

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ÇEŞİTLİ METAL KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Alper ÖNDER

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ÇEŞİTLİ METAL KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Alper ÖNDER

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **29/06/2016**

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY

ÇANAKKALE

Alper ÖNDER tarafından Yrd.Doç.Dr. Özgür ÖZAY yönetiminde hazırlanan ve **29/06/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Hidrojen Üretimi İçin Çeşitli Metal Kompozitlerin Geliştirilmesi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

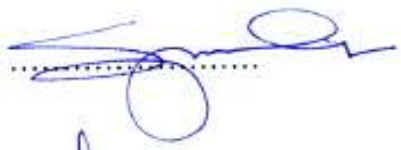
Yrd.Doç.Dr. Özgür ÖZAY

Başkan



Prof.Dr. Mustafa Kemal SEZGİNTÜRK

Üye



Doç.Dr. Sermet KOYUNCU

Üye



Prof.Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:

Bu tez çalışması ÇOMÜ-BAP tarafından FYL-2016-714 numaralı projeden desteklenmiştir. TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik yurtiçi yüksek lisans bursu ile desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Alper ÖNDER

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren maddi manevi desteğini esirgemeyen saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY'a en derin saygılarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Kimya Bölüm Başkan Yardımcısı Doç. Dr. Hava ÖZAY'a teşekkür ederim.

Ayrıca dostluklarıyla ve yardımlarıyla bana her zaman destek olan Özdem ŞAHİN ve Hasan KAÇAR'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim çok sevdiğim eşim Ferah Cömert ÖNDER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımda uçucu kül temini ve XRF ölçümlerini yaptığımız İÇDAŞ Çelik Enerji Tersane ve Ulaşım Sanayi A.Ş. Değirmencik Enerji Santrali yönetimine teşekkür ederim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'a öğrenim süresince vermiş olduğu 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik yurtiçi yüksek lisans bursundan dolayı teşekkür ederim.

Bu araştırma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FYL-2016-714 no'lu proje ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

Alper ÖNDER

Çanakkale, Haziran 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram
µg	Mikrogram
ºC	Santikırat derece
%	Yüzde oranı
mJ	Milijoule
MJ	Megajoule
kJ	Kilojoule
T	Sıcaklık
K	Kelvin
s	saniye
dk	dakika
L	Litre
mL	Mililitre
MPa	Megapascal
k	Hız Sabiti
A	Frekans faktörü
R	İdeal gaz sabiti
k_B	Boltzman sabiti
h	Planck sabiti
E_a	Aktivasyon enerjisi
$\Delta H^{\#}$	Aktivasyon Entalpisi
$\Delta S^{\#}$	Aktivasyon Entropisi
KNT/CNTs	Karbon Nanotüpler
NPs	Nanopatiküller
FA	Uçucu kül
K-MMT	Montmorillonit KSF
DW	Dowex-50 Hidrojen
SBH	Sodyum borhidrür
EDAB	Etilendiamin bisboren
AB	Amonyum boren

HB	Hidrazin boren
ICP-OES	İndüktif olarak eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
SEM	Scanning Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraksiyon
XRF	X-Işını Floresans
Uv-Vis	Ultraviyole – görünür bölge Spektrofotometre
FT-IR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
M^{II}	Co^{II}, Cu^{II} ve Ni^{II}
M^{0}	Co^{0}, Cu^{0} ve Ni^{0}

ÖZET

HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ÇEŞİTLİ METAL KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Alper ÖNDER
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY
29/06/2016, 52

Bu çalışmada, hidrojen depo materyali olarak kullanılan kimyasal maddelerden, hidrojen üretiminde kullanılmak üzere çeşitli katalizör destek malzemeleri (Uçucu kül, Monmorillonit KSF ve Dowex-50 reçine) ve Co^{II}, Cu^{II} ve Ni^{II} geçiş metalleri kullanılarak yeni kompozit katalizörler hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin, X-Işınları floresans spektrometresi (XRF), Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ICP–Optik emisyon spektroskopisi (ICP–OES) kullanılarak karakterizasyonu yapılmıştır. Hidrojen depo materyali olarak kullanılan etilendiamin bisboren (EDAB) sentezlenerek, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve erime noktası tayin cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Hazırlanan metal kompozitlerin toplam frekans değeri (TOF), yeniden kullanılabilirliği hidrojen depolayıcı bileşiklerin (EDAB ve $NaBH_4$), hidrolizi ile belirlenmiştir. Hidrojen üretimi, çeşitli bilinen bileşiklerden (EDAB ve $NaBH_4$), hazırlanan katalizörler ile sağlanmıştır. Hidrojen üretiminde katalizör miktarı, tepken derişimi, katalizör türü, destek materyal türü ve sıcaklık etkileri ve farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri hesaplanarak, aktivasyon parametreleri (E_a, $\Delta H^{\#}$ ve $\Delta S^{\#}$) belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Hidrojen depolama, hidrojen enerjisi, hidrojen üretimi, metal kompozit katalizörler.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF VARIOUS METAL COMPOSİTES FOR HYDROGEN PRODUCTION

Alper ÖNDER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Energy Resources and Management Department

Advisor : Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY

29/06/2016, 52

In this study, new composite catalysis for hydrogen production, were prepared by using chemicals which used as hydrogen storage material such as various catalysis supply materials (Fly-ash Monmorillonit KSF and Dowex-50 resin) and transition metals Co^{II}, Cu^{II} and Ni^{II}. Obtained composites were characterized by using X-ray fluorescence spectrometer (XRF), Scanning Electron Microscope (SEM) and ICP-Optic emission spectroscopy (ICP-OES). Synthesized EDAB, which is used as hydrogen storage material was characterized by FT-IR and melting point apparatus.

TOF value of prepared metal composites and recycle availability were determined by hydrolysis of hydrojen storage compounds (EDAB ve $NaBH_4$). Hydrogen production was provided by using prepared catalysis and various known compounds (EDAB and $NaBH_4$). Activation parameters (E_a, $\Delta H^{\#}$ and $\Delta S^{\#}$) were determined by calculation of catalysis quantity, reactive concentration, catalysis type, supplied material type, temperature effects and speed constant on the different temperatures.

Keywords: Hydrogen storage, hydrogen energy, hydrogen production, metal compozite catalysts.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 4
2.1. Hidrojenin Özellikleri 4
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri 5
2.3. Hidrojenin Depolanması 8
2.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle Depolama 10
2.3.2. Kimyasal Depolama 11
2.3.2.1. Karbonhidratlar 11
2.3.2.2. Formik Asit 11
2.3.2.3. Organik Sıvı ile Hidrojen Taşıma 12
2.3.2.4. Kimyasal Hidrürler 12
2.3.2.4.1. Kompleks ve Metal Hidrürler 12
2.3.2.4.2. Bor - Azot Esaslı Bazı Bileşikler 14
2.4. Katalizör ve Katalizör Destek Materyalleri 15
BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT 21
3.1. Materyal 21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 21
3.2. Yöntem 22
3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu 22
3.2.2. EDAB Sentezi ve Karakterizasyonu 24
3.2.3. Hidrojen Üretimi 24

3.2.4. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması 26
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 27
4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonları 27
4.2. EDAB Karakterizasyonu 29
4.3. Hazırlanan Katalizörlerden EDAB'nin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi 30
4.4. FA-Co^0 Katalizörüyle SBH'ün Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi 38
4.5. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması 40
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 45
KAYNAKLAR 47
EKLERİ I
EK 1. EDAB'a ait FT-IR spektrumu II
ÖZGEÇMİŞ III

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri 6
Şekil 2.2. Bazı hidrojen depolama yöntemleri 8
Şekil 2.3. Farklı sıcaklık ve basınçta hidrojenin yoğunluk değişimi 9
Şekil 2.4. Titanyum katkılı Fulleren (C_{60}) ve KNTs'lere hidrojen depolanması 11
Şekil 2.5. SBH'den hidrojen üretim çevrimi 13
Şekil 2.6. Metal hidrürlerde hidrojen depolanması 14
Şekil 2.7. Au−Co@CNs kullanılarak fotokatalitik olarak AB hidrojen üretimi 19
Şekil 2.8. Ni@Pt core@shell katalizör ile HB hidrolizi ile hidrojen üretimi 20
Şekil 3.1. Hidrojen üretim deney düzeneği 25
Şekil 4.1. FA ve FA-M(0) katalizörlerinin XRF analiz verileri 27
Şekil 4.2. (a)FA, (b)FA-Co^0, (c)FA-Cu^0 ve (d)FA-Ni^0 ait SEM görüntüleri 28
Şekil 4.3. K-MMT-M^0 ait XRD analizi 29
Şekil 4.4. FA ve FA-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi 30
Şekil 4.5. K-MMT ve K-MMT-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi 31
Şekil 4.6. DW ve DW-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi 32
Şekil 4.7. Metal adsorpsiyon sürelerinin EDAB'ın hidrolizine etkisi 32
Şekil 4.8. FA-Cu^0 katalizörünün deaktivasyonu 33
Şekil 4.9. Toluen, saf su, şebeke suyu ve deniz suyu ile EDAB'den toplam hidrojen üretim miktarı 33
Şekil 4.10. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine katalizör miktarının etkisi (a) FA-Cu0 (b) FA-Co0 (c) Fa-Ni0 34
Şekil 4.11. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine EDAB derişiminin etkisi (a) FA-Cu0 (b) FA-Co0 (c) Fa-Ni0 35
Şekil 4.12. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine sıcaklığın etkisi (a) FA-Cu0 (b) FA-Co0 (c) Fa-Ni0 36
Şekil 4.13. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine SBH derişiminin etkisi 38
Şekil 4.14. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine NaOH miktarının etkisi 39
Şekil 4.15. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine katalizör miktarının etkisi 39
Şekil 4.16. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine sıcaklığın etkisi 40
Şekil 4.17. SBH'ün FA-Co0 katalizörüyle hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği (Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği) 41
Şekil 4.18. FA-Co0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği

(Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği) 42
Şekil 4.19. FA-Cu0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği
(Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği) 43
Şekil 4.20. FA-Ni0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği
(Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği) 44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Hidrojenin izotopları 4
Çizelge 2.2. Hidrojenin bazı özellikleri 5
Çizelge 2.3. Diğer yakıtlarla hidrojenin bazı özelliklerinin karşılaştırılması 5
Çizelge 2.4. Bazı hidrojen üretim yöntemlerinin verim ve maliyeti 7
Çizelge 2.5. Hidrojenin yakıt kalite standardı 7
Çizelge 2.6. Hidrojen depolama yöntemlerinin karşılaştırılması 9
Çizelge 2.7. Bazı kompleks hidrürlerin teorik hidrojen kapasiteleri 13
Çizelge 3.1. FA-M^0 katalizörleri 22
Çizelge 4.1. Katalizör destek materyallerinin metal miktarları 28
Çizelge 4.2. EDAB derişimine göre reaksiyon hız sabitleri 37
Çizelge 4.3. Farklı Sıcaklıklarda SBH'nin FA-Co^0 ile hidrolizinin hız sabitleri 40
Çizelge 4.4. Farklı Sıcaklıklarda EDAB'nin FA-M^0 ile hidrolizinin hız sabitleri 41
Çizelge 4.5. FA-M^0 katalizörlerinin EDAB'nin hidroliz reaksiyonundaki aktivasyon parametreleri 44
Çizelge 5.1. Döngü frekansı (TOF) değerleri 46

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Büyüyen ekonomiler, gelişen teknolojiler ve hızlı nüfus artışı gelecekte daha fazla enerji ihtiyacının oluşmasına sebep olacaktır. Ülkeler için en önemli konulardan biri olan enerji, tüm dünyada stratejik bir değer kazandığı için yalnızca ekonomik bir girdi ya da tüketicilerin ihtiyaçlarını karşılayan bir ürün olmanın ötesine geçmiştir. Enerji üretiminin büyük bir kısmını sağlayan fosil kaynaklar gün geçtikçe azalmaktadır (Ozay ve ark., 2011a,b; Sahiner ve ark., 2011). Fosil kaynakların yanma ürünlerinin sera etkisi, ozon delinmesi, asit yağmurları, hava kirliliği gibi küresel sorunlara neden olmaktadır. Bu sebepler kirlilik yaratmayan ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili araştırmaların artmasına neden olmuştur.

Yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmasındaki diğer bir etken, fosil yakıtların, ülkeler arasında savaşlara, siyasi ve ekonomik istikrarsızlıklara neden olacak kadar değerli hale gelmesidir. Bu nedenle, her ülkenin kendi kaynaklarını en iyi şekilde kullanıp enerji ve ekonomi alanlarında geleceğini garanti altına alacağı sürekli ve dışa bağımsız bir sistemin kurulması için alternatif enerji kaynaklarının bulunması zorunludur.

Alternatif enerji kaynaklarında enerji üretim maliyetinin yüksek olması, enerji kaynaklarının kesikli olması gibi sorunlar halen devam etmektedir. Fosil yakıtlı enerji kaynaklarına alternatif bir enerji kaynağının çevreye az zararlı, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması, bulundurması gereken önemli özelliklerdir. Bu nedenle güneş, rüzgâr, hidrolik, hidrojen, biokütle, jeotermal, dalga enerjisi ve hidrojen kaynağına dayalı yakıt pilleri gibi alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönünde araştırmalar her geçen gün artmaktadır.

Alternatif enerji kaynakları arasında hidrojen temelli enerji sistemleri sürdürülebilir, verimli, temiz bir enerji kaynağı, yüksek enerji dönüşümlü, güvenilir ve sınırsız bir enerji kaynağı olmasından dolayı geleceğin enerjisi olarak kabul edilmektedir (Barbir, 2005; Santos, 2011).

Hidrojen kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çeviren yakıt hücrelerinin geliştirilmesine paralel olarak hidrojen depolama ve üretim teknolojileri de geliştirilmektedir. Yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojen, depolanabilir veya ihtiyaç olduğunda başka bir kaynaktan üretilebilir olmalıdır. Hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Hidrojen birim enerji başına hacmi yüksek olması ve düşük yoğunluklu olması hidrojenin sıkılaştırılarak

ve sıvılaştırılarak taşınmasında ciddi emniyet risklerinin oluşmasına neden olmaktadır. Son zamanlarda bu gibi problemlerin üstesinden gelebilmek hidrojenin depolanması ve depolanan hidrojenin kullanımı ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bazı çalışmalar;

- Gözenekli malzemelerde (karbon materyaller, organik polimerler, zeolitler vb.),
- Metal hidrürler (CaH_2, NaH, MgH_2)
- Kompleks hidrürler
  - Kompleks bor hidrürler ($Mg(BH_4)_2$, KBH_4, $LiBH_4$, $NaBH_4$)
  - Kompleks alüminyum hidrürler ($LiAlH_4$, Li_3AlH_6, $NaAlH_4$)
  - Kompleks geçiş metal hidrürler (Mg_2NiH_4, Mg_2CoH_5)
- Amitler, İmitler ($LiNH_2$, Li_2NH)
- Alüminyum Hidrür (Alane)
- Çeşitli Nanopartiküller ve Nanomalzemeler (Karbon Nanotüpler)
- B-N Bileşikleri (Hidrazin boran - $N_2H_4BH_3$, Amonyak boran - NH_3BH_3, dimetilamin boran - $(CH_3)_2NHBH_3$ şeklinde sıralanabilir (Tetsuo, 2009; Hirscher, 2010; Caliskan, 2012; Jianjun, 2012; Gavrilyuk, 2013).

Bor ve azot içeren bileşikler yüksek hidrojen içeriği nedeniyle hidrojen depolamada öne çıkmaktadır. Dimetilamin boran teorik olarak ağırlıkça % 16.9, Amonyak boran teorik olarak ağırlıkça % 19.6, Hidrazin boran % 15.4 hidrojen kapasitesine sahiptir. B-N bileşikleri çözeltisi içinde katı hal, solvoliz (hidroliz ve metanoliz) ve termal dehidrojenasyon yoluyla hidrojeni serbest bırakabilir. B-N bileşiklerinden uygun bir katalizör ile bir solvoliz reaksiyonu sonucunda yüksek oranlarda hidrojen üretilebilir (Burg, 1951; Charles, 2008; Karahan, 2011; Lu 2014; Toche, 2014).

Araştırmacılar hidrojenin depolama seçeneklerini arttırmak için nanobilimden yararlanarak çeşitli yeni kompozit malzemeler veya katalizörler tasarlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda çok sayıda geçiş metali katalizör sistemi: intra-zeolite Pd^0; Co^0, Rh^0 ve Cu^0 nanokümeler; suda çözünür polimer - kararlı Ni^0, Rh^0, Ru^0 ve Pd^0 nanokümeler; Cu/Co_3O_4 nanopartiküller, uyumlu Ni-SiO_2 nanoküreler, Co-B ince film, elektroliz Co-P katalizörü, manyetik geri dönüşümlü Au-Co çekirdek-kabuk (core-shell) nanopartiküller, Pt_xNi_{1-x} nanopartiküller, $Ni_{1-x}Co_x$ nanopartiküller, $Ni_{1-x}Fe_x$ nanopartiküller, Co nanopartiküller, Ni^0 nanopartiküller, Rh^0 nanopartiküller, Co nanoküreler, $SiO_2/CoFe_2O_4$ nanokompozitler ve bimetalik Au-Ni kullanım için rapor edilmiştir (Sanyal, 2002; Metin, 2009; Ozay ve ark., 2011a,b,c; Akbayrak, 2012; Çelik, 2012; Kaya, 2012; Metin, 2012; Çakanyıldırım, 2013;

Duman, 2013; Sencanlı, 2013; Aziza, 2014; Clemencon, 2014; Toche, 2014; Ozkaya, 2015).

Hidrojen depo materyali olarak kullanılan kimyasal malzemelerden belirli şartlar altında hidrojen gazı elde etmek için katalizöre ve daha önemlisi katalizör destek materyaline ihtiyaç vardır. Bu amaçla en yaygın olarak polimer-metal kompozitleri ve endüstriyel atıklar kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında hidrojen depo materyali olarak kullanılan kimyasal maddelerden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere yeni kompozit katalizörler hazırlamış, hazırlanan katalizörlerin katalitik ömürleri ve yeniden kullanılabilirlikleri belirlenmiştir. Hazırlanan katalizörler ile literatürde var olan çeşitli bileşiklerden hidrojen üretimi gerçekleştirilmiş, hidrojen üretiminde katalizör miktarı, tepken derişimi, katalizör türü, destek materyal türü ve sıcaklığa bağlı değişimlerinin etkileri incelenerek, aktivasyon parametreleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Hidrojenin Özellikleri

H sembolüyle gösterilen hidrojen atomunun protiyum, döteryum ve trityum olmak üzere üç izotopu vardır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Hidrojenin izotopları

İzotop Adı	Sembol	Proton Sayısı	Nötron Sayısı	Elektron Sayısı
Protiyum	H	1	0	1
Döteryum	D	1	1	1
Trityum	T	1	2	1

Hidrojen molekülü, normal şartlar altında renksiz, kokusuz, havadan ve helyumdan hafif zehirli olmayan bir gazdır. Bir elektronu olan pozitif yüklü iki hidrojen atomundan oluşur. Hidrojenin bazı özellikleri Çizelge 2.2' de özetlenmiştir. Hidrojen normal şartlar altında 0.0838 kg/m^3 yoğunluğa sahiptir. Ayrıca hidrojen gazı yüksek ısı kapasitesine sahip olmakla birlikte katı halde hidrojen herhangi başka katı elementlerden daha büyük elektrik iletkenliğine sahiptir.

Hidrojen çok reaktif olduğundan doğada serbest halde bulunmaz. Moleküler hidrojenden atomik hidrojeni ayırmak için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Atomik hidrojen oda sıcaklığında bile güçlü bir indirgeyicidir.

Hidrojen molekülünün yanmasıyla, yapısında karbon, azot ve sülfür olmadığı için, küresel ısınmaya neden olan sera gazı ve asit yağmurları oluşmaz. Hidrojenin saf oksijenle yanması sonucu çevre ve insan sağlığına hiçbir zararı olmayan su buharı oluşur.

Çizelge 2.3'ü incelediğimizde hidrojen petrol ve petrol türevi yakıtlara göre düşük ateşleme enerjisi, yüksek alev hızı, geniş yanma sınırları, yüksek ısıl değeri, geniş hava/yakıt oran aralığı içerisinde tutuşabilirliği ve birim kütle başına enerji içeriği fazla olması gibi özelliklerinden dolayı verimli bir yakıttır (Gupta, 2008).

Hidrojenin difüzyon katsayısı diğer yakıt türlerine göre daha fazladır. Bu özeliğinden dolayı hidrojen çeşitli malzemelerden (kâğıt, kumaş, kauçuk gibi) ve bazı metallerden (platin, demir, çelik gibi) difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliğinden dolayı taşınmasında ve depolanmasında önemli sorunlar ortaya çıkmaktadır (Gavrilyuk, 2013).

