

**DOLOMİT DESTEKLİ KATALİZÖR SENTEZİ VE METAL HİDRÜRLERDEN
HİDROJEN ÜRETİMİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

Burcu KİREN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2022

ÖZET

DOLOMİT DESTEKLİ KATALİZÖR SENTEZİ VE METAL HİDRÜRLERDEN HİDROJEN ÜRETİMİNDE AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

Burcu KİREN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Hidrojen çevre dostu olması nedeniyle dünyanın gelecekteki enerji sistemlerinde önemli bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen üretimi, taşınması ve depolanması gelecekteki kullanımlar için önem taşımaktadır. Hidrojen, depolama yöntemlerinden olan metal hidrürlerden hidroliz reaksiyonları ile üretilabilmektedir. Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi, hidrojen salınımı sayesinde özellikle yakıt hücreleri ve diğer taşınabilir cihazlar için umut verici ve etkili bir yöntemdir. Bu nedenle, bu teknolojinin geliştirilmesinde katalizör araştırmaları büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada Ni ve Co aktif metalleri ile emdirme, çöktürme ve NaBH_4 indirgeme yöntemleri ile dolomit destekli katalizörler sentezlenip karakterize edildikten sonra aktiviteleri hidroliz reaksiyonunda belirlenmiştir. Aktivasyon çalışmalarına etki eden parametrelerden reaksiyon sıcaklığı ($30-60\text{ }^\circ\text{C}$), aktif metal yükleme oranı (ağırlıkça %10-40), katalizör miktarı (25-125 mg), NaOH konsantrasyonu (0,10-0,75 M) ve başlangıçtaki NaBH_4 miktarının (25-125 mg) hidrojen verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak, ağırlıkça %40 Co/K-Dolomit katalizörü en uygun katalizör olarak belirlenerek 5 mL 0,25 M NaOH, NaBH_4 ile $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $4956,43\text{ mL H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{dk}$ hızında hidrojen üretim hızı elde edilmiş olup sıfırıncı mertebeden reaksiyon kinetik modeline uygun olduğu belirlendikten sonra aktivasyon enerjisi $37,03\text{ kJ/mol}$ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Sodyum borhidrür, Hidrojen, Katalizör, Dolomit, Kinetik çalışmalar.

ABSTRACT

DOLOMITE SUPPORTED CATALYST SYNTHESIS AND DETERMINATION OF ITS ACTIVITY IN HYDROGEN PRODUCTION FROM METAL HYDRIDES

Burcu KİREN

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Hydrogen has an important role as an energy carrier in the future energy systems of the world due to its environmental friendly. Hydrogen production, transport and storage are key for future uses. It can be produced from metal hydrides, which is one of the hydrogen storage methods, by hydrolysis reactions. The catalytic hydrolysis of sodium borohydride is a promising and effective method, especially for fuel cells and other portable devices, provides to the release of hydrogen. Therefore, catalyst research is of great importance in the development of this technology. There has been no previous study with dolomite supported catalyst for sodium borohydride hydrolysis. In this study, dolomite supported catalysts were synthesized, characterized and their activations were determined in hydrolysis reaction with different active metals (Ni, Co) impregnation, precipitation, co-impregnation, co-precipitation, NaBH₄ reduction methods. In addition, the reaction temperature (30-60 °C), active metal loading rate (10-40 wt%), catalyst amount (25-125 mg), NaOH concentration (0.10-0.75 M), and the initial amount of NaBH₄ (25-125 mg) on the hydrogen yield were investigated. Finally, Co/C-Dolomite catalyst with 40 wt% Co content was determined as the most suitable catalyst and 100% H₂ production was obtained with a rate of 4956.43 mL H₂/g_{cat}.min at 60 °C reaction temperature. The activation energy was determined as 37.03 kJ/mol for the zero- order kinetic model.

Keywords: Sodium borohydride, Hydrogen, Catalyst, Dolomite, Kinetic studies.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın en başından beri her zaman danışmanlığını, tecrübelerini, bilgilerini, desteğini ve en önemlisi sabrını içtenlikle paylaşmaktan asla vazgeçmeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS’a teşekkürlerimi sunarım.

Desteğini hissettiğim, umutsuzluğa kapıldığım zamanlarda usanmadan benimle motivasyon konuşmaları yapan, hayatım boyunca hatırlayacağım hayat dersleri veren çalışma arkadaşım Araş. Gör. Alattin ÇAKAN’a ve kardeşi Emrah ÇAKAN’a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Kimya Yüksek Mühendisi Fahriye DÖNMEZ olmak üzere laboratuvarında çalışmalarını yürüten tüm arkadaşlarıma,

XRD ve XRF analizlerini gerçekleştirmekte kıymetli desteklerini paylaşan Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN ve Ferhat POLAT’a,

BET analizlerini yapabilmek üzere cihaz kullanım imkânı sağlayan Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ’e,

SEM ve EDS karakterizasyonlarının yapılmasında cihaz imkanlarını paylaşan Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ne,

İlkokul yıllarımdan beri her zorlukta yanımda olan, beni büyüten ve bana hayata tutunacak nedenler bulma konusunda her zaman yol gösteren, hayata karşı duruşuna ve gücüne hayran olduğum canımın içi biricik annem Nejla İPCİ’ye ve iyi ki bir abim var dedirtecek şekilde aldığım her kararda arkamda varlığını hissettiğim abim Burak KİREN’e ve babam Şenol KİREN’e teşekkürü bir borç bilirim.

Burcu KİREN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Burcu KİREN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.1.1. Enerji kaynakları	3
2.1.1.1. Birincil ve ikincil enerji	4
2.1.1.2. Ticari ve ticari olmayan enerji	4
2.1.1.3. Yenilenebilir ve yenilenemez enerji.....	4
2.1.2. Enerji tüketim durumu	5
2.1.2.1. Dünya’da enerji tüketimi.....	5
2.1.2.2. Türkiye’de enerji tüketimi	6
2.2. Hidrojen	7
2.2.1. Hidrojenin özellikleri	8
2.2.2. Hidrojen üretim yöntemleri	11
2.2.2.1. Fosil kaynaklı hidrojen üretimi.....	12
2.2.2.2. Yenilenebilir kaynaklı hidrojen üretimi.....	13
2.2.2.3. Nükleer reaktörler ile hidrojen üretimi	14
2.2.3. Hidrojen depolama yöntemleri	14

2.3. Metal Hidrür.....	15
2.3.1. Borhidrür	18
2.3.1.1. <i>Lityum borhidrür</i>	<i>18</i>
2.3.1.2. <i>Potasyum borhidrür.....</i>	<i>19</i>
2.3.1.3. <i>Sodyum borhidrür.....</i>	<i>19</i>
2.4. Katalizör.....	20
2.4.1. Katalizör çeşitleri	21
2.4.1.1. <i>Homojen katalizörler.....</i>	<i>21</i>
2.4.1.2. <i>Heterojen katalizörler.....</i>	<i>22</i>
2.4.1.3. <i>Biyokatalizörler.....</i>	<i>22</i>
2.4.2. Katalizör performans parametreleri	22
2.4.2.1. <i>Aktivite.....</i>	<i>23</i>
2.4.2.2. <i>Seçicilik</i>	<i>23</i>
2.4.2.3. <i>Kararlılık.....</i>	<i>23</i>
2.4.2.4. <i>Tekrar kullanım</i>	<i>23</i>
2.4.2.5. <i>Deaktivasyon</i>	<i>24</i>
2.4.3. Katalizör sentez yöntemleri.....	24
2.4.3.1. <i>Emdirme</i>	<i>25</i>
2.4.3.2. <i>Çöktürme.....</i>	<i>25</i>
2.4.3.3. <i>Sol-jel.....</i>	<i>26</i>
2.4.3.4. <i>İyon değiştirme.....</i>	<i>26</i>
2.4.4. Katalizör karakterizasyon yöntemleri.....	26
2.4.4.1. <i>X-Işınları floresans.....</i>	<i>27</i>
2.4.4.2. <i>X-Işını difraktometrisi</i>	<i>27</i>
2.4.4.3. <i>Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi.....</i>	<i>29</i>
2.4.4.4. <i>Termogravimetrik analiz</i>	<i>29</i>
2.4.4.5. <i>Brunauer, Emmett ve Teller</i>	<i>30</i>
2.4.4.6. <i>Taramalı elektron mikroskobu.....</i>	<i>32</i>
2.4.4.7. <i>Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi.....</i>	<i>33</i>
2.5. Dolomit.....	33
2.5.1. Dolomitin kullanım alanları	34
2.5.2. Dünyada dolomit	35
2.5.3. Türkiye’de dolomit.....	35

2.6. Metal Borhidrür Hidrolizi Reaksiyon Kinetiği ve Modelleri.....	36
2.6.1. n. dereceden reaksiyon kinetiği.....	37
2.6.2. İkinci dereceden reaksiyon kinetiği	37
2.6.3. Birinci dereceden reaksiyon kinetiği	38
2.6.4. Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği	38
2.6.5. Güç yasası.....	38
2.6.6. Langmuir-Hinshelwood modeli.....	39
2.6.7. Michaelis-Menten modeli.....	39
2.7. Metal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	40
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	45
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	45
3.1.1. Kimyasallar	45
3.1.2. Kullanılan cihazlar	45
3.2. DeneySEL Yöntem	46
3.2.1. Dolomite uygulanan işlemler	47
3.2.2. Katalizör sentezi	47
3.2.2.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi	47
3.2.2.2. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezi.....	49
3.2.2.3. Çöktürme yöntemi ile katalizör sentezi	50
3.2.2.4. Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör sentezi.....	51
3.2.2.5. Emdirme- indirgeme yöntemi ile katalizör sentezi	51
3.2.3. Kalsinasyon sıcaklığı	52
3.2.4. Katalizör karakterizasyonu.....	53
3.2.4.1. XRF analizleri.....	54
3.2.4.2. XRD analizleri	54
3.2.4.3. FT-IR analizleri.....	54
3.2.4.4. TGA analizleri.....	54
3.2.4.5. BET analizleri.....	54
3.2.4.6. SEM analizleri	55
3.2.5. Aktivite çalışmaları	55
3.2.5.1. Sodyum borhidrürün dolomit ile hidrolizi.....	55
3.2.5.2. Sodyum borhidrürün katalizör eşliğinde hidrolizi	56

3.2.5.3. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testleri.....	57
3.2.5.4. Kinetik çalışmalar.....	58
4. SONUÇLAR.....	59
4.1. Dolomite ve Sentezlenen Katalizörlere Yapılan Karakterizasyonlar	59
4.1.1. Dolomitin XRF analizi	59
4.1.2. XRD analizi	60
4.1.3. Katalizörlerin XRF analizi	70
4.1.4. FT-IR analizi.....	74
4.1.5. TGA analizi	82
4.1.6. BET analizi.....	90
4.1.7. SEM analizi	92
4.2. Sodyum Borhidrür Hidrolizinde Aktivite Testleri	98
4.2.1. Dolomitin hidrolize etkisi.....	98
4.2.2. Reaksiyon sıcaklığının hidrolize etkisi	100
4.2.2.1. %40 Ni/K-Dolomit katalizörü.....	100
4.2.2.2. %40 Co/K-Dolomit katalizörü	103
4.2.2.3. %10 Ni-%30 Co/ K-Dolomit katalizörü	105
4.2.2.4. %20 Ni- %20 Co/K-Dolomit katalizörü	107
4.2.2.5. %30 Ni- %10 Co/K-Dolomit katalizörü	109
4.2.2.6. Ni-B/K-Dolomit katalizörü	111
4.2.3. Katalizör aktif metal oranının hidrolize etkisi	113
4.2.3.1. Ni/K-Dolomit katalizörü	113
4.2.3.2. Co/K-Dolomit katalizörü	115
4.2.3.3. Ni-Co/K-Dolomit katalizörü	116
4.2.3.4. Ni-B/K-Dolomit katalizörü	118
4.2.4. Katalizör miktarının hidrolize etkisi	119
4.2.5. NaBH ₄ başlangıç miktarının etkisi.....	120
4.2.6. NaOH konsantrasyonunun etkisi.....	121
4.2.7. Katalizörün tekrar kullanımı	123
4.3. Hidroliz Reaksiyonun Kinetik Çalışmaları	124
4.3.1. %40 Ni/K-Dolomit katalizörü	125
4.3.2. %40 Co/K-Dolomit.....	127

4.4. Arrhenius Eşitliği ile Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi	128
5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	131
KAYNAKÇA.....	134
ÖZGEÇMİŞ	



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri	9
Çizelge 2.2. Bazı metal hidrürlerin termodinamik ve hidrojen depolama özellikleri	17
Çizelge 2.3. Karakterizasyon teknikleri ve kullanım amaçları.....	27
Çizelge 2.4. Kimyasal içeriklerine göre dolomit sınıflandırılması.....	34
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar	45
Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar	45
Çizelge 3.3. Yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemler	46
Çizelge 3.4. Katalizörlere yapılan karakterizasyon çalışmaları	53
Çizelge 3.5. Tez kapsamında yapılan parametrik çalışmalar	57
Çizelge 4.1. Dolomit XRF analiz sonuçları.....	59
Çizelge 4.2. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları	68
Çizelge 4.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları.....	70
Çizelge 4.4. Emdirme yöntemiyle doğal dolomite sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları.....	71
Çizelge 4.5. Emdirme yöntemiyle kalsine dolomite sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları.....	72
Çizelge 4.6. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları.....	72
Çizelge 4.7. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRF sonuçları.....	73
Çizelge 4.8. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları.....	73
Çizelge 4.9. Ni-B/K-Dolomit katalizörlerine ait XRF sonuçları.....	74
Çizelge 4.10. Dolomitin ve kalsine dolomite emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin BET sonuçları	90
Çizelge 4.11. Kalsinasyon sıcaklığının %40 Ni/K-Dolomit katalizörü için BET sonuçlarına etkisi	92
Çizelge 4.12. Dolomitin hidrojen üretim hızına etkisi	98
Çizelge 4.13. İndirgenmiş dolomitin hidrojen üretim hızına etkisi	99
Çizelge 4.14. Reaksiyon sıcaklığının %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi.....	100

Çizelge 4.15. Reaksiyon sıcaklığının çöktürme %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	102
Çizelge 4.16. Reaksiyon sıcaklığının %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi.....	103
Çizelge 4.17. Reaksiyon sıcaklığının çöktürme %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	104
Çizelge 4.18. Reaksiyon sıcaklığının %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	105
Çizelge 4.19. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	106
Çizelge 4.20. Reaksiyon sıcaklığının %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	107
Çizelge 4.21. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	108
Çizelge 4.22. Reaksiyon sıcaklığının %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	109
Çizelge 4.23. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi	110
Çizelge 4.24. Reaksiyon sıcaklığının %10 Ni-B/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi.....	111
Çizelge 4.25. Reaksiyon sıcaklığının %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi.....	112
Çizelge 4.26. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi.....	114
Çizelge 4.27. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi	115
Çizelge 4.28. Birlikte emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi	116
Çizelge 4.29. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi.....	117
Çizelge 4.30. NaBH ₄ indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-B/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi	118

Çizelge 4.31. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi.....	119
Çizelge 4.32. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaBH ₄ başlangıç miktarının hidrojen üretim hızına etkisi	120
Çizelge 4.33. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi.....	122
Çizelge 4.34. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün tekrar kullanımının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi	123
Çizelge 4.35. Regresyon katsayıları ve sıfırıncı dereceden hız sabitleri (%40 Ni/K-Dolomit).....	126
Çizelge 4.36. Regresyon katsayıları değerleri (%40 Co/K-Dolomit).....	128
Çizelge 4.37. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin aktivasyon enerjileri.....	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	3
Şekil 2.2. 2021 yılı dünya birincil enerji tüketim dağılımı.....	5
Şekil 2.3. 2018 yılı Türkiye birincil enerji tüketim dağılımı.....	6
Şekil 2.4. Hidrojenin bulunduğu kaynaklar	7
Şekil 2.5. Hidrojenin faz diyagramı.....	8
Şekil 2.6. Hidrojen üretim yöntemleri	11
Şekil 2.7. Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi.....	20
Şekil 2.8. Katalizörlerin çeşitlerinin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.9. Katalizör sentezi temel basamakları.....	24
Şekil 2.10. Difraktometre aparatı ve paralel kafes düzlemlerinde kırınım şeması.....	28
Şekil 2.11. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm eğrileri	31
Şekil 2.12. Türkiye’de bulunan dolomit maden rezervleri	36
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalar.....	46
Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları	48
Şekil 3.3. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları	49
Şekil 3.4. Çöktürme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları.....	50
Şekil 3.5. Emdirme-indirgeme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları	52
Şekil 3.6. Deney düzeneği	56
Şekil 4.1. Dolomit XRD desenleri.....	60
Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri	61
Şekil 4.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri	62
Şekil 4.4. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri	63
Şekil 4.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD desenleri	64
Şekil 4.6. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri	65

Şekil 4.7. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD desenleri	65
Şekil 4.8 Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD desenleri	66
Şekil 4.9. Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri	67
Şekil 4.10. %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün taze ve kullanımı sonrası XRD deseni	69
Şekil 4.11. Doğal ve kalsine dolomitin FT-IR spektrumları	75
Şekil 4.12. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	75
Şekil 4.13. Emdirme yöntemi ile doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	76
Şekil 4.14. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT- IR spektrumları	77
Şekil 4.15. Co/Dolomit katalizörünün kalsinasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları	78
Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	79
Şekil 4.17. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	79
Şekil 4.18. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları.....	80
Şekil 4.19. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni- Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	81
Şekil 4.20. NaBH ₄ indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları	81
Şekil 4.21. Doğal ve kalsine dolomitin TGA eğrileri.....	82
Şekil 4.22. Doğal ve kalsine dolomitin DTG eğrileri.....	82
Şekil 4.23. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	83
Şekil 4.24. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	83
Şekil 4.25. Emdirme yöntemiyle doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	84

Şekil 4.26. Emdirme yöntemiyle doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	85
Şekil 4.27. %40 Co/K-Dolomit katalizörünün kalsine edilmeden önceki TGA ve DTG eğrileri.....	85
Şekil 4.28. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	86
Şekil 4.29. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	86
Şekil 4.30. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	87
Şekil 4.31. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	88
Şekil 4.32. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	88
Şekil 4.33. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	89
Şekil 4.34. NaBH ₄ indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri	89
Şekil 4.35. NaBH ₄ indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri	90
Şekil 4.36. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin ve kalsine dolomitin BET izoterm eğrileri	91
Şekil 4.37. Dolomitin ve emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin SEM görüntüleri	93
Şekil 4.38. Dolomitin ve emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin EDS spektrumları	94
Şekil 4.39. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin SEM görüntüleri.....	95
Şekil 4.40. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü	96
Şekil 4.41. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü	96

Şekil 4.42. NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle sentezlenen %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü	97
Şekil 4.43. Doğal ve kalsine dolomitin NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	98
Şekil 4.44. İndirgenmiş doğal ve kalsine dolomitin NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi.....	99
Şekil 4.45. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	101
Şekil 4.46. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	102
Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	103
Şekil 4.48. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	104
Şekil 4.49. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	105
Şekil 4.50. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	106
Şekil 4.51. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	107
Şekil 4.52. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	108
Şekil 4.53. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	109
Şekil 4.54. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	110
Şekil 4.55. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	111
Şekil 4.56. Reaksiyon sıcaklığının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	112
Şekil 4.57. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni yükleme oranının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	114

Şekil 4.58. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Co yükleme oranının	
NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	115
Şekil 4.59. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-Co	
yükleme oranının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	116
Şekil 4.60. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-Co	
yükleme oranının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	117
Şekil 4.61. NaBH ₄ indirgeme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-B yükleme	
oranının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	118
Şekil 4.62. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizör	
miktarının NaBH ₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi	119
Şekil 4.63. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile	
NaBH ₄ başlangıç miktarının hidrojen verimi üzerine etkisi	121
Şekil 4.64. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile	
NaOH konsantrasyonunun hidrojen verimi üzerine etkisi	122
Şekil 4.65. %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün tekrar kullanım döngü sayısının	
hidrojen verimi üzerine etkisi	124
Şekil 4.66. Sıfırıncı mertebe reaksiyon kinetiği	125
Şekil 4.67. Birinci mertebe reaksiyon kinetiği	125
Şekil 4.68. n=0,5 için n'inci mertebe reaksiyon kinetiği	126
Şekil 4.69. Sıfırıncı mertebe reaksiyon kinetiği	127
Şekil 4.70. Birinci mertebe reaksiyon kinetiği	127
Şekil 4.71. n=0,5 için n'inci mertebe reaksiyon kinetiği	128
Şekil 4.72. Sıfırıncı mertebe için lnk'nin sıcaklığa (1/T) karşı Arrhenius grafiği	129

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NaBH ₄	: Sodyum borhidrür
LiBH ₄	: Lityum borhidrür
KBH ₄	: Potasyum borhidrür
Mg(BH ₄) ₂	: Magnezyum borhidrür
Ca(BH ₄) ₂	: Kalsiyum borhidrür
NaOH	: Sodyum hidroksit
d	: Kafes aralığı
β	: Pik genişliği
λ	: X ışını dalga boyu
θ	: Yansıma açısı
XRF	: X ışınları floresansı
XRD	: X ışınları difraktometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
TGA	: Termogravimetrik analiz
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
BP	: British Petroleum (İngiliz Petrol Şirketi)
IEA	: International Energy Agency (Uluslararası Enerji Ajansı)
H ₂	: Hidrojen molekülü
kJ	: Kilojoule
MJ	: Megajoule
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
m ³	: Metreküp
cm ²	: Santimetre kare
s	: Saniye

dk	: Dakika
MH	: Metal hidrit
DOE	: United States of America Department of Energy (Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı)
ΔH_f	: Oluşum entalpisi
ΔH	: Entalpi
Ea	: Aktivasyon enerjisi
pH	: Potansiyel hidrojen değeri
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
kV	: Kilovolt
Pa	: Pascal
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
r	: Reaksiyon hızı
C_A	: A maddesinin konsantrasyonu
C_{A0}	: A maddesinin başlangıç konsantrasyonu
t	: Zaman
k	: Hız sabiti
n	: Reaksiyon derecesi
R	: İdeal gaz sabiti
R^2	: Regresyon katsayısı
A	: Arrhenius sabiti
g_{kat}	: Gram katalizör
mL	: Mililitre
L	: Litre
M	: Molarite
a/a	: Ağırlıkça oran
ICDD	: International Center for Diffraction Data (Uluslararası Kırınım Verileri Merkezi)
A.Z.	: Ateş zaiyatı
K-Dolomit	: Kalsine Dolomit

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların kullanımının artması nedeniyle uzun yıllar boyunca çevre kirliliği, iklim değişikliği ve enerji kullanımının güvenliği gibi önemli konularda insanlığın karşı karşıya kaldığı kaçınılmaz sorunlar ortaya çıkmıştır [1]. Bu nedenle, yenilenebilir ve sürdürülebilir kaynakların kullanımı, fosil yakıtların yerini alacak güvenilir alternatif enerji sağlamayı amaçlayan araştırma ve enerji üretim faaliyetleri için küresel bir odak noktası haline gelmiştir [2]. Bu bağlamda hidrojen, bir enerji taşıyıcısı, bir depolama ortamı, elektrokimyasal cihazlarda bir yakıt olarak kullanılabildiğinden, enerji krizi ve çevre sorunlarını çözmek için enerji kaynağı alternatifleri arasında en umut verici seçenek olarak algılanmaktadır [3]. Fosil bazlı enerji kaynaklarına kıyasla en yüksek kalorifik değere sahip olma özelliğinin yanı sıra, evrendeki en bol element olması, çevreye zararsız olması, dolayısıyla tek yan ürünü su olması ve aynı zamanda biyolojik, elektriksel, fotonik ve termal gibi sayısız yöntemle çeşitli enerji kaynakları tarafından sağlanması ile öne çıkmaktadır [4].

Hidrojen üretimi, taşınması, depolanması ve kullanımına ilişkin bağlayıcı zorluklar, hidrojen enerji sistemlerinin hızlı bir şekilde geliştirilmesine yönelik acil çözümleri zorunlu kılmaktadır. Hidrojen, gelecekteki en temiz enerji kaynağı olarak görülmektedir [5]. Bu nedenle, daha güvenilir, daha ekonomik ve daha pratik hidrojen depolama sistemleri oluşturmak üzere çeşitli uygulama alanlarında hidrojenin ilerlemesine izin verecek çalışmalar önem kazanmaktadır [6]. Geleneksel olarak hidrojen, kriyojenik sıcaklıkta sıkıştırılmış gaz veya sıvı formda fiziksel olarak depolanır. Ayrıca, başka bir prosedür olan hidrojenin katı halde depolanması son zamanlarda ilerleme kaydetmiştir ve önemli miktarda hidrojenin güvenli ve kompakt bir şekilde depolanmasında etkili olduğu tespit edilmiştir [7], [8]. Özellikle, metal hidrürler, yüksek hidrojen saflığı, yüksek tersinir kapasite ile iyi derecede çevrim performansı sağlamanın yanı sıra yüksek hidrojen depolama kapasitesi elde etmek için büyük ilgi görmektedir [9].

Sodyum borhidrür (NaBH_4), Lityum borhidrür (LiBH_4) ve Potasyum borhidrür (KBH_4) dahil olmak üzere metal borhidrürler, yüksek gravimetrik hidrojen yoğunluğu sundukları, alkali çözeltide stabil kaldıkları, daha da önemlisi düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda hidroliz edilebildikleri, hidrojen depolanması ve üretimi için oldukça ilgi çekicidir [10]. Sodyum borhidrür, yanıcı olmayan, toksik olmayan bir yapı sergilemekle birlikte ağırlıkça yaklaşık %10,9 hidrojen depolayabilme özelliğine sahiptir [11].

Sodyum borhidrürün kendi kendine hidrolizi yavaş gerçekleşir, bu nedenle reaksiyonu hızlandırmak için uygun bir katalizör gerektirir [12]. Ru, Pt, Au, Rh, Pd gibi metal bazlı katalizör, katalitik NaBH_4 hidrolizi için tatmin edici sonuçlar vermesine rağmen, bunların büyük ölçekli uygulamada kullanımları aşırı maliyetleri nedeniyle sınırlıdır [13]. Bu amaçla, Co, Ni, Fe içerikli katalizörlerin araştırılmasına büyük ilgi duyulmuştur. Ek olarak, geçiş metallerinin destek materyali ile birleştirilmesi sadece katalitik performansı iyileştirmeye ve aktif katalizör merkezlerinin topaklanmasını azaltmaya katkıda bulunmaz, aynı zamanda katalizörün yüzey alanını artırır ve aktif fazın daha iyi dağılmasına izin verir [14]. Sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi için alümina, aktif karbon, kaolin kili, sepiyolit gibi çeşitli destek malzemeleri kullanılmıştır.

Dolomit gibi doğal olarak oluşan minerallerin sayısız kimyasal işlemde reaktör yatağı, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanıldığı bilinmektedir [15]. Literatürde dolomit genellikle buhar reforming, gazlaştırma ve transesterifikasyon reaksiyonlarında heterojen bir destek katalizörü olarak kullanılır. Birçok araştırma çalışmasında kullanılan dolomit bir kalsiyum magnezyum karbonattır ve genel kimyasal formülü $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 'dir. Kimyasal bileşimi yöreye göre değişmekle birlikte ağırlık bazında yaklaşık %20 MgO, %30 CaO, %45 CO_2 ve Al_2O_3 , SiO_2 ve Fe_2O_3 gibi diğer mineral safsızlıkları içerir [16]. Uygun maliyetli olması ve doğada bol olması ile öne çıkmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi için farklı aktif metal bazlı dolomit destekli katalizörler sentezlenmiştir ve hidroliz reaksiyonunda ilk kez aktiviteleri belirlenmiştir. Mevcut çalışmada, ıslak emdirme, birlikte emdirme, çöktürme, birlikte çöktürme ve NaBH_4 indirgeme teknikleri kullanılarak Ni ve Co yüklemelerine sahip katalizörlerin katalitik aktivitesi belirlenmiştir. Sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonu için reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, katalizör yükleme oranları, NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyon çalışmaları X-ışını Floresansı (XRF), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Brunauer Emmett Teller (BET), Termogravimetrik (TGA), X-ışını Kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile yapılmıştır. Katalizör dayanıklılığı ve yeniden kullanımının incelenmesi sağlanmıştır. Son olarak reaksiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla kinetik incelemeler yapılmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

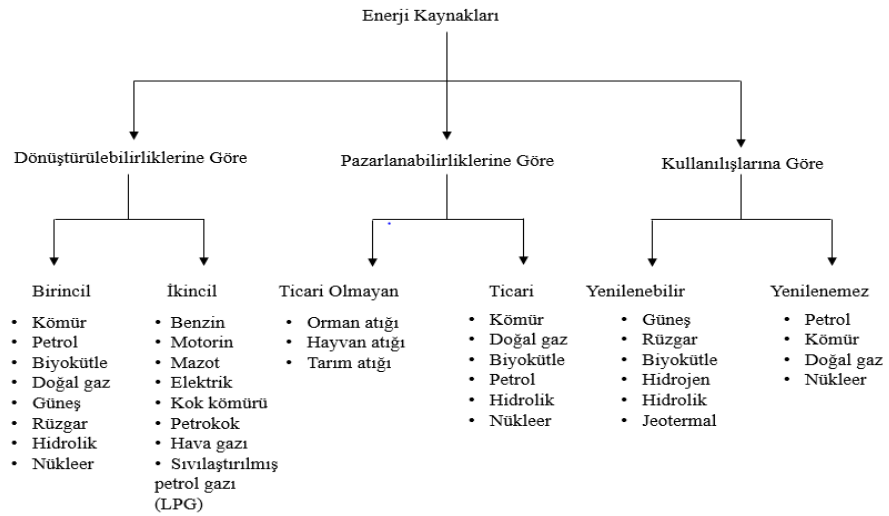
Bu bölümde tez kapsamında ilgili kavramlardan oluşan literatürden elde edilen bilgilere yer verilmektedir.

2.1. Enerji

Dünyada nüfus artışı ile birlikte insanlığın teknolojik gelişmelere artan seviyede eğilim göstermesi nedeniyle her alanda enerjiye duyulan bağımlılık katlanarak artış göstermeye devam etmektedir. Enerji herhangi bir fiziksel sistemde veya mühendislik uygulamalarında bulunduğu biçimden farklı bir enerji biçimine dönüştürülebildiği için geniş bir tanımını vermek zordur. Ancak, enerjinin en sık kullanılan tanımı, bir sistemin iş yapabilme kapasitesi olarak bilinmektedir. Toplumların refah seviyelerinin yükselmesi için gerekli olan etmenlerden biri olan enerji, birbirinden farklı formlarda elektrik, kinetik, termal, kimyasal, nükleer, ışık, potansiyel enerji şeklinde sınıflandırılmaktadır [17].

2.1.1. Enerji kaynakları

Enerji kaynakları, dönüştürülebilirlik (birincil ve ikincil), pazarlanabilirlik (ticari ve ticari olmayan) ve kullanımına (yenilenebilir ve yenilenemez) bağlı olarak Şekil 2.1’de verildiği gibi üç ayrı grupta sınıflandırılmaktadır [18].



Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması

2.1.1.1. Birincil ve ikincil enerji

Enerjinin dönüştürülebilirlik durumuna göre yapılan sınıflandırmada herhangi bir değişim veya dönüşüm geçirmeyen enerji birincil enerji kaynağıdır. Kömür, petrol, biyokütle, doğal gaz, güneş, rüzgâr, hidrolik ve nükleer yakıtlar birincil enerji kaynaklarıdır.

İkincil enerji ise birincil enerji kaynaklarının çeşitli işlemlerle dönüştürülmesi sonucunda elde edilen enerji kaynaklarıdır. Benzin, motorin, mazot, elektrik, kok kömürü, petrokok, hava gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ikincil enerji kaynaklarındandır [18].

2.1.1.2. Ticari ve ticari olmayan enerji

Elektrik üretmek için kullanılan ve piyasada belirli bir fiyatla bulunan enerji kaynaklarına ticari enerji kaynakları denir. Ticari enerji kaynaklarının en ticarileştirilmiş biçimleri elektrik, kömür ve gelişmiş petrol ürünleridir.

Piyasada bir fiyat etiketi ile erişilemeyen farklı enerji kaynakları, ticari olmayan enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır. Büyükbaş hayvan gübresi gibi yakıtlar ile tarımsal ve kentsel atıklar gibi ticari olmayan enerji kaynakları, geleneksel olarak toplanır ve özellikle kırsal alanlarda kullanılan bir fiyattan satın alınmaz. Bunlara geleneksel yakıtlar da denir ve genellikle enerji piyasasında göz ardı edilir [18].

2.1.1.3. Yenilenebilir ve yenilenemez enerji

Yenilenebilir enerji kaynakları güneş ışınları, rüzgâr, gelgitler, dalgalar ve jeotermal gibi tekrar tekrar doğal süreçler geçirerek yenilenen kaynaklardan elde edilen geleneksel olmayan enerji kaynaklarıdır.

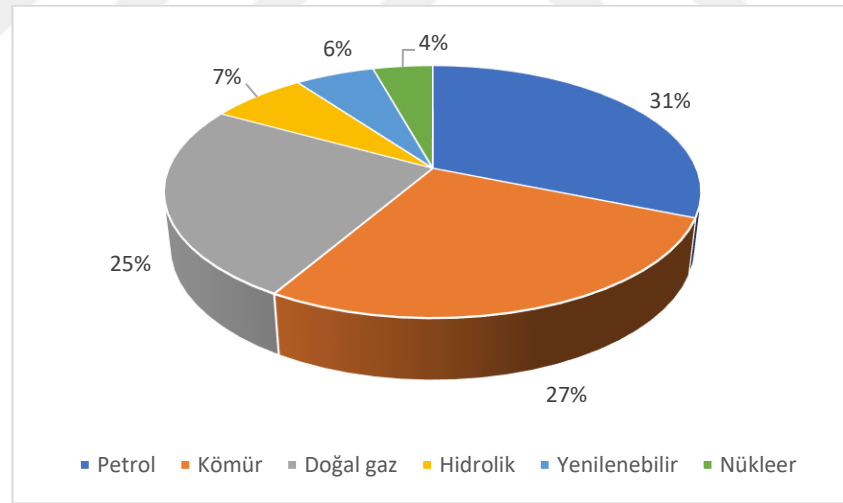
Doğal süreçlerle değiştirilmeyen geleneksel bir enerji kaynağına ise yenilenemez enerji kaynağı denir. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının oluşum hızları son derece yavaştır. Yenilenemez bir kaynak aynı zamanda sonlu bir kaynak olarak da bilinir ve sürdürülebilir finansal çıkarım için kendilerini yenilemezler [18].

2.1.2. Enerji tüketim durumu

Teknolojik gelişmelerin artması ve dünyadaki nüfus dağılımının her geçen gün artması nedeniyle enerjiye duyulan talebin artış göstermesi küresel düzeyde ve ulusal düzeyde mevcut olan enerji tüketim durumunun incelenmesini gerektirmektedir.

2.1.2.1. Dünya’da enerji tüketimi

Dünya’da en çok tüketilen enerji, birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır (Şekil 2.2) . BP tarafından hazırlanan 2021 yılı Dünya Enerji Görünümü İstatistikleri’ne göre enerji kullanımı talebiyle doğru orantılı olarak her yıl artış gösteren küresel enerji tüketimi 2009 yılından beri ilk kez %4,5 oranında azalmıştır [19]. Bu değişimin 2021 yılı raporunda görülmesinin nedeni ise Covid-19 pandemisi ile tüketim malzemelerine duyulan talebin ve üretim faaliyetlerinin bir önceki yıla oranla azalmış olmasıdır.



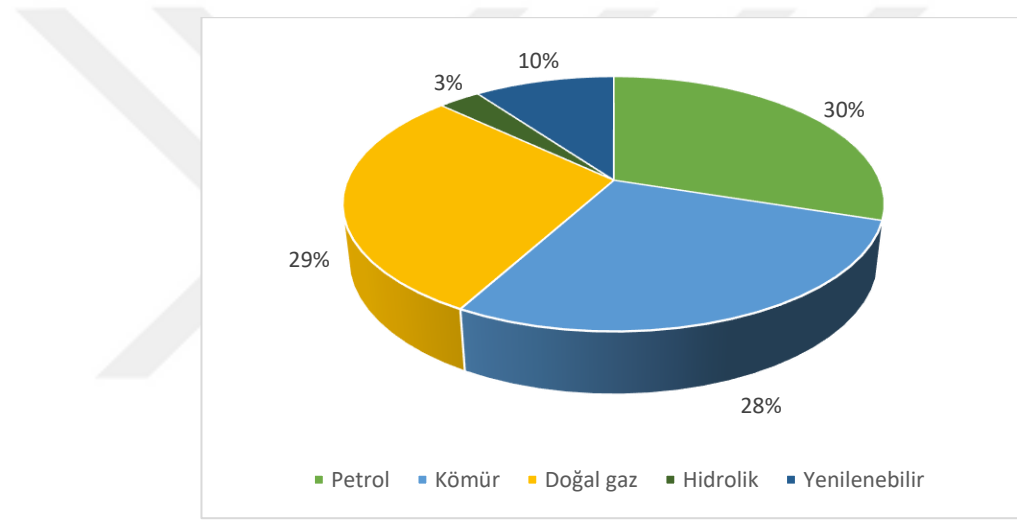
Şekil 2.2. 2021 yılı dünya birincil enerji tüketim dağılımı

Son yıllarda yenilenebilir enerji tüketimine yönelim hızla artsa da petrol ve kömür gibi fosil kaynaklı olanlar yine de enerji tüketiminin en büyük payına (%83,1) sahip olmaya devam etmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından hazırlanan 2019 Dünya Enerji Görünümü Raporu’na göre yapılan tahminlerde enerji kaynaklarının

dağılımında 2040 yılında bile önemli değişikliklerin olmayacağı ve fosil kaynaklı enerji kullanımının % 74 değerlerinde olacağı ön görülmektedir [20].

2.1.2.2. Türkiye’de enerji tüketimi

Türkiye’de mevcut enerji tüketiminin durumuna bakıldığında ise T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı internet sitesinin güncel 2018 yılı verilerine göre (Şekil 2.3), fosil kaynaklı birincil enerji kullanımı payının yenilenebilir enerji kullanım payına göre daha fazla olduğu görülmektedir [21].



Şekil 2.3. 2018 yılı Türkiye birincil enerji tüketim dağılımı

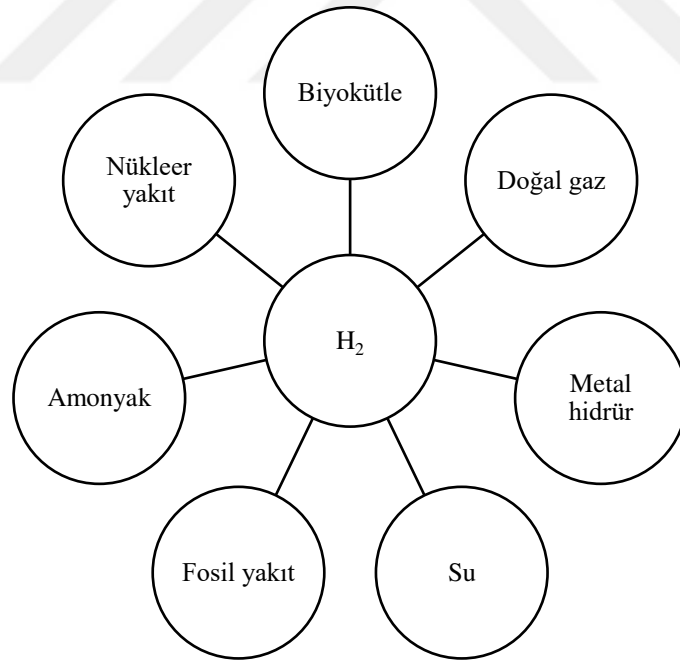
Dünyadaki birincil enerji tüketiminde olduğu gibi Türkiye’deki birincil enerji tüketiminde de en büyük dağılım payları petrol, kömür ve doğal gaza aittir.

Uluslararası ve ulusal enerji kuruluşları enerjinin geleceğinde yer alması planlanan stratejiler ve politikalarda fosil kaynaklı enerjilerin kullanımının yerini çevre dostu ve düşük emisyonlu yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmalarını sağlamak üzere çalışmalarını yürütmeye devam etmektedir. Dünya Enerji Konseyi tarafından hazırlanan 2021 yılı Dünya Enerji Sorunları İzleme raporunda yenilenebilir enerji kaynaklarının üzerine yapılan çalışmalar arasında hidrojen, geleceğin enerji potansiyeli olarak gün geçtikçe ülkeler arasında dikkat çeken ve enerji stratejileri geliştirilen dönüm noktasındaki yakıt olarak değerlendirilmektedir [22].

2.2. Hidrojen

Bilim insanlarının bir element olarak tanınmadan yıllar önce de hidrojen ürettikleri bilinmektedir. Robert Boyle, 1671 tarihinde demir ve asitlerle deneyler yaparken hidrojen gazı üretmiş olsa da hidrojen ilk olarak 1766'da Henry Cavendish tarafından ayrı bir element olarak kabul edilmiştir. Ancak, 17. yüzyılın sonlarında Antoine-Laurent de Lavoisier, hava ile yanması sonucunda su buharının oluşmasını sağlayan elementi hidrojen olarak adlandırmıştır [23].

Hidrojen enerjisi, daha çok çeşitli enerji kaynakları arasında enerji transfer eden bir taşıyıcı görevinde olan ikincil bir enerjidir ve bol miktarda hammadde, çeşitli enerji kaynakları, çok iyi yakıt özelliklerine sahip olması nedeniyle cazip olarak birçok ülkenin enerji listelerinde dikkat çeken üstün fırsatlara sahiptir. Şekil 2.4 ile hidrojen kaynakları gösterilmektedir [24].



Şekil 2.4. Hidrojenin bulunduğu kaynaklar

Diğer enerji kaynakları (rüzgâr, güneş ve jeotermal enerji) ile karşılaştırıldığında, hidrojenin yüksek temiz yakıt olması özelliği ve verimliliği onu geleceğin enerji sistemlerinde kullanım için büyük bir değer haline getirmektedir. Hidrojen, doğada bol

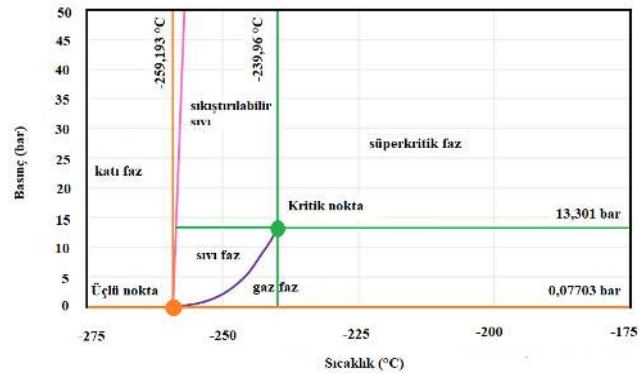
miktarda bulunan pek çok farklı hammaddeden (su, biyokütle, fosil yakıt) farklı işlemlerle üretilmektedir [24].

2.2.1. Hidrojenin özellikleri

Renksiz, kokusuz, tatsız ve yanıcı gaz halindeki bir madde olan hidrojen, kimyasal elementler ailesinin H simgesine sahip ve atom numarası 1 olan ilk sıradaki üyesidir. Normal koşullar altında, bir çift atomdan oluşan iki atomlu moleküllerden (H_2) oluşmaktadır. Doğada serbest olarak atomik halde bulunmayan hidrojen atmosferde gaz halinde çok az miktarda bulunmaktadır. Hidrojen, evrendeki en bol elementtir ve dünyadaki, yıldızlar ve galaksilerdeki tüm görünür maddenin kütlesinin %75'ini oluşturan hidrojen dünyada en büyük miktarlarda su bileşiği olarak bulunmaktadır [25].

Hidrojenin bilinen üç farklı izotopu vardır. Hidrojenin izotoplarının kütle numaraları sırasıyla 1, 2 ve 3'tür, en çok bulunan izotopu genellikle hidrojen (sembol H veya $1H$) olarak adlandırılan ve aynı zamanda protium olarak da bilinen kütle numarası 1 olan izotopudur. Bir proton ve bir nötron çekirdeğine sahip olan ve döteryum veya ağır hidrojen (sembol D veya $2H$) olarak adlandırılan kütle numarası 2 olan izotopu, çok az miktarda bulunmaktadır. Her çekirdekte bir proton ve iki nötron bulunan trityum (sembol T veya $3H$), kütle numarası 3 olan izotopudur ve hidrojenin yaklaşık %10-16'sını oluşturmaktadır [25].

