



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN
ÜRETİMİ İÇİN ATIK MALZEME TEMELLİ
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Merve ALTINSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Merve ALTINSOY tarafından hazırlanan ‘‘Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi İçin Atık Malzeme Temelli Katalizörlerin Geliştirilmesi’’ adlı tez çalışması 03/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

.....

Danışman

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

.....

Üye

Doç. Dr. Dilek KILINÇ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından 211016062 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Merve ALTINSOY

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN ATIK MALZEME TEMELLİ KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

MERVE ALTINSOY

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2023, 60 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI
Doç. Dr. Dilek KILINÇ

Bu çalışmada, sodyum borhidürün (NaBH_4) hidrolizinde kullanılmak üzere tavuk yumurtası kabuğu tozu (TYKT) biyolojik atığından kobalt katkılı bir katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör (TYKT_{kat}) varlığında NaBH_4 'ün hidrolizini etkileyen NaOH konsantrasyonu (%), katalizör miktarı (g), NaBH_4 konsantrasyonu (%), proses sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) ve tekrar kullanılabilirlik parametrelerinin olası etkileri incelenmiştir. Elde edilen TYKT_{kat} , FT-IR, TGA, XRD, SEM ve EDX analizleri ile karakterize edilmiştir. Hidrojen üretim hızı, 1 g TYKT_{kat} , 10/90 CoO/CaO oranı ve %1 NaBH_4 konsantrasyonu varlığında $432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1}\text{dk}^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi $16,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. TYKT_{kat} 'nün 16 tekrar kullanımından sonra hidrojen hacminde önemli bir azalma olmamıştır. İlk kullanıma göre Hidrojen üretim hızı da artış göstermiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan TYKT_{kat} 'nün NaBH_4 hidrolizinde kullanım için diğer katalizörlere göre önemli bir avantaja sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyolojik atık, Hidrojen, Katalizör, Kobalt, Sodyum borhidür, Tavuk yumurtası kabuğu

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF WASTE MATERIAL-BASED CATALYSTS FOR PRODUCTION OF HYDROGEN FROM SODIUM BORON HYDRIDE

Merve ALTINSOY

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2023, 60 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Assoc. Prof. Dr. Şerife PARLAYICI

Assoc. Prof. Dr. Dilek KILINÇ

In the present study, a cobalt-doped catalyst was prepared from chicken eggshell powder (CEP) biowaste to be used in the hydrolysis of sodium borohydride (NaBH_4). In the presence of the prepared catalyst (CEP_{cat}), possible effects of the parameters of NaOH concentration (%), catalyst amount (g), NaBH_4 concentration (%), process temperature ($^{\circ}\text{C}$) and reusability affecting the hydrolysis of sodium borohydride were examined. The CEP_{cat} obtained was characterized with FT-IR, TGA, XRD, SEM and EDX analyses. The hydrogen generation rate (HGR) was determined as $432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ in the presence of 1 g CEP_{cat} , a CoO/CaO ratio of 10/90 and 1% NaBH_4 concentration. The activation energy of the NaBH_4 hydrolysis reaction was calculated as $16.78 \text{ kJ mol}^{-1}$. After 16 reuses of the CEP_{cat} there was no significant decrease in the hydrogen volume. Compared to the first use while there was an increase in the HGR. These results showed that the CEP_{cat} prepared has a significant advantage over other catalysts for use in NaBH_4 hydrolysis.

Keywords: Biowaste, Catalyst, Chicken eggshell, Cobalt, Hydrogen, Sodium borohydride

ÖNSÖZ

Sodyum Borhidrürden hidrojen üretimi için atık malzeme temelli katalizörlerin geliştirilmesini incelediğim bu çalışmamda vermiş oldukları eğitim ve tecrübe için tüm imkânları önümüze seren Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için bana laboratuvarında çalışma imkânı sağlayan, zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle faydalı olabilmek için elinden gelenin fazlasını yapan, yol gösteren, samimiyetini esirgemeyen, gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans, yüksek lisans eğitimim süresince beni her zaman motive edip tüm çalışmalarında destek veren değerli arkadaşım Mine YILMAZ'a tüm yardımları için çok teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini sağlayan, hiçbir zaman yalnız bırakmayan, aldığım tüm kararlar için arkamda duran başta abim Osman ALTINSOY olmak üzere çok değerli babam Muammer ALTINSOY, annem Rukiye ALTINSOY ve kardeşim Necmettin Mert ALTINSOY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Merve ALTINSOY
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	1
ÇİZELGE LİSTESİ	2
1. GİRİŞ.....	3
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	5
2.1. Enerji Kaynakları.....	5
2.1.1. Kömür.....	6
2.1.2. Doğal gaz ve petrol.....	7
2.2. Yenilebilir enerji kaynakları.....	9
2.3. Hidrojen Enerjisi	9
2.3.1. Hidrojenin özellikleri.....	10
2.3.2. Hidrojen üretim yöntemleri	12
2.3.3. Hidrojenin kullanım alanları.....	13
2.4. Hidrojenin Depolanması.....	14
2.5. Hidrojenin Taşınması	16
2.6. Bor	16
2.7. Sodyum Borhidrür	17
2.8. Literatür Çalışmaları.....	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Deneyin Yapılışı.....	24
3.1.1. Katalizörün hazırlanması.....	24
3.1.2. Hidrojen eldesi deneyi.....	25
3.1.3 Yeniden kullanılabilirlik deneyleri.....	25
3.2. Karakterizasyon.....	26
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi.....	27
4.2. Hazırlanan Katalizörlerin Kristal Yapı Analizi (XRD).....	28
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi	30
4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	32
4.5. NaOH Konsantrasyonunun NaBH ₄ Hidrolizine Etkisi.....	33
4.6. CoO/CaO Oranının NaBH ₄ Hidrolizine Etkisi.....	33

4.7. Katalizör miktarının NaBH ₄ hidrolizine etkisi	34
4.8. NaBH ₄ Konsantrasyonunun NaBH ₄ Hidrolizine Etkisi.....	35
4.9. İşlem Sıcaklığının NaBH ₄ Hidrolizine Etkisi.....	36
4.10. TYKT _{kat} 'nün NaBH ₄ Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği.....	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
5.1 Sonuçlar.....	43
5.2 Öneriler.....	43
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

dk	:	Dakika
g	:	Gram
sa.	:	Saat
%	:	Yüzde
°C	:	Derece
mL	:	Mililitre
Ea	:	Aktivasyon enerjisi (J mol ⁻¹)
k _o	:	Sıfırıncı mertebeden tepkime hız sabiti (mol L ⁻¹ dk ⁻¹)

Kısaltmalar

TGA	:	Termogravimetrik Analiz
EDX	:	Enerji Dağılımı X-Işını
FT-IR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
NaBH ₄	:	Sodyum Borhidrür
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TYKT	:	Tavuk Yumurtası Kabuğu Tozu
TYKT _{kalsinasyon}	:	Kalsine Edilmiş Tavuk Yumurtası Kabuğu Tozu
TYKT _{kat}	:	Tavuk Yumurtası Kabuğu Tozu Katalizörü
XRD	:	X-Işını Kırınımı
CaO	:	Kalsiyum Oksit
Co	:	Kobalt
CoO	:	Kobalt Oksit
CPDS	:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MTOE	:	Million Tons of Oil Equivalent

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Ülkelere göre dünya doğal gaz rezervleri.....	8
Şekil 2.3. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri	12
Şekil 2.4. Hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı	13
Şekil 2.5. Hidrojenin, küresel bazda kullanım alanlarına göre dağılımı	14
Şekil 2.6. Hidrojen depolama teknolojileri.....	15
Şekil 2.7. NaBH ₄ 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılan katalizör türleri.....	19
Şekil 4.1. (a) İşlem görmemiş TYKT ve (b) TYKT _{kat} 'nün FT-IR spektrumları (CoO/CaO oranı 10/90)	28
Şekil 4.2. (a) TYKT ve (b) kalsine edilmiş TYKT _{kalsinasyon} (c) TYKT _{kat} için X-Işını kırınım spektrumları (CoO/CaO oranı 10/90)	29
Şekil 4.3. (a) TYKT ve (b) TYKT _{kat} 'nün yüzey morfolojileri (CoO/CaO oranı 10/90)	31
Şekil 4.4. Kuru hava atmosferinde TYKT'nun termogravimetrik analizi (TGA).....	32
Şekil 4.5. TYKT _{kat} varlığında hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin (CoO/CaO) oranı ile değişimi (30°C, 1 g katalizör, %1 NaBH ₄).....	34
Şekil 4.6. TYKT _{kat} varlığında hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin katalizör miktarı ile değişimi (30°C, %1 NaBH ₄)	35
Şekil 4.7. TYKT _{kat} varlığında NaBH ₄ konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin değişimi (30°C, 1 g katalizör).....	36
Şekil 4.8. TYKT _{kat} varlığında işlem sıcaklığı ile hidrojen hacminin değişimi (%1 NaBH ₄ , 1 g katalizör).....	37
Şekil 4.9. lnk ile (1/T) değişimi	38
Şekil 4.10. NaBH ₄ hidrolizinde TYKT _{kat} 'nün tekrar kullanım sayısı ile hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin değişimleri (30°C, %1 NaBH ₄ , 1 g katalizör).....	39
Şekil 4.11. TYKT _{kat} (a) ilk kullanım öncesi (b) 8. kullanım sonrası ve (c) 16. kullanım sonrası SEM görüntüsü	40

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Ülkelere göre dünya kömür rezervleri.....	7
Çizelge 2.2. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım biçimleri	9
Çizelge 2.3. Hidrojenin özellikleri	10
Çizelge 2.4. Hidrojen ve diğer yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırması	14
Çizelge 2.5. Hidrojen depolama yaklaşımlarının avantaj ve dezavantajları.....	15
Çizelge 2.6. Bor elementinin özellikleri	17
Çizelge 2.7. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, (2009).....	17
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	24
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar	24
Çizelge 4.1. İşlem görmemiş TYKT için EDX sonucu.....	31
Çizelge 4.2. TYKT _{kat} için EDX sonucu (CoO/CaO oranı 10/90).....	31
Çizelge 4.3. NaBH ₄ 'ün hidrolizi için çeşitli katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması.....	38
Çizelge 4.4. TYKT _{kat} 'nün ilk kullanım öncesi, 8. kullanım ve 16. kullanım sonrası yüzey alanı ve gözenek yarıçapı değişimleri	41

1. GİRİŞ

Artan enerji ihtiyacını karşılamak için kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil kökenli yakıtların kullanımı giderek artmaktadır. Fosil kökenli kaynakların tükenmesi, yüksek fiyatlandırma ve hava kalitesi standartlarına getirilen sınırlamalar, bu yakıtlara dayalı üretimin sürdürülebilirliğini kısıtlamaktadır. Bu nedenle özellikle son 50 yılda yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha da belirginleşmiş ve temiz, yenilenebilir, güvenli ve ekonomik enerji sistemleri geliştirme çabaları hız kazanmıştır. Hidrojen enerjisi, uygulama kolaylığı, farklı kaynaklardan elde edilebilmesi, çevre dostu olması, kükürt ve karbon içermediğinden yanma ürünleri arasında CO, CO₂ ile hidrokarbon türlerinin bulunmaması, yanma ürününün yalnızca su olması nedeniyle diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha avantajlıdır.

Üretilen hidrojenin depolanması ve taşınması, büyük ölçekli ve uzun süreli kullanımının önündeki en önemli engellerdendir. Hidrojen, birim hacim başına düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Enerji yoğunluğunu arttırmak için ya yüksek basınçlı tanklarda gaz halinde ya da kriyojenik tanklarda sıvı olarak depolanmaktadır. Bu durum sıkı güvenlik standartlarını zorunlu kılmakta ve enerji maliyetlerinin artmasına yol açmaktadır. Diğer bir alternatif depolama ve taşıma yöntemi, hidrojeni kimyasal hidrürler veya hidrojen içeren bileşikler biçiminde depolamaktır. Alkali metal borhidrür bileşikleri, depolama güvenliği ve hidrojen içeriği (% ağırlıkça) açısından sulu çözelti kullanımının daha yaygın olduğu bileşiklerdir.

Sodyum borhidrür (sodyum tetrahidroborat, NaBH₄), piroliz veya hidroliz yoluyla hidrojen üretimi için kapsamlı bir şekilde araştırılan borhidrür bileşiklerinin en dikkate değer olanıdır. NaBH₄'ün teorik hidrojen içeriği ağırlıkça %10,8'dir ve kontrollü şekilde yüksek saflıkta hidrojen üretimine olanak tanımaktadır. Toksik olmaması, yanmaz olması ve ekonomik olması gibi nedenlerle çeşitli amaçlarla birçok endüstriyel proseste hâlihazırda kullanılmaktadır. NaBH₄'ün hidrolizi oda sıcaklığında çok düşük hızlarda gerçekleşebilmekte olup kontrollü ve verimli hidroliz işlemi için, farklı yapılaraya sahip katalizörler kullanılmaktadır. NaBH₄'ü konu alan çalışmaların çoğu, NaBH₄'ün üretimi, uygun bir katalizörün geliştirilmesi ve yan ürün olan sodyum metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülmesi üzerine odaklanmaktadır. Metalik katalizörleri hazırlamanın pahalı maliyeti, katalizör ham maddeleri olarak inorganik/organik, destekli veya desteksiz katalizörlerin hazırlanmasını hızlandırmıştır. Bu amaçla, metalürjik atıklar, geçiş metallerinin tuzları, aktif karbon, polimerler, grafen

oksit, nanomalzemeler ve reçineler gibi çeşitli destek malzemeleri kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır.

Destek malzemelerinin temel amacı, katalizörün yüzey alanını ve dolayısıyla aktivitesini arttırmaktır. Biyolojik atıkların katalizör destek malzemesi olarak değerlendirilmesi ve katma değerli ürünlere dönüştürülmesi çok önemlidir. Bu bağlamda en yaygın inorganik/organik biyolojik atıklardan biri olan kabukların da dikkate alınması kaçınılmazdır.

Her gün ev, restoran, otel ve yurtlar başta olmak üzere günlük hayatın her alanında açığa çıkan organik ve inorganik biyolojik atıklar, uygun şekilde bertaraf edilmez veya geri dönüştürülmezse sosyal yaşam ve sağlık açısından olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir. Atık kaynaklardan katma değerli ürünler üretmek, çevreye duyarlı yaklaşımlarla yeni hammadde kullanımını da azaltmaktadır. Her yıl, gıda işleme endüstrisinde ve evlerde tüketilen büyük miktarlardaki tavuk yumurtasının kabuğu önemli bir çevre kirliliği kaynağı ve sağlık sorunlarına neden olan biyolojik bir atıktır.

Literatürde yumurta kabuğu veya zarları ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok boyarmaddelerin, ağır metal iyonlarının, inorganik/organik bileşiklerin adsorpsiyonu için absorban hazırlaması, polimer elektrot ve süper kapasitör üretimi ve biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanımına yöneliktir. Tavuk yumurtası, tüketilmesi en çok önerilen temel gıdalardan birisidir. Küresel ölçekte sürekli tüketilen bu gıda maddesi kolay ulaşılabilir ve ucuzdur. Tüketim sonrası salınan kabuğun fazla olması, biyolojik atık olarak sınıflandırılması, kabuğun zaten yüksek gözenekli olması, öğütülme kolaylığı, hammadde kaynağı açısından sürekliliği ve nispeten düşük maliyeti, katalizör ham maddesi olarak seçilmesinin başlıca sebepleridir.

Bu çalışmanın birincil amacı, günlük yaşamın çeşitli alanlarında büyük miktarlarda açığa çıkan tavuk yumurtası kabuğu biyolojik atığı için önemli bir alternatif uygulama alanı sunmaktır. Böylece yeni biyolojik atık oluşumunun azaltılmasına ve mevcut biyolojik atığın katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesine katkı sağlamaktır. Bu çalışmada, NaBH_4 hidrolizinde kullanılmak üzere, tavuk yumurtası kabuğu tozundan (TYKT) ucuz, oldukça verimli ve yüksek tekrar kullanılabilirliğe sahip katalizör üretimi araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

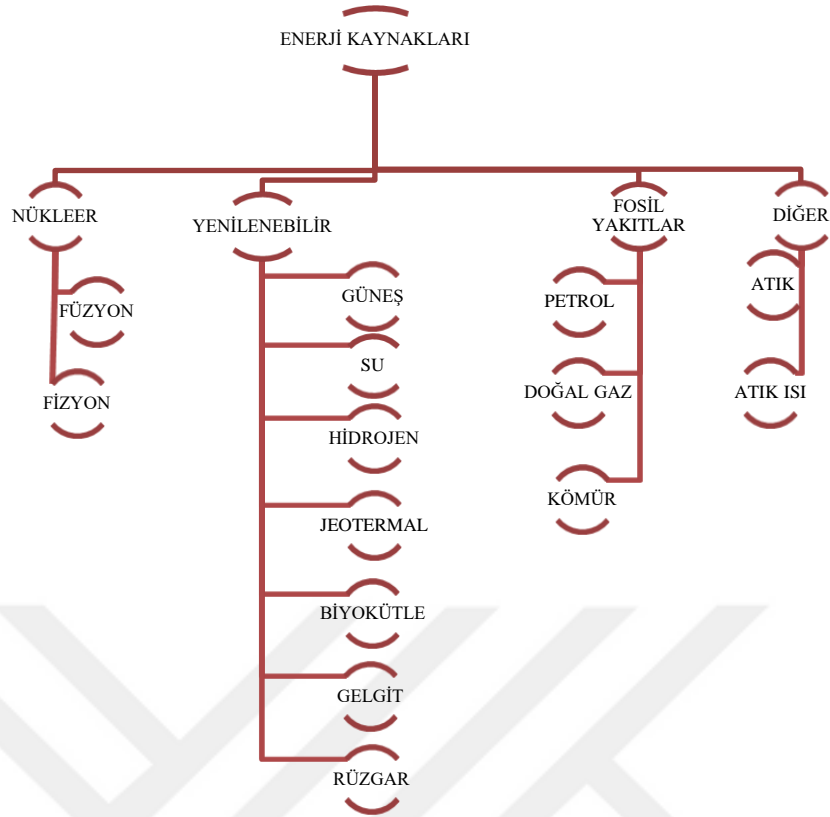
Enerji 21. yüzyıl toplumumuzda yaşam için temel ihtiyaçların en önemlilerinden biri olarak rol oynamaktadır. Ekonomik büyüme ile birlikte enerji talebi her yıl artmaktadır. Ya da artan ekonomik büyümenin dünya çapında enerji talebini artırdığı söylenebilir. Ekonomik büyüme ve enerji piyasası talebi birbiriyle bağlantılıdır. Yaşam standardımızı korumak ve iyileştirmek için sürekli ve yeterli enerji gerekmektedir (Guchhait ve Sarkar, 2023).

Dünya Enerji Konseyi'ne göre, özellikle ekonomileri geçiş aşamasında olan ülkelerde enerji sektörünün sürdürülebilir gelişimi, enerji güvenliği, erişilebilirlik ve çevresel sürdürülebilirlik gibi enerji üçlemesine dayanmalıdır (Asanov ve ark., 2023). Üçlemeyi başarılı bir şekilde uygulamak için; enerji kaynaklarının ve enerji üretim kaynaklarının çeşitlendirilmesi, enerji verimliliği ve enerji kullanılabilirliğinin sağlanması, çevre dostu enerji üretimi ilkesi önerilmiştir (Asanov ve ark., 2023).

Yandığında sera gazı yerine su açığa çıkaran temiz ve çevre dostu bir enerji kaynağı olarak hidrojen, fosil yakıtların yerini alabilecek en umut verici yakıttır. (Kothari ve ark., 2010).

