

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

**TEKLİ, ÇOKLU VE BİMETALİK KATALİZÖRLER İLE
BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN PARÇALANMASI**

Gözde ÖZSAÇMACI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM**

**NİSAN 2016
ÇORUM**

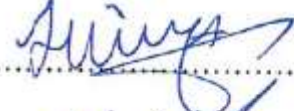
Gözde ÖZSAÇMACI tarafından hazırlanan "TEKLİ, ÇOKLU VE BİMETALİK KATALİZÖRLER İLE BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN PARÇALANMASI" adlı tez çalışması 29/04/2016. tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Doç. Dr. Hülya KAYMANCI

Doç. Dr. Gökçe GAYAN YILDIRIM








Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 29.04.2016. tarih ve 2016/27... sayılı kararı ile ...Gözde... ÖZSAÇMACI.....'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Gözde ÖZSACMACI

TEKLİ, ÇOKLU VE BİMETALİK KATALİZÖRLER İLE BORHİDRÜR BİLEŞİKLERİNİN PARÇALANMASI

Gözde ÖZSAÇMACI

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2016

ÖZET

Gerçekleştirilen çalışmada tek, çift ve üç metal içeren katalizörler impregnasyon yöntemi ile Al_2O_3 ve TiO_2 destekleri üzerinde sentezlenmiştir. Katalizörün aktif yapıları $CoCl_2.6H_2O$, $NiCl_2.6H_2O$, $FeCl_3$, $CuCl_2.2H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, K_2PtCl_4 ve $RuCl_3.2H_2O$ gibi 3d geçiş metallerinin tuzları kullanılarak oluşturulmuştur. Üretilen bu katalizörler hidroliz işlemine tabi tutularak sodyum borhidürün parçalanması ve hidrojen üretimi sağlanmıştır. Hidroliz ile $25\text{ }^\circ C$ 'de üretilen gaz fazındaki ürün ters büret yöntemi ile toplanmış ve miktarı zamana göre kaydedilmiştir. Ani hidrojen çıkışının baskılanması için NaOH kullanılmıştır. NaOH'ın reaksiyon hızına etkisinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde NaOH kullanılarak Co/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda en uygun NaOH derişimi 0,25 M olarak belirlenmiştir. Gerçekleştirilen deneyler içinde en yüksek hidrojen üretim hızı 10 500 mL $H_2/g.kat.dk$ ile $Co_{0,77}Fe_{0,08}Ru_{0,15}/TiO_2$ katalizörü ile sağlanmıştır. Diğer ölçümlerde de, $NaBH_4$ 'ün parçalanmasına Fe ve Ru tuzlarının sağladıkları katkının diğer tüm metal tuzlarına göre daha üstün olduğu tespit edilmiştir.

Katalizörlerin taze ve kullanılmış şeklinde iki gruba ayrılmış ve karakterizasyonları SEM, EDAX ve XRD analizleri ile yaptırılmıştır. Taze ve kullanılmış katalizörlerin XRD analizlerinde genelde belirgin farkların olmadığı, bazı grafiklerde 0,2 2θ civarında kaymanın olduğu gözlemlenmiştir. SEM ve EDAX sonuçlarında ise aktif

metallerin (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Pt) yüzeyde varlıklarını korudukları ve homojen olarak dağıldıkları tespit edilmiştir. SEM mikro fotoğrafları nano boyutlara inildiğine işaret etmektedir. Seçilen bazı katalizörler üzerinde, kinetik verilerin elde edilebilmesi için 25, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında hidroliz işlemleri yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 36,57 ve 27 kJ mol^{-1} şeklinde hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler : NaBH_4 , katalizör, hidrojen, hidroliz



DECOMPOSITION OF BOROHYDRIDE COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF SINGLE, MULTI AND BIMETALIC CATALYST

Gözde ÖZSAÇMACI

HITIT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

April 2016

ABSTRACT

In this study, dry impregnation technique was used to constitute single, binary and multi metallic catalysts on Al_2O_3 and TiO_2 supports. Active sites of the catalyst were composed by utilizing 3d transition metal salts such as $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 and $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Catalysts were used to decompose sodium borohydride solution into hydrogen. Produced gas was collected at 25 °C by inverse burette method and the accumulation is recorded with time. NaOH is utilized to suppress the sudden gas release. Advance hydrolysis experiments in which Co/ Al_2O_3 charged, were focused to determine the NaOH effect on the reaction. Results indicate that the 0.25 M of NaOH (1,4 wt%) concentration provides the optimum reaction alkalinity. $\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{TiO}_2$ catalyst could result in the fastest hydrogen generation rate as 10.500 mL $\text{H}_2/\text{g.cat.min}$. Likewise, experiments performed with Fe or Ru including precursors, show superior behaviors among others.

Catalysts were grouped as fresh and pre-used and characterized by SEM, EDAX and XRD. It was observed that fresh and pre-used catalysts 2 theta values are mostly alike while some peaks vary at about 0.2 2 θ in XRD tests. SEM-EDAX elemental analysis depicts that the precursors (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ru, Pt) are homogeneously distributed over supports and adhered strongly. SEM micrographs are encouraging to assert the existence of nano-size catalyst particles. Kinetic studies are achieved at 25,

30, 40, 50 and 60 °C with $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}/\text{TiO}_2$ catalysts. Activation energies of these catalysts were found as 36.57 ve 27 kJ mol^{-1} respectively.

Keywords: NaBH_4 , catalyst, hydrogen, hydrolysis



TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın ve tüm yaşamımın her döneminde maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, er zaman yanımda olan, varlıklarıyla hayatın karşısında daha güçlü durmamı sağlayan çok değerli aileme teşekkürlerimi ve sonsuz sevgilerimi sunarım.

Hayatımda her konuda olduğu gibi tezi yazarken de bilgilerinden ve tecrübelerinden faydalandığım değerli ağabeyim Yiğit ÖZSAÇMACI'ya ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER**Sayfa**

| | |
|--|-------|
| ÖZET | iv |
| ABSTRACT | vi |
| TEŞEKKÜR | viii |
| İÇİNDEKİLER | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xiii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xiv |
| RESİMLER DİZİNİ | xvii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. ENERJİ VE ENERJİ KAYNAKLARI | 2 |
| 2.1. Enerji Kullanımının Tarihsel gelişimi | 2 |
| 2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Kullanımı | 3 |
| 2.3. Türkiye’nin Enerji Politikaları | 5 |
| 2.4. Birincil Enerji Kaynakları | 12 |
| 2.5. İkincil Enerji Kaynakları | 14 |
| 3. ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI | 15 |
| 3.1. Güneş Enerjisi | 15 |
| 3.2. Rüzgâr Enerjisi | 16 |
| 3.3. Biyokütle Enerjisi | 18 |
| 3.4. Jeotermal Enerji | 19 |
| 3.5. Hidrojen Enerjisi | 20 |
| 3.5.1. Hidrojen enerjisinin gelişimi | 20 |

| | |
|--|----|
| 3.5.2. Hidrojen üretimi | 21 |
| 3.5.3. Hidrojenin depolanması | 23 |
| 3.5.4. Hidrojenin taşınması | 26 |
| 4. KATALİZÖR | 28 |
| 4.1.Katalizörlerin Sınıflandırılması | 28 |
| 4.2.Katalizör Bileşenleri | 29 |
| 4.2.1. Katalizör terimleri | 31 |
| 4.3.Katalizörlerin Deaktivasyonu | 33 |
| 4.4.Destekli katalizörler | 33 |
| 4.5.Katalizör Hazırlama Yöntemleri | 34 |
| 4.5.1. Çöktürme yöntemi | 34 |
| 4.5.2. Emdirme (İmpregnasyon) yöntemi | 34 |
| 5. SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ELDESİ | 36 |
| 6. DENEYSEL | 40 |
| 6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar | 40 |
| 6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç Gereç ve Cihazlar | 41 |
| 6.3. Deneysel Sistem ve Katalizör Hazırlanması | 41 |
| 6.4. Hidroliz Deneyleri | 44 |
| 6.5. NaOH Deneyleri | 44 |
| 6.6. Kinetik Deneyler | 45 |
| 7. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA | 46 |
| 7.1. NaOH Derişiminin Hidrojen Üretim Hızına Etkisi | 46 |
| 7.2. Tek Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı | 47 |

Sayfa

| | |
|---|----|
| 7.3. Çift Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı | 49 |
| 7.3.1. Co - Ni Bimetalik katalizörleri | 50 |
| 7.3.2. Co - Fe Bimetalik katalizörleri | 51 |
| 7.3.3. Co - Cu Bimetalik katalizörleri | 52 |
| 7.3.4. Co - Mn Bimetalik katalizörleri | 53 |
| 7.4. Üç Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı | 54 |
| 7.4.1. Co - Ni - Fe Trimetalik katalizörleri | 54 |
| 7.4.2. Co - Ni - Cu Trimetalik katalizörleri | 55 |
| 7.4.3. Co - Ni - Mn Trimetalik katalizörleri | 55 |
| 7.4.4. Co - Mn - Fe Trimetalik katalizörleri | 56 |
| 7.4.5. Co - Cu - Fe Trimetalik katalizörleri | 58 |
| 7.4.6. Co - Fe - Pt Trimetalik katalizörleri | 58 |
| 7.4.7. Co - Mn - Pt Trimetalik katalizörleri | 60 |
| 7.4.8. Co - Mn - Ru Trimetalik katalizörleri | 61 |
| 7.4.9. Co - Fe - Ru Trimetalik katalizörleri | 62 |
| 7.5. Kinetik Deneyle Sonucu Aktivasyon Enerjisinin Bulunması | 64 |
| 7.6. XRD Sonuçları | 65 |
| 7.6.1. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü XRD sonucu | 65 |
| 7.6.2. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü XRD sonucu | 67 |
| 7.6.3. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü XRD sonucu | 68 |
| 7.6.4. $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü XRD sonucu | 69 |
| 7.6.5. $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü XRD sonucu | 70 |
| 7.7. SEM-EDAX Sonuçları | 71 |

Sayfa

| | |
|--|-----|
| 7.7.1. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu | 71 |
| 7.7.2. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü SEM-EDAX sonucu | 73 |
| 7.7.3. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu | 75 |
| 7.7.4. $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü SEM-EDAX sonucu | 76 |
| 7.7.5. $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu | 78 |
| 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 80 |
| KAYNAKLAR | 86 |
| EKLER | 93 |
| EK-1. Katalizör hazırlanması için kimyasal hesaplama örneği | 94 |
| EK-2. Çift metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri | 96 |
| EK-3. Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri | 98 |
| EK-4. Kinetik verilerin değerlendirilmesi | 102 |
| EK-4. X-Işını kırınım desenleri ve d_{001} değerlerinin belirlenmesi | 103 |
| EK-5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) | 105 |
| EK-6. EDAX analizi | 106 |
| ÖZGEÇMİŞ | 107 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| Çizelge | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1. Türkiye'nin enerji potansiyeli | 6 |
| Çizelge 2.2. Enerji santrali maliyetleri | 7 |
| Çizelge 2.3. Türkiye'nin elektrik enerjisi görünümü | 9 |
| Çizelge 2.4. Türkiye elektrik enerjisi kayıpların yıllara göre dağılımı | 10 |
| Çizelge 3.1. Türkiye toplam rüzgâr enerjisi potansiyeli (50 metre) | 18 |
| Çizelge 5.1. NaBH ₄ ve NaOH derişimlerinin 60 °C'de maksimum hidrojen üretim hızına etkisi | 38 |
| Çizelge 5.2. NaBH ₄ 'ün hidrolizi için belirli koşullarda üretilen katalizörler ve verimleri | 39 |
| Çizelge 6.1. Kullanılan kimyasalların özellikleri | 40 |
| Çizelge 6.2. Üretilen katalizörler | 42 |
| Çizelge 8.1. Tek metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları | 81 |
| Çizelge 8.2. Çift metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları | 82 |
| Çizelge 8.3. Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları | 83 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| Şekil | Sayfa |
|--|-------|
| Şekil 2.1. Türkiye elektrik enerjisi üretiminin kaynak türlerine göre dağılımı | 4 |
| Şekil 2.2. 2014 Yılı sonu itibariyle kaynak bazında ülkemiz elektrik enerjisi üretim oranları | 5 |
| Şekil 2.3. Türkiye'nin elektrik enerjisi kurulu gücü | 8 |
| Şekil 2.4. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması | 11 |
| Şekil 2.5. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri | 12 |
| Şekil 3.1. Hidrojen üretim yöntemleri | 22 |
| Şekil 3.2. Hidrojen gazının metal hidrit kristallerinin içine yerleşmesi | 25 |
| Şekil 4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması | 29 |
| Şekil 4.2. Katalizör bileşenleri | 30 |
| Şekil 4.3. Katalizör terimleri | 31 |
| Şekil 4.4. Katalizör seçiminde önem sırası | 32 |
| Şekil 6.1. Hidroliz düzeneği 1. Katalizör 2. NaBH ₄ -NaOH Çözeltisi 3. Reaktör 4. Su haznesi 5. Ters büret | 42 |
| Şekil 7.1. Hidroliz tepkimesinin NaOH derişimine etkisi (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 50 mg katalizör) | 47 |
| Şekil 7.2. NaOH derişimlerine göre HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 50 mg katalizör) | 47 |
| Şekil 7.3. Destek maddesi TiO ₂ olan katalizörler; ¹ (Co ₁), ³ (Ni ₁), ²³ (Fe ₁), ²⁷ (Cu ₁) ve ⁴⁴ (Mn ₁)'ün zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 50 mg katalizör) | 48 |
| Şekil 7.4. Destek maddesi Al ₂ O ₃ olan katalizörler; ² (Co ₁), ⁴ (Ni ₁), ²⁴ (Fe ₁), ²⁸ (Cu ₁) ve ³⁴ (Mn ₁)'ün zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 50 mg katalizör) | 49 |
| Şekil 7.5. (⁵ (Co _{0,5} Ni _{0,5}), ¹¹ (Co _{0,3} Ni _{0,7}), ⁷ (Co _{0,9} Ni _{0,1}), ⁹ (Co _{0,7} Ni _{0,3}), ¹³ (Co _{0,1} Ni _{0,9}), ¹ (Co ₁), ³ (Ni ₁))/TiO ₂ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH ₄ , 25 °C, 50 mg katalizör) | 51 |

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 7.6. $^{18}(\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{26}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{24}(\text{Fe}_1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 52 |
| Şekil 7.7. $^{31}(\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{30}(\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{28}(\text{Cu}_1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH'lerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) .. | 53 |
| Şekil 7.8. $^{36}(\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{46}(\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{34}(\text{Mn}_1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 54 |
| Şekil 7.9. $^{16}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{20}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{22}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 55 |
| Şekil 7.10. $^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 56 |
| Şekil 7.11. $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{41}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 57 |
| Şekil 7.12. $^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$, $^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 57 |
| Şekil 7.13. $^{32}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{42}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 58 |
| Şekil 7.14. $^{47}(\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $^{49}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $^{51}(\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 59 |
| Şekil 7.15. $^{65}(\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $^{69}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 61 |
| Şekil 7.16. $^{53}(\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03})$, $^{55}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$, $^{57}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})/\text{TiO}_2$ ve $^{54}(\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03})$, $^{56}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$, $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 62 |

| Şekil | Sayfa |
|---|-------|
| Şekil 7.17. ($^{59}\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,03}$), $^{61}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$, $^{63}\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 63 |
| Şekil 7.18. ($^{60}\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,03}$), $^{62}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$, $^{64}\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör) | 63 |
| Şekil 7.19. $^{17}\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafığı | 64 |
| Şekil 7.20. $^{43}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}$ katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafığı | 65 |
| Şekil 7.21. Taze ve kullanılmış $^{43}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni | 66 |
| Şekil 7.22. Taze ve kullanılmış $^{61}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni | 67 |
| Şekil 7.23. Taze ve kullanılmış $^{50}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni | 68 |
| Şekil 7.24. Taze ve kullanılmış $^{67}\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni | 69 |
| Şekil 7.25. Taze ve kullanılmış $^{58}\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni | 73 |

RESİMLER DİZİNİ

| Resim | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 7.1. Taze $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 72 |
| Resim 7.2. Denenmiş $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 73 |
| Resim 7.3. Taze $^{61}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 74 |
| Resim 7.4. Denenmiş $^{61}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 74 |
| Resim 7.5. Taze $^{50}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 75 |
| Resim 7.6. Kullanılmış $^{50}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 76 |
| Resim 7.7. Taze $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 77 |
| Resim 7.8. Denenmiş $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 77 |
| Resim 7.9. Taze $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 78 |
| Resim 7.10. Denenmiş $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x) | 79 |

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler****Açıklama****Å**

Angstrom

C_p

Özgül ısı, kJ/mol.K

ΔG°

Gibbs serbest enerjisi, kJ/mol.K

GW

Gigawatts

M

Molar

MW

Megawatt

μS

Microsiemens

Θ

Yansımaya açısı

Kısaltmalar**Açıklama****EDAX**

Enerji Dağıtıcı Spektroskopi

HÜHHidrojen Üretim Hızı (mL H₂/g.kat.min)**RES**

Rüzgâr enerji santralleri

SEM

Taramalı elektron mikroskobu

XRD

X-Işınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, yaşantımızın her anında etkili olan en önemli ihtiyaçtır. Bu ihtiyacı sağlamada en önemli problem ise çevre ve insan dostu olan enerjiyi üretmek ve kullanmaktır. Bu kapsamda kullanılan enerji kaynaklarının çoğu yenilenemeyen fosil yakıtlardır. Ancak bu yakıtlar çevre kirliliği yaratarak; sera etkisi, küresel ısınma, asit yağmurları gibi ekolojik sisteme zarar veren pek çok olaya sebep olmaktadır. Bunun yanı sıra yenilenemeyen enerji kaynaklarının sınırlı oluşu daha büyük bir problem oluşturmaktadır. Bu problem insanları; hidrojen, güneş, hidroelektrik, jeotermal, rüzgar, dalga ve biyokütle gibi çevre dostu olan alternatif enerji kaynaklarını geliştirmeye yöneltmiştir. Alternatif enerji kaynakları arasında seçim yapmak gerektiğinde ise talep edilen enerjinin yoğunluğu, zaman dilimi, verimi, ekonomik faydası ve amaca uygunluğu gibi faktörler devreye girmektedir. Bu bağlamda hidrojen kaynaklı enerji büyük bir önem taşımaktadır. Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılmasıyla oluşan yan ürün su ya da su buharı olacaktır. Bu bakımdan oldukça çevreci bir kaynaktır.

Hidrojen üretiminin keşfiyle beraber günümüze kadar birçok üretim teknolojisi geliştirilmiştir ve geliştirilmeye de devam etmektedir. Bu çalışmada da kullanılan metal ve kompleks hidrürlerin hidroliziyle hidrojen üretimi yöntemi, oluşan hidrojenin saf olmasından dolayı oldukça çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu metotta kullanılabilen; NaBH_4 , KBH_4 , Mg_2NiH_4 , NaAlH_4 ve LiBH_4 gibi daha birçok hidrür bulunmaktadır (Züttel ve ark., 2003). Bu hidrürlerden sodyum borhidrür; ekonomik, yüksek hidrojen yüzdesi, güvenli, verimli ve kararlı olmasından dolayı diğerlerine göre oldukça avantajlıdır. Türkiye, bor rezervi bakımından dünyanın bor talebini önemli ölçüde karşılayan bir ülkedir. Gelecekte Türkiye'nin enerji sektöründe kendini geliştirebilmesi için bu kaynakların doğru kullanılması ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır. Çağımızda sodyum borhidrürden hidrojen eldesinde kullanılan katalizörlere yönelik araştırmalar ve çalışmalar, saf hidrojenin yakıt pillerinin çalıştırılmasındaki öneminin fark edilmesiyle daha da hız kazanmıştır.

2. ENERJİ VE ENERJİ KAYNAKLARI

2.1. Enerji Kullanımının Tarihsel gelişimi

Enerji basit hali ile iş yapabilme yetisi olarak tanımlanmaktadır. Enerji çevremizde oluşan en ufak sürecin dahi vazgeçilmez gerekliliğidir. İnsanlar ilk çağlarda, işlerini kendi enerjilerini sarf ederek yapmaktaydılar. Dolayısı ile büyük boyutlu işleri başarabilmeleri için hayvanları evcilleştirmeleri gerekmekteydi. Daha sonraları ateşi ve ateşin sağladığı ısı gücü buldular. Ateşin beslenmesi için en fazla kullanılan kaynak ise odundu. Demir çağına geçilmesi ile ikincil enerji kaynağı sayabileceğimiz kok kömürü ağaçlardan üretilmeye başlandı. Zira demirin üretilmesindeki yüksek sıcaklığı ancak karbonca zengin yakıtlar sağlayabiliyordu. Kok kömüründen gerçek kömüre geçene kadar Avrupa ve Asya'daki ormanların neredeyse üçte ikisinin demir üretimi için kesildiği bilinmektedir. İnsanlığın kullandığı ilk enerji kaynakları arasında sayılabilecek diğer kaynaklar ise, yerleşik hayatın başlamasıyla beraber hız kazanan su gücü kullanımı ve yelkenli gemilerde, yel değirmenlerinde kullanılan rüzgârdı.

On altıncı yüzyılda, Hollandalılar Avrupa'da kömürü buldu. Bunun üzerine İngiltere de kendi kömürünü çıkarıp pazarladı. Ayrıca bu dönemde, güneş enerjisinin cam ile kaplı alanlarda daha yüksek ısı oluşturduğu fark edildi ve bu da seraların oluşumuna olanak sağladı. On yedinci yüzyılda, Thomas Newcomen buhar makinesini buldu. James Watt ise buhar makinesini sanayide kullanılacak biçimde geliştirmeyi başardı. On sekizinci yüzyılda, hızlı endüstrileşme ile birlikte enerjiye olan ihtiyaç git gide arttı. 1804 yılında ilk buharlı lokomotif, 1807'de ilk buharlı gemi çalıştırıldı. Elektrik üretimi için kömüre ek olarak, hidroelektrik, güneş ve jeotermal kaynaklar kullanılabilirdiği teorileri ortaya atıldı. 1839'da Edmond Becquere güneş ışığından elektrik elde edilebileceğini keşfetti. 1860 yılında Fransa'da güneş enerjisi ilk kez kullanıldı. Petrol ise Amerika'da ve İngiliz Kral'ının görevlendirdiği jeologlar tarafından Osmanlı İmparatorluğu topraklarında bulundu. İçten yanmalı motorların keşfiyle petrol, daha da önemli hale gelmiş oldu. On dokuzuncu yüzyılda, petrol tüketimi daha da hızlandı. Fosil yakıtların çevre dostu olmadığı anlaşıldığı için

günümüzde alternatif olarak adlandırdığımız farklı arayışlara ilgi gösterilmeye başlandı. Bu alternatif yöntemler uzunca bir süredir bilindiği halde geliştirilme fırsatı bulunamamıştı. Nükleer enerjinin radyasyona sebep olması problem oluşturuyordu. Yirminci yüzyılda ise, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi hızla büyüdü. Günümüzde ise enerji kaynakları gelişerek ve çeşitlenerek yaşamımıza büyük kolaylıklar sağlamaktadır (Evrendilek ve Ertekin, 2003).

2.2. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Kullanımı

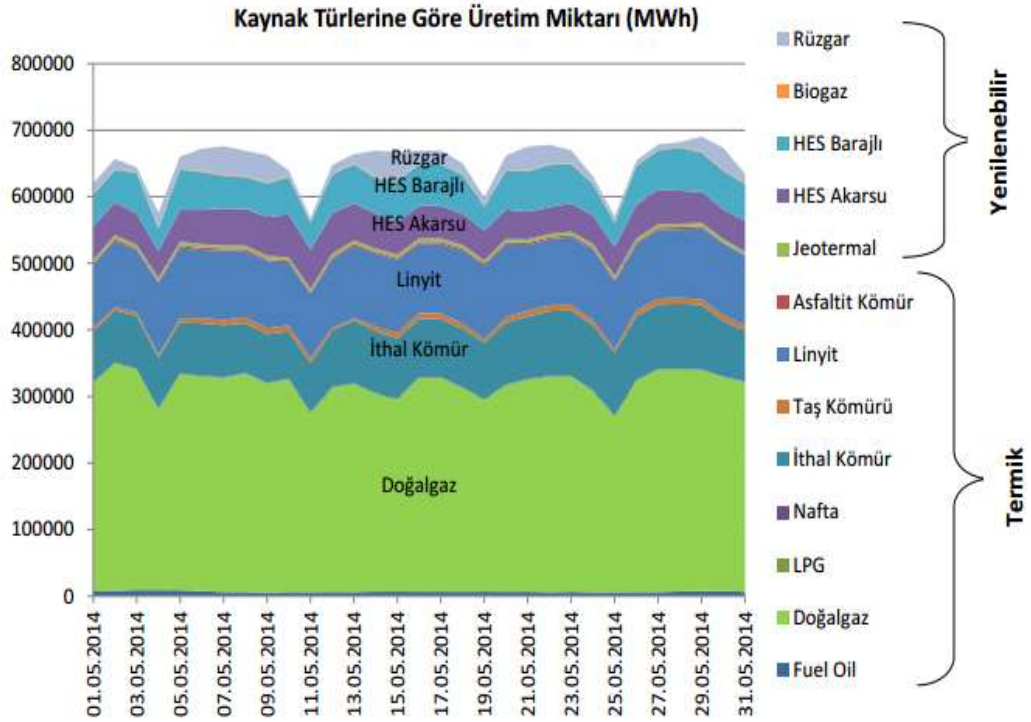
Enerji medeniyetin temel taşlarından birini oluşturur. Kalkınmanın ve gelişmişliğin bir göstergesi olarak kişi başına harcanan enerji miktarı önemli bir belirteçtir (Varınca ve Gönüllü, 2006). Enerji ve enerji kaynaklarına sahip olma ihtiyacı, Sanayi Devrimi itibariyle uluslararası güç dengesini belirleyen en önemli parametrelerden biri olmuş ve devletlerarası ilişkilerdeki etkisini gittikçe çoğaltarak devam ettirmiştir. Enerji kaynaklarına sahip olmanın bu kadar önemli olmasının sebebi, enerjinin aynı zamanda ülkelerin kalkınması, refahı ve gelişmesi için olmazsa olmaz unsurların başında gelmesidir.

Son dönem enerji üretim ve tüketim yöntemleri ile yenilenemez enerji kaynaklarımız hızlı tükenmekte bunun sonucunda da çevre üzerinde geri dönüşü olmayan bir tahribat meydana gelmektedir. Hem fosil kaynakların kısıtlı olması hem de üretimde meydana gelen çevre kirliliği, enerji üretiminde yenilenebilir ve çevreyle uyumlu kaynakların araştırılıp geliştirilmesi gerektir. (Varınca ve Gönüllü, 2006).

Yenilenebilir enerji kaynakları geliştirilmeyi bekleyen yegâne enerji kaynaklarıdır (Varınca ve Gönüllü, 2006). Birçok ülke bugün kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlamaktadır. Türkiye de bu potansiyele, ekolojik yapıya sahip ülkeler arasındadır.

2014 Mayıs ayı verilerine göre ülkemizin elektrik enerjisi üretiminin kaynak türlerine göre dağılımı Şekil 2.1’de verilmektedir. Genelleyecek olursak, kaynak türlerindeki değişim benzerlik göstermektedir. Mayıs ayı sonu itibariyle elektrik

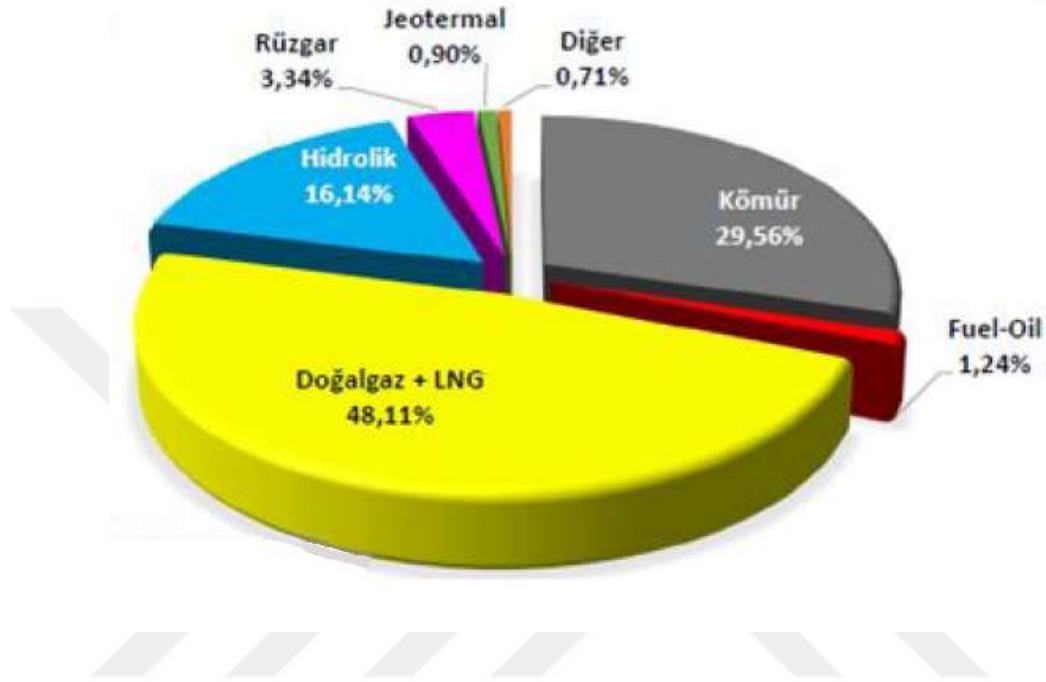
enerjisi üretiminde kaynakların payına bakıldığında zaman doğal gazın %48 ile en çok paya sahip olduğu görülmektedir. Bunu Linyit, taş kömürü ve benzeri toplamı %31, hidroelektrik (barajlı) %16 ile takip etmektedir. Hidroelektrik (barajlı) oranı Mayıs ayında ise %4 azalmıştır. Yenilenebilir kaynak türlerinden rüzgârın oranının ise Nisan ayına göre değişmediği gözlemlenmiştir (Anonim, 2015).



Şekil 2.1. Türkiye elektrik enerjisi üretiminin kaynak türlerine göre dağılımı (Anonim, 2015).

Dünya elektrik enerjisi ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Benzer bir şekilde Şekil 2.2’de 2014 yılı sonu itibariyle kaynak bazında Türkiye elektrik enerjisi üretim oranlarına bakınca da %48,11 ile doğalgaz en büyük payı almaktadır. Gelecekte ülkelerin ve küresel ekonomilerin hızla büyüebilmesi için enerji kapasitesi ve arzının da aynı hızda büyümesi gerektiği bilinen bir gerçektir. Fosil yakıtlar dünyanın her bölgesinde bulunmamakla birlikte, yakıtların çıkarıldıkları bölgelerdeki siyasi ve ekonomik sıkıntılar bütün dünyayı etkilemektedir. Ayrıca geleneksel enerji kaynaklarından günümüz teknolojileri ile

elektrik üretimi sırasında ciddi çevre kirliliği sorunları meydana gelmektedir. Bu sebeple bütün dünyada yeni ve temiz enerji türlerine olan ilgi ve araştırmalar hızla artmaktadır.



Şekil 2.2. 2014 Yılı sonu itibariyle kaynak bazında ülkemiz elektrik enerjisi üretim oranları (Anonim, 2015)

2.3. Türkiye'nin Enerji Politikaları

Türkiye, yenilenemez enerji kaynaklarından; linyit, taş kömürü, asfaltit, ham petrol, bitüm, doğal gaz ve uranyum; yenilenebilir enerji kaynaklarından ise hidrolik, rüzgâr, jeotermal, biokütle ve güneş enerjisine sahiptir. 2012 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin yerli enerji kaynak potansiyeli Çizelge 2.1'de verilmiştir. Bu tablodan da görüleceği üzere Türkiye'nin görünür linyit rezervi 10782,3 milyon ton; görünür, muhtemel ve mümkün rezervinin toplamı ise 11752,2 milyon tondur. Buna ilaveten, Türkiye'nin elektrik enerjisi üretme amacıyla yararlanılabilecek jeotermal enerji potansiyelinin 600 MW, ısı enerjisi üretmek amacıyla yararlanılabilecek jeotermal enerji potansiyelinin ise 31 500 MW olduğunu görmekteyiz (Kaya ve Koç, 2015).

Çizelge 2.1. Türkiye'nin enerji potansiyeli (Kaya ve Koç, 2015)

| Kaynaklar | Görünür | Muhtemel | Mümkün | Toplam |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|---------------|---------------|
| Taş Kömürü (Milyon Ton) | 526 | 425 | 368,4 | 1319,4 |
| Linyit (Milyon Ton) | 10782,3 | 826,767 | 143,141 | 11752,2 |
| Asfaltit (Milyon Ton) | 40,7 | 29,5 | 7,3 | 77,5 |
| Bitüm (Milyon Ton) | 1641,4 | | | 1641,4 |
| Hidrolik (MW) | 36 603 | | | 36 603 |
| Ham Petrol (Milyon Ton) | 43,13 | | | 43,13 |
| Doğalgaz (Milyar m ³) | 6,2 | | | 6,2 |
| Uranyum (Ton) | 9129 | | | 9129 |
| Toryum (Ton) | 380 000 | | | 380 000 |
| Jeotermal (Elektrik) (MW) | 98 | | 512 | 600 |
| Jeotermal (Isı) (MW) | 3348 | | 28152 | 31 500 |
| Güneş (Mtep) | 32,6 | | | 32,6 |
| Rüzgâr (MW) | 48 000 | | | 48 000 |
| Biyokütle (Elektrik) (Mtep) | | | | 2,6 |
| Biyokütle (Isı) (Mtep) | | | | 6 |

Türkiye'nin enerji politikası, enerji arz güvenliğini esas almaktadır. Bu politikanın amacı, yerli kaynaklara öncelik vererek kaynak çeşitliliğinin mümkün kılınması, yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji arzındaki oranının artırılarak enerji ve tabii kaynaklar çerçevesindeki faaliyetlerin çevreye duyarlı bir şekilde yürütülmesi ile petrol ve doğal gaz alanlarında kaynak çeşitliliğini sağlamaktır. Bu amaçla, 2023 yılı için arz güvenliği, yenilenebilir enerji kaynakları ve enerji verimliliği alanlarında hedeflenenler şunlardır:

- Bilinen linyit ve taşkömürü kaynaklarımızın tümünün elektrik üretiminde kullanılması,
- İki nükleer santralin tam anlamıyla devreye alınıp ve üçüncü nükleer santralin inşaatına başlanması,
- Yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji arzındaki oranının %30'a yükseltilmesi,

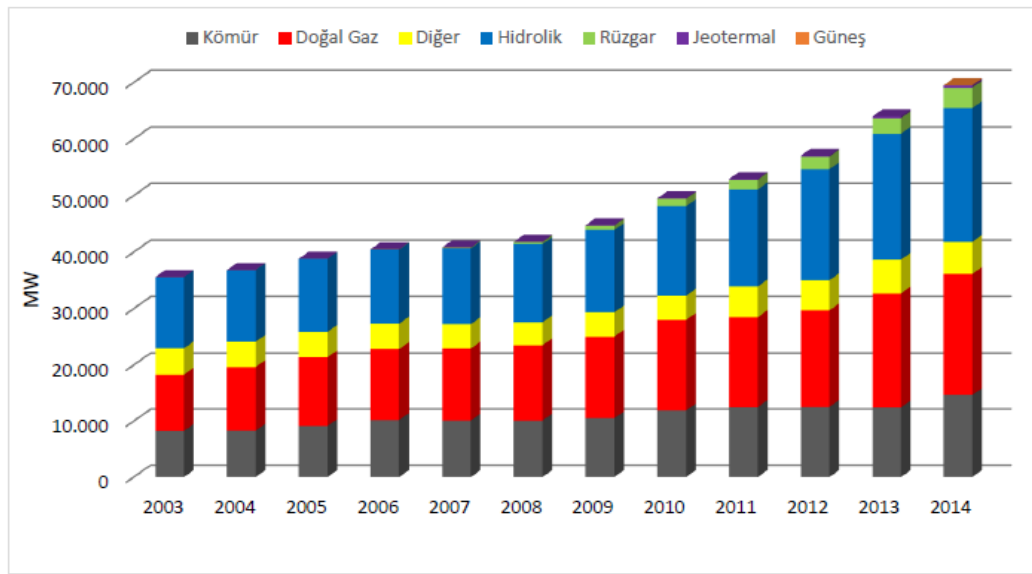
- Hidroelektrik potansiyelinin tümünün elektrik üretiminde kullanılması,
- Rüzgâr enerjisi kurulu gücünün 20 000 MW'a yükseltilmesi,
- 600 MW'lık jeotermal enerji potansiyelinin tümünün işletmeye alınması,
- Elektrik enerjisi kurulu güç kapasitesinin 110 000 MW'a yükseltilmesi,
- Toplam enerji üretiminin 440 milyar kWh'a artırılmasıdır (Kaya ve Koç, 2015).

Kömür yakıtlı, doğalgaz yakıtlı, nükleer, hidroelektrik, rüzgâr (kara ve deniz üstü), güneş, jeotermal ve biokütle enerji santralleri için \$/kW cinsinden ilk yatırım maliyetleri, \$/kW-yıl cinsinden sabit işletme maliyetleri ile \$/MWh cinsinden değişken işletme maliyetleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Çizelge de, ilk yatırım maliyeti bir birim güç elde edilmesi için ödenmesi gereken maliyet, sabit işletme maliyeti bir yılda santralden birim güç elde edilmesi için ödenmesi gereken maliyet ve değişken işletme maliyeti bir birim enerji elde edilmesi için ödenmesi gereken maliyet olarak değerlendirilmiştir. Çizelge 2.2'den ilk yatırım maliyeti olarak rüzgâr santrali (deniz üstü) 6230 \$/kW olarak belirlenirken, karada olması durumunda bu maliyetin 2213 \$/kW'a düştüğü gözlemlenmektedir. Diğer santrallerin ilk yatırım maliyetleriyle karşılaştırıldığında doğalgaz yakıtlı linyit santrali 917 \$/kW ile en az ilk yatırım maliyetine sahiptir.