Hidrojen doğada gaz halde bulunmaktadır. Depolama, taşıma ve kimyasal reaksiyonlar gibi özel işlemler için kritik sıcaklık ve basınç değerleri uygulandığında gaz hali dışında diğer hallerde de bulunabilir. Hidrojenin kritik özelliklerini gösteren faz diyagramı Şekil 2.5 ile gösterilmektedir [26].



Şekil 2.5. Hidrojenin faz diyagramı

Hidrojenin bileşiklerine bakıldığında ise sayısız karbon bileşiğinin bir parçası olduğundan dolayı tüm hayvansal ve bitkisel dokularda ve petrolde hidrojen bulunmaktadır. Diğer elementlerden daha fazla karbon bileşikleri olduğu sıklıkla söylene de hidrojen hemen hemen tüm karbon bileşiklerinde bulunduğu ve aynı zamanda diğer elementlerle de çok sayıda bileşik oluşturduğundan dolayı hidrojen bileşiklerinin de fazla sayıda olduğu açıktır. Hidrojen ayrıca birçok organik bileşikte, özellikle de benzin, doğal gaz, metanol ve propan gibi yakıtların çoğunu oluşturan hidrokarbonlarda yer almaktadır [25].

Hidrojenin yakıt olarak enerji özelliklerine bakıldığında, hidrojen ve diğer elementler arasındaki bağlarda depolanan kimyasal enerji, ısı veya elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Hidrojenin yaptığı bağların enerjileri hem H₂ molekülü hem de diğer elementlerle olan bileşiklerdeki bağlarda oldukça yüksek entalpiye sahip olmaktadır. Ayrıca, hidrojen hava ile yakıldığında birim ağırlık başına en yüksek yanma enerjisine (286 kJ/mol) sahip olan elementtir. Hidrojenin birim kütle başına alt ve üst ısı değerleri sırasıyla 120 ve 142 MJ/kg'dır. Alt ısı değeri, yanma sonucunda oluşan suyun buhar fazda olması halinde açığa çıkan ısı enerjisini ifade ederken üst ısı değeri ise oluşan suyun sıvı fazda olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisini ifade etmektedir. Hidrojenin yakıt özelliklerini de içeren özellikleri Çizelge 2.1 ile verilmektedir [27].

Çizelge 2.1. Hidrojenin özellikleri

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı (kg/mol)	2,02
Yoğunluk (kg/m ³)	0,08
Havadaki difüzivitesi (cm ² /s)	0,61
Alt ısı değeri (MJ/kg)	120
Üst ısı değeri (MJ/kg)	142
Stokiyometrik hava-yakıt oranı (kg/kg)	34,2

Enerji taşıyıcıları, enerjiyi kolayca kullanılabilir bir biçimde taşımak, depolamak ve iletmek için kullanılmaktadır. Hidrojen, gelecekte önemli bir enerji taşıyıcısı olarak tercih edilecek birtakım avantajlara sahiptir.

- Büyük miktarda hidrojen bir dizi farklı yolla depolanabilmektedir,
- Hidrojen birçok nedenden dolayı zengin bir enerji taşıyıcısıdır ve en önemlisi arzının bol olmasıdır. Başka hiçbir enerji kaynağı hidrojen kadar sonsuz değildir,
- Pratik olarak temiz bir enerji kaynağıdır ve yakıt üretmek için hidrojen yakıldığında, yan ürünler tamamen güvenlidir, yani bilinen hiçbir yan etkisi yoktur,
- Hidrojen enerjisi toksik değildir. Bu yönü, nükleer enerji ve doğal gaz gibi son derece tehlikeli veya güvenli bir şekilde kullanılması zor olan diğer yakıt kaynaklarına göre tercih edilmesini sağlar,
- Diğer enerji kaynaklarından daha verimlidir. Hidrojen, bir birim yakıt üretmek için gereken miktar başına çok fazla enerji iletme kabiliyetine sahip olduğundan çok verimli bir enerji türüdür,
- Hidrojen, elektrik kullanımının zor olduğu yerlerde ulaşım, ısıtma ve elektrik üretimi için kullanılabilecek yüksek verimli ve çevreye karşı kirletici olmayan bir yakıt olarak kabul görmektedir.

Hidrojen enerjisinin üstün avantajlarının bulunmasının yanı sıra üretim ve depolama teknolojilerinin geliştirilmesindeki zorluklar ve maliyetlerinin yüksek olması gibi bazı dezavantajları da mevcuttur.

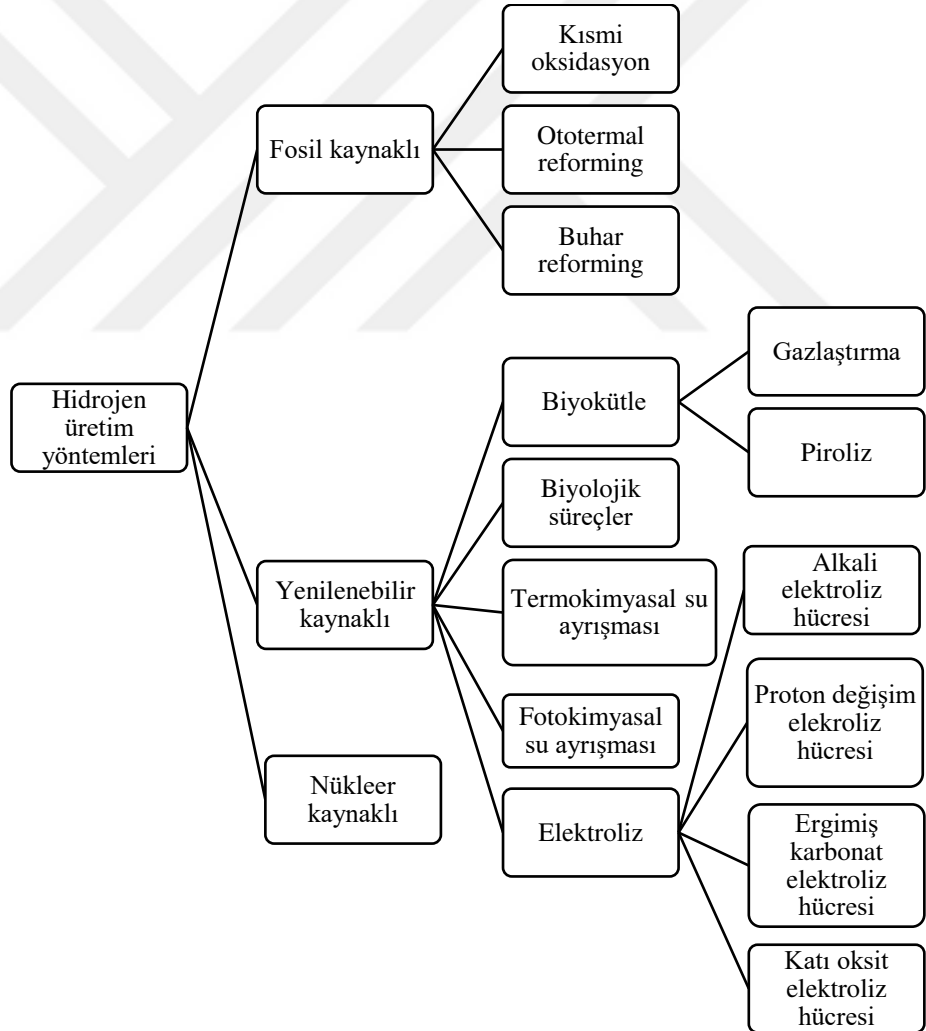
- Hidrojenin birçok üretim yöntemi olmasına rağmen üretim teknolojileri oldukça pahalıdır,
- Hidrojenin özelliklerinden biri olan düşük yoğunluğa sahip olması depolama ve taşınma koşulları için düşük sıcaklıklar ve yüksek basınç gerektirmektedir,
- Hidrojenin kokusuz ve yanıcı olması kaçak oluşması durumunda tespit edilmesini ve kullanımının güvenli bir şekilde sürdürülmesini zorlaştırmaktadır [28].

Hidrojen, kullanılabilir enerjiyi depolayabilir ve iletebilir, ancak genellikle doğada kendi başına mevcut değildir ve bu nedenle onu içeren bileşiklerden üretilmektedir. Doğada çok sayıda hammadde kaynağı içinde bileşikler halinde bulunan hidrojen

hammadde farklılıklarına, dönüşüm işlemleri farklılıklarına göre pek çok şekilde üretilmektedir.

2.2.2. Hidrojen üretim yöntemleri

Doğada bol bulunan bir element olarak hidrojen, birçok farklı hammadde de bulunması nedeniyle fosil, yenilenebilir ve nükleer bazı kaynaklardan termal, elektrik, fotonik ve biyokimyasal gibi değişik dönüşüm süreçleri geçirerek birçok farklı yöntem kullanılarak üretilmektedir. Hidrojen üretiminde kullanılan farklı yöntemler Şekil 2.6 ile verilmektedir [29].



Şekil 2.6. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen üretiminde kullanılan teknolojilerde her süreç için ısı, elektrik, güneş ışığı, mikroorganizmalar gibi hidrojeni parçalayarak ürüne dönüşmesini sağlamak amacıyla değişik kaynaklar kullanılmaktadır. Elektroliz işleminde, suyu hidrojene ve oksijene ayırmak için elektrik akımı kullanılır. Termokimyasal su ayrışması yönteminde, suyu bileşenlerine ayırmak için kimyasallar ve ısı birden fazla adımda kullanılır. Fotokimyasal sistemlerde ise suyu sadece güneş ışığını kullanarak bölmek için fotovoltailer gibi yarı iletken malzemeler kullanılmaktadır. Fotobiyolojik sistemler, güneş ışığını kullanarak suyu ayırmak için mikroorganizmaları kullanılmakta iken gazlaştırma süreçlerinde ise biyokütle veya kömür saf hidrojenin üretilbileceği bir gaz ürün elde etmek için ısı kullanılmaktadır [29].

2.2.2.1. Fosil kaynaklı hidrojen üretimi

Fosil kaynaklardan hidrojen üretmek için çeşitli teknolojilerden başlıca olanlar hidrokarbon reforming ve piroliz yöntemleridir. Bu yöntemler en gelişmiş ve en yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Günümüzde, fosil yakıtlar üretim maliyetleri hala kabul edilebilir seviyelerde tutulan yakıt fiyatları ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğundan dünyadaki hidrojen üretimindeki baskın rollerini korumaktadırlar [30].

Hidrokarbon kaynaklı yakıtlardan hidrojen üretmek için kullanılan üç temel yöntem buhar reforming, kısmi oksidasyon ve ototermal reforming yöntemidir. Reforming işlemi, esas olarak hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksitten oluşan bir gaz karışımı üretir. Hidrokarbonların endotermik buharla reformasyonu, harici bir ısı kaynağı gerektirir. Buhar reformasyonu oksijen gerektirmez, kısmi oksidasyon ve ototermal reforming yönteminden daha düşük bir çalışma sıcaklığına sahiptir ve hidrojen üretimi için faydalı olan yüksek H_2/CO oranı sağlamaktadır. Buhar reformasyonu, endüstride hidrojen üretimi için tipik olarak tercih edilen süreçtir [31].

Kısmi oksidasyon yöntemi temel olarak buhar, oksijen ve hidrokarbonların hidrojen ve karbona dönüştürülmesini içerir. Yaklaşık 950 °C'de meydana gelen katalitik süreç, metan ile nafta arasında değişen hammadde ile gerçekleşir, oysa 1150-1315 °C'de meydana gelen katalitik olmayan süreç metan, ağır petrol ve kömür gibi hidrokarbonlarla gerçekleşmektedir. Isı, kontrollü yanma ile sağlanmaktadır. Çalışması için katalizör

gerektirmez ancak katalizörsüz süreçlerde çalışma sıcaklığı daha yüksektir, minimum metan kaymasına sahiptir ve diğer proseslere göre daha fazla kükürt toleranslıdır [30].

Ototermal reforming, termal olarak nötr bir işlemle sonuçlanan hidrojen üretimini artırmak için ısı ve buhar reformunu sağlamak için kısmi oksidasyonu kullanmaktadır. Ototermal reforming tipik olarak kısmi oksidasyon işleminden daha düşük bir basınçta gerçekleştirilir ve düşük bir metan kaymasına sahiptir. Bununla birlikte, reaktöre saf oksijen beslemek için ya pahalı ve karmaşık bir oksijen ayırma ünitesine ihtiyaç duyarlar ya da ürün gazı azot ile seyreltilir [30].

2.2.2.2. Yenilenebilir kaynaklı hidrojen üretimi

Yenilenebilir kaynaklı hidrojen üretim yöntemlerinde su, biyokütle, rüzgâr, güneş enerjileri kullanılmaktadır. En sık kullanılan yöntemler ise biyokütle ve elektroliz ile hidrojen üretim yöntemleridir.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle, insanlar tarafından kullanılan eski enerji taşıyıcısıdır ve günümüzde de kullanılmaktadır. Biyokütle, odun, çimen, tarım ürünleri, mahsul artıkları, bitki ve hayvan atıkları, belediye katı atıkları, gıda artıkları ve algler dahil olmak üzere çok çeşitli kaynaklardan gelmektedir ve fosil yakıtlara bir alternatif olarak görülmektedir. Gaz üretim yöntemine bağlı olarak, biyokütleden doğrudan hidrojen üretimi termokimyasal yöntemler ve mikroorganizmaların biyokimyasal süreçleri olmak üzere iki farklı yol ile sağlanabilir. Termokimyasal olarak gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar arasında biyokütle gazlaştırma nispeten olgun bir teknolojidir ve gelecek için büyük bir potansiyele sahip olduğu gösterilmiştir. Biyokimyasal olarak enzimler, mikroorganizmalar ve bakteriler kullanılarak hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Biyokimyasal süreçlerden hidrojen üretimi şu anda esas olarak laboratuvar düzeyinde çalışılmaktadır. Bilim insanları hidrojeni ilk kez suyun elektrolizi yoluyla sentezledi. Daha ekonomik üretim yöntemleri olan buhar ile metan reforming ve kömür gazlaştırması yöntemlerinin ortaya çıkışı hidrojen üretiminde en baskın üretim kaynağı haline gelmiş olsa da 1970'lerin enerji krizi sayesinde elektrolize olan ilgi yeniden artmıştır. Su elektrolizi günümüzde bazı küçük ölçekli endüstriyel hidrojen üretiminde kullanılmaktadır ve küresel hidrojen üretiminin ise %4'ünü sağlamaktadır [32].

2.2.2.3. Nükleer reaktörler ile hidrojen üretimi

Hidrojen, nükleer reaktörler kullanılarak 500 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalışan termokimyasal su ayırma çevrimleriyle üretilmektedir. Şimdiye kadar 100'den fazla farklı yüksek sıcaklıkta su ayırma termokimyasal reaksiyonu üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu termokimyasal döngüler, yüksek sıcaklıklara dayanabilen özel kimyasal olarak inert malzemeler kullanılarak yapılan özel reaktörlere ihtiyaç duymaktadır. Bu özel malzemeleri ekonomik olarak uygulanabilir bir şekilde geliştirmek, termokimyasal döngülerin en önemli zorluğudur. Bununla birlikte, termokimyasal döngüler, hidrojen üretmek için potansiyel yöntemler olarak kabul edilecek umut verici sonuçlar gösteren bir üretim yöntemidir [33].

2.2.3. Hidrojen depolama yöntemleri

Hidrojenin, güvenli, etkili ve ucuz bir şekilde depolanması, herhangi bir potansiyel uygulama öncesi büyük bir engel olmaya devam etmektedir. Dolayısıyla, devam eden araştırmalar ileri hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır.

Son yıllarda, hidrojen depolanması için güvenli ve ucuz bir yol geliştirmek üzere farklı teknolojiler araştırılmıştır. Sıkıştırılmış gaz, kriyojenik sıvı (sıvılaştırma), metal hidritler, cam mikrokürecik depolama, yeraltı depolama, yüksek yüzey alanlı malzemeler üzerine adsorbe edilmiş halde depolama ve kimyasal olarak kompleks hidritler ve elektrokimyasal hidrojen depolamasını mümkündür. İlk iki alternatif güvenli olmayıp, pahalıdır. Ayrıca tank hacmi, sıkıştırma gereksinimleri, buharlaşma ve atık nedeniyle kayıplar depolama tekniğinde birçok pratik güçlük engellenir [34].

Elektrokimyasal hidrojen depolaması, sulu bir ortamın elektrokimyasal bozunması sırasında atomik hidrojenin hidrojen depolama malzemelerinde adsorbe edildiği uygun bir yöntemdir. Moleküler hidrojeni atomik hidrojene ayrıştırma adımının olmamasıyla, bu yöntem yüksek kapasite getirebilir ve son zamanlarda nikel / metal hidrit (Ni / MH) akümülatörlerinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bununla birlikte, incelenen hidrojen depolama alaşımlarının düşük işletme süresi pratik uygulamaları kısıtlar. Gaz sıkıştırma, hidrojen sıvılaştırma veya metal hidritler formunda depolanması ciddi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar, nanomalzemelerde fiziksel adsorpsiyon olarak yeni depolama konseptlerinin çalışılmasını başlatmıştır. Hidrojenin yüksek yüzey alanı

olan gözenekli malzemelerin yüzeyine adsorpsiyonu, ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından belirlenen kapasite hedeflerini (ağırlıkça % 6,5) karşılama potansiyeline sahip olması ve düşük ağırlık avantajları ve desorpsiyon kolaylığı ile hidrojeni depolamak için en önemli tekniklerden biridir [34].

Nano ölçekte materyaller, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri, nano boyuta sahip olmaları sayesinde hidrojen depolamak için umut verici olduklarını kanıtlamaktadır. Özellikle karbon nanotüpler, aktif karbon ve karbon nanofiberler gibi yeni karbon malzemeler son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir [34].

Metal hidritler, atomik hidrojeni depolamanın ve fosil yakıtların neden olduğu kirlilik ve bu kaynakların hızla tükenmesine ilişkin mevcut problemleri çözmenin en iyi yolu olarak düşünülebilir. Hidrojen, bazı metaller ve alaşımlar ile metal hidritler oluşturur, bu da gaz ve sıvı depolama yöntemlerine karşı önemli güvenlik avantajı sağlayan orta sıcaklık ve basınç altında katı hal depolamasına yol açar. Metal hidritler hidrojen gazı veya sıvı hidrojenden daha yüksek hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptir. Birçok alaşım, büyük miktarda hidrojeni geri dönüşümlü olarak depolanmaktadır [34]. Borhidrürler yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve suda çözülebilir. LiBH_4 (lityum borhidrür), $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ (magnezyum borhidrür), NaBH_4 (sodyum borhidrür) ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (kalsiyum borhidrür), metal borhidrürler arasında yüksek hidrojen depolama yoğunluklarına sahip hidrürlerdir. LiBH_4 , ağırlıkça %18,5'lik yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. NaBH_4 , ağırlıkça %10,8'lik yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Borhidrür kompleksleri yüksek derecede hidrojen depolama yeteneğine sahip olmaları sayesinde hidrojen depolama yöntemleri arasında yer almaktadır [35].

2.3. Metal Hidrür

Metal hidrürler, hidrür bileşikleri sınıflandırmasında iyonik hidrürler, polimerik kovalent hidrürler ve uçucu kovalent hidrürlerden sonraki diğer alt grubu oluşturmaktadır [36].

Kimyasal elementlerin en hafifi olan hidrojen, inert gazlar hariç tüm elementlerle bileşikler (hidritler/hidrürler) oluşturur. Metal hidrürler, hidrojen ve metaller arasında oluşan bir hidrojen bileşikler sınıfıdır ve hidrojen-metal bağının doğası, metal hidrürlere,

onları endüstriyel teknolojilerin ve ileri araştırmaların odağına yerleştiren benzersiz özellikler verir. Hidrojenin bileşik oluşturduğu metaller, element, alaşım veya metal kompleksi halinde olabilir. Kompleks metal hidrürler, alanatlar (AlH_4^-), borhidrürler (BH_4^-) ve amidler (NH_2^-) gibi poliatomik hidrojen içeren anyonlardan oluşan bileşiklerdir [37].

Metal hidrürler, tanım gereği, hidrojen ve çeşitli metal sistemleri arasındaki kimyasal reaksiyonun ürünleridir. Bir bağ oluşturmak için metalle reaksiyona girdiğinde, hidrojenin fazladan bir elektron alma, kendi elektronunu teslim etme veya onu metalle paylaşma seçeneği vardır. Metal-hidrojen bağının doğasına bağlı olarak metal hidrür katı, sıvı veya gaz fazında bulunabilir. Kimyasal bağın doğasını belirleyen ve sırayla metal hidrür tipini belirleyen ana metal sisteminin elektronegatifliğine göre kategorize edilir. Elektronegatifliği düşük alkali (Grup IA) veya toprak alkali metalleri (Grup IIA) içeren metal hidrürlerin hidrojenden elektron alması olası değildir. Bu metal hidrürler, kararlı olan ve elektriği iletmeyen çok negatif bir oluşum ısısına sahip iyonik katılar oluşturmaktadır. Bileşikteki ana metalin elektronegatifliği arttıkça metal-hidrojen bağı daha metalik hale gelir ve ortaya çıkan hidrür özelliklerinde daha çok metal özelliği gösterir [38]. Ekonomik olarak en önemli hidrürler, alkali ve toprak alkali metaller ile bor ve alüminyumun kompleks hidrürleridir. Eşitlik 2.1 ile metal hidrür reaksiyonu gösterilmektedir.



Eşitlik 2.1’de M ve H sırasıyla metal ya da alaşımı ve hidrojen atomunu ifade etmektedir. ΔH ise reaksiyonun entalpi değişimini ifade etmektedir. Reaksiyon, hidrojenin hem absorpsiyonu hem de desorpsiyonu için çift yönlü şekilde gerçekleşebilmektedir [39]. Çizelge 2.2 ile bazı metal hidrürlerin hidrojen yoğunlukları ve oluşum entalpileri gösterilmektedir [37], [38], [40].

Çizelge 2.2. Bazı metal hidrürlerin termodinamik ve hidrojen depolama özellikleri

Hidrür	Hidrojen içeriği (Ağırlıkça %)	ΔH_f (kJ/mol H ₂)
LiBH ₄	18,4	-190
NaBH ₄	10,6	-192
KBH ₄	7,4	-229
LiAlH ₄	10,5	-117
NaAlH ₄	7,4	-120
BeH ₂	18,2	19,3
MgH ₂	7,7	-74
CaH ₂	4,8	-188
TiH ₂	4,0	-124
ZrH ₂	2,2	-163
KH	2,5	-116
LiH	12,7	-180
NaH	4,2	-112

Hidrojenin kimyasal formda katı malzemeler üzerinde absorpsiyon yoluyla depolanmasıyla hidrür bileşikler meydana gelmektedir. Metal hidrürlerde absorpsiyon prosesi, araştırmalar sonucunda geliştirilen güvenlik ve avantajlar açısından çağdaş yöntemlerden çok daha iyi olan ve düşük basınçta dahi içinde yüksek yoğunlukta hidrojen depolama kabiliyetine sahiptir [41]. Metal hidrürler, maliyet, güvenlik, taşıma ve depolama kabiliyetine ilişkin üstünlükleri nedeniyle hidrojenin depolama sürecinde önde gelen çalışmalardan bir tanesidir. Hacimsel oranda yüksek miktarda hidrojen depolama yoğunluklarına sahip olması, diğer mekanik yöntemlerle kıyaslandığında doğası gereği daha güvenli çalışma koşullarının olması ve nispeten düşük sıcaklık ve basınçlarda çalışmanın sağlanabilmesi en üstün özellikleridir. Ancak, metal hidrür bazlı hidrojen depolama, zorluklardan ve sorunlardan tamamen uzak değildir. Çözülmesi gereken çok sayıda zorluklar da mevcuttur. Örneğin, metal hidrürlere bağlı kinetik zayıf gerçekleşen bir reaksiyondur. Tersine çevrilebilirlik olarak çalışılan hidrojenin dehidrojenasyonu (sulu ortamda metal hidrürden hidrojenin ayrılması) da tıpkı hidrojenin depolama yöntemi için olduğu gibi hızlı gerçekleşen bir reaksiyon değildir. Sorunlar bu depolama mekanizmasının bir parçası olsa da daha hızlı reaksiyonların (kinetik) gerçekleştirilmesi için katalizör çalışmaları ve hidrojenin gravimetrik tabanlı depolama kapasitesinde artış

sağlanması için yapılan bilimsel çalışmalarda bu zorluklarla yüzleşmede ilerleme kaydedilmeye devam etmektedir [42], [43] .

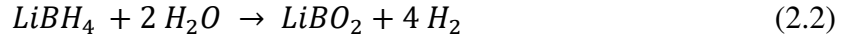
Uygulama alanları incelendiğinde metal hidrürler, sayısız benzersiz özelliklerinden dolayı birçok farklı uygulamada kullanılabilir. Tersine çevrilebilir hidrojen depolama kapasitesi, metal hidrürleri hidrojen depolama, taşıma, ayırma ve saflaştırma teknolojileri için doğal bir aday haline getirmektedir. Ayrıca nükleer endüstrisinde kalkan, roket yakıtı, sensörler, yangın dedektörleri, kurutucular, yapay kaslar, yakıt hücreleri, akıllı pencereler ve optik fiberler gibi uygulama alanları mevcuttur [38].

2.3.1. Borhidrür

1940 yılında ilk metal borhidrürler $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ ve LiBH_4 , Schlesinger, Brown ve Burg tarafından keşfedilmiştir. Çok önemli bir diğer bileşik olan sodyum borhidrür (NaBH_4), Amerika Birleşik Devletleri Savunma Bakanlığı için yaptıkları araştırma sırasında Brown ve çalışma arkadaşları tarafından ilk kez hazırlanmıştır. Bir "hidrojen taşıyıcı" olarak metal borhidrürün ilk uygulaması, hava balonları için hidrojenin katı halde depolanması amacıyla bir NaBH_4 süspansiyonunun hidrolizinin kullanıldığı II. Dünya Savaşı'na kadar uzanmaktadır [44]. O yıllardan bu zamana kadar yapılan araştırmalarda, son derece yüksek hidrojen yoğunluklarına sahip olan metal borhidrürlerin, enerji depolama uygulamalarında kullanımı hala dikkat çekmeye devam etmektedir. Bununla birlikte, bu bileşikler, zayıf termodinamik ve kinetik özellikler göstermesi nedeniyle hidrojen salınımı ve depolanması reaksiyonları için çok yavaştır [36].

2.3.1.1. Lityum borhidrür

Lityum bor hidrür (endüstriyel olarak lityum tetrahidroborat olarak da bilinir), LiBH_4 , bor hidrür bileşikleri arasında oldukça önemli miktarda (%18,4) ağırlıkça hidrojen içeriğine sahiptir. Vakum altında yaklaşık 200 °C'ye kadar stabildir. Son derece higroskopiktir, nemli hava tarafından, bazen kendiliğinden tutuşma ile hızla ayrışması mümkün olduğundan azot veya argon atmosferinde depolanması ve işlenmesi gerekmektedir. Eşitlik 2.2 ile lityum borhidrürün hidroliz reaksiyonu gösterilmektedir [36].



Eşitlik 2.2 ile verilen tepkimede lityum bor hidrür ve suyun reaksiyonu sonrasında lityum metaborat ($LiBO_2$) ve hidrojen oluşmaktadır. Reaksiyonda başka herhangi bir yan ürün oluşmaz ve açığa çıkan $LiBO_2$ hidrojenle yeniden reaksiyona girerek lityum borhidrürü oluşturabilir. Tersine çevrilebilir bir reaksiyon olmasına rağmen reaksiyonun gerçekleşmesi için yüksek sıcaklıklar ($200\text{ }^{\circ}C$) gerekmektedir [36].

2.3.1.2. Potasyum borhidrür

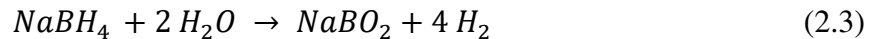
Günümüzde bilim insanları potasyum bor hidrür (KBH_4) hidrolizi çalışmalarına sodyum bor hidrüre alternatif olarak yönelmeye başlamışlardır. Yüksek termal dehidrojenasyon sıcaklıklarına ($>550\text{ }^{\circ}C$) ve bu nedenle sınırlı termal geri dönüşüme sahip KBH_4 kullanımı ile zorluklar ortaya çıksa da potasyum borhidrür %7,4'e ulaşan yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesi ile beklentileri karşılamak için dikkat çekici gereksinimleri sağlamaya adaydır [45].

2.3.1.3. Sodyum borhidrür

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$) çözeltisi yanıcı değildir ve çevreye zararsızdır. Hidroliz işlemi katalizör eşliğinde düşük sıcaklıklarda bile gerçekleştirilebilir. $NaBH_4$ tarafından salınan hidrojen ağırlıkça %10,6'dır. $NaBH_4$, çeşitli avantajlara sahiptir.

- $NaBH_4$, hidrojen açısından zengin bir malzemedir,
- Hidrojenden arındırılması ve yeniden hidrojenlenmesi ortam koşulları altında gerçekleştirilebilir,
- Diğer depolama malzemelerine kıyasla ucuzdur,
- Depolama sürecinde yüksek güvenlik sağlanabilir [46].

Eşitlik 2.3 ile sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu gösterilmektedir .



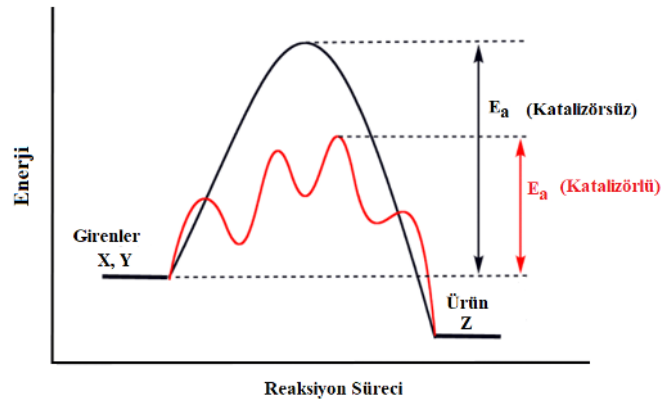
Eşitlik 2.3 ile gösterilen hidroliz reaksiyonu diğer borhidrür bileşiklerine göre düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Ancak, reaksiyon kinetiğinin hızlandırılmasını ve

aktivasyon enerjisinin düşürülmesini sağlamak amacıyla katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır.

2.4. Katalizör

Katalizör terimi 150 yıl önce Berzelius tarafından bazı maddelerle temas ettiğinde değişikliğe neden olsa da formunu koruyan mayalarla yaptığı çalışmalar sırasında ortaya atılmıştır. 1895 yılında ise Ostwald katalizör tanımını “Katalizör, kimyasal reaksiyonun hızını ürünlere yansımadan değiştiren bir maddedir.” cümlesiyle ifade etmiştir. Bu tanıma göre katalizör reaksiyon hızını artırabilen ya da yavaşlatabilen madde anlamına gelmektedir. Katalizörün yaygın olarak kullanılan bir diğer tanımı ise “Katalizör, kimyasal reaksiyonun dengeye yaklaşma hızını, kendisi kalıcı olarak reaksiyona dahil olmadan (tüketilmeden) artıran bir maddedir.” şeklinde bilinmektedir [47]. Katalizör, kimyasal dönüşümlerde merkezi bir rol oynar ve sayısız kimyasal sürecin içinde anahtar görevi üstlenerek kendine yer bulur, laboratuvar düzeyinde akademik ve kimyasal endüstrisi düzeyinde ticari araştırmalarda çalışılmaya devam edilen önemli bir konudur.

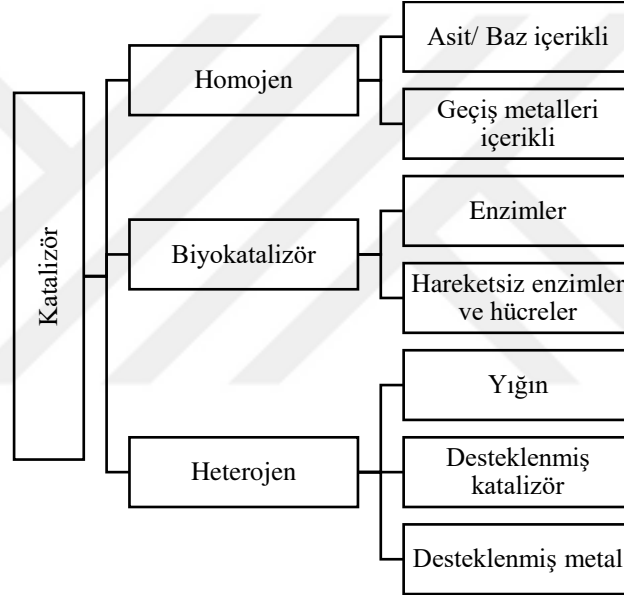
Kimyasal tepkimeler, katalizör kullanılarak kontrol edilebilmektedir. Katalizör gerekli reaksiyon sıcaklığını, aktivasyon enerjisi düşürülebilir, seçicilik özelliği ile reaktif bazlı israfı azaltabilir ve tepkime yönünü istenen tarafa gerçekleştirecek şekilde değiştirebilir. Sağladığı bu imkanlar sayesinde katalizör kullanımı oldukça büyük önem arz etmekte olup araştırma ve geliştirme çalışmaları her geçen gün hız kazanmaktadır. Şekil 2.7 ile katalizörün aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi gösterilmektedir [48].



Şekil 2.7. Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi

2.4.1. Katalizör çeşitleri

Katalizör sınıflandırması üç ana gruptan oluşan homojen, heterojen ve biyokatalizör çeşitlerini içermektedir. Homojen katalizörde reaksiyon bileşenleri ve katalizör aynı fazda bulunurken heterojen katalizörlerde reaksiyon bileşenleri ile katalizör farklı fazda bulunur. Biyokatalizörler olarak adlandırılan katalizörler ise canlı formda bulunan hücrelerden (enzimlerden) oluşmaktadır. Katalizör çeşitlerinin sınıflandırılması Şekil 2.8 ile şematik olarak gösterilmektedir [49] .



Şekil 2.8. Katalizörlerin çeşitlerinin sınıflandırılması

2.4.1.1. Homojen katalizörler

Homojen katalizörler reaktantlar ile aynı fazda, hafif reaksiyon koşulları altında reaksiyonun yüksek aktivitesine ve seçiciliğine yol açan, aralarında yüksek etkileşim ile sonuçlanan yüksek homojenlik gösteren genellikle sıvı fazda gerçekleşen reaksiyonlarda kullanılır. Organik sentezde yaygın olarak kullanılan Brønsted ve Lewis asitlerinden, metal komplekslerine, metal iyonlarına, organometalik komplekslere, organik moleküllere kadar çok çeşitli homojen katalizörler olduğu bilinmektedir [50].

2.4.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, reaksiyon bileşenlerinden farklı bir fazda bulunur. Katalizörlerin reaksiyon ortamına göre farklı bir fazda olması, heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre en büyük avantajını açıklar, çünkü heterojen katalizörlerin ayrılmasını ve yeniden kullanılmasını homojen katalizörlere kıyasla basit ve ucuz hale getirir [50]. Heterojen katalizörler genellikle ince parçacıklar, tozlar, granüller olarak kullanılabilir. Bu katalizörler, katı destek (desteklenmiş katalizörler) üzerinde biriktirilebilir veya toplu biçimde (desteklenmemiş katalizörler) kullanılabilir.

Heterojen kataliz bir yüzey olayı olduğundan, katalizörlerin performansı maruz kalan yüzey alanına bağlıdır. Maruz kalan yüzey alanı partikül boyutu küçüldükçe artar, ancak daha küçük partiküller toplanma eğilimi gösterilebilir. Katı destek üzerinde katalitik aktif bölgenin bağlanması, katalitik parçacıkların topaklanmasını önler, dolayısıyla katalitik performansı iyileştirir. Genel olarak kullanılan organik katı destekler polimerler (polistiren), ko-polimerler (stiren-divinilbenzen) ve silika, zeolitler, alümina, aktif karbon, titanyum dioksit, grafen gibi inorganik destekler olabilir [51].

2.4.1.3. Biyokatalizörler

Canlı hücrelerin dışında spesifik kimyasal reaksiyonları katalize etmek için kullanılan doğal proteinler (enzimler) veya nükleik asitler (RNA ve DNA) biyokatalizör olarak adlandırılır. Enzimler, hayvan dokularından, bitkilerden ve mikroplardan (maya, bakteri veya mantar) elde edilir. Yüksek seçicilik, yüksek verimlilik, çevre dostu olma ve hafif reaksiyon koşulları, büyük ölçekli kullanımları için itici güçlerdir ve biyokatalizörleri geleneksel endüstriyel katalizörlere bir alternatif haline getirir [51].

2.4.2. Katalizör performans parametreleri

İyi bir katalizörün performansını gösteren ana özellikleri aktivite, seçicilik, tekrar kullanılabilirlik, kolay rejenerasyon kapasitesi, termal ve mekanik kararlılığa sahip olmasıdır [50].

2.4.2.1. Aktivite

Aktivite reaksiyonların katalizör kullanıldığında gerçekleşme hızının ne kadar etkin şekilde değiştiğini gösteren parametredir [51]. Katalizör aktivitesi, katalizörün bileşimine, yapısına ve morfolojisine dayanan, reaktantlar ve yüzey arasında anlık olarak oluşturulan kimyasal bağların doğası, sayısı ve gücü ilgilidir. Bu bağlamda, katalizör etkinliği büyük ölçüde aktif bileşene veya katalizör bileşimine dahil edilen bileşenlere bağlıdır. Genel olarak, heterojen bir katalizör, oranı diğer bileşenlerinkini aşan bir ana aktif bileşenden ve ikincil bileşenlerden oluşur. Katalitik aktiviteyi geliştirmek için dahil edilenler, katkı maddeleri veya bazen promotörler veya değiştiriciler olarak adlandırılır, promotör kendi başına katalitik özelliklere sahip olmayan bir maddedir; ancak katalizöre eklendiğinde özelliklerini iyileştirir [52].

2.4.2.2. Seçicilik

Seçicilik, belirli bir ürünün yüksek verimini sağlamak için katalizörün reaktantların dönüşümünü belirli bir yolda yürütme kapasitesi anlamına gelir. Bir reaktant veya bir dizi reaktant aynı anda bazı paralel reaksiyonlar yaşayabilir ve ardışık reaksiyonlarda daha fazla reaksiyona giren farklı ikincil ürünler elde etmek için farklı spesifik ürünlere yol açabilir bu durumda yüksek seçicilik, istenmeyen, rekabetçi ve ardışık reaksiyonların bloke edilmesini sağlayan katalizör özelliği olarak önem kazanır [52].

2.4.2.3. Kararlılık

Kararlılık, katalizör özelliklerinin katalitik işlem sırasında fark edilir bir şekilde değişmeyeceğini gösterir. Katalizör kararsızlığının nedenleri reaktördeki diğer maddeler ile temas sırasında aşınma yoluyla tane boyutu dağılımındaki değişiklik, yüzey alanı kaybıyla birlikte partikül aglomerasyonu, mekanik mukavemet kaybı, çalışma sırasında katalizörün yapısal hasarı, faz ve kimyasal değişimleri olabilir [52].

2.4.2.4. Tekrar kullanım

Deaktive edilmiş katalizörlerin performansı rejenerasyon yoluyla geliştirilebilir. Katalizör aktivitesi veya seçiciliği kullanım sırasında azalırsa, belirli bir işlem

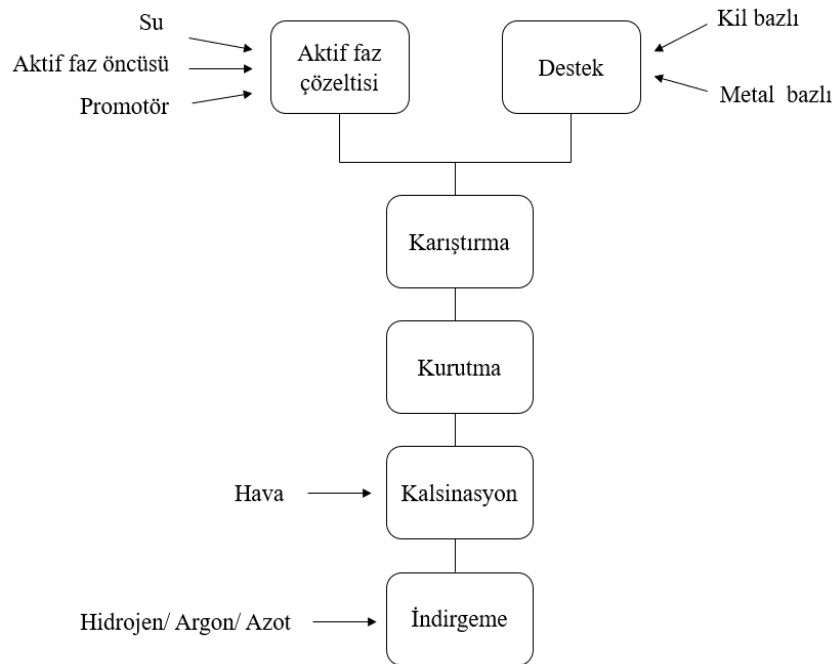
katalizörlerin uygun aktivitesinin veya seçiciliğinin geri yüklenmesine olanak tanır, tekrar kullanılabilirlik tanır [52].

2.4.2.5. Deaktivasyon

Bir katalizörün aktivitesi, çalışma ömrü boyunca birkaç farklı nedenden dolayı bozunmaya (deaktivasyon) maruz kalarak azalabilir. Katalizörün aktif bölgeleri, besleme akımındaki safsızlıkların adsorpsiyonu ile zehirlenebilir, bazı maddelerin parçalanması veya çatlaması sonucu oluşan karbonlu kalıntılar tarafından yüzeyin kirlenmesi ve gözeneklerin tıkanması, katalizörlerde parçacık büyümesi ve aglomerasyon yoluyla meydana gelen bir sinterleme işlemi ile hayati derecede yüzey alanını kaybedebilmektedir [53].

2.4.3. Katalizör sentez yöntemleri

Katalizör sentez yöntemlerinde kullanılan aktif faz öncüleri, destek malzemeleri, güçlendirici bileşenler (promotör) ve uygulanan basamaklar olarak karıştırma, kurutma, kalsinasyon, indirgeme işlemleri katalizörlerin performans özelliklerini çok önemli derecede etkilemektedir. Şekil 2.9 ile katalizör sentezleme süreçlerinde kullanılan temel basamaklar gösterilmektedir [54].



Şekil 2.9. Katalizör sentezi temel basamakları

Katalizör sentezleme basamaklarında yapılan her adım ile hazırlanan katalizörün aktivitesinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Katalizör sentezleme basamaklarının, kullanılan kimyasal ve destek malzemelerinin katalizör aktivitesine etkisi olduğu gibi kullanılan sentez yöntemlerinin de önemli etkisi bulunmaktadır. Emdirme, çöktürme, sol-gel ve iyon değiştirme yöntemleri katalizör hazırlamada sık kullanılmaktadır.

2.4.3.1. Emdirme

Bir destek üzerinde aktif faz olan bir katalitik türü dağıtmak için en basit ve muhtemelen en yaygın prosedür, önceden kurutulmuş desteğin yeni başlayan ıslaklığa katalitik fazın veya fazların öncül bir tuzunu içeren sulu veya sulu olmayan bir çözelti ile emprenye edilmesini içerir. Öncü tuz bir çözelti içinde çözülür, çözücü hacmi katalizörün gözenek hacmine eşittir ve bu çözelti, birkaç yüz atmosfere kadar kılcal kuvvetlerin sıvıyı gözeneklere çektiği desteğe yavaşça (bazen damla damla) eklenir. Çözeltinin eklenmesi, fazla çözücünün boncuklaşmasından da anlaşılacağı gibi, desteğin gözenekleri doyuncaya kadar devam eder. Emdirme işlemi hava, inert gaz ya da vakum altında 80-150 °C sıcaklıklarda öncü tuz kristallerinin destek malzemesinin gözeneklerine tutunması sağlanır. Bu şekilde, destek üzerinde kesin miktarda aktif fazın bulunması gerçekleştirilir.

2.4.3.2. Çöktürme

Çöktürme yönteminde metal tuzu çözeltisi destek karışımını pH değerini sodyum hidroksit (NaOH), amonyum hidroksit (NH₄OH) veya sodyum karbonat (Na₂CO₃) gibi bir baz ilavesiyle ayarlayarak taşıyıcının yüzeyinde ve gözeneklerinde bir hidroksit veya karbonat formunda katalizör öncüsünün çökeltmesi sağlanır. Çoğunlukla toz halde bulunan destek, tuz çözeltisine eklenir. Ardından alkali çözelti, tuz çözeltisi ve destek malzemesinden oluşan karışıma damla damla ilave edilerek karıştırılır. İlave edilen alkali çözelti ile katalizör öncü çözeltisi gözeneklerde çökerek desteğin iç yüzeyine kimyasal bağlanma ile tutunur. Çöktürme işleminden sonra katalizör, istenmeyen fazla iyonların uzaklaştırılması için yıkanır, kurutulur ve kalsine edilir [55].