2.1. Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları; fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar olmak üzere üç kategoriye ayrılmıştır (Demirbas, 2000). Yenilenebilir enerji kaynakları, dünya toplam enerji talebinin %14'ünü karşılamaktadır (UNDP, 2000). Güneş, su, hidrojen, biyokütle, hidroelektrik, jeotermal, rüzgâr ve gelgit enerjileri birinci enerji kaynaklarına örnektir. Kömür, nükleer, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynakları, doğada yenilenmeleri için çok uzun zaman gerektiğinden rezerv ve tedarik bakımından sınırlıdır (Dincer, 2001; Bilgen ve ark., 2004). Şekil 2.1'de, çeşitli ihtiyaçların taleplerini karşılamak için kullanılan enerji kaynaklarının bir listesi gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Fangaj, 2021)

2.1.1. Kömür

Kömür, ekonominin tüm sektörlerinde yaygın olarak kullanılmakta olup elektrik, çelik, çimento ve kimyasal madde üretimi gibi önemli endüstriyel sektörlerde kullanılan fosil kökenli bir yakıttır. Çin, Hindistan, Avustralya ve diğer ülkelerde beklenen dünya çapında elektrik üretimi için kömür kullanımı artmaya devam edecektir (Yuksel ve Kaygusuz, 2011). British Petroleum'un 2012 raporu, kömür rezervlerinin hâlihazırda küresel enerji bakımından çok önemli bir konuma sahip olduğunun altını çizmiştir. Buna göre kömür, ana enerji kaynaklarından olup küresel atmosferik kirlilik rakamlarına en yüksek katkı sağlayan kaynaklardan birisidir (Lei ve ark., 2014; Chai ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019a). Benzer şekilde, Çin, ABD, Hindistan, Almanya, Rusya, Güney Afrika, Japonya, Avustralya, Polonya ve Güney Kore verilerini kullanarak kısa vadede kömür tüketimi ve CO₂ emisyonları arasında çift yönlü nedensellik olduğuna dair kanıtları belgelemiştir (Al-mulali ve Che Sab, 2018). Türkiye bağlamında, emisyonu ile ilişkili olduğu için daha yüksek kömür tüketiminin çevresel kaliteye zarar verdiği sonucuna varılmıştır (Alola ve Donve, 2021).

Bu nedenle, çevre ekonomisi açısından kömür tüketiminin olumsuz çevresel etkilerine dair kanıtlar dikkate alındığında, kömür kullanımını engelleyen politika reformlarının çevresel faydalar sağlayabileceği ileri sürülmektedir (Kanat ve ark., 2022).

2013 yılı sonunda Amerika Birleşik Devletleri (%26,6), Rusya (%17,6) ve Çin (%12,8) dünyanın kanıtlanmış en büyük kömür rezervlerine sahiptir (Bartels ve ark., 2010). Her ülkenin kömür kaynakları ve sabit tüketim oranları dikkate alındığında, Amerika Birleşik Devletleri'nin 234 yıl, Rusya'nın 500 yıl, Çin'in 45 yıl ve dünyanın 133 yıl kalan kömür arzı bulunmaktadır (Bartels ve ark., 2010). Kömürün bir fosil yakıt kaynağı olarak doğrudan yanması, atmosfere büyük miktarlarda CO₂ salınımına sebep olmaktadır. Ayrıca, ekolojik ve topolojik değişim, kömür madenciliğinin başlıca olumsuz noktalarıdır (Hosseini ve Wahid, 2016). Kömür ve hidrokarbonlardan üretilen her bir ton hidrojen için sırasıyla yaklaşık 5 ve 2,5 ton CO₂ şeklinde karbon atmosfere salınmaktadır (Scott, 2008). Çizelge 2.1'de ülkelere göre dünya kömür rezervleri gösterilmektedir (Bartels ve ark., 2010).

Çizelge 2.1. Ülkelere göre dünya kömür rezervleri (Bartels ve ark., 2010)

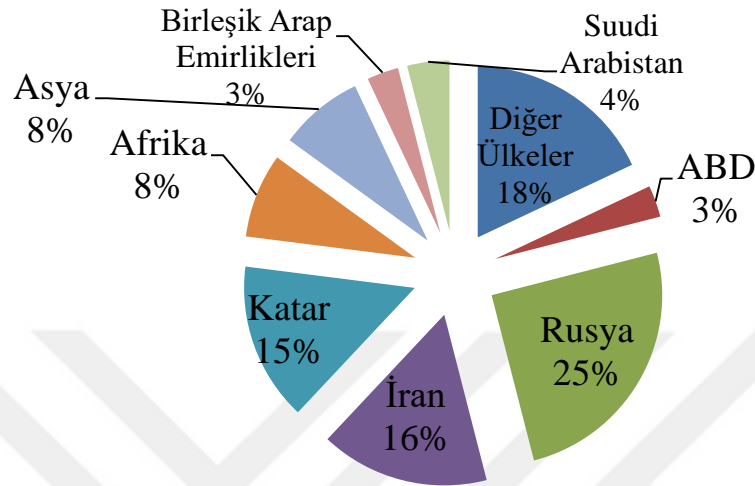
Ülkeler	Kömür rezervi (%)
Amerika Birleşik Devletleri	29
Rusya	18
Çin	13
Hindistan	7
Avustralya	9
Güney Afrika	6
Ukrayna	4
Kazakistan	4
Diğer Ülkeler	10

2.1.2. Doğal gaz ve petrol

Bu iki enerji kaynağının, özellikle dünyanın dört bir yanındaki gelişmekte olan ülkelerde elektrik üretimi amaçları için önemli bir birincil girdi olmasından dolayı petrol ve doğal gaz tüketiminin CO₂ emisyonları üzerindeki etkilerine odaklanılmaktadır. Petrol ve doğal gazın çıkarılması ve kullanılması, CO₂ ve diğer sera gazlarının emisyonlarını tetikleyerek çevreyi olumsuz etkilemektedir (Kanat ve ark., 2022).

Doğalgaz, çoğunlukla organik maddelerin bozunması yoluyla üretilen metan (CH₄)'dan oluşmaktadır. Doğalgaz, ağırlıklı olarak petrol rezervlerinin bulunduğu alanların yakınında bulunmaktadır. 2013 yılı sonundaki istatistikler, doğalgaz

rezervlerinin yaklaşık %50'sinin İran, Rusya ve Suudi Arabistan'da bulunduğunu göstermektedir (Hosseini ve Wahid, 2016). Dünya çapında 177,36 Tm³ kanıtlanmış rezerv vardır ve mevcut tüketim hızında 60 yıl içinde tükeneceği tahmin edilmektedir (Hosseini ve Wahid, 2016). Şekil 2.2'de ülkelere göre dünya doğal gaz rezervleri gösterilmektedir (Bartels ve ark., 2010).



Şekil 2.2. Ünelere göre dünya doğal gaz rezervleri (Bartels ve ark., 2010)

Dünya, fosil yakıtların çok fazla yakılması ve tüketilmesinden kaynaklanan hava kirliliği, küresel ısınma ve mevcut enerji kaynaklarının kıtlığı gibi ciddi çevre ve enerji sorunlarıyla karşı karşıyadır. Çevreye verilen zararı azaltmak için fosil yakıtlara alternatif olarak yenilenebilir enerjinin üretilmesi ve kullanılması için büyük çaba sarf edilmektedir (Moustakas ve ark., 2020).

Son on yılda, 4000 MTOE olan küresel toplam petrol tüketim oranının, petrol rezervlerinin çoğunun tükenmesi nedeniyle, 2050 yılına kadar 1000 MTOE'ye düşmesi beklenmektedir. 2010 yılında 26 Mb gün⁻¹'e gerileyen küresel petrol üretiminin önümüzdeki yıllarda daha da düşmesi muhtemeldir. Devam eden fosil yakıt kullanımı, atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun 2015 yılında istikrarlı bir şekilde 400,26 ppm'e yükselmesine yol açmıştır. İklim değişikliğini yavaşlatmak ve sürdürülebilir enerji kaynakları geliştirmek için, dünya toplumu fosil yakıtlardan yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarına büyük enerji geçişini desteklemelidir. İnsanların yaklaşık %91-97'si hidro, rüzgar ve güneş enerjisini, %80'i doğal gazı, %48'i kömürü ve %38'i nükleer enerjiyi kullanmayı tercih etmektedir (Abas ve ark., 2015).

Tarım (bitki ve hayvan atıkları), endüstriyel (şeker rafinerisi, süt atıkları, şekerleme atıkları, kağıt hamuru ve kağıt, tabakhaneler ve mezbahalar) ve konut (mutfak atıkları ve bahçe atıkları) sektörlerinden kaynaklanan çeşitli atıklar, sürdürülebilirliğe ulaşmak ve atıktan enerji yollarına geçiş için potansiyel yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Kothari ve ark., 2010).

2.2. Yenilenebilir enerji kaynakları

Mevcut enerji taleplerini karşılamak için artan fosil yakıt tüketimi, enerji krizi alarmı, gelişmekte olan dünyanın artan enerji ihtiyaçlarını karşılamak için yenilenebilir alternatifleri teşvik etmeye yönelik ilginin yeniden canlanmasına neden olmuştur (Youm ve ark., 2000; Hiemstra-van der Horst ve Hovorka, 2009). Fosil yakıtların aşırı kullanımı, CO₂ nedeniyle küresel ısınmaya neden olmuştur. Bu nedenle, yenilenebilir temiz enerjinin teşviki gereklidir. Hidrojen enerjisi, uygulama kolaylığı, farklı kaynaklardan elde edilebilmesi, çevre dostu olması gibi nedenlerle diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha avantajlıdır. Çizelge 2.2’de başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım biçimleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları ve kullanım biçimleri (Twidell, 2021)

Enerji Kaynağı	Enerji Dönüştürme ve Kullanım Seçenekleri
Hidrojen	Ulaşım, sanayi, Havacılık
Biyokütle	Isı ve Güç Üretimi, Piroliz, Gazlaştırma, Sindirim
Jeotermal	Kentsel Isıtma, Enerji Üretimi, Hidrotermal, Sıcak Kuru Kaya
Güneş	Güneş Enerjili Ev Sistemi, Güneş Kurutucuları, Güneş Ocakları
Doğrudan Güneş	Fotovoltaik, Termal Güç Üretimi, Su Isıtıcıları
Rüzgâr	Enerji Üretimi, Rüzgâr Jeneratörleri, Yel Değirmenleri, Su Pompaları
Dalga	Çok Sayıda Tasarım
Gelgit	Baraj, Gelgit Akışı

2.3. Hidrojen Enerjisi

Hidrojenin, dünyanın gelecekteki enerji sistemlerinde bir enerji taşıyıcısı olarak kilit bir rol oynaması beklenmektedir. Fosil yakıt kaynakları kıtlaştıkça ve çevresel kaygılar arttıkça, hidrojen giderek daha önemli bir kimyasal enerji taşıyıcısı haline gelmektedir. Depolanabilmekte, taşınabilmekte, yakıt olarak kullanılabilen veya yakıt pili gibi cihazlarda elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Hidrojen, türetildiği enerji kaynağına bağlı olarak sudan üretilbildiği ve oksidasyondan sonra tekrar suya döndüğü için çevreye karşı zararsızdır (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016).

Hidrojenin günümüz fosil yakıtlarının yerini alacak bir kimyasal yakıt olarak mantıklı ve uygun bir seçim olmasının birçok nedeni vardır. Bunun başlıca nedeni,

hidrojenin elektriği tamamlayıcı bir enerji taşıyıcısı olmasıdır (Wallace ve Ward, 1983; Scott, 1987; Scott, 2008).

2.3.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen (H_2), evrende en bol bulunan elementtir ve dünyada esas olarak su ve organik bileşiklerde bulunur. Bir elektron ve bir protondan oluşan, renksiz, kokusuz, en hafif ve en basit elementtir (Dawood ve ark., 2020). Hidrojen hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklar kullanılarak üretilmektedir. Çizelge 2.3’de hidrojenin bazı özellikleri özetlenmektedir (Mazloomi ve Gomes, 2012).

Çizelge 2.3. Hidrojenin özellikleri (Mazloomi ve Gomes, 2012)

Özellik	Değer
Ad	Hidrojen
Sembol	H
Atom numarası	1
Atomik Ağırlık	1,008
Elektronlar /Protonlar/ Nötronlar	1 /1 /0
Renk / Koku	Renksiz / Kokusuz
Toksosite	Yok, sabit boğucu
Faz	Gaz
Yoğunluk	Gaz: 0,089 g L ⁻¹ ; Sıvı:0,07 g mL ⁻¹

Hidrojenin başlıca avantajları aşağıda verildiği gibidir (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016).

- Üretilbilir; Hidrojen, hidrokarbondan ve daha da önemlisi hidrokarbon olmayan enerji kaynaklarından üretilmektedir.
- Kullanılabilir; Hidrojen, metal cevherlerinin rafine edilmesi, ağır yağların ve katranların iyileştirilmesi gibi birçok endüstriyel işlemlerde ve ayrıca ulaşımda kimyasal bir yakıt ve kimyasal hammadde olarak kullanılabilir (Balat, 2008; Rosen, 2010).
- Saklanabilir; Hidrojen, elektriğin aksine, çeşitli şekillerde büyük miktarlarda depolanabilir. Belirli bir uygulama için hidrojenin en iyi hangi biçimde depolanacağını seçimi, hidrojenin ne için kullanılacağı gibi birkaç faktöre bağlıdır.
- Taşınabilir; Hidrojeni taşımanın birçok yolu vardır (örn. karayolu, demiryolu, gemi). Ayrıca, geleneksel boru hattı teknolojisi kullanılarak uzun mesafelerde, yüksek voltajlı elektrik hatları kullanılarak elektrik nakline kıyasla daha düşük kayıplarla taşınabilmektedir.

- Çevre dostu; Hidrojen kullanımı oksidasyon içerir ve hidrojen oksidasyonu ana ürünü sudur. Hidrojen havada yakıldığında az miktarda azot oksit açığa çıkar. Ancak bunlar motor üzerinde yapılacak modifikasyonlar ile kontrol edilebilmektedir (Wallace ve Ward, 1983).
- Geri dönüştürülebilir; Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak geri dönüştürülebilir. Çünkü hidrojen, üretmek için ayrılan suya geri oksitlenmektedir.
- Sinerjik; Hidrojen enerjisi sistemleri genellikle birçok faydayı birlikte içerir. Yani hidrojeni enerji taşıyıcısı olarak kullanarak sistemin diğer talepleri de karşılanabilmektedir.

Hidrojenin bazı istenmeyen özellikleri de vardır. Bunlardan bazıları aşağıda verildiği gibidir:

- Hidrojen depoları, hem kütle hem de hacim bazında benzin depolarından daha düşük enerji depolama yoğunluklarına sahiptir. Hiçbir hidrojen depolama seçeneği hem kütle hem de hacim bazında yüksek bir enerji depolama yoğunluğuna sahip değildir. Bu özellik, yakıt olarak hidrojenin otomotiv uygulamaları için bir sorundur.
- Düşük yoğunluğu ve küçük moleküler boyutu nedeniyle muhafaza kaplarından sızabilmektedir.
- Hidrojen bazı malzeme sorunlarına neden olabilir. Örneğin, hidrojen varlığında bazı alaşımlar kırılğan hale gelme eğilimindedir (Cox ve Williamson Jr, 1979) .
- Hidrojen, özellikle günümüzdeki fosil yakıtların maliyetiyle karşılaştırıldığında, bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılması maliyetli olabilmektedir.

Bununla birlikte, gelişmiş mühendislik sayesinde, hidrojenin istenmeyen özelliklerinin çoğu giderilebilir.

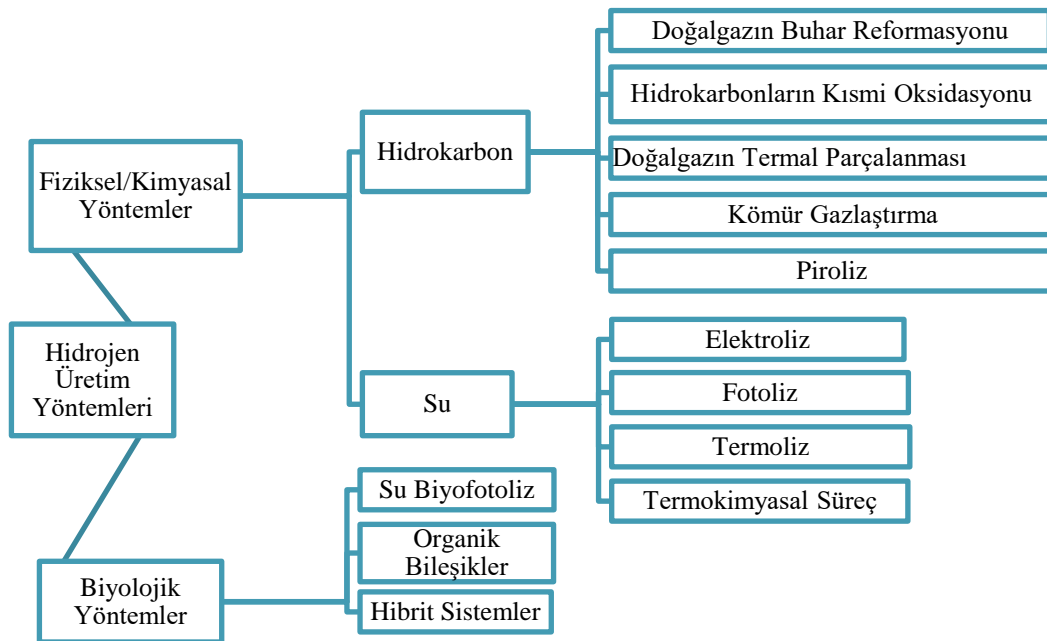
Hidrojenin güvenli kullanımına ilişkin birçok araştırmanın sonuçları, hidrojenin olası tehlikelerinin benzin, doğal gaz veya diğer yakıtlardan daha kötü görünmediğini, sadece farklı olduğunu göstermektedir. Hidrojenin alev sıcaklığı, patlama enerjisi ve alev yayma özelliği dikkate alındığında, hidrojenin metan ve benzinden daha güvenli olduğu ifade edilmektedir (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016). Toksik olmaması nedeniyle, bir hidrojen sızıntısı çevreye zarar vermez. Düşük yoğunluğu nedeniyle sızıntı kaynağından hızla uzaklaşarak çevreye yayıldığından yangın veya patlama riski düşüktür (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016). Ayrıca, ABD Ulusal Havacılık ve Uzay

İdaresi (NASA) ve petrokimya endüstrisi gibi birçok grup, yıllardır hidrojeni güvenli bir şekilde kullanmaktadır (Scott, 1987).

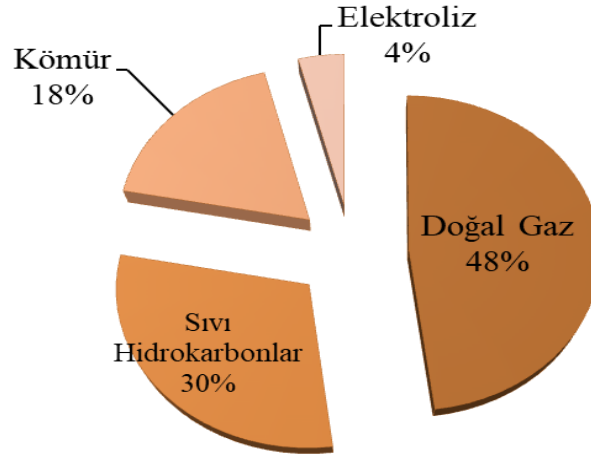
2.3.2. Hidrojen üretim yöntemleri

Dünya çapındaki hidrojen üretiminin kabaca %97'si, doğal gazın ve diğer fosil enerji kaynaklarının buharla yeniden biçimlendirilmesiyle elde edilmektedir (Koroneos ve ark., 2005).

Hidrojen esas olarak kömürden (gazlaştırma, kısmi oksidasyon), biyokütleden (fermantasyon, gazlaştırma, piroliz), doğal gazdan (buharla yeniden biçimlendirme, piroliz, plazma yeniden biçimlendirme), güneş enerjisinden (suyun fotolitik/termal ayrışması) ve fisyon/füzyon (elektroliz/suyun termal ayrışması) reaksiyonlarından elde edilmektedir. Geleneksel süreçlerle (örneğin, hidrokarbonların buharla reforme edilmesi veya kömür gazlaştırma) yoluyla üretilen hidrojen, ulaşım sektörü gibi büyük enerji talebi (>50 kW) olan bölgeler için daha uygundur. Taşınabilir cihazlar gibi daha az enerji talebi olan bölgelerde, kimyasal hidrürlerden (örn. amonyum boran, formik asit, hidrazin hidrat) elde edilen hidrojen tercih edilmektedir (Dewangan ve ark., 2022). Şekil 2.3'de hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri gösterilmektedir (Kalpazan, 2021). Şekil 2.4'de ise Dünya'da hâlihazırda kullanılan hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı gösterilmektedir (Armaroli ve Balzani, 2011).



