

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

**Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA SODYUM  
BORHİDRÜRÜN METANOLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS**

**Seda TAYBOĞA**  
**163102002**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ömer ŞAHİN**

**HAZİRAN-2018**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Seda TAYBOĞA tarafından hazırlanan “Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F Katalizörleri Varlığında Sodyum Borhidrürün Metanolizinden Hidrojen Üretimi ” adlı tez çalışması 29/06/ 2018 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

Dr. Öğr. Üyesi Hilal ÇELİK KAZICI

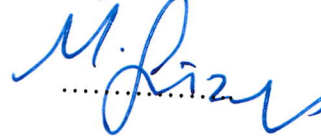
#### Danışman

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

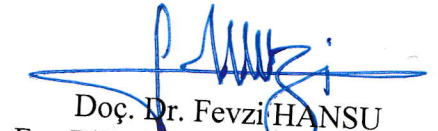
#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Sait İZGİ

### İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.



Doç. Dr. Fevzi HANSU  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Siirt Üniversitesi tarafından 2017 SIÜFEB-94 nolu proje ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte enerjiye olan ihtiyaç gün geçtikçe artmakta ve bu durum bilim insanlarını yeni ve yenilebilir enerji kaynaklarına yönelimini arttırmaktadır. Yeni enerji kaynağı olarak bilinen hidrojen enerjisi günümüzde büyük rağbet görmektedir. Bu nedenle, yapılan tez çalışması kapsamında, sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonunda farklı yöntemler denenmiş olup bu yöntemler arasında alkolizm reaksiyonunu etkileyen ve hızını arttıran veriler baz alınmıştır. Hidrojen gazının istenilen zamanda ve istenilen miktarda elde edilmesi amacı ile reaksiyonu durdurucu etken olarak NaOH kullanılmış olup, reaksiyonu hızlandırıcı etken olarak da homojen ve heterojen katalizörler kullanılmıştır. Bu yöntem ile enerjinin depolanmasına gerek duyulmayacak şekilde üretimi sağlanmış olacaktır.

Yukarıda bahsi edilen tez çalışması kapsamında, tez konusunun belirlenmesinde, araştırılmasında ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın hocam Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e, tezimin deneysel kısmının her aşamasında yol gösteren, tez çalışmam boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan ve kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemi asla unutmayacağım Sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ'ye, Dr. Öğretim Üyesi V. Müjdat TİRYAKİ'ye, her engeli birlikte aştığımız her zaman yanımda olan ve olmaya devam eden bu hayatta ki en kıymetlim Annem Ayşe TAYBOĞA'ya, maddi ve manevi yanımda olan ve desteğini esirgemeyen Babam Selami TAYBOĞA ve Amcam Yusuf TAYBOĞA'ya ve tüm aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Seda TAYBOĞA  
SİİRT-2018



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	iii
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ.....	xii
ÖZET .....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Tezin Amacı ve Genel Bilgiler .....	1
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Enerji .....	3
2.2. Enerji Kaynakları .....	3
2.2.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları .....	3
2.2.1.1. Fosil enerji kaynakları .....	3
2.2.1.2. Nükleer enerji .....	4
2.2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları .....	5
2.2.2.1. Güneş enerjisi .....	5
2.2.2.2. Rüzgar enerjisi .....	5
2.2.2.3. Jeotermal enerji.....	5
2.2.2.4. Biyokütle enerjisi .....	6
2.3. Hidrojen Enerjisi .....	6
2.3.1. Hidrojen üretimi.....	8
2.3.1.1. Kısmi oksidasyon yöntemi .....	8
2.3.1.2. Gazlaştırma .....	9
2.3.1.3. Elektrokimyasal yöntem .....	9
2.3.1.4. Metanol buhar reforming prosesi .....	10
2.3.1.5. Bor minerallerinden hidrojen üretimi .....	10

2.3.2.	Hidrojen enerjisinin depolanması .....	11
2.4.	Bor Elementi .....	12
2.4.1.	Bor elementinin genel özellikleri.....	12
2.4.2.	Bor oluşumu ve bor mineralleri .....	12
2.4.3.	Bor üretimi .....	15
2.4.4.	Borun kullanım alanları .....	15
2.5.	Sodyum Borhidrür.....	16
2.5.1.	Sodyum borhidrürün genel özellikleri .....	16
2.5.1.1.	Sodyum borhidrürün fiziksel özellikleri .....	17
2.5.1.2.	Sodyum borhidrürün kimyasal ve termodinamik özellikleri .....	17
2.5.2.	Sodyum borhidrürün üretim prosesleri .....	20
2.5.2.1.	Schlesingerprosesi .....	20
2.5.2.2.	Bayer prosesini .....	21
2.5.2.3.	Bor-Hidrojen bileşiklerinin kullanıldığı sodyum borhidrür üretim yöntemleri	21
2.5.2.4.	Alkoksibor bileşikleri ve bor trimetil esterlerin kullanıldığı sodyum borhidrür üretim yöntemleri .....	22
2.5.3.	Sodyum borhidrür kullanım alanları.....	22
2.5.4.	Sodyum borhidrür depolama yöntemleri .....	22
2.5.4.1.	Hidrojen depolama .....	22
2.5.4.2.	Nano tüplerde depolama .....	23
2.5.4.3.	Metal bor hidrürlerde depolama.....	23
2.5.4.4.	Bor esaslı depolama.....	23
2.6.	Metil Alkol .....	24
2.6.1.	Metil alkol genel özellikleri.....	24
2.6.1.1.	Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	24
2.6.2.	Metanolün sodyum borhidrür ile etkileşimi .....	25

2.7.	Katalizör.....	26
2.7.1.	Katalizörlerin özellikleri .....	26
2.7.1.1.	Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri .....	26
2.7.1.2.	Katalizörlerin kimyasal özellikleri, .....	27
2.7.2.	Katalizörlerin sınıflandırılması .....	28
2.7.2.1.	Homojen katalizörler .....	28
2.7.2.2.	Heterojen katalizörler.....	29
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>31</b>
3.1.	Katalizör Sentezleri.....	31
3.1.1.	Etanollü ortamda Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F sentezi.....	32
<b>4.</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>34</b>
4.1.	Co-Cu-B Katalizörü Çalışmaları.....	34
4.1.1.	NaOH derişimi etkisi .....	34
4.1.2.	Akolizm reaksiyonuna farklı Co-Cu-B katalizör miktarı etkisi.....	35
4.1.3.	Co-Cu-B katalizörünün farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi .....	36
4.1.4.	Co-Cu-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi	37
4.1.5.	Co-Cu-B katalizörünün mikrodalga ortamına tabi tutulması .....	38
4.1.7.	Farklı plazma uygulama sürelerinin Co-Cu-B katalizörünün aktivitesine etkisi	41
4.1.8.	Plazma ortamında irite edilen Co-Cu-B katalizörünün farklı miktarlarının alkolizme etkisi.....	42
4.1.9.	Plazma ile irrite edilmiş Co-Cu-B katalizörünün farklı sodyum borhidrür etkisi	43
4.1.10.	Plazma ile irite edilmiş Co-Cu-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi .....	45
4.1.11.	Kinetiksel çalışmalar.....	45

4.1.11.1. Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyon kinetiğine etkisi .....	45
4.1.11.2. Plazma ortamında irite edilmiş Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyon kinetiği .....	47
4.1.12. Co-Cu-B katalizörünün karakterizasyonu .....	50
4.1.12.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı(BET Analizi) ve SEM analizi	50
4.1.12.2. Enerji dağılımlı X ışınları analizi(EDS) .....	52
4.1.12.3. X-Işını grafikleri .....	54
4.1.12.4. FT-IRSpektroskopisigrafikleri .....	55
4.2. Co-Cu-B-F Katalizörü Çalışmaları .....	57
4.2.1. Alkolizm reaksiyonuna farklı Co-Cu-B-F katalizör miktarı etkisi .....	57
4.2.2. Farklı konsantrasyonlarda ki sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi	58
4.2.3. Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi	59
4.2.4. Plazmanın Co-Cu-B-F katalizörünün aktivitesine etkisi .....	60
4.2.5. Mikrodalganın Co-Cu-B-F katalizörünün aktivitesine etkisi .....	61
4.2.6. Farklı Mikrodalga güçleri ve uygulama sürelerin Co-Cu-B-F katalizörü aktivitesine etkisi .....	63
4.2.7. Mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F farklı katalizör miktarlarını alkolizm reaksiyonuna etkisi .....	64
4.2.8. Mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sodyum borhidrür etkisi .....	65
4.2.9. Mikrodalga ortamında irrite edilmiş Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi.....	66
4.2.10. Co-Cu-B-F ve mikrodalgaCo-Cu-B-F n.derece reaksiyon kinetikleri ve aktivasyon enerjileri .....	67
4.2.10.1. Co-Cu-B-F n.derece Reaksiyon Kinetiği ve Aktivasyon Enerjisi .....	67

4.2.10.2. MikrodalgaCo-Cu-B-F katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyon kinetiği .....	69
4.2.11. Co-B-F katalizörünün karakterizasyonu .....	71
4.2.11.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı(BET analizi) ve SEM analiz sonucu	71
4.2.11.2. EDS analiz sonucu .....	73
4.2.12. Yapay sinir ağı kullanılarak hidrojen üretimi grafiklerinin modellenmesi	74
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>78</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>80</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>83</b>



## TABLÖLAR LİSTESİ

<b>Tablo 2.1.</b> Hidrojenin fiziksel özellikleri .....	7
<b>Tablo 2.2.</b> Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	12
<b>Tablo 2.3.</b> Önemli bor mineralleri, bulunma oranları ve bulunduğu yerler .....	14
<b>Tablo 2.4.</b> Metanolün fiziksel özellikleri .....	25
<b>Tablo 2.5.</b> Katalizörün fiziksel ve mekanik özellikleri .....	27
<b>Tablo 2.6.</b> Katalizörün kimyasal özellikleri .....	28
<b>Tablo 2.7.</b> Heterojen katalizörlerin sınıflandırılması .....	29
<b>Tablo 3.1.</b> Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar .....	31



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. 2010–2011 Yıllarındaki dünya doğal gaz, petrol ve kömür tüketim miktarı .. 4	4
Şekil 2. 2. 2016 yılı Türkiye’de enerji üretimi ve tüketimi verisi .....	6
Şekil 2. 3. Metal hidrürlerin hidrojen depolama yoğunlukları .....	11
Şekil 2. 4. (a)Volkanik faaliyetler sonucu oluşan bor elementi, (b)Kayaçlar sonucu oluşan bor elementi .....	13
Şekil 2. 5. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı(2014) .....	15
Şekil 2. 6. NaBH <sub>4</sub> Yapısı .....	17
Şekil 2. 7.Farklı sıcaklıklarda ki sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü(Oral 2008) 18	18
Şekil 2. 8.Heterojen katalizörler .....	30
Şekil 3.1.Co-Co-B ve Co-Cu-B-F katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek .....	32
Şekil 3. 2. Katalizörlerden hidrojen üretimi deney sisteminin açık şeması.....	33
Şekil 4. 1. Farklı NaOH miktarı değişimi.....	35
Şekil 4. 2. Farklı katalizör miktarı etkisi .....	36
Şekil 4. 3. Farklı sodyum bor hidrür miktarı etkisi .....	37
Şekil 4. 4. Farklı sıcaklık etkisi .....	38
Şekil 4. 5. Mikrodalga ortamına farklı gazların etkisi .....	39
Şekil 4. 6. Plazma ortamına farklı gazların etkisi .....	40
Şekil4.7. Co-Cu-B, mikrodalga ortamında Co-Cu-B ve plazma ortamında Co-Cu-B katalizörlerinin karşılaştırılması.....	41
Şekil 4. 8. Plazma ve Ar(g) varlığında farklı bekleme süreleri .....	42
Şekil 4. 9. Plazma ve Ar(g) varlığında Farklı katalizör miktarları .....	43
Şekil 4. 10. Farklı sodyum bor hidrür miktarı .....	44
Şekil 4. 11. Sodyum Borhidrürün Hidrojen Üretim Hızı .....	44
Şekil 4. 12. Farklı sıcaklık etkisi .....	45
Şekil4.13. Farklı sıcaklıklardaki Co-Cu-B katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği .....	46
Şekil 4. 14. Co-Cu-B katalizörünün n dereceye göre Arrhenius eşitliğinin kinetiği .....	47
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklardaki plazma Co-Cu-B katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği.....	48
Şekil 4.16. Plazma Co-Cu-B katalizörünün n dereceye göre Arrhenius eşitliğinin kinetiği .....	49
Şekil 4.17. Plazma Co-Cu-B katalizörünün n dereceye göre Arrhenius eşitliğinin kinetiği .....	49
Şekil 4. 18. Co-Cu-B BET sonuçları .....	51
Şekil 4. 19.Plazma Co-Cu-B BET sonuçları .....	51
Şekil 4. 20. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM şekilleri, normal ortam .....	52
Şekil 4. 21. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM şekilleri, plazma ortamına tutulmuş hali .....	52
Şekil 4. 22. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün EDS grafiği, normal ortam .....	53

Şekil 4. 23. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün EDS grafiği, plazma ortamına tutulmuş hali.....	54
Şekil 4. 24. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri, normal ortam .....	55
Şekil 4. 25. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri, plazma ortamında .....	55
Şekil 4. 26. Co-Cu-B IR grafiği.....	56
Şekil 4. 27. Plazma Co-Cu-B IR grafiği.....	56
Şekil 4. 28. Farklı katalizör miktarı etkisi .....	57
Şekil 4. 29. Farklı sodyum borhidrür derişimi etkisi.....	59
Şekil 4. 30. Farklı sıcaklık etkisi .....	60
Şekil 4. 31. Plazma ortamında farklı gaz etkisi .....	61
Şekil 4. 32. Mikrodalga ortamında farklı gaz etkisi .....	62
Şekil 4. 33. sodyum borhidrürün elkolizm reaksiyonuna etki eden mikrodalga ve plazma ortamlarının karşılaştırılması .....	62
Şekil 4. 34. Mikrodalga ortamına farklı güçlerin etkisi.....	63
Şekil 4. 35. Mikrodalga ortamına farklı sürelerin etkisi.....	64
Şekil 4. 36. Mikrodalga ortamına farklı katalizör miktarları etkisi .....	65
Şekil 4. 37. Mikrodalga ortamına farklı konsantrasyonda sodyum borhidrür etkisi .....	66
Şekil 4. 38. Mikrodalga ortamında farklı sıcaklık etkisi .....	67
Şekil 4. 39. Farklı sıcaklıkta Co-Cu-B-F katalizörüne, n-derece dayalı reaksiyon kinetiği .....	68
Şekil 4. 40. Co-Cu-B-F katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği....	69
Şekil 4. 41. Farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında Co-Cu-B-F katalizörünün, n-derece dayalı reaksiyon kinetiği .....	70
Şekil 4. 42. Mikrodalga ortamında Co-Cu-B-F katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği .....	71
Şekil 4. 43. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütölmüş SEM şekilleri, normal ortam .....	72
Şekil 4. 44. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen ve mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütölmüş SEM şekilleri.....	72
Şekil 4. 45. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütölmüş SEM şekilleri, plazma ortamı .....	73
Şekil 4. 46. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği, normal ortam .....	73
Şekil 4. 47. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen ve mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği.....	74
Şekil 4. 48. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği, plazma ortamı .....	74
Şekil 4. 49. 20°C-50°C arası sıcaklık değişiminin H <sub>2</sub> çıkıtısına etkisi.....	75
Şekil 4. 50. Sıcaklık değişiminin H <sub>2</sub> üretimine etkisi.....	76
Şekil 4. 51. NaBH <sub>4</sub> miktarının H <sub>2</sub> üretimine etkisi .....	77

## KISALTMALAR VE SİMGELERLİSTESİ

Kısaltma	Açıklama
PEM	Proton Exchange Membrane(Proton Değişim Zarı)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü InfraredSpektrofotometre
BET	Yüzey ve Gözenek Karakterizasyon analiz ve
EDS	Enerji Dağılımı Spektrometresi
Co	Kobalt
Cu	Bakır
B	Bor
F	Flor

Simge : Açıklama  
Ø : Teta

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA SODYUM BORHİDRÜRÜN METANOLİZİNDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Seda TAYBOĞA

Siirt Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

2018, 97 Sayfa

Bu tez çalışmasında hidrojen depolama kaynağı olarak görülen sodyum borhidrür çözeltilerinden metanol yardımıyla alkolizm ile reaksiyonunda hidrojen elde edilmesine yönelik ucuz ve kullanışlı katalizörlerin sentezlenmesi ve bu katalizörlerin katalitik aktivitelerinin artırılarak hidrojen elde edilmesine bağlı parametreler incelendi. Bu çalışma kapsamında metanolün, sodyum borhidrür çözeltilerinde alkolizm reaksiyonunu başlattığı ve reaksiyonun devam etmesini sağladığı gözlemlenmiştir. Bu nedendir ki herhangi bir katalizör kullanılmadan alkolizm reaksiyonu gerçekleşmektedir. Yapılan bu çalışma kapsamında farklı katalizörler kullanılarak, metanolün gerçekleştirmiş olduğu alkolizm reaksiyonunun daha fazla verim ve daha az enerji ile sodyum borhidrür varlığındaki hidrojen üretimini arttırdığı incelenmiştir. Ayrıca katalizörlerin sentezlendikten sonra plazma ve mikrodalga ortamında irrite edilerek, katalitik aktiviteleri artırılıp sodyum borhidrür varlığındaki hidrojen üretimine etkisi incelendi. Bu çalışma kapsamında üretilen Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörleri etanol ortamında sentezlenerek, Co-Cu-B katalizörü plazma ortamında, Co-Cu-B-F katalizörü ise mikrodalga ortamında irrite edilerek sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelendi.

Ayrıca Co-Cu-B saf ve plazma ortamında irrite edilmiş katalizörün SEM, BET, EDS, FT-IR ve SEM analizi, Co-Cu-B-F saf ve mikrodalga ortamında irrite edilmiş katalizörün SEM, BET ve EDS analizleri yapılarak katalizörlerin karakterizasyonu incelendi. Sonuç olarak, sentezlenmiş olan Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörlerinin plazma ve mikrodalga ortamında irrite edilen katalizörün, Co-Cu-B katalizöründe en iyi sonucun plazma ortamında irrite edilen katalizör olduğu, Co-Cu-B-F katalizörünün ise N<sub>2</sub> gazı varlığında 500 W ve 10 dakika süre ile mikrodalga ortamında irrite edilen katalizör olduğu incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**BET, Hidrojen, Metanol, Sodyum Borhidrür, Katalizör

## **ABSTRACT**

**MS/Ph.D THESIS**

### **Co-Cu-B and Co-Cu-B-F PRODUCTION OF HYDROGEN BY METHANOLIZATION OF SODIUM BOROHYDRIDE IN THE CATALYST**

**Seda TAYBOĞA**

**Siirt University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor : Prof. Dr. ÖMER ŞAHİN**

**2018, 97 Pages**

In this thesis study, the parameters related to the synthesis of cheap and useful catalysts for obtaining hydrogen in the reaction with alcoholism from sodium borohydride solutions, which are considered as the hydrogen storage source, and the catalytic activities of these catalysts to obtain hydrogen are investigated. Within this study, it was observed that methanol initiated the reaction of alcoholism in sodium borohydride solutions and allowed the reaction to continue. This is why the reaction of alcoholism occurs without using any catalyst. In the context of this study, it was investigated that methanolic reaction of alcoholism using different catalysts increased the production of hydrogen in the presence of sodium borohydride with higher efficiency and less energy. In addition, the catalysts were investigated in the plasma and microwave environment after synthesis, the catalytic activities were increased and the effect on hydrogen production in the presence of sodium borohydride was investigated. Catalytic activities of Co-Cu-B and Co-Cu-B-F catalysts synthesized in this study were investigated in the presence of Co-Cu-B catalyst in the plasma environment and Co-Cu-B-F catalyst in the microwave environment.

In addition, SEM, BET, EDS, FT-IR and SEM analyzes of the iridium catalyst in pure Co-Cu-B and the SEM, BET and EDS analysis of the iridium catalyst in the Co-Cu-B-F pure and microwave environment were performed to characterize the catalysts. As a result, it can be concluded that the synthesized Co-Cu-B and Co-Cu-B-F catalysts are irreversibly catalyzed in the plasma and microwave environment, the catalyst is the irreversible catalyst in the Co-Cu-B catalyst and the N<sub>2</sub> gas in the presence of 500 W and for 10 minutes in the microwave environment.

**Keywords:** BET, Hydrogen, Methanol, Sodium Borohydride, Catalys

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Amacı ve Genel Bilgiler

Farkında olsak da olmasak da enerji günlük yaşamımızın önemli bir kısmıdır. Bilim insanların enerjiye ve en önemlisi alternatif enerji kaynaklarına yöneltmesinin nedeni dünyada önemli seviyede artan enerji ihtiyacıdır. Yaşam kalitesi enerjinin kullanılabilirliğine bağlı olup, alternatif enerji kaynaklarında yapılan yoğun çalışmalar doğrultusunda hidrojene geleceğin enerji kaynağı olarak bakılmaktadır. Hidrojenin enerji sisteminde yer alabilmesi için maliyetinin düşürülmesi gerekmektedir (Kaninski ve ark., 2009; Cengel ve Boles, 2002). Üretim alanı genişletilen hidrojen enerjisi, farklı yöntemler kullanılarak kirlenici madde ve sera emisyonu yapmadan üretilmesi ve teknolojisinin geliştirilmesi, üretim maliyetinin de diğer kaynaklar ile rekabet edilebilir seviyeye ulaşması hedeflenmektedir. Bu hedefler doğrultusunda sodyum borhidrürden hidrojen üretimi ucuz ve kullanışlı katalizörler ile birlikte hedefine ulaşılması beklenmektedir (Liu ve Li, 2008; Schlapbach ve ark., 2001). Kimyasal hidratlar ve özellikle de sodyum borhidrür, hidrojen depolayıcı olarak son yıllarda büyük rağbet görmüştür. Bunun temel nedeni çözücü ortamının yanıcı olmaması, tehlikeli olmaması ve çevreye duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Sodyum borhidrürün sulu çözeltisinde katalizör varlığında hidroliz gerçekleştirilirken bazı sorunlar oluşmaktadır. Bunlardan bir tanesi sodyum borhidrür su ile reaksiyona girerek hidrojen ve hidrat yapılı nanmetaborat oluşturması sonucu sistemden gereğinden fazla suya ihtiyaç duyulmaktadır. Bir diğer dezavantaj ise reaksiyon sonucu oluşan  $\text{NaBO}_2$  çözünürlüğünün düşük olması sebebi ile sodyum borhidrürün çözeltisinin gravimetrik  $\text{H}_2$  kapasitesinin %10,8'den %5,5'e kadar düşürülmesidir. Bu sorunlardan dolayı su yerine sodyum borhidrür ile reaksiyona girecek bir organik çözücü olan metanolün kullanılmasına bu çalışmada karar verilmiştir (Liu ve Li, 2008; Biniwale ve ark., 2008).

Sodyum borhidrür ve metanol reaksiyonlarını kontrol etmek için en önemli adımlardan bir tanesi seçilen katalizör cinsidir. Bu proje çalışmasında katalizör olarak Co-Cu-B, Co-Cu-B-F ve hidroklorik asit katalizörlerinin metanoliz reaksiyonu üzerindeki etkisinin optimum şartları, katalizör miktarı, sıcaklık ve sodyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı olarak belirlenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmanın diğer bir kısmında ise söz konusu katalizörlerin katalitik etkisini arttırmak amacıyla plazma ve

mikrodalga ortamında; farklı gazlar varlığında, farklı sürelerde ve farklı güçlerde uygulanarak metanoliz reaksiyonu üzerindeki optimum katalitik şartları belirlenmiştir.





## **2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI**

### **2.1.Enerji**

Enerji; maddenin sahip olduğu iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanır. Enerji maddenin bir özelliğidir ve zorunlu girdi olarak ülkelerin refahının artmasına katkı sağlayan önemli bir unsurdur. Enerji soyut bir kavram olup, yaptığı iş ile ölçülüp değerlendirilebilir. Evrendeki enerji zamanın başlangıcından beri mevcut ve sabittir (Alemdaroğlu, 2007; Aksu, 2011). Enerji kaynağının kolay ulaşılabilir olması, doğaya ve insana olan zararın daha aza indirgenmesi için günümüzdeki enerji üretiminin farklı yöntemler ile üretilmesi büyük önem arz etmektedir.

### **2.2.Enerji Kaynakları**

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

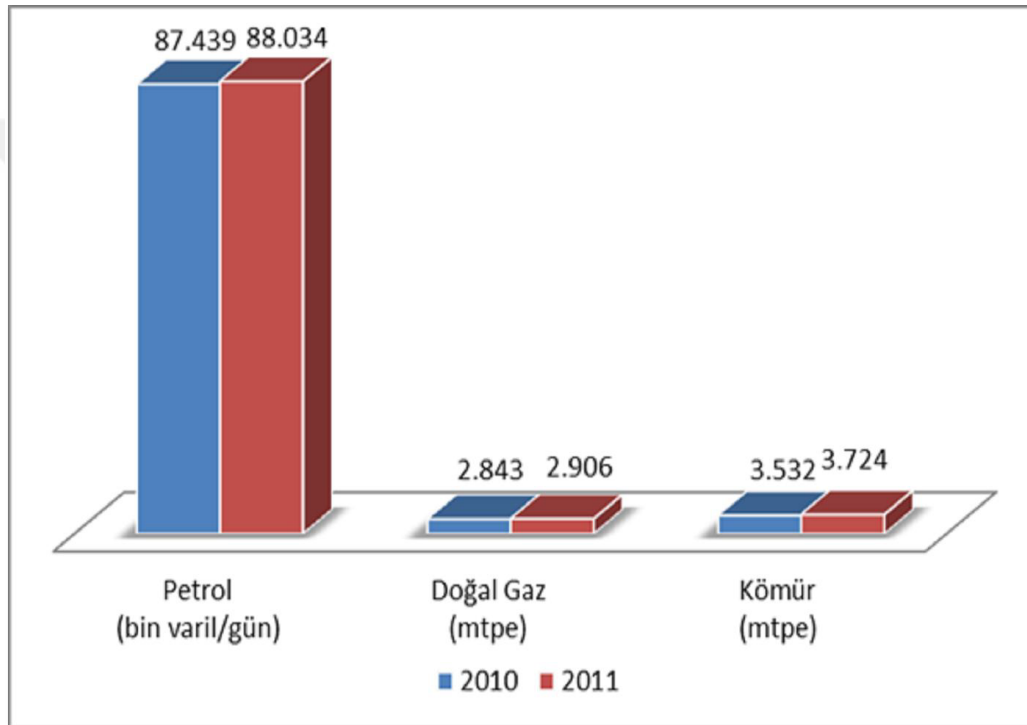
#### **2.2.1. Yenilenemeyen enerji kaynakları**

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

##### **2.2.1.1. Fosil enerji kaynakları**

Milyonlarca yıl önce yaşayan ölmüş organizmaların yer kabuğunun altında yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında farklı kimyasal tepkimeler ile gerçekleşip oluşan kaynaklardır. Günümüz itibari ile birincil enerji tüketiminin %88’ini kömür, doğalgaz ve petrol karşılamaktadır. Kömür, yanabilen organik bir kaya olup karbon, hidrojen, oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuştur (İmer ve Dalbudak, 2012). Kömür, kalori miktarına göre taş kömürü (bitümlü kömürler ve antrasit) ve düşük kalorili kömürler (alt bitümlü kömürler ve linyit) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Koyu renkli, yapışkan ve yanıcı bir sıvıdır petrol. Metan, etan, propan, bütan gibi birtakım hidrokarbonların karışımından meydana gelmiştir. Ham olarak petrolün kullanım sınırlıdır. Doğal gaz yer kabuğunun içindeki fosil kaynaklı bir çeşit yanıcı gaz karışımıdır. Yakıt olarak önem sıralamasında ham petrolden sonra ikinci sırayı alır. Doğal gazın büyük bölümü, metan gazı adı verilen hidrokarbon bileşiğinden oluşur. Diğer bileşenleri; etan, propan, bütan gazlarıdır. İçeriğinde eser miktarda karbondioksit, azot, helyum ve hidrojen sülfür de bulunur. Dünyadaki nüfusun gelişmesi ile birlikte Kalorisinin çok düşük olması ve sera gazlarına neden olması enerjiye ve özellikle birincil enerji kaynağı olan fosil yakıtlarına

rağbet artmıştır (Güngör, 2011). Fosil yakıtların kullanımı sonucu oluşan SO<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub> gibi gaz molekülleri su buharı ile reaksiyona girerek sülfürik asit ve nitrik asit formlarına dönüşmektedirler. Şekil 2.1’de 2010 ve 2011 yıllarına ait fosil yakıtları tüketimi verilmektedir. Kömür, petrol ve doğalgaz dünyanın geleceğini etkileyen küresel ısınmanın başlıca sebepleridir. Fosil yakıtlarının kullanımı sonrası oluşan sera gazları, hava kirliliği ve asit yağmurlarına neden olmaktadır. Kömür, petrol ve doğalgazın hem çevreye vermiş olduğu zarar hem de tükenilebilir olmasından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır.



Şekil 2. 1. 2010–2011 Yıllarındaki dünya doğal gaz, petrol ve kömür tüketim miktarı

### 2.2.1.2.Nükleer enerji

Nükleer enerji büyük atomların (uranyum, plütonyum) parçalanması (fizyon) ya da küçük atomların birleşmesi (füzyon) sonucu açığa çıkan enerjidir. 1879 yılında Uranyum’un keşfi ile başlayan ve 1934 yılında atomun kontrollü bir şekilde parçalanması ile devam eden süreçte günümüzdeki nükleer teknolojinin temelleri atıldı. Dünyadaki birçok nükleer santral ayrışma dayalı çalışmakla birlikte günümüzde nükleer santraller sahip oldukları kendilerine has özelliklerinden dolayı ülkelerin tercih ettiği bir elektrik enerjisi kaynağıdır. Nükleer santrallerin ürettiği nükleer atıkların ne yapılması gerektiği halen bir soru işareti iken, nükleer enerji halen çok riskli bir teknolojidir. Nükleer

enerjinin her ne kadar geleceği enerjisi olarak görölse de bulunan dezavantajlarından dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmıştır.

### **2.2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları**

İkincil enerji kaynakları olarak da tanımlanan yenilenebilir enerji kaynakları doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün mevcut olabilen enerji kaynağıdır. Çoğu yenilenebilir enerji kaynağı enerjisini direkt veya indirekt olarak güneşten alır. Hidrojen enerjisi, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyokütle, biyogaz gibi enerji kaynakları yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Fosil enerji kaynaklarından yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş ölkelerin karşılaşacakları enerji açıklarından büyüklüğu ve etkisine bağlı olarak şekillenecektir (Müller, 2013).

#### **2.2.2.1. Güneş enerjisi**

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

#### **2.2.2.2. Rüzgar enerjisi**

Rüzgar enerjisi, yer kabuğunun farklı ısınması, havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasına bağlı olarak, rüzgar enerjisi kinetik enerjiye dönüşmüş güneş enerjisi olarak nitelendirilebilir. Rüzgar, birbirine komşu bulunan iki basınç bölgesi arasındaki basınç farklarından meydana gelen ve yüksek basınç merkezinden alçak basınç merkezine doğru hareket eden hava akımıdır. Rüzgar, zamansal ve yöresel farkındalıklara göre, yeryüzünün homojen olmayan ısınmasına bağlı olarak değişiklik gösterir. Rüzgar enerjisi, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olup, çevre dostudur. Atmosferde bol ve serbest halde bulunur, bakım ve işletme maliyeti düşüktür. Rüzgarın, kinetik enerjiye dönüşmesinde rüzgar türbinleri önemli rol oynamaktadır. Rüzgar türbinleri dönüş eksenlerinin doğrultusuna göre yatay eksenli ve düşey eksenli olarak bulunmaktadır. Elektrik enerjisi kullanımı zamana bağlı olduğu için rüzgardaki günlük ve mevsimsel değişimler önemli rol oynamaktadır.