Çizelge 2.2. Hidrojenin bazı özellikleri (Cleveland, 2013)

Kimyasal Formülü	H_2	
C/H Oranı	0	
Molekül Ağırlığı	2.016	g/mol
Yoğunluğu, NŞA*	0.0838	kg/m^3
Üst Isıl Değeri Kütlesel	141.9	MJ/kg
Alt Isıl Değeri Kütlesel	119.9	MJ/kg
Erime Noktası	14.025	K
Kaynama Noktası	20.268	K
Buharlaşma Entalpisi	0.44936	kJ/mol
Füzyon Entalpisi	0.05868	kJ/mol
Minimum Ateşleme Enerjisi	0.02	mJ
İyonlaşma Enerjisi	1312.06	kJ/mol
Kritik Sıcaklığı	32.94	K
Kritik Basıncı	12.84	bar
Kiritik Yoğunluğu	31.4	kg/m^3
Alev Alma Sıcaklığı	858	K
Havada Alev Sıcaklığı	2318	K
Difüzyon Katsayısı, NŞA*	0.61	cm^2/s
Özgül Isısı	14.89	kJ/kg.K

*NŞA = 20 °C/1atm

Çizelge 2.3. Diğer yakıtlarla hidrojenin bazı özelliklerinin karşılaştırılması (Gupta, 2008)

Yakıt	LHV (Mj/kg)	HHV (Mj/kg)	Stokiyometrik Hava/Yakıt Oranı (kg)	Havada Alevlenme Aralığı (%)	Havada Ateşlenme Sıcaklığı (°C)
Metan	50	55.5	17.2	5-15	540-630
Propan	45.6	50.3	15.6	2.1-9.5	450
Oktan	47.9	15.1	0.31	0.95-6	415
Metanol	18	22.7	6.5	6.7-36	460
Hidrojen	119.9	141.9	34.3	4-75	585
Benzin	44.5	47.3	14.6	1.3-7.1	260-460
Dizel	42.5	44.8	14.5	0.6-5.5	180-320

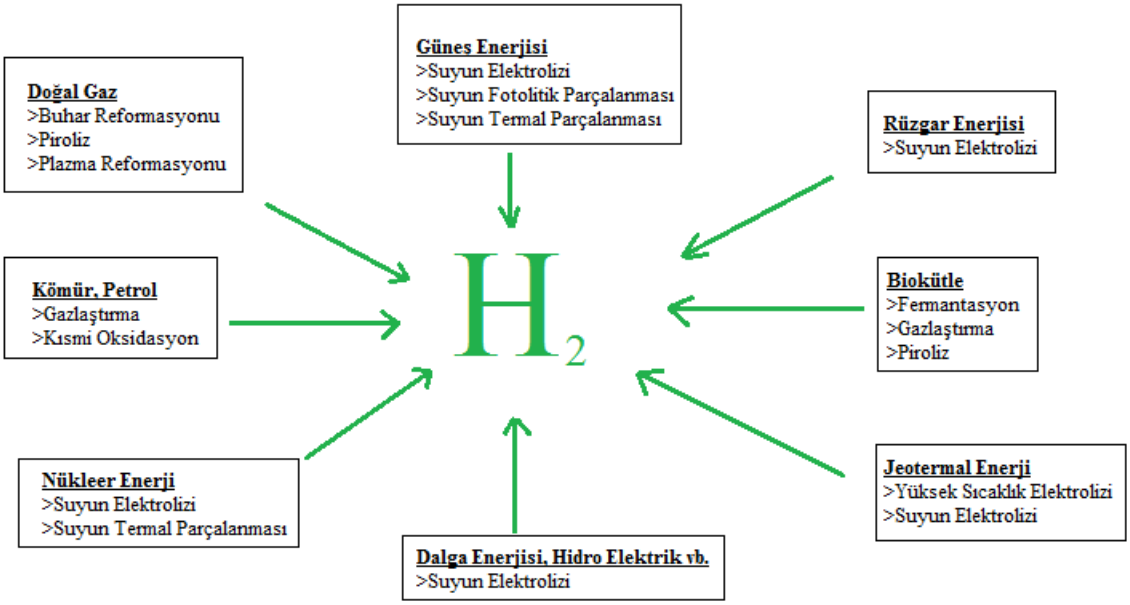
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen fosil yakıtlardan (doğalgaz, kömür vb.) üretilebildiği gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da (güneş, rüzgâr, jeotermal enerji, biokütle vb.) üretilebilmektedir. Mevcut küresel hidrojen üretimi, doğal gazdan % 48, petrolden % 30, kömürden % 18 ve elektroliz yolu ile % 4 tür.

Laboratuvar ortamında yüksek saflıkta ve verimde hidrojen üretimine yönelik araştırmalar günümüzde sürmektedir. Genel olarak hidrojen üretim yöntemleri Şekil 2.1' de verilmiştir.

Elektroliz ile hidrojen üretiminde proses için ihtiyaç duyulan enerjinin önemli bir kısmı birincil enerji kaynaklarından (fosil yakıtlar) elde edilmektedir. Bu yüzden üretilen hidrojen yakıtının maliyeti artmaktadır.

Çizelge 2.4'te bazı hidrojen üretim yöntemlerinin verim ve maliyetlerine bakıldığında günümüzde fosil kaynaklardan hidrojen üretiminin verim ve maliyetlerinin en uygun üretim yöntemi olduğu görülmektedir (Zini ve Tartarini, 2012; Dincer, 2012; Dincer ve Acar, 2015; Niaz ve ark., 2015).



Şekil 2.1. Hidrojen üretim yöntemleri

Fosil kaynakların hidrojen üretiminde günümüzdeki maliyet avantajını yeni hidrojen üretim yöntemleri geliştirerek ve mevcut çalışmalardaki maliyetleri düşürerek hidrojen enerjisinin geleceğin enerjisi olması sağlanabilir. Bu amaçla ABD dâhil olmak üzere birçok ülkede ciddi araştırmalar yapılmaktadır. Fosil kaynakların tüketimini azaltmak için ABD enerji departmanı (DOE), 2025 yılında toplam enerji tüketiminin %10'unun hidrojen enerjisinden karşılanmasını hedeflemiştir (DOE, 2015).

Çizelge 2.4. Bazı hidrojen üretim yöntemlerinin verim ve maliyeti (Cleveland, 2013)

Proses	Girdiler	Verim (%)	H_2 Maliyeti ($/gge)[a]
Elektroliz	Su, Elektrik	65-75	2-6.5
Bioelektroliz	Biyolojik Substrate: Asetik asit, kanalizasyon atığı vb.	60-80	-
Metanın Buhar Reformasyonu	Metan	50-75	1-3.5
Gazlaştırma	Kömür	75	0.96-1.03
	Biyokütle	50-64	1.1-4.6

[a]1 galon benzin eşdeğer maliyeti

Ayrıca üretilen hidrojenin yakıt olarak kullanımı için belirli kalite standartlarını taşıması gerekmektedir. DOE'nin belirlediği Çizelge 2.5'te hidrojenin yakıt kalite standardı görülmektedir.

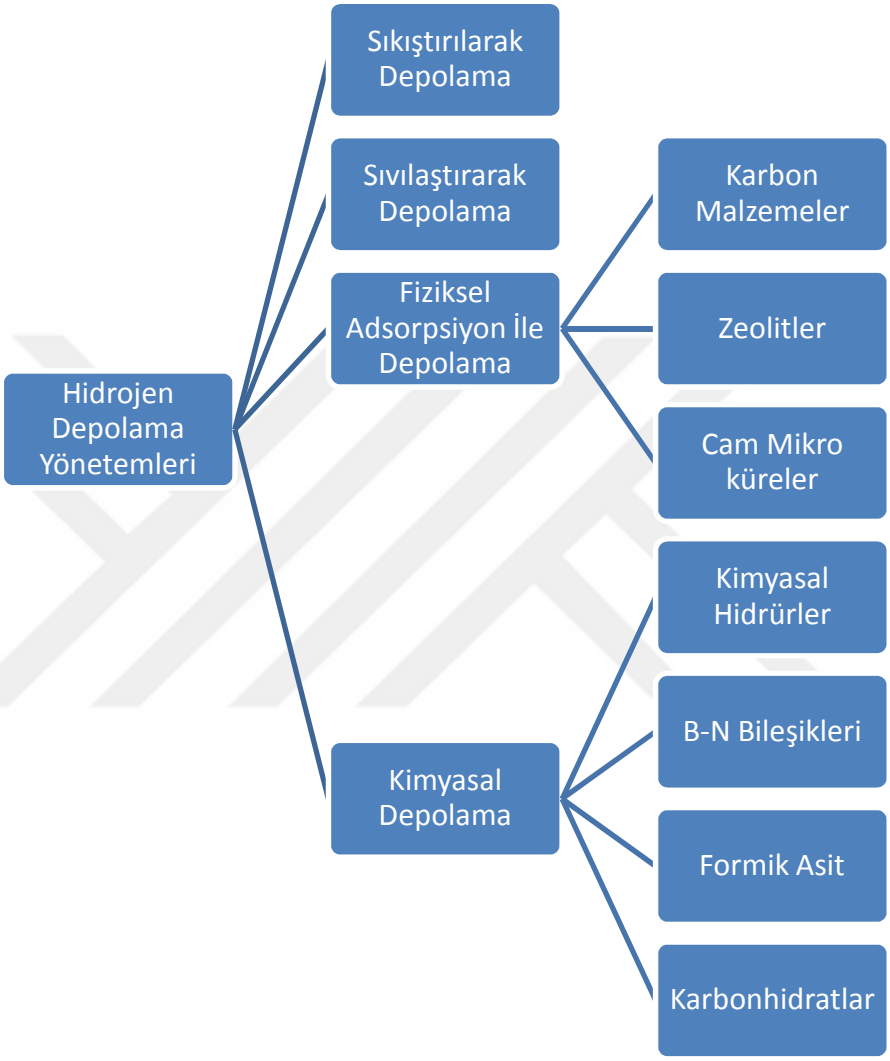
Çizelge 2.5. Hidrojenin yakıt kalite standardı (DOE, 2009)

Spesifikasyon	Değer
Hidrojen Yakıt İndeksi (minimum, %) (A)	99.97
Toplam Gazlar (maksimum, ppmv) (B)	300
Su (maksimum, ppmv)	5
Toplam Hidrokarbonlar (maksimum, ppmv) (C)	2
Oksijen (maksimum, ppmv)	5
Helyum (maksimum, ppmv)	300
Azot ve Argon (maksimum, ppmv)	100
Karbon dioksit (maksimum, ppmv)	2
Karbon monoksit (maksimum, ppmv)	0.2
Toplam Sülfür Bileşikleri (maksimum, ppmv)	0.004
Formaldehit (maksimum, ppmv)	0.01
Formik Asit (maksimum, ppmv)	0.2
Amonyak (maksimum, ppmv)	0.1
Toplam Halojenlenmiş Bileşikler (maksimum, ppmv)	0.05
Partikül Boyutu (maksimum, µm)	10
Partikül Konsantrasyonu (maksimum, µg/L @ NTP) (D)	1

A. Hidrojen yakıt indeksi, ölçülen toplam gazların değeri %100 den çıkarılarak bulunur.
B. Toplam Gazlar = Partiküller haricindeki çizelgede listelenen tüm kirlilikler.
C. Toplam gazlar 300 ppmv aşmamak kaydıyla sadece metan varlığında toplam hidrokarbonlar 2 ppmv aşabilir.
D. µg/L @ NTP = 0°C ve 1 atmosfer basınçta litredeki mikrogram hidrojen yakıtı

2.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen, gaz halinde, basınçlı tank veya tüplerde sıkıştırılmış olarak, sıvı halde ve kimyasal bileşikler içinde depolanmaktadır. Şekil 2.2'de bazı hidrojen depolama yöntemleri listelenmiştir.

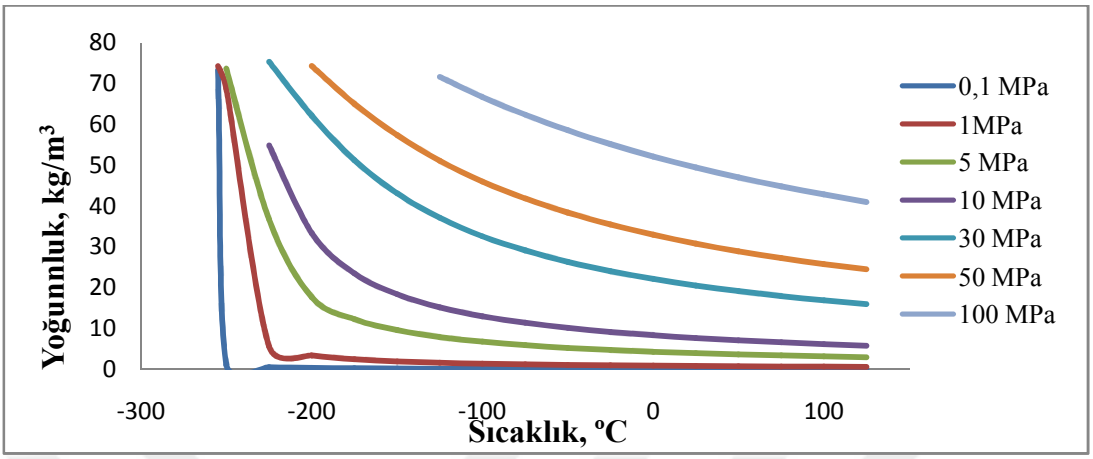


Şekil 2.2. Bazı hidrojen depolama yöntemleri

Sıkıştırarak ve sıvılaştırarak hidrojenin depolanmasında Şekil 2.3'te görüldüğü gibi uygun yoğunluklar elde edilebilmesi için düşük sıcaklık ve yüksek basınç gerekmektedir. Ancak bu düşük sıcaklık ve yüksek basıncın sağlanması ciddi enerji tüketimlerine sebep olmaktadır. Ayrıca sıvılaştırarak depolama yöntemin de tankların yalıtımı, sağlamlığı ve hafif olmaması gibi problemler söz konusudur (Gavrilyuk, 2013).

Çizelge 2.6'da bazı hidrojen depolama yöntemlerinin özellikleri, maliyetleri, avantaj ve dezavantajları görülmektedir. Maliyet yönünden çizelgeyi incelediğimizde en avantajlı

yöntemin sıvılaştırarak depolama olduğu, volumetrik kapasite yönünden incelendiğinde ise kimyasal depolama yönteminin olduğu görülmektedir.



Şekil 2.3. Farklı sıcaklık ve basınçta hidrojenin yoğunluk değişimi

Çizelge 2.6. Hidrojen depolama yöntemlerinin karşılaştırılması (Niaz ve ark., 2015)

Parametreler	**Sıkıştırarak depolama**	**Sıvı depolama**	**Kimyasal depolama**	**Fiziksel tutunma**
Gravimetrik kapasite (w%)	13	Değişen	<18	20
Volumetrik kapasite (kg/m^3)	<40	70,8	150	20
Sıcaklık (K)	273	21,5	373-573	değişen
Basınç (bar)	800	1	1	100
Sistem maliyeti ($/kWh)	12-16	6	8-16	100/60
Depolama metodu	Sıkıştırılmış gaz depolama	Kriyojenik depolama	Kimyasal depolama	Gözenekli materyallerle fiziksel adsorpsiyon
Faydaları	Hafif, yakıt olarak yüksek fayda, daha küçük alan ve etkili enerji	Volumetrik ve gravimetrik olarak verimlidir, uzun süre hidrojen depolama	Yüksek depolama yoğunluğu ve düşük reaktivite, kısa depolama süresi	Tam tersinir proses, hızlı çevrim ve yeniden doldurma süresi
Dezavantajları	Yüksek basınç pistonuna gereksinim duyar, volumetrik ve gravimetrik olarak verimsizdir.	Sıkıştırılmış tanklara gereksinim duyar, sıvılaştırmadan dolayı fazla enerji kaybı ve yüksek tank maliyeti.	Nemli hava ile hızlı reaksiyona girer, kirlilik absorpsiyonu, geri dönüşüm eksikliği, yüksek sıcaklıkta desorpsiyon ve dehidrojenasyonun düşük kinetiği	Düşük sıcaklığa veya yüksek basınca gereksinim duyar ve H_2 molekülü ile düşük etkileşim gösterir

Bu bahsedilen nedenlerden dolayı ciddi riskler ve maliyet ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple hidrojenin kullanımı için güvenlik yönünden ve depolama kapasitesi yönünden

diğer yöntemlerinde kullanılabilmesi için son yıllarda ciddi araştırmalar yapılmaktadır.

2.3.1. Fiziksel Adsorpsiyon İle Depolama

Fiziksel adsorpsiyon yönteminde etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu oluşur. Etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. Fiziksel adsropsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşmektedir. Bu yüzden fiziksel adsorpsiyon enerjisi düşüktür. Fiziksel adsorpsiyon hem tek tabakalı hem de çok tabakalı gerçekleşebilir.

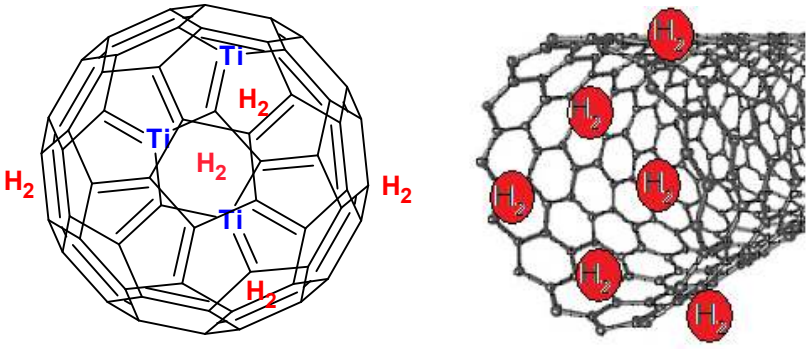
Fiziksel adsorpsiyon yönteminde adsorbentin özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorbant, çözücünün özellikleri önemli parametrelerdir.

Fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle hidrojen depolanmasında hidrojen molekülleri malzemenin yüzeyinde adsorbe olur. Hidrojenin depolama kinetiğini iyileştirmenin bir yolu da bu yöntemdir.

Son yıllarda araştırmacılar gözenekli yapıdaki karbon malzemeler (Fullerenler, Nanotüpler vb.), zeolitler, aktif karbon, metal organik sistemler (MOFs), kovalent organik sistemler (COFs), mikro gözenekli metal koordinasyon malzemeler (MMOMs), organogeçiş metal kompleksleri, bazı endüstriyel atıklar (Uçucu kül gibi) vb. üzerine fiziksel adsorpsiyon ile hidrojeni depolama araştırmalarına devam etmektedir.

Şekil 2.4'de Titanyum katkılı Fulleren (C_{60}) ve Karbon Nanotüplerde (KNTs) hidrojen depolanması görülmektedir (Collins ve Zhou, 2007; Niaz ve ark., 2015). Şekil incelendiğinde fullerenler pentagonal veya hegzagonal halkalardan oluştuğu görülmektedir. Karbon fullerenin üzerine desteklenen metal atomu olması durumunda C_{60}'ın büyük elektronegatifliği C_{60}'a metal atomunun elektron transfer etmesini kolaylaştırır, böylece katyonik formda metal atomu ayrılır. Dolayısıyla hidrojen molekülleri şarj polarizasyon mekanizması ile tuzağa düşürülerek depolanır (Sun ve ark., 2006; Niaz ve ark., 2015).

KNTs'lere hidrojen depolanmasında karbon atomlarının hidrojen moleküllerine uyguladığı Van Der Walls kuvvetinden yararlanılmaktadır. KNTs'lerin çapları 1-20 nm arasında değişirken, boyları mikron seviyesindedir. KNTs tek duvarlı yâda çok duvarlı şekilde üretilebilmektedir. Nanotüpler işlem belirsizlikleri, salım sıcaklıkları, düşük sentetik saflıkta metal kümelenme ve malzemedeki stabilite problemlerinden dolayı kullanımları sınırlıdır.



Şekil 2.4. Titanyum katkılı Fulleren (C_{60}) ve KNTs'lere hidrojen depolanması (Niaz ve ark., 2015)

2.3.2. Kimyasal Depolama

Hidrojenin bir kimyasal reaksiyon ile elde edildiği teknolojiler kullanıldığında hidrojen kimyasal olarak depolanır. Son yıllarda araştırmacılar hidrojenin kimyasal olarak depolanmasında amonyak, karbonhidratlar, formik asit, kimyasal hidrürler, kompleks hidrürler , organik sıvı ile hidrojen taşıyıcıları, B-N bileşiklerini kullanmışlardır.

2.3.2.1. Karbonhidratlar

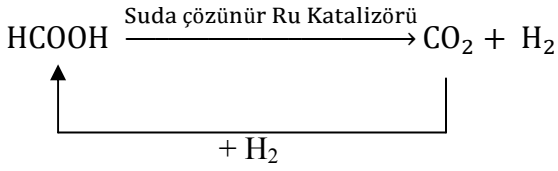
Karbonhidratlar yüksek hidrojen yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca düşük basınç ve kriyojenik alıkoyma ile sıvı olarak depolanabildiği gibi toz halinde de saklanabilen yenilenebilir biyo-kaynaklardır.

Son zamanlarda araştırmacılar, selülozik materyal ve sudan yaklaşık 12 mol glukoz birim başına hidrojen üretmede başarılı olmuştur. Karbonhidratlar, gösterişsiz reaksiyon koşullarında eksiksiz dönüşümlerini tamamlamaları nedeniyle yüksek yoğunluklu hidrojen taşıyıcı olarak hareket edebilirler (ağırlıkça %14.8).

2.3.2.2. Formik Asit

Aynı zamanda metanoik asit olarak bilinen formik asit karboksilik asittir. Kimyasal sentezde önemli bir ara üründür. Doğada arı ve karınca zehiri olarak oluşur.

2.1'deki formik asit çevriminde suda çözünür rutenyum katalizörlerinin kullanılmasıyla, sulu çözelti içinden hidrojen ve karbon dioksit formik asitten (HCOOH) oluşur. Uygun ortam koşullarında formik asit hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılabilir (Wang, Z-L ve ark., 2014; Niaz ve ark., 2015).



(2.1)

Ayrışma işlemi sırasında yan ürün olan karbon dioksitin, tekrar formik asit için hidrojenlenmesiyle hidrojen döngüsü oluşur.

Formik asit, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında ağırlıkça % 4.3 gravimetrik yoğunluğa sahip, 53g / L hidrojen içerir (Niaz ve ark., 2015).

2.3.2.3. Organik Sıvı ile Hidrojen Taşıma

Organik sıvılar ağırlıkça % 6 hidrojen depolama yoğunlukları ile büyük miktarda hidrojen taşıma kapasitesine sahip doymamış organik bileşiklerdir. N-etilkarbazol gibi orkanik hidrojen taşıyıcı ile enerji gerektiğinde dehidrojenlenme ile hidrojen açığa çıkarılır (Teichmann ve ark., 2011).

2.3.2.4. Kimyasal Hidrürler

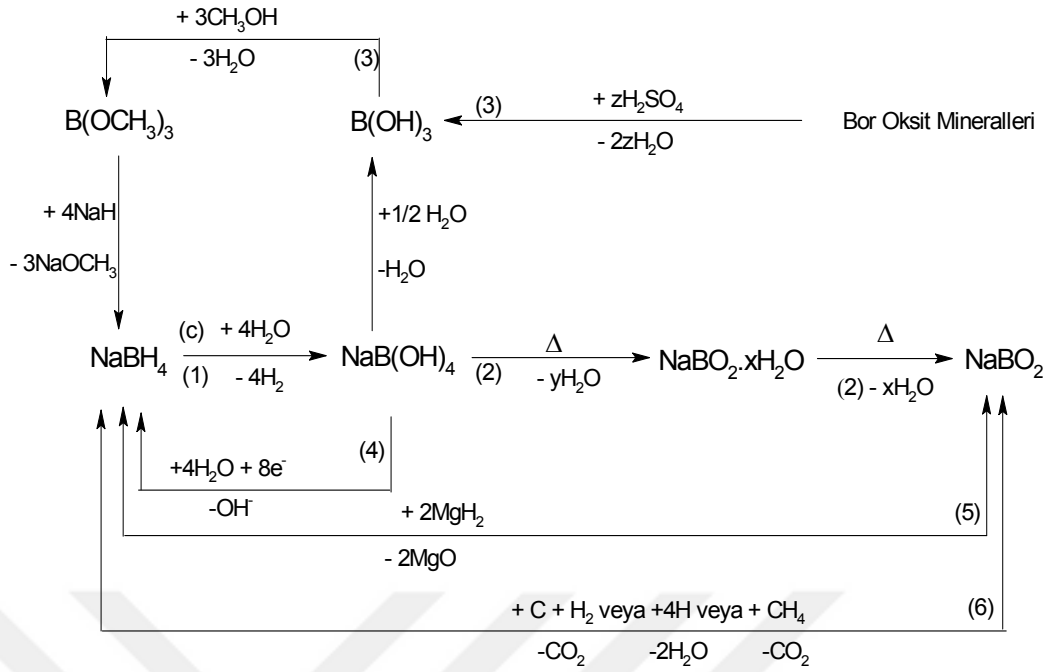
2.3.2.4.1. Kompleks ve Metal Hidrürler

$M(XH_m)_n$ formülüyle gösterilen kompleks hidrürler M^{+n} katyonu ile $(XH_m)_n^-$ kompleks anyonunun bağlanması ile oluşurlar. M periyodik cetvelde alkali veya toprak alkali elementleri iken X 3B-5B elementleridir.

