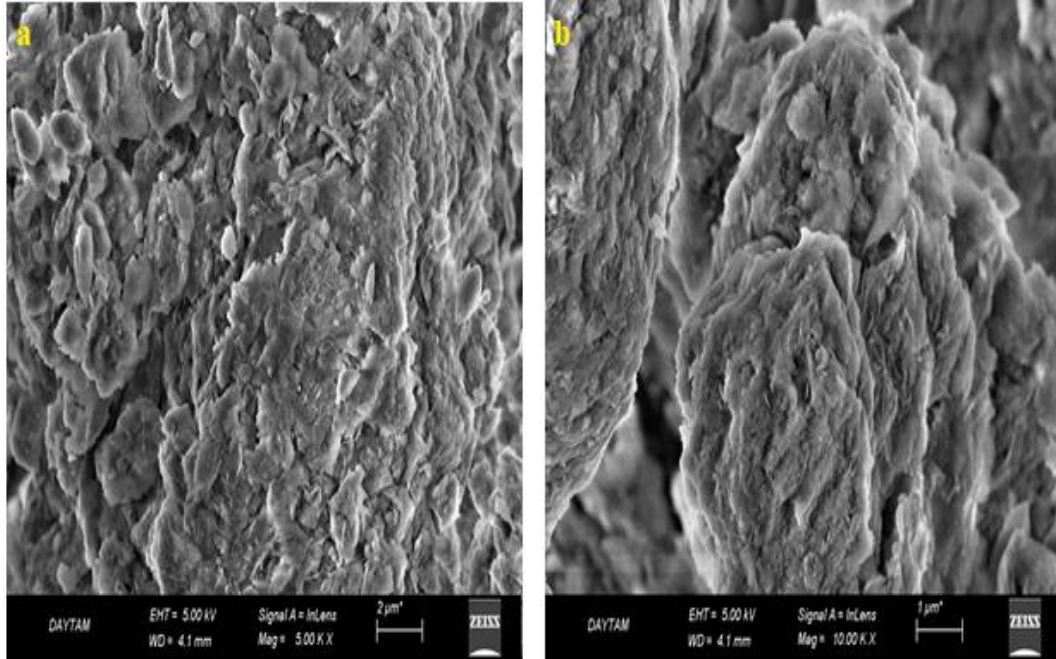
Şekil 4.12. MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği

NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü için $\ln k$ 'nin $1/T$ 'ye karşı çizilmesiyle elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Aktivasyon enerjisi 52.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer asitle muamele edilen MMT kil destekli Co-B katalizörü için bulunan aktivasyon enerjisi değerinden daha yüksektir.

4.1.10. SEM analizleri

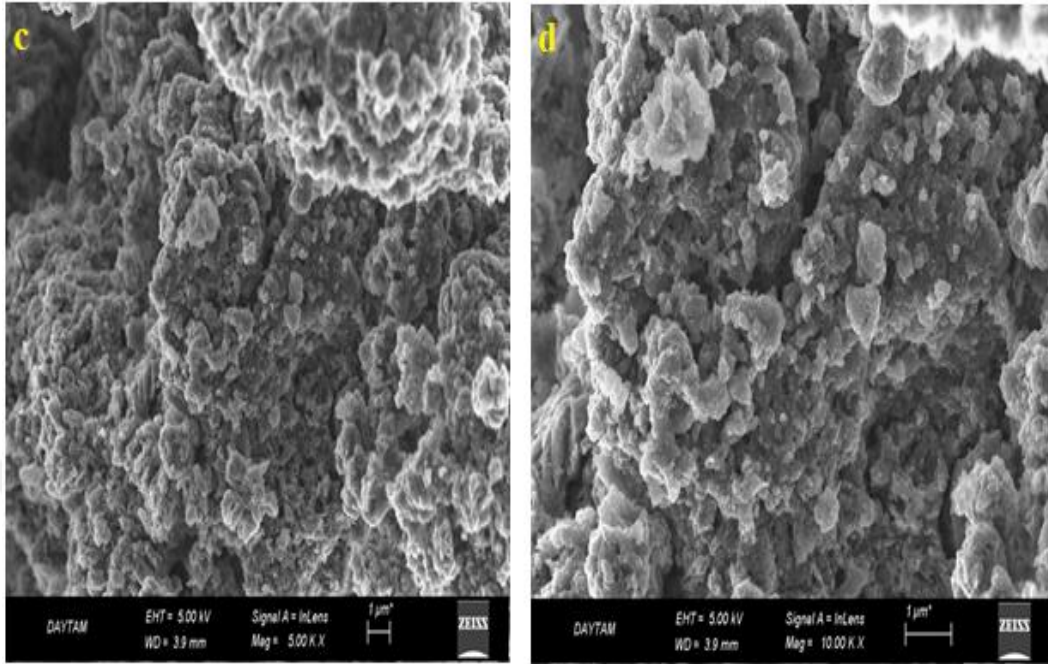
Fosforik asit ile muamele edilen ve edilmeyen MMT kilinden hazırlanan katalizörlerin yüzey morfolojisi değişimi hakkında daha fazla bilgi edinmek için SEM tekniği uygulanmaktadır. Şekil 4.13-4.17 aralığında numunelerinin SEM görüntüleri verilmektedir: (Saf MMT kili (a, b), fosforik asitle muamele edilmiş MMT kili (c, d), fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü (e, f), fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörü (g, h) ve fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörü (i, j)) çeşitli ölçeklerde çekilmiş görüntüler incelenmektedir.

4.1.10.1. Saf MMT kilinin SEM görüntüleri



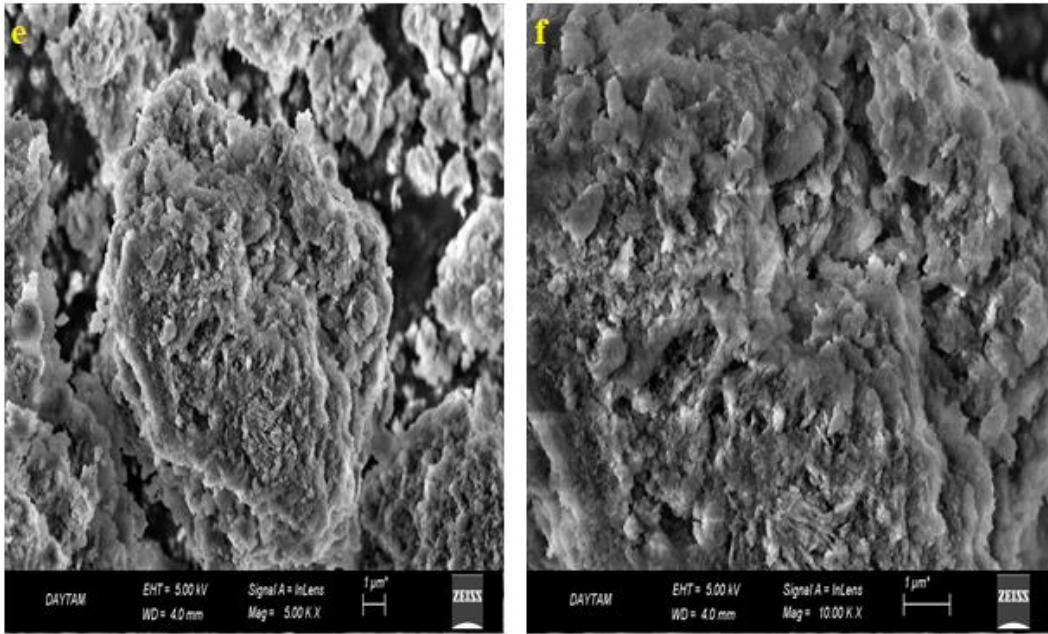
Şekil 4.13. Saf montmorillonit kilinin SEM görüntüleri

4.1.10.2. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kilinin SEM görüntüleri



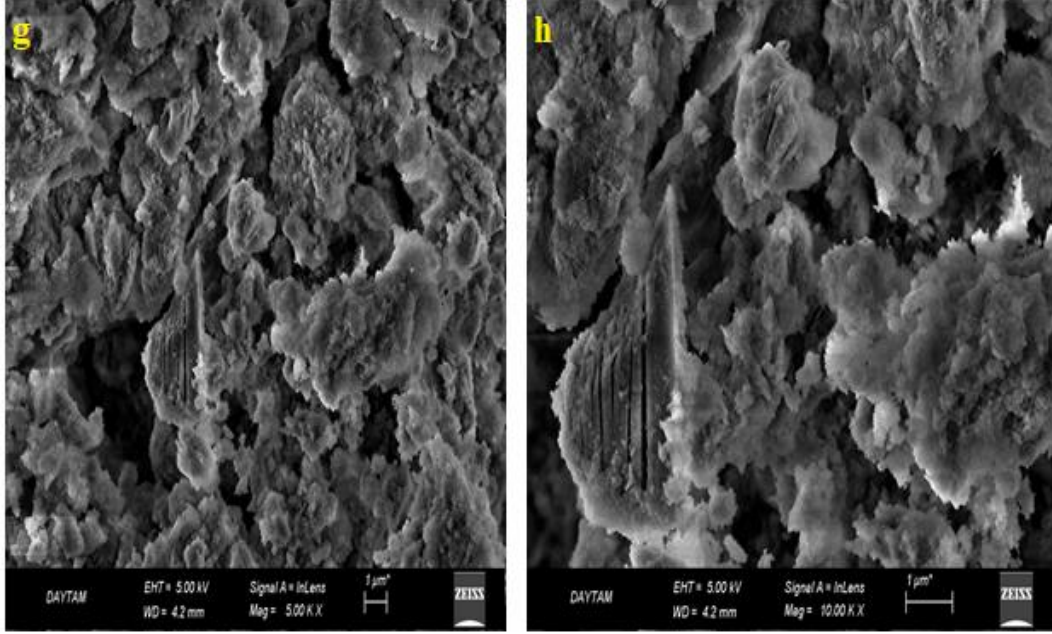
Şekil 4.14. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin SEM görüntüleri

4.1.10.3. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri



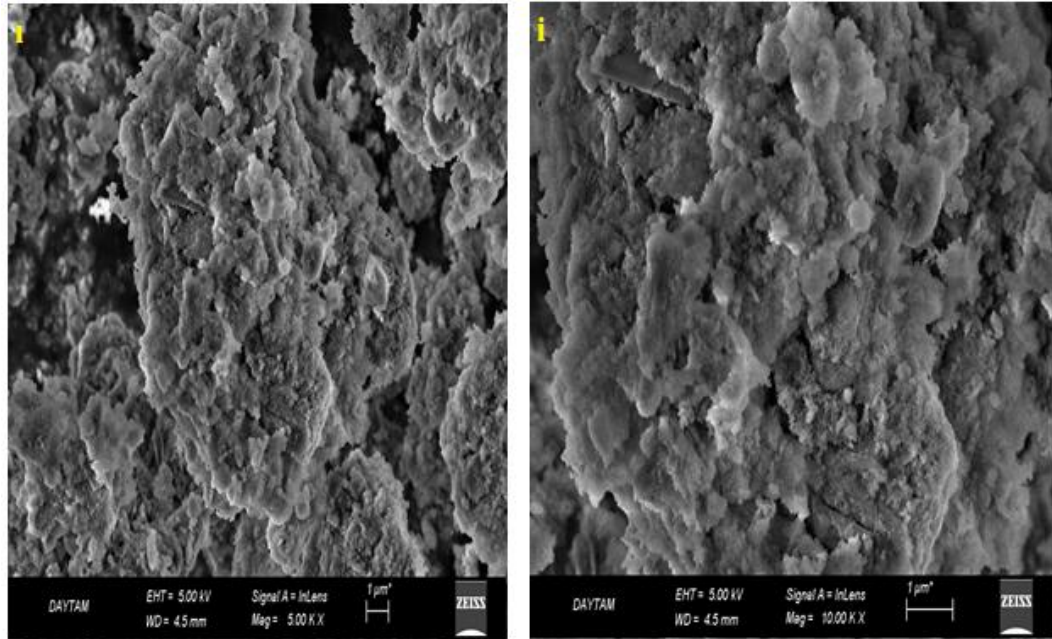
Şekil 4.15. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri

4.1.10.4. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri



Şekil 4.16. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri

4.1.10.5. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri



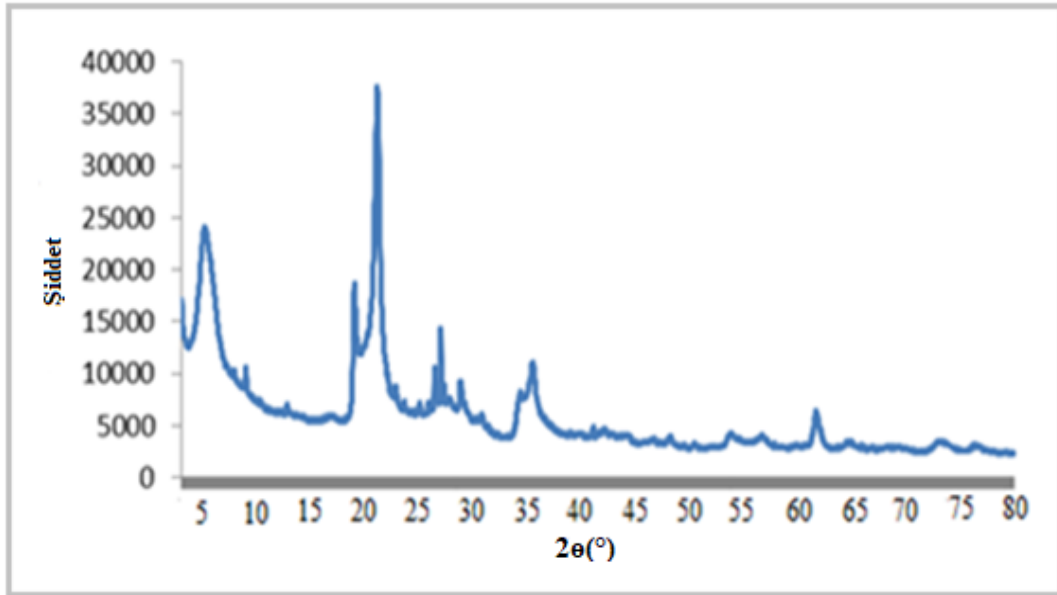
Şekil 4.17. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri

Sem görüntülerine bakıldığı zaman MMT kil yüzeyinin, asitle muamele edilmesi ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılmasında belirgin değişiklikler olduğu görülmektedir. Saf MMT kilinin yüzey morfolojisi, asit aktivasyonundan sonra önemli ölçüde değişmekte ve daha homojen bir morfolojiye sahip olarak daha belirgin bir hale gelmektedir. Aynı zamanda, fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B, Co-Fe-B, Co-Mg-B katalizörlerinin SEM görüntüleri, ilave edilen metal katalizörleri sayesinde MMT kilinin yüzeyini hemen hemen tamamen kapladığını göstermektedir.

4.1.11. XRD analizleri

4.1.11.1. Saf MMT kilinin XRD analizi

Saf MMT kilinin XRD desenleri Şekil 4.18'da gösterilmektedir.

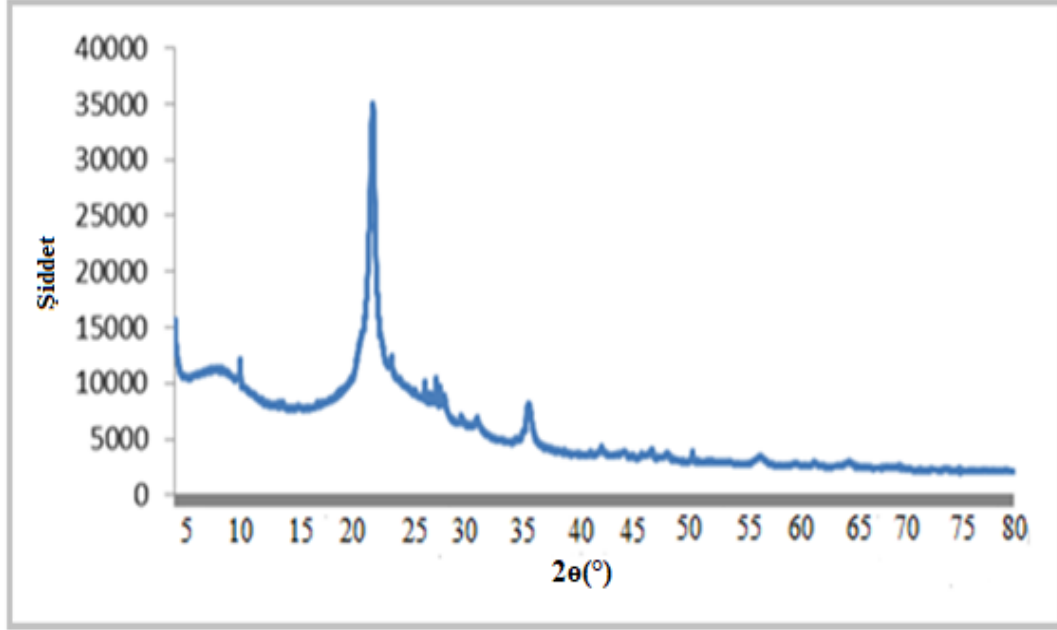


Şekil 4.18. Saf montmorillonit kilinin XRD analizi

Kil destekli katalizörlerin XRD ile karakterize edilmesi, ilişkili kil minerallerinin varlığını doğrulamayı amaçlanmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi bu çalışmada incelenen saf MMT kilinin X-ışını kırınım desenleri, MMT kili (6.3, 7.58, 21.89, 27.7, 36.33 °) ve illit kili (8.9, 61.73 °) mevcudiyetini göstermektedir. Yaklaşık 22 °, 27 ° ve 29.4 ° 'da gözlemlenen diğer yansımalar, sırasıyla, kristobalit, kuvars ve kalsite karşılık gelmektedir. (Eisazadeh ve ark., 2010).

4.1.11.2. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kilinin XRD analizi

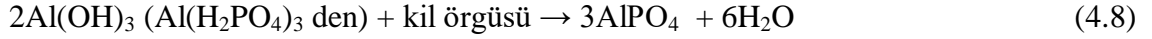
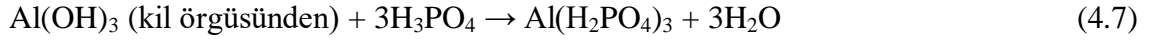
5M fosforik asit ile 7 gün boyunca muamele edilmiş MMT kilinin XRD desenleri Şekil 4.19’da gösterilmektedir.



Şekil 4.19. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin XRD analizi

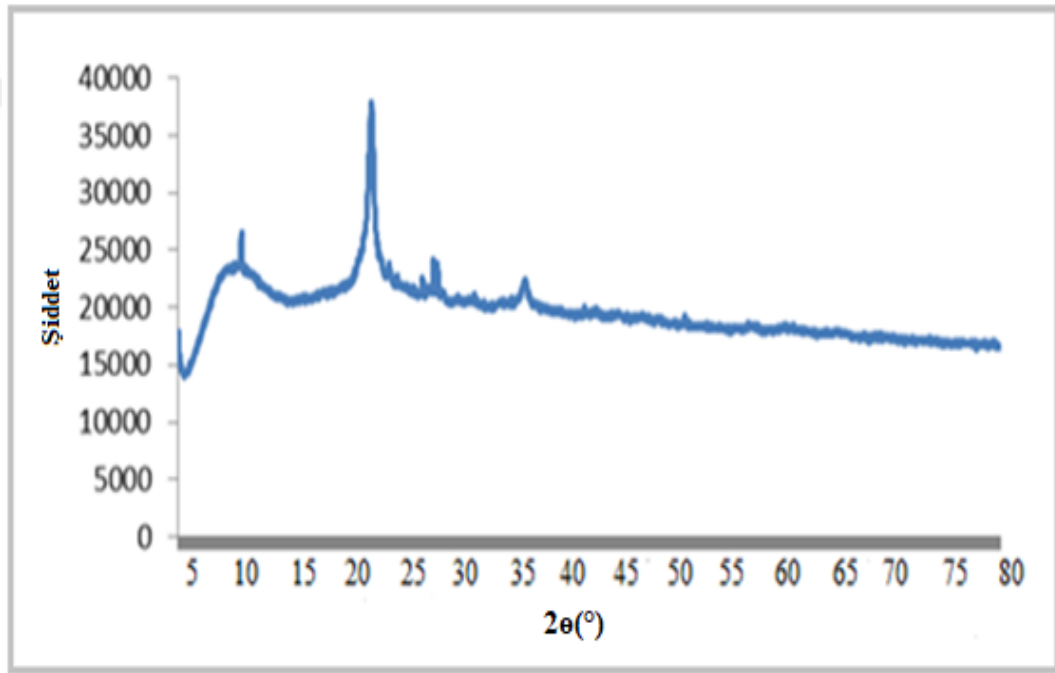
Şekilde görüldüğü gibi, asit muamelesinden sonra özellikle 6.3 ° deki pik tamamen ortadan kalkmakta diğer piklerin de pik şiddeti azalmaktadır. Yani kristal yapıdan amorf yapıya bir dönüşüm söz konusu olmaktadır. Bununla birlikte, 7 gün boyunca 5M fosforik asitle muamele edilen MMT kilinin yapısında hala bazı pikler bulunmaktadır. Genellikle, asit aktivasyonundan sonra MMT kilinin katmanlı yapısının kısmen tahrip olduğu görülmektedir (Yıldız ve ark., 2004; Zhou ve ark., 2003). Literatürde, MMT kilinin asit ile muamelesinden sonra piklerin şiddetlerin azaldığı ve pik genişlemelerinin olduğu ifade edilmektedir (Yu ve ark., 2013; Zhou ve ark., 2003).