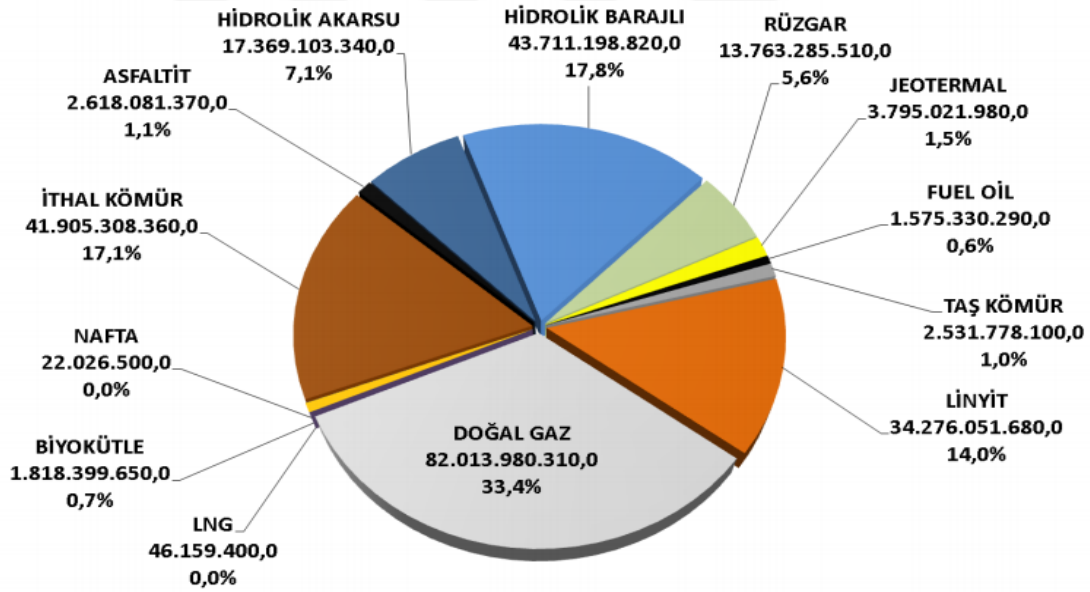
#### **2.2.2.3. Jeotermal enerji**

Yer kürenin derinliklerinde yer alan ısı enerjisinin yeryüzüne doğru yoğun bir şekilde yayılması olarak tanımlanmaktadır. Jeotermal kelimesi yunanca iki sözcükten

üretimiştir. Bu sözcüklerden biri 'ısı' diğeri ise 'yer' anlamına gelmektedir. Eski zamanlarda jeotermal sıcak su olarak, yıkanmak amacıyla veya sağlık amacıyla faydalanılmıştır. Günümüzde ise jeotermal enerjiden elektrik üretimi, ısıtma sistemleri ve endüstriyel kullanımlar gelmektedir. Jeotermal enerjinin kullanımı ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir.

#### 2.2.2.4.Biyokütle enerjisi

Biyokütle enerjisi tükenmez bir kaynak olması, her yerde elde edilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Şekil 2.2'de Türkiye'de ki enerji üretimi ve tüketimi verilmiş olup fosil yakıtları başta olmak üzere yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimin artışı söz konusu olduğu söylenebilmektedir. Bitkiler, deniz ve okyanus da ki algler evlerden çıkan organik atıklar ve çöpler biyokütle olarak görülmektedir.



**ÜRETİM (11/2016) : 245.445.725.310 kWh**  
**[TÜKETİM (11/2016) : 249.697.671.350 kWh]**

Şekil 2. 2. 2016 yılı Türkiye'de enerji üretimi ve tüketimi verisi

#### 2.3.Hidrojen Enerjisi

Yenilenemeyen enerji kaynaklarının sürekli nüfus artışı ile artmasından dolayı fiyatının yükselmesi yenilenebilir enerji kaynaklarına rağbeti arttırmıştır. Yenilenebilir

enerji kaynakları ise kısa süre içinde kendini yenileyebilme özelliğine sahiptir. İkincil enerji kaynakları, birincil enerji kaynaklarının türevidir. Elektrik ve Hidrojen enerjileri ikincil enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bu kaynakların en önemli avantajı; elde edilen enerjinin taşınabilmesi ve depolanabilmesidir (Solmaz ve ark., 2009).

Hidrojenin ideal ve ikincil enerji kaynağı olmasının sebebi; temiz olması, güvenli olması, ısı, elektrik veya mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmesi, tükenmez olması, birim kütle başına yüksek enerjiye sahip olmasıdır. Hidrojen normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz ve renksiz bir gaz olup oksijen ile birleştiğinde yaşam için önemli olan su elde etmektedir. Hidrojen çok hafif bir gaz olup yoğunluğu havanın yoğunluğunun 1/14'ü kadardır. Atmosfer basıncında -253°C'ye kadar soğutulduğunda sıvı hale gelmektedir. Hidrojen gazının fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir (Solmaz ve ark., 2009; Aydemir, 1998).

**Tablo 2.2.21.** Hidrojenin fiziksel özellikleri

	Hali	P, g/cm <sup>3</sup>	AA	KN, K	Tc, K	DN, K	M, Kg/mol	ID, MJ/Nm <sup>3</sup>
<b>Hidrojen, NŞA</b>	Gaz	0.089	1.008	20.28	33.30	14.01	0.002	10.76
<b>Deuterium, 20.3 K</b>	Sıvı	70.8	2.016					
<b>Tritium, 11 K</b>	Katı	76.0	3.024					

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmıştır. Evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, dünyanın yer kabuğunda kimyasal bileşiklerin yapısında bulunan en bol üçüncü kimyasal elementi olmuştur. Doğada son derece bol olmasına karşın enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının son derece saf olması gerekmektedir (Kandaz ve Koca, 2009)

Hidrojeni alternatif olarak çekici kılan, kütle başına metana göre 2.4, petrole göre 2.8 ve kömüre göre 4.0 kat daha fazla enerjiyi yanma tepkimesi ile ortaya çıkarmasıdır. Yüksek enerjili hidrojen içten yanmalı motorlarda doğrudan kullanılabilirdiği gibi katalitik yüzeylerde de alevsiz yanmaya uygun bir yakıttır. Hidrojen, uçak yakıtı olarak ilk defa

ABD’de 1956 yılında denenmiştir. Son yıllarda hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otomobillere ve otobüslere de uygulanmıştır. Hidrojen yakıtı araçlara sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hibrit şeklinde uygulanmaktadır. Halen uzay araştırmalarında yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır (Kandaz ve Koca, 2009; Doğru, 2011).

### 2.3.1. Hidrojen üretimi

Hidrojen birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Fosil yakıtlar, çok miktarda karbon ve hidrojen içerdiklerinden normal sıcaklık ve basınçta bu bileşiklerin katı, sıvı ve gaz halleri elde edilebilmektedir (Centi ve Perathoner, 2011). Fotokatalitik hidrojen üretiminde, kullanım kolaylığı ve düşük maliyetinden dolayı suyun elektrolizi ile kıyaslandığında bu yöntemin farkı gerekli enerjinin direk güneş ışığından sağlanmasıdır (Kudo, 2007). Petrol kalıntılarında hidrojen üretimi ise; petrolün yakıt olarak kullanıldığında çok kirletici olması katalitik olmayan oksidasyon ile konvansiyonel bir proses sonucunda hem temiz yakıt olan üretilir hem de kirlenin önüne geçilmiş olur (Ayvaz, 2014). Belirtilen birkaç yöntem ve belirtilmeyen birçok yöntemlerin başında, suyun direkt elektrolizi gelir. Hidrojen için en basit yöntem olarak bilinmektedir. İlke olarak, su içeren bir hücreden elektrik akımı geçtiği zaman su molekülleri hidrojen ve oksijene bölünür (Andreassen, 1998).



Elektroliz yönteminin dezavantajı maliyetli olmasıdır. Bu yöntemler dışında verimi arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla  $\text{NaBH}_4$ ’den hidrojeni depolama, bir organik çözücü ile hidrojen üretme ve katalizör varlığında bir hidroliz tepkimesi gerçekleştirmek amacıyla yeni çalışmalara başvurulmuştur. Yeni katalizörlerin geliştirilmesine yönelik birçok çalışma olmasına rağmen parametrik sistem çalışmaları oldukça azdır.

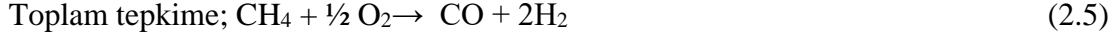
#### 2.3.1.1. Kısmi oksidasyon yöntemi

Bu süreçte kapalı bir yanma odasında başlangıçta hidrokarbonun su buharı eşliğinde, sınırlı miktarda  $\text{O}_2$  ile katalitik olmayan kısmi yanması sağlanır. Alev sıcaklığı  $1300-1500^\circ\text{C}$  arasındadır. Reaksiyon sonunda hidrojen karbonmonoksit ile bunların yanında az miktarda  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  ve benzeri içeren ham sentez gazı üretilir. Reaksiyon aşamaları;





+ \_\_\_\_\_



İkinci ve üçüncü reaksiyonlar ısı tüketir ve bu reaksiyonlar için gerekli olan ısıyı ilk reaksiyon ısı üreterek yeterince sağlar. Toplam reaksiyon, ısı üreten (ekzotermik) bir reaksiyondur. Isı geri kazanımı sağlanabilir. Basıncın bileşim üzerinde önemli bir etkisi yoktur.

### 2.3.1.2. Gazlaştırma

Organik maddelerin gazlaştırılmasında yaklaşık 500°C sıcaklığa kadar olan süreç piroliz safhası olup burada; karbon, gazlar ve katran elde edilir. Isıtma 100°C'ye kadar çıkarıldığında karbonda su buharıyla tepkimeye girerek CO ve H<sub>2</sub> üretilir. Gazlaştırma işleminde kömürün gazlaştırılması başta olmak üzere, biyokütle, doğalgaz gibi maddelerinde gazlaştırılması ile hidrojen eldesi sağlanmaktadır.

Kömür ısı vererek basınç altında buhar ve kontrollü oksijen ilave ile hidrojen karbonmonoksit ve diğer komponentlere ayrışması sağlanır. Kömür gazlaştırma işlemi özellikle katı yakıt taşıma gerekliliği ve büyük miktardaki kül atığından dolayı çok komplike bir işlem halini almaktadır. Ayrıca biyokütleden hidrojen üretimi piroliz/gazlaştırma işlemi ile de elde edilebilir. Yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında bir reaktör içerisinde işleme alınan biyokütle, işlem sonunda hidrojen, metan, karbondioksit ve azot gazı elde eder.

### 2.3.1.3. Elektrokimyasal yöntem

Elektroliz, elektrik enerjisi ile suyu hidrojen ve oksijene ayırma yöntemidir. Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak görülse de, elektroliz boyutsal olarak küçük ölçekli olduğundan küçük ölçekli hidrojen üretimlerinde kullanılabilir. Elektroliz için normal basınç ve sıcaklıkta 1.23 volt yeterlidir. Sudan elektrik akımı geçirildiği zaman su moleküllerinde ki kimyasal bağların ayrışması sonucu iki elektrotta negatif yüklü OH ile pozitif yüklü H<sup>+</sup> iyonları oluşur.



+\_\_\_\_\_

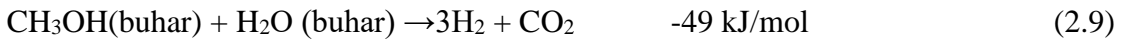


Doğrudan elektroliz yönteminde; genellikle H<sub>2</sub>S, NaOH içerisinde absorbe edilir ve 80°C'demolarkonsantrasyonluNaOH kullanılır. Bu yöntemde kükürdün uzaklaştırılması zor olmasından dolayı anot ile katot arasına membran sistemi yerleştirilir. Dolaylı elektroliz yönteminde ise asidik ve bazik çözeltilerin iyot ile elektroliz işlemine dayanır. İyodun, asit çözeltisi içerisinde elektrokimyasal oksidasyonu ile yüksek akım yoğunluğu ve akım verimliliği gerçekleştikten sonra hidrojen gazı oluşumu sağlanır (Dandapani ve ark., 1986).

Bu yöntemler çok verimli olmamakla birlikte, herhangi bir oynar parça veya makine kullanımı gerektirmediğinden, diğer yöntemlere göre daha ucuzdur (Dandapani ve ark., 1986; Sciubba ve Wall, 2007).

#### **2.3.1.4. Metanol buhar reforming prosesi**

Metanolün hidrojen ve karbondioksit parçalanması reaksiyonu prosesinin ilk kademesinde buhar kullanılmaz. Buhar veya su, sadece suyun karbonmonoksit ile hidrojene parçalanmasında kullanılır. Reaksiyon 300°C gibi oldukça düşük sıcaklıklarla yapılır, düşük sıcaklık, doğal gaza göre avantaj sağlar. Doğal gaz buhar reforming de hidrojen verim %67-70 arasında iken, bu proseste %80 civarındadır. Proses aşağıdaki kademelerden oluşmaktadır.



Toplam reaksiyon endotermiktir ve ilave ısı gerekir. Proses gazı soğutulup kondensat ayrılır. Son aşama saflaştırma adıdır.

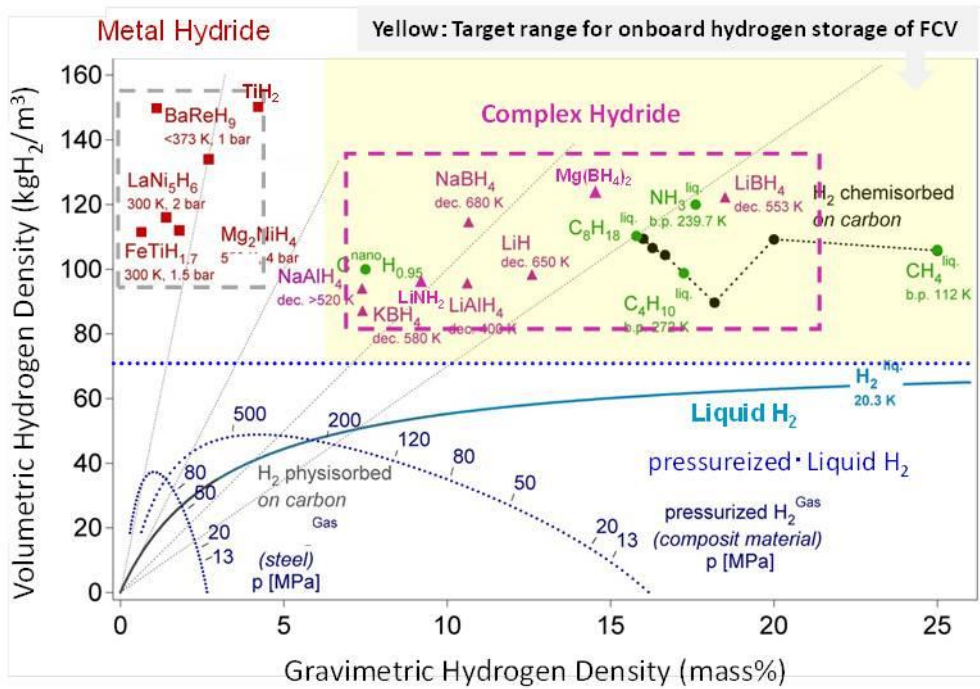
#### **2.3.1.5. Bor minerallerinden hidrojen üretimi**

Ülkemiz, bor mineralleri rezervlerinin büyük bir çoğunluğuna sahiptir. Bor minerali endüstride çok fazla alanda kullanılmaktadır. Bor mineralleri hidrojen taşıyıcı, enerji hammaddesi ve füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanımından dolayı büyük avantaja sahiptir. Bor üzerinde yapılan araştırmalardan birinde geliştirilen bir teknolojiye enerji elde etmek için kullanılan hammadde saf su ve sodyum borhidrürdür. Yakıt pillerinde sodyum borhidrür kullanımı fosil yakıtlarından daha pahalı olan ve eldesi, depolanması, nakli zor olan hidrojeninde dezavantajını ortadan kaldırmıştır.



### 2.3.2. Hidrojen enerjisinin depolanması

Hidrojenin en önemli özelliği depolanabilmesidir. Bilindiği gibi günümüzde büyük tutarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi. Hidrojen fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Depolamada elde edilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri farklı depolama yöntemleri Şekil 2.3’de belirtilmiştir (Hirose, 2010).



Şekil 2.3. Metal hidrürlerin hidrojen depolama yoğunlukları

Sodyum borhidrürün hidrojen depolamada kullanılması, hidrür şeklinde depolama ile katı hallerde olabileceği gibi sodyum borhidrür bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir. Bu sistemin en büyük avantajı, H<sub>2</sub>'nin depolanamayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilebilmesidir. Katalitik sistemlerde hidroliz ile hidrojen üretimi doğrudan katalizörün yüzey alanına bağlı olup, kontrollü olarak hızla ve normal sıcaklıklar da mekanik bir sıkıştırma olmadan su, asit veya ısı eklenmesine gerek kalmadan hidrojen üretilip kullanılabilir bir duruma gelmektedir (Şahin ve ark., 2016).



Depolamada diğ er bir yöntem ise gazlarda oldu ğ u gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Araçların büyük ço ğ unlu ğ u hidrojen tanklarda depolanmasını esas almaktadır.

## 2.4.Bor Elementi

### 2.4.1. Bor elementinin genel özellikleri

Bor B harfi ile simgelenen metal ve ametal arasında yarı iletken özelli ğ e sahip bir elementtir. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis JacquesThenard ve SirDavy tarafından bir oksidin ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Ç eşı tli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bor elementinin iki farklı izotopu bulunmaktadır. Bunlar; 10B (%18,8) ve 11B (%81,2) izotoplarıdır. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğ er ürünleri oluşturur. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklü ğ üne ba ğ ıdır. Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.42.** Bor’ un fiziksel ve kimyasal özellikleri (Ediz ve Özdağ, 2001)

Atom Ağırlığı	10,81 ± 0,005 g/mol
Kaynama noktası	2500°C
Yoğunlu ğ u	2,34 g/cm <sup>3</sup>
Oksidasyon sayısı	3
Elektronegatifli ğ i	2
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Sertli ğ i	9,3 Mohs
Atom yarıçapı	0,98 nm
Füzyon ısısı	5,3 kcal/g atom
Buharlaşma ısısı	128 kcal/g atom
Kristal yapısı	Hekzagonal

Yer kabu ğ unun yapısında %0,001 oranında bulunan bor’a tabiatta serbest halde rastlanmaz. Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunmaktadır. Sanayide vazgeçilmez olmasının en büyük nedeni element olarak çok çeşı tli bileşik yapma kapasitesine ve nötronların absorbe etme özelli ğ ine sahiptir. Türkiye’de yaygın olarak bulunan bor mineralleri, dünya bor rezervleri açısından üç te ikisine sahiptir.

### 2.4.2. Bor oluşumu ve bor mineralleri

En büyük bor yatakları kimyasal ç ökelme sonrası su birikintisi sonucu oluş an gölde meydana gelmiştir. Bor elementinin oluşumu için en iyi ortam sıcak su kaynakları

ve hidrotermal çözeltilerdir. Bor yatakları yeryüzünde başlıca şu şekillerde bulunmaktadır (Yılmaz, 2002).

- Eski göller içinde tabakalaşmış yataklarda
- Bataklıklarda ve tuz gölleri yataklarında
- Playa ve göller çevresinde sert tabaklar halinde
- Sıcak kaynaklar ve fumarollerde

Denizel dolaşım sonucu teşekkül eden borat yataklarına ‘‘Seartes Lake’’ özel bir örnek teşkil etmektedir. Toplam tuz oranı %36, bunun %2,84’ü borattır. Boratlar suda çözünebilir nitelikte olduklarından dolayı, uzun süre boyunca tehlikelerden korunabilmektedirler. Boratlar diğer taraftan orta büyüklükte ki yumrular halinde Almanya tuz ve potas yataklarında ‘Stassfurtit’ olarak görülmektedir. Türkiye’de bilinen başlıca bor yatakları Zonguldak, Mersin hattının batısında kalan bölgede yer almaktadır. Şekil 2.4’de hem volkanik faaliyetler sonucu hem de kayaçlar sonucu oluşan bor elementleri verilmiş olup Türkiye’de her iki bor elementini de kapsamaktadır.

Bor yatakları için gerekli olan bor genellikle;

- Volkanik faaliyetler sonucu çıkan buhar ve eriyiklerden
- Kayaçların içindeki borun fiziksel ve kimyasal etkenler nedeni ile ayrışarak serbest hale gelen borik asit veya eriyebilir borotlardandır.



Şekil 2. 4. (a)Volkanik faaliyetler sonucu oluşan bor elementi, (b)Kayaçlar sonucu oluşan bor elementi

Hat boyunca Türkiye’nin Neojen paleocoğrafyasında genellikle karasal ve denizel alanlarda ayırt etmektedir. Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. 250’den fazla doğada bor mineralleri bileşik halinde bulunmaktadır. En önemli bor mineralleri yapılarında bor oksit ( $B_2O_3$ ) içeren tinkal, kolemanit ve ülleksittir (Ediz ve Özdağ, 2001)

Tablo 2.3’de önemli bor mineralleri, bulunma oranları ve bulunduğu yerler belirtilmiş olup bor minerallerinin dünya üzerindeki üretilen yerleri belirtilmiştir. Bor mineralleri kendi aralarında; kristal suyu içeren boratlar, hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile, borik asit, susuz boratlar, broflueritler, borosilikat ve bor hidrür mineralleri gibi bileşiklere ayrılmaktadır (Sarıalioğlu, 2005). Bor minerallerinin, hidrojen üretiminde ve depolanmasında borhidrüllü bileşikler büyük önem arz etmektedir.

**Tablo 2.43.** Önemli bor mineralleri, bulunma oranları ve bulunduğu yerler

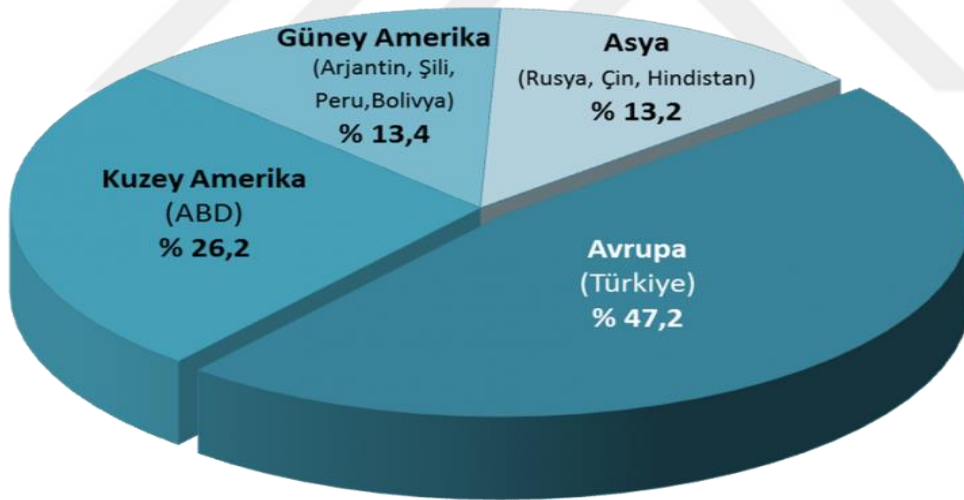
Tip	Mineral	Bileşim	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Notlar
Hidrojen Boratlar	SASSOLİT	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,3	Doğal borik asittir ve ilk kez İtalya’da üretilmiştir.
Sodyum Boratlar	TİNKAL(BORAX)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,5	Kırka, ABD, Bolivya, Hindistan
	TİNKALKONİT	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O	48,8	Genellikle aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	KERNİT (RASORİT)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,0	Kernit yatakları, Arjantin, Türkiye, ABD ve Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	ÜLEKSİT	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43,0	Üleksit yatakları, Şili, ABD, Peru, Sırbistan, Bolivya, Çin ve Türkiye
	PROBERTİT	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49,6	ABD
Kalsiyum Boratlar	KOLEMANİT	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50,8	Türkiye
	PANDERMİT	CaB <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49,8	Peru, Bigadiç ve kırka bor yatakları
	NOBLEİT	CaB <sub>6</sub> O <sub>10</sub> .4H <sub>2</sub> O	62,0	ABD
	İNYOİT	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .13H <sub>2</sub> O	37,6	ABD
Kalsiyum Boraksitler	DATOLİT	CaBSiO <sub>4</sub> OH	24,9	Rusya ve Kazakistan
Magnezyum Boratlar	HİDROBORASİT	CaMgB <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50,5	Arjantin, Kazakistan, Türkiye
	BORASİT	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> .Cl	62,2	Türkiye
	KOTOİT	Mg <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	36,5	BundjiroKoto

Borhidrüllü bileşiklerin başında sodyum borhidrür gelmektedir. Sodyum borhidrür (SBH) diğer metal hidrür ve bor hidrürlere göre gerek hidroliz tepkime ısısının

düşük olması gerekse hidrojen depolama kapasitesinin yüksek oluşu nedeni ile, hidrojeni depolaması üzerine yapılan pek çok araştırmaya konu olmuştur ve olmaya devam etmektedir. Yüksek enerjili yoğunluğa sahip olması mükemmel güvenlik özelliklerinin yanında hidrojen üretiminde SBH kullanımının diğer avantajları: yanıcı özellikte ve çevreye zararlı olmaması, hidroliz tepkimesi ile üretilen hidrojenin yarısının SBH'den diğer yarısının ise sudan alınması gibi özelliklerinden dolayı bor hidrürlerin başında gelmektedir (Erarslan ve Karakoç, 2002).

### 2.4.3. Bor üretimi

Dünya bor üretim kapasitesinin 2014 yılında 5,6 milyon ton (2,6 milyon ton  $B_2O_3$ ) olduğu tahmin edilmektedir. Dünya fiili bor üretimi 2014 yılında 4,6 milyon ton civarında gerçekleştirmiştir. Fiili bor üretiminde ( $B_2O_3$  bazda); Avrupa (Türkiye) %47,2 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu Kuzey Amerika %26, Güney Amerika %13,4 ve Asya %13,2 payla takip etmiştir. Dünya üzerinde bor üretimine en yüksek pay Şekil 2.5'de görüleceği üzere dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımında Avrupa ülkeleri en başta gelmektedir.



Şekil 2. 5. Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (2014)

Ülkemizde bor madeni üretim faaliyetleri Balıkesir, Bursa, Kütahya ve Eskişehir'de ki sahalarda yürütülmektedir.

### 2.4.4. Borun kullanım alanları

Türkiye'de üretilen bor madeninin yaklaşık %95'i bor kimyasalları ve eş değeri ürünlerin üretiminde kullanılmakta, üretilen bor kimyasalları ve eş değeri ürünler yurtiçi

ve yurt dışı piyasalara sunulmaktadır. 2004 yılında 715 bin ton bor kimyasalları ve eş değeri ürün üretimi gerçekleştirilebilirken; 2014 yılına geldiğimizde hem kurulu kapasite miktarının artırılması hem de kapasite kullanım oranının %85-100 seviyelerine ulaştırılması ile 1,95 milyon ton bor kimyasalları ve eş değeri ürün üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen eş değer ürünlerden %10' yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanılabilirdiği dallar şöyle sıralanabilir.

- Cam Sanayi
- Cam Elyafı
- Optik Cam Elyafı
- Seramik Sanayi
- Temizleme ve Beyazlatma Sanayi
- Yanmayı Önleyici Maddeler
- Tarım Sektörü
- Metalürji Sanayi
- Nükleer Uygulamalar
- Enerji Depolama
- Otomobil Hava yastıkları ve Antifriz
- Atık Malzeme
- Yakıt
- Sağlık
- Ahşap Malzeme, Silisyum Üretimi, Tekstil Sanayi

## **2.5.Sodyum Borhidrür**

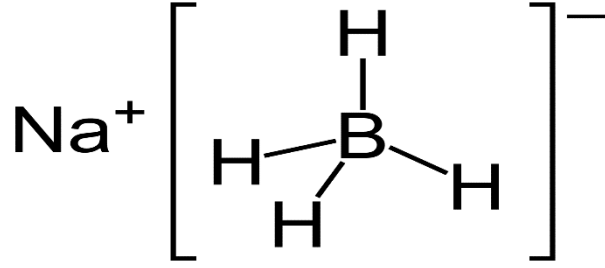
### **2.5.1. Sodyum borhidrürün genel özellikleri**

Sodyum borhidrür kokusuz gri-beyaz toz halinde mikrokristalin yapıdadır. Sıcak (50°C) haldeki diglyme ile tekrar kristallendirilerek saf halde elde edilebilir. Protiksolventlerde, suda ve düşük alkollerde çözünebilir ve hidrojen gazı açığa çıkarır. Hidrojen kaynağı olarak kullanılan bor hidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür. Periyodik tabloda indirgeyici özelliğinden dolayı birçok bileşik ile reaksiyona girerek etken bir maddeyi oluşturmaktadır. Aynı zaman da endüstriyel atıklardaki metal iyonlar ile karbonil ve peroksit empüritelerinin uzaklaştırılmasında saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin

dışında özellikle son yıllarda yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlarda güvenli ve uygun hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir (Bilici, 2004; Ortega ve ark., 2003).

### 2.5.1.1.Sodyum borhidrürün fiziksel özellikleri

Sodyum, yeni kesildiğinde parlak ama, havada yükseltgenerek hızla kararır beyaz bir metaldir; sanayide vazelin yağı, petrol yağı içinde yada azot veya argon altında saklanır. Şekil 2.6’da sodyum borhidrüre ait yapısı verilmiş olup, ergime sıcaklığı 97,8°C, kaynama sıcaklığı 880°C’dir.Özgül ağırlığı ise 970 kg/m<sup>3</sup>tür. Sodyum dövülgen ve çok yumuşaktır. Alevi, kendine özgü turuncumsu sarı bir renge boyar. NMR spektrumu çalışmalarında, BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun simetrik yapısına işaret edip, sulu çözeltilerde BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun oluşum ısısının 12.4kkal/mol olarak verilmesini sağlamıştır (Adams, 1964).



Şekil 2. 6. NaBH<sub>4</sub>Yapısı

Sodyum borhidrürün fiziksel özellikleri;

- ✓ Molekül Ağırlığı; 37,89 g/mol
- ✓ Yoğunluğu; 1,074 g/cm<sup>3</sup>
- ✓ Kırılma İndisi; 1,547
- ✓ Na-B Mesafesi; 3,082
- ✓ Latticeenerjisi; 168 kkal/mol

### 2.5.1.2.Sodyum borhidrürün kimyasal ve termodinamik özellikleri

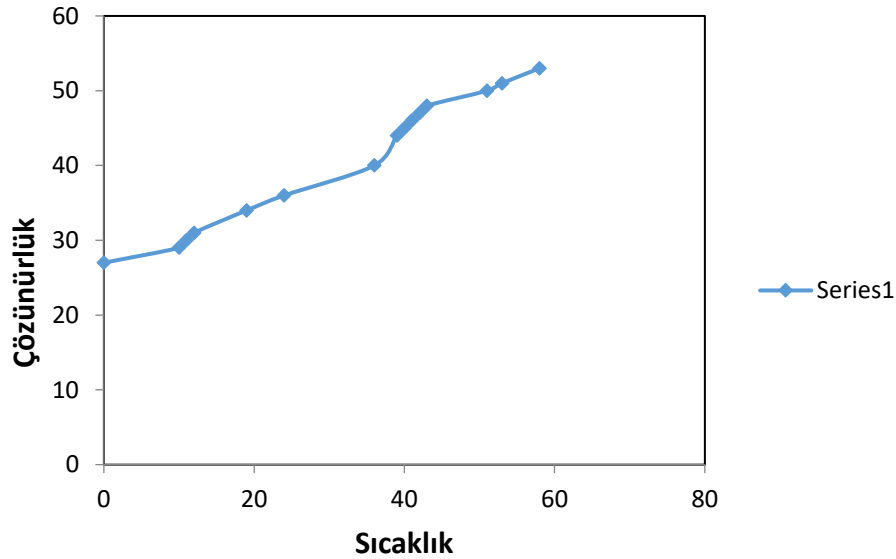
Bütün alkali elementler gibi, sodyum da çok elektropozitif ve çok indirgendir. Na<sup>+</sup>(Sodyum) iyonlarına iyonlaşma eğilimindedir. Oksijen ile yanarak Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sodyum peroksiti verir. Sodyum fazlası varsa, sodyum oksit elde edilir. Sıcaklık ve basınç altında tepkime hiperoksite yol açar. Hidrojenle, çok güçlü indirgen olan sodyum bor hidrürün hazırlanmasını sağlayan NaH tuzlu hidrür elde edilir. Sodyum, halojenli elementler ile

birleşerek, NaCl sodyum klorürün yapısal bir tipi olan NaXhalojenürleri verir. Sodyum sulu amonyakta çözünerek çok indirgen kararlı çözeltiler verir.

İyonik yapıdaki sodyum borhidrür polar çözücülerde kolay çözünür. Bu çözeltiler elektriksel olarak iletkendir. Çözünürlüğün sıcaklıkla hız değişimi bu çözeltilerin yeniden kristallendirmede kullanılmasıyla sodyum borhidrürün saflaştırılabileceğini göstermektedir. Polar olan maddeler içerisinde metanoliz reaksiyonları yapılan araştırmalar ve deneyler sonucunda aktifliğinin artış gösterdiğini ve hidrojen üretiminde etkin bir yapıya sahip olduğunu kanıtlar niteliktedir.

- Çözünürlük

Sodyum borhidrür çözünürlüğü için en yaygın kullanılan solvent sudur ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri ölçülmüştür. Şekil 2.7’de farklı sıcaklıklarda ki sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğünde sıcaklık arttıkça çözünürlüğün orantılı olarak arttığı görülmektedir. Farklı çözücülerdeki sodyum bor hidrürün çözünürlüğü, birçok alkol, amin ve glikol eter için farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Genel olarak sodyum bor hidrür, bir hidroksil veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki sodyum borhidrürün çözünürlüğü birçok çözücüden farklı olarak çözücü sıcaklığı arttıkça azalmaktadır (Oral, 2008).



Şekil 2. 7.Farklı sıcaklıklarda ki sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü (Oral, 2008)

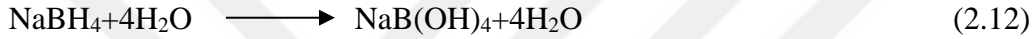
Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda indirgenmeyi etkilemek için kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave



edilebilmektedir. İlave edilen alkoller ile birlikte sodyum borhidrürün çözünürlüğünün artışı söz konusu olup, enerji eldesinde büyük rağbet görmektedir (Oral, 2008).