Şekil 2.3. Hidrojen üretim kaynakları ve yöntemleri (Kalpazan, 2021)



Şekil 2.4. Hidrojen üretim kaynaklarının dağılımı (Armaroli ve Balzani, 2011)

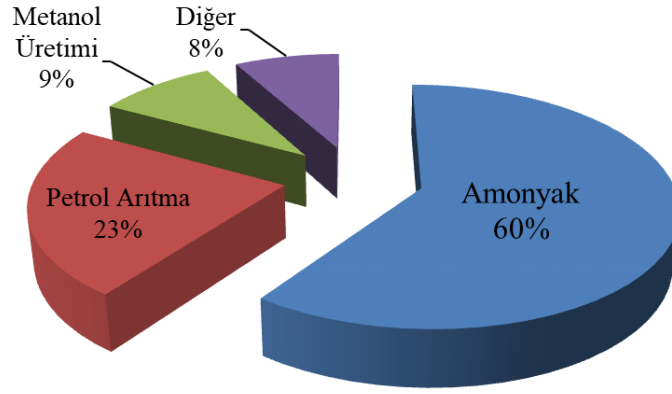
2.3.3. Hidrojenin kullanım alanları

Hidrojen başlıca şu alanlarda kullanılmaktadır (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016).

- Rafineri işlemlerinde (yüksek kaliteli benzin üretmek için ağır artık yağların hidrokrakingi, kükürt içeren petrolün hidrodesülfürizasyonu, vb.),
- Petrokimya endüstrisinde (alfa alkoller, poliolefinler, vb.),
- Yakıt hücreleri kullanan enerji üretim sistemlerinde, içten yanmalı motorlarda, veya türbinlerde (Abe ve ark., 2019),
- Havacılık endüstrilerinde,
- Toplu taşıma sektöründe,
- Kimyasalların üretiminde (amonyak, metanol vb.),
- İlaç ve yarı iletken gibi ürünlerin üretiminde,

Şekil 2.5 üretilen hidrojenin, küresel bazda kullanım alanlarına göre dağılımını vermektedir (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016).

Hidrojenin çok yüksek bir enerji depolama kapasitesi vardır. 1 kg hidrojenin içerdiği enerji yaklaşık 120 MJ (=33,33 kWh) olup, bu değer çoğu geleneksel yakıtın iki katından daha fazladır (Abe ve ark., 2019). Çizelge 2.4'te hidrojen ve diğer alternatif yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırması gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Hidrojenin, küresel bazda kullanım alanlarına göre dağılımı (Rosen ve Koohi-Fayegh, 2016)

Çizelge 2.4. Hidrojen ve diğer yakıtların enerji içeriklerinin karşılaştırması (Abe ve ark., 2019)

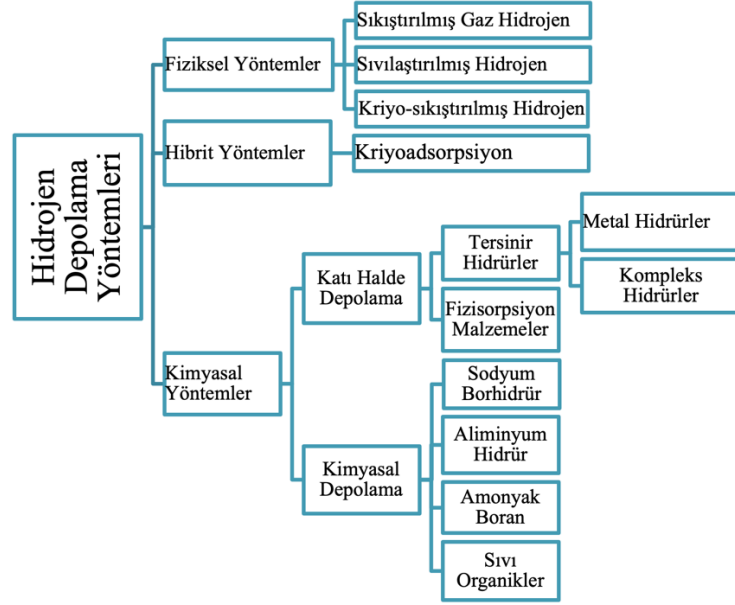
Yakıt	Enerji içerikleri [MJ kg^{-1}]	
	Üst ısıl değer	Alt ısıl değer
Hidrojen (gaz)	119,96	141,88
Hidrojen (sıvı)	120,04	141,77
Doğal Gaz	47,13	52,21
Sıvılaştırılmış Doğal Gaz (LNG)	48,62	55,19
Durgun Gaz (Rafinerilerde)	46,89	50,94
Ham Petrol	42,68	45,53
Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)	46,60	50,14
Benzin	43,44	46,52
Kömür (Islak Baz)	22,73	23,96
Metanol	20,09	22,88
Etanol	26,95	29,84

2.4. Hidrojenin Depolanması

Üretilen hidrojenin depolanması ve taşınması, büyük ölçekli ve uzun süreli kullanımının önündeki en önemli engellerdir. Hidrojen enerjisinin depolanmasının amacı; güvenli, verimli olması ve her yerde, her zaman kullanılabilmesidir. Saf haliyle hidrojen, düşük hacimsel enerji yoğunluğuna ve yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptir. Hidrojenin depolanması için kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar, sıkıştırılmış gaz olarak fiziksel depolama, kriyojenik sıvı hidrojen olarak fiziksel depolama ve katı hal depolama olarak tanımlanabilmektedir (Tarhan ve Çil, 2021). Gaz veya sıvı olarak depolama, sıkı güvenlik standartlarını zorunlu kılmakta ve enerji maliyetlerinin artmasına yol açmaktadır.

Diğer bir alternatif depolama ve taşıma yöntemi, hidrojeni kimyasal hidrürler veya hidrojen içeren bileşikler biçiminde depolamaktır. Hidrojen depolama bileşikleri, karbon nanotüpler, metal hidrür-karbon kompozitleri, metaller, alaşımlar, hidrürler ve borhidrürler gibi yüksek spesifik yüzey alanına sahip malzemeleri içerir. Alkali metal borhidrür bileşikleri, depolama güvenliği ve hidrojen içeriği (% ağırlıkça) açısından

sulu çözeltili kullanımının daha yaygın olduğu bileşiklerdir (Minkina ve ark., 2008; Huang ve ark., 2021). Şekil 2.6'da hidrojen depolama teknolojileri gösterilmektedir (Kalpazan, 2021). Farklı hidrojen depolama sistemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.5'de verilmiştir (Hwang ve Varma, 2014).



Şekil 2.6. Hidrojen depolama teknolojileri (Kalpazan, 2021)

Çizelge 2.5. Hidrojen depolama yaklaşımlarının avantaj ve dezavantajları (Hwang ve Varma, 2014)

H ₂ Depolama Sistemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Sıkıştırılmış H ₂	Kullanımdadır	Düşük hacimsel kapasite Yüksek sıkıştırma enerjisi Şarj sırasında ısı yönetimi gerekli
Sıvı H ₂	Kullanımdadır	H ₂ kaybı Güvenlik meselesi Yüksek sıvılaştırma enerjisi Kaynamayı azaltmak için ısı yönetimi
Kriyo-Sıkıştırılmış H ₂	Yüksek hacimsel kapasite	Yüksek sıkıştırma/sıvılaştırma enerjisi Düşük gravimetrik/hacimsel kapasite
Metal Hidrür	Yerleşik olarak tersine çevrilebilir	Şarj sırasında ısı yönetimi gerekli H ₂ salınımı için yüksek çalışma sıcaklığı
Sorbent ve Karbon Bazlı Malzemeler	Yerleşik olarak tersine çevrilebilir	Düşük hacimsel yoğunluk
Kimyasal Hidrür	İyi hacimsel kapasite Uygun çalışma sıcaklıkları	Termal yönetim gerekli Araç dışı rejenerasyon

2.5. Hidrojenin Taşınması

Hidrojenin taşınması kapsamlı bir dağıtım ağı gerektirir. Hidrojen, boru hatları, tüp römorkları ve gaz formunda silindirik tanklarla ve sıvı formunda kriyojenik tanklarla taşınabilir (Gerboni ve Salvador, 2009). Hidrojen yüksek enerji kapasitesine sahipken düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Sıkıştırma ve sıvılaştırma enerji yoğunluğunu artırabilir. Ancak bunlar maliyetli işlemlerdir. Örneğin, hidrojeni sıvılaştırmak için hidrojenin halihazırda düşük olan ısı değerinin neredeyse üçte birini harcamak gereklidir (Kalpazan, 2021). Bu nedenle, gaz veya sıvı taşıma şekli, maliyet, güvenlik ve son kullanım depolama teknolojisine göre seçilmelidir. Her durumda, hidrojen dağıtım maliyeti, daha yüksek pompalama maliyetleri nedeniyle, eşdeğer miktarda sıvı hidrokarbon yakıttan yaklaşık 15 kat daha yüksektir (Lattin ve Utgikar, 2007).

2.6. Bor

Kökeni Buraq/Baurach (Arapça) ve Burah (Farsça) kelimelerinden gelen Bor (B), ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksitinin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Yarı iletken olup, kimyasal olarak yarı metal olarak sınıflandırılır (Kaya, 2011; Princi ve ark., 2016). Periyodik Tabloda 3A grubunda yer alan, atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,81 g mol⁻¹ olan bor (B) elementi, silikon (Si), arsenik (As) ve germanyum (Ge) gibi tipik bir yarı metal elementtir. Atomik Çapı 1,17Å, Atomik hacmi 4,6 cm³ mol⁻¹ olup kristal yapısı rombohedraldir. Doğada, kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopunun karışımı şeklinde bulunmaktadır (Alp, 2011; Fangaj, 2021).

Bor mineralleri cam, deterjan, seramik, metalürji, porselen, tekstil, yanmayı geciktirici malzeme, ağartma, nükleer yakıt teknolojisi gibi birçok farklı sektörlerde kullanılmaktadır (Selvitepe, 2019). Çizelge 2.6'da Bor elementinin özellikleri gösterilmektedir.

Bor, yer kabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta serbest halde bulunmaz. Ticari maden yatakları ise sınırlı olup en çok Türkiye ve ABD'de bulunmaktadır (Alp, 2011). Çizelge 2.7'de Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı 2009 itibarıyla gösterilmektedir.

Çizelge 2.6. Bor elementinin özellikleri (Alp, 2011)

Fiziksel Özellikler	Değer	Kimyasal özellikler	Değer
Kaynama Noktası	4275K 4002°C, 7236°F	Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g amp-hr ⁻¹
Kondüktivite (Termal)	0,274 Wcm ⁻¹ K ⁻¹	Elektronegativite (Pauling)	2,04
Yoğunluk	2,34 g cc ⁻¹ (300K'de)	Füzyon Isısı:	50,2 kJ mol ⁻¹
Görünüş:	Sarı-Kahverengi ametal kristal	İyonizasyon potansiyeli	Birinci: 8,298 İkinci: 25,154 Üçüncü: 37,93
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ mol ⁻¹ (25°C'da)	Valans elektron potansiyeli (-eV)	190
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ mol ⁻¹		
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ mol ⁻¹		
Molar Hacmi	4,68 cm ³ mol ⁻¹		
Fiziksel Durumu: (20°C & 1atm):	Katı		
Buhar Basıncı	0,348 Pa (2300°C'da)		

Çizelge 2.7. Türkiye bor rezervlerinin maden sahalarına göre dağılımı, (2009) (Alp, 2011)

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Rezerv (Bin Ton)	%B ₂ O ₃
Bigadiç, Balıkesir	Kolemanit, Üleksit	623459	29-31
Emet, Kütahya	Kolemanit	1682562	28-30
Kestelek, Bursa	Kolemanit	6995	29
Kırka, Eskişehir	Tinkal	750620	26

Borhidrürler M(BH₄)_n genel formülü ile temsil edilir. Formüldeki M harfi, K, Li, Na, Mg, Ca ve Zr gibi metalleri ifade eder. Değer aralığı 1 ila 4'tür. Çok yüksek teorik hidrojen kapasiteleri nedeniyle katı hal hidrojen depolama malzemeleri olarak kabul edilirler. Hidrojen doğrudan ısıtmaya, hidrolize, metanolize veya katalizör içeren bir reaktöre tabi tutulduğunda üretilebilir (Varin ve ark., 2013).

Sodyum borhidrür (Sodyum tetrahidroborat, NaBH₄), piroliz veya hidroliz yoluyla hidrojen üretimi için kapsamlı bir şekilde araştırılan borhidrür bileşiklerinin en dikkate değer olanıdır (Demirci ve ark., 2010).

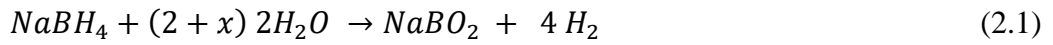
2.7. Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür (NaBH₄); molekül ağırlığı 37,84 g mol⁻¹, ergime noktası (2-6 atm H₂ basıncında) 500°C, bozunma sıcaklığı (vakum altında) 400°C, kristal yapısı yüzey merkezli kübik (a=6,15Å), entropi 101,3 J mol⁻¹ K⁻¹, ısı kapasitesi (25°C) 86,8 J mol⁻¹ K⁻¹ gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Fangaj, 2021).

NaBH₄'ün hidrolizinden hidrojen üretimi ilk olarak Schlesinger tarafından gerçekleştirilmiştir. 1950'lerde Schlesinger, NaBH₄ reaksiyonunun oda sıcaklığında yavaş olduğunu ve reaksiyonu hızlandırmak için sıcaklığın artırılmasıyla

veya çözeltiliye asidik maddeler eklenmesiyle mümkün olabileceğini belirtmiştir (Selvitepe ve ark., 2019).

Sodyum borhidrürün teorik hidrojen içeriği ağırlıkça %10,8'dir ve kontrollü bir şekilde yüksek saflıkta hidrojen üretimine olanak tanır (Abdelhamid, 2021). Toksik olmaması, yanmaz olması ve ekonomik olması gibi nedenlerle çeşitli amaçlarla birçok endüstriyel proseste hâlihazırda kullanılmaktadır. NaBH_4 'ün hidrolizi oda sıcaklığında çok düşük hızda kendiliğinden gerçekleşebilir. Hidroliz reaksiyonu sonucu, teorik hidrojen içeriğinin %90'ı üretilebilir. NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu Denklem (2.1)'de (Schlesinger ve ark., 1953) gösterildiği gibidir.

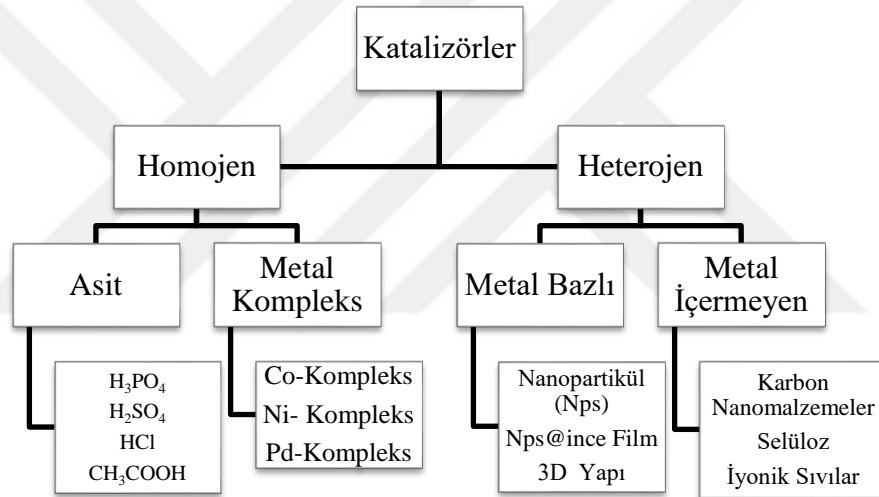


NaBH_4 , reaksiyon sonucu oluşan yan ürününün (sodyum metaborat, NaBO_2) geri dönüştürülebilir olması ve düşük sıcaklıklarda bile H_2 üretilebilirliği ile hidrojen üretmenin güvenli ve pratik bir yolunu sunmaktadır (Uygun, 2021). Hidroliz reaksiyonu ile üretilen hidrojenin %50'si sudan elde edildiğinden, aynı zamanda bir su ayrıştırma maddesi olarak da bilinir. Hidrojen, içten yanmalı motorlarda, polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde, doğrudan borhidrür yakıt hücrelerinde ve taşınabilir cihazlarda enerji bazlı uygulamalar için yaygın olarak kullanılmaktadır (Boran ve ark., 2019; Abdelhamid, 2021; Uzundurukan ve ark., 2021; Ouyang ve ark., 2022).

NaBH_4 'ün hidroliz işleminin arzu edilen biçimde kontrollü ve verimli gerçekleşebilmesi için, farklı yapılara sahip katalizörler varlığında hidroliz işlemi gerçekleştirilir. Literatürde platin (Pt), rutenyum (Ru) ve paladyum (Pd) gibi fiyatı yüksek değerli metaller kullanılarak katalizörlerin hazırlanmasına yönelik çalışmaların yanı sıra daha ekonomik ve kobalt (Co) ve nikel (Ni) gibi metallerin kullanıldığı etkili katalizörlerin hazırlandığı çalışmalar da yer almaktadır (Şahin ve ark., 2013; Saka ve ark., 2015; Şahin ve ark., 2016). Bununla birlikte, metalik katalizörleri hazırlamanın nispeten pahalı maliyeti, katalizör ham maddeleri olarak inorganik/organik, destekli veya desteksiz katalizörlerin hazırlanma çalışmalarını hızlandırmıştır. Bu amaçla, metalürjik atıklar, geçiş metallerinin tuzları ve aktif karbon, polimerler, grafen oksit, nano boyutlu malzemeler ve reçineler gibi çeşitli destek malzemeleri kullanılarak farklı yapılarda katalizörler hazırlanmıştır (Bozkurt ve ark., 2019; Fangaj ve ark., 2020; Lee ve ark., 2020).

Destek malzemelerinin temel amacı, katalizör yüzey alanını ve dolayısıyla aktivitesini artırmaktır. Bununla birlikte, destek maddelerinin elde edilmesinin bir maliyet de vardır. Bu adım, katalizör fiyatını artırmaktadır (Elma Karakaş ve ark., 2022). Yukarıda sıralanan destek malzemelerinden farklı olarak biyolojik atıkların destek malzemesi olarak değerlendirilmesi ve katma değerli ürünlere dönüştürülmesi çok önemlidir. Bu bağlamda en yaygın inorganik/organik biyolojik atıklardan biri olan kabukların da dikkate alınması kaçınılmazdır (Mohamed ve ark., 2021)

NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonu ekzotermik ve kendiliğindedir. Bununla birlikte, NaBH_4 'ün ortam koşullarında kendi kendine hidroliz reaksiyonu aracılığıyla genel dönüşümü sadece %7-8'dir. NaBH_4 'ün kendi kendine hidrolizi yavaş ilerler. Bu nedenle, bir katalizör oldukça gereklidir. Şekil 2.7'de NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılan katalizör türleri gösterilmektedir (Abdelhamid, 2021).



Şekil 2.7. NaBH_4 'ün hidrolizi ile hidrojen üretimi için kullanılan katalizör türleri (Abdelhamid, 2021)

Homojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktanlar aynı fazda bulunarak, reaktanlardan biriyle bir kompleks oluşturmakta, oluşan kompleks diğer reaktan ile etkileşime girerek onu ürüne dönüştürmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizi, asit ve metal kompleksleri gibi homojen katalizörler kullanılarak katalize edilebilir. NaBH_4 hidrolizi için homojen katalizör kullanımının sürekli hidrojen üretimi için uygun olduğu belirtilmiştir. Ancak, ihtiyaç miktarınca hidrojen üretimi için hidroliz reaksiyonunu durdurmanın zorluğu nedeniyle uygun olmadığı ifade edilmektedir (Liu ve Li, 2009).