Genel olarak asitler, alümina ve diğer metal oksitlerin kil minerallerinden uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır. Herzog ve Mitchell, (1963), Lyons ve McEwan, (1962) göre, bir toprağa çözümlü fosforik asit eklendiğinde, başlangıçta çözümlü alüminyum ile ardışık reaksiyonlara girme eğilimi söz konusu olup fosfor içeren bileşikler çökelmektedir. Böylece, oda sıcaklığında genel reaksiyon ise şöyle verilmektedir:



4.1.11.3. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi

Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli(alınan kil miktarının %40'ı kadar Co metali) Co-B katalizörün XRD desenleri Şekil 4.20'de gösterilmektedir.

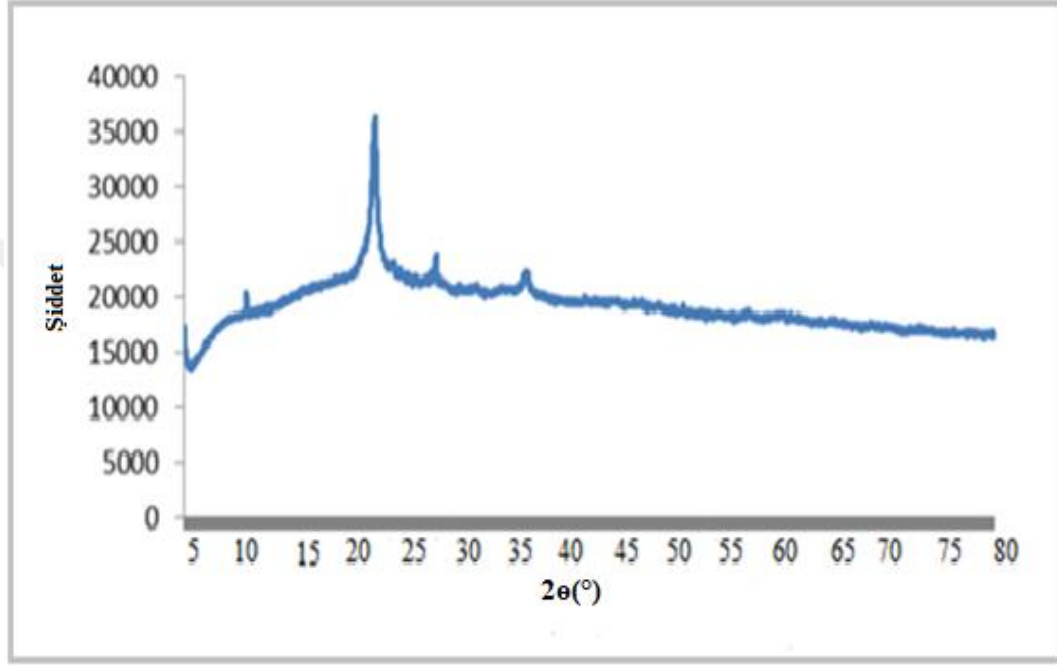


Şekil 4.20. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi

Şekilde görüldüğü gibi elde edilen XRD desenleri 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörüne ait XRD desenlerine benzerlik göstermektedir. Sadece pik yüksekliklerinde bazı kaymalar ve pik şiddetlerinde düşüşler söz konusudur. Aynı zamanda Co ile ilgili herhangi bir pik elde edilmemiştir. Bu durum, Co metalinin amorf yapıda olduğunu ve Co iyonunun MMT kilinin yüzeyinde iyon değişimi veya spesifik olmayan yüzey adsorpsiyonu ile adsorbe edildiğini ifade etmektedir (Eren ve Afsin, 2008; Vejsada ve ark., 2005; Zhou ve ark., 2007).

4.1.11.4. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörün XRD analizi

Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörünün XRD desenleri Şekil 4.21’de gösterilmektedir.

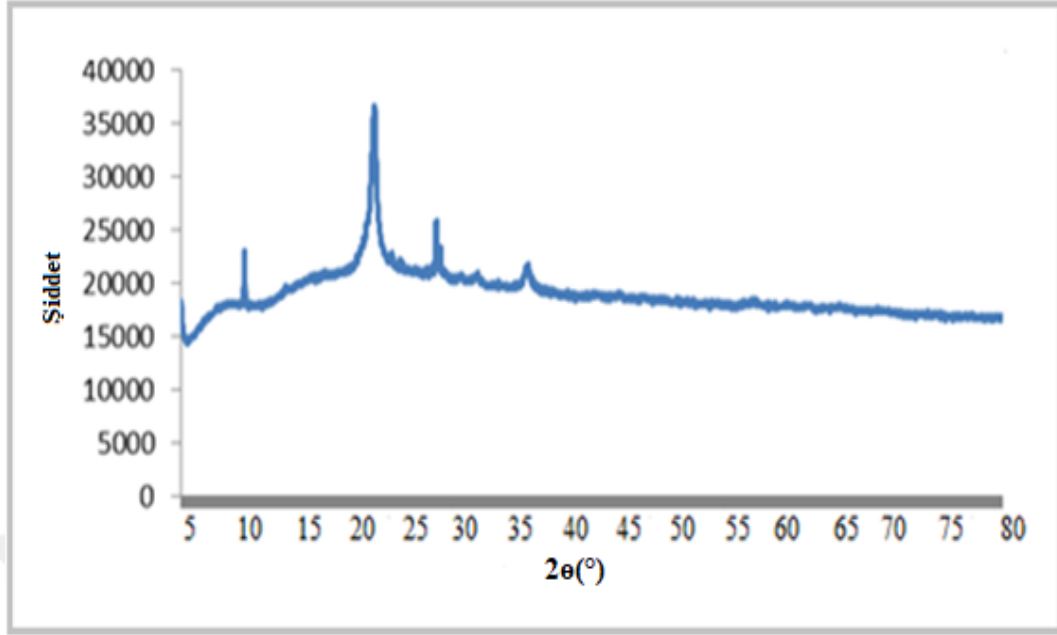


Şekil 4.21. Fosforik asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörünün XRD analizi

4.1.11.5. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörün XRD analizi

Fosforik asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörünün XRD desenleri Şekil 4.22’de gösterilmektedir.

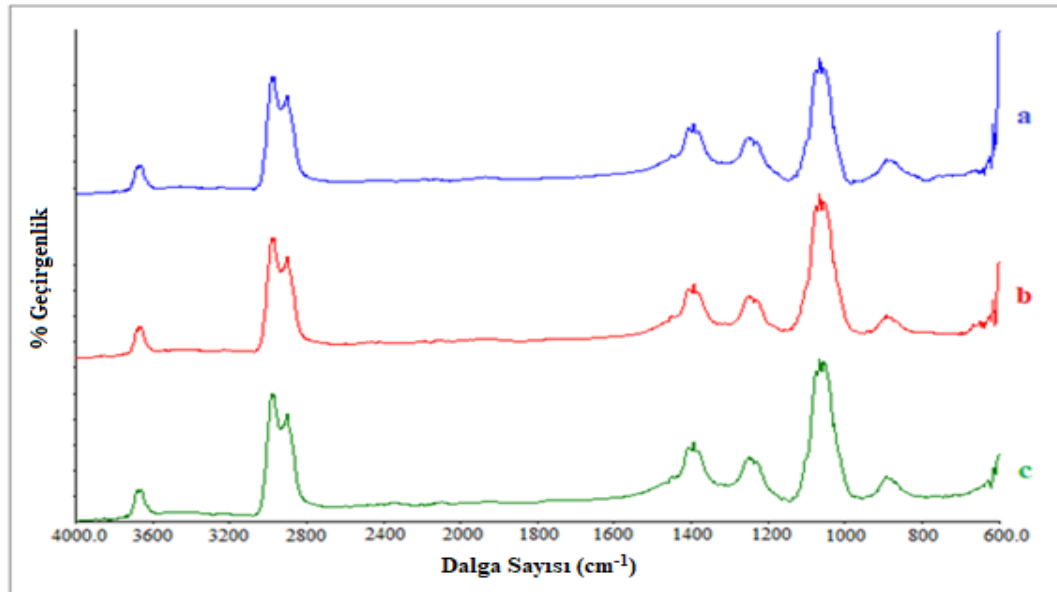
Şekil 4.21 ile şekil 4.22 ye bakıldığı zaman sadece pik yüksekliklerinde bazı kaymalar ve pik şiddetlerinde düşüşler ve özellikle Mg ilaveli katalizör için 9 ° ve 27 ° deki pik şiddetlerinde bir artma olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, daha önce Co ile ilgili ifade edilen herhangi bir pik bulunamaması Mg ve Fe metali ilavesi için de söylenebilmektedir.



Şekil 4.22. Fosforik asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörünün XRD analizi

4.1.12. FTIR analizleri

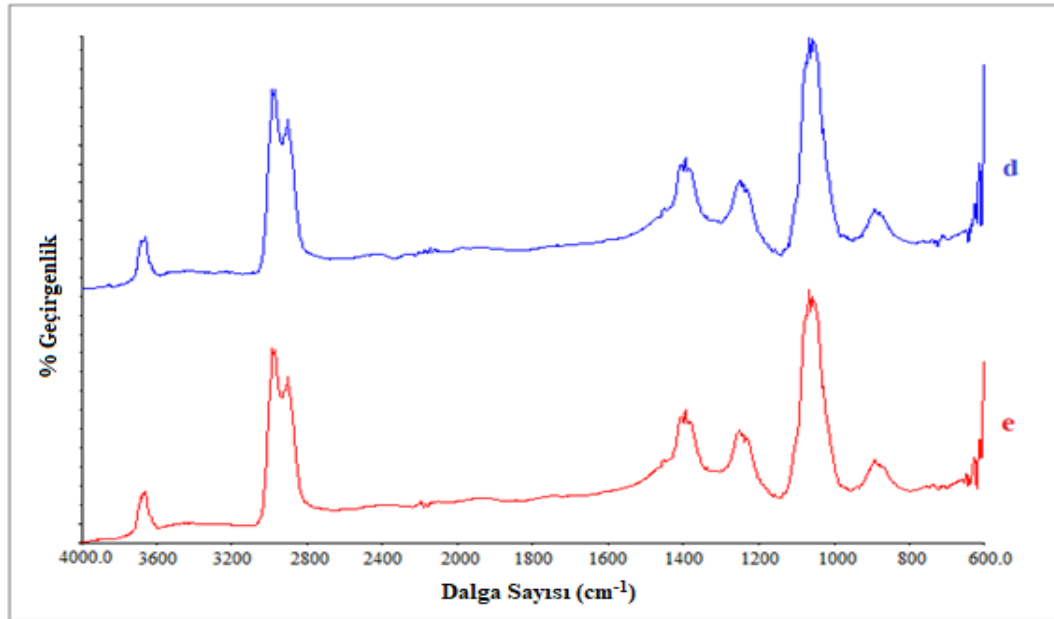
Saf MMT kili (a), fosforik asitle muamele edilmiş MMT kili (b) ve fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü (c) numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.23'te verilmektedir.



Şekil 4.23. FTIR (a:Saf MMT kili, b:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kili ve c:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B) katalizörünün analizleri

Şekilde görüldüğü gibi saf ve asitle muamele edilmiş MMT kiline ait yaklaşık 3200-3600 cm^{-1} aralığında ki tek bir bant, yapısal hidroksil gruplarının ve suyun OH gerilmesinden kaynaklanan MMT kil mineralinin karakteristiği olarak görülmektedir (Madejov ve Komadel, 2001). Yaklaşık 1050 cm^{-1} 'de MMT kili katmanlı silikatların Si-O gerilmesi (düzlem içi) titreşimi için kuvvetli bir banta sahip olmaktadır. 913 cm^{-1} ve 885 cm^{-1} 'deki IR zirveleri, sırasıyla AlAlOH ve AlFeOH'e yorumlanmaktadır. Yaklaşık 2900 cm^{-1} de görülen bandın hidronyum iyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Michael ve Paul, 1957).

Asit muamelesinin neden olduğu oktahedral tabakaların çözünmesinin ardından, AlFeOH'ye karşılık gelen bandın tamamen ortadan kalkması, $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$ 'de (AlAlOH) OH bükme titreşimlerine karşılık gelen bandın yoğunluğunun azalması izlenmektedir. FT-IR spektroskopisi, asit muamelesi üzerine kil mineral yapısındaki değişikliklere karşı çok hassas olmaktadır (Vicente-rodriguez ve ark., 1996). Asit saldırısı sırasında protonlar kil mineral tabakalarına nüfuz etmekte ve yapısal OH gruplarına saldırılmaktadır. Elde edilen dehidroksilasyon, merkezi atomların oktahedradan ardışık salınımının yanı sıra Al'in tetrahedral tabakalardan çıkarılmasıyla bağlantılı olmaktadır. Aynı zamanda, katmanlı tetrahedral levhanın aşamalı olarak üç boyutlu bir çerçeveye dönüşümü devam etmektedir.



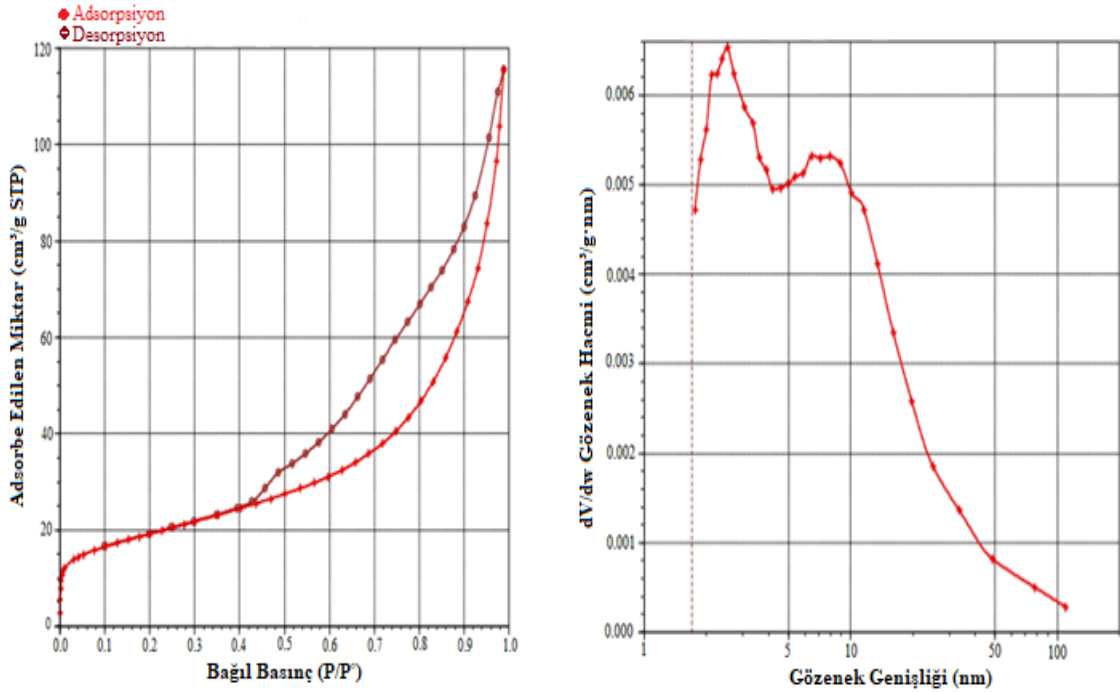
Şekil 4.24. FTIR (d:Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B, e:fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B) katalizörlerin analizleri

Fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizör (d) ve fosforik asitle muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizör (e) numuneleri için FTIR spektrumları Şekil 4.24'te verilmektedir. Görüldüğü gibi elde edilen spektrumlar birbirine ve MMT kil destekli Co-B katalizörünün spektrumuna benzerlik göstermektedir. Daha önce asit ile muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörü için yapılan yorumlar bu spektrum için de söylenmektedir.

4.1.13. BET yüzey alanı analizleri

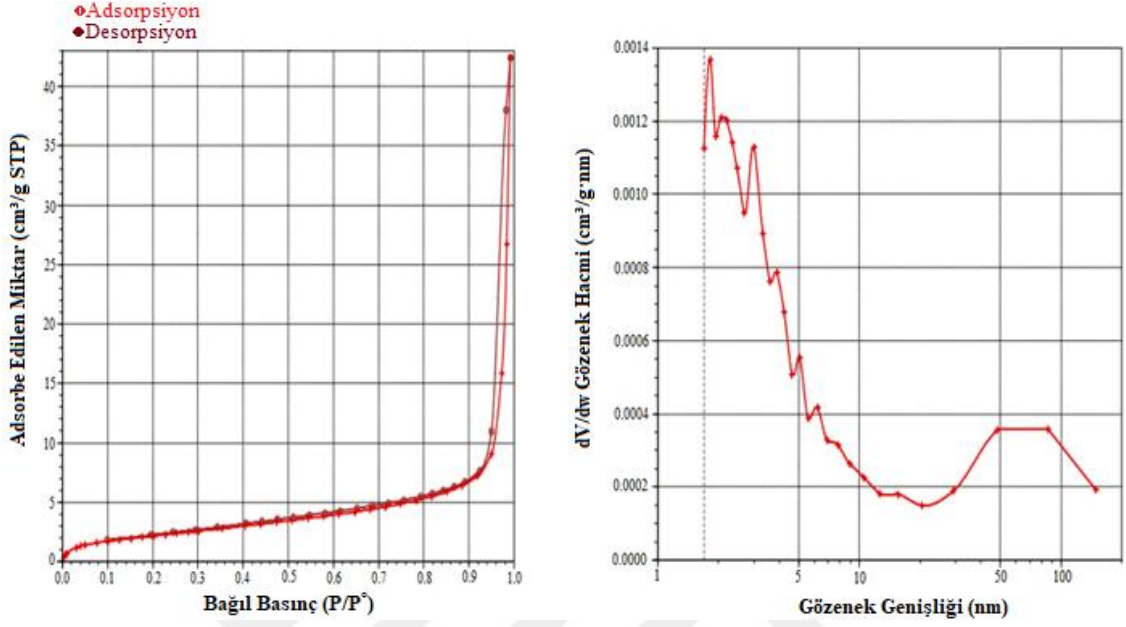
Şekil 4.25 saf MMT kili için BET izotermini ve BJH gözenek büyüklüğünü ifade etmektedir. Aynı zamanda, Şekil 4.26 asitle muamele edilmiş MMT kili için, Şekil 4.27 MMT kil destekli Co-B katalizör için, Şekil 4.28 MMT kil destekli Co-Fe-B ve Şekil 4.29 MMT kil destekli Co-Mg-B numuneleri için sırasıyla BET izotermelerini ve BJH gözenek genişliğini vermektedir.