Çizelge 2.2. Enerji santrali maliyetleri (Kaya ve Koç, 2015)

| Santral Tipi | İlk Yatırım Maliyeti (\$/kW) | Sabit İşletme Maliyeti (\$/kW-yıl) | Değişken İşletme Maliyeti (\$/MWh) |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Rüzgâr Santrali (Deniz Üstü) | 6230 | 74 | - |
| Nükleer Santral | 5530 | 93,28 | 2,14 |
| Jeotermal Enerji Santrali | 4362 | 100 | - |
| Biyokütle Enerji Santrali | 4114 | 105,63 | 5,26 |
| Güneş Enerji Santrali | 3873 | 24,69 | - |
| Kömür Yakıtlı Linyit Santrali | 3246 | 37,8 | 4,47 |
| Hidroelektrik Santral | 2936 | 14,13 | - |
| Rüzgâr Santrali (Kara) | 2213 | 39,55 | - |
| Doğalgaz Yakıtlı Linyit Santrali | 917 | 13,17 | 3,6 |

Enerji santrali maliyetlerinin incelenmesinin ardından Şekil 2.3'te verilen Türkiye'nin elektrik enerjisi kurulu gücü oranlarını takip etmekte fayda vardır. Bu oranları incelediğimizde 2003 yılı için toplam elektrik enerjisi kurulu gücü içerisinde %35,3'lük pay ile hidrolik kaynaklar ilk sıradadır. %28,2'lik pay ile doğal gaz ikinci sırada ve bunu %23,2'lik pay ile kömür ve %0,1'lik pay ile jeotermal ve rüzgâr enerjisi izlemektedir. Geriye kalan %13,2'lik payı ise diğer kaynaklar oluşturmaktadır (Anonim, 2015).



Şekil 2.3. Türkiye'nin elektrik enerjisi kurulu gücü (Anonim, 2015)

Yukarıdaki verilere ilave olarak Türkiye'nin elektrik enerjisi görünümünü 2014 yılı sonu itibarıyla inceleyecek olursak (Çizelge 2.3) elektrik üretiminin 250,4 milyar kWh, tüketiminin ise 255,5 milyar kWh olduğu görülmektedir. Yıllık elektrik enerjisi tüketim artış hızı son 12 yılda ortalama %5,67 seviyelerinde gerçekleşmiş ve 2003 yılında 141,2 milyar kWh olan elektrik tüketimi 2014 yılında 1,81 kat yükselerek 255,5 milyar kWh'e ulaşmıştır. Elektrik enerjisi talebindeki artış 2012 yılında %5,2, 2013 yılında ise %1,6 iken 2014 yılında %3,7 olarak gerçekleşmiştir (Anonim, 2015).

Çizelge 2.3. Türkiye'nin elektrik enerjisi görünümü (GWh) (Anonim, 2015)

| YIL | ÜRETİM | İTHALAT | İHRACAT | TÜKETİM | Üretim Artış Oranı | Tüketim Artış Oranı |
|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------|--------------------|---------------------|
| 2003 | 140 581 | 1158 | 588 | 141 151 | 8,6% | 6,5% |
| 2004 | 150 698 | 464 | 1144 | 150 018 | 7,2% | 6,3% |
| 2005 | 161 956 | 636 | 1798 | 160 794 | 7,5% | 7,2% |
| 2006 | 176 300 | 573 | 2236 | 174 637 | 8,9% | 8,6% |
| 2007 | 191 558 | 864 | 2422 | 190 000 | 8,7% | 8,8% |
| 2008 | 198 418 | 789 | 1122 | 198 085 | 3,6% | 4,3% |
| 2009 | 194 813 | 812 | 1546 | 194 079 | -1,8% | -2,0% |
| 2010 | 211 208 | 1144 | 1918 | 210 434 | 8,4% | 8,4% |
| 2011 | 229 395 | 4556 | 3645 | 230 306 | 8,6% | 9,4% |
| 2012 | 239 497 | 5826 | 2954 | 242 370 | 4,4% | 5,2% |
| 2013 | 240 154 | 7429 | 1227 | 246 357 | 0,3% | 1,6% |
| 2014 | 250 381 | 7805 | 2696 | 255 490 | 4,3% | 3,7% |

Türkiye enerji gereksinimini genel olarak, enerji üretilirken ve dağıtılırken oluşan kayıpların daha aza indirilmesinden değil, yeniden enerji üreterek sağlamaya çalışan bir politikaya sahiptir. Enerji gereksinimini sağlamak amacıyla oldukça pahalı olan enerji üretim yatırımları yapılmış ancak enerjinin özellikle üretiminde ve dağıtımında oluşan enerji kayıplarını azaltmaya yönelik çalışmaları istenilen düzeyde yapmamıştır. Türkiye’de izlene gelen bu politikaların doğal sonucu olarak, enerjideki dış ülkelere olan bağımlılık oranı oldukça artmıştır. İleriki dönemlerde Türkiye’nin bu mevcut enerji politikasını değiştirip öncelikli politikasını enerji kayıplarının azaltılmasına yönelik yatırımlar yapmak olarak değiştirmesi gerekmektedir.

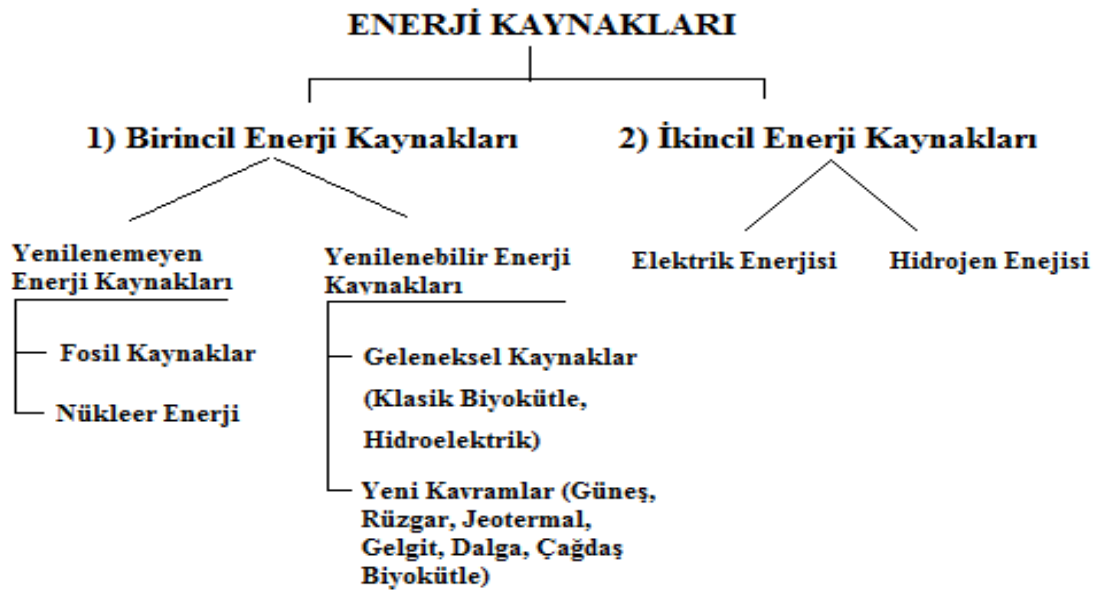
Aşağıda Çizelge 2.4’te Türkiye’de yıllara göre enerjinin brüt üretimi, şebekeye verilen enerji miktarı, iletimi ve dağıtımı ile hesaplanan toplam şebeke enerji kayıpları verilmiştir. Tabloda şebekeye verilen enerji, net üretim ve ithalatın toplamıdır. Ayrıca ihracatta teslim sınırda yapıldığından ihracat ile ilgili şebeke kaybı iletim kaybının içinde yer almaktadır. Bu tabloyu yorumladığımızda oldukça büyük oranlarda enerji kayıpları söz konusudur ve enerjinin tasarrufu konusuna önem verilmelidir. Bu kayıpların engellenebilmesi için mümkün olduğu kadar tüketimin olduğu yerde üretim yapılmalıdır.

Çizelge 2.4. Türkiye elektrik enerjisi kayıpların yıllara göre dağılımı (GWh)
(Anonim, 2005)

| YILLAR | BRÜT ÜRETİM | | ŞEBEKEYE VERİLEN | ŞEBEKE KAYBI | | | | | |
|--------|-------------|------------|---------------------|--------------|-----|---------|------|---------|------|
| | | ARTIŞ % | | İLETİM | % | DAĞITIM | % | TOPLAM | % |
| 1990 | 57 543 | 10,6 | 54407,1 | 1787,2 | 3,3 | 4893,1 | 9 | 6680,3 | 12,3 |
| 1995 | 86247,4 | 10,1 | 81858,6 | 2034,9 | 2,5 | 11733,9 | 14,3 | 13768,8 | 16,8 |
| 2000 | 124921,6 | 7,3 | 122488,9 | 3181,8 | 2,6 | 20574,1 | 16,8 | 23755,9 | 19,4 |
| 2001 | 122724,7 | - 1,8 | 120831,5 | 3374,4 | 2,8 | 19954,3 | 16,5 | 23328,7 | 19,3 |
| 2002 | 129399,5 | 5,4 | 127 315 | 3440,7 | 2,7 | 20491,2 | 16,1 | 23931,9 | 18,8 |
| 2003 | 140580,5 | 8,6 | 136406,3 | 3330,7 | 2,4 | 20 722 | 15,2 | 24052,7 | 17,6 |
| 2004 | 150698,3 | 7,2 | 145529,2 | 3422,8 | 2,4 | 19820,2 | 13,6 | 23 243 | 16 |
| 2005 | 161956,2 | 7,5 | 156 105 | 3695,3 | 2,4 | 20348,7 | 13 | 24 044 | 15,4 |
| 2006 | 175893,3 | 8,6 | 169444,9 | 4115,4 | 2,4 | 21993,8 | 13 | 26109,2 | 15,4 |

Enerji kaynaklarını üçe ayırabiliriz. Birincisi yerin altında kalan bitkilerin ve canlıların bataklık alanlarda birikmesiyle oluşan tabakaların değişime uğramasıyla meydana gelen fosil yakıtlardır. İkincisi potansiyeli mevcut olan ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak kullanımı artan yeni enerji kaynaklarıdır. Üçüncüsü ise tükenmeyen, eksilmeyen yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Anonim, 2005). Fosil enerji kaynakları tükenen enerji rezervlerinden oluşur ve bu yüzden ülkelerin gelişmesi ve büyümesi açısından gelecek tarihlerde oluşabilecek problemlere yenilenebilir enerji kaynakları ile çözüm aranmaktadır (Doğan, 2015).

Yeryüzündeki bütün enerji kaynakları insanlara çeşitli biçimlerde hizmet etmektedir. Genel olarak ısıtma, soğutma, taşıma veya elektrik enerjisi üretme amaçlı olarak (konutta, sanayide vb.) kullanılırlar. Enerji kaynaklarının basit bir sınıflandırması aşağıda (Şekil 2.4) verilmiştir

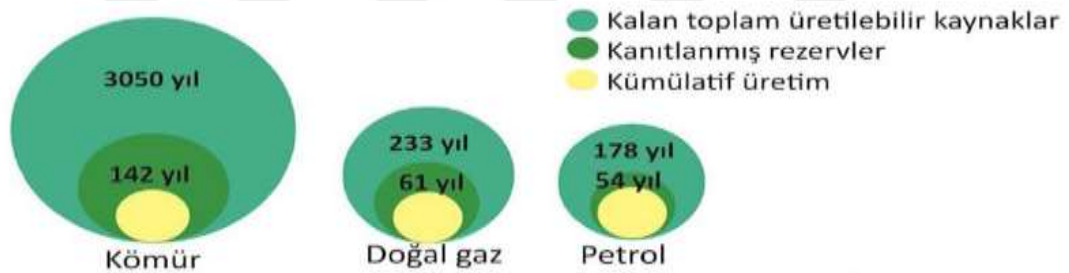


Şekil 2.4. Enerji kaynaklarının genel sınıflandırılması (Alcaraz ve ark., 2015)

2.4. Birincil Enerji Kaynakları

Birincil enerji kaynaklarını kendi aralarında yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere ikiye ayırabiliriz. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından fosil enerji kaynakları; petrol, doğal gaz ve kömür olmak üzere üç türdür. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından biriside nükleer enerjidir. Birincil enerji kaynaklarından yenilenebilir enerji kaynaklarını sınıflandıracak olursak; ilki geleneksel kaynaklar (Klasik Biyokütle, Hidroelektrik) ikincisi ise yeni kavramlardır (Güneş, Rüzgâr, Jeotermal, Gelgit, Dalga, Biyokütle) (Alcaraz ve ark., 2015).

Dünya enerji ihtiyacı sürekli artmaktadır. Bundan dolayı fosil yakıt rezervleri hızla tükenmektedir. Özellikle petrol ve doğal gaz rezervleri kısa zamanda kritik seviyelere inecektir. Şekil 2.5'te dünya kömür, doğal gaz ve petrol rezervlerin ne kadar ömrünün kaldığına ilişkin bilgi verilmiştir.



Şekil 2.5. Türlerine göre fosil yakıt rezervlerinin kalan ömürleri (Anonim, 2015)

Güneş, diğer gezegenler ile dünyamıza enerji sağlayan sonsuz güce sahip bir enerji kaynağıdır. Güneş ışınlarının maddeler üzerindeki fiziksel etkisiyle kömür, petrol, su potansiyeli, biyokütle, rüzgâr gibi diğer enerjiler oluşmaktadır. Güneş enerjisi uygulaması basit ve ucuzdur. Evlere, yüzme havuzlarına ve sanayi tesislerine sıcak su temin edilmesinde kullanılırlar (Çakar ve ark., 2009).

Rüzgâr enerjisinin birim maliyeti, doğal gaz santrallerine göre daha avantajlıdır ancak verim bakımından hidroelektrikten sonra ikinci yenilenebilir enerji kaynağıdır. Rüzgâr türbinleri çoğunlukla kule şeklinde ve iki ya da üç kanatlı olarak tasarlanırlar. Metrelerce çapa sahip olabilirler (1-120 m), çevre dostudur ve monte aşamaları

kolaydır. Karada veya su üzerinde olabirler ancak üretim miktar ve verimlilikleri tamamen rüzgâra şiddet ve süresine bağlıdır (Özçalık ve Tezsürücü, 2012).

Hidroelektrik enerji, yüksek bir devirle akan suyun enerjisiyle döndürülen elektrik jeneratörlerinden üretilen elektriktir. Hidroelektrik enerji santralleri ırmakların önleri kesilerek (birikimli) yapılan baraj göllerinde veya yönleri değiştirilerek (birikimsiz); içme, kullanma ya da sanayi suyu elde etmek hedefiyle oluşturulmaktadır. Bu enerjinin üretilmesi için ana ihtiyaç yağmurdur (Özçalık ve Tezsürücü, 2012).

Biyoenerji, gazın depolanıp daha sonra arıtılması ve oluşan metan gazının yakılması yöntemiyle enerjiye dönüşmesiyle elde edilir. Olumsuz yönü düşük dönüşüm verimine sahip olmasıdır (Mertoğlu ve ark., 2015).

Jeotermal enerji, Dünya'nın alt katmanlarındaki erimiş kayalardan oluşan magmadan gelen ısıyı kullanan bir enerji biçimidir. Bu ısıyı elde etmek için kuyular açılabilir ya da yüzeye yakın yerlerdeki su kaynakları kullanılabilir. Evrende tükettiğimiz enerjinin yalnızca % 0,4'ü bu şekilde üretilmektedir. Bu kaynağı fazlaca kullanan bölgeler genellikle deprem kuşağında bulunmaktadır. Jeotermal enerjiyi kullanan ülkelere en iyi örnek İzlanda'dır. Ülkede sıcak jeotermal sular, ısıtma amacıyla doğrudan binalara pompalanır. Bu enerji gelişmiş bir teknolojiye gereksinim duyar ve bu da maliyeti artırır (Özçalık ve Tezsürücü, 2012).

Birincil enerji kaynakları, enerji üretmek için en fazla kullanılan enerji çeşitleridir. Fosil yakıtlar bolca bulunan, yüksek enerji yoğunluklu ve kolayca tükenebilen enerji kaynaklarıdır. Günümüzde var olmalarına rağmen rezervleri sınırlı olduğundan gelecekte tükenecekleri bilinen bir gerçektir. Ömrü sınırlı olan birincil enerji kaynaklarının kapasitesi tüketimi karşılayabilmesi için zorlanmaktadır. Artan talep bulunacak yeni yataklar ile karşılanamaz ise fosil enerji fiyatlarında yükselme kaçınılmazdır. Dünya enerji talebinin yaklaşık %80'i, birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz ve kömürden elde edildiği için bu fiyat tehdidinden kurtulmanın yolu alternatif enerji kaynaklarına önem verilmesidir.

2.5. İkincil Enerji Kaynakları

İkincil enerji kaynakları; birincil enerji kaynaklarından dönüştürülebilen elektrik ve petrol türevleri gibi enerji kaynaklarıdır (Alcaraz ve ark., 2015). Bu kaynaklar üretilirken termik santraller, rafineriler gibi tesislerde dönüşüm kayıpları ve üretim maliyetleri söz konusudur. Bu sebeplerden dolayı ikincil kaynaklar birincil kaynaklara göre yüksek birim fiyatlar ile arz edilmektedir (Türkyılmaz, 2011).



3. ALTERNATİF ENERJİ KAYNAKLARI

Alternatif enerji kaynakları; petrol, kömür ve hidrolik potansiyele dayanmayan enerji kaynaklarıdır. Bu enerji kaynakları genel olarak her ülkede bulunur. Şüphe yok ki en temel alternatif enerji, tasarruf veya izolasyon ile üretilen enerjidir. Alternatif enerji kaynaklarına örnek olarak; güneş, rüzgâr, biyokütle, biyogaz ve hidrojen enerjilerini sayabiliriz (Li ve Sumathy, 2000).

3.1. Güneş Enerjisi

Güneş, içerisinde oldukça yoğun gazlar bulunduran ve nükleer yakıtlar dışında dünyada kullanılan bütün yakıtların temel kaynağıdır. Güneş'in içinde devamlı olarak hidrojenin helyuma dönüştüğü füzyon reaksiyonları olur ve bunun sonucunda ortaya çıkan kütle farkı, ısı enerjisine dönüşüp uzaya yayılır (Ahrendts, 1980).

Güneş enerjisinin en yaygın kullanımı, binalarda ısıtma, soğutma ve sıcak su elde etmektir. Isıyı depolama tekniklerinin gelişimi özellikle güneş enerjisinin ısıtma amacıyla kullanımını daha verimli hale getirecektir. Yıllık güneşlenme zamanının uzun olduğu bölgelerde ise soğutma amaçlı kullanım daha verimlidir (Ahrendts, 1980).

Güneş enerjisinden faydalanmak amacıyla kullanılan ısıl uygulamaları, düşük, orta ve yüksek sıcaklık uygulamaları olarak üç kısma ayırabiliriz. Genellikle düşük sıcaklık uygulamalarından, düzlem toplayıcılar ile su ısıtılması, konut ve sera ısıtılması; Orta sıcaklık uygulamalarından, sanayi için gerekli sıcak su veya buhar elde etmek amaçlanır. Bu tip toplayıcılarda, güneşi izleyen mekanizmalara gerek vardır. Buradaki amaç güneş ışınımının sürekli kılınabilmesidir (Berraho, 2010). Yüksek sıcaklık uygulamalarına ise parabolik aynalar ve güneş ocağı örnek gösterilebilir fakat bu sistemler kullanışlı değildir.

Farklı bir uygulama türü olarak güneş pillerinden yararlanarak yapılan fotovoltaik uygulamalardır. Güneş pilleri, üzerlerine düşen güneş ışınımını doğrudan elektrik

enerjisine dönüştürerek doğru akım üretirler. Seri veya paralel bağlanarak, ortaya çıkardıkları akım ve gerilim değerleri arttırılabilir. Üretilen enerjiyi depolayabilmek için ise bir akümülatörlere ihtiyaç duyulması teknik bir sorun gibi görünse de bu sistemlerin ticari uygulamaları ABD'nin güney bölgelerinde gerçekleştirilmektedir. Güneş pilleri ilk olarak uzay programları için geliştirilmeye başlanmıştır. Son zamanlarda ise deniz fenerleri, orman gözetleme kuleleri, çiftlik evleri, dağ evleri gibi yerlerde de kullanılmaya başlanmıştır (Berraho, 2010).

Çin dünyanın en büyük "güneş su ısıtıcı" üreticisi ve kullanıcısıdır. Çin'deki güneş yerel sıcak su sistemlerinin kurulu alanı 2002 yılının sonlarına doğru 40 milyon m²'ye ulaşmıştır. Çin'de bir milyar Euro'nun üzerinde bir getiriye sağlayan, güneş-termal sistemleri üreten ve satan binin üzerinde üretici vardır (Quaschnig, 2005).

3.2. Rüzgâr Enerjisi

Güneş enerjisinin çevrime uğramış haline rüzgâr enerjisi diyebiliriz. Daha başka bir deyişle, güneş enerjisinin kinetik enerjiye dönüşmüş haline rüzgâr enerjisi denilebilir. Güneşin yaydığı enerjinin milyarda biri yeryüzüne erişebilmektedir. Bu miktar dünya tüketiminin 15 bin katına denk gelmektedir ve sayısal değerinin $1,5 \times 10^{16}$ Mj olduğu tahmin edilmektedir. Güneş'ten gelen bu enerjinin yaklaşık olarak %1-2'si rüzgâr enerjisine dönüştürülebilmektedir. Bu enerjinin ise sadece yer seviyesi ile 100 m yükseklik arasında olan kısmından faydalanma imkânı bulunmaktadır (Karadeli, 2001).

Oldukça uzun bir süredir dünyanın çoğu ülkesinde rüzgâr milleri aracılığı ile rüzgâr enerjisinden su pompalama ve tane öğütme işlemlerinde faydalanılmıştır. Rüzgâr enerji santralleri (RES) tekil olarak uygulamalarda, bir güç şebekesine bağlanarak ya da bir fotovoltaik sistemle kullanılmaktadır (Saidur ve ark., 2011).

Rüzgâr enerjisi, güneş enerjisinin ortaya çıkardığı; karaların, denizlerin ve atmosferin eşit bir biçimde ısınmamasından kaynaklanan sıcaklık ve basınç farklarının oluşturduğu bir enerji türüdür. Rüzgâr enerjisinin geçmişi ilk yelkenlilerin ve rüzgâr

değirmenlerinden yararlanılmasına kadar uzanır. 1970’li senelerdeki petrol krizi rüzgâr türbinlerinin gelişim göstermesinde büyük rol oynamıştır. Modern rüzgâr türbinleri 2 veya 3 kanatlıdır ve kanat çapları bir metreden yüz yirmi metreye kadar ulaşabilir. Bu türbinlerden üretilen enerji bölgenin rüzgâr hızı ile üçüncü, kanat uzunlukları ile ikinci dereceden doğru orantılıdır (Kükrer, 2007). Rüzgârın hızını, yüksekliğinin artması ve engellerin azalması artırır. Rüzgâr gücü ise hızının küpü ile orantılı şekilde artar. Eş. 3.1 ve Eş. 3.2’den yola çıkarak Eş. 3.3 elde edilir. Elde edilen son eşitlikte (Eş. 1.2) bahsediliği gibi hızın küpüyle rüzgar arasında doğru orantı olduğu görülmektedir. Kısacası üretilen enerji, Rüzgârın esme saat süresine ve hızına bağlıdır (Akkaya, 2007).

$$E_k = \frac{1}{2} \dot{m} v^2 \quad (3.1)$$

$$\dot{m} = \rho V = \rho (\pi r^2 v) \quad (3.2)$$

1 saniye temel alınırsa,

$$\text{Güç} = \frac{1}{2} \rho v^3 \pi r^2 C_p \quad (3.3)$$

Rüzgâr enerjisinin kullanımı dünyada gittikçe artmaktadır. Rüzgâr enerjisinin dünyadaki potansiyelini hesaplamak amacıyla çeşitli metotlar uygulanmaktadır. Teknik olarak kullanılabilir rüzgâr enerjisi 53 TWs/yıl olarak hesaplanırken 2020 yılında dünya elektrik enerjisi arzının 25,579 TWs/yıl olacağı tahmin edilmektedir. Başka bir deyişle, dünyadaki rüzgâr enerjisi potansiyelinin hepsinin kullanılabilmesi durumunda dünya elektrik talebinin iki katından fazlasını üretebilmek teorik olarak mümkündür (Doğan, 2015). 50 metre ölçümleri ile oluşturulmuş Türkiye toplam rüzgâr enerjisi potansiyeli Çizelge 3.1’de arazi alanı ve rüzgâr hızı temelinde gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Türkiye toplam rüzgâr enerjisi potansiyeli (50 metre) (Anonim,2013)

| RÜZGÂR HIZI (m/s) | RÜZGÂR GÜCÜ (W/m ²) | TOPLAM ALAN (km ²) | RÜZGÂRLI ARAZİ YÜZDESİ | TOPLAM KURULU GÜÇ (MW) |
|----------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 7,5 – 8,0 | 400 – 500 | 5851,87 | 0,80 | 29259,36 |
| 8,0 – 8,5 | 500 – 600 | 2598,86 | 0,40 | 12994,32 |
| 8,5 – 9,0 | 600 – 800 | 1079,98 | 0,10 | 5399,92 |
| > 9,0 | > 800 | 39,17 | 0 | 195,84 |
| TOPLAM | | 9569,89 | 1,30 | 47849,44 |

3.3. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle kaynaklarının esası, bitkilerin fotosentez yardımı ile depoladıkları enerjiye dayanır. Güneş enerjisinin depolandığı organik madde olarak tekrar enerjiye dönüştürülebilir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında oldukça önem taşıyan klasik biyokütle kaynakları, dünya enerji gereksiniminin %15'ini karşılar (Dinçer ve Aslan, 2008).

Biyokütle yakacakları, yani bir diğer ismiyle biyoyakacak, katı, sıvı ya da gaz biçimlerinde biyokütle kaynağından üretilmektedir. Biyokütle kaynakları olarak tarımsal bitkiler ve atıkları, endüstriyel odun ve tomruk atıkları, çiftlik hayvanı atıkları ve yöresel organik madde atıklarını sayabiliriz. Biyoyakacak teknolojileri aracılığı ile ulaşım, ısınma ve elektrik elde etmek mümkün kılınmıştır. Çağımızda ısı tesislerinde, odun atıkları, tarımsal/çiftlik atıkları ve besin maddesi üretimi uygulamalarında ortaya çıkan atıklar ve çöp yığınlarından kaynaklanan metan gazından yararlanılmaktadır. Isı tesislerinde odun ve tarım materyallerinin yakılmasıyla, yakıtta hidrojen bakımından zengin bir içerik eklenmiş olur ve çevreye sadece kömür ve petrol kullanımına göre daha az miktarlarda SO_x, NO_x ve CO₂ bileşiklerinin verilmesi mümkün olur. Bu faydası, biyokütlenin çevre dostu bir enerji kaynağı olduğunu kanıtlamaktadır.

Dönüştürülen enerji ya elektrik enerjisine çevrilerek elektrik şebekesine verilmekte veya ısı tesislerindeki büyük su tanklarındaki suyun ısıtılması maksadı ile kullanılmaktadır. Isıtılan bu su borular yardımıyla ev, okul, hastane gibi binaların

radyatörlerine ulaştırılır. Bu da petrol-doğalgaz ithalat oranının azalması demektir (Saraçoğlu, 2002).

Biokütlenin üretim ve dönüşüm teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekte enerji üretimi için uygun olması, sera etkisi ve asit yağmurlarına neden olmaması, depolanabilir olması gibi olumlu yanları sıralanabilir. Olumsuz yönleri arasında ise düşük dönüşüm verimine sahip olması, tarım alanları için rekabet oluşturması ve su içeriğinin fazla olması sayılabilir (Elliott, 2007).

3.4. Jeotermal Enerji

Yerkabuğunun derinlerinde yoğunlaşarak biriken ısının meydana getirdiği ve bu ısının meteorit kökenli sulara yüzeye taşınması ile ortaya çıkan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına oranla daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar, jeotermal enerjidir. Yeraltına inen yağmur suları ya da diğer su kaynakları uygun yerlerdeki sıcak kaya ve magma tabakasının yanından geçerken ısınarak tekrardan yeryüzüne ulaşır. Jeotermal enerjinin yenilenebilir olması bu döngüden kaynaklanmaktadır (Dinçer ve Aslan, 2008).

Jeotermal enerji, ilk çağlardan günümüze kadar yalnızca tedavi ve yiyecekleri pişirmek amacıyla kullanılmıştır. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle kullanım alanı da genişlemiştir. Bu kullanım alanların başında elektrik üretimi, ısıtma ve endüstrideki çeşitli kullanımlar gelmektedir. Jeotermal kaynaklar kullanılarak üretilen elektrik, yakın zamana kadar yalnız hazne sıcaklığı 200 °C ve daha üstü olan jeotermal kaynaklardan gerçekleşmekteydi. Özellikle son zamanlarda geliştirilen ve ikili çevrim olarak isimlendirilen sistemle, buharlaşma noktaları düşük gazlar (Amonyak, izobütan vb.) kullanılarak, $70^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$ sıcaklığındaki suların ısısı dahi elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Bu konudaki teknolojik gelişmeler, dünyanın jeotermal enerji kapasitesi yüksek olan ülkeleri arasında bulunan ve enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla kendi öz kaynaklarını yüksek kapasiteyle kullanmayı hedefleyen Türkiye'yi doğrudan ilgilendirmektedir (Mertoğlu ve ark., 2015).

3.5. Hidrojen Enerjisi

Tabiatta bileşikler halinde oldukça çok miktarda hidrojen bulunur. Ancak doğadaki bu hidrojen serbest olarak bulunmaz. Bu yüzden doğal bir enerji kaynağı değildir. Buna ilaveten hidrojen birincil enerji kaynakları ile çeşitli hammaddelerden üretilmekte ve üretiminde dönüştürme işlemleri kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı geleceğin alternatif kaynağı diyebileceğimiz bir enerji taşıyıcısıdır (Kumbur ve ark., 2001).

Hidrojen, kullanım verimi yüksek ve çevre dostu olan bir yakıttır. Bu özellikler, hidrojenin kullanılmasını gerektiren başlıca iki nedendir (Ültanır, 1997). Hidrojen karbon bulundurmadığından fosil yakıtların neden olduğu çevresel sorunlara yol açmaz. Hidrojen ısınmadan elektrik üretimine kadar farklı alanların ihtiyacına cevap verebilecek niteliktedir (Kumbur ve ark., 2001).

3.5.1. Hidrojen enerjisinin gelişimi

İdeal bir yakıt olan hidrojenin yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için; üretim, depolama uygulama ve ekonomik olarak karşılaşılan problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Bu konuda başta ABD, Japonya, Güney Kore ve Türkiye olmak üzere, birçok ülkede yoğun çalışmalar devam etmektedir. Yapılan bu araştırmalar, hidrojenin yaygın bir şekilde kullanımını için halen en büyük problem olarak bilinen maliyet konusunun en kısa zaman içinde çözüleceğini ve hidrojenin fosil yakıtlarla baş edebilecek hale gelebileceğini göstermektedir (Şenol, 2010).

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1820'lere kadar dayanır fakat bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabirmiştir. 1970'li yıllardan sonra hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakışın ve ilginin arttığı söylenebilir (Ültanır, 1997).

Yakıt olarak hidrojen kullanan ilk uçak ABD’de 1956 yılında denenmiştir. Eski Sovyetler Birliği’nin hidrojenle uçan ilk uçağı ise 1988 yılında yapılmıştır. ABD Lockheed firması hidrojenle çalışan kargo uçağı geliştirmiştir. Son on beş yıllık süre içerisinde hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otomobillere, otobüslere uygulanarak denemeler yapılmıştır. Ballard, BMW, Buick, Daimler Benz, Ford, G.M., Honda, Mazda, Suzuki, Toyota gibi otomobil firmalarının 1990 öncesi deneme ve demonstrasyon amacıyla ürettikleri hidrojenli araçlar vardır (Ültanır, 1997).

Hidrojen enerjisi teknolojisinin Dünya’da yaygınlaşabilmesi için, bu yakıtın taşınması, emniyeti ve bunları kullanacak olan uçak, otomobil gibi araçlarda yapılacak değişimler, elektrokimyasal çevrimler ve bütün uygulama alanları kapsamında standartların belirlenmesi gereklidir. Uluslararası Enerji Ajansı Hidrojen Programı Yürütme Komitesi ve Uluslararası Standartlar Organizasyonu tarafından oluşturulan komite bu konuda araştırmalar yapmış ve birçok standart saptamıştır. Fakat bu konuda halen gelişmekte olan bazı yeni teknolojiler konusunda araştırmalar devam etmektedir (Şenol, 2010).

3.5.2. Hidrojen üretimi

Hidrojen, genel olarak hidrokarbonlardan ve sudan üretilmektedir (Wilhelm ve Fowler, 2006). Hidrokarbonların tükenebilir oluşu gelecekte hidrojenin daha çok sudan üretilmesini ve üretim teknolojilerinin bu şekilde geliştirilmesini gerektirmektedir. Son zamanlarda araştırmalar bu yönde yoğunlaşmaktadır (Winter ve Fuchs, 1991).

Hidrojen üretiminde bütün enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar ve biokütle ve benzeri materyaldir. Hidrojen üretim yöntemlerinin başında gelen suyun doğrudan elektrolizi için elektrik gereksinimi, fosil yakıtlardan, hidroelektrik kaynaktan, nükleer güçten, jeotermal enerjiden, güneş, rüzgâr ve dalga enerjilerinden üretilir. Gelecek için üzerinde en çok durulan yöntem fotovoltaiik güneş üreteçlerinin kullanılmasıdır. Hidrojen suyun ısıl parçalanması (termal kraking) ile de üretilmektedir. Başka bir hidrojen üretim

yöntemi ise doğal gazın ve gaz hidrokarbonların buhar reformasyonudur (Ültanır, 1997). Son dönemin gözde üretim yöntemi ise lazer kullanılarak gerçekleştirilebilen düşük kapasitede fakat yüksek saflıktaki üretim türüdür.

Güneş enerjisi kullanılarak fotoelektro kimyasal yöntemle hidrojen üretilmektedir. Farklı bir yöntem olarak fotobiyolojik metodla, yeşil yosunlardan doğal fotosentez işlevlerinden yararlanarak hidrojen üretilmektedir. Daha başka bir yöntem ise çeşitli hidrür bileşiklerinden kimyasal yöntemlerle hidrojen elde edilmesidir. Bunların en önemlisi sodyum borhidrürdür. Alternatif olarak, nükleer enerji kullanarak hidrojen üretimine, dünya çapında büyük bir ilgi oluşmuştur. Hidrojen; nükleer reaktörler kullanılarak elektroliz veya termoliz yöntemiyle karbondioksit emisyonuna yol açmadan üretilebilir (Hung ve ark., 2008). Aşağıda Şekil 3.1’de hidrojen üretim yöntemleri verilmektedir.



Şekil 3.1. Hidrojen üretim yöntemleri (Anonim, 2008)

3.5.3. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin, günlük ve sezonluk enerji üretimi ve ihtiyacı arasındaki farklılıkları giderebilmek için depolanması gerekmektedir. Farklı hidrojen depolama sistemleri vardır. Hidrojenin yoğunluğu düşüktür. Bu özelliği depolamada problemlere yol açmaktadır. Sektörde hidrojenin depolanması tuz yatakları ya da basınçlı tanklar yoluyla gerçekleştirilmektedir (Sherif ve ark., 2005).

Sıkıştırılmış Gaz

Hidrojenin en yaygın depolama yöntemi, hidrojeni gaz olarak basınçlı tanklarda depolamaktır. Hidrojen çok hafiftir. Bu yüzden hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür ve yüksek basınçtan dolayı depolama tanklarının duvarları mukavim olmalıdır. Bu zorunluluk tankların ağır olmasını gerektirmektedir. Bu durum, hidrojenden elde edilecek verimi azaltmaktadır (Muir ve Yao, 2011).

Sıvı Hidrojen

Hidrojenin sıvılaştırılması için enerji harcanması gerekir. Harcanacak bu enerji, sıvı hidrojenin enerjisinin yaklaşık 1/3'ü kadardır. Hidrojen sıvılaştırılması işlemiyle üretilen yüksek enerji yoğunluklu ürün, genel olarak uzay çalışmalarındaki gibi kısıtlı depolama hacimlerinin söz konusu olduğu durumlarda kullanılmaktadır. Buna ilaveten prototip, hidrojenle çalışan araçlarda özel olarak geliştirilmiş sıvı hidrojen tankları kullanılmaktadır (Sherif ve ark., 2005).

Hidrojen gaz fazındayken kapladığı hacim fazladır. Hidrojenin kapladığı bu hacmi azaltmak amacıyla hidrojeni sıvı halde depolamak gerekmektedir. Bunu yapabilmek için de yüksek basınç ve soğutma işlemleri gerekir. Sıvı hidrojen, 900 bar basınç altındaki hidrojen gazıyla aynı yoğunluktadır. Fakat sıvı depolama, gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınçlarla çalıştığı için daha güvenlidir. Ayrıca sıvı hidrojenin depolama tankına ağırlık olarak oranı % 26 civarındadır (Muir ve Yao, 2011). Sıvı depolama süreçlerindeki kaçınılmaz sorun, hidrojenin sürekli dışarıdan ısı soğurarak

gaz fazına geçmesi ve kabın basıncının artmasına mani olmak için bu gaz fazın dışarı atılması gerekliliğidir.

Hidrokarbonlar

Yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanarak hidrojen, hidrokarbonlardan ayrıştırılabilmektedir. Metanol diğer hidrokarbonlu yakıtlara oranla daha basit bir biçimde (200-300°C) ayrışır ve daha az emisyon yaratmaktadır.

