

**SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN  
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**DEVELOPMENT OF A CATALYST FOR HYRDOGEN  
PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE AND  
INVESTIGATION OF THE REACTION KINETICS**

PEMBE HANDE ÖZ

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI** 'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....  
Prof. Dr. Ahmet ÖZDURAL

Üye (Danışman) :.....  
Prof. Dr. Erdoğan ALPER

Üye (Eş Danışman) :.....  
Dr. Tahsin BAHAR

Üye :.....  
Prof. Dr. Abdulkerim KARABAKAN

Üye :.....  
Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU

ONAY

Bu tez ...../...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Adil DENİZLİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

# SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Pembe Hande Öz

## ÖZ

Bu araştırmada, sulu sodyum borhidrür çözeltilerinden hidrojen elde edilmesine yönelik katalizör geliştirilmiş ve sentezlenen katalizörler ile hidrojen elde edilmesine etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Ayrıca, fiziksel sorpsiyon, X ışını, SEM, ICP ve EDS analizi ile katalizörlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmada; Co, Ni, Ni/Co, Pt ve Ru bazlı katalizörler sentezlenmiştir. Katalizör geliştirilmesine etki eden parametrelerin incelendiği çalışmalar Co bazlı katalizörler ile yapılmıştır. Hidrojen üretim performansı ve katalizör karakterizasyonu analizleri açısından en iyi sonuçlar %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş katalizörde elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan katalizörler bu üretim şartlarına göre sentezlenmişlerdir. Co bazlı katalizörler için bulunan aktivasyon enerjisi değerleri 50-60 kJ/mol aralığında değişirken, %5 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş katalizörde en düşük aktivasyon enerjisi olan 48.90 kJ/mol değeri elde edilmiştir. Ayrıca, Co bazlı katalizörlerin tekrar tekrar kullanılmasının, katalizörün önemli ölçüde deaktivasyona uğramasına sebep olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen üretim hızı açısından incelendiğinde tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin sıralaması Ru>Co>Pt>NiCo>Ni şeklinde olmuştur. Aktivasyon enerjisi açısından incelendiğinde ise Co>Ni>Pt>NiCo>Ru şeklinde sıralanmıştır. En düşük aktivasyon enerjisi değeri, Ru bazlı katalizörlerde 26.30 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hazırlanan katalizörler farklı zamanlarda aynı parametreler ile sentezlenmiş ve hidrojen üretim hızlarında önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca Pt bazlı katalizörlerde de tekrar kullanımın etkisi incelenmiş ve Pt bazlı katalizörlerin deaktivasyona uğramadığı görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** katalizör, hidrojen üretimi, sodyum borhidrür hidrolizi

Danışman: Prof.Dr. Erdoğan ALPER, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı

Eş Danışman: Dr. Tahsin BAHAR, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Kimya Enstitüsü

# DEVELOPMENT OF CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM SODIUM BOROHYDRIDE AND INVESTIGATION OF THE REACTION KINETICS

Pembe Hande Öz

## ABSTRACT

In this research, various parameters affecting the development of catalysts for the hydrogen production from aqueous sodium borohydride solutions were investigated. Co, Ni, Ni/Co, Pt and Ru based catalysts were synthesized and physical sorption, X-ray, SEM, ICP and EDS analysis were used to characterize these catalysts. Co based catalysts were chosen to investigate the parameters of catalyst production. Best results for the hydrogen production performance were obtained from the catalysts reduced by 1% NaBH<sub>4</sub> solution and calcined at 473K. Other catalysts in this work were synthesized by using these preparation parameters. While the activation energies of the Co based catalysts varied between 50-60 kJ/mol, the lowest value of activation energy was obtained from the catalyst reduced by 5% NaBH<sub>4</sub> solution and calcined at 673K, as 48.90 kJ/mol. Furthermore, when the Co based used catalysts were recovered and used again, significant deactivation were observed. When the synthesized catalysts are examined according to hydrogen production rates and activation energies the respective orders were found to be as Ru>Co>Pt>NiCo>Ni and Co>Ni>Pt>NiCo>Ru. The lowest activation energy was obtained from Ru based catalyst as 26.30 kJ/mol. Prepared catalysts were synthesized again by the same production parameters at different times and it was found that hydrogen production rates were reproduceable. Deactivation of Pt based catalysts were also investigated and it was seen that Pt catalysts do not deactivate by repeated reuse.

**Keywords:** catalysts, hydrogen production, hydrolysis of sodium borohydride

Advisor: Prof.Dr. Erdoğan ALPER, Hacettepe University, Department of Chemical Engineering, Process and Reactor Design Section

Co-advisor: Dr. Tahsin BAHAR, TUBITAK Marmara Research Center, Institute of Chemistry

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, her zaman desteğini gördüğüm değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Erdoğan ALPER'e ve eş danışmanım Dr. Tahsin BAHAR'a,

Hem Yüksek Lisansım esnasında, hem de Doktora çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Ahmet ÖZDURAL'a,

Doktora çalışmamın gerçekleşmesi için sağladığı olanaklar ve yardımlarından dolayı, çalışmaktan gurur duyduğum işyerim TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'ne, desteklerinden dolayı Enstitü Müdürüm Sayın Doç.Dr. Sunullah ÖZBEK'e ve tüm çalışma arkadaşlarıma,

TÜBİTAK'da çalışmaya başladığım günden beri desteğini ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi birikimini benimle paylaşan, güzel anıları beraber paylaştığımız, yenilerini de yine beraber paylaşmayı istediğim ablam ve değerli iş arkadaşım Dr. Jülide KÖROĞLU'na, yardımlarından ötürü Ahmet ÇELİKKOL'a,

Varlığıyla mutluluğuma mutluluk, her günüme değer katan, desteğini hep yanımda hissettiğim çok sevgili eşim, hayat arkadaşım Mehmet Ali ÖZ'e,

Her zaman yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, varlıklarıyla hayatın karşısında daha güçlü durmamı sağlayan, hayattaki en önemli dersleri kendilerinden öğrendiğim, öğrenmeye de devam ettiğim, beni bugünlere getiren sevgili annem Prof. Dr. Songül TÜRKÖZ'e ve sevgili babam Av. M. Yalçın TÜRKÖZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Sodyum Borhidrür ve Özellikleri.....	3
2.1.1. Fiziksel özellikleri.....	3
2.1.2. Kimyasal Reaksiyonları.....	9
2.2. Katalizörler Hakkında Genel Bilgi.....	15
2.3. Hidrojen Enerjisi.....	17
2.3.1. Hidrojen Üretimi.....	18
2.3.2. Hidrojen Depolanması.....	23
2.4. NaBH <sub>4</sub> Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler.....	25
2.4.1. Nikel Bazlı Katalizörler.....	27
2.4.2. Kobalt Bazlı Katalizörler.....	30
2.4.3. Platin Bazlı Katalizörler.....	32
2.4.4. Rutenyum Bazlı Katalizörler.....	34
3. REAKSİYON KİNETİĞİ ANALİZİ.....	36
3.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik.....	36
3.2. Birinci Dereceden Kinetik.....	36

3.3. n-inci Dereceden Kinetik.....	37
3.4. Langmuir-Hinselwood Modeli.....	38
4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ.....	40
4.1. Deney Düzeneği.....	40
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	41
4.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	42
4.3.1. Co bazlı katalizörlerin hazırlanması.....	42
4.3.2. Ni bazlı katalizörlerin hazırlanması.....	42
4.3.3. NiCo (1/1) bazlı katalizörlerin hazırlanması.....	43
4.3.4 Pt bazlı katalizörlerin hazırlanması.....	43
4.3.5 Ru bazlı katalizörlerin hazırlanması.....	43
4.4. Kullanılan Yazılımlar.....	44
5. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU.....	45
5.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı analizi.....	45
5.2. X-Işını analizi.....	55
5.3. SEM Resimleri.....	61
5.4. ICP ve EDS Analizi.....	64
6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	67
6.1. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	68
6.2. %5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	80
6.3. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	90
6.4. %5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	98
6.5. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	107

6.6. %5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler.....	113
6.7. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörler.....	120
6.8. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörler.....	124
6.9. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörler.....	128
6.10. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörler.....	135
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	140
KAYNAKLAR.....	148
EKLER.....	156
EK 1. AKTİVASYON ENERJİSİ DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI.....	156
EK 2. HİDROJEN ÜRETİM HIZLARININ HESAPLANMASI.....	157
ÖZGEÇMİŞ.....	158



## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1.	BH <sub>4</sub> <sup>-</sup> yapısı.....	3
Şekil 2.2.	Sodyum borhidrürün glikol eterlerde çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi (Adams, 1964).....	6
Şekil 2.3.	NaBH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O sistemi (Miheeva ve Brettsis, 1960).....	6
Şekil 2.4.	NaBH <sub>4</sub> -NaOH-H <sub>2</sub> O sistemi (Miheeva ve Breitsis, 1960).....	7
Şekil 2.5.	1 molar sodyum borhidrür sulu çözeltisinin kararlılığının pH ile değişimi (Hydrifin, 2005).....	8
Şekil 2.6.	%12/40 NaBH <sub>4</sub> -NaOH çözeltisinin bozunmasının sıcaklıkla değişimi (Hydrifin, 2005).....	9
Şekil 4.1.	Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesinde kullanılan düzenek.....	40
Şekil 5.1.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	45
Şekil 5.2.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET Yüzey Alanları ve Mikrogözenek Yüzey Alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.....	46
Şekil 5.3.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 5.4.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	48
Şekil 5.5.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET Yüzey Alanları ve Mikrogözenek Yüzey Alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.....	49
Şekil 5.6.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı değişimi (Wu vd. 2005).....	49
Şekil 5.7.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co, Ni ve Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 5.8.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine	51

	edilmiş Pt bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	
Şekil 5.9.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 5.10.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 5.11.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473, (b) 673 ve (c) 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin X ışını grafikleri.....	56
Şekil 5.12.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473, (b) 673 ve (c) 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin X ışını grafikleri.....	57
Şekil 5.13.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.....	58
Şekil 5.14.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.....	59
Şekil 5.15.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.....	59
Şekil 5.16.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.....	60
Şekil 5.17.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.....	60
Şekil 5.18.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ru bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.....	61
Şekil 5.19.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473K, (b) 473K (kullanılmış), (c) 673K, (d) 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.....	62
Şekil 5.20.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473K, (b) 673K, (c) 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.....	63
Şekil 5.21.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş (a) Ni, (b) Ni-Co (1/1), (c) Pt, (d) Pt (kullanılmış), (e) Ru bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.....	64
Şekil 6.1.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine	69

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	
Şekil 6.2.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	69
Şekil 6.3.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	71
Şekil 6.4.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	71
Şekil 6.5.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	73
Şekil 6.6.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	75
Şekil 6.7.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	76
Şekil 6.8.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	77
Şekil 6.9.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr katalizör) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	78
Şekil 6.10.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	79
Şekil 6.11.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine	81

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	
Şekil 6.12.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	82
Şekil 6.13.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	84
Şekil 6.14.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	84
Şekil 6.15.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	87
Şekil 6.16.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	87
Şekil 6.17.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	88
Şekil 6.18.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	89
Şekil 6.19.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	91
Şekil 6.20.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	91
Şekil 6.21.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine	93

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	
Şekil 6.22.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	93
Şekil 6.23.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	95
Şekil 6.24.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	95
Şekil 6.25.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	95
Şekil 6.26.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	97
Şekil 6.27.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	99
Şekil 6.28.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	100
Şekil 6.29.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	101
Şekil 6.30.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	102
Şekil 6.31.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine	103

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	
Şekil 6.32.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	104
Şekil 6.33.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	105
Şekil 6.34.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	106
Şekil 6.35.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> derişimlerdeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	108
Şekil 6.36.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	108
Şekil 6.37.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerdeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	110
Şekil 6.38.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	110
Şekil 6.39.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	112
Şekil 6.40.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	112
Şekil 6.41.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine	115

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH <sub>4</sub> derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	
Şekil 6.42.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).....	115
Şekil 6.43.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	117
Şekil 6.44.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	117
Şekil 6.45.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	119
Şekil 6.46.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	120
Şekil 6.47.	Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> , 300 mg kat.).....	121
Şekil 6.48.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (300 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	122
Şekil 6.49.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (300 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	124
Şekil 6.50.	Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	125
Şekil 6.51.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine	127

	edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	
Şekil 6.52.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	128
Şekil 6.53.	Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	130
Şekil 6.54.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	131
Şekil 6.55.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	133
Şekil 6.56.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr katalizör) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	134
Şekil 6.57.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	135
Şekil 6.58.	Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> , 30 mg kat.).....	136
Şekil 6.59.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (10 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	138
Şekil 6.60.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (10 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	139
Şekil 7.1.	Farklı katalizör hazırlama parametreleri ile hazırlanmış Co	144



	bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , %10 NaOH, 30mg kat.).....	
Şekil 7.2.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş, farklı metal tuzları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , %10 NaOH).....	144
Şekil Ek 1.1.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH <sub>4</sub> ).....	156
Şekil Ek 2.1.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörün hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH <sub>4</sub> , %10 NaOH, 30 mg kat.).....	157

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri (Adams, 1964)....	4
Çizelge 2.2. Sodyum borhidrürün termodinamik özellikleri (Adams, 1964).	4
Çizelge 2.3. Sodyum borhidrürün bazı çözücülerdeki çözünürlüğü (Rittmeyer ve Wietelmann, 1989).....	5
Çizelge 2.4. Sodyum borhidrürün pirolizi (Adams, 1964).....	9
Çizelge 2.5. Sulu sodyum borhidrür çözeltilerindeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzlarının etkisi.....	12
Çizelge 2.6. Değişik hidrürlerin indirgeme güçleri (Adams, 1964).....	14
Çizelge 2.7. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan çeşitli katalizörler ve kullanım koşulları ve elde edilen sonuçlar.....	28
Çizelge 2.8. Farklı Ni kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin 293K'deki performans özellikleri (Liu vd. 2006).....	30
Çizelge 4.1. Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesi için kurulan düzende kullanılan ekipmanların marka ve modelleri.....	41
Çizelge 4.2. Deneysel kullarılan kimyasallar ve markaları.....	41
Çizelge 5.1. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon analizleri ile hesaplanan BET yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi ve ortalama gözenek büyüklüğü sonuçları.....	54
Çizelge 5.2. Sentezlenen katalizörlere ait ICP analizi sonuçları.....	65
Çizelge 6.1. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	70
Çizelge 6.2. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	72
Çizelge 6.3. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	74
Çizelge 6.4. %1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.....	77

Çizelge 6.5.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi.....	80
Çizelge 6.6.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	83
Çizelge 6.7.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	85
Çizelge 6.8.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	86
Çizelge 6.9.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.....	89
Çizelge 6.10.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	92
Çizelge 6.11.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	94
Çizelge 6.12.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	96
Çizelge 6.13.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.....	98
Çizelge 6.14.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	100
Çizelge 6.15.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	102
Çizelge 6.16.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	104
Çizelge 6.17.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine	106

	edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.....	
Çizelge 6.18.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	109
Çizelge 6.19.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	111
Çizelge 6.20.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	113
Çizelge 6.21.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.....	116
Çizelge 6.22.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.....	118
Çizelge 6.23.	%5'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.....	119
Çizelge 6.24.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.....	123
Çizelge 6.25.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.....	126
Çizelge 6.26.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.....	132
Çizelge 6.27.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi.....	134
Çizelge 6.28.	%1'lik NaBH <sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.....	137
Çizelge 7.1.	Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.	142
Çizelge 7.2.	Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait	145

hidrojen üretim hızları.  
Çizelge 7.3. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait 146 aktivasyon enerjisi değerleri.

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$C_{H_2}$	H <sub>2</sub> derişimi
$C_{NaBH_4}$	NaBH <sub>4</sub> derişimi (%)
$C_{NaBH_4 0}$	NaBH <sub>4</sub> başlangıç derişimi (%)
$C_{NaOH}$	NaOH başlangıç derişimi (%)
$E_{akt.}$	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
$k$	Reaksiyon hız sabiti
$k_0$	Sıfırncı dereceden reaksiyon hız sabiti
$k_1$	Birinci dereceden reaksiyon hız sabiti
$k_n$	n-inci dereceden reaksiyon hız sabiti
$k_L$	Langmuir modeli reaksiyon hız sabiti
$K$	Adsorpsiyon katsayısı
$m_{kat}$	Katalizör miktarı (mg)
$r_{NaBH_4}$	NaBH <sub>4</sub> tüketimi reaksiyon hızı
$R$	Gaz sabiti değeri
$R_{ort}$	Ortalama Gözenek Çapı (Å)
$S_{BET}$	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)
$S_{micro}$	t- method Mikrogözenek Yüzey Alanı(m <sup>2</sup> /g)
$t$	Zaman
$T$	Sıcaklık (K)
$V$	Reaktör hacmi
$V_{toplam}$	Toplam Gözenek Hacmi (cc/g)
$V_{micro}$	t- method Mikrogözenek Hacmi (cc/g)
$\Theta_{BH_4}$	BH <sub>4</sub> adsorpsiyonu

$v_{H_2}$

Hidrojen üretim hızı (mol  $H_2$ /[g kat.s])

## 1. GİRİŞ

Endüstrileşmenin başlangıcından beri insanoğlu doğal kaynakları, çevresel etkilerini ve olası çıktılarını düşünmeden tüketmektedir. Fosil yakıtlarının tüketim miktarlarının gün geçtikçe yüksek seviyelere ulaşması, alternatif enerji kaynaklarından olan güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidro enerji, biokütle enerjisi, jeotermal enerji ve enerji taşıyıcıları konularındaki çalışmaların artmasına sebep olmuştur. Hidrojen teknolojisi de; enerji taşıyıcı sistemlerin yerini alabilecek; yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak geleceğin enerji sistemleri için potansiyel teşkil etmektedir. Hidrojeni yenilenebilir kaynaklardan üretmek ve yüksek verimli yakıt hücrelerinde veya motorlarda kullanmak, küresel ısınmayı ve çevre kirliliğini önemli ölçüde azaltacaktır.

Hidrojen çok çeşitli teknikler kullanılarak, kirlenici madde ve sera gazları emisyonu yapmadan üretilebilmekte ve teknolojisi geliştikçe, üretim maliyetinin de diğer kaynaklarla rekabet edebilir seviyelere ulaşması hedeflenmektedir. Günümüzde hidrojen daha çok doğal gazdan katalitik dönüştürme yapılarak veya suyun hidroliz edilmesiyle üretilmektedir. Fakat bu yöntemler taşınabilir PEM yakıt hücreleri için yeterince hızlı ve esnek olamamaktadır. Bu sebeple, hızlı bir biçimde saf hidrojen sağlayabilen küçük ölçekli hidrojen üretici sistemleri önem kazanmaktadır. Hidrojen; basınçlı tanklarda, sıvılaştırılmış hidrojen olarak, hidrojen taşıyıcı alaşımlarda ve aktif karbon veya karbon nanotüplerde depolanabilmektedir. Fakat bu yöntemler hacimsel ve gravimetrik kısıtlamalar ve güvenlik ile ilgili sorunlar sebebi ile taşınabilir sistemler için uygun olmamaktadır. Bu hidrojen depolama yöntemleri yerine kimyasal hidrürler de kullanılabilir.

Alkali ve toprak alkali metal hidrürler ve kompleks hidrürlerin (NaH, NaAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiH, LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>, CaH<sub>2</sub>, Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KH, KBH<sub>4</sub>) hidrolizi sonucunda hidrojen açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu hidrojen saf olmakta ve yakıt pili için katalizör zehirleri içermemektedir. Bu hidrürlerin çoğu su ile çok hızlı reaksiyona girmektedir. Diğer hidrürlerle kıyaslandığında NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen gazı üretiminin bazı avantajları vardır. NaBH<sub>4</sub> çözeltileri yanıcı değildir bu nedenle reaksiyonlar daha güvenli ve verimlidir ayrıca çözeltiler aylarca kararlılığını koruyarak bozunmadan saklanabilir. H<sub>2</sub> oluşumu sadece seçilen katalizörün



varlığında gerçekleşir ve oluşum hızları kolayca kontrol edilebilir. Hacimsel ve gravimetrik H<sub>2</sub> depolama verimi yüksektir ve en önemlisi reaksiyon ürünleri geri dönüştürülebilir.

Bu tez çalışmasında; NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesine yönelik katalizörler sentezlenmiş ve sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim hızlarına etki eden parametreler incelenmiştir. Çalışma kapsamında Co, Ni, Co/Ni (1/1), Pt ve Ru bazlı katalizörler sentezlenmiştir. Sentezleme aşamasında katalizörün performansına etki edebileceği düşünülen indirgeme çözeltisi derişimleri ve kalsinasyon sıcaklığı etkileri incelenmiş ve optimum sentezleme koşulları belirlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon analizleri ile BET yüzey alanına, gözenek büyüklüğü dağılımına, gözenek hacmine, ortalama kristal boyutuna bakılarak karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca, elektron mikroskopu ile SEM (Scanning Electron Microscope) resimleri çekilmiş ve X-ışını kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır. ICP ve EDS analizleri ile katalizör bileşimleri de incelenmiştir.

Performans testlerinde öncelikle reaksiyon ortamı sıcaklığının (T), NaBH<sub>4</sub> ve NaOH derişimlerinin hidrojen üretim miktarına ve hızına etkileri incelenmiştir. Ayrıca, bazı katalizörlerde katalizör miktarı etkisine ve katalizörlerin tekrar kullanılması durumunda deaktivasyon olup olmadığına bakılmıştır. Hazırlanan katalizörler farklı zamanlarda sentezlenerek hidrojen üretim miktarları karşılaştırılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen sonuçlar yardımıyla Aktivasyon Enerjileri (E) hesaplanmıştır. Pt bazlı katalizörlerde tekrar kullanım sonrası deaktivasyon olup olmadığına bakılmıştır.

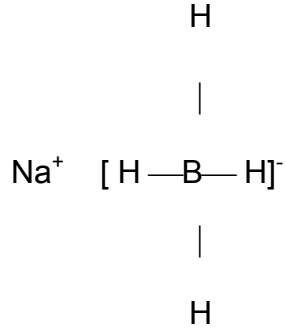
Deneylerde incelenen her parametre için sonuçlar; elde edilen hidrojen üretim miktarları kullanılarak hidrojen üretim hızlarının hesaplanması ile değerlendirilmiştir. Deneyler; kesikli reaktörde, zamanla hidrojen gazı üretim miktarı derişimlerinin incelenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör olarak dıştan ceketli reaktör kullanılmış ve soğutuculu/ısıtıcılı sirkülatör yardımı ile deneylerin istenilen sabit sıcaklıkta yapılması sağlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Sodyum Borhidrür ve Özellikleri

#### 2.1.1. Fiziksel özellikleri

Alkali borhidrürler metal iyonlarının tetrahedral borhidrür iyonlarıyla çevrili olduğu kristal yapıda katılardır.  $\text{LiBH}_4$  hariç  $\text{NaCl}$  tipi bir kafes yapısına sahiptir. Titreşim spektrumu çalışmaları  $\text{CH}_4$  veya  $\text{NH}_4^+$ 'dan daha zayıf bağlanma olduğunu önermektedir. NMR spektrumu çalışmaları,  $\text{BH}_4^-$  iyonunun simetrik yapısına işaret etmektedir (Şekil 2.1.). Sulu çözeltilerde  $\text{BH}_4^-$  iyonunun oluşum ısı 12,4 kkal/mol olarak verilmiştir.



Şekil 2.1.  $\text{BH}_4^-$  yapısı.

Kuru havada kararlı olan ve nemle yavaş bir şekilde reaksiyona giren sodyum borhidrür (sodyum tetrahidroborat,  $\text{NaBH}_4$ ), kristal yapıda beyaz bir katıdır. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de, termodinamik özellikleri ise Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri (Adams, 1964).

Özellik	
Molekül ağırlığı, g/mol	37.89
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	1.074
Na-B mesafesi, Å	3.082
Lattice enerjisi, kkal/mol	168
Ergime noktası, °C	400 (bozunur) 505 (1 MPa H <sub>2</sub> atmosferinde)
Kırılma indisi	1.547

İyonik yapıdaki sodyum borhidrür polar çözücülerde kolay çözünür (Çizelge 2.3.). Sodyum bor hidrürün glikol eterler içindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Şekil 2.2'de verilmektedir. Bu çözeltiler elektriksel olarak iletkenidir. Çözünürlüğün sıcaklıkla hız değişimi bu çözeltilerin yeniden kristallendirmede kullanılmasıyla sodyum borhidrürün saflaştırılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 2.2. Sodyum borhidrürün termodinamik özellikleri (Adams, 1964).

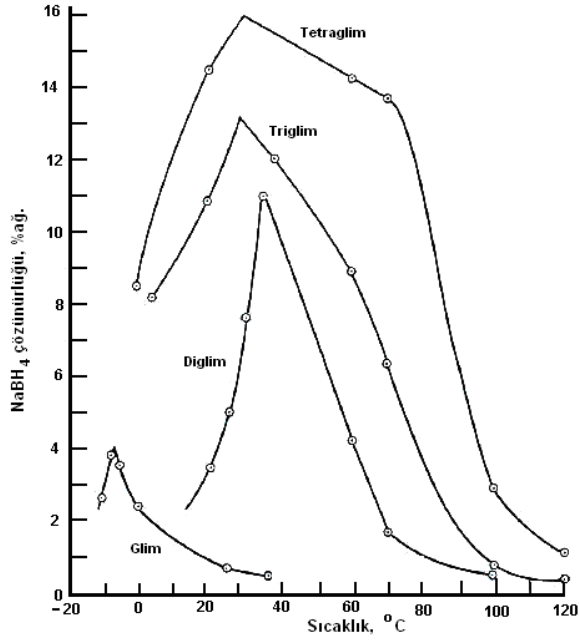
Özellik	NaBH <sub>4</sub> kristal	NaBH <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O kristal
$\Delta H_f$ , kkal/mol	-45,65	-188,23
$\Delta F_f$ , kkal/mol	-30,22	-145,19
$S^\circ$ , kal/mol-deg	24,26	43,1
$C_p^\circ$ , kal/mol-K	20,72	

Çizelge 2.3. Sodyum borhidrürün bazı çözücülerdeki çözünürlüğü (Rittmeyer ve Wietelmann, 1989).

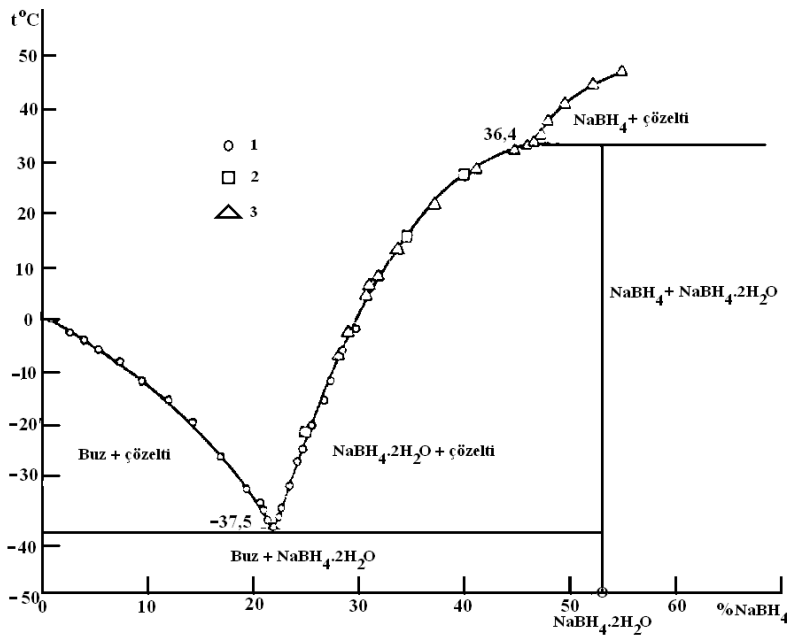
Çözücü	Çözücünün kaynama noktası [°C]	Çözünme sıcaklığı [°C]	Çözünürlük [g/100 g çözücü]
Su	100.0	25	55
Metanol	67.7	20*	16.4
Etanol	78.5	20*	4.0
İzopropil amin	34.0	28	6.0
Dietileter	36.0		Çözünmez
THF	65.0	20	0.1
Diglim	162	25	5.5
Toluen	111		Çözünmez
Amonyak	-33.3	25	104
DMF	153	25**	18.0

\* Bozunur.\*\* Otokatalitik patlayıcı bozunma.

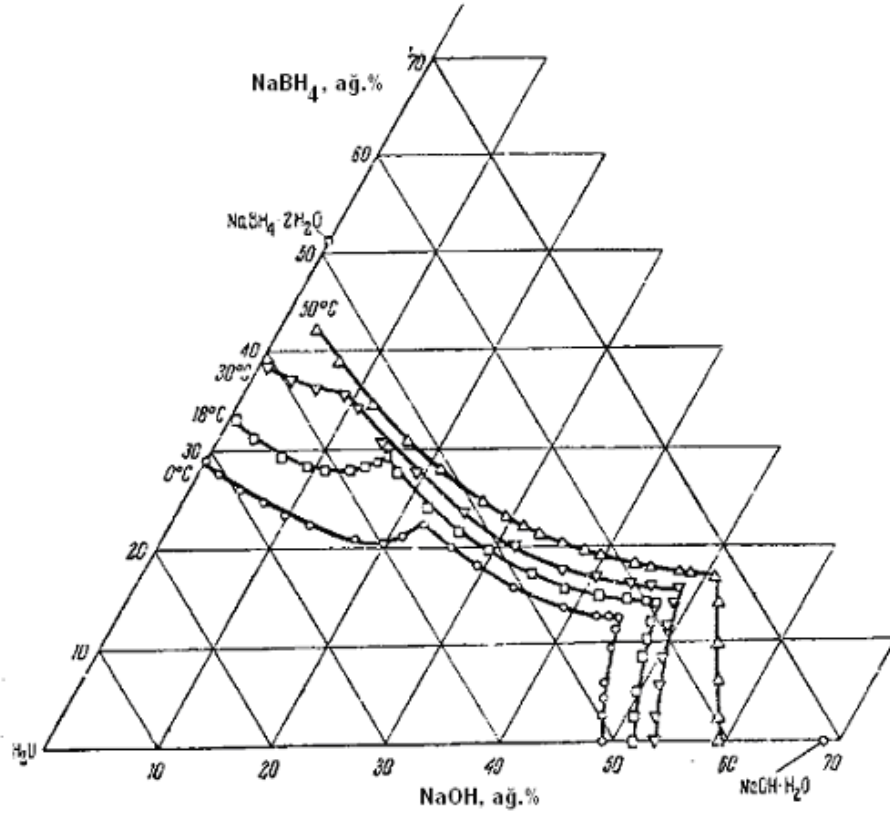
Sodyum borhidrür sulu çözeltilerinden dihidrat ve susuz olarak kristallenir. Dihidratın çözünme ısısı -4.07 kkal/mol, susuz sodyum borhidrürün ise -775 kkal/mol olarak ölçülmüştür. Sodyum bor hidrürün sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Şekil 2.3’de, NaBH<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O üçlü sisteminde çözünürlük izotermi Şekil 2.4’de verilmektedir.



Şekil 2.2. Sodyum borhidrürün glkol eterlerde çözünlüğüünün sıcaklıkla değişimi (Adams, 1964).



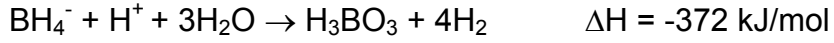
Şekil 2.3. NaBH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O sistemi (Miheeva ve Brettsis, 1960).



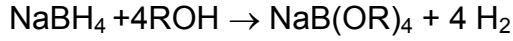
Şekil 2.4. NaBH<sub>4</sub>-NaOH-H<sub>2</sub>O sistemi (Miheeva ve Breitsis, 1960).

Katı dihidrat üzerindeki su buharı basıncından dihidrat serbest oluşum enerjisi - 145.18 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Dihidrat 23°C'de 5.3 mm su buharı basıncına sahiptir. Suyun 23°C' de su buharı basıncı 21 mm Hg olduğundan eğer havanın bağıl nemi % 25'in üstünde ise sodyum borhidrür havadan nem çeker.

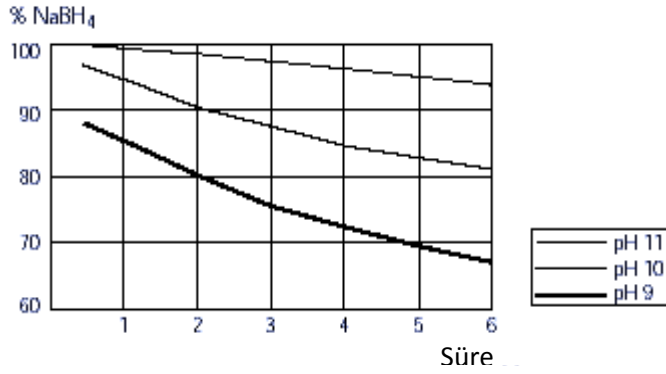
Susuz sodyum borhidrür çıplak alevle yakıldığında yanar. Kapalı ve hava sızdırmaz kaplarda yıllarca bozunmadan saklanır. Havanın nemini çeken susuz sodyum borhidrür önce sodyum borhidrür dihidrat [NaBH<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] oluşturur ki bu metaborat ve hidrojene bozunur. Bozunma asitle, sıcaklıkla ve katalizör varlığında hızlanır (Şekil 2.5.-2.6.):



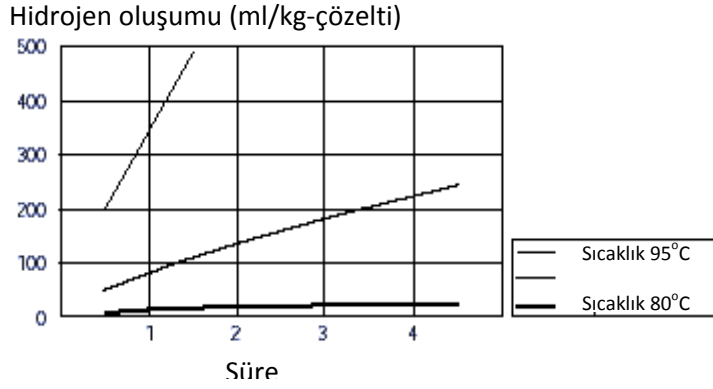
Düşük alkoller ve aminler gibi protik çözücülerde çözücü ile reaksiyona girer ve hidrojen açığa çıkar.



Bir saatte metanolde 0°C' de % 80, etanolde 60°C' de % 6 bozunur, ancak 2-propanol ve tert-bütanolde oda sıcaklığında karardır. Sulu çözeltilerdeki sodyum borhidür derişimi arttıkça çözeltilerin kararlılığı artar; bir saatte 24°C' de 0.01 M çözeltilisi (pH = 9.56) % 15 bozunurken, 0.1 M çözeltilisi (pH = 10.05) sadece % 5 oranında bozunur. Kuvvetli bazların (NaOH gibi) ilavesi çözeltilerini kararlı hale getirir ve bozunmadan saklanmasına olanak sağlar (Şekil 2.5.-2.6.).



Şekil 2.5. 1 molar sodyum borhidür sulu çözeltilisinin kararlılığının pH ile değişimi (Hydrifin, 2005).



Şekil 2.6. %12/40 NaBH<sub>4</sub>-NaOH çözeltisinin bozunmasının sıcaklıkla değişimi (Hydrifin, 2005).

### 2.1.2. Kimyasal Reaksiyonları

Sodyum borhidrürün reaksiyonları ise aşağıdaki gibi sıralanabilir:

#### Piroliz

Sodyum borhidrürün farklı ortamlardaki pirolizi Çizelge 2.4.'de verilmektedir. Moleküler hidrojenle değişim sadece yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Piroliz ortamına %1-2 borik asit ilavesi 400°C'deki bozunma üzerine ihmal edilebilir etki gösterirken, %50 bor oksit ilavesi hızı yavaşça artırır (Adams, 1964).

Çizelge 2.4. Sodyum borhidrürün pirolizi (Adams, 1964).

Ortam	Ağırlık değişimi sıcaklıkları, °C		Uçucu olmayan ürün
	İlk sıcaklık	Tamamlanma	
Hava	294	420	NaBO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	503	-	Na, B*
H <sub>2</sub>	512	620	Na, B

\* Değişik bileşimlerde siyah, suda kısmen çözülen ve gaz çıkışı olan katı.



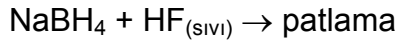
## Hidrojenle değişim

Sodyum borhidrürün 350°C'de döteryumla reaksiyona girip dötroborat oluşturduğu bulunmuştur.

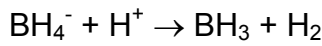
## Protoliz

Hidrojen halojenürlerle, hidrojen halkojenür'lerle (chalcogenides) bunların türevleriyle ve diğer proton donörlerle oluşur.

### Hidrojen halojenürlerle



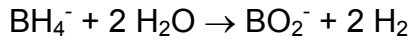
Bilyeli değirmende kuru olarak veya diglim içinde HCl ile öğütölerek, klorbenzen süspansiyonundaki sodyum borhidrüre dikkatli sülfürik asit ilavesiyle, eteral çözücüde hidrojen klorür veya sülfürik asit işlemlerle diboran oluşur.



Asitlerle olan bu reaksiyon olefinler varlığında olefin hidroboranlanır ve trialkil boran oluşur. Kuvvetli asitlerle (derişik sülfürik asit, fosforik asit veya metasülfonik asit) veya Lewis asitleriyle çok toksik ve yanıcı olan diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) açığa çıkar.

## Hidroliz

Sodyum borhidrür pH>9 olan sulu çözeltilerinde kararlıdır. Daha az alkali çözeltilerde hidrolizlenir. NaBD<sub>4</sub> normal sodyum borhidrüre göre daha hızlı hidrolizlenir (Adams, 1964).



pH = 3.8-14'de hidroliz hızı:

$$-d[\text{BH}_4^-]/dt = k_1 [\text{H}^+][\text{BH}_4^-] + k_2 [\text{BH}_4^-]$$

$$k_1 = 2,18 \times 10^{11} T [\exp(-4000/T)] \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$$

$$k_2 = 1,72 \times 10^7 T [\exp(-10380/T)] \text{ dak}^{-1}$$

Pek çok geçiş metali tozu (Ni, Co, Fe, Cu vb.) sodyum borhidrür hidrolizine katalizör etkisi gösterir. Schlesinger ve arkadaşları (Adams, 1964) bazı metal tuzlarının sodyum borhidrür hidrolizini katalizlediğini bulmuşlardır (Çizelge 2.5.). Kobalt ve nikel tuzları özellikle önemlidir. Bu bileşiklerin borürlerinin (Co<sub>2</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B) oluşumunun etkili olduğu düşünülmektedir. Bor oksit, metal tuzlarına göre daha düşük hızda etkiler dolayısıyla köpürme daha azdır. Platin grubu metaller ince toz halinde hidrolizi hızlı bir şekilde katalizler.

Çizelge 2.5. Sulu sodyum borhidrür çözeltilerindeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzlarının etkisi.

Bileşik	Yarılanma ömrü, dakika
FeCl <sub>2</sub>	38
CoCl <sub>2</sub>	9
NiCl <sub>2</sub>	18
RuCl <sub>2</sub>	0,3
RhCl <sub>2</sub>	0,3
PdCl <sub>2</sub>	180
OsO <sub>4</sub>	18,5
IrCl <sub>4</sub>	28
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1

#### Alkol ve merkaptanlarla reaksiyonları

Alkollerle alkoksiborat (merkaptanlarla alkiltiyoborat) ve hidrojen verirler. Reaksiyon hızı borhidrüre bağlı ana kationun yani sodyumun asitlik derecesine bağlıdır. Değiştirilen hidrojen sayısı alkolün ana gövdesine bağlıdır. Metanol ile sıcaklık artınca bozunur. Alkali ilavesi kararlılığı artırır. 25°C'de reaksiyon hızı aşağıdaki gibi verilmiştir (Adams, 1964).

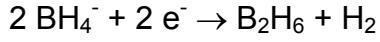
$$-d[\text{BH}_4]/dt = 1,67 \times 10^7 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{BH}_4^-] + 1,1 \times 10^{-7} [\text{BH}_4^-][\text{CH}_3\text{OH}] \text{ mol litre s}^{-1}$$

1

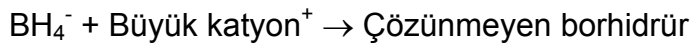
Dietilen glikol dimetileter içinde fenolle, H<sub>2</sub> ve sodyum fenoksitrihidroborat verir.

## Oksidasyon

Alkali metal borhidrürün anodik oksidasyonu aşağıdaki bağıntı uyarınca diboran verir.



## Metatez



Bu özellikten yararlanılarak pek çok metal hidrür sodyum borhidrürden başlayarak hazırlanabilir.

## Organik bileşiklerin indirgenmesi

Sodyum borhidrür çok kuvvetli bir indirgendir ve redoks potansiyeli pH = 14'de 1.24 V' dur.



Çok sayıda katyon ve anyonu indirger, iyonun karakterine ve koşullara bağlı olarak çeşitli ürünler verir:

- Metal iyonunun değerliğini düşürür (Fe(III)→Fe(II)).
- Metal iyonunu metale indirger (platin grubu metallerin tamamı, kadmiyum, cıva, kurşun, gümüş ve altın).
- Metalik borür oluşturur (CrB<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>B, Ni<sub>2</sub>B).
- Hidrür oluşturur (GeH<sub>4</sub>, SnH<sub>4</sub>, AsH<sub>3</sub>, BiH<sub>3</sub>).

- Kükürt dioksit veya sodyum hidrojen sülfiti ditiyonite dönüştürür.
- Aldehitleri, ketonları, asit klorürleri ve iminleri ester, epoksi, amid, nitril ve nitro grupları varlığında indirger (Çizelge 2.6.).

Bu özelliğiyle, soy metallerin geri kazanılmasında, sudan toksik metallerin giderilmesinde, çok ince metal tozlarının hazırlanmasında, metal veya metal olmayan taşıyıcılara elektriksiz metal ve metal borür kaplamada ve ditiyonit oluşturarak kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılır. Çeşitli katkılarla indirgeme gücünün değiştirilmesiyle ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Sodyum borhidrür diğer borhidrürlerin üretiminde (Li, K, Ca, Zn, NR<sub>4</sub> vb.) başlangıç maddesidir (Örs vd., 2006).

Çizelge 2.6. Değişik borhidrürlerin indirgeme güçleri (Adams, 1964)\*.

Bileşik	NaBH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub> +AlCl <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub> +LiBr	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Asitler	-	++	-	++
Asit klorürler	++	++	++	-
Anhidritler		++		
Disülfürler		++		
Epoksiler	++	++		
Esterler	-	++	+	+
Ketonlar	++	++	++	++
Nitriller		++		++
Nitro bileşikleri	-	-	-	-
Olefinler	-	++		
Tuzlar	-	-	-	-
Sulfonil klorürler		++		

\* 25-75°C. ++ hızlı reaksiyon, + orta hızda reaksiyon, - çok yavaş veya ihmal edilebilir reaksiyon.

## 2.2. Katalizörler Hakkında Genel Bilgi

Birçok endüstriyel reaksiyon ve neredeyse biyolojik reaksiyonların tamamı katalitiktir. Kataliz ile üretilen ürünler; gıda, tekstil, ilaç, plastik, deterjan ve yakıt gibi çok çeşitlidir. Katalizörler, kimyasal reaksiyon dengeye ulaşırken hızı arttıran ve bu sırada kendisi harcanmadan kalan maddelerdir. Katalizör reaksiyon hızını değiştirir fakat dengesini değiştirmez. Bu tanım 1895 yılında Ostwald'ın yaptığı tanımdır. Kataliz tanımı ilk defa 1835 yılında, birçok farklı gibi görünen olayı tek bir kavramda tanımlayan, Berzelius tarafından kullanılmıştır. Günümüzde katalizörlerin, bir veya daha çok reaktant ile tepkimeye girerek kimyasal bağlar oluşturduğu ve bu şekilde ürünlere dönüşüm olabilmesini kolaylaştırdığı bilinmektedir.

Katalizörler, gaz, sıvı veya katı halde olabilir. Teknolojide kullanılan katalizörlerin çoğu ya sıvıdır veya katıların yüzeylerindedir. Kataliz reaksiyonu bir tek gaz veya sıvı faz içerisinde oluşuyorsa ve katalizör içinde bulunduğu fazla aynı haldeyse bu katalizörlere homojen katalizör (moleküler katalizörler) denir. Kataliz eğer gaz-katı gibi çoklu faz karışımları içerisinde oluşuyorsa heterojen katalizörler (yüzey katalizörler) olarak adlandırılır. Biyolojik katalizörler ise proteinlerdir (örn: poliamino asitler) ve enzimler olarak adlandırılırlar. Bazı enzimler hücrenin sitoplazmasında bulunurken bazıları ise hücre duvarlarına veya yüzeylere bağlı olarak bulunur. Geleneksel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve enzimatik katalizörler neredeyse aynı disiplinler olarak kabul edilirler ve kullanılan terminoloji birbirleriyle çok benzerlik göstermektedir.