Kompleks hidrürler yüksek hidrojen kapasitelerine sahiptirler. Araştırmacılar son yıllarda, kompleks hidrür olan amitler, borhidrürler ve alanatlar üzerinde araştırmacılar hidrojen taşıyıcı olarak yoğun bir şekilde çalışmaktadır (Hirscher, 2010; Niaz ve ark., 2015).

Şekil 2.5'de kompleks hidrür olan sodyum borhidrürün hidrojen çevrimi verilmiştir.

1. (c) sembolü ile ifade edilen katalizör ile SBH hidroliz reaksiyonu
2. x + y =2 ile sodyum tetraboratın ($NaB(OH)_4$) termal bozunması
3. The Brown Schlesinger süreci
4. Elektrokimyasal süreç
5. Yenilenmiş Bayer süreci
6. Üç farklı indirgeme ajanıyla indirgeme süreci (Demirci, 2015).



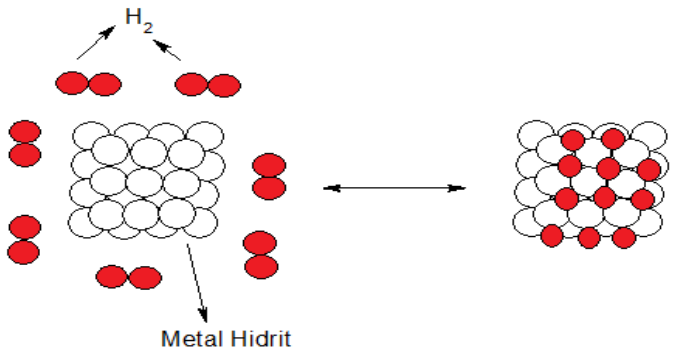
Şekil 2.5. SBH'den hidrojen üretim çevrimi (Demirci, 2015)

Çizelge 2.7'de bazı amitlerin, borhidrürlerin ve alanatların teorik hidrojen kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı kompleks hidrürlerin teorik hidrojen kapasiteleri (Towler, 2014)

Hidrojen Kapasiteleri (Ağırlıkça %)						
	Amitler					
	$LiNH_2$	$NaNH_2$	$Mg(NH_2)_2$	KNH_2	$Ca(NH_2)_2$	
	8.78	5.15	7.15	3.66	5.59	
	Borhidrürler					
	$LiBH_4$	$NaBH_4$	$Mg(BH_4)_2$	KBH_4	$Ca(BH_4)_2$	$Al(BH_4)_3$
	18.4	10.6	14.8	7.4	11.5	16.8
	Alanatlar					
	$LiAlH_4$	$NaAlH_4$	$Mg(AlH_4)_2$	$KAlH_4$	$Ca(AlH_4)_2$	
	10.5	7.4	9.3	5.7	7.8	

Metal hidrürler aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi oda sıcaklığında ısıtılma yolu ile hidrojeni adsorplar ve gözenekleri içine hapseder (Şekil 2.6). Metal hidrürler 2500 °C ve daha fazla sıcaklıklarda ağırlıkça % 5 hidrojen taşıma kapasitesine sahiptir. Hidrojen depolama için seçilen metal hidrürler düşük reaktivite (yüksek güvenlik) ve yüksek hidrojen taşıma özelliği göstermelidirler.



Şekil 2.6. Metal hidrürlerde hidrojen depolanması (Niaz ve ark., 2015)

Nemli havada hızlı reaksiyona girmeleri, hidrojen alımı sırasında depo tankına yabancı maddelerin emilmesi, teması halinde cilt ve göz tahrişine sebep olmalarından dolayı ciddi sınırlamaları söz konusudur (Niaz ve ark., 2015).

2.3.2.4.2. Bor - Azot Esaslı Bazı Bileşikler

Bor - azot esaslı hidrürler, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmalarından dolayı polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen taşıyıcıdırlar. Bor – azot esaslı bileşiklere örnek olarak amonyum boran (%19.6), hidrazin boran (%15.4), etilendiamin bisboran (%11.4), dimetilamin boran (%16.9) vb. verebiliriz.

Bor - azot esaslı bileşiklerden hidrojen üretimi solvoliz (hidroliz, metanoliz vb.), dehidrojenlenme, termoliz tepkimeleri ile olmaktadır. (Fakioğlu, 2004; Umegaki, 2009; Çalışkan ve ark., 2012).

Bor – azot esaslı bileşiklerden dimetilamin boran katalizör olmadan 45 ^{o}C'de bile kendiliğinden dehidrojenlenmeye uğramaz. Geçiş metal kompleksleri katalizörlüğünde dimetilamin boranın dehidrojenlenme reaksiyon süresi sıcaklıkla ve katalizörün mol yüzdesiyle çeşitlilik gösterir.

Amonyum boran (AB), atmosfer koşullarında tetragonal yapıda, renksiz katı kristal yapıda, suda ve metanol gibi polar çözücülerde çözünebilen bir bileşiktir. Saf amonyum boranın erime noktası 110-125 °C'dir.

AB yüksek enerjili yakıt geliştirilmek için sentezlenmiştir. AB'nin en önemli özellikleri; toksik olmaması ve çevreye zararsız olması, aynı zamanda doğal ortam şartlarında güvenli ve kolay işlenebilir olmasıdır. AB katı halde ve sulu çözeltide kararlı haldedir ve yapılan çalışmalarda argon atmosferinde 30 gün sonrasında bile kararlı olduğu ispatlanmıştır. AB 34 MPa basınçta 6.57 mL amonyum boran, 7.5 mL sodyum bor hidrürle

ve 36 mL sıvılaştırılmış hidrojenle aynı miktarda hidrojen bulundurması amonyum boranın mobil uygulamalarda kullanmak için hidrojen depolamaya çok uygun olduğunu göstermektedir (Hirscher, 2010; Niaz ve ark., 2015; Suib, 2013).

EDAB ilk olarak 1960'lı yıllarda sentezlenmiş ve son yıllarda hidrojen depolama uygulamalarından dolayı araştırmacılar tarafından ilgi görmeye başlamıştır. Etilendiamin bisboran (EDAB - $C_2H_{14}B_2N_2$) ağırlıkça % 11.4 hidrojen içeriği, düşük molekül ağırlığına sahip hidrojen taşıyıcı bir bileşiktir. Oda sıcaklığında ve havada kararlı özellik gösterir. Belirli bir sıcaklıkta (470 K) termoliz olarak bünyesindeki hidrojeni bırakır. EDAB ile yapılan daha önceki çalışmalar hipergolik melez roketlerde uygulanması için umut verici yakıt olduğu tespit edilmiştir (Leardini ve ark., 2014).

EDAB üretimi için daha önce kullanılan küçük seri sentez yöntemlerinin yüksek üretim maliyetlerine neden olması muhtemel uygulamaları için dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle birçok araştırmacı tarafından EDAB üretim maliyetini azaltacak ve büyük miktarlarda EDAB üretimi için sentez yöntemleri araştırılmaktadır (Sahler ve ark., 2013; Leardini ve ark., 2014).

2.4. Katalizör ve Katalizör Destek Materyalleri

Katalizörler günümüzde endüstriyel olarak üretilen birçok kimyasal ve laboratuvar çalışmalarında ekonomik maliyetleri düşürürken, ürünün kalitesini ve verimi artırmayı amaçlanmaktadır. Katalizörler, kimyasal bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını artırır. Katalizör kullanılmış bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi, katalizör kullanılmayandan daha az iken katalizör genel entropi değişimini etkilemez. Homojen, heterojen ve biyolojik olarak üç ana grupta toplanır.

Homojen katalizörler, maddeler ile aynı fazda hareket ederken, heterojen katalizörler farklı bir faz içerisinde hareket etmektedirler. Günümüzde endüstriyel proseslerin çoğunda heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Heterojen katalizörlerin yeniden kullanılabilirlik, kararlılık, düşük zehirlilik ve düşük maliyet gibi birçok avantajı vardır.

Destekli katalizörler heterojen katalizörlerin en geniş grubunu oluşturur ve ekonomik açıdan değerleri yüksektir. Ayrıca yalnız başına iken katalitik aktivitesi olmayan inert maddelerdir.

Alüminyum oksitler, silikajeller, MgO, TiO_2, ZrO_2, alüminyum silikatlar, zeolitler, aktif karbon ve uçucu küller vb. destekli heterojen katalizörlere örnek olarak verilebilir.

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı katalitik proses; reaktanların gözeneklerin içine difüzyonu, gözeneklerde reaktanların adsorpsiyonu, katalizör yüzeyinde kimyasal

reaksiyon, ürünlerin katalizör yüzeyinden ayrılması ve ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu basamaklarını içermektedir.

Destek malzemelerin kullanımındaki en önemli amaç, metali yüksek yüzey alanına sahip bir destek malzeme üzerinde homojen bir şekilde dağıtarak katalizörün kullanımı sırasında oluşacak partikül topaklaşmasının (aglomerasyon) önüne geçmektir. Ayrıca metal katalizörler tek başlarına kullanıldıklarında kolayca oksitlenerek kararlılıklarını kaybederler (Julkapli ve Bagheri, 2015).

Hidrojen depolayıcı bileşiklerden HB, AB ve SBH vb. Hidrolizi ile hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli katalizör destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörler mevcuttur. Bazı çalışmalar aşağıda kısaca bahsedilmiştir.

Metin ve ark. (2009), poli(4-stiren sülfonik asit-maleik asit) (PSSA-co-MA) destek maddesini ve aktif metal olarak da Ru ve Pd metallerini kullanarak AB'den hidroliz yöntemiyle hidrojen üretimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Parametre olarak AB'nin başlangıç konsantrasyonunu, aktif metal oranı incelemişler ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yaparak reaksiyon kinetiğini belirlemişlerdir. Hidrojen oluşum hızının AB'nin başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmadığını ancak katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden olduğu sonucuna varmışlardır. PSMA-Ru ve PSMA-Pd katalizörleri için aktivasyon enerjisini sırasıyla 54 kJ/mol, 44 kJ/mol değerinde olduğunu hesaplamışlardır.

Rakap ve Özkar (2010) katalizör olarak, zeolit içerisine yerleştirilmiş kobalt(0) nanokümeciklerini kullanarak AB'den hidrojen üretimi üzerine kinetik bir çalışma yapmışlardır. Zeolit içerisindeki kobalt konsantrasyonu, AB konsantrasyonu ve sıcaklık parametreleri incelenerek kinetik veriler hesaplanmıştır. Kütlece % 0,85 kobalt içeren katalizörün en yüksek performansı sergilediği görülmüştür. Aktivasyon enerjisini 56 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Yapılan başka bir çalışmada, oda sıcaklığında katalitik hidroliz yöntemi için, aktif metal olarak Co ve destek maddesi olarak da silika (SiO_2) kullanmışlardır. Çalışmada parametre olarak silika içerisindeki farklı Co derişimleri ve AB derişimi üzerinde çalışmışlardır. Aktivasyon enerjisini belirlemek için de sabit Co derişimi ve sabit AB derişiminde farklı sıcaklıklarda deneyler yapmışlardır. Reaksiyon hızının katalizör miktarına bağlı olarak birinci mertebeden ve AB derişiminden bağımsız olduğu sonucuna varmışlardır. Aktivasyon enerjisini ise 42 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. AB'nin hidrolizinde Co-SiO_2 katalizörünün oda sıcaklığında ve düşük kobalt derişiminde yüksek aktiviteye sahip kararlı bir katalizör olduğu gözlenmiştir (Metin ve ark. 2011).

Hidrazin boran veya amonyum boran'ın metanolizinden (2.2) hidrojen üretiminde

katalizör olarak poli(*N*-vinil-2-pirolidon) (PVP) ile destekleyen Ni^0 nanopartiküllerinin kullanımı Özhava ve ark.larının yaptıkları bir çalışmada rapor edilmiştir. *In situ* hazırlanan PVP-Ni^0 nanopartikülleri ortalama 3.0 ± 0.7 nm partikül boyutunda bulunmuş olup; oda sıcaklığında PVP varlığında HB'nin metanolizi süresince Ni^{II} 2-etilhekzanoat'ın indirgenmesi ile elde edilmiştir. PVP-Ni^0 nanopartiküllerinin uygun koşullarda yüksek etkili ve uzun yaşayan katalizör olduğu bu çalışma ile desteklenmiştir. PVP-Ni^0 nanopartikülleri, HB ve amonyum boran'ın metanolizinden hidrojen üretiminde sırasıyla 14.500 ve 5300 turnover sağlamıştır. Başlangıç TOF değerleri 35.6 (HB) ve 12.1 min^{-1} (AB) olarak bulunmuştur. Bu çalışmada H_2 gazı üretimi için Ni^0 nanopartikülleri ile katalizlenen reaksiyon ve denklemi aşağıda verilmiştir (Özhava ve ark., 2015).

$$\begin{aligned} NH_3BH_3 + 4CH_3OH &\xrightarrow{\text{katalizör}} NH_4B(OCH_3)_4 + 3H_2 \\ N_2H_4BH_3 + 4CH_3OH &\xrightarrow{\text{katalizör}} N_2H_5B(OCH_3)_4 + 3H_2 \end{aligned} \qquad (2.2)$$

Çelik ve ark. (2012) tarafından rapor edilen başka bir çalışmada hidroksi apatit (HAP) üzerine desteklenen Rh^0 nanopartikülleri ile katalizlenen HB'nin hidrolizinden hidrojen üretiminin gerçekleştiğinden bahsedilmiştir. ICP-OES, TEM, SEM, EDX, XRD, XPS spektroskopileri ve N_2 adsorpsiyon ve desorpsiyon teknikleri ile karakterize edilen Rh^0 nanopartiküllerinin TEM görüntüleriyle (0.7-2.7 nm) hipoksi apatit üzerinde dağılmış olarak gözlenmiştir. HB'nin hidrolizinde başlangıç TOF değerinin 6700 h^{-1} olduğu belirtilmiş ve katalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğu rapor edilmiştir. Aktivasyon parametreleri (E_a, $\Delta H^{\#}$, and $\Delta S^{\#}$) ise 20 ile 40 ^oC arasında değişen farklı sıcaklıklarda, HAP-Rh nanopartikülleri tarafından katalizlenen amonyum boran'ın hidroliz sonuçları ile elde edilmiştir.

Karbon nanotüpler üzerine desteklenen rodyum nanopartikülleri (Rh-NPs) (Rh^0/CNTs) amonyum boran'ın hidrolizinden hidrojen üretimi için kullanılan etkili katalizörler olarak rapor edilmişlerdir. Rh^0/CNTs tarafından katalizlenen amonyum boran'ın aktivasyon enerjisi 32 ± 1 kJ/mol olarak hesaplanırken, TOF değeri = 431 mol H_2 (mol Rh dk)$^{-1}$ olarak bulunmuştur (Yao ve ark., 2015).

Benzer şekilde amonyum boran'den hidrojen üretimi için yüksek etkili bir katalizör olarak çok duvarlı karbon nanotüpü üzerine desteklenen Ru^0 nanopartikülleri çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar neticesinde aktivasyon enerjisi (E_a = 33 ± 2 kJ/mol) olarak bulunmuştur (Akbayrak ve Özkar, 2012).

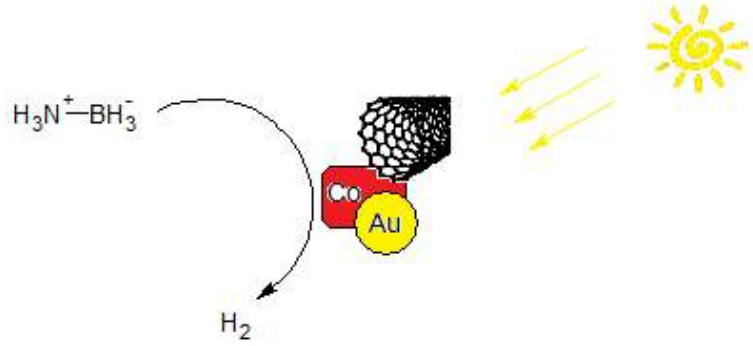
Fan ve ark. (2014)' larının amonyum boran'in etkili hidrolizi için yaptıkları başka bir çalışmada grafik karbon nitrür üzerine immobilize edilen rutenyum nanopartikülleri kullanılmıştır. Bu çalışmada grafik karbon nitrür, Ru nanopartiküllerinin (NPs) (Ru/g-C_3N_4) *in situ* imobilizasyonu için destek katalizörü olarak kullanılan üre'nin ısısal (termal) bozunması ile hazırlanmıştır ve Ru/g-C_3N_4'in katalitik özelliği ılıman koşullarda sulu çözelti içerisinde amonyum boren'in hidrolizinde incelenmiştir. Ru katalizörlerinin etkili ve çevre dostu katalizörler olduğu ve bu çalışma içerisinde ayrıca rapor edilen literatürde ki diğer rutenyum katalizörlerinin de katalitik aktiviteleri belirtilmiştir.

Diğer bir çalışmada amonyum boran'ın hidrolizinden hidrojen üretimi için katalizör olarak karbon destekli Ni_3B katalizörlerini kullanmışlardır. Ni_3B/C katalizörleri yüksek hidrojen salımı (1168 mL min^{-1} g^{-1}) ve düşük aktivasyon enerjisi (46.27 kJ mol^{-1}) ile etkin katalizörler olarak bulunmuşlardır. Farklı Ni ve Co katalizörleri tarafından katalizlenen amonyum boran'in hidrolizinden elde edilen aktivasyon enerjileri de rapor edilmiştir (Shan ve ark., 2014).

Çok etkin olan grafen destekli gümüş esaslı core-shell nanopartiküller amonyum boran ve metilamin boran'ın hidrolizinden hidrojen üretimi için kullanılmıştır. Bunlardan Ag@Fe/grafen nanopartiküller etkisiz bulunurken, Ag@Co/grafen nanopartiküller (turnover sayısı (TOF) 102 (mol H_2 dk^{-1} (mol Ag)$^{-1}$) ve aktivasyon enerjisi (E_a) 20.03 kJ/mol) çok reaktif katalizörler olarak bulunmuşlardır. Takibinde ise Ag@Ni/grafen nanopartikülleri gelmektedir (Yang ve ark., 2013). Başka bir çalışmada hidrojen kaynağı olarak dimetilamin boran kullanıldığında ise yüksek etkili katalizör olarak zeolitik imidazolat üzerine desteklenen Ru^0 nanopartikülleri RuNPs/ZIF-8 kullanılmıştır. Bu çalışmada dimetilamin boran'ın dehidrojenasyonunda kullanılan katalizörün başlangıç TOF değeri 40 ^oC'de 59 dk^{-1} olarak bulunmuştur (Yurderi ve ark., 2014).

Başka bir çalışmada amonyum boran'ın hidrolitik dehidrojenasyonundan hidrojen üretimi titanyum dioksit-kobalt-fosfor katalizörü (Co-P/TiO_2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon enerjisi 48.1±2 kJ mol^{-1} ve maksimum hidrojen üretimi 2002 mL H_2 dk^{-1} (g katalizör)$^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Rakap, 2014).

Amonyum boran'ın etkili hidrolizi karbon nitrür destekli Au-Co nanopartikülleri Au−Co@CNs kullanılarak fotokatalitik olarakta sağlanmıştır (Şekil 2.7). Katalizörün TOF değeri 25 ^oC'de görünür ışık irradyasyonu altında 2897 mol H_2 mol^{-1} metal h^{-1} olarak rapor edilmiştir (Guo ve ark., 2014).

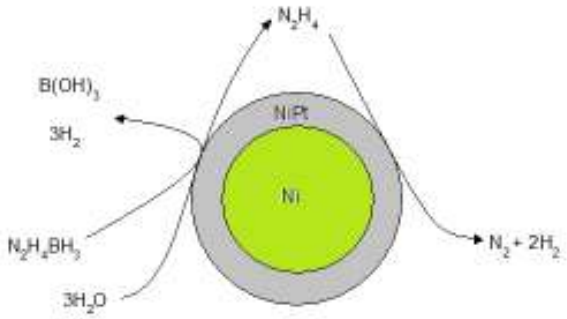


Şekil 2.7. Au−Co@CNs kullanılarak fotokatalitik olarak AB hidrojen üretimi (Guo ve ark., 2014)

Karahan ve Özkar'ın yaptığı çalışmada; poli(4-stirensülfonik asit-co-maleik asit), PSSMA ile sağlamlaştırılan Co^0 nanopartiküllerinin izolasyonu ve karakterizasyonu *in situ* gerçekleştirilmiş ve hidrazin boran (HB)'ın hidrolizi içerisindeki katalitik aktivitesi rapor edilmiştir. Bu çalışma için Co^0 nanopartikülleri ortalama 3.1 ± 0.5 nm partikül boyutuna sahip olup, PSSMA varlığında hidrazin boran'ın sulu çözeltisi içerisinde $CoCl_2$'nin indirgenmesi ile *in situ* hazırlanmıştır ve UV-Vis, TEM, EDX, XPS ve ATR-IR teknikleri ile karakterizasyonu yapılarak yapının desteklendiği rapor edilmiştir. Sonuç olarak PSSMA ile sağlamlaştırılan Co^0 nanopartiküllerinin HB'nin hidrolizinde çok etkili katalizör olarak bulunduğu ve yaklaşık 3 eşdeğer H_2 gazı ürettiği belirtilmiştir. Başlangıç turnover sayısı ise 25 ^oC'de TOF değeri 370 h^{-1} (6.2 min^{-1}) olarak bulunmuştur. (Karahan ve Özkar, 2015).

Sulu HB'nin hidrojen üretimi için nikel ve platin içeren core@shell katalizörler de mevcuttur. Etkili Ni@Pt için, 1 atom Pt ve 5 atom Ni içeriği belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyonları, yüzey üzerinde her iki metalin varlığından dolayı katalizörün etkin olduğunu göstermektedir. Bu katalizörün 4,5 mol H_2+N_2 üretimi sağladığı da rapor edilmiştir. Şekil 2.8'de core@shell katalizör için reaksiyon denklemi verilmiştir (Clémençon ve ark., 2014).