- Kararlılık

Sodyum borhidrür termal olarak oldukça kararlıdır. Sodyum bor hidrürün sudaki kararlılığı sıcaklık ve pH' a bağlı olarak değişir. Yüksek pH değerlerinde depolama boyunca bir bozunma gerçekleşmez. NaBH<sub>4</sub>' ün kararlılığı sıcaklık artışı ile azalır. Bu durum daha fazla kostik ilavesiyle veya sodyum bor hidrür konsantrasyonunun artışıyla dengelenebilir. Sıcaklık artışı ve pH düşüşü hidroliz reaksiyonunu hızlandırır. Bununla birlikte sodyum borhidrürün alkollerde ki kararlılığı sıcaklık ile düşüş gösterirken pH'ın artışı ile birlikte kararlılığı artar böylelikle yüksek sodyum borhidrür konsantrasyonu ve düşük alkol oranlarında yoğunluk artışı meydana gelmiş olur (Oral 2008).



Sodyum bor hidrürün sudaki hidrolizi pH değerinde bir yükselmeye ve bundan dolayı bozunma hızında bir azalmaya neden olmaktadır. Örneğin, NaBH<sub>4</sub>' ün 0,01 M' lık bir çözeltisi hidroliz sırasında 9,6' dan 9,9' a değişen bir pH değerine sahip olmaktadır. Sıcaklık ve pH ile birlikte, sodyum borhidrürün kararlılığı katalizörün etkisi ve sodyum borhidrürün diğer çözücülerdeki kararlılığı ile değişebilmektedir. Soy metaller, bakır, nikel ve kobalt boritler borhidrür iyonunun hidrolizini katalizler; katalizörler, çoğunlukla çözeltideki uygun metal tuzlarının bor hidrür tarafından indirgenmesiyle oluşur. Yüksek molekül ağırlıklı primer alkollerle reaksiyon verirken sodyum bor hidrür çözeltisinin organik çözücülerdeki kararlılığı, oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır (Oral, 2008).

- Sodyum borhidrürün reaktifliği

Katı sodyum borhidrür asidik şartlar altında veya konsantre asitlerle kuvvetli reaksiyon reaksiyonlar vererek hidrojen gazı ve ısı açığa çıkarır. Katı sodyum borhidrür havadaki nem ile reaksiyona girerek tuz halini kaybeder. Havadaki nem hidrojen gazı açığa çıkarmak üzere sodyum bor hidrürle yavaş bir şekilde reaksiyona girer. Sodyum borhidrür çözeltileri konsantre oksitleyicilerle temas ettiklerinde şiddetli veya patlayıcı tepkime vermektedirler. Hidrojen açığa çıkarmak üzere reaksiyona giren borhidrür içeren çözeltiler, geçiş metal tuzları veya ayrılmış metalik çökeltilelerle temas ettiğinden meydana gelmektedirler. Borhidrür ürünlerinin kullanıldığı her durumda bir miktar hidrojen oluşmaktadır. Uygun sıcaklık ve basınç altında, oksijen konsantrasyonu %5'in altına

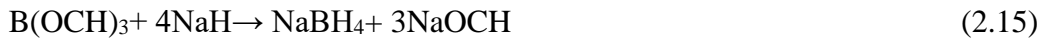
düşünceye kadar ortamda bulunan azot, herhangi bir riskin oluşumunu önlemektedir (Oral, 2008).

### 2.5.2. Sodyum borhidrürün üretim prosesleri

Sodyum borhidrür ilk olarak 1942'de H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoeckstra ve L.R. Rapp tarafından bulunmuştur ve pek çok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Sodyum borhidrürün ilk üretimi ise 1954'te A.B.D.'de Schlesinger yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Günümüzde de endüstriyel olarak kullanılan bu yöntemde, yüksek kaynama noktalı bir hidrokarbon yağ içinde dağıtılmış çok ince taneli sodyum hidrür trimetilboratla, atmosferik basınç ve 250-280°C'de reaksiyona sokulmaktadır (Adams, 1964; Brown ve Hydroboration, 1980). En çok bilinen ve uygulama alanı bulunan sodyum borhidrür üretimindeki yöntemler; Schlesinger Yöntemi (Rohm ve Haas Yöntemi), Bayer Yöntemi ve Dupont Yöntemleridir.

#### 2.5.2.1. Schlesinger prosesi

Schlesinger yöntemine göre; bor kaynağı olarak trimetil borat (B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) bileşiği kullanılıp, çok basamaklı olan bu yöntemde ilk iki basamağında hidrojen ve sodyum metali üretilmektedir. Adımlar birbirini takip ettikçe sodyum borhidrür için üretilen miktar %25 olmaktadır (Amendola ve ark., 2000; Bilici, 2004).



Yukarıdaki reaksiyon ile açıklanan proseste, 1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol sodyuma gereksinim olması prosesin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksite (NaOCH<sub>3</sub>) dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliğini engellemektedir. Ayrıca hem metalik sodyum hem de sodyum hidrürün su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarmaları, bu kimyasalların su ile temaslarının önlenmesini gerektirmektedir. Bu durum, tepkimenin inert gaz ortamında yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek reaksiyonların önlenmesi için özel mühendislik ve güvenlik tedbirleri gerekmektedir. Bu proseste elde edilen sodyum borhidrür ve sodyum metoksit, bir mineral yağı ortamında bulunmaktadırlar. Karışım, iki fazlı sulu sodyum hidroksit-sodyum borhidrür-metanol karışımı elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra metanoldisilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Sulu çözelti, ticari özelliği olan bir ürün olmakla birlikte toz sodyum borhidrür, ilaç üretiminde ve hidrojen

üretimi uygulamalarında daha fazla tercih edilmektedir. Katı sodyum borhidrür üretimi için yukarıda anlatılan işlemlere ek olarak çözeltilerden kazanım, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma adımlarına da gereksinim vardır.

### 2.5.2.2.Bayer prosesi

Üretim maliyetini düşürebilmek ve verimliliği arttırmak için, Bayer AG firması tarafından alternatif bir sodyum borhidrür üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde, susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve metalik sodyum (Na) hidrojen atmosferinde reaksiyona sokulmaktadır. Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan borosilikat camı merdanen' değirmende çok ince öğütülmekte ve yaklaşık 3 ATM hidrojen basıncına sahip bir kapta 450-500°C arasındaki sıcaklıkta sodyum ile reaksiyona sokulmaktadır. Elde edilen ürün karıştırmalı bir kapta sulu amonyak çözeltisi ile reaksiyona sokularak sodyum borhidrür çözeltiye alınmaktadır. Çözelti bir kutucuya beslenerek amonyak buharlaştırılmakta, geriye kalan sodyum borhidrür ise katı ürün olarak elde edilmektedir.

Ancak, bu yöntemde de 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol metalik sodyuma ihtiyaç olduğundan diğer yöntemlere göre önemli bir avantajdan söz edilememektedir. Her iki yöntemin diğer bir dezavantajı da, sodyum borhidrür üretimi sırasında oluşan sodyum metoksit ve sodyum silikat gibi yan ürünlerdir. Reaksiyon sonunda büyük miktarlarda oluşacak bu ürünlerin ayrılması için daha fazla enerjiye gereksinim duyulduğu bunun da prosesin maliyetini artırdığı bildirilmektedir.

### 2.5.2.3.Bor-Hidrojen bileşiklerinin kullanıldığı sodyum borhidrür üretim yöntemleri

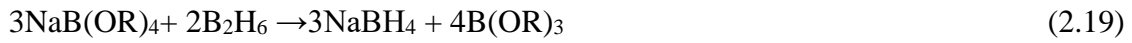
Sodyum borhidrür üretiminde karşılaşılan bu tür problemler, araştırmacıları Schlesinger ve Bayer proseslerinde bazı düzenlemeler yapmaya ve farklı yöntemler üzerinde çalışmaya yönlendirmiş, bunlardan bir tanesi de bor-hidrojen kullanıldığı borhidrür üretim yöntemleridir. Bu yöntemde, aşağıdaki reaksiyona göre diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) ve sodyum amalgamın dietil eter içinde 24 saat sürekli reaksiyonu sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



Diboran ve sulu sodyum hidroksit çözeltisinden aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi sodyum borhidrür ve sodyum metaborat hazırlanabilmektedir (Adams, 1964).

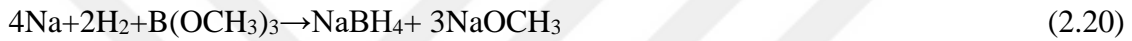


Sodyum alkoksit ve tetrametoksiboratın aşağıdaki reaksiyonları sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



#### **2.5.2.4. Alkoksit bor bileşikleri ve bor trimetil esterlerin kullanıldığı sodyum borhidrür üretim yöntemleri**

Otoklavda, sodyum hidrür ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile sodyum borhidrür ve sodyum alkoksit üretilmektedir. Borhidrürlerin alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretiminde genellikle metil borat ( $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ) kullanılmaktadır. Hidrojen kullanarak aşağıdaki reaksiyon sonucunda sodyum borhidrür üretilmesine rağmen verim çok düşük olmaktadır. Bu nedenle hidrürlerden üretim daha avantajlı kabul edilmektedir (Adams, 1964).



#### **2.5.3. Sodyum borhidrür kullanım alanları**

Sodyum borhidrürün kullanım alanları genel olarak özetlenirse;

- ✓ Hidrojen enerjisi üretiminde
- ✓ Alkol üretiminde
- ✓ Vitamin üretiminde
- ✓ Füze katı yakıtlarında
- ✓ Cilt bakımı ve kozmetiklerin üretiminde
- ✓ İnorganik, kompleks ve ağırlıklı olarak özellikle geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasında
- ✓ Pamuğun ve pamuk-poliester karışımların sürekli boyanma işlemlerinde performansın artırılmasında
- ✓ Bileşiklerdeki OH- gruplarının korunmasında

#### **2.5.4. Sodyum borhidrür depolama yöntemleri**

**Sodyum bor hidrürün farklı depolama özellikleri bulunmaktadır.**

##### **2.5.4.1. Hidrojen depolama**

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanacağı gibi, fiziksel olarak karbon nanotüpler de veya kimyasal olarak hidrür şeklinde de depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolamada; sodyum borhidrür bileşiğinde sıvı halde depolanabilmektedir (Güvender ve Öztürk, 2003).

Hidrojen için depolama yöntemleri iki şekilde yapılabilmektedir.

### 1. Yerüstünde Depolama

- Boru hatları
- Karbon nano yapılar
- Metal hidrürler, metal nano yapılar
- Basınçlı gaz ve düşük sıcaklıkta sıvı

### 3. Yeraltında Depolama

- Gözenekli rezervuarlar (su, doğalgaz, petrol yatakları)
- Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler)

Sodyum borhidrürün katı hali, NaBH<sub>4</sub>-20sol, NaBH<sub>4</sub>-35sol'e göre hidrojen miktarı olarak hem daha yüksek kapasiteye hem de enerji yoğunluğu olarak düşük kapasiteye sahiptir. Ancak güvenilirlik ve hafiflik, enerjinin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkartmaktadır (Güvender ve Öztürk, 2003).

#### 2.5.4.2.Nano tüplerde depolama

Bu yöntem sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank grafit olarak doldurulmaktadır. Hidrojen nano tüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf Van der Waal etkileşimi sonucu oluşan fiziksel depolamada, hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile oluşan kimyasal depolama ise hidrojen ancak yüksek sıcaklıklar da geri alınabilmektedir. Bu iki yöntem de en iyi depolama yöntemi Van der Waals etkileşimi sonucu oluşan fiziksel depolama yöntemidir (Güvender ve Öztürk, 2003; Sarı, 2008).

#### 2.5.4.3.Metal bor hidrürlerde depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Depolanırken oluşan reaksiyonda reaksiyon basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Hidrojen depolama da; olabildiğince yüksek dönüşümlü depolama, olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı ve zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolun sayısı hidrojen depolamada temel amaç olarak nitelendirilir (Güvender ve Öztürk, 2003; Sarı, 2008).

#### 2.5.4.4.Bor esaslı depolama

Bor esaslı sistemler esas olarak sodyum bor hidrürdür. Bunun nedeni ise; sodyum bor hidrür katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermesi ve 500°C'ye kadar kararlılığının muhafaza etmesidir (Güvender ve Öztürk, 2003; Sarı, 2008). Çözelti olarak sodyum bor hidrür hidrojeni vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Sodyum bor hidrürün

hidrojen depolama da yaygın tarzda kullanılabilmesi için geri dönüşüm basit ve ekonomik olması büyük önem arz etmektedir. Her gaz gibi hidrojen gazıda patlama özelliğine sahip olan bir gaz olduğundan dolayı sodyum bor hidrür kullanımında hidrojenin patlayıcılık riskinin azalmasıdır. Sodyum bor hidrür belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartma özelliğine sahiptir (Güvender ve Öztürk, 2003; Sarı, 2008).

Hidrojen üretiminde sodyum bor hidrür, yanıcı olmaması, hidrojenin yarısının sodyum bor hidrürden diğer yarısının sudan gelmesi, sodyum metaboratın yeniden sodyum bor hidrür üretiminde kullanılabilmesi, heterojen katalizörlerin pek çok kez kullanılabiliyor olması, sodyum bor hidrürün ağırlık/enerji alanının benzindekinden yakın olması ve içten yanmalı motorlarda yapılacak bazı değişikliklerle üretilen hidrojen gazının araçlarda yakıt olarak kullanılması sodyum bor hidrürün avantajı olarak değerlendirilmektedir (Yakut ve ark., 2010).

## **2.6. Metil Alkol**

### **2.6.1. Metil alkol genel özellikleri**

Metil alkol genel olarak metanol veya odun ispiertosu olarak bilinmektedir. Oda sıcaklığı ve basıncında renksiz organik bir sıvıdır. 1932 yılında, BASF için çalışan Alman kimyacı MatthiesPier, kömürden elde edilmiş karbon monoksit ve hidrojen karışımını, sentetik amonyak üretmek üzere hidrojen kaynağı olarak kullanılırken, metanol elde edilen bir proses geliştirilmiştir. Kömür gibi fosil yakıtların ısı altında damıtılmaları yolu ile doğalgaza bir takım destilasyon işlemleri uygulanarak veya CO ve H<sub>2</sub>'nin katalitik ortamda sentezlenmesi sonucunda elde edilmektedir. Modern metanol üretimi daha düşük basınç altında çalışabilen katalizörlerin kullanılması ile daha verimli hale getirilmiştir.

#### **2.6.1.1. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Metil alkol; CH<sub>3</sub>OH formülü ile gösterilen, berrak, süspansiyon halinde safsızlıklar içermeyen, su ile her oranda karışabilen sıvı bir organik bileşiktir. CAS (Chemical Abstract Servise) numarası 67-56-1 ve UN (United Nations) Numarası UN1230 olan metanol; metil alkol, karbonil, odun ruhu, odun alkolü, metilalkol, proksilik alkol, metil hidroksit, monohidroksimetan gibi isimlerle de anılmakta olan bir alifatik alkoldür. Tablo 2.4'de görüleceği üzere metanolün fiziksel özelliklerinde kaynama noktasının düşük olması, oksijen yüzdesinin karbon yüzdesinden daha fazla olduğu görülmektedir.

**Tablo 2.64.** Metanolün fiziksel özellikleri

Kimyasal Formülü	CH <sub>3</sub> OH
Molekül Ağırlığı	32,04 g/mol
Kaynama Noktası	64,7 °C
Erime Noktası	-97 °C
Parlama Noktası	11 °C
Karbon Yüzdesi	37,4
Hidrojen Yüzdesi	12,58
Oksijen Yüzdesi	49,94

Kolay alevlenebilen, zehirleyici bir kimyasal madde olan metanol; su, etil alkol, eter, benzen, ketonlar ve organik çözücülerin birçoğu ile karışabilmektedir. Ortam sıcaklığı 455°C olduğunda kendiliğinden, herhangi bir dış etkiye ihtiyaç duymadan yanabilmektedir. Alevi hemen hemen renksizdir ve tam yanmaya uğradığında karbon dioksit ve su oluşmaktadır. Metanol etilalkol ile azeotropik karışım oluşturmaktadır. Azeotropik karışım halindeki Metanolün distilasyonrektifikasyon teknikleriyle etil alkolden dolayısıyla alkollü içkiden ayırmak mümkün değildir.

### 2.6.2. Metanolün sodyum borhidrür ile etkilişimi

Son zamanlarda sodyum borhidrür ile suyun reaksiyonundan ziyade metanol ile reaksiyonun hidrojen üretimi için büyük önem arz etmektedir (Lo ve ark., 2009; Fernandes ve ark., 2010). Metanoliz sistemi hidroliz sistemi ile karşılaştırıldığında daha caziptir (Ramya ve ark., 2013; Su ve ark., 2012). Çünkü ek avantajları vardır. Sodyum bor hidrürün metanolizi hidride depolanan hidrojeni geri kazanmanın bir yoludur. Metanoliz reaksiyonunun hız sabiti 273 K'de hidroliz reaksiyonunkinden çok daha büyüktür (Lo ve ark., 2007). Yan ürün olan Sodyum metabüret NaB (OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> reaktörün tıkanmasına daha az meyillidir ve buna ek olarak metanolün düşük dondurucu noktasından dolayı 0°C'de altında bile hidrojen oluşturma yeteneğine sahiptir. Çünkü NaB(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> yan ürünün hidrolizi tüketilen metanolü etkili bir şekilde serbest bırakır bundan dolayı sürekli geri döndürülebilir ve metanoliz reaksiyonunda tekrar kullanılabilir(Huynh ve ark., 2013). Soğuk havadan bu reaksiyonu gerçekleştirmek için düşük çözelti sıcaklıklarında metanolüz reaksiyonun kinetiğini geliştirmek önemlidir. Reaksiyon yavaş olsa bile katalizörler sayesinde hızlandırılabilir. Bir çalışmada sodyum borhidrürün metanolizinde Co-TiO<sub>2</sub> katalitik performansı Ru-TiO<sub>2</sub>'den daha yüksek olduğunu göstermiştir (Xu ve ark., 2012).

## **2.7.Katalizör**

Katalizörler; kompleks, ileri teknoloji ürünü, büyük yüzey alanına sahip, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşüren, düşük aktivasyon enerjisine bağlı olarak da tepkimenin hızını arttıran maddeye denir. Katalizörler reaksiyonu kısa zamanda dengeye ulaştırırken, reaksiyona giren maddeler ile herhangi bir değişime uğramadan çıkar. Kimyasal tepkimenin hızlandırılma işlemine kataliz, hızlandırma işlemi için kullanılan maddeye ise katalizör denir (Bartholomew ve Farrauto, 2011; Tanaka, 1999). Katalizörler gözenekleri nedeni ile, büyük ve küçük yüzey alanlarına sahiptirler. Yeterince aktif olan katalizörlerin gözenekli olmasına gerek duyulmamaktadır. Katalizörlerin ana bileşenlerinin yanı sıra katalizörlerin aktivite, kararlılık ve seçicilik gibi özelliklerini değiştiren inhibitör ve promotörler vardır. İnhibitör, katalizörler gibi tepkime hızını arttırmayıp tam tersi aktifleşme enerjisini arttırıp reaksiyon hızını azaltan maddelere denir (Fogler, 1999).

Kataliz olayı, katalizör ve tepkimeye giren maddeler aynı fazda ise homojen kataliz, katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazda ise heterojen kataliz olarak adlandırılmaktadır. Tepkimeyi hızlandırmanın bir diğer yolu ise tepkimenin sıcaklığını yükseltmektir. Sıcaklığı yükselen tepkimede tepkimeye giren ve tepkimeden çıkan ürünlerin bozulabilme ihtimalleri çok yüksektir (Tanaka, 1999).

Katalizörler, genel olarak her reaksiyon için özel olup, ufak parçalar halinde geniş yüzey alanlarına sahip olanlar tepkimenin verimini ve hızını arttırmaktadır. Katalizörlerin reaksiyona spesifik halde katılması durumunda verimliliğini yüksek miktarda arttırır. Katalizörlerin endüstride ve en önemlisi kimya endüstrisinde büyük önem arz etmesinin sebebi yüksek seçicilik sağlamaları, safsızlıklarını minimum seviyeye indirmeleri, verimli olmaları ve ayırma süreçlerine gereksinimi azaltmalarıdır (Gürel, 2001). Katalizörler madde miktarına etki etmezler ve her reaksiyonu hızlandırıcı etkiye sahip değillerdir. Reaksiyon sistemlerinde katalizörler bir tepkime için iyi sonuç verirken, başka bir reaksiyonda olumsuz sonuç verebilirler. Bunun tespiti için aktivasyon enerjisinin miktarı ve yorumlanması büyük önem arz etmektedir.

### **2.7.1. Katalizörlerin özellikleri**

#### **2.7.1.1.Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri**

Tablo 2.5’de verildiği üzere katalizörler yoğunluklarına, gözenek hacimlerine, gözenek boyutu ve dağılımlarına göre makro, mikro ve mezo olarak değişkenlik göstermektedirler.



**Tablo 2.75.** Katalizörlerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Özellikler		Açıklama
Yoğunluk	Yığın Yoğunluğu, $\rho_b$	Yığın katalizörün birim hacminin kütlesi (örneğin yatak, dolgu yoğunluğu)
	Parçacık Yoğunluğu, $\rho_p$	Pelletin birim hacminin kütlesi (görünen yoğunluk)
	Katı Yoğunluğu, $\rho_s$	Katının birim hacminin kütlesi (iskelet yoğunluğu)
Gözenek Hacmi, $V_{gözenek}$	Makro gözenek hacmi	Birim kütlenin makro gözenek hacmi ( <b>d gözenek</b> >50 nm)
	Mezo gözenek hacmi	Birim kütlenin mezo gözenek hacmi ( <b>d gözenek</b> 3-50 nm)
	Mikro gözenek hacmi	Birim kütlenin mikro gözenek hacmi ( <b>d gözenek</b> < 3 nm)
Gözenek boyutu ve boyut dağılımı	Makro gözenekler	<b>d<sub>gözenek</sub></b> >50 nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
	Mezo gözenekler	<b>d<sub>gözenek</sub></b> 3-50 nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
	Mikro gözenekler	<b>d<sub>gözenek</sub></b> <3 nm için ortalama boyut (çap) ve dağılımı
Yüzey alanı, Sint	Mezo ve makro gözenek yüzey alanı	3-5000 nm çapındaki gözeneklerin yüzey alanı
	Mikro gözenek yüzey alanı	3 nm'den daha küçük çaptaki gözeneklerin yüzey Alanı
Aktif merkez derişimi ya da yüzey alanı, Skat		Katalizörün birim kütlesindeki aktif merkez sayısı ya da aktif yüzey alanı
Katalizör parçacık boyutu		Monolitlerin oyuk boyutu ya da pelletlerin uzunluğu ve/veya çapı
Ezilme dayanıklılığı Parçacık		Parçacıkların aksenal ya da radyal yönde kırılması için gerekli kuvvet
Yığın		Hidrolik basınç altında tozlanma yüzdesi
Aşınma		Birim zamanda toz kaybı

Katalizörlerin fiziksel özellikleri; katalizörlerin ezilmeye karşı dayanıklılığı, yoğunluğu, gözenek yapısı ve yüzey alanını içermektedir. Büyüklüklerine göre üç grupta sınıflandırılmaktadır.

1. Gözenek çapı 50 nm'den büyük makro
2. Gözenek çapı 3nm-50nm arası mezo
3. Gözenek çapı 3nm'den küçük olan mikro gözeneklerdir.

### 2.7.1.2.Katalizörlerin kimyasal özellikleri,

Katalizörlerin kimyasal özelliklerinden olan yüzey bileşimi, yüzey oksitlenmesi katalitik fazın yüzey yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Bu yüzey özellikleri katalitik fazın yığın özellikleri ile çoğu kez doğrudan ilişkilidir. Yüzeyin kimyasal özellikleri ile yığın

özellikleri birbiri ile yakından ilişkili iken bazı durumlarda bu ilişki çokta belirgin değildir. Genellikle yığın fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmek yüzey fazın kimyasal özelliklerini karakterize etmekten daha kolaydır. Kimyasal ve yığın özellikleri Tablo2.6’da belirtildiği gibidir (Bartholomew ve Farrauto, 2011).

**Tablo 2.76.** Katalizörlerin kimyasal özellikleri (Bartholomew ve Farrauto, 2011)

Özellikler		Açıklama
<i>Asitlik</i>	Bronsted asitlik	Bir maddenin proton verme eğilimi
	Lewis asitlik	Bir maddenin elektron tutma eğilimi
<i>Kimyasal bileşimi</i>	Yığın	Element içeriği
	Yüzey	Element içeriği
<i>Oksitlenme durumu</i>	Yığın	Kimyasal bileşimi ve değeri
	Yüzey	Kimyasal bileşimi ve değeri
<i>Kimyasal yapı</i>		Atomların geometrik dizilimi, elektron dizilimi ve atomların bağ özellikleri
Yığın		
Yüzey		

### 2.7.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler endüstrideki kullanım alanlarına göre katı, sıvı ve gaz halde bulunabilirler. Kullanıldıkları işleve göre 3’e ayrılırlar;

Homojen

Heterojen

Biokatalizör

#### 2.7.2.1.Homojen katalizörler

Reaksiyona girenler (girdi) ve reaksiyondan çıkan (ürün) maddeler aynı fazda olan katalizörler homojen katalizörlerdir. Homojen katalizörleri, reaksiyon tepkimeye giren ve tepkime sonrası oluşan ürünlerden ayırt etmek oldukça zordur. Homojen katalizörler, ısı ve sıcaklık yönünden hassas maddeler olup çabucak bozunurlar. Homojen katalizörlerin endüstriyel kullanımları ürün saflaştırma ve geri kazanım ile ilgili problemlere neden olmaktadır. Bu yüzden son yıllarda, heterojen katalizörlerin tepkime karışımından ayrılma ve geri kazanımındaki kolaylığı ile yüksek seçicilik ve yüksek aktiviteye sahip

olması nedeniyle büyük rağbet görmektedir. Homojen katalizörler, oksidasyon, hidrojenasyon, çifte bozunma, izomerizasyon, polimerizasyon tepkimelerinde kullanılmaktadır (DeSilva, 1999; Eğitimci ve Güzel, 2001).

### 2.7.2.2.Heterojen katalizörler

Reaksiyona girenler(girdi) ve reaksiyondan çıkan (ürün) maddeler ile farklı fazda olan katalizörlere heterojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler genellikle katıdır ve gaz ya da sıvı reaktanlarla temas halindedirler. Tablo 2.7’de heterojen katalizörlerin sınıflandırılmasına dair bilgiler verilmiş olup, elementler/bileşiklerin katalizlediği tepkimeler belirtilmiştir.

Heterojen katalizörler aşağıda verilen çizelgede aktifliğine göre oluşmaktadır.

**Tablo 2.77.** Heterojen katalizörlerin sınıflandırılması

Aktif Faz	Elementler/Bileşikler	Katalizlediği Tepkimeler
Metaller	Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au	Hidrojenasyon, steamreforming, dehidrojenasyon, sentez (amonyak, Fischer-Tropsch (FT)), oksidasyon
Oksitler	V, Mn, Fe, Cu, Mo, W’in oksitleri	Hidrokarbonların ve CO’in kısmi ve tam oksidasyonu, asit-katalizli tepkimeler (örneğin; kraking,izomerleşme, alkilasyon), metanol sentezi
Sülfürler	Co, Mo, W, Ni’in sülfürleri	Hidrojenleme (hidrojenle kükürt giderimi, hidrojenle oksijen giderimi), hidrojenasyon
Karbitler	Fe, Mo, W’in karbitleri	Hidojenasyon, FT sentezi

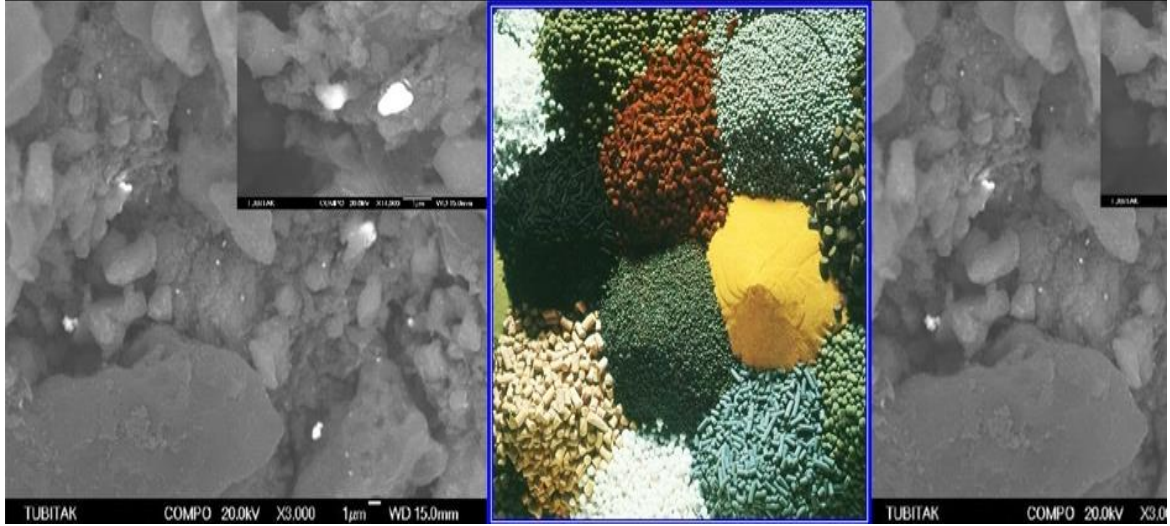
Heterojen katalizörler üç bileşenden oluşmaktadır.

Aktif Bileşen

Destek (Taşıyıcı) Bileşeni

Güçlendiriciler

Üretilen katalizör tasarlanırken ilk olarak karar verilmesi gereken aktif bileşenlerdir ve kimyasal reaksiyondan sorumlu olan bileşenlerdir. Aktif bileşen için yüzey alanı sağlayan aktif bileşen aynı zamanda katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirerek katalizörün kolaylıkla ve daha uzun süre kullanılmasını sağlamaktadır. Şekil 2.8’de heterojen katalizörlere ait görüntüler mevcuttur.



Şekil 2. 8.heterojen katalizörler

Metal oksitler, yüksek ergime noktasına sahip olduklarından dolayı en iyi desteklerdir. Güçlendiriciler ise aktif bileşene ve desteğe yardımcı olmak amacıyla yapıya küçük miktarlarda ilave edilen ve bunun sonucunda istenilen aktiviteye ulaşmasını sağlayan, seçiciliği ve kararlılığı arttıran maddelerdir (Bartholomew ve Farrauto, 2011). Heterojen katalizörleri molekül yapılarından dolayı kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon mekanizmasını tespit etmek, aktif bölgeyi tanımlamak oldukça zordur. Aktif fazlarda bulunan metaller içerisinde Co, Cu, Fe metalleri hidrojenasyon, dehidrojenasyon ve oksidasyonda aktif rol oynamaktadır. Co ve K bazlı metal karboksilatlar polyester reçine sektöründe katalist olarak kullanılırken Cu bazlı metal karboksilatlar ise jel geciktirici inhibitör olarak kullanılmaktadır.

### 3. MATERYAL VE METOT

Tez çalışması kapsamında heterojen katalizörler olarak Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörleri etanollü ortamda sentezlenmiştir. Sentezlenen heterojen katalizörlerin, sodyum borhidrürün alkolizm ile olan katalitik etkinliğini arttırmak için plazma ve mikrodalga ortamlarına tabi tutulmuştur. Plazma ve mikrodalga ortamlarına tabi tutulan katalizörler, farklı gazlar (CO<sub>2</sub>, Ar ve N<sub>2</sub>), farklı güçler (250, 500 ve 750 Watt) ve farklı sürelerde ki sodyum borhidrürün alkolizm ile olan reaksiyona etkinliği ayrı ayrı incelenmiştir. Tablo 3.1’de heterojen katalizörlerin sentezi için kullanılan kimyasallar belirtilmiştir.

**Tablo 2.7.2.1.** Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar

Kullanılan Kimyasallar ve Tüpler	Markası
Cobalt Klorür (CoCl <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O)	Merck-102539
Bakır Sülfat (CuSO <sub>4</sub> ×6H <sub>2</sub> O)	Merck-106717
Etanol	Merck -100983
Sodyum Bor Hidrür (NaBH <sub>4</sub> )	Merck-806373
Yüksek Saflıkta Azot Gazı	HABAŞ
Argon Gazı	HABAŞ
CO <sub>2</sub> Gazı	HABAŞ

Heterojen katalizörlerin saf halleri ile plazma ve mikrodalga ortamında farklı gaz uygulanmış hallerinin karakterizasyonunu belirtmek üzere, Co-Cu-B katalizörünün SEM, BET, EDS, X IŞINI ve IR analizleri, Co-Cu-B-F katalizörünün ise SEM, BET ve EDS analizleri ayrı ayrı yapılmıştır. Sodyum bor hidrürün alkolizm ile reaksiyonunda optimum NaOH konsantrasyonu, sıcaklık, farklı NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu ve farklı çözücü kullanılarak reaksiyon kinetikleri belirlenmiş olup, farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden alkolizm reaksiyonuna ait aktivasyon enerjileri bulunmuştur.

#### 3.1.Katalizör Sentezleri

Tez kapsamında sentezlenen Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörlerin etanollü ortamda sentezlenirken kullanılan kimyasal maddeler ve sentezleme aşamaları aşağıda belirtilmiştir.