Katalizörün performansı, katalizörün reaksiyonun dengesini değil hızını etkilemesinden dolayı, büyük ölçüde kimyasal kinetikler ile ölçülür. Katalitik aktivite, katalizörün bir özelliğidir ve katalitik reaksiyonun ne hızla oluştuğunu ölçer. Katalitik reaksiyonun hızı, hız sabiti veya belirli koşullarda, belirli bir reaksiyon için gerekli dönüşüm ve sıcaklık olarak tanımlanabilir. Seçicilik, reaksiyonun katalizör ile belirli bir ürüne yönlendirilmesini ölçer. Seçiciliğin tek bir

tanımı yoktur. Fakat bazen, istenilen reaksiyon hızının, reaktantlar harcanırken oluşan bütün reaksiyonların hızlarının toplamalarının birbirine oranlanması ile yani aktivitelerinin oranları ile tanımlanabilir. Seçicilik ürün dağılımını da gösterebilir. Katalizörler, kullanım sırasında aktivite ve seçiciliklerini kaybettiklerinden kararlılık açısından da değerlendirilirler. Katalizörün kararlılığı, aktivite ve seçiciliğini kaybetme hızının ölçüsüdür. Başka bir deyişle kararlılık, istenilen katalitik reaksiyonun hızının değişim hızıyla veya aktivite kaybını telafi etmek için katalizörün sıcaklığını artırma hızı ile yani deaktivasyon hızı ile ölçülebilir. Aktivite kaybına uğrayan katalizörler, bazı işlemlerden geçirilerek aktivitelerini geri kazanmaları (reaktivasyon) sağlanır. Yenilenebilirlik ölçüsü, çok net olarak tanımlanamamakla birlikte, aktivitenin ne kadar eski haline getirilebildiğidir. Teknolojik katalizörler maliyet açısından da değerlendirilirler. Tipik bir proseste, katalizörün maliyeti toplam işletim maliyetinin çok küçük bir kısmını oluşturmalıdır.

Sıvı faz katalizörler kesikli veya sürekli reaktörlerde kullanılır. Kesikli reaktörler ilaç ve özel kimyasalların üretiminde esnekliği sağlamak için dizayn edilmişlerdir ve çoğunlukla küçük ölçekte çalışırlar. Akışlı reaktörler ise genelde büyük ölçekli ticari kimyasalların üretiminde ve petrol rafinasyonunda kullanılır. Bu proseslerde korozyon, ayırma, katalizör geri kazanımı ve geri çevirimi önemli sorunlardır. Katı katalizörler, kesikli ve akışlı reaktörlerde kullanılır. Büyük ölçekli işletmelerin çoğunda, katalizörlerin katı partikülleri sabit veya akışkan yataklı reaktörde aralarından gaz veya sıvı reaktantlar geçecek şekildedir.

Katalizör olarak kullanılan katılar sağlam, birim ağırlık başına yüzlerce metrekarelik yüksek iç yüzey alanına sahip gözenekli malzemelerdir. Reaksiyon katalizörün iç yüzeyinde oluşur. Endüstride kullanılan katı katalizörler çok sayıda bileşenlerden oluşan, karmaşık yapıları kompozit malzemelerdir.

Katalitik işlemler, ürünün doğasına göre ve uygulanan endüstriye göre kabaca sınıflandırılır. Katalizörler, amonyak ve sülfürik asit gibi ağır kimyasalların üretiminde, asetik asit ve n-bütürikaldehit gibi genel kimyasalların üretiminde ve tatlandırıcı ve koku gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılır. Yakıt üretiminde, katalizör, petrol rafinasyonunun neredeyse her basamağında, kömür çevirimi ve sentez gazları (CO ve H<sub>2</sub>) dönüşümünde kullanılır. Yakın zamandaki endüstriyel katalizörlere yönelik büyük ölçekli gelişmeler çevreyi koruma ihtiyacından kaynaklanmaktadır. Emisyonların azaltılmasına yönelik çalışmalar katalitiktir ve otomobil egzozlarındaki dönüşüm katalizörleri, satış hacmi içerisindeki en önemli maddeyi oluşturmaktadır. Ayrıca elektrik santralleri atıklarındaki azot oksitlerin dönüşümünde kullanılan katalizörler Japonya ve Avrupa'nın bazı yerlerinde büyük ölçekte kullanılmaktadır. Katalizörün biyoteknolojideki en yaygın uygulaması fermantasyondur ve karıştırmalı reaktörlerde gaz, sıvı ve katının bulunduğu ortamlarda gerçekleşirler. Biyolojik katalizörler, mayalar gibi canlı organizmalarda da olan enzimlerdir (Gerhartz et al.1988).

### **2.3. Hidrojen Enerjisi**

Hidrojen, dünyadaki en hafif ve en yaygın olarak bulunan elementlerden biridir. Fakat, neredeyse her zaman, su (H<sub>2</sub>O), metan (CH<sub>4</sub>) veya kömür gibi ağırlıkça % 2-6 hidrojen ağırlığı olacak şekilde bileşim halinde bulunur. Diğer elementlerden ayrılrsa bile sadece iki hidrojen atomunun birleşmesinden oluşan H<sub>2</sub> molekülü şeklinde kararlı haldedir. Hidrojenin, birim ağırlık başına enerji yoğunluğu elektro kimyasal reaksiyon veya oksijenle yanmayla, üst ısıl değeri oldukça yüksek bir değer olan 61000 btu/lb olmakla birlikte birim hacim başına ise diğer yakıtlara göre çok düşüktür (315 btu/ft<sup>3</sup>). Hacim başına sahip olduğu enerji yoğunluğu, gaz hidrojenin daha yüksek basınçlara (5000-10000 psi) sıkıştırılmasıyla veya kriyojenik sıcaklıklarda (yaklaşık 20K, atmosferik basınç) sıvılaştırılması ile arttırılabilir. Fakat ne yazıkki hem 10000 psi basınçlı gaz hidrojen hem de kriyojenik sıvı hidrojen, benzin ve dizel yakıtlara göre daha düşük hacimce enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu özellikler hidrojenin özellikle taşıma araçlarında



depolanmasını ve bir yerden bir yere taşınmasını çok zorlaştırmaktadır. Ayrıca, hidrojen neredeyse görünmeyen bir alevle yanmakta ve güvenlik sebebiyle özel taşıma ve saklama kodları verilmektedir.

Hidrojen bir enerji kaynağı değil elektrik gibi sadece enerji taşıma kaynağıdır. Doğal olarak doğada bulunmadığından; su, hidrokarbon yakıtlar veya hidrojen içeren doğal yapılardan ayrıştırılarak elde edilir. Bu ayrıştırmanın yapılabilmesi için, güneş, rüzgar ve hidro enerji, fosil yakıt yakmak, nükleer fizyon, yenilenebilir kaynakların yakılması gibi diğer kaynaklardan enerji sağlanması gereklidir. Her durumda hidrojeni üretmek için kullanılan enerji miktarı hidrojenin sahip olduğu enerji miktarından fazladır. Bu durum elektrik enerjisi için de aynı şekildedir ve enerjisi üretim için kullanılan termal enerjinin %30-40'ı kadardır. Kullanılan metod ve kaynağa (su, metan, kömür) bağlı olarak değişiklik göstermekle birlikte, hidrojen, üretim esnasında kullanılan termal enerjinin %20-80'i kadar enerjiye sahip olabilmektedir. Hidrojen, yakıt hücreleri yardımıyla elektrik enerjisine çevrilebilmekte ve bu işlem termodinamik ısı motorlarındaki dönüşüme göre iki kat daha verimli olmaktadır. Bir başka fayda ise hidrojenin yakıt olarak kullanılmasıyla atmosfere karışan kirleticilerin ve sera gazlarının azaltılması olacaktır. (Uhrig, 2004)

### **2.3.1. Hidrojen Üretimi**

#### ***Doğalgazın Buhar Reformasyonu***

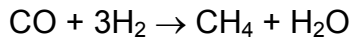
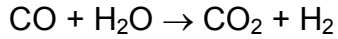
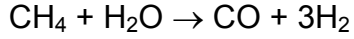
Hidrokarbonların (genellikle doğalgaz) buhar reformasyonu, hidrojen üretimi için en yaygın, ekonomik ve verimli yöntemdir.

Yöntem basitçe 3 ana adım içerir.

1-Gaz Üretim Sentezi

2-Su-Gaz Değişirmesi

3-Gaz Arıtması



Reformasyon reaksiyonu doğalgaz veya fuel oil'in yanmasıyla oluşan çok güçlü bir endotermik ve enerji sağlayıcı reaksiyondur. Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925 °C arasındadır. Buhar reformasyon yöntemi verimliliği, enerji girişi ve üretilen hidrojen oranı ile hesaplanır ki bu değer yaklaşık olarak %65 ile 75 arasındadır. Üretilen hidrojenin fiyatı yaklaşık olarak 6 \$/GJ'dır (Uhrig, 2004; Bossel et al.,2005).

### **Kısmi Oksidasyon**

Kısmi oksidasyon hidrokarbonları neftyağından daha ağır hale çevirmek için kullanılır. Çok yakında doğalgaz, etanol hatta benzinin kısmi oksidasyon dönüştürücüleri ile otomobil tahrikinde yakıt hücreleri ile beraber kullanılacağı ileri sürülmektedir. Bu işlemde, işlem sıcaklığı yaklaşık olarak 1150 °C ile 1350 °C arasındadır. Genel olarak kısmi oksidasyonun verimi buhar reformasyonundan düşük olup %50 civarındadır. Hidrojen yaklaşık olarak 10 \$/GJ fiyatla üretilebilir (Uhrig, 2004; Bossel et al.,2005).

## **Doğalgazın Termal Olarak Parçalanması**

Doğalgazın termal ayrımı uzun yıllardır değişik ürünler elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Bir metan-hava alevi, sıcaklığı 1400 °C'nin üzerine çıkarmak için kullanılır. Yan ürün (karbon siyahı) üretilebildiğinden bu yöntem ekonomik olarak oldukça uygundur. Ayrıca hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde CO<sub>2</sub> emisyonu sağlamayan tek yöntem olması da dikkate alınmalıdır (Uhrig, 2004; Bossel et al.,2005).

## **Kömür Gazlaştırılması**

Kömür gazlaştırılması işleminde toz haline getirilmiş kömür, atmosferik basınç altında oksijen ve buhar ile hızlıca parçalanarak oksidasyona uğratılır. Kömür gazlaştırılması işlemi özellikle katı yakıt taşıma gerekliliği ve büyük miktardaki kül atığından dolayı çok komplike bir işlem halini almaktadır. Genel olarak kömürün ucuz bir yakıt olmasına karşın kömür gazlaştırma işlevi hidrojen elde etmek için ucuz bir yöntem değildir. Hidrojen üretim fiyatı yaklaşık olarak 12 \$/GJ ile 14 \$/GJ arasında değişmektedir (Hauserman, 1994).

## **Biyokütleden Hidrojen Üretimi**

Biyokütleden hidrojen bir piroliz/gazlaştırma işlevi ile elde edilebilir. Biyokütle bir reaktör içinde yüksek sıcaklık ve düşük basınç altında işleme alınır. İşlem sonunda hidrojen, metan, CO<sub>2</sub>, CO ve azot elde edilir. Gaz akımlarının yüksek sıcaklıkta bulunmalarından dolayı hidrojen içeriği artar ve bu işlem sonunda oldukça yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilir.

Tüm sistem biyokütle hazırlama birimi ve reaktör dizaynı dışında kömür gazlaştırma santraline çok benzer. Ayrıca biyokütlenin daha düşük kalorifik değerinden dolayı kömür gazlaştırma santralinden daha büyük bir alana kurulmuşlardır (Nath and Das, 2003).

## **Sudan Hidrojen Üretimi**

### ***Elektroliz***

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Burada yalnız suyun ayrışmasına karşılık, su iyi bir iletken olmadığı için elektrolitin içine iletkenliği artırıcı olarak genelde potasyum hidroksit gibi bir madde eklenir.

Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimler de kullanılır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları tercih edilmemektedir. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim genelde 2 volt dolayındadır.

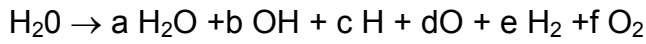
Kuramsal olarak, her metreküp oksijen için 2.8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, yukarıda özetlenen nedenlerle pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3.9-4.6 kW-saat arasında değişmektedir.

Buna göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Ancak, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde %90 verim elde edilmiştir. Pratikte kullanılan elektroliz hücrelerinde, nikel kaplı çelik elektrotlar kullanılmaktadır.

Su elektrolizinden hidrojen üretimi 50 yılı aşkın bir süredir bilinen basit bir altyapıya sahip olan, verimliliği yüksek ve hareketli parçası olmayan bir sistemdir (Uhrig, 2004; Bossel, 2005).

### **Suyun Direk Termal Ayrıştırılması (Termoliz)**

Su termal olarak 2000K sıcaklığının üzerinde ayrılabilir. Bu ayrışma aşağıdaki denklem ile gösterilebilir.



Ayrışma işleminin sadece % 1'lik kısmı 2000 K de,% 8,5'i 2500K de ve % 34'ü 3000K de gerçekleşir. Gazların karışım ürünü oldukça yüksek sıcaklıklardadır. Bu işlemin en büyük problemi reaksiyonu gerçekleştirmek için gerekli olan malzemelerin bu sıcaklığa dayanamamasıdır. İleriki yıllarda daha yüksek sıcaklıklara dayanan malzemeler bulundukça bu yöntem daha da yaygınlaşabilir (OECD/IEA, 2006).

### **Termokimyasal Çevrimler**

Hidrojenin termokimyasal üretimi termoliz için gereken sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla suyun kimyasal parçalanmasına izin verir. 1960'ların ortalarından bu yana hidrojen eldesi için 2000-3000 civarında termokimyasal çevrim bulunmuştur.

Ancak bunlardan sadece 20-30 kadarı günümüzde hidrojen üretimi için kullanılabilir durumdadır.

Bunlardan bazıları şunlardır;

- Sülfürik Asit-İyot Çevrimi
- Hibrid Sülfürik Asit Çevrimi
- Hibrid Sülfürik Asit-Hidrojen Bromür Çevrimi
- Kalsiyum Bromür-İyot Oksit Çevrimi

Sıcaklığa bağlı olarak değişmekle beraber bu yöntem ile oldukça yüksek (%40-%50) verim elde etmek mümkündür. Ancak kimyasalların saldığı toksik atıklar ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerde oluşun korozyon problemi metodun gelişmesi için çözülmesi gereken problemler arasında yer almaktadır (OECD/IEA, 2006).

## **Fotoliz**

Fotoliz sudan hidrojen elde etmek için enerji kaynağı olarak güneşini kullanan bir sistemdir ve fotobiyolojik sistemler, fotokimyasal çeviriciler veya fotoelektrokimyasal hücreler ile desteklenebilir. Bu yöntemle ilgili yeni ve cesaretlendirici çalışmalar yapılmaktadır (OECD/IEA, 2006).

### **2.3.2. Hidrojen Depolanması**

Hidrojenin belki de en önemli özelliği, depolanabilir olmasıdır. Bilindiği gibi, günümüzde büyük tutarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer bu gün, hidroelektrik santrallerinden enerji depolamamız mümkün olsaydı, enerji sorununu bir ölçüde çözmek mümkün olabilirdi. Ancak,

elektrik enerjisi için bilinen en iyi depolama yöntemi hala asitli akümülatörlerden başka bir şey değildir. Ancak, enerjiyi dolaylı olarak iki şekilde depolamak olanaklıdır. Bunlardan birincisi güneş enerjisinin fotosentez yoluyla bitkilere depolamak, yani selüloz üretmek, ikincisi ise hidrojen elde etmektir. Her iki yöntemde de elde edilen ürünler yakılarak veya başka enerjiye çevrilerek enerji kaynağı olarak kullanılır.

Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gazla benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Orta veya küçük ölçekte depolamak için en çok kullanılan yöntem, sıvılaştırılmış hidrojenin yüksek basınç altında (150 bar) çelik tüpler içinde tutulmasıdır. Ancak bu uygulama, büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntem olarak görülmektedir. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojeni düşük sıcaklıktaki tanklarda saklamaktır. Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu yöntemle depolanmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3800 m<sup>3</sup> sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 29 milyon MJ veya 8 milyon kWh'e karşılık gelmektedir.

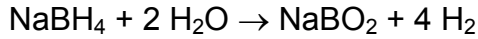
Hidrojenin bir diğer önemli özelliği de ekzotermik (ısıveren) kimyasal tepkimeyle, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrit biçimine dönebilmesidir. Bu özellik hidrojenin, metal veya metal alaşımlarla metal hidrit olarak, tekrar depolama için kullanılabilir olmasını sağlar. Hidrojeni daha iyi depolamak için çeşitli metal alaşımları üzerindeki çalışmalar günümüzde sürmekte olup, en iyi depolama için gerekli koşullar şartlar aşağıda verilmiştir (OECD/IEA, 2006; Ross, 2006; Züttel, 2003; Fakioğlu et al., 2004).

- Metal veya alaşım oldukça ucuz olmalı,
- Birim hacim başına en çok hidrojen depolamalı,

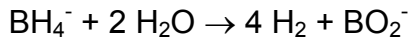
- Metal, hidrojenle kolayca tepkimeye girip hidrit oluşabilmeli ve oda sıcaklığında kararlı olmalı,
- Hidrojen gazı oldukça yüksek bir sıcaklıkta belirgin bir basınçta metalden ayrılabilmelidirler (Aiello et al., 1998).

#### 2.4. NaBH<sub>4</sub> Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler

Schlesinger ve Brown 1945'de alkali metal borhidürlerin hazırlanmasına yönelik bir yöntemi açıklamışlardır. Bu çalışmada, sodyum borhidürün suda çok yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu ve 400°C'ye kadar kararlı olduğunu ve Nikel sülfatın nikel borür, (Ni<sub>2</sub>B) haline indirgenmesi gibi metal tuzlarını metalik formlarına indirgemekte kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Schlesinger ve Brown (1953) daha sonra, sodyum borhidür çözeltilerinden hidrojen gazı üretilmesinde kullanılabileceğini gösterdikleri bir çalışmalarını yayınlamışlardır. Sodyum borhidür aşağıdaki su ile,



veya alkali borhidür çözeltisinde;



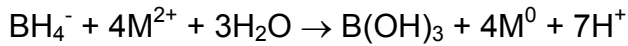
eşitliğine göre reaksiyona girer.

Schlesinger ve Brown (1953) metaborat (BO<sub>2</sub><sup>-</sup>) iyonunun oluşumunun hidroliz çözeltisini alkali hale getirdiğini ve çok hızlı bir biçimde reaksiyonu yavaşlattığını tespit etmişlerdir. Daha sonra, hidroliz işlemini hızlandırmak için çeşitli asitlerin kullanılabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca, hidroliz reaksiyonunu hızlandıran metal

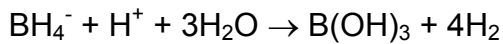


tuzlarının da kullanılabileceğini belirtmişlerdir.  $Mn(II)Cl_2$ ,  $Fe(II)Cl_2$ ,  $Co(II)Cl_2$ ,  $Ni(II)Cl_2$ , and  $Cu(II)Cl_2$  tuzlarını,  $NaBH_4$  çözeltisi ile indirgemiş ve oluşan siyah çökeltilerin hidroliz reaksiyonunu katalizlediğini göstermişlerdir.  $Co(II)Cl_2$  denenen tuzlar arasında en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiş ve ayrıca diğer çökeltilere göre en yüksek katalitik aktiviteye sahip çökeltiyi oluşturmuştur. Çökeltilerin piroforik özellikte oldukları tespit edilmiş ve bu nedenle oksitlenmesini engellemek için özen gösterilmesi gerektiğini söylemişlerdir.

Gardiner ve Collat (1964) sodyum borhidrür hidrolizi esnasında reaksiyon ara ürünü oluşumunu gözlemlemiş ve bu ara ürünü  $BH_3OH^-$  olarak tanımlamışlardır. Sodyum borhidrürün hidrolizi için iki adet psödo birinci derece reaksiyon şeması geliştirmişlerdir. Bu mekanizma daha sonra, tampon ve tampon olmayan asitlerin hidroliz üzerine etkilerini inceleyen, Kaufman ve Sen tarafından tekrardan düzenlenmiştir. Kaufman ve Sen, ayrıca hidroliz reaksiyonu için, geçiş metalleri katalizörleri ve bunların tuzları için de reaksiyon mekanizması geliştirmiştir. Metal tuzlarının katalizlediği reaksiyonlar metal ve asit katalizörleri ile aynı özellikleri göstermiştir. Bunun sebebi, indirgeme reaksiyonu esnasında proton oluşmasından kaynaklanmaktadır (Kaufman ve Sen, 1985; Walter, 2007) :



Buna göre indirgeme aşağıdaki reaksiyon üzerinden sonuçlanır:



Eğer metal, tuz halinde değil ise, toplam katalitik etki az olur ve metal sadece aşağıdaki gibi sıfırıncı dereceden kinetiğe göre kataliz reaksiyonuna girer:

$$d\text{NaBH}_4/dt=K_M$$

Literatürde  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizlenmesinde çeşitli katalizörlerle yapılmış çalışmalar mevcuttur (Çizelge 2.7.). Genel olarak bakıldığında: Nikel, kobalt, platin ve rutenyum bazlı katalizörlerle yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

#### **2.4.1. Nikel Bazlı Katalizörler**

Hua ve arkadaşları (2003), Schlesinger ve Brown'un hazırlama yöntemine benzer bir yöntem ile hazırladıkları Ni borür katalizörler ile çalışmışlardır. Hua ve arkadaşları,  $\text{Ni(II)Cl}_2$ 'nin sodyum borhidrür ile indirgenmesi ile oluşan siyah çökeltilerin katalitik aktivitelerinin, uygulanan ısıl işleme bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.  $80^\circ\text{C}$ 'de hava bulunan bir ortamda ısıl işleme tabi tutulan Nikel borür ( $\text{Ni}_{1.5-2}\text{B}$ ) ve taze hazırlanmış ve hiçbir ısıl işleme tabi tutulmamış olan Nikel borid ( $\text{Ni}_{1.8}\text{B}$ ) benzer bir kompozisyona sahip olmuştur.  $150^\circ\text{C}$ 'de vakum altında ısıl işlem uygulandığında ise kompozisyon  $\text{Ni}_{4-5}\text{B}$  olacak şekilde elementel nikel içeren kristal faza sahip olmuştur (Hua et al., 2003).

Çizelge 2.7. Sodyum borhidrür hidrolizinde kullanılan çeşitli katalizörler ve kullanım koşulları ve elde edilen sonuçlar.

Katalizörün Adı	T (°C)	C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	Hidrojen Üretim Hızı [ml/(dak.g)]	E <sub>akt.</sub> (kj/mol)	Kaynak
CoB	20	20	5	875	64.87	Jeong et al., 2005
RuB	20	20	5	1637	-	Jeong et al., 2005
NiCoB	28	2.7	15	2608	62	Ingersoll et al., 2007
CoB	-	20	5	2400	-	Jeong et al., 2007
CoB / Ni köpük	30	20	10	11000	33	Dai et al., 2008a
%5 Ru / IRA-400	32.5	7.5	-	601	-	Amendola et al., 2000a
%5 Ru / IRA-400	40	7,5	-	1098	-	Amendola et al., 2000a
CoB	15	2	5	2970	-	Wu et al., 2005
CoB / Ni köpük	20	25	3	7200	-	Lee et al., 2007
CoB / $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	5	5	220	32.63	Ye et al., 2007
Co /Aktif Karbon	-	5	5	-	45.64	Ye et al., 2007
Co-P / Cu	30	10	1	954	-	Cho and Kwon, 2007
Pt/C	-	10	5	29.6	-	Bai et al., 2006
Pt / LiCoO <sub>2</sub>	25	10	5	2700	70.4	Liu et al., 2008
Ru / LiCoO <sub>2</sub>	25	10	5	3000	68.5	Liu et al., 2008
Ru / IRA 400	25	20	10	199	47	Amendola et al., 2000b
Co-W-B/ Ni köpük	30	20	5	15000	29	Dai et al., 2008b
NiB	60	10	5	1289	-	Walter et al., 2008
CoB	60	5	5	6000	-	Walter et al., 2008
Ru	60	5	5	18596	-	Walter et al., 2008

Metin ve Özkar (2006; 2007) sulu çözeltilerde nikel (II) asetilasetonatın sodyum borhidrür ile indirgenmesi ve hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirilmesi ile elde edilmiş nikel(0) nanoküpleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanmışlar ve reaksiyonun katalizör derişimine göre birinci dereceden, substrat derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca ürettikleri katalizörlerin ilgili reaksiyon için saf nikel katalizörlere ( $E_{akt}=73$  kJ/mol) göre daha düşük aktivasyon enerjisine ( $E_{akt}=54$  kJ/mol) sahip olduğunu bulmuşlardır.

Bir başka çalışmada ise filament halindeki Ni, polimerik yapı ile karıştırılarak Ni köpük adı verilen katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin dayanıklılığı incelenmiş ve 200 döngü sonrasında katalizör yüzeyinde bazı birikmelerin olduğu ve  $H_2$  üretim hızlarının düştüğü tespit edilmiştir. Yapılan XRD ve XPS analizlerinde bu yapıların  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , potasyum borat bileşigi ( $KB_xO_y$ ) ve bor oksit olduğu görülmüştür (Kim et al., 2004a).

Kim ve arkadaşları (2004b)'ye ait bir başka çalışmada ise polimerik yapılar ile Ni, filament halindeki nikel ve kobalt karıştırılmış ve elde edilen katalizörler birbirleri ile karşılaştırılmıştır. En yüksek  $H_2$  üretim hızı kobalt ile hazırlanan katalizörde, daha sonra ise sırasıyla filament halindeki nikel ve nikelde elde edilmiştir. Bunun üzerine Filament nikel ile kobalt karıştırılarak denemeler yapılmış ve %20 oranında filament nikelin kobalt ile karıştırılmasının hidrojen üretim hızını daha da arttırdığı tespit edilmiştir.

Liu ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada Ni ve Co bazlı katalizörlerin performanslarını incelemişlerdir. Ni katalizörler için dört farklı Ni kaynağı ile denemeler yapmışlar ve en yüksek hidrojen üretim hızına Raney Ni ile yapılan çalışmada ulaşmışlardır (Çizelge 2.8.)

Çizelge 2.8. Farklı Ni kaynakları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin 293K'deki performans özellikleri (Liu et al., 2006).

Katalizör	Hidrojen üretim hızı (ml/dak/g katalizör)
NiCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	9.8
NiF <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	34.7
Ni <sub>2</sub> B	18.3
Raney Ni	228.5

#### 2.4.2. Kobalt Bazlı Katalizörler

2005 yılında yapılan bir çalışmada Ru, Co, Ni, Mn ve Cu tuzları kullanılarak indirgeme metodu ile katalizörler hazırlanmıştır. Mn, Fe ve Cu tuzlarının, sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilmesinde başarılı olmadığı sonucunu bildirmişlerdir. Ru tuzu kullanılarak hazırlanan katalizör en iyi sonuçları verirken, Co bazlı katalizör ikinci sırada yer almıştır. Hazırlanan Co bazlı katalizör 2 W PEM yakıt hücresinde kullanılarak bir cep telefonuna güç sağlanmıştır (Jeong et al., 2005).

Co bazlı katalizörler kullanılarak sürekli sistemlerde hidrojen üretimi çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalarda Co bazlı katalizörler gözenekli Ni köpükler üzerinde hazırlanmış ve sistemden 400 W gücündeki PEM yakıt hücresini çalıştırabilecek şekilde 120 dakika boyunca >6.5 L/dak hız ile hidrojen üretilmiştir. Sürekli sistemin çalışma koşulları optimize edilmiş ve % 20 NaBH<sub>4</sub> ve %1 NaOH içeren çözelti ile 17.5 ml/dak akış hızının en uygun çalışma koşulu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, NaBH<sub>4</sub> derişiminin arttırılmasının çözeltinin viskozitesini arttırması sebebiyle hidrojen üretim hızını düşürdüğü söylenmiştir (Kim et al., 2007).

Jeong ve arkadaşlarının (2007) yaptığı çalışmada Co kaynağı olarak CoCl<sub>2</sub> ve CoSO<sub>4</sub> kullanılmasının ve 130, 250 ve 450°C'de kalsinasyon yapılmasının etkileri incelenmiştir. Co kaynağı olarak CoCl<sub>2</sub> tuzunun kullanılması ve 250°C'de kalsinasyon yapılması ile en yüksek hidrojen üretim hızı (2400 ml/dak. g kat.) değeri elde edilmiştir. Ayrıca makalede, kalsinasyon sıcaklığının arttırılması ile

CoB, Co<sub>2</sub>B, Co<sub>3</sub>B ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yapılarının kristallenmesinin arttırdığı, fakat Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşiğinin sodyum borhidrürün hidrolizlenmesin de hiçbir aktivite göstermediği belirtilmiştir. Co bazlı katalizörlerle yapılan bir başka çalışmada da kobaltın bor ile alaşımlanmasının kobalt oksidasyonunu kısmen de olsa engellediği ve bunun sonucunda aktif bir katalizör olarak davrandığı tespit edilmiştir (Patel et al., 2007).

Wu ve arkadaşlarının (2005) çalışmasında 90, 300, 500 ve 700°C'de kalsinasyon yapılmasının etkileri incelenmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda; 0.4 mol/L CoCl<sub>2</sub> çözeltisinin, % 5 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içeren çözelti ile indirgenmesi ile hazırlanan katalizörlerdeki metalik Co içeriğinin artan kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir. En yüksek yüzey alanı değeri olan 32m<sup>2</sup>/g'a, 300°C'de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizörde ulaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile yüzey alanında ciddi bir düşme gözlenmiştir.

Co bazlı katalizörlerin Ni köpük üzerinde çöktürülmesi ile hazırlanan ve 100-500°C arasında kalsinasyon yapılmasının incelendiği bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızına 250°C'de kalsinasyon yapıldığında ulaşılmıştır. 200°C'de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizörün BET yüzey alanı 40.7 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür (Lee et al., 2007).

Destek materyali olarak  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve aktif karbon kullanılan bir çalışmada  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldığında daha iyi performans elde edildiği ve hidrojen üretim hızı olarak 220 ml/dak g kat. değerine ulaşıldığı raporlanmıştır. Yapılan yüzey alanı ölçümü analizlerinde Co ile etkileşime sokulan destek materyallerinin yüzey alanlarının %10-20 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Ye et al., 2007).

### 2.4.3. Platin Bazlı Katalizörler

Ersöz ve arkadaşlarının (2006; 2007) yaptığı çalışmalarda kullanılan katalizör, emdirme yöntemi ile hazırlanmış Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörüdür. Katalizör destek malzemesi olan LiCoO<sub>2</sub> katı hal tepkimesi ile hazırlanmıştır. 500-700°C arasında kalsine edilen katalizörlerin benzer hidrojen üretim hızlarına sahip oldukları daha yüksek sıcaklıklarda ise hızın düştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, azalan NaBH<sub>4</sub> ve NaOH miktarlarıyla hidrojen üretim hızları artmıştır.

Pt bazlı katalizörlerin, TiO<sub>2</sub>, CoO ve LiCoO<sub>2</sub> gibi farklı materyallerin üzerine desteklenmesi ile yapılan çalışmalarda Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörünün diğerlerine kıyasla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya çıkmıştır (Kojima et al., 2002). Bu çalışmanın ardından aynı grup, gravimetrik hidrojen yoğunluğunu arttırmak için; Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörü, NaBH<sub>4</sub>, stokiyometrik oranda su varlığında ve H<sub>2</sub> basıncında deneyler gerçekleştirmişler ve şaşırtıcı bir biçimde artan basınç ile verimin arttığı sonucuna ulaşmışlardır. 0.6 MPa H<sub>2</sub> basıncının üzerinde neredeyse teorik H<sub>2</sub> verimine ulaşabileceğini bulmuşlardır (Kojima et al., 2004b). Kojima ve arkadaşlarına (2004a) ait bir başka çalışmada ise balpeteği şeklindeki monolit yapıların üzerini Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörü ile kaplamışlar ve sürekli sistem çalışarak 10kW ölçekli yüksek saflıkta hidrojen üretebilen bir hidrojen üretici geliştirmişlerdir. Sistem, NaBH<sub>4</sub> yakıt tankı, pompa, yan ürün (NaBO<sub>2</sub>) depolama tankı, ayırıcı ve hidrür reaktöründen oluşmaktadır. Sistemde kullanılan çözeltinin gravimetrik ve hacimsel hidrojen yoğunluğu, sırasıyla % 2 ve 1.5 kg/100 L olacak şekilde ayarlanmış ve en yüksek hidrojen üretim hızı olarak 120 nL/dak. değerine ulaşılmıştır.

Farklı destek materyallerinin kullanılmasının etkilerini görmek amacıyla IRA-400 anyonik reçine ve LiCoO<sub>2</sub> üzerine Pt ve Ru desteklenmiştir. LiCoO<sub>2</sub>'in destek materyali olarak kullanılmasının daha iyi sonuçlar verdiği, Pt ve Ru'nun beraber kullanılmasıyla hazırlanan katalizörlerin Pt ve Ru'nun ayrı ayrı kullanılmasına göre daha hızlı hidrojen ürettikleri ve ayrıca %10 NaBH<sub>4</sub> derişimden daha yüksek derişimlerde hızın düştüğü tespit edilmiştir (Krishnan et al., 2005). Daha sonraki

çalışmada Pt-Ru metalleri NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Vulcan-XC72, IrO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> materyallerine desteklenmiştir. Sonuçlar, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve LiCoO<sub>2</sub>'nin hidrojen üretiminde iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarında hidroliz reaksiyonu sonrasında destek materyalindeki kobaltın bir kısmın amorf CoB yapısına döndüğü tespit edilmiştir (Krishnan et al., 2007).

Xu ve arkadaşlarının (2007) yaptığı bir çalışmada destek materyali olarak aktif karbon, karbon siyahı ve  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmış ve yüksek yüzey alanı sebebiyle aktif karbon üzerine desteklenen Pt bazlı katalizörlerin daha iyi sonuçlar verdiği ve katalizörlerin 300°C'de kalsine edilmesinin uygun olduğu tespit edilmiştir. Farklı karbon kaynaklarının destek materyali olarak kullanımının incelendiği bir başka çalışmada, Vulcan XC-72R, asetilen siyahı ve pearly siyahı kullanılmış ve 100 mg, %20 Pt içeren katalizörlerin 299 W gücündeki PEM yakıt hücrelerini besleyebilme kapasitesinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca katalizörlerin, Pt içeriği arttıkça yüzey alanlarında belirgin bir düşme gözlenmiştir (Wu et al., 2004).

Simagina ve arkadaşları (2005, 2008) farklı metallerin ve destek materyallerin hidrojen üretimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında metal olarak Rh, Pt, Ru ve Pd; destek materyali olarak ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, karbon, TiO<sub>2</sub> ve LiCoO<sub>2</sub> kullanmışlardır. 200 rpm ve üzerindeki hızlarda reaksiyon hızının karıştırma hızı ile etkilenmediğini ve buna bağlı olarak reaksiyonun dış difüzyon sınırlamalarından etkilenmediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine desteklenmiş ve %1 Pt içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol olarak bulunmuştur. Kullanılan metaller aktiflik açısından Rh>Ru>Pt>Pd şeklinde sıralanmıştır. Platinin desteklendiği materyallere göre katalizörün aktifliği sıralandığında ise; LiCoO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>>karbon>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilmiştir.



#### 2.4.4. Rutenyum Bazlı Katalizörler

Amendola ve arkadaşlarının (2000a) yaptığı çalışmada anyonik ve katyonik reçineler üzerine %5 olacak şekilde Ru tutturulmuştur. %20 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içeren çözelti ile yapılan H<sub>2</sub> üretim performansı deneylerinde, anyonik reçineler, katyonik olanlara göre daha iyi sonuç vermiştir. A-26 ve IRA-400 isimli anyonik reçineler ile en yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşılmıştır. Çalışmada, NaBH<sub>4</sub> hidrolizlenmesinin, reaksiyonunun ilk aşamasında yüzey reaksiyonu olarak gerçekleştiği ve Ru katalizörler üzerine BH<sub>4</sub><sup>-</sup> adsorpsiyonu ile oluştuğu ve sıfırıncı dereceden kinetiğe sahip olduğu belirtilmiştir. Çok düşük NaBH<sub>4</sub> derişimlerinde (% 0.1) dahi sıfırıncı dereceden reaksiyon gözlenmiştir. Amendola ve arkadaşlarının (2000b) devam çalışmasında % 5 Ru içeren anyonik reçineler üzerine tutturulmuş katalizörler ile hidrojen gazı üretici prototipi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu prototipin güvenli ve hızlı olduğu, kolay kontrol edilebildiği ve içten yanmalı motorları ve yakıt hücreli güç sistemlerine hidrojen sağlaması için sistemlere kolayca entegre edilebileceği söylenmiştir.

Soljel metodu ile hazırlanmış olan sülfatlanmış zircon üzerine ağırlıkça % 0.5-4 aralığında Ru tutturulan bir çalışmada; NaBH<sub>4</sub>, NaOH ve Ru derişimlerine göre reaksiyon dereceleri incelenmiş ve çalışılan deney koşullarında  $r=k[\text{NaBH}_4]^{0.23}[\text{NaOH}]^{-0.35}[\text{Ru}]^{1.27}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca; % 1 Ru içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. % 4 Ru-SZ katalizörünün kullanıldığı deneyde 24°C sıcaklıkta en iyi değerlere ulaşılmış ve katalizör başına 0.36 L H<sub>2</sub> dak<sup>-1</sup> gr<sup>-1</sup>, Ru başına ise 9.1 L H<sub>2</sub> dak<sup>-1</sup> gr<sup>-1</sup> değerine ulaşılmıştır (Demirci and Garin, 2008).

Özkar ve Zahmakıran (2005); sodyum asetat ile sabitlendirilmiş nanokümler yapısında hazırladıkları Ru katalizörler ile yaptıkları çalışmada NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin katalizör derişimine göre birinci dereceden, substrat derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğunu tespit etmişlerdir. Devam çalışmalarında ise (Zahmakıran and Özkar, 2006); %10 NaOH içeren deney ortamında aktivasyon enerjisini 43

kJ/mol olarak bulmuşlardır. NaOH içermeyen ortamda ise katalizörün aktivasyon enerjisi 41 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşlarının (2007) çalışmasında karbon üzerine tutturulmuş Ru katalizörler ile NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin detaylı bir kinetik incelemesi yapılmıştır. Deneysel veriler düşük sıcaklıklarda sıfırıncı dereceden kinetik davranışı gösterirken yüksek sıcaklıklarda birinci dereceden kinetik davranış göstermiştir. Deneysel gözlemlere göre bir kinetik model geliştirilmiştir. Buna göre reaksiyon iki önemli basamaktan oluşmaktadır: sodyum borhidrürün yüzeye adsorplanması ve adsorplanan parçacığın katalizör yüzeyindeki reaksiyonu. Bu basamaklar Langmuir-Hinshelwood modeline göre birleştirilmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda elde edilen reaksiyon hızları yardımıyla Arrhenius grafiği çizilerek aktivasyon enerjisi 66.9 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Farklı reaktör tiplerinin denendiği bir çalışmada, katalizör olarak farklı derişimlerde Ru içeren karbon katalizörler kullanılmıştır. NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin derişimi ise ağırlıkça % 25 olarak seçilmiştir. Bu değere sahip bir çözelti ağırlıkça % 2.6 hidrojene sahip olmakla birlikte reaksiyon esnasında suyun hidrojenini de alarak % 5.2 değerine ulaşmaktadır. Çalışmada bu değer American Enerji Bölümünün yakıt pili uygulamaları için hedef koyduğu ağırlıkça % 6 hidrojen içeriğine yakın olduğu belirtilmiştir. Deneyler sabit yataklı reaktörde ve boru tipi reaktörde yapılmıştır. Sıcaklık ve akış hızının reaksiyon hızını etkilediği tespit edilmiştir. Akış hızının düşük olduğu durumlarda, reaktör içerisinde kalma süresinin artmasından dolayı daha yüksek reaksiyon hızları elde edilmiştir (Richardson et al., 2005).

### 3. REAKSIYON KİNETİĞİ ANALİZİ

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim miktarının zamanla değişim verileri elde edilmiştir. Elde edilen verilerin analiz edilebilmesi için hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen hız değerleri yardımıyla farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim hızı değerleri hesaplanarak katalitik reaksiyonlar için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Verilerin analiz edilmesinde reaksiyon hızlarının bulunması için integral yöntem kullanılmıştır (Fogler, 1999). Deney sonuçlarından elde edilen hız değerlerinin yorumlanabilmesi için kesikli sistemde elde edilen verilerin uyduğu bir yarı-ampirik kinetik modelin (sıfırıncı dereceden, birinci dereceden, n-inci dereceden reaksiyon... vb. gibi) ya da mekanizmadan yola çıkan Langmuir-Hinshelwood eşitliği gibi daha temel bir modelin tespit edilmesi gerekmektedir.

#### 3.1. Sıfırıncı Dereceden Kinetik

$V$  hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{kat}$  olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı, sıfırıncı dereceden kinetiğe göre Eş. 3.1'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat}k_0}{V} \quad (3.1.)$$

Eşitlikteki  $k_0$ 'ın birimi mol/(ağırlık<sub>kat</sub>.zaman)'dır. Eşitlik 3.1.'in zamana göre integrali alınırsa ve  $C_{NaBH_4}$ 'ün negatif bir değere sahip olamayacağı göz önünde bulundurulursa Eş. 3.2. elde edilir.

$$C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4} = \frac{m_{kat}k_0}{V} t \quad t < \frac{C_{NaBH_4 0}V}{m_{kat}k_0} \quad (3.2.)$$

Eşitliğe göre  $t$ 'ye karşı  $C_{NaBH_4 0} - C_{NaBH_4}$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, sıfırıncı dereceden hız sabiti olan  $k_0$ 'ın hesaplanmasında

kullanılabilir. Teoride, eğer reaksiyon başlangıç döneminde sıfırıncı dereceden ise doğrunun orijinden geçmesi gereklidir.

### 3.2. Birinci Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{kat}$  olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı birinci dereceden kinetiğe göre Eş. 3.3'deki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat}k_1C_{NaBH_4}}{V} \quad (3.3.)$$

Eşitlikteki  $k_1$ 'in birimi hacim/(ağırlık<sub>kat</sub>.zaman)'dır. Eşitlik 3.3. ayrılır ve zamana göre integrali alınırsa Eş. 3.4. ve 3.5. elde edilir.

$$\int_{C_{NaBH_40}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}} = \frac{m_{kat}k_1}{V} \int_0^t dt \quad (3.4.)$$

$$-\ln\left(\frac{C_{NaBH_40}}{C_{NaBH_4}}\right) = \frac{m_{kat}k_1}{V} t \quad (3.5.)$$

Eşitliğe göre  $t$ 'ye karşı  $\ln(C_{NaBH_4} / C_{NaBH_40})$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, birinci dereceden hız sabiti olan  $k_1$ 'in hesaplanmasında kullanılabilir.

### 3.3. n-inci Dereceden Kinetik

V hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{kat}$  olan kesikli bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı n-inci dereceden kinetiğe göre Eş. 3.6'daki gibi gösterilir:

$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = \frac{m_{kat}k_nC_{NaBH_4}^n}{V} \quad (3.6.)$$

Eşitlikteki  $k_n$ 'in birimi hacim<sup>n</sup>/(mol<sup>n-1</sup>.ağırlık<sub>kat</sub>.zaman)'dır. Eşitlik 3.6. ayrılır ve zamana göre integrali alınır Eş. 3.7. ve 3.8. elde edilir.

$$-\int_{C_{NaBH_4 0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = \frac{m_{kat}k_n}{V} \int_0^t dt \quad (3.7.)$$

$$\frac{1}{1-n} \left( C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n} \right) = \frac{m_{kat}k_n}{V} t \quad (n \neq 1) \quad (3.8.)$$

Eşitliğe göre  $t$ 'ye karşı  $(1/1-n)(C_{NaBH_4 0}^{1-n} - C_{NaBH_4}^{1-n})$  grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, n-inci dereceden hız sabiti olan  $k_n$ 'nin hesaplanmasında kullanılabilir (Zhang, 2006; Fogler, 2005).

### 3.4. Langmuir-Hinselwood Modeli

Tez çalışması kapsamında incelenen reaksiyon katalizör yüzeyinde gerçekleşen sıvı faz reaksiyondur. Reaksiyonun kinetik olarak önemli iki basamaktan oluştuğu kabul edilirse, birinci basamakta katalizör yüzeyine  $BH_4^-$ 'ün adsorpsiyonu Eş. 3.9'daki gibi gösterilir.



Langmuir adsorpsiyonu

$$\theta_{BH_4} = \frac{KC_{NaBH_4}}{1 + KC_{NaBH_4}} \quad (3.10.)$$

İkinci basamak ise adsorplanan parçacıklardan hidrojenin oluşumu reaksiyonudur (Eş. 3.11.).