Kimyasal hidrojen depolama için hidrazin'in sulu bazik çözeltisinden hidrojen üretimi için yüksek etkili katalizörler olarak MIL-101 üzerine desteklenen Ni-Pt nanopartiküllerinin etkisi rapor edilmiştir. Yüksek katalitik aktiviteli Ni-Pt@MIL-101 katalizörlerinin 50 ^oC'de ki TOF değeri ise 350 mol H_2 / mol metal.h olarak bulunmuştur (Cao ve ark., 2014).



Şekil 2.8. Ni@Pt core@shell katalizör ile HB hidrolizi ile hidrojen üretimi (Clémençon ve ark., 2014)

Başka bir çalışmada sodyum borhidrür'ün ($NaBH_4$) katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi için yeni Co^{II}-Cu^{II} esaslı kompleks katalizörler kullanılmıştır. SEM görüntülerinde, Cu^{II}–Co^{II} kompleks karışımının çiçeğe benzer parçacıklar gibi kristal parçacıkları görünmüştür. Tanecik boyutları mikron altından 1 mikro metreye değişmektedir. Co^{II}-Cu^{II} katalizörü için maksimum yüzde 60:40 olacak şekilde belirlenmiştir. $NaBH_4$ hidrolizinin, derişim ($NaBH_4$ ve NaOH), sıcaklık ve katalizör miktarına bağlı olduğu rapor edilmiştir (Kılınç ve ark., 2012).

Bazik çözelti içerisinde $NaBH_4$'ün hızlı hidrolizi için Co-Ru-B birleştirilmiş molibden'in tersiyer alaşım katalizörü kullanılmıştır. Bu reaksiyon etilen glikol çözeltisi kullanılarak kimyasal indirgenme ile gerçekleştirilmiştir. Saf Co-B katalizöründen elde edilen aktivasyon enerjisi 64.87 kJ mol^{-1} iken, Co-Ru-B birleştirilmiş molibden'in tersiyer alaşım katalizöründen elde edilen aktivasyon enerjisi 48.8 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır (Wang ve ark., 2014). Benzer bir çalışmada ise amorf alaşım katalizörleri (Ni-Co-P/g-Al_2O_3) kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada çökelti zamanı, pH, $NaBH_4$ derişimi ve Co/Ni atomik oranı hidrojen oluşum oranı üzerine gözlenen etkilerdir (Li ve ark., 2014).

Sodyum borhidrür ile nikel tuzlarının ortamda indirgenmesiyle elde edilen poliviniliden florür oyuk fiber katalitik membranlarda (CM) hidrojen üretiminde önemli kaynaklar olarak rapor edilmiştir. Genellikle hidrojen üretim oranı yaklaşık 388.8 mL dk^{-1} m^{-2} CM ve 30 ^{o}C'de ağırlıkça % 1 $NaBH_4$ ve % 0.5 NaOH'ın 20 mL sulu çözeltisi içerisinde hesaplanmıştır. Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi ise 55.3 kj/mol olarak bulunmuştur (Chen ve ark., 2015).

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Uçucu kül (FA) İÇDAŞ A.Ş. Akışkan Yataklı Değirmencik Enerji Santralinden temin edilmiştir.

Katalizör destek materyallerin metal adsorpsiyonunda, EDAB sentezinde ve hidrojen üretiminde kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir.

- Nikel (II) klorür hegzahidrat ($NiCl_2.6H_2O$) : Riedel-de Haen,
- Bakır (II) klorür dihidrat ($CuCl_2.2H_2O$) : Sigma-Aldrich,
- Kobalt (II) klorür hegzahidrat ($CoCl_2.6H_2O$) : Fluka,
- Sodyum Borhidrür ($NaBH_4$) : Merck,
- Sodyum hidroksit ($NaOH$) : Merck,
- Toluen (C_7H_8) : Merck,
- Etil Alkol (C_2H_5OH) : Merck,
- Tetrahidrofuran (C_4H_8O) : Sigma-Aldrich,
- Nitrik Asit (HNO_3) : Sigma-Aldrich,
- Etilendiamin dihidroklorür tuzu ($C_2H_8N_2.2HCl$) : Sigma-Aldrich,
- Montmorillonit KSF (Yüzey alanı 20-40 m^2/g) : Sigma-Aldrich,
- Dowex-50 Hidrojen (fonksiyonel grup sülfonik asit) : Sigma-Aldrich,

firmalarından deney çalışmalarında kullanılanım saflığında temin edilmiştir. Ayrıca deneysel çalışmalarda destile su ve argon gazı da kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Katalizör karakterizasyonunda; SEM görüntüleri JEOL SEM-7100-EDX, XRD ölçümleri panalytical Empyrean, Thermo Fisher ARL XRF ve Perkin Elmer Optima 8000 ICP-OES cihazları kullanılmıştır.

EDAB karakterizasyonunda FT-IR ölçümleri için Perkin Elmer BXII FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Ayrıca Electrothermal erime noktası tayin cihazı ile erime noktası ölçümü yapılmıştır.

Deneylerin çeşitli aşamalarında yıkama ve çöktürme işlemlerinde Hettich Rotofix 32 A marka santrifüj kullanılmıştır.

Ayrıca deneylerin çeşitli aşamalarında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, dönerli buharlaştırıcı, etüv ve tartım cihazı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

50 mL 1000 ppm'lik Cu^{II}, Co^{II} ve Ni^{II} çözeltileri çeşitli miktarlarda FA içeren katalizörler kullanım durumuna göre 2 gün / 7 gün / 14 gün adsorpsiyonda bırakılmıştır. Adsorpsiyon işleminden sonra süzme ve yıkama işlemleri santrifüj yardımıyla yapılarak 25 mL 1 M SBH'de metal partiküllerin ($M^{II} \rightarrow M^{0}$) indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgeme işlemi tamamlandıktan sonra süzme ve yıkama işlemleri santrifüj yardımıyla gerçekleştirerek elde edilen FA destekli metal katalizörlerin XRF ve SEM analizleri ile karakterizasyonları yapılmıştır.

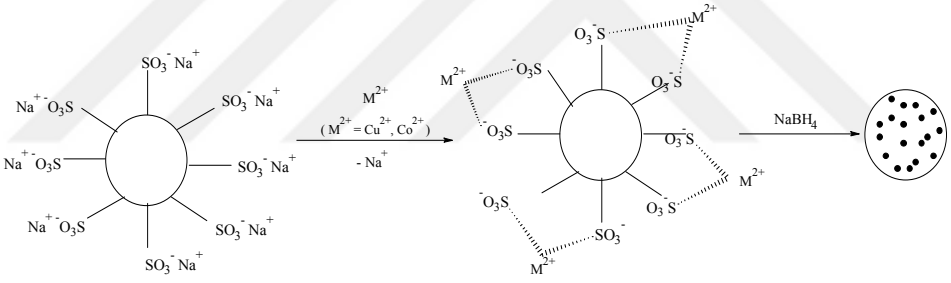
Çizelge 3.1. FA-M^0 katalizörleri

Katalizör Kodu	Destek Malzeme ve Miktarı (mg)		Cu^{II} Miktarı (ppm)	Co^{II} Miktarı (ppm)	Ni^{II} Miktarı (ppm)	Adsorpsiyonda Bekleme Süresi
FA-Cu^0	FA	250 500 750 1000	1000	-	-	2 gün
FA-Co^0	FA	500 750 1000 1250	-	1000	-	2 gün
FA-Ni^0	FA	800 1000 1200 1400	-	-	1000	2 gün
FA-Co^0	FA	400 600 800	-	1000	-	2 gün
FA-Ni^0	FA	1000 1000	-	-	1000	7 gün 14 gün
K-MMT-Co^0 K-MMT-Cu^0 K-MMT-Ni^0	K-MMT	1000 1000 1000	-	-	1000	2 gün
DW-Co^0 DW-Cu^0 DW-Ni^0	Doweks	750 750 750	-	-	1000	2 gün

Aynı şekilde K-MMT destekli metal katalizör hazırlanmasında 1000 ppm'lik Cu^{II}, Co^{II} ve Ni^{II} çözeltileri 1 gr K-MMT destek malzemeleriyle 2 gün adsorpsiyonda bırakılmıştır. Santrifüj yardımıyla süzme ve yıkama işlemlerinden sonra 25 mL 1 M SBH ile indirgeme işlemi gerçekleştirerek hazırlanan katalizörler XRD analizi yardımıyla karakterizasyonu yapılmıştır.

Doweks reçine destekli katalizör malzemelerin hazırlanmasında reçine 50 mL saf suya alınarak ortam bazik olana kadar %1'lik NaOH çözeltisi eklenmiştir. Ortamın bazikliği turnusol kâğıdı ile gözlendikten sonra 2 saat 500 rpm'de karıştırılarak H^+ iyonlarının Na^+ iyonları ile değişimi sağlanmıştır. Bol miktarda saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilerek 100 °C etüvde kurutulmuştur. Kurutulan sodyum iyonu bağlanmış 750 mg'lık doweks reçineler 1000 ppm'lik Cu^{II}, Co^{II} ve Ni^{II} çözeltileri ile 2 gün adsorpsiyonda bırakılmıştır. Süzme ve yıkama işlemlerinden sonra 25 mL 1 M SBH ile indirgeme işlemi gerçekleştirerek hazırlanan katalizörler EDAB hidrolizinde kullanılmıştır (3.1).

Deneysel çalışmalar için hazırlanan tüm katalizörler Çizelge 3.1'de verilmiştir.



(3.1)

FA adsorplanan metal miktarını bulmak için 2 gün metal adsorpsiyonunda tutulan 500 mg FA ve FA-M^{II} 'leri santrifüj yardımıyla yıkama ve süzme işlemleri yapılarak 25 mL 1 M SBH de indirgeme işlemi yapılmıştır. İndirgenme tamamlandıktan sonra süzme ve yıkama işlemleri santrifüj yardımıyla gerçekleştirerek elde edilen FA destekli metal katalizörler (FA-M^0 (M:Cu, Co, Ni)) 30 mL % 20'lik HNO_3 ile 4 saat bekletilmiştir. Böylece indirgenmiş metal (M^0) partikülleri metal iyonları (M^{II}) halinde çözelti ortamına geçmesi sağlanmıştır. Santrifüj ile katalizör destek malzemesi sıvı fazdan ayrılmıştır. Çözelti ortamındaki metallerin miktarlarını belirlemek için ICP-OES ölçümleri yapılmıştır. K-MMT ve Doweks destekli katalizörlerin metal miktarlarının ölçümleri içinde aynı yöntemle hazırlıkları yapılmıştır.

3.2.2. EDAB Sentezi ve Karakterizasyonu

2.90 g SBH ve 4.87 g etilendiamin dihidroklorür tuzu havanda iyi bir şekilde karıştırılarak, 300 mL THF bulunan iki boyunlu balona aktarılmıştır. Deney argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 24 saat 1000 rpm de gerçekleştirilmiştir.. Gerekli süre dolduktan sonra karışım süzülerek süzüntü alınmıştır. Süzüntünün dönerli buharlaştırıcıda çözücüsü uzaklaştırılarak aşağıdaki reaksiyona (3.2) göre EDAB elde edilmiştir (2.74 g, %85.27) (Leardini ve ark., 2014). Elde edilen EDAB'nın erime aralığına ve FT-IR spektrumları alınarak karakterizasyonu yapılmıştır.

$$NaBH_4 + (H_2NCH_2CH_2NH_2).2HCl \xrightarrow[\text{o.s. 24 saat}]{\text{THF}} 2NaCl + 2H_2 + H_3BH_2NCH_2CH_2NH_2BH_3 \qquad (3.2)$$

3.2.3. Hidrojen Üretimi

Şekil 3.1'deki hidrojen üretim düzeneği kullanılarak reaktör balonuna 50 mL saf su ile hazırlanmış EDAB çözeltisinin (10 mM, 20 mM vb.) hidrolizi FA-M^0 katalizörleriyle belirli sıcaklıklarda 1000 rpm hızında karıştırılarak hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir. FA-M^0 katalizörlerinin hidrojen üretimlerine katalizör miktarlarının, EDAB derişimlerinin ve sıcaklığın etkileri incelenmiş ve aktivasyon parametreleri belirlenmiştir.

Ayrıca EDAB hidrolizi ile katalizörün deaktivasyonu, EDAB'den gelen hidrojen miktarı, indirgenmemiş katalizör destek malzemelerinin aktiviteleri, metal adsorpsiyon sürelerinin etkisi incelenmiş ve aşağıda deneysel basamakları anlatılmıştır.

500 mg FA-Cu^0 katalizörünün **tekrar kullanılabilirlik belirlemek amacıyla** 50 mL saf su ile hazırlanmış 20 mM EDAB çözeltisinin 30 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında 5 kez üst üste hidrolizi incelenmiştir.

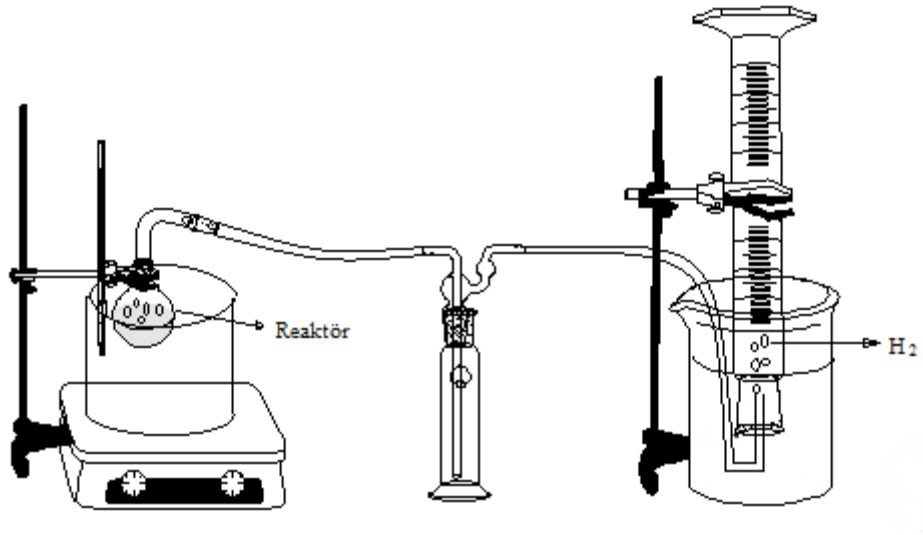
EDAB'den gelen hidrojen miktarını belirlemek için 50 mL toluenle hazırlanmış 20 mM EDAB'in hidrolizi ile hidrojen üretimi 750 mg FA-Co^0 katalizörüyle 50 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. FA-Co^0 katalizörün hazırlanmasında SBH ile indirgeme basamağından sonra etil alkol ile yıkama işlemi yapılarak 40 °C ayarlı etüvde kurutulmuştur.

EDAB'den gelen hidrojen miktarını belirlemek için 50 mL toluenle hazırlanmış 20 mM EDAB'in hidrolizi ile hidrojen üretimi 750 mg FA-Co^0 katalizörüyle 50 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. FA-Co^0 katalizörün hazırlanmasında SBH ile indirgeme basamağından sonra etil alkol ile yıkama işlemi yapılarak 40 °C ayarlı etüvde kurutulmuştur.

Hidrojen üretiminde kullandığımız EDAB için uygulanan yöntemin aynısı **deniz suyu ve şebeke suyu** içinde kullanılmış olup aynı işlemler başarılı bir şekilde tekrarlanmıştır. Buna göre 50 mL deniz suyu veya şebeke suyu ile hazırlanmış 20 mM EDAB'in hidrolizi ile hidrojen üretimi 750 mg FA-Co^0 katalizörüyle 50 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında incelenmiştir.

İndirgenmemiş ve metal adsorpsiyonu yapılmamış katalizör destek malzemelerinin aktivitesini belirlemek için 50 mL saf su ile hazırlanmış 20 mM EDAB çözeltisi 30 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında 1000 mg FA ile hidrolizi incelenmiştir.

FA-M^0 katalizörünün hazırlanmasında **metal adsorpsiyon sürelerinin etkisini** belirlemek için 2 gün, 7 gün ve 14 gün Ni^{II} adsorpsiyona bırakılıp SBH ile indirgeme işlemiyle FA-Ni^0 katalizörleri hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler ile reaktör balonuna 20 mM EDAB, 30 °C ve 1000 rpm çalışma hızında hidrolizi ile hidrojen üretim hızları incelenmiştir.



Şekil 3.1. Hidrojen üretim deney düzeneği

1000 mg K-MMT-M^0 (M: Cu, Co, Ni) ve 750 mg DW-M^0 (M: Cu, Co, Ni) katalizörleriyde 30 ºC, 1000 rpm karıştırma hızında, 50 mL 20 mM EDAB'nin hidrolizi ile hidrojen üretimleri incelenmiştir.

Şekil 3.1.'deki hidrojen üretim deney düzeneği ile 50 mL saf su ile hazırlanmış SBH çözeltilerinin FA-Co^0 katalizörüyle hidroliziyle (3.3) hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretimine katalizör miktarının (400, 600, 800, 1000 mg),

SBH derişiminin (40, 50, 60, 70 mM), NaOH derişiminin (% 0, 2.5, 5, 10) ve sıcaklığın (30, 40, 50, 60 ºC) etkileri incelenmiş ve aktivasyon parametreleri belirlenmiştir.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{Katalizör}} NaBO_2 + 4H_2 \quad (3.3)$$

3.2.4. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Aktivasyon parametrelerini hesaplamak için zamana karşı elde edilen hidrojen gazı üretimi toplam hacim verilerinden yararlanarak, Arhenius ve Eyring eşitliklerine uygulanarak ln k – 1/T ile ln(k/T) – 1/T grafkleri çizilmiştir (3.4 ve 3.5).

A: Frekans faktörü,

E_a: Aktivasyon enerjisi,

R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/K.mol),

T: Reaksiyon sıcaklığı,

K: Hız sabiti,

k_B: Boltzman sabiti (1.382 x 10^{-23} J/K),

h: Planck sabiti (6.626 x 10^{-34} J.s),

$\Delta S^{\#}$: Aktivasyon entropisi,

$\Delta H^{\#}$: Aktivasyon entalpisidir.

Elde ettiğimiz verilerden bu eşitliklerden faydalanarak reaksiyonların Ea, $\Delta S^{\#}$ ve $\Delta H^{\#}$ değerleri hesaplanmıştır.

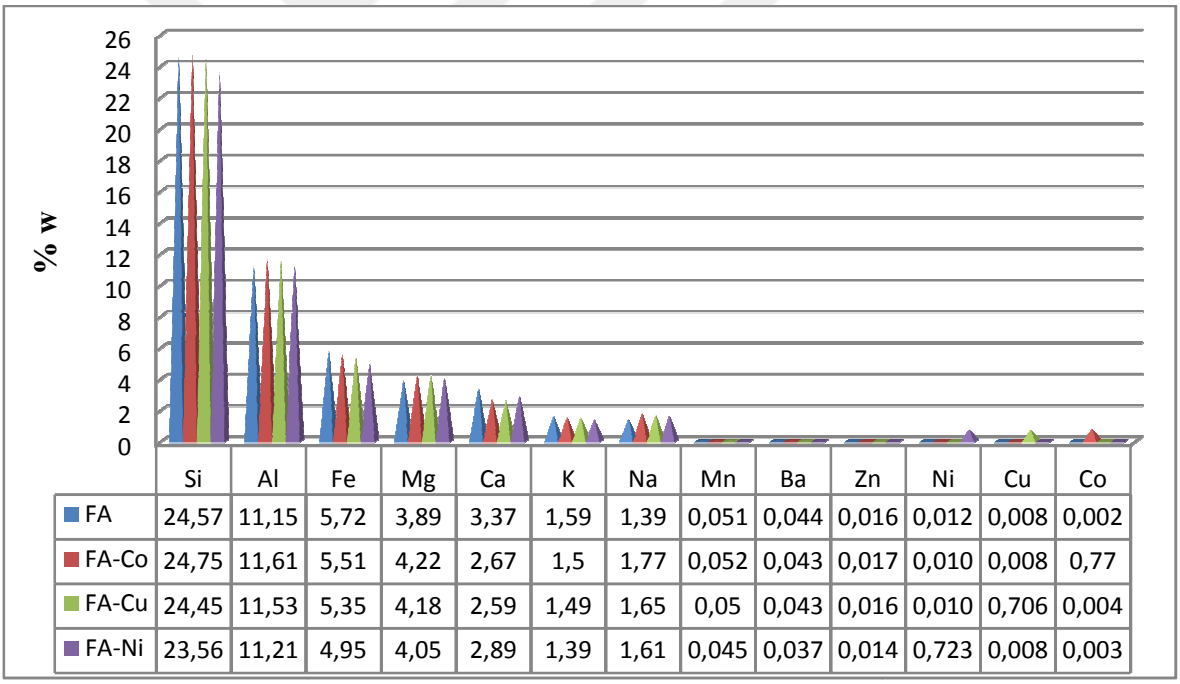
$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.4)$$

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^{\#}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.5)$$

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Katalizörlerin Karakterizasyonları

Endüstriyel atık olan uçucu külün destek malzemesi olarak kullanılarak yapılan metal adsorpsiyonuyla elde edilen FA-Co^0, FA-Cu^0 ve FA-Ni^0 katalizörlerinin spektrumu ve uçucu kül'ün temel bileşenlerinin XRF analizinden elde edilen veriler Şekil 4.1'de görülmektedir. Şekil 4.1 incelendiğinde uçucu kül'ün iyi bir metal adsorbent olduğu görülmektedir ve içeriğindeki temel bileşenlerin ağırlıkça yüzdeleri çok küçükte olsa farklılıklar göstermektedir. Örneğin, FA numunesinin ve metal kompozitlerinin Si, Al, Fe ve Mg içerikleri birbirine yakın değerler gösterirken, FA-Ni, FA-Cu ve FA-Co numunelerinin sırasıyla Ni, Cu ve Co içeriklerinin ağırlıkça yüzdelerinin arttığı görülmektedir.