4.1.13.1. Saf MMT kilinin BET yüzey alanı analizleri



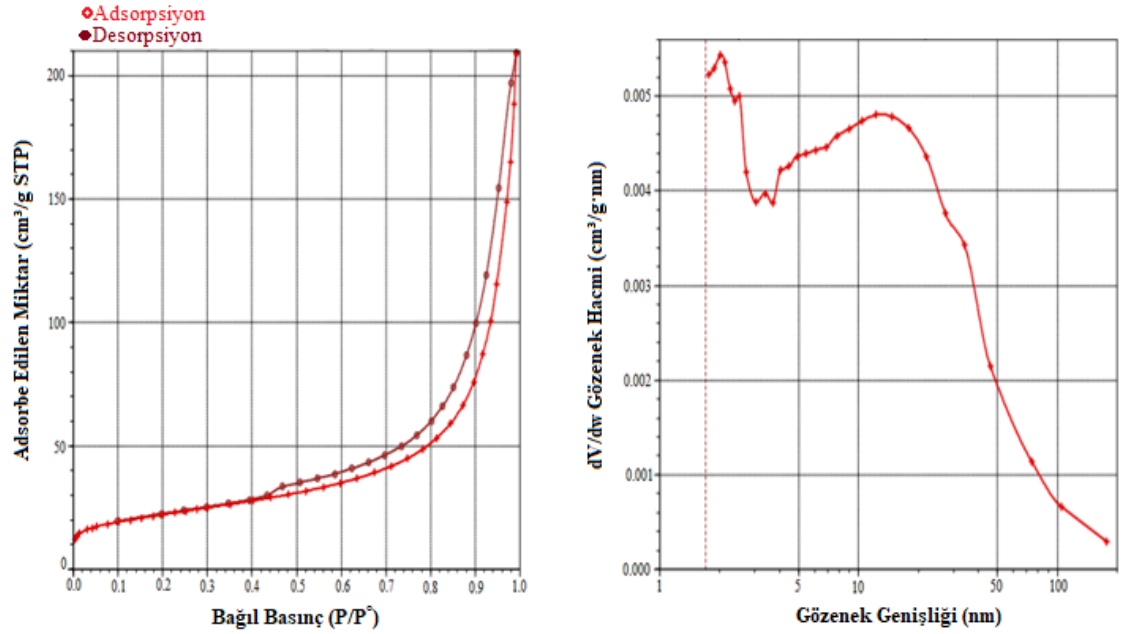
Şekil 4.25. Saf montmorillonit kilinin BET yüzey alanı analizleri

4.1.13.2. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kilinin BET yüzey alanı analizleri



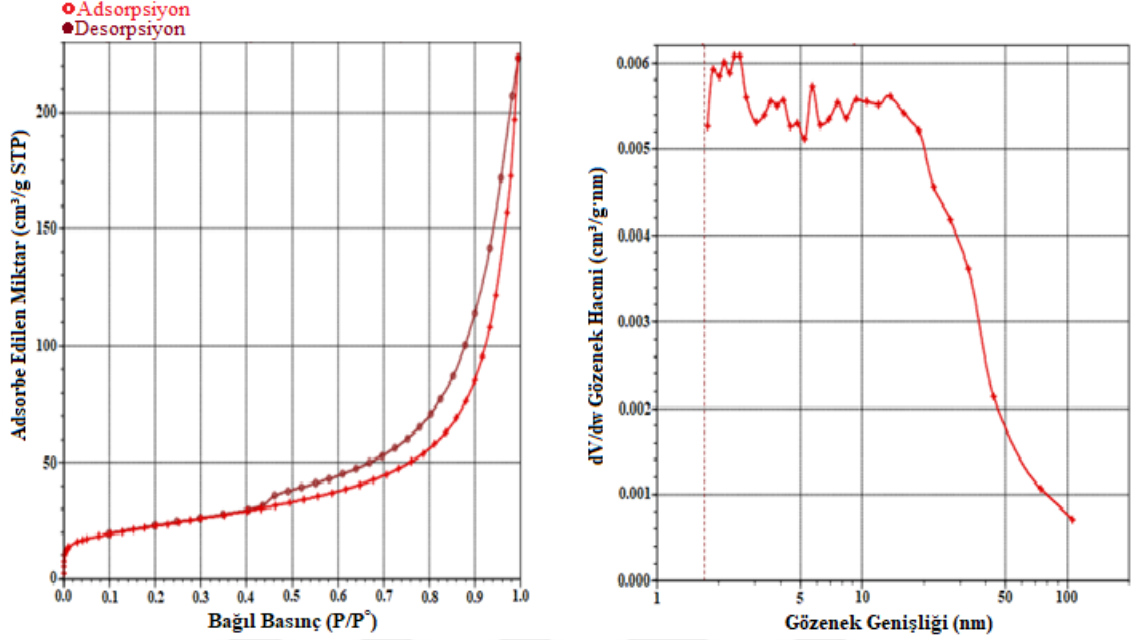
Şekil 4.26. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kilinin BET yüzey alanı analizleri

4.1.13.3. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



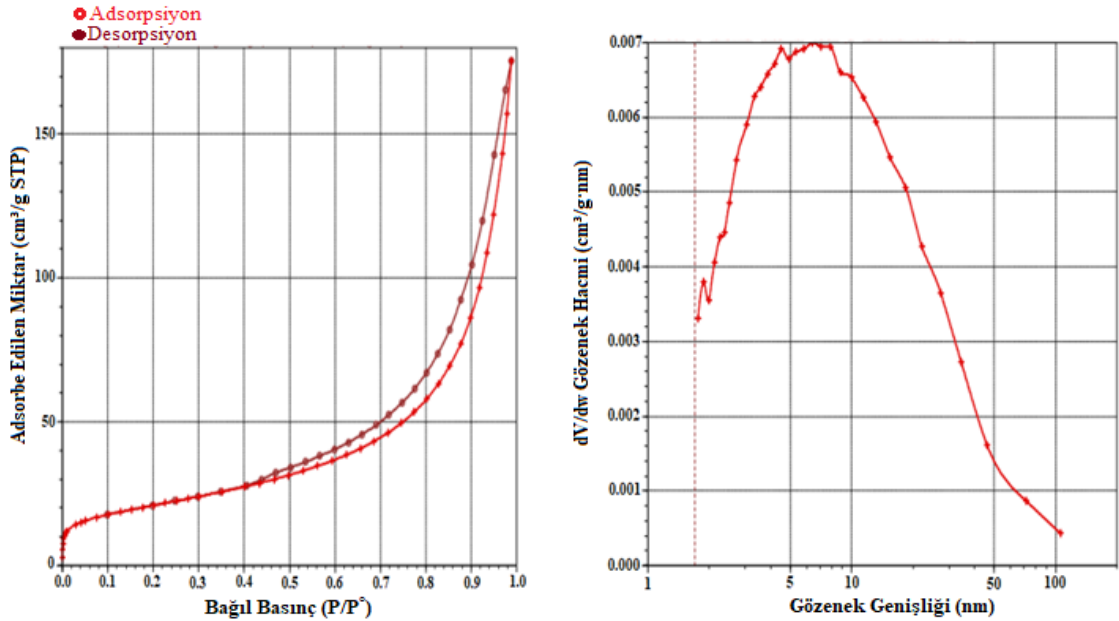
Şekil 4.27. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

4.1.13.4. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



Şekil 4.28. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

4.1.13.5. 5M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş MMT kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



Şekil 4.29. Asit ile muamele edilmiş montmorillonit kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

Tüm izotermeler, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanların karakteristiği olan Tip II ile benzer şekilde görülmektedir. BET izotermeleri Tip 2 biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynı olmaktadır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan nokta tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmaktadır.

Tablo 4.1’de saf MMT kili, asit ile muamele edilmiş MMT kili ve MMT kilinin destek maddesi olarak kullanıldığı katalizör numuneleri için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü ile ilgili parametreleri içermektedir.

Tablo 4.1. MMT kil destekli katalizörler ile ilgili BET yüzey alanı parametrelerinin incelenmesi

	Saf MMT	Asit muamele edilmiş MMT	MMT destekli Co-B katalizör	MMT destekli Co-B-Fe katalizör	MMT destekli Co-B- Mg katalizör
BET yüzey alanı m²/g	67,8125	8,2770	77,9188	81,2941	75,1743
t-Plot dış yüzey alanı m²/g	59,9881	9,9708	66,7989	75,1481	71,8946
t -Plot micropor alan m²/g	7,8244		11,1199	6,1460	3,2797
t -Plot micropor hacim cm³/g	0,003304	0,001047	0,004898	0,002226	0,000766
BJH adsorpsiyon kümülatif gözenek hacmi cm³/g	0,171729	0,065319	0,314347	0,297398	0,267853
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A): nm	11,7955	29,5321	19,3713	16,1523	14,4360
Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (4V/A by BET): nm	7,5022	6,6756	9,2738	9,6431	10,0297

Tablo da gözenek büyüklüklerine ve ilgili numunelerin gözenek büyüklüğü şekillerine bakıldığında, elde edilen gözenek genişlik değerleri 11-30 nm arasında

değişmektedir. Gözenek genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek denilmektedir. Dolayısı ile bu çalışmada kullanılan tüm numuneler mezogözenekli olduğu görülmektedir. Görülebileceği gibi saf MMT'in BET yüzey alanı 67 m²/g olarak bulunmuştur. Bu değer daha önce saf MMT (180 m²/g) için bulunanan değerden küçük olduğu görülmektedir (Ravichandran ve Sivasankar, 1997; Shinoda ve ark., 1995).

Bu gözlem, mevcut kildeki tabaka dışı kafes kirliliklerin varlığını yansıtmaktadır. Asitle muamele edilmiş MMT kilinin yüzey alanı yaklaşık olarak 8 m²/g olarak bulunmaktadır. Anlaşılabileceği gibi saf MMT'ye kıyasla yüzey alanı oldukça düşmektedir. Bu sonucun muhtemel nedeni uzun süre derişik fosforik asitle etkileşimin MMT'nin gözeneklerini deforme ettiğini ya da saf MMT'deki gözeneklerin hidrojenle dolduğunu ifade etmektedir. Buna karşılık Co, Fe yada Mg ilavesi ile BET yüzey alanlarında önemli artışlar olmaktadır. Bu sonucun muhtemel nedeni MMT'nin yüzeyinin tamamen metal partikülleri ile kaplanmasıyla ilgili olabilmektedir. Aynı zamanda, MMT destek üzerinde metallerin çok iyi dağıldığının da bir göstergesi nitelendirilmektedir. BET yüzey alanlarına ilişkin olarak t plot dış yüzey alanı ve mikro gözenek alanları da benzer davranışları göstermektedirler.

4.2. Sepiyolit kil Destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B Katalizör Çalışmaları

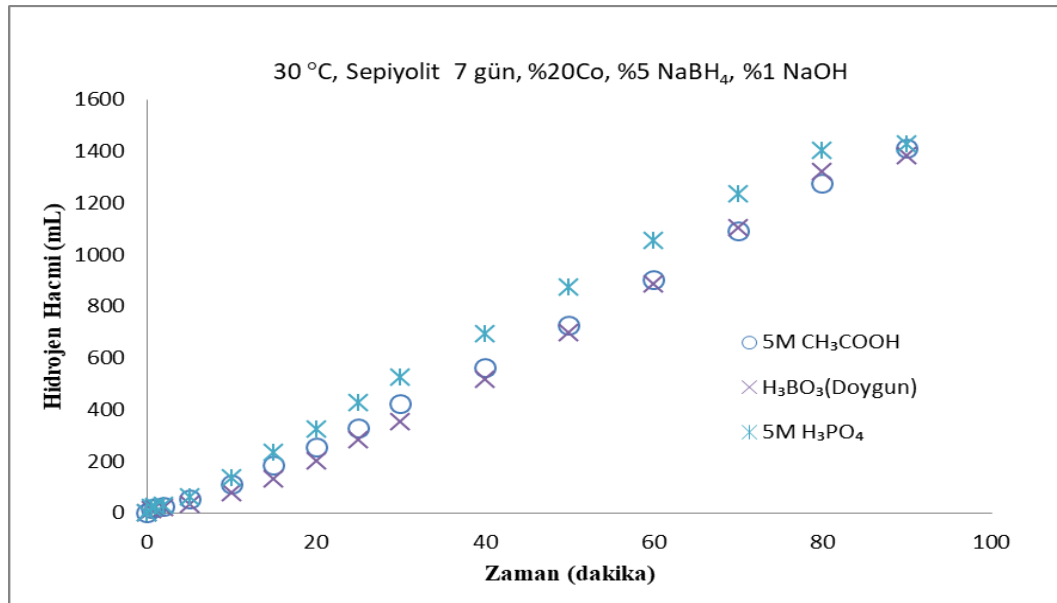
Sepiyolitın yapısal formülü, dört olası oktahedral pozisyonun Mg tarafından işgal edildiği Si₁₂O₃₀Mg₈(OH)₄(OH₂)₄.nH₂O şeklinde tanımlanmaktadır. Sepiyolit ters tetrahedral düzenlemeden ve oktahedral levhanın süreksiz kaldığı kanalın oluşumu şeklindeki bir yapıda sınıflandırılmaktadır (Stephen ve R.A., 1987). Bu özel yapı, kil mineralinin karakteristik özelliklerinin temel nedeni olan yapısal kanallarının ve tipik bir lifli morfolojinin gelişmesine neden olmaktadır (Guggenheim ve Krekeler, 2011; Ruiz-Hitzky ve ark., 2011). SEM sonuçları da bu önermeyi doğrulamaktadır. Yapısal özelliklerinden dolayı sepiyolit, adsorpsiyon çalışmalarında (Akyüz ve ark., 1995) ve katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmasında önemli bir yeri sahip olmaktadır (Corma ve ark., 1988; Ocelli ve ark., 1992).

Sepiyolitın adsorpsiyon kapasitesi ve katalizör destek malzemesi olarak etkinliğinin artırılması için, ısı ve asit muamelesi gibi çeşitli yüzey modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Özellikle, kilden yüksek gözenekli ve çok sayıda asidik

merkez içeren katıları elde etmek için klasik olarak asit muameleleri kullanılmaktadır. Böylece, sepiyolitın asitle muameleleri sırasında, asit muamelesinin yoğunluğuna bağlı olarak değişken miktarlarda yapısal Mg^{2+} iyonları uzaklaştırılmaktadır. Muamele yeterince agresifse, oktahedral katyonlar eritilirken, tetrahedral tabakalar asit çözeltisinde çözünmeyen serbest amorf silika jel oluşmaktadır. Bu anlamda Corma ve ark. (1986), Mg^{2+} ve Fe^{2+} 'nın çıkarılmasının Al^{3+} dan daha kolay olduğunu, çünkü sonuncunun şeritlerin merkezini işgal ettiğini ve bu nedenle çıkarmanın daha zor olduğunu bulmaktadırlar. Bununla birlikte, asit muamelesine rağmen sepiyolitın kristal kafesi tamamen bozulmamaktadır. Mikro gözenekli kanallar bu muamele ile önemli ölçüde değişmekte ve sepiyolitın gözenekliliğinde gözle görülür bir değişim meydana getirmektedir. Gerçekten de asit işlemi, partiküllerin ayrıştırılması, mineral safsızlıklarının giderilmesi, metal değişim katyonlarının uzaklaştırılması ve proton değişimi ile asit bölgelerinin sayısını değiştirmektedir (Myriam ve ark., 1998).

4.2.1. Farklı asitler ile modifiye edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi

Sepiyolit kil destekli Co-B (alınan kilin %20'si Co) katalizöründen hidrojen gazı elde edilmesinde asitlerin etkisi Şekil 4.30'da verilmektedir.

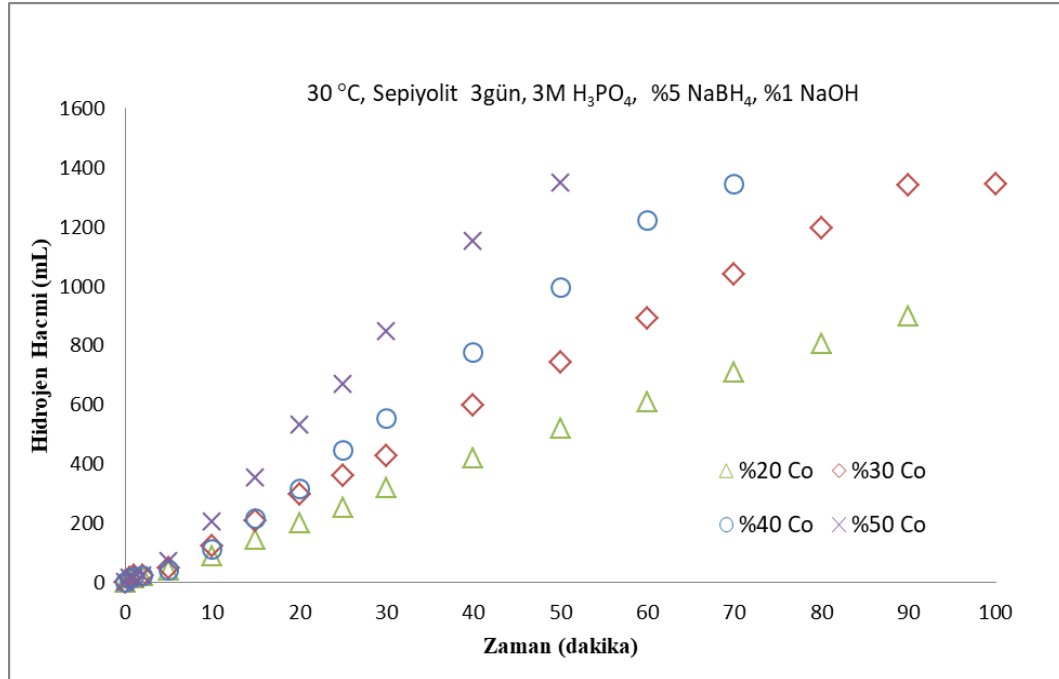


Şekil 4.30. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı elde edilmesinde asitlerin etkisi

Burada Sepiyolit kili; 5M asetik asit, doygun borik asit ve 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiştir. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü (0.1 g) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. 5M asetik asit, doygun borik asit ve 5M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörleri ile reaksiyonların tamamlanma süreleri sırası ile 92, 90 ve 80 dakika civarında olduğu görülmektedir. Aynı zamanda sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları ise sırasıyla 559, 645 ve 1118 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Görüldüğü gibi en iyi sonuç fosforik asit ile oluşturulan katalizöre ait olmaktadır. Bu nedenle Çalışmanın diğer kısımlarında fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kili ile çalışılmaktadır.

4.2.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörlerde Co metalinin hidrojen üretimi üstüne etkisi

Fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli ağırlıkça %20, %30, %40 ve %50 Co içeren Co-B katalizörü (0.1) ile %5 NaBH₄, %1 NaOH içeren ortamda 30 °C de hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi Şekil 4.31'de verilmektedir.

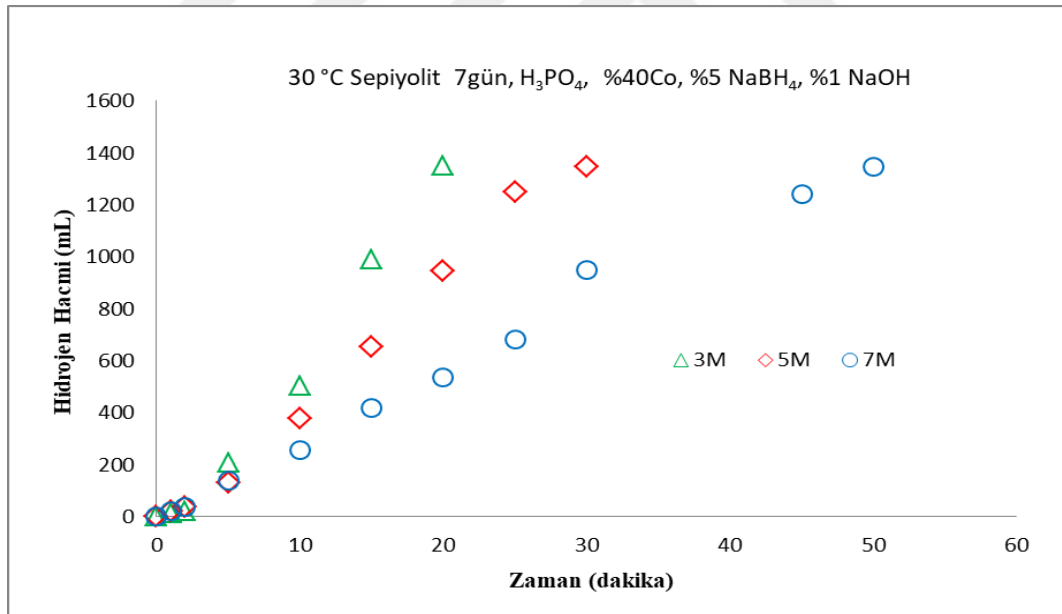


Şekil 4.31. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde %Co metalinin etkisi

Şekilde görüldüğü gibi, bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi, Co-B katalizörünün metal yüzdesinin %20'den %50'ye yükseltilmesi ile yaklaşık 90 dakikadan 46 dakikaya düşmektedir. Daha sonraki deneylerde, hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızının en yüksek olduğu %40 Co içeren Co-B katalizörü ile devam edilmektedir. Muhtemelen, büyük miktarda Co metali ile Co metalinin topaklaşması sonucu katalitik aktivite azalmaktadır.

4.2.3. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne derişimin etkisi

3M, 5M ve 7M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli (ağırlıkça %40 Co içeren) Co-B katalizörleri (0.1) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH ortamında oluşturulan hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine fosforik asit derişiminin etkisi Şekil 4.32'de verilmektedir.



Şekil 4.32. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesinde derişimin etkisi

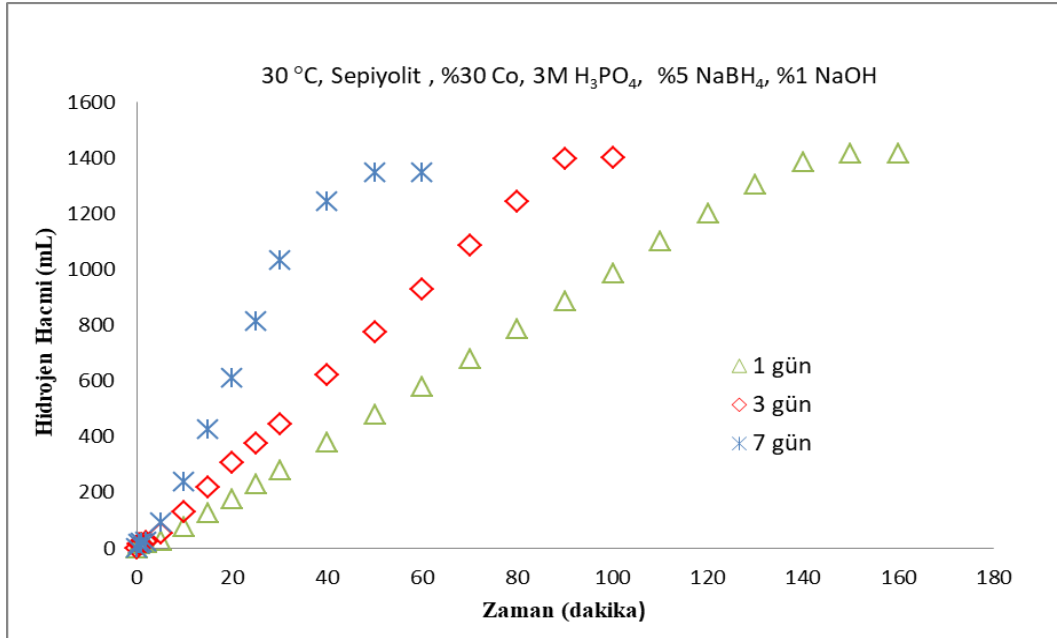
Bu derişim değerleri ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süreleri sırasıyla 19, 30 ve 50 dakika olduğu görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi fosforik asit derişiminin artması ile bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresinde önemli bir azalma söz konusu

olmaktadır. Aynı zamanda elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları da sırasıyla 1779, 1121 ve 715 ml/dak⁻¹/ gram_{katalizör}⁻¹ olarak bulunmaktadır.