Ortamdaki su miktarı çok olduğu için, reaksiyonun,  $\text{NaBH}_4$  moleküllerinin adsorplanma miktarı olan  $\theta_{\text{BH}_4}$  ile doğru orantılı olduğu kabul edilmektedir. Buna göre,  $V$  hacmine sahip ve katalizör ağırlığı  $m_{\text{kat}}$  olan bir reaktörde birim hacim başına reaksiyon hızı Eş. 3.12'deki gibi gösterilir.

$$-r_{\text{NaBH}_4} = \frac{m_{\text{kat}} k_L \theta_{\text{BH}_4}}{V} \quad (3.12.)$$

Bu eşitlikte  $k_L$ 'nin birimi  $\text{mol}/(\text{ağırlık}_{\text{kat}} \cdot \text{zaman})$ 'dır. Eşitlik 3.10. ve 3.12. birleştirilirse, Eş. 3.13. elde edilir.

$$-r_{\text{NaBH}_4} = -\frac{dC_{\text{NaBH}_4}}{dt} = \frac{m_{\text{kat}} k_L}{V} \frac{KC_{\text{NaBH}_4}}{1 + KC_{\text{NaBH}_4}} \quad (3.13.)$$

Eşitlik 3.13'deki adsorplanan parçacığa göre birinci dereceden olan Langmuir adsorpsiyon izoterm ve kinetikleri literatürde Langmuir-Hinshelwood modeli olarak adlandırılır. Eşitlik 3.13'e göre reaksiyon, yüksek sodyum borhidrür derişimlerinde görünür sıfıncı dereceden olup, sodyum borhidrür derişimi azaldığında birinci dereceden bir reaksiyon gibi davranabilir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilere doğrusallaştırılmış modeller uygulanırken, deneyin başlangıcında meydana gelen gecikmelerden kaynaklanan ve doğrusallaşmadan sapan bazı veriler kullanılmamıştır. Birçok deneyin sonunda ortamdaki sınırlı miktardaki substrattan dolayı sıfıncı dereceden reaksiyondan sapma meydana gelmiştir. Bu veriler de yine hesaplamalarda kullanılmamıştır. Yapılan kinetik incelemeler sonucunda elde edilen sonuçlar sodyum borhidrürün hidrolizinde substrat derişimine göre reaksiyonun sıfıncı dereceden gerçekleştiğini göstermektedir, ancak bu sonuç yukarıda da açıklandığı gibi Langmuir-Hinshelwood kinetiğinin özel bir durumundan ( Eş. 3.13'de,  $KC_{\text{NaBH}_4} \gg 1$ ) dolayı olabilir. Lineer hidrojen üretim hızı-zaman ilişkisinden kaynaklanan sıfıncı dereceden reaksiyon hızı, literatürdeki kinetik incelemeler ile de benzerlik göstermektedir.

## 4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

### 4.1. Deney Düzenegi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan düzenek Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Hidrojen üretim miktarları bu düzenek yardımı ile ölçülmüş, elde edilen veriler daha sonra değerlendirilerek hidrojen üretim hızları (EK.2.) hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesinde kullanılan düzenek.

Şekil 4.1’den de görüldüğü gibi katalizör yardımı ile  $\text{NaBH}_4$ ’den hidrojen elde edilmesi reaksiyonu ceketli reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney başlamadan önce kullanılacak katalizör miktarı tartılarak reaktör içerisine konulmuştur. Çalışmalarda kullanılacak çözelti ise reaktörün üst kısmında bulunan ceketli damlatma hunisine yerleştirilmiştir. İstenilen sıcaklık sirkülatör yardımı ile sağlandıktan sonra sistem kapatılmış, manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırma işlemi yapılarak reaksiyon başlatılmıştır. Düzenegin, kapalı bir sistem olması sebebiyle açığa çıkan gaz yer değiştirme prensibi gereği yukarıdaki balonlarda bulunan suyu iterek terazi üzerine yerleştirilmiş cam balona doğru akmasını

sağlamıştır. Terazi uygun bir yazılım vasıtası ile bilgisayara bağlanmış ve bu şekilde istenilen zaman aralıklarında balonda toplanan suyun miktarları kaydedilmiştir.

Çizelge 4.1. Hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesi için kurulan düzenekte kullanılan ekipmanların marka ve modelleri.

<b>Kullanılan Cihazın Adı</b>	<b>Marka ve Modeli</b>
Sirkülatör	Haake DC30 K20
Manyetik karıştırıcı	IKA Big Squid
Terazi	Mettler Toledo PB 4002-S/FACT
Peristaltik pompa	Masterflex 7523-27
Bilgisayar	Hewlett Packard/Vectra

#### 4.2. Kullanılan Kimyasallar

Katalizörlerin sentezlenmesi ve sentezlenen katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının tespit edilmesine yönelik yapılan deneylerde kullanılan kimyasalların listesi ve markaları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları.

<b>Kimyasalın Adı</b>	<b>Markası</b>
CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (analitik saflıkta, %99.0)	Merck / 102539
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (analitik saflıkta, %98.0)	Merck / 106717
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> .6H <sub>2</sub> O (analitik saflıkta, % 99.9)	Alfa Aesar / 011051
RuCl <sub>3</sub> (susuz) (analitik saflıkta, %99.99) (Ru %48,2)	Alfa Aesar / 011808
NaBH <sub>4</sub> (analitik saflıkta, %98.0)	ABCR GmbH&Co. / B-5038
NaOH (analitik saflıkta, %99.0)	Merck / 106498



### 4.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

#### 4.3.1. Co bazlı katalizörlerin hazırlanması

0.1 M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi buz banyosunda 278K'ne soğutulduktan sonra damla damla  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi eklenmiştir. Tez çalışması kapsamında indirgemedede kullanılan  $\text{NaBH}_4$  miktarının etkisinin gözlenmesi amacıyla farklı (%1  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %94  $\text{H}_2\text{O}$  ve %5  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %90  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{NaBH}_4$  derişimlerine sahip çözeltiler kullanılarak indirgeme yapılmıştır. Bu işlem esnasında sıcaklık 278-283K arasında tutulmuştur. Siyah renkli çökeltiler (Co bazlı katalizörler) oluştuktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin fazlası eklenmiş ve gaz çıkışı bitene kadar buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzöldükten sonra saf su ile 2-3 kez yıkanmış ve vakum etüvde 378K'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra azot ortamında 2 saat istenilen sıcaklıkta (473-873K aralığında) tutularak kalsine edilmiştir.

Tez Çalışması kapsamında hazırlanan Co bazlı katalizörler şu şekilde sıralanabilir;

- %1  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 473K'de kalsine edilmiş katalizörler,
- %1  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 673K'de kalsine edilmiş katalizörler,
- %1  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 873K'de kalsine edilmiş katalizörler,
- %5  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 473K'de kalsine edilmiş katalizörler,
- %5  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 673K'de kalsine edilmiş katalizörler,
- %5  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş, 873K'de kalsine edilmiş katalizörler.

#### 4.3.2. Ni bazlı katalizörlerin hazırlanması

0.1 M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi buz banyosunda 278K'ne soğutulduktan sonra damla damla  $\text{NaBH}_4$  (%1  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %94  $\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi eklenerek indirgeme yapılmıştır. Bu işlem esnasında sıcaklık 278-283K arasında tutulmuştur. Siyah renkli çökeltiler (Ni bazlı katalizörler) oluştuktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin fazlası eklenmiş ve gaz çıkışı bitene kadar buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzöldükten sonra saf su ile 2-3 kez

yıkanmış ve vakum etüvde 378K'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra azot ortamında 2 saat 473K'de tutularak kalsine edilmiştir.

#### **4.3.3. NiCo (1/1) bazlı katalizörlerin hazırlanması**

0.1 M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi ve 0.1 M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi 1/1 oranlarında karıştırılarak hazırlanmış ve buz banyosunda 278K'ne soğutulduktan sonra damla damla  $\text{NaBH}_4$  (%1  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %94  $\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi eklenerek indirgeme yapılmıştır. Bu işlem esnasında sıcaklık 278-283K arasında tutulmuştur. Siyah renkli çökeltiler (NiCo (1/1) bazlı katalizörler) oluştuktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin fazlası eklenmiş ve gaz çıkışı bitene kadar buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzöldükten sonra saf su ile 2-3 kez yıkanmış ve vakum etüvde 378K'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra azot ortamında 2 saat 473K'de tutularak kalsine edilmiştir.

#### **4.3.4 Pt bazlı katalizörlerin hazırlanması**

0.01 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi buz banyosunda 278K'ne soğutulduktan sonra damla damla  $\text{NaBH}_4$  (%1  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %94  $\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi eklenerek indirgeme yapılmıştır. Bu işlem esnasında sıcaklık 278-283K arasında tutulmuştur. Siyah renkli çökeltiler (Pt bazlı katalizörler) oluştuktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin fazlası eklenmiş ve gaz çıkışı bitene kadar buz banyosunda karıştırılmaya devam edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzöldükten sonra saf su ile 2-3 kez yıkanmış ve vakum etüvde 378K'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra azot ortamında 2 saat 473K'de tutularak kalsine edilmiştir.

#### **4.3.5 Ru bazlı katalizörlerin hazırlanması**

0.01 M  $\text{RuCl}_3$  çözeltisi buz banyosunda 278K'ne soğutulduktan sonra damla damla  $\text{NaBH}_4$  (%1  $\text{NaBH}_4$ , %5  $\text{NaOH}$ , %94  $\text{H}_2\text{O}$ ) çözeltisi eklenerek indirgeme yapılmıştır. Bu işlem esnasında sıcaklık 278-283K arasında tutulmuştur. Siyah renkli çökeltiler (Ru bazlı katalizörler) oluştuktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinin fazlası eklenmiş ve gaz çıkışı bitene kadar buz banyosunda karıştırılmaya devam

edilmiştir. Vakum altında uygun filtreden süzöldükten sonra saf su ile 2-3 kez yıkanmış ve vakum etüvde 378K'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra azot ortamında 2 saat 473K'de tutularak kalsine edilmiştir.

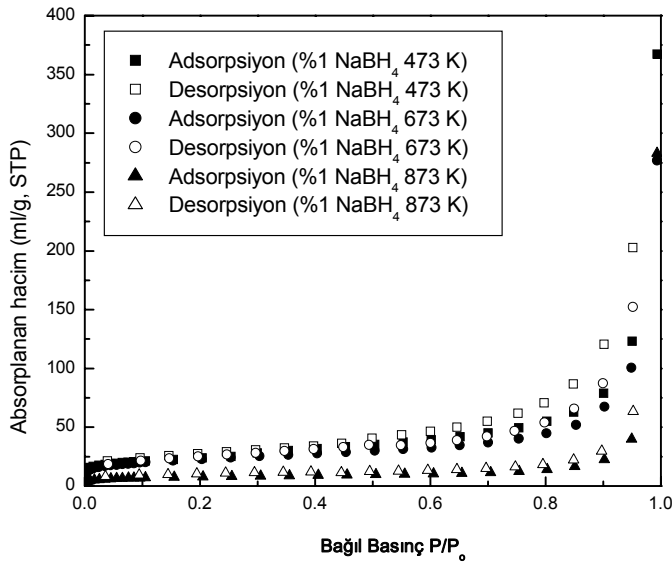
#### **4.4. Kullanılan Yazılımlar**

Tez çalışmasında; elde edilen verilerin değerlendirilmesi, grafiklerin çizimi ve deney sonuçlarının modellenmesi amacıyla "Microcal (TM) Origin® Version:6.0" paket programı kullanılmıştır. Ayrıca, "Mettler Toledo Balance Link Version 4.01" isimli yazılım yardımı ile deney düzneğinde teraziden elde edilen verilerin bilgisyara aktarılması sağlanmıştır.

## 5. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

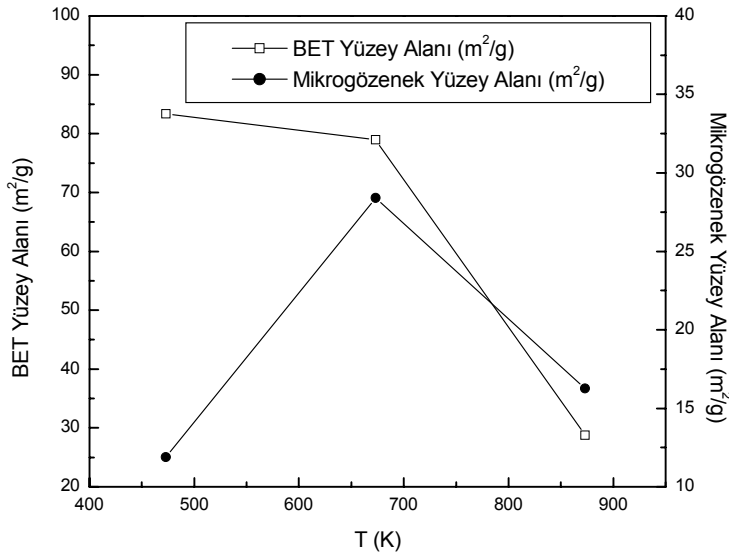
### 5.1. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı analizi

Katalizör performansını etkileyen önemli faktörlerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri Quantachrome Autosorb 1C model cihaz ile sıvı azot ortamında 77K'de yapılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri incelenerek numunelerin; BET yüzey alanına, gözenek büyüklüğü dağılımına, gözenek hacmine, ortalama gözenek boyutuna bakılarak karakterizasyonları yapılmıştır. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 5.1'de görülmektedir. İzotermelerden, sentezlenen katalizörlerin çok az miktarda mikrogözenek yapısına sahip olduğu, mezo ve makro gözeneklerin çok olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi artan kalsinasyon sıcaklığı ile numunelerin adsorpsiyon kapasitelerinde de gözle görülür bir düşme meydana gelmiş ve bu durum, yüzey alanı analizlerinde daha düşük değerlerin elde edilmesine sebep olmuştur.



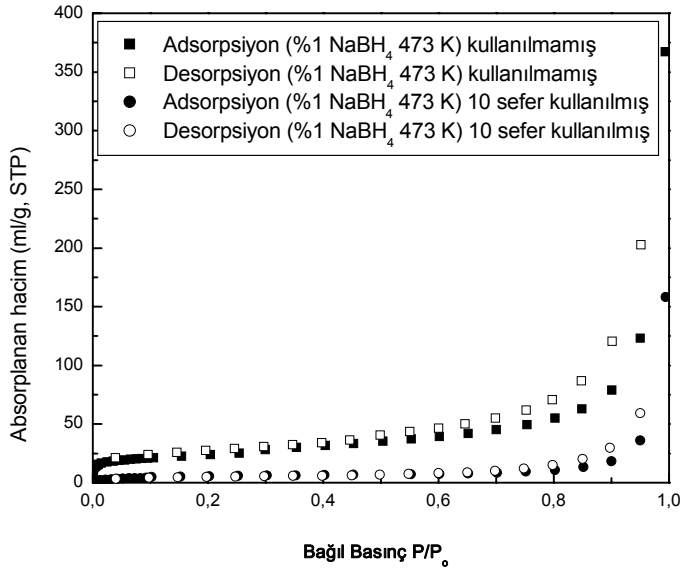
Şekil 5.1. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.

%1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET yüzey alanları ve mikrogözenek yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişiminin verildiği Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla BET yüzey alanında düşüş gözlenmiştir. En yüksek BET yüzey alanı değeri olan  $83.36 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a, kalsinasyonun  $473\text{K}$ 'de yapıldığı katalizörde ulaşılmıştır (Çizelge 5.1.). Mikrogözenek yüzey alanı ise artan sıcaklık ile artmış ve en yüksek mikrogözeneklilik,  $673\text{K}$ 'de kalsinasyon yapılan numunede  $28.40 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Bu numunede mikrogözenekliliğin fazla olduğu Şekil 5.1'deki numuneye ait adsorpsiyon izoterminden de görülmektedir.



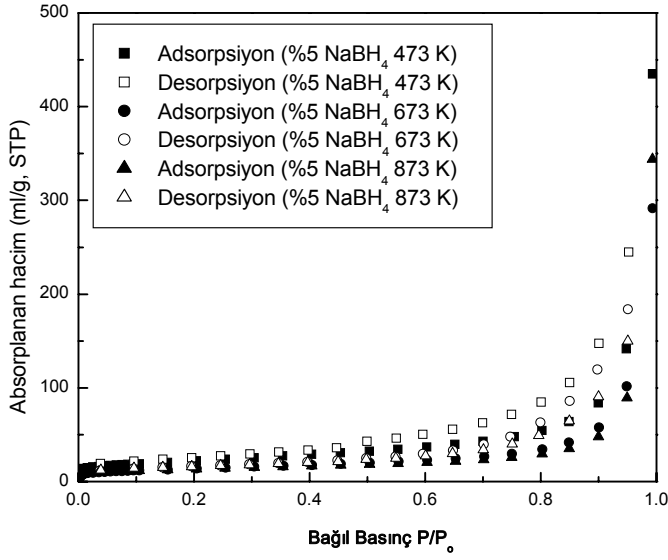
Şekil 5.2. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET Yüzey Alanları ve Mikrogözenek Yüzey Alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.

Şekil 5.3'de %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve  $473 \text{ K}$ 'de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi verilmiştir. 10 sefer kullanılmış katalizöre ait adsorpsiyon kapasitesi kullanılmamışa göre çok daha düşük çıkmıştır. Bu durum BET yüzey alanı sonucuna da yansımış, kullanılmamış katalizörün yüzey alanı  $83.36 \text{ m}^2/\text{g}$ , kullanılmış katalizörün yüzey alanı ise  $17.98 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 5.3. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.

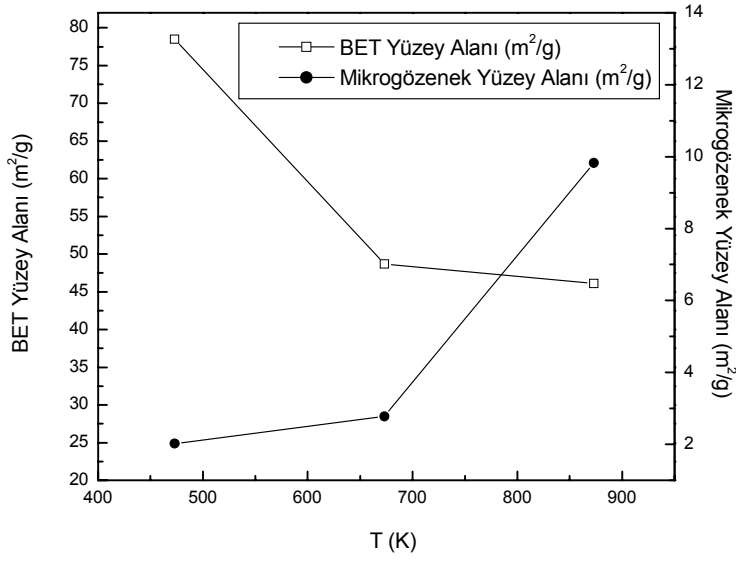
Tez çalışması kapsamında katalizörlerin hazırlanması esnasında, çözeltilerin indirgenmesinde kullanılan NaBH<sub>4</sub> çözeltisinin derişiminin etkilerini görmek amacıyla ağırlıkça % 5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözeltilerle de indirgeme yapılmış ve hazırlanan Co bazlı katalizörler 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiştir. Bu katalizörlere ait adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri Şekil 5.4'de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşme gözlenmiştir. Ağırlıkça %1 NaBH<sub>4</sub> içeren çözeltilerle indirgenerek hazırlanan katalizörlerle kıyaslayınca da adsorsiyon kapasitelerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Buna bağılı olarak % 5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenen katalizörlerin yüzey alanları, %1 NaBH<sub>4</sub> içeren çözeltilerle hazırlanan katalizörlere göre daha düşük çıkmıştır. Ayrıca, Şekil 5.4'deki izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon arasında bir histerisis meydana geldiği görülmektedir. Bu da gözenek yapısının da indirgemedede kullanılan NaBH<sub>4</sub> derişiminden etkilendiğinin kanıtıdır.



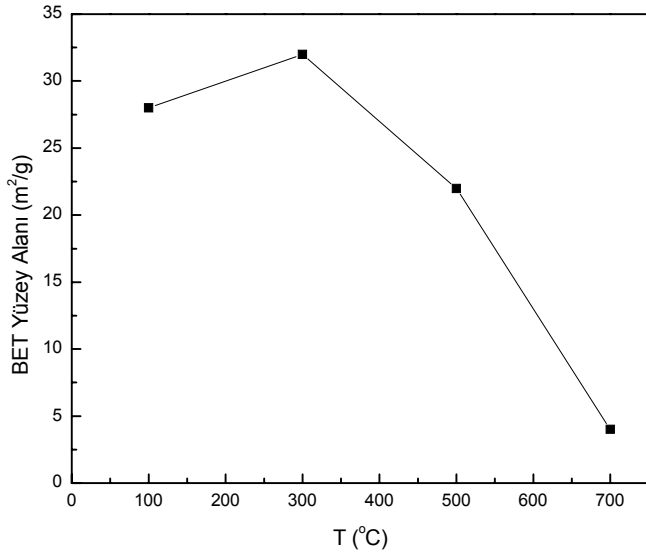
Şekil 5.4. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

Şekil 5.5'de, ağırlıkça %5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET yüzey alanları ve mikrogözenek yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla BET yüzey alanı değerleri düşerken, mikrogözenek yüzey alanlarında artış gözlenmiştir. En yüksek BET yüzey alanına 473K'de kalsine edilen katalizörde ulaşılmıştır (78.97 m<sup>2</sup>/g).

Literatürde Co bazlı katalizörler kullanılarak kalsinasyon sıcaklığının etkilerinin incelendiği bir çalışma 2005 yılında Wu vd. tarafından yapılmıştır. Çalışmada katalizörler, 0.4 mol/L CoCl<sub>2</sub> çözeltisinin, % 5 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içeren çözelti ile indirgenmesi ile hazırlanmış ve 90, 300, 500 ve 700°C'de kalsinasyon yapılmasının etkileri incelenmiştir. En yüksek BET yüzey alanına 300°C'de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizörde (32m<sup>2</sup>/g) ulaşılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile BET yüzey alanında ciddi bir düşme gözlenmiştir (Şekil 5.6.).



Şekil 5.5. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET Yüzey Alanları ve Mikrogözenek Yüzey Alanlarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.

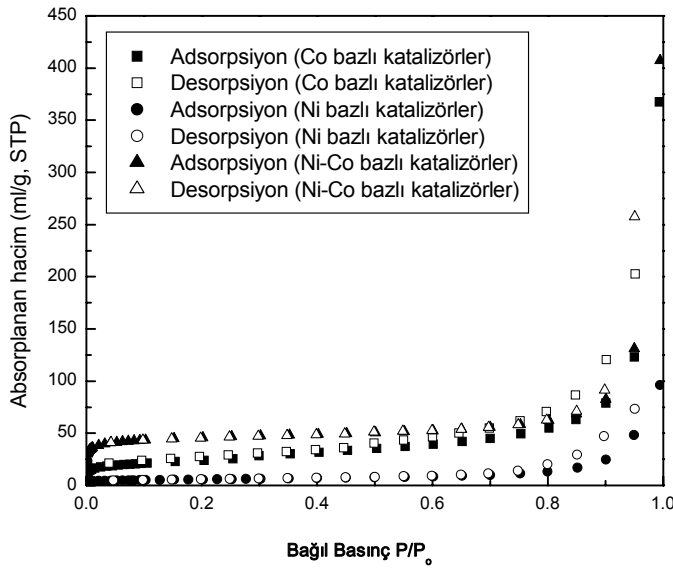


Şekil 5.6. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş Co bazlı katalizörlerin BET yüzey alanlarının kalsinasyon sıcaklığı değişimi (Wu et al., 2005).



Co bazlı katalizörlerin, Ni köpük üzerinde çöktürülmesi ile hazırlanan ve 100-500°C arasında kalsinasyon yapılmasının incelendiği bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. 200°C'de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizöre ait BET yüzey alanı 40.7 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür (Lee et al., 2007). Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan Co bazlı katalizörlerden en yüksek BET yüzey alanı değeri, ağırlıkça %1 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti kullanılarak hazırlanan ve 473K'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörde elde edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında, tez çalışmasında sentezlenen katalizörlerin BET yüzey alanı değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 5.1.'den de görüldüğü gibi; hazırlanan katalizörlere ait, t-metod'a göre hesaplanan mikro gözenek yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri incelendiğinde katalizörlerin mikro gözeneklerden çok mezo gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Katalizörlerin çoğunun ortalama gözenek çapı literatürde kabul edilen mezo gözeneklilik (20-500 Å) aralığındadır (Lowell, 2004).

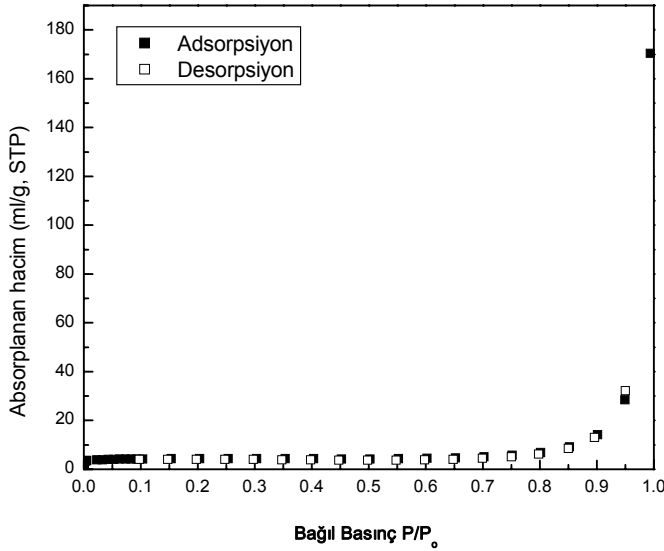
Tez çalışması kapsamında Co bazlı katalizörlerin yanı sıra Ni bazlı katalizörler de sentezlenmiştir. Ayrıca 1/1 oranında Ni ve Co içerecek şekilde katalizörler hazırlanarak iki metal içeren katalizörlerdeki etkiler de incelenmiştir (Şekil 5.7).



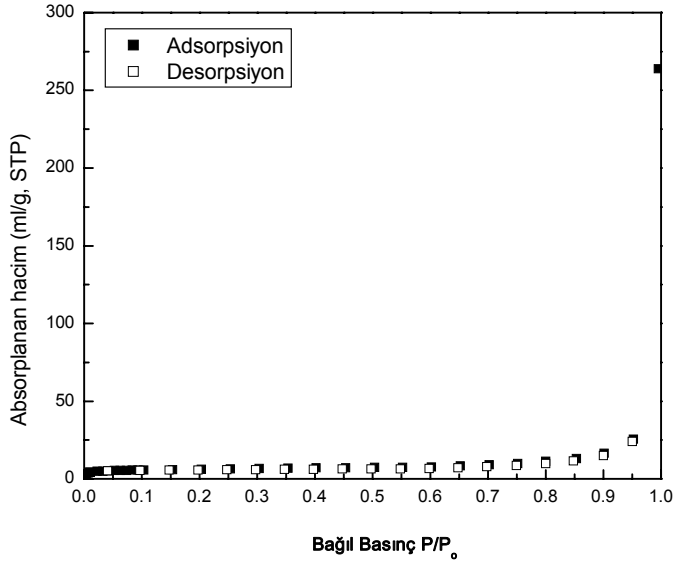
Şekil 5.7. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co, Ni ve Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

%1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co, Ni ve Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlere ait adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 5.7'de verilmiştir. En düşük adsorpsiyon kapasitesi Ni bazlı katalizörlerde görülürken, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlerde görülmüştür. Nikel ve kobaltın beraber kullanılmasının yüzey alanına olumlu bir etki yaptığı görülmektedir. Bu katalizöre ait elde edilen BET yüzey alanı değeri  $172.5 \text{ m}^2/\text{g}$  olup, tez çalışması kapsamında elde edilen en yüksek BET yüzey alanı değeridir.

Pt ve Ru bazlı katalizörlere ait adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 5.8 ve 5.9'da verilmiştir. Katalizörler, ağırlıkça %1  $\text{NaBH}_4$  içerecek şekilde hazırlanan çözeltiler ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmişlerdir. Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi BET yüzey alanı değerleri Pt ve Ru bazlı katalizörler için sırasıyla  $16.94$  ve  $22.28 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Lee ve Liu (2002) yaptıkları çalışmada, tez çalışmasındakine benzer şekilde sentezlenen Ru katalizörleri karakterize etmişler ve BET yüzey alanı olarak  $10.2 - 32.9 \text{ m}^2/\text{g}$  aralığında değişen değerler bildirmişlerdir.

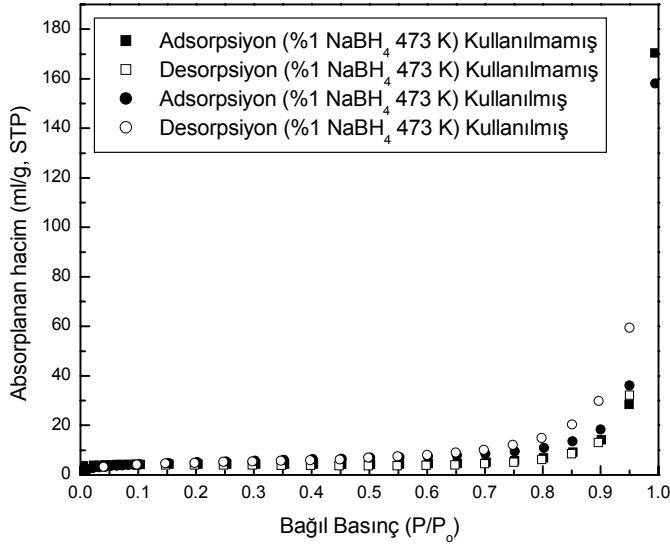


Şekil 5.8. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.



Şekil 5.9. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

Pt bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlere ait adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 5.10'da gösterilmektedir. Kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon kapasiteleri birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Çizelge 5.1'den görüldüğü gibi kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlere ait BET yüzey alanları 16.94 ve 17.54 m<sup>2</sup>/g gibi birbirine çok yakın değerler olarak elde edilmiştir. Ayrıca ortalama gözenek çapları da birbirine çok yakındır.



Şekil 5.10. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.

Çizelge 5.1. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon analizleri ile hesaplanan BET yüzey alanı, gözenek büyüklüğü, gözenek hacmi ve ortalama gözenek büyüklüğü sonuçları.

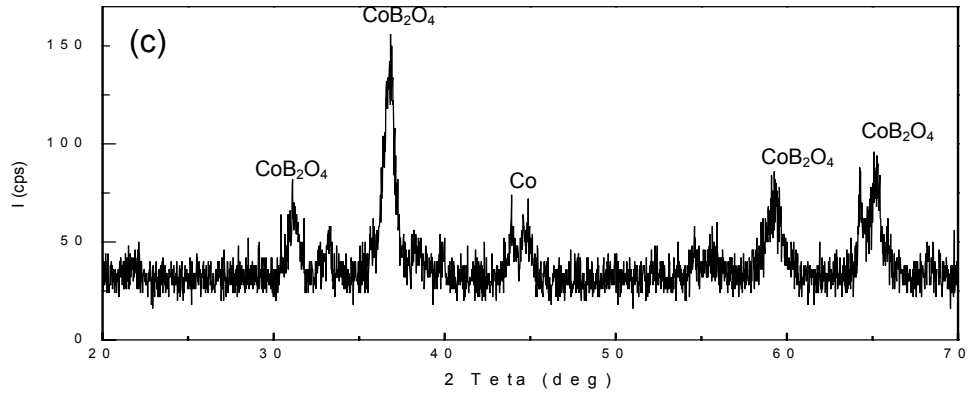
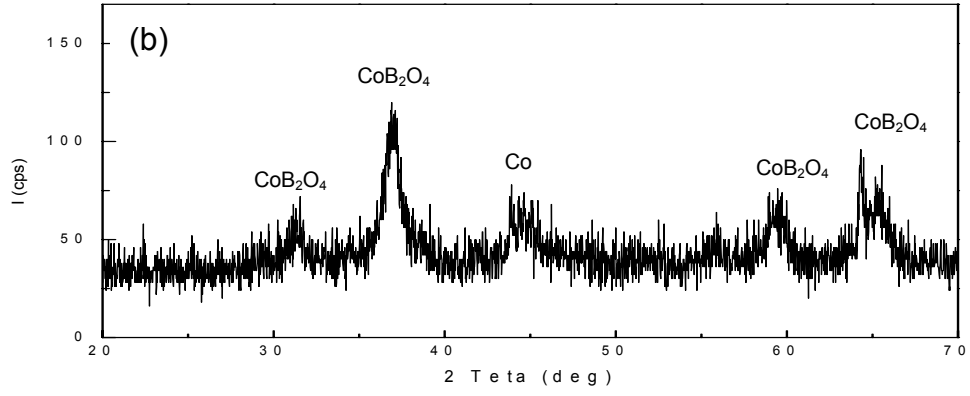
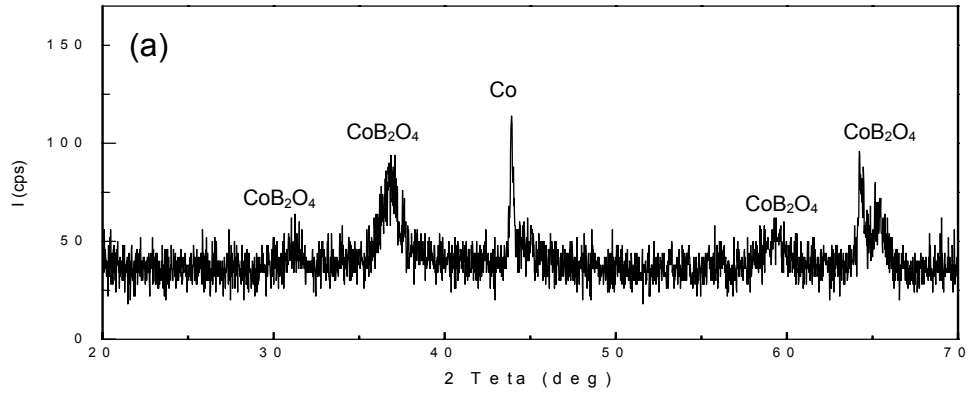
Katalizör Adı	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{micro}$ ( $m^2/g$ )	$V_{toplam}$ ( $cc/g$ )	$V_{micro}$ ( $cc/g$ )	$R_{ort}$ (Å)
Co %1 473K	83.36	11.88	$5.70 \times 10^{-1}$	$8.30 \times 10^{-3}$	273.3
Co %1 473K (kullanılmış)	17.98	5.80	$2.45 \times 10^{-1}$	$2.90 \times 10^{-3}$	545.5
Co %1 673K	78.97	28.40	$4.29 \times 10^{-1}$	$1.39 \times 10^{-3}$	217.5
Co %1 873K	28.79	16.26	$4.39 \times 10^{-1}$	$7.00 \times 10^{-3}$	609.4
Co %5 473K	78.52	2.02	$6.74 \times 10^{-1}$	$1.05 \times 10^{-3}$	171.8
Co %5 673K	48.68	2.78	$4.52 \times 10^{-1}$	$1.30 \times 10^{-3}$	371.8
Co %5 873K	46.10	9.83	$5.33 \times 10^{-1}$	$5.06 \times 10^{-3}$	462.7
Ni %1 473K	20.15	5.67	$1.49 \times 10^{-1}$	$2.48 \times 10^{-3}$	296.4
NiCo (1/1) %1 473K	172.50	135.6	$6.32 \times 10^{-1}$	$5.48 \times 10^{-3}$	146.4
Pt %1 473K	16.94	13.14	$2.64 \times 10^{-1}$	$5.17 \times 10^{-3}$	623.9
Pt %1 473K (kullanılmış)	17.54	6.22	$2.40 \times 10^{-1}$	$2.77 \times 10^{-3}$	540.4
Ru %1 473K	22.28	11.84	$4.09 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-3}$	735.0

## 5.2. X Işını analizi

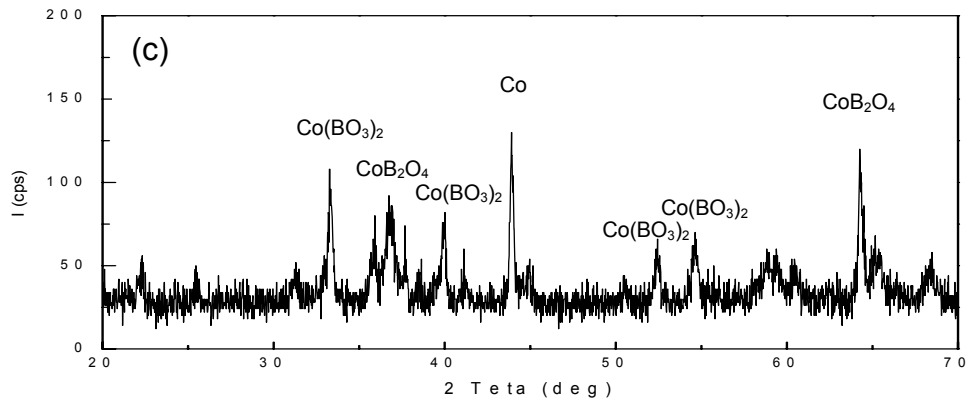
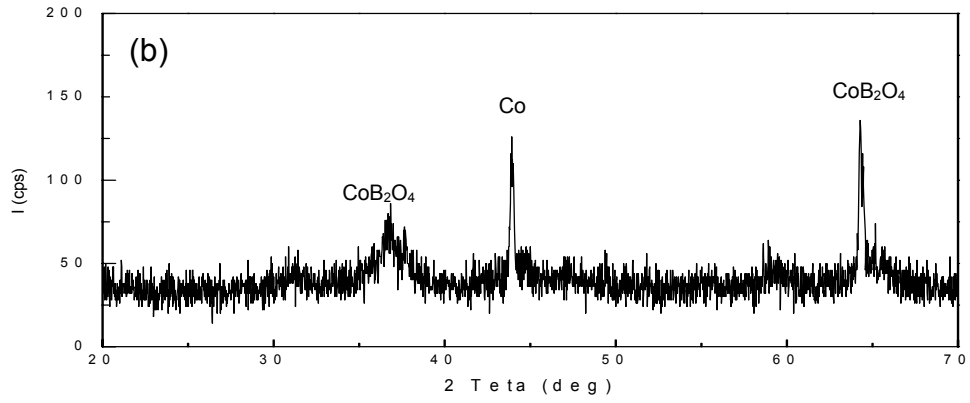
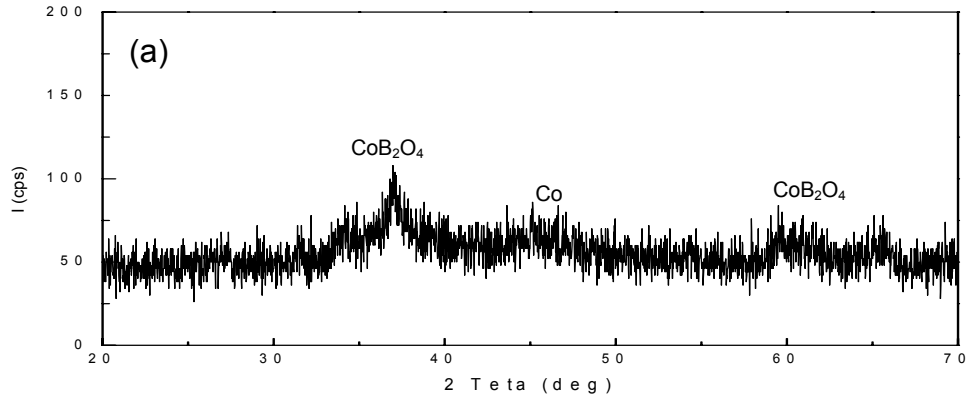
Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin X ışını analizleri Shimadzu XRD-600 markalı cihaz ile yapılmıştır. 2 teta değeri 20-70 arasında paternler çekilmiştir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473, 673 ve 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin X ışını grafikleri Şekil 5.11'de verilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile beraber Co'ya ait piklerin şiddetinde azalma olurken, yapıdaki CoB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir. Co'ya ait piklerin azalması katalizörün aktivitesinin düşmesine ve hidrojen üretim hızlarının azalmasına sebep olmuştur.

Şekil 5.12'den de görüldüğü gibi, %5 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde ise artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Co'a ait piklerin şiddetinde artma olmuştur. Wu vd. (2005)'nin çalışmasında yapılan X ışını analizleri sonucunda; %5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti ile indirgenerek hazırlanan katalizörlerdeki metalik Co içeriğinin artan kalsinasyon sıcaklığı ile arttığı tespit edilmiştir. Bu durum tez çalışmasında elde edilen sonuçla benzerlik göstermektedir. Ayrıca, 873K'de kalsine edilen katalizörde yapı, sıcaklık ile değişiklik göstermiştir. CoB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait piklerin yanı sıra Co(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> piklerine de rastlanmıştır. 873K'de oluşan yapıdaki bu değişiklikler SEM fotoğraflarında da görülmektedir.

Kalsinasyon sıcaklığının 473K'den 673K'ye çıkması ile X ışını analizlerinde gözlenen Co'a ait piklerdeki artış hidrojen üretim hızlarının da artmasına sebep olmuştur. 873K'de gözlenen yapıdaki bozulmalar sebebi ile katalizörün aktivitesi düşmüştür. %1 ve %5 NaBH<sub>4</sub> ile indirgenen katalizörlere ait X ışını sonuçlarında elde edilen farklılıklar içerdikleri bor miktarından kaynaklanmaktadır. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile katalizörlerin yapısal özellikleri de içerdikleri bor miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Çizelge 5.2.).



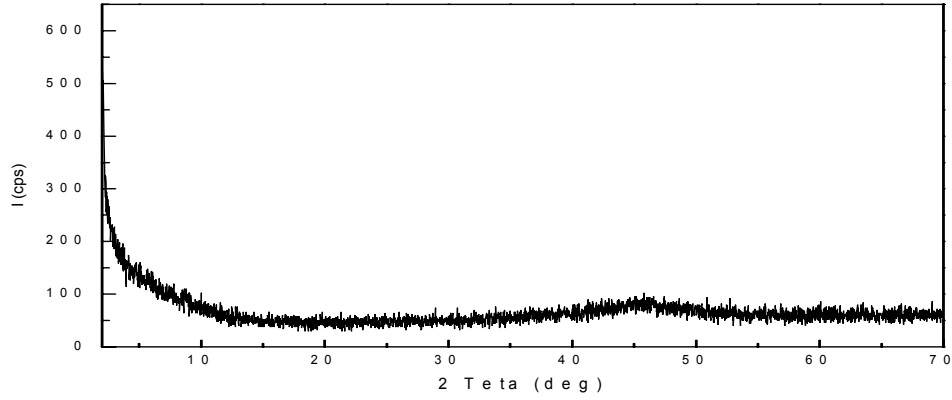
Şekil 5.11. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473, (b) 673 ve (c) 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin X ışını grafikleri.



Şekil 5.12. %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473, (b) 673 ve (c) 873 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin X ışını grafikleri.

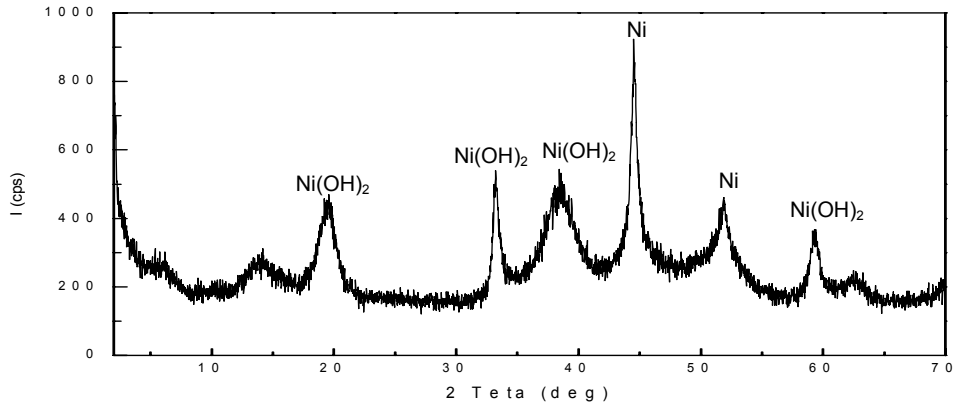


Şekil 5.13’de, %1’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K’de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği verilmiştir. Katalizör, hidrojen üretimi için 10 defa kullanılmış, her kullanımın ardından su ile yıkandıktan sonra 378K’de vakum etüvde kurutulup, tekrar kullanılmıştır. Şekil 5.11 (a)’daki aynı koşullarda hazırlanmış, kullanılmamış katalizör ile karşılaştırıldığında, kullanılmamış katalizörde gözlenen Co ve CoB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’e ait olan piklerin tamamen kaybolduğu ve yapının amorf bir hale geldiği görülmektedir. Katalizörün performans testlerinde de bu bulgulara paralel sonuçlar elde edilmiş ve Co bazlı bu katalizörün 10 defa kullanılmasından sonra aktivasyonun belirli biçimde düştüğü gözlenmiştir.



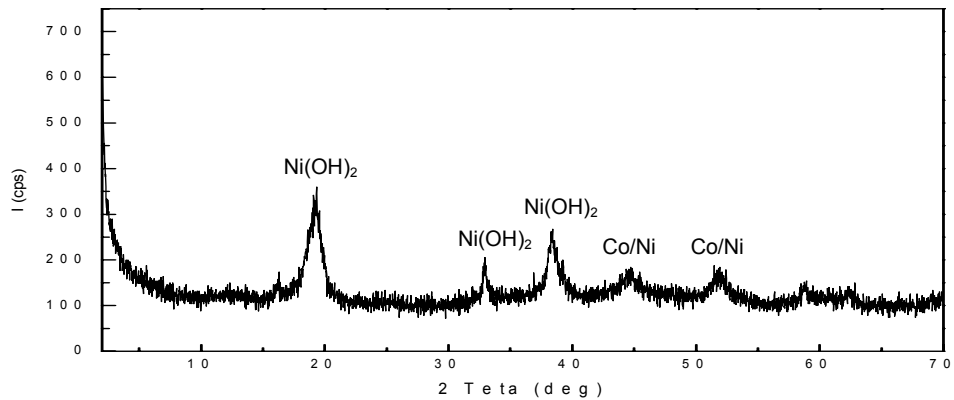
Şekil 5.13. %1’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K’de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.