2.4.3.3. Sol-jel

Sol-jel tekniği, malzemenin dokusal özellikleri üzerinde yüksek derecede bir kontrole ihtiyaç duyulduğunda ve ayrıca bileşenlerin moleküler ölçekte dağılmasının gerekli olduğu durumlarda benimsenir. Çok düşük safsızlık konsantrasyonlarına sahip öncüllerin kullanılması nedeniyle yüksek saflıkta malzemeler üretilebilir. Bu teknik, seramik ve ince filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sol-jel kimyası, sollar oluşturmak için metal tuzlarının hidrolizini, hidrolize edilmiş moleküllerin sol içinde yoğunlaşma reaksiyonlarını ve ardından bir makro-molekül oluşturmak için jelleşmeyi kapsar. Jel kurutulur ve nihai ürünü elde etmek için katalizör kalsine edilir [56].

2.4.3.4. İyon değıştirme

Bu yöntem kullanılarak katalizör hazırlama sırasında kuru katalizör parçacıkları, 25-80°C’de uygun metal tuzu çözeltisinde belirli bir süre bekletilir. Verimli bir katalizör elde etmek için anyon veya katyonları oluşturan tuzun, etkin bir iyon değışimi ile desteğın yüzeyine adsorplanması sağlanmalıdır. Yavaş adsorpsiyon ya da iyon değışiminin olduğu tuz-destekli sistemlerde genellikle katalitik maddenin düzenli depolanması istenir [55].

2.4.4. Katalizör karakterizasyon yöntemleri

Karakterizasyon, katalizör gelişiminin önemli bir yönüdür. Katalizör özellikleri ile katalitik performans arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılması için hem heterojen katalizörde kullanılan katıların hem de katalizörlerin yüzeylerinde bulunan adsorbantların ve ara ürünlerin yapısının, mekanik, termal ve kimyasal özelliklerinin aydınlatılması hayati önem taşır. Daha aktif, seçici ve dayanıklı katalizörler geliştirmek ve ayrıca reaksiyon koşullarını optimize etmek için katalizörlerin karakterizasyon bilgilerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Katalizörlerin kimyasal bileşim, yüzey morfolojisi, termal, fiziksel ve kimyasal yapıları gibi özelliklerinin belirlenmesi için uygulanan pek çok karakterizasyon yöntemi bulunmaktadır [57]. Çizelge 2.3 ile en sık kullanılan bazı karakterizasyon teknikleri ve kullanım amaçları verilmektedir [58].

Çizelge 2.3. Karakterizasyon teknikleri ve kullanım amaçları

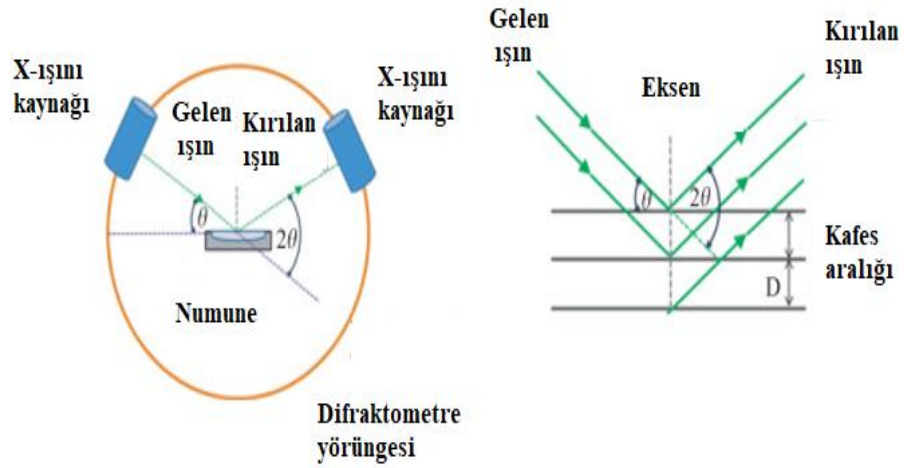
Teknik	Kullanım amacı
X-Işınları floresans (XRF)	Kimyasal bileşimi belirlemek
X-Işını difraktometrisi (XRD)	Kristal fazları belirlemek
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	Moleküler titreşimleri belirlemek
Termogravimetrik analiz (TGA)	Termal değişimi belirlemek
Brunauer, Emmett ve Teller (BET)	Yüzey alanı ve gözenek çapını ölçmek
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	Yüzey morfolojisini belirlemek
Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi (EDS)	Kimyasal kompozisyonu belirlemek

2.4.4.1. X-Işınları floresans

XRF, X-ışın demetinin numuneye yönlendirildiği bir görüntüleme tekniğidir. Işınlardan geçişler nedeniyle yayıldığı ve yayılan X-ışınlarının yoğunluklarının dalga boyu ve konumunun bir fonksiyon olarak algılandığı analiz yöntemidir. Bu enerjiler her elemente özgü olduğundan, uzamsal olarak çözölmüş kimyasal kompozisyonunu belirlemek için X-ışını floresansı kullanılmaktadır. Dalga boyunun yoğunluğuna bağlı olarak ise nicel şekilde kompozisyon tayini yapılmaktadır [59].

2.4.4.2. X-Işını difraktometrisi

XRD, tahribatsız bir tekniktir, yani analiz sırasında numune zarar görmez. XRD sırasında, monokromatik bir X-ışını, genellikle 2-100 derece aralıklarında farklı açılarda bir numuneye çarpar. Belirli bir kafes düzlemindeki bir atom ile gelen monokromatik radyasyon arasındaki yapıcı girişim, kırınımlı bir X-ışını oluşmasına yol açar. Bu kırınım röntgeni algılanır ve işlenir ve veriler veri toplama yazılımı aracılığıyla kaydedilir ve görüntülenir. X-ışını belirli bir kafes aralığı ile belirli bir dizi kristalografik düzlem üzerine geldiğinde ve difraktogramda bir tepe oluşturduğunda sonuç alınır. XRD tekniğinde oluşan kırınımın temeli Bragg tarafından keşfedilmiştir. Şekil 2.10 ile XRD kırınımının temelini ifade eden Difraktometre aparatı ve paralel kafes düzlemlerinde kırınım şeması verilmektedir [60].



Şekil 2.10. Difraktometre aparatı ve paralel kafes düzlemlerinde kırınım şeması

Dalga boyları ve kafes düzlemi arasındaki ilişki Eşitlik 2.4 ile verilen Bragg denklemi ile ifade edilmektedir.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4 ile verilen Bragg denkleminde n kırınım sırasını, λ X-ışınının dalga boyunu, d iki kafes arasındaki boşluğu ve θ ise gelen X ışınlarının açısını ifade etmektedir.

XRD sonucu ile parçacıkların kristal boyutunu hesaplamak için Eşitlik 2.5 ile verilen Debye-Scherrer denklemi kullanılmaktadır.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 ile verilen Debye-Scherrer denkleminde D parçacık boyutunu, λ X-ışınının dalga boyunu, β pik genişliğini ve k Scherrer sabitini ifade etmektedir [61].

XRD analizi numune hakkında aşağıda sıralanan bilgilerin açığa çıkmasını sağlar.

- Kristal fazın kalitatif ve kantitatif tanımlanması,
- Yığın halinde veya ince filmlerde malzemenin kristal veya amorf oranının belirlenmesi,
- Genellikle Scherrer denklemi kullanılarak ortalama kristal boyutunun hesaplanması,
- İnce filmlerin ve çok katmanlı yığınların tercih edilen yöneliminin belirlenmesi.

2.4.4.3. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi

FTIR, spesifik adsorbantları karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. Lokalize doğası ve moleküler titreşimlerin belirli kimyasal özgüllüğü nedeniyle, FTIR spektrumları bilgi açısından oldukça zengindir ve adsorbant ile katalizörün yüzeyindeki koordinasyonu hakkında hem yapısal hem de kimyasal bileşim bilgisi verir. Moleküler özgüllüğü, iyi duyarlılığı ve çok yönlülüğü nedeniyle FTIR spektroskopisi, katalizör karakterizasyonu için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Bununla birlikte, FTIR analizi katalitik çalışmalar için birkaç sınırlamaya sahiptir. Özellikle, katı tarafından radyasyonun güçlü absorpsiyonu, analiz için mevcut olan titreşim enerjisi penceresini sıklıkla sınırlar. Ayrıca, FTIR absorpsiyon bantlarının yoğunluğunu nicel analiz için kullanmak zordur. Son olarak, özellikle çok sayıda titreşim modu olan karmaşık molekülleri içeren durumlarda FTIR spektrumlarını yorumlamak her zaman kolay değildir [60].

2.4.4.4. Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz (TGA), bir numune sabit bir hızda ısıtılırken meydana gelen ağırlık değişimini izleyerek bir malzemenin termal kararlılığını ve uçucu bileşen fraksiyonunu belirlemek için kullanılan analitik bir tekniktir. Ölçüm normalde hava, helyum, argon veya azot gibi bir atmosferde gerçekleştirilir ve ağırlık, artan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [62]. TGA deneyinde kullanılan atmosfer önemli bir rol oynar ve reaktif, oksitleyici veya inert olabilir.

TGA ölçümünün sonuçları genellikle sıcaklık ve/veya zamana karşı kütle veya kütle yüzdesinin çizildiği bir TGA eğrisi olarak görüntülenir. Alternatif ve tamamlayıcı bir teknik, sıcaklık veya zamana göre TGA eğrisinin birinci türevinin kullanılmasıdır. Bu, kütlenin değişme hızını gösterir ve diferansiyel termogravimetrik veya DTG eğrisi olarak bilinir. Kütle değişiklikleri, numune malzemeyi birkaç farklı yoldan biriyle gevşettiğinde veya çevredeki atmosferle reaksiyona girdiğinde meydana gelir. Bu, TGA eğrisinde adımlar veya DTG eğrisinde tepe noktaları üretir. Farklı etkiler, bir numunenin kütle kaybetmesine, hatta kazanmasına ve dolayısıyla TGA eğrisinde değişim basamakları üretmesine neden olabilir. TGA eğrisinde oluşan değişim noktalarının nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Uçucu bileşenlerin buharlaşması gazların, nemin ve diğer uçucu maddelerin desorpsiyonu ve adsorpsiyonu, kristalizasyon suyu kaybı olabilir,
- Metallerin havada veya oksijende oksidasyonu olabilir,
- Organik maddelerin hava veya oksijende oksidatif bozunması olabilir,
- Gaz halindeki ürünlerin oluşumu ile inert bir atmosferde termal bozunması, organik bileşiklerle bu işlem, piroliz veya karbonizasyon olarak bilinir,
- Başlangıç maddesinin atmosferden alındığı heterojen kimyasal reaksiyonlar, örneğin hidrojen içeren bir temizleme gazı ile indirgeme reaksiyonları. Ayrıca, bir ürünün geliştirildiği reaksiyonlar, örneğin dekarboksilasyon veya kondenzasyon reaksiyonları olabilir,
- Ferromanyetik malzemeler, bazı malzemelerin manyetik özellikleri sıcaklıkla değişir,
- Nem kontrollü bir deneyde su alımı veya kaybı olabilir [63].

2.4.4.5. Brunauer, Emmett ve Teller

BET teorisinin temel unsuru, malzemenin yüzeyinde bir gazın adsorpsiyonu ile ilişkilidir. Bu fenomene, parçacıkları adsorbe eden bir maddenin yüzeyinde atomlar, iyonlar veya moleküllerden oluşan adsorbant filmi tarafından oluşturulan Van der Waals kuvvetleri neden olur. Adsorpsiyon işlemi fiziksel veya kimyasal olabilir. Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetleri ile ilgiliyken, kimyasal adsorpsiyon katı ile adsorbant (gaz) arasındaki kimyasal reaksiyonun bir sonucudur. Adsorbant malzeme üzerinde adsorbe edilen gazın miktarı, yüzey alanı ile ilişkilendirilebilir. Bu süreç üzerinde etkisi olan sıcaklık, basınç, malzemenin özellikleri gibi birkaç parametre vardır [64].

Gözenekler oldukça karmaşık boyut dağılımları gösterebilir ve genel olarak mikro gözenekler (ortalama gözenek çapı $d < 2$ nm), mezo gözenekler ($2 < d < 50$ nm) ve makro gözenekler ($d > 50$ nm) olmak üzere üç sınıfta gruplandırılabilir. BET analizi, gözenekli katalizörlerin yüzey alanını, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu, kataliz için uygun aktif bölgelerin sayısını, bu gözeneklere giren ve çıkan reaktantların ve ürünlerin difüzyon hızlarını ve kok ve diğer kirleticilerin birikimini belirlemede genellikle çok önemli bir rol oynar. Katılardaki gözeneklerle ilişkili yapısal parametreleri karakterize

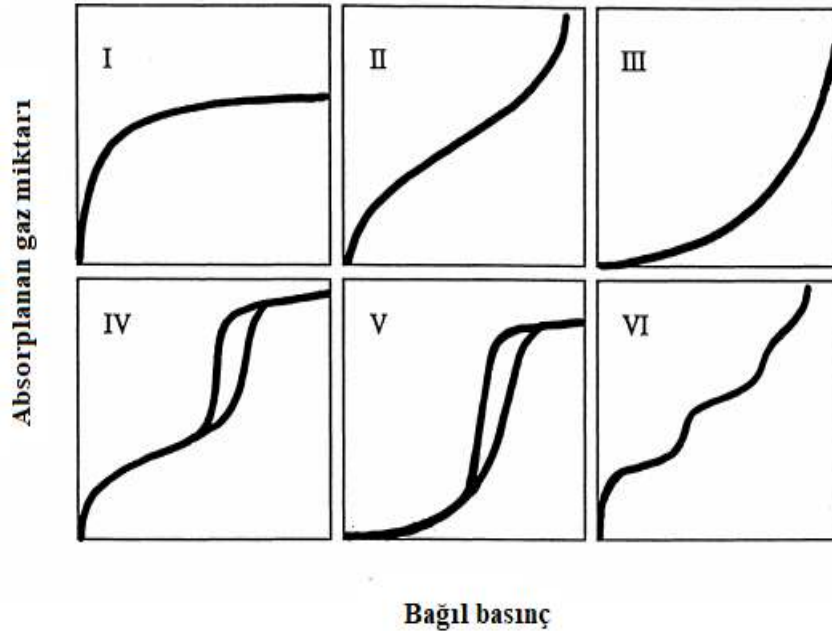
etmek için kullanılan en yaygın yöntem, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi genellikle azotun adsorpsiyon hacminin kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Adsorpsiyon verilerinin analizi için, en yaygın Langmuir ve BET denklemleri ve t-plot, Horvath–Kavazoe (H–K) ve Barrer, Joiyner ve Halenda (BJH) yöntemleri gibi bir dizi model geliştirilmiştir. BET modeli ve denklemi genellikle en çok tercih edilen yöntemdir ve genellikle toplam yüzey alanlarının ölçümü için kullanılır [57]. Eşitlik 2.6 ile BET denklemi verilmektedir.

$$\frac{p/p_0}{n(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6’da n, p/p₀ bağıl basıncında adsorbe edilen gazın spesifik miktarıdır, n_m adsorbe edilen gazın tek tabaka kapasitesidir, p basıncıdır, p₀ adsorpsiyon sıcaklığında adsorbe edilen bir maddenin doyma basıncıdır ve C ise BET sabitidir.

BET izoterminin bilgisi ve bu verilerden elde edilen BET grafiğinin izoterm türü IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) sınıflandırmasına göre altı farklı şekilde sınıflandırılır [64]. Şekil 2.11 ile IUPAC sınıflandırmasına göre belirlenen izoterm eğrileri verilmektedir [65].



Şekil 2.11. IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm eğrileri

BET izotermi aşığıdaki anlatıldığı gibi karakterize edilebilir.

- I. Mikro gözenekli katılar için tipik olan tersinir tip I izoterminin iki modeli vardır. Biri mikro gözenek genişliği ≈ 1 nm'nin altında olan malzemeler için elde edilirken, diğeri hem daha geniş mikro gözenekler hem de dar mezo gözenekler (≈ 2.5 nm) içeren katılar içindir.
- II. Tersinir tip II izoterm, gözeneksiz veya büyük gözenekli malzemelere karşılık gelir. Tek tabakalı kaplama tamamlanırsa, çok tabakalı adsorpsiyonun başlangıcını gösteren daha kademeli bir eğriliğın aksine, eğrilik değışikliğı keskin şekilde oluşur.
- III. Adsorban ve adsorbant arasındaki etkileşimler zayıf olduğunda Tip III izoterm elde edilir. Bu izotermde, tek tabaka kapsamı/oluşumu hakkında bilgi verilememektedir.
- IV. Tip IV izoterm, her ikisi de gözeneklerin genişliği ile ilgili olan iki desene sahiptir. Genişlik boyutu, malzemenin adsorpsiyon özellikleri ve sıcaklığı ile ilgili olan kritik genişlikten daha büyükse farklı izoterm elde edilir. Çelişkili bir şekilde, daha küçük genişliklere sahip mezogözeneklere sahip malzemeler için bir diğeri bir tip IV izotermi gözlemlenir ve mezogözenekli malzemeler için ortaktır.
- V. Tip V izotermin şekli, tip III izotermin şekline benzer şekilde düşük p/p_0 aralıklarında görülür. Bu fenomen, zayıf adsorban-adsorbant etkileşimlerine bağlanabilir.
- VI. Tip VI izotermi, oldukça homojen gözeneksiz yüzeylere sahip malzemelerin çok katmanlı adsorpsiyonu için tipiktir. İzoterm, malzemeye, gaza ve sıcaklığa bağli olarak kademeli bir eğri şeklindedir [64].

2.4.4.6. Taramalı elektron mikroskobu

SEM, katı katalizörlerin morfolojisinin ve boyutunun belirlenmesi için yararlı olan bir tekniktir. Elektron mikroskobu iki yöntemden birinde gerçekleştirilebilir. Numune yüzeyi üzerinde iyi odaklanmış bir elektron demetinin taranmasıyla veya bir iletim düzenlemesindeki tarama kullanılarak analiz gerçekleştirilir. Taramalı elektron mikroskobunda, ikincil veya geri saçılmış elektronların verimi, birincil elektron ışınının konumunun bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve yüzeyin morfolojisini belirlemek için

kullanılan sinyalin kontrastı ayarlanır. Özel SEM cihazları, 5 nm'ye kadar çözünürlüklere sahip olabilir, ancak çoğu durumda SEM, yalnızca katalizör parçacıklarının ve mikrometre boyutlarındaki yüzeylerin görüntülenmesi için iyi bir seçenektir [57].

Taramalı elektron mikroskopu analizi vakum, voltaj, dedektör, ışın demetleri, elektron tabancası gibi birkaç önemli bileşenden oluşmaktadır. Elektron tabancası, tipik olarak elektronları 1-30 kV hızlandırma voltajı aracılığıyla hızlandırır. 15-30 kV elektronlar tipik olarak rutin görüntüleme için kullanılır. SEM uçucu bileşenlerinin buharlaşmasını engellemek ve cihazı korumak amacıyla düşük basınçta genellikle $0.1-10^{-4}$ Pa vakum altında çalışır. Elektromanyetik lensler, elektronları bir ışına odaklamak, ışın astigmatizmini ayarlamak, ışını numune boyunca hareket ettirmek ve görüntü oluşturmak için ışın demetlerini kullanılır. Dedektör ise hem yüzey yapısının görüntülenmesini hem de numune yüzeyinin kimyasal bileşimini belirlemek için kullanılır. Modern makinelerde, ayarlanabilir tarama boyutları, tarama hızı/nokta bekleme süresi ve model tekrarı dahil olmak üzere bir dizi farklı tarama parametreleri bulunur [57] .

2.4.4.7. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Taramalı elektron mikroskopu cihazında kullanılan X-ışınları ile ayrı bir dedektör tarafından yapılan bir diğer analiz yöntemidir. X-ışını detektörü, numunenin görüş alanı içinde, haznenin içinde bulunur. Enerji dağılımlı X-ışını analizinde X-ışınları enerjilerine göre sayılır. EDS dedektörleri, bireysel X-ışınlarını elektron-delik çiftlerine dönüştüren ve daha sonra bir elektronik akım oluşturan yarı iletken çiplere dayanmaktadır. Üretilen elektronik sinyal, gelen X-ışınının enerjisiyle orantılıdır. Bu şekilde, birkaç dakikalık bir toplama süresi boyunca, dedektör, numune üzerinde seçilen bir konumda verilen enerjinin tespit edilen X-ışınlarının sayısını sayabilir ve numune yüzeyinin kimyasal bileşimini nicel olarak verebilmektedir [66].

2.5. Dolomit

Dolomit özelliklerinin kalsitten farklı olduğunu ilk kez Fransız Jeolog Deodat de Dolomieu tarafından 1771 yılında belirlenmiştir.

Dolomit coğrafi olarak geniş alanlarda yüzlerce hatta binlerce metre yeryüzünde kayaları oluşturan özgül ağırlığı 2,8 ile 2,9 g/cm³ olan bir mineraldir. Mohs skalasına göre sertliği 3,5-4 arasındadır. Dolomit, kimyasal formülü CaMg(CO₃)₂ olan kalsiyum magnezyum karbonat bileşiği olarak bilinir. Dolomitler renksiz, beyaz, pembe, yeşil, gri, kahverengi veya siyah olabilir.

Dolomitin kimyasal bileşimleri bulundukları coğrafyalara bağlı olarak değişiklik gösterse de temel bileşenleri kalsiyum, magnezyum ve karbondur. Kalsiyum ve magnezyumun ağırlık yüzdeleri dolomitlerin etkinliğinin ana belirleyici faktörüdür ve dolomit sınıflandırılmasında kullanılmaktadır [67]. Çizelge 2.4 ile kimyasal içeriklerine göre dolomitlerin sınıflandırılması verilmektedir [68].

Çizelge 2.4. Kimyasal içeriklerine göre dolomit sınıflandırılması

% CaCO ₃ içeriği	% MgCO ₃ içeriği	Adlandırma
-	45,6 >	Saf dolomit
-	43 >	Yüksek magnezyumlu dolomit
95 >	-	Yüksek kaliteli kireçtaşı
97,5 >	-	Çok yüksek kaliteli kireçtaşı

Dolomit ticari olarak çeşitli ısı değerlerinde uygulanan termal işlemlere göre de üç farklı şekilde adlandırılmaktadır. Isıl işlem uygulanmamış dolomite ‘ham dolomit’, 1100 °C’de ısıl işleme tabi tutulmuş dolomite ‘kalsine dolomit’, 1650-2100 °C arasında ısıl işleme tabi tutulmuş dolomit ise ‘sinter dolomit (dead burned)’ olarak adlandırılmaktadır.

Dolomit, dünyada ve Türkiye’de rezervi bol ve genellikle ucuz olan doğal bir mineraldir. Endüstride pek çok alanda kullanımı olan önemli kayalardan biridir [68].

2.5.1. Dolomitin kullanım alanları

Dolomit fiziksel ve kimyasal yapısının sağladığı özellikler sayesinde birçok endüstri alanında kullanımı olan minerallerdendir. En sık kullanıldığı alanlar ise yüksek ısıya karşı termal dayanımının yüksek olması nedeniyle demir-çelik ve seramik sektörleridir. Diğer sektörlerdeki kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Deniz suyundan MgO üretimi sırasında katkı maddesi olarak,
- Yol inşaatlarında mıcır ve beton yapımında dolgu maddesi olarak,
- Cam ve soda sanayinde üretimde MgO kaynağı olarak,
- Zirai amaçlı, gübre yapımında dolgu maddesi olarak ve toprak ıslahında,
- Seramik sanayinde seramik bünye ve sırlarında,
- Suyun filtrasyonunda,
- Kimya sanayinde beyazlatıcı olarak,
- Boya sanayinde dolgu maddesi olarak,
- Gazlaştırma proseslerinde CO₂ tutucu katalizör ve yatak materyali olarak, kullanımı bulunmaktadır [69].

2.5.2. Dünyada dolomit

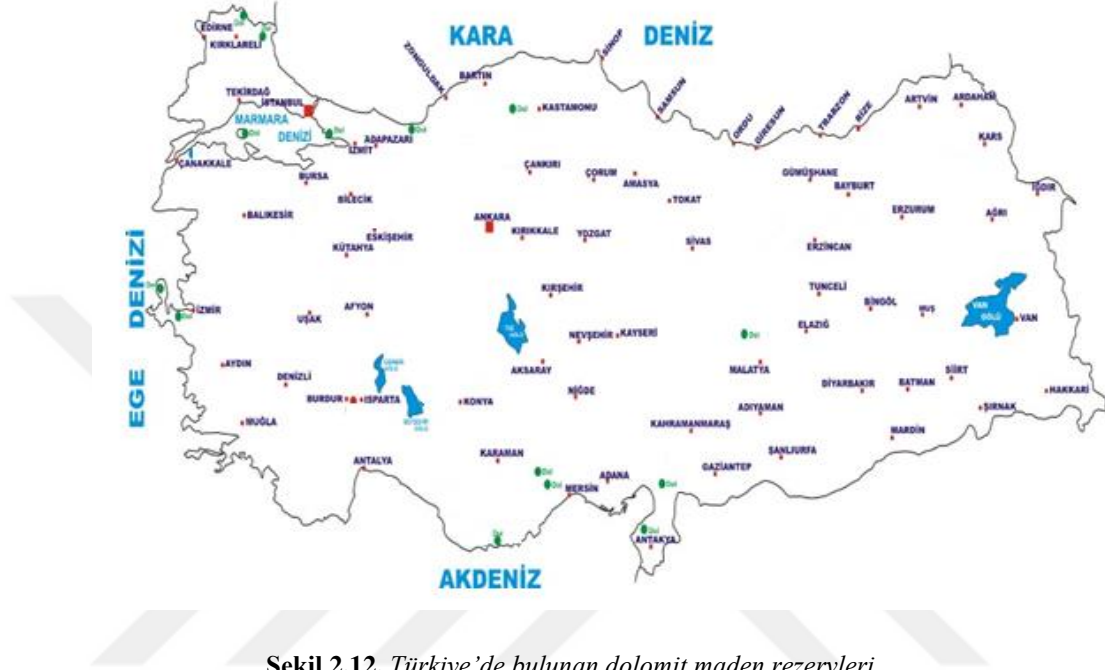
Karbonat kayaç gruplarının parçası olan dolomit rezervinin Dünyadaki rakamsal verilerine dair bilgiye ulaşılamamış olsa da yeryüzünde %75 civarında tortul kayaç gruplarının bulunduğu bilinmektedir. Bu bilgiye dayanarak dolomit rezervinin çok yüksek rakamlarda olduğu tahmin edilmektedir.

Dolomit, rezerv problemi olmayan Dünyada ve Türkiye’de oldukça geniş bir yayılıma sahip olan bir mineraldir. Amerika, 120 milyon ton civarında olan dünya dolomit üretiminin yarısını karşılamaktadır. Amerika dışında Avusturya, Belçika, Japonya, İngiltere, Polonya, Kanada, Brezilya, İspanya, Avustralya ve Almanya yılda 1 milyon tonun üzerinde dolomit üretimi yapan diğer ülkelerdir [70].

2.5.3. Türkiye’de dolomit

T.C. Kalkınma Bakanlığı Madencilik Politikaları raporunda verilen Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü 2017 yılı maden rezervleri rakamlarına göre 19 milyar tonun üzerinde görünür ve muhtemel dolomit rezervi bulunduğu paylaşılmaktadır. Aynı raporda paylaşılan yıllık ihracat rakamlarına bakıldığında ise 28 bin ton üzerinde dolomit ihracatının yapıldığı bilgisi yer almaktadır [71]. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) bilgilerinin kullanıldığı 2019 yılı madencilik sektörü verilerine göre 60 bin ton dolomit ihracatından 3 milyon dolar gelir elde edildiği bilgisine ulaşılmaktadır [72].

Türkiye’de bulunan dolomit rezervleri çoğunlukla Marmara Denizi ve Akdeniz bölgesinde yoğunlaşmaktadır. Türkiye’de bulunan dolomit maden rezervleri (yeşil renkli noktalar) haritası Şekil 2.12 ile verilmektedir [69].



Şekil 2.12. Türkiye’de bulunan dolomit maden rezervleri

2.6. Metal Borhidrür Hidrolizi Reaksiyon Kinetiği ve Modelleri

Farklı sıcaklıklarda yürütülen deneylerden elde edilen verileri analiz etmek ve hidrojen üretimi için reaksiyon hızını belirlemek amacıyla elde edilen verilerin zamanın bir fonksiyonu olarak sodyum borhidrür konsantrasyonuna karşı ifade edilmesi gerekir.

Metal içerikli katalizörlerin kullanıldığı NaBH_4 hidrolizinin heterojen reaksiyonunun kinetiğinin araştırılmasında bilinen iki büyük zorluk vardır. İlk olarak reaksiyonun ekzotermik olması sistemin sabit sıcaklıkta kalmasını zorlaştırmaktadır. İkinci olarak NaBH_4 hidrolizinin pH'a duyarlı olması nedeniyle reaksiyon sırasında sistem pH'ın kontrolünün zor olduğu bilinmektedir. Bu zorluklara rağmen, NaBH_4 'ün farklı katalizörler üzerinde hidroliz kinetiği geniş çapta araştırılmış ve reaksiyon hızının pH'dan bağımsız olduğu bulunmuştur. Reaksiyon kinetiğinin anlaşılmasını sağlamak üzere n. dereceden reaksiyon kinetiği, güç yasası, yarı empirik, Langmuir–Hinshelwood ve Michaelis–Menten gibi farklı kinetik modeller üzerinde çalışılmıştır [73].

2.6.1. n. dereceden reaksiyon kinetiği

Reaksiyon hızı, reaksiyona giren maddelerin zamana bağlı değişimini ifade etmektedir. Reaksiyon hızının belirlenmesi için uygulanan modeller arasında bulunan n. dereceden reaksiyon kinetiği ile katalizör davranışı hakkında bilgi elde edilmektedir. Hacmi (V), derişimi (C_A), katalizör miktarı (m) ve reaksiyon hız sabiti (k) ile ifade edilen kesikli bir reaktör için birim hacimdeki tepkime hızı, n. dereceden kinetik modelde Eşitlik 2.7 ile verilmektedir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{m_{kat} k C_A^n}{V} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7, birim katalizör ve birim hacim başına olacak şekilde düzenlenirse Eşitlik 2.8 ifadesi elde edilir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8 integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 2.9 ifadesi elde edilir.

$$(C_A^{1-n}) = (n-1)kt + C_{A0}^{1-n} \quad (n \neq 1) \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'da t ile gösterilen zamana karşı derişim (C_A^{1-n}) verileri grafiğe geçirildiğinde eğim, n. dereceden reaksiyon için hız sabiti k ifadesini vermektedir [74].

2.6.2. İkinci dereceden reaksiyon kinetiği

İkinci dereceden reaksiyon kinetiği Eşitlik 2.10 ile ifade edilmektedir.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad (2.10)$$

Eşitlik 2.10'un integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 2.11 ifadesine ulaşılmaktadır.

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'de t ile gösterilen zamana karşı derişim verileri grafiğe geçirildiğinde bulunan eğim, ikinci dereceden reaksiyon için hız sabiti (k) ifadesini vermektedir.

2.6.3. Birinci dereceden reaksiyon kinetiği

Birinci dereceden reaksiyon kinetik modelini uygulamak için Eşitlik 2.12 kullanılmaktadır.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^1 \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12'nin integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 2.13 ifadesine ulaşılmaktadır.

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = kt \quad (2.13)$$

Eşitlik 2.13'te t ile gösterilen zamana karşı derişim verileri grafiğe geçirildiğinde bulunan eğim, birinci dereceden reaksiyon için hız sabiti k ifadesini vermektedir.

2.6.4. Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği

Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği modelinde n ifadesi 0 olarak alındığı için reaksiyon kinetiği derişimden bağımsız olmaktadır. Sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetik modeli için Eşitlik 2.14 ifadesi kullanılmaktadır.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^0 \quad (2.14)$$

Eşitlik 2.14'ün integrali alınır ve düzenlenirse Eşitlik 2.15 ifadesi elde edilir.

$$C_{A0} - C_A = kt \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15 ifadesinde zamana karşı derişim verileri grafiğe geçirildiğinde bulunan eğim, sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği için hız sabiti k ifadesini vermektedir.

2.6.5. Güç yasası

Sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonuna göre reaksiyona girenler 1 mol NaBH₄ ve 4 mol H₂O molekülüdür. α reaksiyon derecesi olmak üzere reaksiyona giren bileşiklere göre reaksiyon hızı güç yasası ifadesi ile Eşitlik 2.16 şeklinde yazılmaktadır.

$$-r_A = k [NaBH_4]^\alpha [H_2O]^\alpha \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16 ifadesinde hız sabiti k yerine [A exp (-Ea/RT)] yazılırsa Eşitlik 2.17 elde edilir.

$$-r_A = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) [NaBH_4]^\alpha [H_2O]^\alpha \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17’de aktivasyon enerjisi – E_a , sıcaklık T , ideal gaz sabiti R , Arrhenius sabiti A ile gösterilmektedir. Sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonuna çözelti alkalinitesi ve katalizör miktarının reaksiyon hızına etkisi olabilmektedir. Güç yasası modeline göre alkali sodyum borhidrür katalitik hidroliz reaksiyon hızının ifadesi için Eşitlik 2.17 kullanılmaktadır [75].

2.6.6. Langmuir-Hinshelwood modeli

Bu model sıfırıncı ve birinci dereceden kinetik modellerin adsorpsiyon katsayısı K_a ile bağlı önemini belirleyen ve sıcaklığa göre değişen bir kombinasyon modeli olarak kabul edilebilir.

Langmuir-Hinshelwood mekanizması iki ana basamaktan oluşmaktadır. Birincisi, katalizör yüzeyinde borhidrür $[BH_4^-]$ adsorpsiyonudur, ikincisi ise, adsorbe edilen bileşenlerin hidrojen oluşturma reaksiyonu basamağıdır. Bu model için reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 2.18 ile verilmektedir.

$$-r_A = k \frac{K_a [BH_4^-]}{1 + K_a [BH_4^-]} \quad (2.18)$$

Eşitlik 2.18’de reaksiyon hız sabiti k , denge sabiti K_a , borhidrür derişimi $[BH_4^-]$ ile ifade edilmektedir [73].

2.6.7. Michaelis-Menten modeli

Temelde iki basamaktan oluşan Michaelis-Menten modelinde birinci basamak, reaktant ve katalizörün etkileşimini, bir kompleks ara maddenin oluşumunu içerirken, ikinci basamak kompleks ara maddenin ürün ve rejenere katalizöre ayrışmasını içermektedir. Bu model için reaksiyon hız ifadesi Eşitlik 2.19 ile sağlanmaktadır.

$$-r_A = k \frac{M_0 [BH_4^-]}{K_M [BH_4^-]} \quad (2.19)$$

Eşitlik 2.19’da Michaelis sabiti K_M , reaksiyon hız sabiti k , borhidrür derişimi ise $[BH_4^-]$ ile ifade edilmektedir [73].

2.7. Metal Hidrürlerden Hidrojen Üretimi ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Tetrahidroboratlar olarak da bilinen metal hidrürler, gravimetrik hidrojen içeriği yüksek olan hidrojen depolama özelliğine sahip bileşiklerdir. Hidroboratlar, suda tehlikesiz bir şekilde çözülebilen ender metal hidrürler arasındadır ve bu benzersiz özellik, kararlılıklarına atfedilir. Hidroboratların daha basit anyon ailesi (tipik olarak kompleks metal borhidrürler), hidrojen içeren bileşiklerin daha yaygın grubudur. Alkali geçiş metali borhidrürleri, yüksek gravimetrik hidrojen depolama yoğunlukları ve ayarlanabilir özellikleri nedeniyle dünya çapında bilim insanları ve araştırmacılar arasında büyük ilgi görmüştür. LiBH_4 ve NaBH_4 yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen depolama yoğunlukları nedeniyle tüm kompleks metal borhidrürler arasındaki en yüksek potansiyel hidrojen depolama özelliklerine sahip malzemeler oldukları bilinmektedir. Borhidrürler, yüksek termodinamik stabiliteye sahiptir ve bu nedenle ortam koşullarındaki basınç ve sıcaklıklarda yavaş reaksiyon kinetiklerine sahiptirler. Borhidrürlerden alkali çözelti ortamında hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi reaksiyonlarının kinetiğini arttırmak için uygun maliyetli, yenilikçi yöntemlerle sentezlenen ve etkin katalizör geliştirme çalışmaları üzerinde yapılmış olan birçok çalışma bulunmaktadır [76]. Ru, Pt, Au, Pd gibi asil metal bazlı katalizörler, katalitik NaBH_4 hidrolizi için tatmin edici sonuçlar vermesine rağmen, bunların büyük ölçekli uygulamada kullanımları aşırı maliyetleri ve az bulunan rezervleri nedeniyle sınırlı olmaktadır. Bu amaçla maliyet olarak daha uygun olan Ni, Fe, Co gibi aktif metal içeren katalizörlerin araştırılmasına büyük ilgi duyulmaktadır. Ek olarak, geçiş metallerinin destek malzemesi ile birleştirilmesi sadece katalitik performansı iyileştirmeye ve katalizörün aktif merkezlerinin aglomerasyonunu azaltmaya katkıda bulunmaz, aynı zamanda katalizörün yüzey alanını artırır ve aktif fazın daha iyi dağılmasını sağlar. Bu nedenle, sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonunda kullanılan katalizörlerde Al_2O_3 , Ni köpük, TiO_2 , çok duvarlı karbon nanotüp, aktif karbon, sepiyolit gibi çeşitli destek malzemeleri kullanılmaktadır [46].

Kılınç ve ark., NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi için Al_2O_3 destekli %1 nikel içeren Ni bazlı kompleks katalizör sentezlemişler ve hidroliz reaksiyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Al_2O_3 destekli nikel bazlı kompleks katalizör için Arrhenius aktivasyon enerjisini 27,29 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Ayrıca çalışmada kullanılan

katalizörün tekrar kullanılabilirliğini incelemiş ve katalizörün beşinci kullanımdan sonra bile %100 aktivitesini koruduğunu, NaBH_4 'ün reaksiyon hız mertebesi için n değerini ise yaklaşık 0,33 olarak bulduklarını bildirmişlerdir [77].

Ghodke ve ark., nikel nano parçacıkları katalizörünü termal plazma yolu ile sentezlemişler ve elde edilen katalizörü sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için değerlendirmişlerdir. NaBH_4 'ün başlangıç konsantrasyonunun, pH ve çözelti sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisini araştırdıkları çalışmada NaBH_4 konsantrasyonuna göre birinci dereceden reaksiyon kinetiğinin sergilendiğini, katalizörün 5 ardışık test döngüsü sırasında kararlı olduğunu ve aktivasyon enerjisinin 69,76 kJ/mol olarak belirlendiğini rapor etmişlerdir [78].

Wang ve ark., nano yapılı Ni-B katalizörlerini kullanarak sodyum borhidrür hidrolizinden hidrojen üretimi için katalitik performansını araştırmışlardır. Çalışmalarında, en yüksek hidrojen üretim hızını 4991,8 mL/g_{kat}.dk olarak ve aktivasyon enerjisini 36,3 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ni-B katalizörünün yüksek stabilite göstererek katalitik aktivitesini 5 tekrar kullanım döngüsünden sonra başlangıç değerinin yaklaşık %80,5'ine kadar koruyabildiğini ortaya koymuşlardır. Ek olarak, indirgeyici maddenin konsantrasyonunun, hidrojen üretim performansı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu göstermişlerdir [79].

Lai ve ark., sodyum borhidrür hidrolizini kolaylaştıracak bir metalik nikel katalizörün doğrudan NaBH_4 nano parçacıkları üzerine desteklendiği nano kompozit $\text{NaBH}_4@\text{Ni}$ katalizörü sentezledikleri çalışmalarında 10-60 °C arasında değişen reaksiyon sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. En yüksek hidrojen üretim hızını 39°C reaksiyon sıcaklığında sodyum borhidrür hidrolizi ile 6100 mL/g_{kat}.dk olarak elde etmişlerdir [80].

Xin ve ark., destekli NiCo_2O_4 /zeolit katalizörünü sinterleme yöntemiyle birleştirilmiş homojen birlikte çöktürme ile hazırlamışlardır. NiCo_2O_4 /zeolit katalizörünün karakterizasyon sonuçlarına göre NiCo_2O_4 mikro kürelerinin zeolit üzerinde etkin olarak yüklendiğini ve gözenekli yapılar oluşturduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada, sıcaklığın, katalizör miktarının, NaOH ve NaBH_4 başlangıç konsantrasyonlarının NaBH_4 hidrolizinin üzerindeki etkilerini incelemişlerdir.

NiCo₂O₄/zeolit katalizörü kullanılarak NaBH₄ hidrolizi ile ulaşılan en yüksek hidrojen üretim hızının 6219 mL/g_{kat}.dk olarak bulmuşlardır [81].

Tuan ve ark., yaptıkları çalışmada hazırlanan altıgen plaka benzeri Co₃O₄ malzemesinin üretilmesi ve sentezledikleri katalizörün sodyum borhidrür hidrolizi ile hidrojen üretimi üzerine katalitik aktivitesinin etkisini incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda sentezledikleri katalizörün değerli metal katalizörler ile karşılaştırıldığında, nispeten düşük bir aktivasyon enerjisi (35,12 kJ/mol) gösterdiğini, kararlı ve etkili katalitik aktiviteye sahip olduğunu, 10 ayrı kullanım döngüsüne kadar yeniden kullanılabilir olduğunu bildirmişlerdir [82].

Chou ve ark., sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinden hidrojen üretimi için indirgenmiş grafen oksit üzerine yüklenen bimetalik Ni-Co nano parçacık katalizörlerinin (Ni-Co/r-GO) hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine yaptıkları çalışmada NaOH ve NaBH₄ konsantrasyonları gibi hidroliz reaksiyonunu etkileyen proses parametrelerinin yanı sıra katalizör yüklemeleri ve reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları Ni-Co/r-GO katalizörleri kullanılarak gram NaBH₄ başına 0,1 g katalizör miktarı ile ağırlıkça %10 NaBH₄ ve ağırlıkça %5 NaOH'den oluşan reaksiyon koşulunda hidrojen üretim hızını 1280 mL/g_{kat}.dk ve reaksiyonun aktivasyon enerjisini 55,12 kJ/mol olarak belirlemişlerdir [83].

Sun ve ark., tek adımlı piroliz yöntemi kullanılarak yeni, yüksek dağılımlı ve yüksek stabiliteye sahip kobalt karbon küre katalizörleri hazırladıkları çalışmalarında sodyum borhidrürün hidrolizi için iyi bir katalitik aktivite sergileyerek 5392 mL/g_{kat}.dk ile yüksek hidrojen üretim hızı elde etmişlerdir. Arrhenius aktivasyon enerjisini ise 32,7 kJ/mol olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, katalizörün neredeyse hiç toplanma ve dökülme olayı olmaksızın beş ardışık çalıştırmadan sonra ilk katalitik aktivitesinin %85,2'sini koruyarak mükemmel bir dayanıklılık gösterdiğini rapor etmişlerdir [84].

Liang ve ark., modifiye edilmiş akımsız bir kaplama yöntemi kullanılarak, bir alkali sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretmek için Ni köpük destek üzerinde gözenekli bir Fe-Co-B katalizörü hazırlamışlardır. NaBH₄, NaOH konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığının hidroliz reaksiyon kinetiği üzerindeki etkilerini araştırdıkları çalışmada 30 °C'de ağırlıkça %15 NaBH₄ ve ağırlıkça %5 NaOH çözeltisinde 22000

mL/g_{kat}.dk ortalama hidrojen üretim hız değerine ulaşıldığı ve hidrolizin aktivasyon enerjisini 27 kJ/mol olarak belirlemiştir [85].

Narasimharao ve ark., farklı kobalt oksit yüklemelerine sahip çok duvarlı karbon nanotüp destekli katalizörler (Co/MWCNT) sentezlemiştir. NaBH₄ hidrolizinde katalizörlerin performansına Co yüklemesi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi bazı parametrelerin etkisini araştırılmışlardır. NaBH₄ hidrolizinde hidrojen üretim hızını 35 °C'de Co/MWCNTs-20 katalizörü için 409 mL/g_{kat}.dk olarak bulmuşlardır. Elde edilen katalizör tekrar kullanılabilirlik sonuçlarına göre Co/MWCNT katalizörlerinin hafif bir aktivite kaybıyla beş döngü için yeniden kullanılabileceğini ortaya koymuşlardır [86].