	Si	Al	Fe	Mg	Ca	K	Na	Mn	Ba	Zn	Ni	Cu	Co
FA	24,57	11,15	5,72	3,89	3,37	1,59	1,39	0,051	0,044	0,016	0,012	0,008	0,002
FA-Co	24,75	11,61	5,51	4,22	2,67	1,5	1,77	0,052	0,043	0,017	0,010	0,008	0,77
FA-Cu	24,45	11,53	5,35	4,18	2,59	1,49	1,65	0,05	0,043	0,016	0,010	0,706	0,004
FA-Ni	23,56	11,21	4,95	4,05	2,89	1,39	1,61	0,045	0,037	0,014	0,723	0,008	0,003

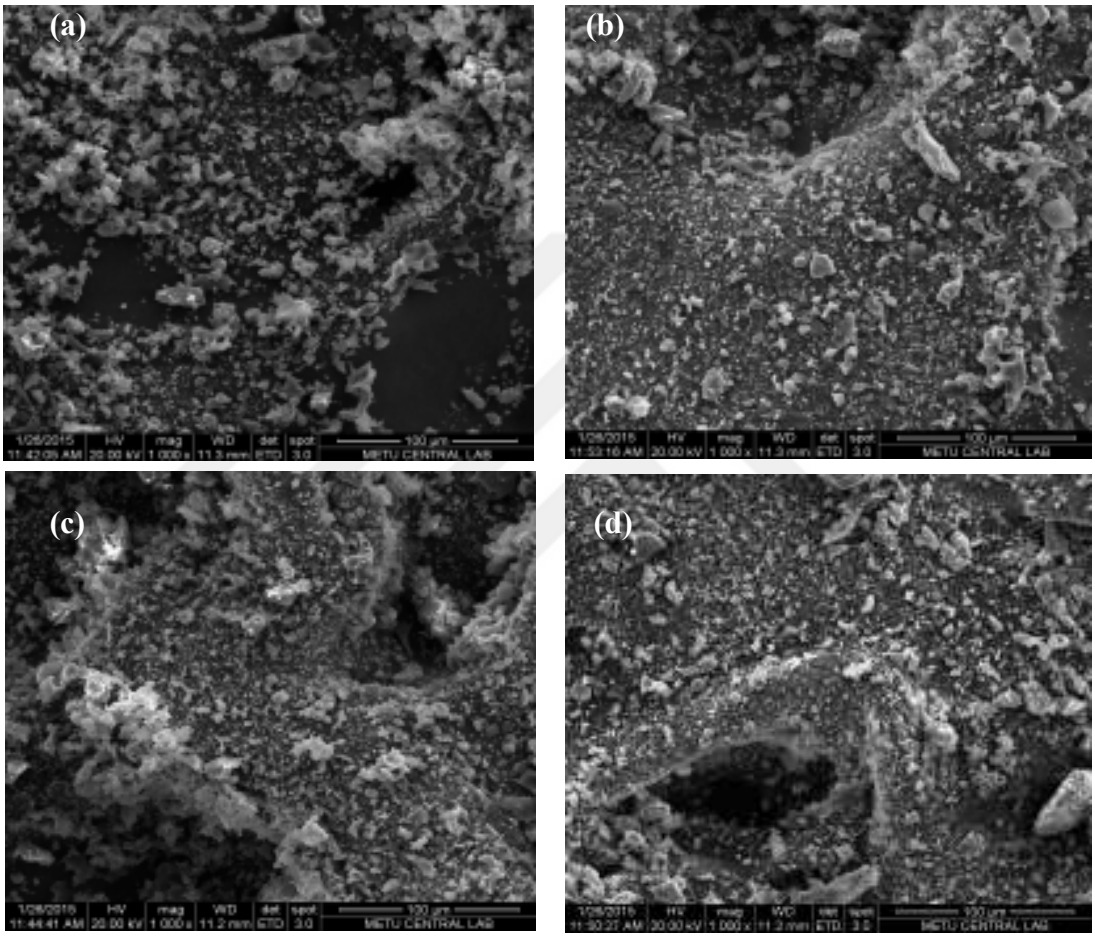
Şekil 4.1. FA ve FA-M(0) katalizörlerinin XRF analiz verileri

Katalizör destek malzemelerinin adsorbe ettiği metal miktarlarını ICP-OES analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde FA'nın 20,13 mg/g Cu^{II}, 23,18 mg/g Co^{II} ve 18,11 mg/g Ni^{II} iyonlarını adsorbe ettiği gözlenmiştir.

Katalizör destek malzemelerin metal adsorplama kapasitelerini karşılaştırdığımızda sıralamanın **DW > K-MMT > FA** olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Katalizör destek materyallerinin metal miktarları

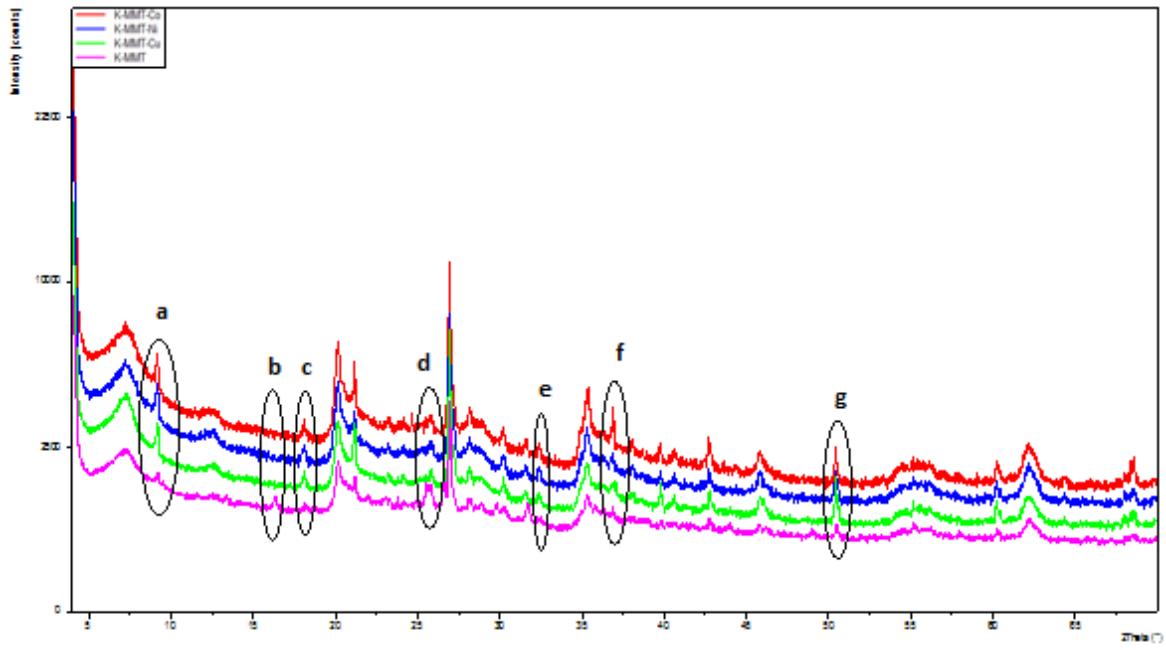
Katalizör Destek Malzemeleri	**Cu^{II}** (mg/g)	**Co^{II}** (mg/g)	**Ni^{II}** (mg/g)
FA	20.13	23.18	18.11
K-MMT	11.90	10.70	11.20
DW	49.70	50.80	54.50



Şekil 4.2. (a)FA, (b)FA-Co^0, (c)FA-Cu^0 ve (d)FA-Ni^0 ait SEM görüntüleri

FA katalizör destek malzemesinin ve FA-M^0 (M: Cu, Co, Ni) katalizörlerinin karakterizasyonları için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.2'de verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde SEM görüntülerinde FA ve FA-M^0 katalizörlerinin tanecik boyutunun 30 mikron altı seviyelerinde olduğu ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri ile FA'in iyi bir metal tutucu destek materyal olduğu, FA-M^0 katalizöründe yüzey alanının artığı ve bu nedenle de iyi bir katalizör olarak görev aldığı düşünülmektedir.

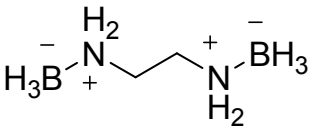
FA katalizör destek malzemesinin ve FA-M^0 (M: Cu, Co, Ni) katalizörlerinin karakterizasyonları için alınan XRD analizi Şekil 4.3'de verilmiştir. Kil numunesi ve metal kompozitlerinin XRD analizi incelendiğinde kırılım şekillerinin benzer olduğu görülmektedir. K-MMT kil numunesinin oktahedral ve tetrahedral yapıları arasında bulunan iyonların Co, Ni ve Cu metalleri ile iyon değişimi yapması sonucunda elde edilen kil destekli metal kompozitlerin ham kil numunesine göre b ve d noktasındaki piklerin şiddetleri azalırken, diğer piklerin (a, c, e, f ve g) şiddetlerinin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.3. K-MMT-M^0 ait XRD analizi

4.2. EDAB Karakterizasyonu

Literatürdeki çalışmalarda ve ticari olarak satılan EDAB'nin (4.1) erime aralığı 114-130 ºC verilmiştir. Bu tez çalışmada sentezlediğimiz EDAB'nin erime aralığını 120-128 ºC olduğu erime noktası tayin cihazıyla tespit edilmiştir.



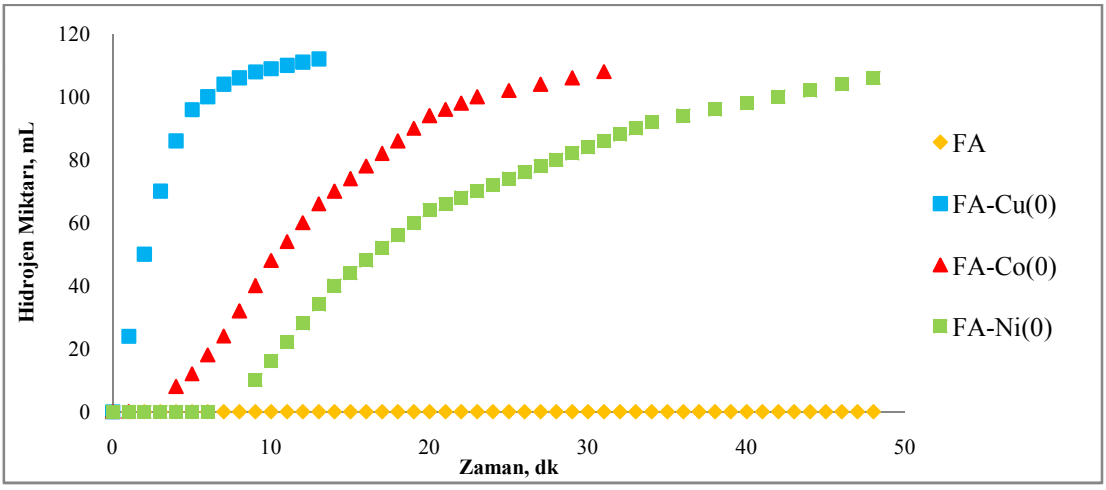
(4.1)

EDAB (4.1) FT-IR spektrumu Ek 1'te verilmiştir. Ekteki FT-IR spektrumu incelendiğinde karakteristik pikler gözlenmiştir (FT-IR: 3254-3222 (N-H gerilmesi), 2992-

2895 (C-H gerilmesi), 2330-2271 (B-H gerilmesi), 1578 (N-H eğilmesi), 1359 (alifatik C-H düzlem içi eğilmesi, -CH_2), 1161 (C-N gerilmesi), 705 (B-N gerilmesi) (EK 1).

4.3. Hazırlanan Katalizörlerden EDAB'nin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

Herhangi bir işlemden geçirilmeyen katalizör destek malzemeleri (Uçucu kül (FA), Montmorillonit KSF (K-MMT) ve Doweks (DW) reçine) ve katalizör destek malzemeleri ile hazırlanan metal kompozit katazlizörler kullanarak 30 ºC'de 1000 rpm karıştırma hızında 50 ml saf suda 20 mM EDAB'nin hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen zamana karşı hidrojen üretim hızları Şekil 4.4, 4.5, 4.6'de verilmiştir.

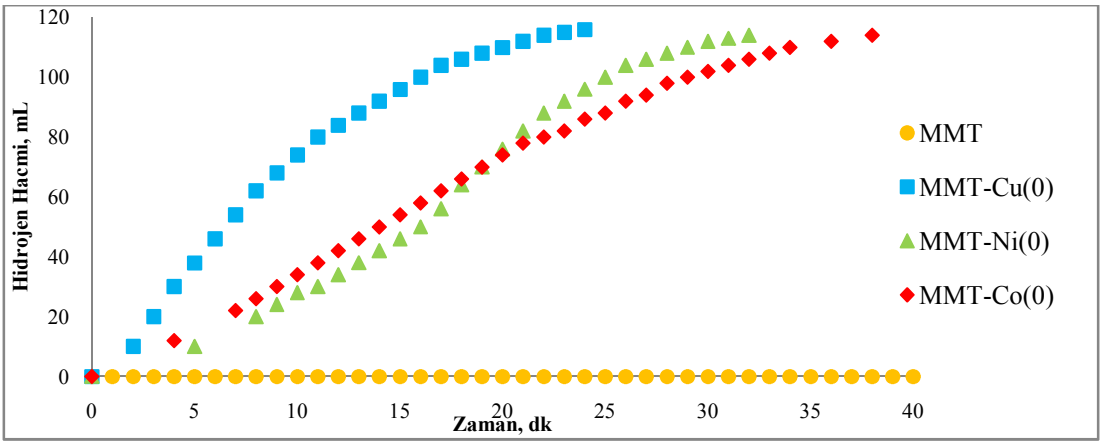


Şekil 4.4. FA ve FA-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 1000 mg FA ve 1000 mg FA-M^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).

Şekiller incelendiğinde uçucu külün, doweks reçinenin ve montmorillonit KSF kilin metal adsorpsiyonu olmadan hidrojen üretiminde etkili olmadığı gözlenmiştir. Aksine metal adsorpsiyonu ile hazırlanan FA-M^0 (M: Cu, Co, Ni) katalizörlerinin hidrojen üretiminde etkili olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.4, 4.5, 4.6 incelendiğinde FA-M^0, K-MMT-M^0 ve DW-M^0 katalizörleri ile EDAB hidrolizi sonucu 116-118 mL hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Teorik hidrojen veriminin 120 mL olduğu göz önüne alındığında yüksek bir verim elde edilmiştir.

FA-M^0 katalizörleri ile 30 oC'de toplam hidrojen üretim hızlarının 19,2 mL/dk (Cu), 4,57 mL/dk (Co) ve 2,86 mL/dk (Ni) olduğu tespit edilmiştir. FA destekli katalizörlerin hidrojen üretim hızlarına göre aktivitelerini karşılaştırdığımızda FA-Cu^0 > FA-Co^0 > FA-Ni^0 şeklinde olduğu görülmüştür (Şekil 4.4).



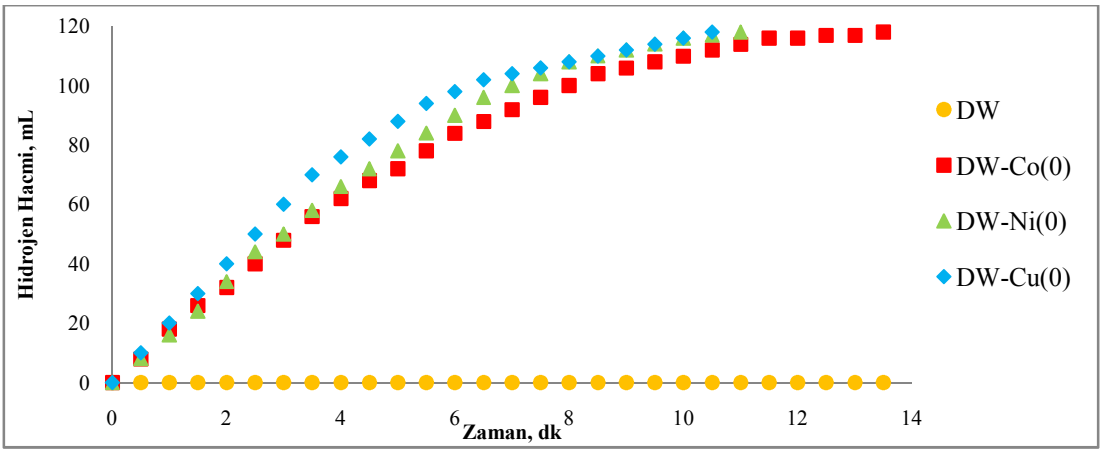
Şekil 4.5. K-MMT ve K-MMT-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi (Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 1000 mg K-MMT ve 1000 mg K-MMT-M^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).

Şekil 4.5 incelendiğinde K-MMT-M^0 katalizörleri ile hidrojen üretim hızlarının 7 mL/dk (K-MMT-Cu^0), 3,5 mL/dk (K-MMT-Co^0) ve 4 mL/dk (K-MMT-Ni^0) olduğu tespit edilmiştir. DW-M^0 katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının ise 16,33 mL/dk (DW-Cu^0), 13,14 mL/dk (DW-Co^0) ve 14,29 mL/dk (DW-Ni^0) olduğu görülmüştür (Şekil 4.6).

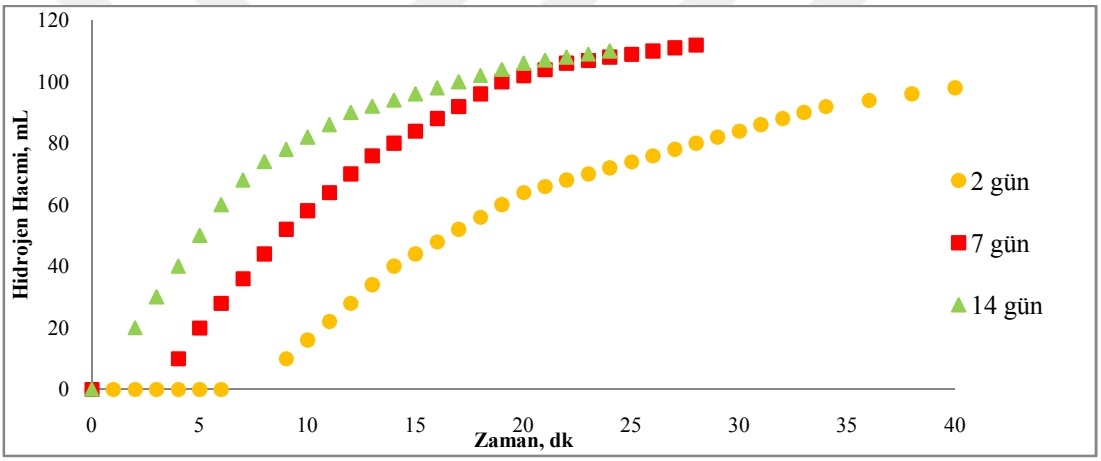
K-MMT ve DW destekli katalizörlerin hidrojen üretim hızlarına göre aktivitelerini karşılaştırdığımızda K-MMT-Cu^0 > K-MMT-Ni^0 > K-MMT-Co^0 ve DW-Cu^0 > DW-Ni^0 > DW-Co^0 şeklinde olduğu belirlenmiştir.

Hidrojen üretim hızları göz önüne alındığında FA, K-MMT ve Doweks destekli katalizörler arasında en etkinleri FA-Cu^0, K-MMT-Cu^0, DW-Cu^0 olduğu görülmüştür. K-MMT ve DW destekli katalizörlerde Ni^0 katalizörleri FA-Ni^0'a göre daha etkili oldukları görülmüştür. FA'de geçiş metalleri fiziki adsorpsiyonda destek malzemenin yüzeyine adsorbe olmaktadır. K-MMT ve DW reçinede ise geçiş metalleri iyon değişimleri sonucu katalizör destek malzemelerinde bulunmaktadır. Bu farklılığın katalizör destek malzemenin katalizörün aktivitesini etkilediği öngörülmektedir.

FA-Ni^0 katalizöriyle metal adsorpsiyon sürelerin etkinliği Şekil 4.7'de incelenmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde adsorpsiyon sürelerinin hidrojen üretim hızına etki ettiği görülmüştür. Bu da bize katalizör miktarı ve metal adsorpsiyon süreleri yardımıyla hidrojen hızının ayarlanabileceğini göstermiştir. Bunun nedeninin metal partiküllerinin birbirleri üzeride oluşması ve/veya metal katalizörün katalitik reaksiyonlar için gerekli olan serbest hacmin azalması ve reaktanların difüzyon hızının azalması gibi parametrelerin etkili olabileceği düşünülmektedir.



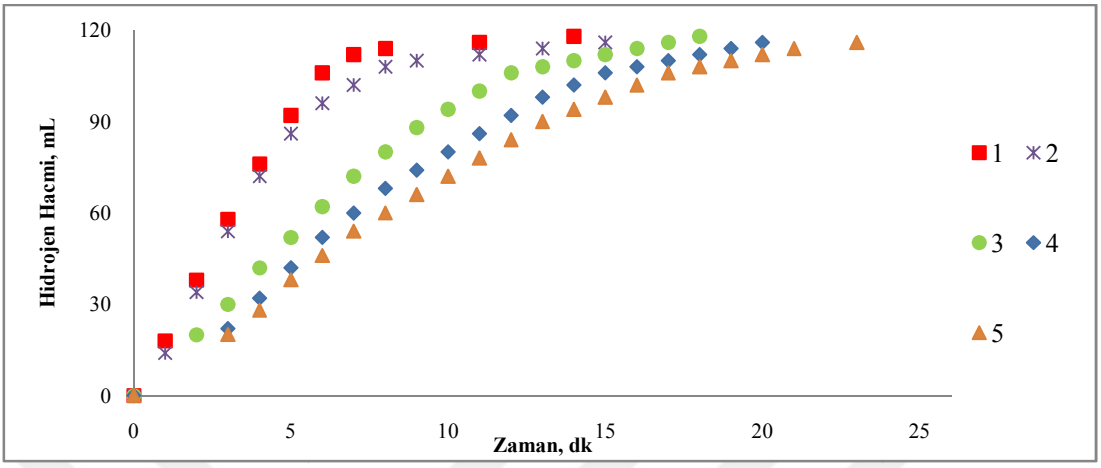
Şekil 4.6. DW ve DW-M^0 katalizörleriyle EDAB'den hidrojen üretimi
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 750 mg DW ve 750 mg DW-M^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).



Şekil 4.7. Metal adsorpsiyon sürelerinin EDAB'ın hidrolizine etkisi
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 1000 mg FA-Ni^0 katalizörü ile hidroliz edildi).