Tez çalışması kapsamında sentezlenen Ni bazlı katalizörlerin X ışını grafiği Şekil 5.14’de verilmiştir. Ni bazlı katalizörlere ait grafikte yapının Ni ve Ni(OH)<sub>2</sub> kristallerini içerdiği görülmektedir. Co bazlı katalizörler, kobalt ve bor içeren yapılar meydana getirirken, nikel bazlı katalizörlerde Ni(OH)<sub>2</sub> kristallerinin varlığı gözlenmiştir. Literatürde Co-B yapılarının hidrojen üretim hızına olumlu etkiler yaptığı belirtilmiştir (Patel et al., 2007). Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının, Co bazlı katalizörlere oranla daha düşük çıkmasının sebebinin, Ni-B etkileşiminin gerçekleşmemesinden kaynaklandığı düşünülebilir.



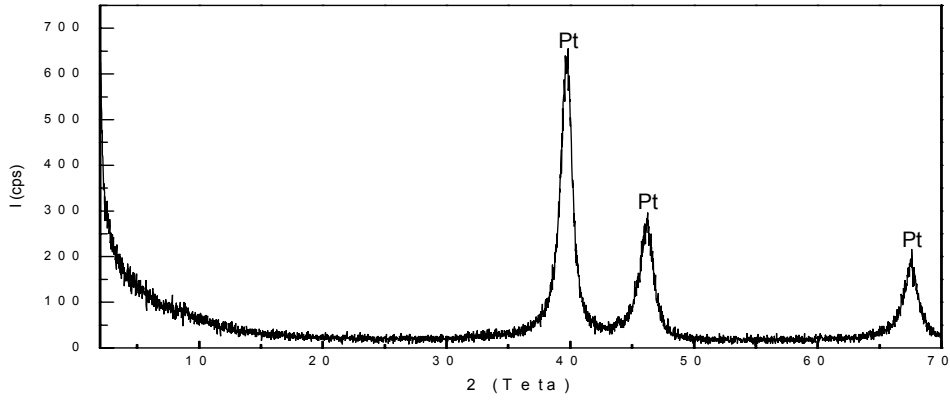
Şekil 5.14. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.

Ni ve Co'nun 1/1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan çözeltinin, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmesi ve 473 K'de kalsinasyonu sonucu hazırlanan katalizörlerin X ışını grafiklerinde Ni(OH)<sub>2</sub> yapıları ile Co/Ni yapılarına rastlanmıştır. Ni ve Co benzer 2 teta değerlerine sahip olduklarından Şekil 5.15'de Co/Ni olarak gösterilmiştir. Fakat daha sonra yapılan performans deneyleri sonucunda elde edilen hidrojen üretim hızı değerlerinin Co bazlı katalizörlerden daha düşük, Ni bazlı katalizörlerden daha yüksek çıkması sebebiyle bu bölgelerdeki piklerin daha çok Co metalinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

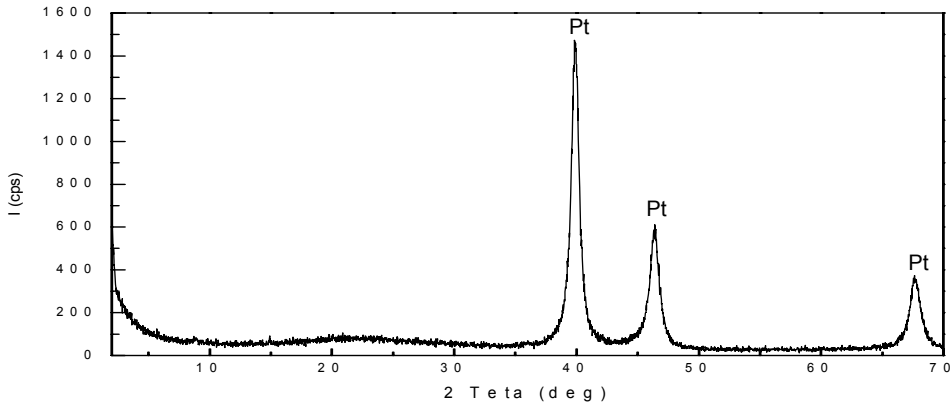


Şekil 5.15. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.

Pt bazlı katalizörlere ait X ışını grafiği Şekil 5.16'da verilirken, aynı katalizörün performans testlerinde üst üste kullanılmasından sonra çekilen X ışını grafiği ise Şekil 5.17'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, platin bazlı katalizörlerin hazırlanması esnasında platin, bor veya oksijen ile tepkimeye girmeyerek, tez çalışması kapsamında incelenen diğer katalizörlerden farklı olarak sadece platin metali olarak elde edilmiştir. Ayrıca, yine şekilden de görüldüğü gibi kullanılmamış ve kullanılmış katalizörler arasında bir farklılık gözlenmemiştir. Bu benzerlik performans testlerine de yansımış ve hidrojen üretim hızlarının katalizörün tekrar tekrar kullanılmasıyla değişmediği tespit edilmiştir.

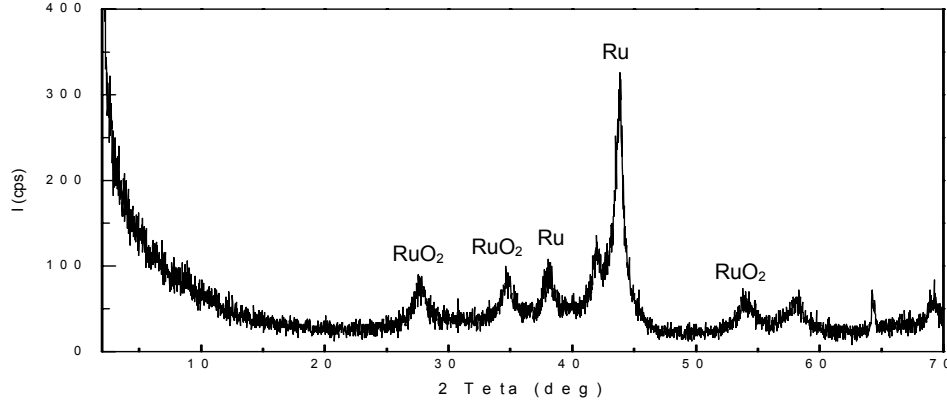


Şekil 5.16. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin X ışını grafiği.



Şekil 5.17. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Pt bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.

Şekil 5.18’de Ru bazlı katalizörlere ait X ışını grafiği verilmektedir. Platin bazlı katalizörlerin tersine yapıda Ru metalinin yanı sıra RuO<sub>2</sub> içeren yapılar da gözlenmiştir.



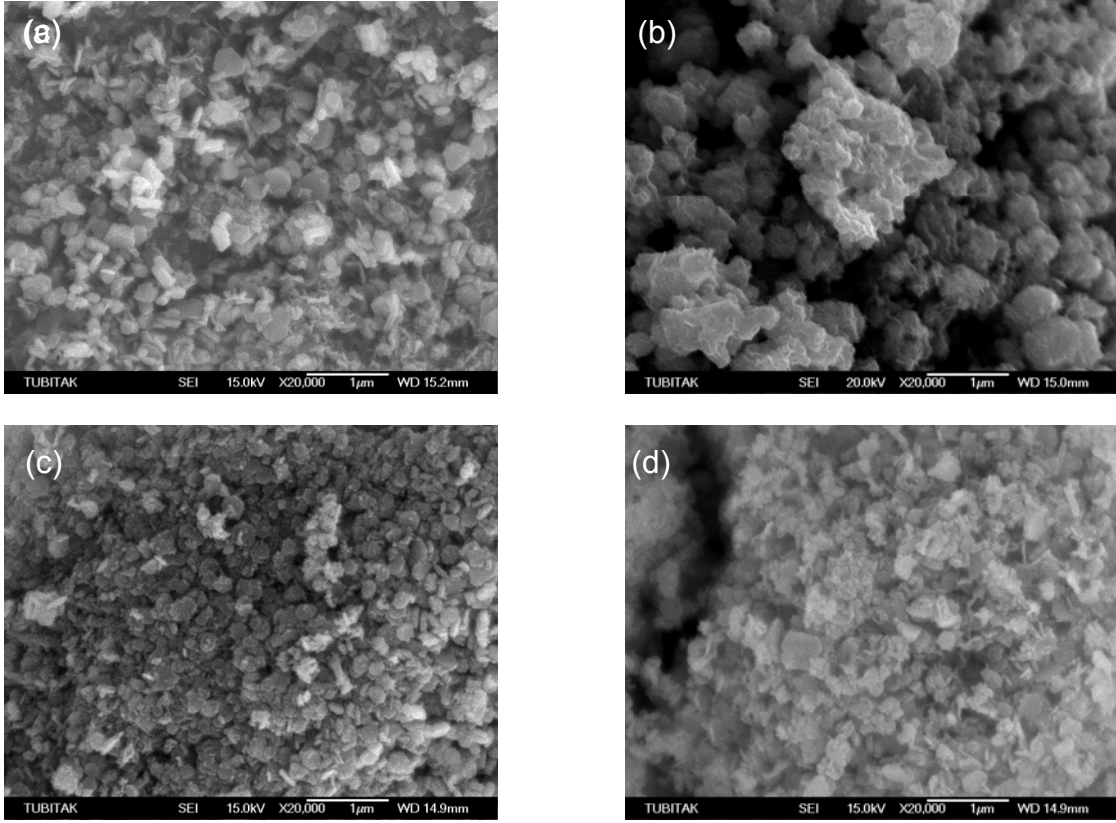
Şekil 5.18. %1’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K’de kalsine edilmiş Ru bazlı kullanılmış katalizörlerin X ışını grafiği.

### 5.3. SEM Resimleri

Hazırlanan katalizörlerin SEM fotoğrafları, JEOL JSM-6335 F markalı cihaz ile çekilmiştir. Şekil 5.19’da %1’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K, 673K, 873K’de kalsine edilmiş, kullanılmamış ve 473K’de kalsine edilmiş ve kullanılmış Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları verilmiştir. 473K’de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin, kullanılmamış (Şekil 5.19a) ve tekrar tekrar kullanıldıktan (Şekil 5.19b) sonra çekilen SEM resimleri karşılaştırıldığında tanecik yapısının büyüdüğü çok açık bir biçimde görülmektedir. Bu sonuç, Çizelge 5.1’de verilmiş olan fiziksel adsorpsiyon analizi sonuçları ile uyum göstermektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi kullanılmış katalizörde, BET yüzey alanı taneciklerin büyümesi sebebiyle düşerken, ortalama gözenek çapı artmıştır.

%1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K’de kalsine edilmiş katalizörün (Şekil 5.19a) fotoğrafından da görüldüğü gibi tanecikler düzgün beşgen ve altıgen şekillere sahipken, kalsinasyon sıcaklığının 673K (Şekil 5.19c) ve 873K’e (Şekil

5.19d) çıkarıldığı deneylerde sıcaklığın artmasıyla yapının bu düzgün şeklinin bozulduğu gözlenmiştir.

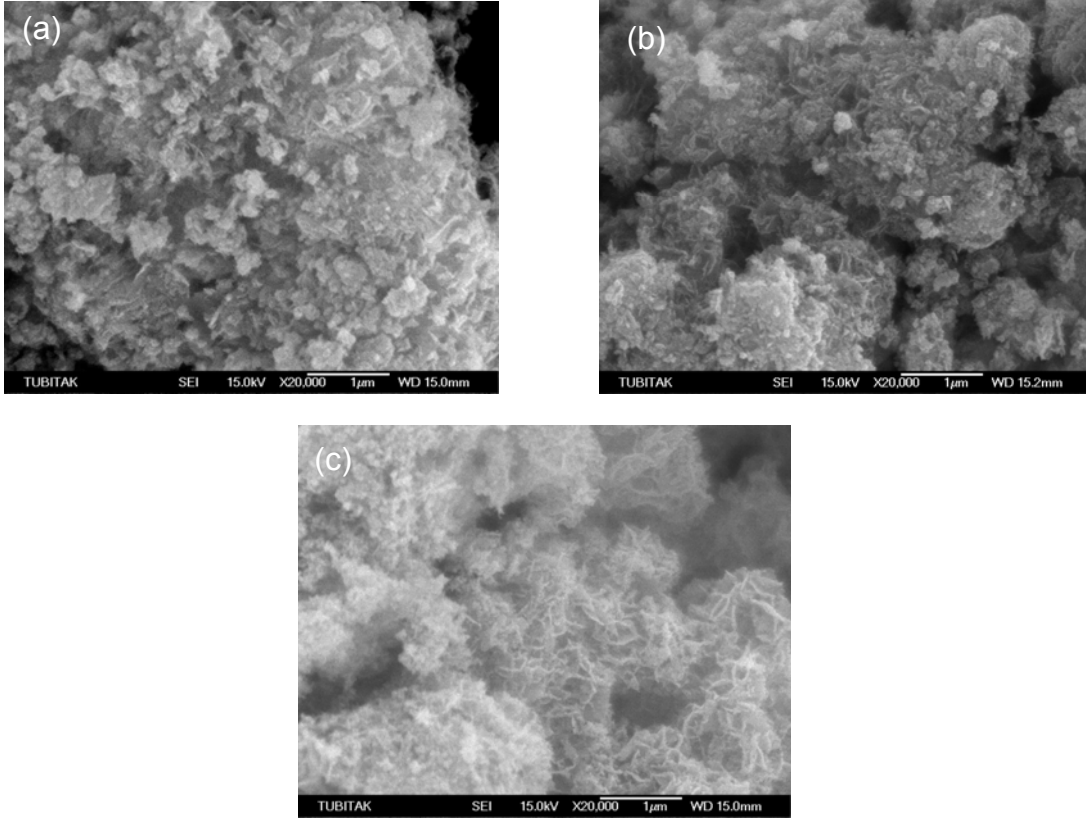


Şekil 5.19. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473K, (b) 473K (kullanılmış), (c) 673K, (d) 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.

Co bazlı katalizörlerin Ni köpük üzerinde çöktürülmesi ile hazırlanan ve 100-500°C arasında kalsinasyon yapılmasının incelendiği bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. 200°C'de kalsinasyon yapılarak hazırlanan katalizöre ait SEM fotoğrafı tez çalışmasında hazırlanan katalizör ile benzer yapıdadır (Lee et al. 2007).

%5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K, 673K ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları Şekil 5.20'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenen katalizörlerde de kalsinasyon sıcaklığı arttıkça yapıda değişim gözlenmiş ve 473K'de (Şekil 5.20a) az da olsa

görülen beşgen ve altıgen yapılar, kalsinasyon sıcaklığının 673K (Şekil 5.20b) ve 873K'e (Şekil 5.20c) çıkarıldığı deneylerde ağ görünümünü almıştır.

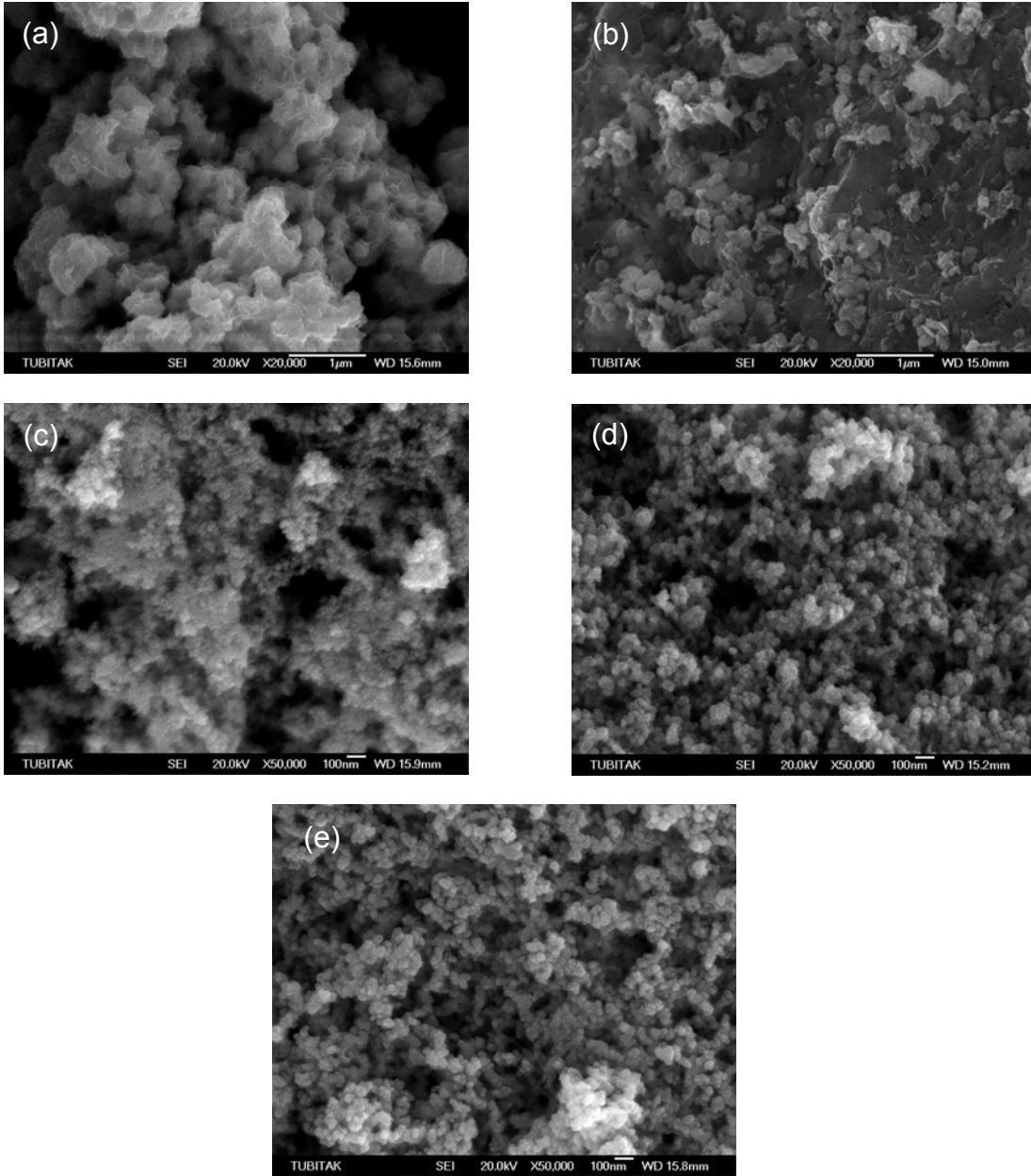


Şekil 5.20. %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve (a) 473K (b) 673K, (c) 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.

%1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş (a) Ni, (b) Ni-Co (1/1), (c) Pt, (d) Pt (kullanılmış) ve (e) Ru bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları Şekil 5.21'de verilmiştir. Ni bazlı katalizörlere ait SEM fotoğrafı ile Ni-Co (1/1) bazlı katalizörlere ait SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında. Ni-Co (1/1) bazlı katalizörün resimlerinde görülen beşgen ve altıgen şekilli yapıların Co bazlı katalizörlerin SEM fotoğraflarında görülen yapılara benzemesi dolayısıyla Co metaline ait olduğu düşünülmektedir.

Şekil 5.21c ve Şekil 5.21d'de verilen, kullanılmamış ve kullanılmış Pt bazlı katalizörlere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde iki katalizörlerde de taneciklerin benzer yapı gösterdikleri görülmüştür. Ayrıca, X ışını grafiklerinde ve yapılan

fiziksel sorpsiyon analizlerinde de kullanılmamış ve kullanılmış katalizörler benzer sonuçlar vermişlerdir.



Şekil 5.21. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş (a) Ni, (b) Ni-Co (1/1), (c) Pt, (d) Pt (kullanılmış), (e) Ru bazlı katalizörlerin SEM fotoğrafları.

#### 5.4. ICP ve EDS Analizi

Tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörlerin içerik analizleri, Atomscan 25 markalı ICP-AES cihazı ve JEOL JSM-6335 F/INCA-EDS markalı EDS cihazı ile

yapılmıştır. Analizlerde, katalizörler sentezlenirken kullanılan metal tuzunun içeriğine ve bor miktarına bakılmıştır. Çıkan metal içeriği analizi sonuçlarının dışında kalan içeriğin X ışınları analizlerine dayanarak oksijen olduğu düşünülmektedir. Çizelge 5.2'de sentezlenen katalizörlere ait ICP analizi ve EDS analizi sonuçları verilmektedir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler ile %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler karşılaştırıldığında indirgemede kullanılan çözeltinin bor içeriği arttıkça sentezlenen katalizörün de bor içeriğinin arttığı görülmektedir. Ayrıca, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Co bazlı kullanılmamış ve kullanılmış katalizörler incelendiğinde kullanılmış katalizörlerin bor ve Co metali içeriklerinin % olarak arttığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin NaBH<sub>4</sub>'ün, katalizörün indirgenmesini devam ettirmesi ve yapıdaki oksijen içeren bileşikleri de indirgeyerek Co haline dönüştürmesi olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen katalizörlere ait ICP analizi ve EDS analizi sonuçları.

	B (%)	Co (%)	Ni (%)	Pt (%)	Ru (%)
Co %1 473K	3.78	56.60	-	-	-
Co %1 473K kullanılmış	6.90	74.71	-	-	-
Co %5 473K	5.70	50.99	-	-	-
Ni %1 473K	3.39	-	69.13	-	-
NiCo (1/1) %1 473K	3.27	29.67	33.55	-	-
*Pt %1 473K	-	-	-	97.15	-
*Pt %1 473K kullanılmış	-	-	-	97.76	-
*Ru %1 473K	-	-	-	-	80.04

\*EDS analizi ile tespit edilmiştir.

%1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerdeki Ni içeriği yüzdesinin, Co bazlı katalizörlerdeki Co içeriği yüzdesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bor içeriği ise benzer yüzdelerdedir. Aynı durum %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473 K'de kalsine edilmiş NiCo (1/1) bazlı katalizörlerde de gözlenmiş, aynı derişimde Co ve



Ni içeren çözeltiler kullanılmasına rağmen Ni içeriği daha yüksek tespit edilirken bor içeriği yaklaşık %3 civarında kalmıştır. Ni bazlı katalizörün Ni içeriği %69.13 olarak tespit edilirken; Chen ve Kim, 2008 yılında yaptıkları çalışmada, tez çalışmasındakine benzer şekilde hazırladıkları katalizörün Ni içeriğini % 74.7 olarak bildirmişlerdir (Chen and Kim, 2008).

Kullanılmamış ve kullanılmış, Pt bazlı katalizörlere ait EDS analizi sonuçları incelendiğinde önceki karakterizasyon analizlerinde elde edilenlere paralel sonuçlar ulaşılarak, Pt içeriğinin %97 mertebesinde ve saf platine yakın bir değerde olduğu tespit edilmiştir. Ru katalizöre ait sonuç ise, % 80 Ru içeriğine sahip olduğu şeklindedir ve X ışını analizlerinde Ru katalizörlerin oksijenli bileşikler yaptığı sonucu ile uyum göstermiştir.

## 6. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında; sodyum borhidrürden hidrojen elde edilmesine yönelik katalizörler geliştirilmiştir. Katalizörlerin hazırlanması esnasında performansına etki eden parametreler incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonuna yönelik analizler yapılmış ve bu bulgular hidrojen üretim miktarları ile karşılaştırılmıştır. Karakterizasyona yönelik yapılan yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü analizi, X ışını analizi, SEM fotoğrafları, ICP ve EDS analizi sonuçları “5. Katalizör Karakterizasyonu” Bölümünde verilmiştir. Katalizörlerin hazırlanması esnasında çözüldü indirgemede kullanılan sodyum borhidrür çözeltisi derişimi ve kalsinasyon sıcaklığı etkileri araştırılarak bu üretim parametrelerinin optimum değerleri belirlenmiştir.

Katalizörler; Co, Ni, Pt ve Ru tuzlarının indirgenmesi ile hazırlanmıştır. Ni ve Co tuzlarının 1/1 oranında karıştırılması ile NiCo bazlı katalizörler sentezlenmiş ve bu iki metalin beraber kullanılmasının hidrojen üretim miktarına etkilerine bakılmıştır. Ayrıca, farklı zamanlarda aynı koşullarda katalizörler hazırlanarak hidrojen üretim miktarları karşılaştırılmış ve farklı partilerde üretilen katalizörlerin performanslarında farklılık olup olmadığı incelenmiştir.

Deneylerde, hidrojen üretim miktarı, hazırlanan düzenek (Şekil 4.1.) vasıtasıyla ölçülmüştür. Co bazlı katalizörler ile yapılan çalışmalarda;  $\text{NaBH}_4$  başlangıç derişimi, NaOH başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Sıcaklık deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak katalizörlerin aktivasyon enerjileri ( $E_{akt.}$ ) hesaplanmıştır (EK 1.). Ayrıca, katalizör miktarı etkisine ve katalizörlerin tekrar tekrar kullanılması durumunda deaktivasyon olup olmadığına bakılmıştır.

Ni, NiCo, Pt ve Ru bazlı katalizörler farklı partilerde sentezlenerek hidrojen üretim miktarları karşılaştırılmıştır. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen sonuçlar

yardımla Aktivasyon Enerjileri ( $E_{akt.}$ ) hesaplanmıştır. Pt bazlı katalizörler ile ayrıca katalizör hazırlanması esnasındaki kalsinasyon sıcaklığının etkileri incelenmiş ve katalizörlerde tekrar kullanım sonrası deaktivasyon olup olmadığı incelenmiştir.

Deneylerde incelenen her parametre için sonuçlar; elde edilen hidrojen üretim miktarları kullanılarak hidrojen üretim hızlarının (EK 2.) hesaplanması ile değerlendirilmiştir.

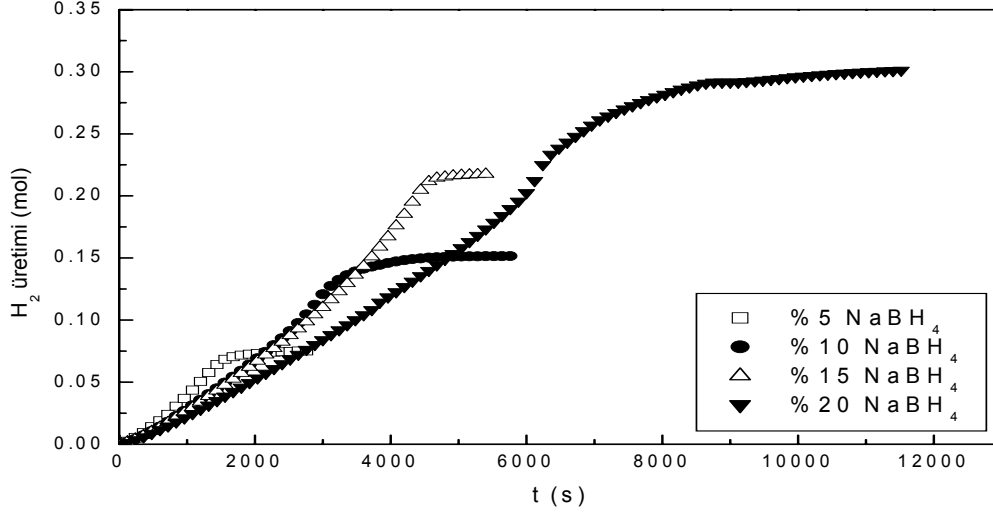
### **6.1. %1'lik $NaBH_4$ çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler**

Tez çalışması kapsamında katalizör hazırlama parametrelerinin, katalizörlerin hidrojen üretim hızlarına etkileri ve katalizörler yardımı ile  $NaBH_4$ 'den hidrojen elde edilmesinde kullanılacak optimum reaksiyon ortamı özellikleri Co bazlı katalizörler ile çalışılarak tespit edilmiştir. Bu kapsamda ilk olarak,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  tuzu ile hazırlanan çözelti, %1  $NaBH_4$  ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmiş, elde edilen katı süzöldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde  $NaBH_4$  başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi, sıcaklık etkisi, katalizör miktarının etkisi ve tekrar kullanım etkisi (deaktivasyon) incelenmiştir.

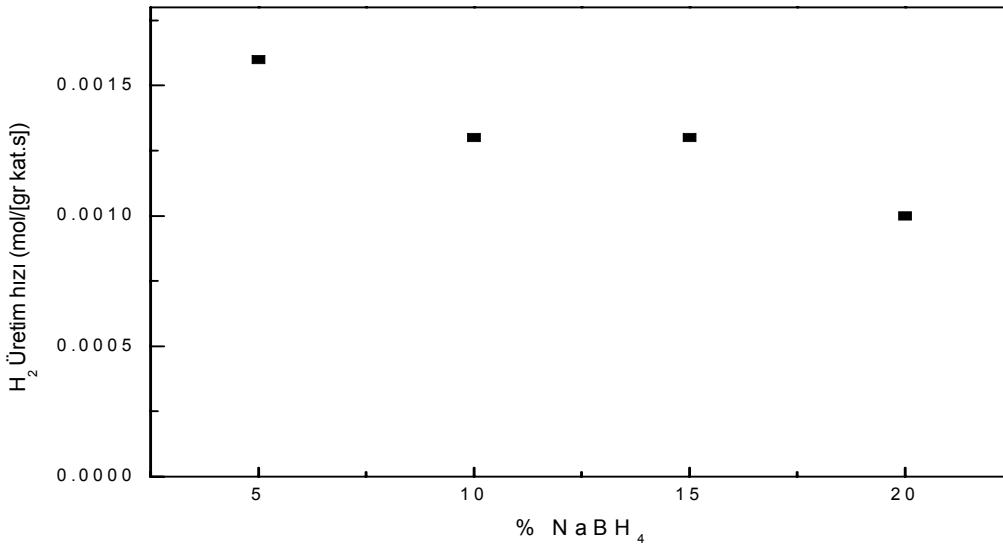
#### **$NaBH_4$ başlangıç derişiminin etkisi**

$NaBH_4$ 'den katalizör yardımı ile hidrojen üretiminde  $NaBH_4$  başlangıç derişiminin etkisi; %5-%20 aralığında incelenmiştir. Deneyler; %5 NaOH başlangıç derişimi ile 30 mg katalizör varlığında, 298K sıcaklıkta ve 15 g çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı  $NaBH_4$  derişimlerdeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve hidrojen üretim hızlarının (mol  $H_2$ /[g kat. s]) farklı

NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimleri sırasıyla Şekil 6.1. ve 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).



Şekil 6.2. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).

Şekil 6.1'e göre, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi arttıkça sabit katalizör varlığında hidrojen üretimi yavaşlamaktadır. Elde edilen grafiklerin eğimleri hidrojen üretim hızlarını vermektedir. Hesaplanan bu hız değerleri Çizelge 6.1'de verilmektedir. Bu değerlerin NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişiminin gösterildiği Şekil 6.2'den de görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin artmasıyla hidrojen üretim hızı bir miktar düşmektedir. Literatürde, hızdaki düşüşün sebebi olarak, artan derişim ile çözeltinin viskozitesinin de arttığı ve NaBH<sub>4</sub> moleküllerinin katalizör ile etkileşiminin zorlaştığı belirtilmektedir. Ayrıca, %20 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimine sahip çözelti ile çalışıldığında deney sonuna doğru, reaksiyonun yan ürün olarak oluşan ve NaBH<sub>4</sub>'e göre moleköl ağırlığı daha büyük olan NaBO<sub>2</sub> nedeniyle çözeltinin fazla doymun hale geldiği ve kristallenme olduğu tespit edilmiştir.

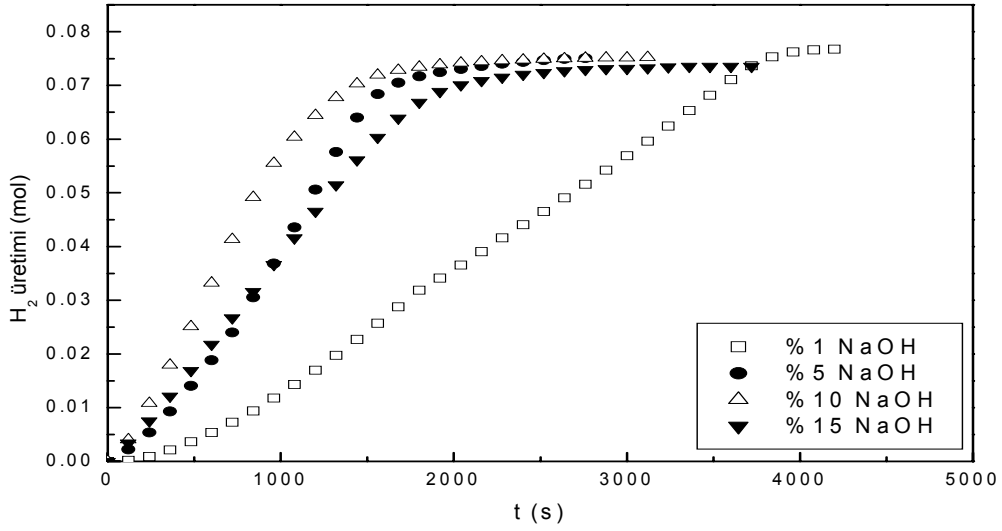
Çizelge 6.1. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x - 0.2941 R <sup>2</sup> = 0.9952
10	5	298	30	0.0013	y = 0.0013x - 0.3031 R <sup>2</sup> = 0.999
15	5	298	30	0.0013	y = 0.0013x - 0.3739 R <sup>2</sup> = 0.9989
20	5	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.2308 R <sup>2</sup> = 0.9996

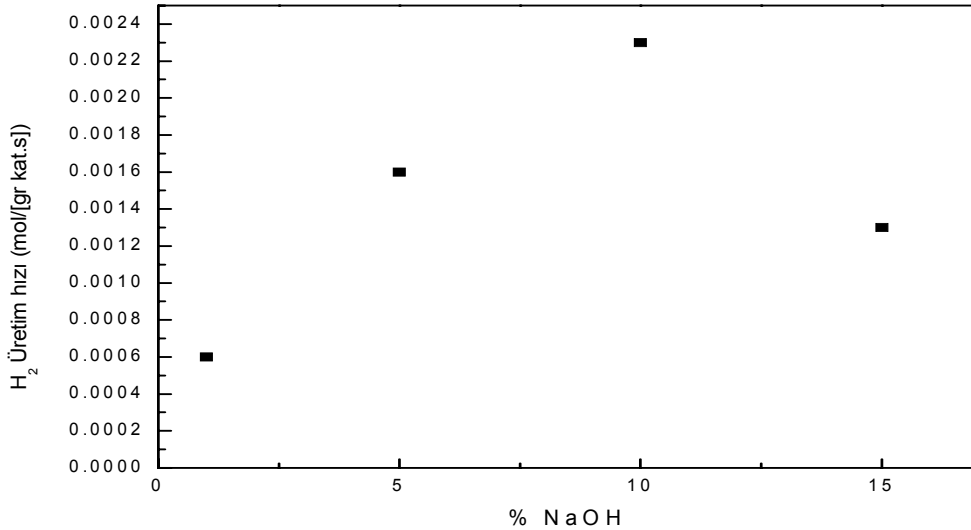
### NaOH başlangıç derişiminin etkisi

Tez çalışmasında; NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen üretiminde NaOH başlangıç derişiminin etkisi; %1-%15 aralığında incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çözeltinin sıcaklığı 298K, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5, katalizör miktarı 30 mg ve çözelti miktarı 15

g'dır. Farklı NaOH başlangıç derişimlerinde elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve hidrojen üretim hızlarının (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) NaOH başlangıç derişimleri ile değişimleri sırasıyla Şekil 6.3. ve 6.4'de gösterilmiştir.



Şekil 6.3. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).



Şekil 6.4. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

Yapılan deneylerde, NaOH başlangıç derişiminin %1'den %5 ve %10'a arttırılmasıyla, hidrojen üretiminin daha kısa sürede tamamlandığı, %15 başlangıç NaOH derişiminde ise sürenin uzadığı tespit edilmiştir. En düşük NaOH başlangıç derişiminde ortamdaki NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesi en uzun süreyi alarak reaksiyon 3600s civarına kadar devam etmiştir (Şekil 6.3.)

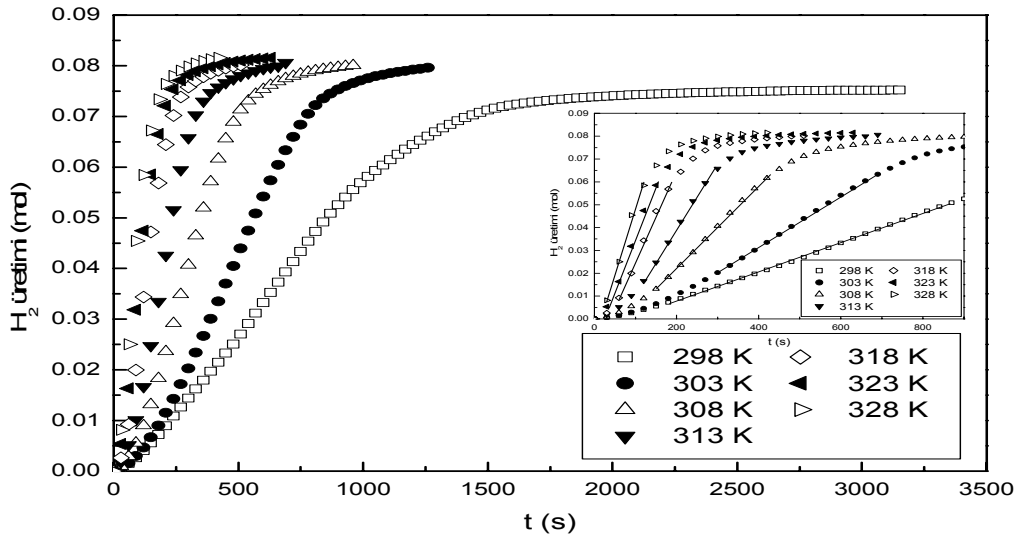
Hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimini gösteren Şekil 6.4'e göre; NaOH başlangıç derişimlerinin artmasıyla, hidrojen üretim hızlarının da arttığı en yüksek hız değerine %10 NaOH başlangıç derişimi ile çalışılan deneyde ulaşıldığı ve NaOH başlangıç derişiminin daha fazla arttırılmasıyla hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Çizelge 6.2'den de görüldüğü gibi en yüksek üretim hızı değeri olan 0.002 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s], NaOH başlangıç derişiminin %10 olduğu çalışmada elde edilmiştir. Literatürde Co ve Ni bazlı katalizörlerle yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiş NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etki ettiği belirtilmiştir (Jeong et al., 2005; Ingersoll et al., 2007; Ye et al., 2007).

Çizelge 6.2. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0006	y = 0.0006x - 0.1572 R <sup>2</sup> = 0.9964
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x - 0.2941 R <sup>2</sup> = 0.9952
5	10	298	30	0.0023	y = 0.0023x - 0.2995 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	15	298	30	0.0013	y = 0.0013x - 0.0624 R <sup>2</sup> = 0.9998

## Sıcaklık etkisi

Çalışmalarda; sıcaklığın etkisi; 298K-328K aralığında incelenmiştir. Deneylede, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5 ve NaOH başlangıç derişimi %10 olacak şekilde hazırlanan 15 g çözelti kullanılmış ve katalizör miktarı 30 mg'da sabit tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri Şekil 6.5'de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi hidrojen miktarları reaksiyonun başlangıç ve NaBH<sub>4</sub>'ün bitiş zamanları dışında, zamanla doğrusal olarak değişiklik göstermiştir. Bu durum hidroliz reaksiyonu süresince belirtilen zamanlar dışında reaksiyon hızının değişmediğini ve reaksiyonun bu bölgesinde sıfırıncı dereceden reaksiyon olarak kabul edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 6.5. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

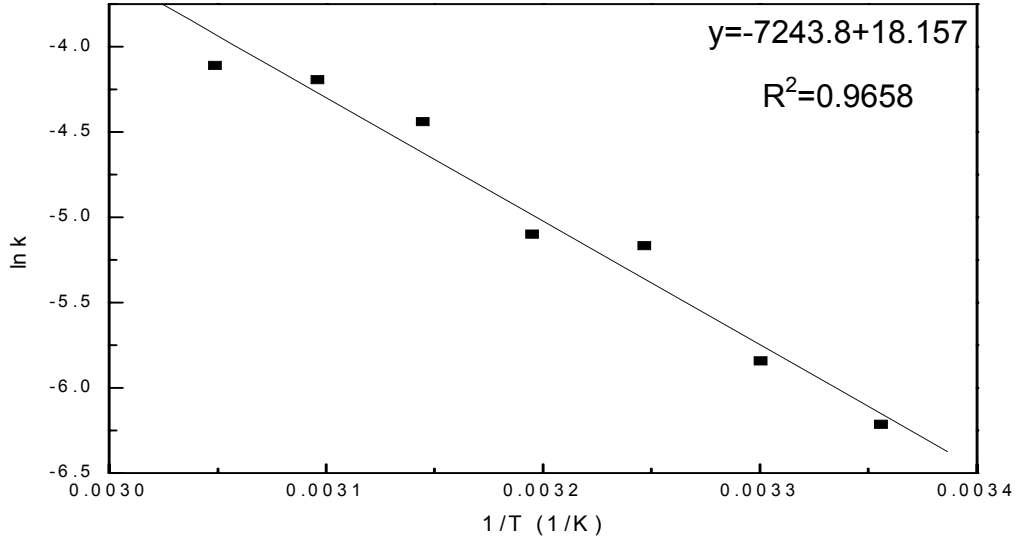
Hidrojen üretim miktarlarının gösterildiği Şekil 6.5'deki doğrusal bölgelerin eğimi alınarak elde edilen hız değerleri, Çizelge 6.3'de gösterilmiştir. Sıcaklığın 298K olduğu deneyde, hidrojen üretim hızı, 0.0023 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olurken, artan



sıcaklık ile hız değeri de artmış ve 328K'de 0.0164 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerine ulaşmıştır.

Çizelge 6.3. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0023	y = 0.0023x - 0.2995 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	10	303	30	0.0029	y = 0.0029x - 0.1998 R <sup>2</sup> = 0.9945
5	10	308	30	0.0057	y = 0.0057x - 0.4109 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	313	30	0.0061	y = 0.0061x - 0.2033 R <sup>2</sup> = 0.9958
5	10	318	30	0.0118	y = 0.0118x - 0.4039 R <sup>2</sup> = 0.9914
5	10	323	30	0.0151	y = 0.0151x - 0.3518 R <sup>2</sup> = 0.9963
5	10	328	30	0.0164	y = 0.0164x - 0.2268 R <sup>2</sup> = 0.995



Şekil 6.6. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

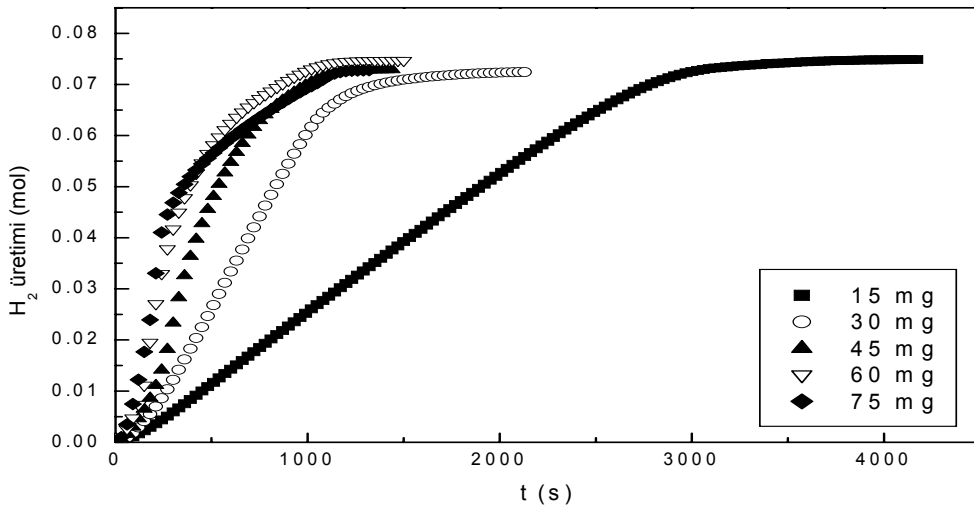
$$v_{H_2} = k = k_0 \exp(-E_{akt}/RT) \quad (6.1.)$$

Eşitlik 6.1'de verilmiş olan denklemdeki ln k ve 1/T arasındaki fonksiyona göre çizilen Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi ln k, 1/T'ye göre doğrusal olarak değişiklik göstermektedir. Bu eşitlikte ln k, H<sub>2</sub> reaksiyon hızını (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]), E<sub>akt</sub>, reaksiyonun aktivasyon enerjisini, R, gaz sabiti değerini ve T ise reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin, Şekil 6.6'daki doğrunun eğimine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 60.23 kJ/mol'dür. Bu değer Jeong ve arkadaşlarının (2005) daha yüksek NaBH<sub>4</sub> ve daha düşük NaOH içeren reaksiyon ortamlarında gerçekleştirdikleri deneylerde elde ettikleri 64.87 kJ/mol değeriyle benzer mertebededir.