Bunun muhtemel nedeni fosforik asitin yüksek derişimlerde kullanılması ile sepiyolitın yapısında deformasyonlar oluşturması ve bu deformasyonların hidrojen üretim süresini ve reaksiyonun tamamlanma süresini olumsuz etkilemektedir. Hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süreleri bakımından en iyi sonuç 3M fosforik asit ile oluşturulan reaksiyona ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında 3M fosforik asit kullanılmaktadır.

4.2.4. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üzerine asitle muamele süresinin etkisi

Sepiyolit kilinin farklı sürelerdeki asitle olan etkisini belirlemek için 1gün, 3gün ve 7 gün boyunca 3M fosforik asit ile muamele edilmektedir. Sepiyolit kil destekli ağırlıkça %30 Co içeren Co-B katalizörleri (0.1 g) ile %5 NaBH₄ ve %1 NaOH ortamında oluşturulan hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi Şekil 4.33'te verilmektedir.

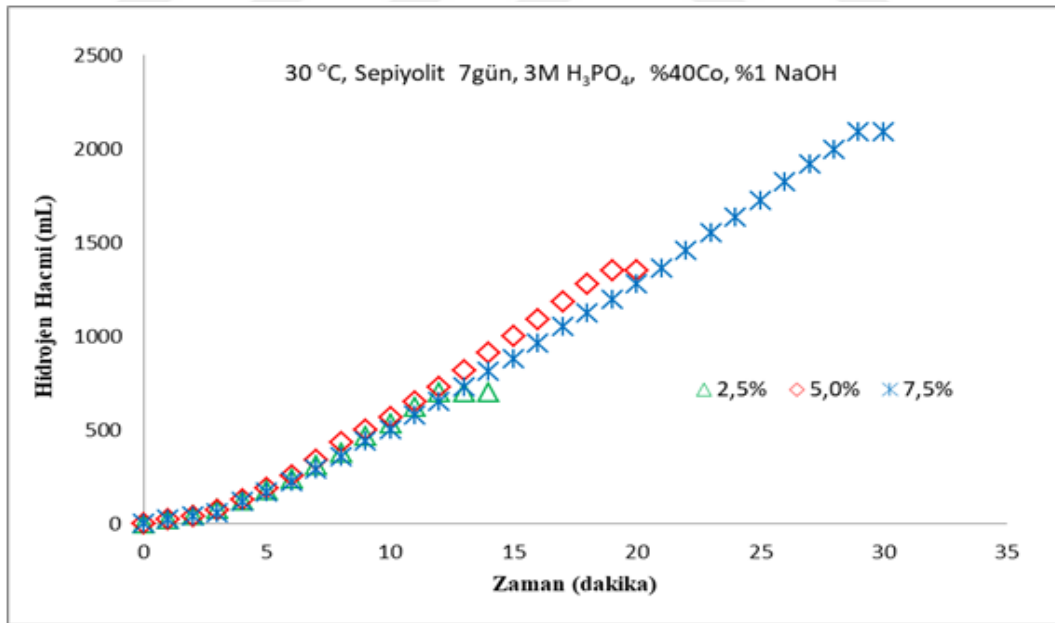


Şekil 4.33. Asitle muamele süresinin sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründen hidrojen gazı eldesine etkisi

Şekilde görüldüğü gibi 1gün, 3gün ve 7 gün için oluşturulan katalizörlerin hidroliz reaksiyonlarının tamamlama süreleri sırasıyla 150, 90 ve 50 dakika olduğu görülmektedir. Aynı zamanda maksimum hidrojen üretim hızları da sırasıyla 374, 1489 ve 484 ml/dak⁻¹/gram_{katalizör}⁻¹ olarak bulunmaktadır. Bu hidroliz reaksiyonunun bekleme süreleri bakımından en iyi sonuç 7 gün boyunca bekletilen reaksiyona ait olmaktadır. Bu nedenle çalışmanın diğer kısımlarında 7 gün asitle muamele edilen sepiyolit kili kullanılmaktadır.

4.2.5. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne NaBH₄ konsantrasyonunun etkisi

Hidrojen üretim reaksiyonu üzerine farklı yüzdelerde (%2.5, %5, ve %7.5) NaBH₄ konsantrasyonunun etkisi, 0,1 g sepiyolit kil destekli (alınan kilin %40'ı Co metali içeren) Co-B katalizörleri ile 30 °C'de hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 4.34. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizöründe NaBH₄'ün etkisi

Şekilde gösterildiği gibi, NaBH₄ konsantrasyonundaki artışla gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonundan oluşan hidrojen hacimleri de doğrusal olarak artmaktadır. %2.5, %5 ve %7.5 sodyum borhidrür miktarı ile bu hidroliz reaksiyonundan elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları sırası ile 701, 1245 1095 ml/dak⁻¹/gram_{katalizör}⁻¹ olarak

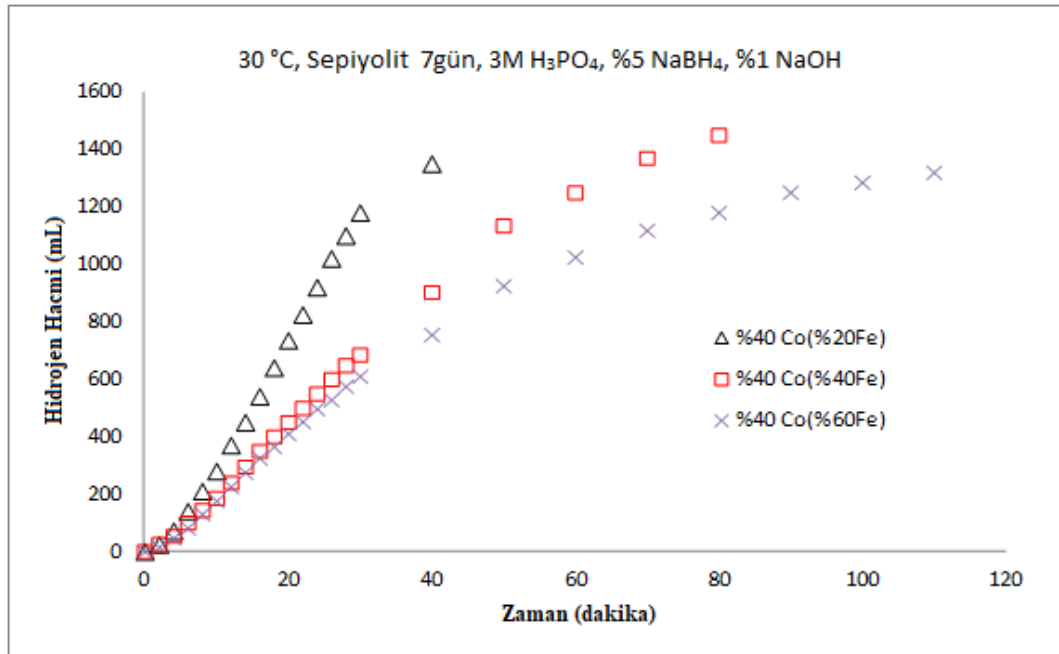
elde edilmektedir. Görüldüğü gibi NaBH_4 konsantrasyonunun artması ile birlikte maksimum hidrojen üretim hızında düşme söz konusu olmaktadır.

NaBH_4 konsantrasyonunun artması ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunda oluşan sodyum metaborat kristalleri sepiyolit destekli Co-B katalizör yüzeyinin aktif bölgelerini kaplayarak katalitik aktiviteyi bloke ettiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, NaBH_4 konsantrasyonu ağırlıkça %2.5'den % 7.5 seviyesine yükseldikçe hidrojen üretim hızı azalmaktadır.

Amendola ve ark. (1999), Amendola ve ark. (2000) Ru katalizör ile yaptıkları çalışmada benzer sonuçlar elde ettikleri görülmektedir. Aynı yazarlar bu sonucu çözeltinin viskozitesindeki bir artışın neden olabileceğini de belirtmektedir. Bununla birlikte, Zhang ve ark. (2007), NaBH_4 'ün Ni katalizörleri kullanılarak hidroliz oranının, NaBH_4 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığını ifade etmektedirler.

4.2.6. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne demir metali ilavesinin etkisi

Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizöründe demir metalinin etkisi Şekil 4.35'te gösterilmektedir.

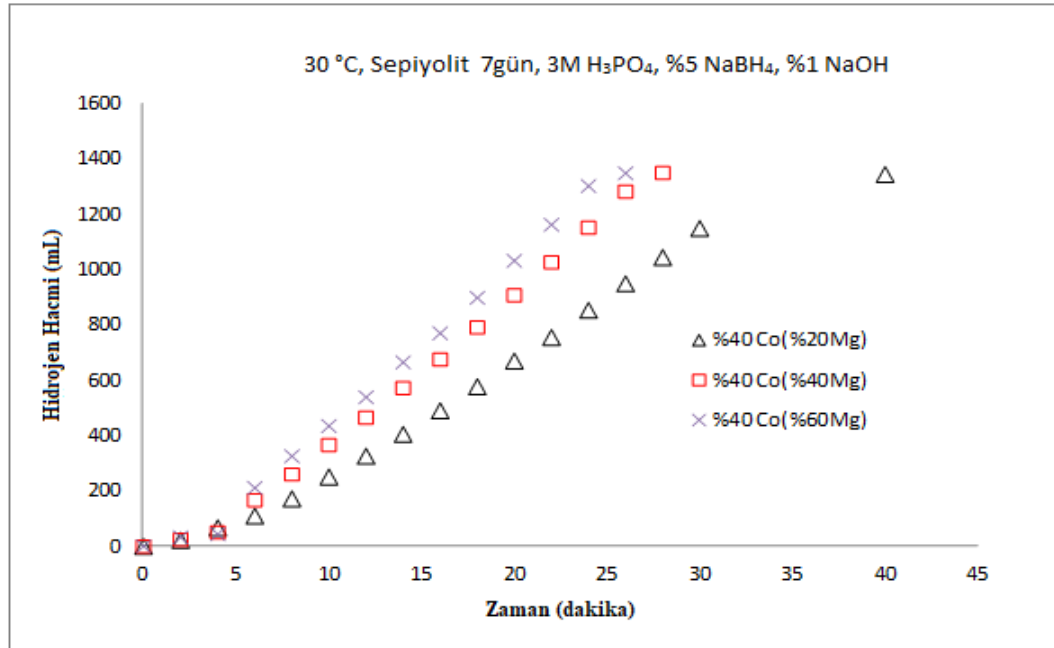


Şekil 4.35. Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizöründe demir metalinin etkisi

Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörleri (0.1 g) ile NaBH_4 hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi (alınan kilin %40'ı Co ve Co'nun miktarının %20, %40 ve %60 kadar Fe ilavesinin etkisi) şekilde sunulmaktadır. Bu deneyler %5 NaBH_4 ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C de gerçekleştirilmektedir. NaBH_4 hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile bu reaksiyonun tamamlanma süresi de sırasıyla 40, 80 ve 110 dakika olmaktadır. Bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1574, 708 ve 605 $\text{ml/dak}^{-1}/\text{gkatalizör}^{-1}$ olarak bulunmaktadır. Görüldüğü gibi Fe ilavesinin artması ile maksimum üretim hızında bir düşme söz konusu olmaktadır. Muhtemelen, büyük miktarda Fe metali ile katalizör yüzeyinde metal topaklaşması sonucu katalitik aktivite azalmaktadır.

4.2.7. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne magnezyum metali ilavesinin etkisi

3M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli (alınan kilin %40'ı Co ve Co miktarının %20, %40 ve %60'ı kadar Mg ilavesi) Co-Mg-B katalizörleri (0.1 g) ile %5 NaBH_4 ve %1 NaOH içeren ortamda 30 °C de hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi etkisi Şekil 4.36'da sunulmaktadır.



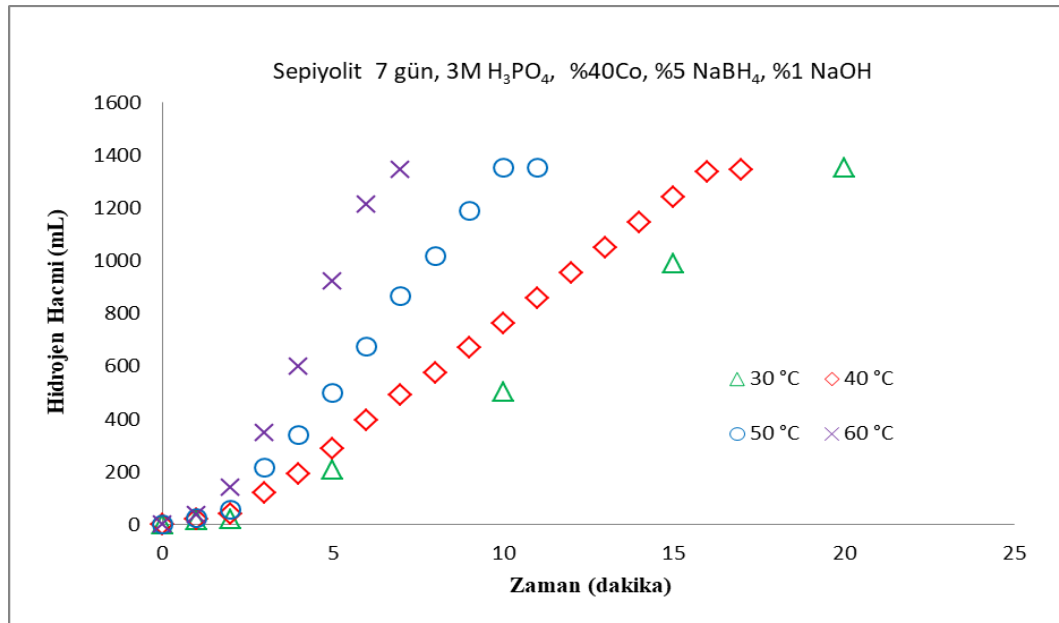
Şekil 4.36. Sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizöründe magnezyum metalinin etkisi

NaBH_4 hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 906, 1294 ve 1394 $\text{ml/dak}^{-1}/\text{g}_{\text{katalizör}}^{-1}$ olarak bulunmaktadır. Bu reaksiyonun tamamlanma süresi de sırasıyla 40, 28 ve 26 dakika olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi, Mg metalinin etkisi ile Fe metalinin etkisi aynı olmadığı görülmektedir. Mg metalinin artması ile Fe metalinin ise azalması ile maksimum hidrojen üretimi hızına olumlu etkileri söz konusu olmaktadır. Bu sonucun muhtemel nedeni Fe ve Mg iyonlarının yapısal özellikleri ve bu iki metalin Co ile veya sepiyolit kili ile etkileşmesinin farklılığı ile ilgili olabilmektedir.

4.2.8. Kinetiksel çalışmalar

4.2.8.1. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

NaBH_4 hidroliz reaksiyonlarında önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. 3M fosforik asitle 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B (alınan kilin %40'ı kadar Co içeren) katalizörler (0.1 g) ile %5 NaBH_4 ve %1 NaOH içeren ortamda 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarındaki hidroliz reaksiyonunun bir sonucu olarak hidrojen üretim hızları Şekil 4.37'de sunulmaktadır.

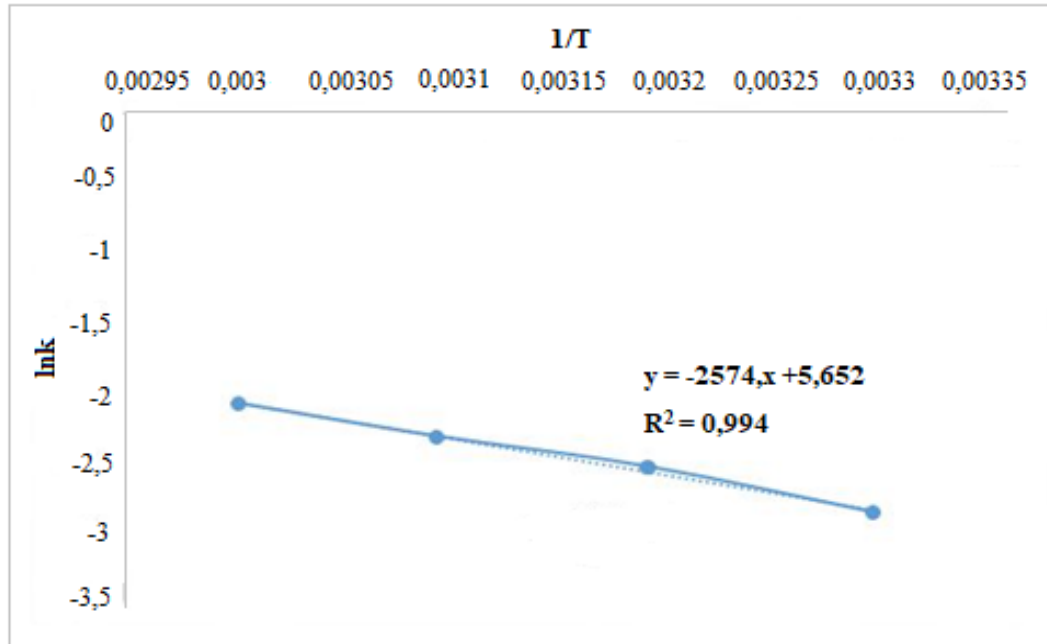


Şekil 4.37. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

Şekilde görüldüğü gibi hidroliz reaksiyonunda sıcaklık oldukça etkili olmaktadır. Sıcaklığın 30 °C den 60 °C ye artmasıyla önemli derecede bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 20 dakikadan 6 dakikaya kadar azalmaktadır. Aynı zamanda 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklık ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1018, 1245, 1725 ve 5025 ml/dak/g_{katalizör} olarak bulunmaktadır. Görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile elde edilen maksimum hidrojen üretim hızlarında da önemli bir artış söz konusu olmaktadır. 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklar için orantılı bir artış olmasına karşın 60 °C sıcaklıkta daha yüksek bir artış elde edildiği görülmektedir. NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü için aktivasyon enerjisinin belirlemek için Arrhenius denklemi kullanılarak bulunmaktadır:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.6)$$

Denklemden verilen “k” reaksiyon hızı sabitini, “A” reaksiyon sabitini, “E_a” aktivasyon enerjisini (kJ/mol), “R” ideal gaz sabitini ve “T” sıcaklığı (K) ifade etmektedir. lnk'nin 1/T'ye karşı çizilmesiyle elde edilen Arrhenius grafiği Şekil 4.38'de gösterilmektedir.

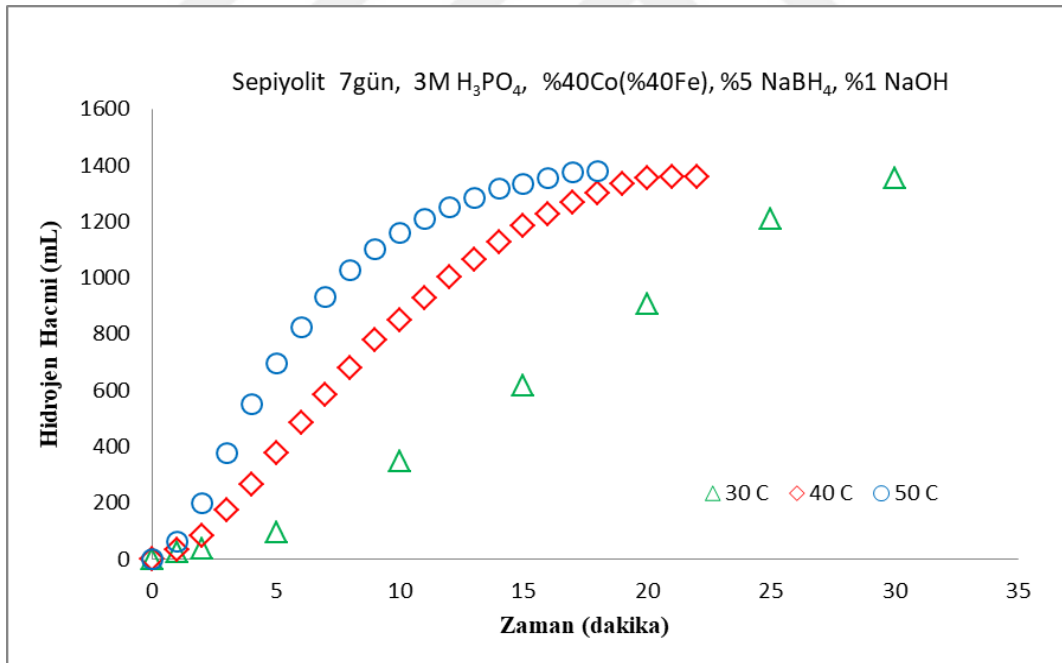


Şekil 4.38. Sepiyolit kil destekli Co-B katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği

Aktivasyon enerjisi 21.4 kJ/mol olarak bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörünün katalitik aktivitesinin, literatür çalışmalarında kullanılan Co-Ni-Mo-P/ γ -Al₂O₃ (52.4 kJ/mol) (Li ve ark., 2016), Co-Mn-B/Ni köpük (55 kJ/mol) (Mitov ve ark., 2007), Ni-Ru/50WX8 (52.7 kJ/mol) (Liu ve ark., 2009), Co-B/Ni köpük (52.7 kJ/mol) (Dai ve ark., 2008 gibi farklı katalizör sistemlerinden daha etkili olduğu anlamına gelmektedir.

4.2.8.2. Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

3M fosforik asitle 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B (ağırlıkça %40 Co ve Co'nun %40 Fe içeren) katalizörler (0.1 g) kullanarak %5 NaBH₄, %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sıcaklık etkisi 30, 40 ve 50 °C değerlerinde incelenmekte ve Şekil 4.39'da sunulmaktadır.