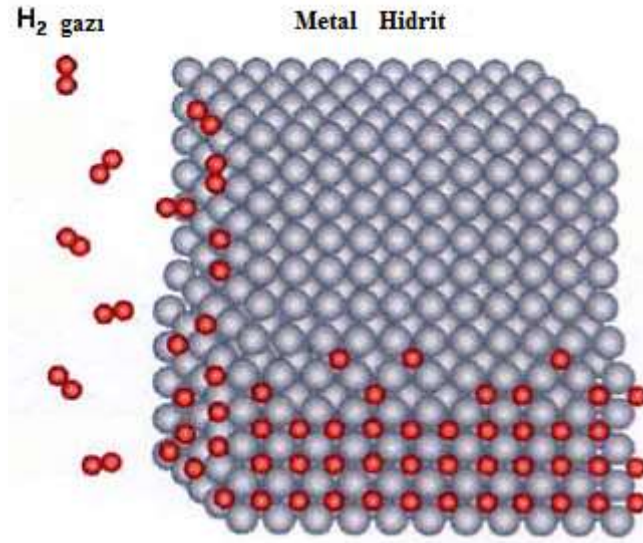
Metanol ve hidrokarbonlu yakıtlar pahalı hidrojen depolama ve dolun tesislerine gerek bırakmadığından dolayı hidrojen enerjisine geçişte oldukça önemli bir alternatif olarak bilinmektedir. Ancak, bazı cihazlarda bir hidrojen dönüştürücüye ihtiyaç olması bu yöntemin en belirgin ve büyük eksikliğidir (Muir ve Yao, 2011).

Karbon Nanotüpler

Bu yöntem, hidrojeni basınç altında yoğun gözenekli süper aktif grafit yüzeyine depolar. Uygulamaya göre ortam şartları (soğuk ortam ya da oda sıcaklığı) değişir. Hali hazırdaki sistem ağırlık olarak % 4 hidrojen depolayabilmekte olup, bu verimin % 8'e çıkması istenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzetilebilir. Ancak bu yöntemde farklı olarak, basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulmaktadır. Grafitler ek bir ağırlık yaratmasına rağmen, aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir (Kruger ve ark., 2003).

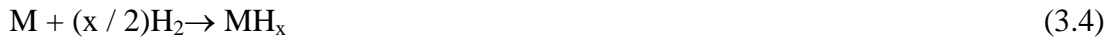
Metal Hidritler

Oldukça ağır olan metal hidritler, hidrojeni emen özellikleriyle bilinirler ve katı şekilde hidrojen depolaması için kullanılırlar. Hidrojen gazı metal hidrit tarafından sünger gibi emilerek gözenekleri içinde depolanır. Metal hidritler ve bazı alaşımlar belirli basınç ve sıcaklıklarda sürekli olarak hidrojeni emebilir ve serbest bırakabilir (Rand ve Dell, 2005). Aşağıda Şekil 3.2'de metal hidritin hidrojeni emme sistematığı gösterilmiştir.

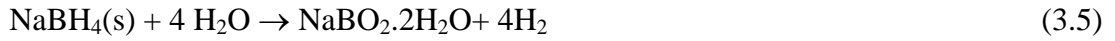


Şekil 3.2. Hidrojen gazının metal hidrit kristallerinin içine yerleşmesi

Küçük boydaki hidrojen-hibrit pilleri ve elektrikli araçlar için büyük piller ticarileştirilmiştir. Hidrojen hibrit klima sistemleri, soğutucu ve ısı pompa cihazları üzerinde çalışmalar sürmektedir. Bunların kloroflorokarbona ihtiyacı olmadığından bu sistemlerin ozon tabakasına zararı dokunmayacaktır. Hidrojen-hibrit klima ve buzdolabı sistemlerine geçişin ozon tabakası üzerinde olumlu sonuçlar doğuracağı beklenmektedir (Momirlan ve Veziroğlu, 2002). Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasitelerinden dolayı alüminyum ve bor içeren karmaşık hidrürler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Metal hidrürler şeklinde hidrojen depolama reaksiyonu basit bir biçimde Eş. 3.4'te görülmektedir.



şeklinde ifade edilebilir. Bor içeren karmaşık hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımakta ve katı halde ağırlıkça % 10,8 hidrojen içeren sodyum borhidrürü ($NaBH_4$) esas almaktadır. $NaBH_4$, katalizörlü çözelti ortamında aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini verir ve sodyum metaborata ($NaBO_2$) dönüşür. $NaBH_4$ ve $NaBO_2$ 'in, 100 gram suda ve 25 °C sıcaklıktaki çözünürlükleri sırasıyla 55 ve 28 gramdır (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).



Reaksiyondan açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katı olduğu (Eş. 3.5) görülür. Suyun parçalanması ile NaBH_4 'de bulunana eşit miktarda hidrojen, açığa çıkar. H_2O ve NaOH ilavesi ile NaBH_4 'ün çözeltideki oranı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilir ve bu da sistemde ağırlıkça % 4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına imkân sağlar. Depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve hidrolizin katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesi NaBH_4 şeklinde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü olarak tanımlanabilir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2008). NaBH_4 'ün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli olay, denklem 2'deki gibi oluşan NaBO_2 'in tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesidir. Bu konudaki araştırmalar genel olarak; borhidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve reaksiyon sonucu oluşan NaBO_2 'in tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesine dayanmaktadır (Gürü ve ark., 2013).

3.5.4. Hidrojenin taşınması

Çağımızda en ekonomik taşıma yöntemi olarak hidrojenin sıvı olarak ulaştırılması kabul görmüştür. Doğalgaz ya da hava gazı gibi hidrojen de borular yardımıyla her yere kolay ve güvenli bir şekilde taşınabilmektedir. Hidrojenin boru yardımıyla taşınmasına en güzel örnekler; Teksas'ta petrol sanayisinin kullandığı 80 kilometre uzunluktaki boru şebekesi ve Almanya'nın Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve günümüzde 15 atmosfer basınç altında hidrojen taşımaya sürdüren 204 kilometrelik boru hattıdır. Basıncı hidrojenin çelik tüpler içerisine konularak taşınması, geçmişten günümüze kadar geliştirilen çoğu deneme amaçlı, hidrojen ile çalışan taşıtlarda kullanılan metot olmuştur. Ancak bu yöntemde görülen en büyük problem çelik tüplerin ağırlığıdır. Bu metottaki ağırlık probleminin yanında tank hacmi de artmaktadır. Bu da maliyeti arttırır. Başka bir problem de hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmal zorluğudur (Bozkurt, 2005).

Taşıma maliyetine etki eden faktörler; taşıma yöntemi ve mesafedir. Boru hattı ile taşıma yönteminde birim zamanda taşınabilen enerji miktarı da bu maliyete etki eder.

Hidrojeni taşımak için karayolunu kullandığımızda mesafe arttıkça maliyet de artacaktır. Özellikle bu taşıma çeşidinde işçilik maliyetinin payı yüksektir. Hidrojeni deniz yoluyla taşıdığımızda ise oldukça uzun bir seyahat süresi olduğundan yalnızca sıvılaştırılmış hidrojenin taşınması uygun görünmektedir (Bozkurt, 2005).

Günümüzde petrol tankerlerinden sızan ya da kaza ile her yıl denizlere yayılan binlerce ton ham petrol, telafisi çok zor hatta olanaksız olan oldukça büyük çevre felaketlerine sebep olmaktadır. Elektrik enerjisi taşıma ve dağıtma hatlarında ise, yine büyük enerji kayıpları vardır. Ülkemizde bu enerji kayıplarının Keban Barajı'nın üretebildiği elektrikten yaklaşık bir buçuk kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Maliyet ve çevre açısından kömürün çıkarılıp dağıtılması da çok uygun bir işlem değildir. Doğalgaz ve petrol yatakları ise yalnızca belirli bölgelerde bulunur. Bundan dolayı bu yakıtların kullanılacakları yerlere boru hatları yardımıyla ulaştırılması oldukça maliyetli olur. Hidrojen ise her yerde bölgesel olarak üretilebileceği için çok uzun boru hatlarına ihtiyaç yoktur ve iletim kayıpları söz konusu değildir (Anonim, 2008).

Uçaklar (jet motorları) yüksek sıcaklıktaki egzoz gazlarının itme gücünü de kullanarak hareket eder ve günümüzde bu uçaklarda kullanılan yakıtın kaza sonucu yanmasıyla aşırı sıcaklık ve duman ortaya çıkmakta ve bununla birlikte birçok insan hayatını kaybetmektedir. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında ise herhangi bir yanma durumunda havadaki oksijenle birleşerek su-su buharından başka bir gaz çıkmayan hidrojen alevi, bahsi geçen diğer yakıtlara oranla daha az duman açığa çıkarır. Bundan dolayı direkt alev ile temas edilmediği sürece tehlike yaratmaz (Johnston ve ark., 2005).

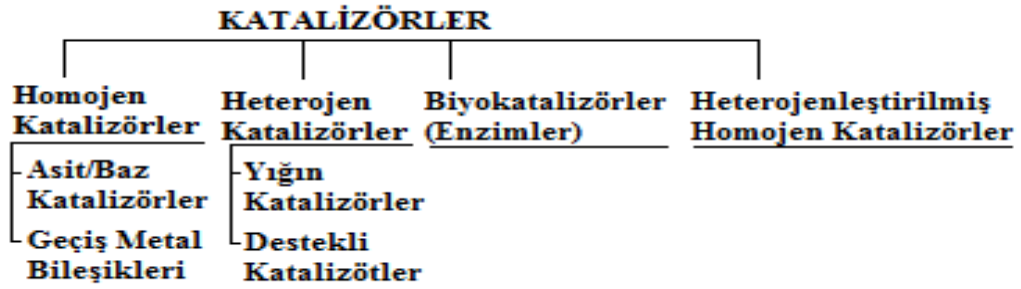
4. KATALİZÖR

Genel olarak katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşüren, düşen aktivasyon enerjisine bağlı olarak tepkimenin hızını her yönde arttıran, kendisi ise herhangi bir kimyasal değişime uğramadan kalan maddeye denir. Başka bir ifade ile oluşan kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denirken, hızlandırma işlemi için kullanılan maddelere ise katalizör denir. Kataliz olayı, katalizör ve tepkimeye giren maddeler aynı fazdaysa homojen kataliz, farklı fazda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır. Heterojen katalizör olarak en sık kullanılan yapılar, atom numaraları büyük olan 3d geçiş metallerinin (platin, rutenyum, rodyum, paladyum vb.) tek ya da birlikte kullanılan halleridir. Yüksek sıcaklık şartlarında, tepkimeye giren (girdiler) ve tepkimeden çıkanlar (ürünler) bozulabilirler. Bunun gibi durumların yaşanmaması için katalizör kullanılarak tepkimenin hızı düşük sıcaklıklarda dahi arttırılır. Ancak katalizörler, termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir reaksiyonu kendiliğinden yürür hale getiremezler (Tanaka, 1999).

Genel olarak her reaksiyon için özel olan katalizörler, heterojen katalizde ufak parçalar halinde veya geniş bir yüzeye dağıtılarak reaktifler ile etkileştirilir. Bu işlemdeki amaç tepkimenin verimini ve hızını arttırmaktır. Katalizörler, verimli oluşları, safsızlıkları minimum seviyelere indirmeleri, yüksek seçicilik sağlamaları ve ayırma süreçlerine gereksinimi azaltmaları açısından da kimya endüstrisinin sıklıkla kullandığı sarf malzemesidir. Ayrıca iyi bir katalizör yüksek kararlılıkta olmalıdır. Kararlılık katalizörün ne kadar süre işlevini sağlayacağını göstergesidir (Solomons ve ark., 1999).

4.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler genel olarak katı, sıvı ya da gaz fazında bulunabilirler. Endüstride kullanılan katalizörler ise genel olarak sıvı veya katı fazdadır. Kullanıldıkları süreçlere göre ise katalizörleri homojen katalizörler, heterojen katalizörler, biyokatalizörler (enzimler) ve heterojenleştirilmiş katalizörler olarak Şekil 4.1'deki gibi sınıflandırabiliriz.



Şekil 4.1. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)

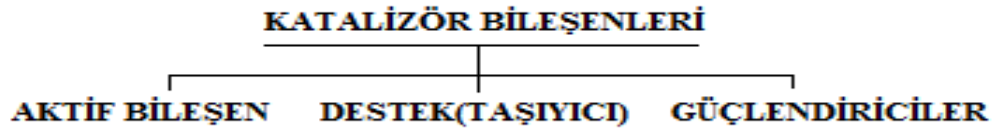
Heterojen katalizörler, genellikle katıdır ve gaz ya da sıvı reaktanlarla temas halindedir. Bu reaktanlar, heterojen katalizörün yüzeyine tutunurlar. Bugün bu tip katalizörler ürün kalitesinin yüksek olması, kontrolünün iyi olması gibi sebeplerle yaygın olarak kullanılırlar. Homojen katalizörler ise tepkimelerde reaktanlar ile aynı fazda olan, ürünün katalizörden ayrılmaması gibi bir dezavantaja sahip katalizörlerdir (Solomons ve ark., 1999).

Heterojen katalizör çeşitlerinden olan destekli katalizörler, destek adı verilen alüminyum oksitler, TiO_2 , aktif karbon, zeolitler, silika gel, magnezyum oksit, zirkonyum oksit ve aluminasilikatlar gibi genellikle katı inert maddelerin yüzeylerine, metaller gibi aktif maddelerin uygulanmasıyla oluşan katalizörlerdir (Tanaka, 1999).

Katı katalizörlerin gözenekli yüzey yapıları tepkime hızına etki eden kütle aktarım direncinin önemli bir bölümünü oluşturur. Oluşan bu iç kütle aktarım dirençleri kimi zaman çok büyük olmakta ve reaksiyon hızını kontrol eden mekanizma rolünü üstlenmektedir. Dolayısı ile sadece aktif sitelerin kabiliyeti değil reaktif ve ürünlerin ulaşım sorunlarının da katalizör tasarımında dikkate alınması gerekir.

4.2. Katalizör Bileşenleri

Heterojen katalizörler üç farklı bileşenden (Şekil 4.2) oluşurlar. Bunlar; aktif bileşen, destek (taşıyıcı) ve güçlendiricilerdir (Levenspiel, 1972).



Şekil 4.2. Katalizör bileşenleri (Levenspiel, 1972)

Aktif bileşenler, üretilecek katalizörü tasarlarken ilk olarak karar verilmesi gereken ve kimyasal reaksiyondan sorumlu olan bileşenlerdir. Destek maddeler, aktif bileşen için yüzey alanı sağlarlar. Aynı zamanda katalizörün mekanik özelliklerini iyileştirerek katalizörün kolaylıkla ve daha uzun süre kullanılabilmesini sağlarlar. En iyi bilinen destekler (taşıyıcı) metal oksitlerdir ve yüksek ergime noktasına sahiptirler. İdeal bir destek malzemesi yan reaksiyonlara sebep olacak katalitik aktiviteye sahip olmamalıdır. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , aktif karbon, çift atomlu killer, zeolitler ve bazı seramik yapılar destek çeşitlerine örnek verilebilir. Güçlendiriciler ise aktif bileşene ve desteğe yardımcı olmak amacıyla yapıya küçük miktarlarda ilave edilen ve bunun sonucunda istenilen aktiviteye ulaşılmasını sağlayan, seçiciliği ve kararlılığı arttıran maddelerdir.

Katalizörlerin ana bileşenlerinin yanı sıra katalizörlerin aktivite, kararlılık ve seçicilik gibi özelliklerini değiştiren inhibitörler ve promotörler (katalizör etkinleştiriciler) vardır. İnhibitörler, kimyasal reaksiyona olan etkisi katalizörler gibi tepkime hızını arttırmayıp, tam tersi aktifleşme enerjisini artırıp reaksiyonun hızını azaltan maddelere inhibitörler denir. Başka bir deyişle inhibitörlere negatif katalizörler demek mümkündür. Genel olarak görevleri, aktivite, kararlılık ve seçicilikte azalma yaratmaktır (Hagen, 1999).

Promotörleri tek başına kullandığımızda katalizör özelliği göstermezler veya oldukça az gösterirler. Bazı promotörler, katalizörlerin aktif bileşenleriyle reaksiyon verir. Bu etkileşim aktif katı bileşenin elektron ya da kristal yapısını değiştirebilir. Metal ve metal oksit katalizörlere eklenen metal iyonları, katalizör eklenmeden önce

katalizöre katılan ya da katalizör eklendikten sonra tepkime sırasında katılan asit ve bazlar yaygın olarak kullanılan promotörlerdir (Hagen, 1999).

4.2.1. Katalizör terimleri

Katalizör terimleri genel olarak katalizörlerin birbirlerinden farklı olarak gösterdikleri özelliklerdir. Bu özellikler; aktivite, seçicilik, kararlılık, katalizör ömrü ve aktif merkezlerdir. Ayrıca katalizör ilavesi sonrası tepkimede meydana gelebilen bazı olaylar vardır. Bunlar, zehirlenme sinterlenme ve karbonlaşmadır. Katalizör terimlerini Şekil 4.3'teki gibi sınıflandırabiliriz.

KATALİZÖR TERİMLERİ

| | | | | | | |
|------------|-----------|----------------|--------------|------------|-------------|-------------|
| — Aktivite | Seçicilik | Katalizör ömrü | Aktif Merkez | Zehirlenme | Sinterlenme | Karbonlaşma |
|------------|-----------|----------------|--------------|------------|-------------|-------------|

Şekil 4.3. Katalizör terimleri

Katalizörün performansını etkileyen en önemli özelliklerinden birisi olan aktivite, belirli şartlarda katalizörün birim ağırlık, hacim ve ya alanındaki dönüşüm oranıdır. Katalizörün kimyasal özelliklerine, tepkimede ihtiyaç duyulan yüzey alana ve buradaki aktif merkezlerdeki atomların dağılımına bağlıdır (Leeuwen ve Chadwick, 2011).

Katalizör performansının diğer bir etkeni olan seçicilik, bir katalizörde arzu edilen ürünün çok yüksek oranda ortaya çıkabilmesi, buna karşın yan ürünlerin de bu oranda ortaya çıkamaması yani en az düzeyde kalması olayıdır. Katalizörlerde seçicilik bazı özelliklere bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bunlar; katalizörün türü, yapısı, tepkimeye giren maddenin içeriği ve sıcaklıktır (Leeuwen ve Chadwick, 2011).

Bir katalizörün ömrü o katalizörün ekonomikliği hakkında bilgi verir. Ne kadar uzun süre kullanılabilirse o kadar verimli ve ekonomiktir. Katalizörün ömrünü ise bu katalizörün kimyasal, termal ve mekanik dayanıklılığı etkiler. Aynı zamanda bu etkenlere bozunma, zehirlenme ve karbon çökmesi faktörlerini de ekleyebiliriz. Bütün bu faktörler, katalizörün kararlılığına etki edecektir. Katalizör seçiminde, Şekil 4.4'te görüldüğü üzere daha çok etkileyenden aza doğru sırasıyla seçicilik, kararlılık ve aktivite etkilidir (Leeuwen ve Chadwick, 2011). Katalizörün verimliliği ve ekonomikliğini etkileyen önemli faktörlerden biri olan katalizör ömrü, çok sayıda reaksiyon gerçekleştikten sonra bile katalizörün varlığını sürdürebiliyor olmasıdır. Bazı durumlarda katalizör ömrü kısa olabilir. Bu durumun başlıca nedeni başlangıç yani tepkimeye giren maddelerde bulunan safsızlıklardır (Atkins ve ark., 1999).

SEÇİCİLİK > KARARLILIK > AKTİVİTE

Şekil 4.4. Katalizör seçiminde önem sırası (Leeuwen ve Chadwick, 2011)

Katalizörlerin tüm yüzeyleri aktiflik göstermez. Reaksiyon aktif merkezler adı verilen bölümlerce katalizlenmektedir. Bu aktif merkezlerin oluşumunda en önemli faktör, yüzey düzensizliği ve kristalin köşelerindeki çatlaklardan dolayı oluşan kararsız atomlardır. Bir katalizörde bu merkezlerden ne kadar fazla varsa o katalizör de o kadar aktif olacaktır (Atkins ve ark., 1999).

Zehirlenme, tepkimeye giren maddelerdeki safsızlıklardan ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin daha önce bahsedilen etkin yani aktif merkezlerin üstünde geri dönüşümsüz olarak tutunmasıyla oluşur. Buradaki geri dönüşümsüzlükten kasıt, tutunma reaksiyonunun tersinmez oluşudur. Eğer reaksiyon ürünlerinden biri zehirlenme meydana getiriyorsa katalizör o tepkimeye uygun değildir ve bu zehirlenme çeşidine katalizörün kendi kendini zehirlenmesi denir. Bu zehirlenme tepkime yavaş yavaş hızını düşürürken belli bir zaman sonra tepkime tamamen duracaktır (Atkins ve ark., 1999). Katalizörler, kullanıldıkça yüzey alanlarında belirgin şekilde küçülmeler ile de aktivite kaybı görülmektedir. Sıcaklık ise bu olayı

daha da hızlandıracak bir faktördür. Yüksek sıcaklıklarda bu olayın daha hızlı olmasına sinterlenme denmektedir (Atkins ve ark., 1999).

Sonuç olarak; katalizörün ömrünü belirleyen, katalizörün aktivitesindeki düşüşün bazı sebepleri vardır. Bunlar; zehirlenme, yüksek sıcaklıklarda oluşan sinterlenme, karbonlaşma ya da tepkime bileşenlerinin sürüklenmesi ile katalizör miktarının azalmasıdır. Karbonlaşma, katalizörün üzerindeki tortulların ya da karbonlu bileşiklerin gözeneklere yığılarak aktif merkezleri tıkamasıdır (Gürel, 2001).

4.3. Katalizörlerin Deaktivasyonu

Teorik olarak üretilen ideal bir katalizörün tükenmesi mümkün değildir. Ancak pratik olarak oluşan tepkimeler sonrasında bu katalizörün bazı değişimlere (özellikle kimyasal) uğradığı ve bunun sonucunda aktivitesinde düşme olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç da katalizörün belirli bir süreçte değiştirilmesi ya da yenilenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Katalizörlerin ömürleri farklıdır. Kimisi aktivitesini çok kısa sürede kaybederken kimisi uzun süre aktivitesini korur. Örnek verecek olursak; amonyak üretiminde platin katalizörün oldukça yavaş bir şekilde azaldığı görülürken, petrol endüstrisinde hidrokarbon reaksiyonlarında katalizörler saniyeler içinde deaktivite olurlar (Gürel, 2001).

4.4. Destekli katalizörler

Kimya endüstrisinde kullanım alanı çok olan destekli katalizörler, özellikle maliyetleri, aktiviteleri, seçicilik ve yenilenebilirlik özellikleri bakımından tercih edilirler. Heterojen katalizörlerin oldukça büyük bir kısmını oluşturan destekli katalizörler, katalitik açıdan aktif bileşenlere sahiptirler. Bu bileşenlerin çoğu metallerdir (Hagen, 1999).

Destek maddeleri tek başına katalitik yönden aktiviteye sahip değildirler. Bu desteklerin asıl görevi aktif fazı dağıtıp aynı zamanda aktif yapının fiziksel bütünlüğünü sağlıyor olmalarıdır. Tek başlarına aktif olmamalarına rağmen Al_2O_3 ,

TiO₂, aktif karbon vb. gibi destek maddeleri, tepkimeye ve tepkime koşullarına bağlı olarak katalitik aktiviteyi etkilerler. Bu duruma zayıf katalizörlerde mekanik gücü iyileştirip aktiviteyi artırıcı etkide bulunmaları örnek olarak verilebilir. Bu katalizör tiplerinin üretiminde genellikle çöktürme veya emdirme yöntemi kullanılır (Indovina, 1998).

4.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

En önemli ve temel katalizör hazırlama metotları; sol-gel, çöktürme ve emdirme yani impregnasyon yöntemleridir. İmpregnasyon işlemi ile katalizör hazırlamak özellikle çöktürme işlemine göre daha kolay bir yöntemdir. Bu yöntemlere ilave olarak destek kullanılarak üretilen katalizörleri ve raney katalizör hazırlama yöntemini de ekleyebiliriz.

4.5.1. Çöktürme yöntemi

Çöktürme yönteminde iki veya daha fazla çözelti bir araya getirilip koloidal yapılar oluşturulur ardından santrifüj işlemiyle çöktürme yapılır. Çöktürme yöntemi genel olarak içeriğinde yoğun olarak metallerin olduğu katalizörlerde kararlılık, reaksiyon sonucu oluşan ürünün homojenliği ve nano boyutta metal kristallerinin oluşturulması açısından daha çok tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem ile üretilen katalizörlerde katalizörün içeriğindeki metal ve taşıyıcılar (destek) birbirleriyle yoğun bir etkileşim içindedir. Fakat bu yöntemde çevre koşulları katalizör hazırlanmasını oldukça fazla etkiler. Örneğin bu çevre koşulları; pH ve sıcaklık değişimleridir (Campanati ve ark., 2003).

4.5.2. Emdirme (İmpregnasyon) yöntemi

Emdirme yönteminin ana prensibi aktif bileşenli karışımın destek maddesine emdirilmesidir. Genel olarak aktif olan bileşen fiyat olarak ucuz değilse bu yöntemi kullanmak daha caziptir.

Çöktürme yöntemiyle emdirme yöntemi karşılaştıracak olursa; emdirme yöntemi ile üretilen katalizörlerin yüzey alanları daha büyük olacaktır ve bu da avantaj sağlayacaktır (Campanati ve ark., 2003).



5. SODYUM BORHİDRÜR DEN HİDROJEN ELDESİ

Sodyum borhidrür, NaBH_4 , beyaz renkli, toksiklik özelliği göstermeyen, kuru durumda 300°C ' ye kadar kararlı olan bir bileşiktir. Sodyum borhidrür, oldukça yüksek miktarlarda hidrojen depolayabilir ki bu depolama kapasitesi teorik olarak %10,8'dir. Sodyum borhidrür ile hidrojen depolama yönteminde, hidrojen sisteminde tepkimelerin iyileştirilmesi, enerji maliyetlerinin azaltılması ve sistem yan ürünlerinin temizlenmesi sağlanırsa bu yöntem hidrojen depolama yöntemleri arasındaki en iyisi denilebilir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).

Sodyum borhidrür ile havadaki nem karşılaştıklarında NaBH_4 , sodyum metaborat ve hidrojene (Eş. 5.1) yavaşça parçalanır. Sodyum borhidrürden hızlı ve kontrollü bir şekilde hidrojen üretimi asidik bileşikler ve rutenyum, nikel, kobalt, platin, kobalt gibi katalizör görevi gören metallerin tek yada çoklu olarak ilavesiyle oluşturulan katalizörlerle gerçekleştirilebilir. Sodyum borhidrür çözeltisinin katalizör kullanılarak verdiği ekzotermik hidroliz reaksiyonu (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010) aşağıda Eş. 5.1'de verilmiştir:



$$\Delta G^\circ_{298} = -321 \text{ kJ/mol-NaBH}_4$$

Sodyum borhidrürün tamamı hidrolize uğradığında 2,37 litre $\text{H}_2/\text{g NaBH}_4$ oluşur. Tepkime sonucu oluşan bu hidrojenin yarısı NaBH_4 'ten, diğer yarısı da sudan gelmektedir. Bu sebepten dolayı oluşan hidrojen miktarı oldukça fazladır ve ağırlık başına enerji içeriği açısından bilinen farklı mobil hidrojen depolama teknikleriyle kolaylıkla rekabette bulunabilir. Bunların yanında sodyum borhidrür çözeltilerinin oldukça uzun zaman dilimlerinde kararlılıklarını koruyabilmeleri, yanabilen malzemeler arasında olmamaları gibi avantajları da vardır (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010).

Sodyum borhidrürün hidrolizi için çeşitli homojen ve heterojen katalizörler kullanılır. Üretilen bu katalizörlerden homojen olanlar değişik organik ya da anorganik asitlerin ve bazı metal tuzlarının sulu çözeltilerinin temelinde hazırlanır. Homojen katalizöre oranla daha çok tercih edilen heterojen katalizörler ise destek maddenin metal tuzları çözeltileri ile değişik metotlarla emilmesiyle üretilir. Aktif metaller olarak yararlanılan ekonomik ederi yüksek platin, rutenyum yerine nikel, kobalt, demir, bakır, mangan vs. gibi daha ucuz metaller ya da onların farklı oranlarda bir araya getirilmeleri ile katalizörler oluşturulabilir. Örneğin; Li ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, NaBH_4 'den hidrojen üretmek için destek madde olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve aktif bileşenler olarak da Ni-Co-P metalleri kullanılarak katalizör hazırlanmıştır. Katalizörün ömrü, pH, NaBH_4 derişimleri gibi değişkenler incelenmiştir. Sonuçların desteklenmesi maksadı ile XRD, EDS, SEM gibi analizler de yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre ağırlıkça %4 NaOH kullandıklarında maksimum hidrojen üretim hızı $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $6599,6\text{ mL g}^{-1}\text{ min}^{-1}$, aktivasyon enerjisi ise $52,05\text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur (Li ve ark., 2014).

Sodyum borhidrürden hidrojen eldesinde Li ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmaya benzer bir şekilde; Rakap ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada aynı aktif metaller yani kobalt (Co)-nikel(Ni)-fosfor(P) kullanılmış ancak bu sefer destek (taşıyıcı) olarak paladyum (Pd) ile aktive edilmiş titanyum oksit (TiO_2) kullanılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda ise aktivasyon enerjisi $57,0\text{ kJ mol}^{-1}$ bulunmuştur. SEM analizi sonucu parçacık büyüklük oranı 20-30 nm arası çıkmıştır. Bu sonuca katalizör yüzeyindeki Co:Ni:P aktif metal oranları 94:5,3:0,7 şeklinde düzenlendiğinde ulaşılmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı ise $55\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $3780\text{ mL g}^{-1}_{\text{katalizör}}\text{ min}^{-1}$ bulunmuş, ayrıca yapılan 5 tekrarda katalizörün aktivitesinin %86,4 oranında korunduğu görülmüştür (Rakap ve ark., 2011).

Ingersoll ve arkadaşlarının 2007 de yaptığı başka bir çalışmada ise aktif metaller olarak nikel (Ni)-Kobalt(Co)-Bor(B) kullanılmış ancak destek maddesi kullanılmamıştır. Yapılan çalışmalara göre aktivasyon enerjisi 62 kJ mol^{-1} bulunmuştur. Deneyler, farklı NaOH derişimlerinde denenmiş ve en iyi sonuç ağırlıkça %15 NaOH kullanılan çalışmada bulunmuştur (Ingersoll ve ark., 2007).

Yapılan diğer çalışmalarda farklı NaOH oranlarının en iyi sonuçları verdiği dair bilgiler bulunmaktadır. NaOH çözelti içerisinde iyonlaştığında BH_4^- iyonları etkileşime girmekte, bazı katalizör veya çalışma ortamları için bu etkileşim olumlu sonuçlar vermektedir. Dolayısı ile tepkime ortamındaki NaOH derişiminin kullanılan katalizör ile uyumu mutlaka kontrol edilmelidir.

Walter ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada katalizör hazırlarken metal olarak; Ni_3B , Co_3B ve Rutenyum kullanılmıştır. Katalizör, metal tuzu çözeltisi ile NaBH_4 çözeltisinin buz banyosunda ortama nitrojen gazı verilerek indirgenme gerçekleşene kadar karıştırılmasıyla üretilmiştir. Hidroliz işlemi $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yapılmıştır. NaBH_4 ağırlıkça %2,5-30 kullanılmıştır. NaOH derişimleri değiştirilerek hidrojen üretim hızına etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.1'de NaOH ve NaBH_4 'ün yüzde oranlarının hidrojen üretim hızına etkisi gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre maksimum hidrojen üretim hızları Ni_3B , Co_3B ve Rutenyum katalizörleri için sırasıyla 1,3, 6,0 ve 18,6 $\text{mL min}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ bulunmuştur. NaOH derişimindeki artışın hidrojen üretim hızını olumsuz etkilediği gözlenmiştir (Walter ve ark., 2008).

Çizelge 5.1. NaBH_4 ve NaOH derişimlerinin $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de maksimum hidrojen üretim hızına etkisi (Walter ve ark., 2008)

| Katalizör | $\text{HÜH}_{\text{maksimum}}$ $\text{mL min}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ | Ağırlıkça % NaBH_4 | Ağırlıkça % NaOH | $\text{HÜH}_{\text{maksimum}}$ $\text{mL min}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ | Ağırlıkça % NaBH_4 | Ağırlıkça % NaOH |
|-----------------------|---|--------------------------------|---------------------|---|--------------------------------|---------------------|
| Ni_3B | 1289 | 10 | 5 | 1280 | 20 | 30 |
| Co_3B | 6000 | 5 | 5 | 4880 | 20 | 30 |
| Ru | 18596 | 5 | 5 | 8560 | 20 | 5 |

Ersöz ve arkadaşlarının 2006 yılındaki çalışmalarında sodyum borhidrürden hidrojen üretmek için katı hal tepkimesi ve çöktürme yöntemiyle LiCoO_2 desteği kullanılarak Pt/LiCoO_2 katalizörleri üretilmiştir. Katalizör hazırlarken LiO_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ metal tuzları kullanılmıştır. Hazırlanan LiCoO_2 örneklerinin üzerine emdirilmesiyle oluşturulan katalizörlerin hidrojen üretim hızları ölçülmüştür. NaBH_4 ve NaOH derişimlerinin HÜH üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, NaBH_4 derişimi

azaldıkça HÜH artmıştır. NaOH derişimi arttıkça HÜH düşmüştür (Ersöz ve ark., 2006).

Yapılan literatür çalışmaları arasında en yüksek HÜH ($360\ 000\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}\ \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$) değerine sahip katalizör Simagina ve arkadaşları tarafından $40\ ^\circ\text{C}$ ' de TiO_2 desteği ve Rh metali kullanılarak üretilmiştir (Smagina ve ark., 2007). Başka bir çalışmada ise Rh/ TiO_2 katalizörünün $23\ ^\circ\text{C}$ ' de çalışıldığında HÜH'nin $21\ 000\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}\ \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ olduğu bulunmuştur (Larichev ve ark., 2010). Buna rağmen Rh metali Pt ve Ru metaline oranla oldukça pahalı olduğu için yüksek aktiviteye sahip olmasına rağmen pek tercih edilmemiştir. Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan ve değişik koşullarda üretilen farklı katalizörler ile elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de tablolanmıştır.

Çizelge 5.2. NaBH_4 'ün hidrolizi için belirli koşullarda üretilen katalizörler ve verimleri

| Katalizör | Sıcaklık ($^\circ\text{C}$) | NaBH_4 Derişimi % | HÜH $\text{mL}\ \text{min}^{-1}\ \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$ | NaOH Derişimi % | Kaynak |
|---|----------------------------------|-------------------------------|---|--------------------|-------------------------|
| Ru/IRA-400 | 32,5 | 7,5 | 606 | 1 | Amendola ve ark., 2000 |
| RuB | 20 | 20 | 1637 | 5 | Jeong ve ark., 2005 |
| PtRu-LiCoO ₂ | 25 | 5 | 2400 | 5 | Krishnan ve ark., 2005 |
| Co ₂ B | 20 | 1 | 468 | 10 | Liu ve ark., 2006 |
| CoB/ γ -Al ₂ O ₃ | 30 | 5 | 220 | 5 | Ye ve ark., 2007 |
| Ni-Co-B | 28 | 2,7 | 2608 | 15 | Ingersoll ve ark., 2007 |
| NiB | 60 | 10 | 1289 | 5 | Walter ve ark., 2008 |
| CoB | 60 | 5 | 6000 | 5 | Walter ve ark., 2008 |
| Ru | 60 | 5 | 18596 | 5 | Walter ve ark., 2008 |
| Kalsine/Ni-Co-B | 400 | 5 | 708 | 1 | Wu ve ark., 2011 |
| Co-Mo-B | 30 | 5 | 4200 | 5 | Ke ve ark., 2014 |
| Ni-Co-P/ γ -Al ₂ O ₃ | 55 | 7,5 | 6599,6 | 4 | Li ve ark., 2014 |

6. DENEYSEL

Bu kısımda; deney süresince kullanılan kimyasallar, deneylerde kullanılan cihazlar, deney sistemi, deneyin hangi koşullarda ve nasıl gerçekleştirildiği, farklı oranlarda kimyasallar kullanılarak üretilen farklı katalizörler ayrıntılı bir şekilde açıklanacaktır.

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deney kapsamında destek(taşıyıcı) olarak Al_2O_3 ve TiO_2 , yüzey aktif madde olarak CTAB (heksadesiltrimetilamonyum bromür) kullanılmıştır. Ortamı bazikleştirmek için NaOH'dan, indirgeyici olarak $NaBH_4$ 'den yararlanılmıştır. Aktif metaller olarak ise $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, K_2PtCl_4 ve $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ olan geçiş metallerinin tuzları kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan metal tuzlarından söz edilirken artık sadece katyon isimleri kullanılacaktır. Çalışmaların her basamağında deiyonize su ($8,5 \mu S/cm$) kullanılmıştır. Bu kimyasalların daha ayrıntılı özellikleri Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kullanılan kimyasalların özellikleri

| KİMYASAL İSMİ | SAFLIK | MOLEKÜLER AĞIRLIK |
|----------------------|---------------|-------------------|
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | %98 | 237,93 |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | %99,9 | 237,60 |
| $FeCl_3$ | \geq %99,99 | 162,20 |
| $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ | \geq %98,0 | 170,48 |
| $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ | \geq %99,0 | 197,91 |
| K_2PtCl_4 | %98 | 415,09 |
| $RuCl_3 \cdot 2H_2O$ | %99,98 | 243,42 |
| Al_2O_3 | \geq %98 | 101,96 |
| TiO_2 | %99,99 | 79,87 |
| CTAB | \geq %99,0 | 364,45 |

6.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Araç Gereç ve Cihazlar

Deney kapsamında araç olarak; reaktör, büret, su haznesi olarak cam bir kap, balon joje, bağlantı boruları, besleme amaçlı damlalık ve şırınga gibi malzemeler kullanılmıştır. Kullanılan cihazlar ise; santrifüj (Daihan Wisd CF-10), yağ banyolu manyetik karıştırıcı (Heidolph LQ1), ultrasonik karıştırıcı (Elmasonic S-30), hassas terazi, vakum pompası (Nükleon AS20-1) ve etüvdür (Nüve FN055). Yağ banyosuna sadece sıcaklıkla ilgili kinetik özelliklerin katalizörlere etkisinin araştırıldığı deneylerde yer verilmiştir. Bütün deneylerde ortak olarak kullanılan cihazlar; hassas terazi, ultrasonik karıştırıcı ve santrifüj cihazlarıdır.