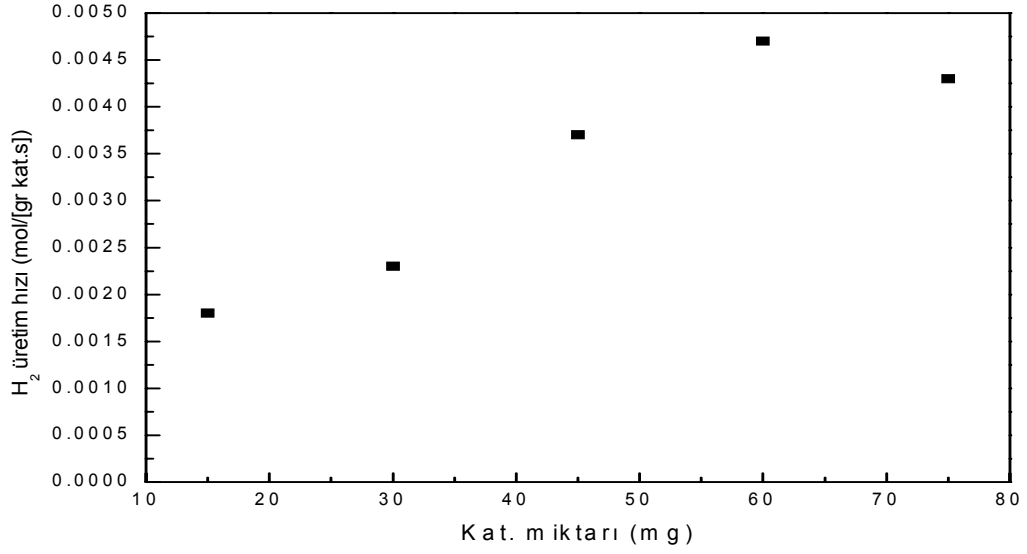
## Katalizör miktarının etkisi

NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesinde katalizör miktarının etkisi; 15 mg - 75 mg aralığında incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çözelti, %5 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimine ve % 10 NaOH başlangıç derişimine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneyler 15 g çözelti ile gerçekleştirilmiştir.

Farklı katalizör miktarlarında elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimlerine ait verilerle çizilen Şekil 6.7'den de görüldüğü gibi katalizör miktarının artmasıyla, ortamdaki NaBH<sub>4</sub> daha kısa sürede bitmiştir. Bunun sebebi birim katalizör başına düşen NaBH<sub>4</sub> miktarının artan katalizör miktarıyla düşmesidir. Hidrojen üretim hızlarının, (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) katalizör miktarı ile değişimlerinin gösterildiği Şekil 6.8'de ise artan katalizör miktarı ile hız değerlerinin de arttığı fakat 60 mg katalizörden daha fazla katalizörün ortamda bulunmasının hız değerine bir artış sağlamadığı bulunmuştur. Çizelge 6.4'den de görüldüğü gibi en yüksek hız değerine 60 mg katalizör ile yapılan deneyde ulaşılmış ve 0.0047 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değeri elde edilmiştir.



Şekil 6.7. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).



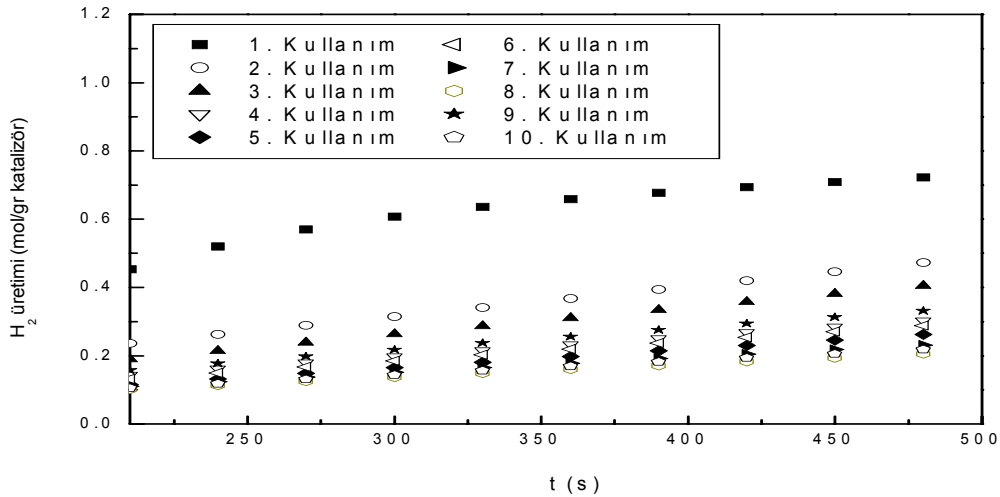
Şekil 6.8. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.4. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.

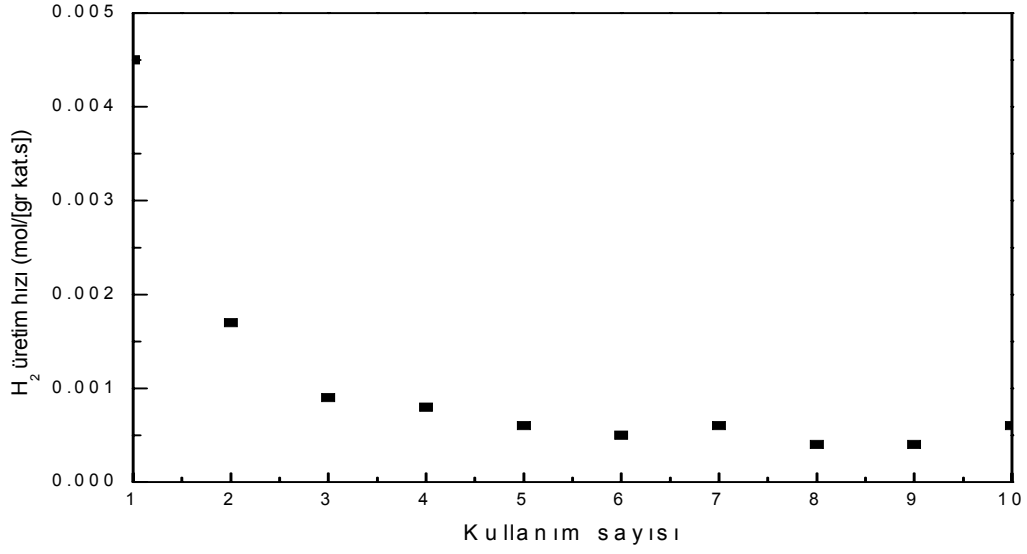
C <sub>NaBH4</sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H2</sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	15	0.0018	y = 0.0018x - 0.0967 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	30	0.0023	y = 0.0023x - 0.2995 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	10	298	45	0.0037	y = 0.0037x - 0.5956 R <sup>2</sup> = 0.9989
5	10	298	60	0.0047	y = 0.0047x - 0.5197 R <sup>2</sup> = 0.9986
5	10	298	75	0.0043	y = 0.0043x - 0.4612 R <sup>2</sup> = 0.9857

## Tekrar kullanım etkisi (Deaktivasyon)

NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesi için sentezlenen katalizörlerin ticari bir değere sahip olabilmesi için katalizörlerin tekrar tekrar kullanım sonrasında deaktivasyona uğramaması gerekmektedir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenerek ve 473K'de kalsine edilerek hazırlanan Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi (Şekil 6.9.) incelenmiş ve elde edilen grafiklerin eğimi alınarak hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı değişimi Şekil 6.10'da grafiğe geçirilmiştir. Deneyler; 298K'de, ağırlıkça %10 NaOH ve %5 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan katalizörler deney sona erdikten sonra sistemden alınarak süzölmüş ve saf su ile iyice yıkanıp, vakum etüvde kurutularak tekrar kullanılmıştır. Şekil 6.10'dan görüldüğü gibi birinci kullanımdan sonra hidrojen üretim hızı çok keskin bir biçimde düşmüştür. Hızdaki bu düşme beşinci kullanıma kadar devam etmiş, daha sonraki kullanımlarda ise sabit kalmıştır. Bu durum tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının, kullanım sayısı ile değişiminin verildiği Çizelge 6.5'den de görülmektedir. Birinci kullanımda hidrojen üretim hızı 0.0045 (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) olarak bulunurken beşinci kullanım ve sonrasında 9 kat düşerek yaklaşık 0.0005 (mol H<sub>2</sub>/[gkat.s]) olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.9. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr katalizör) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).



Şekil 6.10. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Elde edilen sonuçlar; %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin deaktivasyona uğradığını göstermektedir. “5. Katalizör Karakterizasyonu” bölümü Çizelge 5.1'den de görüldüğü gibi kullanılmamış katalizörün BET yüzey alanı 83.36 m<sup>2</sup>/g olurken, 10 kullanım sonrasında katalizörün yüzey alanı 17.98 m<sup>2</sup>/g'a düşmüştür. Benzer durum Şekil 5.11a. ve Şekil 5.13'de verilen, kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlere ait X ışını grafiklerinin karşılaştırılmasında da görülmektedir. Kullanılmamış katalizörde gözlenen Co ve CoB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'e ait pikler kaybolarak yapı amorf bir hal almıştır.

Çizelge 6.5. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi.

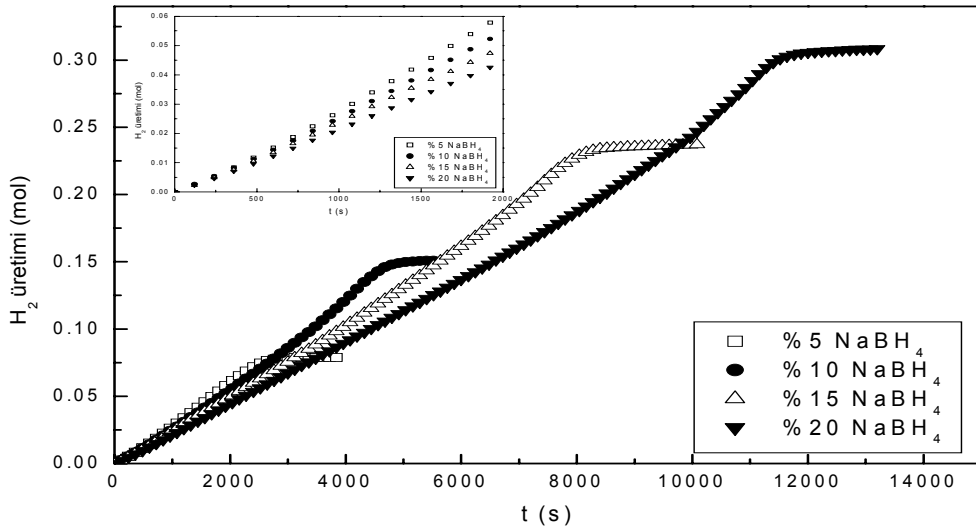
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	1	0.0045	y = 0.0045x - 0.4341 R <sup>2</sup> = 0.9949
5	10	298	2	0.0017	y = 0.0017x + 0.0995 R <sup>2</sup> = 0.9843
5	10	298	3	0.0009	y = 0.0009x + 0.0524 R <sup>2</sup> = 1
5	10	298	4	0.0008	y = 0.0008x + 0.0249 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	5	0.0006	y = 0.0006x + 0.0219 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	6	0.0005	y = 0.0005x + 0.0015 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	7	0.0006	y = 0.0006x + 0.0114 R <sup>2</sup> = 1
5	10	298	8	0.0004	y = 0.0004x + 0.0173 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	9	0.0004	y = 0.0004x + 0.0211 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	10	0.0006	y = 0.0006x + 0.0237 R <sup>2</sup> = 0.9998

## 6.2. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler

Co bazlı katalizörlerin sentezlenmesinde Co kaynağı olarak CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılmıştır. 0.1 M olacak şekilde hazırlanan çözelti, %5 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmiştir. Elde edilen katı süzöldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ile NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi, sıcaklık etkisi ve katalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

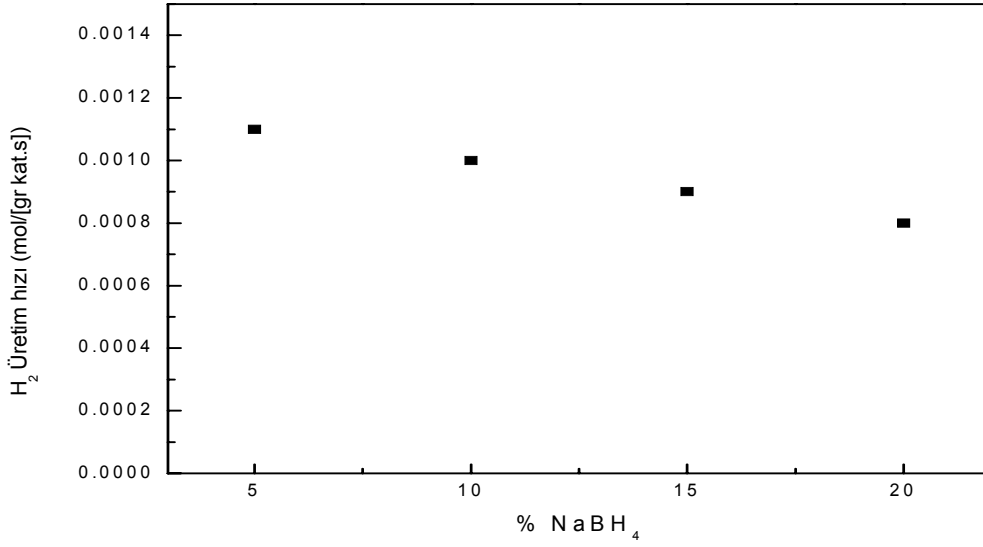
## NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi

%5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler ile NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi; %5-%20 aralığında incelenmiştir. Çalışmalar; 298K sabit sıcaklıkta, NaOH başlangıç derişimi %5 olan 15 gr çözelti ile 30 mg katalizör varlığında yapılmıştır. Hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimlerinin verildiği Şekil 6.11'den de görüldüğü gibi NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi arttıkça, sabit katalizör miktarında, ortamdaki substrat miktarının artmış olması sebebiyle reaksiyon daha uzun sürmüştür. Artan NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi ile hidrojen üretim hızlarında da bir miktar düşme gözlenmiştir (Şekil 6.12., Çizelge 6.6.). Bunun sebebi artan NaBH<sub>4</sub> derişimi ile birlikte çözeltinin viskozitesininde artması ve katalizör-substrat ilişkisinin daha yavaş gerçekleşmesi olarak açıklanabilmektedir.



Şekil 6.11. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30 mg kat.).





Şekil 6.12. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30 mg kat.).

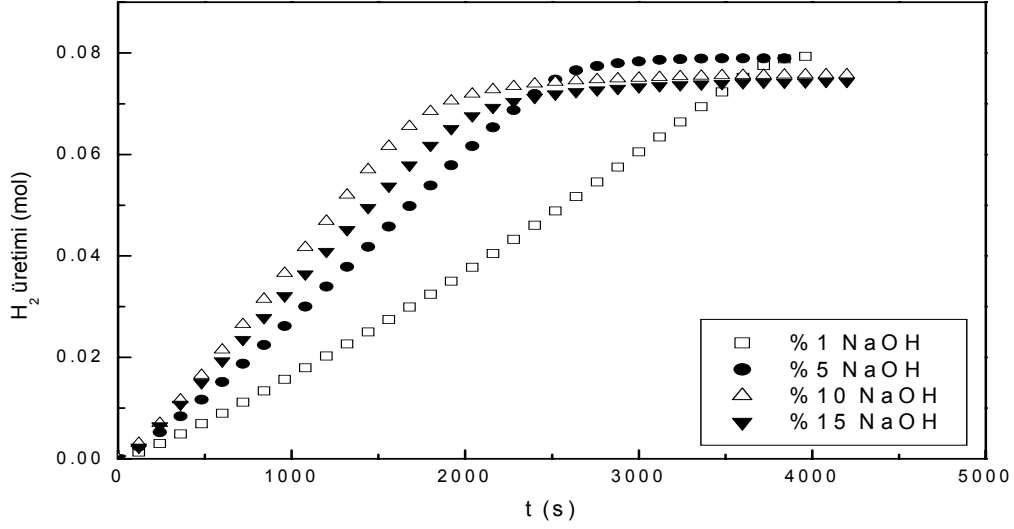
Ayrıca reaksiyon sonucunda üretilen NaBO<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>'e göre mol ağırlığı daha yüksek bir bileşik olduğundan reaksiyon devam ettikçe artan NaBO<sub>2</sub> derişimi reaksiyon ortamının çözünürlük dengelerini ve çözeltinin viskozitesini de etkilemektedir. Bu etki en belirgin %20 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile çalışıldığında görülmüştür. Reaksiyonun sonlarına doğru çözelti doygunluk sınırını aşmış ve kristallenmenin başlamasıyla çözelti katı hale geçmiştir. Bu durumda, %20 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içeren reaksiyon çözeltisiyle ticari olarak uygulanması düşünülen bir sistemde, 298K'de çalışılması mümkün değildir.

Çizelge 6.6. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

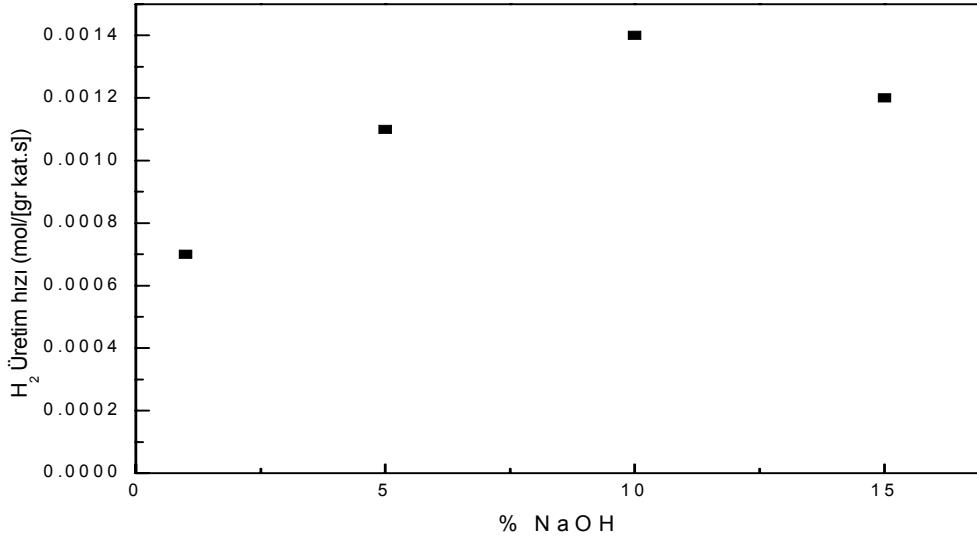
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0011	y = 0.0011x - 0.1515 R <sup>2</sup> = 0.9997
10	5	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.18 R <sup>2</sup> = 0.9998
15	5	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.1909 R <sup>2</sup> = 0.9995
20	5	298	30	0.0008	y = 0.0008x - 0.0829 R <sup>2</sup> = 0.9999

#### NaOH başlangıç derişiminin etkisi

NaOH derişiminin etkisi %1-15 başlangıç derişimi aralığında incelenmiştir. Deneyler, dıştan ceketli reaktörde sabit 298K sıcaklığında, 30 mg katalizör ile 15 gr çözelti kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan reaksiyon çözeltisi ağırlıkça %5 NaBH<sub>4</sub> içermektedir. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve bu grafikler kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimleri sırasıyla, Şekil 6.13. ve 6.14'de verilmektedir.



Şekil 6.13. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerdeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).



Şekil 6.14. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

%1-%10 NaOH başlangıç derişimlerinde, ortamdaki NaOH miktarının artması, hidrojen üretim hızının artmasına sebep olmuştur. %10 NaOH başlangıç derişiminde en yüksek hidrojen üretim hızı değeri olan 0.0014 (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s])

elde edilmiştir (Çizelge 6.7.). NaOH başlangıç derişimi daha da arttırıldığında ise hidrojen üretim hızının düştüğü tespit edilmiştir.

Çizelge 6.7. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltilisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0007	y = 0.0007x - 0.1768 R <sup>2</sup> = 0.9989
5	5	298	30	0.0011	y = 0.0011x - 0.1515 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.132 R <sup>2</sup> = 1
5	15	298	30	0.0012	y = 0.0012x - 0.0762 R <sup>2</sup> = 1

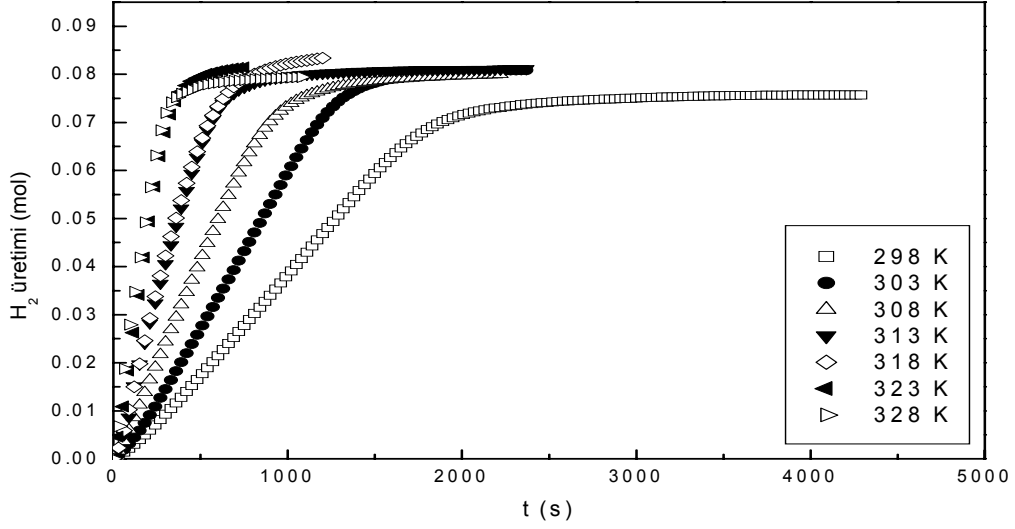
### Sıcaklık etkisi

Tez çalışması kapsamında, %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltilisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerde sıcaklık etkisi deneyleri 298-328K aralığında çalışılmıştır. Deneyler, %5 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içerecek şekilde hazırlanan çözeltili ile 30 mg katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimini gösteren Şekil 6.15'den de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla beraber, sabit substrat ve katalizör miktarları varlığında reaksiyon daha erken tamamlanmıştır. Şekil 6.15'deki farklı sıcaklık değerlerine ait grafikler kullanılarak hesaplanan hidrojen üretimi hız değerleri ise Çizelge 6.8'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi, sıcaklık 298K'de iken hidrojen üretim hızı, 0.0014 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak bulunurken, 328K'de yaklaşık 7

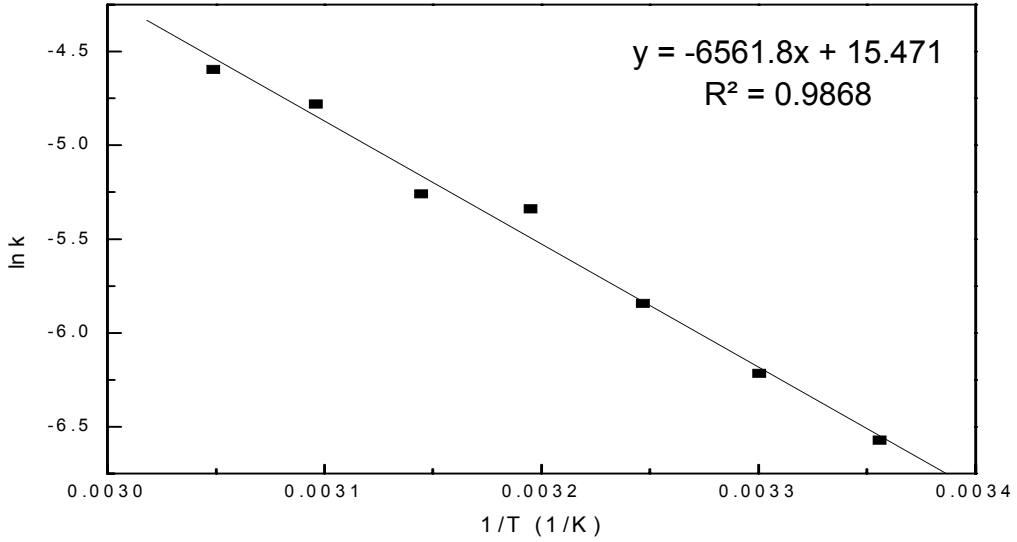
kat artarak 0.0101 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak elde edilmiştir. Hidrojen üretimi hız değerleri kullanılarak çizilen Arrhenius grafiği Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Ink'ya karşı, 1/T'ye göre çizilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 54.56 kJ/mol'dur. Bulunan bu değer literatür çalışmalarında karşılaşılan diğer Co bazlı katalizörler ile uyum göstermektedir.

Çizelge 6.8. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.132 R <sup>2</sup> = 1
5	10	303	30	0.0020	y = 0.002x - 0.1198 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	10	308	30	0.0029	y = 0.0029x - 0.0598 R <sup>2</sup> = 1
5	10	313	30	0.0048	y = 0.0048x - 0.0594 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	318	30	0.0052	y = 0.0052x - 0.1198 R <sup>2</sup> = 0.9994
5	10	323	30	0.0084	y = 0.0084x - 0.1371 R <sup>2</sup> = 0.9994
5	10	328	30	0.0101	y = 0.0101x + 0.0214 R <sup>2</sup> = 0.9986



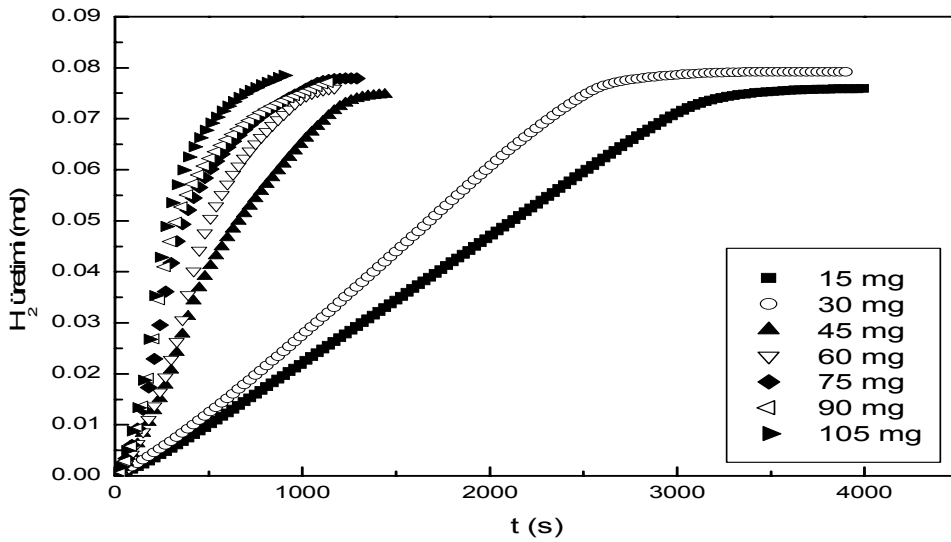
Şekil 6.15. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).



Şekil 6.16. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

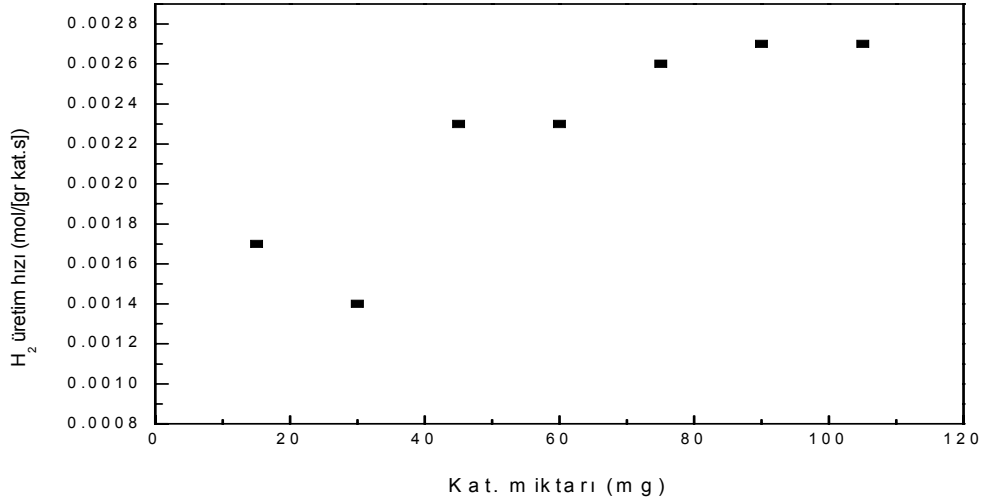
## Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının etkisi 15-105 mg katalizör aralığında incelenmiştir. 298K'de gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon ortamı olarak %5 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH içeren çözelti kullanılmıştır. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişiminin verildiği Şekil 6.17'den görüldüğü sabit substrat varlığında, artan katalizör miktarı ile hidrojen üretimi daha kısa sürede tamamlanmıştır.



Şekil 6.17. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Şekil 6.18'de ise elde edilen hidrojen üretim miktarları kullanılarak hesaplanan, hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarları ile değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları da 90 mg'a kadar artış göstermiş daha sonra sonra sabit kalmıştır. 90 mg katalizör miktarında elde edilen hidrojen üretim hızı 0.0027 (mol H<sub>2</sub>/[g kat.s]) olmuştur (Çizelge 6.9.).



Şekil 6.18. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.9. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	15	0.0017	y = 0.0017x - 0.1943 R <sup>2</sup> = 1
5	10	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.132 R <sup>2</sup> = 1
5	10	298	45	0.0023	y = 0.0023x - 0.1989 R <sup>2</sup> = 0.9935
5	10	298	60	0.0023	y = 0.0023x - 0.2952 R <sup>2</sup> = 0.9937
5	10	298	75	0.0026	y = 0.0026x - 0.2311 R <sup>2</sup> = 0.9934
5	10	298	90	0.0027	y = 0.0027x - 0.266 R <sup>2</sup> = 0.9973
5	10	298	105	0.0027	y = 0.0027x - 0.2251 R <sup>2</sup> = 0.9993

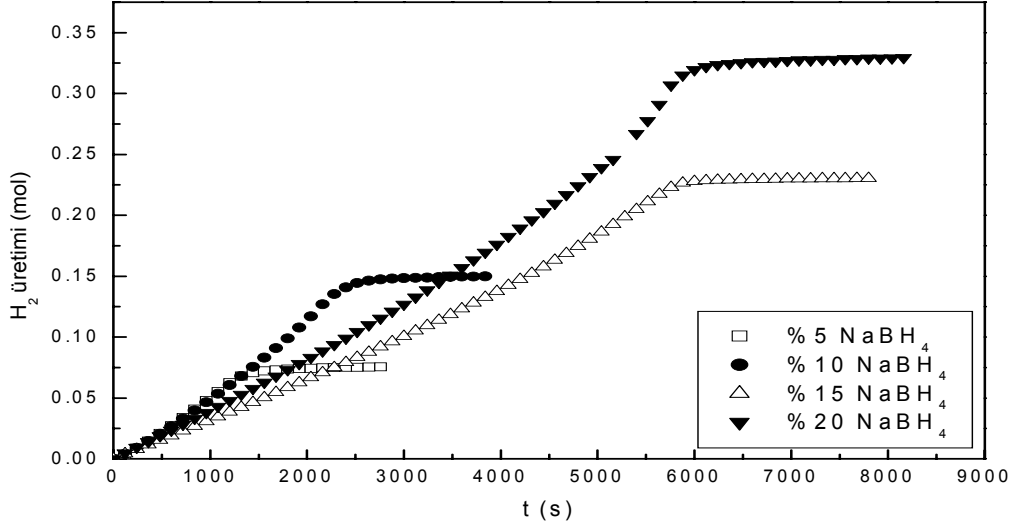


### 6.3. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler

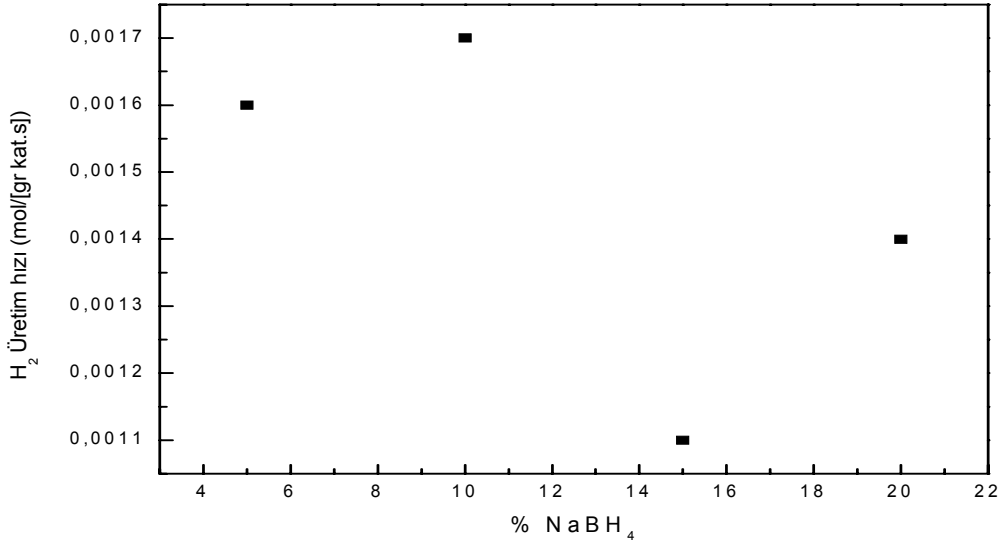
Katalizör hazırlama parametrelerinin hidrojen üretiminde kullanılacak katalizörün performansı üzerindeki etkilerini tespit etmek amacıyla CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu ile 0.1 M olacak şekilde hazırlanan çözelti, %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmiştir. İndirgeme esnasında oluşan katılar süzöldükten sonra saf su ile yıkanıp, vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörle, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi, sıcaklık etkisi ve katalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

#### NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi

NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi; %5-%20 aralığında incelenmiştir. Çalışmalarda reaksiyon ortamı olarak, NaOH başlangıç derimi %5 olan, 15 gr çözelti kullanılmış ve deneyler 30 mg katalizör ile 298K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.19'da, farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimlerinde elde edilen hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimleri verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ortamdaki substrat miktarı arttıkça reaksiyon süreleri uzamıştır. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş katalizörde, %15 başlangıç derişimi ile yapılan deney 4500 s civarında tamamlanırken, 673K'de kalsine edilen katalizörde bu süre daha uzun sürmüştür ve reaksiyon 5700 s civarına kadar devam etmiştir. Bu durum Şekil 6.20'de gösterilmiş olan hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimini gösteren grafikte de belirgin olarak görülmüş ve hidrojen üretim hızı olarak 0.0011 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] (Çizelge 6.10.) değeri elde edilmiştir. Genel olarak, hidrojen üretim hızının, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin %5'den %10'a artırılması ile arttığı, en yüksek hıza, %10 başlangıç değerinde ulaşıldığı (0.0017 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]), daha sonraki başlangıç derişimlerinde ise hızın düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 6.19. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).



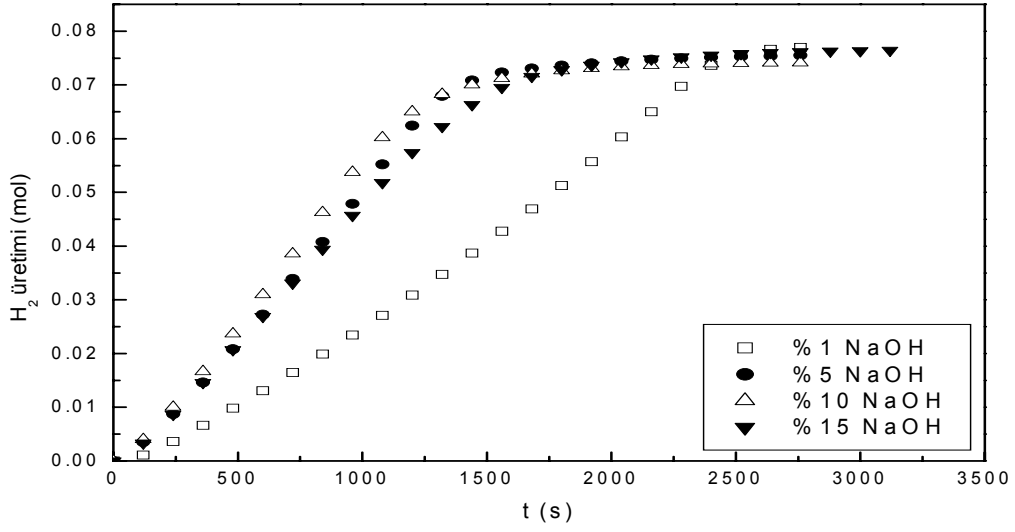
Şekil 6.20. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).

Çizelge 6.10. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

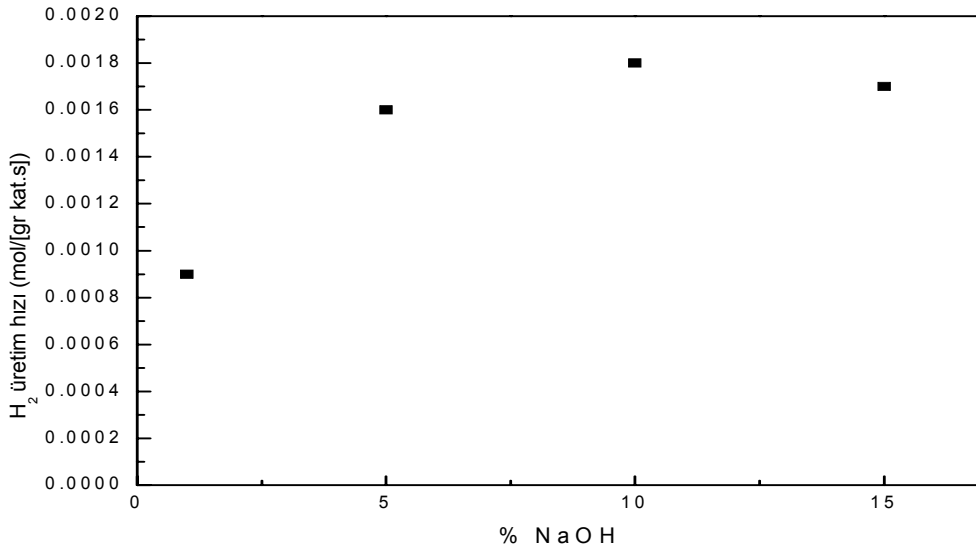
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x - 0.0865 R <sup>2</sup> = 0.9983
10	5	298	30	0.0017	y = 0.0017x - 0.1498 R <sup>2</sup> = 0.9997
15	5	298	30	0.0011	y = 0.0011x - 0.032 R <sup>2</sup> = 0.9999
20	5	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.029 R <sup>2</sup> = 1

### NaOH başlangıç derişiminin etkisi

NaOH başlangıç derişiminin etkisi; %1-%15 aralığında incelenmiştir. Deneylerde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5 olacak şekilde hazırlanan 15 g çözelti kullanılmış ve katalizör miktarı 30 mg'da, sıcaklık ise 298K'de sabit tutulmuştur. Şekil 6.21. ve Şekil 6.22'den görüldüğü gibi en düşük hidrojen üretim hızı %1 NaOH başlangıç derişimi ile yapılan deneyde 0.0009 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] (Çizelge 6.11.) olarak elde edilmiştir. Hız değerinin düşük olması sebebiyle reaksiyon süresi de uzamış ve yaklaşık olarak 2400 s sürmüştür. NaOH başlangıç derişimlerinin artırılmasıyla hidrojen üretim hızı da artmış ve en yüksek değeri olan 0.0018 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]'ye %10 başlangıç derişiminde ulaşılmıştır. NaOH başlangıç derişiminin daha da artırılması sonucunda hız değerinde bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerde NaOH başlangıç derişiminin etkisi incelendiğinde, aynı şartlarda hazırlanan fakat 473K'de kalsine edilen katalizörler ile benzer sonuçlar elde edilmiş, en uygun NaOH başlangıç derişiminin %10 olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.21. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).



Şekil 6.22. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

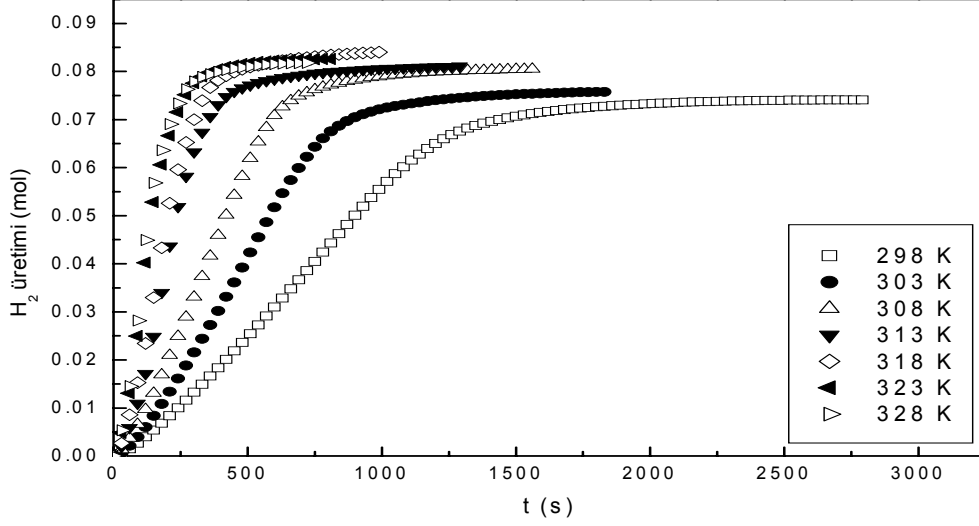
Çizelge 6.11. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.1007 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x - 0.0865 R <sup>2</sup> = 0.9983
5	10	298	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.1003 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	15	298	30	0.0017	y = 0.0017x - 0.105 R <sup>2</sup> = 0.9995

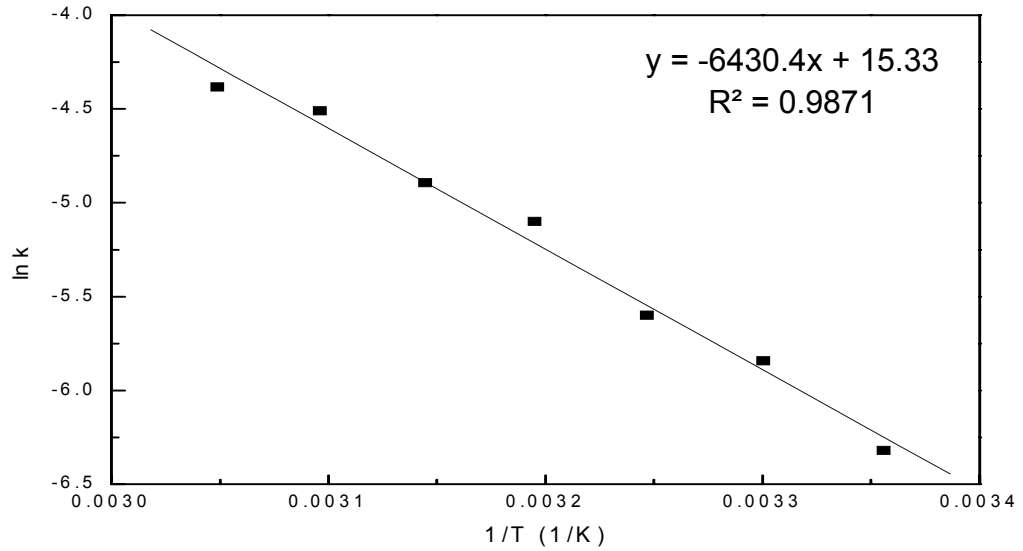
### Sıcaklık etkisi

%1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler kullanılarak, NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesinde sıcaklığın etkisi; 298K-328K aralığında incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çözelti, %5 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimine ve % 10 NaOH başlangıç derişimine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneyler, 15 g çözelti ile 30 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık arttırıldıkça reaksiyon süreleri kısalmış ve buna bağlı olarak hidrojen üretim hızları artmıştır (Şekil 6.23 ve Şekil 6.24.). Şekil 6.23'deki farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim değerlerine ait grafiklerin zamanla doğrusal olarak değişim gösteren bölgelerindeki veriler kullanılarak hesaplanan hız değerleri Çizelge 6.12'de gösterilmektedir. 298K'de gerçekleştirilen deneyden elde edilen hidrojen üretimi hız değeri 0.0018 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olurken, sıcaklığın 328K olduğu deneyde hız değeri yaklaşık 7 kat artarak, 0.0125 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerine ulaşmıştır. Çizelge 6.12'deki hız değerleri kullanılarak ve reaksiyonun sıfırıncı dereceden gerçekleştiği kabulü yapılarak Şekil 6.24'de gösterilen Arrhenius grafiği çizilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden, %1'lik NaBH<sub>4</sub>

çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler için aktivasyon enerjisi 53.46 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.23. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).