Diğer yandan, metal bazlı ve metal içermeyen katalizörler dâhil olmak üzere heterojen katalizörler, homojen katalizörlerin çoğu dezavantajını ortadan kaldırır (Joshi ve Ranade, 2016, Abdelhamid, 2021). Atık azaltma için yenilenebilir hammaddeler,

çevreye zarar vermeyen süreçler ve teknikler kullanma hedefiyle proses yoğunlaştırma için yüksek verimliliğe ve daha iyi yüzey özelliklerine sahip katalizörler geliştirilmektedir (Joshi ve Ranade, 2016).

2.8. Literatür Çalışmaları

Literatürde farklı yapıdaki destek maddeleri kullanılarak hazırlanmış metal içeren/içermeyen oldukça fazla sayıda çalışma yer almaktadır. Bu çalışmaların görece daha az kısmında, destek malzemesi seçiminde, atık malzeme kullanılmıştır.

Fangaj ve Ceyhan tarafından, sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere, fosforik asitle işlem görmüş kayısı çekirdeği kabuğu tozundan (KÇKT) metal içermeyen bir katalizör hazırlanmıştır. Asit konsantrasyonu, fırında yakma sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı, NaBH_4 konsantrasyonu ve hidroliz reaksiyonu sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. En yüksek hidrojen üretim hızı %15 H_3PO_4 varlığında $20199 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Fangaj ve Ceyhan, 2020).

Fangaj ve ark., tarafından bileme ve öğütme parçalarının atığı olarak ortaya çıkan, yüksek metal içerikli (yaklaşık 20000 ppm) ve yağ oranı yüksek metalürjik çamurdan katalizör hazırlanmıştır. Maksimum hidrojen üretim hızı, $9366 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi değeri ise $48,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Fangaj ve ark., 2020).

Elma Karakaş ve ark., tarafından sodyum borohidrürün metanoliz reaksiyonunda daha yüksek verim elde etmek için *Spirulina Platensis* atık destekli Pd-Co bimetalik katalizör hazırlanmıştır. SPW-Pd-Co katalizörü, *Spirulina Platensis* atığının 3M HCl, 1 mL PdCl_2 solüsyonu (% 2 w w⁻¹) ve 4 mL $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solüsyonu (%5 w w⁻¹) ile muamele edilmesiyle hazırlanmıştır. Ayrıca elektrot aktif maddesi olarak SPW-Pd-Co katalizörü kullanılarak süper kapasitör hücre elde edilmiştir ve galvanostatik şarj-deşarj eğrileri kullanılarak elektrotun 2 A g^{-1} akım yoğunluğundaki gravimetrik kapasitans değeri 50 F g^{-1} olarak ölçülmüştür. Hazırlanan katalizörün hidrojen üretiminde kullanılması durumunda katalitik aktivitesinin ve süper kapasitör olarak kullanıldığında elektrokimyasal performansının yüksek olduğu ifade edilmiştir (Elma Karakaş ve ark., 2021).

Önder ve Özay tarafından kömürle çalışan termik santrallerin atığı olan uçucu kül (UK)'den UK-M⁰ (M: Cu, Co, Ni) kompozit katalizörleri sentezlenmiştir. Etilen

diamin bisboran'ın 'nin hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi, sentezlenmiş UK-M⁰ kompozit katalizörleri kullanılarak araştırılmıştır. Hidrojen kaynağı olarak etilen diamin bisboran'ın hidroliz reaksiyonlarında metal türü, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve etilen diamin bisboran konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır. UK-Cu⁰ kompozit katalizörünün, hidrojen üretimi için etkili bir katalizör olduğu ifade edilmiştir (Onder ve Ozay, 2020).

Özarlan ve ark., tarafından çay fabrikası atıklarından (TFW), NaBH₄'ün metanolizi ile hidrojen üretiminde kullanılmak üzere katalizör hazırlanmıştır. TFW-CH₃COOH katalizörü, farklı asit oranları, fırın sıcaklığı ve süresi değerlendirilerek sentezlenmiştir. En yüksek katalitik etki, 3M CH₃COOH, 300°C fırın sıcaklığı ve 60 dk. fırında yakma sıcaklığı uygulandığı durumda hazırlanan katalizör için olduğu ifade edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 38,6 kJ mol⁻¹ ve gravimetrik kapasitans ise, 2 A g⁻¹ akım yoğunluğunda 155 F g⁻¹ olarak hesaplanmıştır (Özarlan ve ark., 2021).

Hsieh ve ark., tarafından hidrojen üretimi için NaBH₄ üzerinde atık alüminyum ilavesiyle oluşan sinerjik etki incelenmiştir. NaBH₄'den hidrojen üretim verimliliğini artırmak için sulu ortamda atık alüminyum ile karıştırılmıştır. Hidrojen üretim miktarını Al tozu ve atık Al için sırasıyla %88 ve %50 arttığı ve sulu ortamda NaBH₄ hidrolizi ve atık Al karışımının düşük maliyetli ve yüksek performanslı olduğu ifade edilmiştir (Hsieh ve ark., 2020).

Literatürde yumurta kabuğu veya zarları kullanılarak hazırlanmış adsorban/katalizör çalışmaları da mevcuttur. Bu çalışmalar daha çok boyarmaddelerin, ağır metal iyonlarının, inorganik ve organik bileşiklerin adsorpsiyonu için adsorban hazırlama şeklindedir. Ayrıca polimer elektrot ve süper kapasitör üretiminde ve biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanımına yönelik çalışmalardır (Schlesinger ve ark., 1953; Guella ve ark., 2006; Kılınç ve ark., 2017; Singh ve Das, 2017; Mitsushima ve Hacker, 2018; Ceyhan ve ark., 2020; Demirci ve ark., 2020; Lee ve ark., 2020).

Ait Taleb ve ark. tarafından etanol varlığında, aldehitlerden ve ketonlardan oksimlerin sentezi, kimyasal olarak işlem görmüş yumurta kabuğu atığı (CTE) ve 800°C'de kalsine edilmiş CaCO₃'ün (CTEC₈₀₀) katalizör olarak kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. 100 mg katalizör varlığının optimum değer olduğu, CTE varlığında reaksiyon veriminin %87 ve CTEC₈₀₀ varlığında %96 olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan katalizörlerin tekrar kullanılabilirliğinin 7 olduğu ifade edilmiştir. (Ait Taleb ve ark., 2017).

Ajala ve ark. tarafından hurma çekirdeğinden biyodizel üretiminde kullanılmak üzere, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda ısıl işlem ile tavuk yumurtası kabuğundan katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizörün hurma çekirdeği yağından biyodizel üretimindeki etkinliği, optimizasyon tekniği tarama tasarımı kullanılarak incelenmiştir. 5. döngüde katalitik aktivitesinde azalma olduğu ifade edilmiş olup, hazırlanan yumurta kabuğu katalizörünün, biyodizel üretimi için uygun ve düşük maliyetli bir katalizör olduğu ifade edilmiştir (Ajala ve ark., 2021).

Yusuff ve ark. Tarafından, atık kızartma yağının transesterifikasyonu yoluyla biyodizel üretiminde kullanılmak üzere, karınca yuvası-yumurta kabuğu-Ni-Co kompozit heterojen katalizörü, eş çökeltme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. 70°C reaksiyon sıcaklığında maksimum %90,23 biyodizel veriminin elde edilebileceğini ve karınca yuvası-yumurta kabuğu-Ni-Co katalizörünün dört döngüye kadar yeniden kullanılabilirliği ifade edilmiştir (Yusuff ve ark., 2019).

Ravi ve Sundararaman tarafından ultrasonik etki altında yumurta kabuğu esaslı manyetik nanoparçacıklar hazırlanmış ve sulu ortamdan Cr(VI) ağır metal safsızlığının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Karıştırma hızı 200 rpm, çözelti pH değeri 5,5 için 66 dk.'da %98 verimle Cr(VI) giderimin gerçekleştiği ileri sürülmüştür (Ravi ve Sundararaman, 2020).

Lu ve ark. tarafından sabit yataklı bir reaktörde ticari bir yumurta kabuğu Co/SiO₂ katalizörü üzerinde Fischer-Tropsch sentezinin kapsamlı kinetik modeli deneysel olarak araştırılmıştır. Önerilen modelin CO tüketiminin kinetik hızını ve ürün dağılımlarını iyi tahmin edebildiği ifade edilmiştir (Lu ve ark., 2010).

Gardezi ve ark. tarafından Fischer-Tropsch sentezinde kullanılmak üzere, yumurta kabuğu-Co-SiO₂ katalizörü hazırlanmıştır. Katalizör veriminin kalsinasyon sıcaklığına ve çözücü olarak etanol varlığına bağlı olarak değiştiği ifade edilmiştir (Gardezi ve ark., 2012).

Mosaddegh tarafından ultrasonik etki ile hazırlanan nano yumurta kabuğu tozu biyobozunur yapıda, yüksek katalitik aktiviteli ve yüksek tekrar kullanılabilir karakterde bir katalizör olarak 2- aminokromenlerin sentezinde kullanılmıştır. Nano yumurta kabuğu katalizörü varlığında reaksiyonun, 10-35 dk. aralığında %91-98 verimle gerçekleştiği belirtilmiştir (Mosaddegh, 2013).

Cahyana ve ark. tarafından, Fe₃O₄/yumurta kabuğu kompozit katalizörü sentezi gerçekleştirilmiş olup, akrinin üretiminde Hantzsch yoğunlaşma reaksiyonunda kullanılmıştır. En yüksek reaksiyon verimi, 0,0254 g katalizör varlığında ve 1,5 sa.

reaksiyon süresi %91,3 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan katalizörün manyetik olarak ayrılabilir olduğu ve reaksiyon veriminde önemli bir azalma olmadan üç kez tekrar kullanılabilir olduğu ifade edilmiştir (Cahyana ve ark., 2019).

Farid Fitri Kamaronzaman ve ark. tarafından kalsine edilmiş tavuk yumurtası kabuğu katalizörüne nikel ilave edilerek katalizör hazırlanmıştır. Sadece 16'ya 1 metanol:yağ molar oranı, ağırlıkça %1 veya 9,09 g L⁻¹ katalizör dozajı, 2 sa. boyunca 65°C' lik reaksiyon sıcaklığı ile %100'e varan biyodizel üretim verimi elde edilebildiği belirtilmiştir (Farid Fitri Kamaronzaman ve ark., 2020).

Tavuk yumurtası, tüketilmesi en çok önerilen temel gıdalardan biridir. Küresel ölçekte sürekli tüketilen bu gıda maddesi kolay ulaşılabilir ve ucuzdur. Tüketim sonrası atılan kabuğun fazla olması, biyolojik atık olarak sınıflandırılması, kabuğun zaten yüksek gözenekli olması, öğütülme kolaylığı, hammadde kaynağı açısından sürekliliği ve nispeten düşük maliyeti, bu çalışma için katalizör ham maddesi olarak seçilmesinin başlıca sebepleri olarak sayılabilir.

Kobalt bazlı katalizörler, Rutenyum gibi asil metallere daha ucuzdur ve demir gibi metallere daha büyük bir katalitik etkiye sahiptir. Reaksiyon ortamındaki su ile etkileşime girmez. Bu nedenle Kobalt bazlı katalizörler, Fischer-Tropsch sentezi, doğal gaz reformasyonu, hidrojen üretimi ve çevre koruma dâhil olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Hong ve ark., 2010). Bu çalışmada kobalt katkı maddesi, yüksek aktiviteye ve düşük maliyete sahip katalizörler üretme kabiliyetine sahip olduğu için seçilmiştir.

Bu çalışmanın birincil amacı, günlük yaşamın çeşitli alanlarında büyük miktarlarda üretilen tavuk yumurtası kabuğu biyolojik atıkları için önemli bir alternatif uygulama belirlemektir. Böylece yeni biyolojik atık oluşumunun azaltılmasına ve mevcut biyolojik atığın değerli ürünlere dönüştürülmesine katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Bu amaçla, NaBH₄ hidrolizinde kullanılmak üzere, tavuk yumurtası kabuğu tozundan (TYKT) ucuz, verimli ve tekrar kullanılabilir yapıda bir katalizörünün sentezi üzerinde çalışılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyin Yapılışı

NaBH₄'den hidrojen üretimi için atık malzeme temelli katalizörlerin geliştirilmesinin incelendiği bu çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verildiği şekildedir.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal maddenin adı		Üreten firma	Kullanım amacı
Adı	Formülü		
Sodyum borhidrür	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	Hidrojen üretiminde
Kobalt klorür	CoCl ₂ .6H ₂ O	Merck	Katalizör hazırlamada
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	Hidrojen üretiminde

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Marka	Kullanım amacı
Bıçaklı Öğütücü	Retsch SM 200	Öğütme işleminde
Titreşimli Elek Cihazı	Retsch AS 200 Basic	Eleme işleminde
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözeltinin karıştırılmasında
Hassas Terazî	Kern ABJ A01	Gerekli miktarların alınmasında
Çalkalamalı Su Banyosu	GFL 1086,0	Hidrojen üretiminde
Etüv	Termal	Kurutma işlemlerinde
Tüp (Boru) fırın	Magmatherm	Kalsinasyon işleminde

3.1.1. Katalizörün hazırlanması

- Konya Melike Cihan KYK KIZ Öğrenci Yurdu yemekhanesinden alınan tavuk yumurtası atığının kabuk ve zar kısımları birbirinden ayrılmıştır.
- Kabuk yüzeyinde biriken istenmeyen maddeler, ilk olarak musluk suyu ile sonrasında de iyonize su ile temizlenerek uzaklaştırılmıştır.
- Literatürde yumurta kabuğu tozuna uygulanan ön işlemlere benzer şekilde tavuk yumurtası kabukları 105°C'de 24 sa. etüvde kurutulmuştur (Köse ve Kıvanç, 2011; Al-Ghouti ve Salih, 2018). Ardından kırma ve öğütme işlemi uygulanmıştır.
- Eleme işlemi sonrasında, tavuk yumurtası kabuğu tozu (TYKT)'nin en yüksek oranda elde edildiği aralık olan +63-125 µm partikül boyut aralığındaki TYKT tozu deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ayrılmıştır.
- Yumurta kabuğunun ana yapısını oluşturan CaCO₃'ün CaO'e dönüşümü için 10°C/dk'lık ısıtma hızında 5 sa. boyunca 900°C'de boru fırında TYKT kalsine edilmiştir (Sulaiman ve ark., 2021).

- Üretilen CaO bazlı kalsine edilmiş TYKT (TYKT_{kalsinasyon})'na, ıslak emdirme tekniği kullanılarak kobalt katkısı tutturulmuştur.
- Bu amaçla 5g TYKT_{kalsinasyon}, 50 mL deiyonize su ile karıştırılmıştır.
- Optium CoO/CaO oranını belirlemek amacıyla (% ağırlıkça) 5/95, 10/90, 20/80, 30/70 ve 40/60 oranlarında olacak şekilde CoCl₂.6H₂O eklenmiştir.
- Karışım manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de 30 dk. karıştırılmış ve 0,45 µm por açıklığına sahip nitroselüloz membran filtre kağıdından süzöldükten sonra 90°C'deki etüvde 24 sa. kurumaya bırakılmıştır.
- Metal katkısı yapılması ardından TYKT_{kalsinasyon} fırından çıkarılmış ve tüp fırında 700°C'de 5 sa. kalsinasyona tabi tutulmuş TYKT katalizörü (TYKT_{kat}) elde edilmiştir.
- Üretilen TYKT_{kat} deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklama kaplarına alınmıştır.

3.1.2. Hidrojen eldesi deneyi

- NaBH₄'den üretilen hidrojen gazının hacmi; sıcaklık kontrollü su banyosu içerisinde, su yer değiştirme yöntemi kullanılarak takip edilmiştir.
- Başlangıç koşullarında hidroliz deneyleri, 30°C'de, %1 NaBH₄ ve 1 g katalizör ile 10 ml çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir.
- Deneysel çalışmalarda NaOH konsantrasyonu (%1, %3, %5), katalizör miktarı (0,5, 1, 1,5, 2 g), NaBH₄ konsantrasyonu (%0,5, %1, %1,5, %2, %2,5), ve hidroliz reaksiyon sıcaklığı (30°C, 40°C, 50°C) gibi farklı parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

3.1.3 Yeniden kullanılabilirlik deneyleri

TYKT_{kat}'nün yeniden kullanılabilirliği, hidrojen üretim hızının incelendiği deneylerinin sonunda tanımlanan optimum koşullar dikkate alınarak araştırılmıştır. Her deneyden sonra TYKT_{kat}, filtrasyon yoluyla ayrılmış, de-iyonize su ile 3-4 kez yıkanmış, etüvde 110°C'de 1 sa. kurutulmuş ve ardından bir sonraki deneyde kullanılmıştır. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri, 30°C işlem sıcaklığında ve %1 NaBH₄ varlığında gerçekleştirilmiştir.

3.2. Karakterizasyon

XRD, FTIR, TGA, SEM ve EDX analizleri kullanılarak TYKT ve TYKT_{kat} karakterize edilmiştir. X-Ray Difraktometre (Bruker D8 Advance) ve CuK(= 1.54060) radyasyonu ile kristalografik yapı belirleme incelemeleri yapılmıştır. Yüzey morfolojilerinin belirlenmesi için SEM cihazı (Zeiss EVO LS 10) kullanılmıştır. FT-IR spektroskopi cihazı (Thermo Scientific Nicolet 380) kullanılarak 4000-500 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında yapıdaki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yarıçapı, BET cihazı (Quantachrome Nova 1200) kullanılarak ölçülmüştür. Mikro gözenek hacmi, t-plot mikro gözenek hacmi yöntemi kullanılarak bulunurken, gözenek yarıçapı dağılımı Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak bulunmuştur. Yapının termal bozunma analizleri termogravimetrik analiz cihazı (Mettler Toledo TGA/DSC2 Star System) ile yapılmıştır.