Bütün deneylerin sonucunda hazırlanan katalizörler, 6000 devir/dakika dönüş hızında, üç dakika boyunca ve üç kez santrifüj ile saflaştırılmıştır. Etüvle yapılan kurutma işleminde sıcaklık 60 °C olarak ayarlanmış ve 1 saat kurutma uygulanmıştır.

6.3. Deney Sistemi ve Katalizör Hazırlanması

Katalizör hazırlama işleminde impregnasyon yönteminden yararlanılmıştır. Bu yöntemde ilk olarak katalizörün hangi oranlarda kimyasal kullanılarak üretileceği belirlenmiştir. Bu konudaki örnek hesaplama EK-1'de görülebilir. Bu aşamadan sonra hassas terazi yardımıyla tartılarak ultrasonik karıştırıcı içerisindeki balon jöjeye 200 mg destek madde (Al_2O_3 veya TiO_2) eklenir. Daha sonra kullanılacak olan metal tuzu veya tuzları (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Pt, Ru) hazırlanması planlanan oranlarda tartılıp 5 mL deiyonize su yardımı ile karıştırılıp çözelti haline getirildikten sonra damla damla ultrasonik karıştırıcı yardımıyla karışan destek maddesinin üzerine eklenir. Bu işlem bittiğinde karışıma 6 mg CTAB ilave edilir. Bütün bu kimyasallar homojen bir şekilde karıştığında ortama 75 mg $NaBH_4$ indirgeyici olarak ilave edilir. Karışım, tümüyle siyah renk alıp tamamen indirgendiğinde karışım santrifüj tüplerine alınır. Santrifüj işlemi 6000 devir/dakika ve 3 dakika süresince üç kez uygulanarak katalizör yıkanır ve safsızlıklardan büyük oranda arıtılır. Bu aşamadan sonra ıslak katalizörler bir saat vakum pompasında bir saat de 60 °C'de etüvde bekletilerek kurutulur. Kuru katalizörden 50 mg reaktöre alınıp üzerine 5 mL

Çizelge 6.2. (Devam) Üretilen katalizörler

| | | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|------|------|------|-----|----|---|---|---|
| 13 | %10 | %90 | | | | | | X | | I |
| 14 | %10 | %90 | | | | | | | X | I |
| 15 | %85 | %8 | %7 | | | | | X | | I |
| 16 | %85 | %8 | %7 | | | | | | X | I |
| 17 | %90 | | %10 | | | | | X | | I |
| 18 | %90 | | %10 | | | | | | X | I |
| 19 | %85 | %10 | %5 | | | | | X | | I |
| 20 | %85 | %10 | %5 | | | | | | X | I |
| 21 | %85 | %5 | %10 | | | | | X | | I |
| 22 | %85 | %5 | %10 | | | | | | X | I |
| 23 | | | %100 | | | | | X | | I |
| 24 | | | %100 | | | | | | X | I |
| 25 | %50 | | %50 | | | | | X | | I |
| 26 | %50 | | %50 | | | | | | X | I |
| 27 | | | | %100 | | | | X | | I |
| 28 | | | | %100 | | | | | X | I |
| 29 | %50 | | | %50 | | | | X | | I |
| 30 | %50 | | | %50 | | | | | X | I |
| 31 | %90 | | | %10 | | | | | X | I |
| 32 | %85 | %8 | | %7 | | | | X | | I |
| 33 | %85 | %8 | | %7 | | | | | X | I |
| 34 | | | | | %100 | | | | X | I |
| 35 | %90 | | | | %10 | | | X | | I |
| 36 | %90 | | | | %10 | | | | X | I |
| 37 | %50 | | | | %50 | | | X | | I |
| 38 | %85 | %8 | | | %7 | | | X | | I |
| 39 | %85 | %8 | | | %7 | | | | X | I |
| 40 | %85 | | %8 | | %7 | | | X | | I |
| 41 | %85 | | %8 | | %7 | | | | X | I |
| 42 | %85 | | %8 | %7 | | | | X | | I |
| 43 | %85 | | %8 | %7 | | | | | X | I |
| 44 | | | | | %100 | | | X | | I |
| 45 | %90 | | | %10 | | | | X | | I |
| 46 | %50 | | | | %50 | | | | X | I |
| 47 | %89 | | %8 | | | %3 | | X | | I |
| 48 | %89 | | %8 | | | %3 | | | X | I |
| 49 | %85 | | %8 | | | %7 | | X | | I |
| 50 | %85 | | %8 | | | %7 | | | X | I |
| 51 | %77 | | %8 | | | %15 | | X | | I |
| 52 | %77 | | %8 | | | %15 | | | X | I |
| 53 | %89 | | | | %8 | | %3 | X | | I |
| 54 | %89 | | | | %8 | | %3 | | X | I |
| 55 | %85 | | | | %8 | | %7 | X | | I |

Çizelge 6.2. (Devam) Üretilen katalizörler

| | | | | | | | | | | |
|----|------|--|-----|--|-----|------|------|---|---|---|
| 56 | % 85 | | | | % 8 | | % 7 | | X | I |
| 57 | % 77 | | | | % 8 | | % 15 | X | | I |
| 58 | % 77 | | | | % 8 | | % 15 | | X | I |
| 59 | % 89 | | % 8 | | | | % 3 | X | | I |
| 60 | % 89 | | % 8 | | | | % 3 | | X | I |
| 61 | % 85 | | % 8 | | | | % 7 | X | | I |
| 62 | % 85 | | % 8 | | | | % 7 | | X | I |
| 63 | % 77 | | % 8 | | | | % 15 | X | | I |
| 64 | % 77 | | % 8 | | | | % 15 | | X | I |
| 65 | % 89 | | | | % 8 | % 3 | | X | | I |
| 66 | % 89 | | | | % 8 | % 3 | | | X | I |
| 67 | % 85 | | | | % 8 | % 7 | | X | | I |
| 68 | % 85 | | | | % 8 | % 7 | | | X | I |
| 69 | % 77 | | | | % 8 | % 15 | | X | | I |
| 70 | % 77 | | | | % 8 | % 15 | | | X | I |

6.4. Hidroliz Deneyleri

Katalizör hazırlanıp santrifüj ve yıkama işlemleriyle saflaştırıldıktan sonra vakum pompası ve etüv yardımıyla kurutulur. Reaktörün çıkışı ters büret sistemine bağlanır ve büret içerisindeki sıvı seviyesi sıfırlanır. Sistemde gaz kaçağının olup olmadığının anlaşılması ve reaktörün termal kararlılığa gelmesi için 15 dakika süresinde beklenilir. Bütün bu işlemler tamamlandıktan sonra kurutulan katalizörden 50 mg reaktöre alınıp üzerine 5 mL 0,25M'lık NaOH çözeltisinde çözülen 100 mg NaBH₄ bir şırınga yardımıyla enjekte edilir ve reaksiyon başlatılır. Zamanla üretilen hidrojen hacmi okunarak kaydedilir.

6.5. NaOH Deneyleri

Hidroliz deneylerinde hızlı hidrojen salınımının kontrol edilebilmesi için ortam pH'nın yüksek olması gerekmektedir. Reaktör içeriğinin pH değerinin artırılması için NaOH kullanılmıştır. NaOH'ın reaksiyon hızına etkisinin belirlenebilmesi için 50 mg Co/Al₂O₃ katalizörü ve 100 mg NaBH₄ kullanılarak bir dizi deneme

yapılmıştır. Bu deneyler sırasında 4 farklı (0 M, 0,25 M, 2,5 M, 25 M) NaOH derişimi uygulanmıştır.

6.6. Kinetik Deneyler

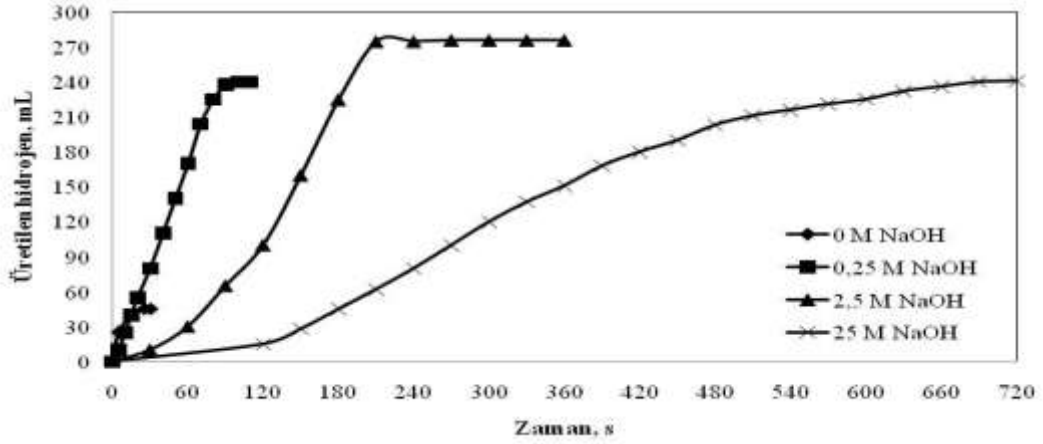
Kinetik verilerin tespiti maksadı ile hidroliz işlemleri farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla deneyler 25 ile 60 °C aralığında sıcaklık değiştirilerek yapılmıştır. Sıcaklık kontrolünü sağlayabilmek için 0,1 °C hassasiyete sahip yağ banyosu kullanılmıştır. Test başlamadan önce olası kaçakların tespiti ve termal dengenin sağlanabilmesi maksadı ile 15 dakika beklenmiştir.

7. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

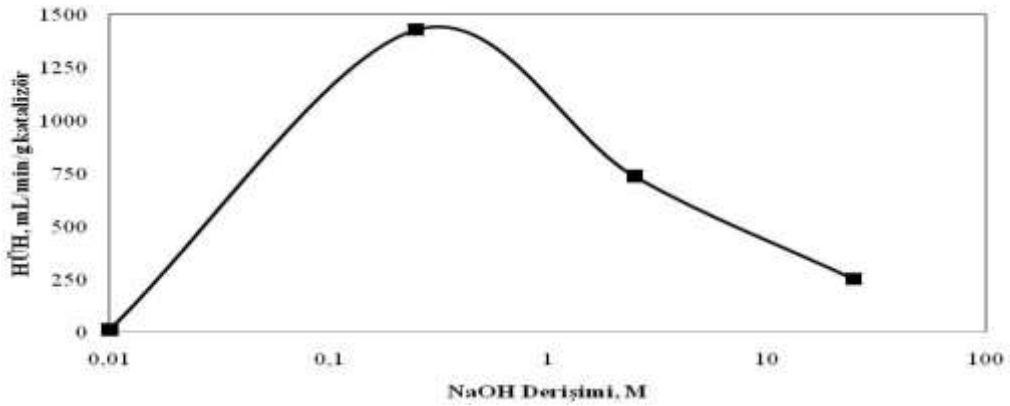
Hidrojen üretiminde hidrojen depolama malzemesi olarak NaBH_4 , KBH_4 , Mg_2NiH_4 , NaAlH_4 ve LiBH_4 gibi daha birçok hidrür denenmektedir (Züttel ve ark., 2003). Bu malzemeler arasından NaBH_4 , kararlı ve güvenli olmasının yanında uzun vadede kuru ve nemsiz kısa vadede sulu olarak kolay bir şekilde kullanılabilir. Fakat NaBH_4 'ün hidrolizi çok yavaştır. Bu yüzden hidroliz işlemi için katalizör kullanımı gereklidir. Bu tez çalışmasında sodyum borhidrürden hidrojen elde etmek amacıyla farklı oranlarda; tek, çift ve üç metalli katalizörler üretilmiştir. Üretilen bu katalizörlerin hidroliz (ters büret) yöntemi ile hidrojen üretim hızları tespit edilmiştir. Hidroliz deneylerinde yüksek pH değerine ihtiyaç duyulduğu için NaOH kullanılmıştır. NaBH_4 'ten hidrojen elde edeceğimiz için bazikleştirici olarak sodyum içermeyen bazların kullanımı tepkimeyi etkileyebilir. Bu yüzden pH, NaOH ile yükseltilmiştir. Zira farklı katyonlu hidroksitlerin metal borhidrürün metali ile yer değişimi tepkimesi verme ihtimali bulunmaktadır. NaOH'ın reaksiyon hızına etkisinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde NaOH kullanılarak Co/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde denemeler yapılmıştır. Seçilen bazı katalizörler üzerinde, kinetik verilerin elde edilebilmesi amacıyla 25, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarında hidroliz işlemleri yapılmıştır. Ayrıca seçilen beş katalizörün SEM, EDAX ve XRD analizleri yaptırılmıştır. Bu bölümde bütün bu sayılan parametreler sonuçlarıyla birlikte ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

7.1. NaOH Derişiminin Hidrojen Üretim Hızına Etkisi

NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisini inceleyebilmek amacıyla belirli bir miktar kobalt katalizörü reaktöre alınmıştır. Üzerine her bir deneyde farklı derişimde NaOH (0, 0,25, 2,5 ve 25 M) ve 100 mg NaBH_4 çözülerek enjekte edilmiştir. Ters büret yardımı ile hidrojen üretim hızı belirlenmiştir. Şekil 7.1'de bu dört deneye göre hidrojen üretimleri zamana bağlı olarak belirtilmiştir. Şekil 7.2'de ise denenen NaOH derişimlerinin hidrojen üretim hızlarına göre grafiği verilmiştir. Buna göre optimal HÜH değerini 0,25 M NaOH konsantrasyonunda gerçekleştirmiş ve diğer tüm deneylerde bu derişim kullanılmıştır.



Şekil 7.1. NaOH derişiminin hidroliz tepkimesine etkisi (100 mg NaBH₄, 25 °C, 50 mg katalizör)



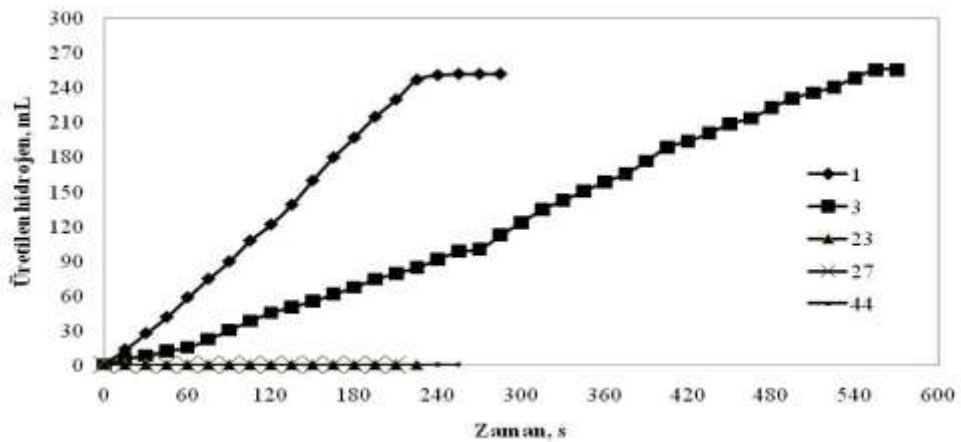
Şekil 7.2. NaOH derişimlerine göre HÜH grafiğı (100 mg NaBH₄, 25 °C, 50 mg katalizör)

7.2. Tek Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

Yapılan tez çalışmasında Ru ve Pt gibi soy metallerin aktivitelerinin çalışılan diğer metallere oranla oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu soy metallerin dezavantajı ise yer kabuğunda bulunabilirliklerinin oldukça düşük olması ve bundan dolayı da pek ekonomik olmayışlarıdır. Bu durum alternatif metal arayışlarına sebep olmuştur. Özellikle yapılan çalışmada alternatif olarak Co, Ni, Fe, Cu ve Mn metallerinden yararlanılmıştır. Katalizörler Co, Ni, Fe, Cu ve Mn metal tuzları %100 oranında kullanılıp, yüksek yüzey alanına sahip Al₂O₃ ve TiO₂ taşıyıcılarının yüzeyine

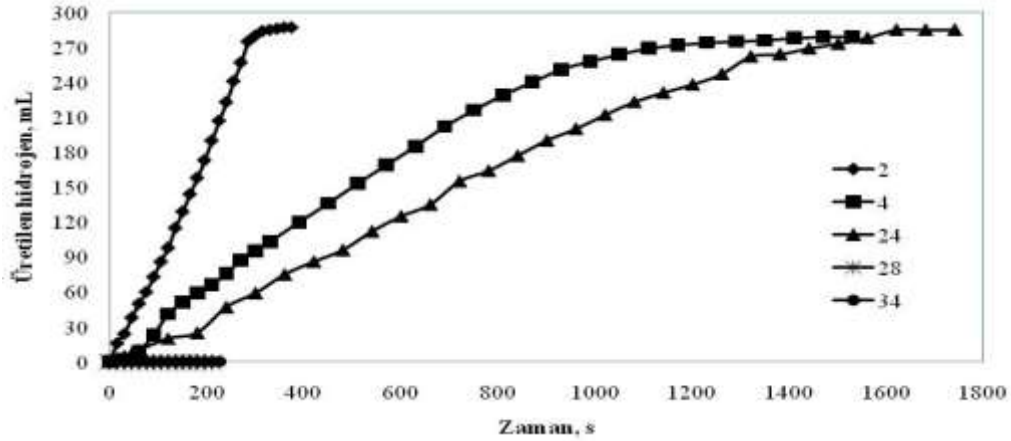
tutundurularak sentezlenmiştir. Desteğin (taşıyıcının) seçiminde yüksek yüzey alanına sahip olmasının yanında bu malzemenin alkali çözeltide reaksiyona sebep olmaması ve katalizör etkinliğini kaybedene kadar fiziksel bütünlüğünü koruması aranır. Destek seçimi konusunda oldukça fazla çalışma vardır (Ye ve ark., 2006). Literatürde yaygın olarak γ - Al_2O_3 , aktif karbon ve silikanın kullanımı rapor edilmiştir (Hung ve ark., 2008).

Katalizör hazırlama işlemi gerçekleştirildikten sonra hidroliz işlemiyle her bir katalizörün hidrojen üretim hızları bulunmuştur. Şekil 7.3'te bu katalizörlerin hidrojen üretim hızlarının zamana bağlı değişim grafikleri verilmiştir. Grafikler içerisinde katalizör türlerini belirten numaraların karşılığı olan içerikler Çizelge 9'da detaylı olarak verilmektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak destek madde olarak TiO_2 'nin kullanıldığı katalizör 1, 3, 23, 27 ve 44'ün hidrojen üretim hızları sırasıyla; 665, 278, 0, 0, 0 mL H_2 /g.kat.min şeklinde bulunmuştur.



Şekil 7.3. Destek maddesi TiO_2 olan katalizörler; $^1(\text{Co}_1)$, $^3(\text{Ni}_1)$, $^{23}(\text{Fe}_1)$, $^{27}(\text{Cu}_1)$ ve $^{44}(\text{Mn}_1)$ 'ün zamana bağlı H₂ grafiği (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

Şekil 7.4'te ise destek madde olarak Al_2O_3 'ün kullanıldığı katalizör; 2, 4, 24, 28 ve 34'ün hidrojen üretim hızlarının zamana bağlı değişimi verilmiştir. Bu sonuçlara göre kullanıldığı katalizör 2, 4, 24, 28 ve 34'ün hidrojen üretim hızları sırasıyla; 576, 245, 80, 0, 0 mL H_2 /g.kat.min çıkmıştır.



Şekil 7.4. Destek maddesi Al₂O₃ olan katalizörler; ²(Co₁), ⁴(Ni₁), ²⁴(Fe₁), ²⁸(Cu₁) ve ³⁴(Mn₁)'ün zamana bağlı HÜH grafiği (100 mg NaBH₄, 25 °C, 50 mg katalizör)

Katalizör hazırlanırken Co, Ni, Fe, Cu, Mn metal tuzları %100 oranında kullanıp yalnızca destek maddelerini değiştirerek çalışıldığında her iki durumda da Fe, Cu, Mn katalizörlerinin tek başlarına aktivitelerinin olmadığı görülmüştür. Ancak Co ve Ni katalizörleri için destek madde olarak TiO₂ seçildiğinde ise aktivitenin %11-14 aralığında arttığı gözlenmiştir. Literatürde de metal klorürlerin sodyum borhidrürün hidrolizine etkileri incelenmiş olup en yüksek aktivitenin Co ile üretilen katalizöre ait olduğu görülmüştür. Ni'nin Co'a oranla daha az aktivitesinin olduğunu bunun yanında Cu, Fe ve Mn'ın ise aynı şekilde düşük aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Schlesinger ve ark., 1953).

Başka bir çalışmada ise Ru, Co, Ni, Mn ve Cu tuzlarından yararlanılarak indirgeme yöntemiyle katalizörler üretilmiştir. Mn, Fe ve Cu tuzlarının, NaBH₄'den H₂ üretiminde tek başına olumlu sonuç vermediğini tespit edilmiştir. En iyi sonuçları ise sırasıyla Ru ve Co bazlı katalizörlerin verdiği saptanmıştır (Jeong ve ark., 2005).

7.3. Çift Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

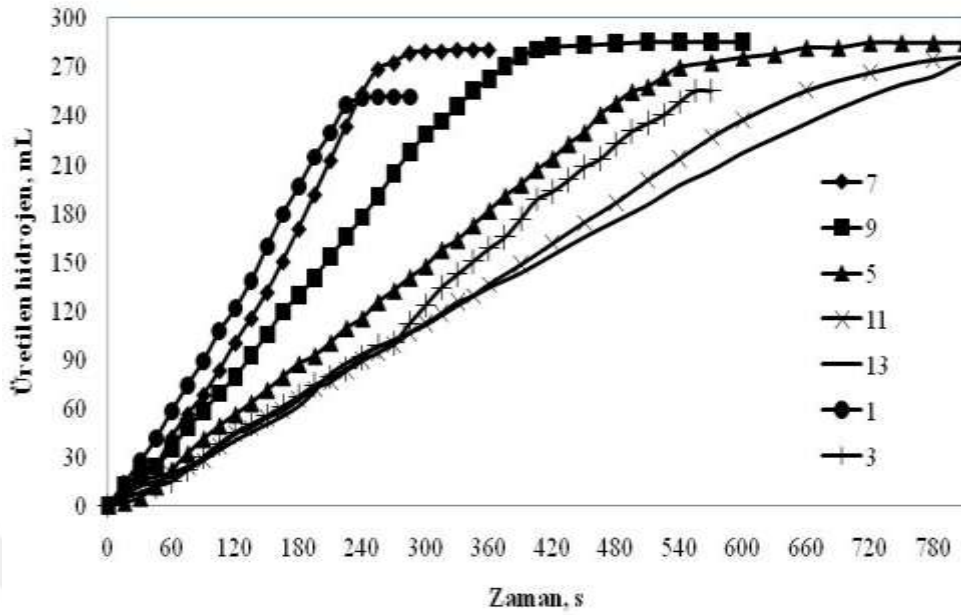
Tek metalli katalizör denemelerinin sonucunda kobaltın katalitik aktivitesinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğu tespit edildiği için çift metalli katalizör denemelerinde ana metal olarak kobalttan yararlanılmıştır. Bu katalizörler

hazırlanırken farklı oranlarda Co, Ni, Fe, Cu, Mn metal tuzları kullanılmıştır. Her bir katalizör TiO_2 ve Al_2O_3 desteği üzerinde ikişer kez üretilip desteğin hidrojen üretim hızına etkisi de incelenmiştir.

7.3.1. Co - Ni Bimetalik katalizörleri

Kobalt ve nikel metalleri ile katalizör hazırlamada literatürde birçok araştırma bulunmaktadır. Tez kapsamında yapılan deneylerde Co ve Ni metal tuzlarının yüzde oranları (%90, 50, 30, 10) değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Farklı iki destekle ve %2 NaBH_4 + %1 NaOH kullanılarak 25 °C sıcaklıkta yapılan denemeler sonucu $\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}/\text{TiO}_2$ ve $\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin HÜH değeri, desteği Al_2O_3 olan katalizörlerinkinden daha yüksek (%4-16) çıkmıştır. Bunun aksine $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin HÜH değerleri desteği TiO_2 olandan daha yüksek (%15-37) çıkmıştır. Denemeler sonucunda impregnasyon yöntemiyle $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün HÜH değeri 763 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ bulunmuştur. Literatürde bir çalışmada kalsinasyon yöntemiyle Ni-Co-B katalizörleri sentezlenmiştir. Değişik sıcaklıklarda HÜH değerleri de incelenen bu katalizörlerde en verimli sonuç; %5 NaBH_4 + %1 NaOH kullanılarak 673 K sıcaklıkta 708 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ olarak tespit edilmiştir (Wu ve ark., 2011). Bu çalışmada literatürdeki değerlere yakın olmakla beraber impregnasyon yöntemiyle 25 °C sıcaklıkta elde edilen aktivite, gene literatürdeki 673 K sıcaklıkta kalsinasyon yöntemiyle bulunmuş olan değerden yüksektir.

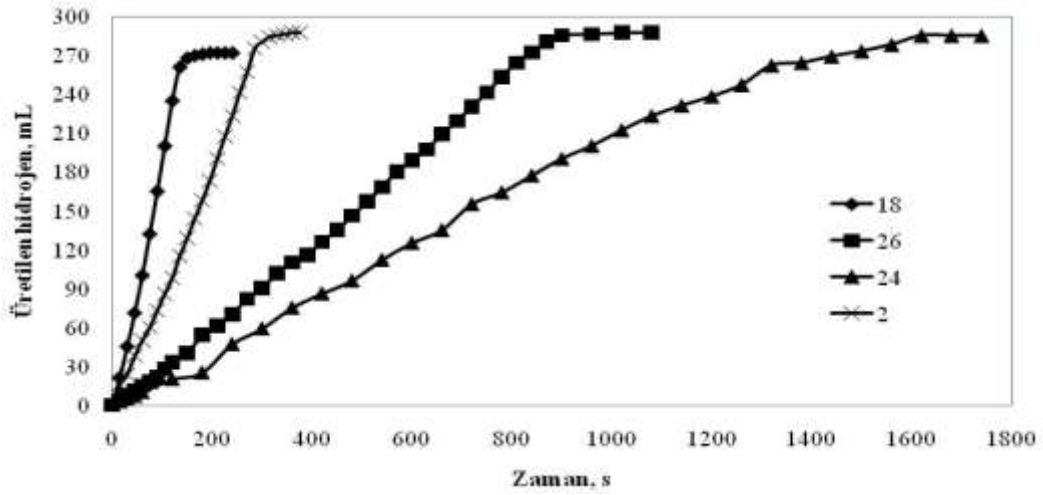
Ni ve Co metal tuzlarının hem tek hem de kompozisyon olarak kullanıldığı TiO_2 destekli katalizörlerin HÜH değerleri Şekil 7.5'te karşılaştırılmıştır. Al_2O_3 desteği ile bulunan sonuç grafiği EK-2'de verilmiştir. Bu grafiğe göre katalizörde yüzde Ni miktarı Co miktarına göre fazla olduğu zaman destek maddesi TiO_2 olan katalizörlerin hidrojen üretim hızları Al_2O_3 olanlara göre yüksek çıkmıştır. Ancak bunun tam aksine yüzde Co miktarı Ni miktarına göre fazla olduğu zaman destek maddesi Al_2O_3 olan katalizörlerin hidrojen üretim hızları TiO_2 olanlara göre yüksek çıkmıştır.



Şekil 7.5. (⁵(Co_{0,5}Ni_{0,5}), ¹¹(Co_{0,3}Ni_{0,7}), ⁷(Co_{0,9}Ni_{0,1}), ⁹(Co_{0,7}Ni_{0,3}), ¹³(Co_{0,1}Ni_{0,9}), ¹(Co₁), ³(Ni₁))/TiO₂ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 50 mg katalizör)

7.3.2. Co - Fe Bimetalik katalizörleri

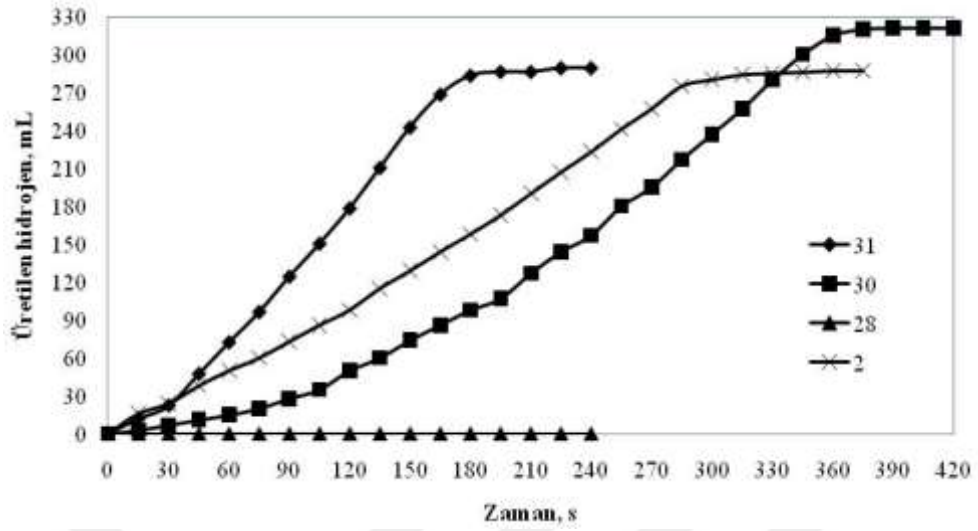
Alternatif metallere demirin, kobalt ile kullanılmasıyla Co_xFe_(1-x) katalizörleri (x= 0,9, 0,5) farklı iki destekle (TiO₂, Al₂O₃) üretilmiştir. Şekil 7.6'da üretilen bu katalizörler ile tek metal tuzu kullanarak üretilen demir ve kobaltın Al₂O₃ destekli katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. TiO₂ desteği ile bulunan sonuç grafiği eklerde EK-2'de verilmiştir. Bu deneylerin sonunda Co_{0,9}Fe_{0,1}/Al₂O₃ ve Co_{0,5}Fe_{0,5}/TiO₂ katalizörlerinin HÜH değerleri yüksek çıkmıştır. Grafiğe göre katalizörün büyük çoğunluğu CoCl₂.6H₂O metal tuzundan oluşmak üzere az miktarda FeCl₃ tuzu ilavesinin hidrojen üretim hızını arttırdığı tespit edilmiştir.



Şekil 7.6. $^{18}(\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{26}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{24}(\text{Fe}_1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.3.3. Co - Cu Bimetalik katalizörleri

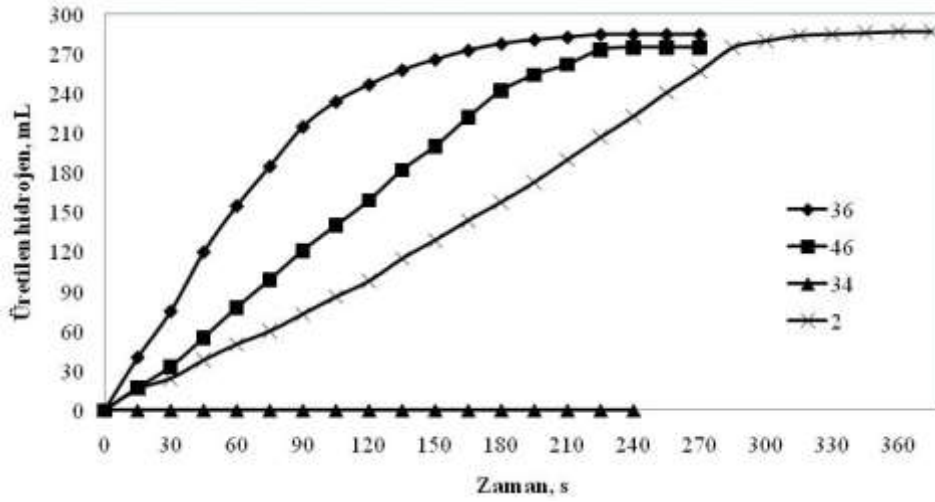
Metal klorürlerin sodyum borhidrürün hidrolizine etkisinin incelendiği bir literatür çalışmasında en yüksek aktivitenin Co katalizöründe, Ni' in Co'a oranla daha az aktivitesinin olduğu ve Cu, Fe ve Mn'in ise aynı şekilde düşük aktiviteye sahip olduğunu bulunmuştur (Schlesinger ve ark., 1953). Kullanılan alternatif metaller bakımından bu çalışmaya benzer bir şekilde fakat çift metal yani kobalt ve bakırdan üretilen $\text{Co}_x\text{Cu}_{(1-x)}$ katalizörleri ($x= 0,9, 0,5$) ile %100'lük kobalt ve bakırın Al_2O_3 destekli katalizörlerinin aktiviteleri Şekil 7.7'de karşılaştırılmıştır. TiO_2 desteği ile bulunan sonuç grafiği ise eklerde EK-2'de verilmiştir. Sonuç olarak $\text{Co}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri desteği TiO_2 olanlara göre daha yüksek HÜH değerlerine sahiptir. Büyük çoğunluğu Co metal tuzundan oluşmak üzere az miktarda, Cu tuzu ilavesinin aktiviteyi arttırıcı etkisi olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 7.7. $^{31}(\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{30}(\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{28}(\text{Cu}_1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH'lerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.3.4. Co - Mn Bimetalik katalizörleri

Üretilen bu katalizörlerde ise Co ve Mn metal tuzlarından yararlanılmıştır ve $\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}$ katalizörleri ($x=0,9, 0,5$) üretilmiştir. Deneylerin sonunda Al_2O_3 desteği ile üretilen katalizörlerin aktiviteleri daha yüksek çıkmıştır. TiO_2 desteği ile yapılan deneyin grafiği EK-2'de verilmiştir. Al_2O_3 desteği ile bulunan sonuç Şekil 7.8'de Co ve Mn metal tuzlarının tek metalli katalizörleri ile karşılaştırılmıştır. Bu grafiğe göre büyük çoğunluğu Co metal tuzundan oluşmak üzere az miktarda Mn tuzu ilavesi HÜH değerini arttırmıştır. Yukarıda bahsi geçen diğer bi-metalik katalizörlerde %90 kobalt kullanımı ile en iyi aktivite değerine erişilirken mangan içerikli ikili katalizörlerde %50 kobalt (%50 Mn) kullanımı ile aktivitenin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 7.8. ($^{36}(\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{46}(\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^2(\text{Co}_1)$, $^{34}(\text{Mn}_1)$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

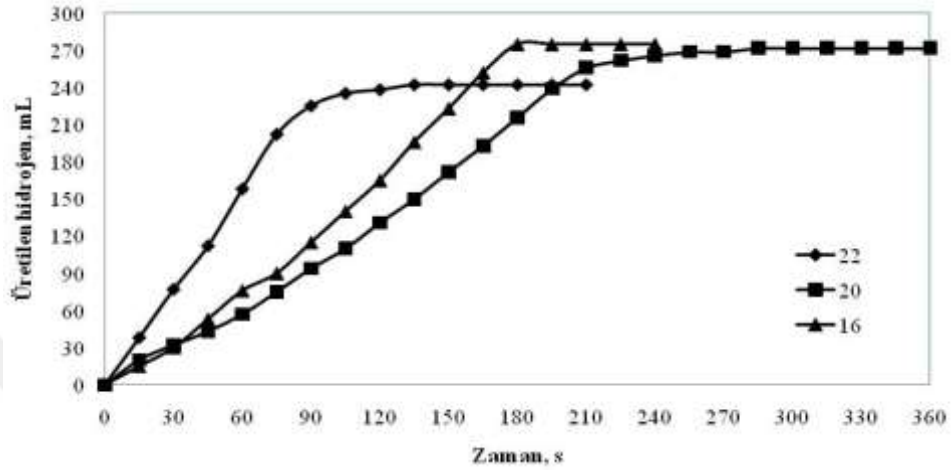
7.4. Üç Metalli Katalizörlerin Hidrojen Üretim Hızı

Üç metalli katalizörler üretiminde farklı oranlarda Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Pt ve Ru metal tuzları kullanılmıştır. Her bir katalizör TiO_2 ve Al_2O_3 desteği üzerinde ayrı ayrı üretilerek desteğin aktiviteye etkisi incelenmiştir.

7.4.1. Co - Ni - Fe Trimetalik katalizörleri

Li ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada NaBH_4 'den hidrojen üretmek için Ni-Co-P/ γ - Al_2O_3 katalizör hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlarına göre ağırlıkça %4 NaOH ve %7,5 NaBH_4 kullanımında maksimum hidrojen üretim hızı 55 °C'de $6599,6 \text{ mL g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ bulunmuştur (Li ve ark., 2014). Tespit edilen bu yüksek aktivite 3 bileşenli katalizörlerin cazibesini artırmıştır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda ise fosfor metali yerine demir kullanılarak $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}$, $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,05}$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1}$ katalizörlerinin ayrı ayrı Al_2O_3 ve TiO_2 destekleriyle %1 NaOH + %2 NaBH_4 ve 25 °C sıcaklıkta hidroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hidroliz testlerinden sonra katalizörlerin aktivite değerleri karşılaştırılmıştır ve üçlü katalizörün desteği Al_2O_3 olduğunda aktivite değeri daha yüksek bulunmuştur. Bu üretilen katalizörlerin en yüksek HÜH değerine sahip olanı $1496 \text{ mL H}_2/\text{g.kat.min}$ ile

$\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ çıkmıştır. Şekil 7.9’da kullanılan katalizörlerin zamana bağlı hidrojen üretim değerlerinin grafiği verilmiştir. TiO_2 desteği ile yapılan çalışmaya ait sonuçlar EK-3’de verilmiştir.