Saka ve ark., alternatif bir yaklaşımla asetik asit ile aktive edilen kaolin destek malzemesi üzerinde CoB katalizörü (CH₃COOH -kaolin-CoB) sentezledikleri çalışmada elde edilen katalizörü NaBH₄'ün hidrolizini için kullanmışlardır. Aynı zamanda katalizör performansı için Co yüklemesi, NaBH₄ konsantrasyonu, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve tekrar kullanılabilirlik parametrelerini incelemiştir. 30 °C ve 50 °C sıcaklıklarda elde edilen maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 1533 ve 3400 mL/g_{kat}.dk olarak belirlemiştir. Hidroliz reaksiyonu aktivasyon enerjisini 49,41 kJ/mol olarak bulmuşlardır [87].

Lim ve ark., sodyum borhidrür ve amonyak boran karışımlarının katalitik hidrolizi üzerine Zr katkısının katalizördeki etkisini ve sodyum borhidrür/amonyak boran karışımının molar oranı ve sıcaklık parametrelerini incelemiştir. Zr-Ni-B katalizörü ile Ni-B katalizörü karşılaştırıldığında Zr katkısının katalitik aktiviteyi arttırdığını belirlemiştir. Zr-Ni-B katalizörü ile hidroliz reaksiyonları için sodyum borhidrür ve amonyak boranın aktivasyon enerjileri sırasıyla 45,23 kJ/mol ve 79,76 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [88].

Didehban ve ark., badem bazlı aktif karbon (AC) üzerinde desteklenen monometalik (Co) ve bimetalik (Co-Ni ve Co-Cu) oksit katalizörleri, heterojen çökeltme yöntemiyle hazırladıkları çalışmada katalizörlerin aktivitesini, reaksiyon sıcaklığını, NaOH ve NaBH₄ konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Bimetalik kobalt-nikel oksit katalizörlerinin performansı, hidrojen üretimi için monometalik ve bimetalik kobalt-bakır numunelerine kıyasla kobalt ve nikel arasındaki

sinerjik etkiyi göstermişlerdir. 30 °C'de ağırlıkça %5 oranında Co₃/Ni₁/AC, Co₃-Ni₁/AC ve Ni₁/Co₃/AC katalizörleri kullanılarak hidrojen üretim hızlarını sırasıyla 252, 310 ve 658 mL/g_{kat}.dk olarak hesaplamışlardır. Hidrolizin, NaBH₄ konsantrasyonuna göre sıfır dereceli bir reaksiyon kinetik modeline uygun olduğunu göstermişlerdir [89].

Guo ve ark., içi boş nano küre yapılarındaki Ni-Co-B katalizörlerini ek reaktif olarak bir Co-B amorf alaşımı ve bir NiCl₂ çözeltisi kullanarak galvanik değiştirme reaksiyonu ile sentezledikleri çalışmada 6400 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı ve 33,1 kJ/mol aktivasyon enerjisiyle 303 K'de yüksek katalitik aktivite elde etmişlerdir [90].

Jiang ve ark., azot katkılı gözenekli karbon nanoyapılar üzerine metalik kobalt yükleyerek sentezledikleri katalizörün sodyum borhidrür reaksiyonundaki etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları Co@NC-600 katalizörü ile 2574 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı ve 47,6 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile yüksek verimli aktiviteye ulaştıklarını rapor etmişlerdir [91].

Dolomit gibi doğal olarak oluşan minerallerin sayısız gazlaştırma, buhar reforming, transesterifikasyon gibi kimyasal proseslerde katalizör veya katalizör desteği olarak kullanıldığı bilinmektedir [15].

Wang ve ark., katı belediye atığının laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde buharla gazlaştırılmasıyla ilgili çalışmalarında, modifiye edilmiş dolomit destekli NiO katalizörlerinin gaz üretiminde katranı önemli ölçüde ortadan kaldıracaklarını ve hidrojen verimini artırabileceklerini ortaya koydular [92].

Tan ve ark., Ni/dolomit/La₂O₃ katalizörü kullanılan biyokütlenin buharla gazlaştırılması çalışmasında kalsine dolomitin CO₂ tutma özelliği sayesinde hidrojen zengin gaz üretimi için faydalı olduğunu gösterilmişlerdir [93].

Xu ve ark., toluenden tek reaktörde reforme edilerek hidrojen zengin sentez gazı üretmek için ağırlıkça %15 NiO içeren dolomit destekli bir katalizörün %70'in üzerinde hidrojen içeren sentez gazının elde edilmesini sağladığını bildirmişlerdir [94].

Zhang ve ark., biyokütlenin buhar ile gazlaştırılmasından hidrojen zengin gaz üretmek için bir reaktörde farklı sıcaklık bölgelerinde iki ayrı yatakta dolomit ve ağırlıkça %2 NiO katkılı dolomit kullanıldığında yaklaşık 471 cm³/g daha yüksek hidrojen verimine ulaştıklarını belirtmişlerdir [95].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, kullanılan cihazlar, kimyasallar ve yöntemler ile ilgili bilgiler verilmektedir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formül	Safılık (%)	Marka
Nikel (II) nitrat heksahidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Chempur
Kobalt (II) nitrat heksahidrat	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Merck
Nikel (II) klorür heksahidrat	$\text{Ni}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Merck
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$	-	Marmara Adası
Sodyum borhidrür	NaBH_4	98	Sigma Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	98,8	VWR Chemicals
Kuru hava	-	Yüksek Safılıkta	Habaş
Hidrojen/Azot gazı	H_2/N_2	%20 H_2 (Hacimce)	Habaş
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	92-96	Kimetsan

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalarda kullanılan cihazların bilgileri Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

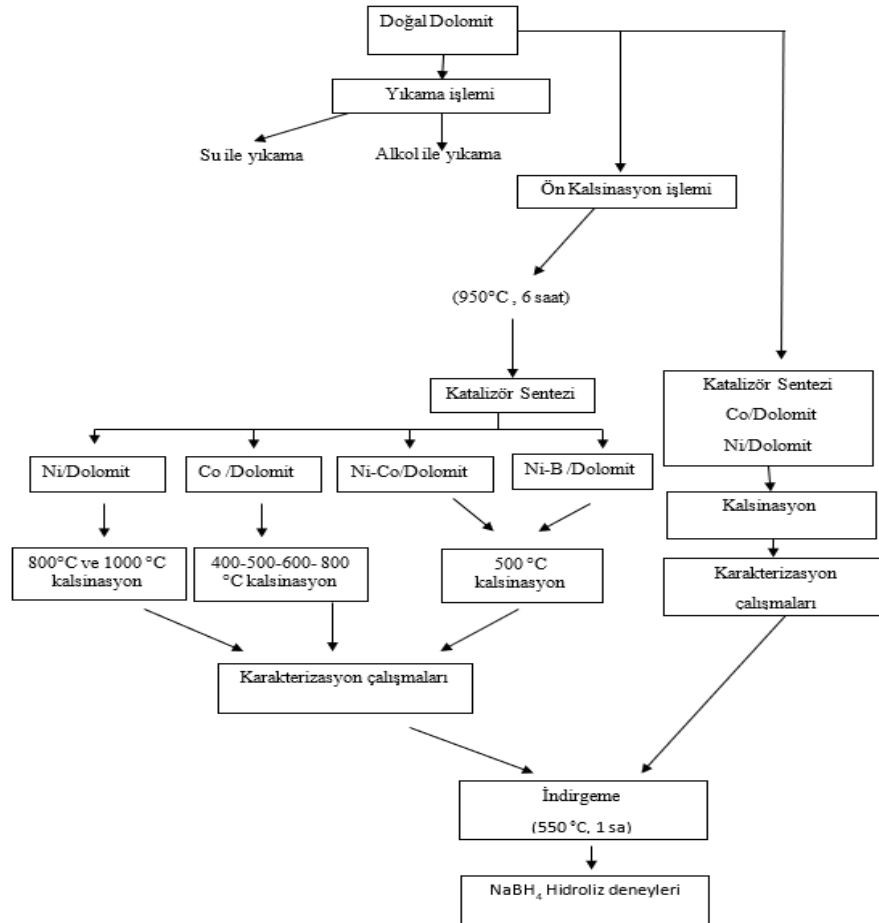
Cihaz	Marka- Model
Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	Stuart - BioCote
Hassas terazi	Mettler Toledo - ME204
Tüp fırın	Protherm
Etüv	MMM Group – Ecocell
Kalsinasyon fırını	MTI Corporation- OTF-1200X
Taramalı elektron mikroskobu	Zeiss- Supra 50 VP
X-Işınları floresans spektroskopisi	Rigaku – ZSX Primus
BET analiz cihazı	Micromeritics- ASAP 2020
X-Işınları difraktometresi	Rigaku – Rint 2200
Termo Gravimetrik analiz cihazı	Perkin Elmer – STA 6000

3.2. Deneysel Yöntem

Bu bölümde katalizör destek materyali olarak kullanılan dolomitin katalizör sentezi, karakterizasyon çalışmaları, katalizörlerin aktivitelerinin hidroliz reaksiyonu ile belirlenmesi ve reaksiyon kinetik mekanizmasının incelemesi çalışmaları verilmektedir. Çalışmalarda kullanılan yöntemler Çizelge 3.3'te, deneysel çalışmalar Şekil 3.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 3.3. Yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemler

Yapılan Çalışma	Kullanılan Yöntemler
Katalizör sentezi	Emdirme, çöktürme, NaBH_4 indirgeme yöntemleri
Katalizör karakterizasyonu	XRF, XRD, BET, SEM, TGA, FT-IR
Sodyum borhidrür hidrolizi ile hidrojen üretimi	Su-gaz yer değiştirme ölçüm yöntemi, parametrik çalışmalar, katalizörün tekrar kullanım testleri
Kinetik çalışmalar	n. derece, 0. Derece, 1. Derece kinetik modelleri



Şekil 3.1. Deneysel çalışmalar

3.2.1. Dolomite uygulanan işlemler

Katalizör destek materyali olarak kullanılan dolomit Marmara Adası'nda bulunan özel bir ticari maden ocağından taş olarak alınmıştır. Kimyasal kompozisyonunu belirlemek için XRF cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. İçerdiği safsızlıklar için yıkama ve kalsinasyon gibi ön işlemler gerektirip gerektirmediğini belirlemek amacıyla dolomit taşının su ve alkol ile ön yıkama yapılarak ve yıkama yapılmadan, kalsine edilerek (K-Dolomit) ve doğal olacak şekilde XRF cihazı ile kimyasal kompozisyonu analiz edilmiştir.

Yapılan ön işlem çalışmalarının sonrasında herhangi bir yıkama işlemi yapılmamış dolomit taşı 50 µ altında tanecik boyutuna sahip olacak şekilde öğütülerek kullanılmıştır. Ön kalsinasyon işlemi için literatürde bulunan 950 °C sıcaklıkta 6 saat süre ile kuru hava ortamında kalsine edilen dolomit [96] ve doğal dolomit ayrı ayrı katalizör sentezinde kullanılmıştır.

3.2.2. Katalizör sentezi

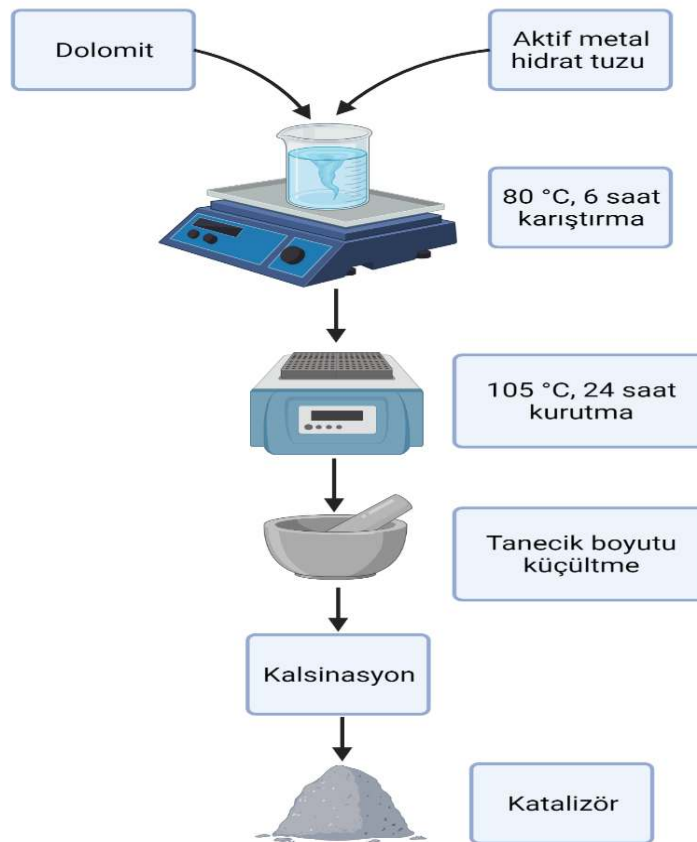
Deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla, emdirme yöntemi ve çöktürme yöntemleri ile Ni/K-Dolomit, Co/Dolomit, Co/K-Dolomit, birlikte emdirme yöntemi ve birlikte çöktürme yöntemleri ile Ni-Co/K-Dolomit katalizörleri farklı yükleme oranlarında, ön kalsinasyon işleminin etkisini belirlemek için kalsine edilmiş ve doğal dolomit üzerine, farklı kalsinasyon sıcaklarında olacak şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca kalsine dolomit kullanılarak NaBH₄ indirgeme yöntemi ile Ni-B/K-Dolomit katalizörleri sentezlenmiştir.

Nikel ve kobalt katalizörlerin hidrojen üretiminde etkin oldukları bilinmektedir. Doğal bir mineral olan dolomit için geleneksel yöntemlerden olan emdirme yöntemi ve çöktürme yöntemleri en çok kullanılan sentez yöntemleridir.

3.2.2.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Emdirme yöntemi ile aktif metal yükleme oranı ağırlıkça %10-40 aralığında değişen Ni/K-Dolomit, Co/K-Dolomit ve Co/Dolomit katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif metal öncül kimyasalı olarak nikel (II) nitrat heksahidrat, bakır (II) nitrat heksahidrat, destek materyali olarak ise kalsine edilmiş ve doğal dolomit kullanılmıştır.

Hesaplanan ağırlıkça yüzde miktarına göre tartımı alınan aktif metal öncül kimyasalı, 1:10 katalizör: su oranı (a/a) olacak şekilde saf su ile çözülmüştür. Aktif metal çözeltisi ile destek materyali olan dolomit beher içerisinde eklenerek manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 80°C sıcaklıkta 6 saat süresince karıştırılmıştır. Elde edilen katalizör 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra havan içerisinde parçacık boyutu küçültülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülen katalizörlerden kalsinasyon sıcaklığının etkisinin belirlenmesi amacıyla tüp fırında 400, 500, 600 ve 800 °C sıcaklıklarda 10°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Ni/K-Dolomit katalizörleri 1000 °C sıcaklıkta 3 saat aynı akış hızında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 60 dk boyunca hacimce %20 H₂ içeren H₂/N₂ gaz karışımı ile 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin sentez basamakları Şekil 3.2’de gösterilmektedir.

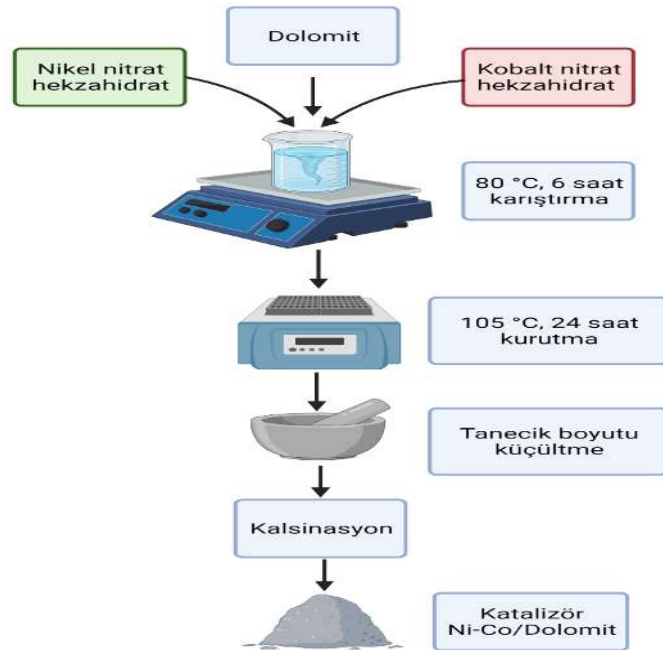


Şekil 3.2. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları

3.2.2.2. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Birlikte emdirme yöntemi ile aktif metal yükleme oranı değişen Ni- Co/K-Dolomit katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif metal öncül kimyasalı olarak nikel (II) nitrat heksahidrat, bakır (II) nitrat heksahidrat, destek materyali olarak ise kalsine edilmiş dolomit kullanılmıştır.

Hesaplanan ağırlıkça yüzde miktarına göre tartımı alınan aktif metal öncül kimyasalı, 1:10 katalizör: su oranı (a/a) olacak şekilde saf su ile çözülmüştür. Aktif metal çözeltisi ile destek materyali olan dolomit beher içerisine eklenerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 80°C sıcaklıkta 6 saat süresince karıştırılmıştır. Elde edilen katalizör 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra havan içerisinde parçacık boyutu küçültülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülen katalizör tüp fırında 500°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 60 dk boyunca hacimce %20 H₂ içeren H₂/N₂ gaz karışımı ile 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin sentez basamakları Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

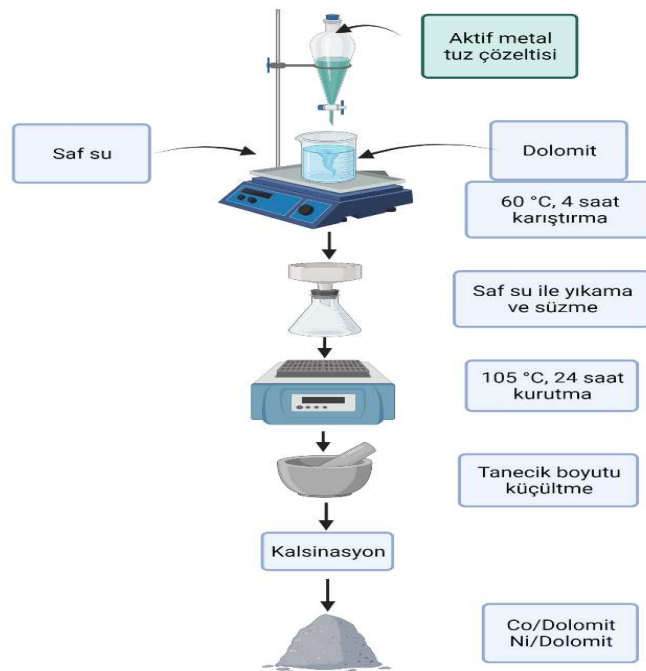


Şekil 3.3. Birlikte emdirme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları

3.2.2.3. Çöktürme yöntemi ile katalizör sentezi

Çöktürme yöntemi ile aktif metal yükleme oranı ağırlıkça %40 olan Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif metal öncül kimyasalı olarak nikel (II) nitrat heksahidrat, bakır (II) nitrat heksahidrat, destek materyali olarak ise kalsine edilmiş dolomit kullanılmıştır.

Hesaplanan ağırlıkça yüzde miktarına göre tartımı alınan aktif metal öncül kimyasalı, 25 mL saf su ile çözülmüştür. Destek materyali olan dolomit 75 mL saf su ile çözdürülerek beher içerisine alınıp manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 60°C sıcaklıkta 4 saat süresince karıştırılırken aktif metal çözeltisi beher içindeki karışıma damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen katalizör 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra havan içerisinde parçacık boyutu küçültülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülen katalizör tüp fırında 500°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 60 dk boyunca hacimce %20 H₂ içeren H₂/N₂ gaz karışımı ile 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin sentez basamakları Şekil 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Çöktürme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları

3.2.2.4. Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör sentezi

Birlikte çöktürme yöntemi ile Ni-Co/K-Dolomit katalizörü sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif metal öncül kimyasalı olarak nikel (II) nitrat hekzahidrat, bakır (II) nitrat hekzahidrat, destek materyali olarak ise kalsine edilmiş dolomit kullanılmıştır.

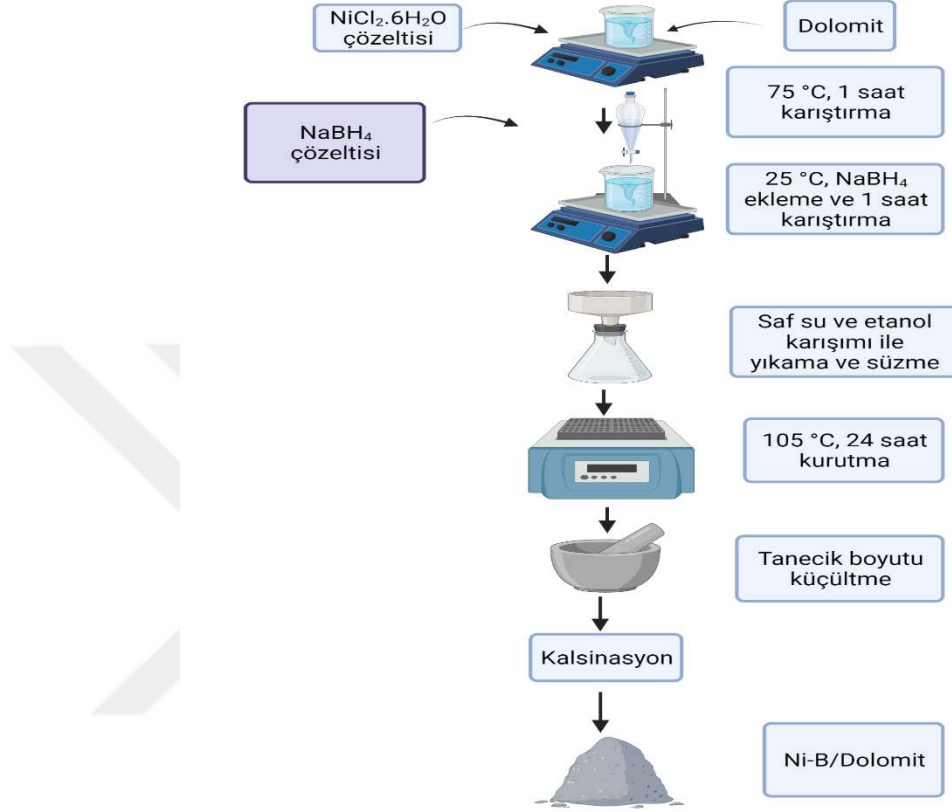
Hesaplanan ağırlıkça yüzde miktarına göre tartımı alınan aktif metal öncül kimyasalları, 25 mL saf su ile çözülmüştür. Destek materyali olan dolomit 75 mL saf su ile çözündürülerek beher içerisine alınıp manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 60°C sıcaklıkta 4 saat süresince karıştırılırken aktif metal çözeltileri beher içindeki karışıma damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen katalizör 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra havan içerisinde parçacık boyutu küçültülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülen katalizör tüp fırında 500°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen katalizörler, hidroliz deneylerinde kullanılmadan önce, 60 dk boyunca hacimce %20 H₂ içeren H₂/N₂ gaz karışımı ile 400 mL/dk akış hızında indirgenmiştir.

3.2.2.5. Emdirme- indirgeme yöntemi ile katalizör sentezi

Emdirme-indirgeme yöntemi ile ağırlıkça %10-20 aktif metal yükleme oranlarında Ni-B/K-Dolomit katalizörleri sentezlenmiştir. Katalizör sentezinde aktif metal öncül kimyasalı olarak nikel (II) klorür hekzahidrat tuzu ve destek materyali olarak ise kalsine dolomit kullanılmıştır.

Hesaplanan ağırlıkça yüzde miktarına göre tartımı alınan aktif metal öncül kimyasalları, 100 mL saf su ile çözülmüştür. Destek materyali olan dolomit üzerine tuz çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 75°C sıcaklıkta 1 saat süresince karıştırılarak emdirme işlemi yapılmıştır. Elde edilen çözelti 25°C sıcaklığa soğutulduktan sonra mol oranı 1:3 olan Ni: BH₄ çözeltisi damla damla eklenerek çöktürme yapılmıştır. NaBH₄ çözeltisi 0,5 M NaOH kullanılarak hazırlanmıştır. İndirgeme yöntemi ile çöktürülerek hazırlanan katalizör karışımı saf su ve etanol karışımı ile yıkanmış ve süzölmüştür. Yıkama sonrası hazırlanan süzöntü 105°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra havan içerisinde parçacık boyutu küçültülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülen katalizör tüp fırında 500°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızı

ile 3 saat süresince 400 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Emdirme-indirgeme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin sentez basamakları Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Emdirme-indirgeme yöntemi ile katalizör sentezleme basamakları

3.2.3. Kalsinasyon sıcaklığı

Katalizör kalsinasyon sıcaklığı olarak Ni/K-Dolomit için çalışmaya literatürden alınan 1000 °C sıcaklık ile başlanmıştır [96]. Ardından yapılan karakterizasyon çalışmalarına (TGA, XRF) ve aktivite testlerine bakıldığında yüksek kalsinasyon sıcaklığının katalizör yapısında istenmeyen sonuçlara neden olması nedeniyle %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile 800, 600, 500, 400 °C kalsinasyon sıcaklıkları denenmiş olup karakterizasyon sonuçlarına bağlı olarak en uygun kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. Daha sonraki çalışmalarda bu sıcaklıkta kalsinasyon yapılmıştır.

3.2.4. Katalizör karakterizasyonu

Çalışma kapsamında sentezlenen ve kalsinasyonu yapılan katalizörlerin kimyasal kompozisyonunu belirlemek için X-Işınlı floresans spektroskopisi (XRF), kristal yapılarını belirlemek X-Işınlı difraktometresi (XRD), yüzey morfolojisini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüzey alanı analizleri ve izoterm eğrileri analizi için Brunauer, Emmett ve Teller (BET), sıcaklığa bağlı kütle değişimi için termo gravimetrik analiz (TGA) ve fonksiyonel grupları tanımlamak için Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) teknikleri kullanılmıştır.

Kalsine dolomit destek materyali üzerine sentezlenen katalizörlere yapılan karakterizasyon çalışmaları Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3.4. Katalizörlere yapılan karakterizasyon çalışmaları

Yöntem	Katalizör	Aktif metal miktarı (%)	XRD	XRF	TGA	FT-IR	BET	SEM
Emdirme	Ni/K-Dolomit	10	+	+	+	+	+	+
	Ni/K-Dolomit	20	+	+	+	+	+	+
	Ni/K-Dolomit	30	+	+	+	+	+	+
	Ni/K-Dolomit	40	+	+	+	+	+	+
Emdirme	Co/K-Dolomit	10	+	+	+	+	-	+
	Co/K-Dolomit	20	+	+	+	+	-	-
	Co/K-Dolomit	30	+	+	+	+	-	-
	Co/K-Dolomit	40	+	+	+	+	-	+
Birlikte Emdirme	Ni-Co/K-Dolomit	10-30	+	+	+	+	-	+
	Ni-Co/K-Dolomit	20-20	+	+	+	+	-	-
	Ni-Co/K-Dolomit	30-10	+	+	+	+	-	-
Çöktürme	Ni/K-Dolomit	40	+	+	+	+	-	-
	Co/K-Dolomit	40	+	+	+	+	-	-
Birlikte Çöktürme	Ni-Co/K-Dolomit	10-30	+	+	+	+	-	+
	Ni-Co/K-Dolomit	20-20	+	+	+	+	-	-
	Ni-Co/K-Dolomit	30-10	+	+	+	+	-	-
NaBH ₄ İndirgeme	Ni-B/K-Dolomit	10	+	+	+	+	-	-
	Ni-B/K-Dolomit	20	+	+	+	+	-	+

3.2.4.1. XRF analizleri

Katalizörlerin kimyasal kompozisyon bileşimlerini analiz etmek için Rigaku ZSX100e marka X-ışını floresans cihazı kullanılmıştır. Kimyasal analiz sırasında cihaz voltajı ve akımı sırasıyla 50 kV ve 50 mA olarak işlem yapılmıştır. XRF analizi sonucunda sentezlenen katalizörlerin kimyasal bileşimleri ağırlıkça yüzde olarak belirlenmiştir.

3.2.4.2. XRD analizleri

X-Işını kırınım desenleri, kristal yapıların belirlenmesi için Rigaku Rint 2200 kırınım ölçer cihazı kullanılarak tanımlanmıştır. Analizler, cihaz 40 kV ve 40 mA koşullarında çalışırken yapılmıştır. XRD desenleri, $0,02^\circ$ tarama açısında ve $4^\circ/\text{dakika}$ tarama hızında 2θ : $5-80^\circ$ aralığında kaydedilmiştir.

3.2.4.3. FT-IR analizleri

Sentezlenen katalizörlerin kimyasal fonksiyonel grupları Thermo Fisher Scientific-Nicolet iS10 marka cihaz kullanılarak ATR kristal yöntemi ile $4000-600\text{ cm}^{-1}$ aralığında incelenmiştir.

3.2.4.4. TGA analizleri

Katalizörlerin sıcaklığa karşı kütle kaybı değişimlerini, kütle değişim hızını ve kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için Perkin Elmer STA 6000 marka cihaz kullanılmıştır. Termogravimetrik termal analiz ölçümleri $30-850^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında ve ısıtma hızı $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ olarak incelenmiştir. Sonuçlar, 50 mL akış hızındaki azot ortamında kaydedilmiştir.

3.2.4.5. BET analizleri

Katalizörlerin spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller yöntemi ile Micromeritics, ASAP 2020 marka analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analizden

önce, katalizörlerin bir gece boyunca 150 °C'de degas işlemi ile gazlardan arındırılması sağlanmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi bağıl basınç altında -196 °C'de kaydedilmiştir.

3.2.4.6. SEM analizleri

Sentezlenen katalizörlerin morfolojik karakterizasyonu, 20 kV'da ZEISS-SUPRA 50 VP marka yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri BSE (Geri saçılan elektron) dedektörü kullanılarak elde edilmiştir. Analizden önce, katalizörler elektron hareketliliğini sağlamak için ince bir Au/Pd katmanı oluşturacak şekilde püskürtme yöntemi ile kaplanmıştır.

Katalizörlerin kimyasal bileşimlerinin ve yüzey dağılımında bulunan elementlerin dağılımının belirlenmesi için EDS (Enerji dağılım spektrometre) analizleri yapılmıştır.

3.2.5. Aktivite çalışmaları

Sodyum borhidrür içerisinde bulunan hidrojenin hidroliz yöntemi ile ayrılması ile yapılan çalışmalarda birbirinden farklı sentez yöntemleri kullanılarak yeni ve etkin katalizörler geliştirilmiş ve geliştirmeye yönelik yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

3.2.5.1. Sodyum borhidrürün dolomit ile hidrolizi

Destek materyali olarak kullanılan dolomitin sodyum borhidrür hidrolizindeki etkisini incelemek için doğal ve kalsine dolomit hidroliz reaksiyonunda kullanılmıştır. İndirgeme işleminin dolomit üzerine olan etkisini incelemek için 550°C sıcaklıkta 1 saat süreyle indirgeme işlemi yapılan doğal ve kalsine dolomit kullanılarak hidroliz deneyleri yapılmıştır.

Parametrik çalışmalarda ise sodyum borhidrür hidrolizinin uygun reaksiyon koşullarını belirlemek için NaBH_4 miktarı, katalizör miktarı, aktif metal yükleme oranı, reaksiyon sıcaklığı, NaOH derişimi değerleri değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Bu sayede farklı parametrelerin sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonundaki hidrojen üretim hızına etkisi araştırılmıştır. Tez kapsamında yapılan parametrik çalışmalar Çizelge 3.5'te verilmektedir.

Çizelge 3.5. Tez kapsamında yapılan parametrik çalışmalar

Katalizörler	Parametreler
Ni/K-Dolomit Co/K-Dolomit Ni-Co/K-Dolomit Ni-B/K-Dolomit	Katalizör sentez yöntemi Emdirme Çöktürme Birlikte emdirme Birlikte çöktürme NaBH_4 indirgeme
Sentezlenen tüm katalizörler	Reaksiyon Sıcaklığı (30, 40, 50, 60 °C)
%40 Ni/K-Dolomit (Emdirme)	Katalizör miktarı (25, 50, 75, 100, 125 mg)
%40 Ni/K-Dolomit (Emdirme)	NaBH_4 başlangıç miktarı (25, 50, 75, 100, 125 mg)
%40 Ni/K-Dolomit (Emdirme)	NaOH başlangıç derişimi (0,25, 0,5, 0,75, 1 M)

3.2.5.3. Katalizörün tekrar kullanılabilirlik testleri

Sentezlenen katalizörlerin hidroliz reaksiyonundaki tekrar kullanılabilirliğinin belirlenmesi katalizör çalışmaları için önemli olan basamaklardan bir tanesidir. Katalizörlerin reaksiyon ortamındaki kararlılığı, ticari uygulanabilirliği açısından yüksek derecede önem taşımaktadır. Bu nedenle ilk hidroliz reaksiyonundan sonra, kullanılan katalizörün yeniden kullanılabilirlik testleri için süzülmesi, birkaç kez saf su ile yıkanması sağlanmıştır. Süzülme ve yıkama işleminden sonra katalizör, bir sonraki hidroliz reaksiyonunda kullanılmadan önce 105 °C'deki etüvde 1 gün süre ile

kurutulmuştur. Tekrar kullanım deneylerinde, 60 °C reaksiyon sıcaklığında 5 mL NaOH (0,25 M) çözeltisi ve 100 mg %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile 100 mg NaBH₄ kullanılmıştır. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansı, hidrojen verimine karşı kullanım sayısı olacak şekilde grafiğe geçirilmiş olup sonuçlar bölümünde verilmiştir.

3.2.5.4. Kinetik çalışmalar

Hidroliz reaksiyonunun sıcaklığa bağlı reaksiyon derecesini belirlemek için sıfırıncı, birinci ve n. dereceden kinetik model çalışmaları yapılmıştır. Reaktantların konsantrasyonları zamanın bir fonksiyonu olarak çizilmiştir ve reaksiyon hızının mertebesi, regresyon katsayısına göre belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar için deneysel çalışmalardan elde edilen hidrojen üretim hızları, NaBH₄ konsantrasyonu cinsine Eşitlik 3.2 kullanılarak dönüştürülmüştür.

$$C_A = C_{A0} \left(1 - \frac{V_{H_2}}{V_{H_2max}} \right) \quad (3.2)$$

Kinetik çalışmalarda kullanılan katalizör, emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörüdür. Reaksiyon sıcaklığı 30-60 °C aralığında değişirken, 100 mg katalizör, 100 mg NaBH₄ ve 5 mL NaOH (0,25 M) çözeltisi kullanılmıştır.

Reaksiyon mertebesinin kaçınıcı dereceye uygun olduğunu belirledikten sonra ise reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı için kullanılan basit ve dikkat çekici derecede doğru bir formül olan Arrhenius denklemi ile aktivasyon enerjisinin belirlenmesi sağlanmıştır. Arrhenius denkleminin logaritmik formu Eşitlik 3.3 ile verilmektedir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.3)$$

Eşitlik 3.3'te Arrhenius sabiti A, aktivasyon enerjisi E_a, gaz sabiti R, sıcaklık T ve reaksiyon hız sabiti k ile ifade edilmektedir.

Hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi belirlemek için sıcaklığa karşı grafiğe geçirilen lnk değerleri kullanılmaktadır. Elde edilen grafiğin eğimine bağlı olarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu bölümde katalizör destek malzemesi olarak kullanılan dolomite uygulanan karakterizasyonlar, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu ve sodyum borhidrür hidrolizinde elde edilen aktivite sonuçları ile kinetik çalışmalar paylaşılmaktadır. Aktivite çalışmalarında, katalizör çeşidi, katalizör sentez yöntemi, katalizör miktarı, katalizör kalsinasyon sıcaklığı, hidroliz sıcaklığı, NaBH_4 miktarı ve NaOH başlangıç derişimi gibi parametrelerin sodyum borhidrür hidroliz reaksiyonundaki etkileri verilmektedir.

4.1. Dolomite ve Sentezlenen Katalizörlere Yapılan Karakterizasyonlar

Bu çalışmada destek malzemesi olarak kullanılan doğal, yıkama işlemi uygulanan (alkol ya da su ile) ve kalsine edilen dolomitin karakterizasyonları ile sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonları için uygulanan analizlerin sonuçları paylaşılmaktadır.

4.1.1. Dolomitin XRF analizi

Dolomitin kütleli kimyasal bileşimi XRF analizi ile gerçekleştirilmiştir. Farklı işlemler uygulanmış dolomite ait XRF sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Dolomit XRF analiz sonuçları

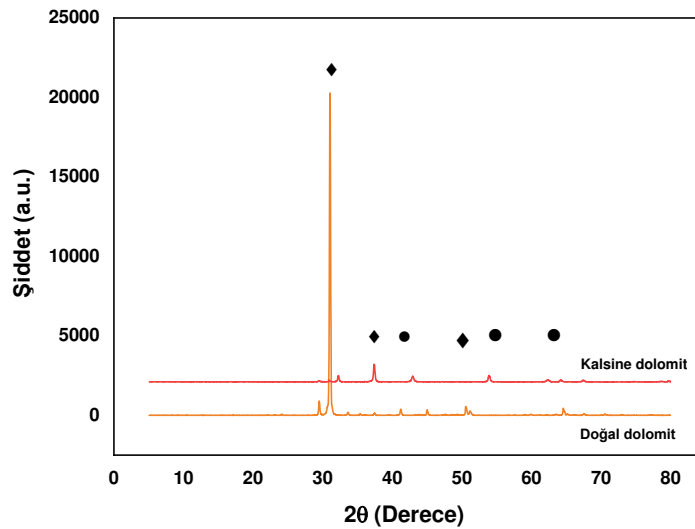
Bileşim (% a/a)	Doğal Dolomit	Kalsine Dolomit	Su ile Yıkayan Dolomit	Alkol ile Yıkayan Dolomit
CaO	37,45	57,77	37,43	36,52
MgO	13,83	32,95	14,31	14,65
Al_2O_3	0,37	0,55	0,19	0,08
Fe_2O_3	0,55	0,15	0,54	0,42
SiO_2	0,23	0,38	0,32	0,54
SO_3	0,04	0,02	0,04	0,03
P_2O_5	0,03	0,03	0,02	0,02
A.Z.	47,46	8,13	46,88	48,47

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi doğal dolomit, Fe_2O_3 , SiO_2 , SO_3 ve P_2O_5 gibi safsızlıkları kimyasal içeriğinde bulundurmaktadır. Literatürde bulunan çalışmalarda dolomitlere uygulanan ön işlemler arasında su ve alkol (metanol veya propanol) ile yıkama işlemi ve kalsinasyon işlemi yapılarak içerdiği safsızlıkların giderildiği görülmektedir [97], [98]. Ön işlem olarak yıkama yapıldıktan sonra dolomitin safsızlık bileşiminde önemli ölçüde değişiklik bulunmadığı ancak $950\text{ }^\circ\text{C}$ kalsinasyon sıcaklığında 6 saat süre ile kalsine edildikten sonra CaO ve MgO yüzdelerinin arttığı görülmektedir. Ayrıca kalsine edilen dolomitin içerdiği CO_2 yüzdesinin azalması nedeniyle ateş zaiyatının (A.Z.) %47’den %8’e düştüğü görülmektedir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda doğal dolomit ve kalsine dolomit herhangi bir yıkama işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

4.1.2. XRD analizi

Dolomitin ve katalizörlerin kristal yapı ve boyutları bilgisini aydınlatmak üzere XRD analizleri yapılmıştır. Doğal, kalsine dolomitin ve sentezlenen katalizörlerin analiz sonuçları bu bölümde ayrı ayrı verilmektedir.

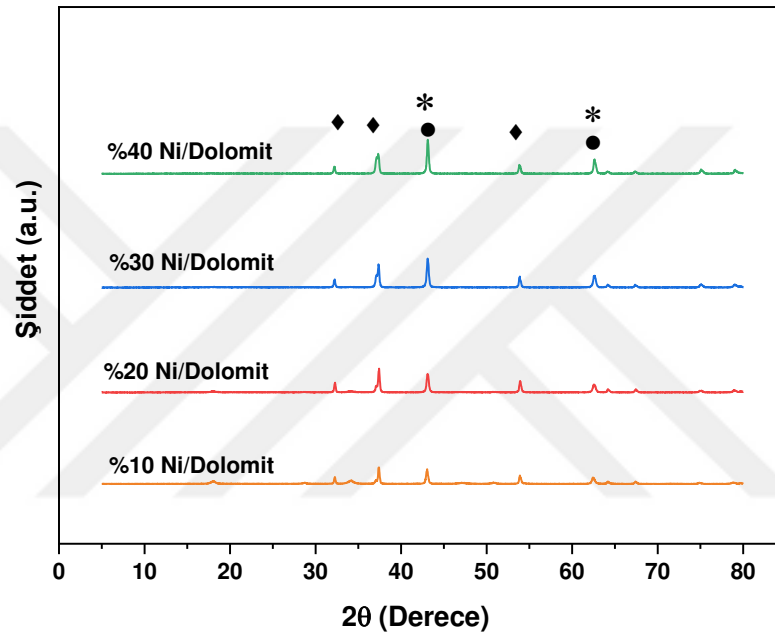
Doğal ve kalsine dolomitin XRD desenleri Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1. Dolomit XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO)

Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, dolomitin XRD modeli esas olarak CaO ve MgO'dan oluşmuştur. Kalsine dolomit, 2θ 'de $31,04^\circ$, $32,16^\circ$, $37,61^\circ$, $53,76^\circ$, $64,08^\circ$ 'ye karşılık gelen karakteristik CaO pikini sergilemektedir. Ayrıca, $43,1^\circ$, $62,8^\circ$, $74,9^\circ$ 'de kalsine dolomitin MgO pikleri görülmektedir [99]–[101].

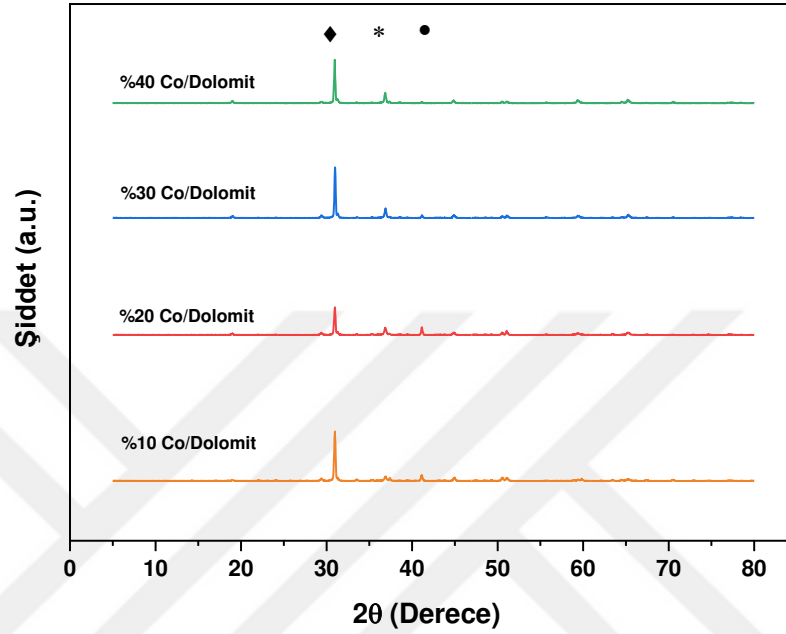
Emdirme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %10-40 aktif metal oranında değişen Ni/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: NiO)

Şekil 4.2'de, 2θ değerinde $42,96^\circ$, $43,12^\circ$, $62,78^\circ$ ve $43,1^\circ$, $62,58^\circ$ 'de ortaya çıkan yeni kırınım pikleri, literatürle tutarlı olarak sırasıyla NiO ve MgO'nun karakteristik yansımasıdır [15]. XRD desenlerinden, NiO'nun kırınım zirvesinin yoğunluğunun giderek daha güçlü hale geldiği ve Ni miktarındaki kademeli artış için kanıt sağladığı açıkça görülebilir. Bu nedenle, kalsinasyon işleminden sonra dolomit dokusundan CO_2 uzaklaştırılması nedeniyle artan MgO ve NiO yoğunluğunun, H_2 oluşumuna yönelik katalitik performansı iyileştirmesi öngörülmektedir. Bu sonuçlar, aktif metal nikel ile destek malzemesi arasında yoğun bir etkileşim olduğunun somut kanıtıdır.