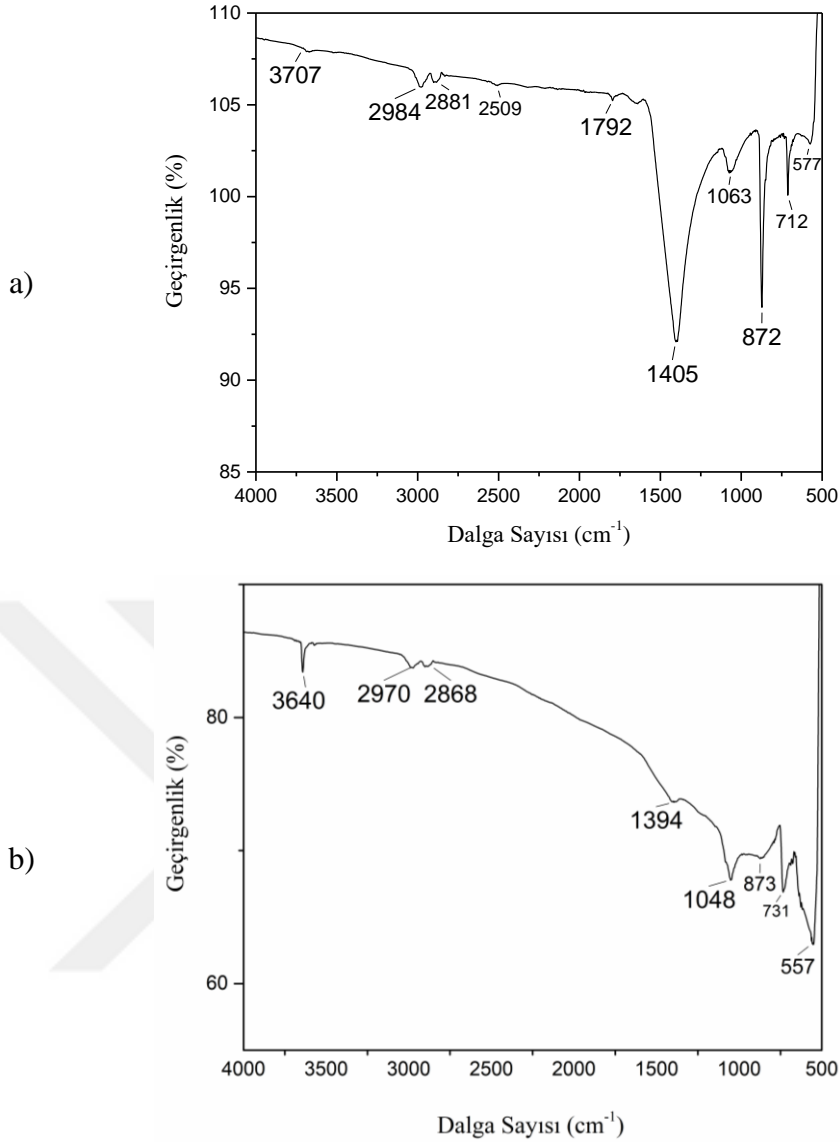
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Hazırlanan TYKT ve TYKT_{kat} karakterizasyon işlemleri FT-IR, SEM-EDX, BET, TGA ve XRD analizleri yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

4.1. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

İşlem görmemiş TYKT (a) ve kalsinasyon sonrası TYKT_{kat}'nin FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Yumurta kabuğunun birincil bileşeni olan CaO, işlem görmemiş çiğ yumurta kabuğunun yapısında CaCO₃ olarak bulunur. Şekil 4.1 (a)'da işlem görmemiş TYKT için 712 cm⁻¹, 872 cm⁻¹, 1063 cm⁻¹, 1405 cm⁻¹ ve 1800-1700 cm⁻¹ dalga sayılarındaki pikler, yumurta kabuğundaki kalsiyum karbonat (CaCO₃) ile ilgilidir (Niju ve ark., 2015; Rajoriya ve ark., 2021). 872 cm⁻¹ ve 712 cm⁻¹ dalga sayılarındaki güçlü pikler, kalsiyum karbonatın iç ve dış yüzeylerindeki deformasyonlara bağlanabilir ve C-O bağının göstergesidir (Carvalho ve ark., 2011). 1405 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik, karbonatın oksijen atomu ile kalsiyum atomu arasındaki bağı gösteren karakteristik C-O bağına işaret etmektedir. 577 cm⁻¹ ve 1063 cm⁻¹'deki pikler Ca-O bağından kaynaklanmaktadır. 1800 cm⁻¹ ile 1750 cm⁻¹ dalga sayısı bölgesindeki pikler, karbonil grubunun (C=O) titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Kaur ve ark., 2020). 2984 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik -CH grubuna ait gerilme titreşiminden kaynaklanırken, 2300-2509 cm⁻¹ dalga sayısı aralığındaki hafif pikler, yumurta kabuğu zarındaki protein fiberlerin yapısında bulunan aminlerin içerisindeki N-H bağından kaynaklanmaktadır. 3700 cm⁻¹ dalga sayısı civarındaki düşük yoğunluklu pik -OH gerilme bandından kaynaklanmakta ve yapıdaki suyun varlığını göstermektedir (Habeeb ve ark., 2017).

Kalsine yumurta kabuğu tozu için dalga sayısı 3640 cm⁻¹'deki pik -OH gerilme bandından kaynaklanırken ve suyun adsorbe edildiğine işaret etmektedir. 1405 cm⁻¹, 872 cm⁻¹ ve 712 cm⁻¹ dalga sayılarında işlem görmemiş yumurta kabuğu yapısında C-O bağına işaret eden keskin pikler yerini geniş piklere bırakmıştır. 1394 cm⁻¹ ve 1048 cm⁻¹'deki pikler, karbonat iyonunun CaO'ye dönüşümünü göstermektedir. Kobalt katkısı varlığında, 577 cm⁻¹ dalga sayısındaki CaO titreşim piki 557 cm⁻¹ dalga sayısına kaymıştır (Ferraz ve ark., 2018; Tizo ve ark., 2018; Ferraz ve ark., 2019).



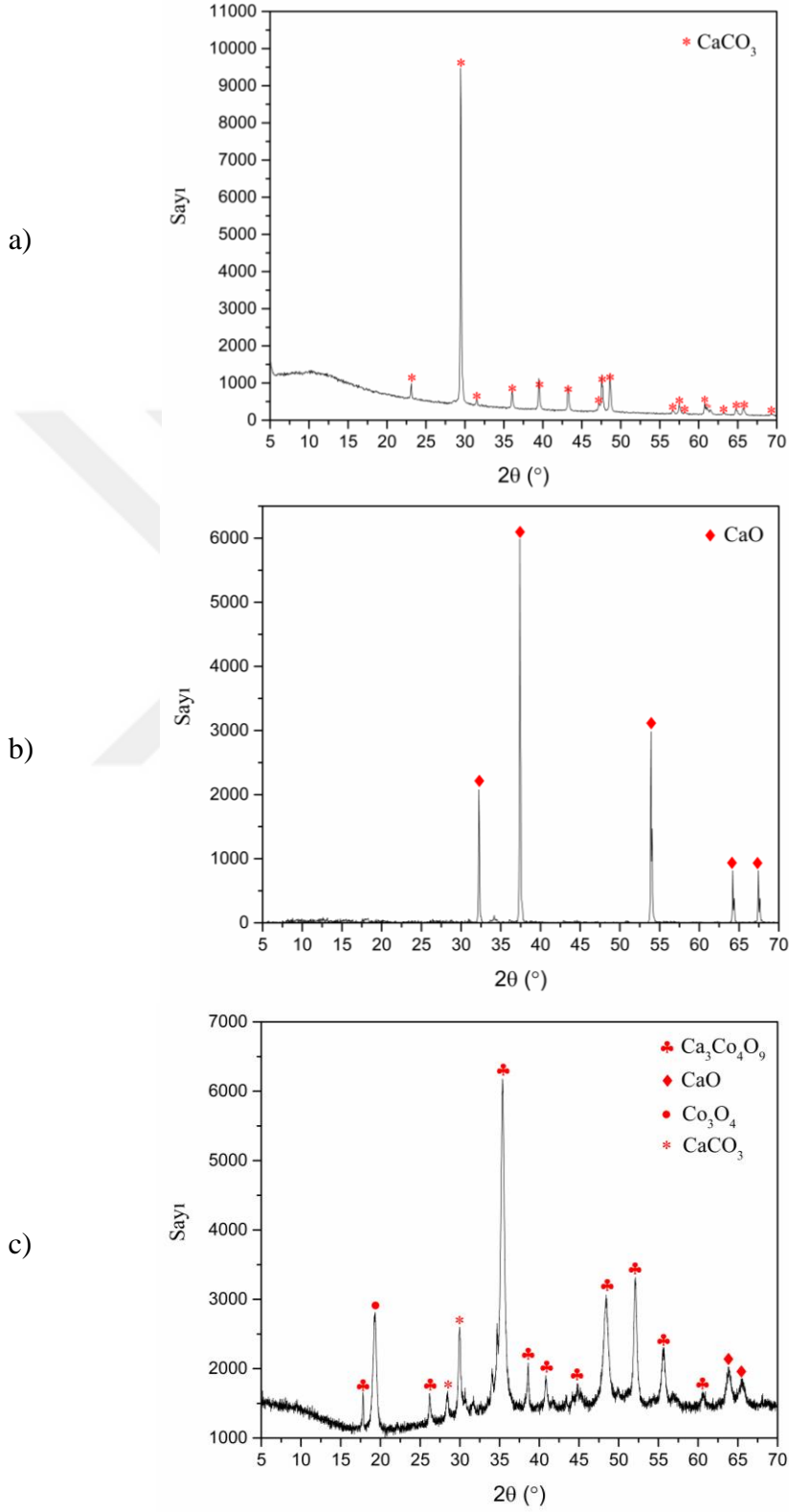
Şekil 4.1. (a) İşlem görmemiş TYKT ve (b) TYKT_{kat}'nin FT-IR spektrumları (CoO/CaO oranı 10/90)

4.2. Hazırlanan Katalizörlerin Kristal Yapı Analizi (XRD)

Şekil 4.2 (a) İşlem görmemiş TYKT, (b) TYKT_{kalsinasyon} ve (c) TYKT_{kat}'nin X-ışını kırınım spektrumlarını göstermektedir.

Kalsit yapısı, kalsiyum karbonatın oda sıcaklığında termodinamik olarak en kararlı halidir ve yumurta kabuğunun yüksek sertliğinin kaynağıdır. Şekil 4.2 (a), $2\theta = 29,6^\circ$ 'deki ana pik ve $2\theta = 23,26^\circ, 32,9^\circ, 36,3^\circ, 39,8^\circ, 43,6^\circ, 47,9^\circ, 48,9^\circ, 57,8^\circ, 62,5^\circ$ ve $65,8^\circ$ 'deki küçük pikler yumurta yapısında kalsit varlığını göstermektedir. (Guella ve ark., 2006; Kılınç ve ark., 2017; Singh ve Das, 2017; Aditya ve ark., 2021). X-ışını kırınım spektrumu, yapının kalsiyum karbonattan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu,

Şekil 4.2 (a)'da gösterilen spektrum ile uyum içindedir. Ortaya çıkan yapı, JCPDS Kart No: 96-101-0929'da açıklanan CaCO_3 yapısı ile mükemmel bir şekilde eşleşmektedir.



Şekil 4.2. (a) TYKT ve (b) kalsine edilmiş TYKT_{kalsinasyon} (c) TYKT_{kat} için X-Işını kırınım spektrumları (CoO/CaO oranı 10/90)

Şekil 4.2 (b), TYKT'nun 900°C'de kalsinasyonu sonrasında elde edilen TYKT_{kalsinasyon}'nun X-Işını kırınım spektrumunu göstermektedir. $2\theta = 32,3^\circ, 37,2^\circ, 54,4^\circ, 64,5^\circ$ ve $67,3^\circ$ 'deki yoğun pikler, CaO yapısını göstermektedir (Ghosh ve ark., 2005; Imtiaz ve ark., 2013). Ortaya çıkan yapı, JCPDS Kart No: 96-101-1096'da açıklanan CaO yapısı ile mükemmel bir şekilde eşleşmektedir.

Şekil 4.2 (c), 700°C'de kalsine edilmiş Co^{2+} katkılı TYKT'dan elde edilen TYKT_{kat}'nin X-Işını kırınım spektrumunu göstermektedir.

$2\theta = 19^\circ, 35^\circ, 48^\circ, 52^\circ$ 'deki ana pikler ve $2\theta = 17^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 30^\circ, 38^\circ, 41^\circ, 45^\circ, 56^\circ, 61^\circ, 64^\circ$ ve 66° 'deki pikler $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Co_3O_4 ve ayrıca CaO ve CaCO_3 fazlarının varlığına işaret etmektedir.

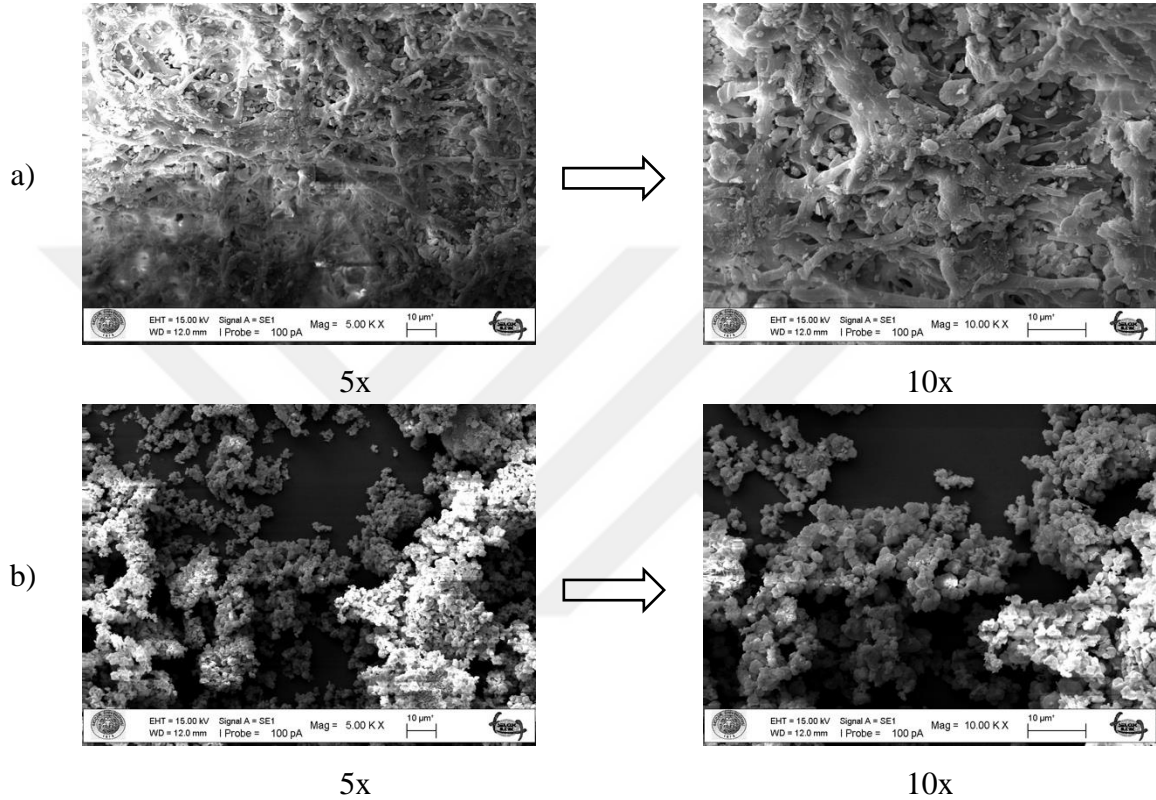
Literatürde CaO/ CaCO_3 ve farklı kobalt bileşiklerinden yüksek sıcaklıklarda termoelektrik malzemeler (örn. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ca_xCoO_2) üretmek için verdikleri reaksiyonlar incelenmiştir. Hammaddelerin tane büyüklüklerinin, Co/Ca başlangıç oranının ve kalsinasyon sıcaklığının elde edilen ürünün kristal yapısını etkilediği belirtilmiştir. Ayrıca $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ 'un hava atmosferinde sentezlenmesi sırasında yukarıda belirtilen fazların oluştuğu bildirilmiştir. Bu nedenle elde edilen ürünün farklı fazların bir araya gelmesinden oluştuğu ileri sürülmüştür. (Ghosh ve ark., 2005; Smaczyński ve ark., 2007; Sedmidubský ve ark., 2012; Imtiaz ve ark., 2013; Delorme ve ark., 2015; Miyazawa ve ark., 2016; Bittner ve ark., 2017).

$2\theta = 17^\circ, 26^\circ, 35^\circ, 38^\circ, 41^\circ, 45^\circ, 48^\circ, 52^\circ, 56^\circ$ ve 61° 'deki pikler $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ca}_x\text{Co}_y\text{O}_z$ yapısını göstermektedir. $2\theta = 64^\circ$ ve 66° 'deki pikler, CaO yapısını göstermektedir. $2\theta = 19^\circ$ 'de görünen pik Co_3O_4 fazı ile eşleştirilmektedir. Aynı zamanda $2\theta = 28^\circ$ ve 30° deki pikler havadaki CO_2 ile CaO fazının reaksiyonundan oluşan kalsit fazına işaret etmektedir (Smaczyński ve ark., 2007; Sedmidubský ve ark., 2012; Delorme ve ark., 2015; Song ve ark., 2015; Miyazawa ve ark., 2016; Bittner ve ark., 2017).

4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) Analizi

Şekil 4.3 işlem görmemiş TYKT ve TYKT_{kat}'nin yüzey morfolojisi değişikliklerini göstermektedir. Şekil 4.3 (a)'da görüldüğü gibi, işlem görmemiş TYKT tipik olarak birbirine bağlı bir iskelet yapısına benzeyen tekdüze olmayan bir yapıya sahiptir. Daha yüksek büyütme oranlı SEM görüntüleri, yüzeyde küçük parçacıkların da olduğunu ve bu parçacıkların 0,5–3 μm parçacık boyutu aralığında olduğunu

göstermektedir (Elkady ve ark., 2011; Oliveira Cordeiro ve ark., 2022). Şekil 4.3 (b)'de verilen $TYKT_{kat}$ 'nin SEM görüntüleri, parçacık boyutunun önemli ölçüde küçüldüğünü (yaklaşık 1–3 μm) ve benzer şekilli parçacıklara sahip, keskin köşeleri ve kenarları olmayan bir parçacık yapısının ortaya çıktığını göstermektedir. (Borhade ve Kale, 2017; Oliveira Cordeiro ve ark., 2022). Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 sırasıyla işlem görmemiş TYKT ve $TYKT_{kat}$ 'nin kimyasal bileşimini göstermektedir.



Şekil 4.3. (a) TYKT ve (b) $TYKT_{kat}$ 'nin yüzey morfolojileri (CoO/CaO oranı 10/90)

Çizelge 4.1. İşlem görmemiş TYKT için EDX sonucu

Element	Ağırlıkça (%)
O	50,46
Ca	10,58
C	33,83
P	5,04
Mg	0,09

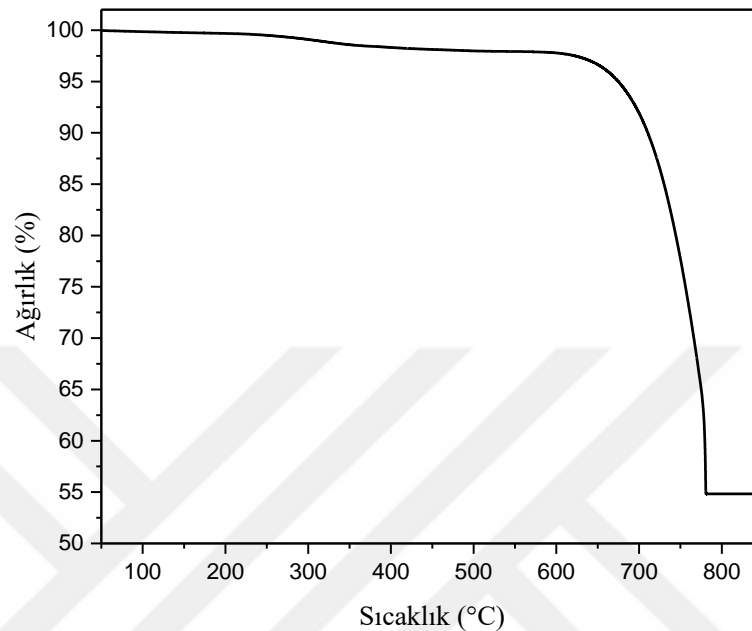
Çizelge 4.2. $TYKT_{kat}$ için EDX sonucu (CoO/CaO oranı 10/90)

Element	Ağırlıkça (%)
Ca	47,15
Co	15,14
O	25,38
Cl	0,47
Mg	0,43
C	2,09
P	9,34

İşlem görmemiş TYKT'nun ağırlıklı olarak C, O ve Ca'dan oluştuğu ve yaklaşık %5,04 fosfor ve eser miktarda magnezyum (ağırlıkça %0,09) içerdiği görülmektedir. $TYKT_{kat}$ 'nin yapısında ise kalsiyum miktarının arttığı ve yapı ağırlığının %15,14'ünün Co'dan oluştuğu görülmektedir.

4.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

İşlem görmemiş TYKT, çalışmada uygulanacak kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için termogravimetrik analize tabi tutulmuştur. Şekil 4.4, 25–850°C sıcaklık aralığında TYKT'nun kütle kaybı değişimini göstermektedir.



Şekil 4.4. Kuru hava atmosferinde TYKT'nun termogravimetrik analizi (TGA).