Şekil 7.9. ($^{16}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{20}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{22}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

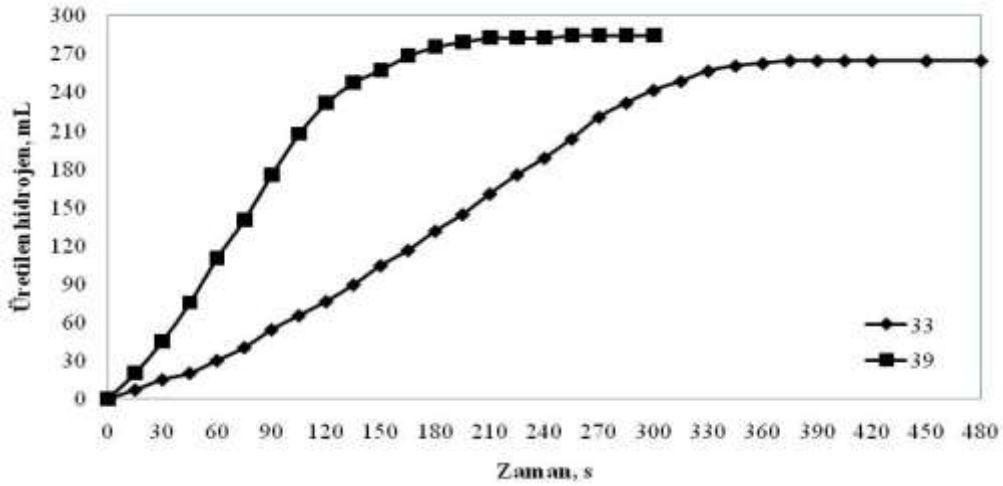
7.4.2. Co - Ni - Cu Trimetalik katalizörleri

Üç metal tuzu kullanılan 32 ve 33 numaralı katalizörlerde ise Co, Ni ve Cu’dan yararlanılmıştır. Bu kapsamda $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}$ katalizörü Al_2O_3 ve TiO_2 destekleriyle hazırlanmıştır. TiO_2 , Al_2O_3 desteğine göre daha yüksek aktiviteye sahiptir. Bu tuzlar ile sağlanan sonuçlar tatmin edici olmadığı için TiO_2 ve Al_2O_3 desteğine HÜH değeri karşılaştırma grafiği EK-3’de gösterilmektedir. Aşağıda (Bkz. Şekil 7.13) Co-Ni-Cu grafiği ile Co-Fe-Cu katalizörleri karşılaştırılmıştır. Ayrıntısı Co-Fe-Cu katalizörleri başlığı altında yer verilmiştir.

7.4.3. Co - Ni - Mn Trimetalik katalizörleri

Kobalt, nikel ve mangan tuzlarının kullanıldığı bu çalışmada üretilen $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün aktivite değerleri, desteği TiO_2 olanlara göre daha yüksek çıkmıştır. TiO_2 desteği ile bulunan veriler EK-3’de görülebilir. Şekil

7.10’da $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün aktivitesi ile $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre içeriğinde Mn tuzu bulunan 39 numaralı katalizör, içeriğinde Cu tuzu bulunan 33 numaralı katalizöre göre daha yüksek hızda hidrojen üretme yeteneğine sahiptir.

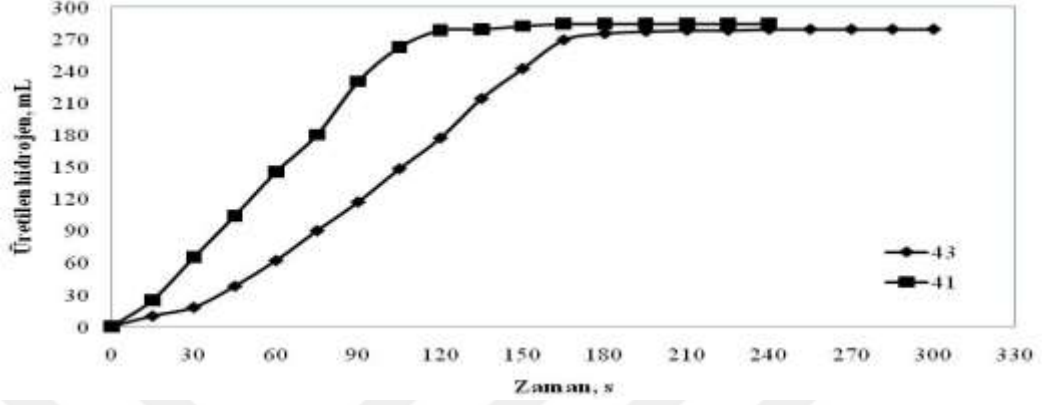


Şekil 7.10. ($^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.4.4. Co - Mn - Fe Trimetalik katalizörleri

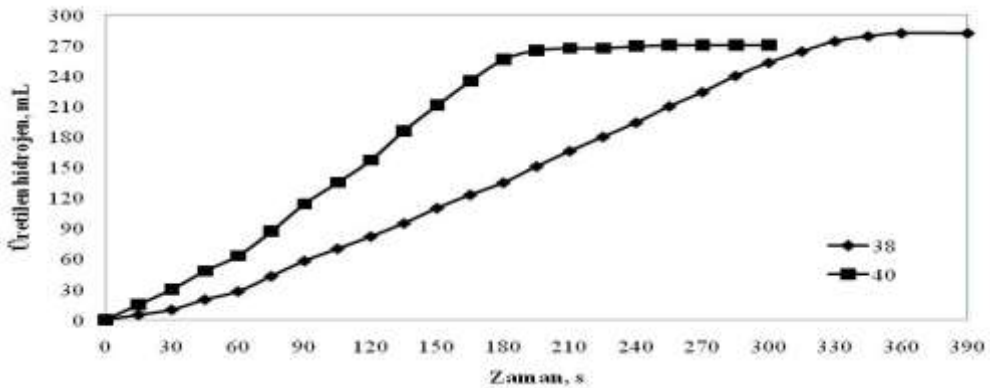
Kobalt metaline ilave olarak mangan ve demir metalleri kullanılarak farklı içerikli trimetalik katalizörlerin hazırlanmasında bu aşamada da devam edilmiştir. Hidrojen üretim hızı en yüksek katalizör $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,07}\text{Fe}_{0,08}/\text{Al}_2\text{O}_3$ olarak bulunmuştur. TiO_2 desteği ile bulunan düşük aktiviteli sonuç ise EK-3’de verilmiştir. Şekil 7.11’de ise $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün aktivite değeri ile $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörününki ile karşılaştırılmıştır. Bu grafiğe göre de içeriğinde Mn tuzu bulunan 41 numaralı katalizör, içeriğinde Cu tuzu bulunan 43 numaralı katalizöre göre daha yüksek HÜH değerine sahiptir. Daha önceki bir grafikte (Bkz. Şekil 7.8) manganın farklı bir davranışı gösterilmiştir. Mn metalinin %50 oranında kullanımında dahi aktivitenin artmaya devam ettiği gözlenmiştir. Dolayısı ile Co ve Ni metallerinden sonra hidroliz reaksiyonuna Mn’nın katkısı hissedilir düzeydedir. Diğer bir bakış açısı ile periyodik tabloda Mn, Fe ve Co elementlerinin komşu olmaları sebebi ile atom çapları ve elektronegatiflikleri birbirlerine daha yakındır. Uyumlu element

üçlülerinin bir araya getirilmesiyle hazırlanan katalizörlerin yüksek aktiviteler göstermeleri, beklenen bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7.11. ($^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{41}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

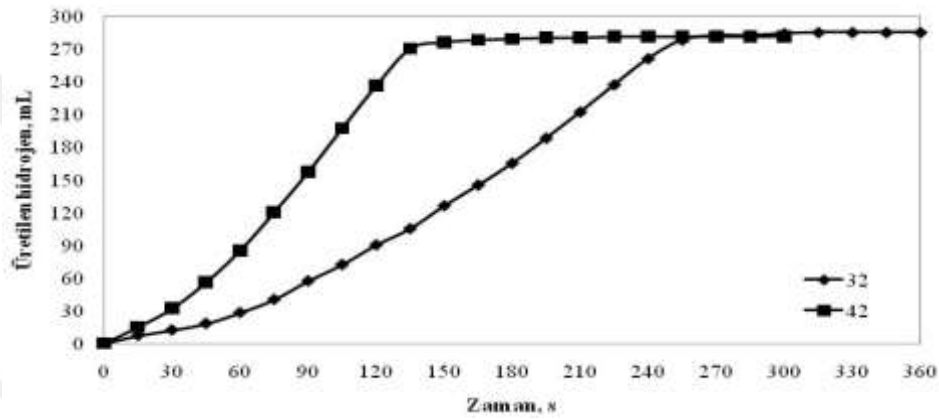
Şekil 7.12’de ise $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2$ ile $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu katalizörlerin Al_2O_3 ile desteklenenlerin hidroliz sonuçları EK-3’te verilmiştir. Bu karşılaştırma ile $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu yerine FeCl_3 ilavesinin HÜH’ni daha fazla arttırıcı bir etkisi olduğu görülmüştür. Co, Fe ve Mn elementlerinin periyodik tabloda komşu ve benzer niteliklere sahip olmaları katalizör etkinliğini arttırıcı bir rol oynamıştır.



Şekil 7.12. ($^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$, $^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.4.5. Co - Cu - Fe Trimetalik katalizörleri

Kobalt tuzuna ikinci ve üçüncü metal olarak Cu ve Fe'in eklenmesi ile oluşturulan $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün aktivitesi Al_2O_3 destekliye göre daha yüksek çıkmıştır. Al_2O_3 desteği ile bulunan sonuçlara ait grafikler EK-3'te verilmiştir. Şekil 7.13'te $\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü ile $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörleri HÜH yönünden karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda demirin nikel ilavesine göre aktiviteyi daha fazla arttırıcı bir etkisi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.13. ($^{32}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{42}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

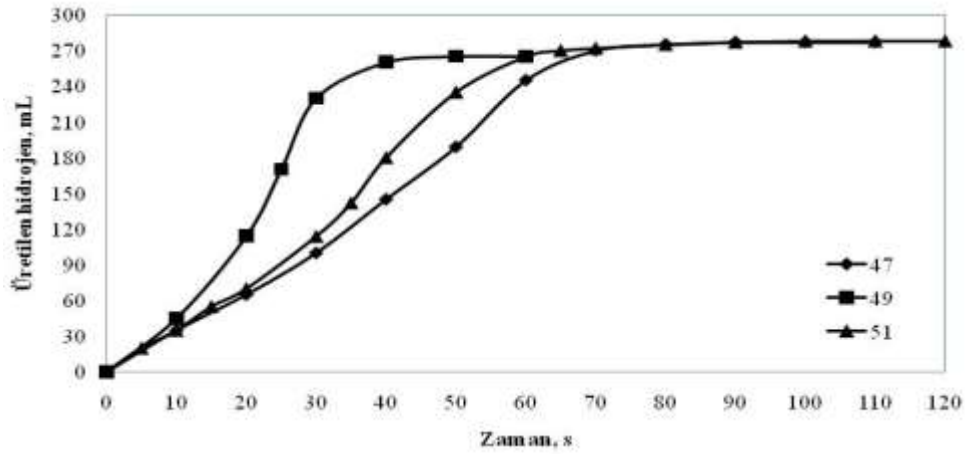
Trimetalik katalizör hazırlamada yapılan çalışmalar kapsamında genel olarak Ni yerine Fe kullanımının kabul edilebilir sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

7.4.6. Co - Fe - Pt Trimetalik katalizörleri

Bu çalışmada Co ve Pt metal tuzlarının yüzde oranları değiştirilmiş ancak Fe tuzunun yüzde oranı (%8) sabit tutulmuştur. Bu kapsamda $\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,03}$, $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ ve $\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15}$ katalizörleri Al_2O_3 ve TiO_2 destekleri üzerinde hazırlanmıştır. Al_2O_3 desteği ile bulunan sonuçlar grafiği EK-3'de verilmiştir. Şekil 7.14'te bu üç katalizörün destek olarak TiO_2 kullanıldığında HÜH değerlerini göstermektedir. Buna göre katalizörde Fe oranı sabit tutulup, Co oranı azaltılıp Pt oranı arttırıldığında TiO_2 desteği ile aktivitenin arttığı tespit edilmiştir. Pt oranının

%7 olduğu $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü en yüksek aktiviteyi vermektedir. Pt oranının artırıldığı $\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15}/\text{TiO}_2$ katalizörü ile sağlanan etkinlik ise ikinci en iyi sonuçtur. %3 Pt içeren katalizörü oluşturan element oranlarının ise en düşük aktivitenin elde edilmesine sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu konuda Pt katalizörü ile farklı destekler deneyen Simagina, Storozhenko ve arkadaşları da TiO_2 desteğinin Al_2O_3 desteğine oranla aktiviteyi artırıcı bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir (Simagina ve ark., 2008).

Literatürdeki farklı bir çalışmada ise değişik desteklerin ve metallerin HÜH değerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarında kullanılan, metaller; Pt, Rh, Pd ve Ru; taşıyıcılar ise Al_2O_3 , TiO_2 , LiCoO_2 ve aktif karbon olarak seçilmiştir. Metallerin aktiflikleri sırasıyla büyükten küçüğe doğru Rh, Ru, Pt ve Pd şeklinde bulunmuştur. Platin katalizörünün değişen desteklere göre HÜH değerleri bulunmuş ve bu destekler aktiflik açısından sıralanmıştır. Buna göre aktiflikleri, büyükten küçüğe doğru sırasıyla LiCoO_2 , TiO_2 , aktif karbon, Al_2O_3 olarak bulunmuştur (Simagina ve ark., 2008).



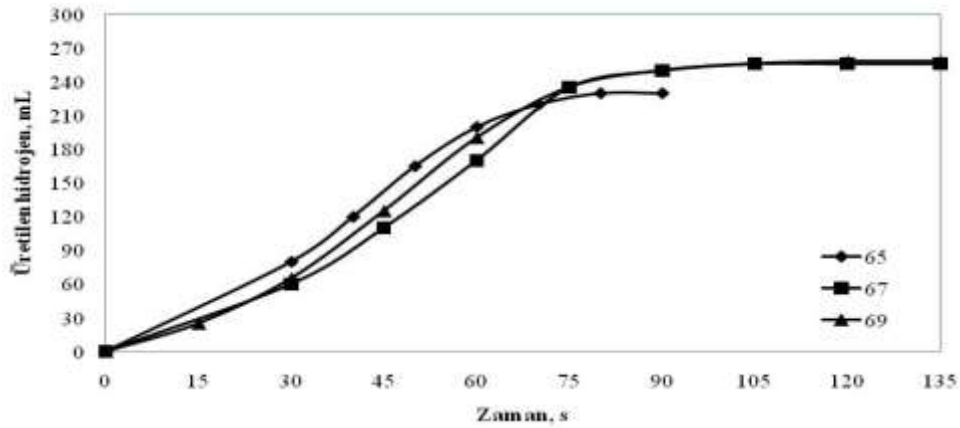
Şekil 7.14. ($^{47}(\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $^{49}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $^{51}(\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.4.7. Co - Mn - Pt Trimetalik katalizörleri

Mangan tuzunun %8 oranında kullanıldığı Co ve Pt oranlarının değiştirildiği bu çalışmada ise $\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,03}$, $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ ve $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15}$ katalizörleri üretilmiştir. EK-3 kısmında Al_2O_3 desteği ile bulunan düşük aktiviteli sonuçlar verilmiştir. Şekil 7.15'te TiO_2 desteği ile üretilen katalizörlerin aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada TiO_2 desteğiyle yapılan katalizörler Al_2O_3 ile yapılanlara göre daha yüksek H₂ değerlerine sahiptir. Ancak Şekil 7.14 ile Şekil 7.15'i karşılaştırdığımızda genel olarak Co, Pt ve Fe tuzlarıyla hazırlanan katalizörün Co, Pt ve Mn ile hazırlanana göre daha verimli olduğu tespit edilmiştir. Buna göre Fe tuzunun hidrojen üretimini artırıcı bir etkisinin olduğu bunun aksine Mn tuzunun ise Fe tuzuna göre hidrojen üretimini göreceli olarak düşüren bir etkisinin olduğu kanısına varılmıştır. Co-Mn ikilisi ile Pt kullanımının aktivite üzerinde belirgin bir tesiri görülmemektedir.

Literatürde Pt ile yapılan ancak katalizörü çift metalli olan bir çalışmada farklı destekler kullanılarak Pt-CoO, Pt-TiO₂ ve Pt-LiCoO₂ gibi metal, metal oksit katalizörleriyle NaBH₄'den hidrojen üretilmiştir. Bu çalışmaya göre Pt-LiCoO₂ katalizörüyle üretilen hidrojen diğer katalizörlere nazaran daha fazla miktarda olduğu tespit edilmiştir (Kojima ve ark., 2002).

Tez kapsamında ise Pt-Co-Fe ve Pt-Co-Mn katalizörlerinde TiO_2 desteğinin Al_2O_3 'e göre daha yüksek verim sağladığı görülmüştür. Başka bir literatür çalışmasında ise Pt-LiCoO₂, Ru-LiCoO₂ ve PtRu-LiCoO₂ katalizörleri destek olarak IRA-400 anyon reçinesi kullanılarak NaBH₄'den hidrojen üretilmiştir. Aynı zamanda NaBH₄ derişimi değişken olarak belirlenmiş ve bunun H₂ üretimine etkisi incelenmiştir. Derişim %10'un üzerine çıkarıldığında hidrojen üretim oranının azaldığı ve aynı zamanda bu koşulda PtRu-LiCoO₂ katalizörünün katalitik performansının diğer katalizörlerin iki katı olduğu tespit edilmiştir (Krishnan ve ark., 2005). Tez çalışması ve literatür araştırmalarından hareketle genel olarak metal sayısı arttıkça aktivitede bir artma olduğu gözlenmiştir. Tek metalden trimetalik katalizörlere doğru verim giderek artmıştır.

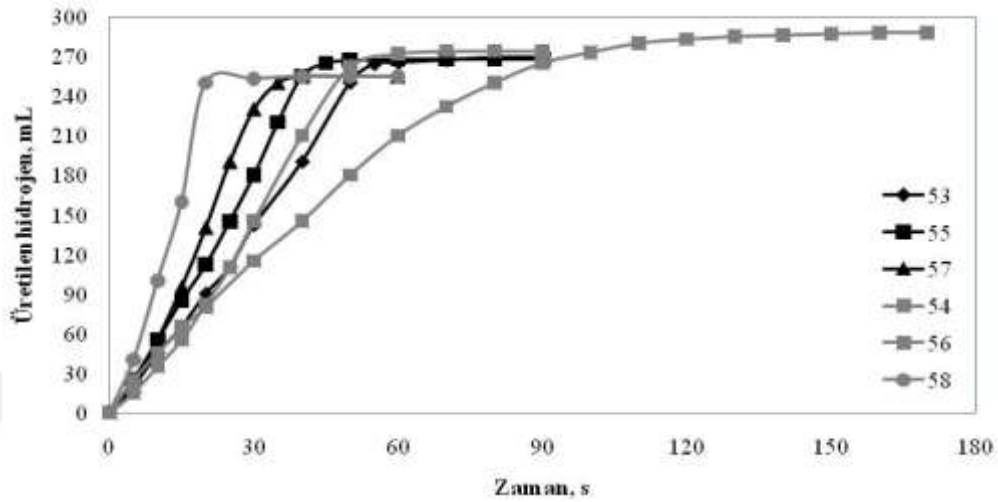


Şekil 7.15. $^{65}(\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $^{69}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

7.4.8. Co - Mn - Ru Trimetalik katalizörleri

Bu kısımda ise diğer çalışmalardan farklı olarak Ru tuzundan yararlanılmıştır. Mn oranı %8 olarak sabit tutulup Co ve Ru oranları değiştirilmiştir. Üretilen katalizörler; $\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03}$, $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$ ve $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$ 'dir. Şekil 7.16'da bu katalizörlerin Al_2O_3 desteği ve TiO_2 ile üretilmiş olanları aktivite değerleri yönünden karşılaştırılmıştır. Bu katalizörlerden $\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03}$ ve $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$ katalizörleri TiO_2 desteğiyle iyi verim sağlamışlardır. $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$ katalizörü ise Al_2O_3 desteği ile diğerlerine göre en yüksek HÜH değerine ulaşmıştır. Aynı deneyin Ru tuzu ile değil de Pt tuzuyla yapıldığı ve sonucunun (Bkz. Şekil 7.15) verildiği deneyde $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün HÜH değeri 1517 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ bulunmuştur. Ru tuzu kullanılan deneyde ise $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün HÜH değeri 9000 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ bulunmuştur. Katalizör hazırlanırken Co ve Mn tuzlarının yanına Ru tuzu ilavesinin, Pt tuzu ilavesine göre verim üzerinde olumlu etkisinin olması, Co, Mn ve Ru geçiş metallerinin periyodik tablodaki konumlarının, Pt ye göre daha yakın oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapılan bir çalışmada alternatif metal tuzları arasında en iyi katalitik verimi Rutenyumun verdiği ve tekrar kullanımının uygun olduğu saptanmıştır (Amendola ve ark., 2000).



Şekil 7.16. $(^{53}\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03})$, $(^{55}\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$, $(^{57}\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})/\text{TiO}_2$ ve $(^{54}\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,03})$, $(^{56}\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$, $(^{58}\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

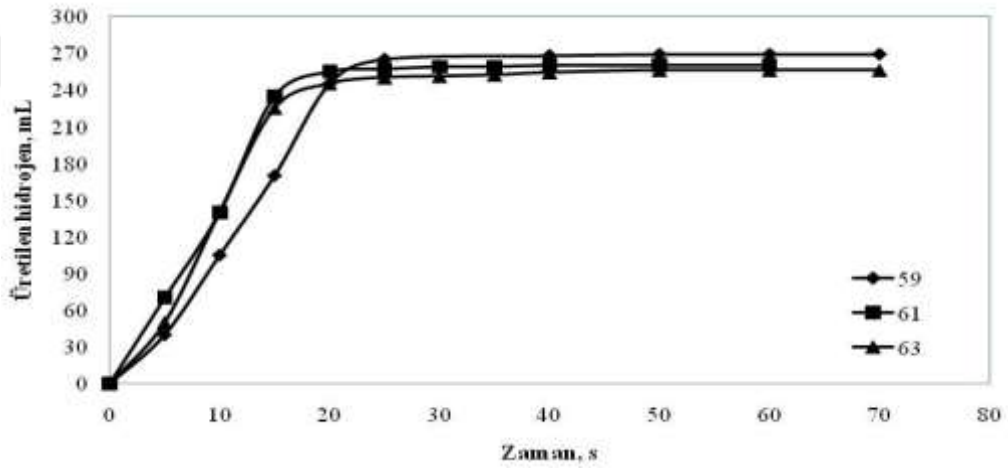
7.4.9. Co - Fe - Ru Trimetalik katalizörleri

Bu bölümde ise Fe tuzu %8 oranında kullanılmıştır. Co ve Ru oranları değiştirilip Al_2O_3 ve TiO_2 destekleri kullanılarak; $\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,03}$, $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}$ ve $\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}$ katalizörleri hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin TiO_2 desteği ile hazırlananlarla hidrojen üretimi değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.17'de Al_2O_3 ile hazırlanan katalizörlerin karşılaştırılması ise Şekil 30'da verilmiştir. Bu çalışmalar içinde en yüksek verim TiO_2 desteği ile sağlanmıştır. Örneğin $\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{TiO}_2$ katalizörünün HÜH değeri 10 500 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ şeklinde tespit edilmiştir.

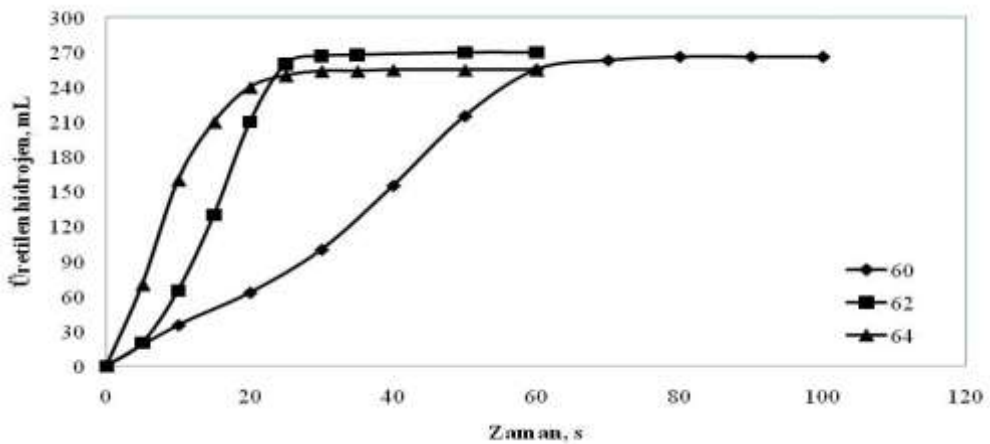
Aynı deneyin Ru tuzu ile değil de Pt tuzuyla yapıldığı önceki çalışmalardan $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün HÜH değeri 5850 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ (Bkz. Şekil 26) bulunmuşken $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün ki 9900 mL $\text{H}_2/\text{g.kat.min}$ bulunmuştur. Katalizör hazırlanırken Co ve Fe tuzlarının yanına Ru tuzu ilavesinin, Pt tuzu ilavesine göre verimi iyi yönde etkilediği diğer grafiklerde de

(Bkz. Şekil 7.15, 7.16, 7.17, 7.18) görülmüştür. Ayrıca Ru miktarının artışı ile bütün grafiklerdeki aktivasyon değerinin yükseldiği açıkça görülmektedir.

Demirci ve çalışma grubu bir çalışmada Cu, Pd, Ag ve Pt gibi metallerle Ru katkılanmış ve TiO_2 destek kullanılarak destekli katalizörler hazırlanmıştır. RuPt/ TiO_2 katalizörünün Ru/ TiO_2 ile aynı aktiviteye sahip olduğu ve Cu, Pd veya Ag gibi metallerin rutenyumun aktivitesini azalttığı tespit edilmiştir (Demirci ve Garin, 2008).



Şekil 7.17. ($^{59}(Co_{0,89}Fe_{0,08}Ru_{0,03})$, $^{61}(Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07})$, $^{63}(Co_{0,77}Fe_{0,08}Ru_{0,15})$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg $NaBH_4$, 25 °C, 50 mg katalizör)

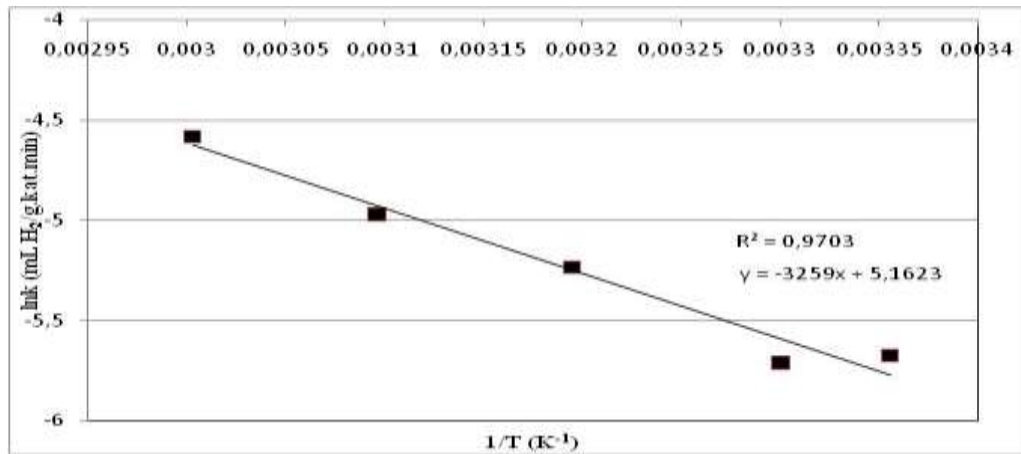


Şekil 7.18. ($^{60}(Co_{0,89}Fe_{0,08}Ru_{0,03})$, $^{62}(Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07})$, $^{64}(Co_{0,77}Fe_{0,08}Ru_{0,15})$)/ Al_2O_3

Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH₄, 25 °C, 50 mg katalizör)

7.5. Kinetik Deneyler Sonucu Aktivasyon Enerjisinin Bulunması

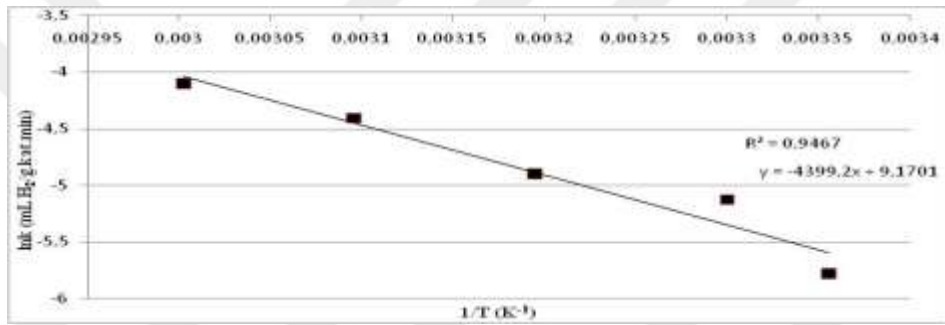
Kinetik davranışların belirlenmesi, katalizörlerin karakterizasyonunda önemli bir noktadır. Bu çalışmada Co_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃ ve Co_{0,9}Fe_{0,1}/TiO₂ katalizörleri kullanılmıştır. Kinetik verilerin elde edilebilmesi amacıyla hidroliz işlemine 25, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıkları denenmiştir. Oldukça çok sayıda veri toplanılmasına gayret edilen çalışma sonucunda toplanan veriler işlenerek gerçekleşen reaksiyonların dereceleri ve tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Tepkime hız sabitlerinin logaritmasının çalışılan sıcaklıkların tersi ile oluşturulan Arrhenius grafiği üzerinde değerlendirilmesi sonucu aktivasyon enerjilerine ulaşılmıştır. EK-4 kısmında kinetik hesaplamalar ayrıntılı şekilde anlatılmıştır. Şekil 7.19'da verilen grafik yardımı ile Co_{0,9}Fe_{0,1}/TiO₂ katalizörünün aktivasyon enerjisi 27 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur.



Şekil 7.19. ¹⁷(Co_{0,9}Fe_{0,1}) katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği

Kinetik verilerin elde edildiği diğer bir katalizör olan Co_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃ katalizörünün grafiği Şekil 7.20'de verilmiştir. Katalizörlerin temel görevi aktivasyon enerjisini düşürmektir. Yani Aktivasyon enerjisi düşük olan hidroliz işlemlerinin HÜH değerinin yüksek çıkması beklenmelidir.

Tez kapsamında katalizör 43'ün hidrojen üretim hızı 1036 mL H₂/g.kat.min ve aktivasyon enerjisi 36,57 kJ mol⁻¹ bulunurken; katalizör 17'nin HÜH değeri 1185 mL H₂/g.kat.min, aktivasyon enerjisi ise 27 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. Yani HÜH arttıkça aktivasyon enerjisi düşmüştür. Bu konuda başarılı bir çalışma Qui ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Fe_{1-x}Co_x (x= 0, 0,3, 0,5, 0,6, 0,7, 1) katalizörleri indirgenme yöntemiyle sentezlenmiş ve daha sonra NH₃BH₃'ten hidroliz metoduyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretim hızı en yüksek çıkan katalizör Fe_{0,3}Co_{0,7} bulunmuştur. Bu katalizör baz alınarak yapılan kinetik çalışmalar sonucu aktivasyon enerjisi 16,30 kJ mol⁻¹ bulunmuştur (Qui ve ark., 2011).



Şekil 7.20. ⁴³(Co_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}) katalizörünün aktivasyon enerjisinin hesaplanması grafiği

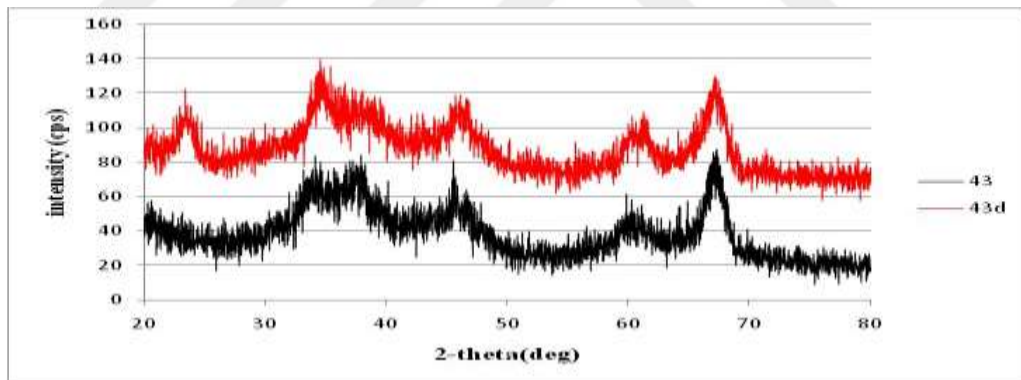
7.6. XRD Sonuçları

Üretilen Co_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃, Co_{0,85}Mn_{0,08}Pt_{0,07}/TiO₂, Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07}/TiO₂, Co_{0,77}Mn_{0,08}Ru_{0,15}/Al₂O₃ ve Co_{0,85}Fe_{0,08}Pt_{0,07}/Al₂O₃ katalizörleri taze ve denenmiş olarak birer çift hazırlanmıştır. İstenilen bileşiğe ne denli ulaşılabildiğini anlamak için: 20°-80° 2θ (yansıma açısı) aralığında XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Analizlerde kullanılan dalga boyu 1,539 Å ve tarama hızı dakikada bir derecedir. Dolayısı ile analizlerin her biri bir saat sürmüştür.

7.6.1. Co_{0,85}Fe_{0,08}Cu_{0,07}/Al₂O₃ katalizörü XRD sonucu

Her bir kristal faz kendine ait bir atomik dizilişe sahiptir. XRD, yani X-Işını Kırınım yöntemi, bu dizilişlere göre X-Işınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması

esasına dayanır. Oluşan karakteristik pikler, o kristali tanımlar. Bu kapsamda üretilen katalizörlerin yapısının ve katmanları arasındaki uzaklığın belirlenmesi amacıyla XRD analizinden yararlanılmıştır. EK-5'te X-Işını kırınım desenleri ve katmanlar arası uzaklığı belirlemek için kullanılan hesaplama yönteminin detayları verilmiştir. Şekil 7.21'de taze ve kullanılmış $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün X-Işını kırınım deseni görülmektedir. Bu grafikten kristal yapıların tam olarak sağlanmadığı anlaşılmaktadır. Buna rağmen bazı pikler belirgin çıkmıştır. Taze olan katalizör 43'ün belirgin çıkan yansıma açıları $34,2^\circ$, 37° , $46,2^\circ$ ve $67,26^\circ$ 'dir. Bu piklerden $46,2^\circ$ 'de Co-B bileşiklerine rastlanılmıştır. Aynı şekilde Ke, Tao ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmalarında da aynı noktada pikler bulunmuş ve bu piklerin Co-B bileşiklerini ifade ettiği anlatılmıştır (Ke ve ark., 2015). 37° 'de FeCl_2 , FeCl_3 'ün borlu bileşiklerine, $34,2^\circ$ 'de ise bakırın borlu bileşiklerine rastlanılmıştır. $67,26^\circ$ 2 theta pikinde ise destekten kaynaklı Al ve B içeren $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{F},\text{OH})_3$ bileşiği bulunmuştur (Anonim, 1996).



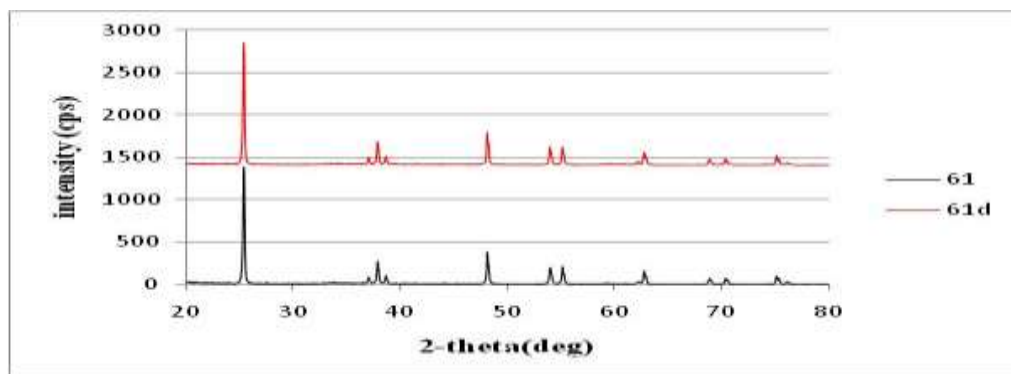
Şekil 7.21. Taze ve kullanılmış $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni

Katalizör 43'ün kullanılmış halinin X-Işını kırınım deseninde taze halinde olduğu gibi X-ışınları kristal yapılara kısmen tesadüf edebilmiştir. Katalizör 43'ün denenmiş halinin yansıma açıları $23,1^\circ$, $34,57^\circ$, $37,9^\circ$, $46,45^\circ$, $60,44^\circ$ ve $67,45^\circ$ 'dir. Bu piklerden $46,45^\circ$ 'de Co_3B gibi Co-B bileşiklerine, $37,9^\circ$ 'da FeCl_2 , FeCl_3 'ün borlu bileşiklerine ve $34,57^\circ$ 'de ise Cu-B bileşiklerine rastlanılmıştır. $67,45^\circ$ pikinde destekten kaynaklı Al-B içeren $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{F},\text{OH})_3$ bileşiği görülmüştür. Bu grafikte önemli olan nokta sodyum ve bor içeren piklerin görülmesidir. Çünkü bu katalizörde

NaBH₄ ile hidroliz işlemi yapılmıştır. Bu açıdan 60,44° pikinde Na_{0,3}(Mg,Li)₃Si₄O₃₅.27(H₂O) gibi sodyum içeren bileşiklere ve 23,1° pikinde de bor içeren bileşikler bulunmuştur (Anonim, 1996).