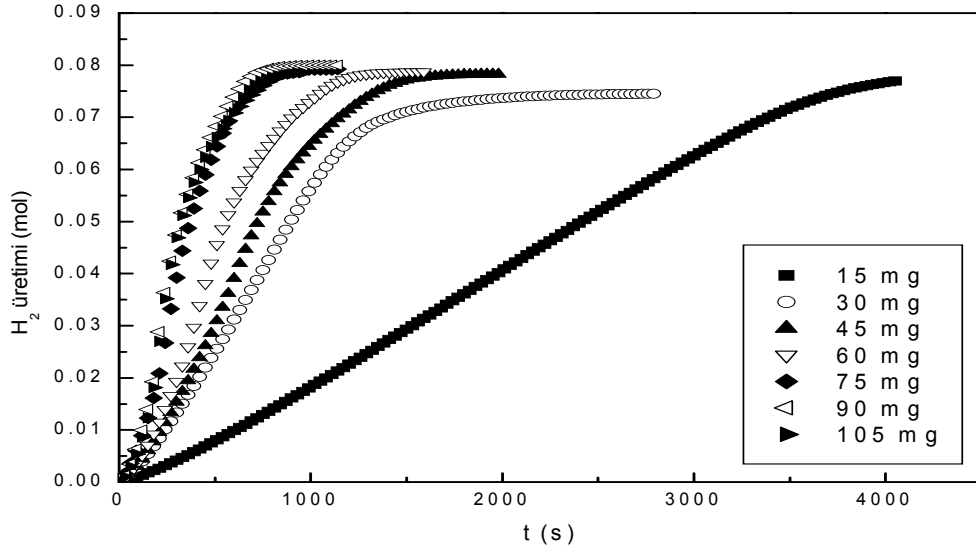
Şekil 6.24. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.12. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

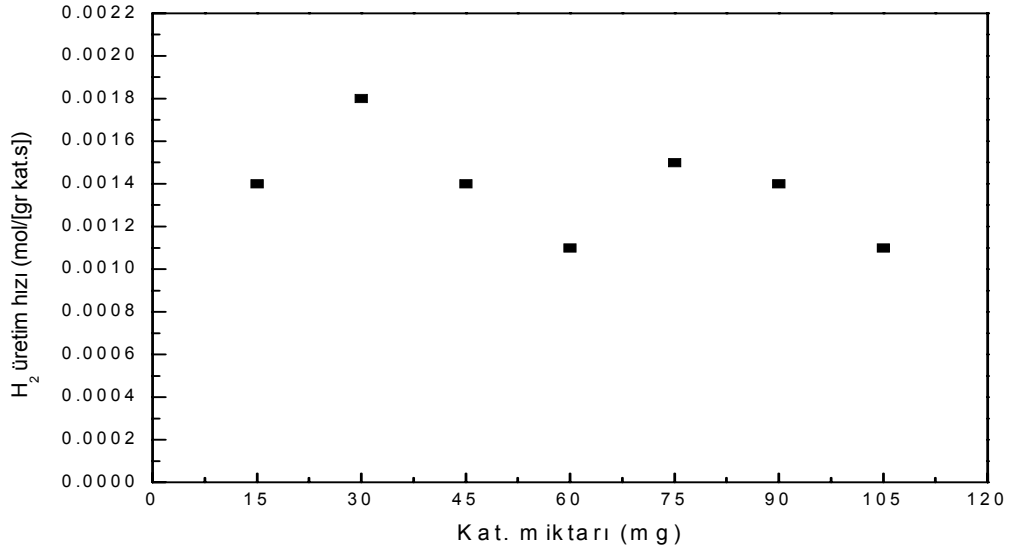
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.1003 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	10	303	30	0.0029	y = 0.0029x - 0.1661 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	308	30	0.0037	y = 0.0037x - 0.1209 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	10	313	30	0.0061	y = 0.0061x - 0.1879 R <sup>2</sup> = 0.9985
5	10	318	30	0.0075	y = 0.0075x - 0.1727 R <sup>2</sup> = 0.9979
5	10	323	30	0.011	y = 0.011x - 0.2263 R <sup>2</sup> = 0.999
5	10	328	30	0.0125	y = 0.0125x - 0.2602 R <sup>2</sup> = 0.9985

### Katalizör miktarının etkisi

NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen elde edilmesinde katalizör miktarının etkisi; 15 mg - 105 mg aralığında incelenmiştir. Deneylerde kullanılan çözelti, %5 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimine ve % 10 NaOH başlangıç derişimine sahip olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneyler 15 g çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.25'den de görüldüğü gibi reaksiyon ortamındaki katalizör miktarının artmasıyla ortamdaki NaBH<sub>4</sub> daha kısa sürede tamamlanmıştır. Elde edilen hidrojen üretim miktarları yardımıyla hidrojen üretim hızları grafiğe geçirildiğinde (Şekil 6.26.), daha önceki katalizörlerde elde edilen sonuçlardan farklı olarak, katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında bir bağlantıya rastlanmamıştır. Hidrojen üretim hızları, 0.0014 (mol H<sub>2</sub>/[g kat.s]) değeri civarında değişim göstermiştir (Çizelge 6.13.).



Şekil 6.25. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5  $\text{NaBH}_4$ ).



Şekil 6.26. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5  $\text{NaBH}_4$ ).



Çizelge 6.13. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.

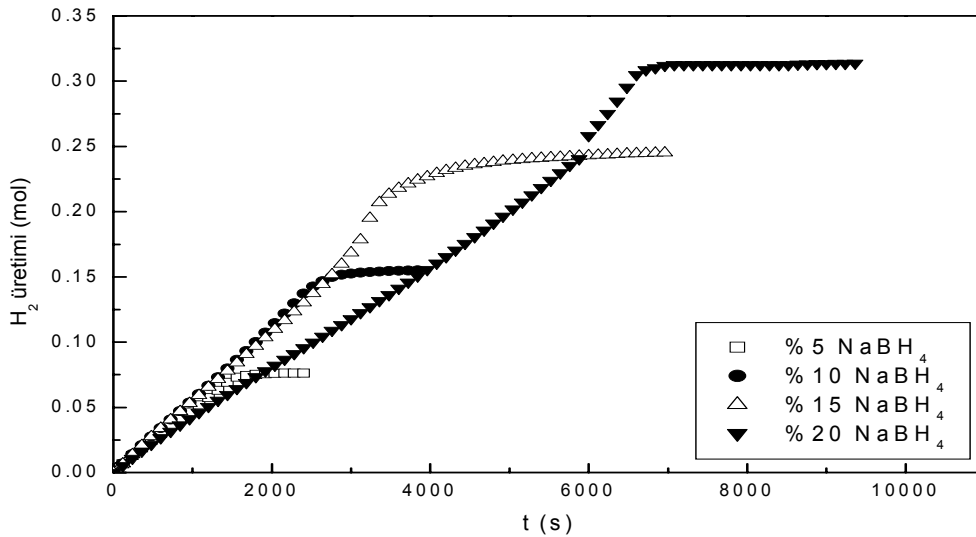
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	15	0.0014	y = 0.0014x - 0.1969 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	298	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.1003 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	10	298	45	0.0014	y = 0.0014x - 0.0746 R <sup>2</sup> = 0.9992
5	10	298	60	0.0011	y = 0.0011x - 0.0446 R <sup>2</sup> = 0.9991
5	10	298	75	0.0015	y = 0.0015x - 0.0553 R <sup>2</sup> = 0.9963
5	10	298	90	0.0014	y = 0.0014x - 0.057 R <sup>2</sup> = 0.9987
5	10	298	105	0.0011	y = 0.0011x - 0.0449 R <sup>2</sup> = 0.9976

#### 6.4. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler

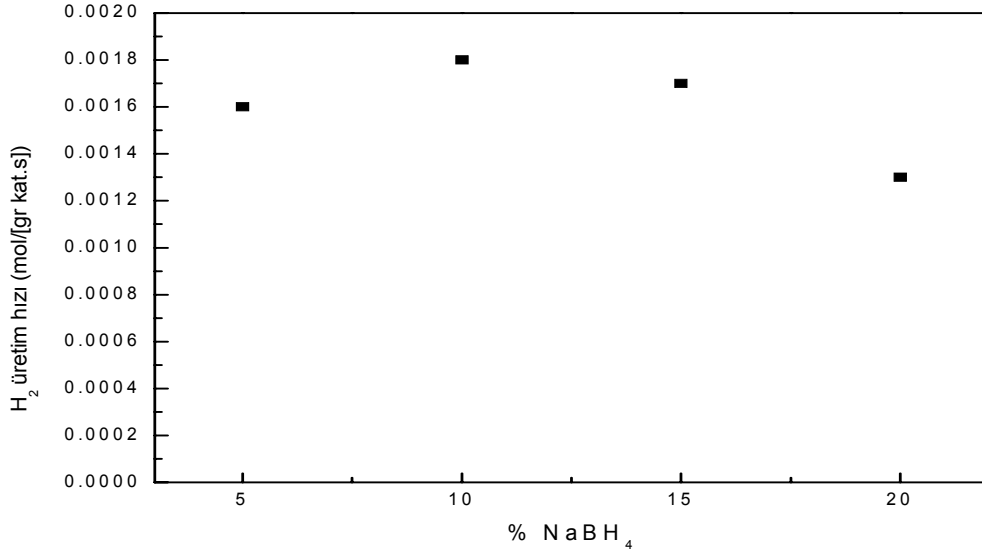
Tez çalışması kapsamında incelenen katalizör hazırlama parametrelerinin etkilerinin araştırılması amacıyla, indirgemedede kullanılan çözelti %5 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içerecek şekilde hazırlanmış ve 0.1 M'lık CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O çözeltisine kontrollü bir biçimde eklenerek indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. Oluşan siyah katı süzöldükten sonra saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde kurutulmasının ardından 673K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi, sıcaklık etkisi ve katalizör miktarının etkisi incelenmiştir.

## NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi

NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin hidrojen üretimine etkisi deneyleri, 298K sıcaklığında, 15 gr çözelti ve 30 mg katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak NaOH başlangıç derişimi %5 olan bir çözelti kullanılırken, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri %5-%20 aralığında değiştirilmiştir. Farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi Şekil 6.27'de, bu grafikteki veriler kullanılarak hidrojen üretiminin zamanla doğrusal olarak değiştiği bölgelerin eğimi alınarak hesaplanan, hidrojen üretim hızı değerleri ise Çizelge 6.14'de verilmiştir. Çizelgedeki verilerin grafiğe geçirilmesiyle, katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimini gösteren Şekil 6.28 elde edilmiştir. NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin %5 ila %15 aralığında değişitildiği deneylerde hidrojen üretim hızı 0.0017 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] civarında elde edilmiştir. NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin %20 olduğu deneyde ise çözeltinin viskozitesinin artması substrat katalizör ilişkisini zorlaştırmış ve hidrojen üretim hızının düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 6.27. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).



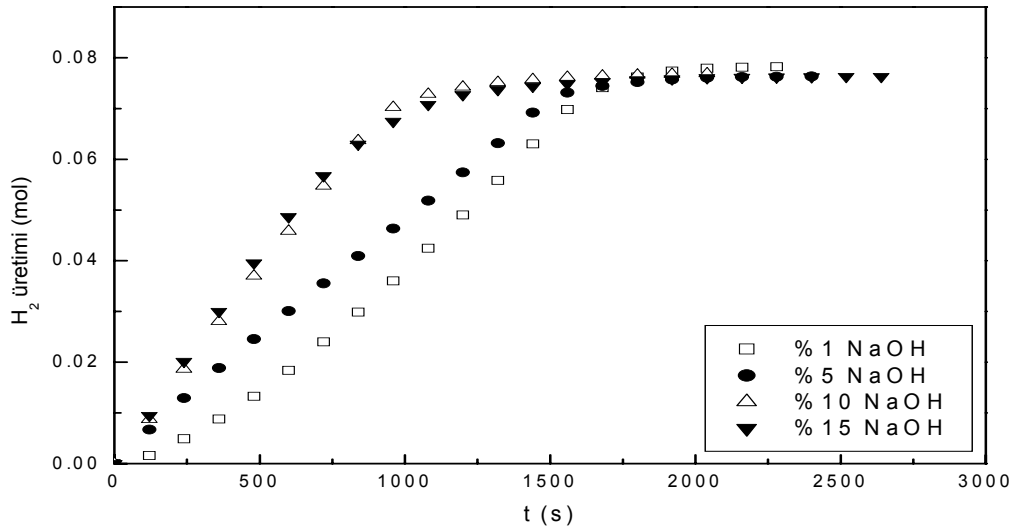
Şekil 6.28. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).

Çizelge 6.14. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

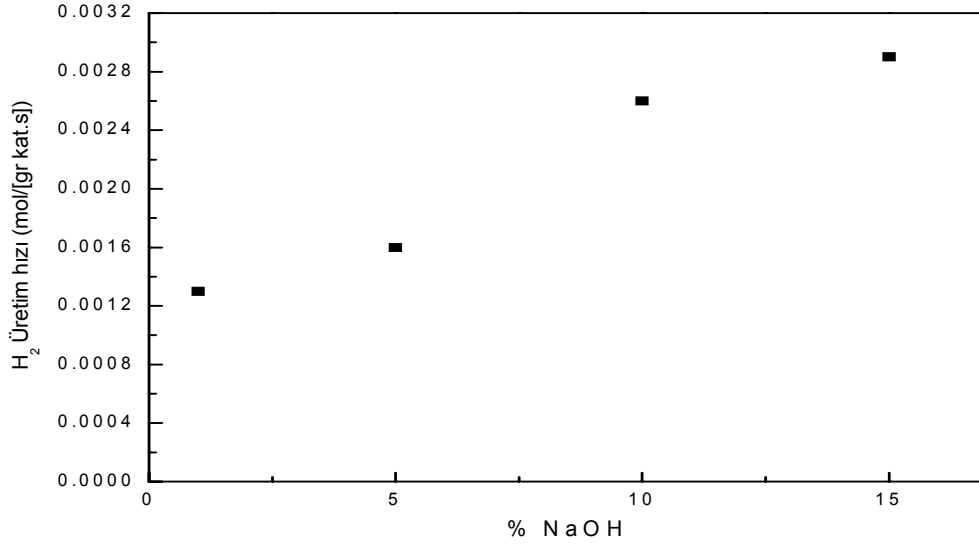
C <sub>NaBH4</sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H2</sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x + 0.0553 R <sup>2</sup> = 0.9998
10	5	298	30	0.0018	y = 0.0018x + 0.0618 R <sup>2</sup> = 1
15	5	298	30	0.0017	y = 0.0017x + 0.0888 R <sup>2</sup> = 0.9999
20	5	298	30	0.0013	y = 0.0013x + 0.1727 R <sup>2</sup> = 0.9999

## NaOH başlangıç derişiminin etkisi

NaOH başlangıç derişimlerinin etkisi %1-%15 aralığında incelenmiştir. Deneylede 15 gr çözelti ve 30 mg katalizör kullanılırken, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5'e, sıcaklık ise 298K'e ayarlanmıştır. Hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimlerini gösteren Şekil 6.29'dan ve farklı NaOH başlangıç derişimindeki hidrojen üretim hızlarını gösteren Şekil 6.30'dan da görüldüğü gibi NaOH başlangıç derişimlerinin arttırılmasıyla, hidrojen üretim hızında artış olmuştur. En yüksek hız değerine (0.0029 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) %15 NaOH başlangıç derişiminde ulaşılmıştır (Çizelge 6.15.). Daha önceki katalizörlerde optimum NaOH başlangıç derişimi %10 oluken bu katalizör için %15 başlangıç derişimi optimum çalışma derişimi olarak elde edilmiştir.



Şekil 6.29. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).



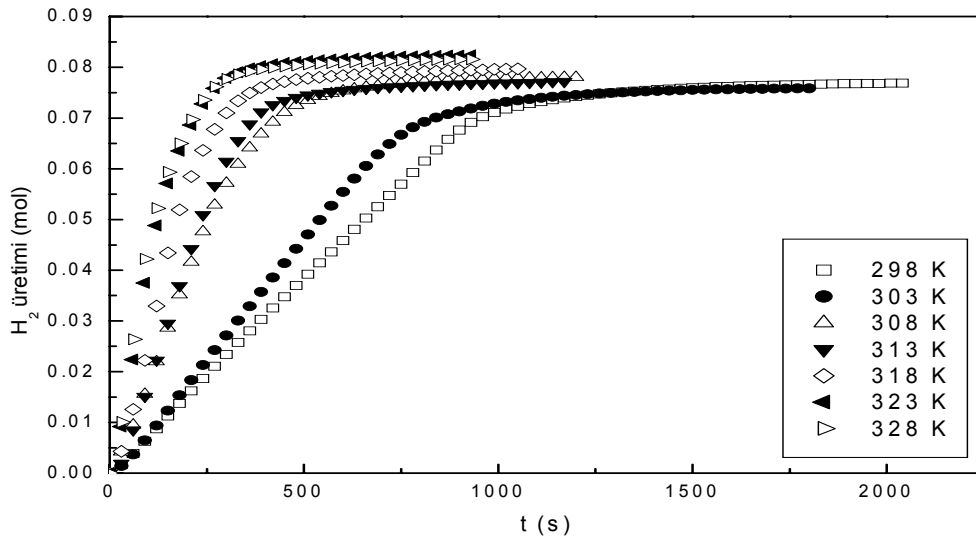
Şekil 6.30. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

Çizelge 6.15. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

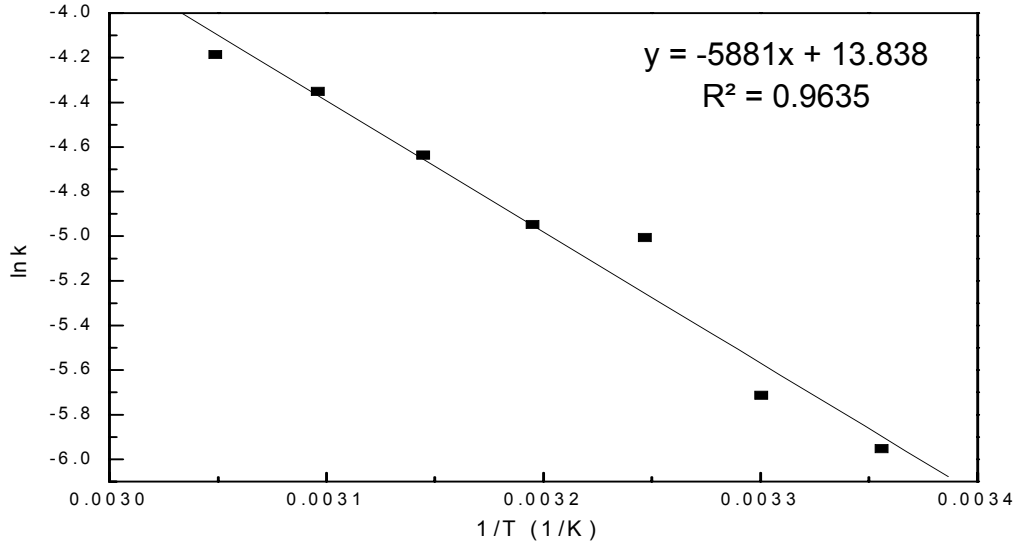
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0013	y = 0.0013x - 0.1638 R <sup>2</sup> = 0.9951
5	5	298	30	0.0016	y = 0.0016x + 0.0553 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	298	30	0.0026	y = 0.0026x - 0.0036 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	15	298	30	0.0029	y = 0.0029x - 0.0302 R <sup>2</sup> = 0.9997

## Sıcaklık etkisi

%5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler kullanılarak, reaksiyon ortamı sıcaklığının hidrojen üretimine etkisi deneyleri 298-328K aralığında incelenmiştir. Artan sıcaklık ile beraber hidrojen üretim sürelerinin kısaldığının ve hidrojen üretim hızlarının arttığının kolayca görüldüğü Şekil 6.31'deki veriler kullanılarak, Şekil 6.32'deki Arrhenius grafiği çizilmiştir. Çizelge 6.16'da verilen hidrojen üretimi hız değerleri kullanılarak ve  $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$  grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 48.90 kJ/mol'dür.



Şekil 6.31. %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5  $\text{NaBH}_4$ ).



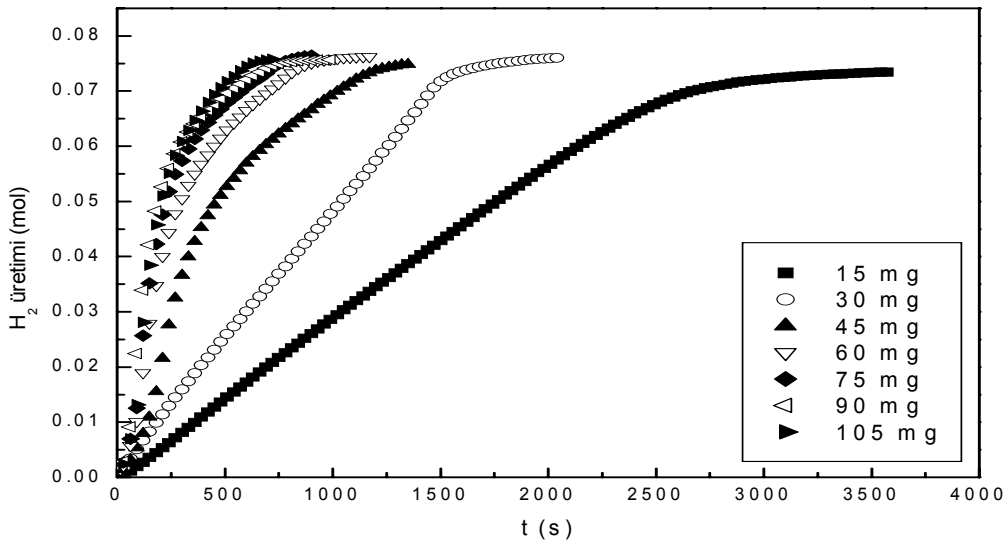
Şekil 6.32. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.16. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0026	y = 0.0026x - 0.0036 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	303	30	0.0033	y = 0.0033x - 0.0829 R <sup>2</sup> = 1
5	10	308	30	0.0067	y = 0.0067x - 0.0906 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	10	313	30	0.0071	y = 0.0071x - 0.1448 R <sup>2</sup> = 0.9988
5	10	318	30	0.0097	y = 0.0097x - 0.1586 R <sup>2</sup> = 0.9991
5	10	323	30	0.0129	y = 0.0129x - 0.0809 R <sup>2</sup> = 0.9967
5	10	328	30	0.0152	y = 0.0152x - 0.1136 R <sup>2</sup> = 0.9984

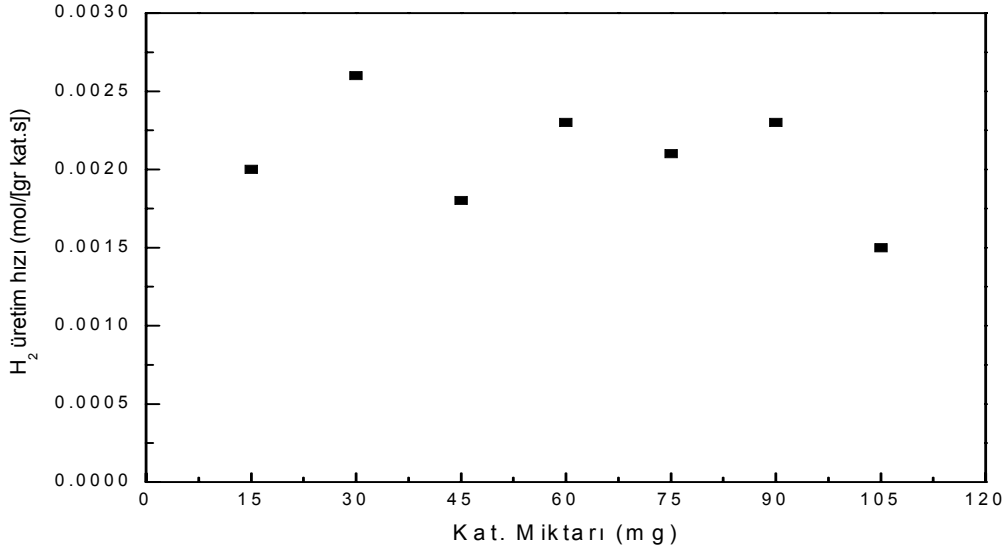
## Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının, hidrojen üretimine etkisi deneyleri, 298K sıcaklığında ve 15 gr çözelti gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5 NaOH başlangıç derişimi %10 olan bir çözelti kullanılırken, katalizör miktarları 15-105 mg aralığında değiştirilmiştir. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişiminin verildiği Şekil 6.33'den de görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile hidrojen üretimi daha kısa sürede tamamlanmıştır. Hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimini gösteren Şekil 6.34'den katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında bir bağlantı olmadığı, 0.0022 mol H<sub>2</sub>/[g kat.s] değeri civarında hız değerlerine ulaşıldığı tespit edilmiştir (Çizelge 6.17.). Bu durum, 673K'de kalsine edilmiş ve %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenerek hazırlanan katalizörde elde edilen sonuç ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 6.33. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).





Şekil 6.34. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.17. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimi.

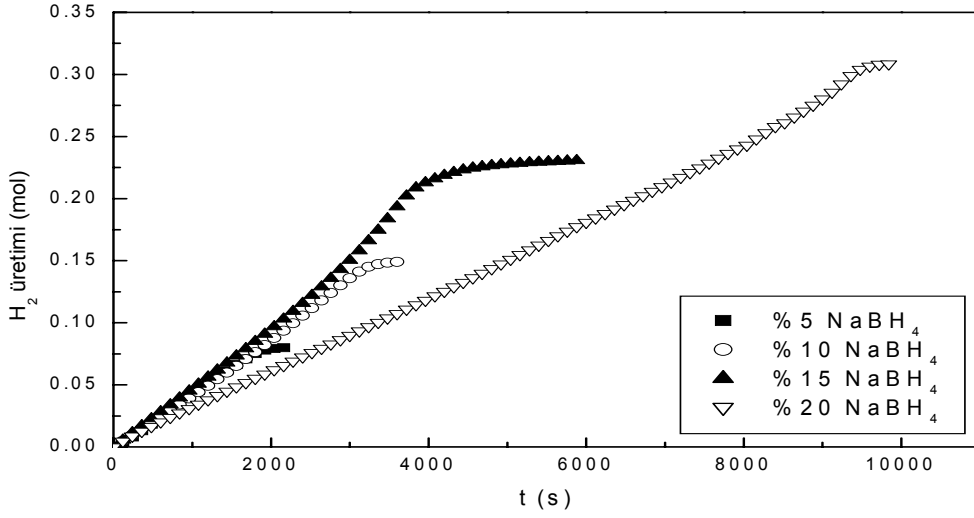
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	15	0.0020	y = 0.002x - 0.0471 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	30	0.0026	y = 0.0026x - 0.0036 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	298	45	0.0018	y = 0.0018x - 0.0442 R <sup>2</sup> = 0.9995
5	10	298	60	0.0023	y = 0.0023x - 0.0446 R <sup>2</sup> = 0.999
5	10	298	75	0.0021	y = 0.0021x - 0.0324 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	298	90	0.0023	y = 0.0023x - 0.0397 R <sup>2</sup> = 0.999

## 6.5. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler

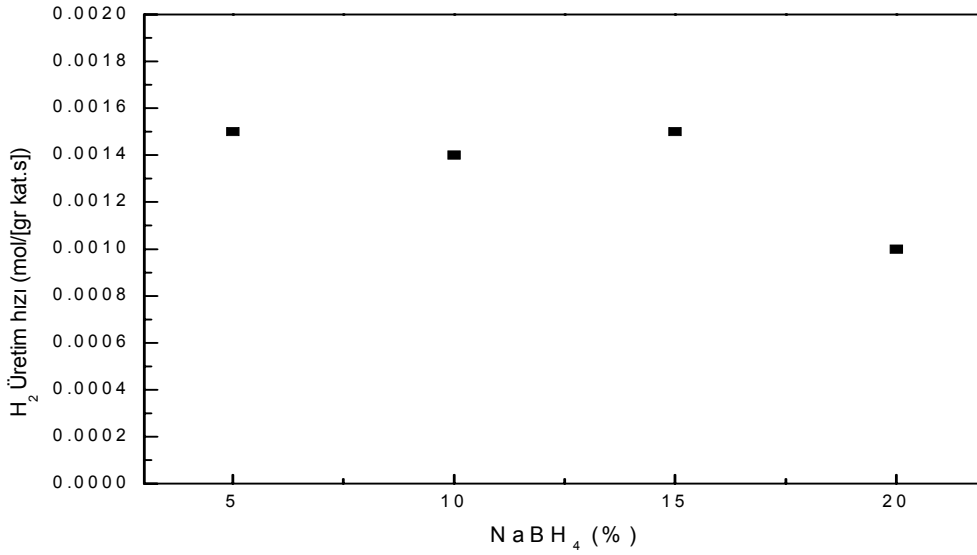
CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu ile 0.1 M olacak şekilde hazırlanan çözelti, %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmiş, elde edilen katı süzüldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörlerde NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir.

### NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi

NaBH<sub>4</sub>'den katalizör yardımı ile hidrojen üretiminde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi; %5-%20 aralığında incelenmiştir. Deneyler; %5 NaOH başlangıç derişimi ile 30 mg katalizör varlığında, 298K sıcaklıkta ve 15 g çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı NaBH<sub>4</sub> derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve hidrojen üretim hızlarının (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimleri sırasıyla Şekil 6.35. ve 6.36'da gösterilmiştir. Sabit katalizör varlığında, substrat miktarının artmasıyla deneyler daha uzun sürede tamamlanmıştır. Şekil 6.35'deki grafiklerin eğimlerinden hesaplanan hidrojen üretim hızları Çizelge 6.18'de verilmektedir. %5-%15 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimlerinde hidrojen üretim hızlarının 0.0015 (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) değerinde sabit kaldığı, %20 NaBH<sub>4</sub> derişiminde ise hidrojen üretim hızlarının azaldığı görülmektedir. Sentezlenen Co bazlı katalizörler içerisinde en düşük hız değerleri 873K'de kalsine edilen katalizörlerde elde edilmiştir. "5. Katalizör Karakterizasyon" bölümünde de bahsedildiği gibi 873K'de yapılan kalsinasyon, katalizörün yapısını olumsuz olarak etkilemiş bu durum, hidrojen üretim performansına da yansımıştır.



Şekil 6.35. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> derişimlerinde hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).



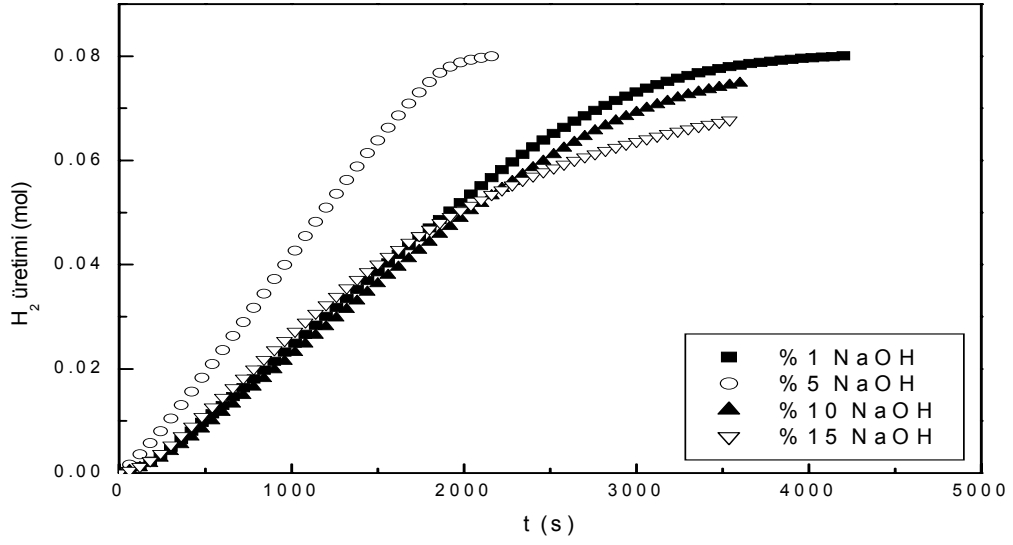
Şekil 6.36. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).

Çizelge 6.18. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

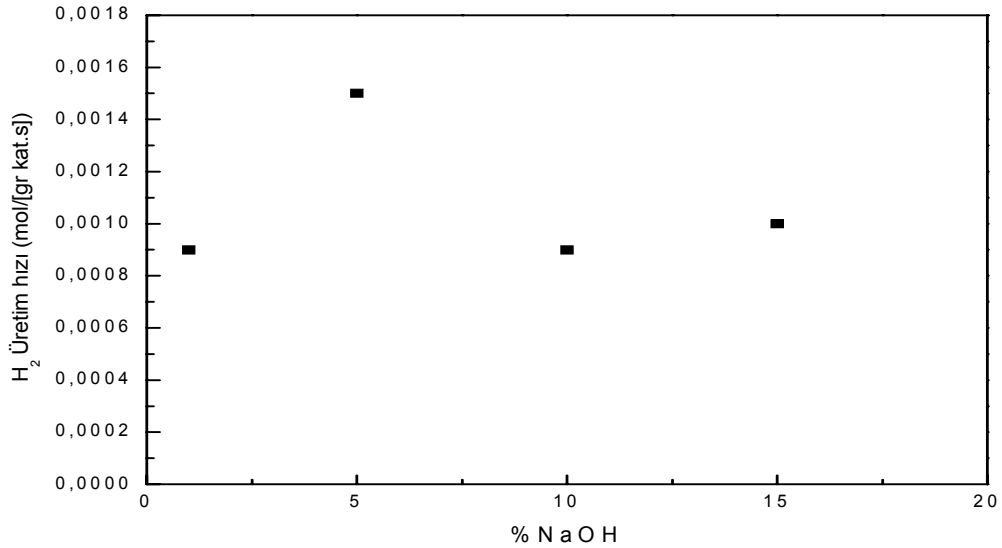
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0015	y = 0.0015x - 0.0887 R <sup>2</sup> = 0.9997
10	5	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.0153 R <sup>2</sup> = 0.9999
15	5	298	30	0.0015	y = 0.0015x + 0.008 R <sup>2</sup> = 1
20	5	298	30	0.001	y = 0.001x + 0.1086 R <sup>2</sup> = 1

### NaOH başlangıç derişiminin etkisi

Tez çalışmasında; NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen üretiminde NaOH başlangıç derişiminin etkisi; %1-%15 aralığında incelenmiştir. Deneylede kullanılan çözeltinin sıcaklığı 298K, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5, katalizör miktarı 30 mg ve çözelti miktarı 15 g'dır. Farklı NaOH başlangıç derişimlerinde elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve hidrojen üretim hızlarının (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) NaOH başlangıç derişimleri ile değişimleri sırasıyla Şekil 6.37. ve 6.38'de gösterilmiştir. Aynı hazırlama parametreleri ile hazırlanmış fakat 473K ve 673K'de kalsine edilmiş olan katalizörler ile kıyaslandığında, 873K'de kalsine edilmiş olan katalizörler, NaOH başlangıç derişimlerinin etkilerinin incelendiği benzer deneylede farklı eğilimler göstermiştir. 473K ve 673K'de %1 NaOH ile çalışılan deneylede en düşük hidrojen üretim hızı elde edilip reaksiyon süresi en uzun olurken, 873K'de % 1,% 10 ve % 15 NaOH başlangıç derişimlerinde benzer hız değerleri ve reaksiyon süreleri elde edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hız değeri olan 0.0015 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]'ye %5 NaOH başlangıç derişiminde çalışılan deneylede ulaşılmıştır (Çizelge 6.19.).



Şekil 6.37. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).



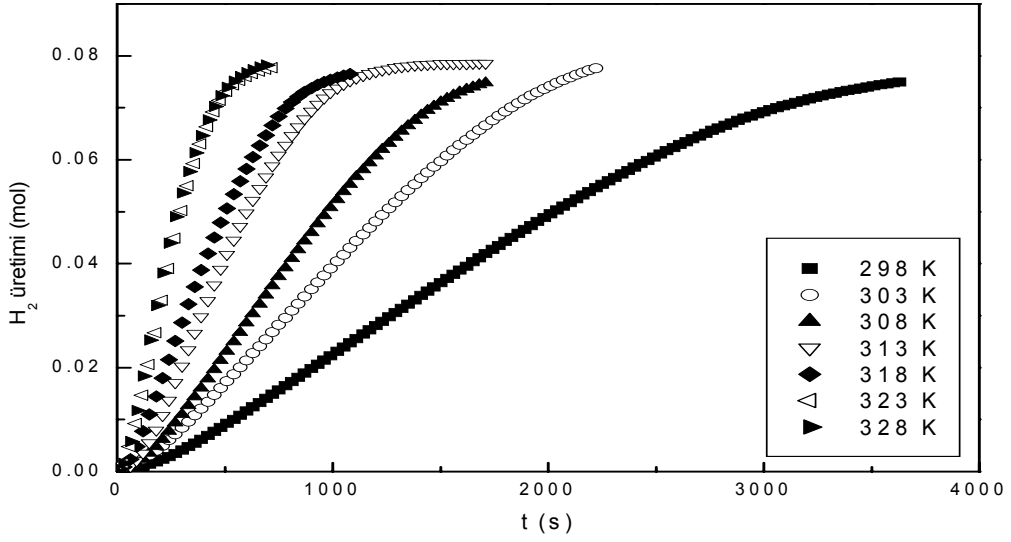
Şekil 6.38. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

Çizelge 6.19. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

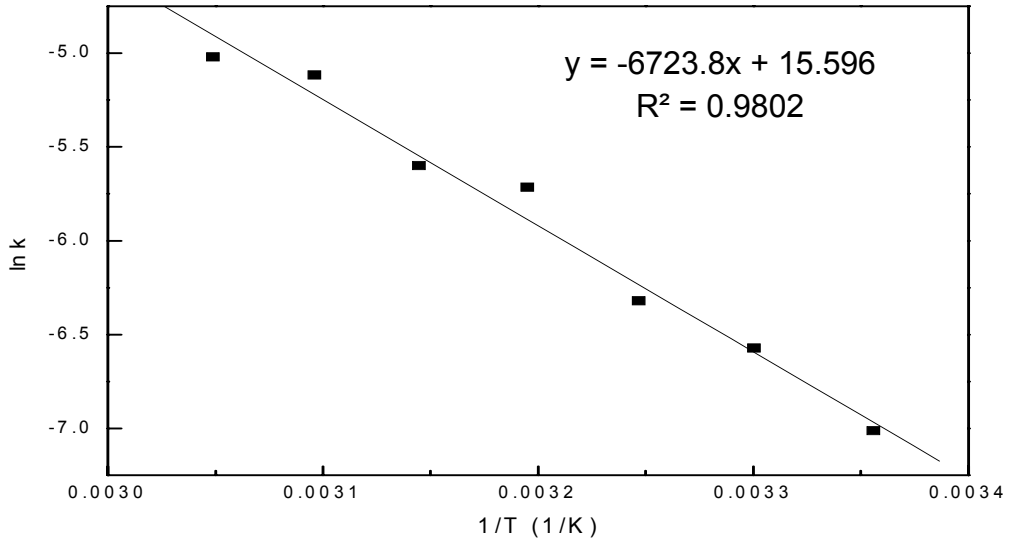
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.112 R <sup>2</sup> = 0.9994
5	5	298	30	0.0015	y = 0.0015x - 0.0887 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.1403 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	15	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.1001 R <sup>2</sup> = 0.997

### Sıcaklık etkisi

Çalışmalarda; sıcaklığın etkisi; 298K-328K aralığında incelenmiştir. Deneylerde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5 ve NaOH başlangıç derişimi %10 olacak şekilde hazırlanan 15 g çözelti kullanılmış ve katalizör miktarı 30 mg'da sabit tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri Şekil 6.39'da gösterilmiştir. Ortam sıcaklığının artırılmasıyla hidrojen üretim hızları da artmış ve sabit substrat varlığında reaksiyon süreleri azalmıştır. Şekil 6.39'daki grafiklerin eğimlerinden hesaplanan hız değerleri Çizelge 6.20'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 298K sıcaklığında gerçekleştirilen deneyde elde edilen hız değeri 0.0009 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olurken, sıcaklığın 328K'e çıkarılmasıyla yaklaşık 7 kat artarak 0.0066 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerine ulaşmıştır. Çizelgede verilmiş olan hız değerleri kullanılarak, Şekil 6.40'da verilmiş olan Arrhenius grafiği çizilmiştir. Doğrusal olarak değişim gösteren grafiğin eğiminden, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin aktivasyon enerjisi 55.90 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.39. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).



Şekil 6.40. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.20. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.1403 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	10	303	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.1348 R <sup>2</sup> = 0.9983
5	10	308	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.1758 R <sup>2</sup> = 0.9985
5	10	313	30	0.0033	y = 0.0033x - 0.3335 R <sup>2</sup> = 0.9975
5	10	318	30	0.0037	y = 0.0037x - 0.1863 R <sup>2</sup> = 0.9994
5	10	323	30	0.0060	y = 0.006x - 0.2247 R <sup>2</sup> = 0.9986
5	10	328	30	0.0066	y = 0.0066x - 0.2019 R <sup>2</sup> = 0.9982

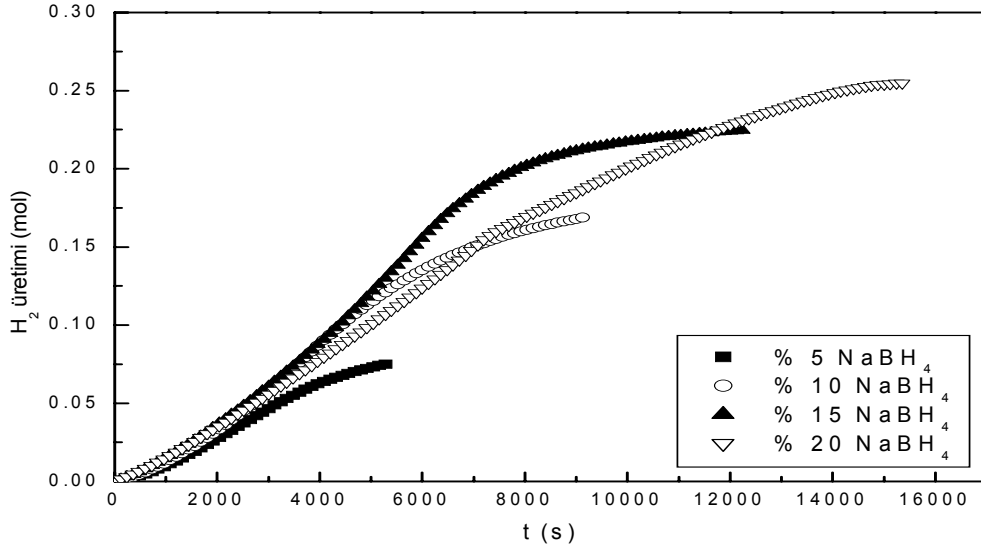
#### 6.6. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler

CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılarak, 0.1 M olacak şekilde hazırlanan çözeltinin %5 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmesiyle elde edilen siyah katı süzüldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 873K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Hazırlanan katalizörde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi, NaOH başlangıç derişiminin etkisi ve sıcaklık etkisi incelenmiştir.

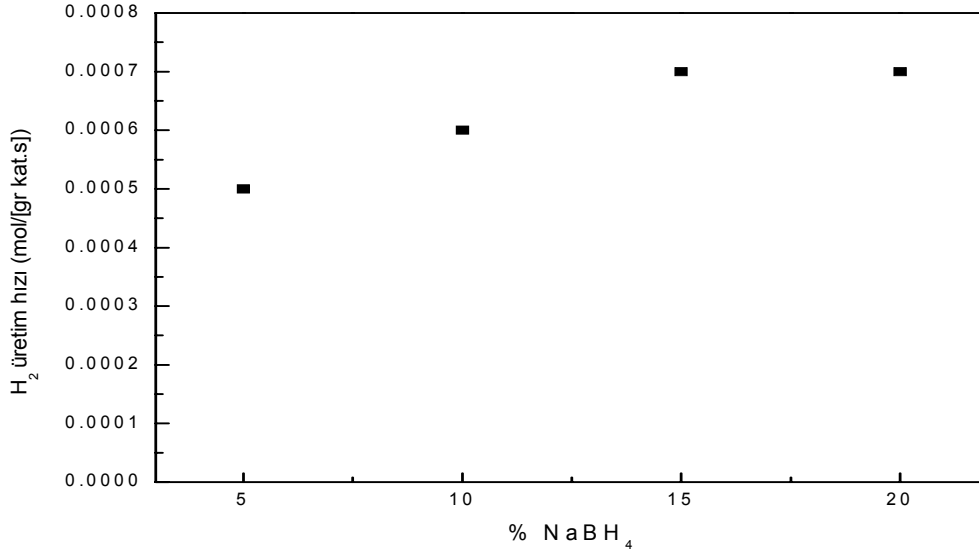


## NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkisi

NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin, hidrojen üretimine etkisi deneyleri, 15 gr çözelti ve 30 mg katalizör kullanılarak dıştan ceketli bir reaktörde 298K'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak NaOH başlangıç derişimi %5 olan bir çözelti kullanılarak, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri %5-%20 aralığında değiştirilmiştir. Farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimini gösteren eğriler Şekil 6.41'de, bu eğriler kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim hızları Çizelge 6.21'de ve hesaplanan hız değerlerinin NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimini gösteren grafik ise Şekil 6.42'de verilmiştir. Şekiller ve Çizelgeden de görüldüğü gibi %5-15 aralığında, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi arttıkça hidrojen üretim hızı bir miktar artmış, daha sonra ise 0.0007 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerinde sabit kalmıştır. Bu durum, 473K ve 673K'de elde edilen değerler ile ters bir eğilim göstermektedir. Benzer şekilde hazırlanıp 473K'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörler ile yapılan çalışmalarda, artan NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi ile hız değerleri de bir miktar düşme gösterirken, 673K'de kalsine edilen katalizörlerde hız değeri önce artmış daha sonra azalma göstermiştir. Bu durum, artan kalsinasyon sıcaklığı ile katalizör yapısının belirgin bir biçimde değiştiğini, buna bağlı olarak da katalizörlerin farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimlerinde farklı eğilimler gösterdiklerinin bir kanıtıdır. Katalizör yapısındaki bu belirgin değişim "5. Katalizör Karakterizasyonu" bölümündeki Şekil 5.12'den de görülmektedir. Ayrıca, elde edilen hidrojen üretimi hız değerleri bu üç farklı kalsinasyon sıcaklığı deneylerinde elde edilen en düşük değerler olmuştur.