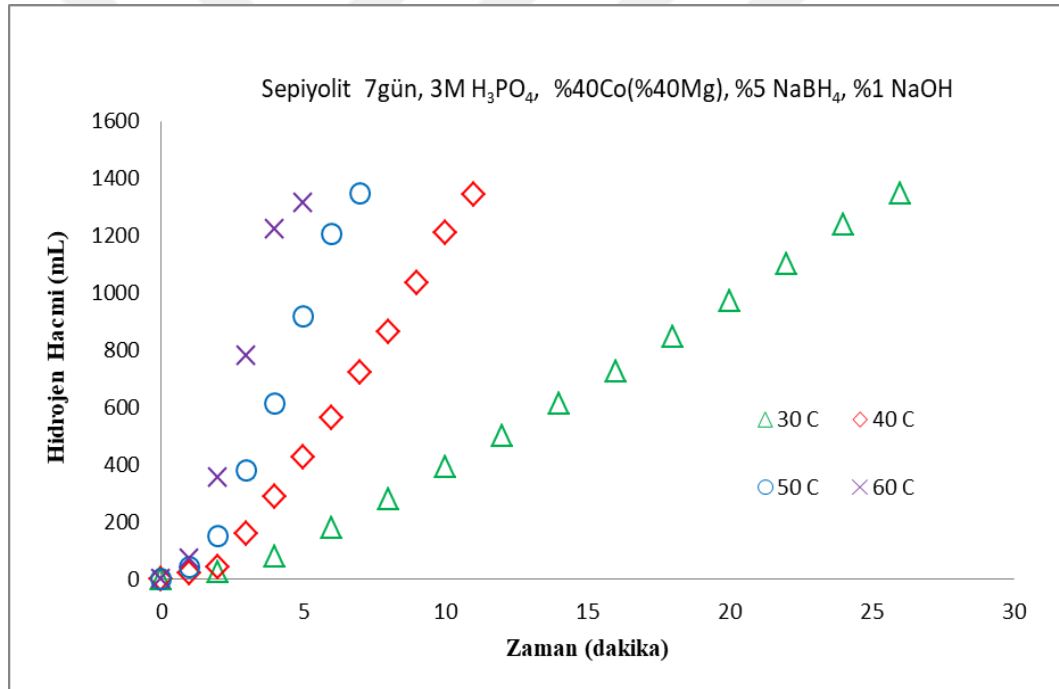
Şekil 4.39. Sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi bu hidroliz reaksiyonu üzerine sıcaklığın oldukça etkili olduğu görülmektedir. Sıcaklığın 30 °C den 50 °C ye artmasıyla bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 30 dakikadan 17 dakikaya kadar azalmaktadır.

NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü için aktivasyon enerjisi 43.83 kJ/mol olarak bulunmaktadır.

4.2.8.3. Fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne sıcaklığın etkisi

3M fosforik asitle 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B (ağırlıkça %40 Co ve Co'nun %40 Mg içeren) katalizörler (0.1 g) kullanarak %5 NaBH₄, %1 NaOH içeren ortamda hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine sıcaklık etkisi 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklık değerlerinde incelenmekte ve Şekil 4.40'ta sunulmaktadır.

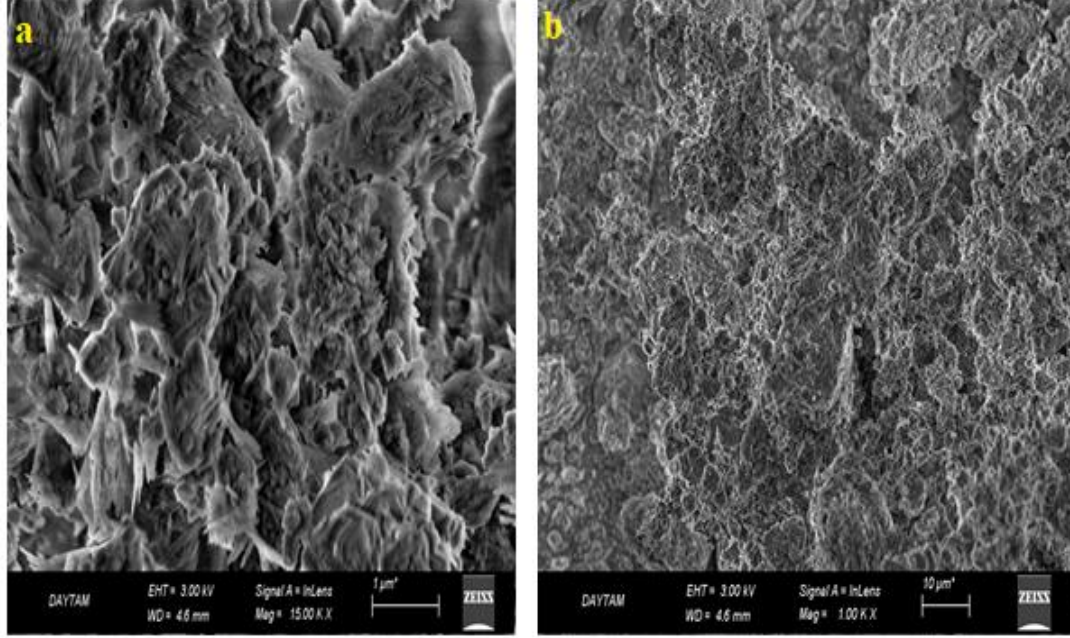


Şekil 4.40. Sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü ile hidrojen üretimi üstüne farklı sıcaklık etkisi

Sıcaklığın 30 °C den 60 °C ye artmasıyla önemli derecede bu hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresi 25 dakikadan 5 dakikaya kadar azalmaktadır. NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretimi için asitle muamele edilen sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü için aktivasyon enerjisi 38.21 kJ/mol olarak bulunmaktadır.

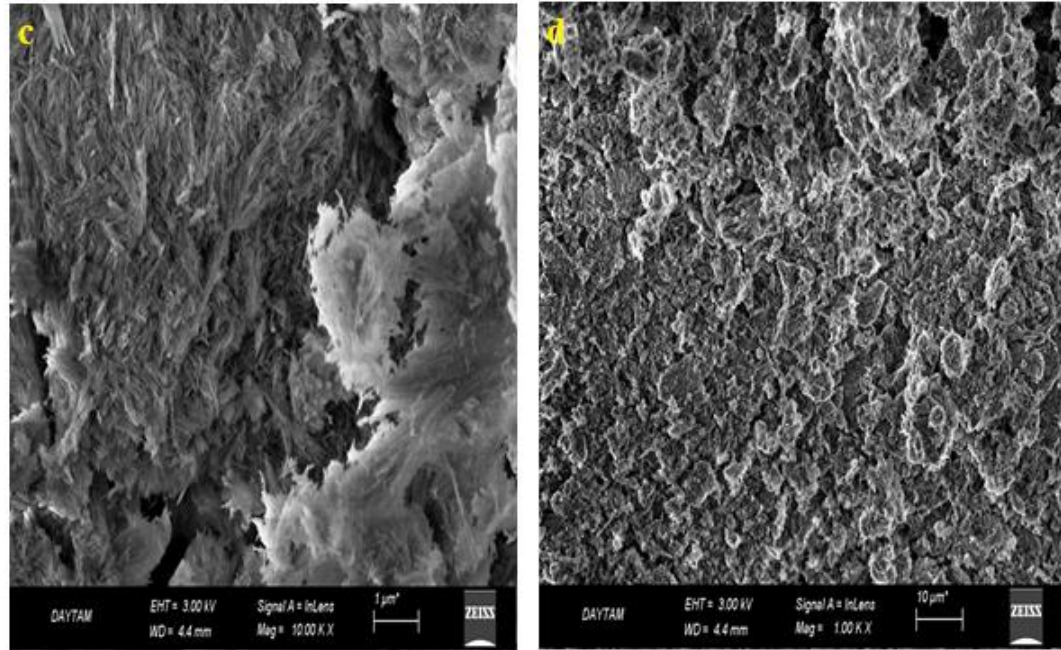
4.2.9. SEM analizleri

4.2.9.1. Saf Sepiyolit kilinin SEM görüntüleri



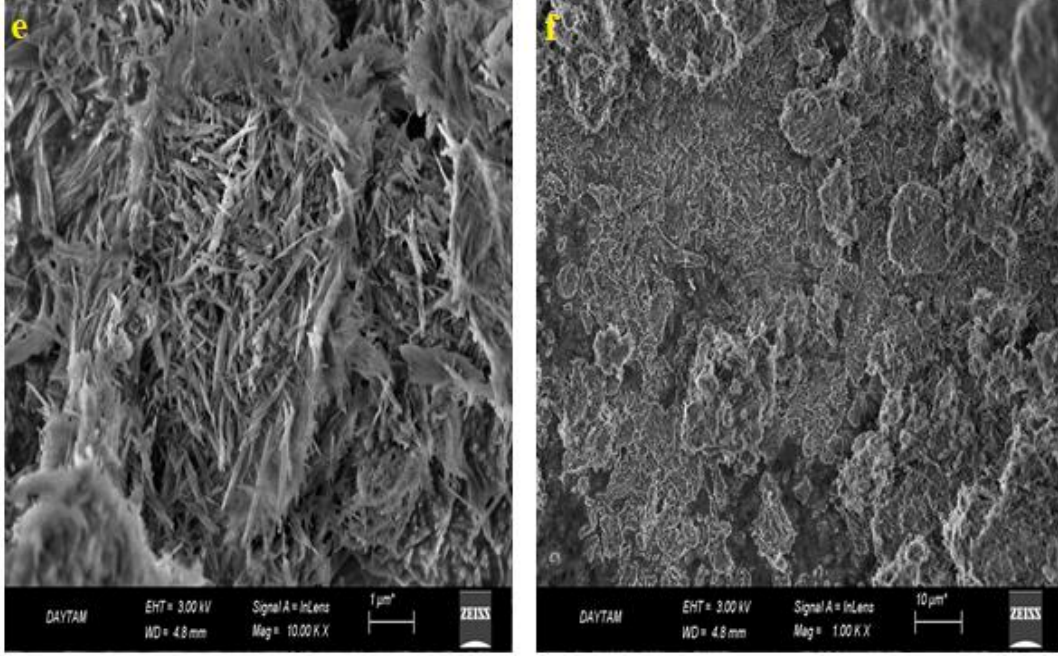
Şekil 4.41. Saf sepiyolit kilinin SEM görüntüleri

4.2.9.2. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kilinin SEM görüntüleri



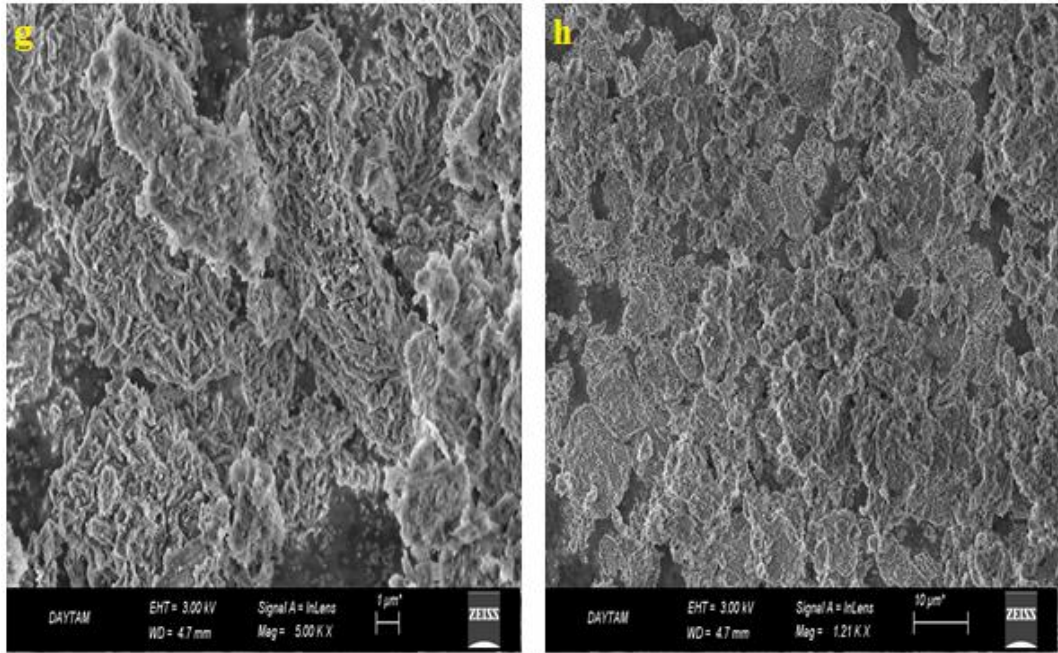
Şekil 4.42. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kilinin SEM görüntüleri

4.2.9.3. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri



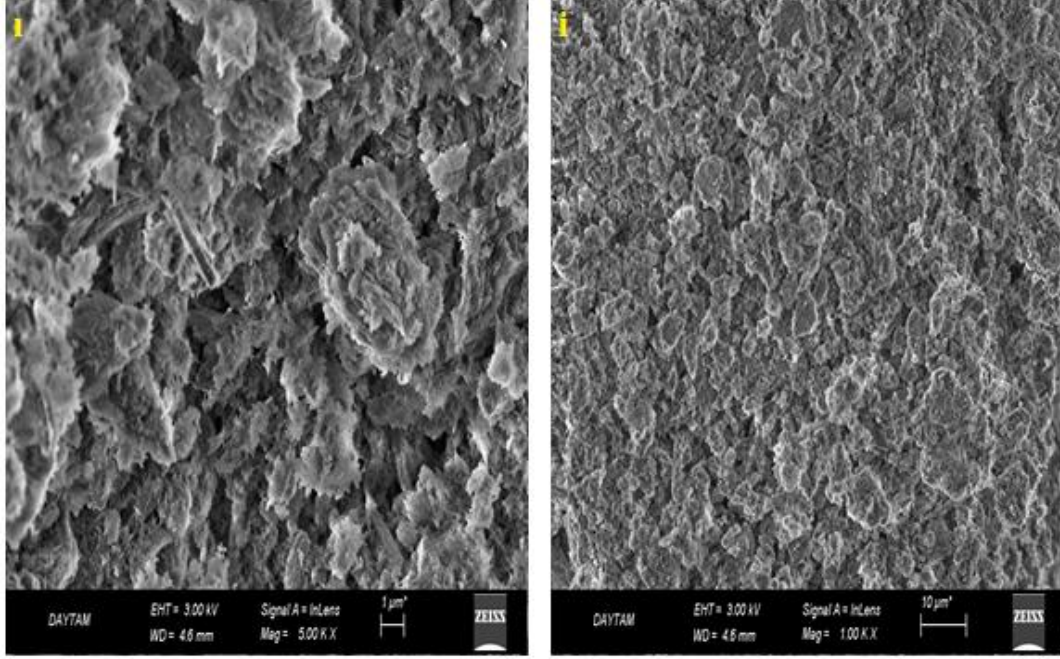
Şekil 4.43. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün SEM görüntüleri

4.2.9.4. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri



Şekil 4.44. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün SEM görüntüleri

4.2.9.5. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri



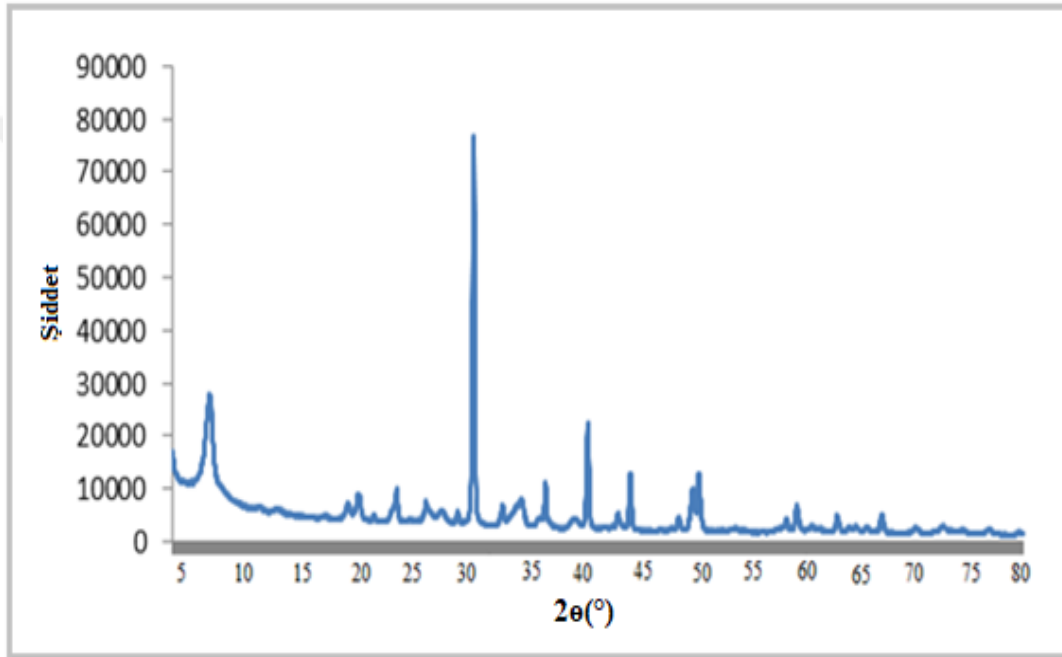
Şekil 4.45. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün SEM görüntüleri

Şekil 4.41 (a,b) saf sepiyolit kiline ait SEM mikrografları sepiyolit partiküllerinin karakteristik bir fibröz morfoloji sergilediğini, ancak nadiren izole olduklarını ve 1 ila 10 µm arasında boyutlara sahip kapalı paket liflerinin agregalarını oluşturduğunu göstermektedir. Çeşitli ölçeklerde çekilmiş görüntüler incelendiğinde sepiyolit kil yüzeyinin, asitle muamele edilmesi ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılması durumunda belirgin değişiklikler olduğu görülmektedir. 3M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kilinin SEM görüntüleri Şekil 4.42 (c, d) bloku agregatların (demetlerin) hafif bir ayrışmasını göstermektedir. Aynı zamanda sepiyolit kilinin fibrilli yapısının daha inceldiği görülmektedir. Şekil 4.43 (e, f) fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizör, Şekil 4.44 (g, h), fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizör ve Şekil 4.45 (i, j) fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizör numunelerinin SEM görüntülerini vermektedir. Sepiyolit kil destekli Co-B, Co-Fe-B, Co-Mg-B katalizörlerinin SEM görüntüleri, ilave edilen metal katalizörlerin sepiyolit yüzeyini hemen hemen tamamen kapladığı görülmektedir. Aynı zamanda, Co ilavesine göre Fe ve Mg ilavesinden sonra sepiyolit fibrilli yapısı hemen hemen tamamen kaybolduğu

görülmektedir. Sepiyolit kilinin yüzeyinde gözenekli yapıların arttığı gözlenmektedir. Fe ve Mg ilavesinden sonra sepiyolit kilinin yüzeyinde oldukça agregalanmış küresel parçacıklar oluştuğu görülmektedir. Fe ilavesi ile bu tür toplanma Fe^0 parçacıkları arasındaki manyetik etkileşimlere atfedilmektedir (Zhang ve ark., 2013).

4.2.10. XRD analizleri

4.2.10.1. Saf sepiyolit kilinin XRD analizleri



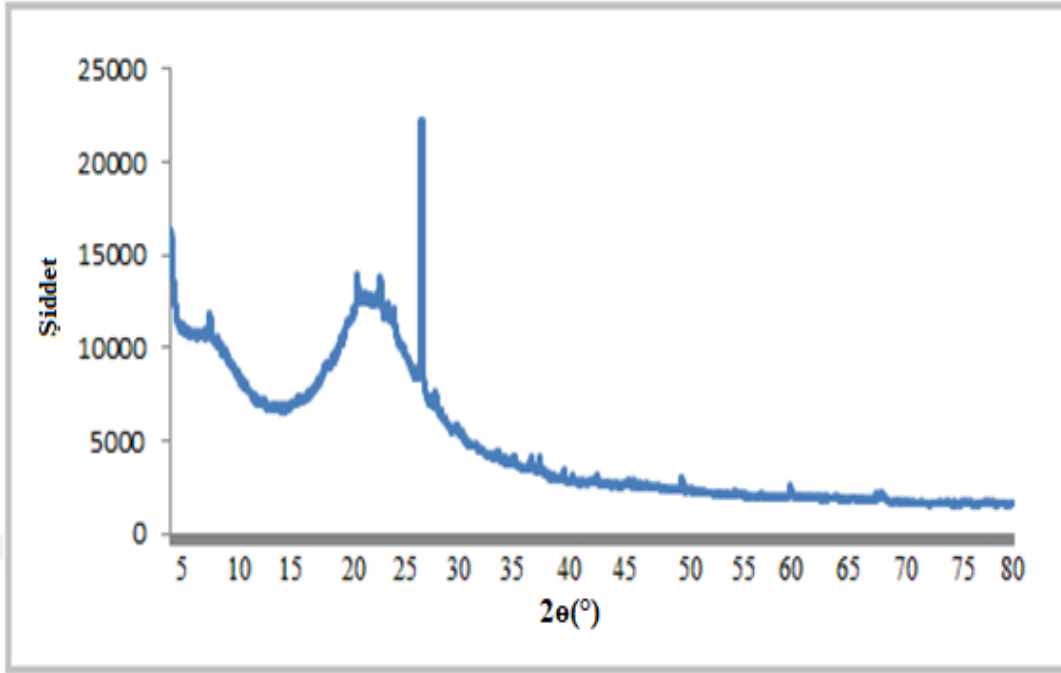
Şekil 4.46. Saf sepiyolit kilinin XRD analizi

Şekil 4.46’da, saf sepiyolit kiline ait XRD şablonunu gösterilmektedir. Saf sepiyolit kili için XRD şablonu, $2\theta = 7.3, 20.6, 23.8, 26.7, 28.1, 35.2, 40.1^\circ$ (JCPDS # 01-075-1597’de ana difraksiyon tepe değerleri sepiyolitinin özelliklerini göstermektedir.