7.6.2. Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07}/TiO₂ katalizörü XRD sonucu

Desteği TiO₂ olan, Co-Fe-Ru metallerini içeren taze ve kullanılmış Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07}/TiO₂ katalizörünün X-Işını kırınım deseni Şekil 7.22’de görülmektedir. Grafîğe bakıldığında keskin ve belirgin piklerin olduğu görülmektedir. Bu bakımdan bu katalizörde kristal yapıların tam manası ile oluşturulduğu söylenebilir. Taze katalizör için görülen piklerin 2θ değerleri; 25,337°, 37°, 37,87°, 38,624°, 48,092°, 53,935°, 55,125°, 62,15°, 62,752°, 68,832°, 70,333°, 75,103° ve 76,062° olarak saptanmıştır. 25,337° pikinde TiO₂, 37°’de ve 37,87°’de FeCl₂, FeCl₃’ün borlu bileşiklerine, 38,624°’de RuO₂ bileşiğine, 48,092°’de Co₃B gibi Co-B bileşiklerine, 53,935°’de Ti₂O₃’e, 55,125° pikinde FeTi₆O₁₃.4(H₂O) bileşiğine, 62,15° ve 62,752° piklerinde ise Na-B bileşiklerine rastlanmıştır. 68,832° pikinde Walter ve arkadaşlarının bir çalışmalarında bulduğu gibi elementel rutenyuma rastlanmıştır (Walter ve ark., 2008). Kalan piklerden 70,333°, 75,103° ve 76,062°’de ise (Ti,V,Fe)C bileşiğine rastlanılmıştır (Anonim, 1996). 48,092°’de tespit edilen Co_xB bileşikleri istenen katalizör bileşimine ulaşıldığını göstermektedir.

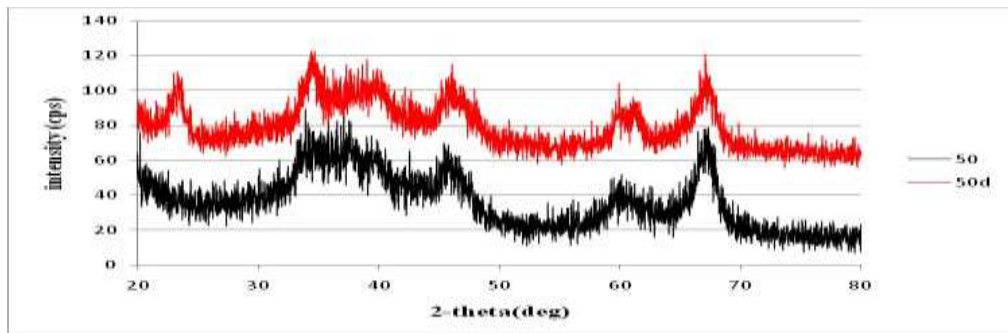


Şekil 7.22. Taze ve kullanılmış ⁶¹(Co_{0,85}Fe_{0,08}Ru_{0,07}) katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni

Şekil 7.22'deki NaBH_4 'ün parçalanması maksadı ile kullanılmış olan $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizöründen kullanım sonrasında dahi katalizör bünyesindeki kristal yapıların bozulmadığı anlaşılmaktadır. Kullanılmış olan için yansıma açıları; $25,335^\circ$, $36,989^\circ$, $37,851^\circ$, $38,619^\circ$, $48,087^\circ$, $53,935^\circ$, $55,109^\circ$, $62,142^\circ$, $62,737^\circ$, $68,828^\circ$, $70,328^\circ$, $75,075^\circ$ ve $76,065^\circ$ 'dir. Bu değerler neredeyse taze halindeki pik değerleriyle aynı olup tek fark sodyum ve bor pik miktarlarının artmış olmasıdır. Kullanım sonrasında katalizör yapısında belirgin farkların olmayışı katalizörün defalarca kullanılabilceğini ifade etmektedir. Özellikle ticari değeri yüksek metaller ile üretimi yapılan katalizörlerin etkinliklerini kaybetmeden tekrar kullanılabilir olması istenen bir özelliktir.

7.6.3. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü XRD sonucu

Katalizör 50'nin taze halinin ve kullanılmış halinin XRD pikleri Şekil 7.23'te görülmektedir. Sonuçlarda görülen belirsiz pikler yeteri kadar kristal yapıların katalizör bünyesinde oluşturulamadığının göstergesidir. Taze katalizörün 2θ değerleri; $34,66^\circ$, $46,15^\circ$ ve $67,19^\circ$ bulunmuştur. Bu piklerden $34,66^\circ$ 'da Fe'nin borlu bileşiklerine, $46,15^\circ$ 'de Co_3B bileşiğine ve $67,19^\circ$ pikinde Pt/Co bileşiklerine rastlanmıştır. Li ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada $\text{Ni-Co-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üretilmiş ve yapılan XRD analizinde yansıma açısı 43° - 47° aralığında bu tez kapsamında olduğu gibi Co/B bileşiklerine rastlanmıştır (Li ve ark., 2014). Yapılan başka bir çalışmada ise 45° - 47° 2θ değerleri arasında CoB, CoB_2 , Co_2B bileşiklerine rastlanmıştır (Loghmani ve Shojaei, 2015).

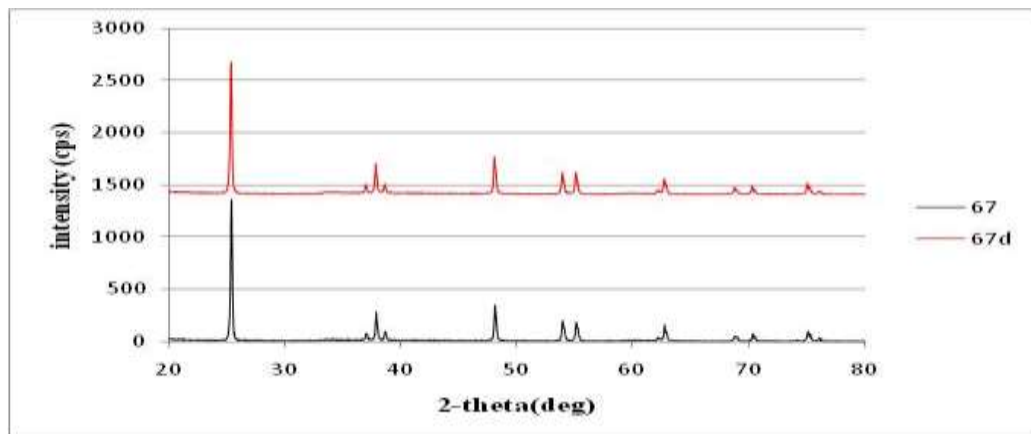


Şekil 7.23. Taze ve kullanılmış $^{50}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni

Hidroliz için kullanılan $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün X-Işını kırınım deseninde de taze katalizörde gözlemlendiği gibi işlem görmüş katalizörde kristal yapıların yaygın olmadığı belirlenmiştir. Kullanılmış katalizörün yansıma açıları; $23,42^\circ$, $35,08^\circ$, $46,30^\circ$, $60,30^\circ$ ve $67,38^\circ$ bulunmuştur. $35,08^\circ$ pikinde demirin borlu bileşikleri, $23,42^\circ$ 'de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gibi demirli bileşikler, $46,30^\circ$ 'da Co-B bileşikleri, $60,30^\circ$ pikinde Na-B bileşikleri ve $67,38^\circ$ pikinde Pt/Co bileşikleri bulunmuştur. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bileşiğinin yapıda görülmesi katalizörün uzun süreli kullanımı konusunda beklentilerin karşılanmasının zorluğunun ifadesi olarak düşünülebilir.

7.6.4. $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü XRD sonucu

Şekil 7.24'te katalizör 67'nin taze halinin ve denenmiş halinin XRD sonuçları görülmektedir. Piklerdeki keskinlik ve belirgin oluşları katalizörde kristal yapıların oluşumunun sağlandığının belirtisidir. Taze katalizör için X-Işını kırınım desenindeki piklerden $25,375^\circ$ 'de TiO_2 , $37,01^\circ$, $37,867^\circ$ ve $38,609^\circ$ piklerinde ise Mn/Ti/B içeren bileşiklere rastlanılmıştır. $48,099^\circ$ pikinde Co/B bileşiklerine, $53,933^\circ$ pikinde Ti_2O_3 bileşiğine, $55,104^\circ$ pikinde MnO_2 , $62,152^\circ$ pikinde $\text{Mg}_2\text{MnO}_2(\text{BO}_3)$ bileşikleri bulunmuştur. $62,727^\circ$, $70,351^\circ$, $75,123^\circ$ ve $76,12^\circ$ piklerinde Pt/B bileşiklerine rastlanılmıştır. Son olarak $68,775^\circ$ pikinde Na ve Co içeren $\text{Na}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ gibi bileşikler tespit edilmiştir (Anonim, 1996).

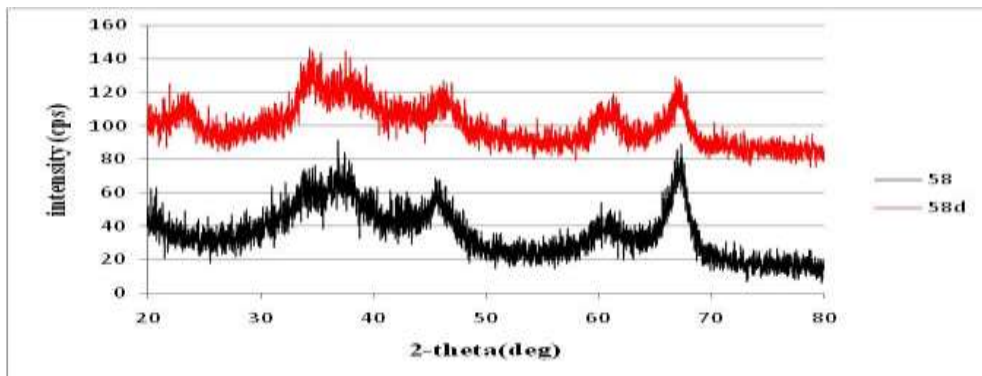


Şekil 7.24. Taze ve kullanılmış $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni

Katalizör 67'nin kullanılmış halinin XRD sonuçlarından; kullanım ile kristal yapıda fazla farklılık oluşmadığı görülmüştür. Aynı şekilde Çıkan pikler taze halindekiyle çok yakın değerlerdir ($\pm 0,02$) ve aynı bileşikler bulunmuştur. Analizde beliren tek fark kullanılmış katalizörde daha fazla rastlanılan sodyum olmuştur. $33,53^\circ$ piki sodyumlu $\text{NaCl}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ gibi bileşikler göstermektedir. Hidroliz işlemi sonrasında sodyum metaborat yapılarının oluşması ve bu yapıların ortamdaki çözünürlüklerinin NaBH_4 'e nazaran çok daha düşük olması belirlenen sodyum miktarı artışının sebepleri arasındadır.

7.6.5. $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü XRD sonucu

Katalizör 58'in taze ve kullanılmış halinin gösterildiği Şekil 7.25'teki X-Işını kırınım deseni incelendiğinde, net çıkıntıları olmayan bir dağılım gösterdiği, dolayısıyla kristal yapıya sahip olmadığı görülmüştür. Taze katalizör için bulunan 2θ değerleri; $34,2^\circ$, $37,45^\circ$, $46,47^\circ$ ve $67,40^\circ$ 'dir. $34,2^\circ$ pikinde $\text{Ru}/\text{RuO}_2/\text{B}$ bileşiklerine, $37,45^\circ$ pikinde Mn/B bileşiklerine, $46,47^\circ$ pikinde Co/B bileşiklerine ve $67,40^\circ$ pikinde ise $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{FOH})_3$ gibi bileşiklere rastlanıldığı rapor edilmiştir (Anonim, 2016). Katalizör 58'in hidrolize uğramış halinin 2θ değerleri ise; $35,41^\circ$, $60,37^\circ$ ve $67,30^\circ$ 'dir. Bu piklerden $35,41^\circ$ piki Mn/B bileşiklerini, $60,37^\circ$ pikinde $\text{NaO}_3(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ gibi sodyumlu bileşikler ve $67,30^\circ$ pikinde ise $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{F},\text{OH})_3$ gibi bileşikler tespit edilmiştir (Anonim, 1996).



Şekil 7.25. Taze ve kullanılmış $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})$ katalizörünün oda sıcaklığında X-Işını kırınım deseni

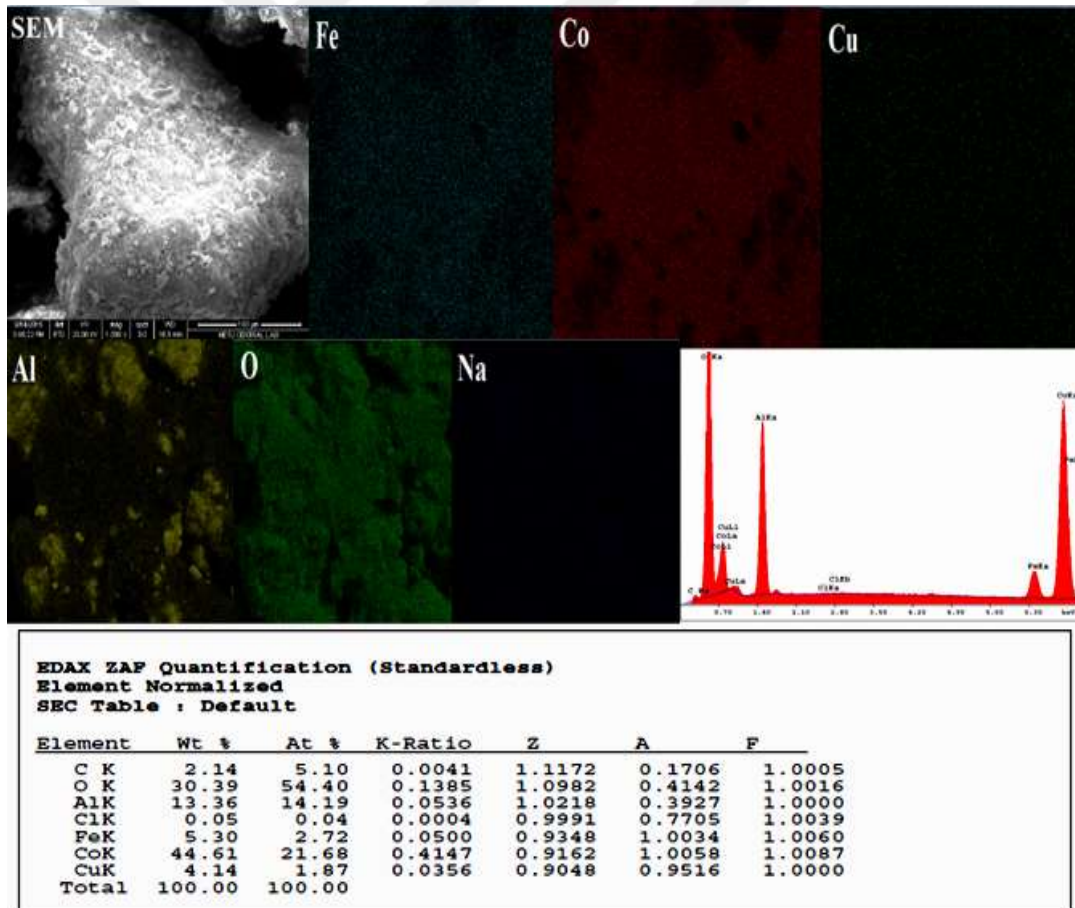
7.7. SEM-EDAX Sonuçları

XRD analizleri için sentezlenen katalizörler (43, 50, 58, 61 ve 67 numaralı katalizörler) tekrar üretilmiştir. Katalizörler taze ve hidroliz işlemine tabi tutulmuş (kullanılmış) olanlar şeklinde iki kısma ayrılmış ve SEM-EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir. EK-6'da SEM ve EK-7'de EDAX ile ilgili teknik bilgi verilmiştir. Bu analizler sonucunda katalizörlerin yüzey karakteristikleri belirlenmiş olup, katalizörlerin makro düzeyde gözenek geometrisine sahip olduğu gözlenmiştir. Değişik boyutlarda olan bu gözenekler, katalizörün aktif kısımlarının sayıca çoğalmasına, reaktif ve ürünlerin aktarımının kolaylaşmasına ve sonuç olarak birim zamanda daha çok hidrojenin oluşmasına olanak sağlamaktadır. Tez kapsamında üretilen katalizörlerin temel sorunu, atmosferik şartlara maruz kaldıkça yapının oksijen ve nem tutması ve aktif yüzeylerin bu şekilde kaplanmasıdır. SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere gözenekli yapı gösteren destek malzemeleri kullanıldığında dış şartların katalizör üzerindeki tesirinin nispeten az hissedilir olması beklenebilir.

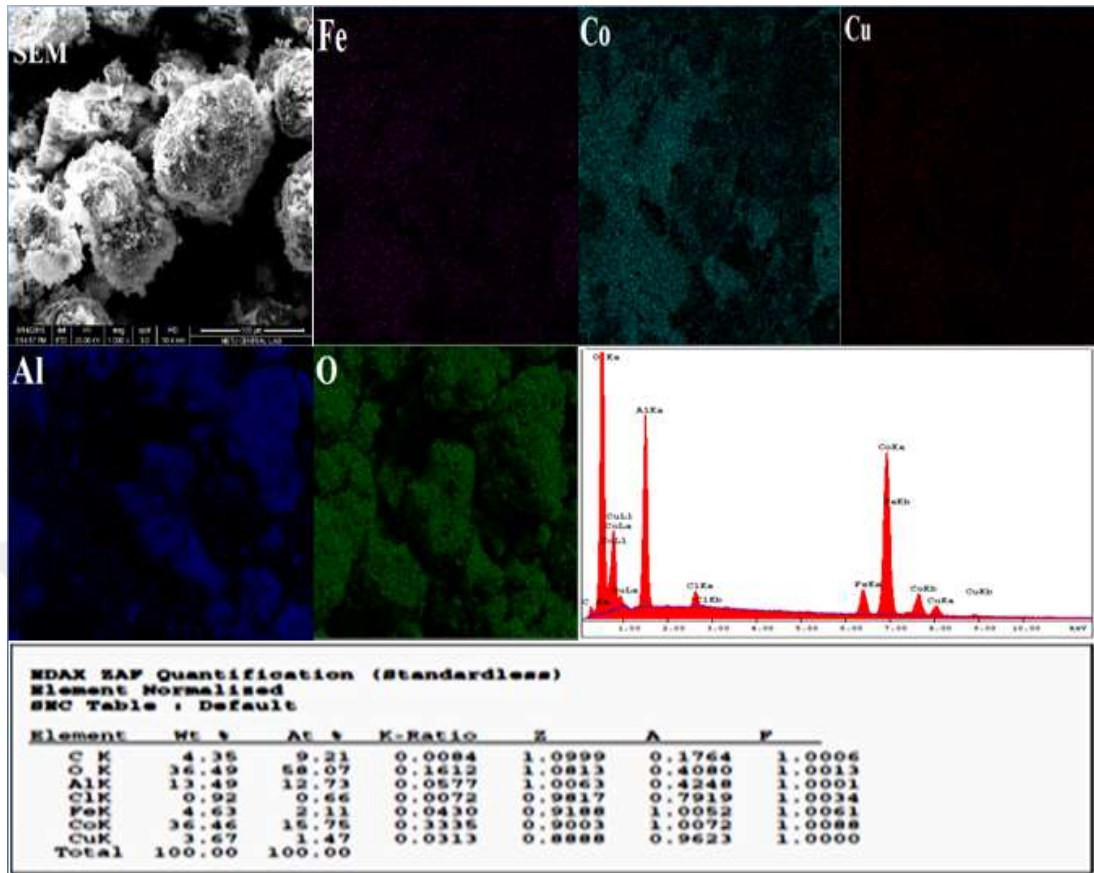
7.7.1. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu

SEM-EDAX analizi vasıtası ile katalizörün yüzey morfolojisi, parçacık boyutları ve yüzeyin yaklaşık 2 nm kadar derinine kadar elementel içerik tayini yapmak mümkündür. Üretilen katalizörlerin reaktifler ile temas halinde aktif olan aktif metallerinin (Co, Cu, Fe, Mn, Ru, Pt) varlıklarını korumaları ve yüzeyde homojen olarak dağılması hidroliz işleminin başarısı için gereklidir. Sodyum ve oksijen ise yüzeyde bariyer oluşturdukları için istenmez. Resim 7.1'de taze $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün, Resim 7.2'de ise denenmiş halinin SEM-EDAX mikro fotoğrafları ve elementel haritası gösterilmiştir. Haritalar dikkate alındığında aktif metal olan Fe, Co ve Cu yüzeye homojen olarak dağıldığı görülmektedir. EDAX analiz sonuçları incelendiğinde oransal olarak demirin miktarının bakırdan fazla olduğu, en yüksek metal miktarının ise kobalt olduğu gözlemlenmiştir. Bu istenilen özelliklerde katalizörün hazırlandığını göstermektedir. Herhangi bir bölgede aktif metal birikimi veya yokluğu görülmemektedir. EDAX

analizlerinde taze ve kullanılmış katalizörler karşılaştırıldığında, taze katalizörde oksijen miktarının kullanılmış katalizöre oranla daha az olduğu, ayrıca iki katalizörde de destek miktarının neredeyse hiç değişmediği gözlenmiştir. Buna ilaveten taze katalizörde aktif metallerin miktarı denenmişe göre daha fazla çıkmıştır. Yani denenmiş katalizörün aktif merkezlerinde azalma gerçekleşmiştir. Yüzeydeki aktif metallerin derişimlerinin düşmesi hem yan ürünler ile yüzeyin örtülmesi hem de aktif metali tepkime ortamında çözünmesi ile açıklanabilir. Bu mekanizmalardan ilkinin çok daha etkin olduğu bilinmektedir. Zira yapılan bir çalışmada tepkime çözeni içerisinde aktif metal varlığı tespit edilememiş (Çakanyıldırım ve Gürü, 2010). Bu azalışa dikkat edildiği zaman azalış miktarlarının katalizörün alkali çözeltide kalma süresi ile orantılı olduğu anlaşılmaktadır.



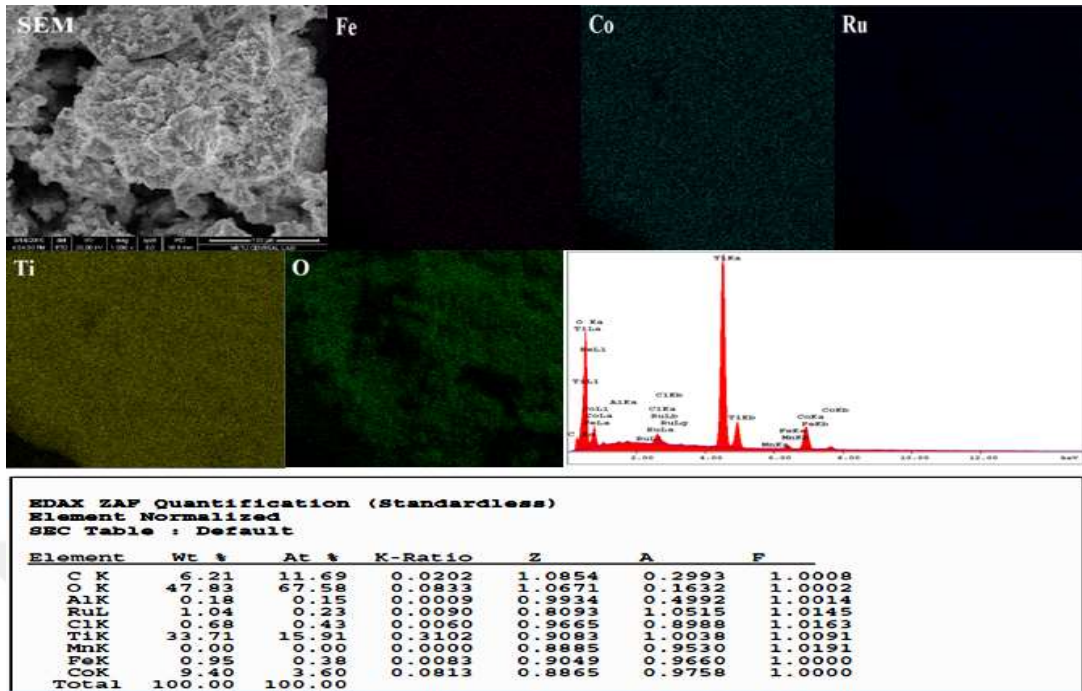
Resim 7.1. Taze $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)



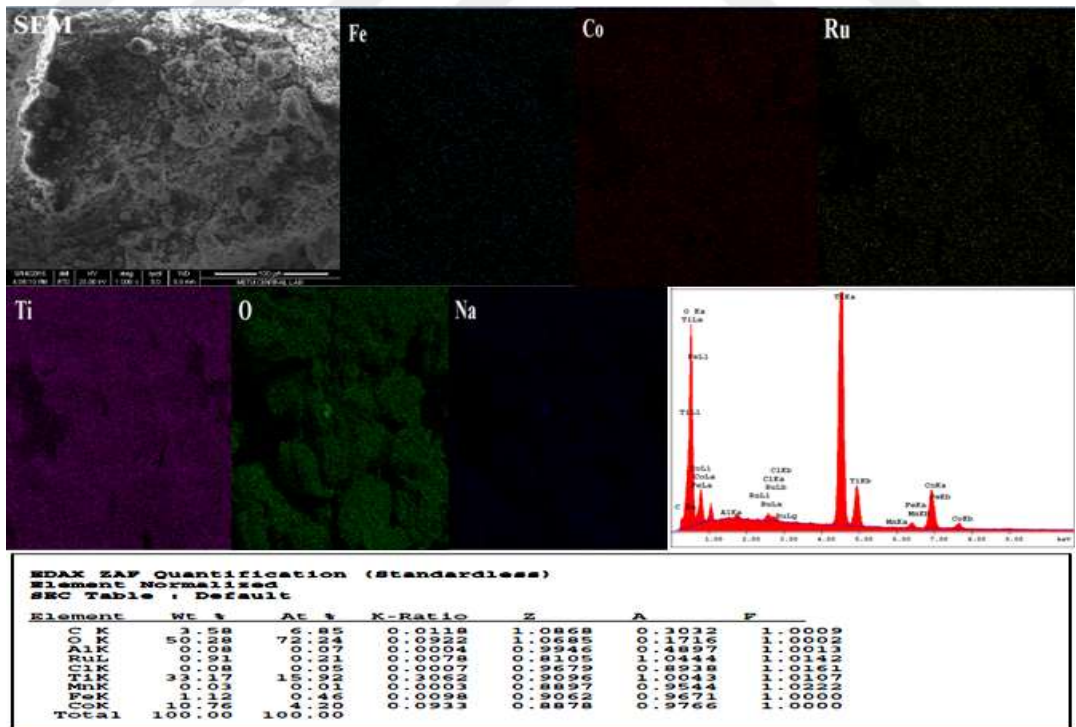
Resim 7.2. Denenmiş $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)

7.7.2. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü SEM-EDAX sonucu

Resim 7.3'te taze katalizör 61 ve Resim 7.4'te denenmiş halinin SEM-EDAX fotoğrafları gösterilmiştir. Aktif metal olan Fe, Co ve Ru'un yüzeye homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Katalizör 43'e benzer şekilde katalizör 61 elementel bileşiminde kullanımla kısmen değişiklikler olduğu görülmektedir. EDAX analizlerinde taze ve kullanılmış katalizörler karşılaştırıldığında, taze katalizörde oksijen miktarının kullanılmış katalizöre oranla daha az olduğu, yine taze katalizörde aktif metallerin miktarı denenmişe göre daha fazla çıktığı gözlemlenmiştir. Yüzeydeki aktif metallerin derişimlerinin düşmesine, oranı yüksek çıkan oksijenin (yan ürünün) yüzeyi örtmesi sebep olmuştur.



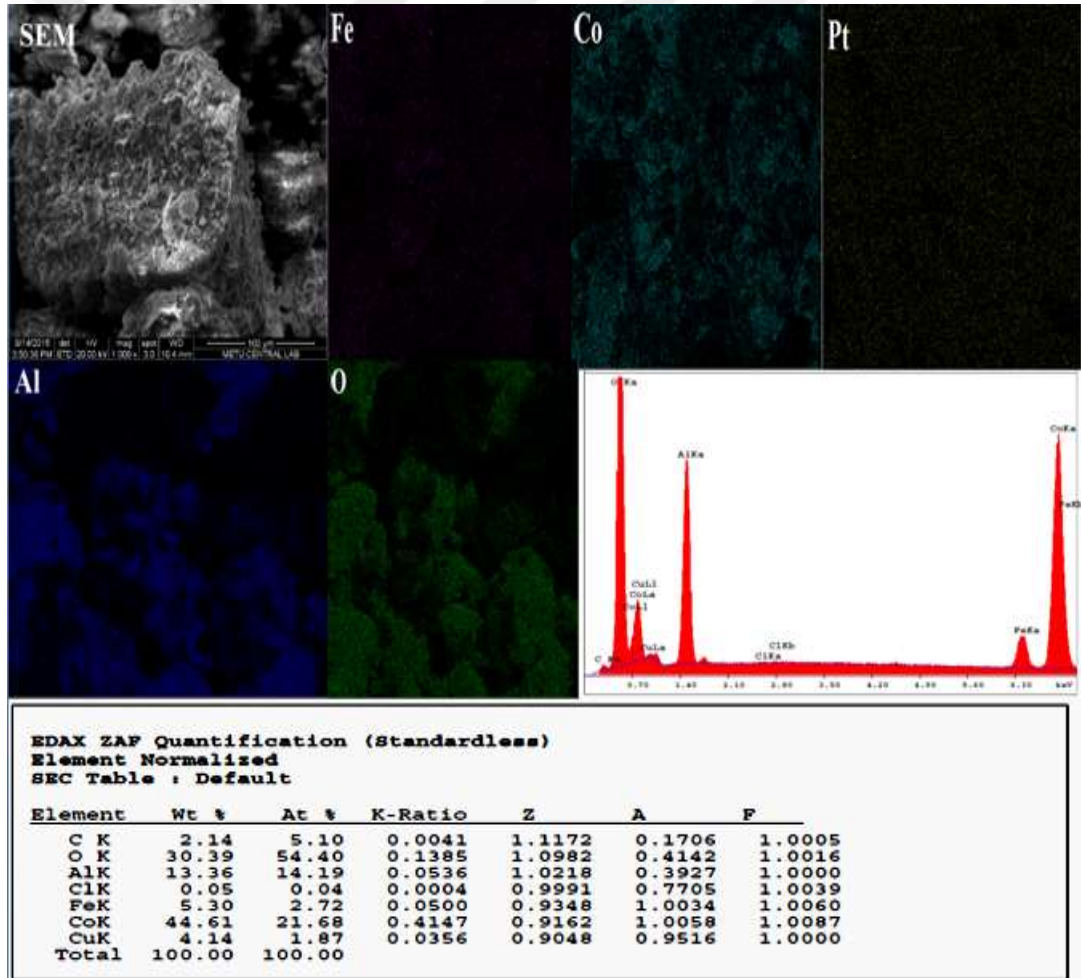
Resim 7.3. Taze $^{61}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)



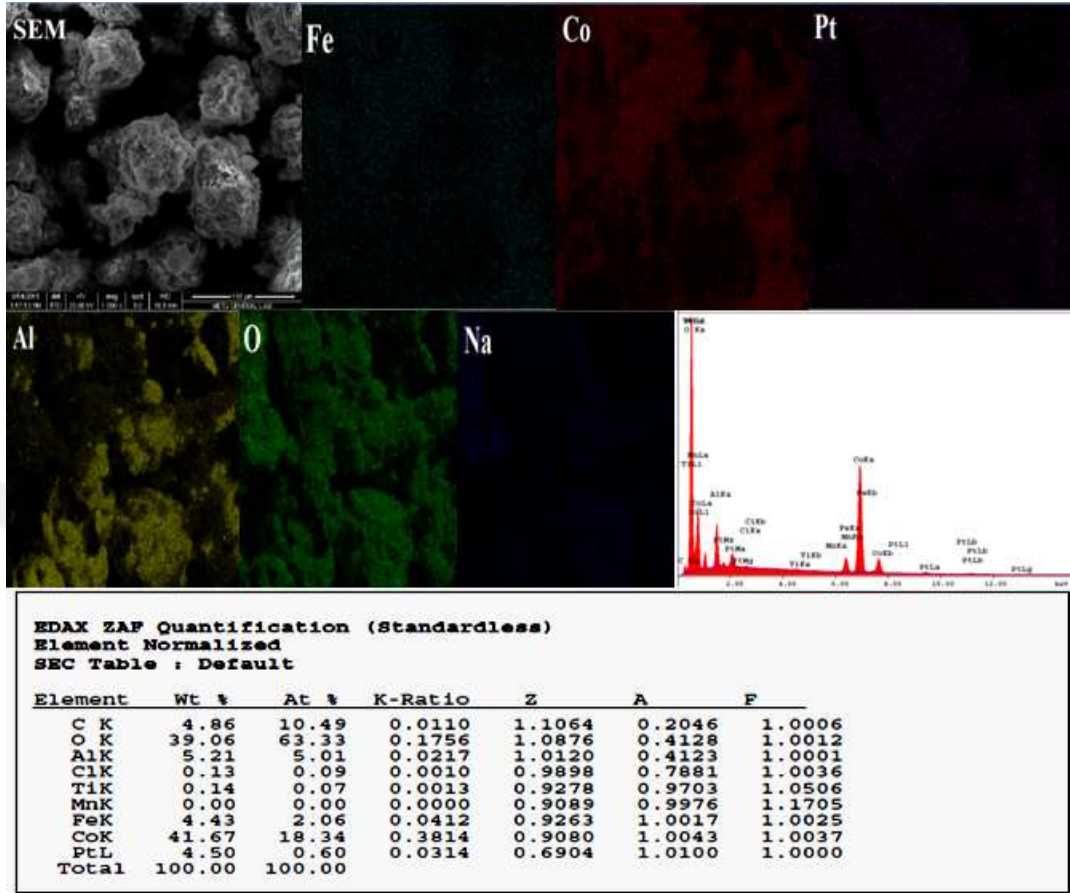
Resim 7.4. Denenmiş $^{61}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Ru}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)

7.7.3. $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu

EDAX analizlerinde belirlenmeye çalışılan katalizörün üretim aşamasında kullanılan metallerin taze ve kullanılmış katalizör yüzeylerindeki varlığının tespiti ve bu metallerin yüzeydeki oranlarının üretim çözeltisine ne kadar yakın olduğunun belirlenmesidir. Resim 7.5'te taze $\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün, Resim 7.6'da ise denenmiş halinin SEM-EDAX mikro fotoğrafları gösterilmiştir. SEM fotoğraflarına bakıldığında aktif metallerin homojen bir şekilde dağıldıkları gözlemlenmiştir. EDAX analizi sonucu başlangıçtaki katalizördeki aktif metal oranlarının yaklaşık olarak aynı çıktığı gözlemlenmiştir.



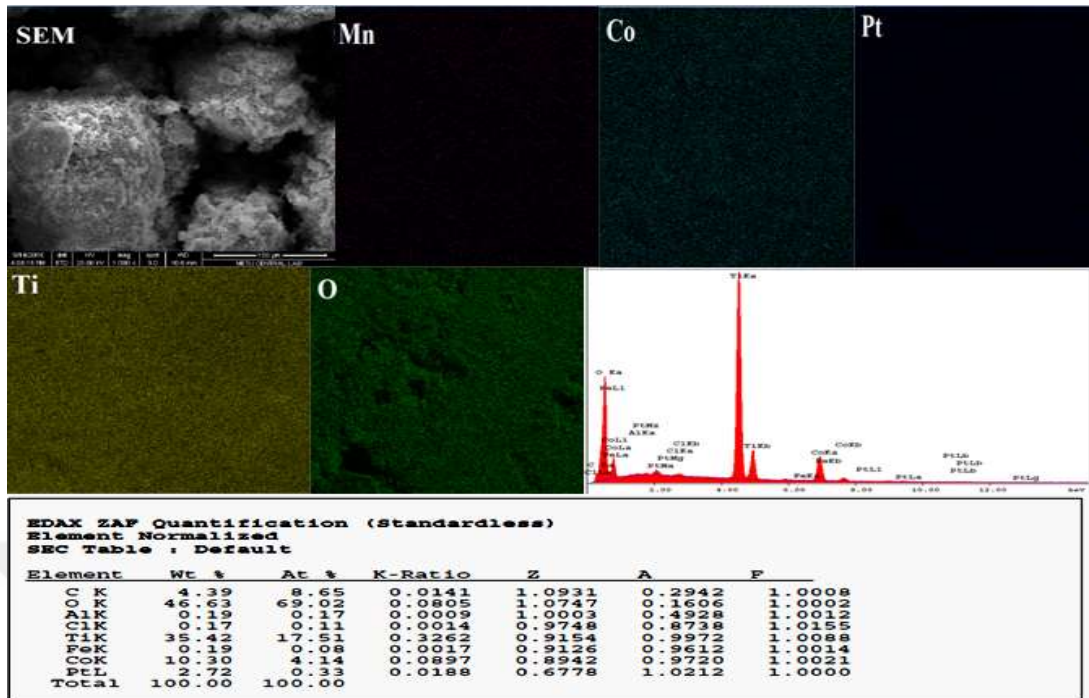
Resim 7.5. Taze $^{50}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)



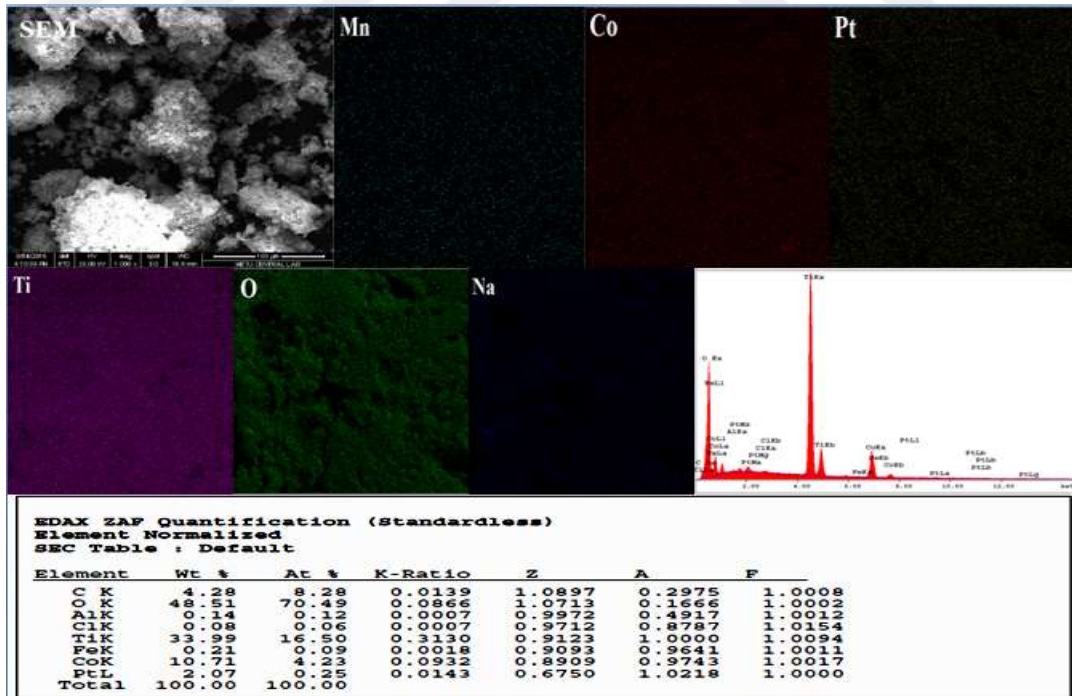
Resim 7.6. Kullanılmış $^{50}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)

7.7.4. $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörü SEM-EDAX sonucu

Resim 7.7’de taze $\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07}/\text{TiO}_2$ katalizörünün, Resim 7.8’de ise kullanılmış halinin SEM-EDAX fotoğraf ve haritaları gösterilmiştir. Görüntülere göre aktif metallerin (Mn, Co ve Pt) kullanım öncesi ve sonrasında oldukça homojen şekilde yüzeyde dağıldığı gözlenmiştir.