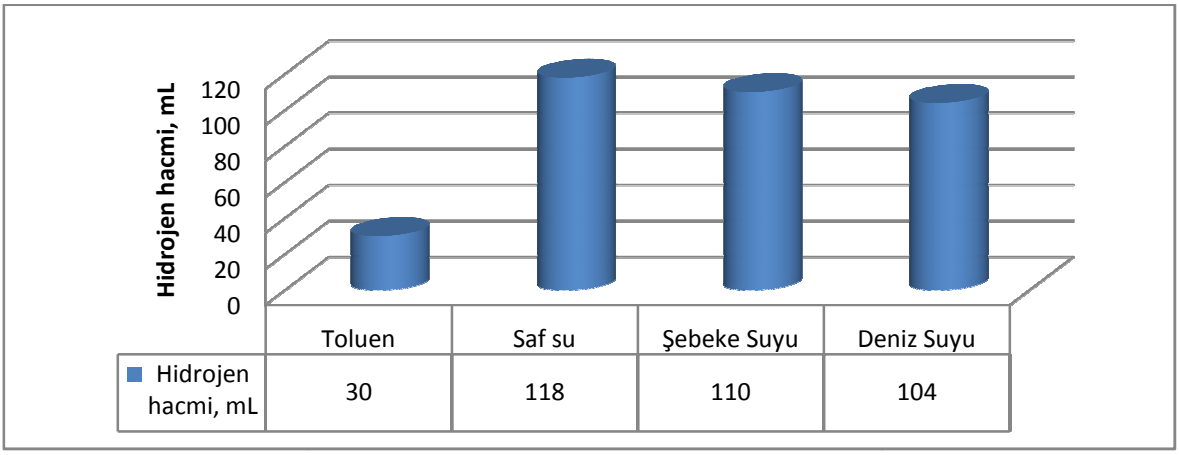
FA-Cu^0 katalizörünün deaktivasyonunu belirlemek için 5 sefer EDAB'nin hidrolizi aynı katalizör ile gerçekleştirilerek Şekil 4.8'de verilmiştir. Şekil incelendiğinde hidrojen üretim hızlarının sırasıyla 18,4, 17,2, 9,78, 7,82 ve 6,92 mL/dk olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün hidrojen üretim süreleri her kullanımda uzarken üretim miktarlarının değişmediği gözlenmiştir. Bu veriler bize katalizörün tekrar kullanılabilirliği olduğunu ama mevcut bir ömrünün olduğunu vermektedir. Katalizörün aktifliğini yitirmesinin nedeni metallerin oksitlenme özelliğinin olmasından ileri gelmektedir. Katalizörler, genelde reaksiyon ortamından kolayca geri kazanılıp aktifliğini yitirmeden birkaç defa daha kullanılabilme özelliğine sahip iken, destek materyali-M^0 katalizörlerinde metalin

oksitlenmesi neticesinde katalizörün tekrar kullanılabilmesi için önceki yükseltgenme basamağına indirgenmesi gerekmektedir.



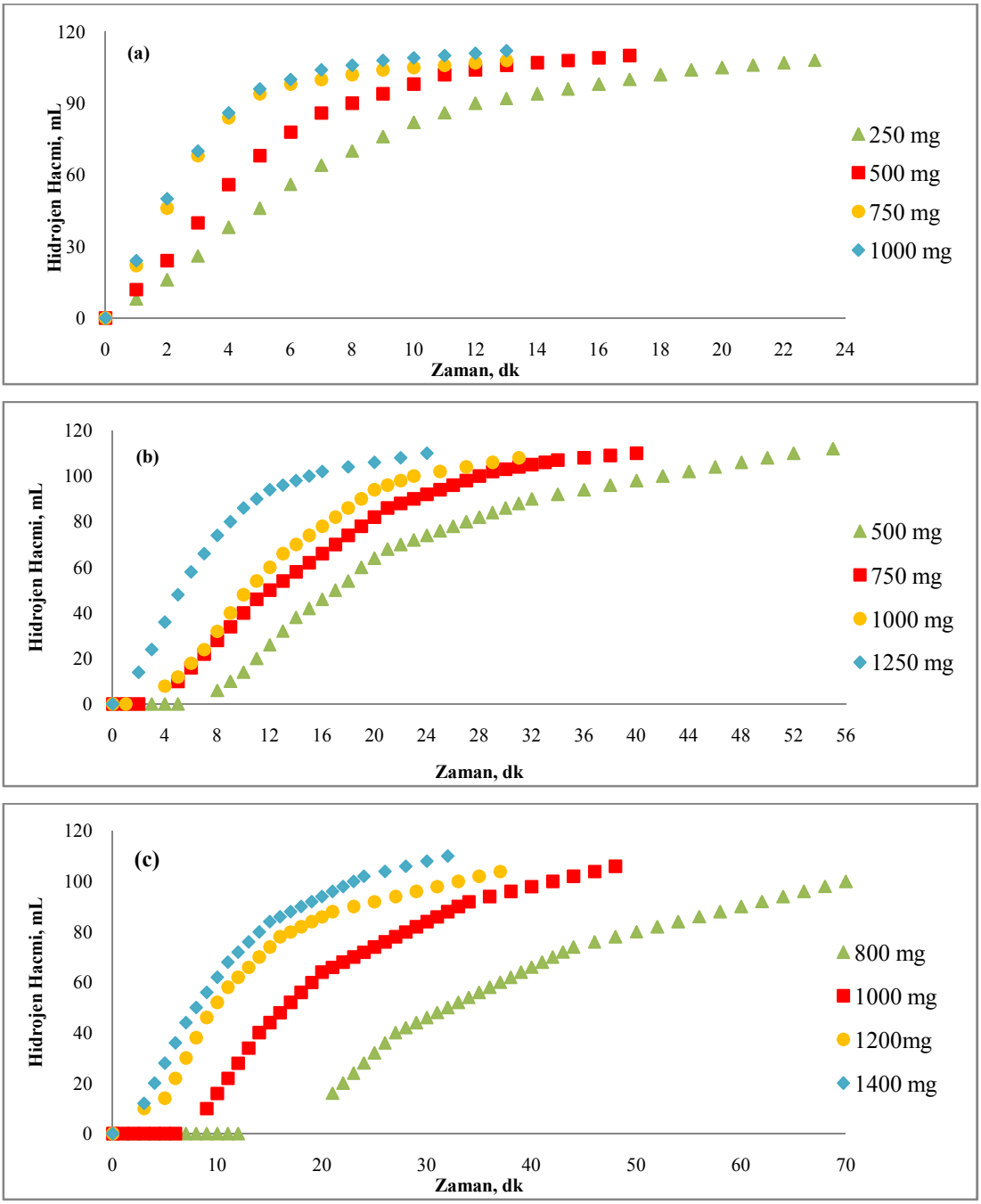
Şekil 4.8. FA-Cu^0 katalizörünün deaktivasyonu
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 1000 mg FA ve 500 mg FA-Cu^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).

Şekil 4.9'u incelediğimizde toluen kullanılarak yapılan deneysel çalışmada üretilen hidrojen miktarının 30 mL olduğu, saf su ile EDAB hidrolizinde ise 118 mL olduğu görülmüştür. Teorik hidrojen miktarı 120 mL hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre EDAB'ın hidrolizinde 3 mol hidrojen sudan, 1 mol hidrojen ise hidrojen taşıyıcı bileşiğimiz EDAB'dan geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Toluen, saf su, şebeke suyu ve deniz suyu ile EDAB'den toplam hidrojen üretim miktarı
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su / toluen / şebeke suyu / deniz suyu içerisinde 20 mM EDAB, 50 ºC, 1000 rpm'de 750 mg FA-Co^0).

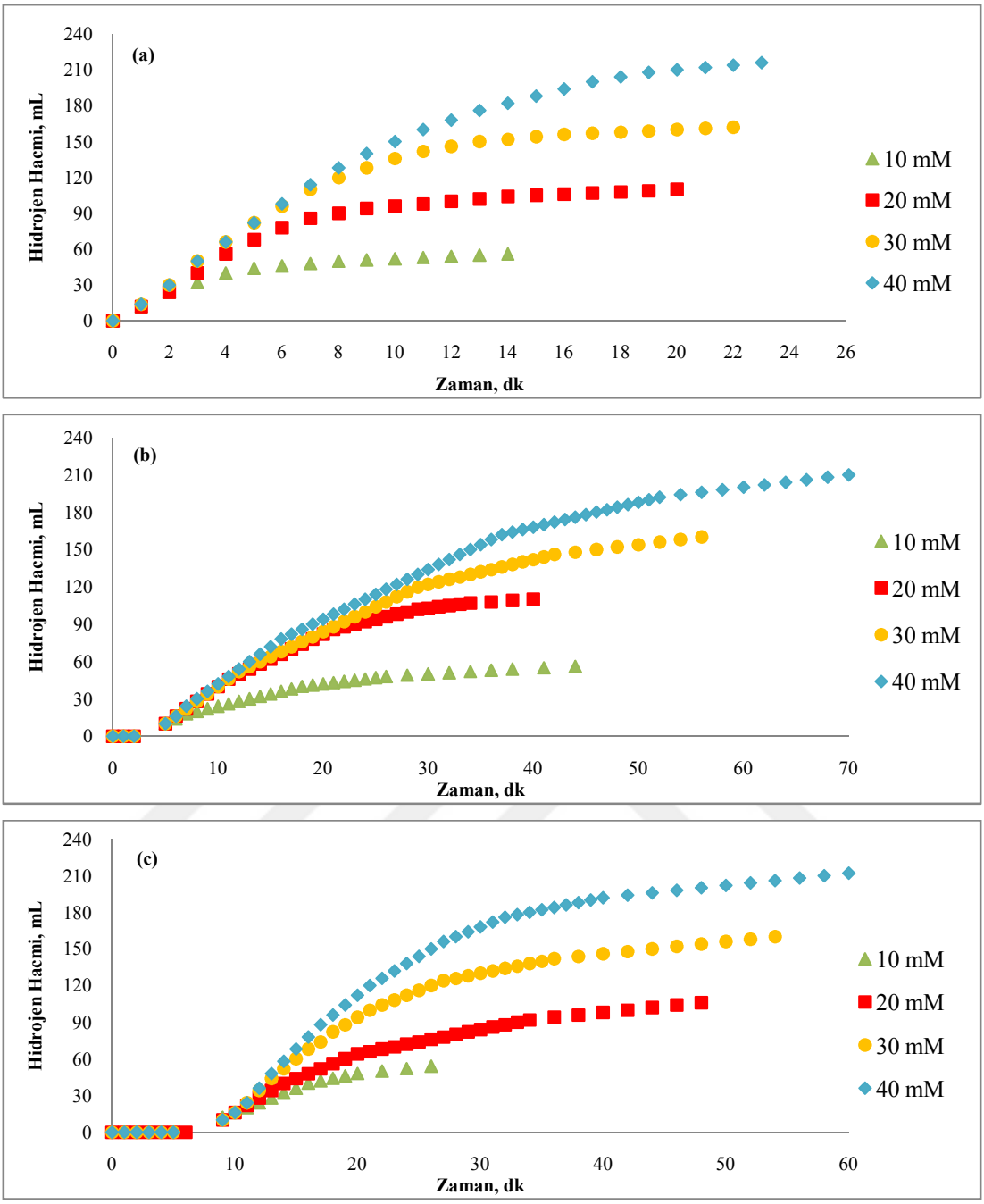
Ayrıca Çanakkale şebeke suyu ve deniz suyu ile EDAB hidroliziyle hidrojen üretiminin %91,7 (şebeke suyu) ve %86.7 (deniz suyu) verimle gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.10. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine katalizör miktarının etkisi (a) FA-Cu^0 (b) FA-Co^0 (c) Fa-Ni^0

(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de çeşitli miktarlarda FA-M^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).

FA-M^0 katalizörleri kullanılarak EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine katalizör miktarının, EDAB derişiminin ve sıcaklığın etkileri (Şekil 4.10, 4.11, 4.12) incelenmiştir.

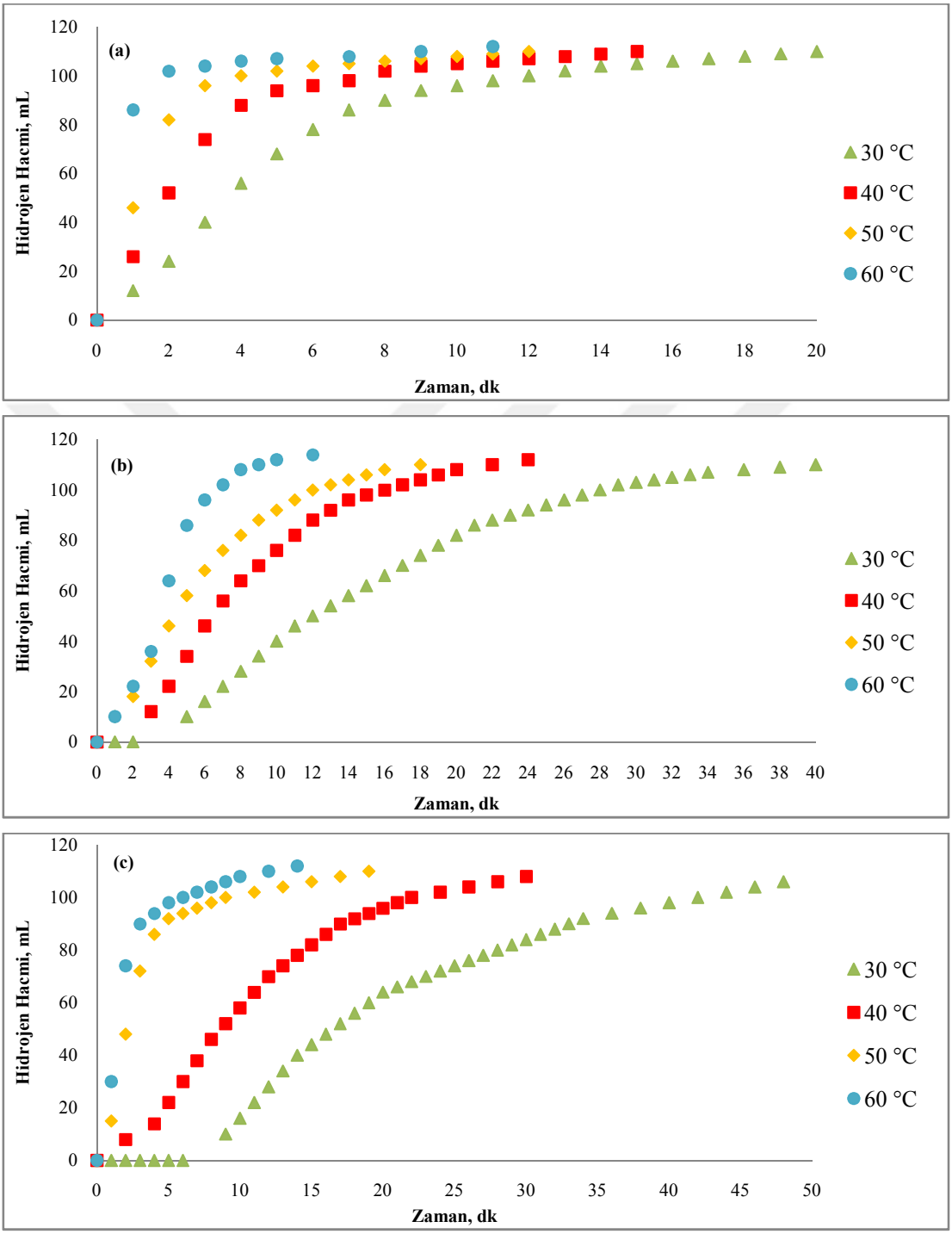


Şekil 4.11. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine EDAB derişiminin etkisi (a) FA-Cu^0 (b) FA-Co^0 (c) Fa-Ni^0

(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 10, 20, 30, 40 mM EDAB, 30 ºC, 1000 rpm'de 500 mg FA-Cu^0, 750 mg FA-Co^0 ve1000 mg FA-Ni^0 katalizörleri ile hidroliz edildi).

Şekil 4.10a incelendiğinde hidrojen taşıyıcı bileşik olan EDAB'ın hidrolizinde 250 mg FA-Cu^0 metal kompozit katalizöründe 8,2 mL/dk, 1000 mg FA-Cu^0 metal kompozit katalizörü ile 21,5 mL/dk'da hidrojen üretim hızının olduğu tespit edilmiştir. FA-Cu^0 metal kompozit katalizörünün 750 mg'da optimum koşullara ulaştığı belirlenmiştir. Şekil 4.10b ve 4.10c'de ise FA-Co^0 ve FA-Ni^0 metal kompozit katalizörlerinin miktarı arttıkça

hidrojen üretim hızlarının arttığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar metal kompozit katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızının kontrol edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.12. EDAB'nin hidroliziyle hidrojen üretimine sıcaklığın etkisi (a) FA-Cu^0 (b) FA-Co^0 (c) Fa-Ni^0

(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 20 mM EDAB, 1000 rpm'de 500 mg FA-Cu^0, 750 mg FA-Co^0 ve1000 mg FA-Ni^0 katalizörleri ile 30, 40, 50, 60 °C sıcaklıklarda hidroliz edildi).

Şekil 4.11 incelendiğinde EDAB konsantrasyonunun hidrojen üretim hızını etkileri verilmiştir. Çeşitli konsantrasyonlarda EDAB'ın hidrolizinde 500 mg FA-Cu^0, 750 mg FA-Co^0 ve 1000 mg FA-Ni^0 metal kompozit katalizörleri kullanılmıştır.

Elde edilen veriler bize hidrojen üretim hızının hidrojen taşıyıcı bileşik olan EDAB derişiminden bağımsız olduğunu göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni çözelti viskozitesinin azalması daha fazla EDAB ve suyun katalizör yüzeylerine temasına izin vermesi ve böylece hidrojen üretim oranı etkilenmemesi olduğu düşünülmektedir.

FA-M^0 metal kompozit katalizörlerinin EDAB'nin hidrolizi ile hidrojen üretim hızına sıcaklığın etkisi Şekil 4.12'da verilmiştir. Şekil 4.12a incelendiğinde 500 mg FA-Cu^0 metal kompozit katalizörünün hidrojen üretim hızı 30 ºC'de 12,29 mL/dk iken 60 ºC'de 86 mL/dk olduğu görülmüştür. Şekil 4.12b incelendiğinde 750 mg FA-Co^0 metal kompozit katalizörlerinin 30 ºC'de 4,1 mL/dk, 60 ºC'de ise 16 mL/dk'da hidrojen üretim hızının olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.12c'de ise 1000 mg FA-Ni^0 metal kompozit katalizörlerinin hidrojen üretim hızının 30 ºC'de 3,2 mL/dk, 60 ºC de ise 30 mL/dk olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcaklığın hidrojen üretim hızına etkisinin olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. EDAB derişimine göre reaksiyon hız sabitleri

C_{EDAB}(mM)	Hız Sabiti (mol.min^{-1})
10	6.68
20	8.97
30	11.52
40	19.73

$$v = kC_{EDAB}^{n} \tag{4.2}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{C_{EDAB\,(2)}}{C_{EDAB\,(1)}}\right)^{n} \tag{4.3}$$

50 mL saf su ile 10 mM, 20 mM, 30 mM ve 40 mM EDAB derişimlerinde 30° C 1000 rpm'de 750 mg FA-Co^0 katalizörü yardımıyla gerçekleştirilen hidrojen üretimlerinin reaksiyon hız sabitleri çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2'deki reaksiyonyon hızları

kullanılarak denklem 4.2 ve 4.3'den yararlanılarak EDAB derişimi açısıdan reaksiyonun sıfırıncı dereceden yürütüğü hesaplanmıştır.

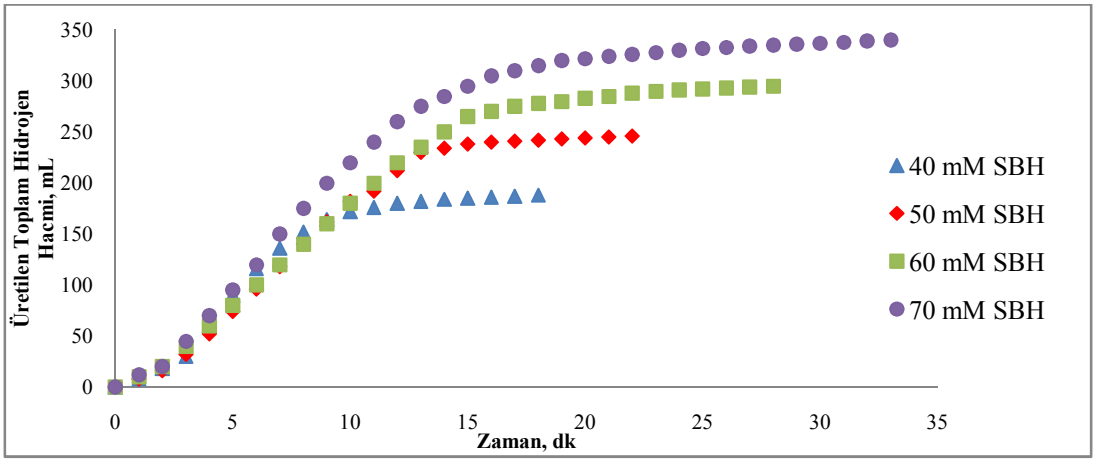
4.4. FA-Co^0 Katalizörüyle SBH'ün Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

Uçucu kül (FA) katalizör destek malzemesi kullanılarak hazırlanan FA-Co^0 metal katalizörüyle $NaBH_4$'ün (SBH) hidroliz reaksiyonu sonucu SBH derişiminin (Şekil 4.13), NaOH miktarının (Şekil 4.14), katalizör miktarının (Şekil 4.15) ve sıcaklığın (Şekil 4.16) hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir.

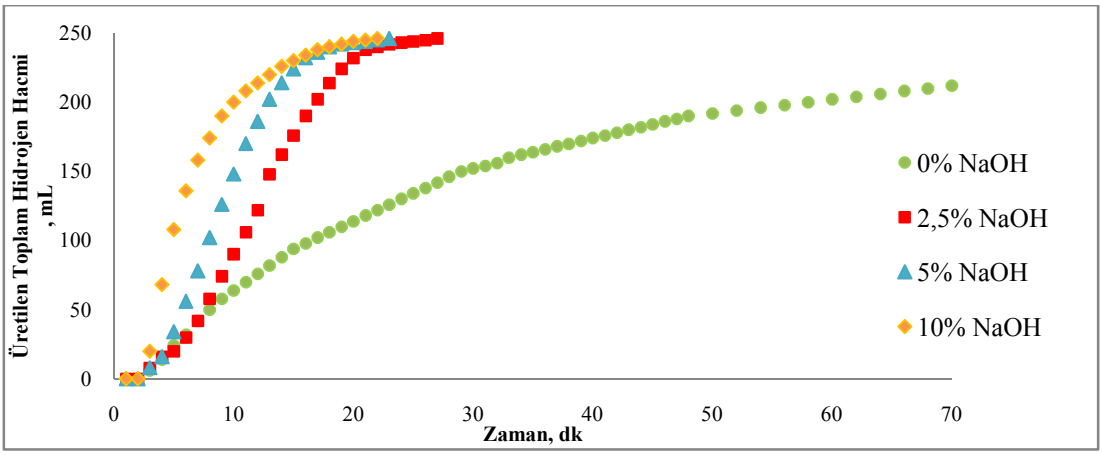
Şekil 4.13 incelendiğinde SBH derişimi artıkça hidrojen üretim hızları hemen hemen sabit kalmaktadır. Kılınç D., ve ark. (2012) göre muhtemel nedeni çözelti viskozitesinin azalması daha fazla SBH ve suyun katalizör yüzeylerine temasına izin vermesidir. Böylece hidrojen üretim oranı etkilenmemektedir.