Bununla birlikte, aynı numunenin XRD spektrumu, dolomit safsızlığına bağlı olarak 30.88° ve 41.04° 2θ ’de güçlü zirveler göstermektedir.

4.2.10.2. 3M H_3PO_4 ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kilinin XRD analizi

3M fosforik asitle 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kiline ait XRD yansıması Şekil 4.47’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.47. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kilinin XRD analizi

Şekilde görüldüğü gibi, asit muamelesinden sonra hemen hemen tüm piklerin şiddeti azalmış ya da tamamen ortadan kalktığı görülmektedir. Kristal yapıdan amorf yapıya bir dönüşüm söz konusu olmaktadır. Bununla birlikte, 3M fosforik asitle 7 gün boyunca modifiye edilen sepiyolit kilinin yapısında hala bazı pikler bulunmaktadır.

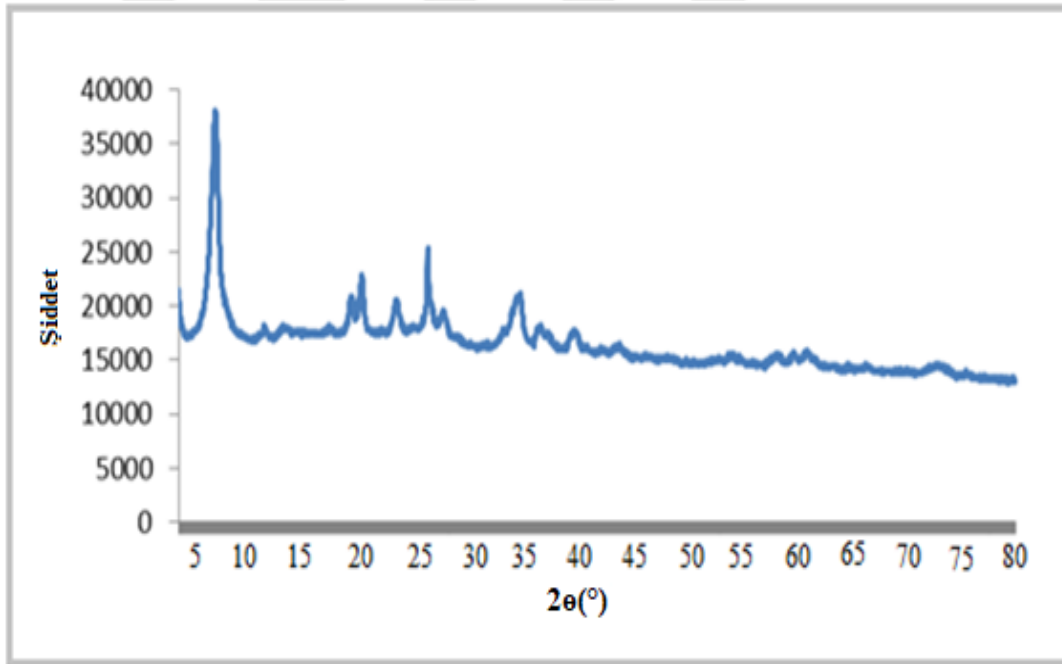
Sepiyolit kili kimyasal bir işlem olarak asit aktivasyonu ile katalitik özellikleri ve yüzey reaktivitesinin iyileştirilmesi literatürde geniş çaplı olarak incelenmektedir (Aznar ve ark., 1996; Frost ve Mendelovici, 2006; Valentín ve ark., 2006). Kilin asit çözeltileri ile muamelesinde özellikle hidroklorik asitin kil partiküllerinin ayrıştırılmasında, mineral safsızlıklarının giderilmesinde ve metal değişimli katyonların ve proton değişiminin giderilmesinde ve böylece kimyasal bileşimin ve kil yapısının değiştirilmesinde kendisinden söz edilmektedir.

Literatürde asit muamelesine yönelik farklı mekanizmalar açıklanmaktadır (Gonzalez ve ark., 1984 and Hernández ve ark., 1982). Ancak bunlardan bağımsız olarak, sepiyolit asitle muamelesinin kil yapısının oktahedral tabakasının imha edilmesine ve silisin oluşumuna neden olduğu iyi bilinmektedir (Dékány ve ark., 1999; Myriam ve ark., 1998; Vicente-rodriguez ve ark., 1996; Vicente ve ark., 1995). Literatür çalışmaları, asit muamelesinin oktahedral levhanın çözünmesine, gözenekliliğin artmasına ve nihayetinde amorf silika oluşumuna neden olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, daha sert asit muamelelerinde mikro ve mezo porozitelerde bir azalma gözlemlendiği ifade edilmektedir. Bu gerçek, Şekil 4.47’de gösterilen X ışını kırınım desenleri ile teyit edilmektedir. Sepiyolitın karakteristik tepe noktalarının yoğunluğundaki azalmalar, sepiyolit yapısının deforme olmasını ve asitle muamele süresi boyunca amorf silika oluşumunu belirtmektedir.

4.2.10.3. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi

3M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli (alınan kil miktarının %40 ı kadar Co metali ilave edilmiş) Co-B katalizörün XRD desenlerini Şekil 4.48’de gösterilmektedir.

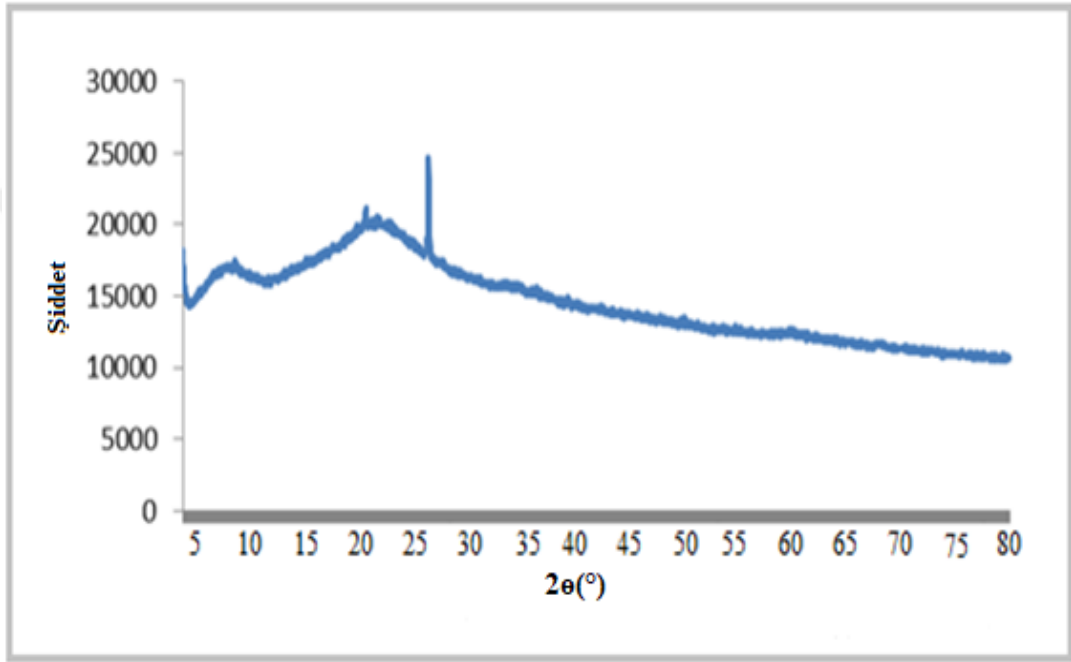


Şekil 4.48. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün XRD analizi

Şekilde görüldüğü gibi, elde edilen XRD desenleri 3M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kiline ait XRD desenlerinden farklılık göstermektedir. Pik yüksekliklerinde bazı kaymalar ve yeni pik piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. Aynı zamanda, Co’ a ait $2\theta = 36.9$ ve 44.8° ’de iki zayıf yansıma çizgisi olduğu görülmektedir (JCPDS # 01-078-1970). Bu durum, Co metalinin yapıda olduğunu ifade etmektedir.

4.2.10.4. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün XRD analizi

3M fosforik asit ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kilinden alınan kil miktarının %40 ı kadar Co ve Co'nun %20 ı kadar Fe metalleri ilave edilmiş katalizörün XRD desenlerini Şekil 4.49'da sunulmaktadır.

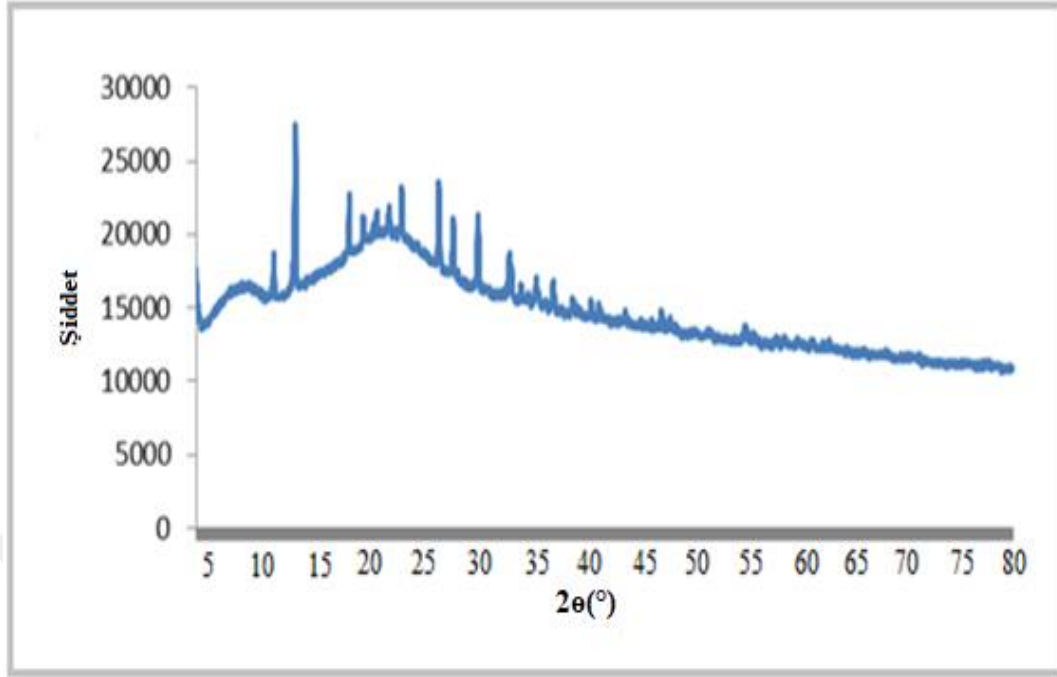


Şekil 4.49. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörünün XRD analizi

Şekilde görüldüğü gibi Fe metalinin ilavesi ile XRD spektrumunda tüm piklerin ya şiddetinin azaldığı ya da tamamen gözden kaybolduğu görülebilmektedir. Fe metaline ait hiçbir pik bulunmadığı görülmektedir.

4.2.10.5. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün XRD analizi

3M fosforik asitle 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli (alınan kil miktarının %40 ı kadar Co ve Co'nun %40 ı kadar Mg metalleri ilave edilmiş) Co-Mg-B katalizörün XRD desenleri Şekil 4.50'de sunulmaktadır.



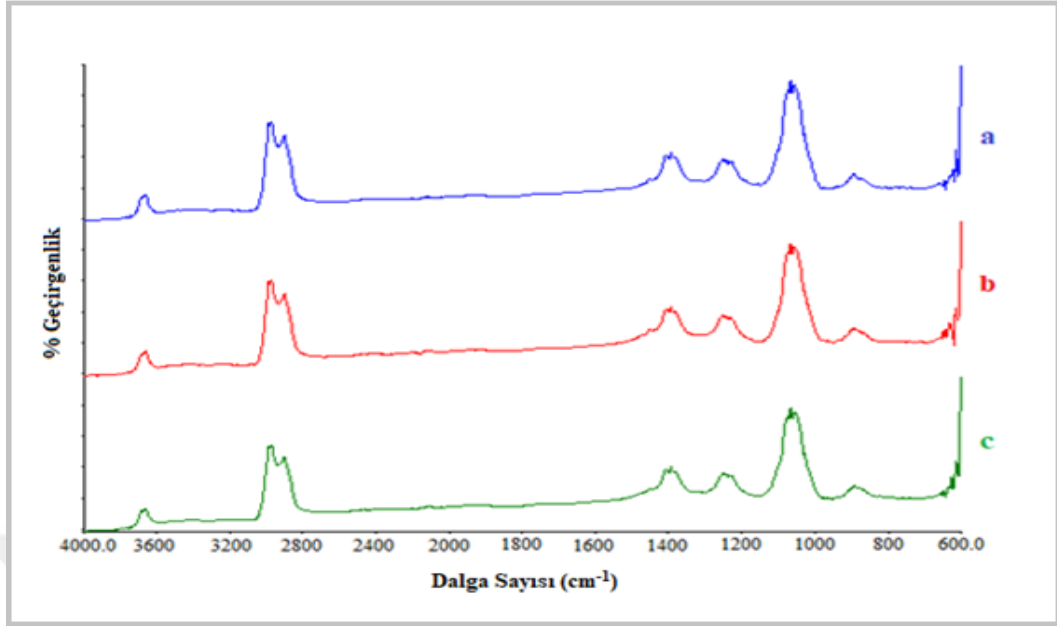
Şekil 4.50. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörünün XRD analizi

Şekilde görüldüğü gibi Mg ilavesinde, Fe ilavesine göre tam aksi bir durum söz konusu olmaktadır. XRD pik yüksekliklerinde bazı kaymalar ve pik şiddetlerinde artışlar ve Mg ilaveli katalizör özellikle $2\theta=10-13^\circ$ da yeni piklerin de ortaya çıktığı görülmektedir.

4.2.11.FT-IR analizleri

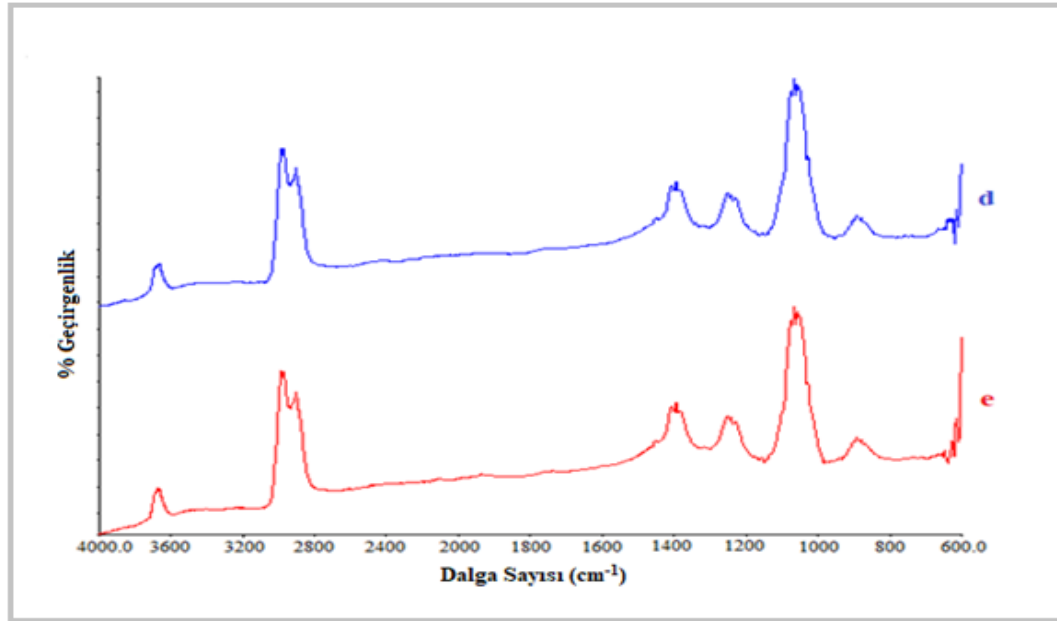
FT-IR spektroskopisi, asit muamelesi üzerine kil mineral yapısındaki değişikliklere karşı çok hassas olmaktadır (Vicente-rodriguez ve ark., 1996). Asit saldırısı sırasında protonlar kil mineral tabakalarına nüfuz etmekte ve yapısal OH gruplarına saldırılmaktadır. Elde edilen dehidroksilasyon, merkezi atomların oktahedradan ardışık salınımının yanı sıra Al'in tetrahedral tabakalardan çıkarılmasıyla bağlantılı olmaktadır. Aynı zamanda, katmanlı tetrahedral levhanın aşamalı olarak üç boyutlu bir çerçeveye dönüşümü devam etmektedir.

Saf sepiyolit kili (a), fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kili (b) ve fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizör (c) numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.51'de verilmektedir.



Şekil 4.51. FT-IR analizleri (a: Saf sepiyolit kili, b: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kili, c: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörü)

Fosforik asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizör (d) ve fosforik asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizör (e) numunelerinin FTIR spektrumları Şekil 4.52’de verilmiştir.



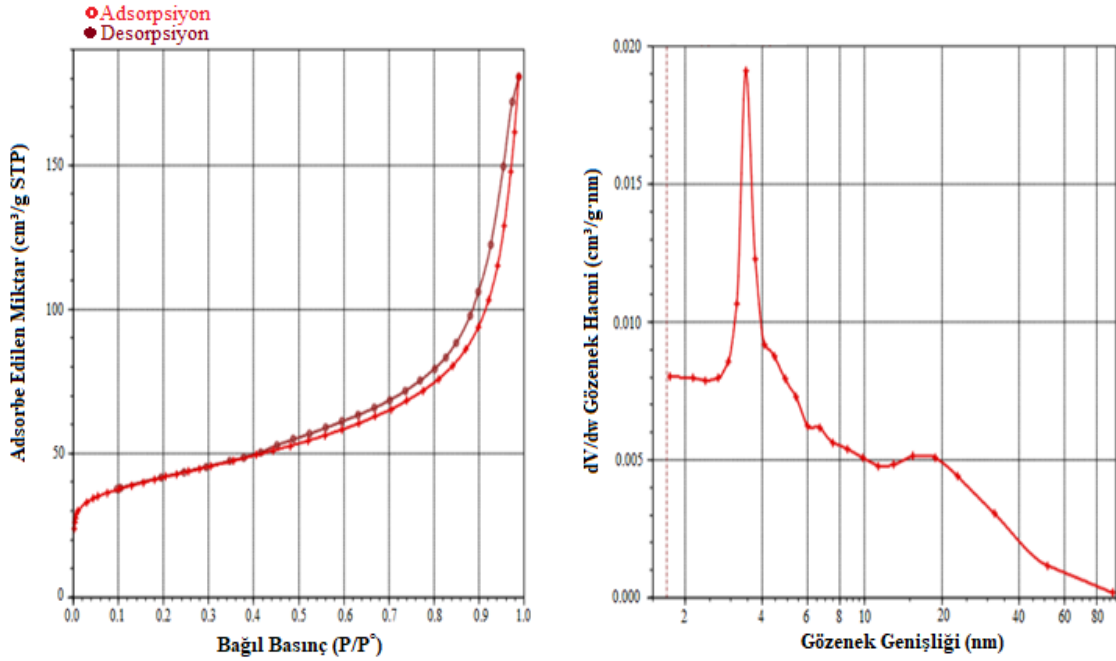
Şekil 4.52. FT-IR analizleri (d: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü, e: Asitle muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörü)

Şekillerde görüldüğü gibi saf, asitle muamele edilmiş ve katalizörlü sepiyolit numunelerine ait FT-IR spektrumu hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Yaklaşık 3200-3600 cm^{-1} aralığında ki tek bir bant yapısal hidroksil gruplarının ve suyun OH gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 600-1200 cm^{-1} aralığındaki bantlar Si-O, Si-O-Si kombinasyon bantlarını ifade etmektedir (Perraki ve Orfanoudaki, 2008). Dolomit safsızlıkları 1440 cm^{-1} bandına yol açmaktadır (Myriam ve ark., 1998).