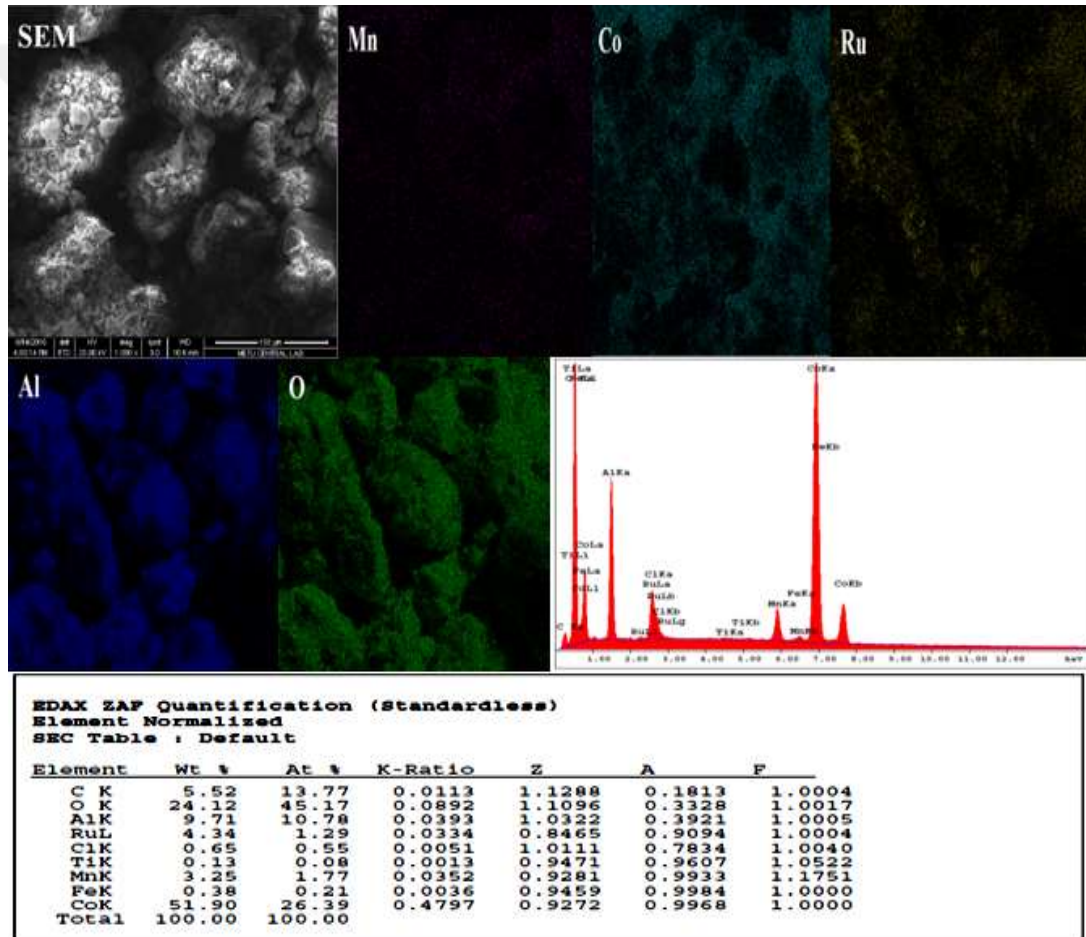
Resim 7.7. Taze $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)



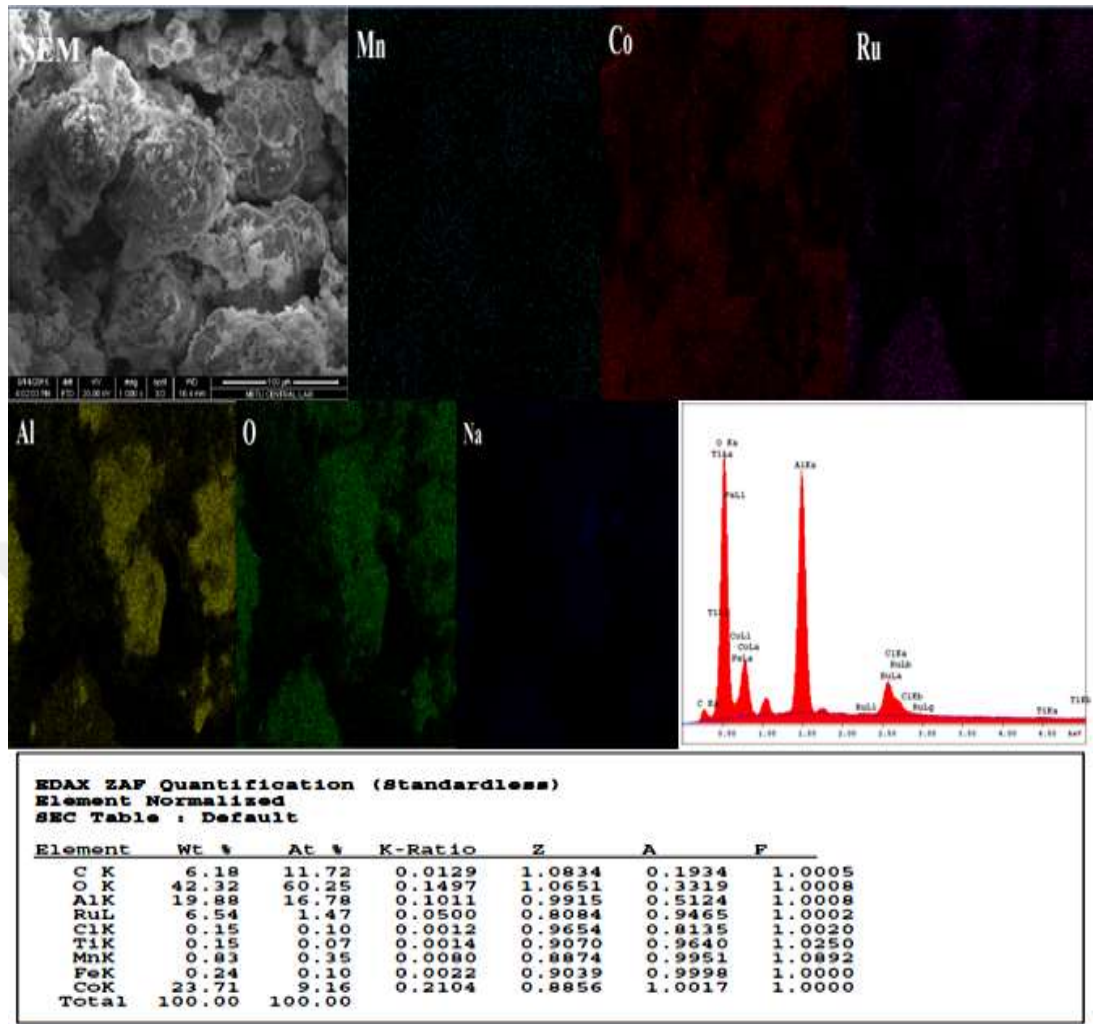
Resim 7.8. Denenmiş $^{67}(\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)

7.7.5. $\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü SEM-EDAX sonucu

Resim 7.9’da taze katalizör 58, Resim 7.10’da ise denenmiş halinin SEM-EDAX fotoğrafları verilmiştir. Analizler incelendiğinde özellikle taze katalizöre göre denenmişin kobalt miktarında bir azalma görülmektedir. Bu azalışın sebebi kobaltın yüzeyden ayrılmasından ziyade üzerinin oksitli yapılar ile kaplanmasından dolayıdır. Elementlerin yüzdesel değerleri incelendiğinde oksijen miktarının kullanım ile fazlaştığı görülmektedir. Bu artış yüzeyin oksitlenmesinin belirtisidir.



Resim 7.9. Taze $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)



Resim 7.10. Denenmiş $^{58}(\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Ru}_{0,15})$ katalizörünün SEM-EDAX fotoğrafları (25 °C, SEM: 1000x)

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fosil yakıtların, sanayileşmeyle birlikte yoğun olarak tüketilmesiyle yeni enerji kaynakları arayışları başlamıştır. Bu alternatif enerji kaynaklarından birisi de yenilenebilir ve verimli bir enerji kaynağı olan ve gelecekte potansiyel vaat eden hidrojen enerjisidir. Metal ve kompleks hidrürlerin hidroliziyle hidrojen üretimi, oluşan hidrojenin saf ve işlem sıcaklığının makul olmasından dolayı oldukça tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem için kullanılacak hidrürlerin çeşitliliği kullanım şansını attırmaktadır. Bu hidrürlerden NaBH_4 ; yanıcı olmayışı, güvenli, verimli, ekonomik ve kararlı olmasından dolayı diğer hidrürlere göre oldukça avantajlıdır. Ayrıca Türkiye, bor mineral rezervleri bakımından oldukça zengindir ve bu rezervlerin özellikle enerji alanında kullanılacak uç kimyasallara dönüştürülmesi büyük önem arz etmektedir. Dünya ticaret hacminin yarısından fazlasını enerji piyasasının oluşturduğu ve Türkiye'nin konvansiyonel kaynaklar konusundaki kısıtlı şartları unutulmamalıdır.

Gerçekleştirilen çalışmalarda impregnasyon yöntemi kullanılarak; tek, çift ve üç metalli katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizörler hidroliz işlemine tabi tutularak NaBH_4 'ten hidrojen elde edilmiştir. Bu kapsamda en yüksek verimi, üç metalli katalizörlerden içeriğinde Pt, Ru veya Fe olanlar göstermiştir. Çizelge 8.1, 8.2 ve 8.3'te sırasıyla tek, çift ve üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları verilmiştir.

Hidroliz deneylerinde hidrojen salınımı oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşir. Hidrojen salınımının kontrol altında tutulması ortam pH'ının yüksek olmasıyla sağlanabilmektedir ve NaOH ortamın bazikleştirilmesi için kabul gören bir seçimdir. NaOH'ın reaksiyon hızına etkisinin belirlenebilmesi için farklı derişimlerde NaOH kullanılarak $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde denemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda NaOH derişimi 0,25 M olarak belirlenmiştir. Literatürde birçok farklı çalışmada NaOH derişiminin 2-30% molar aralığında farklı oranlarda alınıp çalışıldığı görülmüştür. Dolayısıyla NaOH derişimi mutlaka test edilmelidir.

Yapılan ilk denemelerde kobaltın nikel'e göre daha aktif olduğu belirlenmiş ve katalizör ana metali olarak kobaltın kullanılmasına karar verilmiştir. Bakır ve manganın ise tek başlarına kullanıldıklarında bir aktiviteye sahip olmadıkları, benzer şekilde demirin de TiO_2 desteğiyle başarısız olduğu fakat Al_2O_3 desteğiyle hidroliz işlemimi gerçekleştirebildiği saptanmıştır. Bu sonuçlar desteğin katalizör aktif metalleri kadar tepkime üzerinde tesirinin olabileceğini de göstermektedir. Bundan dolayı, yapılan çalışmalarda tüm katalizörler hem TiO_2 hem de Al_2O_3 desteklerinin üzerine tutturulmuştur. Sonuçlar metal kompozisyonu oranlarına göre desteklerin hidrojen üretim hızlarına tesirlerinin farklılık gösterdiğini işaret etmektedir. Desteklerden birinin diğerine göre üstün olduğuna karar vermek konusunda çok açık olmasa da TiO_2 'in genelde daha başarılı olduğundan söz etmek yanlış olmayacaktır (Çizelge 8.1-8.2).

Çizelge 8.1. Tek metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları

| Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL $H_2/g.kat.min$) | Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL $H_2/g.kat.min$) |
|--------------------|-------------------|---------------------------|--------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | Co_1/TiO_2 | 665 | 24 | Fe_1/Al_2O_3 | 80 |
| 2 | Co_1/Al_2O_3 | 575,5 | 27 | Cu_1/TiO_2 | 0 |
| 3 | Ni_1/TiO_2 | 277,8 | 28 | Cu_1/Al_2O_3 | 0 |
| 4 | Ni_1/Al_2O_3 | 245 | 44 | Mn_1/TiO_2 | 0 |
| 23 | Fe_1/TiO_2 | 0 | 34 | Mn_1/Al_2O_3 | 0 |

Hazırlanan çift metalli katalizörlerde tek başlarına aktivite göstermeyen bakır ve manganın aktifleştiği ve uygun metal kompozisyonları yapıldığında verimin arttığı gözlemlenmiştir. Çift metalli katalizörlerde özellikle demir ve manganın kobalta az miktarda eklenmesiyle Çizelge 8.2'de görüldüğü gibi ciddi oranda verimi arttırdıkları tespit edilmiştir.

Çizelge 8.2. Çift metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları

| Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL H ₂ /g.kat.min) | Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL H ₂ /g.kat.min) |
|--------------------|---|------------------------------------|--------------------|---|------------------------------------|
| 5 | Co _{0,5} Ni _{0,5} /TiO ₂ | 312 | 18 | Co _{0,9} Fe _{0,1} /Al ₂ O ₃ | 1200 |
| 6 | Co _{0,5} Ni _{0,5} /Al ₂ O ₃ | 496 | 25 | Co _{0,5} Fe _{0,5} /TiO ₂ | 196 |
| 7 | Co _{0,9} Ni _{0,1} /TiO ₂ | 653 | 26 | Co _{0,5} Fe _{0,5} /Al ₂ O ₃ | 160 |
| 8 | Co _{0,9} Ni _{0,1} /Al ₂ O ₃ | 763 | 29 | Co _{0,5} Cu _{0,5} /TiO ₂ | 408 |
| 9 | Co _{0,7} Ni _{0,3} /TiO ₂ | 422 | 30 | Co _{0,5} Cu _{0,5} /Al ₂ O ₃ | 543 |
| 10 | Co _{0,7} Ni _{0,3} /Al ₂ O ₃ | 470 | 45 | Co _{0,9} Cu _{0,1} /TiO ₂ | 643 |
| 11 | Co _{0,3} Ni _{0,7} /TiO ₂ | 218 | 31 | Co _{0,9} Cu _{0,1} /Al ₂ O ₃ | 985 |
| 12 | Co _{0,3} Ni _{0,7} /Al ₂ O ₃ | 182 | 35 | Co _{0,9} Mn _{0,1} /TiO ₂ | 790 |
| 13 | Co _{0,1} Ni _{0,9} /TiO ₂ | 202 | 36 | Co _{0,9} Mn _{0,1} /Al ₂ O ₃ | 1293 |
| 14 | Co _{0,1} Ni _{0,9} /Al ₂ O ₃ | 195 | 37 | Co _{0,5} Mn _{0,5} /TiO ₂ | 772 |
| 17 | Co _{0,9} Fe _{0,1} /TiO ₂ | 1185 | 46 | Co _{0,5} Mn _{0,5} /Al ₂ O ₃ | 818 |

Katalizörler hazırlanırken Co ve Mn tuzlarına Ru tuzu ilavesinin, Pt tuzu ilavesine göre verim üzerinde olumlu etkisinin olması, Co, Mn ve Ru geçiş metallerinin periyodik tabloda, Pt'ne göre daha yakın olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Zira komşu elementlerin birbirine yakın özellikleri kompozisyonun başarısını arttırmaktadır.

Şekil 8.3'te rutenyumun kullanılan diğer metallere oranla verimi çok daha fazla arttırıcı bir etkisi olduğu saptanmıştır. Ancak rutenyum ve platin ekonomik açıdan dezavantajlı elementlerdir. Trimetalik katalizör hazırlama çalışmalarında özellikle rutenyum, kobalt ve demirle hazırlanan kompozisyonun hidrojen üretim verimi çok yüksek çıkmıştır (Çizelge 8.3). Yani uygun kompozisyonla, kısıtlı miktarda rutenyum kullanılarak oldukça verimli ve ekonomik bir katalizör geliştirilmiştir.

Çizelge 8.3. Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızları

| Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL H ₂ /g.kat.min) | Katalizör Numarası | Katalizör İçeriği | HÜH (mL H ₂ /g.kat.min) |
|--------------------|--|------------------------------------|--------------------|--|------------------------------------|
| 15 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Fe _{0,07} /TiO ₂ | 888 | 52 | Co _{0,77} Fe _{0,08} Pt _{0,15} /Al ₂ O ₃ | 2700 |
| 16 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Fe _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 945 | 53 | Co _{0,89} Mn _{0,08} Ru _{0,03} /TiO ₂ | 3075 |
| 19 | Co _{0,85} Ni _{0,1} Fe _{0,05} /TiO ₂ | 659 | 54 | Co _{0,89} Mn _{0,08} Ru _{0,03} /Al ₂ O ₃ | 1650 |
| 20 | Co _{0,85} Ni _{0,1} Fe _{0,05} /Al ₂ O ₃ | 726 | 55 | Co _{0,85} Mn _{0,08} Ru _{0,07} /TiO ₂ | 4000 |
| 21 | Co _{0,85} Ni _{0,05} Fe _{0,1} /TiO ₂ | 1206 | 56 | Co _{0,85} Mn _{0,08} Ru _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 3405 |
| 22 | Co _{0,85} Ni _{0,05} Fe _{0,1} /Al ₂ O ₃ | 1496 | 57 | Co _{0,77} Mn _{0,08} Ru _{0,15} /TiO ₂ | 5250 |
| 32 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Cu _{0,07} /TiO ₂ | 678 | 58 | Co _{0,77} Mn _{0,08} Ru _{0,15} /Al ₂ O ₃ | 9000 |
| 33 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Cu _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 474 | 59 | Co _{0,89} Fe _{0,08} Ru _{0,03} /TiO ₂ | 8400 |
| 38 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Mn _{0,07} /TiO ₂ | 512 | 60 | Co _{0,89} Fe _{0,08} Ru _{0,03} /Al ₂ O ₃ | 2640 |
| 39 | Co _{0,85} Ni _{0,08} Mn _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 1053 | 61 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Ru _{0,07} /TiO ₂ | 9900 |
| 40 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Mn _{0,07} /TiO ₂ | 876 | 62 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Ru _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 7200 |
| 41 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Mn _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 1580 | 63 | Co _{0,77} Fe _{0,08} Ru _{0,15} /TiO ₂ | 10 500 |
| 42 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Cu _{0,07} /TiO ₂ | 1275 | 64 | Co _{0,77} Fe _{0,08} Ru _{0,15} /Al ₂ O ₃ | 6800 |
| 43 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Cu _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 1036 | 65 | Co _{0,89} Mn _{0,08} Pt _{0,03} /TiO ₂ | 2400 |
| 47 | Co _{0,89} Fe _{0,08} Pt _{0,03} /TiO ₂ | 2280 | 66 | Co _{0,89} Mn _{0,08} Pt _{0,03} /Al ₂ O ₃ | 1360 |
| 48 | Co _{0,89} Fe _{0,08} Pt _{0,03} /Al ₂ O ₃ | 3180 | 67 | Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /TiO ₂ | 2330 |
| 49 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Pt _{0,07} /TiO ₂ | 5850 | 68 | Co _{0,85} Mn _{0,08} Pt _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 2133 |
| 50 | Co _{0,85} Fe _{0,08} Pt _{0,07} /Al ₂ O ₃ | 4200 | 69 | Co _{0,77} Mn _{0,08} Pt _{0,15} /TiO ₂ | 2100 |
| 51 | Co _{0,77} Fe _{0,08} Pt _{0,15} /TiO ₂ | 3000 | 70 | Co _{0,77} Mn _{0,08} Pt _{0,15} /Al ₂ O ₃ | 1517 |

Katalizörler tepkimelerin mekanizmalarını değiştirmektedir. Bu yüzden katalizör kullanımlarında tepkime mekanizmasının belirlenmesi gereklidir. Bu maksatla sürecin uyduğu tepkime mertebesinin tespiti integral metodu ile çalışılmış ve tepkimenin sıfırıncı dereceden kinetiğe sahip olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin en önemli görevi aktivasyon enerjisini düşürmektir. Arrhenius denklemine göre bir tepkimenin sıcaklığa karşı hassasiyeti, tepkimenin aktivasyon enerjisinin büyüklüğü hakkında fikir verir. Ayrıca hidrojen üretim hızı yüksek olan bir katalizörün aktivasyon enerjisinin düşük olması beklenmelidir. Seçilen bazı katalizörlerin aktivasyon enerjilerini hesaplanabilmesi için kinetik veriler 25, 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda derlenmiştir. 43 numaralı katalizörün hidrojen üretim hızı 1036 mL H₂/g.kat.min ve aktivasyon enerjisi 36,57 kJ mol⁻¹ bulunurken; 17 numaralı katalizörün hidrojen üretim hızı değeri 1185 mL H₂/g.kat.min, aktivasyon enerjisi ise 27,00 kJ mol⁻¹ bulunmuştur. Kinetik verilerin toplanması için genellikle oda

sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışılır. Üretimi gerçekleştirilen üçlü katalizörlerin HÜH değerleri oldukça yüksektir. Bu katalizörlerin yüksek sıcaklıkta hidroliz işleminde kullanılmaları, ters bürete toplanan hidrojen miktarının sağlıklı olarak okunmasını olanaksız kılacaktır. Bu sebepten dolayı yapılan kinetik çalışmalarda orta düzeyde HÜH'na sahip katalizörler kullanılmıştır. HÜH değeri yüksek olan katalizörlerin kinetik verilerinin toplanması için sıcaklığın artırılması yerine düşürülmesi hatalı veri alınmaması açısından önerilebilir.

SEM-EDAX analizleriyle katalizörün yüzey morfolojisi, parçacık boyutları ve yüzeyin yaklaşık 2 nm kadar derinine kadar elementel içerik tayini yapılabilmektedir. Üretilen katalizörlerin aktif metallerinin varlıklarını korumaları ve yüzeyde homojen olarak dağılması hidroliz işleminin başarısı için gereklidir. SEM-EDAX analizleri incelendiğinde özellikle taze katalizöre göre denenmiş katalizör yüzeyindeki kobalt miktarında bir azalma görülmektedir. Bu azalışın sebebi kobaltın yüzeyden ayrılmasından ziyade üzerinin oksitli yapılar ile kaplanmasından dolayıdır. Bu durum elementlerin yüzdesel değerleri incelendiğinde de oksijen miktarının artması şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu aktivite kaybının önlenmesi için deneylerin seyreltik bir ortamda yapılması veya katalizörlerin her kullanım sonrası yıkanması bir çözüm olabilir. Zira, NaBH_4 ve NaBO_2 'in, 100 gram suda ve 25 °C sıcaklıktaki çözünürlükleri sırasıyla 55 ve 28 gram olmakla beraber bu bileşiklerin aynı ortamda olması suyun çözme gücünü azaltmaktadır.

XRD analizleri; istenilen bileşiğe ne denli ulaşılabildiğini anlamak, bu kapsamda üretilen katalizörlerin kristal yapısının ve katmanları arasındaki uzaklığın belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu analizler sonucunda taze ve kullanılmış katalizörlerin XRD analizlerinde genelde belirgin farkların olmadığı, bazı grafiklerde 0,2 2θ civarında kaymanın olduğu gözlemlenmiştir. Kullanım sonrasında katalizör yapısında belirgin farkların olmayışı katalizörün defalarca kullanılabileceğini ifade etmektedir. Özellikle ticari değeri yüksek metaller ile üretimi yapılan katalizörlerin etkinliklerini kaybetmeden tekrar kullanılabilir olması üretim sırasında katalizör maliyetinin değişken giderler içinde minimal kalmasını sağlayacaktır.

Günümüzde NaBH_4 'ten hidrojen üretiminde yararlanılan katalizörlere yönelik araştırmalar ve çalışmalar, hidrojen gazının yakıt pilleri için öneminin fark edilmesiyle daha da hız kazanmıştır. Literatürde bu amaçla üretilen katalizörlerin çoğu tek veya çift metallidir. Yapılan tez çalışmasında ise tek, çift ve üç metalli katalizörler hazırlanarak verimleri incelenmiştir. Bu bağlamda genel olarak metal sayısı arttıkça aktivitede bir artma olduğu gözlenmiştir. NaBH_4 'ün hidrolizi çalışmalarda üç veya daha fazla metal içerikli katalizör alaşımlarını kullanımı ve hidroliz sistemlerinin boyutlandırılması konusunda noksanlıklar bulunmaktadır. Bu çalışmanın özellikle çok bileşenli katalizörlerin üretimi konusunda araştırmacıları yönlendirmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Alcaraz, G.G., Galvan, E., Cabrera, N.G., Javadi, M.S., 2015. Renewable energy resources short-term scheduling and dynamic network reconfiguration for sustainable energy consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 256-264.
- Anonim, 1996. X-Ray Diffraction Table, <http://webmineral.com/MySQL/xray.php?st=1&lambda=1.54056%20%20CuKa1&#.Vu200StLht> (11.01.2016).
- Anonim, 2003. TMMOB Elektrik Mühendisleri Odası Enerji Raporu. 38. Olağan Genel Kurulu, 27-28 Nisan, Ankara, 27.
- Anonim, 2005. Türkiye Elektrik Enerjisi 10 Yıllık Üretim Kapasite Projeksiyonu (2009-2018). Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Genel Müdürlüğü Apk Dairesi Başkanlığı, <http://www.teias.gov.tr/KAPASITEPROJEKSİYONU2009.pdf> (04.10.2015).
- Anonim, 2008. World Energy Council Turkish National Committee Turkey Energy Report, http://www.dektmk.org.tr/upresimler/2008_enerji_raporu.pdf (02.10.2015)
- Anonim, 2013. Elektrik Sektörü Üretim Raporu, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2f1%2fDocuments%2fMavi+Kitap%2fMavi_Kitap_2013.pdf (19.09.2015).
- Anonim, 2015. Dünya ve Ülkemiz Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü Raporu. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ankara, 8-37 s.
- Akkaya, S., 2007. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Türkiye Açısından Önemi ve Bir Rüzgar Enerjisi Uygulaması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., 2000. an ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and ru catalyst. *Journal of Power Sources*, 85, 186-189.
- Ahrendts, J., 1980. *Energy*. Corrected Proof Press, Washington, 651-659 p.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F., Hagerman, M., 2010. *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, New York, 690-722 p.
- Berraho, D., 2010. Concentrated Solar Power and Water Issues in Middle East and North Africa. Rapport de stage, AIE - Ecole Polytechnique, Paris.

- Bozkurt, S., 2005. Hidrojen Teknolojileri ve Uygulamaları Araştırması. Sanayi ve Ticaret Bakanlığı Yayınları, No. 154, Ankara.
- Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., 2003. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysts Today*, 75, 299-314.
- Callister, W.D., 1994. *Materials Science and Engineering*. 3rd Ed., John Wiley&Sons, Inc., New York, 42, 53-54.
- Çakar, M., Başaran, C., Filik, Ü., Kurban, M., 2009. Yenilenebilir enerji kaynakları ve ulaşım sistemlerinde kullanım uygulaması. V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Diyarbakır, 239.
- Çakanyıldırım, Ç., Demirci, U.B., Şener, T., Xu Q., Mielle, P., 2012. Nickel-based bimetallic nanocatalysts in high-extent dehydrogenation of hydrazine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 9722-9729.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M., 2010. Supported CoCl_2 catalyst for NaBH_4 dehydrogenation. *Renewable Energy*, 35, 839-844.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M., 2008. Hydrogen cycle with sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4634-4639.
- Diñer, M.Z., Aslan, Ö., 2008. Sürdürülebilir Kalkınma, Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Hidrojen Enerjisi: Türkiye Değerlendirmesi. İTO Yayıncılık, 83-85 s.
- Doğan, B., 2010. Enerji Tüketimi Ekonomik Büyüme İlişkisi Türkiye Örneği. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Demirci U.B., Garin F., 2008. Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate. *Journal of Alloys Compounds*, 463, 107-111.
- Elliott, D.C., 2007. Historical developments in hydroprocessing. *Bio-oils Energy & Fuels*, 21, 1792-1815.
- Evrendilek, F., Ertekin, C., 2003. Assessing the potential of renewable energy sources in Turkey. *Renewable Energy*, 28(15), 2304.
- Ersöz, Y., Yıldırım, R., Akın, A. N., 2006. Sodyum borhidrür'den hidrojen eldesi tepkimesi için platin bazlı etkin bir katalizörün geliştirilmesi. VII. Kimya Mühendisliği Kongresi, 5-8 Eylül, Eskişehir, 1-6.
- Gürü, M., Çakanyıldırım, Ç., Bilen, M., 2013. Role of NaCl in NaBH_4 production and its hydrolysis. *Energy Conversion and Management*, 72, 134-140.

- Gürel, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hagen, J., 1999. Industrial Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim, 4-14 p.
- Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y.Y., Ku, J.Y., Chen, Y.H., Yu, C.C., 2008. Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. International Journal of Hydrogen Energy, 33(21), 6205-6215.
- Holt, D.B., Muir M.D., Grant, P.R., Boswarva I.M., 1974. Quantitative Scanning Elektron Microscopy. Academic Press, Newyork, 41-74 p.
- Indovina, V., 1998. Supported oxides: preparation, characterization and catalytic activity of $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$. Catalysis Today, 41(1), 95-109.
- Ingersoll, J.C., Mani, N., Thenmozhiyal, J.C., Muthaiah, A., 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst. Journal of Power Sources, 173, 450-457.
- Johnston, B., Mayo, M.C., Khare, A., 2005. Hydrogen: the energy source for the 21st century. Technovation, 25(6), 569-585.
- Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A., Kim, S.H., 2005. A study on hydrogen generation from NaBH_4 solution using the high performance Co-B catalyst. Journal of Power Sources, 144, 129-134.
- Kruger, P., Blakeley J., Leaver J., 2003. Potential in New Zealand for use of hydrogen as a transportation fuel. International Journal of Hydrogen Energy, 28(8), 795-802.
- Kaya, K., Koç, E., 2015. Enerji üretim santralleri maliyet analizi. Mühendis ve Makine Dergisi, 660(56), 61-68.
- Kaygusuz, K., Türker, M.F., 2002. Biomass energy potential in Turkey. Renewable Energy, 26(4), 661-678.
- Karadeli, S., 2001. Rüzgar Enerjisi. Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara, 45 s.
- Ke, D., Tao, Y., Li, Y., Zhao, X., Zhang, L., Wang, J., Han, S., 2015. Kinetics study on hydrolytic dehydrogenation of alkaline sodium borohydride catalyzed by Mo-modified Co-B nanoparticles. International Journal of Hydrogen Energy, 40, 7308-7317.
- Kükreer, B., 2007. Hidrojen Enerjisinin Gelişme Potansiyeli ve Türkiye Ekonomisi Açısından Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.

- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1029-1034.
- Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., 2005. PtRu-LiCoO₂ an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. *Journal of Power Sources*, 143, 17- 23.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H.D., Avcı, E.D., 2001. Türkiye’de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması. III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 15 Ekim, Mersin, 1-7.
- Larichev Y.V., Netskina O.V., Komova O.V., Smagina V.I., 2010. Comparative xps study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6501-6507.
- Levenspiel, O., 1972. *Chemical Reaction Engineering*. Oregon State University Press, ABD, 460-487 p.
- Leeuwen, P.W.N.M.V., Chadwick, J.C., 2011. *Homogeneous Catalysts: Activity - Stability -Deactivation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 7-11 p.
- Li, Z.F., Sumathy, K., 2000. Technology development in the solar absorption air conditioning systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2000), 267-294.
- 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 -Al₂O₃). *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 14935-14941.
- Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., 2006. Nickel and cobalt based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 415, 288-293.
- Loghmani, M.H., Shojaei, A.F., 2015. Reduction of cobalt ion improved by lanthanum and zirconium as a triphenylphosphine stabilized nano catalyst for hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 6573-6581.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A., 2002. *Inorganic Chemistry*. Palme Yayıncılık, Ankara, 497-508 s.

- Mertoğlu, O., Şimşek, Ş., Başarır, N., 2015. Geothermal country update report of Turkey. Proceedings World Geothermal Congress, 19-25 April, Melbourne, Australia, 1-9.
- Momirlan, M., Veziroğlu, T.N., 2002. Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 141-179.
- Muir, S.S., Yao, X., 2011. Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5983-5997.
- Petrucci, R.H., Harwood, W.S., 1995. Genel Kimya Prensipler ve Modern Uygulamalar. Palme Yayıncılık, 541 s.
- Quaschnig, V., 2005. Understanding Renewable Energy Systems. Earthscan Press, London, USA, 6 p.
- Qiu, F.Y., Wang, Y.J., Wang, Y.P., Li, L., Liu, G., Yan, C., Jiao, L.F., Yuan, H.T., 2011. Dehydrogenation of ammonia borane catalyzed by in situ synthesized Fe-Co nano-alloy in aqueous solution. *Catalysis Today*, 170, 64-68.
- Rakap, M., Kalu, E.E., Ozkar, S., 2011. Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7016-7021.
- Rand, D.A.J., Dell, R.M., 2005. The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 144(2), 568-578.
- Saidur, R., Rahim, N.A., Islam, M.R., Solangi, K.H., 2011. Environmental impact of wind energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2423-2430.
- Saraçoğlu, N., 2002. Türkiye'nin geleceği için temiz enerji: biyokütle. IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 16-18 Ekim, İstanbul, 37-44.
- Sherif, S.A., Barbir, F., Veziroğlu, T.N., 2005. Wind Energy And The Hydrogen Economy Review Of The Technology. *Solar Energy*, Ed: N.L. Nemerow, F.J. Agardy. Elsevier/Academic Press, Burlington, Massachusetts, 647-660 p.
- Schlesinger H.I., Herbert C.B., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K., 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *Journal of the American Chemical Society*, 75(19), 215-219.
- Smagina V.I., Storozhenko P.A., Netskina O.V., Komova O.V., Odegova G.V., Samoilenko T.Y., 2007. Effect of the nature of the active component and support on the activity of catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride. *Kinetics and Catalysis*, 48, 168–175.

- Simagina, V.I., Storozhenko, P.A., Netskina, O.V., Komova, O.V., Odegova, G.V., Larichev, Y.V., Ishchenko, A.V. and Ozerova, A.M., 2008. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. *Catalysis Today*, 138, 253-259.
- Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 1999. *Organik Kimya*. Literatür Yayıncılık, İstanbul, 310-311 s.
- Şenol, N., 2010. *Catalyst Development For Hydrogen Production From Natural Gas*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Tanaka, K., 1999. Catalyst working by self-activation. *Applied Catalysis A: General*, 188(1-2), 37-52.
- Türkyılmaz, O., 2011. Türkiye'nin Enerji Görünümü, <http://esiad.org.tr/wp-content/uploads/2014/02/O%C4%9Fuz-T%C3%BCrky%C4%B1lmaz-T%C3%BCrkiyenin-Enerji-G%C3%B6r%C3%BCn%C3%BCm%C3%BC-ve-Gelece%C4%9Fi.pdf> (03.10.2015).
- Ültanır, M.Ö., 1997. Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ve özellikleri. TMMOB Makine Mühendisleri Odası Çevre ve Enerji Kongresi, 5-7 Haziran, Ankara, 395-231 s.
- Varınca, K.B., Gönüllü, M.T., 2006. Türkiye'de Güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma. I. Ulusal Güneş Ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, 21-23 Haziran, Eskisehir, 1-6.
- Walter, J.C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., Revankar, S., 2008. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. *Journal of Power Sources*, 179, 335-339.
- Winter, C.J., Fuchs, M., 1991. Hysolar and solar wassastoff bayern. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(11), 723.
- Wee, J., 2006. A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155, 329-338.
- Wu, C., Bai, Y., Liu, D.X., Wu, F., Pang, M.L., Yi, B.L., 2011. Ni-Co-B catalyst-promoted hydrogen generation by hydrolyzing NaBH₄ solution for in situ hydrogen supply of portable fuel cells. *Catalyst Today*, 170, 33-39.
- Wilhelm, E., Fowler, M., 2006. *A Technical and Economic Review of Solar Hydrogen Production Technologies*. National Academy Press, Washington, 278-287 p.

Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., 2006. Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*, 64(2), 544-548.

Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, Ph., Emmenegger, C., 2003. LiBH_4 a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources*, 118, 1-7.





EKLER

EK-1. Katalizör hazırlama için kimyasal hesaplama örneği

Kobalt, nikel ve manganın element hallerinin ve tuzlarının molekül ağırlıkları aşağıdaki gibidir:

$$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,93 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Co} = 58,933 \text{ gram}$$

$$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 237,60 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Ni} = 58,693 \text{ gram}$$

$$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 197,91 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Mn} = 54,938 \text{ gram}$$

Bu aşamadan sonra metal tuzlarındaki metal yüzdeleri aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\frac{\text{Co MA}}{\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{58,93}{237,93} = 0,2477$$

$$\frac{\text{Ni MA}}{\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{58,69}{237,60} = 0,2470$$

$$\frac{\text{Mn MA}}{\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O MA}} = \frac{54,938}{197,91} = 0,2776$$

200 mg + %25 (= 50mg katalizör)

50 mg olan katalizör aşağıdaki gibi yüzdelerine göre hesaplanır:

$$\%20 \text{ Mn} = 10 \text{ mg Mn} \times \frac{100 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{27,76 \text{ mg Mn}} = 36,0240 \text{ mg}$$

$$\%80 \text{ Co} = 40 \text{ mg Co} \times \frac{100 \text{ mg CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{24,77 \text{ mg Co}} = 161,5000 \text{ mg}$$

$$\%40 \text{ Mn} = 20 \text{ mg Mn} \times \frac{100 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{27,76 \text{ mg Mn}} = 72,0485 \text{ mg}$$

$$\%60 \text{ Co} = 30 \text{ mg Co} \times \frac{100 \text{ mg CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{24,77 \text{ mg Co}} = 121,1251 \text{ mg}$$

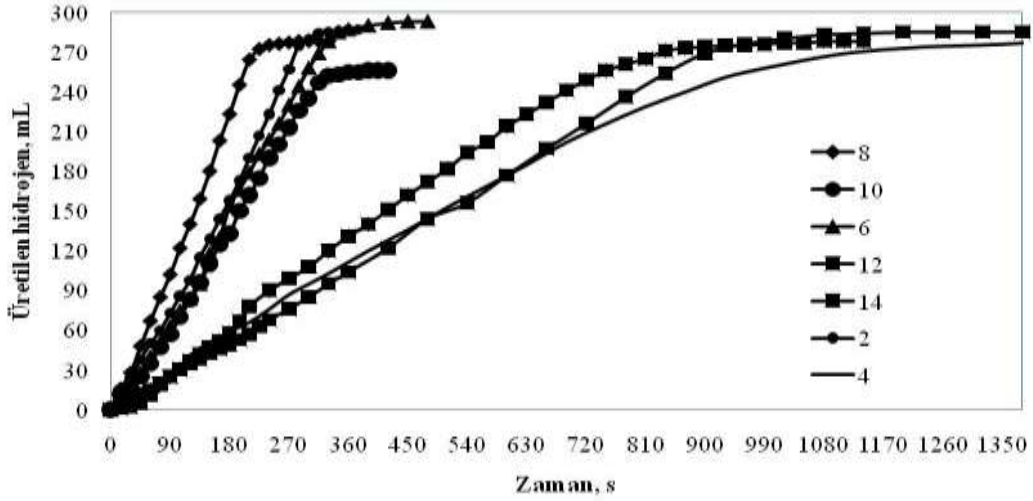
EK-1. (Devam) Katalizör hazırlama için kimyasal hesaplama örneği

$$\%60 \text{ Mn} = 30 \text{ mg Mn} \times \frac{100 \text{ mg MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{27,76 \text{ mg Mn}} = 108,0727 \text{ mg}$$

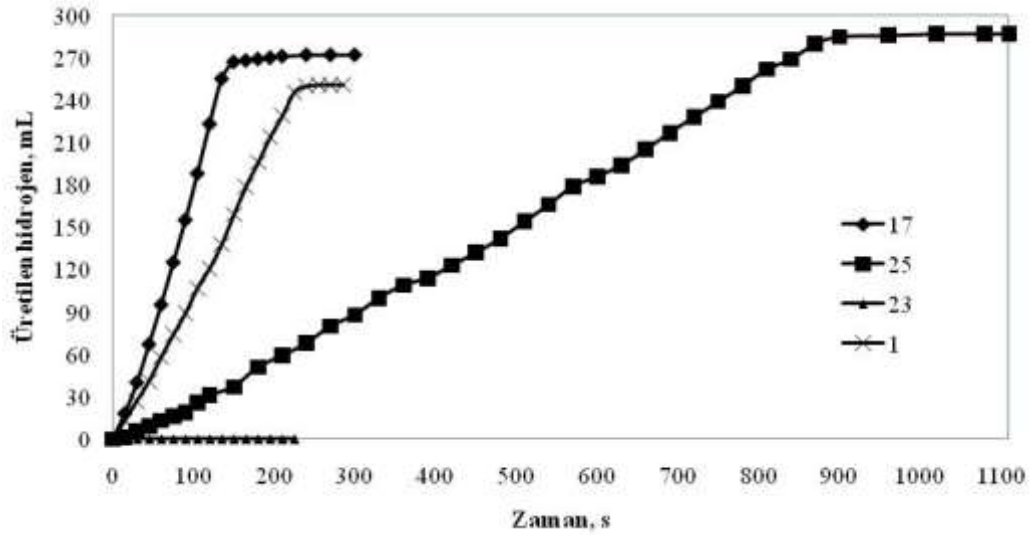
$$\%40 \text{ Co} = 20 \text{ mg Co} \times \frac{100 \text{ mg CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{24,77 \text{ mg Co}} = 80,7500 \text{ mg}$$



EK-2. Çift metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri

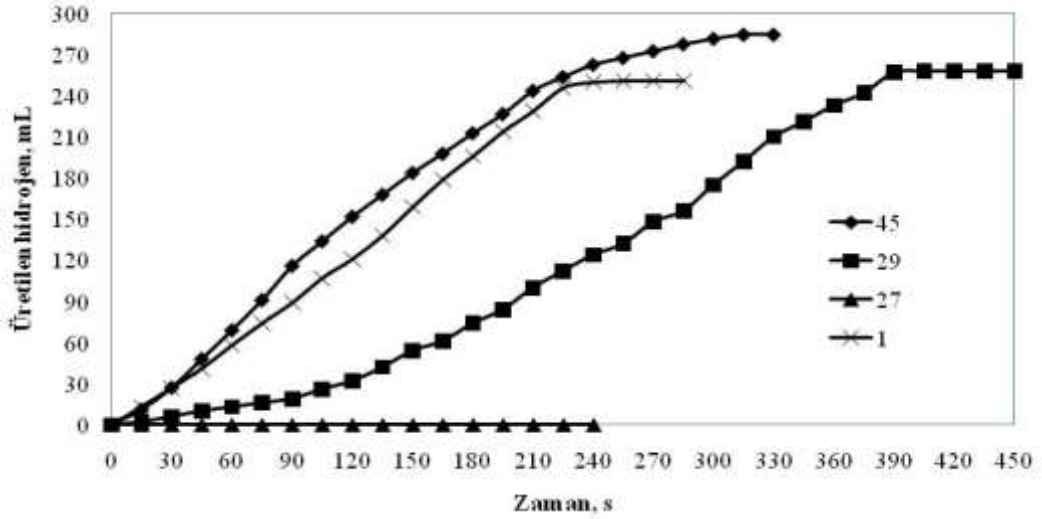


Şekil E2.1. (${}^6(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})$, ${}^{12}(\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})$, ${}^8(\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1})$, ${}^{10}(\text{Co}_{0,7}\text{Ni}_{0,3})$, ${}^{14}(\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,9})$, ${}^2(\text{Co}_1)$, ${}^4(\text{Ni}_1)$)/ Al_2O_3 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

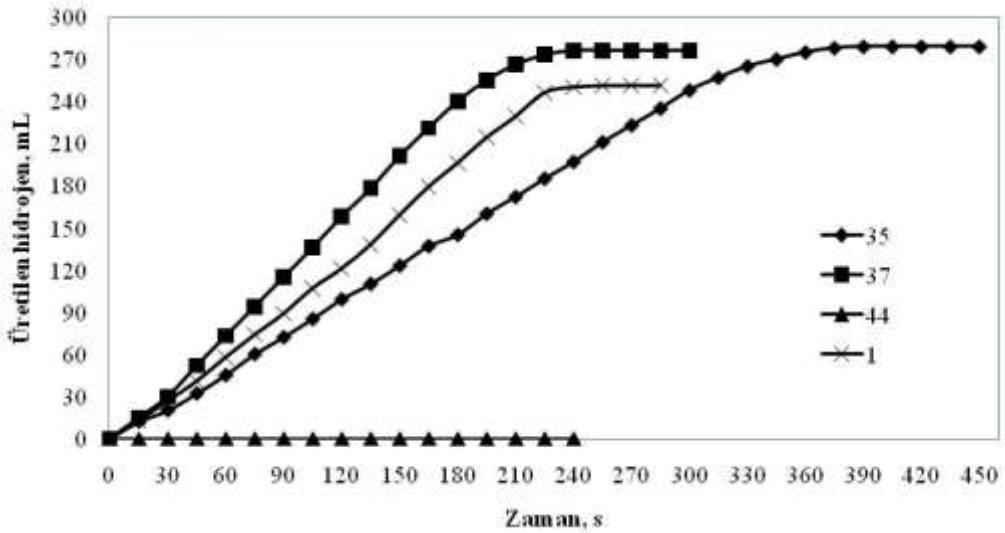


Şekil E2.2. (${}^{17}(\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, ${}^{25}(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, ${}^1(\text{Co}_1)$, ${}^{23}(\text{Fe}_1)$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-2. (Devam) Çift metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri

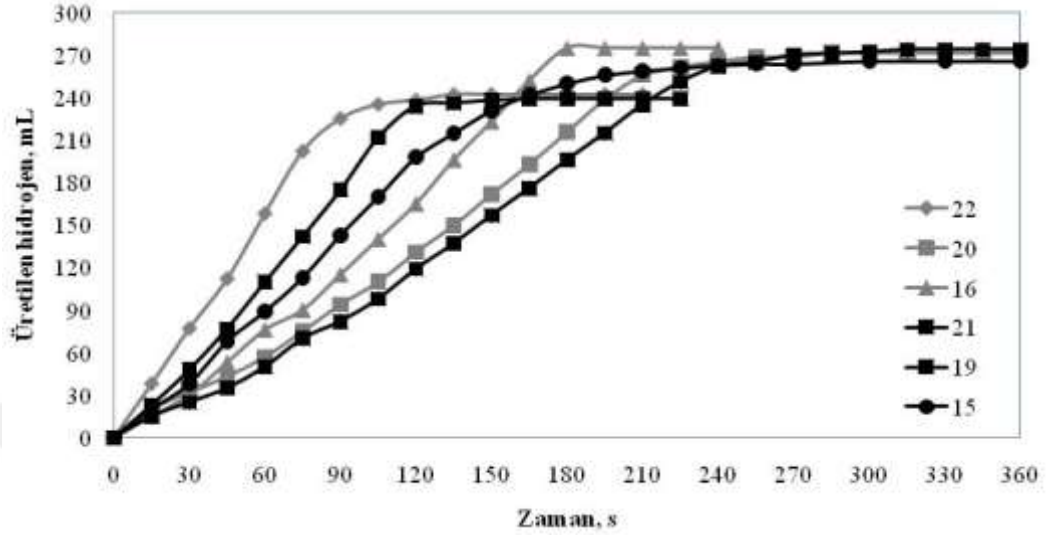


Şekil E2.3. ($^{45}(\text{Cu}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{29}(\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^1(\text{Co}_1)$, $^{27}(\text{Cu}_1)$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH'lerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

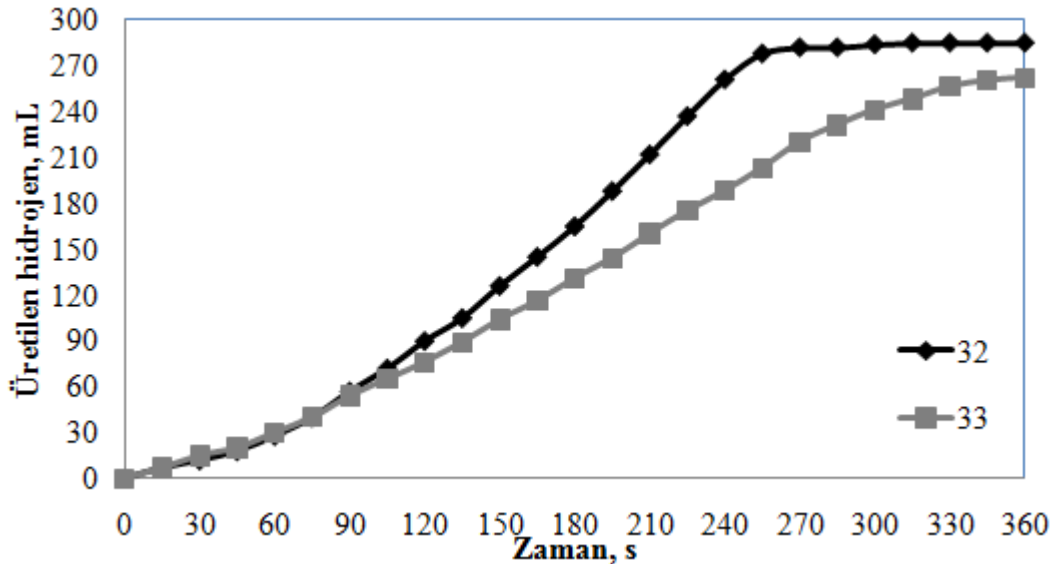


Şekil E2.4. ($^{35}(\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,9})$, $^{37}(\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5})$, $^1(\text{Co}_1)$, $^{44}(\text{Mn}_1)$)/ TiO_2 Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-3. Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri

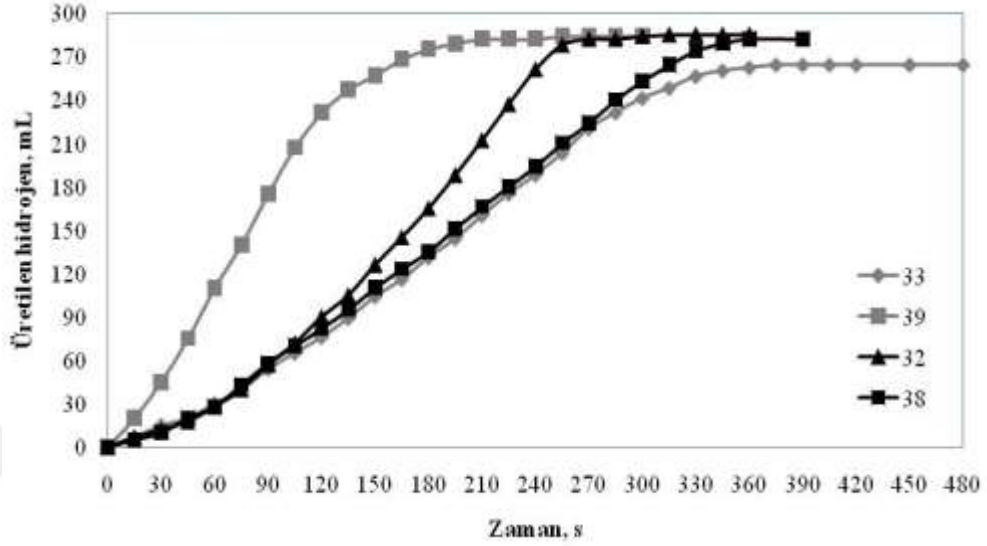


Şekil E3.1. $^{16}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{20}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{22}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $^{15}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07})$, $^{19}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,1}\text{Fe}_{0,05})$, $^{21}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,05}\text{Fe}_{0,1})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

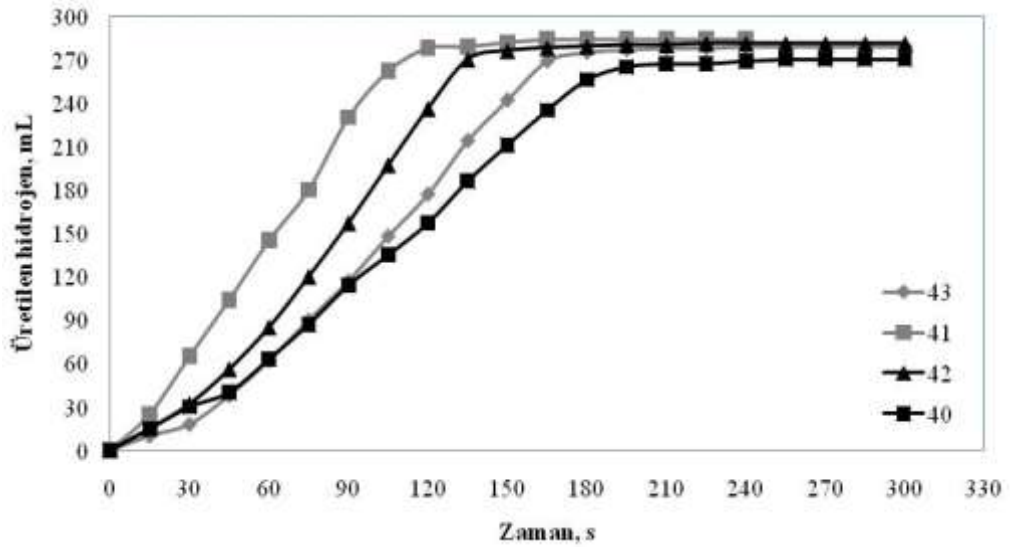


Şekil E3.2. $^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $^{32}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-3. (Devam) Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri

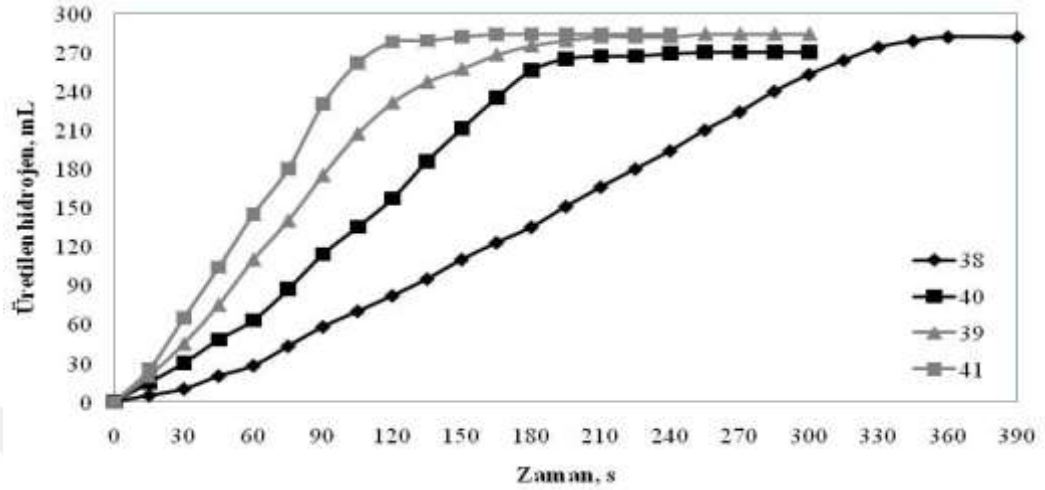


Şekil E3.3. $(^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}))/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $(^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{32}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}))/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

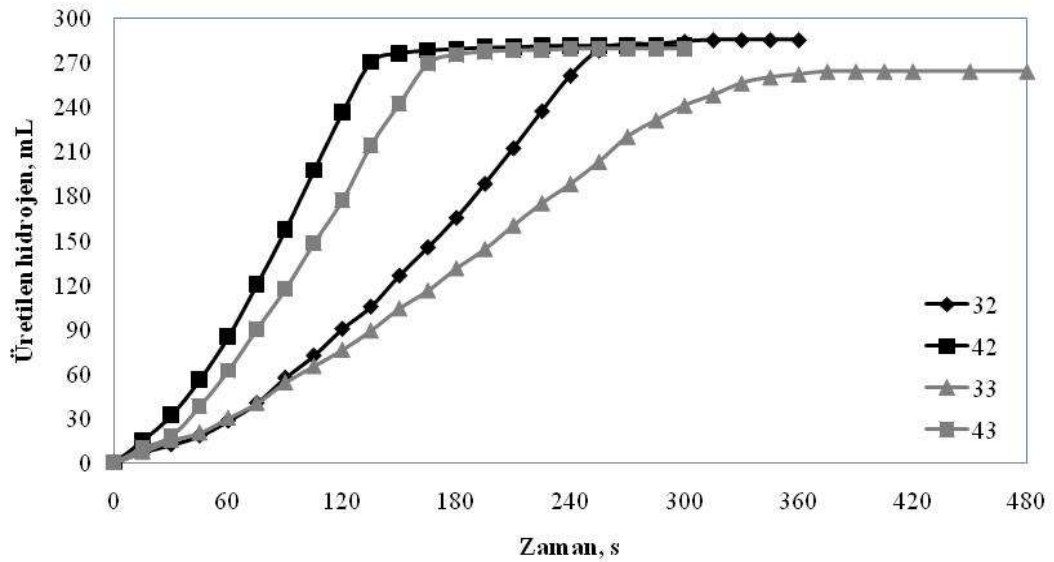


Şekil E3.4. $(^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{41}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}))/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $(^{42}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07}), ^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07}))/\text{TiO}_2$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-3. (Devam) Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri

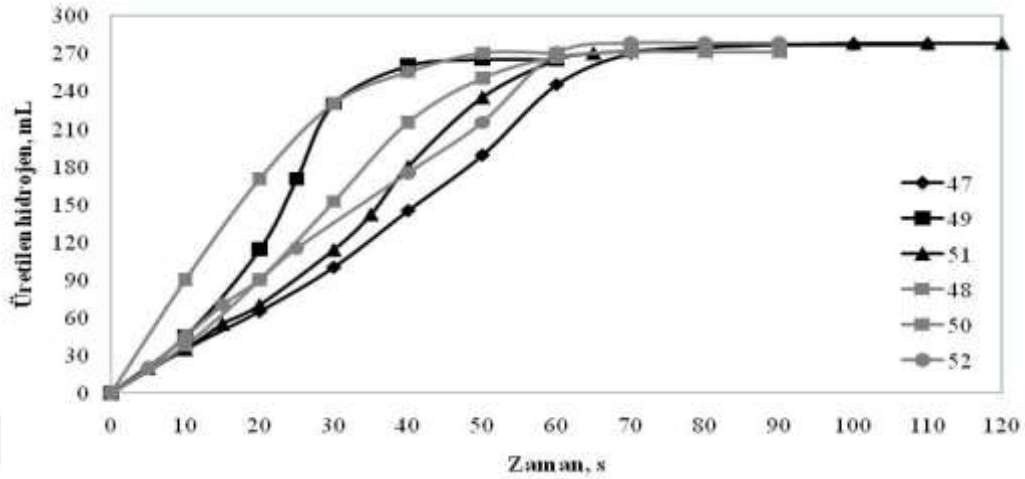


Şekil E3.5. $^{38}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$, $^{40}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})/\text{TiO}_2$ ve $^{39}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})$, $^{41}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{0,07})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

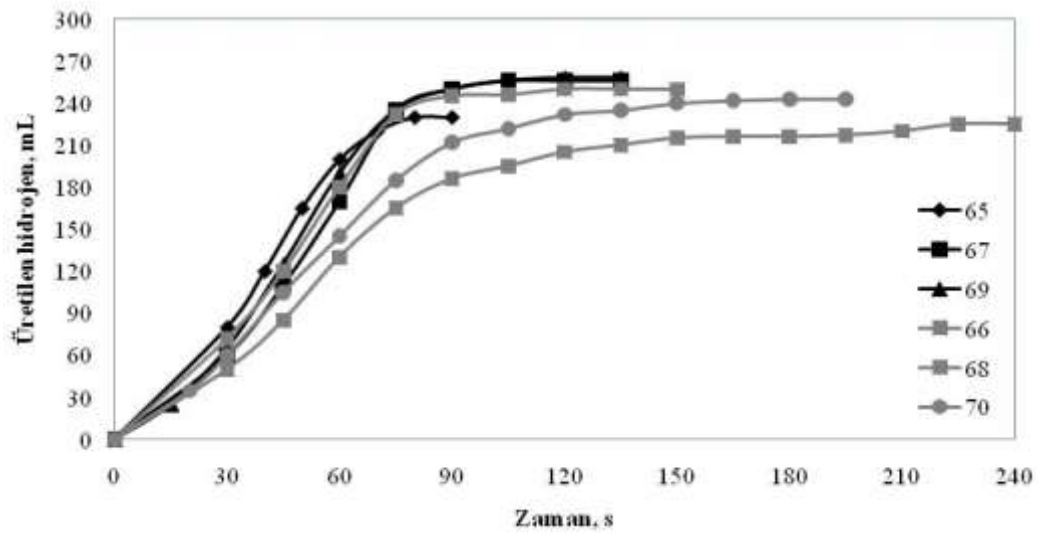


Şekil E3.6. $^{32}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{42}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{TiO}_2$ ve $^{33}(\text{Co}_{0,85}\text{Ni}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})$, $^{43}(\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Cu}_{0,07})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-3. (Devam) Üç metalli katalizörlerin hidrojen üretim hızı grafikleri



Şekil E3.7. $(^{47}\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $(^{49}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $(^{51}\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{TiO}_2$ ve $(^{48}\text{Co}_{0,89}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $(^{50}\text{Co}_{0,85}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $(^{52}\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)



Şekil E3.8. $(^{65}\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $(^{67}\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $(^{69}\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{TiO}_2$ ve $(^{66}\text{Co}_{0,89}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,03})$, $(^{68}\text{Co}_{0,85}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,07})$, $(^{70}\text{Co}_{0,77}\text{Mn}_{0,08}\text{Pt}_{0,15})/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalizörlerinin HÜH değerlerinin karşılaştırılması (100 mg NaBH_4 , 25 °C, 50 mg katalizör)

EK-4. Kinetik verilerin değerlendirilmesi

Yapılan kinetik çalışmalarda hesaplama için integral metodu tercih edilmiştir. Sıfırıncı ve birinci derece için metodun teorisi ve bu teoriye uygun çıkan grafik aşağıda (Şekil E4.1) verilmiştir. Grafikteki eğrilerin gidişatı sıfırıncı dereceye daha çok uymaktadır.

$$\frac{-d[CA]}{dt} = -r_A = k \times (C_A)^n \quad (E4.1)$$

$n=0$ ise;

$$\frac{-d[CA]}{dt} = k \quad (E4.2)$$

$$\int_{CA_0}^{CA} d CA = -k \int_0^t dt \quad (E4.3)$$

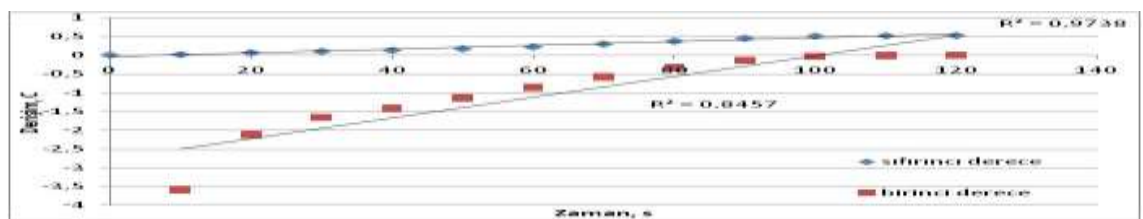
$$C_A = C_{A_0} - kt \quad (E4.4)$$

$n=1$ ise;

$$\frac{-d[CA]}{dt} = k \times C_A \quad (E4.5)$$

$$\int_{CA_0}^{CA} d CA/CA = -k \int_0^t dt \quad (E4.6)$$

$$\ln \frac{CA}{CA_0} = -kt \quad (E4.7)$$



Şekil E4.1. Katalizör 17'nin reaksiyon derecesinin bulunması

EK-5. X-Işını kırınım desenleri ve d_{001} değerlerinin belirlenmesi

Bu yöntemde X-ışınlarının kristal örgülerindeki kırınımlardan yararlanır. Katalizörlerin X-Işını kırınım cihazı kullanılarak elde edilen kırınım desenlerinin yorumlanması, numunenin Miller İndisi düzlemlerinden yansımalarına göre yapılmaktadır. Bu düzlemlerin adreslenmesinde 3 rakam kullanılmaktadır. Bu rakamlar sırası ile Bragg Denklemindeki h, k ve l sayılarına denk gelmektedir (Şekil E5.1). Analiz için toz (veya pürüzsüz ve yataya paralel) numunelerden bir miktar alınarak cihaz numune tutucusuna yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik x ışını gönderilir. Örnek bir eksen etrafında farklı açılarda dönerken X-Işınları ile taranır ve çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansıması sağlanır. Dalga boyu bilinen X-Işınları örgü düzlemi ile Θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır (Şekil E5.1). Yansıma açısı (Θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar arasında

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\Theta \quad (E5.1)$$

şeklinde ifade edilen bir bağlantı vardır (Callister, 1994).

Burada:

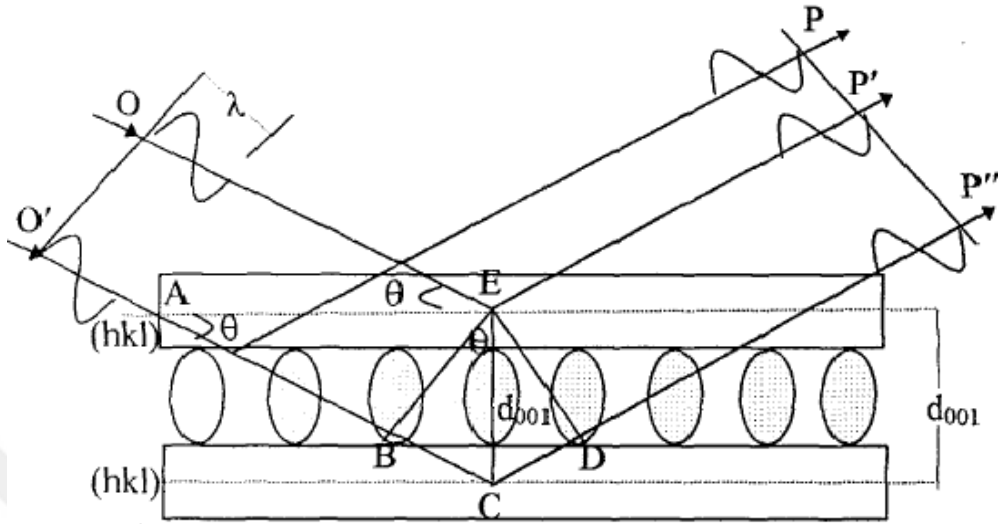
λ = Kullanılan x ışınının dalga boyu (Å)

d_{001} = Katmanlar arası uzaklık + tek katman kalınlığı (Å)

Θ = Yansıma açısıdır.

Bu eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bu kristaldeki her d değeri 2Θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı olduğu için, kristal örgü “d değerler serisi” ile karakterize edilir (Callister, 1994).

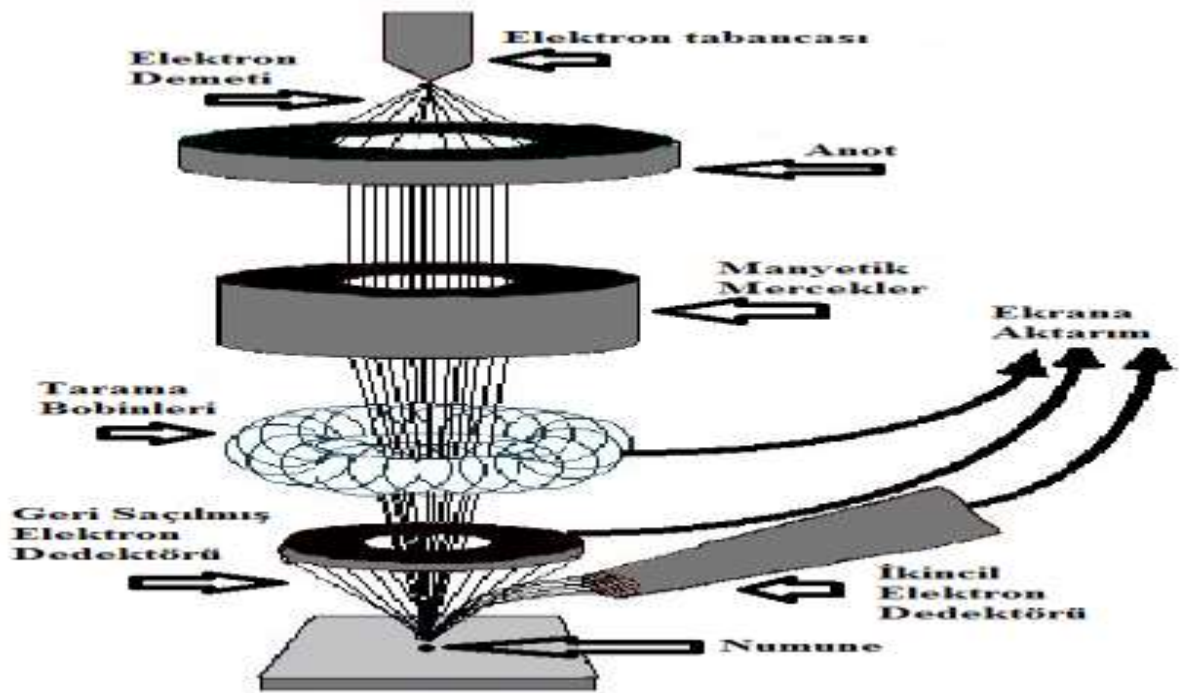
EK-5. (Devam) X-Işını kırınım desenleri ve d_{001} değerlerinin belirlenmesi



Şekil E5.1. Sütunlandırılmış katalizör düzlemine Bragg eşitliğinin uygulanması (Callister, 1994)

EK-6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, elektron tabancası ile ürettiği yüksek enerjili elektronları odaklanmış yoğun bir demet halinde numune yüzeyine çarptırır ve geri yansıyan elektronlar ile görüntü oluşturur. Numune ile ışının etkileşimi sonucunda numunenin etrafında ve yüzeyinde çok miktarda sinyaller oluşur. Bu etkileşimler ikincil elektron olarak adlandırılan düşük enerjili elektronları da kapsamaktadır. İkincil elektronların düşük enerjileri, onların SEM tarafından kolayca tutulmasını sağlar ve pozitif yüklü detektör sistemi tarafından çekilerek alınırlar. Elektronun sinyali, katot ışın tüpü üzerinde elektronik sinyal olarak dönüştürülür. Işının taraması ile katot ışın tüpünün (CRT) taraması, senkronize olarak çalışır. Bu şekilde numune üzerindeki noktalarla, CRT üzerindeki noktalar arasında bire bir ilişki ortaya çıkar. Yüzeyden emilen elektronlar, numune tarafından kısmen bloke edilir ve bu şekildeki yüzeyin görüntüsü, detektöre bakan yüzeyinkinden daha karanlık olarak görünür (Holt, Muir ve ark., 1974).

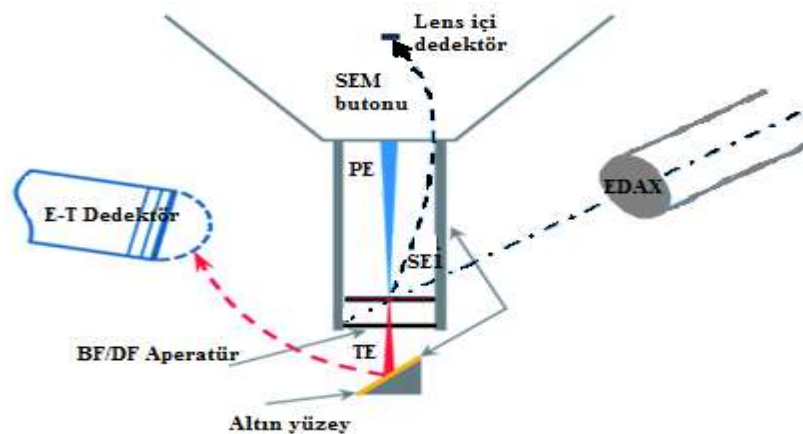


Şekil E6.1. Taramalı elektron mikroskobu kolonu

EK-7. EDAX analizi

Numunenin yüzeyine yüksek enerjiye sahip elektronların yollandığı bu analizde çarpışma sonucunda yüzeyden elektronlar koparlar. Kopanlar çekirdeğe yakın elektronlarsa atom kararlılığı son bulur. Yeniden kararlı olabilmek için elektronlar iç orbitallerdeki boşluklara yerleşirler. Dış çeperdeki orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerine göre daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Numuneden çıkan x-ışınları yarı iletken EDAX detektörü tarafından algılanır. İletkenlik bandına geçen elektronlar, elektrik sinyaline dönüştürülür ve pikler oluşturulur. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.

X-ışınları karakteristiktir ve istenilen bir elementin sahip olduğu piklerin temsil ettiği X-ışınlarının seçilmesiyle ve sadece X ışınlarının EDAX detektöründe sayılmasıyla, numune yüzeyindeki her bir nokta için o elementin göreceli oranı tespit edilebilir. Bu sayımların iki boyutlu dağılımı gösterimi o elementin X-ışınları haritasını verir (Holt, Muir ve ark., 1974).



Şekil E7.1. EDX analizinin şematik gösterimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÖZSAÇMACI, Gözde
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 19.01.1991 - Çorum
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (542) 565 92 63
 e-mail : gozdeozsacmaci@gmail.com

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet tarihi |
|--------|--------------------------------------|------------------|
| Lisans | Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği | 2014 |
| Lise | Çorum Atatürk Lisesi | 2009 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|-----------------|--|------------------------------|
| 06/2014-11/2014 | Hitit Yalıtım ve Yapı Malzemeleri San. ve Tic. Ltd. Şti.- ÇORUM | Üretim Planlama Sorumlusu |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Özsaçmacı, G., Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M., 2016. Co-Mn/TiO₂ catalyst to enhance the NaBH₄ decomposition. Journal of Boron-1, 1-5.