SBH'den hidrojen üretimine NaOH miktarının etkisinin verildiği Şekil 4.14 incelendiğinde çözeltideki NaOH miktarı artıkça (% 0 dan % 10'a) hidrojen üretim hızının da artığı tespit edilmiştir.

400, 600, 800, 1000 mg FA-Co^0 katalizör miktarlarında zamana bağlı hidrojen üretimleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Katalizör miktarının artışı ile hidrojen üretim hızının artığı böylece hidrojen üretiminin katalizör miktarı ile kontrol edilebileceğini bize göstermiştir.

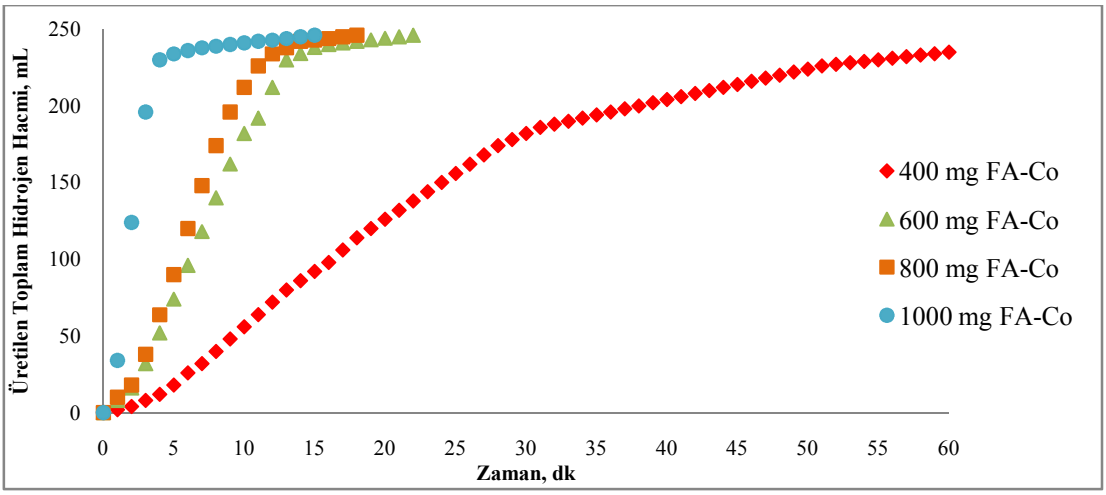


Şekil 4.13. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine SBH derişiminin etkisi
(Reaksiyon parametreleri: % 5 NaOH, 30 ºC, 1000 rpm'de 600 mg FA-Co^0 katalizörü ile SBH hidrolizi).

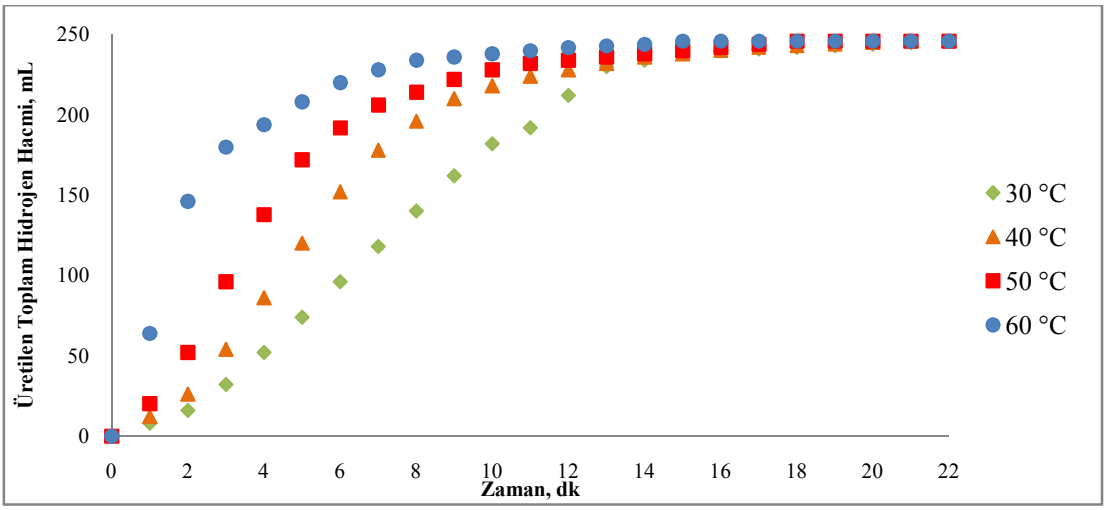


Şekil 4.14. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine NaOH miktarının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 50 mM SBH, 30 ºC, 1000 rpm'de 600 mg FA-Co^0 katalizörü ile hidroliz edildi).

30, 40, 50, 60° C sıcaklıklarda % 5 NaOH, 600 mg FA-Co^0 katalizörü kullanarak 50 saf suda hazırlanmış 50 mM SBH çözeltisinin hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir (Şekil 4.16). Hidrojen üretim hızının sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir. Ayrıca toplam hidrojen üretim hızlarının 30º C' de 17,46 mL/dk, 40º C'de 24,5 mL/dk, 50º C' de 32 mL/dk ve 60º C' de 60 mL/dk olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine katalizör miktarının etkisi (Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 50 mM SBH, % 5 NaOH, 30 ºC, 1000 rpm).



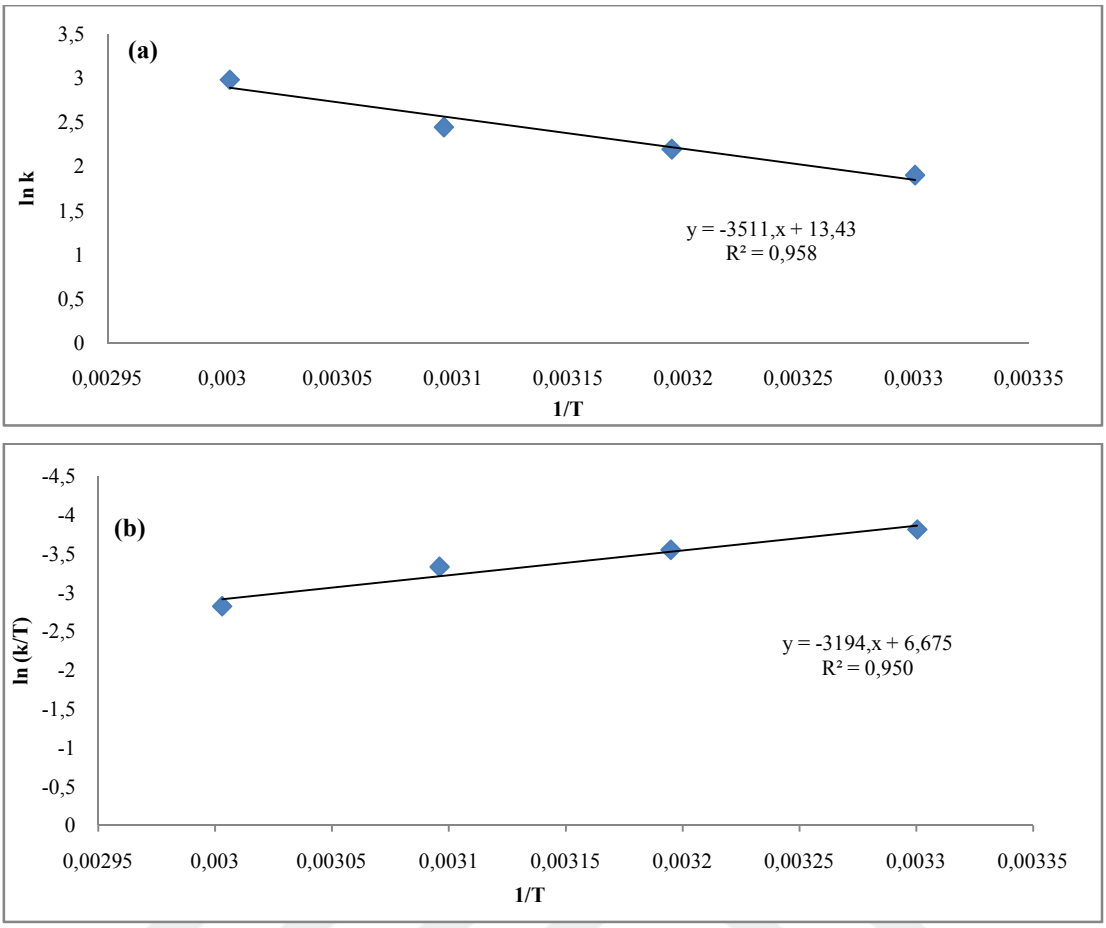
Şekil 4.16. SBH'ün hidrolizi ile hidrojen üretimine sıcaklığın etkisi
(Reaksiyon parametreleri: 50 mL saf su içerisinde 50 mM SBH, % 5 NaOH, 30 ºC, 1000 rpm'de 600 mg FA-Co^0 katalizörü ile hidroliz edildi).

4.5. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

SBH'ün hidroliz reaksiyonunun FA-Co^0 katalizörü ile farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen üretimi ile hesaplanan hız sabitleri (Çizelge 4.3), Arrhenius ve Eyring eşitlikleri kullanılarak çizilen lnk – 1/T grafiği (Şekil 4.17 (a)) ve ln(k/T) – 1/T grafiği (Şekil 4.16 (b)) yardımıyla SBH'ün FA-Co^0 katalizörüyle reaksiyonuna ait aktivasyon parametreleri 29.90 kJ/mol (E_a), 26.56 kJ/mol ($\Delta H^{\#}$), -142.04 J/mol.K ($\Delta S^{\#}$) bulunmuştur.

Çizelge 4.3. Farklı Sıcaklıklarda SBH'nin FA-Co^0 ile hidrolizinin hız sabitleri

Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti (mol.min^{-1})
30	6.68
40	8.97
50	11.52
60	19.73

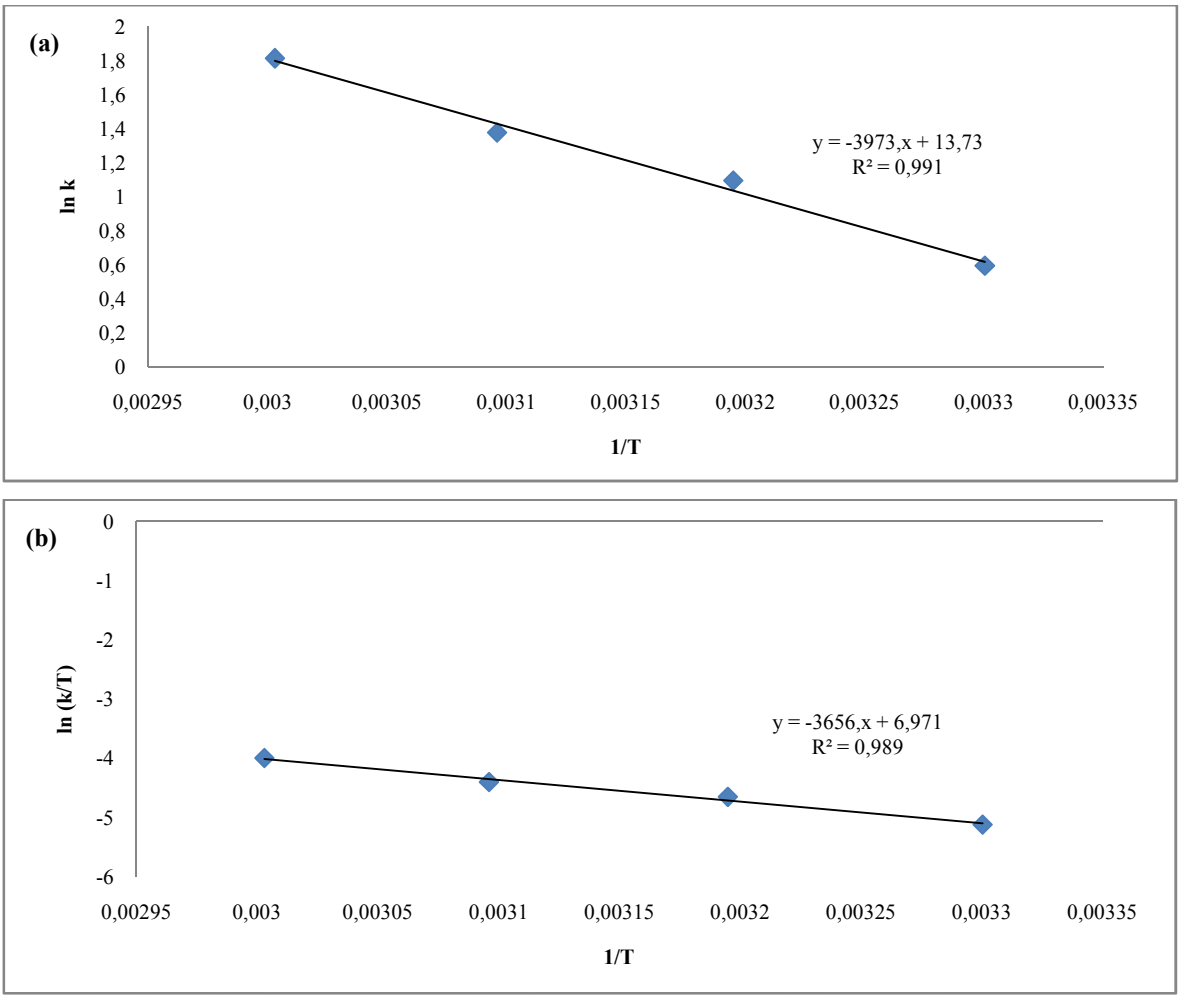


Şekil 4.17. SBH'ün FA-Co^0 katalizörüyle hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği (Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği)

EDAB'ün hidroliz reaksiyonunun FA-M^0 katalizörleri ile farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen üretimi ile hesaplanan hız sabitleri (Çizelge 4.4), Arrhenius ve Eyring eşitlikleri kullanılarak çizilen lnk – 1/T grafiği (Şekil 4.18, 4.19, 4.20 (a)) ve ln(k/T) – 1/T grafiği (Şekil 4.18, 4.19, 4.20 (b)) yardımıyla EDAB'nin FA-M^0 katalizörleriyle reaksiyonuna ait aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.4. Farklı Sıcaklıklarda EDAB'nin FA-M^0 ile hidrolizinin hız sabitleri

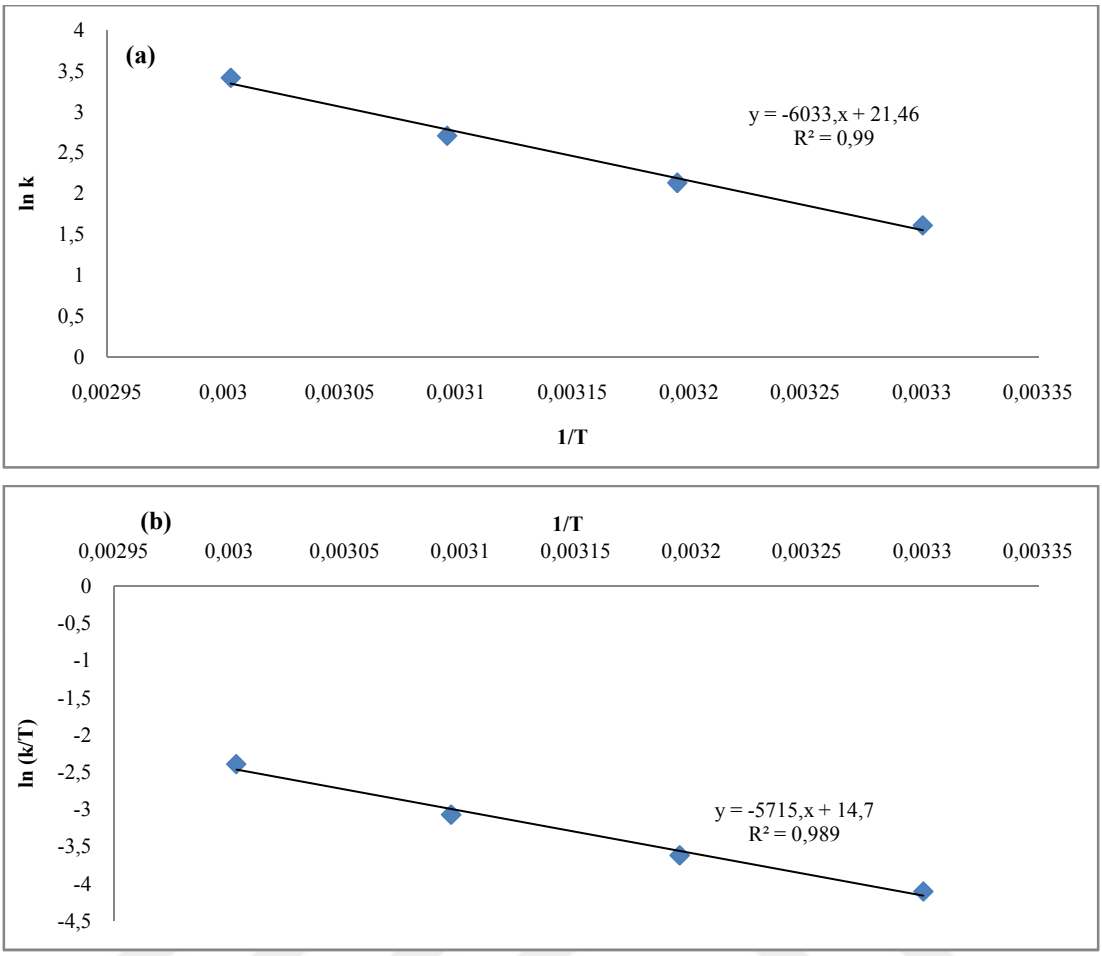
Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti ($mol.min^{-1}$)		
	FA-Co^0	FA-Cu^0	FA-Ni^0
30	1.81	5.00	1.85
40	2.99	8.40	2.28
50	3.97	14.96	8.36
60	6.13	30.44	13.10



Şekil 4.18. FA-Co^0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği (Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği)

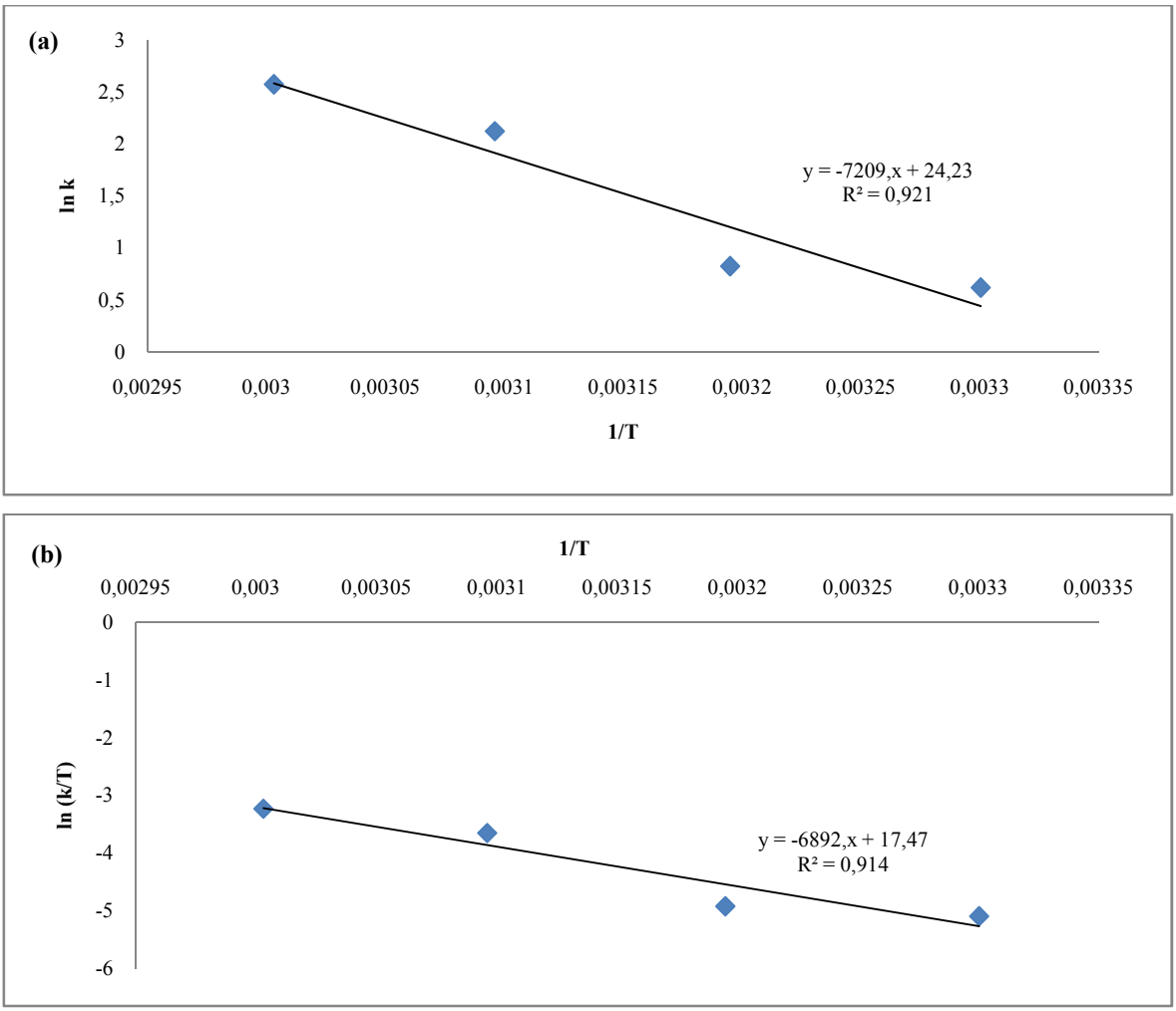
Hesaplanan bu sonuçlara göre FA-Co^0 katalizörünün SBH hidrolizinde aktivasyon enerjisi (E_a) 29.20 kj/mol iken EDAB'nin hidrolizinde 33.04 kj/mol olarak gerçekleştiği görülmüştür.

FA-M^0 katalizörleriyle EDAB'nin hidroliz reaksiyonu sonucu bulunan aktivasyon parametreleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde en düşük aktivasyon enerjisini **FA-Co^0** katalizörünün sağladığı tespit edimiştir.