Şekil 6.41. %5'lik  $NaBH_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı  $NaBH_4$  derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).



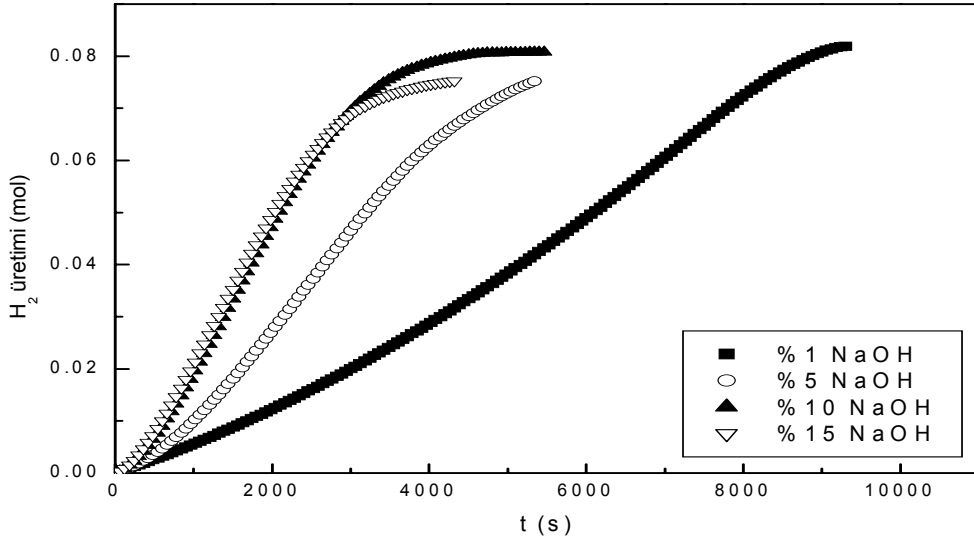
Şekil 6.42. %5'lik  $NaBH_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı  $NaBH_4$  başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5 NaOH, 30mg kat.).

Çizelge 6.21. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimleri ile değişimi.

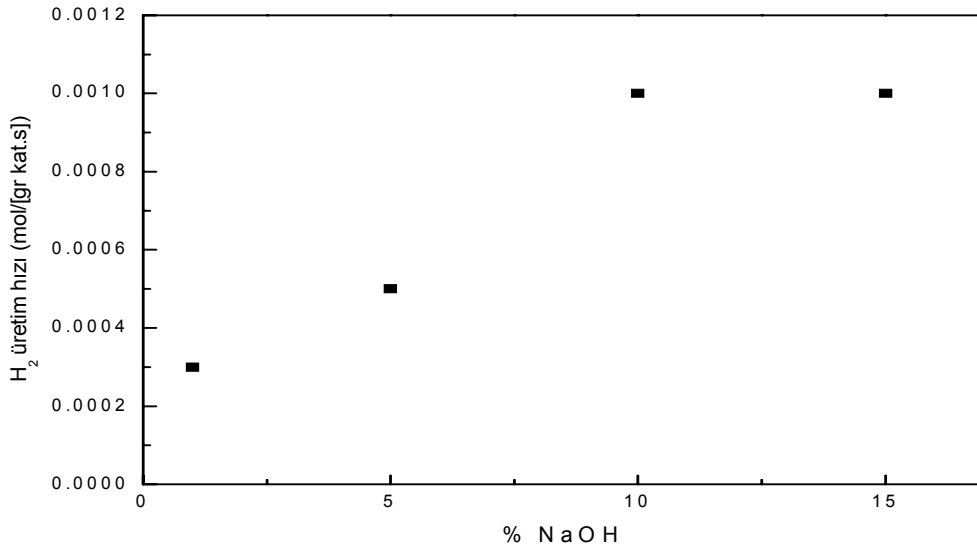
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	5	298	30	0.0005	y = 0.0005x - 0.19 R <sup>2</sup> = 0.9994
10	5	298	30	0.0006	y = 0.0006x - 0.2337 R <sup>2</sup> = 0.9995
15	5	298	30	0.0007	y = 0.0007x - 0.2087 R <sup>2</sup> = 0.9993
20	5	298	30	0.0007	y = 0.0007x - 0.2143 R <sup>2</sup> = 0.9996

#### NaOH başlangıç derişiminin etkisi

%5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörler kullanılarak NaOH başlangıç derişiminin etkisi %1-15 aralığında incelenmiştir. Reaksiyon ortamında, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5'de, sıcaklık ise 298K'de sabit tutulmuş ve 30 mg katalizör kullanılmıştır. Hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimini gösteren Şekil 6.43'den de görüldüğü gibi en uzun reaksiyon süresi %1 NaOH başlangıç derişimi ile çalışılan deneyde elde edilmiş ve artan NaOH derişimi ile bu süre giderek kısalmıştır. Bu durum hidrojen üretim hızlarının NaOH başlangıç derişimleri ile değişimlerini gösteren Şekil 6.44'e de yansımış ve hidrojen üretim hızları %1-10 NaOH başlangıç derişimlerinde artmış ve daha sonra 0.0010 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] (Çizelge 6.22.) değerinde sabit kalmıştır. 473K'de kalsine edilmiş katalizörlerde en iyi sonuçlar %10 NaOH başlangıç derişimlerinde elde edilirken artan kalsinasyon sıcaklığıyla değişen katalizör yapısının NaOH derişimine tepkisi de değişerek incelenen katalizörde en iyi sonuçlar, %15 başlangıç derişiminde elde edilmiştir.



Şekil 6.43. %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı NaOH derişimlerindeki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5  $\text{NaBH}_4$ , 30 mg kat.).



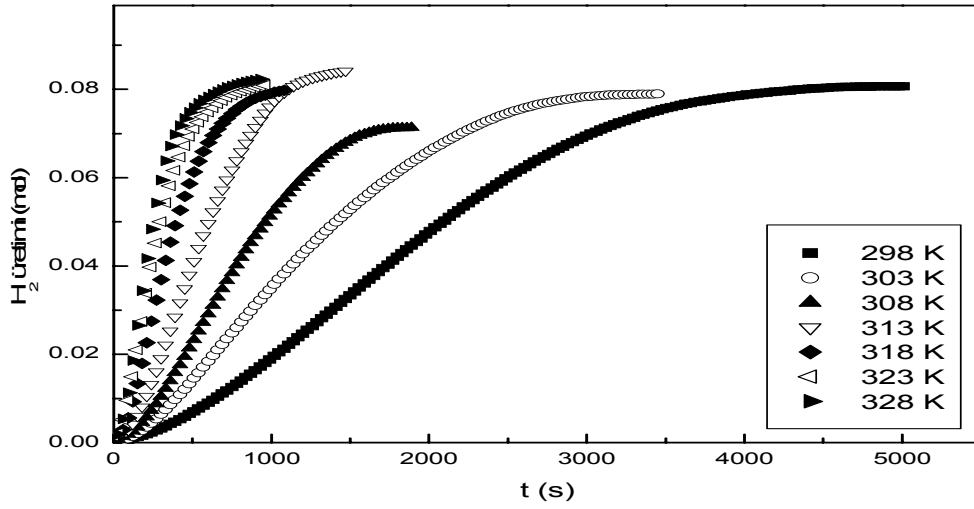
Şekil 6.44. %5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi (298K, %5  $\text{NaBH}_4$ , 30 mg kat.).

Çizelge 6.22. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı NaOH başlangıç derişimleri ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	1	298	30	0.0003	y = 0.0003x - 0.1478 R <sup>2</sup> = 0.9991
5	5	298	30	0.0005	y = 0.0005x - 0.19 R <sup>2</sup> = 0.9994
5	10	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.3294 R <sup>2</sup> = 1
5	15	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.2599 R <sup>2</sup> = 0.9999

### Sıcaklık etkisi

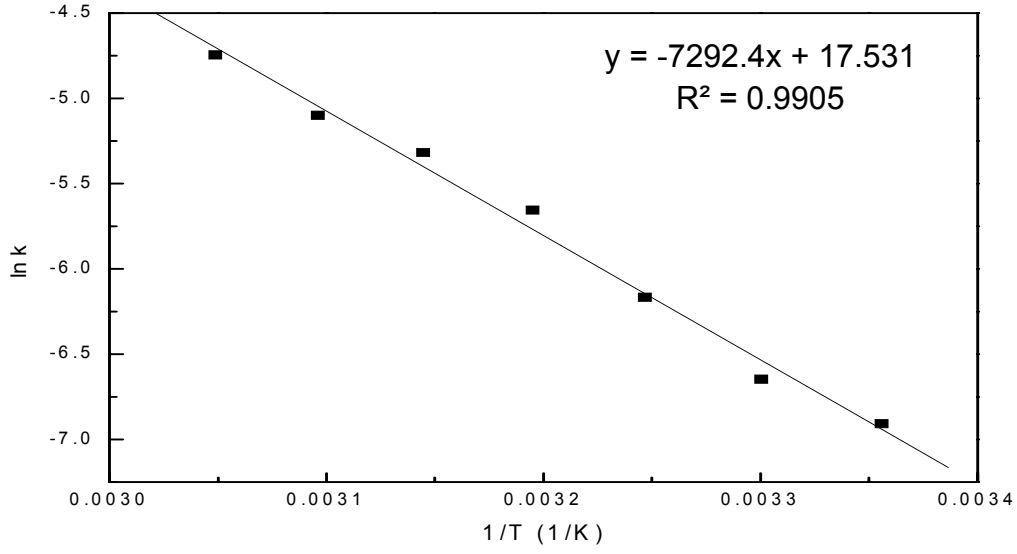
Sıcaklık etkisi deneylerinde ortam sıcaklığının 298-328K aralığında değiştirilmesinin hidrojen üretim hızlarına etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda kullanılan reaksiyon ortamının NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5, NaOH başlangıç derişimi ise %10 olacak şekilde hazırlanmış ve 30 mg katalizör varlığında çalışmalar gerçekleştirilmiştir. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi Şekil 6.45'de verilmiştir. Sabit substrat varlığında, artan sıcaklık ile reaksiyon süreleri de giderek kısalmıştır. 298K'de reaksiyonun tamamlanması 4000 s civarında olurken, 328K'de reaksiyon 750 s'de tamamlanmıştır. Şekil 6.45'deki veriler kullanılarak hesaplanan hız değerleri Çizelge 6.23'de verilmiştir. Sıcaklığın 298K'den 328K'e çıkarılmasıyla hız değeri yaklaşık 9 kat artmış ve 0.0087 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerine ulaşmıştır. Elde edilen hız değeri kullanılarak, hazırlanan katalizörün aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla Şekil 6.46'daki Arrhenius grafiği çizilmiş ve elde edilen doğrunun eğiminden katalizörün aktivasyon enerjisi 60.63 kJ/mol olarak bulunmuştur.



Şekil 6.45. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.23. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.3294 R <sup>2</sup> = 1
5	10	303	30	0.0013	y = 0.0013x - 0.1514 R <sup>2</sup> = 0.9981
5	10	308	30	0.0021	y = 0.0021x - 0.2883 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	313	30	0.0035	y = 0.0035x - 0.4119 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	318	30	0.0049	y = 0.0049x - 0.2587 R <sup>2</sup> = 0.9978
5	10	323	30	0.0061	y = 0.0061x - 0.1502 R <sup>2</sup> = 0.9979
5	10	328	30	0.0087	y = 0.0087x - 0.4203 R <sup>2</sup> = 0.9999



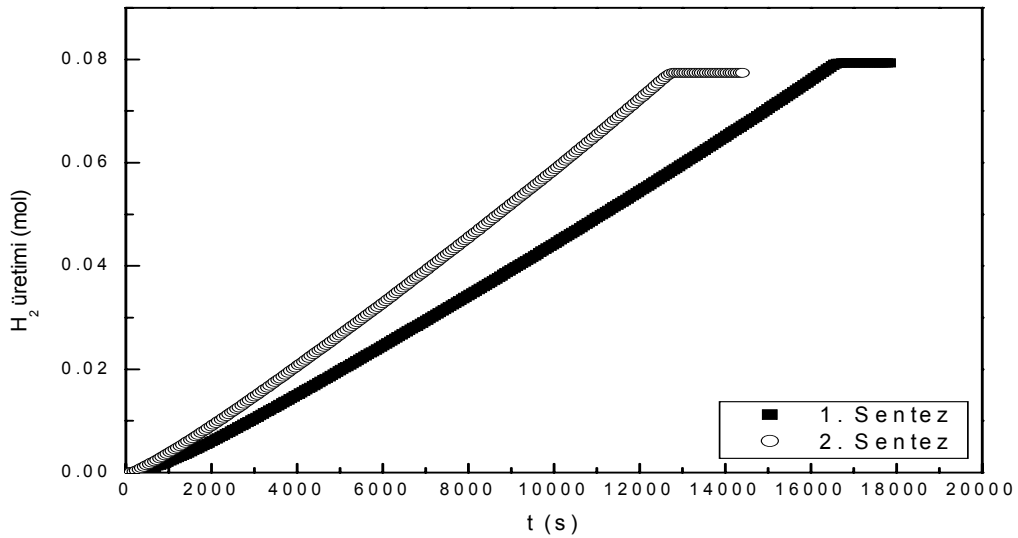
Şekil 6.46. %5'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 873K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

### 6.7. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörler

Ni bazlı katalizörlerin hazırlanmasında Ni kaynağı olarak NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiye; ağırlıkça %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH olacak şekilde hazırlanan indirgeme çözeltisi damla damla eklenerek Ni bazlı katalizörlerin çökmesi sağlanmıştır. Çökelti süzöldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Bu işlem farklı zamanlarda tekrarlanarak aynı özelliklerde iki ayrı Ni bazlı katalizör sentezlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar kullanılarak hazırlanan Ni bazlı katalizör için Aktivasyon Enerjisi hesaplanmıştır.

## Farklı partilerde sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması

Aynı hazırlama parametreleri ile farklı zamanlarda iki adet Ni bazlı katalizör sentezlenmiş ve hazırlanan bu katalizörlerin hidrojen üretim performanslarına bakılmıştır. Bu iki Ni bazlı katalizöre ait hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi Şekil 6.47’de verilmektedir. Deneyler, dıştan ceketli reaktörde sabit 298K’de 300 mg katalizör varlığında, %10 NaOH ve %5 NaBH<sub>4</sub> derişimleri içeren çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.24’den de görüldüğü gibi farklı zamanlarda hazırlanmalarına karşın iki katalizör için de hesaplanan hidrojen üretim hızı yaklaşık 2E-05 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]’dir ve katalizör performansının katalizörün farklı zamanlarda üretimden çok fazla değişmediği görülmektedir. Ayrıca, Şekil 6.47’den ortamdaki NaBH<sub>4</sub> derişimi bittiği anda hidrojen üretiminin de çok keskin bir biçimde bittiği görülmektedir. Bu davranış, Ni bazlı katalizörler varlığında NaBH<sub>4</sub>’den hidrojen üretimi reaksiyonunun sıfırıncı dereceden bir reaksiyon olduğunun da kanıtıdır.

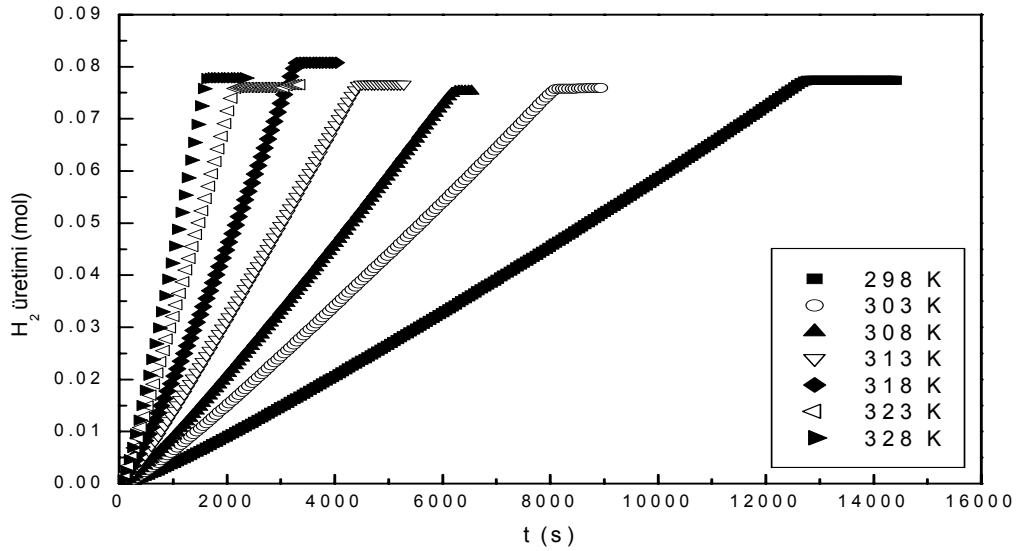


Şekil 6.47. Farklı zamanda sentezlenen, %1’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K’de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>, 300 mg kat.).



## Sıcaklık etkisi

Ni bazlı katalizörler ile  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen elde edilmesinde sıcaklık etkisinin incelenmesine yönelik yapılan bu çalışmada sıcaklık 298K-328K aralığında değiştirilmiştir. Deneyde kullanılan çözelti; ağırlıkça %10 NaOH ve %5  $\text{NaBH}_4$  içermektedir. Kullanılan katalizör miktarı 300 mg olacak şekilde sabit tutulmuştur.



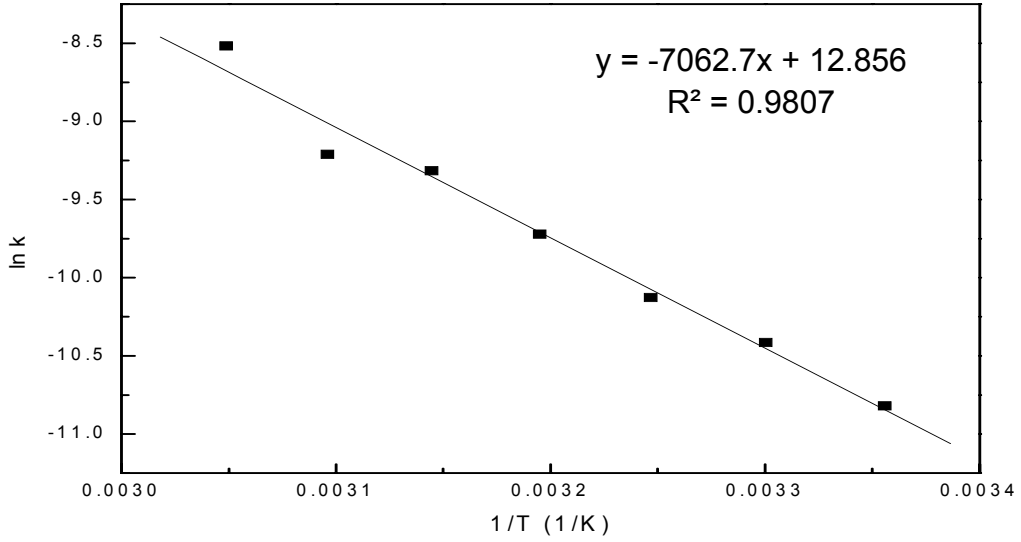
Şekil 6.48. %1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (300 mg kat., %10 NaOH, %5  $\text{NaBH}_4$ ).

Ni bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişiminin verildiği Şekil 6.48'den görüldüğü gibi, sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızı da artmış buna bağlı olarak reaksiyon sabit substrat miktarında daha kısa sürede tamamlanmıştır. Şekil 6.47'de görülen Ni katalizörlere ait davranış burada da görülmüş ve ortamdaki  $\text{NaBH}_4$ 'ün tükenmesi ile reaksiyon aniden tamamlanmıştır. Şekil 6.48'deki veriler kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim hızı değerleri Çizelge 6.24'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi 298K'de hız değeri  $2\text{E}-05$  mol  $\text{H}_2$ /[g kat. s] iken artan sıcaklık ile 328K'de 10 katı artarak  $0.0002$  mol  $\text{H}_2$ /[g kat. s] değerine ulaşmıştır.

Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği Şekil 6.49'da verilmiştir. Şekildeki doğrunun eğimi kullanılarak hesaplanan, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin aktivasyon enerjisi 58.72 kJ/mol olarak bulunmuştur. Metin ve Özkar (2007), nikel(0) nanoküpleri sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak kullanmışlar ve katalizörün aktivasyon enerjisini 54 kJ/mol olarak bildirmişlerdir. Ayrıca reaksiyonun katalizör derişimine göre birinci dereceden, substrat derişimine göre ise sıfırıncı dereceden olduğunu tespit etmişlerdir.

Çizelge 6.24. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	300	2E-05	y = 2E-05x - 0.0162 R <sup>2</sup> = 1
5	10	298	300	2E-05	y = 2E-05x - 0.0185 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	303	300	3E-05	y = 3E-05x - 0.0134 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	308	300	4E-05	y = 4E-05x - 0.0153 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	313	300	6E-05	y = 6E-05x - 0.0155 R <sup>2</sup> = 1
5	10	318	300	9E-05	y = 9E-05x - 0.0258 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	323	300	0.0001	y = 0.0001x - 0.0156 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	328	300	0.0002	y = 0.0002x - 0.0252 R <sup>2</sup> = 0.9995



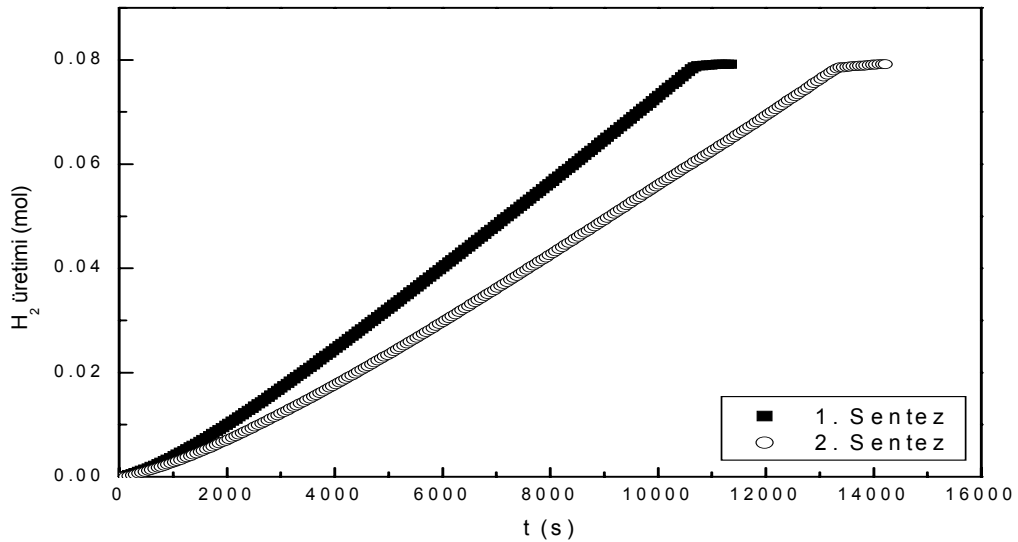
Şekil 6.49. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (300 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

### 6.8. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörler

Nikel ve kobalt içerikleri birebir (1/1) olan katalizörlerin hazırlanmasında NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ve CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti yardımıyla indirgenmiş ve elde edilen siyah renkli katı süzöldükten sonra, önce vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Aynı işlem ikinci kez tekrarlanarak, aynı hazırlama koşullarında katalizör bir kez daha sentezlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörler ile farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmış, elde edilen veriler yardımı ile hesaplanan hidrojen üretim hızları ile Arrhenius grafiği çizilmiş ve Aktivasyon Enerjisi hesaplanmıştır.

## Farklı partilerde sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması

Katalizör hazırlama teknikleri aynı tutularak Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörler iki kez sentezlenmiş ve hidrojen üretim performansları karşılaştırılmıştır. Deneyler; %5 NaBH<sub>4</sub> ve %10 NaOH başlangıç derişimi ile 30 mg katalizör varlığında, 298K sıcaklıkta, 15 g çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı zamanlarda sentezlenen, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimini gösteren grafik, Şekil 6.50'de verilmiştir. Şekilden ve Çizelge 6.25'den de görüldüğü gibi 0.0002 ve 0.0003 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] gibi birbirine çok yakın iki hız değeri elde edilmiştir. Katalizörler, NaBH<sub>4</sub> varlığında, hidrojen üretimini sıfırıncı dereceden reaksiyonun özelliğine uygun olarak sabit hızda devam ettirirken ortamdaki NaBH<sub>4</sub> varlığının bitmesi ile hidrojen üretiminin de keskin bir biçimde durduğu gözlenmiştir. Sadece Ni içeren katalizörlerde gözlenen bu özellik Ni ve Co'ın birebir oranda kullanılmasıyla hazırlanan katalizörlerde de baskın olarak görülmüştür.



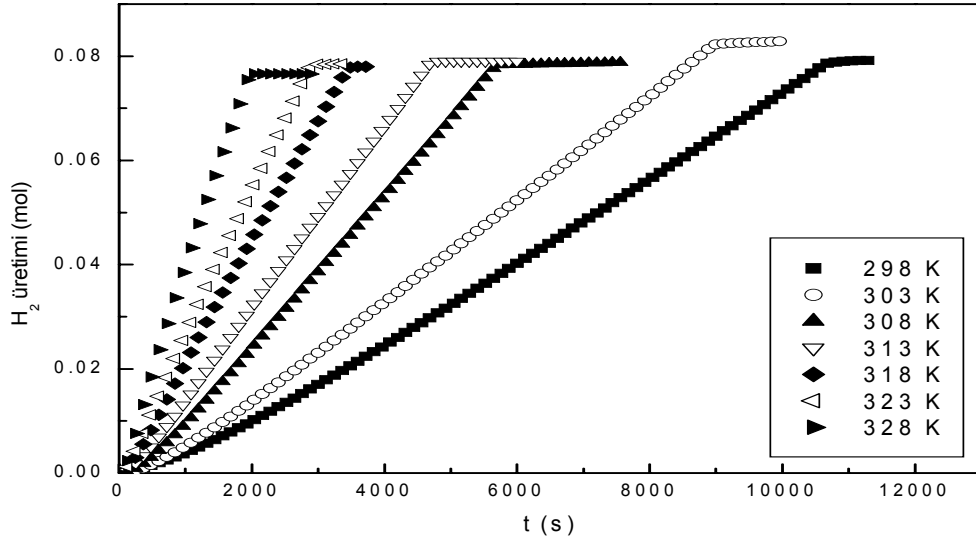
Şekil 6.50. Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

Çizelge 6.25. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0002	y = 0.0002x - 0.3134 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	298	30	0.0003	y = 0.0003x - 0.2044 R <sup>2</sup> = 0.9998
5	10	303	30	0.0003	y = 0.0003x - 0.1923 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	308	30	0.0005	y = 0.0005x - 0.1749 R <sup>2</sup> = 1
5	10	313	30	0.0006	y = 0.0006x - 0.1298 R <sup>2</sup> = 0.9999
5	10	318	30	0.0008	y = 0.0008x - 0.0898 R <sup>2</sup> = 0.9997
5	10	323	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.0647 R <sup>2</sup> = 0.9996
5	10	328	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.0299 R <sup>2</sup> = 0.9994

### Sıcaklık etkisi

Çalışmalarda; sıcaklığın etkisi; 298K-328K aralığında incelenmiştir. Deneylerde, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5 ve NaOH başlangıç derişimi %10 olacak şekilde hazırlanan, 15 g çözelti kullanılmış ve katalizör miktarı 30 mg'da sabit tutulmuştur. Şekil 6.51'de; %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi verilmektedir.



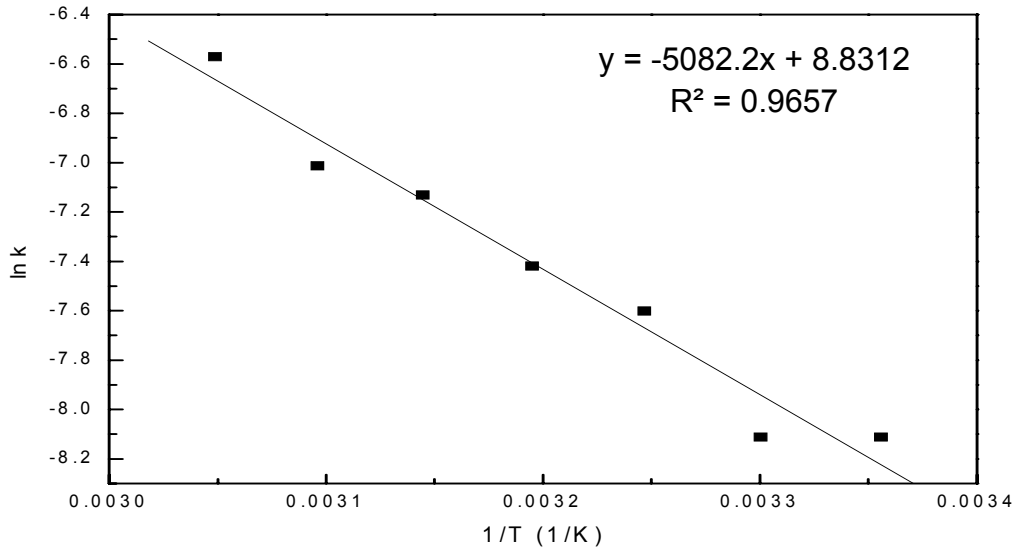
Şekil 6.51. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Sıcaklığın artmasıyla hidrojen üretim hızlarında arttığı görülmüştür. 298 K'de elde edilen hidrojen üretim hızı 0.0003 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak elde edilirken, 328K'deki hidrojen üretim hızı bu değer yaklaşık 4.5 katına ulaşarak 0.0014 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olmuştur.

Şekil 6.52'de ise farklı sıcaklık değerlerinden elde edilen ve Çizelge 6.25'de verilmiş olan hidrojen üretim hızları kullanılarak sentezlenen Ni-Co bazlı katalizör için Arrhenius grafiği çizilmiş ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Ingersoll ve arkadaşlarının (2007) yaptığı bir çalışmada 1/1 oranında nikel ve kobalt klorür tuzlarının NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmesi ile Ni-Co-B çöktürülmüş ve 48 saat vakum etüvde kurutulduktan sonra 150°C'de 2 saat kurutulmuş ve 575°C'de 3 saat argon atmosferinde kalsine edilmiştir. %15 NaOH ve % 2.7 NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti ve 0.1 g katalizör ile 28°C'de yapılan deneyde en yüksek hidrojen üretim hızı olan 2608 ml/dak.g kat (0.0018 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) değerine

ulaşmışlardır. Bu katalizör için aktivasyon enerjisi 62 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu tez çalışmasında hazırlanan Ni-Co bazlı katalizör için hidrojen üretim hızı 0.0003 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s olurken, hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 42.26 kJ/mol'dür. Üretim hızlarındaki bu farklılığın deney koşullarından meydana geldiği düşünülmektedir. Co bazlı katalizörler kullanılarak yapılan NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin etkilerinin incelendiği çalışmalardan elde edilen sonuçlar, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişiminin azalmasıyla hidrojen üretim hızının arttığını göstermiştir. Ayrıca kullanılan katalizör miktarları da iki çalışmada farklılık göstermektedir.



Şekil 6.52. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ni ve Co (1/1) bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

### 6.9. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörler

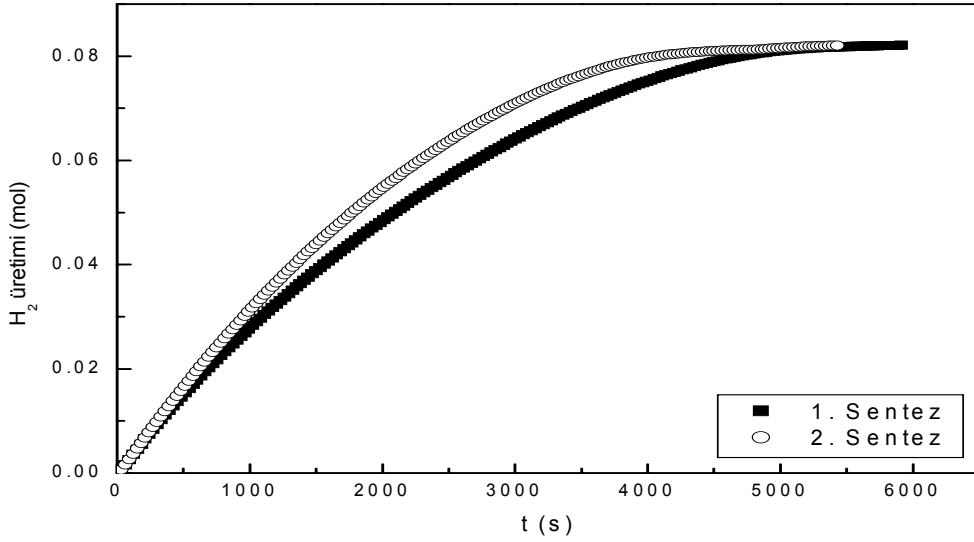
Tez çalışmasında; NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen üretiminde Pt bazlı katalizör kullanılmasının etkisi; Alfa Aesar markalı, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılarak hazırlanan katalizörler ile incelenmiştir. Hazırlanan çözelti, %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH içeren çözelti ile indirgenmiş, elde edilen katı süzöldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve ardından 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Aynı

hazırlama işlemleri ikinci kez tekrarlanarak farklı zamanlarda katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler ile farklı zamanlarda sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması yapılmış, sıcaklık etkisi ve tekrar kullanım etkisi (deaktivasyon) incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizör için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### **Farklı partilerde sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması**

Katalizörlerin farklı zamanlarda aynı hazırlama parametreleri ile hazırlanması ile Pt bazlı katalizör sentezlenmiş ve hazırlanan bu katalizörlerin hidrojen üretim performanslarına bakılmıştır. Bu iki Pt bazlı katalizöre ait hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi Şekil 6.53'de verilmektedir. Deneylerde kullanılan çözeltinin sıcaklığı 298K, NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5, NaOH başlangıç derişimi %10, katalizör miktarı 30 mg ve çözelti miktarı 15 g'dır. Şekilden de görüldüğü gibi iki katalizörde farklı zamanlarda sentezlenmelerine karşın benzer bir performans göstermiştir. Ni ve Co bazlı katalizörlerden farklı olarak Pt katalizörler NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti ile çok daha hızlı etkileşime girerek hidrojen üretimine başlamışlardır. Çizelge 6.26'dan görülebileceği gibi aynı hazırlama parametreleri ile hazırlanmış iki katalizöre ait hidrojen üretimi hızı 0.0006 ve 0.0005 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] gibi birbirine çok yakın iki değer olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun NaBH<sub>4</sub> varlığında devam ettiği, ortamdaki NaBH<sub>4</sub>'ün tükenmesi ile durduğu gözlenmiştir.





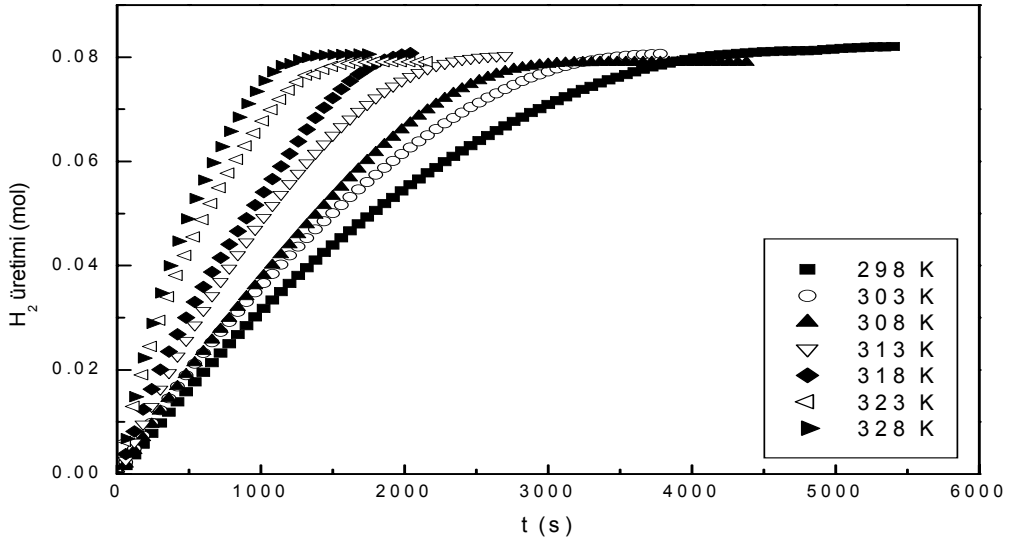
Şekil 6.53. Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

### Sıcaklık etkisi

Pt bazlı katalizörler ile sıcaklık etkisinin incelendiği deneyler 298-328K arasında yapılmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltinin sıcaklığı dıştan ceketli reaktör yardımıyla istenilen değerlere ayarlanırken; NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimi %5, NaOH başlangıç derişimi %10, katalizör miktarı 30 mg ve çözelti miktarı 15 g olarak sabit tutulmuştur. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimleri ve hidrojen üretim hızlarının (mol H<sub>2</sub>/[g kat. s]) farklı sıcaklıklarda hesaplanan değerleri sırasıyla Şekil 6.54. ve Çizelge 6.26'da gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla beraber hidrojen üretim hızları da artmıştır. 298K'de gerçekleştirilen çalışmada hız değeri 0.0006 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak bulunurken, 308K'de 0.0039 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak hesaplanmıştır.

Pt bazlı katalizörlere ait literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda Pt metali farklı destek materyalleri üzerine tutturularak kullanılmıştır. Literatürde; bu tez çalışmasındaki gibi; H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzunun indirgenmesi ile elde edilen

katalizörlerin destek materyali olmadan kullanıldığı bir çalışma mevcut değildir. Genellikle destek materyali olarak  $TiO_2$ ,  $CoO$ ,  $LiCoO_2$ ,  $Al_2O_3$  ve karbon kullanılmıştır. Destek materyali olarak  $LiCoO_2$  kullanılan çalışmalarda en yüksek hidrojen üretim hızı değerlerine ulaşılmıştır. Tez çalışması kapsamında sentezlenen Pt bazlı katalizörlere ait karakterizasyon analizleri “5. Katalizör Karakterizasyonu” bölümünde verilmiştir. Katalizörlere ait X ışını kırınımı grafiğinden (Şekil 5.16) de görülebileceği gibi hazırlanan katalizörün saf Pt metaline ait bir kırınım verdiği görülmektedir. Ayrıca BET yüzey alanı analizi sonucu da, tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörler içerisinde en düşük değer olan  $16.94 \text{ m}^2/\text{gr}$ 'dir (Çizelge 5.1.). Düşük yüzey alanına sahip olarak sentezlenen Pt bazlı katalizörün, yüksek Pt içeriğine karşın katalizör yüzeyine iyi olarak Pt'in dağıtılamaması sebebiyle alt katmanlarda kalan Pt'in hidrojen üretimine bir katkıda bulunamadığı ve bu nedenle hidrojen üretim hızlarının literatürdeki diğer destek materyali üzerine tutturularak hazırlanan katalizörlerden daha düşük olduğu düşünülmektedir.

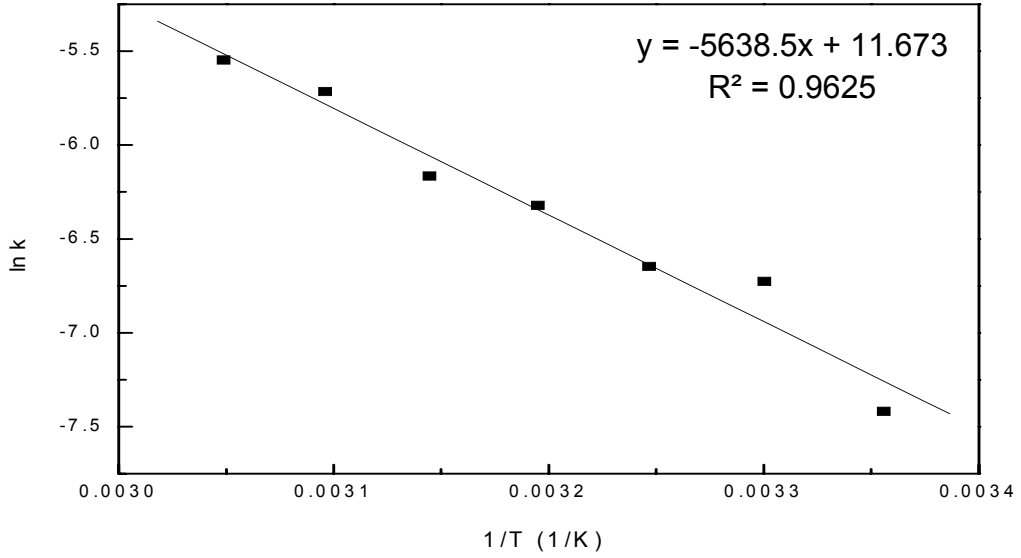


Şekil 6.54. %1'lik  $NaBH_4$  çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (30 mg kat., %10 NaOH, %5  $NaBH_4$ ).

Çizelge 6.26. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0006	y = 0.0006x + 0.1452 R <sup>2</sup> = 0.9847
5	10	298	30	0.0005	y = 0.0005x + 0.0079 R <sup>2</sup> = 0.9989
5	10	303	30	0.0012	y = 0.0012x + 0.0331 R <sup>2</sup> = 0.9971
5	10	308	30	0.0013	y = 0.0013x + 0.015 R <sup>2</sup> = 0.9985
5	10	313	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.0055 R <sup>2</sup> = 0.9993
5	10	318	30	0.0021	y = 0.0021x + 0.0249 R <sup>2</sup> = 0.9965
5	10	323	30	0.0033	y = 0.0033x + 0.0173 R <sup>2</sup> = 0.9972
5	10	328	30	0.0039	y = 0.0039x + 0.008 R <sup>2</sup> = 0.9975

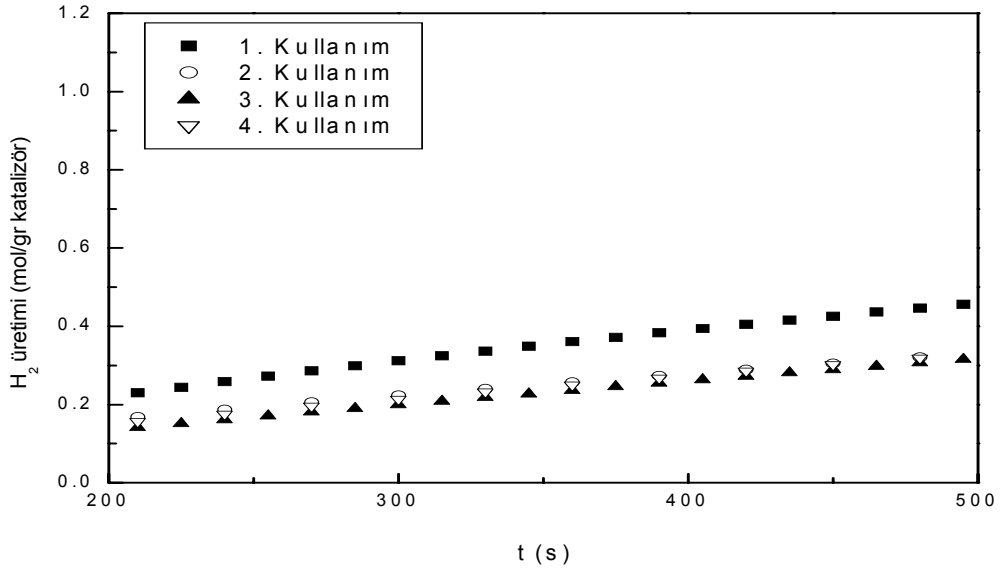
Çizelge 6.26'da verilen hız değerleri kullanılarak çizilen Arrhenius grafiği Şekil 6.55'de verilmiştir. Şekil 6.55'den görüldüğü gibi ln k, 1/T'ye göre doğrusal olarak değişiklik göstermektedir. Doğrunun eğimine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 46.88 kJ/mol olarak bulunmuştur. Liu ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptığı bir çalışmada LiCoO<sub>2</sub> destekmateryali olarak kullanılmış ve aktivasyon enerjisi olarak 70.4 kJ/mol değeri verilmiştir (Liu et al., 2008). Ayrıca, Pt ile yapılan başka bir çalışmada ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine desteklenmiş ve %1 Pt içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 57 kJ/mol olarak bulunmuştur (Simagina et al., 2005).