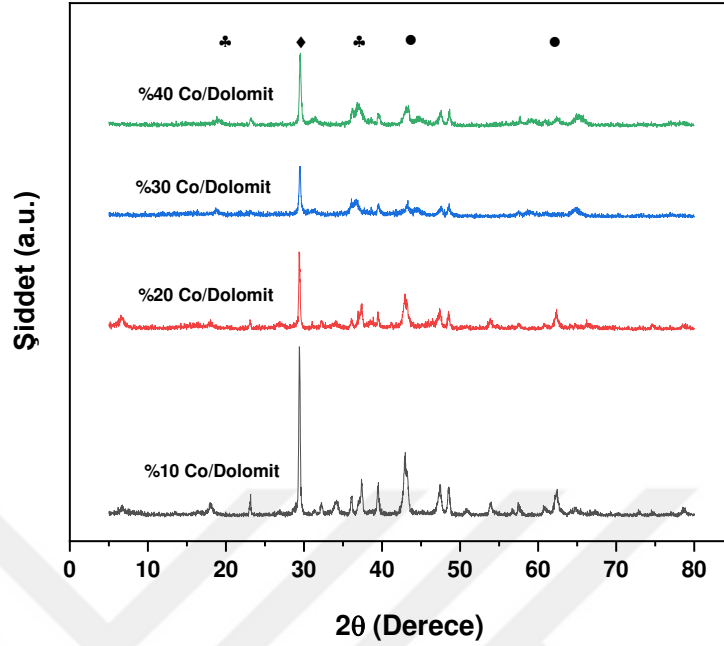
Emdirme yöntemi ile doğal dolomit üzerine sentezlenen ağırlıkça %10-40 aktif metal oranında değişen Co/Dolomit katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: CoCO_3)

Şekil 4.3'te, dolomitin karakteristik CaO piki farklı yükleme oranlarına sahip olan tüm Co/Dolomit katalizörleri için 2θ : $30,88^\circ$, $30,92^\circ$, $31,04^\circ$, $31,10^\circ$ değerlerinde görülmüştür. Dolomite ait olan bir diğer önemli bileşik olan MgO pikleri ise 41° , $41,26^\circ$, $41,36^\circ$, $41,40^\circ$ değerlerine karşılık gelmektedir. Ancak XRD desenine bakıldığında CoO bileşiğine karşılık gelen karakteristik pik tespit edilememiştir. CoO piki yerine 2θ değerlerinde $36,61^\circ$, $36,82^\circ$, $36,84^\circ$, $36,9^\circ$ 'de CoCO_3 piki bulunduğu tespit edilmiştir [102]. Bu durumun oluşmasının nedeni olarak kalsine edilmeyen dolomit kullanılması ile bileşiğin içerisinde uzaklaştırılmayan CO_2 miktarının yüzdece fazla olması gösterilmektedir.

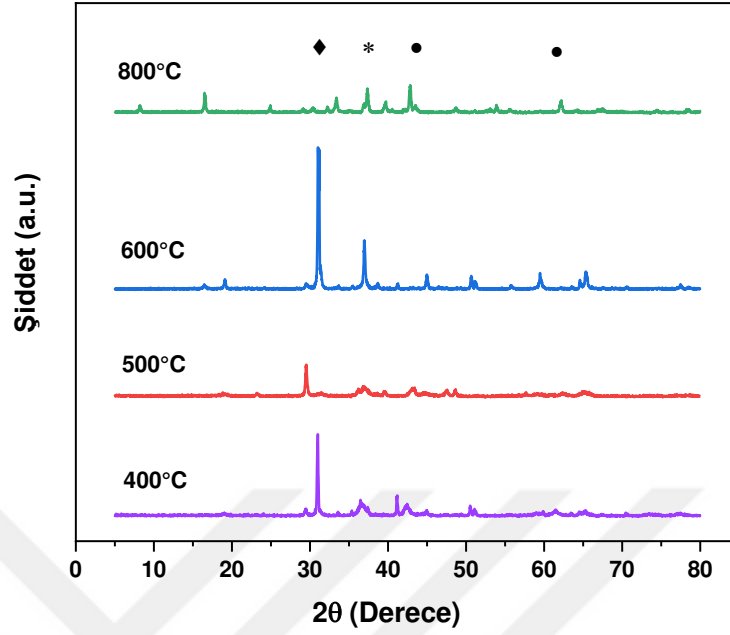
Emdirme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %10-40 aktif metal oranında değişen Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.4 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO ♣: CoCO₃)

Şekil 4.4'te, dolomitin karakteristik CaO piki farklı yükleme oranlarına sahip olan tüm Co/K-Dolomit katalizörleri için 2θ : 30,80°, 30,94°, 31,06°, 31,18° değerlerinde görülmüştür. Dolomite ait olan bir diğer önemli bileşik olan MgO pikleri ise 41,16°, 41,34°, 41,38°, 41,42° değerlerine karşılık gelmektedir. Kobalt yükleme oranı arttıkça MgO piklerinin şiddetlerinde azalma meydana geldiği görülmüştür. Ancak XRD desenine bakıldığında CoO bileşiğine karşılık gelen karakteristik pik tespit edilememiştir. CoO piki yerine 2θ değerlerinde 18,26°, 20,32°, 36,82°, 36,84°'de CoCO₃ piki bulunduğu tespit edilmiştir.

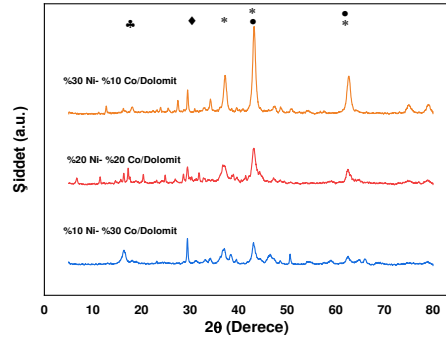
Kalsinasyon sıcaklığının etkisini belirlemek ve uygun olan sıcaklığa karar vermek üzere 800, 600 ve 400°C sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılan emdirme yöntemi ile sentezlenmiş %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin 400°C sıcaklıkta düşen hidroliz aktiviteleri sonucunda 500°C sıcaklıktaki kalsinasyon sıcaklığının da denendiği XRD desenleri Şekil 4.5 ile verilmektedir.



Şekil 4.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: CoCO₃)

Şekil 4.5 ile verilen XRD desenlerine bakıldığında CaO piklerinin 29,60°, 30,76°, 30,94°, 31,04°'ye karşılık gelen 2θ değerlerinde görüldüğü, MgO piklerinin ise 42,24°, 42,80°, 42,94°, 44,82° değerlerinde rastlandığı gözlenmektedir. CoCO₃ pikleri 2θ: 36,92°, 36,96°, 37,26°, 37,44° tepe noktalarında görülmektedir. 400 ve 500 °C sıcaklıklarda kalsine edilen katalizörlerin CoCO₃ pik şiddetlerinin düşük olması katalizör yüzeyindeki dağılımın iyi sağlandığına işaret etmekte olup hidroliz aktiviteleri kıyaslandığında en yüksek sonucu veren kalsinasyon sıcaklığının 500°C olması nedeniyle bundan sonraki katalizörlerin kalsinasyon koşulu bu sıcaklıkta yapılmıştır.

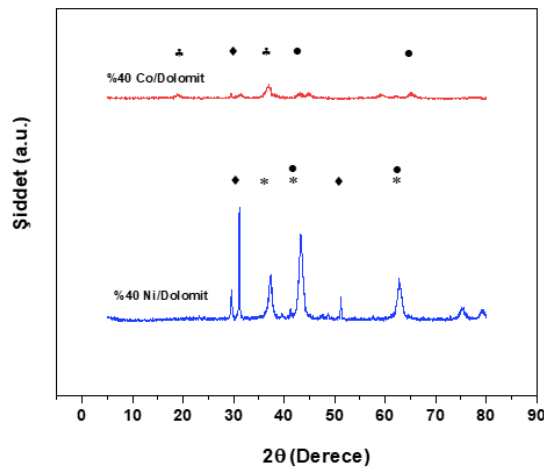
Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen ve 500°C sıcaklıkta kalsine edilen ağırlıkça farklı yükleme oranlarında Ni ve Co içeren bimetalik Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.6'da gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: NiO ♣: Co₃O₄)

Şekil 4.6 ile verilen birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenlerine bakıldığında, 2θ : $30,8^\circ$, $31,14^\circ$ değerlerinde CaO piki görülmüştür. MgO pikleri ise $43,26^\circ$, $62,34^\circ$ değerlerine karşılık gelmektedir. Co₃O₄ pikine karşılık gelen 2θ değerleri ise $18,26^\circ$, $20,48^\circ$, $37,38^\circ$ de tespit edilmiştir. NiO karakteristik pikleri $37,28^\circ$, $43,16^\circ$, $62,52^\circ$ değerlerinde görülmektedir. XRD desenlerine bakıldığında NiO piklerinin şiddet değerlerinin Co₃O₄ pikine göre daha yüksek olduğu ve nikel yükleme oranı arttıkça da pik şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir.

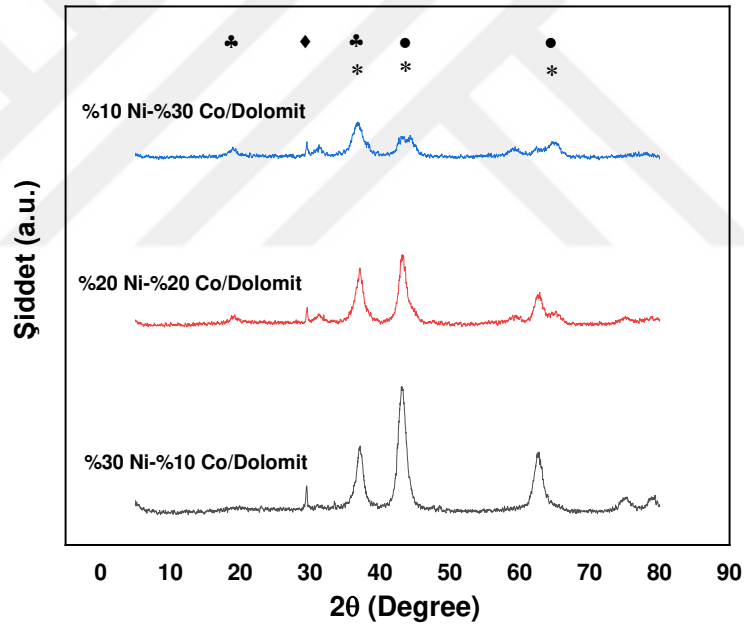
Çöktürme yöntemi ile sentezlenen %40 yükleme oranına sahip Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: NiO ♣: Co₃O₄)

Çöktürme yöntemiyle sentezlenen %40 metal yükleme oranına sahip katalizörlerin XRD desenlerinde, 2θ : $29,52^\circ$, $31,10^\circ$, $51,24^\circ$ değerlerinde CaO piki görülürken MgO pikleri ise $43,16^\circ$, $62,24^\circ$ değerlerine karşılık gelmektedir (Şekil 4.7). Co_3O_4 pikine karşılık gelen 2θ değerleri ise $18,92^\circ$, $37,04^\circ$ 'de tespit edilmiştir. NiO karakteristik pikleri $37,30^\circ$, $43,32^\circ$, $62,84^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD sonuçları emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin sonuçları ile uyumlu çıkmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD grafiği Şekil 4.8 ile verilmektedir.

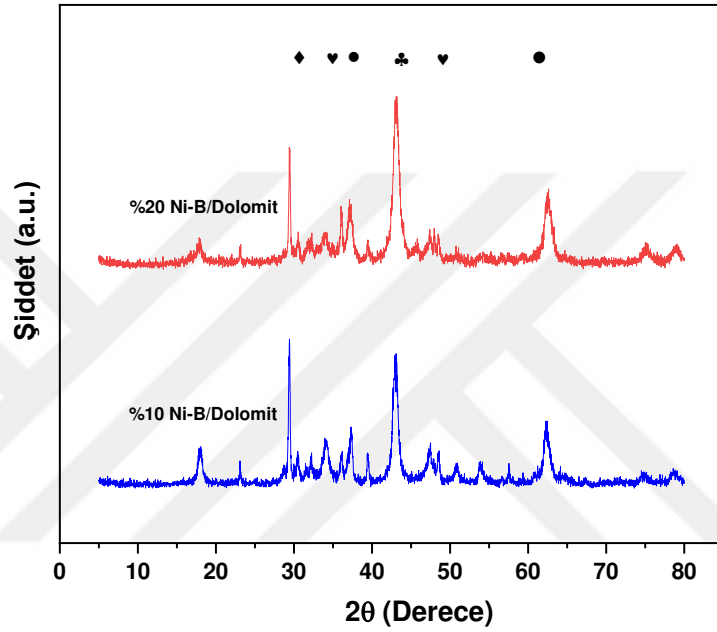


Şekil 4.8 Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO *: NiO ♣: Co_3O_4)

Şekil 4.8 ile verilen birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRD desenlerine bakıldığında, 2θ : $29,56^\circ$, $30,8^\circ$, $31,44^\circ$ değerlerinde CaO piki görülmüştür. MgO pikleri ise $43,16^\circ$, $62,54^\circ$ değerlerine karşılık gelmektedir. Co_3O_4 pikine karşılık gelen 2θ değerleri ise $19,3^\circ$, $36,86^\circ$ 'de tespit edilmiştir. NiO

karakteristik pikleri $37,18^\circ$, $43,06^\circ$, $62,32^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Kobalt yükleme oranı arttıkça pik şiddetinde azalma meydana gelirken nikel yüklemesi arttıkça pik yoğunluğunun arttığı görülmüştür.

NaBH_4 indirgeme yöntemiyle sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.9 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin XRD desenleri (♦: CaO ●: MgO ♥: Ni_4B_3 ♣: Ni_2B)

Şekil 4.9'a bakıldığında NaBH_4 indirgeme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRD desenlerinde karakteristik Ni_2B pikine 2θ : $43,14^\circ$, $43,32^\circ$ değerlerinde rastlandığı görülmektedir. Ayrıca, 2θ : $34,26^\circ$, $48,04^\circ$ değerlerinde Ni_4B_3 piki olduğu görülmektedir. Literatürde bulunan diğer çalışmalarda da uyumlu pik değerlerinin elde edildiği belirtilmektedir [103], [104]. Dolomite özgül olan karakteristik MgO ve CaO pikleri diğer katalizörlerde de belirtilen pik değerlerinde gözlenmektedir.

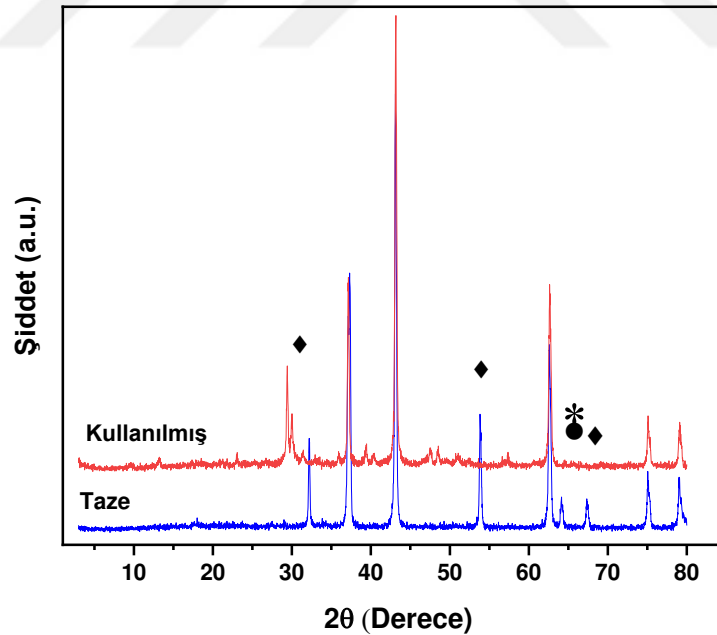
Farklı sentez yöntemleri kullanılarak ve farklı metal yükleme oranlarına sahip katalizörlerin ortalama kristal boyutlarını hesaplamak için Scherrer eşitliği (Eşitlik 2.5) kullanılmış olup bulunan sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Katalizörlerin ortalama kristal boyutları

Sentez Yöntemi	Katalizör	Yükleme Oranı (%)	Ortalama Kristal Boyutu (nm)
Emdirme	Ni/K-Dolomit	10/90	25,58
		20/80	25,46
		30/70	25,85
		40/60	27,79
Emdirme	Co/Dolomit	10/90	25,66
		20/80	29,42
		30/70	30,95
		40/60	29,11
Emdirme	Co/K-Dolomit	10/90	16,73
		20/80	16,35
		30/70	16,33
		40/60	15,06
Birlikte Emdirme	Ni-Co/K-Dolomit	10-30/60	17,80
		20-20/60	18,58
		30-10/60	18,77
Çöktürme	Ni/K-Dolomit	40/60	17,17
	Co/K-Dolomit	40/60	7,35
Birlikte Çöktürme	Ni-Co/K-Dolomit	10-30/60	6,65
		20-20/60	7,62
		30-10/60	9,95
Emdirme/ NaBH ₄ İndirgeme	Ni-B/K-Dolomit	10/90	16,91
		20/80	16,22

Çizelge 4.2 ile verilen katalizörlerin ortalama kristal boyutlarına bakıldığında emdirme yöntemi ile sentezlenen ve nikel yüklenen katalizörlerin kristal boyutlarının 25-27 nm aralığında, kobalt yüklenen katalizörlerin ise 25-30 nm aralığında ve birlikte emdirme yöntemi için 17-18 nm aralığında sahip olduğu görülmektedir. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörler için kristal boyut 7-17 nm iken birlikte çöktürme yönteminde 6-9 nm aralığında değişmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında emdirme yöntemi ile sentezlenen ve nikel yükleme oranı fazla olan katalizörlerin ortalama kristal boyutlarının çöktürme yöntemine ve kobalt yüklenen katalizörlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Ortalama kristal boyutlarının nikel yüklenen katalizörlerde fazla olması XRD desenlerindeki pik şiddetlerinin nikel yüklenen katalizörlerde keskin ve yüksek olmaları ile uyumlu sonuçlar göstermektedir.

Reaksiyonda kullanılan katalizörün kristal yapısındaki değişimi belirlemek için taze ve bir kez kullanılmış %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün XRD analizi Şekil 4.10 ile verilmektedir.



Şekil 4.10. %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün taze ve kullanımı sonrası XRD deseni (◆:CaO ●: MgO *: NiO)

Şekil 4.10, taze ve kullanılmış katalizörün XRD modelleri karşılaştırıldığında, fazlar arasında küçük değişikliklerin meydana geldiğini göstermektedir. 2θ : 32° 'ye karşılık gelen CaO pikinin 2θ : 29° 'ye kaydığı görülmektedir. Bununla birlikte, 2θ 'de 54° ve 67° 'ye karşılık gelen CaO piki, reaksiyon sonrası yıkama sırasında azalmış ve kullanılan katalizör yüzeyinde herhangi bir faz oluşumu gözlemlenmemiştir. Aynı şekilde kullanılan katalizör yapısında 63° 'lik 2θ değerlerinde MgO ve NiO fazlarında herhangi bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca 43° ve 63° 'de 2θ değerine karşılık gelen piklerde yoğunluk artışı olduğu görülmektedir. Kırınım şiddetindeki artışın nedeni, reaksiyon sonrası oluşan bir yan ürün olan sodyum metaboratın yıkama ile katalizör yüzeyinden tamamen uzaklaştırılamamasıdır [78].

4.1.3. Katalizörlerin XRF analizi

Sentezlenen katalizörlerin kimyasal kompozisyon bilgisini belirlemek üzere XRF analizleri yapılmıştır. Farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin analiz sonuçları bu bölümde verilmektedir.

Emdirme yöntemi ile kalsine dolomit üzerine sentezlenen ve 1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiş Ni/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları Çizelge 4.3 ile verilmektedir.

Çizelge 4.3. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Ni/K-Dolomit	XRF sonuçları (% a/a)				
	NiO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	57,7	32,9	1,1	8,1
10/90	11,2	49,9	30,0	2,2	6,7
20/80	23,4	45,0	27,6	2,1	1,9
30/70	36,4	35,5	23,8	1,9	2,4
40/60	46,1	31,9	18,0	1,7	2,3

Çizelge 4.3'e göre, XRF ile belirlenen metal yüklemeleri, emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin Ni ve dolomitin teorik değerleri ile uyumlu olduğunu, dolayısıyla tüm numunenin dolomit üzerine başarıyla yüklendiğini göstermektedir.

Emdirme yöntemi doğal dolomit üzerine sentezlenen ve 500 °C sıcaklıkta kalsine edilen Co/Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları Çizelge 4.4 ile verilmektedir.

Çizelge 4.4. Emdirme yöntemiyle doğal dolomite sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Co/Dolomit	XRF sonuçları (%a/a)				
	CoO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Doğal Dolomit	-	37,4	13,8	7,1	47,1
10/90	5,9	32,7	19,0	0,8	41,6
20/80	13,4	32,4	18,6	1,1	34,5
30/70	21,1	30,4	18,2	1,0	29,3
40/60	28,2	28,3	16,7	0,8	26,0

Çizelge 4.4'e göre, XRF ile belirlenen metal yüklemeleri, emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin Co ve dolomitin teorik değerleri ile uyumlu olmadığını, istenen aktif metal yükleme oranına ulaşamadığını göstermektedir. Bu sonuçlar üzerinde dolomite uygulanan ön kalsinasyon işleminin (950 °C, 6 saat) etkisi görülmektedir. BET analizi ile desteklenen ön kalsinasyon işleminin gerekliliğinin belirlenmesi ile çalışmanın devamında sentezlenen bütün katalizörler için önceden kalsine edilen dolomit kullanılarak hazırlanmıştır.

Emdirme yöntemi ile kalsine dolomit üzerine sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları Çizelge 4.5 ile verilmektedir.

Çizelge 4.5. Emdirme yöntemiyle kalsine dolomite sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Co/K-Dolomit	XRF sonuçları (%a/a)				
	CoO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	57,7	32,9	1,1	8,1
10/90	10,1	43,8	26,3	0,7	19,1
20/80	20,1	36,7	22,2	0,8	20,2
30/70	31,3	30,7	19,3	0,9	17,8
40/60	42,2	25,4	15,3	1,2	15,9

Çizelge 4.5 ile verilen XRF sonuçlarında, emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin Co ve dolomitin teorik değerleri ile uyumlu olduğu, istenen aktif metal yükleme oranına ulaşıldığı görülmektedir. Kalsine edilen dolomit üzerine yüklenen aktif Co metali ile hazırlanan katalizörlerin ateş zaiyatı değerlerinin doğal dolomit katalizörlerine (Çizelge 4.4) oranla çok daha düşük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise doğal dolomitin içeriğinde bulunan CO₂ bileşiğinin uzaklaştırılmamış olması ile açıklanabilir. Bundan sonra sentezlenen katalizörler için 950°C sıcaklıkta 6 saat kalsine dolomit kullanılmıştır.

Birlikte emdirme yöntemi ile kalsine dolomit üzerine sentezlenen ağırlıkça farklı oranlarda aktif metal içeren Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları Çizelge 4.6’da verilmektedir.

Çizelge 4.6. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Ni-Co/K-Dolomit	XRF sonuçları (%a/a)					
	NiO	CoO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	-	57,7	32,9	1,1	8,1
10-30/60	10,7	30,7	27,2	16,3	0,6	14,5
20-20/60	21,9	20,7	20,8	10,9	1,8	23,9
30-10/60	30,9	9,8	27,3	16,3	1,2	14,5

Çizelge 4.6 ile verilen XRF sonuçlarında, birlikte emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin teorik değerler ile uyumlu sonuçlara sahip olduğu, istenen aktif metal yükleme oranına ulaşıldığı görülmektedir. Eşit oranda aktif metal öncülü kullanılarak hazırlanan katalizörlerin (%20 Ni-Co/K-Dolomit) içerdikleri fazla tuz çözeltisi miktarından kaynaklanan oksit nedeniyle ateş zaiyatı değeri yüksek çıkmıştır.

Çöktürme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %40 aktif metal içeren Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 4.7 ile verilmektedir.

Çizelge 4.7. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı (40/60)	XRF sonuçları (%a/a)					
	NiO	CoO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	-	57,7	32,9	1,1	8,1
Ni/K-Dolomit	59,1	-	14,2	11,6	1,2	13,9
Co/K-Dolomit	-	55,4	6,7	25,7	0,6	11,6

Çizelge 4.7 ile verilen XRF sonuçlarında, çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin teorik değerlerden daha yüksek sonuçlara sahip olduğu, istenen aktif metal yükleme oranının üzerinde sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir.

Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça farklı oranlardaki Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 4.8 ile verilmektedir.

Çizelge 4.8. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Ni-Co/K-Dolomit	XRF sonuçları (%a/a)					
	NiO	CoO	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	-	57,7	32,9	1,1	8,1
10-30/60	15,7	44,1	5,9	22,8	0,8	10,7
20-20/60	32,4	30,2	3,5	24,1	0,5	9,3
30-10/60	47,1	14,9	5,2	23,1	0,1	9,6

Çizelge 4.8 ile verilen XRF sonuçlarında, birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin teorik değerler ile uyumlu sonuçlara sahip olduğu, istenen aktif metal yükleme oranına ulaşıldığı görülmektedir. Ancak çöktürme işlemi basamaklarından olan yıkama işlemi nedeniyle CaO oranının emdirme yöntemine göre azaldığı görülmektedir.

Emdirme sonrası NaBH_4 indirgeme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %10 ve %20 oranlarındaki Ni-B/K-Dolomit katalizörlerine ait XRF sonuçları Çizelge 4.9’da verilmektedir.

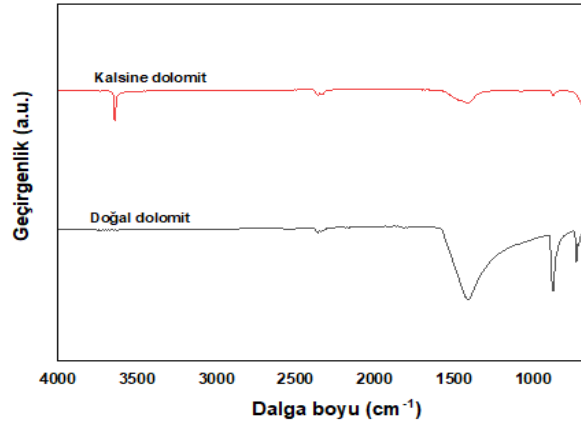
Çizelge 4.9. Ni-B/K-Dolomit katalizörlerine ait XRF sonuçları

Teorik yükleme oranı Ni-B/K-Dolomit	XRF sonuçları (%a/a)					
	NiO	Na ₂ O	CaO	MgO	Diğer	A.Z.
Kalsine Dolomit	-	-	57,7	32,9	1,1	8,1
10/90	12,0	2,2	40,1	28,9	1,3	15,5
20/80	23,4	5,8	29,9	25,6	0,7	14,6

Çizelge 4.9 ile verilen XRF sonuçlarında, NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılarak elde edilen katalizörlerin teorik değerler ile uyumlu sonuçlara sahip olduğu, istenen aktif metal yükleme oranına ulaşıldığı görülmektedir. Na_2O oranına bakıldığında istenen indirgeme işleminin başarılı şekilde teorik hesaplama uyumlu olarak gerçekleştiği görülmektedir.

4.1.4. FT-IR analizi

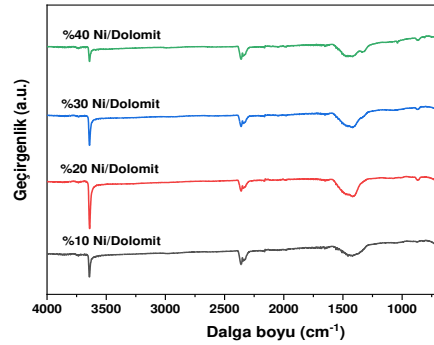
Destek materyali olan dolomit ve farklı yöntemler ile sentezlenen katalizörler için yüzey bileşimleri ve metaller arasında oluşan bağların karakteristik titreşim bantlarını belirlemek üzere $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki FT-IR analizleri yapılmıştır. Doğal ve kalsine dolomitin FT-IR spektrumları Şekil 4.11 ile verilmektedir.



Şekil 4.11. Doğal ve kalsine dolomitin FT-IR spektrumları

Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, O-H grupları, 3650 cm^{-1} ’de kalsine dolomit yüzeyindeki CaO ve MgO stresinden dolayı keskin bir gerilme titreşimi sergilemektedir. $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler, Ca ve Mg metalleri ile temsil edilen metal oksit titreşimleridir. Ayrıca doğal dolomit ağırlıkça yüksek oranda karbondioksit ihtiva etmesi nedeniyle $1275\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ ’de CO_2 ’in CaO ve MgO ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde oluşan karbonat gruplarının germe titreşimini kalsine dolomite göre daha şiddetli göstermektedir [105], [106]. Ek olarak, spektrumlarda doğal dolomit içerisindeki safsızlıkların yüksek olması nedeniyle bantların gerilimindeki geçirgenliğin daha yüksek olduğu görülmektedir.

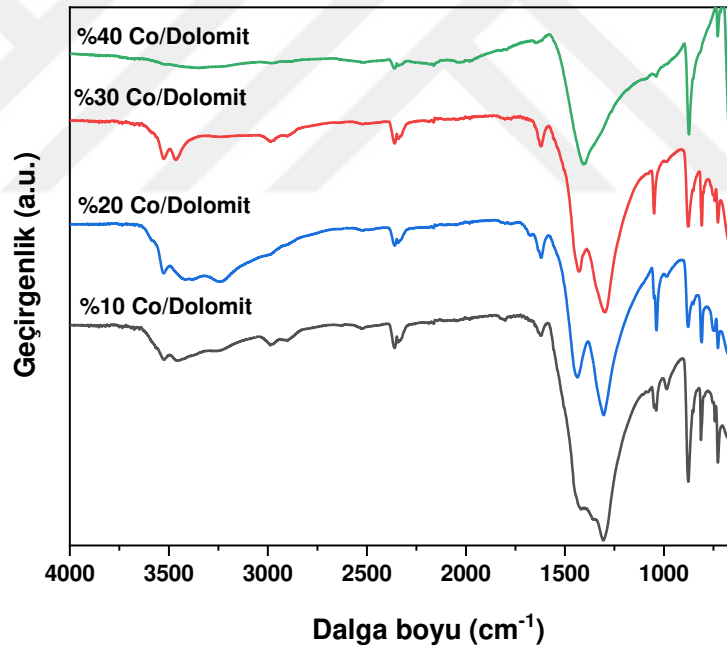
Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.12 ile verilmektedir.



Şekil 4.12. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.12 ile gösterilen FT-IR grafiğinde, O-H grupları dolomit desteğinde olduğu gibi 3650 cm^{-1} 'de CaO ve MgO titreşimleri göstermektedir. $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise Ca, Mg ve Ni metallere kaynaklanan metal oksit titreşimleridir. Katalizörlerin sergilediği titreşimler arasındaki yoğunluk birbirine çok benzese de küçük bir fark olarak katalizörlerdeki nikel miktarı arttıkça O-H bantlarının dalga boyu şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. FT-IR verileri, katalizörlerin farklı katalitik aktivitelerinin, XRF sonuçlarıyla tutarlı olarak artan nikel içeriği ile açıklanabileceğini doğrulamaktadır.

Emdirme yöntemi ile doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerin FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.13 ile gösterilmektedir.

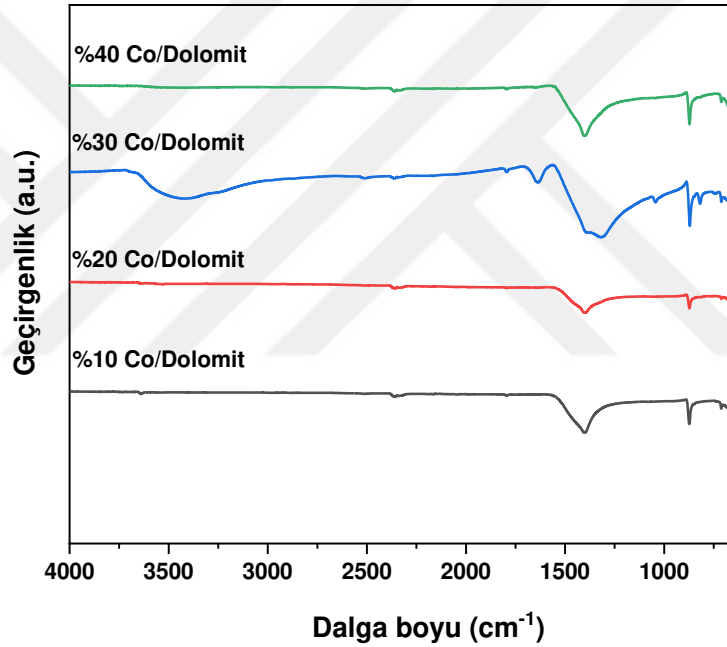


Şekil 4.13. Emdirme yöntemi ile doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.13'te, O-H grupları dolomit desteğinde olduğu gibi 3650 cm^{-1} 'de CaO ve MgO titreşimleri göstermektedir. Ca, Mg ve Co metallerinin oluşturduğu metal oksit titreşimleri $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerde görülmektedir. $1275\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ 'de CO_2 'in CaO ve MgO ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde oluşan karbonat gruplarının germe

titreşimi oluşmaktadır. Kobalt miktarı arttıkça O-H bantlarının dalga boyu şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. 2300 cm^{-1} 'deki titreşim bantları, karbon dioksit gerilmesinin varlığından kaynaklanmaktadır. Analiz sırasında, spektrometrede kalan artık CO_2 , katalizör yüzeyindeki bantlardan elimine edilmediği takdirde zayıf bir geçirgenlik ile 2350 cm^{-1} 'de gözlemlenebilmektedir [107].

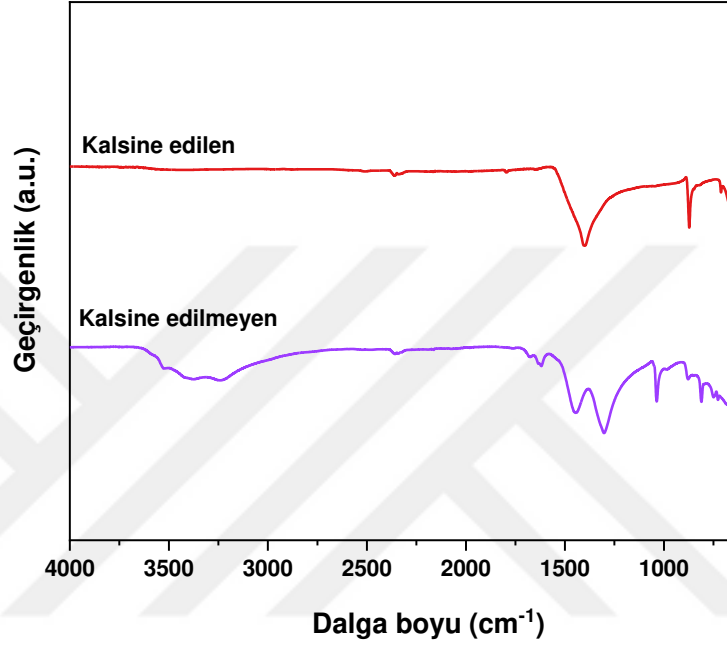
Emdirme yöntemi ile kalsine edilmiş dolomit üzerine sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerin FT-IR analiz sonuçları Şekil 4.14 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.14'te, Ca, Mg ve Co metallerinin oluşturduğu metal oksit titreşimleri 600-800 cm^{-1} aralığındaki piklerde görülmektedir. 1275-1615 cm^{-1} 'de CO_2 'in CaO ve MgO ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde oluşan karbonat gruplarının germe titreşimi oluşmaktadır. Kalsine edilen dolomit üzerine yüklenen kobalt katalizörlerinde doğal dolomite yüklenen katalizörlere oranla 2300 cm^{-1} 'deki titreşim bantları ile tanımlanan karbon dioksit gerilmesinin varlığının daha az şiddete sahip olduğu görülmektedir.

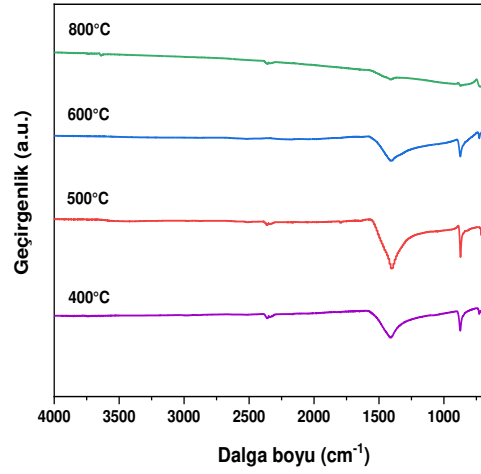
Kalsinasyon sonrasında katalizör yüzeyinde meydana gelen değişimlerin anlaşılabilmesi için %40 Co/Dolomit katalizörü ile kalsine edilmeden önce ve 500°C sıcaklıkta kalsine edildikten sonra katalizörün FT-IR spektrumu Şekil 4.15'te verilmektedir.



Şekil 4.15. Co/Dolomit katalizörünün kalsinasyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

Katalizörün yüzeyinde oluşan yapıların kalsinasyon etkisi ile oluşturduğu değişimleri açıklamak üzere %40 Co/Dolomit katalizörünün kalsine edilmeden önceki ve kalsine edildikten sonraki FT-IR analizleri Şekil 4.15'te verildiği üzere incelenmiştir. Kalsine edilmeden önceki spektrumlarda 3000-3500 cm⁻¹ dalga boylarında görülen titreşimlerin CaO ve MgO bileşiklerine ait olduğu görülmektedir. Kalsine edilen katalizörlerdeki CaO ve MgO bileşimlerinin sıcaklıkla bozunmaya uğraması sonucunda yüzde bileşimlerinin azaldığı XRF ve TGA analizleri ile desteklenmiş olup FT-IR spektrumlarında da bu dalga boyu aralıklarında titreşim piklerinin görülmediği anlaşılmıştır.

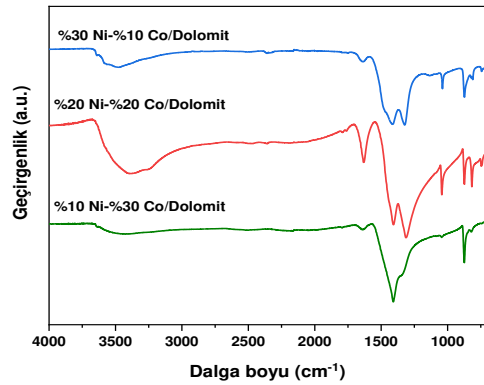
Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki FT-IR spektrumları Şekil 4.16 ile verilmektedir.



Şekil 4.16. Emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.16 ile gösterilen farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumlarında 800°C sıcaklık dışındaki sıcaklıklara ait spektrumların birbirleri ile oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir. 600-800 cm^{-1} 'deki dalga boylarının metal oksit bağlarına karşılık geldiği ve 500°C kalsinasyon sıcaklığında en yüksek geçirgenlik değerine sahip spektrumun gözlemlendiği görülmektedir.

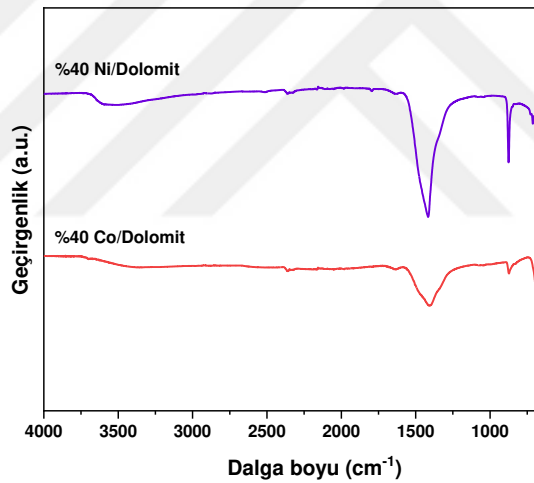
Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça farklı oranlardaki Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.17 ile verilmektedir.



Şekil 4.17. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Birlikte emdirme ile sentezlenen katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.17'de görüldüğü gibi önemli farklılıklar göstermemektedir. 1649 cm^{-1} 'deki pikler, adsorbe edilen suyun kombinasyonu, bükülmesi ve asimetrik/simetrik gerilme bantları ile ilgilidir. 3500 cm^{-1} 'deki pik, etkileşime giren OH ile veya OH grupları arasında köprü oluşturmakla ilgilidir. 1400–1500 cm^{-1} aralığında merkezlenen tepe, O–H gerilme bandına karşılık gelmektedir. 1000 cm^{-1} 'in altındaki pikler atomlar arası metal titreşimlerinden kaynaklanan metal oksitler ve metal-oksijen-metal bağları ile ilgilidir [108].

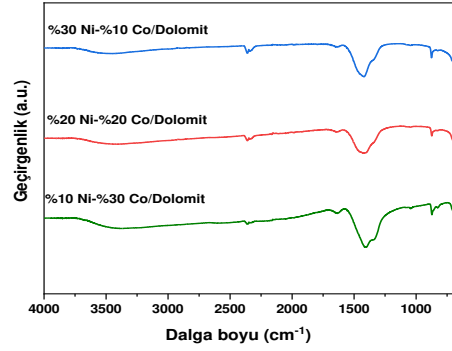
Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 aktif metal içeren Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.18 ile verilmektedir.



Şekil 4.18. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.18'de verilen FT-IR spektrumlarında, Ca, Mg, Ni ve Co metallerinin oluşturduğu metal oksit titreşimleri 600-800 cm^{-1} aralığındaki piklerde görülmektedir. 1275-1615 cm^{-1} 'de CO_2 'in CaO ve MgO ile reaksiyonu sonucunda yüzeyde oluşan karbonat gruplarının germe titreşimi oluşmaktadır. Nikel aktif metalinin pik şiddetinin kobalt yüklenen katalizöre göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

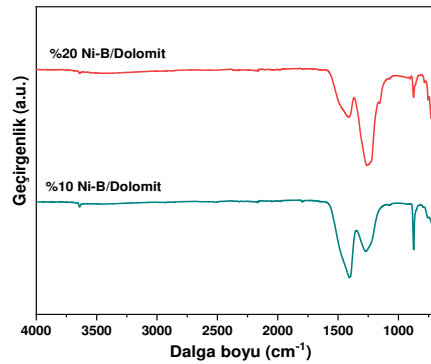
Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.19 ile verilmektedir.



Şekil 4.19. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni- Co/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerin FT-IR spektrumları birbirleri ile oldukça uyumlu çıkmıştır, aralarında önemli bir farklılık gözlenmemiştir. 1000 cm^{-1} ’in altındaki pikler, metal oksitler ve metal-oksijen-metal bağları olarak tanımlanmakta olup 1500 cm^{-1} değerlerinde ise karbonat gruplarından kaynaklanan gerilme titreşimleri görülmektedir.

NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %10-20 Ni-B/K-Dolomit katalizörlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.20 ile gösterilmektedir.



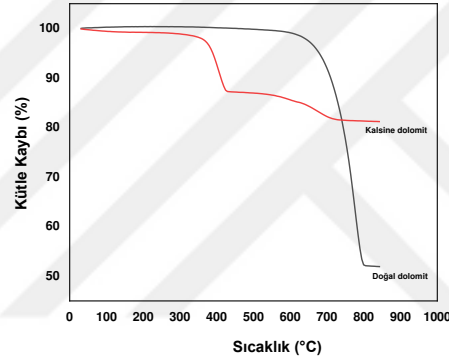
Şekil 4.20. NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.20’de verilen FT-IR spektrumlarında, Ca, Mg, Ni metallerinin oluşturduğu metal oksit titreşimlerinin yanı sıra katalizör sentezi sırasında kullanılan NiCl_2 tuzundan

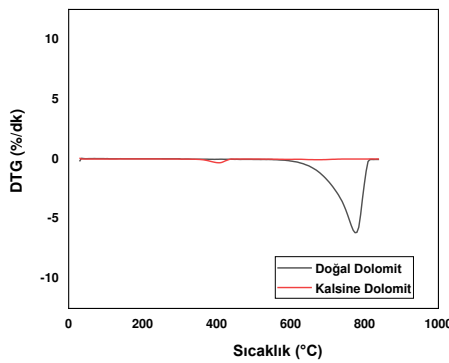
kaynaklanan metal-Cl yapılarının da 600-800 cm^{-1} aralığındaki piklerde tanımlanabileceği görülmektedir. BO_3 birimleri, 1411-1454 cm^{-1} ve 1266-1285 cm^{-1} (asimetrik gerilme titreşimleri) pik aralığında zirveler sergilerken, BO_2 pikleri ise 1081-1100 cm^{-1} (simetrik germe titreşimleri) tepe noktalarında görülmektedir [109].