### 3.1.1. Etanollü ortamda Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F sentezi

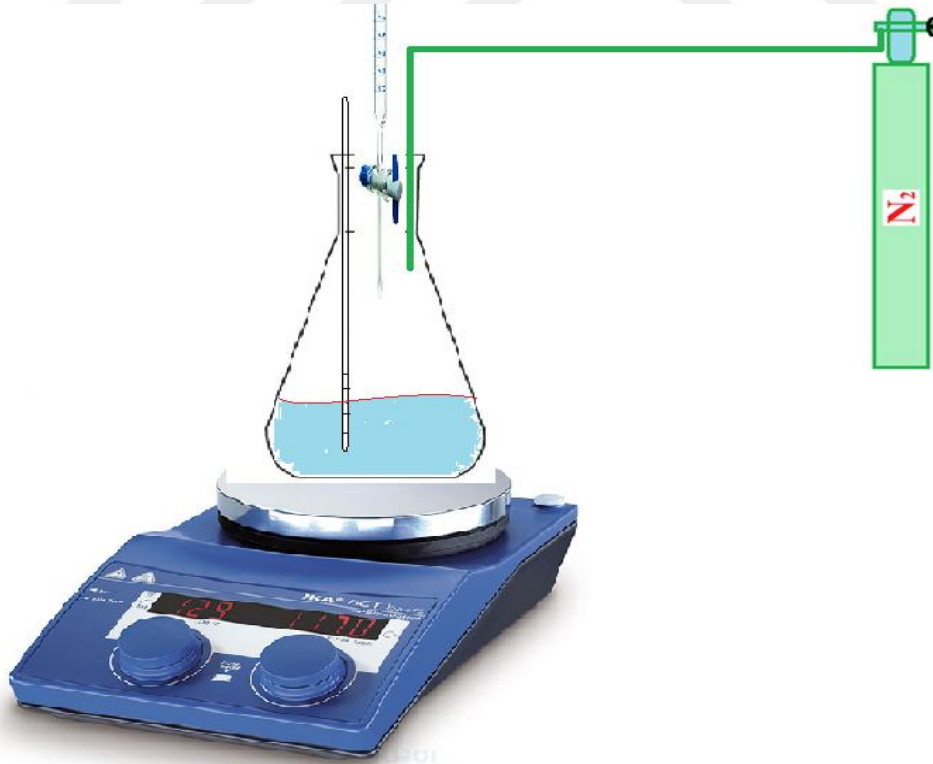
Etanol ortamında Co-Cu-B sentezinde kullanılan kimyasal maddeler;

- ✓  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- ✓  $\text{CUSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- ✓ Etanol
- ✓ %2,5  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinden 50 ml,

şeklindedir.

Etanol ortamında Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F sentez aşamaları;

Yukarıda belirtilen kimyasallardan etanol ile birlikte bir karışım oluşturulur. Oluşturulan karışım  $0-4^\circ\text{C}$ 'ye gelene kadar 450 RPM'de buz banyosu içerisinde karıştırılması sağlanır.  $0-4^\circ\text{C}$ 'ye kadar gelmesi beklenen karışım bekleme süresince  $\text{NaBH}_4$ 'ün %2,5'luk 50 ml çözeltisi hazırlanır.  $0-4^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuş karışıma %2,5'luk  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{N}_2$  ortamında damıtılarak katalizör indirgenir. Katalizör sentezinin indirgenmesine ilişkin görsel şekil 3.1'de verilmiştir. İndirgemenin ardından karışım süzülür. Süzülen karışım alkol ile yıkanarak su molekülleri ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra elde edilen katalizör etüvde yine  $\text{N}_2$  ortamında  $70^\circ\text{C}$ 'de kurutulur.

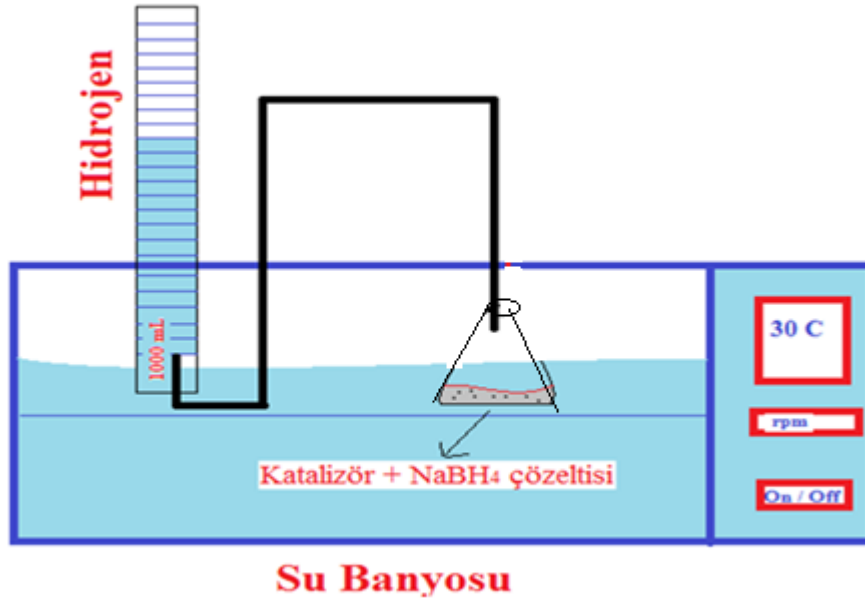


Şekil 3. 1.Co-Co-B ve Co-Cu-B-F katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek

### Co-Cu-B katalizörünün florlanması;

Literatürde verildiği şekilde katalizörlerin oksitlenmesini engellemek için belli oranlarda HF ve KF çözeltisi hazırlanır (Suda ve ark., 2001). Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan Co-Cu-B katalizörü florlu çözelti içerisinde konularak belli bir karıştırma hızı, sıcaklık ve belirli bir süre muamele edildikten sonra süzülen katalizör azot ortamında 3 saat 80 °C de kurutulur.

Sodyum borhidrürün katalizör ve metanol varlığında hidrolizine ilişkin deneysel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 3.2’de verilmiştir. Sistem; termostatlı çalkalayıcı, gaz büreti, erlen ve gaz büretini birbirine bağlayan gaz hortumundan meydana gelmiştir. Belirli bir miktar ve konsantrasyona sahip sodyum borhidrür çözeltisi, içerisine belli konsantrasyona sahip metanol ve tez çalışması kapsamında belirlenen kütle oranlarına göre daha önceden hazırlanmış homojen katalizör veya heterojen katalizörler hidrojen hacmini ölçmek için mezür ile bağlantılı bir erlen içerisine eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Hidroliz boyunca reaksiyonun yürüyüşü reaksiyonda açığa çıkan hidrojen gazının su dolu olan mezürdeki su ile yer değişiminde zamana bağlı olarak ölçümü gerçekleştirildi. Farklı NaOH, farklı sıcaklık, farklı çözücü ve farklı NaBH<sub>4</sub> kullanılarak sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkileri incelenmiştir.



Şekil 3. 2. Katalizörlerden hidrojen üretimi deney sisteminin açık şeması

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

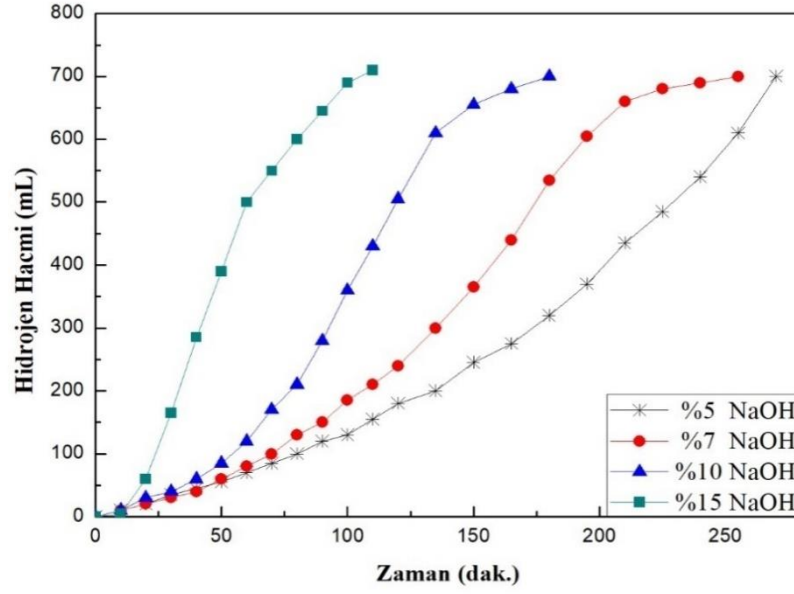
### 4.1.Co-Cu-B Katalizörü Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında materyal ve metot kısmında belirtildiği gibi Co-Cu-B katalizörünün belirlenen şartlarda üretimi yapılmış olup, sodyum bor hidrürün alkolizm ile reaksiyonunda NaOH konsantrasyonu, sıcaklık, katalizör miktarı, farklı NaBH konsantrasyonu ve farklı çözücü kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş olup sodyum bor hidrürün alkolizm reaksiyonundaki katalitik aktifliğini artırmak amacıyla katalizörler mikrodalga ve plazma ortamına tabi tutulmuşlardır.

#### 4.1.1. NaOH derişimi etkisi

Şekil 4.1’de farklı NaOH varlığında alkolizm reaksiyonunda elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekil 4.1’de görüleceği gibi %5 NaOH varlığı ile %15 NaOH varlığında Co-Cu-B katalizörünün artan ortam aktivitesi ile birlikte katalizörün aktivitesinin de arttığı görülebilir. %5 NaOH varlığında reaksiyon 250 dakika civarında biterken, %15 NaOH varlığında ise aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyon 100 dakikada bitmektedir. NaOH yapısında bulunan OH<sup>-</sup>iyonları reaksiyon süresince ortamda aktif olarak bulduklarından dolayı sodyum borhidrür ve metanolün yapısında bulunan H<sup>+</sup>iyonlarının hidrojen gazı halinde dışarıya aktif olarak çıkmasını sağlamaktadır. Artan NaOH ile reaksiyonun pH’sı artış göstermekte, alkoliz tepkimesinde OH<sup>-</sup> iyonlarının inhibitör rolü oynamasından dolayı proton derişiminin azalmasına neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre Co-Cu-B katalizörü varlığında en etken NaOH konsantrasyonunun %15 olduğuna karar verilmiş ve bundan sonraki deneysel çalışmalar %15 NaOH konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

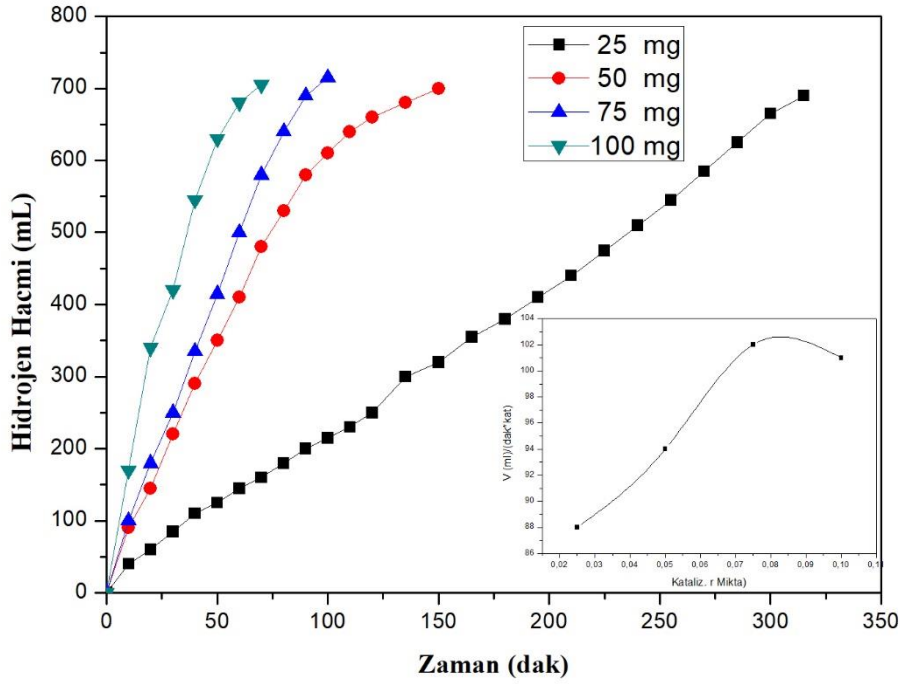




Şekil 4. 1. Farklı NaOH miktarı değişimi

#### 4.1.2. Alkolizm reaksiyonuna farklı Co-Cu-B katalizör miktarı etkisi

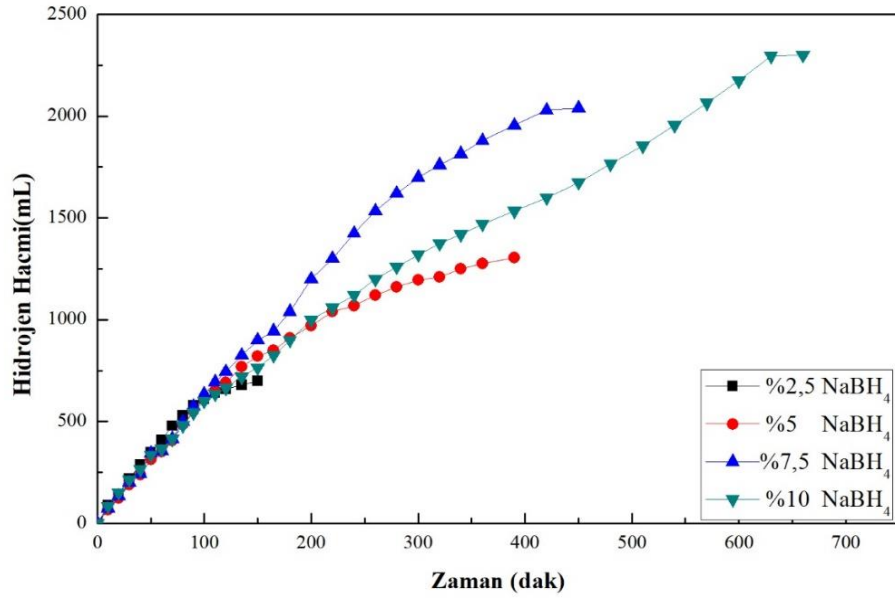
30°C'de %15'lik NaOH derişiminde ve %2,5'lik sodyum borhidrür konsantrasyonu varlığında 0,025 gram ile 0,1 gram aralığında farklı katalizör miktarlarının sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 4.2'de farklı Co-Cu-B katalizör miktarları varlığında hidrojen hacimlerinin zamanla değişiminde görüleceği üzere katalizör miktarı arttıkça reaksiyonunun daha kısa sürede sonlandığı görülebilir. Aynı grafik içerisinde alkolizm reaksiyonunun ilk hızlarının katalizör miktarı değişimleri verilmiş olup söz konusu çalışılan çözelti konsantrasyonları için en uygun katalizör miktarının 75 mg olduğu görülebilir.



Şekil 4. 2. Farklı katalizör miktarı etkisi

#### 4.1.3. Co-Cu-B katalizörünün farklı konsantrasyonlardaki sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi

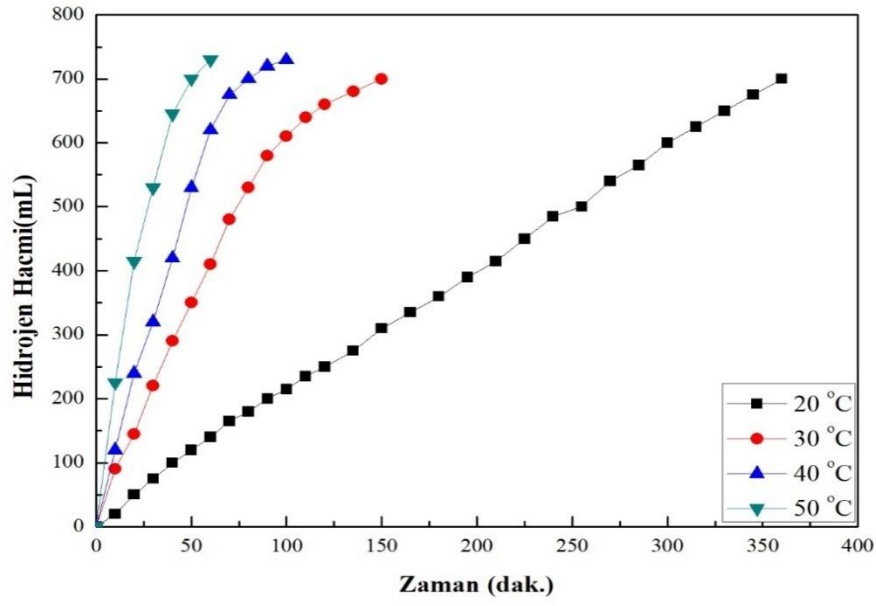
Şekil 4.3’de farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonlarının sodyum bor hidrürün alkolizm ile olan hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi alkolizm reaksiyonu gerçekleştiği ortamda %2,5-%10  $\text{NaBH}_4$  varlığında Co-Cu-B katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda hidrojen hacimlerinin zamanla değişimlerinde görüleceği gibi çözelti ortamında farklı  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonları bulunsun da üretim hızlarının konsantrasyondan bağımsız olarak hep aynı olduğunu fakat belli bir derişimden sonra ise farklılaştığı görülebilir. Bunun muhtemel nedeni katalizör yüzeyindeki aktif noktaların konsantrasyondan bağımsız olarak çalışmasına bağlı olduğunu söyleyebiliriz. Daha düşük konsantrasyonlar da ise çözelti ortamında kalan konsantrasyona göre aktif yüzeyler çalışmaktadır. %5  $\text{NaBH}_4$  varlığında reaksiyon 150 dakikadan sonraki reaksiyon hızı %7,5’e göre daha az iken %10  $\text{NaBH}_4$  varlığında ise %7,5’den daha düşük olmasının muhtemel nedeni çözeltideki viskozitenin artmasına ve viskozitenin artışı sonucu  $\text{NaBH}_4$  çözeltiden katalizör yüzeyine transferinin daha zor hale gelmesi veya oluşan ürünlerden birinin katalizörün aktif yüzey bölgelerine çökmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 4. 3. Farklı sodyum bor hidrür miktarı etkisi

#### 4.1.4. Co-Cu-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi

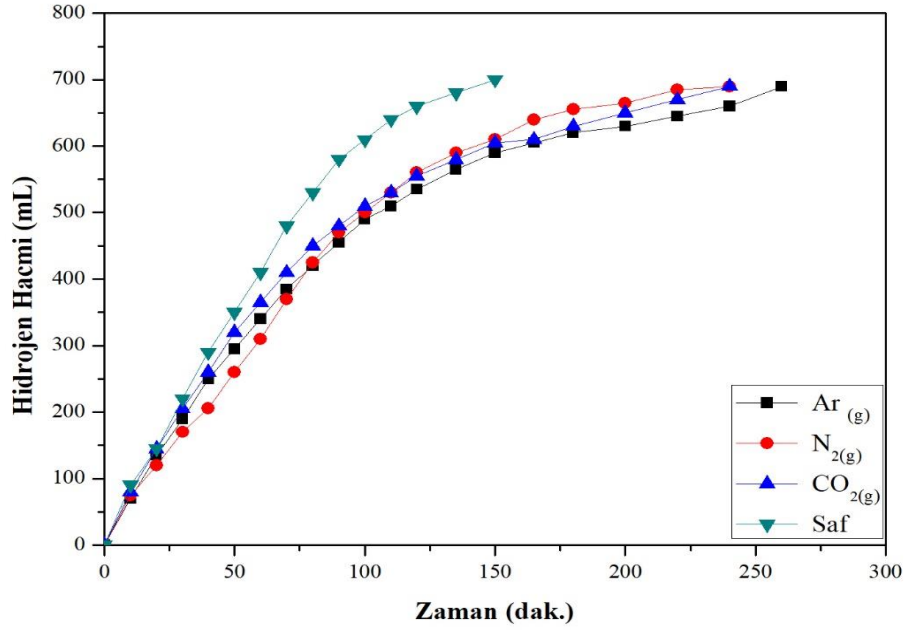
Farklı sıcaklıkların, Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyonuna etkisi bilindiği gibi homojen ve heterojen reaksiyonu etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi de reaksiyon sıcaklığıdır. Co-Cu-B katalizörü varlığında alkolizm reaksiyonuna farklı sıcaklıkların etkisi reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimine bağlı olarak incelendiğinde elde edilen davranış Şekil 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.4’de görüleceği gibi, 20°C ile 50°C arasında gerçekleştirilen reaksiyonda 20°C’de 350 dakika da biterken reaksiyon, 50°C’de ise 50 dakika civarında bitmektedir. Yani sıcaklık arttıkça reaksiyon daha hızlı ve daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Şekildeki davranışa bakılarak her ne kadar reaksiyon sıfıncı derece gibi görünse de reaksiyonun bitme aşamasına yakın davranışının doğrusallıktan saparak eğriselliğe doğru gitmesi reaksiyonun sıfırdan farklı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 4. Farklı sıcaklık etkisi

#### 4.1.5. Co-Cu-B katalizörünün mikrodalga ortamına tabi tutulması

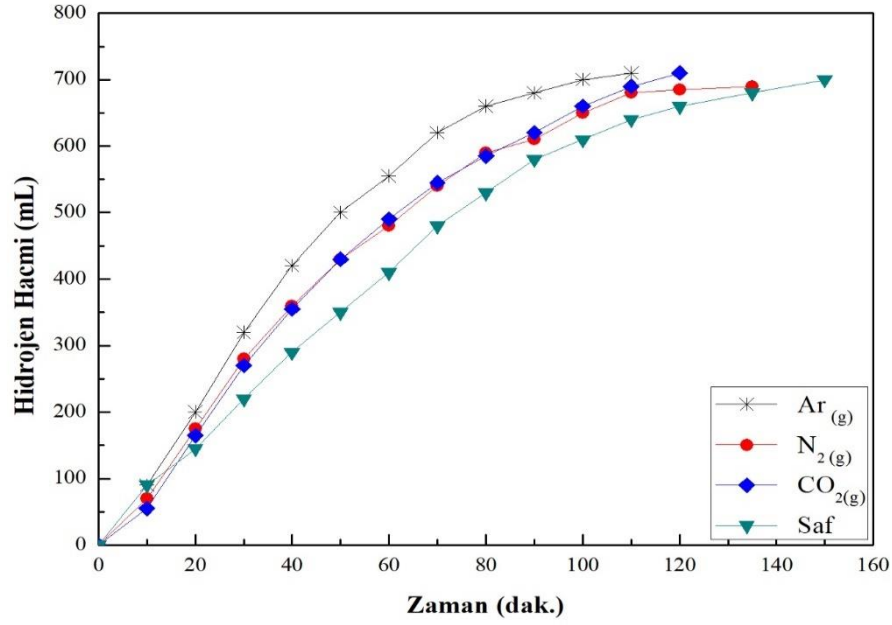
Şekil 4.5’de Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyonuna karşı olan aktivitelerini arttırmak amacıyla farklı gazlar varlığında 500 W 10 dakika mikrodalga ortamına tabi tutulmuş olan katalizörler daha öncede alkolizm reaksiyonunda optimum çalışma şartlarında kullanılmış olup, elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi farklı gaz ortamlarında mikrodalgaya tabi tutulan Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyonuna karşı olan aktivitesinin artması beklendiği yerde azaldığı elde edilen sonuçlarda görülebilir. Bu sonuçlara göre Co-Cu-B katalizörünün aktifliğini arttırmak amacı ile mikrodalga ortamının kullanılmamasına karar verilmiştir. Son zamanlarda plazma ve mikrodalga katalizör üretiminde, katalizörün aktivitesini artırdığı ile ilgili birçok çalışma yapıldığı görülmüştür (İzgi ve ark., 2018; Tong ve ark., 2010; İzgi ve ark., 2016; İzgi, 2016).



Şekil 4. 5. Mikrodalga ortamına farklı gazların etkisi

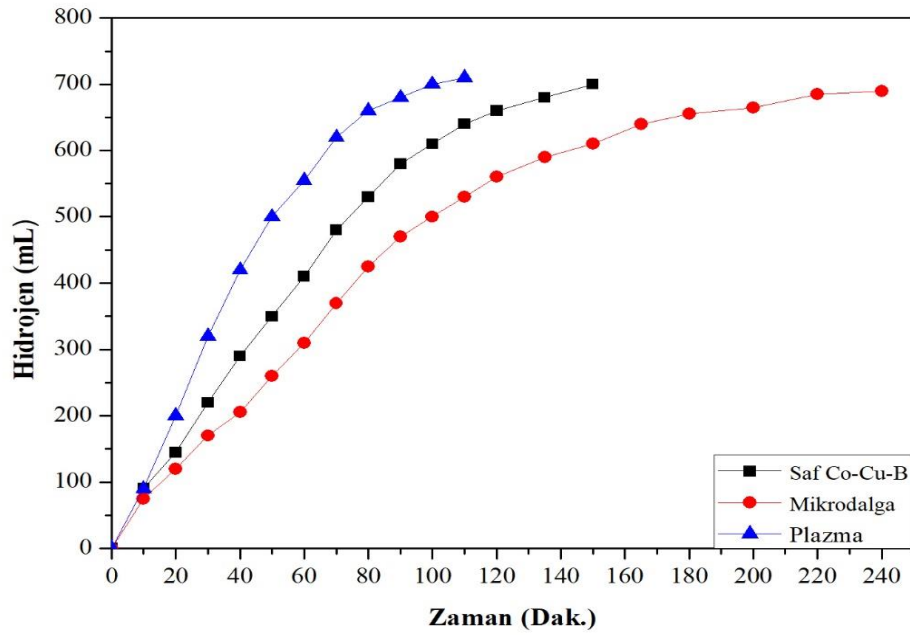
#### 4.1.6. Plazmanın Co-Cu-B katalizörünün aktivitesine etkisi

Alkolizm reaksiyonunda kullandığımız Co-Cu-B katalizörünün aktivitesini arttırmak amacıyla diğer bir yöntem ise farklı gazlar varlığında söz konusu katalizörün soğuk plazma ortamında bombardıman edilerek aktif yüzeylerinin artırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi gazlar varlığında Co-Cu-B katalizörü irrite edilerek katalizörler alkolizm reaksiyonunda kullanılmış olup elde edilen hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimleri Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekil 4.6’da görüleceği gibi farklı gazlar ortamında soğuk plazmaya tabi tutulan Co-Cu-B katalizörünün alkolizm hızlandığı ve en iyi katalizör yüzeyindeki aktiviteyi sağlayan gazın Ar ortamına tabi tutulan katalizör olduğu belirlenmiştir. Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleştirilen alkolizm reaksiyonu 150 dakikada biterken Ar ortamında irite edilen aynı katalizörün aynı reaksiyonda 50 dakikada bitirdiği Şekil 4.6’da görülebilir. Co-Cu-B alaşımlarının üstün katalitik özellikleri Co-Cu ve B arasındaki sinerjik etkiyi atfedilebilir. Burada elektronlar B’dan Co-Cu-B alaşımdaki Co-Cu’nın boş d orbitaline aktarılır böylece Co-Cu’daki elektron fazlalığı oluşurken B’da elektron eksikliği oluşur.



**Şekil 4. 6.** Plazma ortamına farklı gazların etkisi

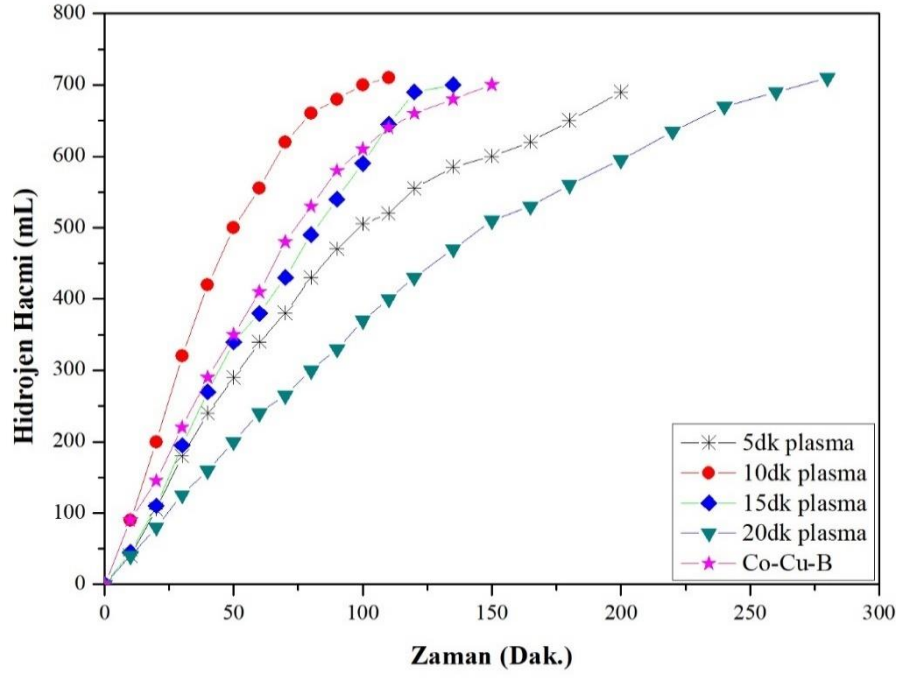
Herhangi bir işleme tutulmamış Co-Cu-B katalizörü ile plazma ve mikrodalga ortamına tabi tutulmuş Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyonunda kullanılması sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi mikrodalga ortamına tabi tutulan Co-Cu-B katalizörü aktif yüzeylerin aktivitesini kaybederken, plazmaya tabi tutulan aynı katalizörün alkolizme karşı olan aktivitesinin arttığı fakat her üç durum içinde katalizörün kinetiksel davranışın değişmediği görülmektedir.



Şekil 4. 7.Co-Cu-B, mikrodalga ortamında Co-Cu-B ve plazma ortamında Co-Cu-B katalizörlerinin karşılaştırılması

#### 4.1.7. Farklı plazma uygulama sürelerinin Co-Cu-B katalizörünün aktivitesine etkisi

Plazma ile ilgili yapılan çalışmalarda Co-Cu-B katalizörünün Ar ortamında irite edilmesi sonucu aktivitesinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçta Co-Cu-B katalizörünün plazma ortamında bekletme süresi 10 dakika olarak başlangıç için alınmıştır. Fakat plazma ortamında bekletme süresi etkin parametredir. Bu nedenle farklı sürelerde soğuk plazmaya tabi tutulan Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi ölçülmüş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi plazmaya uygulanan bütün zamanlar için alkolizm reaksiyonunu arttırmakta fakat kendi içerisinde Co-Cu-B katalizörü Ar ortamında 10 dakika soğuk plazmaya tabi tutulduğunda katalizör aktivitesi maksimuma varmakta daha uzun sürelerde aktivitesi zaman arttıkça düşmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre Co-Cu-B katalizörünün plazma ortamında Ar gazı varlığında en uygun iritasyon süresinin 10 dakika olduğuna karar verilmiştir.

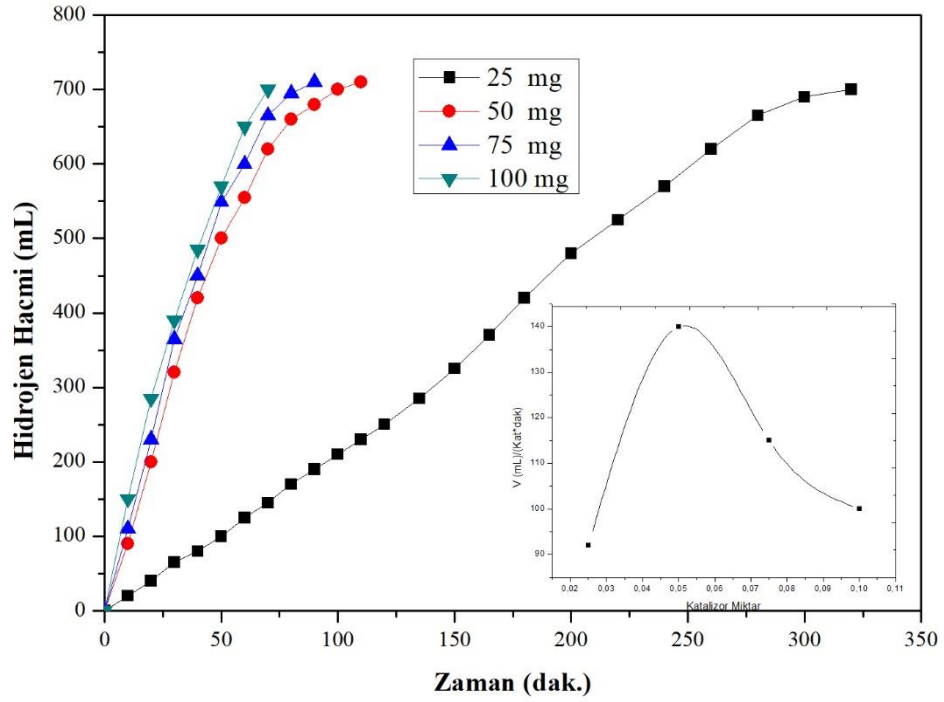


Şekil 4. 8. Plazma ve Ar(g) varlığında farklı bekleme süreleri

#### 4.1.8. Plazma ortamında irite edilen Co-Cu-B katalizörünün farklı miktarlarının alkolizme etkisi

Daha önce bir işleme tabi tutulmuş Co-Cu-B katalizörünün farklı miktarları alkolizm reaksiyonuna etkisi incelenmiş elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir. Şekil 4.9’da görüleceği üzere 25 mg gibi düşük bir miktar alındığında reaksiyon 330 dakika gibi bir süre de oldukça uzun sürmekte, 50 mg katalizör varlığında ise aynı reaksiyon 100 dakika gibi bir sürede bitmektedir. Daha yüksek miktarda katalizör alındığında ise reaksiyon hızında çok büyük değişiklikler bulunmamaktadır. Bunun muhtemel nedeni reaksiyon sadece kontrol edilen aktif yüzeyler değil aynı zamanda çözelti ortamında katalizör ortamında adsorpsiyon ile etkin olduğunu söyleyebiliriz. Kinetiksel davranış olarak baktığımızda ise irite edilen katalizörün kinetiksel davranışı irite edilemeyen ile hemen hemen aynıdır. Şekil 4.9’da içerisine yerleştirilen grafikte ise ilk hızlarının katalizör miktarı ile değişimleri verilmiştir. Kullanılan konsantrasyon için en uygun katalizör miktarının 50 mg olduğunu söyleyebiliriz.