Şekil 4.19. FA-Cu^0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği (Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği)

Endotermik olarak gerçekleşen hidroliz reaksiyonlarında ise aktivasyon enerjisine bağlı olarak geçiş durumu tepkime entalpisi azalırken reaksiyon hızının artması beklenmektedir. Buna göre Çizelge 4.5 incelendiğinde FA-Cu^0 ve FA-Co^0'ya ait E_a (kj/mol) ve $\Delta H^{\#}$ (kj/mol) deneysel sayısal veriler arasında tam tersi durum söz konusudur. FA-Cu^0 varlığında EDAB'ın hidroliz reaksiyonunda reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisinin E_a (50,16 kj/mol) ve geçiş durumu tepkime entalpisinin $\Delta H^{\#}$ (47,52 kj/mol), FA-Co^0 katalizörü ile EDAB'nin hidroliz reaksiyonundan elde edilen deneysel sayısal verilerden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum FA-Cu^0 katalizörlüğünde reaksiyonun kinetik kararlı olduğunu ve her ne kadar geçiş durumu tepkime entalpisi yüksek olsa da reaksiyon hızının buna bağlı olarak çok daha hızlı olmasından dolayı FA-Cu^0 katalizörlüğünde hidroliz reaksiyonunun en hızlı olduğu ve FA-Cu^0 katalizörünün hidrojen üretiminde en etkin katalizör olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.20. FA-Ni^0 katalizörü ile EDAB hidroliz reaksiyonu (a) lnk – 1/T grafiği (Arrhenius eşitliği), (b) ln(k/T) – 1/T grafiği (Eyring eşitliği)

Çizelge 4.5. FA-M^0 katalizörlerinin EDAB'nin hidroliz reaksiyonundaki aktivasyon parametreleri

Katalizör	E_a (kj/mol)	$\Delta H^{\#}$ (kj/mol)	$\Delta S^{\#}$ (j/mol.K)
FA-Cu^0	50,16	47.52	-75.32
FA-Co^0	33,04	31.45	-135.57
FA-Ni^0	59,94	57,30	-52,27

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında hidrojen taşıyıcı özellik gösteren EDAB sentezlenerek erime noktası tayin cihazı ve FT-IR ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Farklı morfolojik özelilikler gösteren katalizör destek malzemeleri FA, K-MMT ve DW) ile Cu^{II}, Co^{II} ve Ni^{II} metalleri ile katalizörler hazırlanarak ve XRF, XRD, SEM ve ICP-OES ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

FA-M^0, K-MMT-M^0 ve DW-M^0 katalizörleri ile 50 mL 20 mM (0,0878 g) EDABB ile 30° C 1000 rpm reaksiyon ortamında hidrojen üretimleri gözlenmiştir. Hidrojen üretim hızları göz önüne alındığında FA, K-MMT ve Doweks destekli katalizörler arasında en etkinleri FA-Cu^0, K-MMT-Cu^0, DW-Cu^0 olduğu gözlenmiştir. K-MMT ve DW destekli katalizörlerde Ni^0 metal partiküllü katalizörlerin FA-Ni^0'a göre daha etkili oldukları belirlenmiştir.

FA-M^0 katalizörleri ile EDAB'nin hidroliz reaksiyonuna katalizör miktarının, EDAB derişiminin ve sıcaklık değişiminin hidrojen üretimine etkileri incelenmiş ve elde edilen verilerden aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

FA-M^0 katalizörlerinin miktarı artıkça genel olarak hidrojen üretim hızının arttığı görülmüştür. Bunun yanı sıra sıcaklığın hidrojen üretim hızına önemli bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. EDAB derişimi artıkça hidrojen üretim hızlarının değişmediği görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni çözelti viskozitesinin azalması ile daha fazla EDAB ve suyun katalizör yüzeylerine temasına izin vermesi olarak yorumlanabilir.

Uçucu kül (FA) katalizör destek malzemesi kullanılarak hazırlanan FA-Co^0 metal katalizörüyle $NaBH_4$'ün (SBH) hidroliz reaksiyonu sonucu SBH derişiminin (Şekil 4.13), NaOH miktarının (Şekil 4.14), katalizör miktarının (Şekil 4.15) ve sıcaklığın (Şekil 4.16) hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir.

SBH derişimi artıkça hidrojen üretim hızları hemen hemen sabit kalmaktadır. Çözelti viskozitesinin azalması daha fazla SBH ve suyun katalizör yüzeylerine temasına izin vermesi elde edilen sonucun muhtemel nedeni olarak görülebilir. Böylece hidrojen üretim oranı etkilenmemektedir.

SBH'den hidrojen üretimine NaOH miktarının etkisinin verildiği Şekil 4.14 incelendiğinde çözeltideki NaOH miktarı artıkça (% 0 dan % 10'a) hidrojen üretim hızının da artığı gözlenmiştir. Katalizör miktarının artışı ile hidrojen üretim hızının yükseldiği böylece elde edilen sonuçlar hidrojen üretiminin katalizör miktarı ile kontrol

edilebileceğini ortaya koymaktadır. Hidrojen üretim hızının sıcaklık artışıyla arttığı görülmektedir. Ayrıca toplam hidrojen üretim hızlarının 30º C' de 17,46 mL/dk, 40º C'de 24,5 mL/dk, 50º C' de 32 mL/dk ve 60º C' de 60 mL/dk olduğu tespit edilmiştir.

FA-Ni^0 katalizörleriyle metal adsorpsiyon sürelerin etkinliği Şekil 4.7'de incelenmiştir. Şekil 4.7'ye bakıldığında adsorpsiyon sürelerinin hidrojen üretim hızına direkt etki ettiği görülmektedir. Bu da bize katalizör miktarı ve metal adsorpsiyon süreleri yardımıyla hidrojen hızının ayarlanabileceğini göstermiştir. Bunun nedeninin metal partiküllerinin birbirleri üzerinde oluşması ve/veya metal katalizörün katalitik reaksiyonlar için gerekli olan serbest hacmin azalması ve reaktanların difüzyon hızının azalması gibi parametrelerin etkili olabileceği düşünülmektedir.

FA-Cu^0 katalizörünün tekrar kullanılabilirlik çalışmasında katalizörün aktivasyonunun kademeli bir şekilde her kullanımda azaldığı ve hidrojen üretim hızının düştüğü gözlenmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda TOF (Döngü frekans) değerleri SBH hidrolizinde kullanılan FA-Co^0 için ve EDAB hidrolizinde kullanılan FA-M^0 için hesaplanmıştır. Çizelge 5.1'de verilen TOF değerleri incelendiğinde FA-Co^0 katalizörüyle SBH hidrolizinde EDAB'nin hidrolizine göre daha yüksek TOF değerine ulaşılmıştır. EDAB'nin hidrolizinde katalizörlerin TOF değerlerini sıraladığımızda **FA-Cu^0 > FA-Ni^0 > FA-Co^0** şeklinde olmuştur.

Çizelge 5.1. Döngü frekansı (TOF) değerleri

Katalizör	**TOF Değeri (mol H_2 / mol M.dk**
FA-Co^0 / SBH	204.6
FA-Cu^0 / EDAB	152.2
FA-Ni^0 / EDAB	43.76
FA- Co^0/ EDAB	23.45

Çizelge 4.5'deki aktivasyon enerjilerine göre en etkin katalitik etkiyi FA-Co^0'nun gösterdiği gözlenmiştir.

FA-Co^0 katalizörünün SBH hidrolizinde aktivasyon enerjisi (Ea) 29.20 kj/mol iken EDAB'nin hidrolizinde 33.04 kj/mol olarak gerçekleştiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

Akbayrak S., Ozkar S., 2012. Ruthenium (0) Nanoparticles Supported on Multiwalled Carbon Nanotube As Highly Active Catalyst for Hydrogen Generation from Ammonia−Borane, ACS Appl. Mater. Interfaces. 4: 6302−6310.

Aziza W.B., Petit J.F., Demirci U. B., Xu Q., Miele P., 2014. Bimetallic Nickel-based Nanocatalysts for Hydrogen Generation from Aqueous Hydrazine Borane: Investigation of Iron, Cobalt and Palladium as the Second Metal, International Journal of Hydrogen Energy. 39: 16916-16926.

Barbir F., 2005. PEM Fuel Cells: Theory and Practice Sustainable World Series, Elsevier Academic Press.

Burg A.B., Randolph Carl L. JR., 1951. Disproportionation Reactions of the Dimethylaminoboron Hydrides. J. Am. Chem. Soc. 21: 953.

Caliskan S., Zahmakiran M., Durap F. and Özkar S., 2012. Hydrogen Liberation from the Hydrolytic Dehydrogenation of Dimethylamine–borane at Room Temperature by Using a Novel Ruthenium Nanocatalyst. Dalton Trans. 41: 4976.

Cao N., Su J., Luo W., 2014. Gongzhen ChengNi-Pt Nanoparticles Supported on MIL-101 as Highly Efficient Catalysts for Hydrogen Generation from Aqueous Alkaline Solution of Hydrazine for Chemical Hydrogen Storage. International journal of Hydrogen Energy. 39: 9726-9734.

Celik D., Karahan S., Zahmakıran M., Ozkar S., 2012. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Hydrazine Borane Catalyzed by Rhodium(0) Nanoparticles Supported on Hydroxyapatite. International Journal of Hydrogen Energy. 37: 5143-5151.

Charles W., Hamilton R., Baker T., Staubitzc A., Manners I., 2008. B–N Compounds for Chemical Hydrogen Storage. Chem. Soc. Review. 38: 279–293.

Chen Y., Shi Y., Li, X., Zhang Y., 2015. Preparation of Polyvinylidene fluoride–nickel Hollow Fiber Catalytic Membranes for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride. Fuel. 140: 685–692.

Clémençon D., Petit J.F., Demirci U.B., Xub Q., Miele P., 2014. Nickel- and Platinum-Containing core@shell Catalysts for Hydrogen Generation of Aqueous Hydrazine Borane. Journal of Power Sources. 260: 77-81.

Cleveland C. J., Morrıs C., 2013. Handbook of Energy Volume I: Dıagrams, Charts, and Tables. Elsevier Ltd. 13: 507-525.

Çakanyıldırım Ç., Demirci U.B., Xu Q., Miele P., 2013. Supported Nickel Catalysts for the Decomposition of Hydrazine Borane $N_2H_4BH_3$. Advances in Energy Research. 1: (1), 001-012.

Collins D. J., Zhou H. C., 2007. Hydrogen Storage in Metal Organic Frame Works. J. Mater Chem. 30: 3154–60.

Demirci U.,B., 2015. The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field. International Journal of Hydrogen Energy. 40: 2673 – 2691.

Dincer, İ., 2012. Green Methods fpr Hydrogen Production. International Journal of Hydrogen Energy. 37: 1954 – 1971.

Dincer İ., Acar C., 2015. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. International Journal of Hydrogen Energy. 40: 11094 – 11111.

Duman S., Ozkar S., 2013. Oleylamine-stabilized Ruthenium(0) Nanoparticles Catalyst in Dehydrogenation of Dimethylamine-borane. International Journal of Hydrogen Energy. 38: (24), 10000-10011.

Fakioğlu E., Yürüm Y., Veziroğlu T.N., 2004. A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and Its Compounds. International Journal of Hydrogen Energy. 29: 1371-1376.

Fan Y., Li X., He X., Zeng C., Fan G., Liu Q., Tang D., 2014. Effective Hydrolysis of Ammonia Borane Catalyzed by Ruthenium Nanoparticles Immobilized on Graphic Carbon Nitride. International Journal of Hydrogen Energy. 39: 19982 – 19989.

Gavrilyuk A., 2013. Hydrogen Energy for Beginners. Pan Stanford Publishing. 10: 155-224.

Guo L-T., Cai Y-Y., Ge J-M., Zhang Y-N., Gong L-H., Li X-H., Wang K-X., Ren Q-Z, Su J. and Chen J, S., 2015. Multifunctional Au−Co@CN Nanocatalyst for Highly Efficient Hydrolysis of Ammonia Borane. ACS Catal. 5: 388−392.

Hirscher M., 2010. Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, Wiley. p:1-375.

Jianjun L., 2012. Hydrogen Storage, p:1-266. http://www.intechopen.com/books/hydrogen-storage. Son görülme tarihi:06.06.2016.

Julkapli N.M., Bagheri S., 2015. Graphene Supported Heterogeneous Catalysts: An Overview. International Journal of Hydrogen Energy. 40: 948-979.

Karahan S., Zahmakran M., Ozkar S., 2011. Catalytic Hydrolysis of Hydrazine Borane for Chemical Hydrogen Storage: Highly Efficient and Fast Hydrogen Generation System at Room Temperature. International Journal of Hydrogen Energy. 36: 4958–4966.

Karahan S., Ozkar S., 2015. Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) Stabilized Cobalt(0) Nanoparticles: A Cost-effective and Magnetically Recoverable Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Hydrazine Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 40: 2255 – 2265.

Kaya M., Zahmakiran M., Ozkar S., Volkan M., 2012. Copper (0) Nanoparticles Supported on Silica-Coated Cobalt Ferrite Magnetic Particles: Cost Effective Catalyst in the Hydrolysis of Ammonia-Borane with an Exceptional Reusability Performance. ACS Appl. Mater. Interfaces. 4: 3866−3873.

Kılınç D., Saka C., Sahin Ö., 2012. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride by a Novel Co(II) - Cu(II) Based Complex Catalyst. Journal of Power Sources. 217: 256 – 261.

Leardini F., Valero-Pedraza M.J., Perez-Mayoral E., Cantelli R., Banares M., 2014. Thermolytic Decomposition of Ethane 1,2-Diamineborane Investigated by Thermoanalytical Methods and in Situ Vibrational Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry. 118: 17221-17230.

Li Z., Li H., Wang L., Liu T., Zhang T., Wang G., Xie G., 2014. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Supported Amorphous Alloy Catalysts (Ni-Co-P/γ-Al_2O_3). International Journal of Hydrogen Energy. 39: 14935 – 14941.

Lu Z-H., Yao O., Zhang Z., Yang Y., Chen X., 2014. Nanocatalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane and Hydrazine Borane. Journal of Nanomaterials. 1-11.

Metin O., Sahin S., Ozkar S., 2009. Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) Stabilized Ruthenium(0) and Palladium(0) Nanoclusters as Highly Active Catalysts in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. Int. J. Hydrogen Energy. 34: 6304.

Metin O., Dinç M., Eren Z. S., Ozkar S., 2011. Silica Embedded Cobalt(0) Nanoclusters: Efficient, Stable and Cost Effective Catalyst for Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 36: 11528-11535.

Metin O., Kayhan E., Ozkar S., Schneider J.J., 2012. Palladium Nanoparticles Supported on Chemically Derived Graphene: An Efficient and Reusable Catalyst for the Dehydrogenation of Ammonia Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 37: 8161-8169.

Niaz S., Manzoor T., Pandith A., H., 2015. Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 50: 457–469.

Ozay O., Inger E., Aktas N., Sahiner N., 2011. Hydrogen Production from Ammonia Borane via Hydrogel Template Synthesized Cu, Ni, Co Composites. International Journal of Hydrogen Energy. 36: 8209 -8216.

Ozay O., Aktas N., Inger E., Sahiner N., 2011. Hydrogel Assisted Nickel Nanoparticle Synthesis and Their use in Hydrogen Production from Sodium Boron Hydride. International Journal of Hydrogen Energy. 36: 1998-2006.

Ozhava D., Kılıcaslan N.Z., Ozkar S., 2015. PVP-stabilized Nickel(0) Nanoparticles as Catalyst in Hydrogengeneration from the Methanolysis of Hydrazine Borane or Ammonia borane. Applied Catalysis B: Environmental. 162: 573–582.

Rakap M., Özkar S., 2010. Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Ammonia Borane Using Intrazeolite Cobalt (0) Nanoclusters Catalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 35: 3341-3346.

Rakap M., 2014. Hydrogen Generation from the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia

Borane Using Electrolessly Deposited Cobalt-phosphorus as Reusable and Cost-effective Catalyst. Journal of Power Sources. 265: 50-56.

Sahiner N., Ozay O., Inger E., Aktas N., 2011. Superabsorbent Hydrogels for Cobalt Nanoparticle Synthesis and Hydrogen Production from Hydrolysis of Sodium Boron Hydride. Applied Catalysis B: Environmental. 102: 201–206.

Sahler S., Konnerth H., Knoblauch N., Precht M. H. G., 2013. Hydrogen Storage in Amine Boranes: Ionic Liquid Supported Thermal Dehydrogenation of Ethylene Diamine Bisborane. Int. J. Hydrogen Energy. 38: 3283−3290.

Santos D.M.F., Sequeira C.A.C., 2011. Sodium Borohydride as a Fuel for the Future. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15: 3980-4001.

Sanyal U., Jagirdar B.R., 2002. Metal and Alloy Nanoparticles by Amine- Borane Reduction of Metal Salts by Solid-Phase Synthesis: Atom Economy and Green Process. Inorganic Chemistry. 51: (23), 13023-13033.

Sencanlı S., Karahan S., Ozkar S., 2013. Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) Stabilized Nickel(0) Nanoparticles: Highly Active and Cost Effective Catalyst in Hydrogen Generation from the Hydrolysis of Hydrazine Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 38: 14693-14703.

Shan X., Du J., Cheng F., Liang J., Tao Z., Chen J., 2014, Carbon-supported Ni_3B Nanoparticles as Catalysts for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Ammonia Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 39: 6987-6994.

Suib S.L., 2013. New and Future Developments in Catalysis. Elsevier. 5: 99–136.

Sun Q., Wang Q., Jena P., Kawazoe Y., 2005. Clustering of Ti on a C_{60} Surface and Its Effect on Hydrogen Storage. J.Am. Chem. Soc. 127: 14582–3583.

Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P., Freymann R., 2011. A Future Energy Supply Based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). Energy Environ Sci. 4: 2767–73.

Toche F., Chiriac R., Demirci U.B., Miele P., 2014. Borohydride-induced Destabilization of Hydrazine Borane. International Journal of Hydrogen Energy. 39: 9321-9329.

The U. S. Department of Energy's (DOE's), 2009. Hydrogen Analysis Resource Center

Hydrogen Data Book. http://hydrogen.pnl.gov/hydrogen-data/hydrogen-fuel-quality-standards.

The U. S. Department of Energy's (DOE's), 2015. The Fuel Cell Technologies Program Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan. 3.1, 1-44, http://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f23/fcto_myrdd_production.pdf

Towler B.F., 2014. The Future of Energy. Elsevier. 15: 313-333.

Umegaki T., Yan J-M., Zhang X-B., Shioyama H., Kuriyama N., Xu Q., 2009. Boron- and Nitrogen-based Chemical Hydrogen Storage Materials. International Journal of Hydrogen Energy. 34: 2303–2311.

Wang W., Zhao Y., Chen D., Wang X., Peng X., Tian J., 2014. Promoted Mo Incorporated Co-Ru-B Catalyst for Fast Hydrolysis of $NaBH_4$ in Alkaline Solutions. International Journal of Hydrogen Energy. 39: 16202 – 16211.

Wang Z-L., Ping Y., Yan J-M., Wang H-L., Jiang Q., 2014. Hydrogen Generation from Formic Acid Decomposition at Room Temperature Using a NiAuPd Alloy Nanocatalyst. International Journal of Hydrogen Energy. 39: 4850 – 4856.

Yang L., Luo W., Cheng G., 2013. Graphene-Supported Ag-Based Core−Shell Nanoparticles for Hydrogen Generation in Hydrolysis of Ammonia Borane and Methylamine Borane. ACS Appl. Mater. Interfaces. 5: 8231−8240.

Yao Q., Lu Z-H., Jia Y., Chen X., Liu X., 2015. In situ Facile Synthesis of Rh Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Highly Active Catalysts for H_2 Generation from NH_3BH_3 Hydrolysis. International Journal of Hydrogen Energy. 40: 5, 2207-2215.

Yurderi M., Bulut A., Zahmakiran M., Gülcan M., Özkar S., 2014. Ruthenium(0) Nanoparticles Stabilized by Metal-Organic Framework (ZIF-8): Highly Efficient Catalyst for the Dehydrogenation of Dimethylamine-borane and Transfer Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons Using Dimethylamine-borane as Hydrogen Source. Applied Catalysis B: Environmental. 160–161: 534–541.

Zini G., Tartarini P., 2012. Solar Hydrogen Energy Systems Science and Technology for the Hydrogen Economy. Springer-Verlag Italia. 16-19.

EKLERİ

EK 1. EDAB'a ait FT-IR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Alper ÖNDER

Doğum Yeri : Çan

Doğum Tarihi : 19.06.1982

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2004)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anorganik Kimya, (2011)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Kaynakları ve Yönetimi, (Devam Ediyor)

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

1. Turkyilmaz M., **Onder A.,** ve Baran Y., "Syntheses, spectroscopic and thermal properties of some azomethines complexes of Cu(II), Ni(II) and Pt(II)". Thermal Analysis and Calorimetry (2012)
2. **Onder A.,** Turkyilmaz M. Ve Baran Y., "Synthesis, spectroscopic, magnetic and thermal properties of copper(II),nickel(II) and iron(II) complexes with some tetradentate ligands: Solvatochromism of iron(II)–L2". Inorganica Chimica Acta (2012)

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1. Önder, A., Özay, Ö., 2016. Hidrojen Üretimi için Çeşitli Metal Kompozitlerin Geliştirilmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nde düzenlenen Trakya Üniversiteler Birliği (TÜB) Lisansüstü Öğrenci Kongresi. 29-30 Nisan 2016, 68.
2. Özay Ö., Önder A., Sahan T., Aktas N, Baran Y., John V.T., Sahiner N. 2009. Magnetic hydrogel syntheses and their applications in the environment for the removal of toxic metal ions. Abstracts of Papers of The American Chemical

Society. Volume: 238; Meeting Abstract: 516-PMSE, 238th ACS National Meeting, Washington, DC, USA, August 16-20.

3. Ilgin, P, Onder, A, Ozay, H., John, V.T., Ayyala, R.S., Sahiner, N.,2009. A Facile Method for Sub/micron Hyaluronic Acid Hydrogel Particles Synthesis and Their Application as Biomaterials. 15th International Biomedical Science & Technology Symposium, August 16-19,2009, Middle East Technical University, 92

c) Katıldığı Projeler

1. Bazı Dört Uçlu Ligantların Cu(II), Fe(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Termal Özellikleri, 2010-2011, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 2010-55 no'lu BAP projesi, Yardımcı Araştırmacı.
2. Hidrojen Üretimi İçin Çeşitli Metal Kompozitlerin Geliştirilmesi, 2016-Devam Ediyor, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi FLY-2016-714 no'lu BAP projesi, Yardımcı Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: İÇDAŞ Çelik Enerji Tersane ve Ulaşım Sanayi A.Ş.
3x135 MW Akışkan Yataklı Termik Santral
Su Hazırlama ve Kimya Tesisleri &
Çevre Kontrol Laboratuvarı Sorumlusu
10.2009 – Devam Ediyor. (6 yıl, 8 ay)
Çanakkale

İLETİŞİM

E-posta Adresi: alperonder@outlook.com