4.1.5. TGA analizi

Dolomitin ve sentezlenen katalizörlerin sıcaklığa karşı kütle kaybı değişimlerinin ve kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için termo gravimetrik analiz ölçümleri 30-850 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Doğal ve kalsine dolomit için elde edilen TGA eğrileri Şekil 4.21, DTG eğrileri Şekil 4.22 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.21. Doğal ve kalsine dolomitin TGA eğrileri

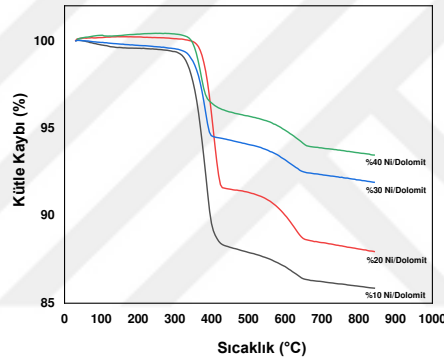


Şekil 4.22. Doğal ve kalsine dolomitin DTG eğrileri

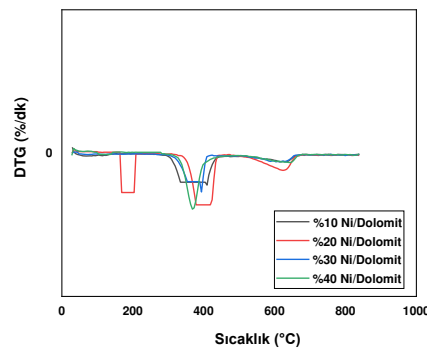
Şekil 4.21 ile verilen TGA sonuçlarına göre, doğal dolomit 600 $^{\circ}\text{C}$ 'de kütle kaybetmeye başlar ve 800 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde sabit kütleye ulaşır. Doğal dolomit için 600-

800 °C sıcaklık aralığında %48 kütle kaybının oluşmasının nedeni dolomitin kimyasal formülü olan $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ bileşiğinde bulunan CO_2 'nin CaO ve MgO 'e bozunmasından dolayı gerçekleşmektedir [110]–[112]. Bu sonucun aynı zamanda XRF sonucunda doğal dolomitin ateş zaiyatı sırasındaki %47,14'lük kayıpla da uyumlu olduğu görülmektedir. Kalsine edilmiş dolomitin kütle kaybında ise azalma olduğu ve iki ayrı basamakta 330-420 °C ve 420-650 °C aralıklarında yaklaşık %19 kütle kaybına uğradığı gözlenmektedir. Şekil 4.22 ile gösterilen DTG eğrilerinde ise kalsine edilmiş dolomitin termal kararlılığının daha iyi olduğu görülmektedir.

Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.23, DTG eğrileri Şekil 4.24 ile verilmektedir.



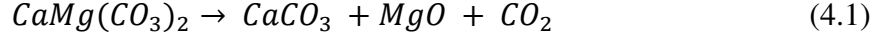
Şekil 4.23. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.24. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

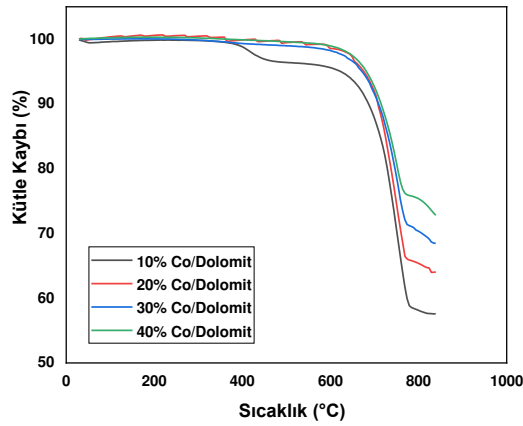
Şekil 4.23'te gösterilen kalsine dolomit üzerine nikel yüklenen katalizörlerin iki farklı kütle kaybı aşaması sergilediği görülmektedir. Birinci aşamada, 330 °C civarından 420 °C'ye kadar kütle kaybetmeye başlarlar ve ikinci aşamada, 420 - 650 °C civarında

kütle kaybı meydana gelir. Bu iki aşamadaki ağırlık kayıplarının nedeni dolomit yapısındaki metal hidroksitlerin bozunarak CaO ve MgO formlarına dönüşmesi ve nikel hidroksitin NiO bozunmaya uğramasıdır [110]–[112]. Kütle kaybı aşamalarında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilen Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 ile gerçekleşir [113].

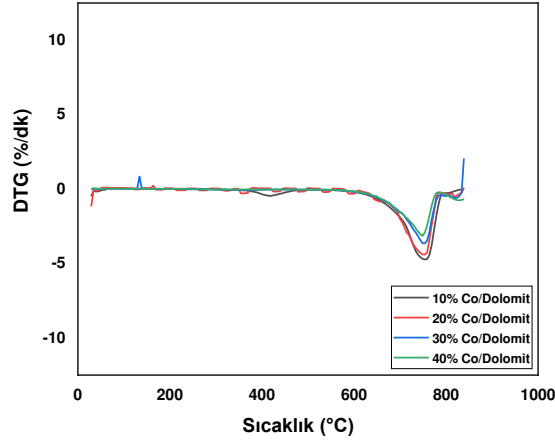


Dolomit yapısından CO₂'in uzaklaştırılması ile dolomitin gözenekliliğinde ve yüzey alanında bir artış oluşmaktadır [113]. Tüm katalizörlerin toplam kütle kayıpları, artan Ni yüklemesi sayesinde %11 ile %6 arasında değişmiştir. Bu sonuçlar, Ni yükleme seviyesinin yükseltilmesinin, katalizörlerin termal kararlılığının artırılmasına yardımcı olduğunu göstermiştir. Şekil 4.24 ile verilen DTG eğrilerinde ise katalizörlerin termal kararlılıklarının 400 °C üzerinde arttığı görülmektedir. Bu sıcaklık üzerinde termal kararlılığın yüksek olması 500 °C olarak seçilen katalizör kalsinasyon sıcaklığının yeterli olduğunu göstermektedir.

Emdirme yöntemi ile doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.25 ve DTG eğrileri Şekil 4.26 ile gösterilmektedir.



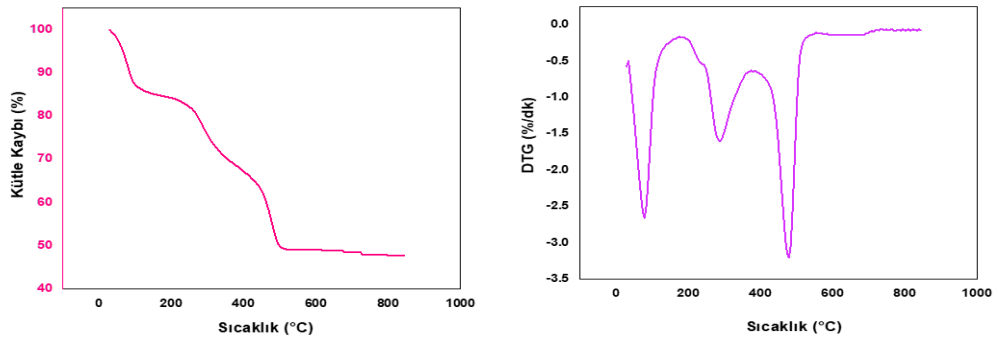
Şekil 4.25. Emdirme yöntemiyle doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.26. Emdirme yöntemiyle doğal dolomit üzerine sentezlenen Co/Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da görüldüğü gibi doğal dolomit üzerine kobalt yüklenen katalizörlerin sıcaklığa karşı sergiledikleri kütle kaybı davranışlarında ağırlıkça artan kobalt miktarına bağlı olarak 580-770 °C sıcaklık aralığında kütle kaybı değerlerinde azalma meydana gelmiştir. %10- %40 aralığında değişen yükleme oranlarına sahip Co/Dolomit katalizörlerinin kütle kaybı değerleri sırasıyla %43, %36, %32 ve %28 olarak değişmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kobalt içeriği arttıkça kütle değişiminin azaldığı görülmektedir. Kobalt içeriğine bağlı olan bu sonuçların kobaltın çok yüksek termal kararlılığa sahip olmasından kaynaklandığı görülmektedir [114].

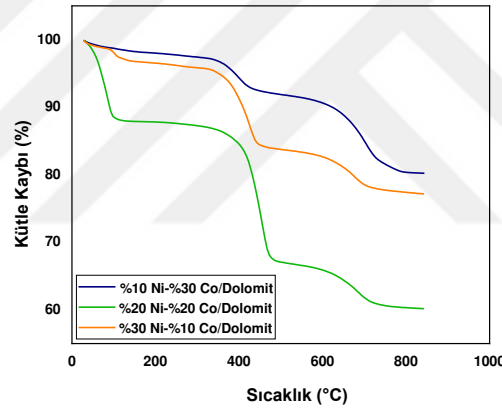
Emdirme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörünün termal bozunma sıcaklığının etkisini incelemek üzere kalsine edilmeden önce TGA ve DTG analizi yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.27 ile gösterilmektedir.



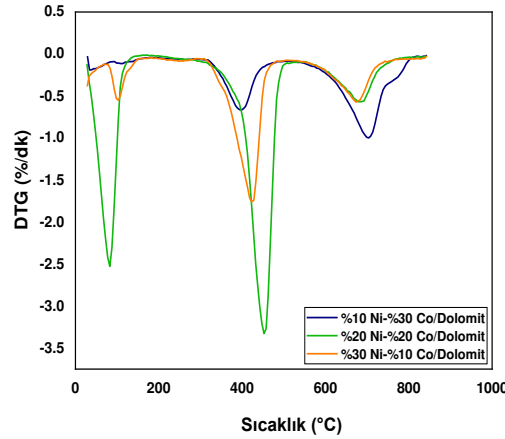
Şekil 4.27. %40 Co/K-Dolomit katalizörünün kalsine edilmeden önceki TGA ve DTG eğrileri

Katalizörlerin kalsinasyon sıcaklıklarını belirlemek üzere destek materyali olan dolomit üzerine sentezlenmesinin ardından kalsine edilmeden önceki termal bozunmaya karşı davranışı TGA analizi yapılarak incelenmiştir (Şekil 4.27). 500°C üzerindeki sıcaklıklarda kütle kaybının oluşmadığı hem TGA hem de DTG eğrilerinden görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığı olarak 500°C sıcaklıkta katalizörlerin kalsine edilmesi TGA, BET ve aktivite sonuçları ile uyumlu sonuçlar elde edilerek karar verilmiş olup bundan sonra sentezlenen katalizörler için 500°C kalsinasyon sıcaklığı uygulanmıştır.

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.28 ve DTG eğrileri Şekil 4.29 ile gösterilmektedir.



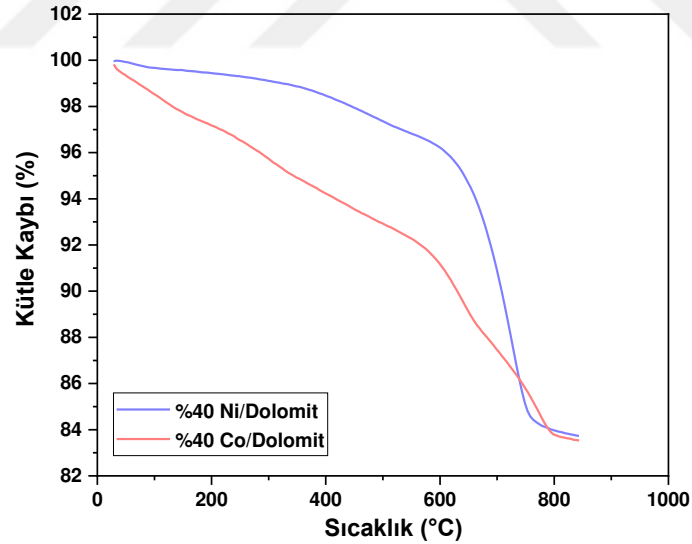
Şekil 4.28. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



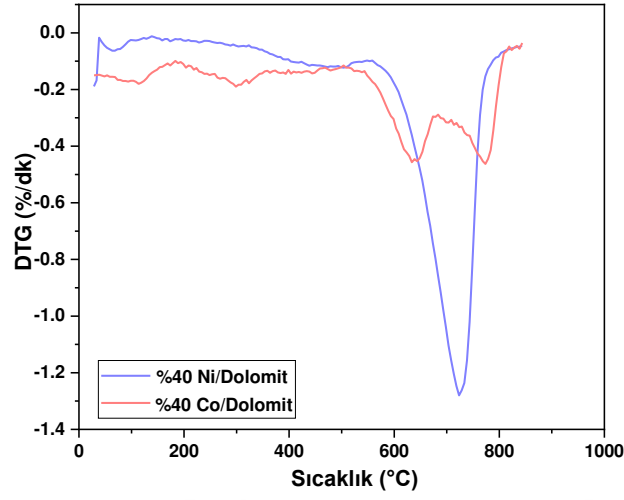
Şekil 4.29. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

Şekil 4.28’de ve Şekil 4.29’da verilen grafiklerde kalsine edilmiş dolomit üzerine kobalt yüklenen katalizörlerin sıcaklığa karşı sergiledikleri kütle kaybı davranışlarında en yüksek kütle kaybı %39,84 olarak ağırlıkça eşit oranda aktif metal yüklemesi yapılan %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizöründe görülmüştür. Katalizör sentezinde fazla miktarda tuz çözeltisi kullanılması nedeniyle katalizörün içerdiği fazla miktardaki suyun 0-100°C sıcaklık aralığında uzaklaştırılması fazla miktardaki kütle kaybının nedeni olarak görülmektedir. Kütle kaybının meydana geldiği diğer sıcaklıklar ise 380-470°C ve 550-710°C aralıklarıdır. 330°C üzeri sıcaklıklarda ilk olarak dolomitin yapısında bulunan CaO bozunmaya başlamaktadır. Ardından ise 500°C civarındaki sıcaklıklarda NiO ve CoO bozunmaya başlamış olup katalizörlerin kütle kayıpları %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit için %19,78 iken %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit için %22,80 olarak gözlenmiştir.

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.30 ve DTG eğrileri Şekil 4.31 ile gösterilmektedir.



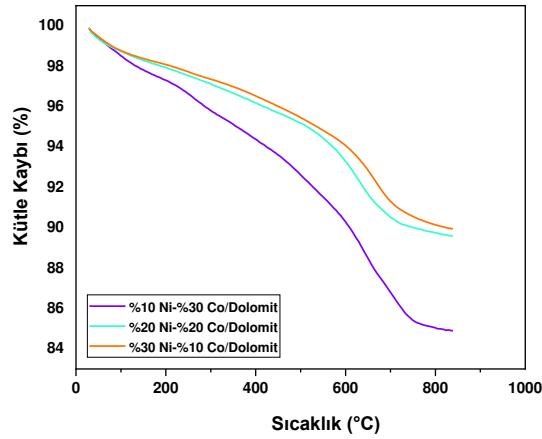
Şekil 4.30. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



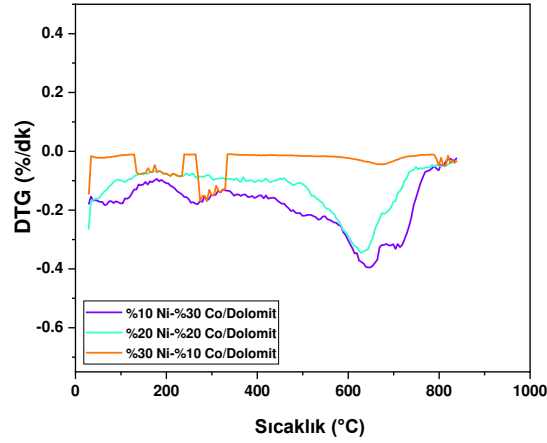
Şekil 4.31. Çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

Şekil 4.30 - 4.31 ile gösterilen grafiklerde Ni/K-Dolomit katalizörünün %16,25 kütle kaybı sergilediği gözlenirken Co/K-Dolomit katalizörünün de benzer bir değer olan %16,39 kütle kaybı sergilediği görülmektedir. Çöktürme yöntemiyle sentezlenen her iki katalizörün de termal kararlılık değerlerinin birbirine yakın olduğu anlaşılmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.32 ve DTG eğrileri Şekil 4.33 ile gösterilmektedir.



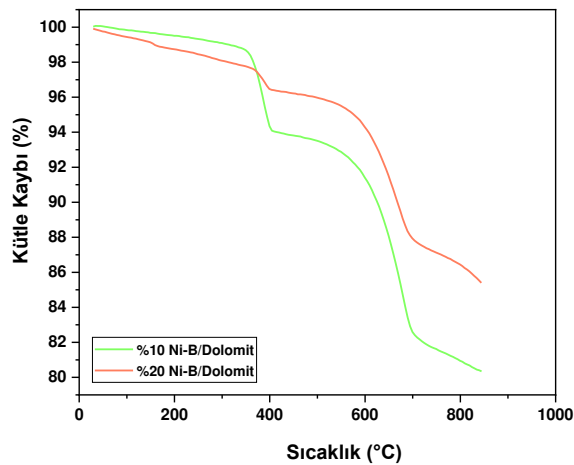
Şekil 4.32. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



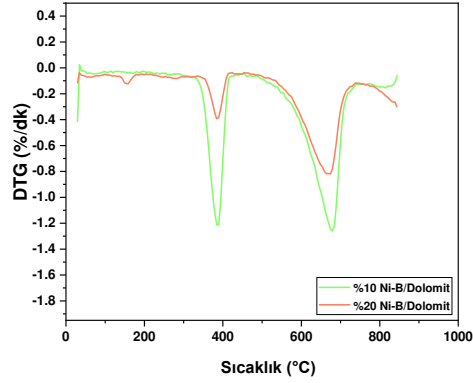
Şekil 4.33. Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

Şekil 4.32 - 4.33 ile gösterilen grafiklerde Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin ağırlıkça artan nikel yükleme oranları için sırasıyla %15,11, %10,42 ve %10,05 kütle kaybı sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlara göre termal kararlılık değerleri birbirine yakın olan ve en iyi sonuç veren katalizörler %20 ve %30 oranında nikel yüklemesi yapılmış katalizöre ait olarak gözlenmektedir.

NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri Şekil 4.34 ve DTG eğrileri Şekil 4.35 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.34. NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.35. NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin DTG eğrileri

Sodyum borhidrür indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenen katalizörlerin TGA ve DTG eğrilerine (Şekil 4.34 - 4.35) bakıldığında dolomitin bozunma sıcaklığı olan 400 °C sıcaklıklarında CaO ve MgO bozunmalarının olduğu ve NaBH_4 bileşiğinden kaynaklanan diğer bozunmanın ise 700°C sıcaklıklarda meydana geldiği görülmektedir.

4.1.6. BET analizi

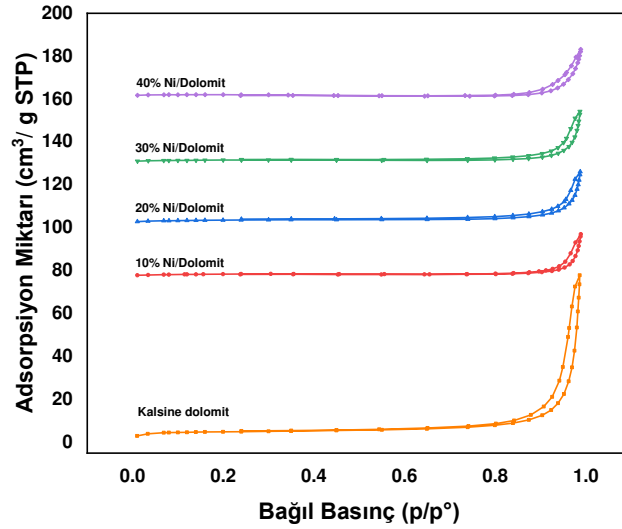
Kalsine dolomit ve sentezlenen katalizörlerin spesifik yüzey alanı, Brunauer-Emmett-Teller yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Analizden önce, numunelere bir gece boyunca 150 °C'de vakum altında gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır. Azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, bağıl basınçlar altında -196 °C'de kaydedilmiştir. Çizelge 4.10 ile dolomit ve kalsine dolomit üzerine emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutları verilmektedir.

Çizelge 4.10. Dolomit ve kalsine dolomite emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin BET sonuçları

	Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Boyutu (nm)
Doğal dolomit	0,09	-	-
Kalsine dolomit	12,23	0,0922	30,15
10% Ni/K-Dolomit	4,83	0,0223	18,51
20% Ni/K-Dolomit	6,45	0,0284	17,61
30% Ni/K-Dolomit	4,98	0,0270	21,71
40% Ni/K-Dolomit	4,69	0,0276	23,52

XRF ve TGA ölçümleriyle uyumlu olarak, dolomitin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi sırasında CO_2 gazının uzaklaştırılması, dolomitin yüzey alanında önemli bir artışa neden olarak 0,09'dan 12,23 m^2/g 'a yükselmiştir [97]. Katalizörlerin yüzey alanlarının küçük farklılıklarla da olsa Ni ilavesiyle hemen hemen aynı değerler gösterdiği görülmektedir. Aksine, ağırlıkça %20 yüklemeli katalizör, 6,45 m^2/g 'a kadar kayda değer bir artışla en yüksek yüzey alanını sergilemiştir. %20 nikel içerikli katalizörün yüzey alanındaki artış, dolomit yüzeyindeki nikelin farklı dağılımı ve kristal boyutu nedeniyle aglomerasyon (flokül yapısı) oluşturması ile açıklanabilir. Ek olarak, literatürdeki çalışmalar, aktif metal içeriği arttıkça yüzey alanında benzer bir eğilim gösteren özdeş BET sonuçlarına sahiptir [99], [115], [116]. Ayrıca, destek malzemeleri ve katalizörleri içeren tüm numuneler, 17,61-30,15 nm aralığında tipik mezo yapılar işaret eden mezo gözenekli malzemelere uygun olduğunu göstermektedir [15].

Şekil 4.36 ile emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerine ve kalsine dolomite ait olan BET izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.36. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin ve kalsine dolomitin BET izoterm eğrileri

Şekil 4.36'daki tüm katalizörler ve kalsine edilmiş dolomit, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm davranışı ile ilişkilidir. Ek olarak, tüm katalizörler için izoterm, 0,8 - 1,00 bağıl basınç aralığında mezo gözenekli malzemeler için tipik histeri döngüleri sergilemektedir. Sergilenen tüm katalizörlerin histerik döngüsü, H3 döngüsü ile uyumludur [117], [118].

Çizelge 4.11'de emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörlerinin farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen BET sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.11. Kalsinasyon sıcaklığının %40 Ni/K-Dolomit katalizörü için BET sonuçlarına etkisi

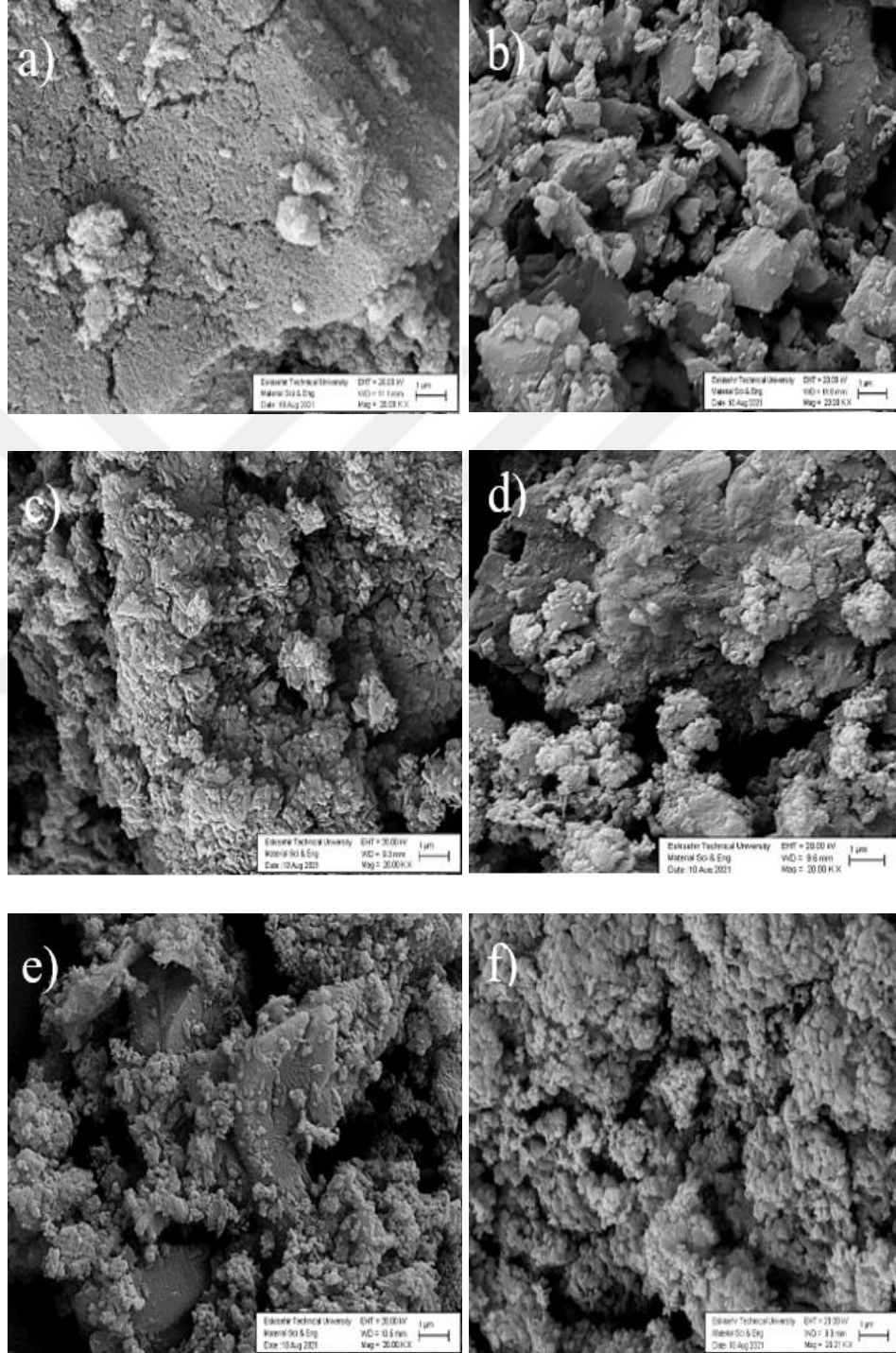
Sıcaklık (°C)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
500	9,06	0,0445	12,99
800	7,85	0,0339	22,68
1000	4,69	0,0276	23,52

Çizelge 4.11 ile verilen BET sonuçlarına bakıldığında kalsinasyon sıcaklığı düştükçe katalizörlerin yüzey alanının arttığı görülmektedir. Bu duruma neden olan açıklamanın ise yüksek kalsinasyon sıcaklığında aktif metalin sinterlemeye uğraması sonucu gözeneklerin yüzey alanlarının bloke edilmesidir. En yüksek yüzey alanına 9,06 m²/g olarak sahip olan 500°C sıcaklığın bundan sonraki sentezlenen katalizörlere uygulanması sağlanmıştır. En uygun kalsinasyon sıcaklığı olarak belirlenen 500°C sıcaklığın diğer karakterizasyon sonuçlarıyla (XRD, FT-IR) uyumlu olduğu görülmektedir.

4.1.7. SEM analizi

Dolomit ve sentezlenen katalizörlerin morfolojik karakterizasyonu, yüksek çözünürlüklü yöntemle taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin SEM görüntüleri BSE (Geri saçılan elektron) dedektörü kullanılarak elde edilmiştir. Analizden önce, numunelerin üzerine elektron hareketliliğini sağlamak için ince tabakalı Au/Pd püskürtülerek kaplanmıştır. Şekil 4.37, doğal dolomit, kalsine

dolomit ve emdirme yöntemiyle kalsine dolomite yüklenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin yüzey morfolojisini incelemek için SEM görüntülerini göstermektedir.

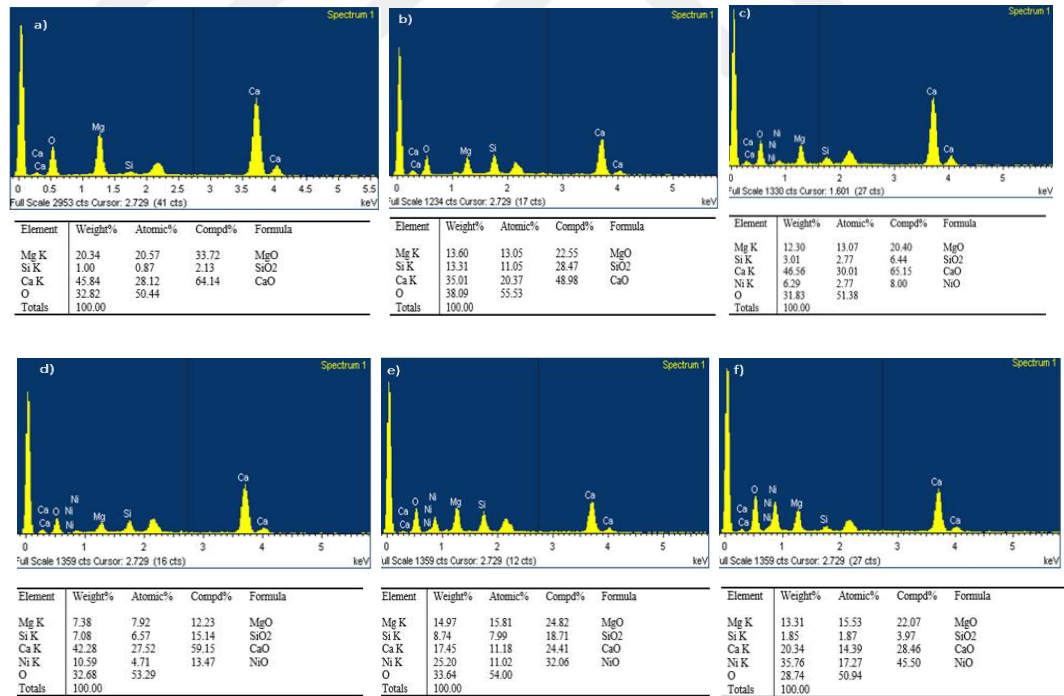


Şekil 4.37. Dolomitin ve emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin SEM görüntüleri

a) Doğal dolomit b) Kalsine dolomit c) %10 Ni/K-Dolomit d) %20 Ni/K-Dolomit e) %30 Ni/K-Dolomit f) %40 Ni/K-Dolomit (Büyütme: 20.00 KX)

Şekil 4.37'de gösterildiği gibi, doğal dolomit, neredeyse pürüzsüz ve gözeneksiz bir yapıya sahip, kabarak ve büyük boyutlarda dolomit parçacıklarına sahiptir (Şekil 4.37a). Ancak kalsine dolomit incelendiğinde kalsinasyon sırasında CaO ve MgO oksitlerin oluşması nedeniyle amorf, köşeli, daha ince ve daha küçük partiküller oluşmaktadır (Şekil 4.37b). Aynı şekilde, Şekil 4.37d'de görüldüğü gibi, nikel yükleme oranı %10'dan %20 Ni'ye yükseldikçe, katalizör yüzeyinde flokül dokuları oluşur. Şekil 4.37e, 600 °C kalsinasyon sıcaklığının üzerindeki TGA sonuçlarına göre filamentli yapının görüldüğünü ve aglomerasyon miktarının dolomit yüzeyinin sınırlı alanlarında kaldığını göstermektedir. Diğer nikel yüklü katalizörlerin aksine ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile katalizör yüzeyinde oluşan flokül yapılarının ve aglomerasyonun homojen bir dağılım sergilediği ve dolomit yüzeyini tamamen kapladığı ve kompakt bir yapı sergilediği görülmektedir (Şekil 4.37f).

Şekil 4.38 ile doğal ve kalsine dolomitin ve emdirme yöntemiyle sentezlenen %10-40 metal yükleme oranlarına sahip Ni/K-Dolomit katalizörlerinin EDS spektrumları verilmektedir.

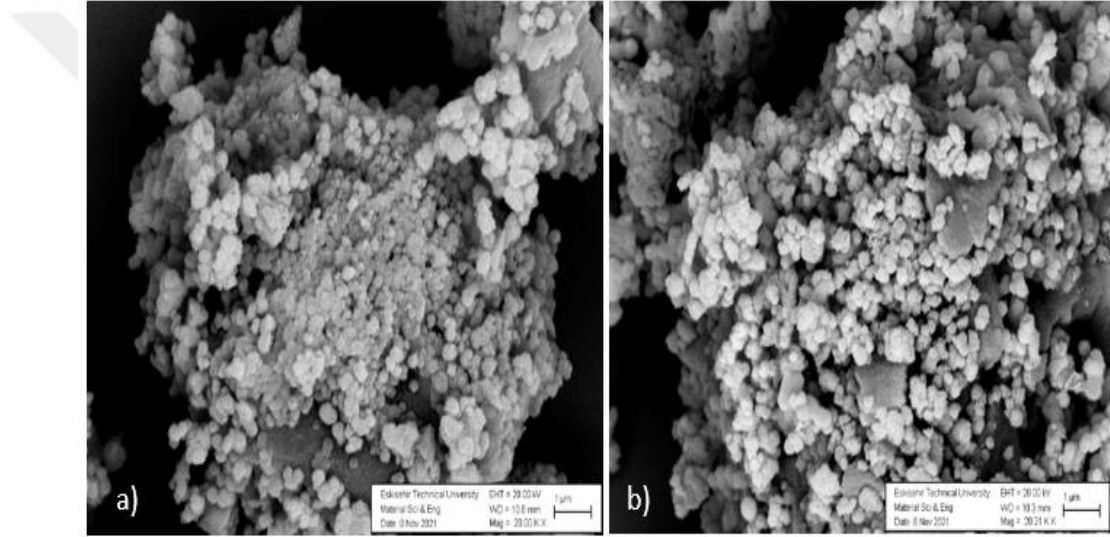


Şekil 4.38. Dolomitin ve emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin EDS spektrumları

a) Doğal dolomit b) Kalsine dolomit c) %10 Ni/K-Dolomit d) %20 Ni/K-Dolomit e) %30 Ni/K-Dolomit f) %40 Ni/K-Dolomit

Şekil 4.38 ile gösterilen doğal ve kalsine dolomit ile emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizörlerinin EDS spektrumlarında nikel yükleme oranı arttıkça nikel metalinin ağırlıkça yüzdesinin arttığı görülmektedir. EDS ile yalnızca taranan bölgeye ait kimyasal içeriğin belirlenebilmesi nedeniyle teorik olarak kesin sonuçlar alınamamış olsa da yükleme oranının artmasıyla kimyasal içeriğin de artan etkiye sahip olduğu görülmüştür.

Şekil 4.39 ile emdirme yöntemiyle sentezlenen %10 ve %40 kobalt yükleme oranlarına sahip Co/K-Dolomit katalizörlerinin SEM görüntüleri verilmektedir.

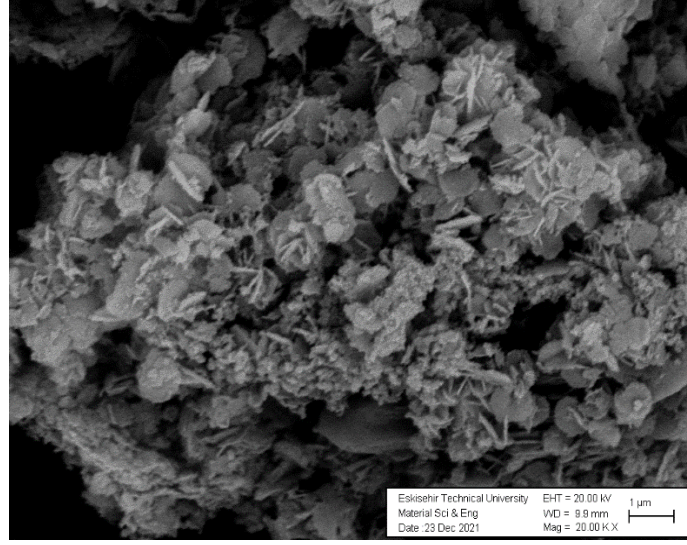


Şekil 4.39. Emdirme yöntemiyle sentezlenen Co/K-Dolomit katalizörlerinin SEM görüntüleri

a) %10 Co/K-Dolomit b) %40 Co/K-Dolomit (Büyütme: 20.00 KX)

Şekil 4.39 ile verilen SEM görüntülerinde görüldüğü gibi dolomit üzerine yüklenen aktif metaller dolomitin üst yüzeyine topaklar halinde başarılı şekilde yüklenmiştir. %40 yükleme oranına sahip olan katalizörün dolomit yüzeyinde daha homojen aralıklarla yapılar oluşturduğu gözlenmiştir.

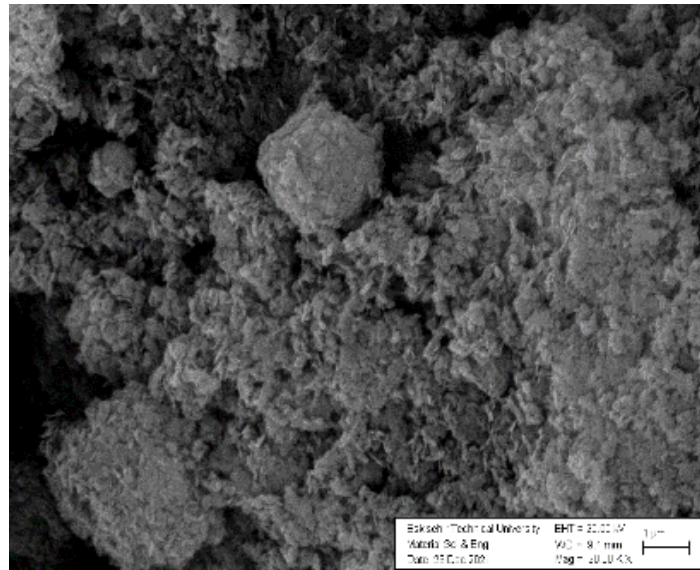
Dolomit üzerine birlikte emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün görüntüsü Şekil 4.40 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.40. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü (Büyütme: 20.00 KX)

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörün Şekil 4.40 ile verilen görüntüsünde birbirinden farklı yapıların bulunduğu görülmektedir. 950°C sıcaklıkta kalsine edilen dolomitin hekzagonal kristal yapıya sahip olan yapraksı görünümü elde edilirken, yüklenen aktif metallerin yapılarının iğnemsî ve toplanmış şekilde bulunduğu görülmektedir.

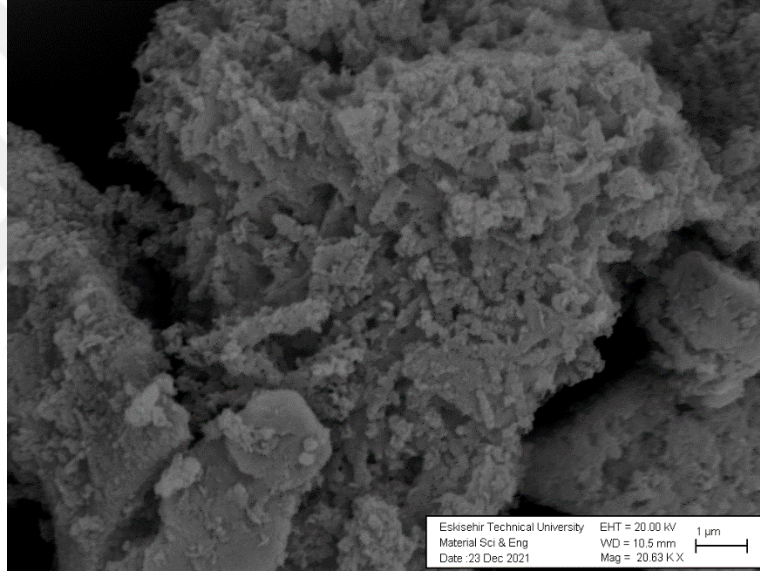
Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün görüntüsü Şekil 4.41 ile gösterilmektedir.



Şekil 4.41. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü (Büyütme: 20.00 KX)

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörün Şekil 4.41 ile verilen görüntüsünde topaklanmış ve yapraksı yapıların yer aldığı görülmektedir. Birlikte çöktürme yönteminin etkisi olarak yüzeyde bulunan yapıların birlikte emdirme yöntemine oranla daha sık dağılım sergilediği görülmektedir. Ayrıca bütün SEM görüntüleri 1 µm bar ölçeğinde çekilmiş olup 10 mm çalışma aralığı kullanılarak elde edildiği halde birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen katalizörün görüntüsünün diğer sentez yöntemlerine göre daha küçük yapılara (6,65 nm) sahip olduğu Çizelge 4.2’de verilen XRD ortalama kristal yapıları ile uyumlu çıkmıştır.

Şekil 4.42’de NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörünün görüntüsü gösterilmektedir.



Şekil 4.42. NaBH₄ indirgeme yöntemiyle sentezlenen %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörünün SEM görüntüsü (Büyütme: 20.00 KX)

NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlenen katalizörün Şekil 4.42 ile verilen görüntüsünde dolomit yüzeyinde çok iyi bir dağılım olduğu görülmektedir. Görüntüdeki yapıların üst üste katmanlar halinde yığıldığı ve diğer sentez yöntemlerinin görüntülerine benzer yapıda yer almadığı görülmektedir.

4.2. Sodyum Borhidrür Hidrolizinde Aktivite Testleri

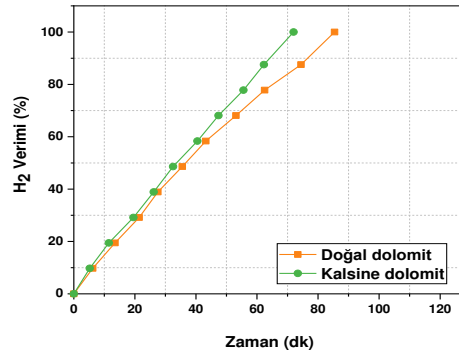
Doğal ve kalsine dolomitin, sentezlenen katalizörlerin hidroliz reaksiyonundaki aktiviteleri, Şekil 3.6 ile gösterilen deney düzeneği kullanılarak NaBH_4 hidrolizi ile hidrojen üretiminde denenmiştir. Aktivite testlerine etki eden parametrelerden olan sıcaklık, katalizör tipi, katalizör miktarı, aktif metal yükleme oranı, NaOH ve başlangıçtaki NaBH_4 konsantrasyonu etkileri incelenmiş ve bulunan sonuçlar bu bölümde değerlendirilmiştir.

4.2.1. Dolomitin hidrolize etkisi

Doğal dolomit ve kalsine dolomit ile gerçekleştirilen hidroliz deneyleri ile belirlenen hidrojen üretim hızları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.43'te verilmektedir.

Çizelge 4.12. Dolomitin hidrojen üretim hızına etkisi

Dolomit	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
Doğal dolomit	29,99
Kalsine dolomit	35,69



Şekil 4.43. Doğal ve kalsine dolomitin NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH , 60 °C)

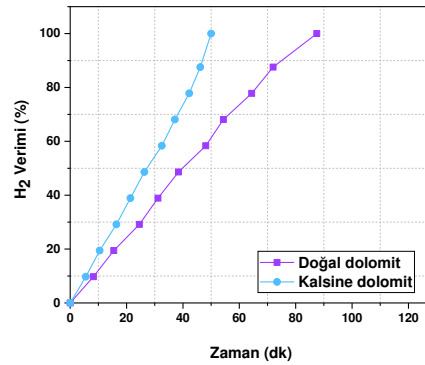
Dolomite indirgeme işlemi yapılmaması durumunda (Şekil 4.43), hem doğal hem de kalsine dolomit ile hidroliz reaksiyonunda %100 verim elde edilmiştir. Ancak reaksiyon tamamlanma süresine göre farklılık göstermeleri nedeniyle hidrojen üretim

hızları doğal dolomit için 29,99 mL/g_{kat.dk} iken kalsine dolomit için 35,69 mL/g_{kat.dk} olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim hızlarının farklı çıkmasındaki neden olarak XRF analizi ile belirlenen metal oksit içeriklerinin kalsine edilen dolomit için daha yüksek olması gösterilmektedir.