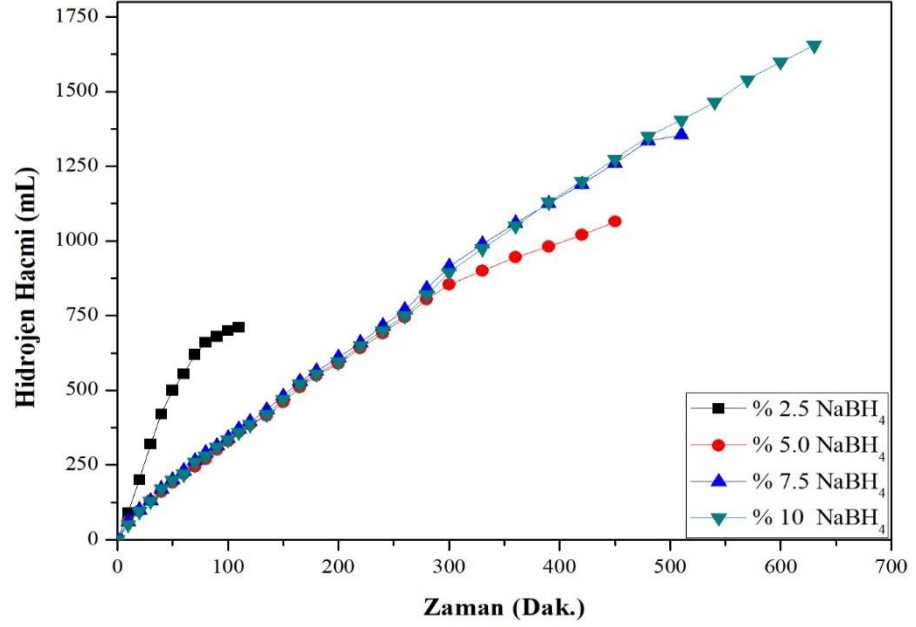


Şekil 4. 9. Plazma ve Ar(g) varlığında Farklı katalizör miktarları

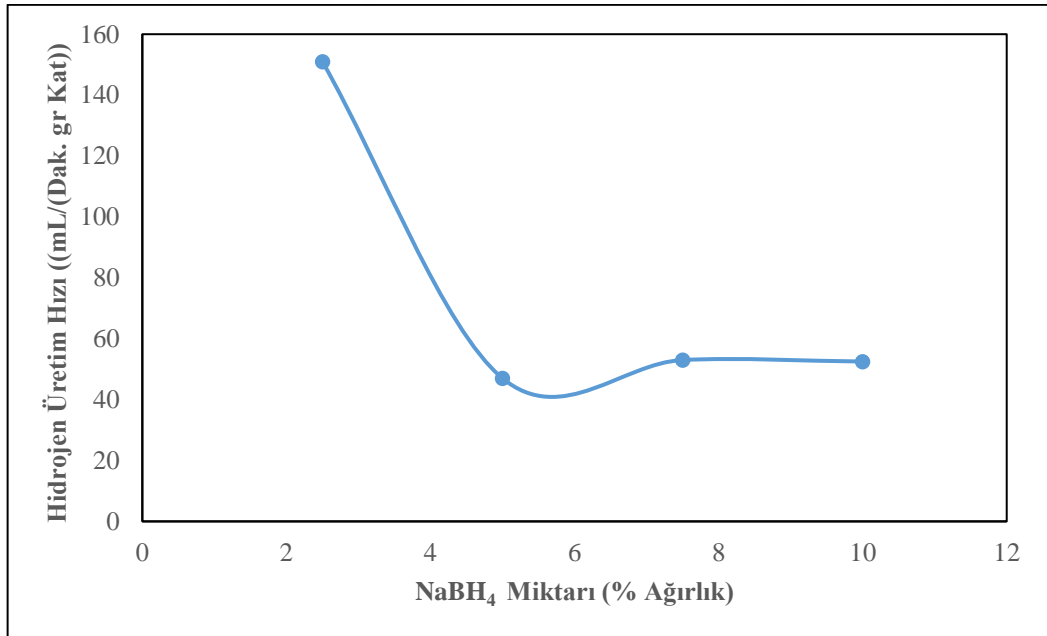
#### 4.1.9. Plazma ile irrite edilmiş Co-Cu-B katalizörünün farklı sodyum borhidrür etkisi

Daha öncede ifade edildiği gibi alkolizm reaksiyonu üzerinde plazma ile optimum şartlarda irite edilen Co-Cu-B katalizörü farklı konsantrasyonlar da Sodyum bor hidrürünün alkolizm reaksiyonlarında kullanıldığında açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi düşük konsantrasyonlar da sodyum bor hidrür içeren çözeltilerde alkolizm reaksiyonları hızlı bir şekilde ilerlerken daha yüksek konsantrasyonlar da sodyum bor hidrür içeren çözeltilerde ise reaksiyon çözelti konsantrasyonu daha çok katalitik kontrollü hale gelmektedir. Bu nedenledir ki; %2.5 sodyum bor hidrür içeren çözeltilerin konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlarda ki tüm eğriler üst üste çakışmaktadır. Şekil 4.10'da verilen farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonları çözeltilerim plazmaya tabi tutulmuş Co-Cu-B katalizörünün varlığında maksimum hidrojen üretim hızlarının çözeltide ki sodyum bor hidrür konsantrasyonu değişimi şekil 4.11'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi %2.5 sodyum bor hidrür varlığında maksimum hidrojen üretim hızı 110 ml/ dak .g kat iken daha yüksek sodyum bor hidrür

konsantrasyon da ise hidrojen üretim hızı 50 ml/dak.g. kat seviyelerine kadar düşmektedir.



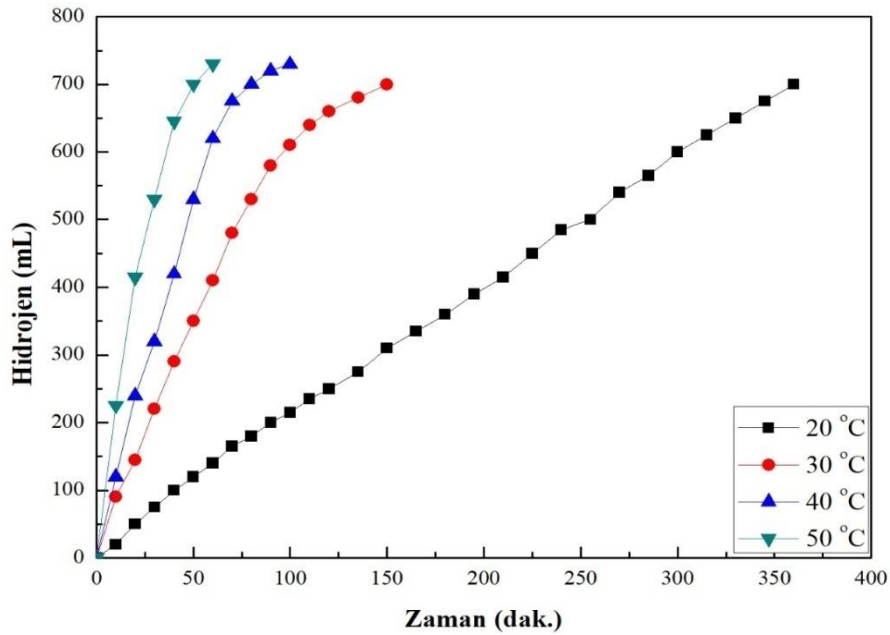
Şekil 4.10. Farklı sodyum bor hidrür miktarı



Şekil 4.11. Sodyum Borhidrürün Hidrojen Üretim Hızı

#### 4.1.10. Plazma ile irite edilmiş Co-Cu-B katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi

Bir reaksiyondaki reaksiyon hızını etkileyen en önemli parametrelerden birtaneside sıcaklık etkisidir. Plazma ile irite edilen Co-Cu-B katalizörünün farklı sıcaklıklardaki alkolizm reaksiyonuna etkisi reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimleri belirlenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi 20°C’de gerçekleştirilen alkolizm reaksiyonu 350 dakikada biterken 30°C’de ki anı reaksiyon 150 dakikada 50°C’de ki aynı reaksiyon ise 50 dakika civarında bitmektedir. 20°C’de gerçekleşen reaksiyon ile 30°C’de gerçekleşen reaksiyon arasında büyük zaman farklılıklarının oluşmasının temel nedeni sıcaklık etkisinin yanı sıra artan sıcaklık ile birlikte viskozite azalmasının etkin olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4. 12. Farklı sıcaklık etkisi

#### 4.1.11. Kinetiksel çalışmalar

##### 4.1.11.1. Co-Cu-B katalizörünün alkolizm reaksiyon kinetiğine etkisi

Soydum bor hidrür ile metanol arasında Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyonu kinetiği n.derece derece kinetik olarak düşündüğümüzde reaksiyon eşitliği;

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

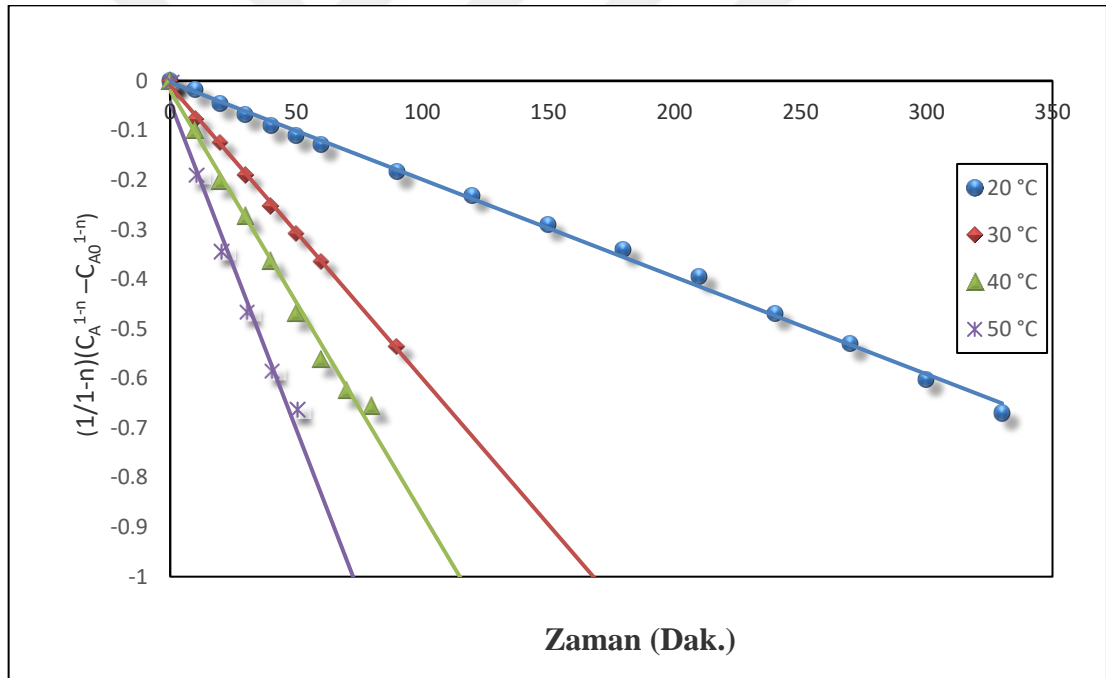
şeklinde gösterilebilir. Çözücü olan alkol  $[CB]$  yüksek alındığında,  $C_B$  konsantrasyonunda ki değişim ihmal edilebilir. Bu durumda reaksiyon hız eşitliği;

$$-\frac{d[C_A]}{dt} = K[A]^n \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

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

Eşitlik 4.3'e göre  $\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right]$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde uygun reaksiyon hız derecesi seçilmesi durumunda orjinden geçen regrasyon katsayı yüksek bir doğru elde edilmesi gerekiyor. Şekil 4.13'de farklı sıcaklıklarda ki sodyum bor hidrür konsantrasyonlarının n.derece denkleme uygulanması sonucu zamanla değişimi en uygun reaksiyon hız mertebesi için verilmiştir.



Şekil 4. 13. Farklı sıcaklıklardaki Co-Cu-B katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

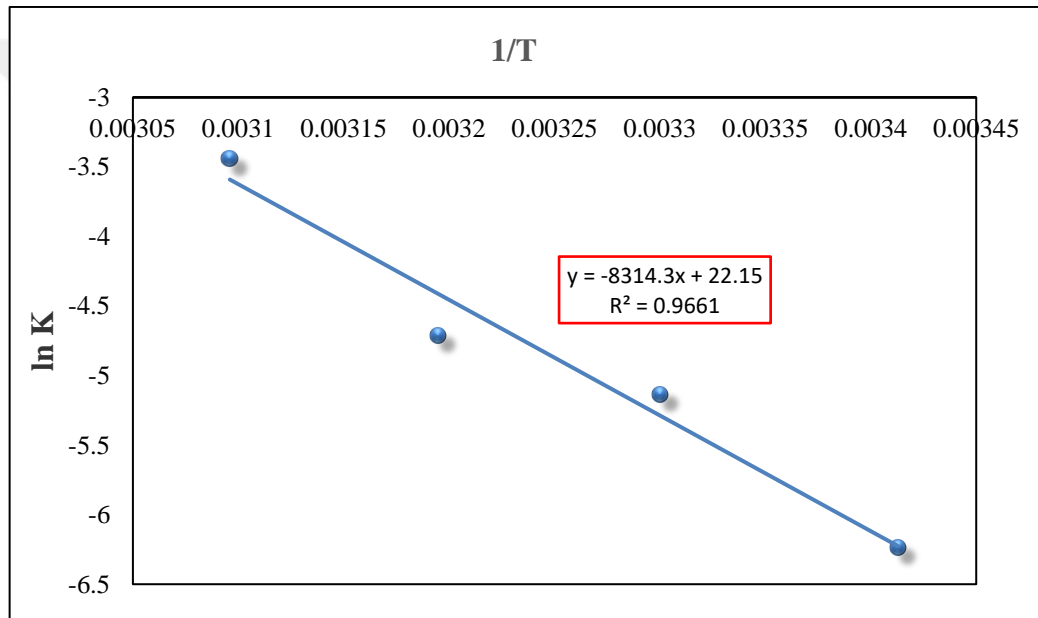
Deneme yanılma yoluyla bütün sıcaklıklar için en yüksek regrasyon katsayısını veren reaksiyon hız mertebesinin  $n=0,15$  olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız mertebesinin 0,15 olarak çıkması reaksiyonun alt basamakları altında yürüdüğünü göstermektedir. Her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabiti K değeri Şekil 4.13'de verilen doğruların eğiminden bulunmuştur.

Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisinin bulmak amacıyla;

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

Şeklinde verilen Arrhenius eşitliğinin lineerleştirilmiş formunda  $1/T$ 'e karşı  $\ln K$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğru Şekil 4.14'de verilmiştir.

- Burada  $k_0$ , hız sabitini ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ),
- $E_a$  aktivasyon enerjisini ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),
- $R$  gaz sabitini ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),
- $T$  reaksiyon sıcaklığını (K), göstermektedir.



Şekil 4. 14. Co-Cu-B katalizörünün n derecede göre Arrhenius eşitliğinin kinetiği

$\ln K$ ya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi ( $1/T$ ) grafiğinde;

$$\ln k = -8314 \frac{1}{T} + 22,15$$

$$R^2=0,966$$

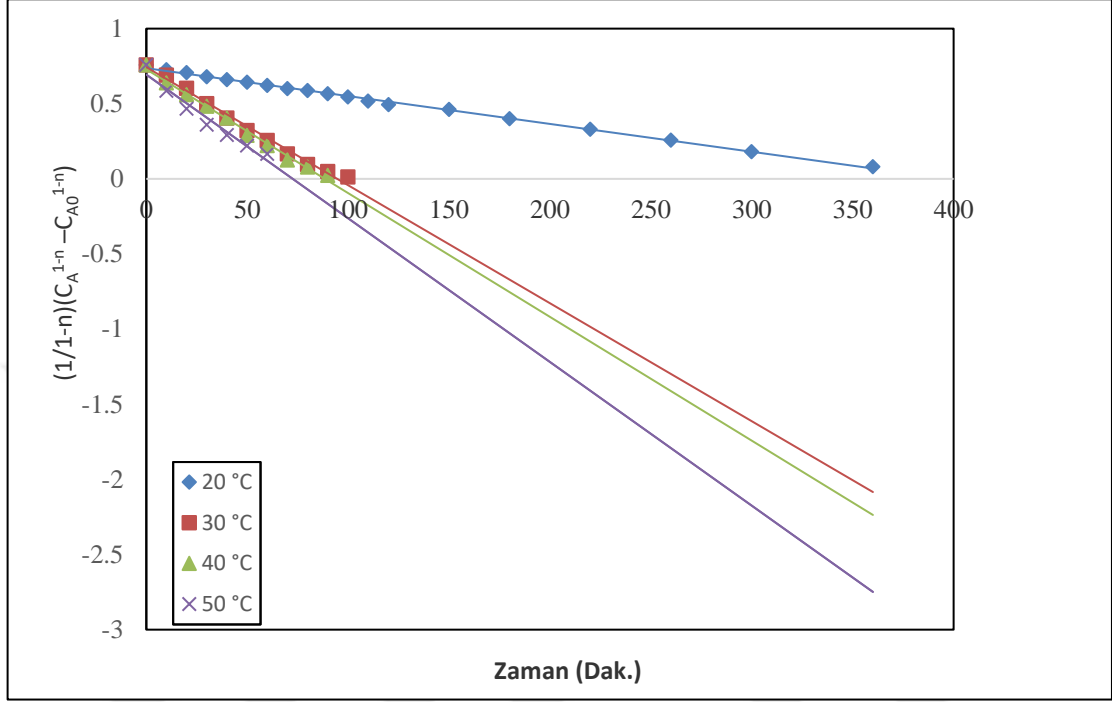
Olup aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

$E_a= 68,1748 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.11.2. Plazma ortamında irite edilmiş Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyon kinetiği

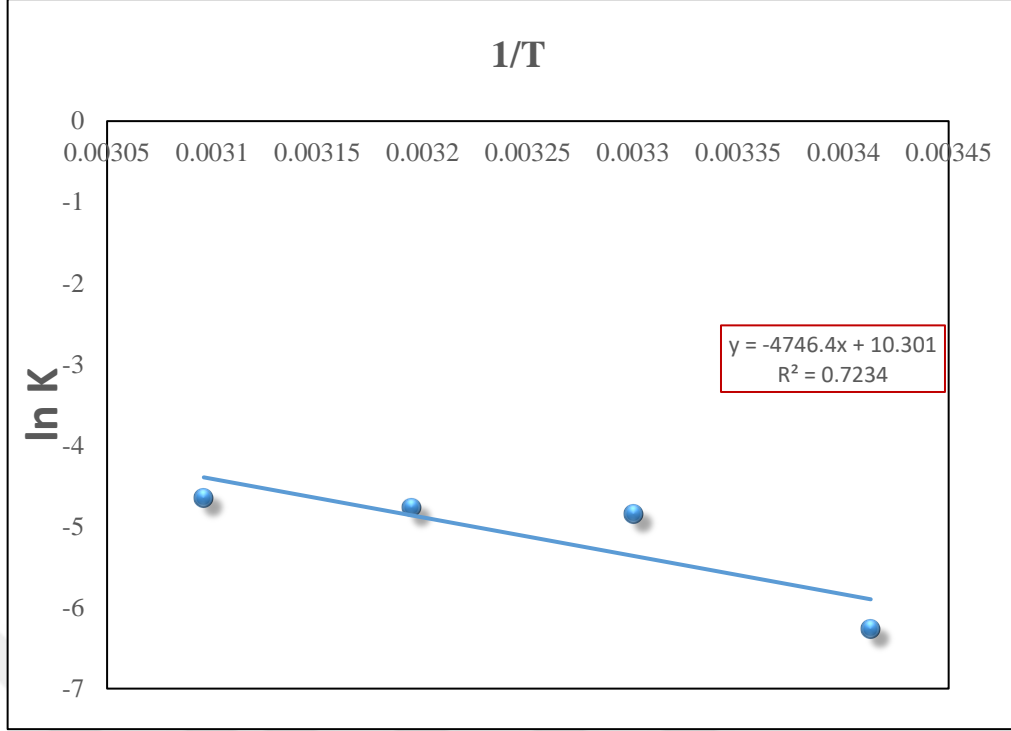
Plazma ortamına tabi tutulmamış katalizörün uygulanmasında kullanılan kinetiksel eşitliklerin aynısını burada da kullanıldığında n.derece bir reaksiyon için farklı

sıcaklıklarda ki  $\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_{A0}]^{n-1}} \right]$  değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.15’de verilmiştir. Şekil 4.15’de görüldüğü gibi en uygun reaksiyon mertebesinin  $n=0,33$  olduğunda regresyon katsayısının bütün sıcaklıklar için en iyi olduğu belirlendi.



Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklardaki plazma Co-Cu-B katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

Şekil 4.15’de elde edilen doğruların eğiminde her bir sıcaklıkta ki reaksiyon hız sabitleri bulundu. Elde edilen bu reaksiyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğinde kullanılırsa yani  $1/T$ ’e karşı  $\ln K$  grafiği değişimi Şekil 4.16’da verilmiştir.



Şekil 4. 16. Plazma Co-Cu-B katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği

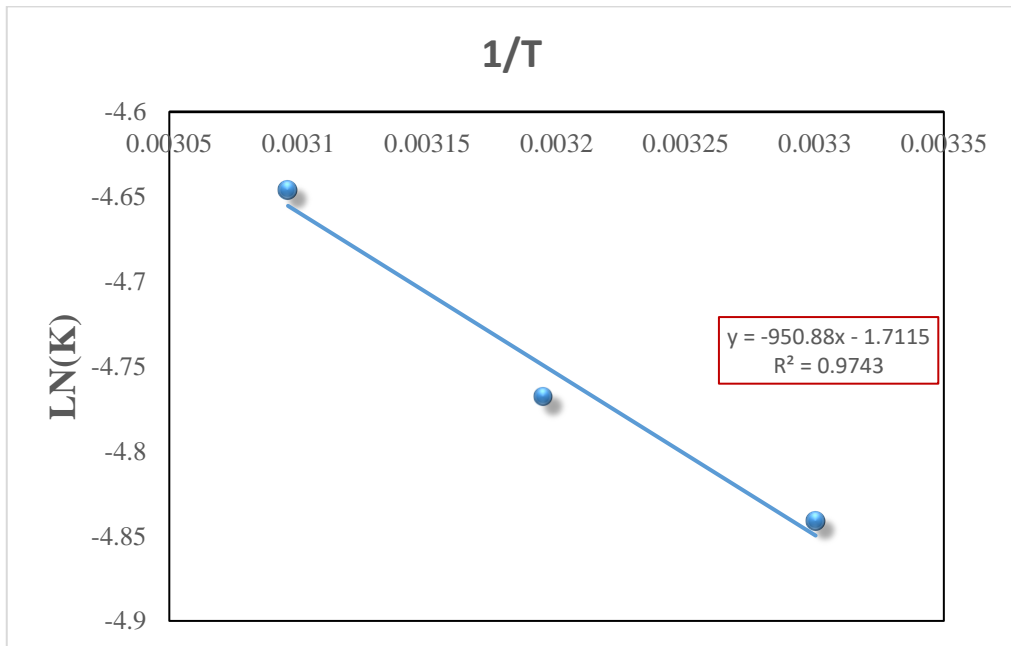
lnKya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi (1/T) grafiğinde;

$$\ln k = -4746,4 \frac{1}{T} + 10,301$$

$$R^2=0,7234$$

olup, aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

$E_a = 38,95 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 17. Plazma Co-Cu-B katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği

lnK ya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi (1/T) grafiğinde;

$$\ln k = -950,88 \frac{1}{T} - 1,7115$$

$$R^2=0,9743$$

Olup aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

$E_a = 7,7972$  kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.16'da elde edilen doğrunun regresyon katsayısı  $R_2=0,7234$  olup doğrusallıktan sapma söz konusudur. Bunu doğru olarak kabul ettiğimizde bulunan aktivasyon enerjisi,  $E_a=38,95$  kJ/mol olarak bulunur. Şekil 4.16'da doğrusal davranıştan sapmaya neden olan  $20^\circ\text{C}$ 'de ki değer çıkarılırsa Şekil 4.17'de gösterildiği gibi gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi,  $E_a = 7,7972$  kJ/mol olarak bulunur. Her iki durumda da plazma ortamında irite edilen katalizörün alkolizm reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisine plazma ortamında irite edilmeyen aynı katalizöre göre oldukça düşürdüğünü söyleyebiliriz. Şekil 4.16'da  $20^\circ\text{C}$ 'de daha yüksek sıcaklıklarda aktivitesinin daha yüksek olmasından kaynaklanabilir.

#### **4.1.12. Co-Cu-B katalizörünün karakterizasyonu**

##### **4.1.12.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı(BET Analizi) ve SEM analizi**

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da Co-Cu-B ve plazma ortamında irite edilen Co-Cu-B katalizörünün BET analizi sonucu elde edilen yüzey alanları sırası ile  $352,994$  m<sup>2</sup>/g ve  $21,401$  m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur.





**Analysis** Operator: MERLAB Date:2017/10/30 **Report** Operator: MERLAB Date:2017/11/15  
Sample ID: MSIZGI\_S1\_301017 Filename: MSIZGI\_S1\_301017.qps

#### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
2.81008e-02	90.0537	2.5689e-01	1.31355e-01	99.5503	1.2154e+00
5.27935e-02	93.7124	4.7587e-01	1.58501e-01	100.8514	1.4943e+00
8.22821e-02	96.4837	7.4352e-01	1.85392e-01	101.9854	1.7855e+00
1.05619e-01	98.0704	9.6345e-01	2.11908e-01	103.0572	2.0876e+00

#### MBET summary

Slope =	9.924 1/g
Intercept =	-5.800e-02 1/g
Correlation coefficient, r =	0.999036
C constant =	-170.088
Surface Area =	352.994 m <sup>2</sup> /g

Şekil 4. 18. Co-Cu-B BET sonuçları



**Analysis** Operator: MERLAB Date:2017/10/27 **Report** Operator: MERLAB Date:2017/11/15  
Sample ID: MSIZGI\_S2\_271017 Filename: MSIZGI\_S2\_271017.qps

#### Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [ W((Po/P) - 1) ] [1/g]
2.59811e-02	3.4650	6.1594e+00	2.94355e-01	6.8561	4.8681e+01
5.72786e-02	4.2006	1.1573e+01	3.20437e-01	7.1447	5.2806e+01
8.39504e-02	4.5882	1.5981e+01	3.46775e-01	7.4537	5.6985e+01
1.11018e-01	4.8923	2.0424e+01	3.72928e-01	7.7735	6.1212e+01
1.36666e-01	5.1658	2.4519e+01	3.99171e-01	8.1092	6.5551e+01
1.63132e-01	5.4327	2.8709e+01	4.25535e-01	8.4540	7.0107e+01
1.89264e-01	5.7005	3.2766e+01	4.51825e-01	8.8228	7.4747e+01
2.15424e-01	5.9813	3.6730e+01	4.77944e-01	9.1974	7.9643e+01
2.41661e-01	6.2666	4.0680e+01	5.04154e-01	9.5643	8.5058e+01
2.68038e-01	6.5571	4.4684e+01			

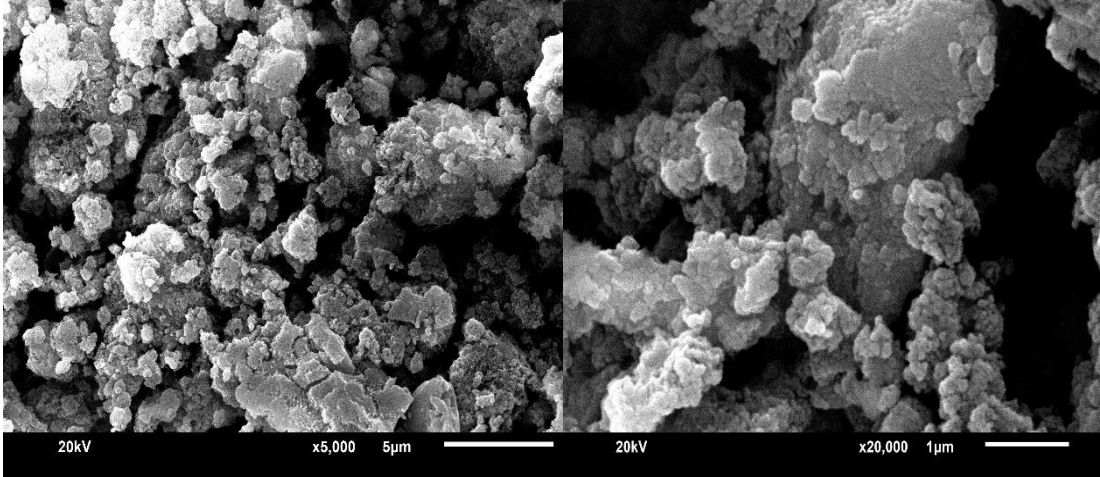
#### MBET summary

Slope =	160.613 1/g
Intercept =	2.117e+00 1/g
Correlation coefficient, r =	0.999577
C constant =	76.879
Surface Area =	21.401 m <sup>2</sup> /g

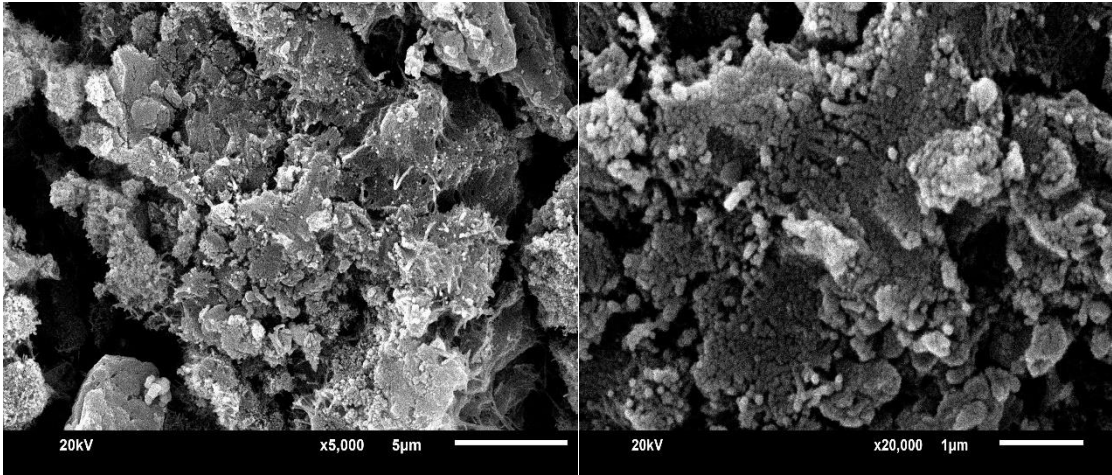
Şekil 4. 19. Plazma Co-Cu-B BET sonuçları

Aynı şekilde normal ortamda sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün SEM görüntüleri Şekil 4.20 plazma ortamında irite edilmiş olan Co-Cu-B katalizörünün SEM görüntüleri ise Şekil 4.21’de verilmiştir. Şekil 4.20’de verilen SEM görüntülerine göre normal olarak sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün yüzeyinin makro gözenekler ile dolu

olduğu görülebilir. Plazma ortamında irite edilen Co-Cu-B katalizörünün yüzeyinin aynı şekilde makro gözenekler ile dolu olduğu fakat kalan yüzeylerin ise plazma irritasyonu sonucu küçük küçük mikro gözeneklerin olduğu şekil 4.21'deki SEM görüntülerinde görülebilir. Plazma irritasyonu sonucu oluşan bu mikro gözeneklerin katalitik aktiviteyi arttırdığını söyleyebiliriz.