4.2.12. BET yüzey alanı analizleri

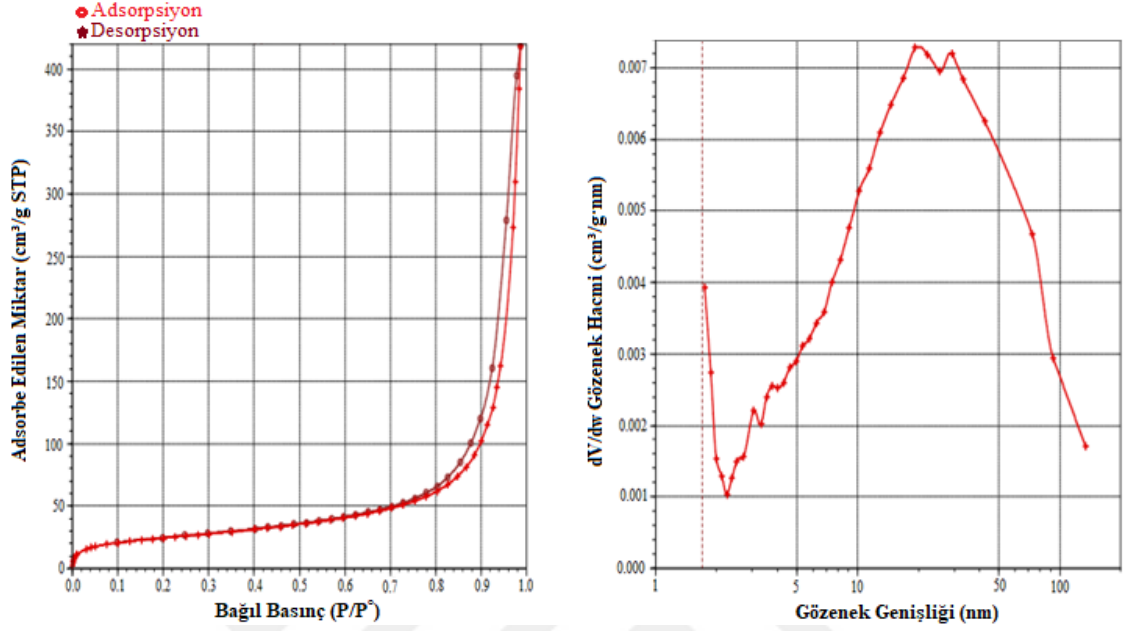
Şekil 4.53 saf sepiyolit kili için BET izotermi ve BJH gözenek büyüklüğünü ifade etmektedir. Aynı zamanda Şekil 4.54 asitle muamele edilmiş sepiyolit kili için, Şekil 4.55 sepiyolit kil destekli Co-B için, Şekil 4.56 sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörü için ve Şekil 4.57 ise sepiyolit kil destekli Co-Mg-B numuneleri için sırasıyla BET izotermelerini ve BJH gözenek genişliğini göstermektedir.

4.2.12.1. Saf sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri



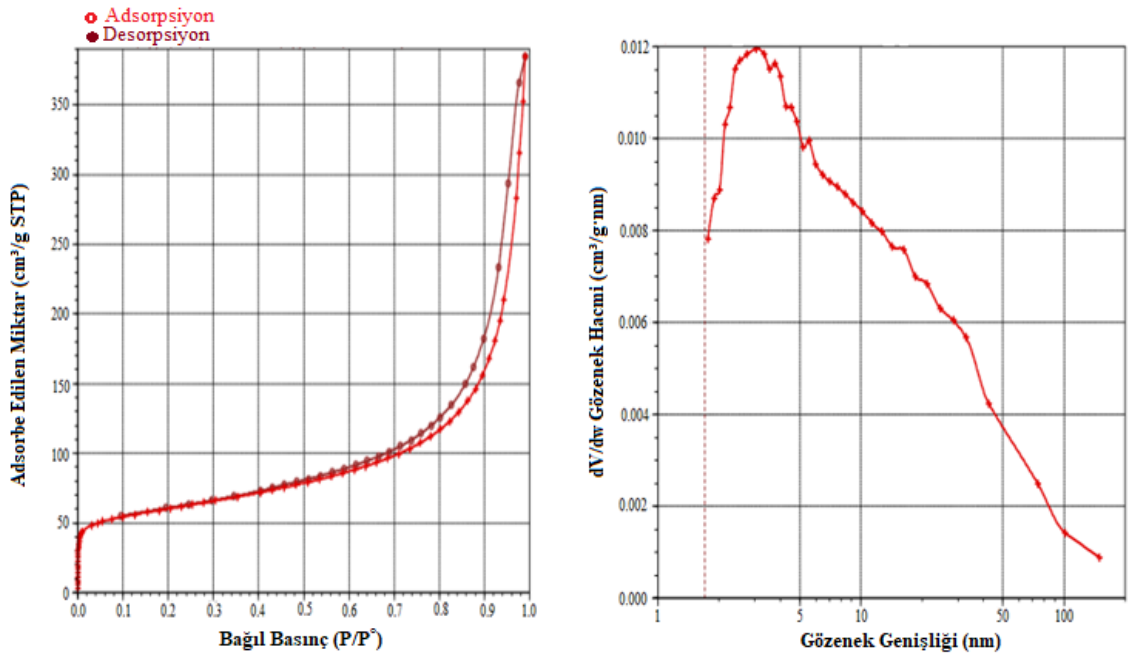
Şekil 4.53. Saf sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri

4.2.12.2. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri



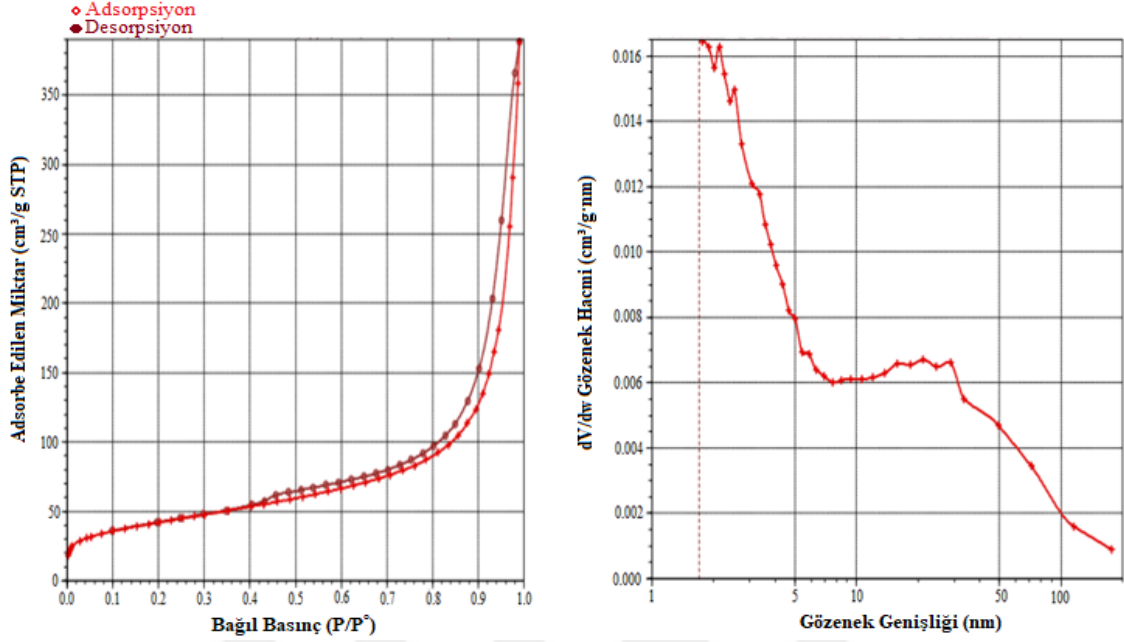
Şekil 4.54. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kilinin BET yüzey alanı analizleri

4.2.12.3. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



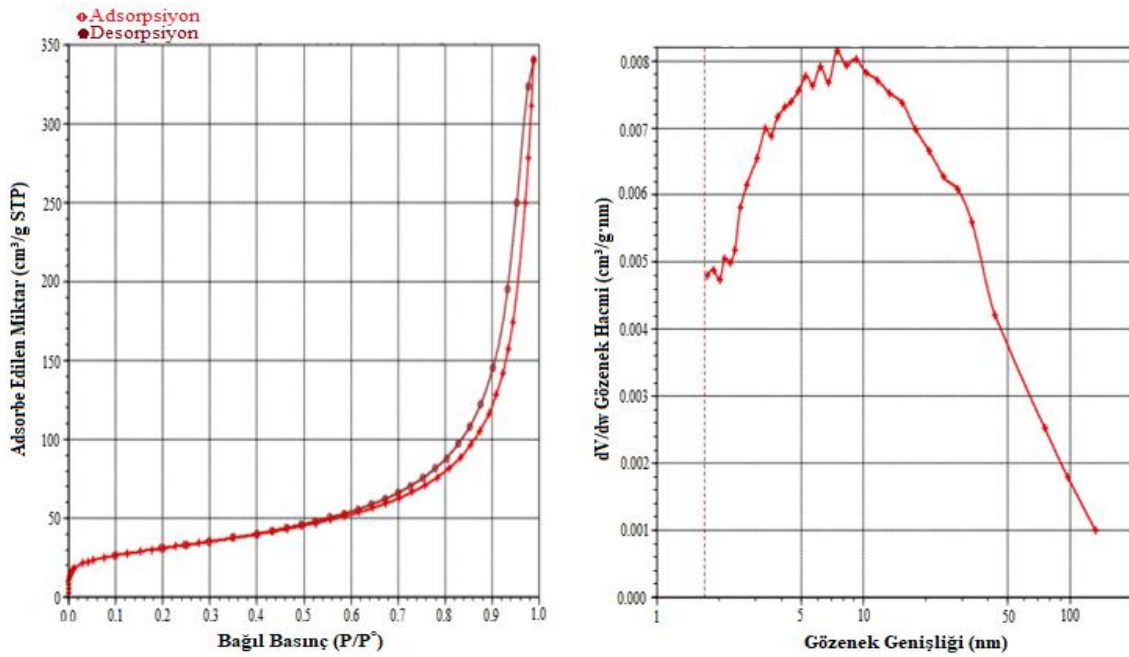
Şekil 4.55. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

4.2.12.4. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



Şekil 4.56. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Fe-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

4.2.12.5. 3M H₃PO₄ ile 7 gün muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri



Şekil 4.57. Asit ile muamele edilmiş sepiyolit kil destekli Co-Mg-B katalizörün BET yüzey alanı analizleri

Tüm izotermeler, gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanların karakteristiği olan tip II ile benzer şekilde görülmektedir. Elde edilen BET izotermeleri de tip 2 biçiminde olduğu söylenebilmektedir. BET kuramına göre ilk tabaka haricindeki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynı olmaktadır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Orta çizgisel bölgenin başlangıcı olan nokta tek tabaka örtüsünün tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonunun başlamak üzere olduğu durum olarak tanımlanmaktadır.

Saf sepiyolit kili, asitle muamele edilmiş sepiyolit kili ve sepiyolit kil destekli katalizör numuneleri için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü ile ilgili parametreleri Tablo 4.2 'de verilmektedir.

Tablo 4.2. Sepiyolit kil destekli katalizörler ile ilgili BET yüzey alanı parametrelerinin incelenmesi

	Saf sepiyolit	Asit muamele edilmiş sepiyolit	Sepiyolit destekli Co-B katalizör	Sepiyolit destekli Co-B-Fe katalizör	Sepiyolit destekli Co-B-Mg katalizör
BET yüzey alanı (m²/g)	140,1595	87,6850	202,4213	149,3100	110,3268
t-Plot dış yüzey alanı (m²/g)	89,7185	81,7595	127,8918	136,6305	100,8750
t -Plot micropor alan (m²/g)	50,4409	5,9255	74,5295	12,6795	9,4518
t -Plot micropor hacim (cm³/g)	0,024764	0,001782	0,004778	0,002226	0,003561
BJH adsorpsiyon kümülatif gözenek hacmi (cm³/g)	0,247074	0,640372	0,584037	0,297398	0,519073
BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliği (4V/A) (nm)	12,0190	30,6909	18,5880	16,1523	20,1293
Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (4V/A by BET) (nm)	5,3643	12,5788	6,8015	7,9690	10,3460

Tablo'da gözenek büyüklüklerine ve ilgili numunelerin gözenek büyüklüğü şekillerine bakıldığında, elde edilen gözenek genişlik değerleri 12-31 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Gözenek genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere

mikrogözenek, 2-50 nm arasında olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek denilmektedir. Dolayısı ile bu çalışmada kullanılan tüm numuneler mezogözenekli bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmaktadır.

Saf sepiyolit kilinin BET yüzey alanı $140 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunduğu görülmektedir. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kilinin yüzey alanı ise yaklaşık olarak $87.68 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmaktadır. Yani asitle muamele edilmiş sepiyolit yüzey alanı saf sepiyolite kıyasla oldukça düşmektedir. Bu sonucun muhtemel nedeni uzun süre derişik fosforik asitle etkileşimin, sepiyolit gözeneklerini deforme ettiğini ya da saf sepiyolit kili içindeki gözeneklerin hidrojenle dolduğunu ifade etmektedir. Buna karşılık Co metali ilavesi ile BET yüzey alanı $202 \text{ m}^2/\text{g}$ olmaktadır. Bu sonucun muhtemel nedeni ise asitle muamele edilmiş sepiyolit kili yüzeyindeki gözeneklerin Co metali türleri ile dolması ve bunun sonucu olarak Co metali türlerinin kendi gözeneklerinin yüzeyi arttırdığı ile ilgili olabilmektedir. Asitle muamele edilmiş sepiyolit kili üzerine Co metali ile birlikte Fe ya da Mg metal ilavesi ile BET yüzey alanlarında düşüşler olduğu görülmektedir. Bu sonucun muhtemel nedeni Fe ya da Mg türlerinin üzerindeki gözenek sayısının Co metali türlerine göre daha az olması ile ilgili olabilmektedir. Aynı zamanda, metal ilavesi ile yüzey alanının artması sepiyolit kilinin destek malzemesi olarak kullanılması üzerinde metallerin çok iyi dağıldığının da bir göstergesi olarak nitelendirilmektedir. BET yüzey alanlarına ilişkin olarak t plot dış yüzey alanı ve mikro gözenek alanları da benzer davranışları göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Fosil enerji kaynaklarının, sanayileşmeyle birlikte yoğun olarak tüketilmesi ve bu yakıtların çevre kirliliğinin en büyük etkenlerinden biri olması nedeniyle alternatif enerji kaynaklarına doğru bir yönelme söz konusu olmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarından maksimum düzeyde yararlanmak ve farklı enerji elde etme yöntemleri geliştirmek artık konforlu bir yaşam için bir zorunluluk olarak görülmektedir. Bu enerji kaynaklarının da ulusal ölçekli olması ülke ekonomisi ve yaşam refahı bakımından önem taşımaktadır. Bu alternatif enerji kaynaklarından birisi de yenilenebilir ve verimli bir enerji kaynağı olan ve gelecekte potansiyel vaat eden hidrojen enerjisidir denilebilmektedir.

Türkiye bor mineralleri bakımından oldukça zengin bir durumda olduğu görülmektedir. Bor rezervleri bakımından dünyanın sayılı ülkeleri arasında yer almamız nedeniyle, bu rezervlerin enerji alanında kullanılması ve daha ucuz maliyetli olarak üretilmesi önem teşkil etmektedir. Elde edilen hidrojenin saf ve işlem sıcaklığının makul olmasına bağlı olarak hidrürü bileşiklerin hidrolizinden hidrojen üretimi oldukça tercih edilen bir yöntem olmaktadır. Hidrürü bileşikler arasında yanıcı olmayan, güvenli, verimli, ekonomik ve kararlı NaBH_4 diğer hidrürlere göre avantajlı görülmektedir.

Bu çalışmada, destek malzemesi olarak farklı asitlerle modifiye edilmiş sepiyolit ve montmorillonit killeri üzerine Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri kimyasal indirgenme yöntemi ile sentezlenmekte ve aktiviteleri sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonundan hidrojen elde etme ile gerçekleştirilmektedir.

Sepiyolit ve montmorillonit killerinin modifikasyonu için asetik asit, hidroklorik asit, borik asit ve fosforik asit kullanılmıştır. Aynı zamanda, kil numunelerinin optimizasyonu için optimum asit konsantrasyonu (1, 3, 5, ve 7 M) ve optimum emdirme süreleri (1, 3, 5 ve 7 gün) belirlenmiştir. Hidrojen üretim deneylerinde, Co, Mg ve Fe metal yükleme miktarları (%10, %20, %30, %40 ve %50), sodyum borhidrür konsantrasyonu (%2.5, %5 ve %7.5) ve sıcaklık (30, 40, 50 ve 60 °C) parametreleri incelenmiştir.

En uygun hidrojen üretim hızları fosforik asitle elde edilmiştir. Aynı zamanda, destek materyali üzerine CoB yanında Mg ya da Fe ilavesi ile de maksimum hidrojen üretiminde artışlar tespit edilmiştir. MMT destekli Co-B katalizörü ile 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1869, 2910, 3710 ve 15760 mL/dak/g_{katalizör} olarak bulunmuştur. MMT destekli Co-B-Fe katalizörü ile 30, 40, 50 ve 60 °C ile bu hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 4536, 6680, 8600 ve 13960 mL/dak/g_{katalizör} olarak bulunmuştur. MMT destekli Co-B-Mg katalizörü ile 30, 40, 50 ve 60 °C ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 696, 3920, 9720 ve 22640 mL/dak/g_{katalizör} olarak bulunmuştur. Sepiyolit destekli Co-B katalizörü ile 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklık ile gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonunun maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1018, 1245, 1725 ve 5025 mL/dak/g_{katalizör} olarak bulunmuştur.

Gerçekleştirilen işlemler sonucunda elde edilen destekli katalizör numuneleri, XRD, SEM, FTIR ve BET yüzey alanı cihazı ile karakterize edilmiş ve yorumlanmıştır. Karakterizasyon çalışmalarında, destekli katalizörlerin yüzeyinde anlamlı değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu değişikliklerin nedeni kil maddelerinin asitlerle muamelesidir. Asit ile muamele edilen kilin oktahedral tabakasında yer alan Al, Mg ve Fe katyonları, H⁺ iyonu ile yer değiştirirler. Ayrıca bu işlemde değiştirilebilir katyonlar ile H⁺ iyonu arasında da bir değişim oluşur. Ancak silikat gruplarında kayda değer bir değişiklik oluşmaz. Bu işlem sonucunda yüzey alanı, boşluk çapı ve boşluk hacmi genişletilmiş üç boyutlu aktifleştirilmiş killer elde edilir.

Sepiyolit asitle muameleleri sırasında, asit muamelesinin yoğunluğuna bağlı olarak değişken miktarlarda yapısal Mg²⁺ iyonları uzaklaştırılır. Muamele yeterince agresifse, oktahedral katyonlar eritilirken, tetrahedral tabakalar asit çözeltisinde çözünmeyen serbest amorf silika jel oluşturur. Mikro gözenekli kanallar bu muamele ile partiküllerin ayrıştırılması, mineral safsızlıklarının giderilmesi, metal değişim katyonlarının uzaklaştırılması ve proton değişimi ile asit bölgelerinin sayısını değiştirmektedir (Myriam ve ark., 1998).

Seçilen bazı katalizörler üzerinde, kinetik verilerin elde edilebilmesi için 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında hidroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kil destekli katalizörler kullanılarak sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen üretimine ait

aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Montmorillonit kil destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri ile elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 49.5, 38.90 ve 52.3 kJ/mol olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, sepiyolit destekli Co-B, Co-Fe-B ve Co-Mg-B katalizörleri ile elde edilen aktivasyon enerjileri sırasıyla 21.4, 43.83 ve 38.21 kJ/mol olarak bulunmuştur.

5.2. Öneriler

Mevcut olarak, yakıt pilleri için hidrojen gazının öneminin ortaya çıkmasıyla NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde kullanılan homojen ve heterojen katalizörlere yönelik araştırmalar önemli oranda artmaktadır. Literatürde bu amaçla sentez edilen heterojen katalizörlerin çoğunluğu tek veya çift metalli olmaktadır.

Bu tez çalışmasında da tek ve çift metalli katalizörler sentezlenerek hidrojen üretimine etkileri incelenmiştir. Bunun yanında, ileriye yönelik olarak üçlü, dörtlü metal sistemleri de kullanılabilir. Aynı zamanda, bu çalışmada destek materyal olarak sepiyolit ve MMT killeri kullanılmıştır. Farklı destek malzemeleri kullanılarak bu çalışmada elde edilen sonuçlardan farklı değerler elde edilebilmektedir. Aynı zamanda, su yerine farklı çözücü sistemlerinin kullanılması da NaBH_4 'den hidrojen üretimi hızına ayrı bir özellik kazandıracığı önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, O.S. and Dutta, D.K., 2005. Friedel-Crafts benzylation of benzene using Zn and Cd ions exchanged clay composites, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1–2), 227–231.
- Aiello, R., Sharp, J.H., Matthews, M.A., 1999. Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(12), 1123–1130.
- Akkoyunlu, A., 1999. Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri, *Tasam*, 131–145.
- Akyüz, S., Akyüz, T., Davies, J.E.D., 1995. FT-IR and FT-Raman spectral investigations of anatolian attapulgit and its interaction with 4,4'-bipyridyl. *Journal of Molecular Structure*, 349(95), 61–64.
- Alkan, M., Doğan, M., Demirbaş, Ö., 2004. Removal of acid yellow 49 from aqueous solution by adsorption. *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(11), 1112–1121.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 1999. An ultrasafe hydrogen generator: Aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000. A Safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969–975.
- Amendola, S.C., Sharp Goldman, S.L., Saleem Janjua, M., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M., 2000. An ultra safe hydrogen generator: Aqueous alkaline borohydride solution and Ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85(February), 186–189.
- Anonim, 2001. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri 1. *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara.
- Anonim, 2017a. Dünyada Ve Türkiyede Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü. *Strateji Geliştirme Bakanlığı*, Sayı 15.
- Anonim, 2017b. Türkiye Enerji Görünümü. *Tmmob Makina Mühendisleri Odası Enerji Çalışma Grubu*.
- Anonim, 2017c. Uluslararası Hidrojen Teknolojileri Kongresi 2018, *E-Bülten. International Hydrogen Technologies Congress*.
- Arasan, T., 2015. Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi. *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya.
- Armagan, B., Ozdemir, O., Turan, M., Çelik, M.S., 2003. Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite. *Journal of Environmental Engineering*, 129:8(709), 733–9372.
- Aslan, G., 2005. Metal Oksitler İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

- Atagür, M., 2016. Farklı Yapıya Sahip Kil Mineralleri İle Tpu (Termoplastik Poliüretan) Kullanılarak Polimer Matrisli Kompozit Malzeme Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Aznar, A.J., Gutiérrez, E., Díaz, P., Alvarez, A., Poncelet, G., 1996. Silica from sepiolite: Preparation, textural properties, and use as support to catalysts. *Microporous Materials*, 105–114.
- Balbay, A., Şahin, Ö., Kılıç, G., Kelsoy, E., 2013. Hidrojen Üreticili Bir Mikro PEM Yakıt Pili Sistemi. *Journal of Engineering*, 25(1), 33–38.
- Başaran, K., 2013. Doğal Bentonit Şablonu İle Gözenekli Karbonların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Baştürk, A., Baraçlı, H., Hacı, M., İlcalı, M., Kahveci, M., Şahin, A., Özçelik, H., 2011. 2. Toplu Ulaşım Haftası Transist 2011, IV. Ulaşım Sempozyumu ve Sergisi, İstanbul.
- Baydaroğlu, F.O., 2013. Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Eldesi için Etkin Katalizörlerin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Beştaş, N., 2009. Modifiye Montmorillonitlerin Hazırlanması ve Adsorpsiyon Kinetiklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Bilici, M.S.U., 2004. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri Sodium borohydride production methods. II. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir.
- Biniwale, R.B., Rayalu, S., Devotta, S., Ichikawa, M., 2008. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 360–365.
- Brack, P., Dann, S.E., Upul Wijayantha, K.G., 2015. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions. *Energy Science and Engineering*, 3(3), 174–188.
- Brauner, K. and Preisinger, A., 1955. Struktur und entstehung des Sepioliths. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen* 1-2(6), 120-140
- Bulut, H., 2017. Türkiye’de Genel Enerji Durumu: Enerji Kaynakları, Üretim ve Tüketim, Enerji Verimliliği ve Tasarrufu Kursu. *Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Osmanbey Kampüsü*, Şanlıurfa.
- Burçak, E. ve Yalçın, S., 2016. Sepiyolitin özellikleri ve hayvan beslemede kullanılması Properties of sepiolite and its uses in animal nutrition. *Lalahan Hayvancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 56(2), 78–86.
- Çağlar, B., Afşin, B., Çubuk, O., Tabak, A., Eren, E., Porikli, S., 2010. Asit Aktifleştirilmiş Bentonit (Ünye) Numelerindeki Asidik Merkezlerinin Teşhisi. *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 73–89.
- Çakanyıldırım, Ç. and Gürü, M., 2010. Supported CoCl₂ catalyst for NaBH₄ dehydrogenation. *Renewable Energy*, 35(4), 839–844.