Bunun yanı sıra indirgeme işleminin destek malzemesi üzerindeki etkisine ilişkin çalışma da değerlendirilmiştir. İndirgeme işlemi 550°C sıcaklıkta 1 saat süre ile 400 mL/dk akış hızında H₂/N₂ (hacimce %20 H₂) karışımı kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 4.13 ve Şekil 4.44 ile dolomitin hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretimi üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.13. İndirgenmiş dolomitin hidrojen üretim hızına etkisi

Dolomit	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat.dk})
İndirgenmiş doğal dolomit	29,52
İndirgenmiş kalsine dolomit	51,40



Şekil 4.44. İndirgenmiş doğal ve kalsine dolomitin NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH, 60 °C)

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.44'te görüldüğü gibi indirgeme işlemi yapıldığında doğal dolomit indirgenmemiş hali ile benzer bir eğilim sergilerken, kalsine edilmiş dolomit için reaksiyonun tamamlanma süresinin gözle görülür şekilde düştüğü açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, indirgenmiş ve kalsine edilmiş doğal dolomit, indirgenmeden kullanılan

kalsine dolomite göre (35,69 mL H₂/g_{kat}.dk) daha yüksek hidrojen üretim hız sonucuna (51,4 mL H₂/g_{kat}.dk) ulaşmıştır. XRF sonucuna bağlı olarak kalsinasyon sonrası dolomitin CaO ve MgO oranlarının arttığı gözlenmiş olup indirgeme işleminde bu bileşenlerin Ca ve Mg metalik formlarına dönüşmesi ve aktif bölgelerin artması katalitik aktivitede artışa neden olmaktadır [55]. Bu sonuçlardan, kalsinasyon sırasında safsızlıkların giderilmesi ve indirgeme sırasında metal aktivasyonunun meydana gelmesinin sorumlu olması nedeniyle hidrojen üretim hız artışının gözlemlendiği sonucu öngörülmektedir. Bu sonuçlara bakıldığında katalizör destek materyali olarak seçilen dolomit için kalsine edilerek sentez işlemlerinde kullanılmasının ve hidroliz reaksiyonu öncesinde indirgenmeye tabi tutulmasının yapılan karakterizasyon çalışmaları ile uyumlu olarak katalitik aktiviteyi arttırmak için uygun olduğu görülmüştür.

4.2.2. Reaksiyon sıcaklığının hidrolize etkisi

Sodyum borhidrür hidrolizi için önemli parametrelerden biri olan reaksiyon sıcaklığının etkisi sentezlenen tüm katalizörler ile 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH konsantrasyon değerleri sabit tutularak test edilmiştir.

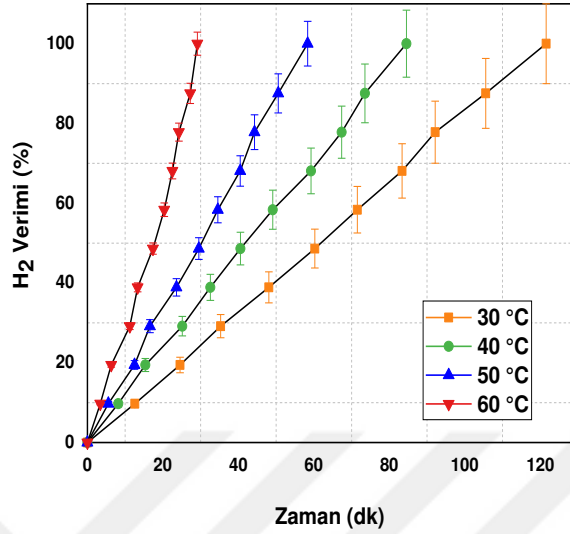
4.2.2.1. %40 Ni/K-Dolomit katalizörü

Emdirme ve çöktürme yöntemleriyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklığının hidroliz üzerine etkisi incelenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile 10° sıcaklık artışı sağlanarak 30-60° sıcaklıklarında incelenmiştir. Çizelge 4.14 ve Şekil 4.45 ile hidrojen üretim hızı değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.14. Reaksiyon sıcaklığının %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	21,14
40	30,40
50	44,03
60	88,16



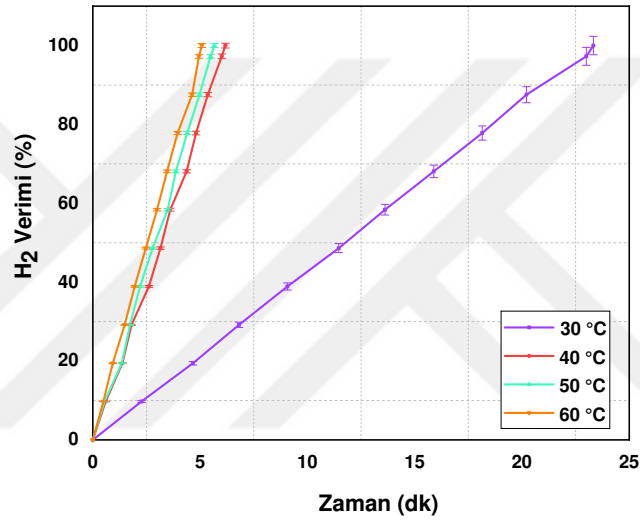
Şekil 4.45. Reaksiyon sıcaklığının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg %40 Ni/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Literatürdeki mevcut bilgilere dayanarak, çalışma sıcaklığının NaBH_4 hidrolizi için reaksiyon hızını pozitif olarak artıran bir parametre olduğu iyi bilinmektedir [119]. Çizelge 4.14 ve Şekil 4.45'te gösterildiği gibi, %100 H_2 verimine ulaşmak için reaksiyon süresinin artan reaksiyon sıcaklığı ile azalan bir eğilim gösterdiği açıktır. Sıcaklık 30,40,50 ve 60 °C'ye arttıkça hidrojen üretim hız değerleri sırasıyla 21,14, 30,40, 44,04 ve 88,16 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\cdot\text{dk}$ olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyondan elde edilen hidrojen verimi için hesaplanan standart hatanın %9'dan %2,9'a düştüğü hata çubukları ile görülmektedir. Kısa sürede elde edilen en yüksek hidrojen üretim hız değeri 60 °C olduğu için bundan sonra yapılan diğer çalışmalarda bu sıcaklıkta farklı parametreler incelenmiştir.

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.15 ve Şekil 4.46'da verilmektedir.

Çizelge 4.15. Reaksiyon sıcaklığının çöktürme %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	110,14
40	290,27
50	469,21
60	698,29



Şekil 4.46. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg çöktürme %40 Ni/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlere göre daha yüksek olduğu Şekil 4.46'da gösterilen aktivite sonuçlarına göre anlaşılmaktadır. Bu sonuçların yapılan karakterizasyon çalışmaları ile tutarlı olarak daha küçük kristal boyutlara sahip olması nedeniyle sodyum borhidrür ile daha etkin yüzey alanında reaksiyona girdiği ve hidrojen üretim hız değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

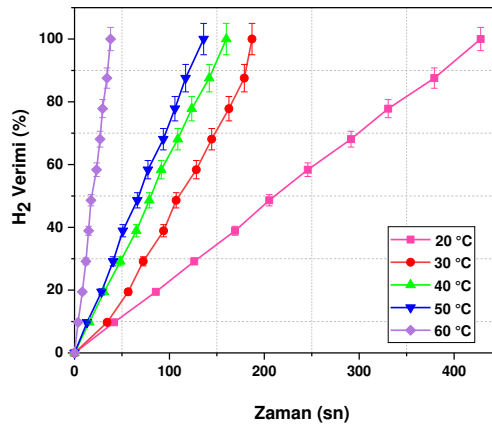
4.2.2.2. %40 Co/K-Dolomit katalizörü

Emdirme ve çöktürme yöntemleriyle sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklığının hidroliz üzerine etkisi incelenmiştir.

Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile 20-60° sıcaklıklarında hidroliz reaksiyonu incelenmiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde 100 mg NaBH_4 , 100 mg katalizör ve 5 mL 0,25 M NaOH konsantrasyon değerleri kullanılmış olup Çizelge 4.16 ve Şekil 4.47 ile hidrojen üretim hız değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.16. Reaksiyon sıcaklığının %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
20	360,20
30	824,50
40	963,70
50	1133,80
60	4057,80



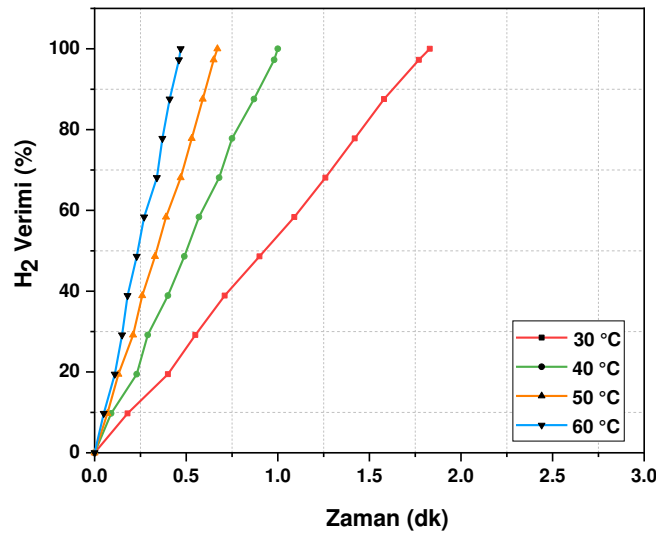
Şekil 4.47. Reaksiyon sıcaklığının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg %40 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklığının hidroliz üzerine etkisinin elde edildiği sonuçların görüldüğü Çizelge 4.16 ve Şekil 4.47’de artan sıcaklığa karşı hidrojen üretim hızının artış sergilediği görülmektedir.

Çöktürme yöntemi ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.17 ve Şekil 4.48’de verilmektedir.

Çizelge 4.17. Reaksiyon sıcaklığının çöktürme %40 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	1404,82
40	2570,14
50	3855,02
60	4956,43



Şekil 4.48. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg çöktürme %40 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Çöktürme yönteminin katalizörlerin kristal boyutunu azaltması nedeniyle en etkin aktivite sonuçlarına sahip olduğu %40 Co/K-Dolomit katalizörünün artan reaksiyon

sıcaklıkları ile elde edilen Şekil 4.48 ile anlaşılmıştır. 30°C gibi ortam koşullarında dahi 2 dakika içerisinde %100 verimle hidrojen üretimi gerçekleştirilebildiği görülmektedir.

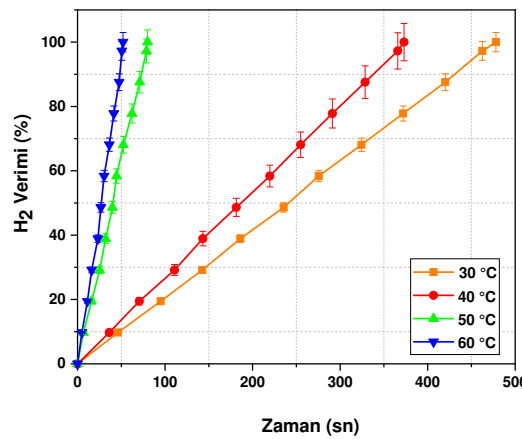
4.2.2.3. %10 Ni-%30 Co/ K-Dolomit katalizörü

Birlikte emdirme yöntemi ve birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.49 ile birlikte emdirme ile sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün hidrojen üretim hız değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.18. Reaksiyon sıcaklığının %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	322,60
40	413,40
50	1927,50
60	2965,38



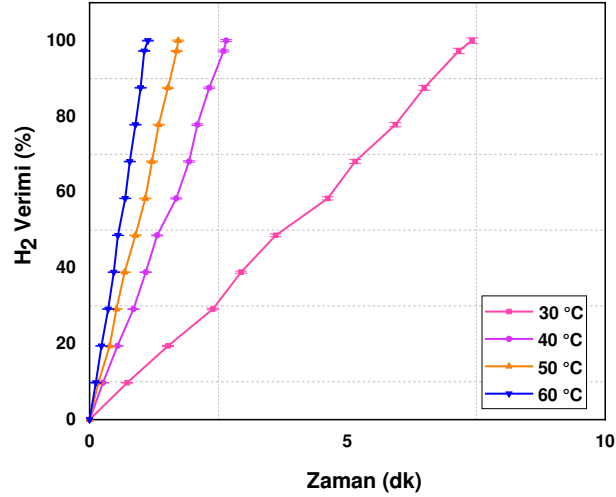
Şekil 4.49. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

%10 Ni- %30 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hızı üzerine etkisi incelendiğinde artan sıcaklıklarda hidrojen üretim hızı değerlerinin arttığı ve deneysel hataların azaldığı ve elde edilen verilerin hata çubuklarının %5,8'den %3'e düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.49).

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.19 ve Şekil 4.50'de verilmektedir.

Çizelge 4.19. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	346,51
40	969,80
50	1455,88
60	2267,65



Şekil 4.50. Reaksiyon sıcaklığının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg birlikte çöktürme %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.50 incelendiğinde, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörün birlikte emdirme yöntemine göre daha yüksek aktivite gösterdiği anlaşılmıştır. Hidrojen üretim hız değerleri artarken reaksiyon süresinin azaldığı görülmektedir.

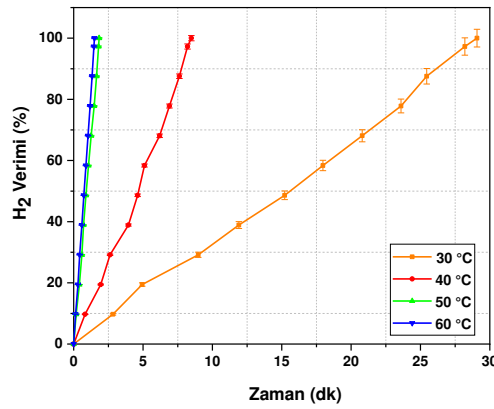
4.2.2.4. %20 Ni- %20 Co/K-Dolomit katalizörü

Birlikte emdirme yöntemi ve birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça eşit oranda aktif metal içeren %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi incelenmiştir.

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.20 ve Şekil 4.51’de verilmektedir.

Çizelge 4.20. Reaksiyon sıcaklığının %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	88,36
40	302,95
50	1401,80
60	1772,41



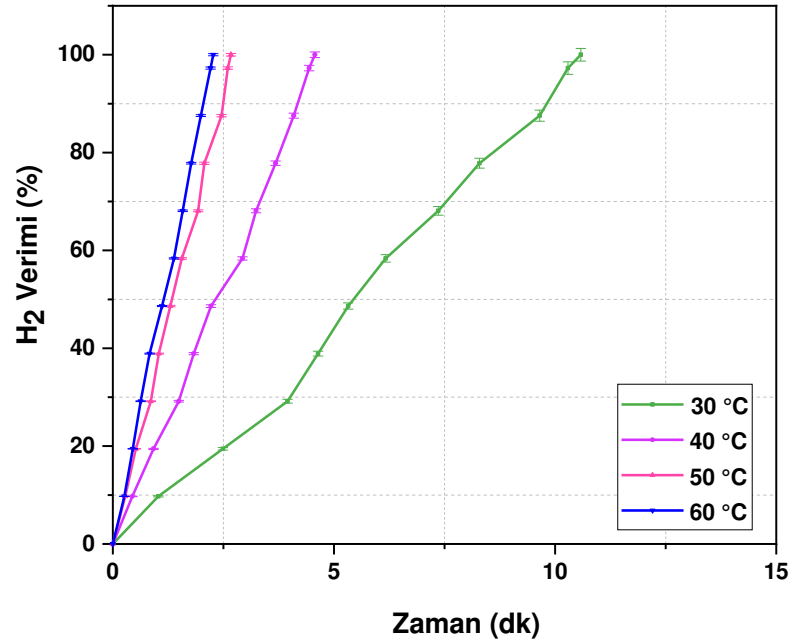
Şekil 4.51. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.51’de görüldüğü gibi 50°C ve 60°C sıcaklıklardaki hidrojen üretim hız değerlerinin birbirine oldukça yakın çıktığı görülmektedir. Ağırlıkça eşit oranda metal yüklemesinin etkisi olarak bu durumun ortaya çıktığı söylenebilir.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.21 ve Şekil 4.52’de verilmektedir.

Çizelge 4.21. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	242,83
40	562,77
50	963,75
60	1133,82



Şekil 4.52. Reaksiyon sıcaklığının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg birlikte çöktürme %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Birlikte emdirme yönteminde olduğu gibi birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizör için de reaksiyon sıcaklığı arttıkça hidrojen üretim hız değerlerinin arttığı, ayrıca 50 ve 60° C sıcaklıklardaki sonuçların birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda bimetalik katalizörler ile grafen oksit destekli bimetalik katalizör (Ni-Co/rGO) ile 1280 mL/g_{kat.dk} hidrojen üretim hızına oldukça yakın değere (1133,82 mL/g_{kat.dk}) ulaşılmıştır [83].

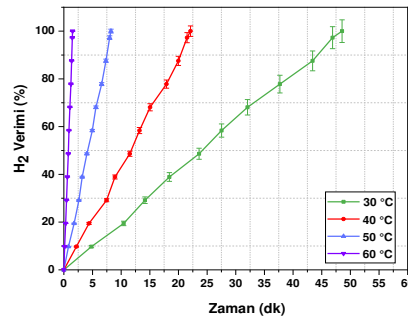
4.2.2.5. %30 Ni- %10 Co/K-Dolomit katalizörü

Birlikte emdirme yöntemi ve birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi incelenmiştir.

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.22 ve Şekil 4.53'te verilmektedir.

Çizelge 4.22. Reaksiyon sıcaklığının %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat.dk})
30	52,95
40	116,20
50	312,77
60	1694,50



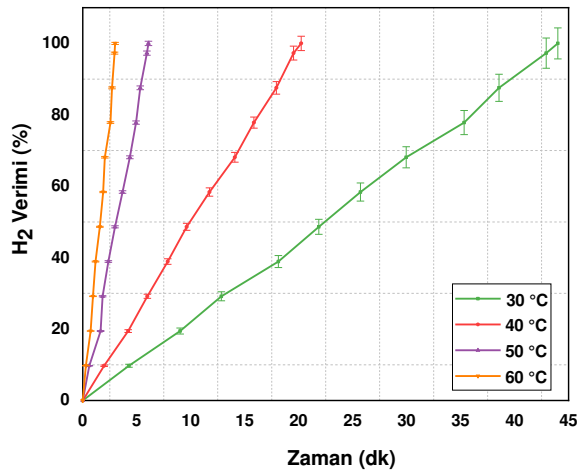
Şekil 4.53. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.53'e bakıldığında artan reaksiyon sıcaklığının etkisinin hidrojen üretim hızı üzerinde artış eğilimi sergilediği görülmektedir. Reaksiyon süresinin ise 30°C'de 48 dakikadan 60°C'ye değiştiğinde 2 dakikaya kadar düşmesi sebebiyle hidrojen üretim hızında ciddi bir artış gösterdiği ortaya çıkmıştır.

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.23 ve Şekil 4.54'te verilmektedir.

Çizelge 4.23. Reaksiyon sıcaklığının birlikte çöktürme %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	58,41
40	127,01
50	422,45
60	856,67



Şekil 4.54. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg birlikte çöktürme %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Sentezlenen katalizörlerdeki ağırlıkça kobalt oranının azalmasıyla reaksiyon sürelerinde artışın gözlemlendiği anlaşılmıştır. Bunun sonucu olarak da hidrojen üretim hız değerlerinde azalma olduğu görülmektedir (Şekil 4.54).

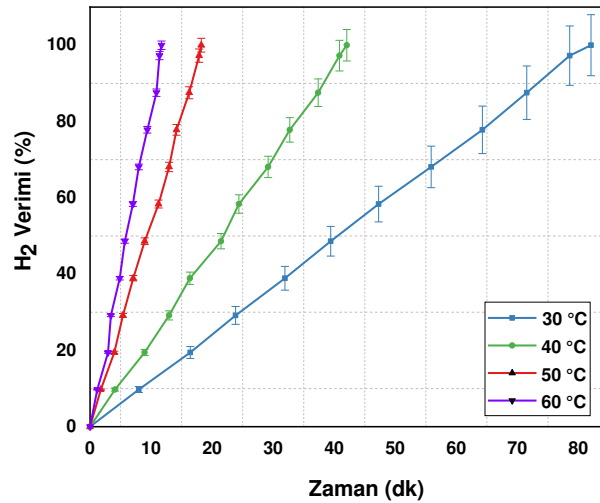
4.2.2.6. Ni-B/K-Dolomit katalizörü

NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenen %10 Ni-B/K-Dolomit ve %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneyleri incelenmiştir.

%10 Ni-B/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.24 ve Şekil 4.55'te verilmektedir.

Çizelge 4.24. Reaksiyon sıcaklığının %10 Ni-B/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	31,32
40	61,11
50	141,07
60	219,65



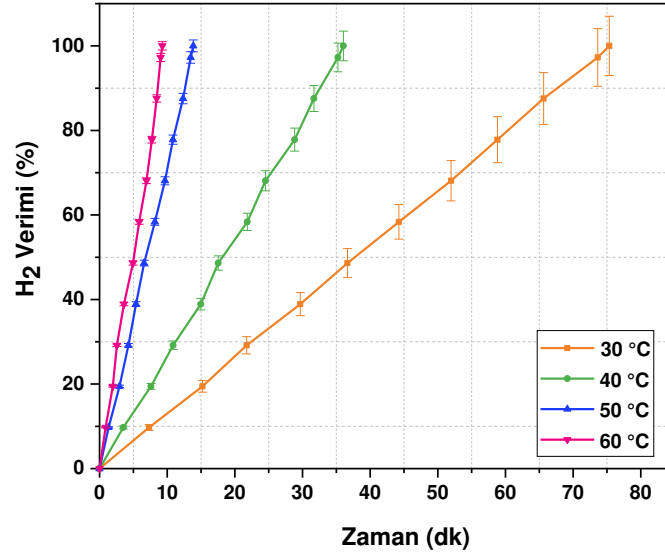
Şekil 4.55. Reaksiyon sıcaklığının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg %10 Ni-B/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

%10 Ni-B/K-Dolomit katalizörü kullanılarak elde edilen aktivite çalışmalarında reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hız değerleri üzerindeki pozitif etkisinin devam ettiği görülmektedir. Ancak 30°C sıcaklıkta elde edilen değerlerin standart hata çubuklarının değerlerinin (%8) sıcaklık arttıkça azaldığı (%1,1) da görülmektedir.

%20 Ni-B/K-Dolomit katalizörünün reaksiyon sıcaklıklarına göre hidroliz deneylerindeki etkisi Çizelge 4.25 ve Şekil 4.56'da verilmektedir.

Çizelge 4.25. Reaksiyon sıcaklığının %20 Ni-B/K-Dolomit katalizörü ile hidrojen üretim hızına etkisi

Sıcaklık (°C)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
30	34,10
40	71,28
50	185,55
60	276,84



Şekil 4.56. Reaksiyon sıcaklığının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg %20 Ni-B/K-Dolomit, 5 mL 0,25 M NaOH)

Şekil 4.56'ya bakıldığında ise artan reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim hız değerlerini de arttığı görülmektedir. 30°C'den 60°C'ye değişen sıcaklıklardaki hidrojen üretim hız değerleri arasında yaklaşık iki kat artış olduğu gözlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığının hidrolize etkisi farklı katalizörler kullanılarak incelendiğinde bütün katalizörler için artan sıcaklıklarda hidrojen üretim hızının artış eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. 30-60 °C sıcaklıklar denendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak en uygun reaksiyon derecesinin 60 °C olduğu ve en yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşıldığı görülmüştür. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörler için 60°C'deki hidrojen üretim hızlarına mL H₂ /g_{kat}.dk cinsinden bakıldığında ise sırasıyla 4956,43 (çöktürme %40 Co/K-Dolomit), 4057,80 (emdirme %40 Co/K-Dolomit), 2965,38 (birlikte emdirme, %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit), 2267,65 (birlikte çöktürme, %10 Ni-%30 Co/K-Dolomit), 1772,41 (birlikte emdirme, %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit), 1694,50 (birlikte emdirme, %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit), 1133,82 (birlikte çöktürme, %20 Ni-%20 Co/K-Dolomit), 856,67 (birlikte çöktürme, %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit), 698,29 (çöktürme %40 Ni/K-Dolomit), 276,84 (NaBH₄ indirgeme, %20 Ni-B/K-Dolomit), 219, 65 ((NaBH₄ indirgeme, %10 Ni-B/K-Dolomit) ve 88,16 (emdirme, %40 Ni/K-Dolomit) değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan nikel ve kobalt yüklemeli katalizörler ile ulaşılan hidrojen üretim değerlerinden 4991,8 mL H₂ /g_{kat}.dk [79], 3400 mL H₂ /g_{kat}.dk [87], 2574 mL H₂ /g_{kat}.dk [91] sonuçları ile tutarlılık göstermektedir.

4.2.3. Katalizör aktif metal oranının hidrolize etkisi

Farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörler ile aktif metal (Ni, Co) yükleme oranları %10-40 arasında değişen katalitik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

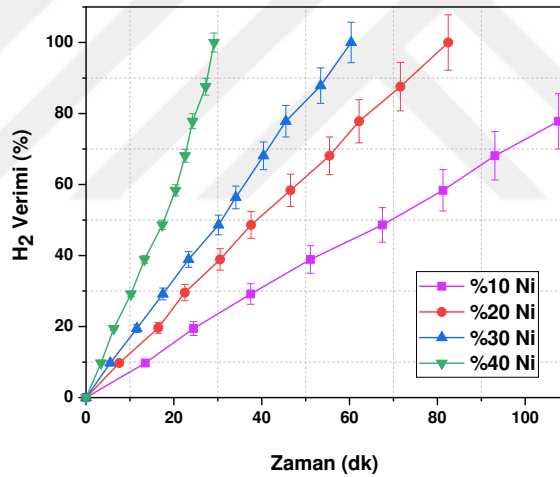
Bu deneylerde 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH konsantrasyon değerleri ve 60°C çalışma sıcaklığı sabit tutulmuştur.

4.2.3.1. Ni/K-Dolomit katalizörü

Çizelge 4.26 ve Şekil 4.57 ile emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni/K-Dolomit katalizör tipinin hidrojen verimi ve hidrojen üretim hız değerleri üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.26. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi

Ni Yükleme Oranı (%)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)	Hidrojen Verimi (%)
10	18,51	77,82
20	31,17	100
30	42,57	100
40	88,16	100



Şekil 4.57. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni yükleme oranının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

Şekil 4.57’de, %100 H₂ üretim verimine ulaşmak için reaksiyon süresinin, katalizörlerdeki nikel içeriğinin artmasıyla önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Ağırlıkça %10 Ni yüklemeli katalizörler 108 dakikada %77,82 hidrojen verimi sağlarken, çok daha kısa reaksiyon süresiyle, ağırlıkça %40 Ni yüklemesi ile %100 H₂ verimi elde etmek için 29 dakika yeterli olmaktadır. %10 Ni ve %20 Ni yüklü katalizörlerin hidrojen üretim hız değerleri arasındaki fark, farklı yüzey alanları (Çizelge 4.10) ve nikel oranı arttıkça dolomit yüzeyinde daha iyi dağılım oluşması ile açıklanabilir. Ayrıca, hidrojen

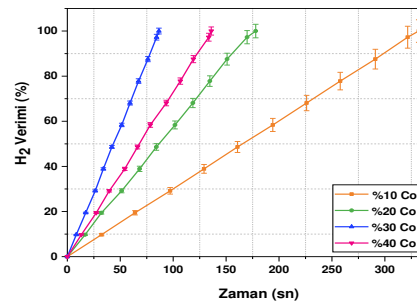
üretim hızları açısından katalitik aktivite sıralamasının ağırlıkça %40 Ni (88,16) > ağırlıkça %30 Ni (42,57) > ağırlıkça %20 Ni (31,17) > ağırlıkça %10 Ni (18,51) katalizörleri şeklinde meydana geldiği görülmektedir. Ni yüklemesi ne kadar yüksek olursa, hidrojen üretim hızı o kadar yüksek olur, bu da Ni ilavesinin artmasının, NaBH₄'ün reaksiyona girmesi için katalizör yüzeyinde maksimum aktif bölge sayısını sağladığını göstermektedir. Ayrıca nikel içeriği arttıkça, TGA analizi ile belirlenen termal kararlılık artışına bağlı olarak en yüksek katalitik aktivite %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile elde edilmiştir. Bu nedenle daha sonraki uygun parametrik çalışmaları belirlemek için %40 Ni/K-Dolomit katalizörü kullanılmıştır.

4.2.3.2. Co/K-Dolomit katalizörü

Çizelge 4.27 ve Şekil 4.58 ile emdirme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %10-40 yükleme oranlarında değişen Co/K-Dolomit katalizör tipinin hidrojen üretim hız değerleri üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.27. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi

Co Yükleme Oranı (%)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
10	464,45
20	866,29
30	1133,72
40	4057,80



Şekil 4.58. Emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Co yükleme oranının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

Aktif metal yükleme oranı arttıkça katalizör yüzey alanında oluşan değişimden kaynaklanarak reaksiyon hızında artış meydana geldiği ve hidrojen üretim hız değerlerinin de arttığı Şekil 4.58 ile görülmektedir. Katalizör sentezinde değiştirilen aktif metal oranını katalitik aktivite üzerine olumlu yönde etkisinin olduğu görülmektedir.

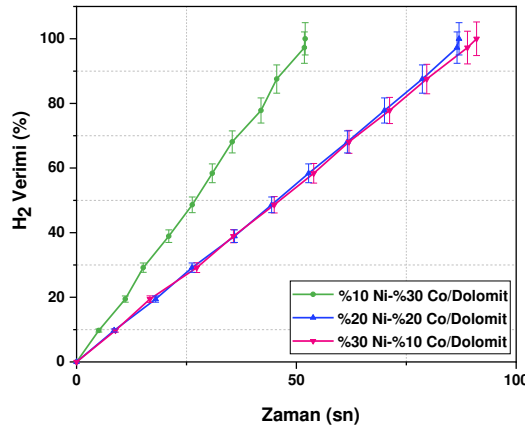
4.2.3.3. Ni-Co/K-Dolomit katalizörü

Birlikte emdirme ve birlikte çöktürme kullanılarak sentezlenen Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin metal yükleme oranlarının hidroliz üzerine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.28 ve Şekil 4.59 ile birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen ağırlıkça %10-30 yükleme oranlarında değişen Ni-Co/K-Dolomit katalizör tipinin hidrojen üretim hız değerleri üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.28. Birlikte emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi

Ni-Co Yükleme Oranı (%)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
10-30	2965,38
20-20	1772,41
30-10	1964,50



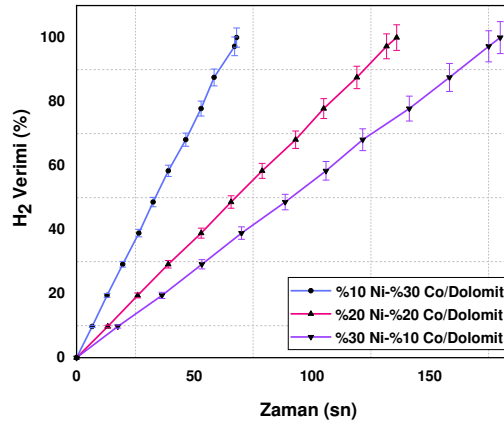
Şekil 4.59. Birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-Co yükleme oranının NaBH₄ hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

Şekil 4.59'a bakıldığında kobalt metalinin oranına bağlı olarak reaksiyon hızının arttığı ancak ağırlıkça %10 ve %20 Co içeren katalizörlerin hidrojen üretim hızı değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.29 ve Şekil 4.60 ile birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen bimetalik Ni-Co/K-Dolomit katalizörlerinin hidrojen üretim hızına etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.29. Birlikte çöktürme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-Co/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi

Ni-Co Yükleme Oranı (%)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
10-30	2267,64
20-20	1133,82
30-10	856,66



Şekil 4.60. Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-Co yükleme oranının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH , 60°C)

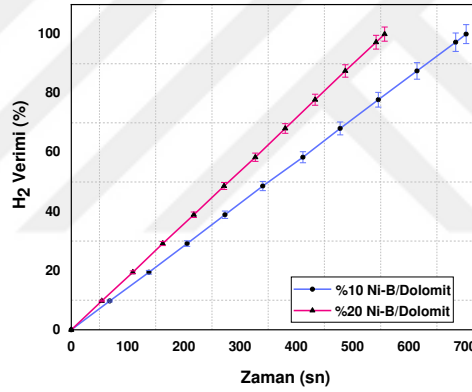
Birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin değişen yükleme oranlarında farklı reaksiyon sürelerine sahip olduğu görülmektedir. En yüksek aktiviteyi ise 2267,64 mL/g_{kat}.dk hidrojen üretim hız değeri ile %30 Ni-%10 Co/K-Dolomit katalizörünün sergilediği görülmektedir.

4.2.3.4. Ni-B/K-Dolomit katalizörü

NaBH_4 indirgeme yöntemiyle sentezlenen Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin hidrojen üretim hızına etkisi Çizelge 4.30 ve Şekil 4.61 ile verilmektedir.

Çizelge 4.30. NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan Ni-B/K-Dolomit katalizörü yükleme oranının hidrojen üretim hızına etkisi

Ni-B Yükleme Oranı (%)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
10	219,65
20	276,84



Şekil 4.61. NaBH_4 indirgeme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin Ni-B yükleme oranının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

Şekil 4.61 incelendiğinde, ağırlıkça %10 ve %20 oranlarındaki Ni-B/K-Dolomit katalizörlerinin artan metal oranlarına bağlı olarak hidrojen üretim hız değerlerinde artış olduğu anlaşılmıştır.

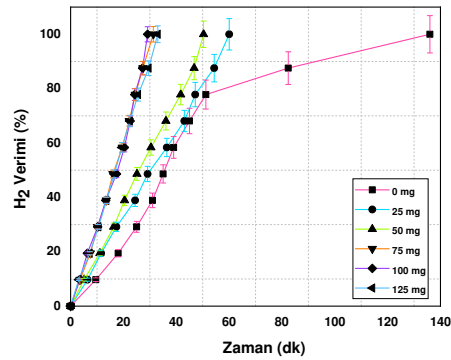
Aktif metal yükleme oranının hidroliz üzerine etkisi incelendiğinde artan aktif metal yükleme oranları ile hidrojen üretim hızlarının da artış gösterdiği görülmüştür. Farklı yöntemler ile sentezlenen katalizörler için emdirme yönteminde %40 yükleme oranının, bimetalik sentezleme yönteminde %10 Ni-%30 Co yükleme oranının ve NaBH_4 indirgeme yönteminde ise %20 Ni-B yüklemesi ile en yüksek hidrojen üretim hızlarına ulaşılmıştır.

4.2.4. Katalizör miktarının hidrolize etkisi

Farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörler ile katalizör miktarının 0-125 mg arasında değişen oranlardaki katalitik incelemeleri yapılmıştır. Deneylerde 100 mg NaBH_4 , 5 mL 0,25 M NaOH konsantrasyon ve 60°C çalışma sıcaklığı sabit tutulmuştur. Çizelge 4.31 ve Şekil 4.62 ile emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizör miktarının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hız değerleri üzerine etkisi verilmektedir.

Çizelge 4.31. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizör miktarının hidrojen üretim hızına etkisi

Katalizör miktarı (mg)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat.dk})
Katalizörsüz	39,94
25	43,32
50	51,05
75	82,59
100	88,16
125	77,87



Şekil 4.62. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizinde hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg NaBH_4 , 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

Katalizör miktarının H_2 verimi üzerindeki etkisi Şekil 4.62’de ve hidrojen üretim hızı değerleri Çizelge 4.31’de görüldüğü gibi, NaBH_4 ’ün kendi kendini hidrolizinin yavaş gerçekleştiği ve değişen katalizör miktarlarına bağlı olarak %100 hidrojen verimine

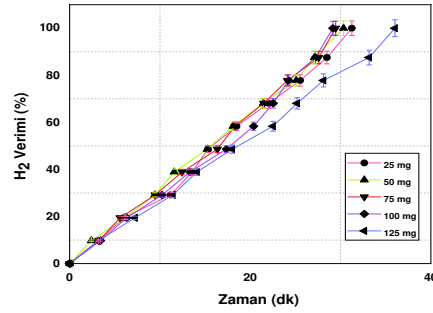
ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, katalizör miktarı arttıkça reaksiyonun tamamlanması için gereken sürenin önemli ölçüde azaldığı kaydedilmiştir. Katalizör miktarındaki 75 mg'dan 125 mg'a artışın, hidrojen üretim hızı değerinde benzer bir davranış sergilediği görülmektedir. Ancak 100 mg katalizör miktarı ile 88,16 mL H₂/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı ile 29 dakikada gerçekleştirilmiş ve diğer katalizör miktarlarına göre biraz daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde farklı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edildiği bildirilmiştir, Lim ve ark. Ni-B-Zr katalizörü ile sodyum borhidrürün hidrolizini incelemiş ve katalizör yüklemesi %20'den %40'a yükseldiğinde üretim oranının %86'dan %94'e yükseldiğini kaydetmiştir [88]. Xin ve ark. NaBH₄'ün NiCo₂O₄/zeolit katalizörü ile hidrolizini incelemiş ve katalizör miktarı arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı (0.5 g - 1.25 g) şeklinde benzer sonuçlara varmıştır [81]. Standart hata değerinin katalizör miktarı arttıkça %6,86'dan %2,79'a düştüğü hesaplanmıştır. Bu nedenle, H₂ üretim aktivitesinin katalizör miktarı ile yakın bir ilişkisi olduğu varsayılabilir, bu da değişen katalizör yüklemesiyle kontrol edilebileceği anlamına gelmektedir.

4.2.5. NaBH₄ başlangıç miktarının etkisi

Sodyum borhidrür başlangıç miktarının hidroliz reaksiyonu üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Katalitik reaksiyonda, 100 mg ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit katalizörü, 0,25 M NaOH ve 60 °C çalışma sıcaklığı koşullarında 25 mg artışla 25-125 mg aralığında değişen NaBH₄ başlangıç miktarı kullanılarak H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.32 ve Şekil 4.63'te verilmektedir.

Çizelge 4.32. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaBH₄ başlangıç miktarının hidrojen üretim hızına etkisi

NaBH ₄ başlangıç miktarı (mg)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)
25	81,80
50	84,12
75	85,86
100	88,16
125	71,32



Şekil 4.63. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaBH_4 başlangıç miktarının hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH, 60°C)

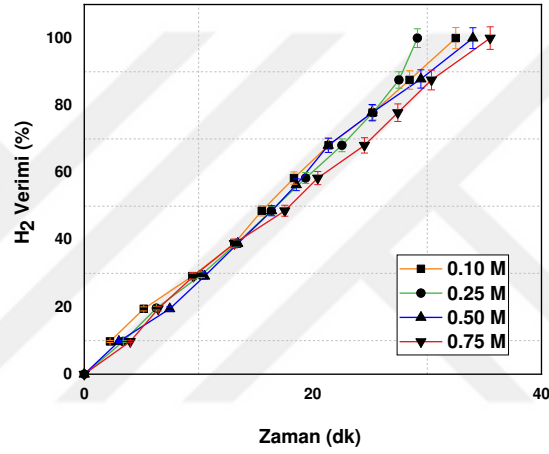
Çizelge 4.32’de verilen hidrojen üretim hız değerlerinin birbirine çok yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.63’e göre, farklı NaBH_4 yükleme miktarı 100 mg’a ulaşana kadar hidrojen üretim hız değerlerinin üzerinde çok az etkiye neden olmuştur. Standart hata değişimi ise yaklaşık %3 olarak hesaplanmıştır. Sodyum borhidrür miktarının 125 mg’a kadar artması ise %100 hidrojen verimi elde etmek için reaksiyon süresinin uzamasına neden olmuştur. Buna göre NaBH_4 miktarı 25 mg’dan 125 mg’a çıkarıldığında hidrojen üretim hız değerleri sırasıyla 81,8 ve 71,32 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}.\text{dk}$ olarak belirlenmiştir. Benzer bulgular Dönmez ve ark., tarafından NaBH_4 ’ün hidrolizinde yan ürünü olan ve katalizör yüzeyinde emilen ve dolayısıyla aktif bölgelerini bloke eden NaBO_2 oluşumu nedeniyle orta düzeyde bir aktivite azalmasının görüldüğü bildirilmiştir [120].

4.2.6. NaOH konsantrasyonunun etkisi

NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerine olan etkisi bir diğer parametre olarak araştırılmıştır. Katalitik reaksiyonda, 100 mg ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit katalizörü, 100 mg NaBH_4 ve 60 °C çalışma sıcaklığı koşullarında farklı konsantrasyonlarda 5 mL NaOH kullanılarak H_2 üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.33 ve Şekil 4.64’te verilmektedir.

Çizelge 4.33. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızına etkisi

NaOH konsantrasyonu (M)	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kaf} .dk)
0,10	80,04
0,25	88,16
0,50	75,58
0,75	71,95



Şekil 4.64. Emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit katalizörü ile NaOH konsantrasyonunun hidrojen verimi üzerine etkisi (100 mg katalizör, 100 mg NaBH₄, 60°C)

Çizelge 4.33 ve Şekil 4.64 ile gösterilen sonuçlardan NaOH konsantrasyonunun H₂ üretim hızı üzerinde orta düzeyde bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre NaOH konsantrasyonu 0,10, 0,25, 0,50 ve 0,75 M olarak değiştirildiğinde, karşılık gelen hidrojen üretim oranları sırasıyla 80,05, 88,16, 75,58 ve 71,95 mL H₂/g_{kaf}.dk olarak bulunmuştur. Yapılan deneylere ait standart hata değeri ise yaklaşık %3,16 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde, Saka ve ark. NaOH konsantrasyonu arttıkça alkalinite ve viskozitedeki artıştan dolayı hidroliz reaksiyonunun yavaşladığını bildirmiştir [87]. NaBH₄ çözeltisinin viskozitesinin artması ve aktif bölgelerin (metal oksitler) hidroksit iyonları tarafından işgal edilmesi, artan NaOH konsantrasyonu ile birlikte H₂ üretim hızını azaltan nedenler olarak açıklanabilir. Xin ve ark. NaOH konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonu üzerindeki etkisini araştırmışlar ve NaOH

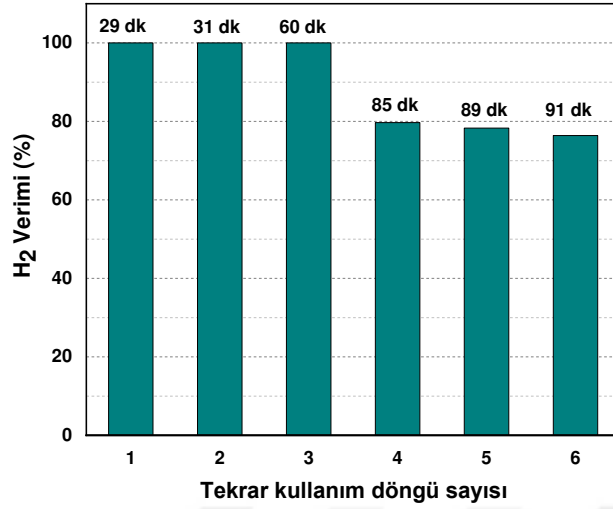
konsantrasyonunun %1'den %10'a çıkarılmasıyla hidrojen üretim hızının arttığını, ancak daha yüksek konsantrasyonların H₂ üretim hızının düşmesine neden olduğunu açıklamışlardır [81].

4.2.7. Katalizörün tekrar kullanımı

Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon ortamındaki kararlılığı, ticari uygulanabilirliği açısından hayati önem taşımaktadır. 5 mL NaOH (0,25 M) çözeltisi ve eşit miktarda katalizör ve NaBH₄ (100 mg) kullanılarak 60 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen yeniden kullanılabilirlik testinin ileri deneyleri için daha iyi katalitik performansı nedeniyle ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit seçilmiştir. Katalizör, reaksiyondan sonra süzölmüş ve birkaç kez deiyonize su ile yıkanmış, ardından bir kez daha kullanılmadan önce 105 °C'de kurutulmuş, herhangi bir indirgeme işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Çizelge 4.34 ve Şekil 4.65, katalizörün tekrar kullanım döngü numaralarına karşı H₂ verimindeki değişimi temsil etmektedir.