Şekil 4. 20. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM Şekilleri, normal ortam

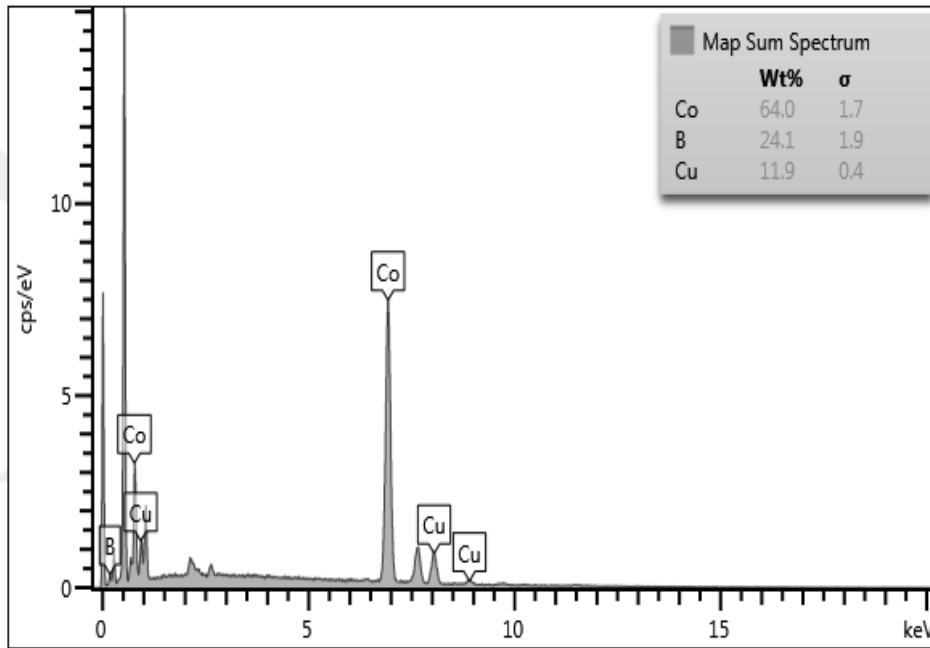


Şekil 4. 21. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM Şekilleri, plazma ortamına tutulmuş hali

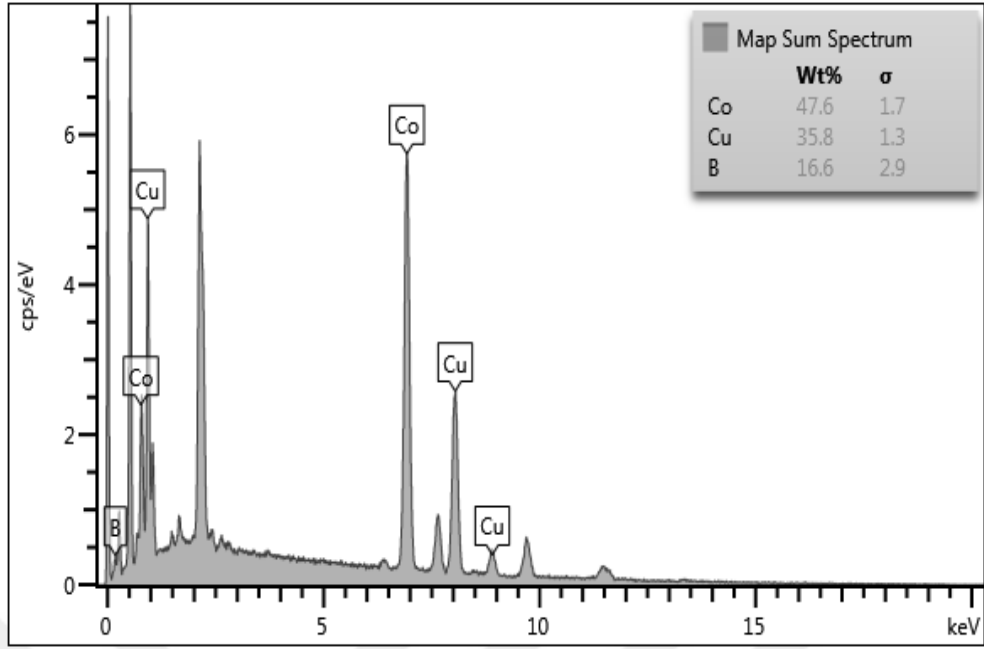
#### 4.1.12.2. Enerji dağılımlı X ışınları analizi(EDS)

Bilindiği üzere enerji dağılımlı X ışınları analizi (EDS), bir örnek ya da örnek üzerinde ki küçük bir alanda elementer kompozisyonu taramak için kullanılan bir yöntemdir. Burada numune içindeki elementerin yüzdeleri elementlerin piklerinin altındaki alanlar ile orantılıdır. Şekil4.22 ve şekil 4.23'de ki deneysel çalışmalarda

sodyum borhidrürün alkolizmden kullanılan Co-Cu-B'un plazmaya tabi tutulmuş ve tutulmamış hallerinin EDS analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekillerde görüldüğü üzere bu bilgiler ışığında üretilen Co-Cu-B katalizörünün EDS cihazı ile ağırlık yüzdesine göre bileşiminde kullanılan katalizörün yapılan hesaplamalar sonucunda Co<sub>1,09</sub> Cu<sub>0,19</sub> B<sub>2,23</sub> aynı şekilde plazmaya tabi tutulan aynı katalizörün EDS cihazındaki kimyasal bileşimi Co<sub>0,8</sub> Cu<sub>0,56</sub> B<sub>1,53</sub> olduğu belirlendi. Yukarıdaki kimyasal bileşenlerden ve grafiklerden anlaşılacağı gibi Co-Cu-B'un katalizörün yapısında olduğu ve aynı zamanda bileşenler arasında pek fazla bir değişimin olmadığını gözlemleyebiliriz.



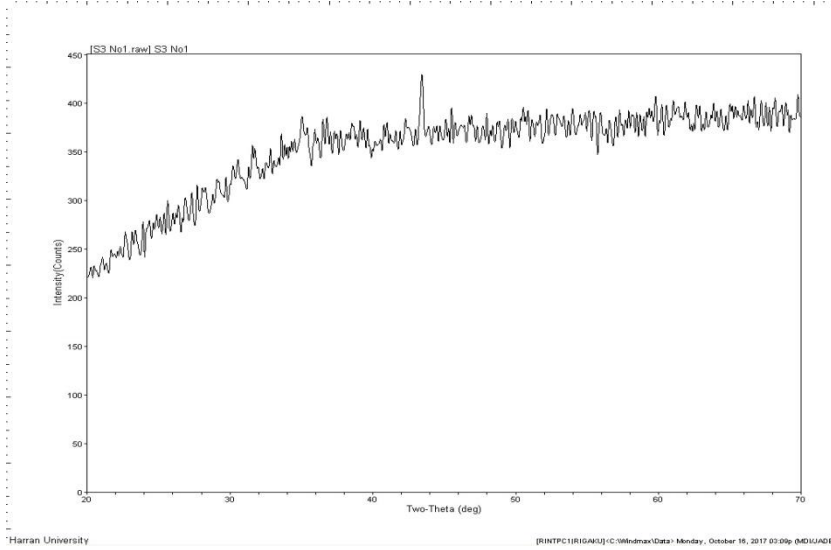
Şekil 4. 22. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün EDS grafiği, normal ortam



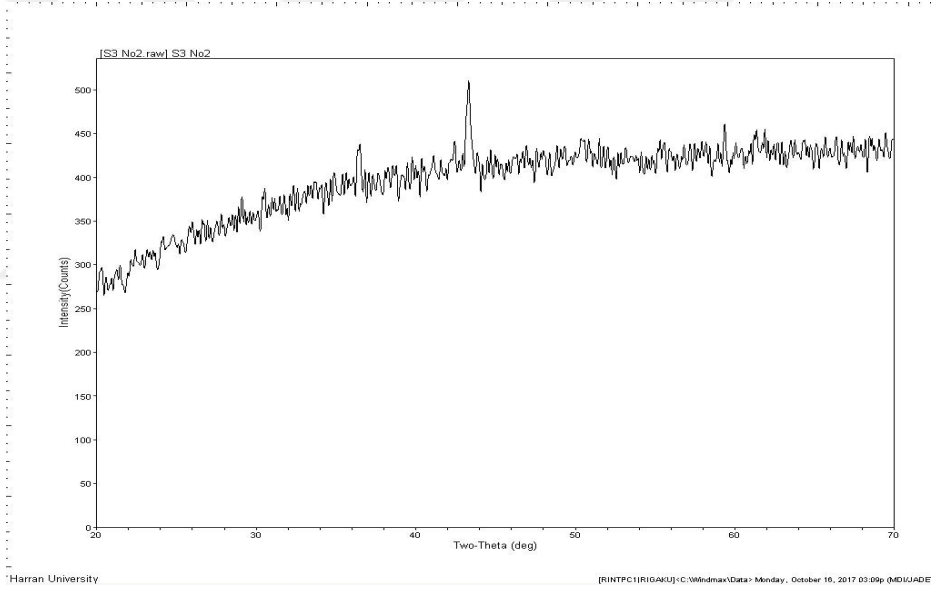
Şekil 4. 23. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün EDS grafiği, plazma ortamına tutulmuş hali

#### 4.1.12.3. X-Işını grafikleri

X ışını genellikle her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırılması esasına dayanır. Şekil 4.24 ve şekil 4.25’de ki deneysel çalışmalarında sodyum bor hidrürün alkolizminde kullanılan Co-Cu-B plazma ortamına tutulmuş ve tutulmamış halleri görülmektedir. Şekilde görüleceği üzere  $2\theta=43,5$  metalik bakırı temsil eder. Buna bağlı olarak her iki grafikte görüleceği gibi yapının amorf olduğu ve plazmanın Co-Cu-B’in yapısını değiştirmedeği açıkça görülmektedir.



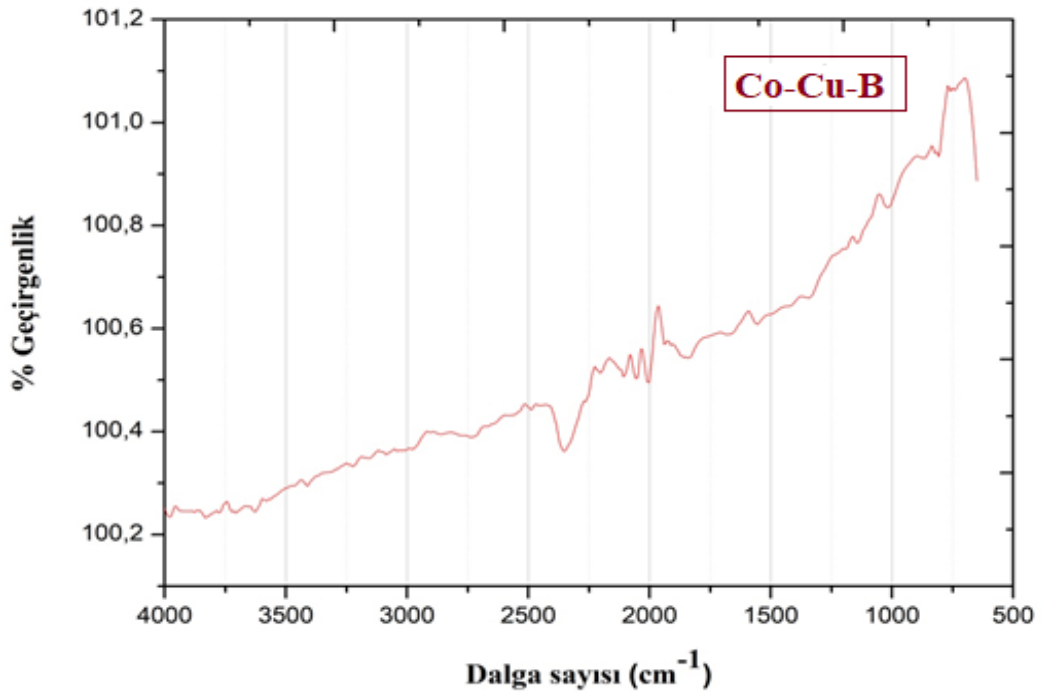
**Şekil 4. 24.** Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri, normal ortam



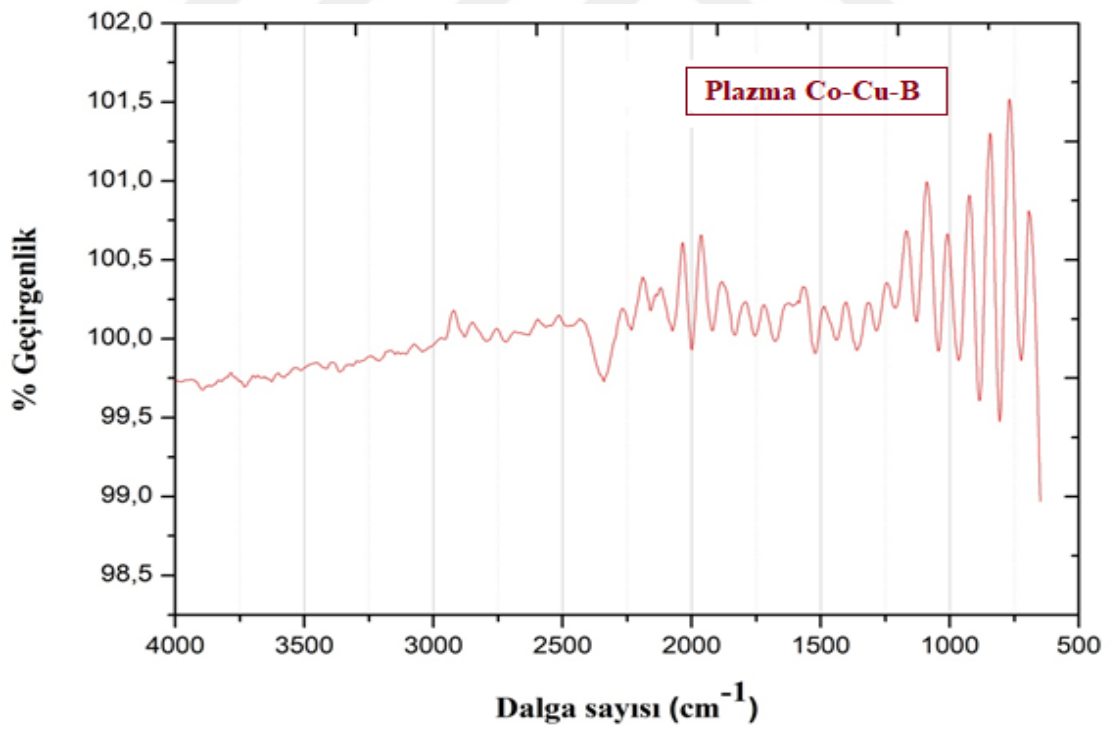
**Şekil 4. 25.** Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri, plazma ortamında

#### 4.1.12.4. FT-IR Spektroskopisi Grafikleri

Kızılötesi IR absorpsiyon spektroskopisi aslında bir tür titreşim spektroskopisidir. IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de görüleceği üzere 2300 ile 2500 aralığında bir pikin oluştuğu ve ikisinin arasında pek fazla bir kimyasal değişimin olmadığını gözlemleyebiliriz. Kısaca plazmanın Co-Cu-B katalizörünün katalitik aktivitesini arttırdığını ve buna bağlı olarak da katalizörün yapısının değişmediğini X-Ray, EDS ve IR sonuçlarında rahatlıkla görebiliriz.



Şekil 4. 26.Co-Cu-B IR grafiği



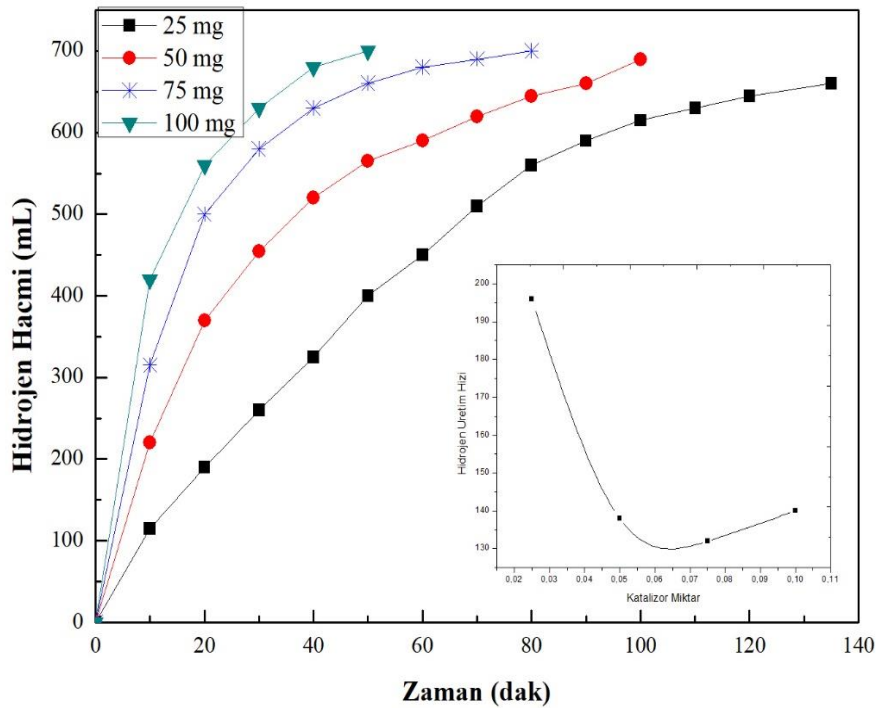
Şekil 4. 27. Plazma Co-Cu-B IR grafiği

## 4.2.Co-Cu-B-F Katalizörü Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonu Co-Cu-B-F katalizörünün saf hali ile katalitik aktifliğinin artırılması için Co-Cu-B-F katalizörlerinin plazma ve mikrodalgaya tabi tutulmuş hallerinin alkolizm reaksiyonuna etkileri çeşitli parametrelere bağlı olarak incelendi. Co-Cu-B-F katalizörünün alkolizm reaksiyonuna olan etkileri ayrı ayrı incelenmiş olup ayrıntılı davranışlar aşağıda verilmiştir.

### 4.2.1. Alkolizm reaksiyonuna farklı Co-Cu-B-F katalizör miktarı etkisi

25 mg ile 100 mg aralığında farklı katalizör miktarlarının sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. 30°C'de %15'lik NaOH derişiminde ve %2,5'lik sodyum borhidrür konsantrasyonu varlığında farklı Co-Cu-B-F katalizörü ile hidrojen hacminin zamanla değişimi şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4. 28. Farklı katalizör miktarı etkisi

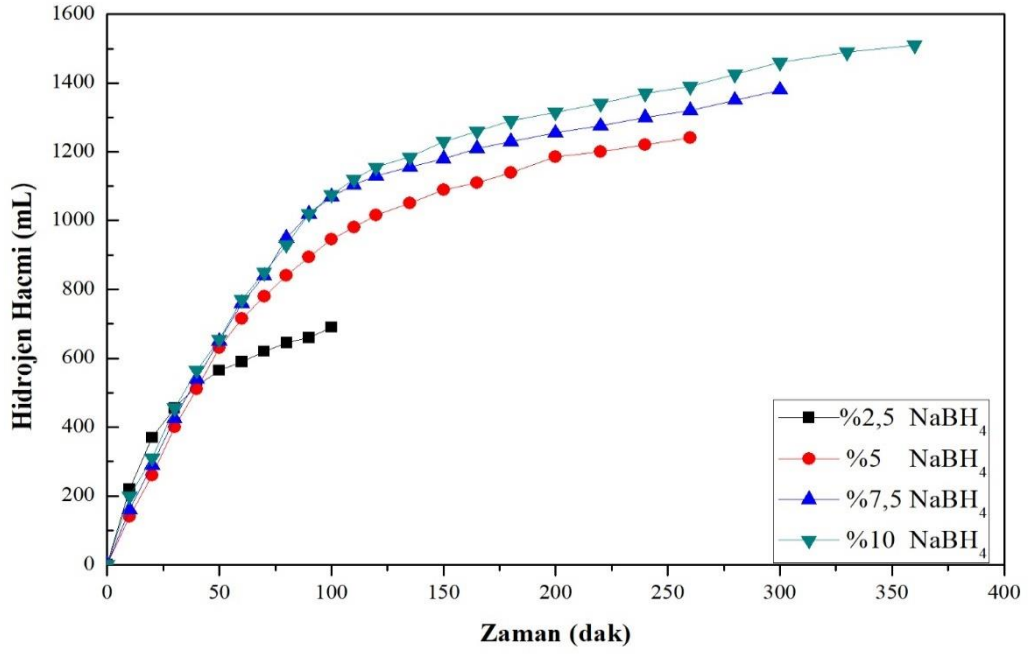
Şekilde görüleceği üzere 25 mg Co-Cu-B-F katalizörü varlığında reaksiyon yaklaşık olarak 140 dakikada biterken, 100 mg Co-Cu-B-F katalizörü varlığında reaksiyon 50 dakikada sonlanmaktadır. 100, 75, 50 mg Co-Cu-B-F katalizör miktarı varlığında gerçekleşen reaksiyonun zamana bağlı davranışı lineer olmayıp nonlineerdir.

Katalizör miktarı artıkça aktif yüzey artması nedeniyle reaksiyon daha kısa sürede sona ermektedir. Her ne kadar katalizör miktarı arttıkça hidrojen reaksiyonunun hızlı gerçekleştiği görülse de Şekil 4.28 içerisinde görülen ve birim zamanda birim katalizör miktarı başına düşen hidrojen hacimlerinin katalizör miktarına bağlı olarak değişimini gösteren grafikte görüleceği gibi reaksiyonun ilk hızının en yüksek olduğu katalizör miktarı 25 mg iken 50 mg katalizör varlığın daha yüksek katalizör miktarlarında ilk reaksiyon hızı hemen hemen sabit kalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni ise deneysel çalışmalarda kullanılan sodyum borhidrürün konsantrasyonunun sabit olması nedeniyle artan katalizör miktarına bağlı olarak artan aktif noktaların fazlalığında kaynaklanıyor olabilir.

#### **4.2.2. Farklı konsantrasyonlarda ki sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etkisi**

Şekil 4.29'da Co-Cu-B-F katalizörü farklı konsantrasyonlar da sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonlarında kullanıldığında açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonunda sodyum borhidrürün konsantrasyonu arttıkça üretim hızı %2.5 NaBH<sub>4</sub> varlığında artarken daha yüksek konsantrasyonlardaki sodyum borhidrür varlığında ise hemen hemen değişmeden kalmaktadır. Sodyum borhidrürün konsantrasyonunun artışına rağmen üretim hızının değişmeden kalmasının muhtemel sebebi, sodyum borhidrürün metanol ile gerçekleştirmiş olduğu tepkime sonucunda açığa çıkan NaB(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bileşiğinin reaksiyon ortamındaki çözeltinin viskozitesini artırması yani yüksek konsantrasyonlarda sodyum borhidrür varlığında alkolizm reaksiyonu gerçekleşirken reaksiyon ortamındaki çözelti jelimsi bir hal almasından olabilmektedir.

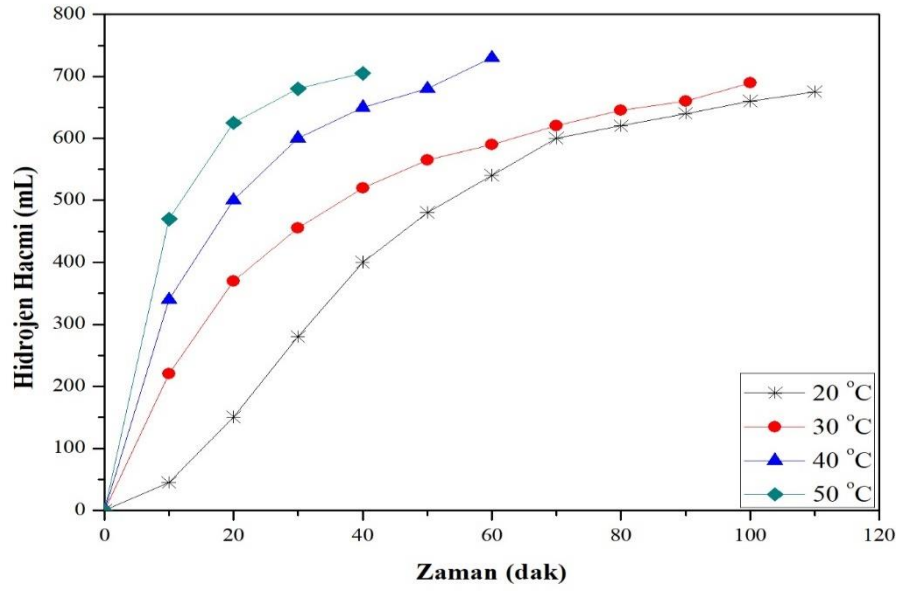




Şekil 4. 29. Farklı sodyum borhidrür derişimi etkisi

#### 4.2.3. Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi

%15 NaOH miktarı, %2,5 konsantrasyonunda NaBH<sub>4</sub> ve 50 mg Co-Cu-B-F katalizörü varlığında 20°C, 30°C, 40°C ve 50°C’de sıcaklık aralıklarında sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonu sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimi şekil 4.30’da verilmiştir.

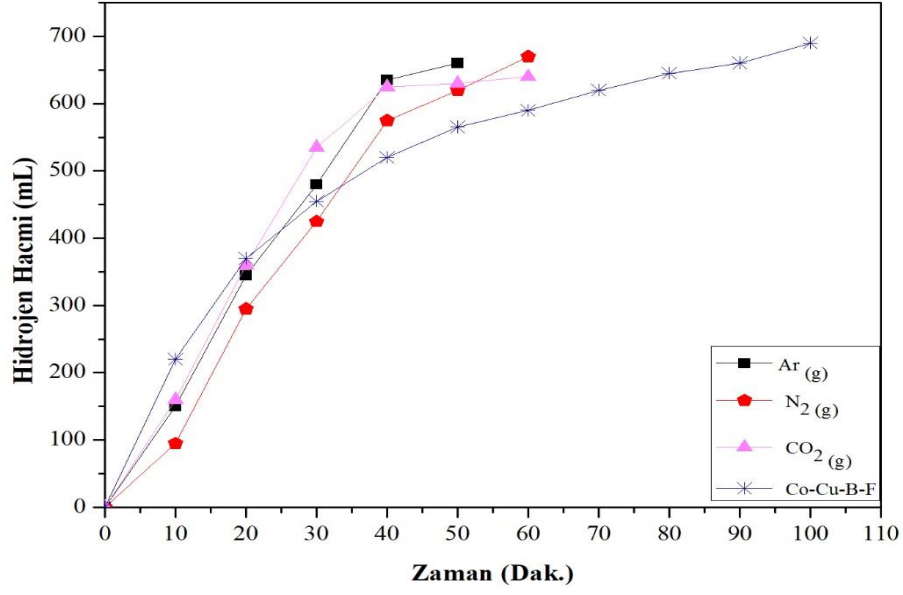


Şekil 4. 30. Farklı sıcaklık etkisi

Şekil 4.30'da görüleceği üzere sıcaklık arttıkça hidrojen üretim hızı da artış göstermektedir. 20°C'de yaklaşık olarak 110 dakikada biten reaksiyon 50°C'de yaklaşık olarak 30 dakikada bitmektedir. Şekilde görülen sonuçlar göz önüne alındığında sıcaklık arttıkça reaksiyonun beklenildiği gibi daha hızlı gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

#### 4.2.4. Plazmanın Co-Cu-B-F katalizörünün aktivitesine etkisi

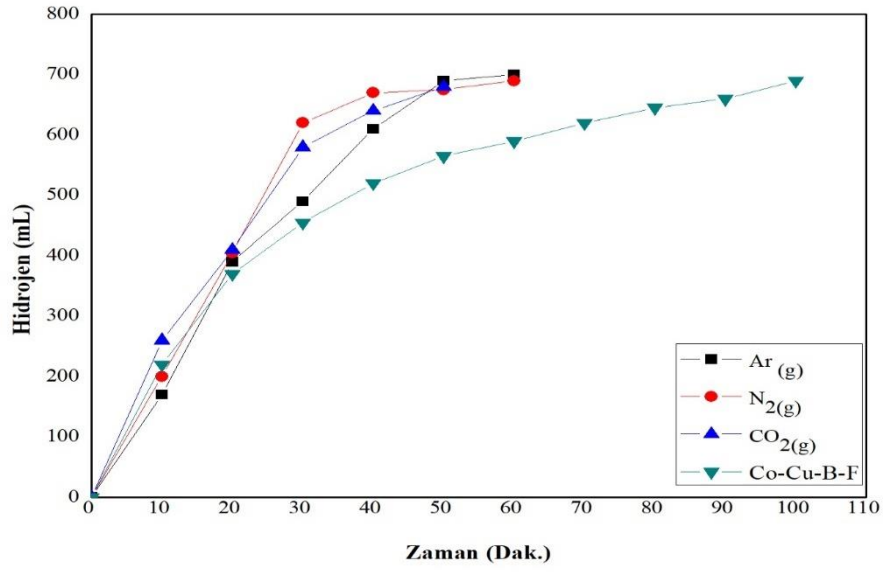
Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gibi gazlar varlığında Co-Cu-B-F katalizörü plazma ortamında irrite edilen katalizörler alkolizm reaksiyonunda kullanılmış olup elde edilen hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimleri şekil 4.31'de verilmiştir. Şekildeki görüleceği üzere farklı gazlar ortamında soğuk plazmaya tabi tutulan Co-Cu-B-F katalizörünün alkolizm reaksiyonunda aktifliği en yüksek olanın Ar gazı ortamında irrite edilen şartlarda elde edildiği belirlenmiştir. Normal şartlarda üretilen ve herhangi bir işleme tabi tutulmayan Co-Cu-B-F katalizörü ile gerçekleştirilen alkolizm reaksiyonu 100 dakika gibi bir sürede biterken aynı reaksiyon Ar gazı ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörü varlığında ise 50 dakika civarında sona ermektedir. Bu durumda şunu ifade etmek yerinde olur; Ar gazı varlığında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün aktif bölgelerinin artması nedeniyle reaksiyonu hızlandırdığını ve aynı durum diğer gazların varlığında da gerçekleşmektedir.



Şekil 4. 31. Plazma ortamında farklı gaz etkisi

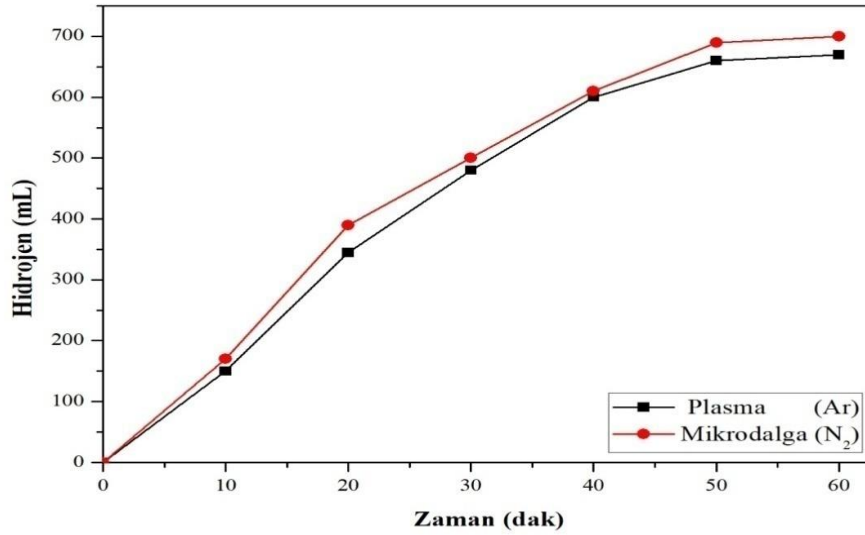
#### 4.2.5. Mikrodalganın Co-Cu-B-F katalizörünün aktivitesine etkisi

500 W 10 dakika mikrodalga ortamına tabi tutulmuş olan katalizörlerin alkolizm reaksiyonuna karşı olan aktivitelerini arttırmak amacıyla Şekil 4.32’de hidrojen hacimlerinin zamana bağlı değişimleri verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> gazları varlığına mikrodalga ortamına tabi tutulan Co-Cu-B-F katalizörlerin herhangi bir işleme tabi tutulmayan aynı katalizöre göre alkolizm reaksiyonunu hızlandırdığını ve normal şartlarda irrite edilmeyen katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyon 100 dakika da biterken aynı reaksiyon N<sub>2</sub>ve Ar gazları ile irrite edilen katalizörlerin kullanılması durumunda ise 50 dakika gibi çok daha kısa bir sürede sona erdiği görülebilir. Farklı iritasyon ortamları içinde N<sub>2</sub>gazı Ar gazına göre daha hızlı ve daha kısa sürede alkolizm reaksiyonunu gerçekleştirdiği aynı şekil üzerinde görülebilir.



Şekil 4. 32. Mikrodalga ortamında farklı gaz etkisi

Plazma ve mikrodalga ortamına tabi tutulmuş Co-Cu-B-F katalizörünün reaksiyonunda kullanılması sonucu açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.33’de verilmiştir.