- Çankaya, N. ve Sökmen, Ö., 2017. Biyopolimerler ve montmorillonit kil nanokompozitleri Biopolymers and its montmorillonit clay nanocomposites, *Politeknik Dergisi*, 20(3), 663–673.
- Çelikkan, H., Şahin, M., Aksu, M.L., 2004. Çeşitli Metaller Üzerinde Sodyum Borhidrürün Sulu Bazik Çözeltisinin Elektrokimyasal Olarak Yükseltgenme Davranışlarının Araştırılması, *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 23–25, Eskişehir.
- Chimeddorj, M., 2007. Farkli Bentonitlerin Nem Alıcı (Desikant) Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Corma, A., Mifsud, A., Pérez, J., 1986. Etude cinétique de l'attaque acide de la sépiolite: modifications des propriétés texturales. *Clay Minerals*, 21(1), 69–84.
- Corma, A., Mifsud, A., Perez pariente, J., 1988. Influence of the procedure of nickel deposition on the textural and catalytic properties of nickel/sepiolite catalysts. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 27(11), 2044–2050.
- Dai, H., Bin, Liang, Y., Wang, P., Cheng, H.M., 2008. Amorphous cobalt-boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 177, 17–23.
- Dalgıç, A. ve Kavak, O., 2004. Kil Mineralleri ve Sağlık. *Dicle Tıp Dergisi*, 31(2), 73–78.
- Dékány, I., Turi, L., Fonseca, A., Nagy, J.B., 1999. The structure of acid treated sepiolites: Small-angle X-ray scattering and multi MAS-NMR investigations. *Applied Clay Science*, 14(1–3), 141–160.
- Demir, E. ve Yalçın, H., 2014. Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler Adsorbents: Classification, properties. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 70–79.
- Demiral, A., 2013. Killerin Elektrokinetik Özellikleri ve Flokülasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Deniz Tombal, T., Özkan, Ş.G., Kurşun Ünver, İ., Osmanlıoğlu, A.E., 2016. Bor Bileşiklerinin Özellikleri, Üretimi, Kullanımı ve Nükleer Reaktör Teknolojisinde Önemi. *Journal of Boron*, 1(2), 86–95.
- Diñçer, A., 2007. Sepiyolit ve Genleşmiş Perlit Üzerine Katyonik Poliakrilamid Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.
- Dönmez, M., Camcı, S., Akbal, F., Yağan, M., 2016. Adsorption of copper from aqueous solution onto natural sepiolite : equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies. *Desalination and Water Treatment*, 54, 2868–2882.
- Duman, O., 2012. Doğal Nano Killer ile Atıksulardan Zn⁺² ve Pb⁺² Ağır Metallerinin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Duran Şahin, A., Durna, B., Güçlü, Y.S., 2016. Utes'16 10. Uluslararası Temiz Enerji Sempozyumu. *10th International Clean Energy Symposium*, İstanbul.

- Eğri, Ö., 2013. Modifiye Montmorillonit ve Bunların Kullanıldığı Biyobozunur Nanokompozit Tarımsal Örtü Filmlerinin Üretimi, Doktora Tezi. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Eisazadeh, A., Kassim, K.A., Nur, H., 2010. Physicochemical characteristics of phosphoric acid stabilized bentonite. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 15.
- Erdemir, S., 2007. Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Eren, E. and Afsin, B., 2008. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: a combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 682–691.
- Kanat, E., 2013. Yeni Organofilik Montmorillonitlerin Boyarmadde Uzaklaştırılmasında Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi. *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- Ertürk, F., Akkoyunlu, A., Varınca, K.B., 2006. Enerji Üretimi ve Çevresel Etkileri. *Tasarım Yayınları*, 14.
- Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., 2009. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 2893–2900.
- Frost, R.L., Locos, O.B., Ruan, H., Klopogge, J.T., 2001. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy*, 27, 1–13.
- Frost, Ray L. and Mendelovici, E., 2006. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 47–52.
- Gizer, G., 2014. Katalizör ve Eng Katkılı MgH₂ Peletlerin Yapısal Özelliklerinin ve Hidrojen Kinetiğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Gölcür, N., 2007. Sulu Çözeltideki Demir Siyanür Kompleksinin Sepiyolit İle Adsorplanabilirliği, Yüksek Lisans Tezi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Gonzalez, L., Ibarra, L.M., Rodriguez, A., Moya, J.S., Valle, F.J., 1984. Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Minerals*, 19(1), 93–98.
- Görgün, T., 2009. Yenilenebilir Enerjiler ve Teknolojileri, *İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi Yayınları*, Ankara
- Guggenheim, S. and Krekeler, M.P.S., 2011. The structures and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals. *In Developments in Clay Science*.
- Hagen, J., 1999. Industrial Catalysis, *Wiley-VCH*, Weinheim.
- Hernández, L.G., Rueda, L.I., Diaz, A.R., Anton, C.C., 1982. Preparation of silica by acid dissolution of sepiolite and study of its reinforcing effect in elastomers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 103(1), 51–60.

- Herzog, A. and Mitchell, J.K., 1963. Reactions accompanying stabilization of clay with cement. *Highway Research Record, National Research Council, Washington National, DC*, 36, pp.166-171, Washington.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095–1100.
- İçten, O., 2011. Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi. Yüksek Lisans Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana 6–7.
- İder, S.K., 2003. Hidrojen Enerji Sistemi, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, Sayı 134, 101-105.
- İdiz, N., 2008. Montmorillonit Kilinin Değişik Metaller İle Desteklenmesi ve Oluşan Katalizörün Kullanım Alanlarının araştırılması, Yüksek Lisans Tezi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.
- İnce, S., 2016. Yeni Sekonderamin-Benzoyltoyoüre Ligand Türevlerinin Sentezi: Pd Katalizli Suzuki Eşleşme Reaksiyonlarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Mersin.
- İnger, E., Tırıs, M., 2006. Sodyum Bor Hidrür Üretimi ve Doğrudan Sodyum Bor Hidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu”, *10.Enerji Kongresi*, 27-31, İstanbul
- Ingersoll, J.C., Mani, N., Thenmozhiyal, J.C., Muthaiah, A., 2007 Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173, 450–457.
- İşıksoy, B., 2010. Demir, Krom Metal Yüklemeli Sütunlu Kil Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Kantürk, A., Pişkin, S., 2007. Alternatif Enerji Taşıyıcısı Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar. *Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi*, İstanbul.
- Karabudak, N., 1993. Kil-Su Süspansiyonlarına Elektrolit İlavesinin Vizkozite ve Tanacık İlavesine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Karagöl, T.E. ve Kavaz, İ., 2017. Dünyada ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji, *SETA, Analiz Dergisi*, cilt 4, sayı 197, s. 5-32.
- Karataş, D., 2011. Sepiyolit Kiline Kuvaterner Amin Sürfaktanlarının Adsorbsiyonunun Deneysel ve Teorik Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Kılıç, A.M., Kahraman, E., Kılıç, Ö., 2018. Place of Turkey in the world boron production and importance. *International Congress on Engineering and Architecture*, Alanya, Turkey, 1564–1573.
- Kim, D.R., Cho, K.W., Choi, Y.I., Park, C.J., 2009. Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation

- of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6), 2622–2630.
- Koç, E. ve Şenel, M.C., 2013. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu - Genel Değerlendirme, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 54(639), 32–44.
- Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., 2004. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12), 1213–1217.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029–1034.
- Kolancılar, H., 2013. Toprakta Gelen Katalizör: Montmorillonit. *Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Derleme Makalesi*, 14(1), 43–59. Edirne
- Koyuncu, İ. ve Kahraman, E., 2011. Suyun Elektrolizinden Hidrojen Gazı Üretimi İçin Yeni Bir Yöntem Geliştirilmesi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, 98–99.
- Kozak, M. ve Kozak, Ş., 2012. Enerji Depolama Yöntemleri. *International Technologic Science*, 4(2), 17–29.
- Lee, J., Kong, K.Y., Jung, C.R., Cho, E., Yoon, S.P., Han, J., Nam, S.W., 2007. A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 120(3-4 SPEC. ISS.), 305–310.
- Li, Z., Wang, L., Xie, G., Wang, G., Zhang, P., 2016. Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using Co–Ni–Mo–P/γ-Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(3), 1468–1476.
- Liu, C.H., Chen, B.H., Hsueh, C.L., Ku, J.R., Jeng, M.S., Tsau, F., 2009. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni-Ru nanocomposite as catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2153–2163.
- Lyons, J. and McEwan, G., 1962. Phosphoric acid in soil stabilization, part I. Effect on engineering properties of soils. *Highway Research Board Bulletin*, 318–414.
- Madejov, J. and Komadel, P., 2001. Baseline Studies of the clay minerals society source clays: Infrared method. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 410–432.
- Martín-Vivaldi, J. and Cano-Ruiz, J., 1953. Contribution to the study of sepiolite: II. some considerations regarding the mineralogical formula. *Estación Experimental del Zaidin, Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal*, 173–176, Granada, Spain
- Meşe, E., 2017. Sodyum Borhidrürün Hidrolizi ve Alkolizi İçin Katalizör Sentezi ve Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Michael, F. and Paul, A.G., 1957. Infrared spectrum of the H₃O⁺-ION in aqueous solutions, *Canadian Journal of Chemistry*, 35(10): 1195-1204.
- Mitov, M., Rashkov, R., Atanassov, N., Zielonka, A., 2007. Effects of nickel foam dimensions on catalytic activity of supported Co-Mn-B nanocomposites for

- hydrogen generation from stabilized borohydride solutions. *Journal of Materials Science*, 42(10), 3367–3372.
- Myriam, M., Suarez, M., Martin-Pozas, J.M., 1998. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. *Clays and Clay Minerals*, 46(3), 225–231.
- Nuralın, L., 2008. Kontrollü Hidrojen Üretimi, Yüksek lisans Tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Occelli, M.L., Maxwell, R.S., Eckert, H., 1992. The interaction of vanadia with sepiolite. Structural studies by ⁵¹V solid-state NMR and Raman spectroscopy. *Journal of Catalysis*, 137(1), 36–50.
- Öksüz, Ş., 2007. Sodyum Borhidrür İle Çeşitli İndirgenme Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Önal, G., 2013. Ham Kil ve Ticari Kil İle Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Van.
- Oral, E., Çelik, V., 2005 Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 540, 30-40
- Özsaçmacı, G., 2016. Tekli, Çoklu ve Bimetalik Katalizörler İle Borhidrür Bileşiklerinin Parçalanması, Yüksek Lisans Tezi. *Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çorum.
- Öztürk, A., 2010. Sodyum Bor Hidrür Yakıt Pili Atığının Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi. *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Park, J. H., Shakkthivel, P., Kim, H.J., Han, M.K., Jang, J.H., Kim, Y.R., Shul, Y.G., 2008. Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 1845–1852.
- 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, 287–292.
- Pehlivan, Y., 2003. Geleceğin Elementi Bor, *Aydınlanma* 1923, Sayı 47, s: 25
- Perraki, T. and Orfanoudaki, A., 2008. Study of raw and thermally treated sepiolite from the Mantoudi area, Euboea, Greece: X-ray diffraction, TG/DTG/DTA and FTIR investigations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2), 589–593.
- Ravichandran, J. and Sivasankar, B., 1997. Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays and Clay Minerals*, 45(6), 854–858.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J., Esteban-Cubillo, A., 2011. Advanced materials and new applications of sepiolite and palygorskite. *Developments in Clay Science*, 3, 393–452.

- Rytwo, G., Nir, S., Crespin, M., Margulies, L., 2000. Adsorption and Interactions of methyl green with montmorillonite and sepiolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 19, 12–19.
- Rytwo, G., Tropp, D., Serban, C., 2002. Adsorption of diquat , paraquat and methyl green on sepiolite : experimental results and model calculations. *Applied Clay Science*, 20, 273–282.
- Sabah, E. ve Çelik, M.S., 1999. Sepiyolit: Özellikleri ve Kullanım Alanları. *3.Endustriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 30, 4–8, İzmir.
- Sabah, E., Turan, M., Çelik, M., 2002. Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites. *Water Research*, 36, 3957–3964.
- Sabah, E. ve Çelik, S., 1998. Sepiyolit: Oluşumu, Özellikleri, Kullanım Alanları.
- Sarıbaş, E., 2015. Türkiye’deki Enerji Kaynakları ve İzlenen Enerji Politikaları, Yüksek Lisans Tezi. *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.
- Şatır, A.M., 2014. Farklı İçerik ve Yöntemlerle Hazırlanan Epoksi Sepiyolit Kompozitlerinin Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Schechter, W.H., Jackson, C.B., Adams, R.M., 1954. Boron hydrides and related compounds. 2nd edition. *Callery Chemical Company*. Pennsylvani.
- Schlapbach, L. and Züttel, A., 2001. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414(6861), 353–358.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R., Hyde, E.K., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 215–219.
- Şenaktaş, B., 2005. Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi. *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Şengül, Ü., Tan, S., Atak, Ş., Şengül, A.B., 2014. Türkiye Gökçeada’da Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli. *Journal of Academic Researches and Studies*, 6(11), 41–55.
- Şenol, N., 2010. Doğal Gazdan Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Ankara.
- Shinoda, T., Onaka, M., Izumi, Y., 1995. Proposed models of mesopore structures in sulfuric acid-treated montmorillonites and K10. *Chemistry Letters*, 24(7), 495–496.
- Solmaz, R., 2009. Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektroosidasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi, Doktora Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Solomons, T.W. and Fryhle, C., 1999. Organik Kimya. *Literatür Yayıncılık*, İstanbul.
- Stephen, G., R.A, E., 1987. Modulated 2 : 1 layer silicates : Review , systematics , and predictions Srnprrnn Guccurrerlr. *American Mineralogist*, 72, 724–738.

- Tekin, G., 2004. Perlit ve Sepiyolit'in Amonyumheptamolibdat İle Modifikasyonu ve Elektrokinetik Özellikleri. *BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*.
- Trevisani, L., Fabbri, M., Negrini, F., Ribani, P.L., 2007. Advanced energy recovery systems from liquid hydrogen. *Energy Conversion and Management*, 48, 146–154.
- Turan, B., 2009. Bazı Organik Kirliliklerin Yüzey Aktif Madde Modifiye Edilmiş Killerle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Valentín, J.L., Lopez-Manchado, M.A., Posadas, P., Rodríguez, A., Marcos-Fernández, A., Ibarra, L., 2006. Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by ²⁹Si and ¹³C solid-state NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 794–804.
- Vejsada, J., Hradil, D., Randa, Z., Jelínek, E., Stulík, K., 2005. Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays - A comparative study. *Applied Clay Science*, 30(1), 53–66.
- Vicente-rodriguez, M.A., Suarez, M., Bafiares-mufioz, M.A., Lopez-gonzalez, J.D.D., 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta Part A*, 53(96), 1685–1694.
- Vicente, M.A., Gonzalez, J.D.L., Salamanca, D., 1995. Acid activation of a spanish sepiolite: II. Consideration of kinetics and physico- Chemical modifications generated, 30, 315–323.
- Vicente, M.A., 1994. Acid activation of a spanish sepiolite: Physicochemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. The Mineralogical Society *Clay Minerals*, 29, 361-367.
- Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., 2005. Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution. *Materials Letters*, 59(14–15), 1748–1751.
- Xu, D., Dai, P., Liu, 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.
- Yadav, J.S., Subba Reddy, B.V., Sunitha, V., Srinivasa Reddy, K., Ramakrishna, K.V.S., 2004. Montmorillonite KSF-catalyzed one-pot synthesis of hexahydro-1H-pyrrolo[3, 2-c]quinoline derivatives. *Tetrahedron Letters*, 45, 7947–7950.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2007. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*, 164, 544–548.
- Yildiz, N., Aktas, Z., Calimli, A., 2004. Sulphuric Acid Activation of a Calcium Bentonite. *Particulate Science and Technology*, 22(1), 21–33.
- Yin, S.F., Zhang, Q.H., Xu, B.Q., Zhu, W.X., Ng, C.F., Au, C.T., 2004. Investigation on the catalysis of CO_x-free hydrogen generation from ammonia. *Journal of Catalysis*, 224, 384–396.

- Yu, W.H., Xia, X., Tong, D.S., Zhou, C.H., Wu, L.M., Zhong, Z.K., Luo, X.P., 2013. Catalytic hydrolysis of cellulose to reducing sugar over acid-activated montmorillonite catalysts. *Applied Clay Science*, 74, 147–153.
- Yücel, Ö., 2010. Metan Gazından Hidrojen Üretiminin Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze.
- Zhang, M., Hua, R., Liu, Y., He, C., Li, X., Liu, Y., Li, X., 2013. Removal of U(VI) in Aqueous Solution by Nanoscale Zero-Valent Iron(nZVI). *Water Quality, Exposure and Health*, 5(1), 31–40.
- Zhang, Q., Wu, Y., Sun, X., Ortega, J., 2007. Kinetics of catalytic hydrolysis of stabilized sodium borohydride solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 46(4), 1120-1124.
- Zhou, C., Luo, X., Ge, Z., Li, X., Cai, Y., Guo, H., 2003. Preparation of acid-treated clay-supported ZnCl₂ and its catalytic properties for benzylation of benzene by benzyl chloride. *Chinese Journal of Catalysis*. 24(8), 579-584.
- Zhou, Q., Frost, R.L., He, H., Xi, Y., 2007. Changes in the surfaces of adsorbed p-nitrophenol on methyltriocetylammmonium bromide organoclay-An XRD, TG, and infrared spectroscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 405–414.
- Url-1<<http://unyemaden.com/urun-ve-hizmetler-4/urunle/kalsiyum-bentonit>>, [Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2018].

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Soyadı, Adı : Nuran SELVİTEPE

Telefon : -

e-mail : nuran.slvtp@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Mezuniyet tarihi
Lise	Siirt Lisesi, Merkez, Siirt	2010
Lisans	Siirt Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü, Merkez, Siirt	2015
Yüksek lisans	Siirt Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü, Merkez, Siirt	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-...	Siirt Belediyesi(İçme Suyu Arıtma Tesisi)	Kimya Müh.

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Nuran Selvitepe, Asım Balbay, and Cafer Saka, “Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019. (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır)

Asım Balbay, Yunus Emre Gönülaçar, Cafer Saka, Nuran Selvitepe. Design of a PID Digital Controlled Convective Type Drying System, 8th International Advanced Technologies Symposium(IATS'17)", 19-22 Oct. 2017, Elazığ, Turkey. 2017

Nuran Selvitepe, Asım Balbay, Cafer Saka. Montmorillonit(Ca Bentonit) Kil Bazlı Katalizörün Hidroklorik Asit Muamelesi ile NaBH_4 Hidrolizinden Hidrojen Üretimi, Uluslararası Bilim ve Mühendislik Sempozyumu'19, 20-22 Haziran 2019, Siirt, Türkiye.2019

Nuran Selvitepe, Asım Balbay, Cafer Saka. Sepiyolit Kil Bazlı Katalizörlerin Asetik Asit Muamelesi ile NaBH_4 Hidrolizinden Hidrojen Üretimi, Uluslararası Bilim ve Mühendislik Sempozyumu'19, 20-22 Haziran 2019, Siirt, Türkiye.2019