Şekil 4.4'te gösterildiği gibi, 25–620°C sıcaklık aralığında, su molekülleri ve organik protein bazlı malzemenin neden olduğu yaklaşık %1,5 değerinde düşük bir kütle kaybı olmuştur (Naemchanthara ve ark., 2008). 600–800°C sıcaklık aralığındaki yüksek kütle kaybı, yumurta kabuğunun birincil bileşeni olan CaCO_3 'ün CaO 'ya dönüşmesi nedeniyle CO_2 'nin yapıdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır (Naemchanthara ve ark., 2008; Joshi ve ark., 2015; Ur Rahman ve ark., 2021). 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda TYKT'nun kütlesi sabit kalmaktadır. Bu bulgular, Şekil 4.1'de gösterilen FT-IR sonuçları ve Şekil 4.2'de gösterilen XRD sonuçları ile uyumludur. TG verileri dikkate alındığında, enerji tüketimi, hazırlama süresi ve işlem sıcaklığı açısından CaO oluşumu için kalsinasyon sıcaklığı 900°C olarak belirlenmiştir. Atık yumurta kabukları için literatürde benzer sonuçlar bildirilmiştir (Farooq ve ark., 2018; Ur Rahman ve ark., 2021).

Islak emdirme yöntemi ile ağırlıkça CoO/CaO oranları 5/95, 10/90, 20/80, 30/70 ve 40/60 olan CaO yapısında TYKT üzerine kobalt metali katkılanarak metal katkılı katalizörler elde edilmiştir. EDX analizi, CoO/CaO oranı 10/90 olacak şekilde

hazırlanan katalizörlerin yaklaşık %15,14 oranında kobalt içeriğine sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.2). Bu sonuç, istenilen metal katkısının hedeflenen oranda gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Çalışmanın başlangıcında işlem görmemiş TYKT'nun (kobalt tutturulmamış) NaBH_4 hidrolizinde doğrudan kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, işlem görmemiş TYKT'nun herhangi bir katalitik aktiviteye sahip olmadığını göstermiştir.

4.5. NaOH Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

TYKT_{kat} varlığında NaOH konsantrasyonunun NaBH_4 hidrolizi üzerindeki etkisi, farklı NaOH konsantrasyonları için (%1, %3 ve %5) araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar 30°C işlem sıcaklığı, 1 g katalizör, CoO/CaO oranı 10/90 ve %1 NaBH_4 varlığında gerçekleştirilmiştir. NaOH konsantrasyon değerinden bağımsız olarak, incelenen NaOH konsantrasyonu aralığında kayda değer hidrojen gazı elde edilememiştir (sadece 20-40 mL aralığında).

Literatürde, elde edilen bu sonuca benzer sonuçları içeren çalışmalar yer almaktadır. NaOH konsantrasyonundaki artışla reaksiyon hızının azalması şu şekilde yorumlanabilir:

-NaOH varlığı katalizörün yüzey yapısını (özellikle aktif merkezleri) bozmaktadır.

- NaBH_4 'ün katalizör yüzeyindeki hidrolizi; NaBH_4 adsorpsiyonu, NaBH_4 hidroliz reaksiyonu ve oluşan hidrojenin desorpsiyonu şeklinde 3 ana adımda gerçekleşmektedir. Yüzeydeki BH_4^- adsorpsiyonu, hız belirleyici adımdır. OH^- iyonları, BH_4^- iyonlarına kıyasla katalizör yüzeyinde daha rekabetçi bir şekilde adsorbe olabilmektedir. Bu durum, reaksiyon hızının önemli oranda azalmasına yol açmaktadır (Shang ve ark., 2008; Zou ve ark., 2011; Bozkurt ve ark., 2019; Salih Keskin ve ark., 2022). Çalışmanın sonraki aşamaları NaOH varlığı dikkate alınmadan yürütülmüştür.

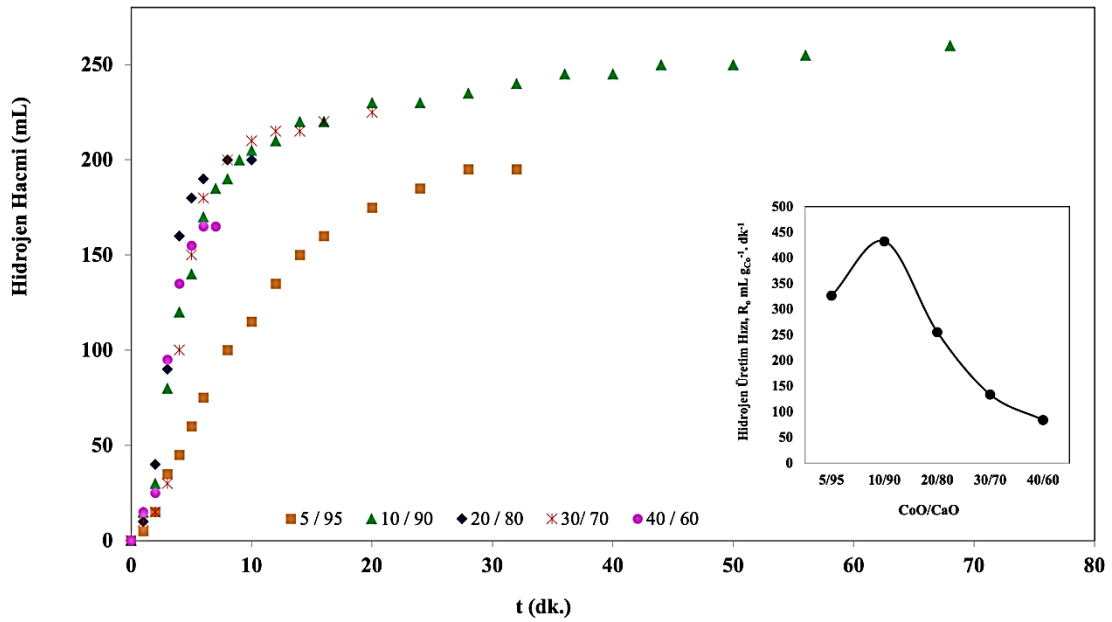
4.6. CoO/CaO Oranının NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

Farklı oranlarda CoO/CaO oranının (5/95, 10/90, 20/80, 30/70 ve 40/60, % ağırlıkça) NaBH_4 'den hidrojen üretimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.5, (CoO/CaO) oranına bağlı olarak hidrojen üretim hızı (Ro) ve hidrojen hacminin

değişimini göstermektedir. İlk bakışta Şekil 4.5'te (CoO/CaO) 20/80 oranı için elde edilen hidrojen hacmi-zaman verilerinin değişimi, bu oranın en yüksek hidrojen üretim hızına sahip olduğu izlenimini vermektedir. Ancak üretilen katalizörlerin kobalt içeriklerine göre hesaplanan hidrojen üretim hızları dikkate alındığında en yüksek hidrojen üretim hızı (CoO/CaO) 10/90 olacak şekilde hazırlanan katalizör için $432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu durumunun olası nedenlerinin;

-(CoO/CaO) oranı 5/95 olan katalizörün yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısı ve dağılımının yetersiz olması,

-(CoO/CaO) oranı 20/80, 30/70 ve 40/60 olan katalizörlerin yüzeylerindeki aktif merkezlerin dağılımının homojen olmayıp aktif merkezlerin yüzeyde belirli bölgelerde kümelenmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Çalışmanın sonraki aşamaları, (CoO/CaO) oranı 10/90 dikkate alınarak hazırlanan TYKT_{kat} kullanılarak sürdürülmüştür.

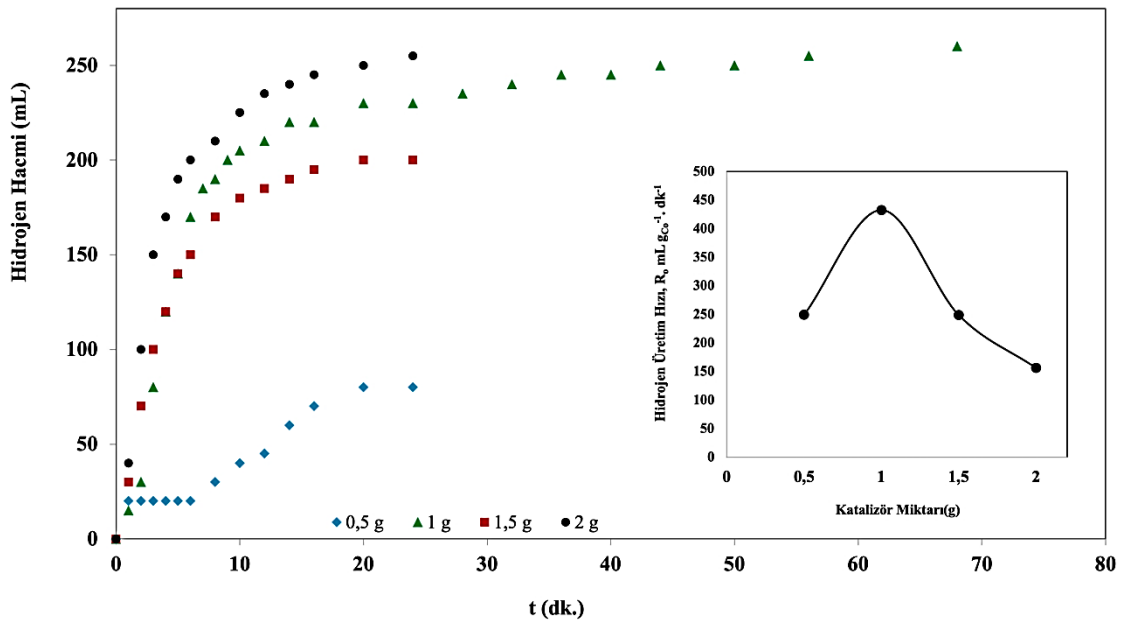


Şekil 4.5. TYKT_{kat} varlığında hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin (CoO/CaO) oranı ile değişimi (30°C , 1 g katalizör, %1 NaBH_4)

4.7. Katalizör miktarının NaBH_4 hidrolizine etkisi

Katalizör tipine ek olarak, NaBH_4 hidrolizini etkileyen bir diğer önemli parametre de katalizör miktarıdır. Çalışmanın bu adımında, katalizör miktarının NaBH_4 hidroliz reaksiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneyler, %1 NaBH_4 varlığında,

30°C işlem sıcaklığında ve 0,5 ila 2 g arasında değişen katalizör miktarı varlığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, katalizör miktarı 0,5 g'dan 1 g'a çıkarıldığında hidrojen üretim hızı artmaktadır ($432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$). 1 g'ın üzerindeki katalizör miktarları için ise hidrojen üretim hızı $156 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'e düşmektedir. Bunun muhtemel nedeninin, hidrojen üretim hızınının katalizör miktarı ve/veya artan katalizör miktarı ile yüzeydeki aktif merkezlerde hidrojenin adsorpsiyonu/birikimi tarafından kontrol edilmesi olduğu düşünülmektedir (Saka ve ark., 2015; Salih Keskin ve ark., 2022).

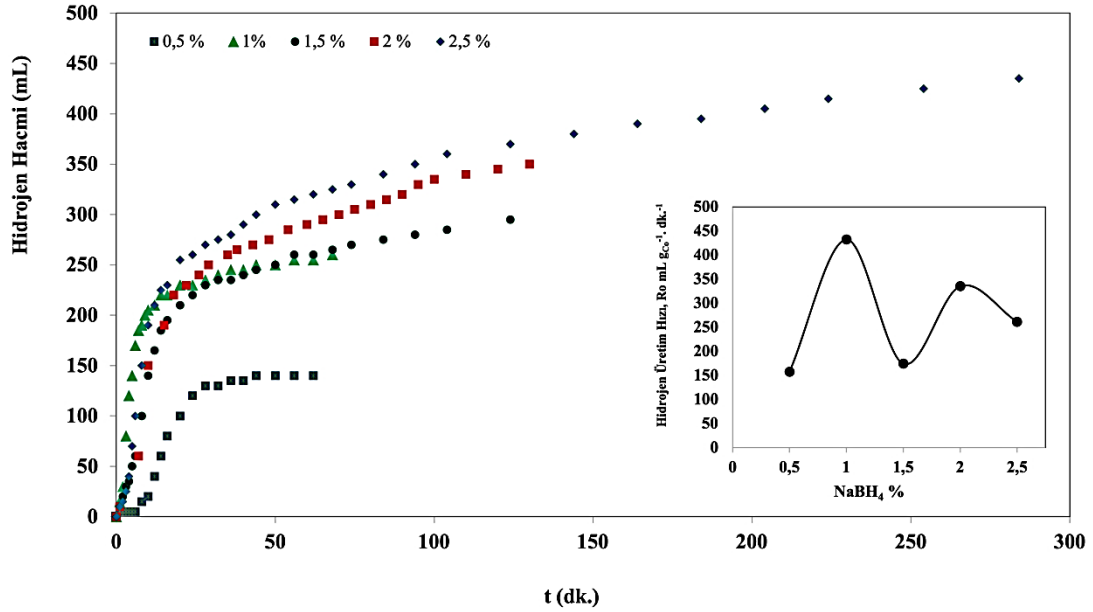


Şekil 4.6. TYKT_{kat} varlığında hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin katalizör miktarı ile değişimi (30°C, %1 NaBH_4)

4.8. NaBH_4 Konsantrasyonunun NaBH_4 Hidrolizine Etkisi

NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi, 1 g katalizör ve 30°C işlem sıcaklığında beş farklı NaBH_4 konsantrasyonu (%0,5, %1, %1,5, %2, %2,5) için incelenmiştir. NaBH_4 konsantrasyonu ile hidrojen hacmi-hidrojen üretim hızı değişimleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir.

NaBH_4 konsantrasyonu % 0,5'ten %1'e yükseldikçe, hidrojen üretim hızı $157 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'den $432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'e çıkmaktadır. NaBH_4 konsantrasyonunun %2,5'a çıkması durumunda hidrojen üretim hızı $261 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ 'e kadar azalmaktadır. En yüksek hidrojen üretim hızı %1 NaBH_4 konsantrasyonu için $432 \text{ mL g}_{\text{Co}}^{-1} \text{ dk}^{-1}$ olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. TYKT_{kat} varlığında NaBH₄ konsantrasyonu ile hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin değişimi (30°C, 1 g katalizör)

Literatürde benzer bulguları bildiren çalışmalar mevcuttur ve bu durumun aşağıdaki verilen olası nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Liu ve ark., 2009; Şahin ve ark., 2013; Kılınç ve ark., 2017; Kaya, Kaya, M 2020).

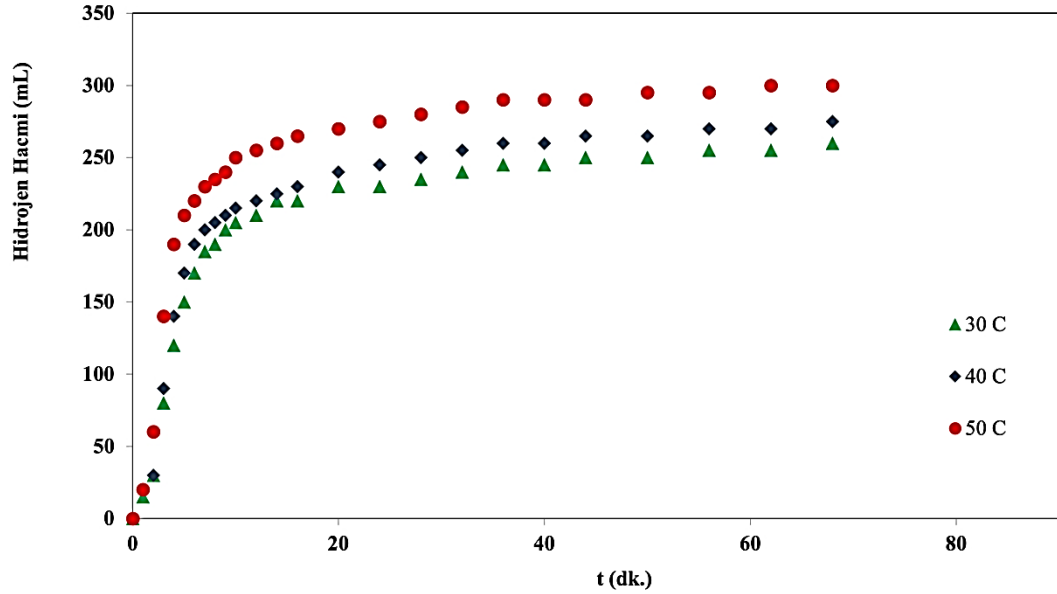
-NaBH₄ çözeltisinin viskozitesi, artan NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Buna bağlı olarak hidroliz hızı da azalmaktadır. (Amendola ve ark., 1999; Liu ve ark., 2009; Fangaj ve Ceyhan, 2020).

-Reaksiyon sonucu oluşan NaBO₂'nin çözünürlük değeri (25°C'de yaklaşık 29 g L⁻¹), NaBH₄'ünkine (25°C'de yaklaşık 55 g L⁻¹) kıyasla oldukça düşüktür. Artan NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak hidroliz sonucu oluşan NaBO₂ miktarı da artmaktadır. Fazla NaBO₂, katalizör yüzeyinde çökerek yüzeydeki aktif merkezlerin kapanmasına neden olmaktadır. Bu durum, katalizör ile NaBH₄ molekülleri arasında kütle transferine karşı ek bir direnç oluşturduğundan, hidrojen üretim hızı azalmaktadır (Ceyhan ve ark., 2020; Fangaj ve ark., 2020; Fangaj ve Ceyhan, 2020).

4.9. İşlem Sıcaklığının NaBH₄ Hidrolizine Etkisi

NaBH₄ hidrolizinin reaksiyon hızını artıran parametrelerden birisi de işlem sıcaklığıdır (Kiren ve Ayas, 2022). Deneysel çalışma, sabit miktarda %1 NaBH₄ ve 1 g katalizör dikkate alınarak 30°C, 40°C ve 50°C olmak üzere üç farklı işlem sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8, elde edilen sonuçları göstermektedir. Artan işlem

sıcaklığı ile hidrojen üretim hızı artarken, 50°C'deki işlem süresi yaklaşık 24 dk'nın altına düşmektedir.



Şekil 4.8. TYKT_{kat} varlığında işlem sıcaklığı ile hidrojen hacminin değişimi (%1 NaBH₄, 1 g katalizör)

Hidrojen üretim hızı 30°C'de 432 mL g_{Co}⁻¹ dk⁻¹ ve 50°C'de 645 mL g_{Co}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık yükseldiğinde, kütle aktarım hızı artmakta ve reaktan molekülleri ile katalizör yüzeyi arasındaki etkileşimler de artmaktadır. Bu durumun işlem süresinin kısalmasına ve hidrojen üretim hızının artmasına neden olduğu düşünülmektedir (Zhang ve ark., 2019b). Arrhenius denklemi ile, TYKT_{kat} varlığında NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi (E_a), ln k'ya karşı 1/T grafiği çizilerek hesaplanmıştır. (Şekil 4.9). Reaksiyon mertebesi (n), n'inci mertebeden reaksiyon denklemleri (Denklem 4.1-4.4) yardımıyla hesaplanmıştır.

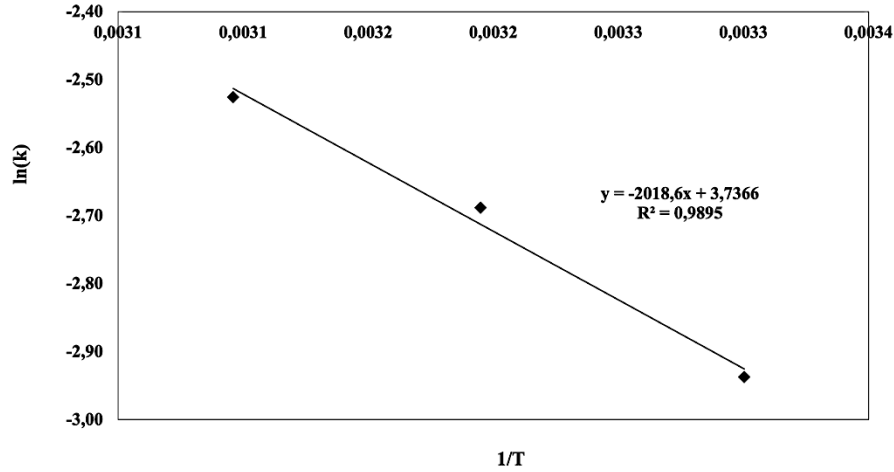
$$-r_{NaBH_4} = -\frac{dC_{NaBH_4}}{dt} = k \cdot C_{NaBH_4}^n \quad (4.1)$$

İntegre edilirse;

$$-\int_{C_{NaBH_4_0}}^{C_{NaBH_4}} \frac{dC_{NaBH_4}}{C_{NaBH_4}^n} = k \int_0^t dt \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} - \frac{1}{C_{NaBH_4_0}^{n-1}} \right) = k \cdot t \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{C_{NaBH_4}^{n-1}} = (n-1) \cdot k \cdot t + \frac{1}{C_{NaBH_4_0}^{n-1}} \quad (4.4)$$



Şekil 4.9. lnk ile (1/T) değişimi

TYKT_{kat} varlığında hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi düşük sayılabilecek 16,78 kJ mol⁻¹ değerinde ve reaksiyon hız mertebesi ise 0,7 olarak hesaplanmıştır. İşlem sıcaklığının etkisinin incelendiği deneyler üç kez tekrarlanmış olup deneysel sapma ±%5 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3'te, TYKT_{kat}'nün hidrojen üretim hızının, literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırılması gösterilmektedir. Bu çalışmada elde edilen hidrojen üretim hızının literatürde verilen sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir.

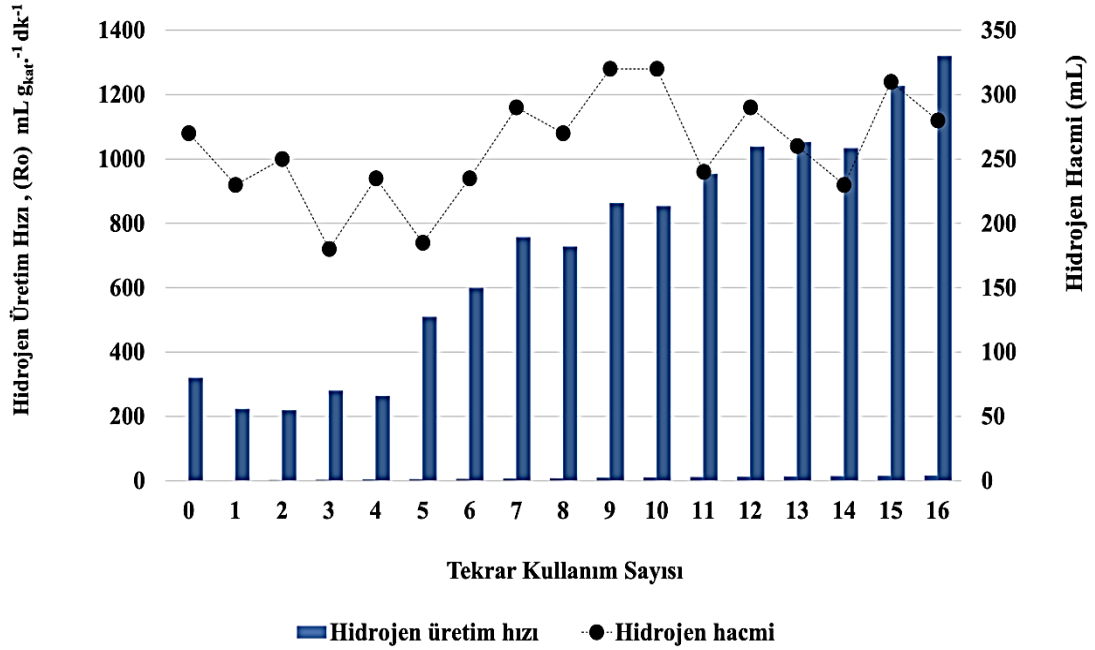
Çizelge 4.3. NaBH₄'ün hidrolizi için çeşitli katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması

Katalizör	Hidrojen üretim hızı (mL g _{kat} ⁻¹ dk ⁻¹)	Kaynaklar
Co ₃ O ₄ @C	4900	(Ceyhan ve ark., 2020)
Co@C (Co-MOF-71)	1680	(Liu ve ark., 2009)
Co@150 gözenekli karbon	11086 (Co bazlı)	(Meşe ve ark., 2018)
3D gözenekli-Co	865	(Ye ve ark., 2007)
Co-B/Ni köpük	111	(Lin ve Chang, 2016)
Co/IR-120	200	(Liu ve ark., 2009)
Co ₃ O ₄ NA/T	1940	(Bu ve ark., 2021)
Co-B/CNTs	1200	(Xu ve ark., 2019)
Co-B@tSe	424,3	(Meşe ve ark., 2018)
Co/γ-Al ₂ O ₃	220	(Ye ve ark., 2007)
Co-CaO	432 (Co bazlı)	Bu çalışma

4.10. TYKT_{kat}'nün NaBH₄ Hidrolizinde Tekrar Kullanılabilirliği

Endüstriyel uygulamada bir katalizörden istenen temel özellikler, yüksek aktivite, kolay hazırlanabilme, toksik olmama, dayanıklılık ve tekrar kullanılabilirliktir. TYKT_{kat}'nün tekrar kullanılabilirliğine ilişkin deneyler, 30°C işlem sıcaklığı, %1 NaBH₄ ve 1 g katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.10). Her deney sonrası,

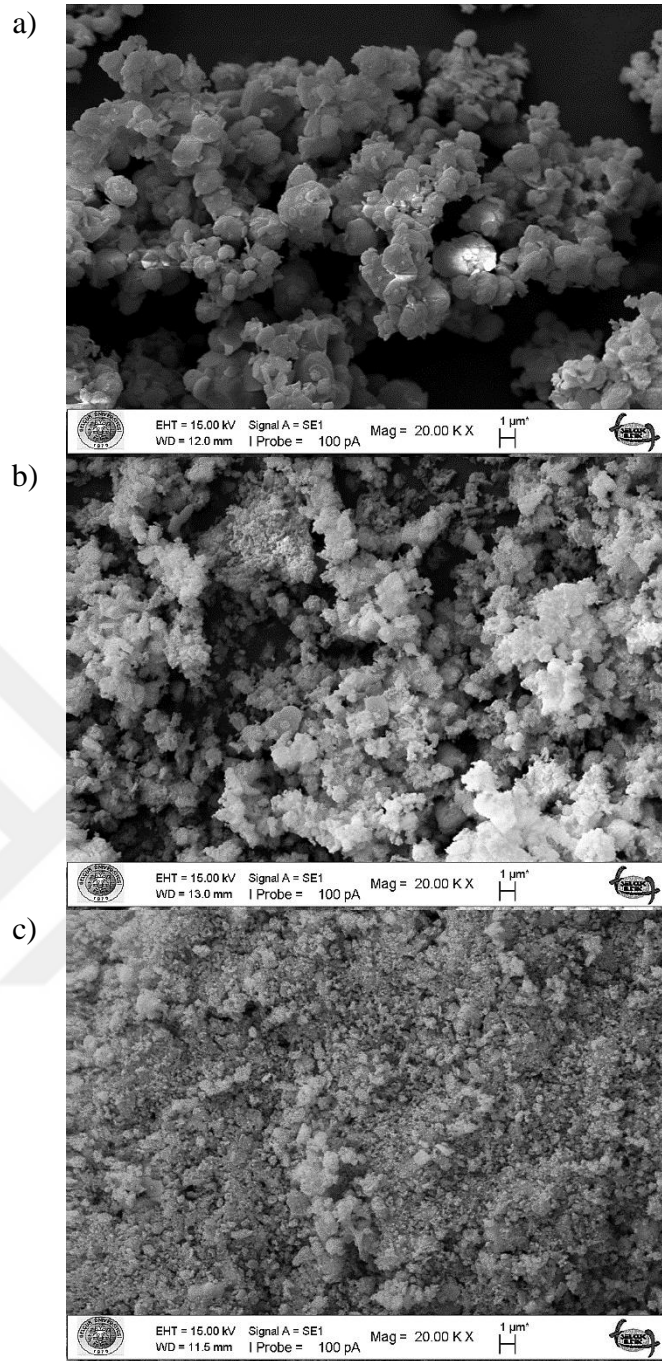
TYKT_{kat} 3 ila 4 kez de iyonize su ile yıkanmış ve etüvde 110°C’de 1 sa. kurutulmasının ardından bir sonraki deneyde kullanılmıştır.



Şekil 4.10. NaBH₄ hidrolizinde TYKT_{kat}'nün tekrar kullanım sayısı ile hidrojen üretim hızı ve hidrojen hacminin değişimleri (30°C, %1 NaBH₄, 1 g katalizör)

Şekil 4.10'da gösterildiği gibi, TYKT_{kat}'nün 16. tekrar kullanımından sonra, hidrojen üretim hızı değişmemiş ve hatta artış olmuştur. Hidrojen üretim hızı 5. yenden kullanımdan sonra artmaya başlamış ve 16. yenden kullanıma kadar artmaya devam etmiştir. Elde edilen hidrojen hacimleri küçük farklılıklar gösterse de ilk kullanımda elde edilen değere benzerdir.

Tekrarlanabilirlik denemelerinde, ilk sekiz yenden kullanım sırasında her kullanımdan sonra yıkama ve kurutmadan sonra katalizörün kütlelerinde önemli bir azalma olmamıştır. Sekizinci yenden kullanımdan sonra, katalizörün kütle kaybı önemli hale gelmiş ve 16. yenden kullanım deneyinin sonunda %25-30'a ulaşmıştır. Şekil 4.11, (a) TYKT_{kat}'nün ilk kullanım öncesi, (b) TYKT_{kat}'nün 8. kullanımdan sonraki ve (c) TYKT_{kat}'nün 16. kullanımdan sonraki SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 4.11. TYKT_{kat} (a) ilk kullanım öncesi (b) 8. kullanım sonrası ve (c) 16. kullanım sonrası SEM görüntüsü

Şekil 4.11(a)'da gösterildiği gibi, katalizör yüzeyinde birbirine yapışmış farklı boyutlarda parçacıklar bulunmaktadır. Ayrıca bu durum kümeleşmenin varlığına da işaret etmektedir. Şekil 4.11(b)'de verilen sekizinci kullanım sonrasındaki katalizör yüzeyinin görüntüsünden, ilk kullanımdan önce yüzeyde bir arada bulunan farklı büyüklükteki partiküllerin ayrıldığı ve katalizörün ortalama partikül boyutunun

küçüldüğü görülmektedir. 16. kullanımdan sonra katalizörün SEM görüntüsü, katalizörün partikül boyutunun daha da azaldığını ortaya koymaktadır (Şekil 4.11(c)).

Bu sonuç, Çizelge 4.4'te gösterildiği gibi, ilk kullanımdan önce, 8. kullanımdan ve 16. kullanımdan sonra yüzey alanlarında ortaya çıkan değişimler ile uyum halindedir. İlk kullanımdan önce $3,65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip olan katalizör, 8. kullanımdan sonra $39,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve 16. kullanımdan sonra $43,38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahiptir. Ayrıca ilk kullanımdan önce ortalama gözenek yarıçapı $50,48 \text{ \AA}$ iken 8. ve 16. kullanımdan sonra sırasıyla $52,68 \text{ \AA}$ ve $68,41 \text{ \AA}$ 'a yükselmektedir. BJH yöntemi kullanılarak hesaplanan kümülatif adsorpsiyon ve kümülatif desorpsiyon alanlarında da önemli değişiklikler vardır. İlk kullanımdan önce kümülatif adsorpsiyon alanı $3,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ iken, 8. kullanımdan sonra $20,21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 16. kullanımdan sonra ise $21,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e çıkmaktadır. Kümülatif desorpsiyon alanı ilk kullanımdan önce $4,58 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 8. kullanımdan sonra $33,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve 16. kullanımdan sonra $32,71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'dir.

Çizelge 4.4. TYKT_{kat}'nün ilk kullanım öncesi, 8. kullanım ve 16. kullanım sonrası yüzey alanı ve gözenek yarıçapı değişimleri

	İlk kullanım öncesi	8. kullanım sonrası	16. kullanım sonrası
Çok noktalı BET, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	3,65	39,77	43,38
Ortalama Gözenek Yarıçapı, \AA	50,48	52,68	68,41
BJH Metodu Kümülatif Adsorpsiyon Yüzey Alanı, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	3,00	20,21	21,45
BJH Metodu Kümülatif Desorpsiyon Yüzey Alanı, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	4,58	33,06	32,71

Yeniden kullanım sonrası hidrojen üretim hızındaki artışın aşağıda verilen sebeplerden kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir:

- Katalizörün yüzey alanının artması ve partikül boyutunun küçülmesi, yüzeyde bulunan ancak partiküllerin aglomerasyonu veya kümeleşmesi nedeniyle kullanılmayan aktif merkezlerin NaBH_4 hidrolizinde aktif hale gelmesini sağlamıştır.
- Artan ortalama gözenek yarıçapı nedeniyle, gözeneklerin içi/ara yüzleri de hidroliz işleminde kullanılabilir hale gelmiştir.
- Kümülatif adsorpsiyon alanındaki artış, reaktanlar ile yüzey etkileşimleri üzerinde olumlu bir etki oluştururken, kümülatif desorpsiyon alanındaki artış, reaksiyon ürünlerinin yüzeyden uzaklaştırılmasını olumlu yönde etkilemiştir.

Hidrojen üretim hızının artmasında etkili olduğunu düşündüğümüz katalizörün yüzey alanındaki artışın da muhtemelen;

- katalizörün çözelti içinde mekanik ufalanmasından veya
- kobalt oksidin, NaBH_4 varlığında sulu ortamda aktif bir kobalt borit fazına indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde kobalt oksidin hazırlanma sıcaklığının, kobalt oksit yapısını (kristal/amorf) etkilediği belirtilmektedir. Kobalt oksidin indirgeme mekanizması da kobalt oksidin yapısından etkilenmektedir. Katalizör üretimi sırasında kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının CoO 'in aktivitesi ve indirgenmesi üzerinde olumlu etkisi olduğu belirtilmektedir (Krishnan ve ark., 2008; Simagina ve ark., 2011). Literatürde açıklanan bu etki dikkate alındığında, çalışmamızda kullanılan yüksek kalsinasyon sıcaklığının (900°C) tekrar kullanılabilirlik deneylerinden elde edilen sonuca olumlu etkisi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.10'da gösterilen hidrojen hacimleri incelendiğinde, ilk kullanımdaki hidrojen hacminin, salınımlı bir seyir izlemesine rağmen katalizörün 16. kullanımı sonunda bile elde edildiği görülmektedir. Yukarıda açıklanan nedenler dikkate alındığında bunun beklenen bir durum olduğu değerlendirilmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, TYKT biyolojik atığından düşük maliyetli, yüksek verimli ve tekrar kullanılabilir yapıda kobalt katkılı bir katalizör (TYKT_{kat}) hazırlanmış ve NaBH₄ hidrolizinde kullanılmıştır. 30°C işlem sıcaklığında, %1 NaBH₄ ve 1 g katalizör varlığında hidrojen üretim hızı 432 mL g_{Co}⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun aktivasyon enerjisi 16,78 kJ mol⁻¹ olarak düşük sayılabilecek büyüklükte hesaplanmıştır. TYKT_{kat}'nün tekrar kullanılabilirliğinin çok yüksek olduğu ve 16. kullanımdan sonra bile ilk kullanıma benzer hacimde hidrojen elde edilebildiği belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızının ilk kullanıma göre önemli ölçüde arttığı da tespit edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, TYKT_{kat}'nün NaBH₄ hidrolizinde kullanım için çok önemli bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2 Öneriler

Yumurta kabuğu esaslı katalizörler farklı alanlarda kullanılmış olmakla birlikte, NaBH₄ hidrolizinde ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Bu bakımdan çalışmada kobalt katkılı olarak hazırlanmış olan katalizör, ileride yapılacak çalışmalarda, kobaltın yanına ikinci ve üçüncü metaller eklenerek ya da kobalt yerine farklı metaller kullanılarak hazırlanabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abas, N., Kalair, A. ve Khan, N., 2015, Review of fossil fuels and future energy technologies, *Futures*, 69, 31-49.
- Abdelhamid, H. N., 2021, A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (1), 726-765.
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. ve Popoola, O. M., 2019, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (29), 15072-15086.
- Aditya, S., Stephen, J. ve Radhakrishnan, M., 2021, Utilization of eggshell waste in calcium-fortified foods and other industrial applications: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 115, 422-432.
- Ait Taleb, M., Mamouni, R., Ait Benomar, M., Bakka, A., Mouna, A., Taha, M. L., Benlhachemi, A., Bakiz, B. ve Villain, S., 2017, Chemically treated eggshell wastes as a heterogeneous and eco-friendly catalyst for oximes preparation, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2), 1341-1348.
- Ajala, E. O., Ajala, M. A., Odetoeye, T. E., Aderibigbe, F. A., Osanyinpeju, H. O. ve Ayanshola, M. A., 2021, Thermal modification of chicken eggshell as heterogeneous catalyst for palm kernel biodiesel production in an optimization process, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11, 2599-2615.
- Al-Ghouti, M. A. ve Salih, N. R., 2018, Application of eggshell wastes for boron remediation from water, *Journal of Molecular Liquids*, 256, 599-610.
- Al-mulali, U. ve Che Sab, C. N. B., 2018, The impact of coal consumption and CO2 emission on economic growth, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 13 (4), 218-223.
- Alola, A. A. ve Donve, U. T., 2021, Environmental implication of coal and oil energy utilization in Turkey: is the EKC hypothesis related to energy?, *Management of Environmental Quality: An International Journal*.
- Alp, E., 2011, Düşük Sıcaklıkta Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği*, Ankara.
- Amendola, S. C., Onnerud, P., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Sharp-Goldman, S. L. ve Binder, M., 1999, A novel high power density borohydride-air cell, *Journal of Power Sources*, 84 (1), 130-133.
- Armaroli, N. ve Balzani, V., 2011, The hydrogen issue, *ChemSusChem*, 4 (1), 21-36.
- Asanov, M., Asanova, S., Safaraliev, M., Zicmane, I., Beryozkina, S. ve Suerkulov, S., 2023, Design methodology of intelligent autonomous distributed hybrid power complexes with renewable energy sources, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Balat, M., 2008, Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (15), 4013-4029.
- Bartels, J. R., Pate, M. B. ve Olson, N. K., 2010, An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (16), 8371-8384.
- Bilgen, S., Kaygusuz, K. ve Sari, A., 2004, Renewable energy for a clean and sustainable future, *Energy sources*, 26 (12), 1119-1129.

- Bittner, M., Helmich, L., Nietschke, F., Geppert, B., Oeckler, O. ve Feldhoff, A., 2017, Porous $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with enhanced thermoelectric properties derived from Sol–Gel synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (13), 3909-3915.
- Boran, A., Erkan, S. ve Eroglu, I., 2019, Hydrogen generation from solid state NaBH_4 by using FeCl_3 catalyst for portable proton exchange membrane fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (34), 18915-18926.
- Borhade, A. ve Kale, A., 2017, Calcined eggshell as a cost effective material for removal of dyes from aqueous solution, *Applied Water Science*, 7 (8), 4255-4268.
- Bozkurt, G., Özer, A. ve Yurtcan, A. B., 2019, Development of effective catalysts for hydrogen generation from sodium borohydride: Ru, Pt, Pd nanoparticles supported on Co_3O_4 , *Energy*, 180, 702-713.
- Bu, Y., Liu, J., Chu, H., Wei, S., Yin, Q., Kang, L., Luo, X., Sun, L., Xu, F. ve Huang, P., 2021, Catalytic hydrogen evolution of NaBH_4 hydrolysis by cobalt nanoparticles supported on bagasse-derived porous carbon, *Nanomaterials*, 11 (12), 3259.
- Cahyana, A., Saepudin, E., Surya, M. ve Ardiansah, B., 2019, Fe_3O_4 /eggshells composite as green catalyst for Hantzsch condensation in acridine synthesis, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 012054.
- Carvalho, J., Araujo, J. ve Castro, F., 2011, Alternative Low-cost Adsorbent for Water and Wastewater Decontamination Derived from Eggshell Waste: An Overview, *Waste and Biomass Valorization*, 2 (2), 157-167.
- Ceyhan, A. A., Edebali, S. ve Fangaj, E., 2020, A study on hydrogen generation from NaBH_4 solution using Co-loaded resin catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (60), 34761-34772.
- Chai, J., Du, M., Liang, T., Sun, X. C., Yu, J. ve Zhang, Z. G., 2019, Coal consumption in China: how to bend down the curve?, *Energy Economics*, 80, 38-47.
- Cox, K. E. ve Williamson Jr, K., 1979, Hydrogen-Its technology and implications. Volume 4-Utilization of hydrogen, *Boca Raton*.
- Dawood, F., Anda, M. ve Shafiullah, G. M., 2020, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (7), 3847-3869.
- Delorme, F., Diaz-Chao, P., Guilmeau, E. ve Giovannelli, F., 2015, Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ – Co_3O_4 composites, *Ceramics International*, 41 (8), 10038-10043.
- Demirbas, A., 2000, Recent advances in biomass conversion technologies, *Energy Edu. Sci. Technol*, 6, 19-40.
- Demirci, S., Yildiz, M., Inger, E. ve Sahiner, N., 2020, Porous carbon particles as metal-free superior catalyst for hydrogen release from methanolysis of sodium borohydride, *Renewable Energy*, 147, 69-76.
- Demirci, U. B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R. ve Miele, P., 2010, Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell, *Fuel Cells*, 10 (3), 335-350.
- Dewangan, S. K., Mohan, M., Kumar, V., Sharma, A. ve Ahn, B., 2022, A comprehensive review of the prospects for future hydrogen storage in materials-application and outstanding issues, *International Journal of Energy Research*, 46 (12), 16150-16177.
- Dincer, I., 2001, Environmental issues: li-potential solutions, *Energy sources*, 23 (1), 83-92.
- Elkady, M. F., Ibrahim, A. M. ve El-Latif, M. M. A., 2011, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of

- reactive red dye using eggshell biocomposite beads, *Desalination*, 278 (1), 412-423.
- Elma Karakaş, D., Akdemir, M., Atabani, A. E. ve Kaya, M., 2021, A dual functional material: Spirulina Platensis waste-supported Pd-Co catalyst as a novel promising supercapacitor electrode, *Fuel*, 304, 121334.
- Elma Karakaş, D., Kaya, M. ve Horoz, S., 2022, Efficient hydrogen generation from the NaBH₄ methanolysis by waste material: banana peel, *Carbon Letters*, 32 (6), 1593-1601.
- Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S. ve Ceyhan, A. A., 2020, The use of metallurgical waste sludge as a catalyst in hydrogen production from sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (24), 13322-13329.
- Fangaj, E. ve Ceyhan, A. A., 2020, Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (35), 17104-17117.
- Fangaj, E., 2021, Biyobazlı Katalizör Kullanılarak Sodyum Borhidrür'den Hidrojen Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya.
- Farid Fitri Kamaranzaman, M., Kahar, H., Hassan, N., Farhan Hanafi, M. ve Sapawe, N., 2020, Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using eggshell catalyst, *Materials Today: Proceedings*, 31, 324-328.
- Farooq, M., Ramli, A., Naeem, A., Mahmood, T., Ahmad, S., Humayun, M. ve Islam, M. G. U., 2018, Biodiesel production from date seed oil (Phoenix dactylifera L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 644-651.
- Ferraz, E., Gamelas, J. A., Coroado, J., Monteiro, C. ve Rocha, F., 2018, Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications, *Materials and Structures*, 51 (5), 115.
- Ferraz, E., Gamelas, J. A., Coroado, J., Monteiro, C. ve Rocha, F., 2019, Recycling waste seashells to produce calcitic lime: characterization and wet slaking reactivity, *Waste and Biomass Valorization*, 10, 2397-2414.
- Gardezi, S. A., Wolan, J. T. ve Joseph, B., 2012, Effect of catalyst preparation conditions on the performance of eggshell cobalt/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 447-448, 151-163.
- Gerboni, R. ve Salvador, E., 2009, Hydrogen transportation systems: Elements of risk analysis, *Energy*, 34 (12), 2223-2229.
- Ghosh, M., Sampathkumaran, E. ve Rao, C., 2005, Synthesis and magnetic properties of CoO nanoparticles, *Chemistry of Materials*, 17 (9), 2348-2352.
- Guchhait, R. ve Sarkar, B., 2023, Increasing Growth of Renewable Energy: A State of Art, *Energies*, 16 (6), 2665.
- Guella, G., Zanchetta, C., Patton, B. ve Miotello, A., 2006, New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (34), 17024-17033.
- Habeeb, O. A., Ramesh, K., Ali, G. A. M., Yunus, R. M. ve Olalere, O. A., 2017, Kinetic, isotherm and equilibrium study of adsorption capacity of hydrogen sulfide - wastewater system using modified Eggshells, *IIUM Engineering Journal*, 18 (1), 13-25.
- Hall, D., 1991, Cooling the greenhouse with bioenergy, *Nature*, 353 (6339), 11-12.

- Hiemstra-van der Horst, G. ve Hovorka, A. J., 2009, Fuelwood: the “other” renewable energy source for Africa?, *Biomass and bioenergy*, 33 (11), 1605-1616.
- Hong, J., Chu, W., Ying, Y., Chernavskii, P. A. ve Khodakov, A., 2010, Plasma-assisted design of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds: Gaigneaux, E. M., Devillers, M., Hermans, S., Jacobs, P. A., Martens, J. A. ve Ruiz, P.: Elsevier, p. 253-257.
- Hosseini, S. E. ve Wahid, M. A., 2016, Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 850-866.
- Hsieh, C. P., Ho, C. Y., Hsu, L. C. ve Chang, Y.-J., 2020, Synergistic effect on hydrolytic sodium borohydride adding waste Al for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (17), 10334-10341.
- Huang, Y., Cheng, Y. ve Zhang, J., 2021, A review of high density solid hydrogen storage materials by pyrolysis for promising mobile applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60 (7), 2737-2771.
- Hwang, H. T. ve Varma, A., 2014, Hydrogen storage for fuel cell vehicles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
- Imtiaz, A., Farrukh, M. A., Khaleeq-ur-Rahman, M. ve Adnan, R., 2013, Micelle-assisted synthesis of Al₂O₃·CaO nanocatalyst: optical properties and their applications in photodegradation of 2, 4, 6-trinitrophenol, *The Scientific World Journal*, 2013.
- Joshi, G., Rawat, D. S., Lamba, B. Y., Bisht, K. K., Kumar, P., Kumar, N. ve Kumar, S., 2015, Transesterification of Jatropa and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides, *Energy Conversion and Management*, 96, 258-267.
- Joshi, S. S. ve Ranade, V. V., 2016, Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals, Elsevier, p.
- Kalpazan, E., 2021, Sodyum Borhidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi için Bentonit ve Zeolit Destekli Metal Borür Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı*, Eskişehir.
- Kanat, O., Yan, Z., Asghar, M. M., Ahmed, Z., Mahmood, H., Kirikkaleli, D. ve Murshed, M., 2022, Do natural gas, oil, and coal consumption ameliorate environmental quality? Empirical evidence from Russia, *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (3), 4540-4556.
- Kaur, J., Sawhney, R. S., Singh, H. ve Singh, M., 2020, Electricity nanogenerator from egg shell membrane: A natural waste bioproduct, *International Journal of Green Energy*, 17 (5), 309-318.
- Kaya, M., 2011, Investigating the effect of sodium metaborate existence on sodium borohydride's hydrogen storage capacity, MSc Thesis, *Siirt University*, Siirt.
- Kaya, M., Kaya, M. 2020, Evaluating organic waste sources (spent coffee ground) as metal-free catalyst for hydrogen generation by the methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (23), 12743-12754.
- Kılınç, D., Şahin, Ö. ve Saka, C., 2017, Investigation on salicylaldehyde-Ni complex catalyst as an alternative to increasing the performance of catalytic hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (32), 20625-20637.

- Kiren, B. ve Ayas, N., 2022, Nickel modified dolomite in the hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (45), 19702-19717.
- Koroneos, C., Dompros, A., Roumbas, G. ve Moussiopoulos, N., 2005, Advantages of the use of hydrogen fuel as compared to kerosene, *Resources, Conservation and Recycling*, 44 (2), 99-113.
- Kothari, R., Tyagi, V. V. ve Pathak, A., 2010, Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (9), 3164-3170.
- Köse, T. E. ve Kıvanç, B., 2011, Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemical Engineering Journal*, 178, 34-39.
- Krishnan, P., Advani, S. G. ve Prasad, A. K., 2008, Cobalt oxides as Co₂B catalyst precursors for the hydrolysis of sodium borohydride solutions to generate hydrogen for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7095-7102.
- Lattin, W. C. ve Utgikar, V. P., 2007, Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (15), 3230-3237.
- Lee, J., Woo, J., Nguyen-Huy, C., Lee, M. S., Joo, S. H. ve An, K., 2020, Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation, *Catalysis Today*, 350, 71-79.
- Lei, Y., Li, L. ve Pan, D., 2014, Study on the relationships between coal consumption and economic growth of the six biggest coal consumption countries: With coal price as a third variable, *Energy Procedia*, 61, 624-634.
- Lin, K.-Y. A. ve Chang, H.-A., 2016, Efficient hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by a magnetic cobalt/carbon composite derived from a zeolitic imidazolate framework, *Chemical Engineering Journal*, 296, 243-251.
- Liu, B. H. ve Li, Z. P., 2009, A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources*, 187 (2), 527-534.
- Liu, C.-H., Chen, B.-H., Hsueh, C.-L., Ku, J.-R., Tsau, F. ve Hwang, K.-J., 2009, Preparation of magnetic cobalt-based catalyst for hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (1-2), 368-379.
- Lu, F., Zhang, H., Ying, W. ve Fang, D., 2010, The reaction kinetics of a fischer-tropsch synthesis over a commercial eggshell Co/SiO₂ catalyst, *Petroleum science and technology*, 28 (18), 1834-1845.
- Mazloomi, K. ve Gomes, C., 2012, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (5), 3024-3033.
- Meşe, E., Kantürk Figen, A., Coşkuner Filiz, B. ve Pişkin, S., 2018, Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites (Co-B@tSe) as a catalyst for hydrogen delivery, *Applied Clay Science*, 153, 95-106.
- Minkina, V. G., Shabunya, S. I., Kalinin, V. I., Martynenko, V. V. ve Smirnova, A. L., 2008, Long-term stability of sodium borohydrides for hydrogen generation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (20), 5629-5635.
- Mitsushima, S. ve Hacker, V., 2018, Role of hydrogen energy carriers, In: *Fuel cells and Hydrogen*, Eds: Elsevier, p. 243-255.
- Miyazawa, K., Amaral, F., Kovalevsky, A. ve Graça, M., 2016, Hybrid microwave processing of Ca₃Co₄O₉ thermoelectrics, *Ceramics International*, 42 (8), 9482-9487.

- Mohamed, F., Shaban, M., Aljohani, G. ve Ahmed, A. M., 2021, Synthesis of novel eco-friendly CaO/C photocatalyst from coffee and eggshell wastes for dye degradation, *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 3140-3149.
- Mosaddegh, E., 2013, Ultrasonic-assisted preparation of nano eggshell powder: A novel catalyst in green and high efficient synthesis of 2-aminochromenes, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20 (6), 1436-1441.
- Moustakas, K., Loizidou, M., Rehan, M. ve Nizami, A. S., 2020, A review of recent developments in renewable and sustainable energy systems: Key challenges and future perspective, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 119, 109418.
- Naemchanthara, K., Meejoo, S., Onreabroy, W. ve Limsuwan, P., 2008, Temperature Effect on Chicken Egg Shell Investigated by XRD, TGA and FTIR, *Advanced Materials Research*, 55-57, 333-336.
- Niju, S., Sheriffa Begum, K. M. M. ve Anantharaman, N., 2015, Preparation of biodiesel from waste frying oil using a green and renewable solid catalyst derived from egg shell, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34 (1), 248-254.
- Oliveira Cordeiro, D., Silva, J. E. d., Santos, J. A. M., Duarte, L. d. J. N., Bezerra Lopes, F. W., Melo, R. P. F. ve Barros Neto, E. L. d., 2022, Assessment of heterogeneous catalysts obtained from chicken egg shells and diatomite for biodiesel production, *Biofuels*, 1-11.
- Onder, A. ve Ozay, O., 2020, Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (20), 11651-11661.
- Ouyang, L., Liu, M., Chen, K., Liu, J., Wang, H., Zhu, M. ve Yartys, V., 2022, Recent progress on hydrogen generation from the hydrolysis of light metals and hydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 910, 164831.
- Özarslan, S., Raşit Atelge, M., Kaya, M. ve Ünalın, S., 2021, A Novel Tea factory waste metal-free catalyst as promising supercapacitor electrode for hydrogen production and energy storage: A dual functional material, *Fuel*, 305, 121578.
- Princi, M., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Mauceri, A., Sunseri, F. ve Abenavoli, M., 2016, Boron Toxicity and Tolerance in Plants, In, Eds, p. 115-147.
- Rajoriya, S., Saharan, V. K., Pundir, A. S., Nigam, M. ve Roy, K., 2021, Adsorption of methyl red dye from aqueous solution onto eggshell waste material: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100180.
- Ravi, T. ve Sundararaman, S., 2020, Synthesis and characterization of chicken eggshell powder coated magnetic nano adsorbent by an ultrasonic bath assisted co-precipitation for Cr(VI) removal from its aqueous mixture, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (4), 103877.
- Rosen, M. A., 2010, Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: a review, *Energy*, 35 (2), 1068-1076.
- Rosen, M. A. ve Koochi-Fayegh, S., 2016, The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems, *Energy, Ecology and Environment*, 1, 10-29.
- Saka, C., Şahin, Ö., Demir, H., Karabulut, A. ve Sarikaya, A., 2015, Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Hydrolysis with a Cu–Co-Based Catalyst: A Kinetic Study, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37 (9), 956-964.

- Salih Keskin, M., Şahin, Ö. ve Horoz, S., 2022, Efficiency of TiO₂-supported Ni-Mo-Ru-B catalyst for hydrogen production from potassium borohydride hydrolysis, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 58 (3), 973-979.
- Schlesinger, H., Brown, H. C., Finholt, A., Gilbreath, J. R., Hoekstra, H. R. ve Hyde, E. K., 1953, Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen¹, *Journal of the American Chemical Society*, 75 (1), 215-219.
- Scott, D., 1987, Hydrogen--National Mission for Canada. Report of the Canadian Advisory Group on Hydrogen Opportunities, Supply and Services Canada Cat. No, M27-86.
- Scott, D. S., 2008, Smelling land: the hydrogen defense against climate catastrophe, Queen's Printer Publishing, p.
- Sedmidubský, D., Jakeš, V., Jankovský, O., Leitner, J., Sofer, Z. ve Hejtmánek, J., 2012, Phase equilibria in Ca-Co-O system, *Journal of Solid State Chemistry*, 194, 199-205.
- Selvitepe, N., 2019, Effects of different clay-based catalysts on hydrogen production in a sodium boron hydride hydrogen production system, Ms Thesis, *Siirt University*.
- Selvitepe, N., Balbay, A. ve Saka, C., 2019, Optimisation of sepiolite clay with phosphoric acid treatment as support material for CoB catalyst and application to produce hydrogen from the NaBH₄ hydrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (31), 16387-16399.
- Shang, Y., Chen, R. ve Jiang, G., 2008, Kinetic study of NaBH₄ hydrolysis over carbon-supported ruthenium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (22), 6719-6726.
- Simagina, V., Komova, O., Ozerova, A., Netskina, O., Odegova, G., Kellerman, D., Bulavchenko, O. ve Ishchenko, A., 2011, Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane, *Applied Catalysis A: General*, 394 (1-2), 86-92.
- Singh, P. K. ve Das, T., 2017, Generation of hydrogen from NaBH₄ solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (49), 29360-29369.
- Smaczyński, P., Sopicka-Lizer, M., Kozłowska, K. ve Plewa, J., 2007, Low temperature synthesis of calcium cobaltites in a solid state reaction, *Journal of electroceramics*, 18, 255-260.
- Song, X., McIntyre, D., Chen, X., Barbero, E. J. ve Chen, Y., 2015, Phase evolution and thermoelectric performance of calcium cobaltite upon high temperature aging, *Ceramics International*, 41 (9), 11069-11074.
- Sulaiman, N. F., Ramly, N. I., Abd Mubin, M. H. ve Lee, S. L., 2021, Transition metal oxide (NiO, CuO, ZnO)-doped calcium oxide catalysts derived from eggshells for the transesterification of refined waste cooking oil, *Rsc Advances*, 11 (35), 21781-21795.
- Şahin, Ö., Saka, C., Baytar, O. ve Hansu, F., 2013, Influence of plasma treatment on electrochemical activity of Ni (o)-based catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄, *Journal of Power Sources*, 240, 729-735.
- Şahin, Ö., Kılınc, D. ve Saka, C., 2016, Bimetallic Co-Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach, *Journal of the Energy Institute*, 89 (4), 617-626.
- Tarhan, C. ve Çil, M. A., 2021, A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods, *Journal of Energy Storage*, 40, 102676.

- Tizo, M. S., Blanco, L. A. V., Cagas, A. C. Q., Cruz, B. R. B. D., Encoy, J. C., Gunting, J. V., Arazo, R. O. ve Mabayo, V. I. F., 2018, Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution, *Sustainable Environment Research*, 28 (6), 326-332.
- Twidell, J., 2021, Renewable energy resources, Routledge, p.
- UNDP, U., 2000, WEC–“World Energy Assessment–Energy and the Challenge of Sustainability”–UNDP, *New York, NY, USA*.
- Ur Rahman, W., Yahya, S. M., Khan, Z. A., Khan, N. A., Halder, G. ve Dhawane, S. H., 2021, Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis, *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101460.
- Uygun, S., 2021, Doğrudan Borhidrür Yakıt Hücre Katalizörlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Konya.
- Uzundurukan, A., Akça, E. S., Budak, Y. ve Devrim, Y., 2021, Carbon nanotube-graphene supported bimetallic electrocatalyst for direct borohydride hydrogen peroxide fuel cells, *Renewable Energy*, 172, 1351-1364.
- Varin, R., Wronski, Z., LM, G., G, A. ve PM, D., 2013, Progress in hydrogen storage in complex hydrides, *Renewable Hydrogen Technologies. Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier, 293-332.
- Wallace, J. ve Ward, C., 1983, Hydrogen as a fuel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8 (4), 255-268.
- Xu, D., Zhang, X., Zhao, X., Dai, P., Wang, C., Gao, J. ve Liu, X., 2019, Stability and kinetic studies of MOF-derived carbon-confined ultrafine Co catalyst for sodium borohydride hydrolysis, *International Journal of Energy Research*, 43 (8), 3702-3710.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. ve Yi, B., 2007, Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst, *Journal of Power Sources*, 164 (2), 544-548.
- Youm, I., Sarr, J., Sall, M. ve Kane, M., 2000, Renewable energy activities in Senegal: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4 (1), 75-89.
- Yuksel, I. ve Kaygusuz, K., 2011, Renewable energy sources for clean and sustainable energy policies in Turkey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (8), 4132-4144.
- Yusuff, A. S., Adeniyi, O. D., Azeez, S. O., Olutoye, M. A. ve Akpan, U. G., 2019, Synthesis and characterization of anthill-eggshell-Ni-Co mixed oxides composite catalyst for biodiesel production from waste frying oil, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 13 (1), 37-47.
- Zhang, L., Shen, Q., Wang, M., Sun, N., Wei, W., Lei, Y. ve Wang, Y., 2019a, Driving factors and predictions of CO₂ emission in China's coal chemical industry, *Journal of Cleaner Production*, 210, 1131-1140.
- Zhang, X., Li, C., Qu, J., Guo, Q. ve Huang, K., 2019b, Cotton stalk activated carbon-supported Co–Ce–B nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation through hydrolysis of sodium borohydride, *Carbon Resources Conversion*, 2 (3), 225-232.
- Zou, Y., Nie, M., Huang, Y., Wang, J. ve Liu, H., 2011, Kinetics of NaBH₄ hydrolysis on carbon-supported ruthenium catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (19), 12343-12351.