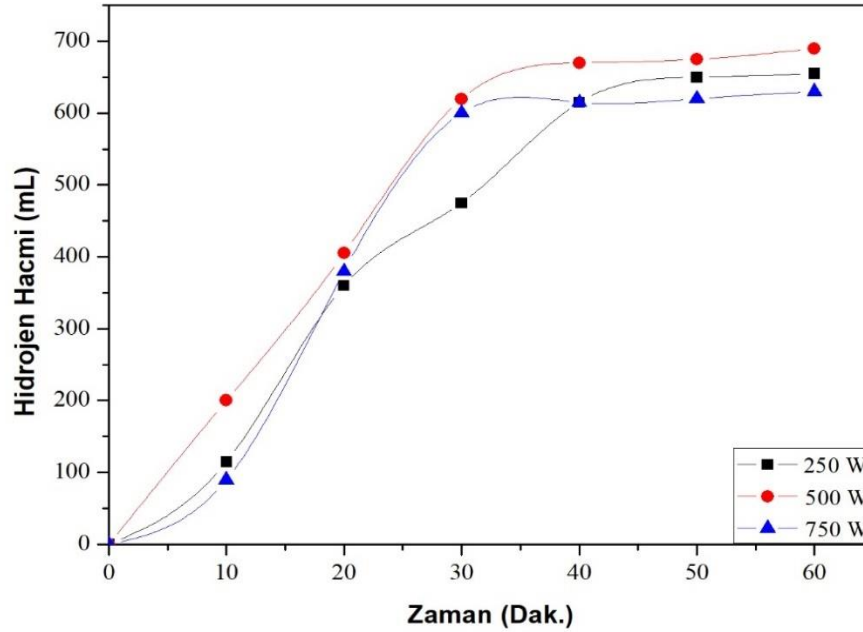
Şekil 4. 33. Sodyum borhidrürün alkolizm reaksiyonuna etki eden mikrodalga ve plazma ortamlarının karşılaştırılması

Şekilde görüleceği üzere mikrodalga ortamına tabi tutulmuş Co-Cu-B-F katalizörü, soğuk plazma ortamına tabi tutulmuş Co-Cu-B-F katalizöründen alkolizm

reaksiyonunda daha etkin olduğu ve ayrıca mikrodalga ortamında azot gazı ortamında irritasyon ile en iyi sonuç alınırken plazma ortamında ise en iyi katalitik etki Ar gazı ortamında elde edilmektedir. Azot gazının daha ucuz olması ve aktiviteyi daha fazla artırması nedeniyle çalışmanın kalan kinetiksel parametreleri mikrodalga kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki irritasyon durumunda da Co-Cu-B-F katalizörü alkolizm reaksiyonunu hızlandırmakta ve kinetiksel davranışları hemen hemen birbirine paralellik arz etmektedir.

#### 4.2.6. Farklı Mikrodalga güçleri ve uygulama sürelerin Co-Cu-B-F katalizörü aktivitesine etkisi

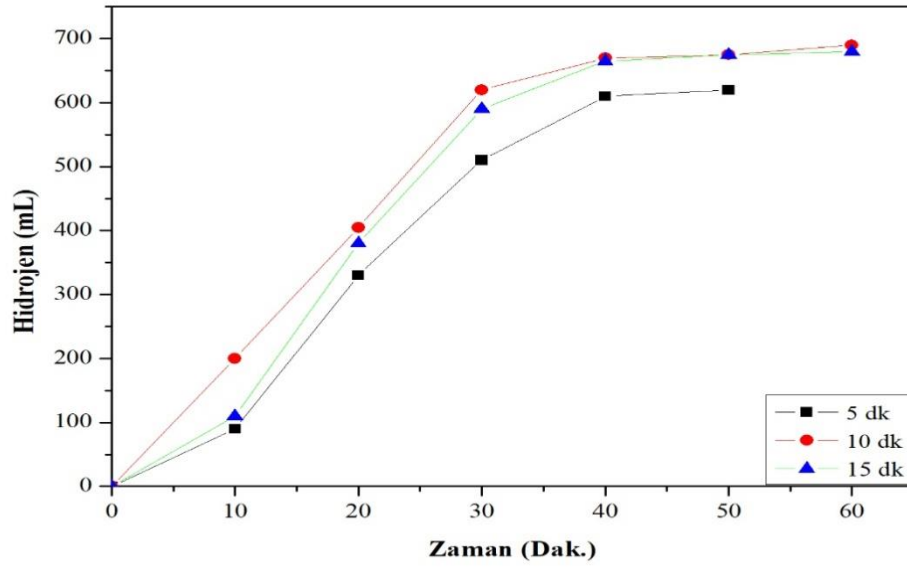
Co-Cu-B-F katalizörünün azot gazı ortamında farklı mikrodalga güçleri varlığında 10 dakika irrite edilmesi sonucu elde edilen yeni katalizörlerin %15 NaOH ve %2.5 NaBH<sub>4</sub> içeren metil alkol çözeltisindeki gerçekleştirilen alkolizm reaksiyonu sonucu elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4. 34. Mikrodalga ortamına farklı güçlerin etkisi

Şekil 4.34'de ki hidrojen hacminin zamana bağlı grafiğinde görüleceği üzere farklı güçler denenmiş olup alkolizm reaksiyonu için en ideal irritasyon mikrodalga gücünün 500 W olduğu görülebilir.

Mikroalgada katalizör iritasyonunu yani aktivitesini etkileyen en önemli diğer bir parametre ise mikrodalga uygulama süresidir. Bu amaçla daha önceden 500 W mikrodalga gücü ve 10 dakika iritasyon süresinde azot gazı ortamında elde edilen alkolizm reaksiyonunda en yüksek katalitik etkiye sahip Co-Cu-B-F katalizörü mikrodalgada 5, 10 ve 15 dakika iritasyon sürelerine tabi tutulmuş ve elde edilen bu katalizörlerin alkolizm reaksiyonunda kullanılması ile açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi şekil 4.35'te verilmiştir.



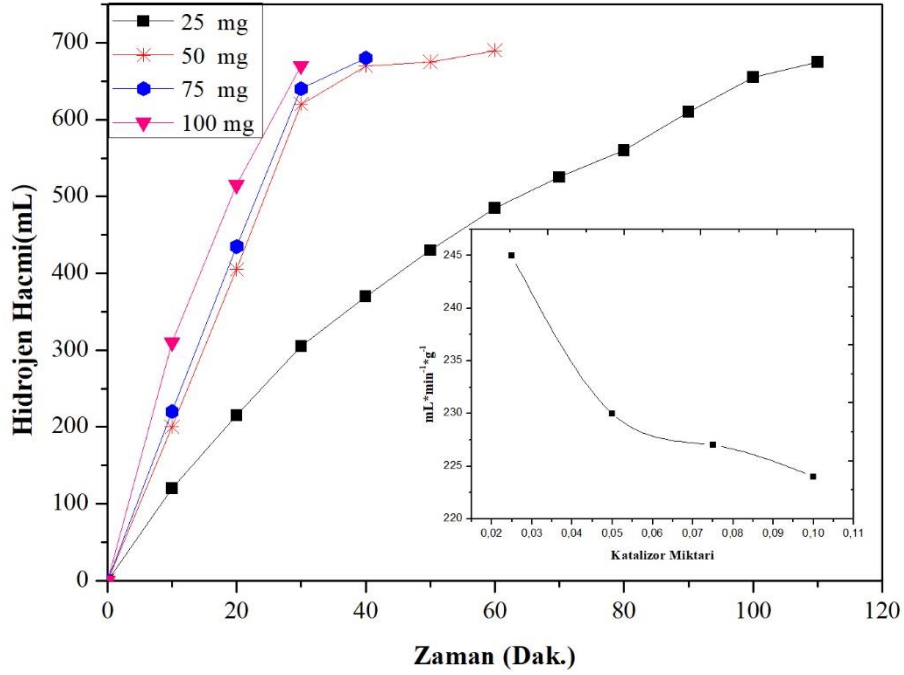
Şekil 4.35. Mikrodalga ortamına farklı sürelerin etkisi

Şekil 4.35'te görüleceği gibi azot gazı ve 500 W mikrodalga gücü varlığında en uygun iritasyon süresinin 10 dakika daha yüksek ve düşük iritasyon sürelerinde her ne kadar reaksiyon hızı yavaşlasa da herhangi bir ortamda irrite edilmeyen katalizörü göre hem daha hızlı ve hemde daha kısa sürede gerçekleşmektedir.

#### 4.2.7. Mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F farklı katalizör miktarlarını alkolizm reaksiyonuna etkisi

Mikrodalga ortamında optimum iritasyon şartların belirlenen Co-Cu-B-F katalizörünün farklı miktarların alınarak sodyum borhidrür ile metil alkol arasındaki alkolizm reaksiyonu sonucu elde edilen gaz hacimlerinin zamanla değişimi şekil 4.36'da verilmiştir. Hidrojen hacminin zamana bağlı grafiğinde görüldüğü üzere katalizör miktarı arttıkça gerekli olan hidrojen miktarının daha düşük zaman aralığında oluştuğu görülmektedir. Ancak katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızında artış görüldüğü

söylenemez. Şekil 4.36 içerisinde bulunan hidrojen üretim hızının katalizör miktarına bağlı grafiğinde 0,025 mg katalizör miktarına sahip alkolizm reaksiyonu 0,1 mg katalizör miktarına sahip alkoliz reaksiyonundan daha etkin olduğu görülmektedir. Hem katalizör miktarının hidrojen üretim hızı hem de hidrojen hacminin zamana bağlılığı düşünüldüğünde en iyi sonucun 0,05 mg katalizör miktarı olduğu tespit edilmektedir.

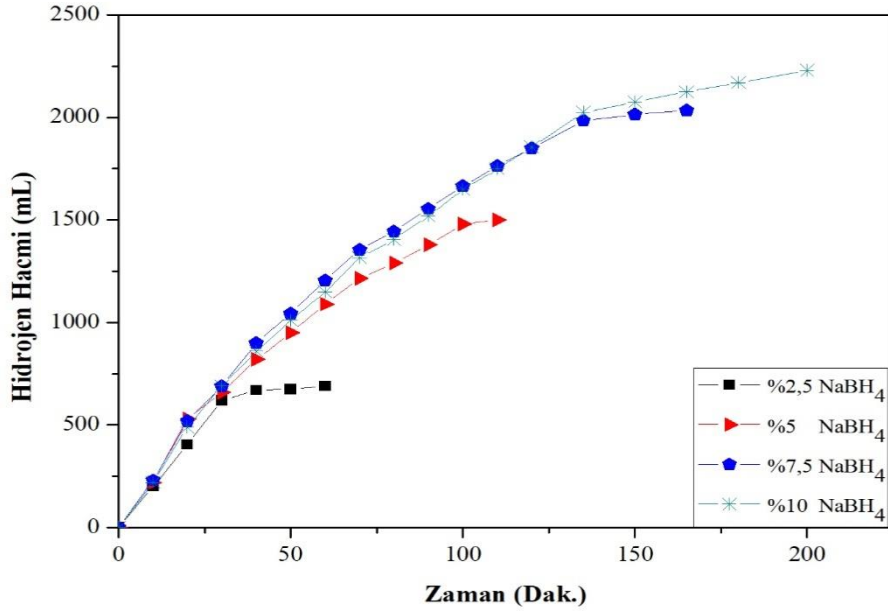


Şekil 4. 36. Mikrodalga ortamına farklı katalizör miktarları etkisi

#### 4.2.8. Mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sodyum borhidrür etkisi

Farklı sodyum borhidrürün konsantrasyonlarının alkolizm reaksiyonlarında kullanıldığında açığa çıkan hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de görüldüğü gibi yüksek konsantrasyonlar da sodyum borhidrür içeren çözeltilerde alkolizm reaksiyonları ile düşük konsantrasyonlarda sodyum borhidrür içeren çözeltilerde hızları az bir farklılık gösterse de bütün konsantrasyonlar için hemen hemen bozunma hızlarının aynı hızda olduğunu söyleyebiliriz. Daha öncede ifade edildiği gibi konsantrasyona bağlı olmaksızın bozunma hızlarının sabit olması yakıt pili uygulamaları için istenen bir durumdur. Zira çözeltinin konsantrasyonu ne olursa olsun zamana bağlı olarak hemen hemen aynı miktarda hidrojen üretimi elde edeceğimizden uygulamalarda esneklik sağlanacaktır. %2,5 NaBH<sub>4</sub> çözeltisine sahip olan alkolizm

reaksiyonu yaklaşık olarak 65 dakikada biterken, %10 NaBH<sub>4</sub> çözeltisine sahip olan alkolizm reaksiyonu ise yüksek hidrojen miktarı ile birlikte yaklaşık olarak 200 dakikada bitmektedir.

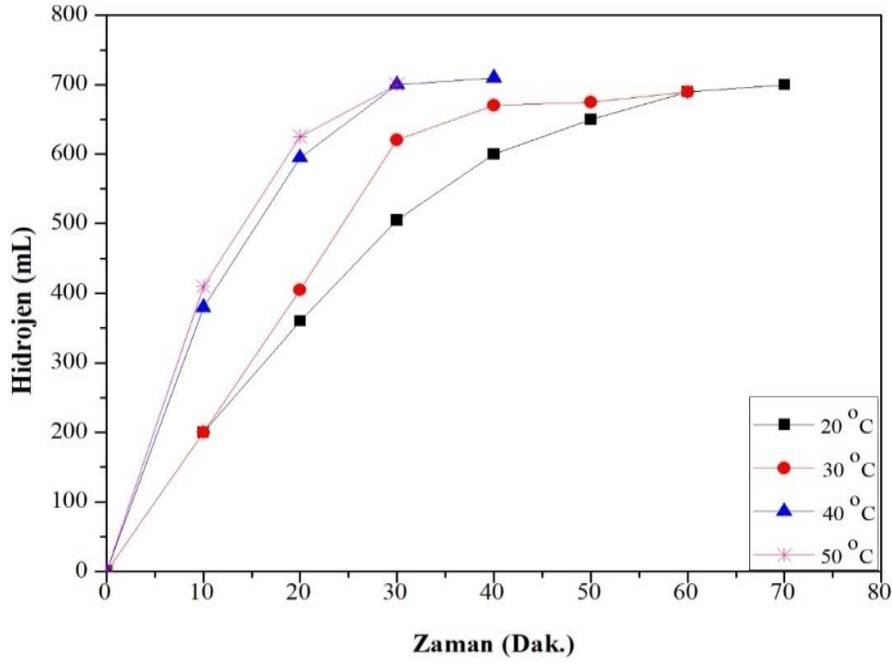


Şekil 4. 37. Mikrodalga ortamına farklı konsantrasyonda sodyum borhidrür etkisi

#### 4.2.9. Mikrodalga ortamında irrite edilmiş Co-Cu-B-F katalizörünün farklı sıcaklıklarda ki alkolizm reaksiyonuna etkisi

%2,5 NaBH<sub>4</sub>, %15 NaOH ve 0,05 gram katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C ve 50°C) mikrodalga ortamında irrite edilmiş Co-Cu-B-F katalizörünün alkolizm reaksiyonuna etkisi sonucu açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi belirlenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.38’de verilmiş. Şekilde görüleceği üzere sıcaklık arttıkça alkolizm reaksiyonunda artış gözlenmektedir. 20°C’de gerçekleşen reaksiyon yaklaşık olarak 70 dakikada biterken, daha yüksek sıcaklık olan 50°C’de gerçekleşen reaksiyon yaklaşık olarak 25 dakikada bitmektedir.





Şekil 4.38. Mikrodalga ortamında farklı sıcaklık etkisi

#### 4.2.10. Co-Cu-B-F ve mikrodalga Co-Cu-B-F n.derece reaksiyon kinetikleri ve aktivasyon enerjileri

##### 4.2.10.1. Co-Cu-B-F n.derece Reaksiyon Kinetiği ve Aktivasyon Enerjisi

Soydum bor hidrür ile metanol arasında Co-Cu-B katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyonu kinetiği n.derece derece kinetik olarak düşündüğümüzde reaksiyon eşitliği;

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

Şeklinde gösterilebilir. Çözücü olan alkol  $[C_B]$  yüksek konsantrasyonlarda alındığında,  $C_B$  konsantrasyonunda ki değişim ihmal edilebilir. Bu durumda reaksiyon hız eşitliği;

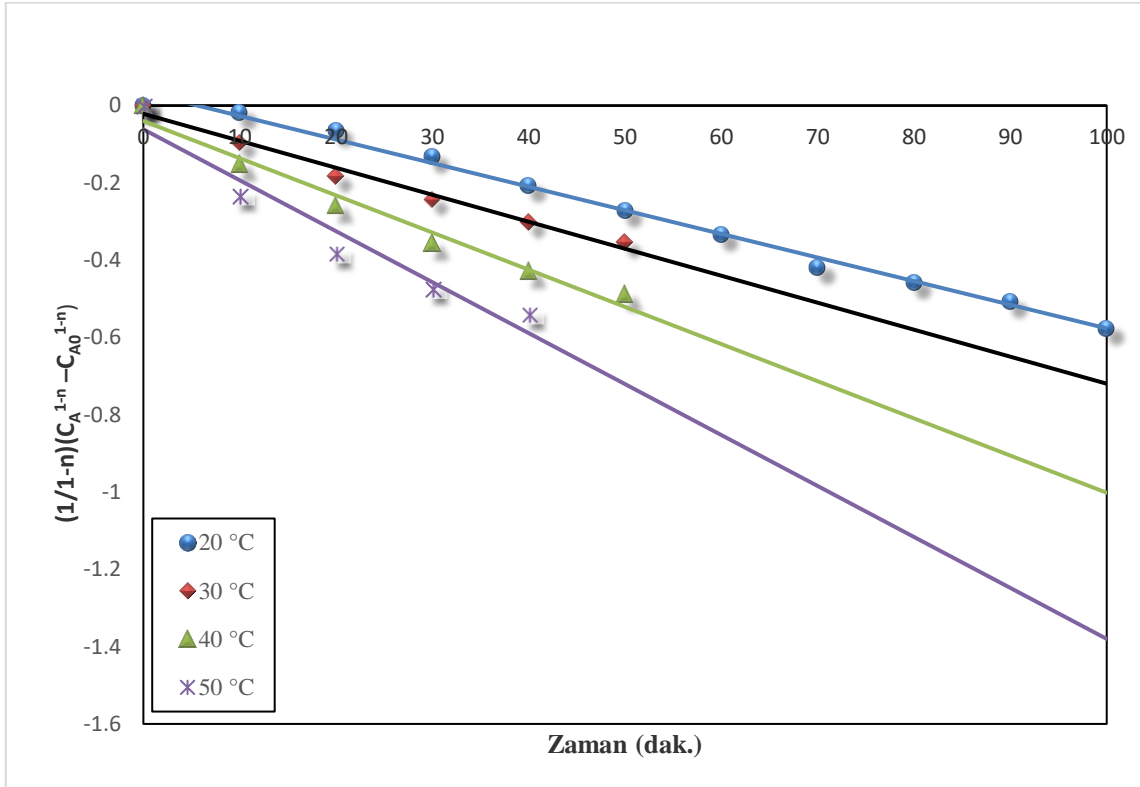
$$-\frac{d[C_A]}{dt} = K[A]^n \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. 4.2 eşitliği integre edilirse;

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

Eşitlik 4.3'e göre  $\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right]$ 'e karşı t grafiği çizildiğinde uygun reaksiyon hız derecesi seçilmesi durumunda orjinden geçen regresyon katsayı yüksek bir doğru elde edilmesi gerekiyor. Şekil 4.39'da farklı sıcaklıklarda ki sodyum bor hidrür

konsantrasyonlarının n.derece denkleme uygulanması sonucu zamanla değişimi en uygun reaksiyon hız mertebesi için verilmiştir.



Şekil 4.39. Farklı sıcaklıkta Co-Cu-B-F katalizörüne, n-derece dayalı reaksiyon kinetiği

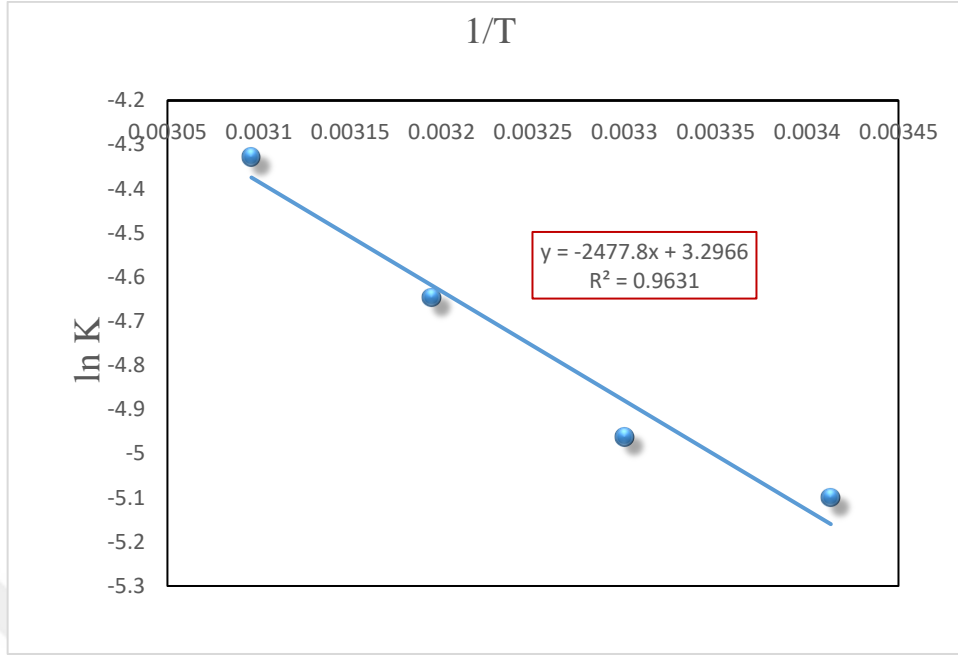
Deneme yanılma yoluyla bütün sıcaklıklar için en yüksek regrasyon katsayısını veren reaksiyon hız mertebesinin  $n=0.7$  olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız mertebesinin 0.7 olarak çıkması reaksiyonun alt basamakları altında yürüdüğünü göstermektedir. Her bir sıcaklığa ait reaksiyon hız sabiti  $K$  değeri Şekil 4.39'da verilen doğruların eğiminden bulunmuştur.

Co-Cu-B-F katalizörü varlığında gerçekteşen alkolizm reaksiyonuna ait aktivasyon enerjisinin bulmak amacıyla;

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.4)$$

şeklinde verilen Arrhenius eşitliğinin lineerleştirilmiş formunda  $1/T$ 'e karşı  $\ln K$  grafiği çizildiğinde elde edilen doğru Şekil 4.40'da verilmiştir.

- Burada  $k_0$ , hız sabitini ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ),
- $E_a$  aktivasyon enerjisini ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),
- $R$  gaz sabitini ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),
- $T$  reaksiyon sıcaklığını (K), göstermektedir.



Şekil 4. 40.Co-Cu-B-F katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği

lnKya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi (1/T) grafiğinde;

$$\ln k = -2477,8 \frac{1}{T} + 3,2966$$

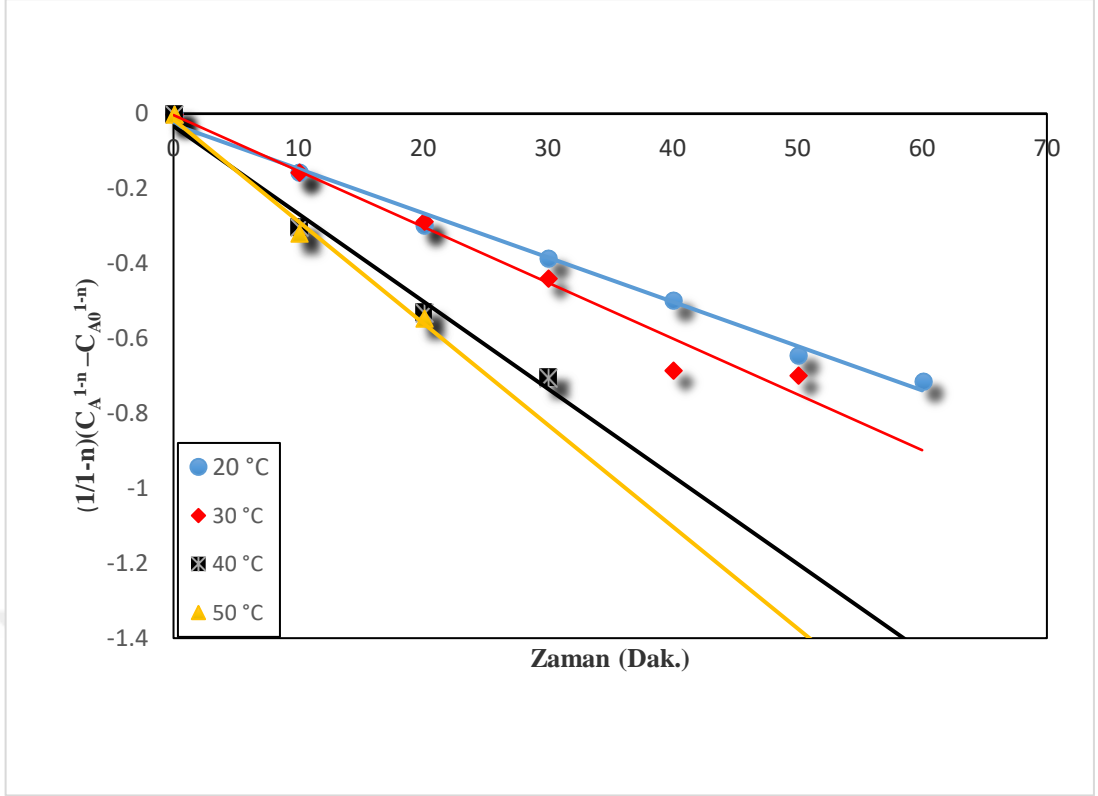
$$R^2=0,9631$$

olarak bulunmuş olup, buradan aktivasyon enerjisi;

$E_a= 20,3114\text{kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

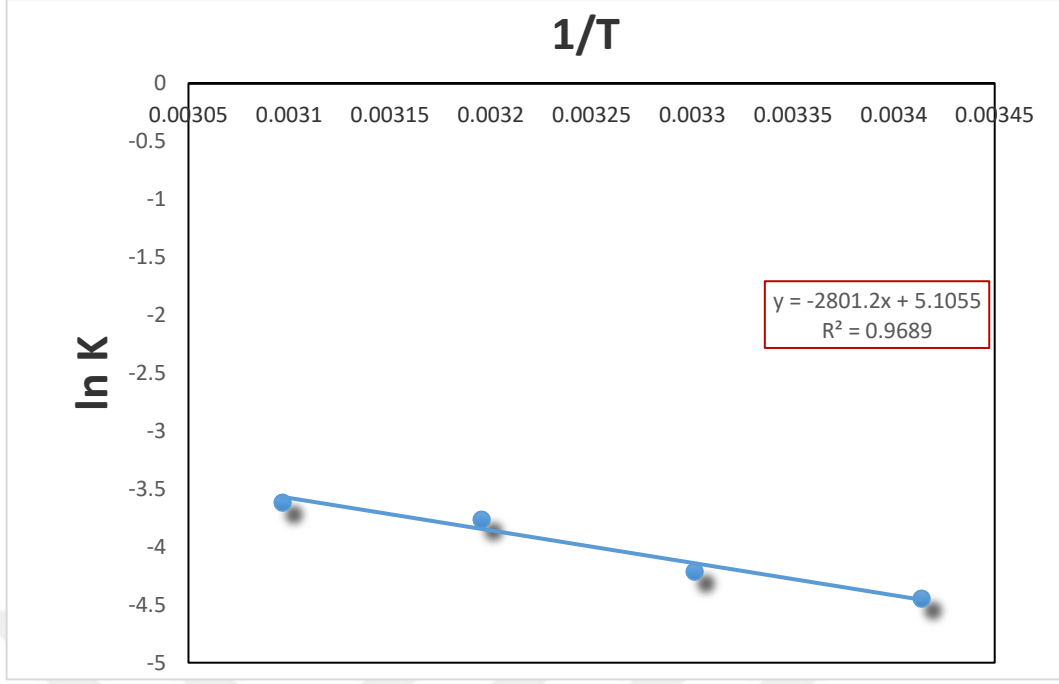
#### 4.2.10.2. Mikrodalga Co-Cu-B-F katalizörü varlığında gerçekleşen alkolizm reaksiyon kinetiği

Mikrodalga ortamına tabi tutulmamış katalizörün uygulanmasında kullanılan kinetiksel eşitliklerin aynısını burada da kullanıldığında n.derece bir reaksiyon için farklı sıcaklıklarda ki  $\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right]$  değerlerinin zamanla değişimi Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi en uygun reaksiyon mertebesinin  $n=0.16$  olduğunda regrasyon katsayısının bütün sıcaklıklar için en iyi olduğu belirlendi.



Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında Co-Cu-B-F katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

Şekil 4.41'de elde edilen doğruların eğiminde her bir sıcaklıkta ki reaksiyon hız sabitleri bulundu. Elde edilen bu reaksiyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğinde kullanılırsa yani  $1/T$ 'e karşı  $\ln K$  grafiği değişimi Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4. 42. Mikrodalga ortamında Co-Cu-B-F katalizörünün n dereceye göre Arhenius eşitliğinin kinetiği

lnKya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi (1/T) grafiğinde;

$$\ln k = -2801 \frac{1}{T} + 5,105$$

$$R^2=0,968$$

olarak bulunmuştur. Bu eşitlikte aktivasyon enerjisi;

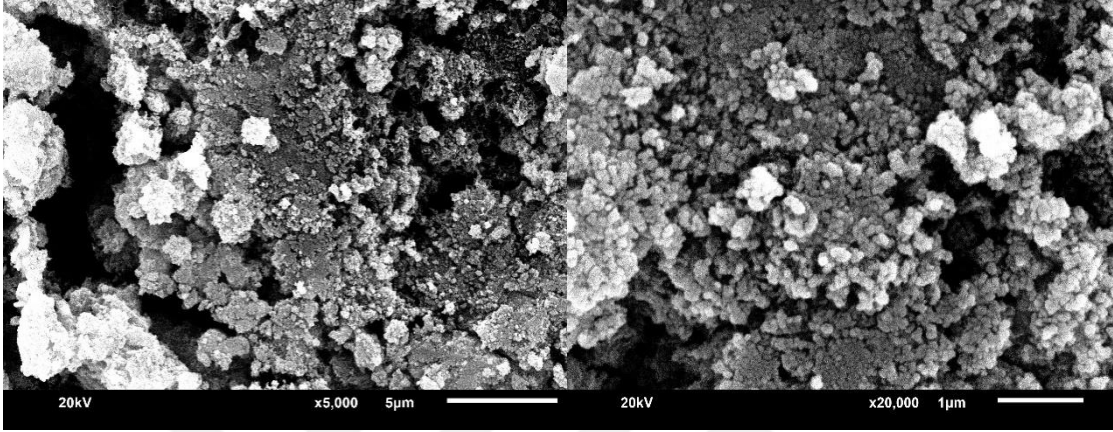
$E_a = 22,9682 \text{ kJ/mol}$  olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.11. Co-B-F katalizörünün karakterizasyonu

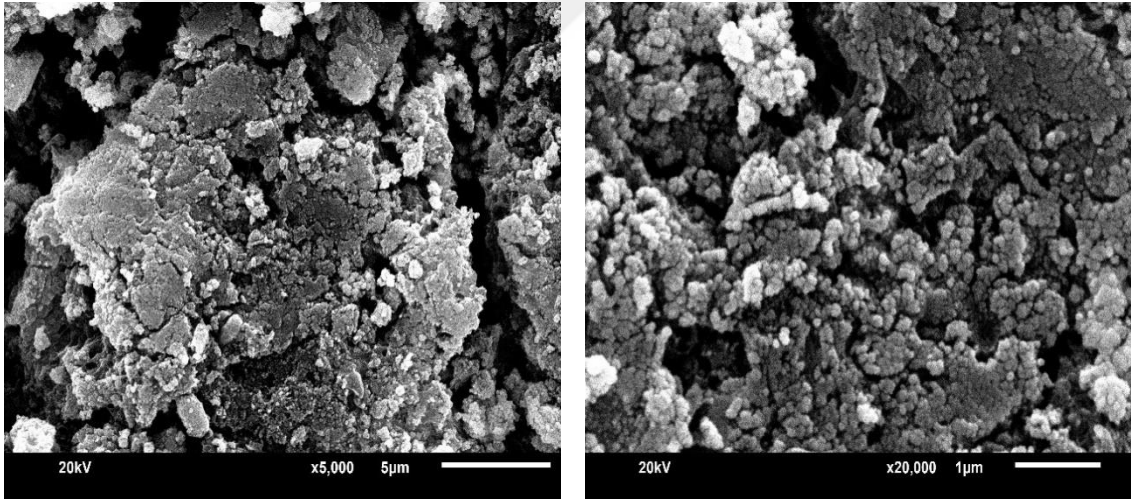
##### 4.2.11.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı(BET analizi) ve SEM analiz sonucu

Co-Cu-B-F katalizörünün hiçbir şekilde irrite edilmemiş halleri ile plazma ve mikrodalga da irrite edilmiş hallerinin BET cihazında yapılan analizlerinde yüzey alanları sırası ile  $92.023 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $94,143 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $82.983 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Daha önce yapılan hidroliz reaksiyonlarında en iyi sonuç mikrodalga ile irrite edilen Co-Cu-B-F katalizöründe alınırken, plazma ile irrite edilen aynı katalizörün hidroliz üzerindeki etkinliği saf haline göre daha iyi olduğu ifade edilmiştir. Fakat yüzey alanı olarak mikrodalga ile irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün en yüksek değere sahip olduğu saf halde olan aynı katalizörün yüzey alanının plazma ile irrite edilenden daha iyi olduğu BET sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Şekil 4.43-4.45 verilen SEM görüntülerine bakacak olursak, Co-Cu-B-F katalizörü herhangi bir işleme

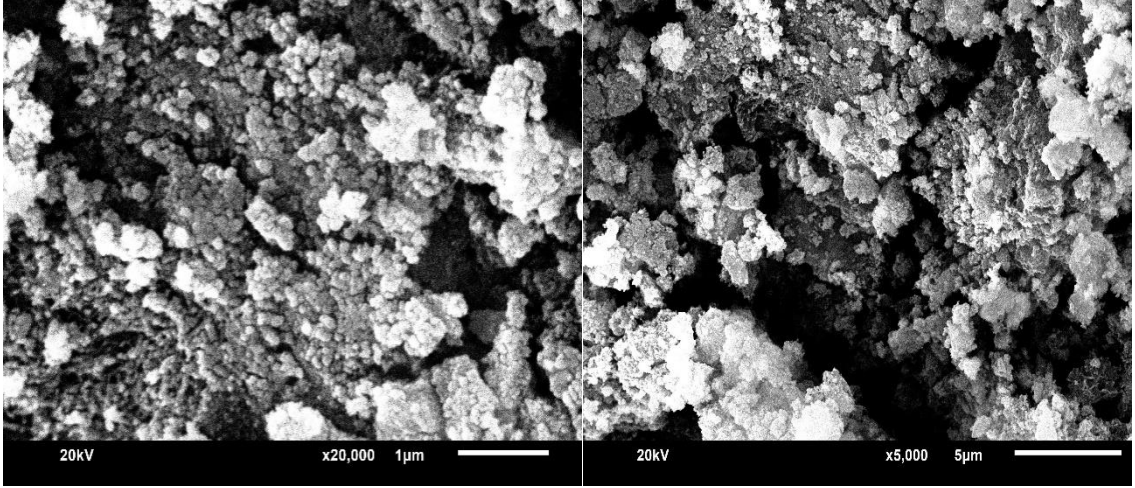
tabi tutulmamış katalizörün yüzeyinde mikro gözeneklerin sayısı fazla olmamak ile birlikte yüzeyin belirli bölgelerinde topaklaşmalar görülebilir. Bu sorunlar mikrodalgaya tutulmuş katalizörlerde ise azalmakta yani hem topaklaşmalar azalmakta hem mikro gözenek sayısı artmaktadır. Plazmaya tabi tutulan Co-Cu-B-F katalizöründe ise mikro gözenek sayısı artmakta fakat yüzeyde topaklaşmalar da artış göstermektedir.