Şekil 6.55. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

### Tekrar kullanım etkisi (Deaktivasyon)

Bir katalizörün ticari olarak kullanılabilir olması için deaktivasyona uğramaması gereklidir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında Pt bazlı katalizörlerde tekrar kullanım etkisine bakılarak bu katalizörün performansı incelenmiştir. Deneylerde kullanılan katalizörler, çözüldükten sonra saf su ile yıkanmış ve vakum etüvde kurutulduktan sonra tekrar kullanılmıştır. Şekil 6.56'da, Pt bazlı katalizörlerin, tekrar kullanılması durumundaki hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi katalizörün tekrar kullanılması ile hidrojen üretim hızlarında belirgin bir değişim olmamış ve elde edilen grafikler birbirlerine paralel bir değişim göstermişlerdir.



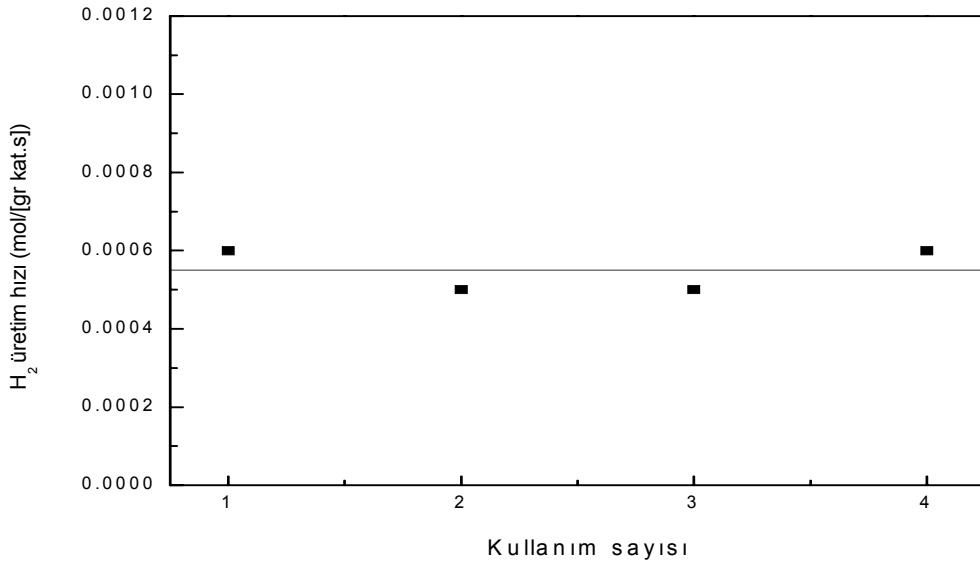
Şekil 6.56. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr katalizör) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Şekil 6.56'daki grafikler yardımı ile hesaplanan hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi Çizelge 6.27'de ve Şekil 6.57'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi hidrojen üretim hızları 0.0005 ve 0.0006 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerlerinde değişim göstermektedir.

Çizelge 6.27. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi.

C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	1	0.0006	y = 0.0006x + 0.1452 R <sup>2</sup> = 0.9847
5	10	298	2	0.0005	y = 0.0005x + 0.0738 R <sup>2</sup> = 0.9982
5	10	298	3	0.0005	y = 0.0005x + 0.0397 R <sup>2</sup> = 0.9979
5	10	298	4	0.0006	y = 0.0006x + 0.0497 R <sup>2</sup> = 0.9991

Bu hız değerleri grafiğe geçirildiğinde, hızın ortalama 0.00055 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] değerinde sabit kaldığı gözlenmiştir. Buna bağlı olarak Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanımdan etkilenmedikleri ve deaktivasyona uğramadıkları sonucu elde edilmiştir. Xu ve arkadaşlarının (2007) yaptığı bir çalışmada aktif karbon üzerine desteklenerek % 6 Pt içeren katalizörler hazırlanmış ve 5 kullanım sonrasında hidrojen üretim hızlarında bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 6.57. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanım durumundaki hidrojen üretim hızlarının kullanım sayısı ile değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

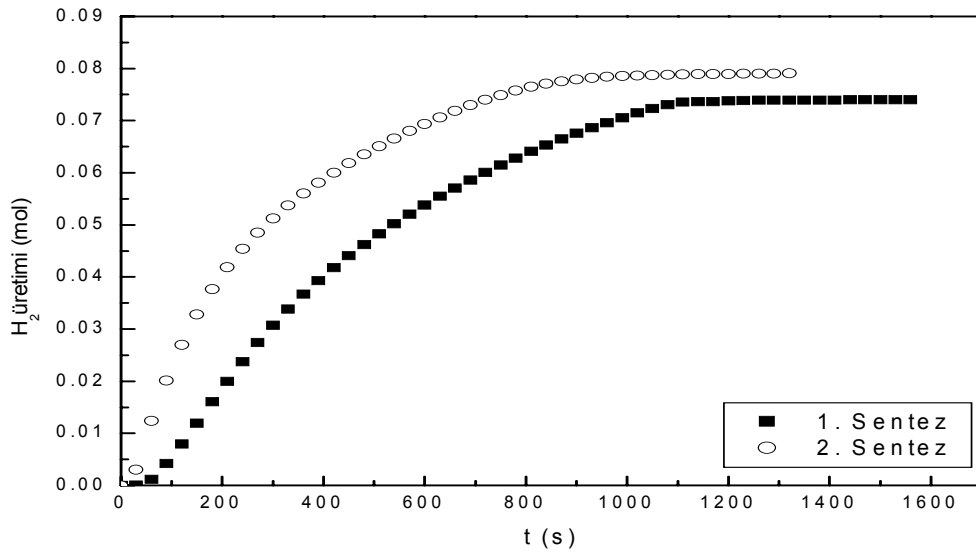
#### 6.10. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörler

Ru bazlı katalizörlerin hazırlanmasında Ru kaynağı olarak Alfa Aesar markalı RuCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. RuCl<sub>3</sub> içeren çözeltiliye; ağırlıkça %1 NaBH<sub>4</sub> ve %5 NaOH olacak şekilde hazırlanan indirgeme çözeltisi damla damla eklenerek Ru bazlı katalizörlerin çökmesi sağlanmıştır. Siyah renkli çökelti süzöldükten sonra vakum etüvde kurutulmuş ve 473K'de azot ortamında kalsine edilmiştir. Bu işlem farklı zamanlarda tekrarlanarak iki ayrı Ru bazlı katalizör sentezlenmiştir. Ayrıca, farklı

sıcaklıklarda deneyler yapılmış ve elde edilen hidrojen üretim hızı değerleri kullanılarak, hazırlanan Ru bazlı katalizör için aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

### Farklı partilerde sentezlenen katalizörlerin karşılaştırılması

Ru bazlı katalizörler farklı zamanlarda sentezlenerek, katalizör üretimindeki parametrelerin sabit tutulmasıyla üretilen katalizörlerin benzer özelliklere sahip olup olmadıkları incelenmiştir. Deneylerde, ağırlıkça %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub> derişimine sahip 15 gr çözelti ile çalışılmıştır. Sıcaklık 298K'de, katalizör miktarı ise 30 mg'da sabit tutulmuştur. Farklı zamanlarda sentezlenen, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi, Şekil 6.58'de verilmektedir.



Şekil 6.58. Farklı zamanda sentezlenen, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>, 30 mg kat.).

Şekilden de görüldüğü gibi aynı parametreler ile sentezlenen iki katalizörde benzer hidrojen üretim özelliği göstermişlerdir. Çizelge 6.28'den de görüldüğü gibi sentezlenen katalizörlerden birincisinin hidrojen üretim hızı 0.0042 mol H<sub>2</sub>/[g kat.

s], ikincisinininki ise 0.0040 mol H<sub>2</sub>/[g kat. s] olarak hesaplanmıştır. Elde edilen iki değer birbirine çok yakındır.

Çizelge 6.28. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının farklı batchlerde üretim ve sıcaklık ile değişimi.

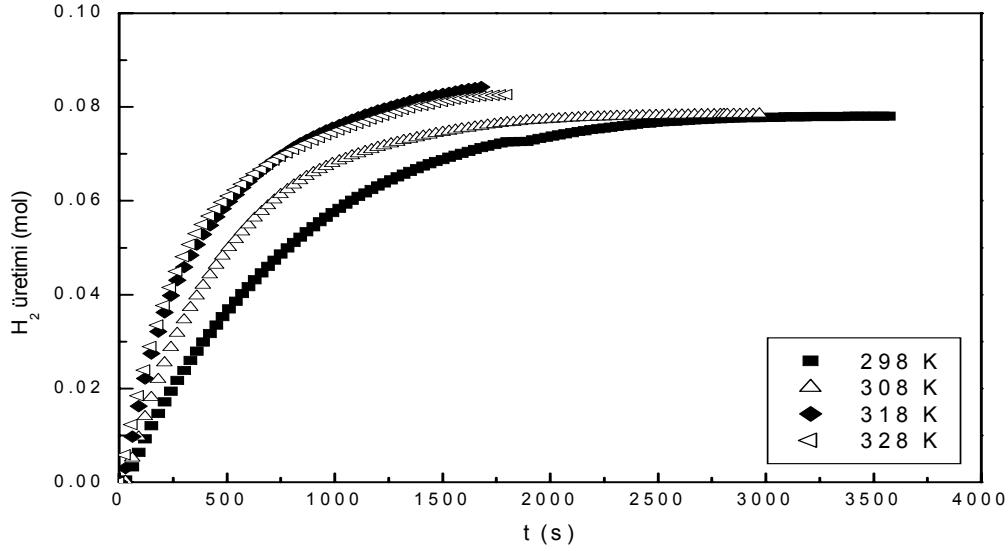
C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
5	10	298	30	0.0042	y = 0.0042x - 0.2274 R <sup>2</sup> = 0.9991
5	10	298	30	0.0040	y = 0.004x - 0.1926 R <sup>2</sup> = 0.9967
5	10	298	10	0.0083	y = 0.0083x - 0.1083 R <sup>2</sup> = 0.9952
5	10	308	10	0.0125	y = 0.0125x - 0.1453 R <sup>2</sup> = 0.9937
5	10	318	10	0.0206	y = 0.0206x - 0.2792 R <sup>2</sup> = 0.9982
5	10	328	10	0.0205	y = 0.0205x - 0.0458 R <sup>2</sup> = 0.9957

### Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisi deneyleri 298-328K aralığında değişen sıcaklıklarda yapılmıştır. Çalışmalarda, NaBH<sub>4</sub> derişimi ağırlıkça %5, NaOH derişimi %10 olacak şekilde hazırlanan çözelti kullanılmıştır. Katalizör ağırlığı ise 10 mg'da sabit tutulmuştur. Artan sıcaklıkla beraber ortamdaki substratın katalizör tarafından tüketilmesi de hızlanmıştır (Şekil 6.59.). Sentezlenen Ru bazlı katalizörler tez çalışması kapsamında hazırlanan katalizörler içerisinde en yüksek hidrojen üretim hızına sahip katalizörler olmuşlardır. Ru bazlı katalizörlerin artan sıcaklıkla değişen

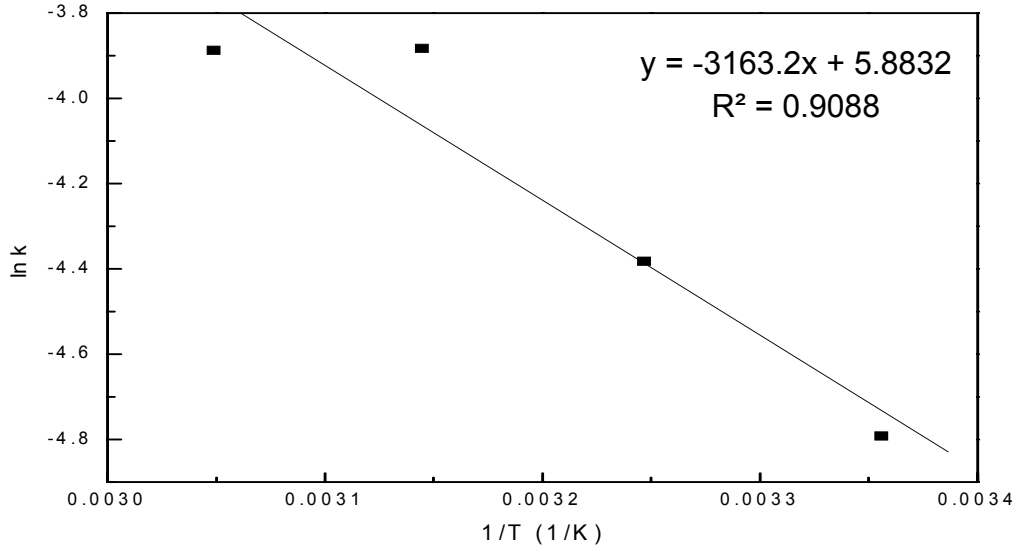


hidrojen üretim hızları Çizelge 6.28'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi sıcaklığın 298K'den 328K'e çıkarılmasıyla hız değeri yaklaşık 2.5 kat artmıştır.



Şekil 6.59. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (10 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

Çizelge 6.28'deki hidrojen üretim hızı değerleri kullanılarak Şekil 6.60'da gösterilen Arrhenius grafiği elde edilmiştir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörün aktivasyon enerjisi 26.30 kJ/mol olarak bulunmuştur. Literatürde NaBH<sub>4</sub> hidrolizinde kullanılan Ru bazlı katalizörler için çok farklı aktivasyon enerjisi değerleri bulunmuştur. Demirci and Garin, 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında, %1 Ru içeren katalizörün aktivasyon enerjisi 76 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Zahmakıran and Özkar (2006) ise; %10 NaOH içeren deney ortamında aktivasyon enerjisini 43 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Zhang vd. (2007a;b)'nin çalışmasında karbon üzerine tutturulmuş Ru katalizörler ile NaBH<sub>4</sub> hidrolizinin detaylı bir kinetik incelemesi yapılmış ve aktivasyon enerjisi 66.9 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.60. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Ru bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (10 mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında;  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen elde edilmesine yönelik katalizörler geliştirilmiş ve hidrojen üretim performansları incelenmiştir. Çeşitli parametrelerin katalizör sentezlenmesi üzerine etkileri Co bazlı katalizörlerde araştırılmıştır. Katalizörlerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için BET yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü analizi, X-ışını analizi, ICP ve EDS analizi yapılmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir. Ele alınan parametreler ile hazırlanan Co bazlı katalizörlerde,  $\text{NaBH}_4$  ve NaOH başlangıç derişimlerinin, sıcaklığın, katalizör miktarının etkileri, hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişimleri ile tayin edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak katalizörlere ait; hidrojen üretim hızları ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Co bazlı katalizörlerin tekrar kullanılmasının etkileri incelenmiştir. Tez çalışması kapsamında ayrıca, Ni, 1/1 oranında Ni ve Co, Pt ve Ru tuzlarının indirgenmesi ile de katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan NiCo bazlı katalizörlerde, iki metalin beraber kullanılmasının hidrojen üretim miktarlarına etkileri incelenmiştir. Ayrıca, farklı zamanlarda, aynı koşullarda katalizörler hazırlanarak hidrojen üretim miktarları ve hızları karşılaştırılmış ve farklı partilerde üretilen katalizörlerin performanslarında değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Pt bazlı katalizörlerde de tekrar kullanımın etkileri araştırılmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerden elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1.  $\text{NaBH}_4$  başlangıç derişiminin etkilerinin incelendiği deneylerde; 473K'de kalsinasyon yapılan katalizörler ile çalışıldığında en yüksek hidrojen üretim hızı değerine %5  $\text{NaBH}_4$  başlangıç derişiminde ulaşılmıştır. %20  $\text{NaBH}_4$  içeren reaksiyon ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon sonuna doğru kristallenme olduğu tespit edilmiştir.

2. NaOH başlangıç derişiminin etkilerinin incelendiği çalışmalarda; en yüksek hidrojen üretim hız değerleri % 10 NaOH başlangıç derişiminde hazırlanan reaksiyon ortamında elde edilmiştir.

3. Reaksiyon ortamı sıcaklığının artırılmasıyla, hidrojen üretim hızlarının da arttığı belirlenmiştir.

4. 473K'de kalsine edilmiş katalizörlerle yapılmış olan, katalizör miktarının hidrojen üretimine etkilerinin incelendiği çalışmalarda artan katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızlarının arttığı, 60-80 mg katalizör miktarından daha fazla katalizör eklenmesinin hidrojen üretim hızını değiştirmediği tespit edilmiştir.

5. Co bazlı katalizörler ile yapılan, katalizörlerin tekrar kullanımının etkilerinin incelendiği çalışmalar sonucunda Co bazlı katalizörlerde birinci kullanımdan sonra deaktivasyonun başladığı, beşinci kullanım ve sonrasında hız değerinin yaklaşık 9 kat dūřtüęü bulunmuştur. Katalizör karakterizasyon analizlerinden elde edilen sonuçlar ve hidrojen üretim performansı ağısından değerlendirildiğinde, tez çalışması kapsamında sentezlenen Co bazlı katalizörlerin deaktivasyona uğradığı ve ticari olarak kullanım için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

6. Ni, 1/1 oranında Ni ve Co, Pt ve Ru bazlı katalizörler ile yapılan çalışmalarda, farklı zamanlarda, aynı sentezlenme koşullarında katalizörler tekrar hazırlanarak karşılaştırılmış ve hidrojen üretim miktarlarında ve hızlarında bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir.

7. Bir katalizörün ticari olarak kullanılabilir olması için hızlı deaktivasyona uğramaması gereklidir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında Pt bazlı katalizörlerle de tekrar kullanım etkisine bakılarak bu katalizörün performansı incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda Pt bazlı katalizörlerin tekrar kullanımdan etkilenmedikleri ve deaktivasyona uğramadıkları sonucu elde edilmiştir.

8. Fiziksel sorpsiyon analizi sonucunda; Co bazlı katalizörlerde artan kalsinasyon sıcaklığı ile BET yüzey alanının azaldığı tespit edilmiştir. Co bazlı katalizörler içerisinde en yüksek BET yüzey alanı %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş katalizörde elde edilmiştir. Ayrıca tekrar kullanım sonrasında katalizör yüzey alanında ciddi bir azalma gözlenmiştir. NiCo (1/1) bazlı katalizörlerin yüzey alanı tez çalışmasında elde edilen en yüksek BET yüzey alanına (172.50 m<sup>2</sup>/gr) sahip olmuştur. Pt bazlı katalizörlerde kullanılmamış ve

kullanılmış olma durumunun BET yüzey alanını çok fazla etkilemediği tespit edilmiştir (Çizelge 7.1.).

Çizelge 7.1. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait BET yüzey alanı analizi sonuçları.

Katalizör Adı	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
Co %1 473K	83.36
Co %1 473K (kullanılmış)	17.98
Co %1 673K	78.97
Co %1 873K	28.79
Co %5 473K	78.52
Co %5 673K	48.68
Co %5 873K	46.10
Ni %1 473K	20.15
NiCo (1/1) %1 473K	172.50
Pt %1 473K	16.94
Pt %1 473K (kullanılmış)	17.54
Ru %1 473K	22.28

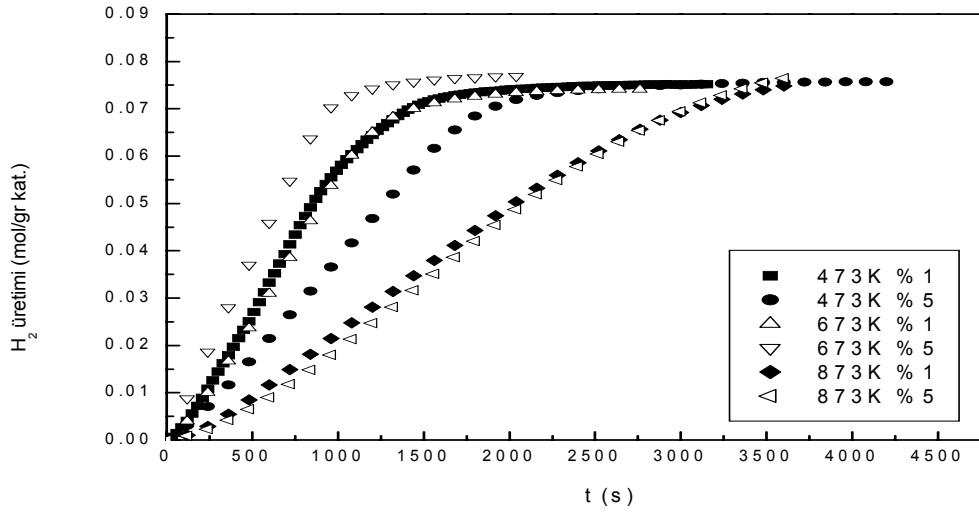
9. X ışını analizleri sonucunda; %1'lik  $NaBH_4$  çözeltisi ile indirgenmiş katalizörlerde kalsinasyon sıcaklığının artması ile beraber Co'ya ait piklerin şiddetinde azalma olurken, yapıdaki  $CoB_2O_4$ 'e ait piklerin şiddetinde artma gözlenmiştir. Co'ya ait piklerin azalması katalizörün aktivitesinin düşmesine ve hidrojen üretim hızlarının azalmasına sebep olmuştur. %5  $NaBH_4$  çözeltisi kullanılarak hazırlanan katalizörlerde ise, artan kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Co'a ait piklerin şiddetinde artma olmuştur. Ayrıca, 873K'de kalsine edilen katalizörde yapı, sıcaklık ile değişiklik göstermiş ve bu durum hidrojen üretim hızlarının düşük çıkmasına sebep olmuştur. Co bazlı katalizörlerde, kullanılmamış katalizörde gözlenen Co ve  $CoB_2O_4$ 'e ait olan piklerin kullanılmış katalizörde tamamen kaybolduğu ve yapının amorf bir hale geldiği görülmüştür. Pt bazlı katalizörlerde ise, kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlere ait X ışını analizleri arasında bir farklılık gözlenmemiştir.

10. SEM analizi sonucunda; %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş katalizörün, düzgün beşgen ve altıgen şekilli yapılara sahip olduğu, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla yapının bu düzgün şeklinin bozulduğu gözlenmiştir. Kullanılmamış ve kullanılmış Co bazlı katalizörlere ait SEM resimleri karşılaştırıldığında tanecik yapısının büyüdüğü tespit edilmiştir. Kullanılmamış ve kullanılmış Pt bazlı katalizörlere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde ise, iki katalizörde de taneciklerin benzer yapı gösterdikleri görülmüştür.

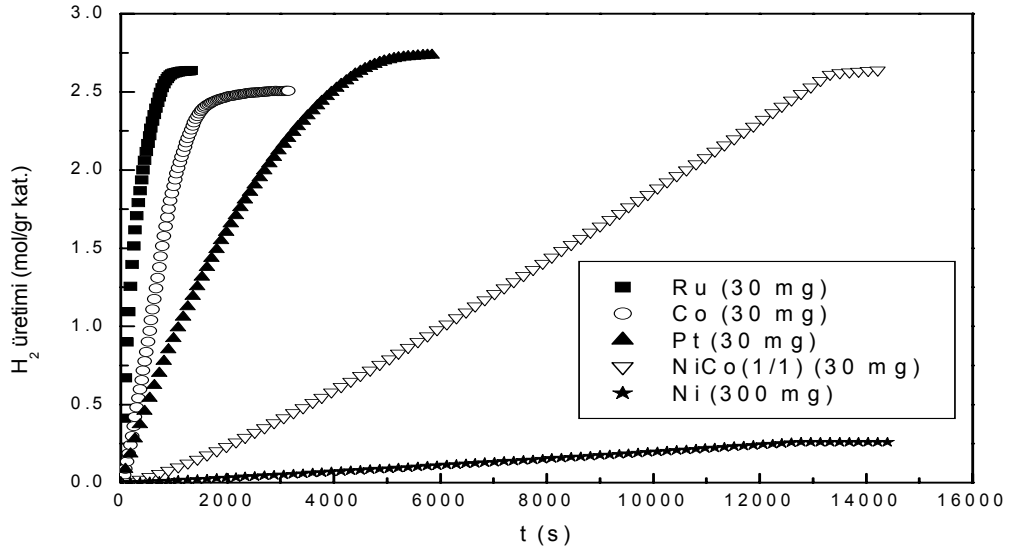
11. ICP ve EDS analizi sonucunda; Co bazlı katalizörlerde, indirgemedede kullanılan çözeltinin bor içeriği arttıkça, sentezlenen katalizörün de bor içeriğinin arttığı tespit edilmiştir.

12. Katalizör hazırlamada, indirgeme çözeltisi derişiminin ve kalsinasyon sıcaklığının değiştirilmesiyle sentezlenen Co bazlı katalizörlere ait hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi verileri Şekil 7.1'de verilmiştir. Bu veriler kullanılarak elde edilen hız değerleri ise Çizelge 7.2'den görülmektedir. En yüksek hidrojen üretim hızı değerleri %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş katalizörde ve %5 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 673K'de kalsine edilmiş katalizörde sırasıyla, 0.0023 mol H<sub>2</sub>/[g kat.s] ve 0.0026 mol H<sub>2</sub>/[g kat.s] olarak hesaplanmıştır. Katalizör karakterizasyonu için yapılan analizlerden elde edilen sonuçlarla beraber değerlendirildiğinde katalizör hazırlamada %1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenerek ve 473K'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerin en iyi sonuçları verdiği tespit edilmiştir.

13. Tez çalışması kapsamında, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenerek ve 473K'de kalsine edilerek hazırlanan katalizörlerin, aynı özelliklere sahip reaksiyon ortamında gerçekleştirilen deneylerinden elde edilen, hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi verileri Şekil 7.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi hidrojen üretim hızları açısından incelendiğinde tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlerin sıralaması Ru>Co>Pt>NiCo>Ni şeklinde olmuştur.



Şekil 7.1. Farklı katalizör hazırlama parametreleri ile hazırlanmış Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, %10 NaOH, 30mg kat.).



Şekil 7.2. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş, farklı metal tuzları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretim miktarlarının (mol/gr kat.) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, %10 NaOH).

Çizelge 7.2. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait hidrojen üretim hızları.

Katalizörün Adı	C <sub>NaBH<sub>4</sub></sub> (%)	C <sub>NaOH</sub> (%)	T (K)	m <sub>kat</sub> (mg)	v <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol H <sub>2</sub> /[g kat.s])	Denklem
Co %1 473K	5	10	298	30	0.0023	y = 0.0023x - 0.2995 R <sup>2</sup> = 0.9996
Co %1 673K	5	10	298	30	0.0018	y = 0.0018x - 0.1003 R <sup>2</sup> = 0.9995
Co %1 873K	5	10	298	30	0.0009	y = 0.0009x - 0.1403 R <sup>2</sup> = 0.9996
Co %5 473K	5	10	298	30	0.0014	y = 0.0014x - 0.132 R <sup>2</sup> = 1
Co %5 673K	5	10	298	30	0.0026	y = 0.0026x - 0.0036 R <sup>2</sup> = 0.9998
Co %5 873K	5	10	298	30	0.0010	y = 0.001x - 0.3294 R <sup>2</sup> = 1
Ni %1 473K	5	10	298	300	2E-05	y = 2E-05x - 0.0162 R <sup>2</sup> = 1
NiCo (1/1) %1 473K	5	10	298	30	0.0002	y = 0.0002x - 0.3134 R <sup>2</sup> = 0.9999
Pt %1 473K	5	10	298	30	0.0006	y = 0.0006x + 0.1452 R <sup>2</sup> = 0.9847
Ru %1 473K	5	10	298	30	0.0042	y = 0.0042x - 0.2274 R <sup>2</sup> = 0.9991



14. Sentezlenen katalizörler, aktivasyon enerjileri açısından incelendiğinde ise Co>Ni>Pt>NiCo>Ru şeklinde bir sıralama elde edilmektedir (Çizelge 7.3.). Co bazlı katalizörler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri 50-60 kJ/mol aralığında değişirken, en düşük aktivasyon enerjisi değeri, Ru bazlı katalizörlerde 26.30 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 7.3. Tez çalışması kapsamında sentezlenen katalizörlere ait aktivasyon enerjisi değerleri.

Katalizörün Adı	$E_{akt.}$ (kJ/mol)
Co %1 473K	60.23
Co %1 673K	53.46
Co %1 873K	55.90
Co %5 473K	54.56
Co %5 673K	48.90
Co %5 873K	60.63
Ni %1 473K	58.72
NiCo (1/1) %1 473K	42.26
Pt %1 473K	46.88
Ru %1 473K	26.30

Sodyum borhidrür, hidrojen depolamada kullanılabilir bir kimyasaldır. Taşınmasının güvenli olması, kolay bozulmaması ve reaksiyon sonucu çıkan ürünlerin geri dönüşümlü olması sebebi ile sodyum borhidrür kimyasalının önemi giderek artmaktadır. Türkiye'nin bor mineralleri açısından çok önemli rezervlere sahip olduğu bilinmektedir. Gelecekte, Türkiye'nin enerji sektöründe söz sahibi olabilmesi için bu rezervlerin doğru kullanılması ve değeri yüksek ürünlere çevrilmesi şarttır. Bu bağlamda, sodyum borhidrür üretimi ve sodyum borhidrürden hidrojen üretim yöntemlerinin geliştirilmesi iyi birer örnektir. Sodyum borhidrürden hidrojen elde edilmesinde kullanılan katalizörlere yönelik araştırmalar ise hidrojen gazının enerji sektöründeki öneminin anlaşılması ile daha da hız kazanmıştır. Tez çalışması, bu amaca yönelik olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada incelenen sistemlerin kinetiği esasen Langmuir-Hinshelwood modeline uymaktadır. Ancak ölçüm tekniği nedeniyle daha küçük zaman aralıklarında değerlendirme gerektiren, deney başındaki ve deney sonundaki zamanlarda nonlineer olan hız değişimini yeterince doğru ölçmek mümkün olmamıştır. Bu nedenle tezde hızın zamandan bağımsız olduğu bölgede (sıfırıncı dereceden) değerlendirme yapılmıştır. Langmuir-Hinshelwood modeli bir ara ürün hipotezi de gerektirir, bunlar daha ayrıntılı incelenebilir. Sürekli bir reaktörde deney yapmak ve deaktivasyonu incelemek de faydalı olabilir.

## KAYNAKLAR

Adams, R.M., 1964, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, John Wiley and Sons, New York.

Aiello, R., Matthews, M. A., Reger, D. L. and Collins, J. E., 1998, Production of hydrogen gas from novel chemical hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*. 23(12),1103-1108.

Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., 2000a, An Ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *Journal of Power Sources*. 85, 186–189.

Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder, M., 2000b, A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solutions and Ru catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 25, 969-975.

Bai, Y., Wu, C., Wu, F. and Yi, B., 2006, Carbon-supported platinum catalysts for on-site hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub>, *Materials Letters*, 60, 2236-2239.

Bossel, U., Eliasson, B. and Taylor, G., 2005, The future of the hydrogen economy: bright or bleak?, Final Report, 1-36.

Chen, Y. and Kim, H., 2008, Use of a nickel-boride-silica nanocomposite catalyst prepared by in-situ reduction for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride, *Fuel Processing Technology*. 89, 966-972.

Cho, K. W. and Kwon, H. S., 2007, Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution, *Catalysis Today*. 120, 298-304.

Dai, H., Liang, Y., Wang, P. and Cheng H., 2008a, Amorphous cobalt-boron/nickel foam as an effective catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *Journal of Power Sources*. 177, 17-23.

Dai, H., Liang, Y., Wang, P., Yao, X.D., Rufford, T., Lu, M. and Cheng H. M., 2008b, High-performance cobalt-tungsten-boron catalyst supported on Ni foam for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, 4405-4412.

Demirci, U.B. and Garin, F., 2008, Kinetics of Ru-promoted sulphated zirconia catalysed hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279, 57-62.

Ersöz, Y., Yıldırım, R. ve Akın, A. N., 2006, Sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ )'den hidrojen üretimi, *Eti Maden İşletmeleri-BOREN, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildirileri*, 3-5 Kasım 2006, Ankara.

Ersöz, Y., Yıldırım, R. and Akın, A. N., 2007, Development of an active platine-based catalyst for the reaction of  $\text{H}_2$  production from  $\text{NaBH}_4$ , *Chemical Engineering Journal*. 134, 282-287.

Fakioğlu, E., Yürüm, Y. and Veziroğlu, T. N., 2004, A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *International Journal of Hydrogen Energy*. 29, 1371-1376.

Fogler, S.H., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> Edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, pp. 68-76.

Hauserman, W.B., 1994, High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*. 19, 413-419.

Gardiner, J.A. and Collat, J.W., 1964, Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion, *Journal of the American Chemical Society*. 87, 1692-1700.

Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. and Chuansin, C., 2003, Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 28, 1095– 1100.

Hydrifin, Finnish Chemicals OY, Ürün Tanıtım Broşürü, 2005.

Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C. and Muthaiah A., 2007, Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst, *Journal of Power Sources*. 173, 450-457.

Jeong, S. U., Kim, R. K., Cho, E. A., Kim, H. J., Nam, S. W., Oh, I. H., Hong, S. A. and Kim, S. H., 2005, A study on hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 144, 129-134.

Jeong, S. U., Cho, E. A., Nam, S. W., Oh, I. H., Jung, U. H. and Kim, S. H., 2007, Effect of preparation method on Co-B catalytic activity for hydrogen generation from alkali NaBH<sub>4</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 1749-1754.

Kaufman C.M. and Sen B., 1985, Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts, *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*. 2, 307-313.

Kim, J. H., Kim, K. T., Kang, Y. M., Kim, H. S., Song, M. S., Lee, Y. J., Lee, P. S. and Lee J. Y., 2004a, Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*. 379, 222-227.

Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Song, M. S. and Lee, J. Y., 2004b, Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 263– 267.

Kim, J. S., Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Min, I., Lee, S., Kim, H., Nam, S. W. and Lim, T., 2007, Hydrogen generation system using sodium borohydride for

operation of a 400W-scale polymer electrolyte fuel cell stack, *Journal of Power Sources*. 170, 412-418.

Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. and Hayashi, H., 2002, Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *International Journal of Hydrogen Energy*. 27, 1029–1034.

Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. and Matsumoto, S., 2004a, Development of 10 kW –scale hydrogen generator using chemical hydride, *Journal of Power Sources*. 125, 22–26.

Kojima, Y., Kawai, Y., Nakanishi, H. and Matsumoto, S., 2004b, Compressed hydrogen generation using chemical hydride, *Journal of Power Sources*. 135, 36–41.

Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., 2005, PtRu-LiCoO<sub>2</sub>-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions, *Journal of Power Sources*, 143, 17-23.

Krishnan, P., Hsueh, K. and Yim, S., 2007, Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells, *Applied Catalysis*, 77, 206-214.

Lee, D. and Liu, T., 2002, Characteristics of nanosized ruthenium metal by chemical reduction method, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 311, 323-327.

Lee, J., Kong, K. Y., Jung, C. R., Cho, E., Yoon, S. P., Han, J., Lee, T. and Nam, S. W., 2007, A structured Co-B catalyst for hydrogen extraction from NaBH<sub>4</sub> solution, *Catalysis Today*, 120, 305-310.

Liu, B. H., Li, Z. P. and Suda, S., 2006, Nickel- and cobalt- based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, 415, 288-293.

Liu, Z., Guo, B., Chan, S. H., Tang, E. H. and Hong, L., 2008, Pt and Ru dispersed on  $\text{LiCoO}_2$  for hydrogen generation from sodium borohydride solutions, *Journal of Power Sources*. 176, 306-311.

Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. and Thommes, M., 2004, Particle Technology Series, *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*, Kluwer Academic Publishers.

Metin, Ö. ve Özkar, S., 2006, Sodyum borhidrürün hidrolizinde katalizör olarak hidrojen fosfat anyone ile kararlı hale getirilmiş nikel (0) nanoküpleri, *Eti Maden İşletmeleri-BOREN, 3. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildirileri, 3-5 Kasım 2006, Ankara*.

Metin, Ö. and Özkar, S., 2007, Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 1707-1715.

Miheeva, V.I. ve Breitsis, V.B., 1960, Farklı Sıcaklıklarda  $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}$  İkili Sistemi ve  $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  Üçlü Sistemlerinde 0, 18, 30 ve  $50^\circ\text{C}$ 'de Çözünürlük İzotermelerinin İncelenmesi, *İnorganik Kimya Dergisi*, 5, 11, (Rusça).

Nath, K. and Das, D., 2003, Hydrogen from biomass, *Current Science*. 85, 265-271.

OECD/IEA, 2006, Hydrogen Co-ordination Group, Hydrogen production and storage, 1-38.

Örs, N., Bahar, T., Kalafatoğlu, E., Baloğlu, H., Koral, M., Köroğlu, H.J., Öz, P.H., Sarıoğlu, Ş. ve Türdü, S., 2006, Sodyum borhidrür sentezi ve üretimi; Proje I. Araraporu.

Özkar, S. and Zahmakıran, M., 2005, Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 728-731.

Patel, N., Guella, G., Kale, A., Miotello, A., Patton, B., Zanchetta, C., Mirengi, L. and Rotolo, P., 2007, Thin films of Co-B prepared by pulsed laser deposition as efficient catalysts in hydrogen producing reactions, *Applied Catalysis A: General*. 323, 18-24.

Richardson, B. S., Birdwell, J. F., Pin, F. G., Jansen, J. F. and Lind, R. F., 2005, Sodium borohydride based hybrid power system, *Journal of Power Sources*, 145, 21-29.

Rittermeyer, P., Wietelmann, U., 1989, Hydrides, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, VolA13, 333-441.

Ross, D.K., 2006, Hydrogen storage: The major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars, *Vacuum*, 80, 1084-1089.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. and Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen, *American Chemical Society Journal*. 75, 215-219.

Simagina, V. I., Netskina O. V., Komova O. V., Stoyanova I. V., Gentsler A. G., Veniaminov S. A., 2005, Catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005*, 13-15 July, 2005, İstanbul, Turkey.

Simagina, V.I., Storozhenko, P.A., Netskina, O. V., Komova, O.V., Odegova, G. V., Larichev, Y.V., Ishchenko, A.V. and Ozerova, A. M., 2008, Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds, *Catalysis Today*. 138, 253-259.

Uhrig, R.E., 2004, Engineering challenges of the hydrogen economy, *The Bent of Tau Beta PI*, 10-19.



Walter, J.C., 2007, Kinetics of catalyzed sodium borohydride hydrolysis and fuel cell applicability, Doctor of Philosophy Thesis, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 125s.

Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M. and Revakar, S., 2008, Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts, *Journal of Power Sources*. 179, 335-339.

Gerhartz, W., Yamamoto, Y.S., Campbell, F.T., Pfefferkorn, R. and Rounsaville, J.F., 1988, Catalysis and Catalysts, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A5, 313-362.

Wu, C., Zhang, H. and Yi, B., 2004, Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells, *Catalysis Today*, 93-95, 477-483.

Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B. and Zhang, H., 2005, Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH<sub>4</sub> solution, *Materials Letters*, 59, 1748-1751.

Xu, D., Zhang, H. and Ye, W., 2007, Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst, *Catalysis Communications*, 8, 1767-1771.

Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. and Yi, B., 2007, Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst, *Journal of Power Sources*. 164, 544-548.

Zahmakıran, M. and Özkar, S., 2006, Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *Journal of Molecular Catalysis*, 258, 95-103.

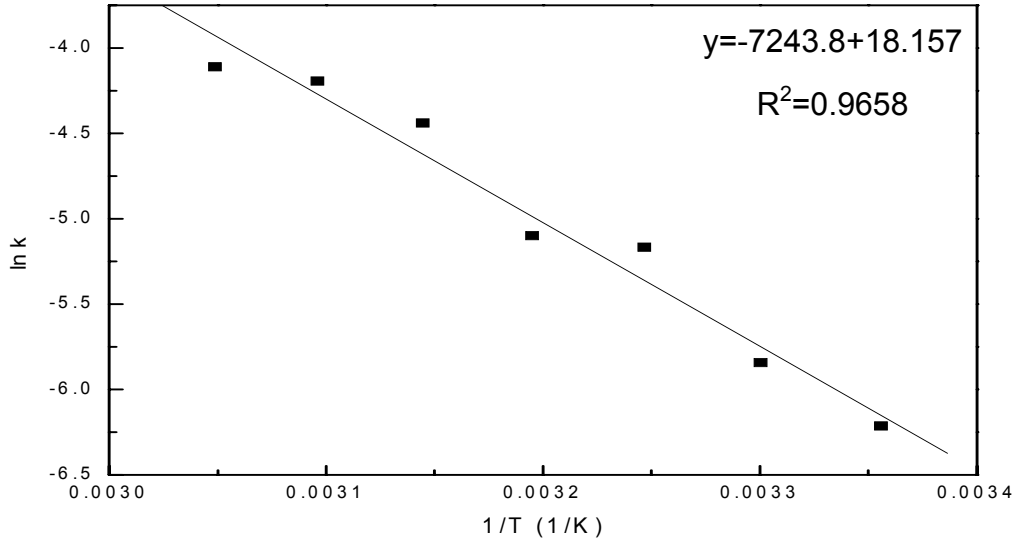
Zhang, J.S., 2006, Thermal processes in sodium borohydride hydrogen storage systems, Doctor of Philosophy Thesis, Purdue University, West Lafayette, Indiana, 216s.

Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S. and Gore, J. P., 2007, Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis, *Journal of Power Sources*. 164, 772-781.

Züttel, A., 2003, Materials for hydrogen storage, *Materials Today*. 24-33.

## EK 1. AKTİVASYON ENERJİSİ DEĞERLERİNİN HESAPLANMASI

NaBH<sub>4</sub>'den hidrojen üretiminde sıcaklığın etkilerinin incelendiği bütün çalışmalarda aktivasyon enerjisi Eş. 6.1. kullanılarak hesaplanmıştır. ln k'ya karşı 1/T değerleri grafiğe geçirilmiştir. Çizilen grafiğin eğimi  $-E_{akt}/R$ 'ye eşittir. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği Şekil Ek 1.1'de gösterilmiştir. Bu grafikten incelenen katalizör için hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 60.23 kJ/mol'dür.



Şekil Ek 1.1. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının sıcaklık ile değişimini gösteren Arrhenius grafiği (30mg kat., %10 NaOH, %5 NaBH<sub>4</sub>).

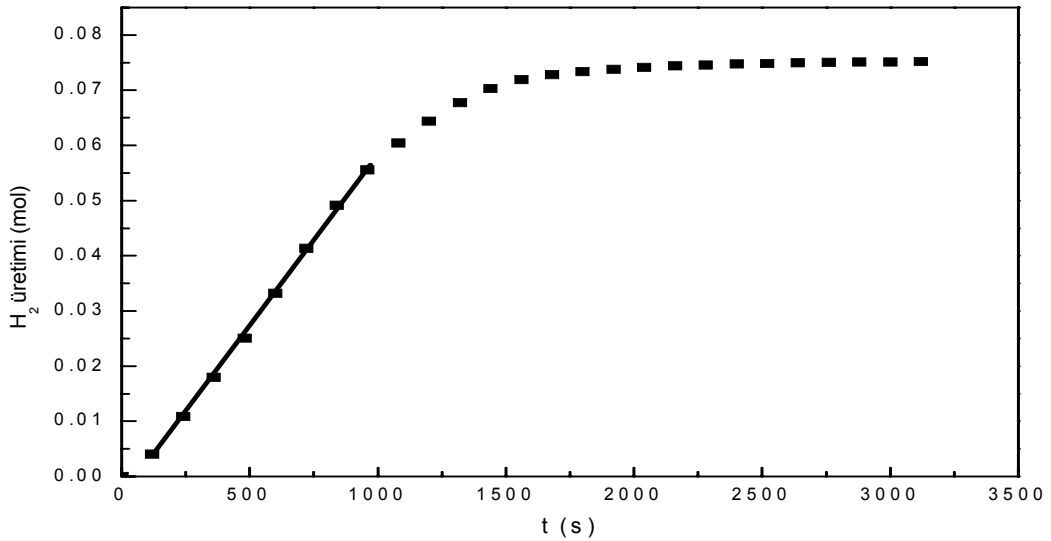
## EK 2. HİDROJEN ÜRETİM HIZLARININ HESAPLANMASI

Yapılan çalışmalarda hidrojen üretim hızlarının bulunması amacıyla; hidrojen üretim miktarları zamana karşı grafiğe alınmıştır. Grafikte hidrojen üretiminin doğrusal olarak değiştiği bölgenin eğimi alınarak ve kullanılan katalizör miktarı yardımı ile birim katalizör başına hidrojen üretim hızları, Eş. Ek. 2.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$v_{H_2} = \frac{dC_{H_2}}{dt} \frac{1}{m_{kat}}$$

Eş. Ek.2.1.

%5 NaBH<sub>4</sub> başlangıç derişimine ve %10 NaOH başlangıç derişimine sahip reaksiyon ortamında, 298K sıcaklıkta ve 30 mg katalizör varlığında, %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörün hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi Şekil Ek 2.1'de verilmiştir. Bu grafiğin yardımı ile hidrojen üretim hızı, 0.0023 mol H<sub>2</sub>/[g kat.s] olarak elde edilmiştir.



Şekil Ek 2.1. %1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile indirgenmiş ve 473K'de kalsine edilmiş Co bazlı katalizörün hidrojen üretim miktarlarının (mol) zamanla değişimi (298K, %5 NaBH<sub>4</sub>, %10 NaOH, 30 mg kat.).

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Pembe Hande ÖZ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 1980

Medeni Hali : Evli

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1994-1997

TED Ankara Koleji

Lisans : 1997-2001

Hacettepe Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2001-2003

Hacettepe Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi : 2001-2005

Araştırma Görevlisi

Hacettepe Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

2005-

Uzman Araştırmacı

TÜBİTAK MAM

Kimya Enstitüsü