Çizelge 4.34. Emdirme yöntemi kullanılarak hazırlanan %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün tekrar kullanımının hidrojen verimi ve hidrojen üretim hızına etkisi

Katalizör tekrar kullanım döngü sayısı	Hidrojen üretim hızı (mL/g _{kat} .dk)	Hidrojen Verimi (%)
1	88,16	100
2	87,02	100
3	42,26	100
4	33,68	79,7
5	22,61	78,3
6	21,57	76,4



Şekil 4.65. %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün tekrar kullanım döngü sayısının hidrojen verimi üzerine etkisi (60 °C, 100 mg NaBH₄, 100 mg katalizör, 5 mL 0,25 M NaOH)

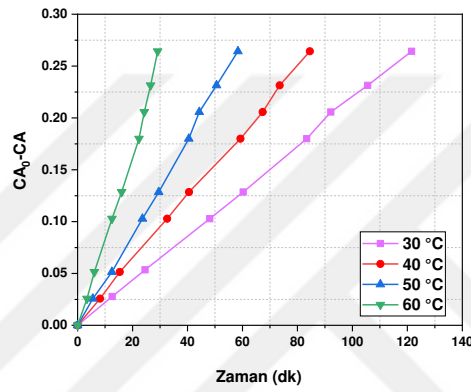
Çizelge 4.34'te görüldüğü gibi ilk üç kullanımda katalizör %100 hidrojen verimine ulaşırken sonraki kullanımlarda aktivitesinde azalma meydana gelmektedir. Şekil 4.65'e göre, katalizör 3 kez yeniden kullanıldığında, reaksiyon tamamlanma süresi %100 hidrojen verimi ile 29, 31 ve 60 dakikaya değişmiştir. Katalizörün 4. kullanımında reaksiyon tamamlanma süresi 85 dakikaya çıkarken, H₂ verimi %79,7'ye düşmektedir. 4. döngüden sonra katalizörün yeniden kullanılabilirliği, beklendiği gibi 5. (%78,3) ve 6. (%76,4) döngülerde benzer hidrojen verimi sonuçları göstermiştir. Katalizörün aktivitesini kaybetmesinin temel nedenleri, yıkama işlemi sırasında dolomit üzerindeki nikel fazının azalması ve katalizör yüzeyinin NaBO₂ gibi yan ürünlerle kaplanması ile açıklanmaktadır [121].

4.3. Hidroliz Reaksiyonun Kinetik Çalışmaları

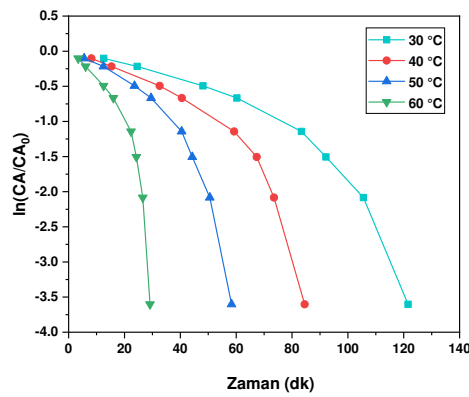
Hidroliz reaksiyonun kinetik incelenmesinin araştırmak üzere emdirme yöntemi ile sentezlenen ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit ve %40 Co/K-Dolomit katalizörleri kullanılmıştır.

4.3.1. %40 Ni/K-Dolomit katalizörü

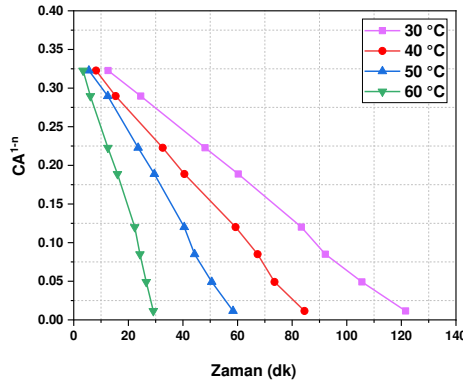
30-60°C aralığında farklı sıcaklıklarda kimyasal reaksiyon kinetiğini belirlemek için deneyler yapılmıştır. H₂ üretim oranındaki değişiklik, 100 mg ağırlıkça %40 Ni/K-Dolomit katalizörü, 100 mg NaBH₄, 0,25 M NaOH çözelti koşulları ile tayin edilmiştir. Sıfırıncı, birinci ve n'inci mertebeden kinetik modeller uygulanarak elde edilen veriler zamana karşı çizilmiştir. Şekil 4.66 - 4.68 ile sıfırıncı, birinci ve n.'nci mertebe için sırasıyla $C_{A0}-C_A$, $\ln(C_A/C_{A0})$ ve C_A^{1-n} değerleri kullanılarak elde edilen grafikler gösterilmektedir.



Şekil 4.66. Sıfırıncı mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH₄, 100 mg 40 % Ni/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)



Şekil 4.67. Birinci mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH₄, 100 mg 40 % Ni/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)



Şekil 4.68. $n=0,5$ için n 'inci mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH_4 , 100 mg 40 % Ni/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)

Reaksiyon hızının mertebesini bulmak için elde edilen sonuçlardan sıfırıncı mertebe, birinci mertebe ve n . mertebe için kinetik model eğrileri sırasıyla Şekil 4.66 - 4.68'de verilmiştir. Şekil 4.66'dan, sıfırıncı mertebe için reaksiyon sıcaklığı arttıkça doğrusallığın kademeli olarak arttığı görülmektedir. Ancak, Şekil 4.67'deki birinci mertebe için bunun tersi doğrudur. Regresyon katsayısının 1'e oldukça yakın olması arzu edilmektedir. Reaksiyon mertebesini belirlemek için gereken regresyon katsayısı ve hız sabiti değerleri Çizelge 4.35'te verilmektedir.

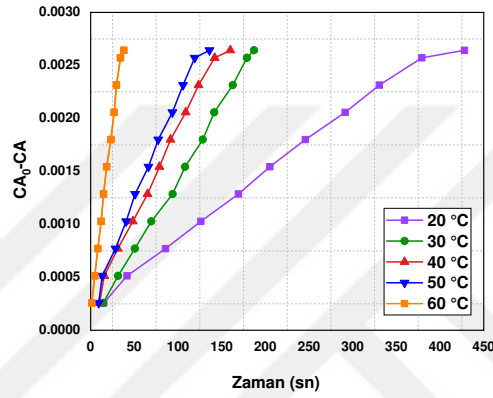
Çizelge 4.35. Regresyon katsayıları ve sıfırıncı dereceden hız sabitleri (%40 Ni/K-Dolomit)

Sıcaklık (K)	303,15	313,15	323,15	333,15
R^2	0,9992	0,9989	0,9995	0,9929
k (mol/g _{kat.} dk)	0,0022	0,0031	0,0046	0,0089

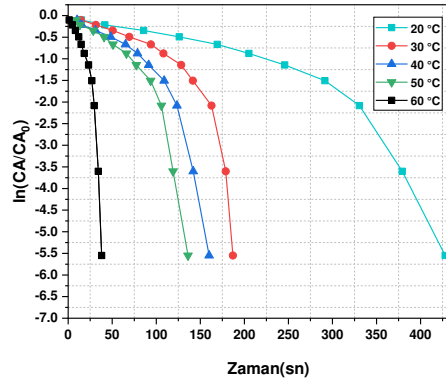
Çizelge 4.35'te görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen değerlerle oluşturulan grafikten elde edilen (1'e yakın) regresyon katsayılarına göre reaksiyon hızının sıfır mertebesi ile tutarlı olduğu görülmüştür. Reaksiyonun sıfırıncı mertebeden belirlenmesi, literatürde daha önce bildirilen çalışmalara uygun sonuçların elde edildiğini göstermektedir [119], [121].

4.3.2. %40 Co/K-Dolomit

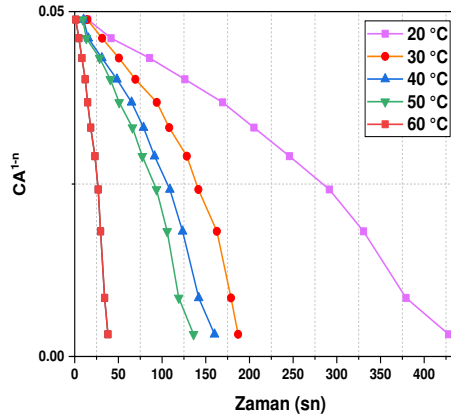
20-60°C aralığındaki sıcaklıklarda ağırlıkça %40 Co/K-Dolomit katalizörü, 100 mg NaBH_4 , 0,25 M NaOH çözelti koşulları ile tayin edilmiştir. Sıfırıncı, birinci ve n'inci mertebeden kinetik modeller uygulanarak elde edilen veriler zamana karşı çizilmiş olup Şekil 4.69 - 4.71 ile sıfırıncı, birinci ve n.'nci mertebe için sırasıyla $C_{A0}-C_A$, $\ln(C_A/C_{A0})$ ve C_A^{1-n} değerleri kullanılarak elde edilen grafikler gösterilmektedir.



Şekil 4.69. Sıfırıncı mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH_4 , 100 mg 40 % Co/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)



Şekil 4.70. Birinci mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH_4 , 100 mg 40 % Co/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)



Şekil 4.71. $n=0,5$ için n 'inci mertebe reaksiyon kinetiği (100 mg NaBH_4 , 100 mg 40 % Co/K-Dolomite, 5 mL 0,25 M NaOH)

%40 Co/K-Dolomit katalizörünün kinetik model incelemesi yapıldığında sıfıncı, birinci ve $n=0,5$ kinetik model için elde edilen grafiklere bakıldığında en iyi sonucu veren mertebenin regresyon katsayılarına bakılarak sıfıncı mertebe ile uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4. 69 – 4.71). Çizelge 4.36’da regresyon katsayıları verilmektedir.

Çizelge 4.36. Regresyon katsayıları değerleri (%40 Co/K-Dolomit)

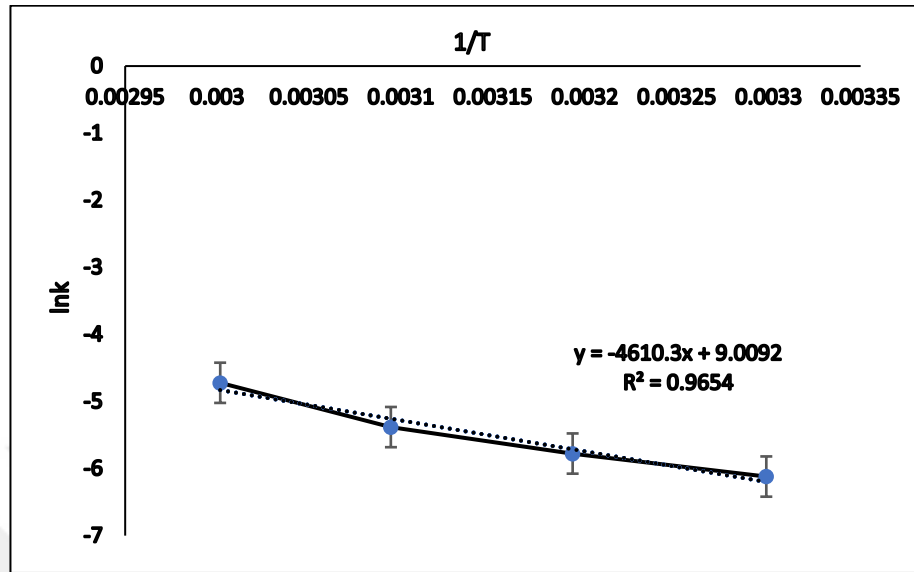
Mertebe	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15
0	0,9915	0,9995	0,9925	0,9921	0,9948
1	0,8510	0,7962	0,8484	0,8496	0,8344
$n=0,5$	0,9729	0,9385	0,9731	0,9836	0,9634

Çizelge 4.36’da görüldüğü gibi R^2 değerlerinin 1’e en yakın değerlere sahip olan mertebe değeri sıfıncı mertebedir. %40 Co/K-Dolomit katalizörünün kinetik model olarak sıfıncı mertebeye uyumlu olduğu belirlenmiştir.

4.4. Arrhenius Eşitliği ile Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi

Arrhenius eşitliği reaksiyon hızına sıcaklığın etkisi olduğunu kanıtlayan önemli bir formüldür. Bu eşitlik kullanılarak reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

Şekil 4.72’de, Arrhenius grafiğine göre hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisini hesaplamak için $1/T$ (Kelvin cinsinden) değerlerine karşı $\ln k$ değerleri verilmiştir.



Şekil 4.72. Sıfırıncı mertebe için $\ln k$ 'nin sıcaklığa ($1/T$) karşı Arrhenius grafiği

%40 Ni/K-Dolomit katalizörünün aktivasyon enerjisi, Şekil 4.72’deki eğrinin eğimi ve Eşitlik 2.17 kullanılarak 38,33 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen aktivasyon enerjisi, literatürde doğal kil bazlı destek malzemeleri ile bildirilen bazı sonuçlarla karşılaştırılmış ve aktivasyon enerjisinin kil bazlı çalışmalardan daha düşük olduğu bulunmuştur [122], [123]. Ayrıca bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değerinin literatürde bulunan değerler arasında olduğu tespit edilmiştir [87], [122], [123]. Bu nedenle dolomit, NaBH_4 ’ten hidrojen üretimi için etkili bir destek malzemesi olarak düşünülebilir. Bu çalışmanın amacı olan dolomitin sodyum borhidrür hidrolizi üzerindeki etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlarla umut verici bir destek malzemesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. Dolomit destekli katalizörün aktivitesini iyileştirmek için farklı katalizör sentez yöntemlerinin, farklı aktif metallerin, promotörlerin ve bimetalik katalizörlerin kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.37 ile farklı sentez yöntemleri ile hazırlanan katalizörlerin aktivasyon enerjileri verilmektedir.

Çizelge 4.37. Farklı yöntemlerle sentezlenen katalizörlerin aktivasyon enerjileri

Sentez yöntemi	Katalizör	Mertebe	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
Emdirme	%40 Co/K-Dolomit	0	41,28
		1	42,40
		n=0,5	45,78
Çöktürme	%40 Co/K-Dolomit	0	37,03
Birlikte emdirme	%10 Ni-%30 Co/K-Dolomit	0	51,07
Birlikte çöktürme	%10 Ni-%30 Co/K-Dolomit	0	46,08
NaBH ₄ indirgeme	%20 Ni-B/K-Dolomit	0	59,60

Çizelge 4.37'ye göre, farklı sentez yöntemleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivasyon enerjilerine bakıldığında en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan katalizörün emdirme yöntemiyle sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörü için sıfırıncı mertebeye ulaşıldığı görülmektedir.

5. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sıcaklık, katalizör ve NaBH_4 miktarı, NaOH konsantrasyonu gibi reaksiyon parametrelerine dayalı olarak NaBH_4 'ten H_2 üretimi için dolomit destekli katalizörün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda dolomit destek materyali üzerine Ni, Co, Ni-Co, Ni-B aktif metalleri emdirme, çöktürme, NaBH_4 indirgeme yöntemleri ile yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörlerin aktivitesi sodyum borhidrür hidrolizinde belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

- NaBH_4 'ten hidrojen üretiminde dolomit destekli katalizör ilk kez kullanılmıştır.
- Dolomit desteği doğal ve kalsine edilerek kullanılmıştır ve elde edilen karakterizasyon sonuçlarına bakıldığında doğal dolomite istenen yükleme oranlarının gerçekleştirilemediği görülmüş olup kalsine edilen dolomit kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir.
- Katalizör kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için 400, 500, 600 ve 800°C sıcaklıklarda kalsine edilen %40 Co/K-Dolomit katalizörünün karakterizasyon sonuçlarına göre kalsinasyon sıcaklığı olarak 500°C belirlenmiştir.
- Dolomitin sodyum borhidrür hidrolizi üzerine etkisini incelemek için herhangi bir metal yüklemesi yapılmadan doğal ve kalsine dolomit ile 60°C, 100 mg NaBH_4 , 0,25 M NaOH sabit reaksiyon koşullarında hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda kalsine dolomitin (51,40 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.dk}}$) doğal dolomite (29,52 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.dk}}$) göre daha etkin olduğu görülmüştür.
- %40 Co içeren katalizörün en yüksek katalitik performansa sahip olduğu belirlenmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığı arttıkça reaksiyon süresi azalırken hidrojen üretim hızının arttığı gözlenmiştir. Optimum reaksiyon sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir.
- En iyi hidrojen üretim hızı 60°C'de çöktürme ile sentezlenen %40 Co/K-Dolomit katalizörü kullanılarak 4956,43 mL $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.dk}}$ olarak belirlenmiştir.

- %40 Co/K-Dolomit katalizörü emdirme ve çöktürme yöntemleri ile sentezlenmiştir. Çöktürme yönteminin 4956,43 mL H₂/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı ile 4057,80 mL H₂/g_{kat}.dk üretime ulaşan emdirme yöntemine göre daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Çöktürme yönteminin karakterizasyon sonuçlarından XRD analizi ile ortalama kristal boyutlarının daha düşük olması sayesinde emdirme yönteminden daha etkin sonuçlara ulaşılmıştır.
- Birlikte emdirme ve birlikte çöktürme yöntemleri ile sentezlenen bimetallik Ni-Co/K-Dolomit ile elde edilen hidroliz sonuçlarına göre birlikte emdirme yönteminin daha etkin olduğu belirlenmiştir.
- Çöktürme yöntemi ile sentezlenen %40 Ni/K-Dolomit ve %40 Co/K-Dolomit katalizörlerinin hidrojen üretim hızları sırasıyla 698,29 ve 4956,43 mL H₂/g_{kat}.dk olarak belirlenmiştir. Hidroliz reaksiyonunda kobalt metalinin nikel göre 7 kat daha aktif sonuçlar verdiği görülmüştür.
- %40 Ni/K-Dolomit ile NaOH konsantrasyonunun katalitik reaksiyon üzerine etkisi incelendiğinde NaOH konsantrasyonunun etkisinin ihmal edilebilir olduğu tespit edilmiştir, ancak 88,16 mL H₂/g_{kat}.dk hidrojen üretim hızı ile en uygun konsantrasyonun 0,25 M olduğu belirlenmiştir.
- Metal yükleme oranının artmasıyla katalizör yüzey alanının doğru orantılı olarak değiştiği BET analizi ile açıklanmaktadır ve metal yükleme oranının hidrojen üretim hızı üzerine olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızları açısından katalitik aktivite sıralamasının %40 Ni (88,16) > %30 Ni (42,57) > %20 Ni (31,17) > %10 Ni (18,51) olduğu bulunmuştur.
- Reaksiyon mekanizması incelendiğinde Çizelge 4.36 ile verilen regresyon katsayılarının sıfıncı, birinci ve n. dereceden mertebe için doğrusallığa en yakın değere (1'e yakın) sıfıncı mertebenin sahip olması nedeniyle aktivasyon enerjisi için en uygun kinetik modelin sıfıncı mertebe olduğu bulunmuştur.
- En uygun katalizör olan %40 Co/K-Dolomitin aktivasyon enerjisi sıfıncı mertebe için 37,03 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değer, literatürde bulunan kaolin destekli kobalt katalizörü (49,41 kJ/mol) değerinden daha iyi sonuç vermiştir [87].

- Literatürde farklı katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarla karşılaştırıldığında, bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi literatür değerleri ile uyumludur [79], [82], [84].
- %40 Ni/K-Dolomit katalizörünün katalitik aktivitesinde herhangi bir azalma olmaksızın üç ardışık çalışmada yeniden kullanılabilir olduğu ortaya konmuştur. 4. Kullanımda ise hidrojen veriminin %79,7'ye düştüğü görülmüştür.
- Dolomit destekli katalizörün hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretiminde ilk kez kullanılması ile aktivasyon enerjisinin literatür değerlerinden daha düşük olması bu çalışmanın yenilik yönünü desteklemektedir.

Yapılan çalışma devamında hidroliz reaksiyonunu etkileyen farklı parametreler için (alkol kullanımı, farklı katalizör sentezlemek) aktivite testleri geliştirilebilir. Aktivasyon enerjisini azaltmak için katalizör sentez yöntemleri geliştirilebilir. Hidroliz reaksiyonunda oluşan sodyum metaborat, sodyum borhidrür üretiminde yeniden değerlendirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] Martin, A., Agnoletti, M. F., & Brangier, E. (2020). Users in the design of Hydrogen Energy Systems: A systematic review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45.
- [2] Singh, R., Altee, A., Gautam, S. (2020). Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage. *Heliyon*, 6 (7).
- [3] Ishaq, H., Dincer, I. (2021). Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 135 (110192).
- [4] Aydin, M.I., Karaca, A.E., Qureshy, A.M.M.I., Dincer, I. (2021). A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters. *J. Environ. Manage.*, 279 (111793).
- [5] Shet, S. P., Shanmuga Priya, S., Sudhakar, K., Tahir, M. (2021). A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (21), 11782-11803.
- [6] Liu, H., Xu, L., Han, Y., Chen, X., Sheng, P., Wang, S., Huang, X., Wang, X., Lu, C., Luo, H., He, S., Lan, Z., Guo, J. (2021). Development of a gaseous and solid-state hybrid system for stationary hydrogen energy storage. *Green Energy Environ.*, 6 (4), 528-537.
- [7] Bhattacharyya, R., Mohan, S. (2015). Solid state storage of hydrogen and its isotopes: An engineering overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 41, 872-883.
- [8] Abe, J. O., Popoola, A.P.I., Ajenifuja, E., Popoola, O.M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (29), 15072-15086.
- [9] Li, M., Bai, Y., Zhang, C., Song, Y., Jiang, S., Grouset, D., Zhang, M. (2019). Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (21), 10677-10693.
- [10] Jain, I. P., Jain, P., Jain, A. (2010). Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides. *J. Alloys Compd.*, 503 (2), 303-339.
- [11] Wang, Y., Zou, K., Zhang, D., Cao, Z., Zhang, K., Xie, Y., Zhou, G., Li, G., Bai, S. (2020). Cobalt–copper–boron nanoparticles as catalysts for the efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (16), 9845-9853.

- [12] Cai, H., Liu, L., Chen, Q., Lu, P., Dong, J. (2016). Ni-polymer nanogel hybrid particles: A new strategy for hydrogen production from the hydrolysis of dimethylamine-borane and sodium borohydride. *Energy*, 99, 129-135.
- [13] Kılınç, D., and Şahin, Ö. (2018). Synthesis of polymer supported Ni (II)-Schiff Base complex and its usage as a catalyst in sodium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43 (23), 10717-10727.
- [14] http-1: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-37792e78-f1c2-3d6e-92f6-19dea7805bea> (Erişim tarihi: 21.10. 2021).
- [15] Tan, R. S., Tuan Abdullah, T. A., Mahmud, S. A., Md Zin, R., Md Isa, K. (2019). Catalytic steam reforming of complex gasified biomass tar model toward hydrogen over dolomite promoted nickel catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (39), 21303-21314.
- [16] Hu, X., Kadarwati, S., Song, Y., Li, C.-Z. (2016). Simultaneous hydrogenation and acid-catalyzed conversion of the biomass-derived furans in solvents with distinct polarities. *RSC Adv.*, 6 (6), 4647-4656.
- [17] Kaya, K., Koç, E. (2015). Enerji Kaynakları–Yenilenebilir Enerji Durumu. *Mühendis ve Makina*, 56 (668), 36-47.
- [18] Khare, V., Khare, C., Nema, S., Baredar, P. (2019). Introduction to Energy Sources. *Tidal Energy Systems* içinde (1-39). Elsevier.
- [19] http-2: <https://www.bp.com/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (Erişim tarihi: 06.09.2021).
- [20] http-3: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019> (Erişim tarihi: 06.09.2021).
- [21] http-4: <https://enerji.gov.tr/enerji> (Erişim tarihi: 06.09.2021).
- [22] http-5: https://www.worldenergy.org/assets/Issues_Monitor_2021.pdf (Erişim tarihi: 06.09.2021).
- [23] Sun, Z.Y. (2021). Hydrogen Energy. S. Dutta, C. M. Hussain. (Eds.), *Sustainable Fuel Technologies Handbook* içinde (339-365). Academic Press.
- [24] Ma, Y. Wang, X. R., Li, T., Zhang, J. , Gao, J., Sun, Z. Y. (2021). Hydrogen and ethanol: Production, storage, and Transportation. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (54), 27330-27348.

- [25] Keçebaş, A., Kayfeci, M. (2019). Hydrogen properties. F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini, D. Ferrero. (Eds.), *Solar Hydrogen Production* içinde (3-29). Academic Press.
- [26] [http-6:https://www. engineeringtoolbox.com/hydrogen-d_1419.html](http://6:https://www.engineeringtoolbox.com/hydrogen-d_1419.html) (Erişim tarihi: 22.09.2021).
- [27] Verhelst, S., Wallner, T., Sierens, R. (2014). Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines. S.A. Sherif, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos, A. Steinfeld, (Eds.), *Handbook of Hydrogen Energy* içinde (823-889). CRC Press.
- [28] Zohuri, B. (2019). *Hydrogen Energy: Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Cham: Springer International Publishing.
- [29] Lamb, J. J., Pollet, B. G. (2020). *Micro-Optics and Energy: Sensors for Energy Devices*. Cham: Springer International Publishing.
- [30] Nikolaidis, P., and Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 67, 597-611.
- [31] Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production Technologies. *Catal. Today*, 139 (4), 244-260.
- [32] Ji, M., and Wang, J. (2021). Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (78), 38612-38635.
- [33] Acar, C., and Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *Int. J. Hydrog. Energy*, 39 (1), 1-12.
- [34] Oriňáková, R., and Orinak, A. (2011). Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel*, 90, 3123-3140.
- [35] Tarhan, C., and Çil, M. A. (2021). A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods. *J. Energy Storage*, 40 (102676).
- [36] Rittmeyer, P., Wietelmann, U. (2000). Hydrides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* içinde (103-132). Wiley- VCH.
- [37] Schneemann, A., White, J. L., Kang, S-Y., Jeong, S., Wan, L-F., Cho, E -S., Heo, T- W., Prendergast, D., Urban, J. J., Wood, B. C., Allendorf, M. D., Stavila, V. (2018). Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage. *Chemical Reviews*, 118 (22), 10775-10839.

- [38] Young, K. (2018). Metal Hydrides. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* içinde (ss). Elsevier.
- [39] El Kharbachi, A., Dematteis, E. M., Shinzato, K., Stevenson, S. C., Bannenberg, L. J., Heere, M., Zlotea, C., SzilÁgyi, P. Á., Bonnet, J.-P., Grochala, W., Gregory, D. H., Ichikawa, T., Baricco, M., Hauback, B. C. (2020). Metal Hydrides and Related Materials. Energy Carriers for Novel Hydrogen and Electrochemical Storage. *J. Phys. Chem. C*, 124 (14), 7599-7607.
- [40] Rittmeyer, P., Wietelmann, U. (2000). Binary and Complex Hydrides of the Boron Group. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* içinde (111-122). Wiley- VCH.
- [41] Aceves, S. M., Berry, G. D., Martinez-Frias, J., Espinosa-Loza, F. (2006). Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. *Int. J. Hydrog. Energy*, 31 (15), 2274-2283.
- [42] Rajesh Jesudoss Hynes, N., Sankaranarayanan, R., Senthamarai Kannan, P., Khan, A., Aslam ParwazKhan, A., Asiri, A. M., Dzudzevic-Cancar, H. (2021). 14 - Solid-state hydrides for hydrogen storage. F. Sen, A. Khan, A. M. Asiri, (Eds.), *Nanomaterials for Hydrogen Storage Applications* içinde (249-264). Elsevier.
- [43] Principi, G., Agresti, F., Maddalena, A., Lo Russo, S. (2009). The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*, 34 (12), 2087-2091.
- [44] Paskevicius, M., Jepsen, L. H., Schouwink, P., Cerny, R., Ravnsbæk, D. B., Filinchuk, Y., Dornheim, M., Besenbacher, F., Jensen, T. R. (2017). Metal borohydrides and derivatives – synthesis, structure and properties. *Chem. Soc. Rev.*, 46 (5), 1565-1634.
- [45] Kilinc, D., and Sahin, O. (2020). High volume hydrogen evolution from KBH₄ hydrolysis with palladium complex catalyst. *Renew. Energy*, 161, 257-264. 7
- [46] Abdelhamid, H. N. (2021). A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (1), 726-765.
- [47] Othman, S. MA. (2019). Catalysts of the preparation and industrial importance of catalysis and catalyst deactivation. *Int. J. of Adv. Chem. Res.*, 1 (2), 23-27.
- [48] http-7: <https://www.quora.com/How-does-a-catalyst-actually-lower-the-activation-energy-of-a-reaction> (Erişim tarihi: 22.09.2021).

- [49] Julkapli, N. M., and Bagheri, S. (2015). Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *Int. J. Hydrog. Energy*, 40 (2), 948-979.
- [50] Farnetti, E., Di Monte, R., Kaspar, J. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. I. Bertin, (Ed.), *Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry* içinde (50-87). EOLSS.
- [51] [http-8:https://www.legaladvantage.net/blog/overview-different-types-catalysts/](http://8:https://www.legaladvantage.net/blog/overview-different-types-catalysts/) (Erişim tarihi: 10.09.2021).
- [52] Roque-Malherbe, R. (2019). Heterogeneous Catalysis Review. *Inglomayor* içinde (51-71).
- [53] Thomas, J. M., Thomas, W. J. (2015). Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis (Second ed.). Wiley.
- [54] [http-9:https://reader.elsevier.com/reader/](http://9:https://reader.elsevier.com/reader/) (Erişim tarihi: 10.09.2021).
- [55] Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J. (2005). Fundamentals of Industrial Catalytic Processes (Second ed.). Wiley.
- [56] [http-10:https://app.knovel.com/web/view/khtml](http://10:https://app.knovel.com/web/view/khtml) (Erişim tarihi: 10.09.2021).
- [57] Zaera, F., Ma, Z. (2006). Characterization of Heterogeneous Catalysts. *Surface and Nanomolecular Catalysis* içinde (1–38). Taylor & Francis Group.
- [58] Selvan, A.V. (2017). A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82, 390-401.
- [59] Ananthapadmanaban, D. (2018). Summary of Some Selected Characterization Methods of Geopolymers. IntechOpen.
- [60] Popelka, A., Zavahir, S., Habib, S. (2020). Morphology analysis. M. A. A. A. Deepalekshmi, P. M. Carignano, (Eds.), *Polymer Science and Innovative Applications: Materials, Techniques, and Future Developments* içinde (21-68). Elsevier.
- [61] Ngenefeme, F.-T. J., Eko, N. J., Mbom, Y. D., Tantoh, N. D., Rui, K. W. M. (2013). A One Pot Green Synthesis and Characterisation of Iron Oxide-Pectin Hybrid Nanocomposite. *Open J. of Comp. Mater.*, 3 (2), 30-37.
- [62] Rajisha, K. R., Deepa, B., Pothan, L. A., Thomas, S. (2011). Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. N. E. Zafeiropoulos, (Ed.), *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance* içinde (241-274). Woodhead Publishing.
- [63] Gabbott, P. (2008). Principles and applications of thermal analysis. Blackwell Publishing.

- [64] Ambroz, F., Macdonald, T., Martis, V., Parkin, I. (2018). Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, 2 (1800173).
- [65] http-11: [https:// www.researchgate.net/publication/223326621/](https://www.researchgate.net/publication/223326621/) (Erişim tarihi: 12.09.2021).
- [66] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.-G. Herrmann, (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* içinde (17-43). Woodhead Publishing.
- [67] Islam, M. W. (2020), A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel*, 267 (8117095).
- [68] http-12: <https://pubs.geoscienceworld.org/> (Erişim tarihi: 12.09.2021).
- [69] http-13:<https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/dolomit> (Erişim tarihi: 12.09.2021).
- [70] http-13:<https://tr.wikipedia.org/w/index.php?title=Dolomit&oldid=26119263> (Erişim tarihi: 12.09.2021).
- [71] http-14:<https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2020/04/MadencilikPolitikaları/> (Erişim tarihi: 12.09.2021)
- [72] şahiner, M. (2020). Madencilik sektörü 2019 yılı görünümü. *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*, 29, 183-216.
- [73] Retnamma, R., Novais, A. Q., Rangel, C. M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*, 36 (16), 9772-9790.
- [74] Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S., Gore, J. P. (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *J. of Power Sources*, 164, 772-781.
- [75] Aydin, M., Hasimoglu, A., Ozdemir, O. K. (2016). Kinetic properties of Cobalt–Titanium–Boride (Co–Ti–B) catalysts for sodium borohydride hydrolysis reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (1), 239-248.
- [76] Rusman, N. A. A., and Dahari, M. (2016). A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (28), 12108-12126.

- [77] Kılınç, D., Şahin, Ö., Saka, C. (2018). Salicylaldimine-Ni complex supported on Al₂O₃: Highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43 (1), 251-261.
- [78] Ghodke, N. P., Rayaprol, S., Bhoraskar, S. V., Mathe, V. L. (2020). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (33), 16591-16605.
- [79] Wang, Y., Lu, Y., Wang, D., Wu, S., Cao, Z., Zhang, K., Liu, H., Xin, S. (2016). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using nanostructured NiB catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy*, 41 (36), 16077-16086.
- [80] Lai, Q., Alligier, D., Aguey-Zinsou, K.-F., Demirci, U. B. (2019). Hydrogen generation from a sodium borohydride–nickel core@shell structure under hydrolytic conditions. *Nanoscale Adv.*, 1 (7), 2707-2717.
- [81] Xin, Y., Wang, Z., Jiang, Y. (2019). Kinetic study of NaBH₄ catalytic hydrolysis using supported NiCo₂O₄. *Mater. Res. Express*, 6 (12), 125530.
- [82] Tuan, D. D., Huang, C.-W., Duan, X., Lin, C.-H., Lin, K.-Y. A. (2020). Cobalt-based coordination polymer-derived hexagonal porous cobalt oxide nanoplate as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (56), 31952-31962.
- [83] Chou, C.-C., Hsieh, C.-H., Chen, B.-H. (2015). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni–Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts. *Energy*, 90, 1973-1982.
- [84] Sun, L., Meng, Y., Kong, X., Ge, H., Chen, X., Ding, C., Yang, H., Li, D., Gao, X., Dou, J. (2022). Novel high dispersion and high stability cobalt-inlaid carbon sphere catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Fuel*, 310, 122276.
- [85] Liang, Y., Wang, P., Dai, H.-B. (2010). Hydrogen bubbles dynamic template preparation of a porous Fe–Co–B/Ni foam catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *J. Alloys Compd.*, 491 (1-2), 359-365.
- [86] Narasimharao, K., Abu-Zied, B. M., Alfai, S. Y. (2021). Cobalt oxide supported multi wall carbon nanotube catalysts for hydrogen production via sodium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (9), 6404-6418.

- [87] Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A. (2021). Cobalt loaded organic acid modified kaolin clay for the enhanced catalytic activity of hydrogen release via hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (5), 3876-3886.
- [88] Lim, D., Özkan, G., Özkan, G. (2021). Ni-B and Zr-Ni-B in-situ catalytic performance for hydrogen generation from sodium borohydride, ammonia borane and their mixtures. *Int. J. Hydrog. Energy*.
- [89] Didehban, A., Zabihi, M., Shahrouzi, J. R. (2018). Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43 (45), 20645-20660.
- [90] Guo, J., Hou, Y., Li, B., Liu, Y. (2018). Novel Ni-Co-B hollow nanospheres promote hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 43 (32), 15245-15254.
- [91] Jiang, J., Yang, S., Lei, H., Ai, L. (2021). Highly dispersed cobalt nanoparticles onto nitrogen-doped carbon nanosheets for efficient hydrogen generation via catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (64), 32403-32412.
- [92] Wang, J. Cheng, G., You, Y., Xiao, B., Liu, S., He, P., Guo, D., Guo, X., Zhang, G. (2012). Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite. *Int. J. Hydrog. Energy*, 37(8), 6503–6510.
- [93] Tan, R. S., Tuan Abdullah, T. A., Ripin, A., Ahmad, A., Md Isa, K. (2019). Hydrogen-rich gas production by steam reforming of gasified biomass tar over Ni/dolomite/La₂O₃ catalyst. *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (6), 103490.
- [94] Xu, T., Wang, X., Xiao, B., Liu, W. (2021). Single-step production of hydrogen-rich syngas from toluene using multifunctional Ni-dolomite catalysts. *Chem. Eng. J.*, 425, 131522.
- [95] Zhang, B., Zhang, L., Yang, Z., He, Z. (2017). An experiment study of biomass steam gasification over NiO/Dolomite for hydrogen-rich gas production. *Int. J. Hydrog. Energy*, 42 (1), 76-85.
- [96] Xu, T., Xiao, B., Moyo, G. G., Li, F., Chen, Z., Wang, X., Hu, Z., Liu, S., Hu, M. (2019). Syngas production via chemical looping reforming biomass pyrolysis oil

- using NiO/dolomite as oxygen carrier, catalyst or sorbent. *Energy Convers. Manag.*, 198, 111835.
- [97] Xu, T., Xu, F., Moyo, G. G., Sun, Y., Chen, Z., Xiao, B., Wang, X. (2019). Comparative study of $MxOy$ ($M = Cu, Fe$ and Ni) supported on dolomite for syngas production via chemical looping reforming with toluene. *Energy Convers. Manag.*, 199, 111937.
- [98] Wang, B., Pan, Z., Du, Z., Cheng, H., Cheng, F. (2019). Effect of impure components in flue gas desulfurization (FGD) gypsum on the Generation of polymorph $CaCO_3$ during carbonation reaction. *J. of Haz. Mat.*, 369 (2019), 236-243.
- [99] Elbaba, I. F., and Williams, P. T. (2013). High yield hydrogen from the pyrolysis–catalytic gasification of waste tyres with a nickel/dolomite catalyst. *Fuel*, 106, 528-536.
- [100] Hafriz, R.S.R.M., Shafizah, N., Salmiaton, A., Arifin, N.A., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., Abd Halim, S. (2020). Comparative study of transition metal-doped calcined Malaysian Dolomite catalysts for WCO deoxygenation reaction. *Arab. J. Chem.*, 13 (11), 8146-8159.
- [101] Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant, T., Fujimoto, K. (2006). Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam. *Fuel*, 85, 2419-2426.
- [102] Azri, N., Irmawati, R., Nda-Umar, U. I., Saiman, M. I., Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Promotional effect of transition metals (Cu, Ni, Co, Fe, Zn)–supported on dolomite for hydrogenolysis of glycerol into 1,2-propanediol. *Arab. J. Chem.*, 14 (4), 103047.
- [103] Liu, Q., Zhang, J., Du, X., Mi, G., Dong, Y. (2019). Immobilization of Amorphous NiB Nanoparticles on Mesoporous Supports: Superior Catalysis for Controllably Hydrolyzing $NaBH_4$ to Release H_2 . *J. Chem.*, 2019 (e4372794).
- [104] Cheng, Y., Tanaka, M., Watanabe, T., Choi, S. Y., Shin, M. S., Lee, K. H. (2014). Synthesis of Ni_2B nanoparticles by RF thermal plasma for fuel cell catalyst. *J. Phys. Conf. Ser.*, 518, 012026.
- [105] Murguía-Ortiz, D., Cordova, I., Manriquez, M.E., Ortiz-Islas, E., Cabrera-Sierra, R., Contreras, J.L., Alcántar-Vázquez, B., Trejo-Rubio, M., Vázquez-Rodríguez, J. T., Castro, L. V. (2021). Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous

- catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. *Mater. Lett.*, 291, 129587.
- [106] Zhao, S., Niu, S., Yu, H., Ning, Y., Zhang, X., Li, X., Zhang, Y., Lu, C., Han, K. (2019). Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst. *Fuel*, 257, 116092.
- [107] Barannik, E. P., Shiryaev, A. A., Hainschwang, T. (2021). Shift of CO₂-I absorption bands in diamond: A pressure or compositional effect? A FTIR mapping study. *Diam. Relat. Mater.*, 113, 108280.
- [108] Abdollahifar, M., Haghighi, M., Babaluo, A. A., Talkhoncheg, S. K. (2016). Sono-synthesis and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-MgO nanocatalyst: Effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO₂ reforming of CH₄. *Ultrason. Sonochem.*, 31, 173-183.
- [109] Taghavi, F., Falamaki, C., Shabanov, A., Seyyedi, M., Zare, M. (2013). An effective method for increasing the activity of nickel boride catalyst nano-particles in hydrogenation reactions: Low-temperature hydrogen treatment. *Appl. Catal. Gen.*, 453, 334-340.
- [110] Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W., Wangnoi, S. (2007). Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. *J. Mol. Catal. Chem.*, 276 (1-2), 24-33.
- [111] Jindapon, W., Ruengyoo, S., Kuchonthara, P., Ngamcharussrivichai, C., Vitidsant, T. (2020). Continuous production of fatty acid methyl esters and high-purity glycerol over a dolomite-derived extrudate catalyst in a countercurrent-flow trickle-bed reactor. *Renew. Energy*, 157, 626-636.
- [112] Algoufi, Y. T., Kabir, G., Hameed, B. H. (2017). Synthesis of glycerol carbonate from biodiesel by-product glycerol over calcined dolomite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 70, 179-187.
- [113] O'Neill, R. E., Vanoye, L., De Bellefon, C., Aiouache, F. (2014). Aldol-condensation of furfural by activated dolomite catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*, 144, 46-56.
- [114] Tran, N. T., Le, Q. V., Cuong, N. V., Nguyen, T. D., Phuc, N. H. H. (2020). La-doped cobalt supported on mesoporous alumina catalysts for improved methane dry reforming and coke mitigation. *J. of the En. Ins.*, 93 (4), 1571-1580.

- [115] Azri, N., Ramli, I., Nda-Umar, U. I., Shamsuddin, M. R., Saiman, M. I., Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Copper-dolomite as effective catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. *J. of the Taiwan Inst. Of Chem. Eng.*, 112, 34-51.
- [116] Shamsuddin, M. R., Asikin-Mijan, N., Marliza, T. S., Miyamoto, M., Uemiya, S., Yarmo, M. A., Taufiq-Yap, Y. H. (2021). Promoting dry reforming of methane via bifunctional NiO/dolomite catalysts for production of hydrogen-rich syngas. *RSC Adv.*, 11 (12), 6667-6681.
- [117] Sotomayor, F., Cychosz, K., Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies. *Acc. Mater. Surf. Res.*, 3 (2), 34-50.
- [118] Hafriz, R.S.R.M., Shafizah, I., Arifin, N., Salmiaton, A., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y.H., Shamsuddin, A. H. (2021). Effect of Ni/Malaysian dolomite catalyst synthesis technique on deoxygenation reaction activity of waste cooking oil. *Renew. Energy*, 178.
- [119] Yue, C., Yang, P., Wang, J., Zhao, X., Wang, Y., Yang, L. (2020). Facile synthesis and characterization of nano-Pd loaded NiCo microfibers as stable catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride. *Chem. Phys. Lett.*, 743, 137170.
- [120] Dönmez, F., and Ayas, N. (2021). Synthesis of Ni/TiO₂ catalyst by sol-gel method for hydrogen production from sodium borohydride. *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (57), 29314-29322.
- [121] Kıpçak, İ., and Kalpazan, E. (2020). Preparation of CoB catalysts supported on raw and Na-exchanged bentonite clays and their application in hydrogen generation from the hydrolysis of NaBH₄. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (50), 26434-26444.
- [122] Tian, H., Guo, Q., Xu, D. (2010). Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. *J. Power Sources*, 195 (8), 2136-2142.
- [123] Saka, C., Eygi, M. S., Balbay, A. (2020). CoB doped acid modified zeolite catalyst for enhanced hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis. *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (30), 15086-15099.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Burcu KİREN

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Geçmişi:

2017, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mesleki Geçmişi:

2017-2020, Gülmer Madencilik San. ve Tic. A.Ş., Kalite Kontrol Mühendisi

2020-2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Araştırma Görevlisi

Yayınları ve Bilimsel Faaliyetleri:

Kiren, B. and Ayas, N., (2021). Nickel Modified Dolomite in the Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis, International Journal of Hydrogen Energy, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.159.

Varol, P.M., Çakan, A., Kiren, B., Ayas, N., (2021). Microwave-assisted catalytic transesterification of soybean oil using KOH/ γ -Al₂O₃. Biomass Conversion and Biorefinery, doi: 10.1007/s13399-020-01253-4.

Çakan, A., Kiren, B., Duran, F., Çınar, B., Ayas, N., (2019). Evaluation of Sugar Beet Waste in the Production of Hydrogen-Rich Gas, International Journal of Renewable Energy Research, vol. 9, no. 3, pp. 1214-1223.

2021, Sözlü Bildiri, Kiren, B., Ayas, N., The Influence of Ni/Dolomite Catalyst for Production of Hydrogen from NaBH₄ Hydrolysis, IHTeC, 2021 5th International Hydrogen Technologies Congress – Online, May 26-28, Niğde, Turkey.

2021, Sözlü Bildiri, Çakan, A., Kiren, B., Ayas, N., Hydrogen from Poppy Seed Gasification over Co-La/Sepiolite Catalyst, IHTeC, 2021 5th International Hydrogen Technologies Congress – Online, May 26-28, Niğde, Turkey.

2018, Sözlü Bildiri, Çakan, A., Kiren, B., Duran, F., Çınar, B., Ayas, N., Production of Hydrogen Rich Gas from Sugar Beet Pulp by Gasification, 2018 6th European Conference on Renewable Energy Systems, June 25-27, Istanbul, Turkey.

Katalizör Destek Maddesi Olarak Sepiyolitın Değerlendirilmesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi BAP, Proje Araştırmacısı, 2021.

Şeker Fabrikası Yan Ürünü Küspenin Gazlaştırılması ile Hidrojence Zengin Gaz Üretimi, TÜBİTAK Projesi 2209-B Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı, Proje Araştırmacısı, 2017.