**Şekil 4. 43.** Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM Şekilleri, normal ortam



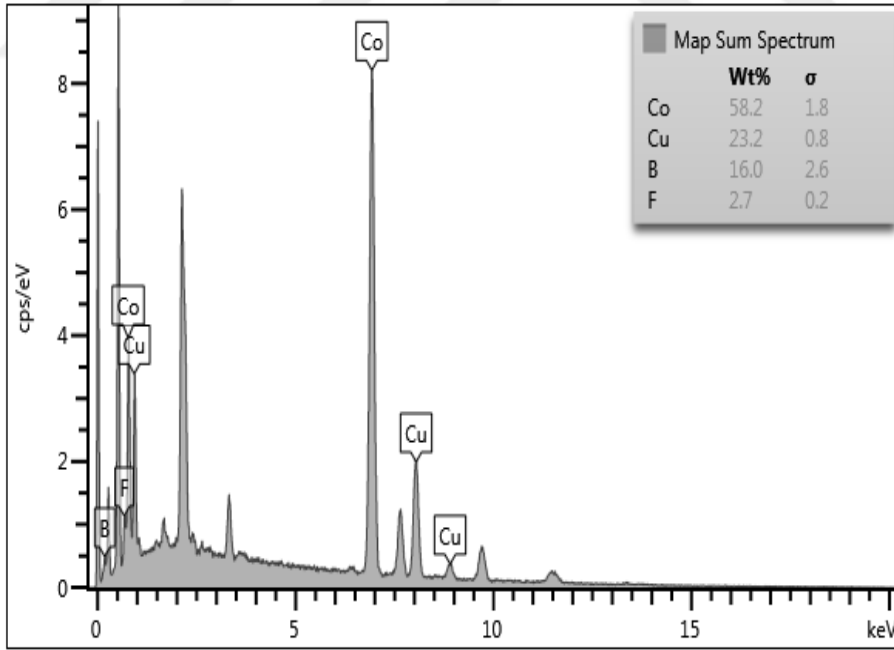
**Şekil 4. 44.** Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM Şekilleri, mikrodalga ortam



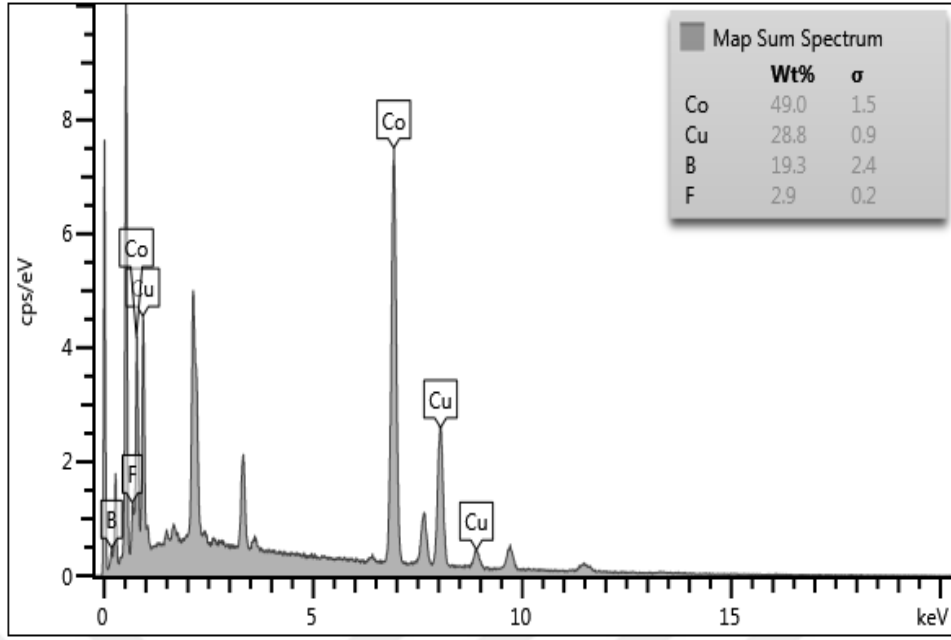
Şekil 4. 45.Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizindeki hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün 5,000 ve 20,000 kat büyütülmüş SEM Şekilleri, plazma ortam

#### 4.2.11.2. EDS analiz sonucu

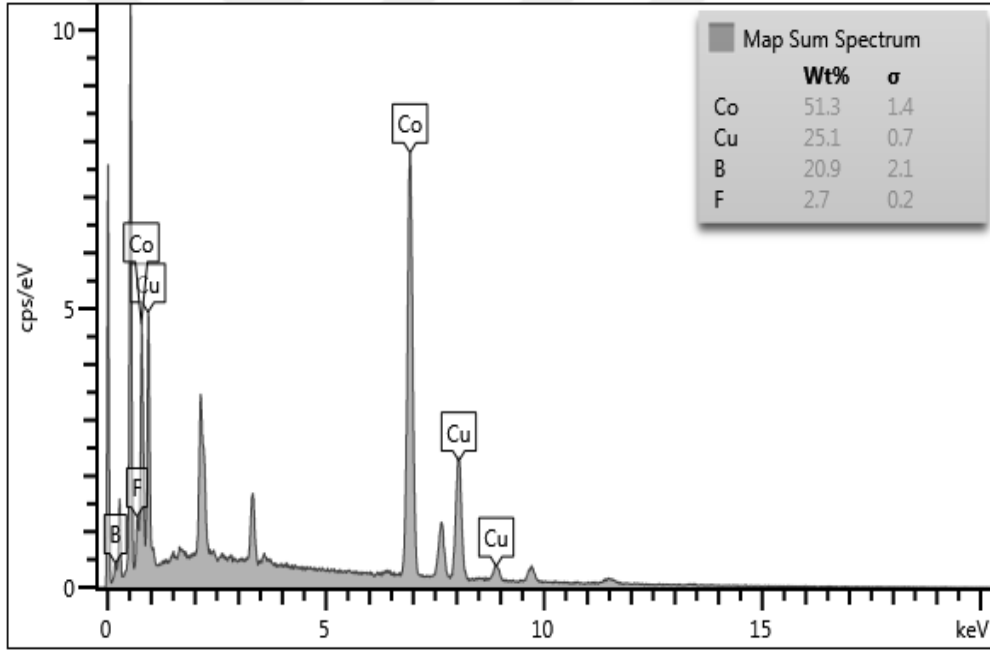
Şekil 4.46-4.48’ de ise farklı ortamlarda irrite edilen ve saf ortamda üretilen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafikleri verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere Co, Cu ve B yapıya geçmiş olup, bileşimleri hemen hemen birbirine yakındır ve indirgenme yöntemi ile katalizörün başarılı bir şekilde üretileceğini göstermektedir.



Şekil 4. 46. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği, normal ortam



Şekil 4. 47. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen ve mikrodalga ortamında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği



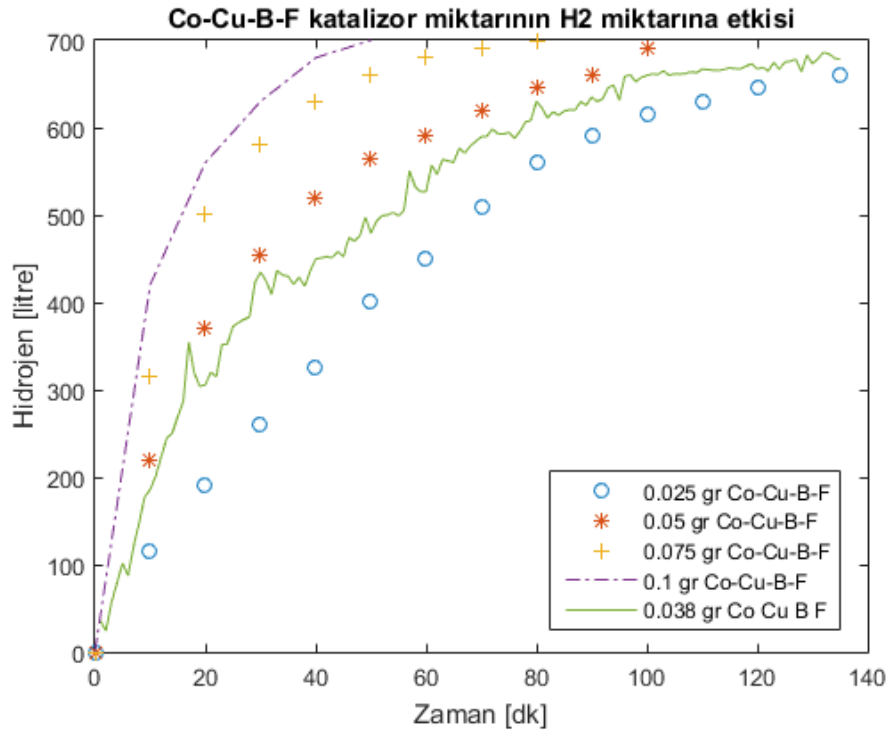
Şekil 4. 48. Sodyum borhidrürün alkolizm ile olan hidrolizinde hidrojen üretimi için sentezlenen Co-Cu-B-F katalizörünün EDS grafiği, plazma ortamı

#### 4.2.12. Yapay sinir ağı kullanılarak hidrojen üretimi grafiklerinin modellenmesi

H<sub>2</sub> reaksiyonunda katalizör miktarı, sıcaklık ve NaBH<sub>4</sub> miktarı değişiminin üretilen H<sub>2</sub> miktarına etkisi modellenmiştir. Deneysel verilerin önce kübik interpolasyonu hesaplanarak ara değerleri tahmin edilmiştir. Elde edilen sayısal değerlerin %80'i eğitim veri seti ve %20'si test veri seti olarak ayrılmıştır. Katalizör miktarı, sıcaklık değişimi ve

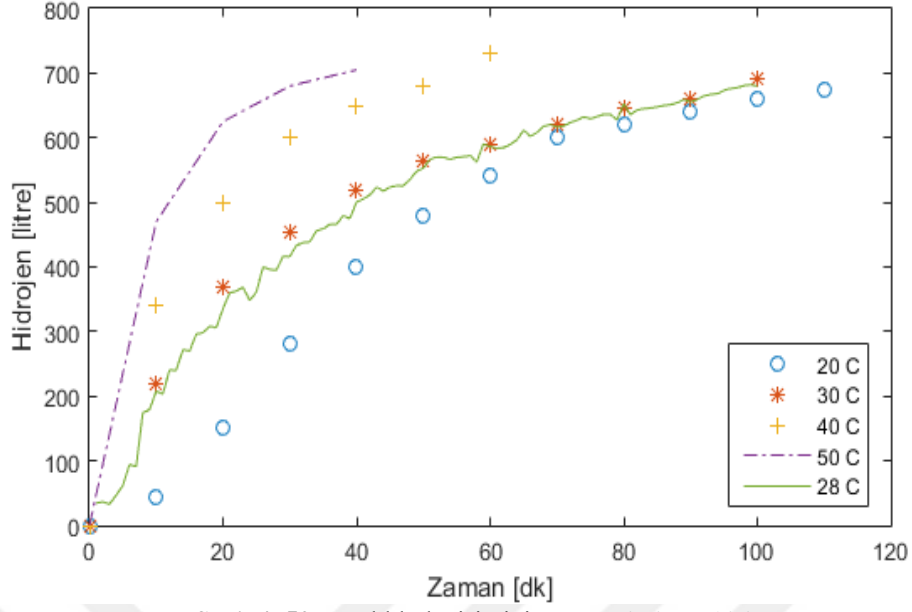


NaBH<sub>4</sub> miktarı eğitim verilerinin her biri ile ayrı bir yapay sinir ağı eğitilmiştir. Yapay sinir ağında 2 tane gizli katman kullanılmıştır. Sinir hücrelerinin aktivasyon fonksiyonu olarak tanjant sigmoid ve logaritmik sigmoid fonksiyonları kullanılmıştır. Öğrenme algoritması olarak Bayes Düzenleme Geri yayılım yöntemi seçilmiştir. Girdi katmanı, gizli katmanlar ve çıktı katmanında sırası ile 16, 15, 13, ve 11 sinir hücresi bulunmaktadır. Sinir ağında toplam 578 ağırlık değeri bulunmaktadır ve sinir ağı performans fonksiyonu olarak hata kare ortalaması (MSE) alınmıştır. Co-Cu-B-F katalizör miktarının H<sub>2</sub> çıktısına etkisi grafik olarak Şekil 4.49’da gösterilmiştir. 0.038 gr katalizör kullanıldığında elde edilen H<sub>2</sub> tahmin grafiği gösterilmiştir. Test verisinde ortalama mutlak sapma 22.96 ve hata kare ortalama karekökü (RMSE) 46.47 olarak hesaplanmıştır.



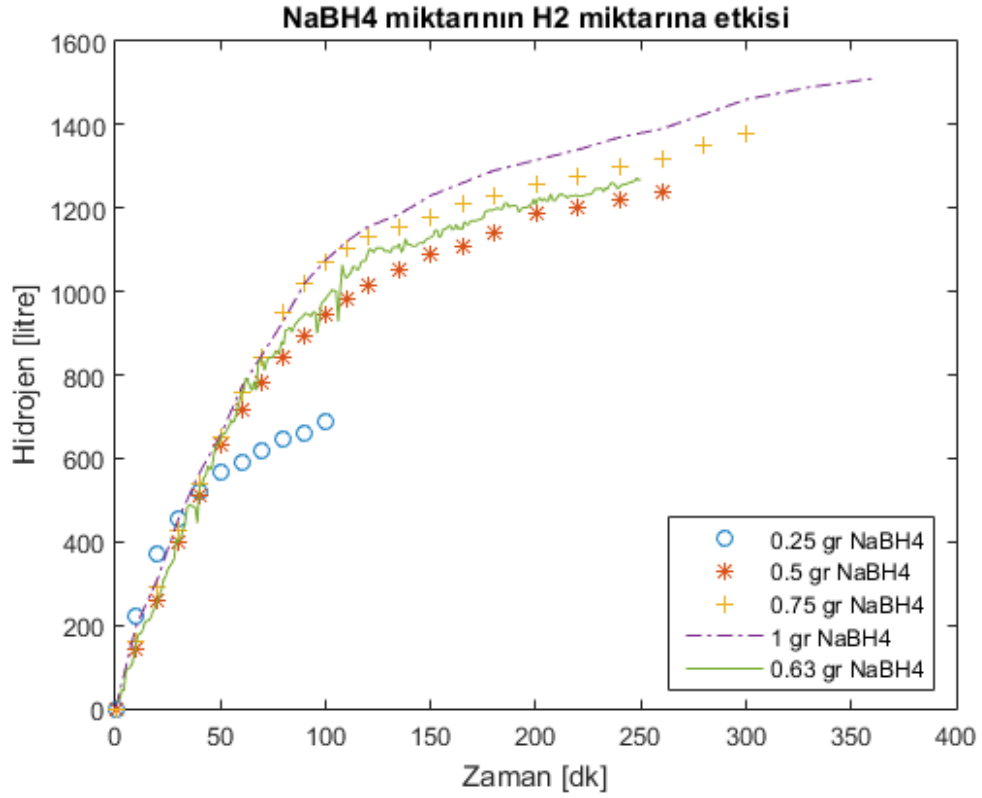
Şekil 4. 49. 20°C-50°C arası sıcaklık değişiminin H<sub>2</sub> çıktısına etkisi

20°C-50°C arası sıcaklık değişiminin H<sub>2</sub> çıktısına etkisi grafik olarak şekil 4.50’de gösterilmiştir. 28°C durumunda elde edilen H<sub>2</sub> tahmin grafiği gösterilmiştir. Test verisinde ortalama mutlak sapma 21.78 ve hata kare ortalama karekökü (RMSE) 45.68 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 50. Sıcaklık değişiminin H<sub>2</sub> üretimine etkisi

Şekil 4.50'de sıcaklık değişiminin H<sub>2</sub> üretimine etkisi. 20, 30, 40 ve 50 °C deney koşulları için deneysel veriler gösterilmiştir. 28°C'de elde edilmiş hidrojen grafiği yapay sinir ağı tahmin verisini göstermektedir. NaBH<sub>4</sub> miktarının H<sub>2</sub> çıkışına etkisi ve uzman sistem ile elde edilen tahmin eğrisi grafik olarak şekil 4.51'de gösterilmiştir. Test verisinde ortalama mutlak sapma 19.38 ve hata kare ortalama karekökü (RMSE) 44.4 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 51. NaBH<sub>4</sub> miktarının H<sub>2</sub> üretimine etkisi

Şekil 4.50’da NaBH<sub>4</sub> miktarının H<sub>2</sub> üretimine etkisi. 0.25, 0.5,0.75, ve 1 gr NaBH<sub>4</sub> için deneysel veriler gösterilmiştir. 0.63 gr NaBH<sub>4</sub> için elde edilmiş hidrojen grafiği yapay sinir ağı tahmin verisini göstermektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sodyum borhidrürün alkol ile olan reaksiyonunda yani alkolizm reaksiyonu ile daha hızlı ve kontrollü hidrojen üretimini gerçekleştirmek amacı ile bu çalışmada Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörleri kullanılmış ve ayrıca bu katalizörlerin katalitik etkisini artırmak amacıyla elde edilen katalizörler plazma ve mikrodalga ortamlarında çeşitli parametrelere bağlı olarak irrite edilmişlerdir. Bu katalizör çalışmasında elde edilen genel sonuçlar ve öneriler aşağıda verilmiştir.

1. Co-Cu-B katalizörü ile yapılan alkolizm çalışmalarında çözelti ortamının bazikliğinin oldukça önemli olduğu ve çözelti ortamında %15 NaOH bulunması durumunda alkolizm reaksiyonunun daha hızlı gerçekleştiği belirlendi.
2. Alkolizm reaksiyonunu etkileyen katalizör miktarı, sıcaklık, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu gibi parametrelerinde etkileri ayrı ayrı incelendi, katalizör miktarı ve sıcaklık artıkça reaksiyon hızının arttığı, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu artıkça ise reaksiyon hızının fazla değişmediği belirlendi.
3. Co-Cu-B katalizörünün mikrodalga ortamında Ar, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazları ortamında irrite edilmesi durumunda ise katalizörün alkolizm reaksiyon hızını artırması beklenirken azalttığı görüldü.
4. Co-Cu-B katalizörü Ar, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ortamlarında plazma ortamında irrite edildikten sonra alkolizm reaksiyonunda kullanıldığında bütün gazlar için irrite edilmeyen katalizöre göre aktivitesinin arttığını ve katalitik aktivitenin en iyi Ar gazı ortamında olduğu belirlendi. Plazma uygulama süreleri için ise en uygun sürenin 10 dakika olduğu belirlendi.
5. Herhangi bir ortamda irrite edilmeyen ve plazma ortamında irrite edilen Co-Cu-B katalizörlerinin farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve reaksiyon hız derecesi belirlendi ve elde edilen kinetiksel veriler kullanılarak Arrhenius eşitliğinde aktivasyon enerjisi irrite edilmeyen ve plazma ortamında irrite edilen katalizörler için sırasıyla  $E_a=68.1748$  KJ/mol ve 38,95 kJ/mol olarak bulundu. Reaksiyon hız derecesi irrite edilmeyen katalizör için 0.15 iken plazma ortamında irrite edile Co-Cu-B için ise 0.33 olarak belirlendi.
6. Elde edilen Co-Cu-B katalizörünün BET, SEM, EDS, XRD ve IR cihazları ile karakterizasyonu yapıldı.
7. Co-Cu-B-F katalizörünün de alkolizm reaksiyonuna etkinliği farklı katalizör miktarları, sıcaklık ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarında incelendi ve alkolizm

- reaksiyonu üzerinde sıcaklık ve katalizör miktarının oldukça etkin olduğu fakat reaksiyon hızının sodyum borhidrür konsantrasyonuna bağlı olmadığı belirlendi.
8. Plazma ortamında Ar, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi farklı gazlar varlığında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün iritasyon sonunda alkolizm reaksiyonunda kullanıldığında reaksiyonun belirgin bir şekilde artırmadığı belirlendi.
  9. Mikrodalga ortamında Ar, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi farklı gazlar varlığında irrite edilen Co-Cu-B-F katalizörünün iritasyon sonunda alkolizm reaksiyonunda kullanıldığında katalitik etkinin arttığı ve en iyi etkinin ise N<sub>2</sub> ortamında 500 W ve 10 dakika plazma iritasyonu sonucu elde edildiği belirlendi.
  10. Alkolizm reaksiyonunda kullanılan Co-Cu-B-F katalizörünün mikrodalga ortamında irrite edilmeyen ve edilen halleri farklı sıcaklıklarda alkolizm reaksiyonunda kullanılarak reaksiyon hızı mertebesi sırasıyla 0.7 ve 0.16 olarak belirlendi.
  11. Elde edilen Co-Cu-B-F katalizörünün BET, SEM, EDS, ile karakterizasyonu yapıldı.
  12. Sodyum borhidrür ve metanol arasındaki alkolizm reaksiyonu bu çalışmada Co-Cu-B ve Co-Cu-B-F katalizörleri kullanılarak çeşitli parametrelerin etkileri dahilinde kinetiksel davranışı incelendi. Yapılacak olan bundan sonraki çalışmalarda aynı katalizörlerin TiO<sub>2</sub>, Aktif karbon karbon nano tüp gibi destek malzemeleri kullanılarak reaksiyon hızının artırılması bilineceği ve ayrıca diğer ucuz metalleri içeren katalizörlerinde alkolizm reaksiyonunda kullanılması konusunda bu çalışmanın bir örnek olabileceğidir.

## 6. KAYNAKLAR

- Adams, R.M., 1964. Boron, metallo-boron compounds, and boranes, *Interscience Publishers*, New York, 857-858.
- Aksu, C., 2011. Uluslararası Kuruluşların Sürdürülebilir Kalkınma Politikaları, *Ankara Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, Güney Ege Kalkınma Ajansı* 8(2), 120-130
- Alemdaroğlu, N., 2007. Enerji sektörünün geleceği alternatif enerji kaynakları ve Türkiye'nin önündeki fırsatlar, *İstanbul Ticaret Odası Yayın*, 29,118.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., 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 (10), 969-975.
- Andreassen, K., 1998. Hydrogen production by electrolysis., In *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions*, Springer, 22 (18), 91-102.
- Aydemir, S. 1998. Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Üretim Yöntemlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 17-18.
- Ayvaz, N., 2014. Ozon ve UV Işınlarnın Karabiberin Mikrobiyal Dekontaminasyonunda Kullanım Potansiyelinin Araştırılması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul 21-23.
- Bartholomew, C. H., ve Robert, J. F., 2011. Fundamentals of industrial catalytic processes, *John Wiley & Sons*, Hollanda, 165-170.
- Bilici, M.S., 2004. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri, *2.Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Eskişehir, 119-125.
- Biniwale, R. B., Sadhana, R., Sukumar, D., Masaru, I., 2008. Chemical hydrides a solution to high capacity hydrogen storage and supply, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (1), 360-365.
- Brown, H.C., 1980. Angewandte Chemie, *Angewandte Chemie International*, New York, 675-683.
- Cengel, Y.A. ve Michael A.B., 2002. Thermodynamics an engineering approach, *Mcgraw-Hill Book Company*, New York, 992-995.
- Centi, G., ve Siglinda, P., 2011. CO<sub>2</sub> based energy vectors for the storage of solar energy, *Greenhouse Gases Science and Technology*, 1 (1), 21-35.
- Dandapani, B., Scharifker, B.R., Bockris, J.O.M., 1986. "Electrolysis of hydrogen sulfide in aqueous alkaline solutions." *Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*. 21-24
- DeSilva, F. J., 1999. Essentials of ion exchange, in: Proceedings of the 25<sup>th</sup> Annual WQA Conference, "Water Quality Association" New York, 16(3), 356-360
- Ediz, N.ve Özdağ, H., 2001. Bor mineralleri ve ekonomisi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2,133-149.
- Erarslan, K, ve Karakoç, F., 2002. Borlu yakıt sistemleri hidrojen motorları ve entegre sistemleri, 1. *Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı*, Kütahya, 149-154.
- Fernandes, VR., ve Rangel, CM., 2010. Hydrogen production from sodium borohydride in methanol–water mixtures, *international journal of hydrogen energy*, 35 (18), 9862-9868.
- Fogler, H. S., 1999., Elements of chemical reaction engineering, *Pandora*, Boston, 110-112.
- Gürel, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 12-13.
- Güvendiren, M., ve Öztürk, T., 2003. Enerji kaynağı olarak hidrojen ve hidrojen depolama, *Snape ve Spencer*, 7(15), 65-68.

- Katsuhiko, H., 2010. New materials for future energy storage, *John Wiley & Sons, Americano*, 110-112.
- Keith, H., Napolitano, K., Wang, R., Philip G.J., Jessop, Boyd, R.D., 2013. Indirect hydrolysis of sodium borohydride Isolation and crystallographic characterization of methanolysis and hydrolysis by-products, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (14), 5775-5782.
- İmer, S. ve Dalbudak, A., 2012. Türkiye’de Nükleer Güç Santrali Kurulması ve Dış Politikaya Olası Etkileri, *Gazi Akademik Bakış* 5 (10), 250-252
- İzgi, M.S., Şahin, Ö., Saka, C., 2016. Hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol, Effect of plazma treatment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (3), 1600-1608.
- İzgi, M.S., 2016. Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride, *Energy Sources, Part A, Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38 (17), 2590-2597.
- İzgi, M.S., Şahin, Ö., Ödemiş, Ö., Saka, C., 2018. Microwave treatment and fluorine addition on Co-B catalyst to improve the hydrogen production rate, *Materials and Manufacturing Processes*, 33 (2), 196-201.
- Kandaz, M., ve Koca, A., 2009. Synthesis, in situ spectroelectrochemical, in situ electrocolorimetric and electrocatalytic investigation of brown-manganese phthalocyanines, *Polyhedron*, 28 (14), 2933-2942.
- Kaninski, M., Marceta, M.P., Nikolic, V.M., Tasic, G.S., Rakocevic, Z.L., 2009. Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2), 703-709.
- Korkmaz, Ö., ve Develi, A., 2013. Türkiye’de birincil enerji kullanımı, üretimi ve gayri safi yurt içi hasıla (gsyh) arasındaki ilişki, *Dokuz Eylül Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi* 27 (2), 225-235.
- Kudo, A., 2007. Photocatalysis and solar hydrogen production, *Pure and applied chemistry*, Güney Amerika 79 (11), 1917-1927.
- Liu, B.H. ve Qian, L., 2008. A highly active Co-B catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (24), 7385-7391.
- Lo, C.F., Karan K., Davis, B.R., 2009. Kinetic assessment of catalysts for the methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (11), 5177-5184.
- Lo, C.F., Karan K., Davis, B.R., 2007. Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures, *Industrial & engineering chemistry research*, 46 (17), 5478-5484.
- Müller, M.O., 2013. Diffusion dynamics of energy-efficient renovations. *Lecture Notes in Energy*, Tangipahoa Parish, 3-25.
- Ortega, J.V., Ying W., Steven C.A., Michael T.K., 2003. Processes for synthesizing alkali metal borohydride compounds, *Google Patents*, 6, 563-586
- Ramya, K., Dhathathreyan, K.S., Sreenivas, J., Kumar, S., Narasimhan, S., 2013. Hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride, *International Journal of Energy Research*, 37 (14), 1889-1895.
- Sarı, M., 2008. Kernit mineralinden sodyum borhidrür (NaBH<sub>4</sub>) üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi, *Dspace Archive*, 26 (15), 110-122.
- Sarılioğlu, Ü.B., 2005. Kalsiyum boratlarda sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi, *Dspace Archive*, 16, 68-72.

- Schlapbach, L., Züttel, A., Gröning, P., Gröning, O., Aebi, P., 2001. Hydrogen for novel materials and devices, *Applied Physics A*, 72 (2), 245-253.
- Sciubba, E. ve Göran W., 2007. A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004, *International Journal of Thermodynamics*, 10 (1), 1-26.
- Solmaz, R., 2009. Hidrojen Gazı Eldesi ve Metanol Elektrokoksasyonu İçin Katalitik Elektrot Geliştirilmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 20-21.
- Solmaz, R., Kardaş, G., Zaimoğlu, Z., Yazıcı, B., Erbil, M., 2008. Nikel Çöktürülmüş Karbon Keçe Elektrotun Alkali Ortamda Hidrojen Gazı Çıkışına Katalitik Etkisinin İncelenmesi, *7. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, 536-540
- Su, C.C., Lu, M.C., Wang, S.L., Huang, Y.H., 2012. Ruthenium immobilized on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride, *Research Advances*, 2 (5), 2073-2079.
- Suda, S., Sun, Y.M., Liu, B.H., Zhou, Y., Morimitsu, S., Arai, K., Tsukamoto, N., Uchida, M., Candra, Y., Li, Z-P., 2001. Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts, *Applied Physics A*, 72 (2), 209-212.
- Şahin, Ö., İzgi, M.S., Onat, E., Saka, C., 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogen production by NaBH<sub>4</sub> hydrolysis and plazma treatment effect on the Co-B-TiO<sub>2</sub> catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (4), 2539-2546.
- Tanaka, K., 1999. Catalysts working by self-activation, *Applied Catalysis A General*, 188 (1-2), 37-52.
- Tong, D.G., Luo, Y.Y., Chu, W., Hu, J.Y., Wu, P., 2010. Effect of Plazma Treatment on Cobalt-Boron Catalytic Activity for Hydrogen Generation from Alkali NaBH<sub>4</sub> Solution, *Plazma Chemistry and Plazma Processing*, 30 (5), 663-677.
- Xu, D., Lin, Z., Ping, D., Shengfu, J., 2012. Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21 (5), 488-494.
- Yakut, M., Çınar, K., Seven, G., Çetinkaya, H., Bahar, K., Genç, V., Akbarı, M., Karaca, A.S., Çakmak, A., Ekinci, C., 2010. Related Articles Editorial The efficacy and safety of colonoscopy preparation with oral sodium phosphate in elderly patients, *Turkish Journal of Gastroenterology*, 21, 140-145.
- Url-1<[http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h\\_enerjisi.aspx](http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_enerjisi.aspx)>, [Ziyaret Tarihi: 15 Haziran 2017].
- Url-2<<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Nukleer-Enerji/>>, [Ziyaret Tarihi: 17 Haziran 2017].
- Url-3<[http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle\\_enerjisi.aspx/](http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx/)>, [Ziyaret Tarihi: 21 Temmuz 2017].
- Url-4<<https://www.termodinamik.info/bilimsel/hidrojen-gazi-elde-etme-yontemleri-2/>>, [Ziyaret Tarihi: 11 Ağustos 2017].
- Url-5<<http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi/>>, [Ziyaret Tarihi: 12 Ağustos 2017].
- Url-6<<http://www.etiholding.gov.tr/>>, [Ziyaret Tarihi: 12 Ağustos 2017].
- Url-7<[http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/e016f59ecc2366a\\_ek.pdf/](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/e016f59ecc2366a_ek.pdf/)>, [Ziyaret Tarihi: 02.Eylül 2017].
- Url-8< <http://www.nkfu.com/sodyum-bilesikleri-ve-ozellikleri/>>, [Ziyaret Tarihi: 30 Eylül 2017]



## ÖZGEÇMİŞ



### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı:** Seda TAYBOĞA  
**Doğum Yeri ve Tarihi** SİİRT/11.04.1992  
**Telefon** 0546 484 1182  
**E-posta** Seda.tayboga@gamil.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Selami Değer Anadolu Lisesi, Merkez, SİİRT	2010
Üniversite	: İnönü Üniversitesi, Merkez, Malatya	2015
Yüksek Lisans	: Siirt Üniversitesi, Kezer Yerleşkesi. Siirt	2018
Doktora	: -	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
1	Siirt Fıstığı İşleme Sanayi Ticaret Anonim Şirketi	Entegre Yönetim Sistem/Laboratuvar Birim Sorumlusu

### UZMANLIK ALANI

**YABANCI DİLLER :** İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR