



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**BİYOBAZLI KATALİZÖR KULLANILARAK SODYUM
BORHİDRÜR'DEN HİDROJEN ÜRETİMİ**

Enis FANGAJ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Enis FANGAJ tarafından hazırlanan “Biyobazlı katalizör kullanılarak sodyum borhidrür'den hidrojen üretimi” adlı tez çalışması .../.../... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Orhan BAYTAR

.....

Danışman

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

.....

Üye

Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.

Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması KTUN BAP tarafından 191016043 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.



Enis FANGAJ

Tarih: 06.01.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BİYOBAZLI KATALİZÖR KULLANILARAK SODYUM BORHİDRÜR'DEN HİDROJEN ÜRETİMİ

Enis FANGAJ

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2020, 63 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Orhan BAYTAR
Doç. Dr. Şerife PARLAYICI

Bu çalışmada, biyobazlı atık olan öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) ilk kez sodyum borhidürün (NaBH_4) hidroliz tepkimesinden hidrojen üretiminde bir katalizör olarak kullanılmıştır. KÇK katalizörü ucuz, verimli, temiz olmakla birlikte metal içermemektedir. NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi için, KÇK çeşitli asitler (HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4), tuz (ZnCl_2) ve baz (KOH) ile muamele edilmiştir. Fosforik asidin (H_3PO_4) diğer kimyasal ajanlardan daha iyi katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. NaBH_4 'ün KÇK katalizörü (KÇK_{kat}) ile hidrolizi, asit konsantrasyonu, fırın sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı, NaBH_4 konsantrasyonu ve hidroliz reaksiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelere bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen KÇK_{kat} , ICP-MS, element analiz, TGA, XRD, FT-IR, Boehm titrasyonu, TEM, Partikül boyut analizi ve SEM analizleri ile karakterize edilmiş ve NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretiminde katalitik aktivitesi değerlendirilmiştir. Sonuçlara göre, optimum H_3PO_4 yüzdesi %15 olarak bulunmuştur. KÇK_{kat} ile NaBH_4 'ün hidrolizinden maksimum hidrojen üretim hızı $20,199 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, hidrojen üretimi için bir katalizör olarak %15 H_3PO_4 ile muamele edilen KÇK'nın, yüksek hidrojen üretim hızı nedeniyle etkili bir alternatif olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kayısı çekirdeği kabuğu, biyobazlı atık, fosforik asit, hidrojen, metal içermeyen katalizör, sodyum borhidür

ABSTRACT

MS THESIS

HYDROGEN GENERATION FROM SODIUM BOROHYDRIDE USING BIOBASED CATALYST

Enis FANGAJ

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2020, 63 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Assoc. Prof. Dr. Orhan BAYTAR

Assoc. Prof. Dr. Şerife PARLAYICI

In this study, grinded apricot kernel shell (GAKS) biobased waste was used for the first time as a cost-effective, efficient, green and metal-free catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis reaction of sodium borohydride (NaBH_4). For the hydrogen production by NaBH_4 hydrolysis reaction, GAKS was treated with various acids (HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4), salt (ZnCl_2) and base (KOH). It was determined that phosphoric acid (H_3PO_4) showed better catalytic activity than other chemical agents. The hydrolysis of NaBH_4 with the GAKS-catalyst (GAKS_{cat}) was studied depending on different parameters such as acid concentration, furnace temperature and time, catalyst amount, NaBH_4 concentration and hydrolysis reaction temperature. The obtained GAKS_{cat} was characterized by ICP-MS, elemental analysis, TGA, XRD, FT-IR, Boehm titration, TEM, particle size analysis and SEM analyses and was evaluated for its catalytic activity in the hydrogen production from the hydrolysis reaction of NaBH_4 . According to the results, the optimal H_3PO_4 percentage was found as 15%. The maximum hydrogen generation rate from the hydrolysis of NaBH_4 with the GAKS_{cat} was calculated as $20,199 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$. As a result, It was demonstrated that GAKS treated with 15% H_3PO_4 as a catalyst for hydrogen production is an effective alternative due to its high hydrogen production rate.

Keywords: Apricot kernel shell, Biobased waste, Hydrogen, Metal-free catalyst, Phosphoric acid, Sodium borohydride

ÖNSÖZ

Biyobazlı katalizör kullanılarak sodyum borhidrür'den hidrojen üretimini incelediğim bu çalışmada bana her türlü imkânı sağlayan ve fikirleriyle bana desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a teşekkür ederim.

Bizlere vermiş oldukları eğitim ve vermiş oldukları tecrübe için tüm imkanları önümüze seren Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim öğretim hayatım boyunca her daim bana inanan ve desteklerini bir an olsun bile benden esirgemeyen çok değerli aile bireylerime çok teşekkür ederim.

Enis FANGAJ
KONYA-2021



İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Enerji Kavramı.....	4
2.1.1. Enerji kaynakları.....	4
2.1.2. Yenilenebilir enerji	8
2.2. Hidrojen	9
2.2.1. Hidrojenin özellikleri.....	9
2.2.3. Hidrojen gazının üretim yöntemleri.....	11
2.2.4. Hidrojen gazının kullanım alanları	14
2.2.5. Hidrojenin depolanması.....	14
2.2.6. Hidrojenin taşınması	16
2.3. Bor	17
2.3.1. Borhidrür bileşikleri.....	17
2.3.2. Sodyum borhidrür	18
2.4. Katalizörler	19
2.4.1. Katalizörün özellikleri	20
2.4.2. Katalizörlerin sınıflandırılması	21
2.5. Literatür Çalışmaları	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Deney Yapılışı	24
3.2. Karakterizasyon	25
3.2.1. Boehm titrasyonu.....	26
3.2.2. Termogravimetrik analizi	26
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	27
4.1. Aktifleştirici Çözeltinin Etkisi	27
4.2. Aktifleştirici Konsantrasyonunun Etkisi	28
4.3. Fırında Yanma Sıcaklığının Etkisi.....	29
4.4. Yanma Süresinin Etkisi	30

4.5. Katalizör Miktarının Etkisi	30
4.6. NaBH ₄ Konsantrasyonunun Etkisi	31
4.7. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	32
4.8. Termogravimetrik (TD, DTG, DTA) Analiz	34
4.9. Kompleks Katalizörlerin Kristal Yapı Analizi (XRD)	35
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	36
4.11. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi	38
4.12. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	39
4.13. Boehm Titrasyonu Analizi	40
4.14. Elementel Analizi ve ICP-MS Sonuçları	41
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	42
5.1 Sonuçlar	42
5.2 Öneriler	43
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	51

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

λ	:	Dalga boyu
ΔG°	:	Standart Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH°	:	Standart Entalpi serbest değişimi
$^\circ\text{C}$:	Santigrat derece
%	:	Yüzde
g	:	Gram
J	:	Joule
kJ	:	Kilo Joule
L	:	Litre
w	:	Aktif karbon miktarı

Kısaltmalar

CNG	:	Sıkıştırılmış doğal gaz
DTA	:	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	:	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HHV	:	Yüksek üst ısıl değeri
ICP-MS	:	Endüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi
KÇK	:	Kayıslı çekirdeği kabuğu atığı
KÇK _{kat}	:	Kayıslı çekirdeği kabuğu atığı katalizörü
LHV	:	Alt ısıl değeri
LNG	:	Sıvılaştırılmış doğal gaz
M	:	Metal
SAFG	:	Yüzey asit fonksiyonel gruplar
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
TEM	:	Geçirimli elektron mikroskobu
TGA	:	Termogravimetrik analiz
XRD	:	X-Işını kırınım yöntemi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Enerji kaynaklarının sınıflandırılması ve örnek birincil kaynakların listesi	5
Şekil 2.2.	Kömürün enerji ve nem içeriğine göre sınıflandırılması	6
Şekil 2.3.	2018 yılında kanıtlanmış kömür rezervinin dağılımı	6
Şekil 2.4.	2018 yılında bölgeye göre dünyaca kanıtlanmış ham petrol rezervleri dağılımı	7
Şekil 2.5.	2018 yılında dünya çapında kanıtlanmış doğal gaz rezervlerinin dağıtımı	8
Şekil 2.6.	Hidrojen üretiminin malzeme kaynakları, sürdürülebilir enerji kaynakları, mevcut yöntemler ve sürdürülebilir yollara göre sınıflandırılması	12
Şekil 2.7.	Biyokütleden hidrojen üretimi	13
Şekil 2.8.	Endüstriye göre küresel hidrojen enerjisi tüketicileri	14
Şekil 2.9.	Seçilen yakıtların enerji yoğunluğu ve hidrojen depolama seçenekleri (not: saklama kabı ağırlığı ve hacmi dahil değildir)	15
Şekil 2.10.	Katalizör yokluğunda ve varlığında kimyasal reaksiyonlar için potansiyel enerji eğrilerinin gösterimi	20
Şekil 4.1.	KÇK (a) ve %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK'nın (b) kuru hava atmosferindeki termal davranışları	27
Şekil 4.2.	KÇK (a) ve %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) için XRD analizi	28
Şekil 4.3.	KÇK (a), %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK _{kat} 'ın SEM görüntüleri	29
Şekil 4.4.	%15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK _{kat} 'ın TEM görüntüleri; (a) 20 nm ve (b) 200 nm	30
Şekil 4.5.	KÇK (a), %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK _{kat} 'ın (c) FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.6.	Hidrojen miktarının zamanla değişimi (%2.5 NaBH ₄ , w _{katalizör} = 100 mg, T = 30 °C, V _{su} = 10 ml)	31
Şekil 4.7.	Üretilen hidrojen miktarının çeşitli H ₃ PO ₄ oranları için zamana bağlı olarak değişimi (%2.5 NaBH ₄ , w _{katalizör} = 100 mg, T = 30 °C, V _{su} = 10 ml)	33
Şekil 4.8.	Farklı fırın yanma sıcaklıkları için zamana bağlı olarak üretilen hidrojen miktarının değişimi (%2.5 NaBH ₄ , w _{katalizör} = 100 mg, T = 30 °C, V _{su} = 10 ml)	34
Şekil 4.9.	Üretilen hidrojen miktarının değişik fırın yanma sürelerine bağlı olarak değişmesi (%2.5 NaBH ₄ , w _{katalizör} = 100 mg, T = 30 °C, V _{su} = 10 ml)	36
Şekil 4.10.	%15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK _{kat} miktarının, 30 °C'de ve %2.5 NaBH ₄ hidrolizinden hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi	37
Şekil 4.11.	30 °C'de %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş 300 mg KÇK _{kat} ile NaBH ₄ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi	38
Şekil 4.12.	a) %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş 300 mg KÇK _{kat} ve %1 NaBH ₄ çözeltisi hidrolizi ile sıcaklığın hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi, b) Arrhenius grafiği	40

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Sera gazlarının bireysel katkısı	8
Çizelge 2.2. Hidrojenin ayrıntılı özellikleri	10
Çizelge 2.3. 25 °C ve 1 atm'de hidrojen ve yaygın fosil yakıtların HHV ve LHV	11
Çizelge 2.4. Bor'un biyosferdeki başlıca rezervuarları	17
Çizelge 2.5. Borhidrürlerin kütle ve hacimsel hidrojen kapasiteleri	18
Çizelge 2.6. NaBH ₄ 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
Çizelge 2.7. Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri	22
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	24
Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar	24
Çizelge 4.1. NaBH ₄ 'ün hidrolizi için çeşitli katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması	33
Çizelge 4.2. KÇK ve %15 H ₃ PO ₄ ile muamele edilmiş KÇK _{kat} için Boehm titrasyonları	40
Çizelge 4.3. KÇK için elementel analizi ve ICP-MS sonuçları	41



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması ve teknolojinin gelişmesi gibi faktörler enerji talebinin artmasında önemli rol oynamaktadır. Bilindiği gibi, şimdiki ekonomi akışı çoğunlukla fosil yakıtlar üzerinden belirlenmektedir. Fosil yakıtlar (doğal gaz, petrol ve kömür) yenilenemeyen kaynaklar sınıfına dahil olmakta ve sürekli kullanılmasından dolayı zamanla tükenmektedirler. Fosil yakıtların yanması sonucu, yanmamış hidrokarbon, koku, karbon monoksit (CO) ve karbon dioksit (CO₂) gibi çevreyi olumsuz yönde etkileyen toksik gazlar açığa çıkmaktadır. Bu toksik gazlar küresel ısınmanın artışına da yol açmaktadır (Rivarolo ve ark. 2018, Prasad ve ark. 2019).

Dünya’da mevcut olan enerji krizi ekonominin ve toplumun gelişimine engel olmaktadır. Çevre kirliliğini en aza indirebilmek için, güneş, rüzgâr ve hidrojen enerjisi gibi temiz, uzun vadede sürdürülebilir ve çevre dostu bir enerji kaynağının bulunmasının zorunlu olduğu görülmektedir. Artan enerji ihtiyacı nedeniyle, yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artmaktadır. Bunun için yeni sürdürülebilir enerji kaynakları üzerinde, aralarında hidrojen enerjisinin de yer aldığı birçok çalışma yapılmıştır (Wataniyakul ve ark. 2018, Pornea ve ark. 2019).

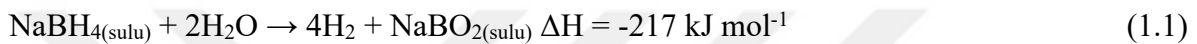
Günümüzde hidrojen (H₂), sürdürülebilir bir ekonomik gelişmenin taleplerini karşılayabilmek ve artan enerji talebini yerine getirmek için olası alternatiflerden biri olarak kabul edilmektedir (Wei ve ark. 2018). Modern toplumda, H₂; ısıtma, taşıma, mekanik güç, roket motorları, yakıt hücreleri, yağ üretimi, elektrik üretimi ve sentetik kimyasal endüstrilerinde (amonyak sentezi) gibi uygulamalarda büyük miktarlarda kullanılan bir kimyasal maddedir. Hidrojen enerjisi, yenilenebilir, temiz, karbon içermeyen, çevre dostu ve verimi yüksek olmakla beraber, sadece oksijen gerektiren yanma tepkimesinden oluşan tek ürünü su ’dur (Al-Thabaiti ve ark. 2019).

Hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması pratik uygulamalar için hala kritik bir konudur. Hidrojen, sıvılaştırılmış şekilde veya yüksek basınçlı tanklarda sıkıştırılmış gaz olarak depolanmaktadır. Söz konusu yöntemler maliyetli, verimsiz ve yüksek enerji tüketimi gerektirmektedirler. Hidrojen üretim, depolama ve taşıma sırasında doğru şekilde kullanılmazsa, yanıcı veya patlayıcı doğası nedeniyle tehlikeli olabilmektedir (Bozkurt ve ark. 2019).

Hidrojen, lityum borhidrür (LiBH₄), sodyum borhidrür (NaBH₄), amonyum boran (NH₃BH₃), lityum hidrür (LiH), sodyum hidrür (NaH), kalsiyum hidrür (CaH₂), magnezyum hidrür (MgH₂), vb. gibi kimyasal bileşiklerde de depolanmaktadır. Bu

kimyasal hidrürler yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve oda sıcaklığında alkali koşullarda oldukça kararlıdır (Kılınç ve ark. 2018).

Çeşitli kimyasal hidrürler arasında, potansiyel bir H₂ depolama malzemesi olan NaBH₄, en popüler aktiflerden biridir. Diğer kimyasal hidrürlerle karşılaştırıldığında, NaBH₄'ün kullanılması; yanıcı ve toksik olmayan alkali çözelti, yüksek stabilite, harcanan ürünlerin geri dönüştürülebilirliği, ağırlıkça %10,8'e kadar yüksek teorik H₂ depolama kapasitesi, kontrol edilebilir kendiliğinden hidroliz işlemi ve üretilen H₂'in yarısının su moleküllerinden elde edilmesi gibi birçok avantajı beraberinde taşımaktadır (Patel ve ark. 2009, Guo ve ark. 2017). NaBH₄'ün alkali çözeltideki hidroliz işlemi aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



Bu süreç ilk olarak 1950'li yılların başında Schlesinger ve ark. (1952) tarafından çalışılmıştır. Hidroliz işlemi ekzotermik bir reaksiyondur ve 0 °C'de bile H₂ üretilmesi mümkündür. NaBH₄ hidroliz işleminin sonunda sodyum metaborat (NaBO₂), H₂ gazı ve ısı elde edilmektedir. NaBO₂ çevre dostudur ve NaBH₄'ün sentezlenmesi için temel bir materyal olarak tekrar kullanılabilir (Chen ve ark. 2018).

NaBH₄'ün kendi kendine hidrolizinden H₂ üretim hızı, oda sıcaklığında, bir katalizörün varlığı olmadan tatmin edici değildir. Bu nedenle, NaBH₄ hidrolizinin istenilen şekilde gerçekleşebilmesi için bir katalizör kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Kullanılan katalizörlerin tipi ve yapısı bu tür çalışmaların odak noktasıdır. Schlesinger ve ark. (1952), metal tuzlarının NaBH₄ ile indirgenmesiyle hazırlanan metal boratların, hidroliz reaksiyonu için iyi katalizörler olduğunu tespit etmişlerdir. Schlesinger ve arkadaşlarının çalışmasından bu yana, Co-B katalizörlerinin hazırlanmasını ve katalitik özelliklerini araştıran birçok çalışma bulunmaktadır.

Co-B katalizörü dışında literatürde metalürjik atık (Fangaj ve ark. 2020), Pd/C tozu (Patel ve ark. 2008), Pt/C (Xu ve ark. 2007), Ni-Ru/50WX8 (Liu ve ark. 2009), FeB, NiB (Singh ve Das 2017), Ru/NiF (Wei ve ark. 2018), Ni-Co/NF (Guo ve ark. 2017), Co-Ni-P/Pd-TiO₂ (Rakap ve ark. 2011), Ni_{0.8}Co_{1.2}P/NF (Pornea ve ark. 2019), Ag-Ni (Al-Thabaiti ve ark. 2019), Ru/ZIF-67 (Tuan ve Lin 2018), Ni-Co₃O₄ ve Co-Co₃O₄ (Chou ve ark. 2015) gibi birçok farklı katalizör geliştirilmiş ve reaksiyon parametreleri araştırılmıştır. Periyodik tablodaki geçiş metallerinin tuzları (RuCl₃ (Li ve ark. 2013, Akbayrak ve ark. 2014, Bozkurt ve ark. 2019), PdCl₂ (Bozkurt ve ark. 2019,

Lee ve ark. 2019), H_2PtCl_6 (Zabielaité ve ark. 2018, Bozkurt ve ark. 2019), $CuSO_4$ (Eugénio ve ark. 2016), $CoSO_4$ (Cheng ve ark. 2015, Eugénio ve ark. 2016), $FeCl_3$ (Singh ve Das 2017), $NiCl_2$ (Singh ve Das 2017, Kılınç ve ark. 2018) ve $CoCl_2$ (Patel ve ark. 2009, Singh ve Das 2017, Wang ve ark. 2017, Kibar ve ark. 2018)), aktif karbon, polimerler, grafin oksit, nanomalzemeler ve reçineler gibi farklı destekleyici malzemeler üzerinde kullanılmıştır (Guella ve ark. 2006, Liu ve Li 2009, Ceyhan ve ark. 2020).

Son yıllarda, organik veya organik olmayan biyobazlı atık malzemelerin maddelerinin, temiz ve yüksek verimli kataliz üretmek için, herhangi bir değerli metal (Pt, Pd, Ru gibi) veya destek malzemesi (aktif karbon, SiO_2 , Al_2O_3 gibi) eklenmeden doğrudan katalizör olarak kullanılabilmesi bulunmuştur (Bekiroğulları ve ark. 2019, Kaya 2019). Bu çalışmanın amacı $NaBH_4$ 'ten H_2 üretmek için biyobazlı malzeme ve/veya atık maddeleri yüksek etkili ve düşük maliyetli katalizörler olarak geliştirmektir. $NaBH_4$ hidrolizinin katalizörle denemelerinde, sıcaklık, katalizör miktarı ve başlangıç sodyum borhidrür konsantrasyonu gibi çeşitli reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapıp katalizörün yeterince etkili olup olmadığı araştırılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Enerji Kavramı

Modern dünya görüşü, enerji kavramının etrafında inşa edilmiştir. Enerji, sadece doğa ve çevre bilimini değil, sosyoekonomik disiplinlerini de kapsayan uygun bir kavramdır. Fizikçilere göre enerji, iş yapma kabiliyeti (potansiyel enerji) veya bu kabiliyetin harekete dönüşümü (kinetik enerji) ile ölçülen iş yapma kapasitesidir. Öte yandan modern ekonomik kavramda, enerji, yakıt (enerji kaynağı olarak kullanılan bir madde) olarak kabul edilir. Enerji, yararlı işe kolayca dönüştürülebilirse değerlidir (Islam ve Hasanuzzaman 2020).

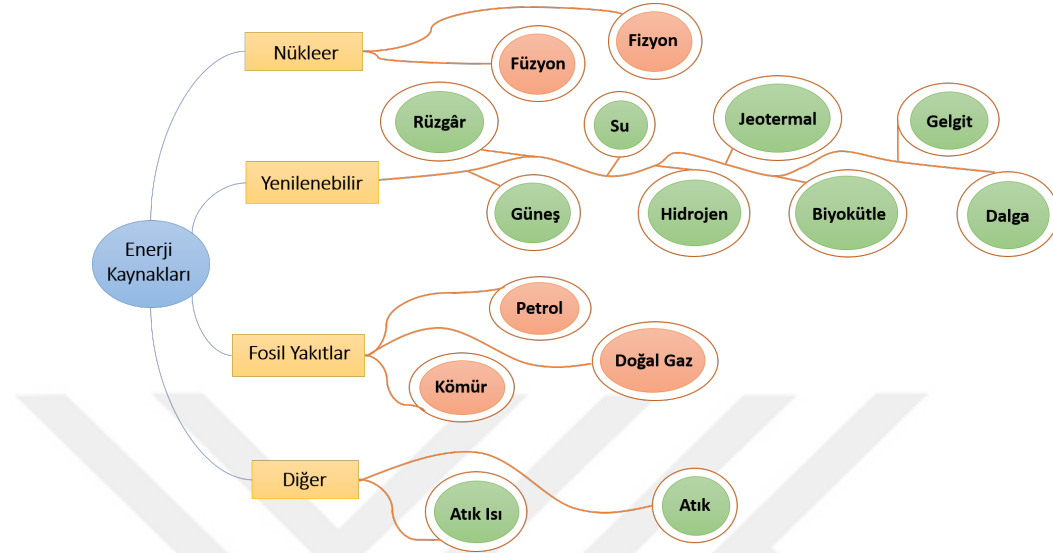
Yaşam için temel ihtiyaçların en önemlilerinden biri olan enerji, iş yapmak için vazgeçilmez bir ön koşuldur. Enerji, su tedariki, hijyen, gıda üretimi, eğitim, çevre kalitesi ve dünya barışı gibi sürdürülebilir gelişmeyi etkileyen en kritik ekonomik ve sosyal konularla doğrudan ilişkilidir. Küresel sanayi devrimi, toplumsal çıkarımlar ve ekonomik büyüme gibi büyük gelişmelere katkıda bulunmuştur. Günümüzde enerji, evrensel para birimi haline gelmiştir (Selvitepe 2019, Islam ve Hasanuzzaman 2020).

2.1.1. Enerji kaynakları

Doğanın her yerinde sayısız enerji kaynağı vardır. Enerji kaynakları birçok şekilde sınıflandırılabilir. Bunlardan biri enerji kaynaklarının birincil ve ikincil kaynaklara sınıflandırılmasıdır. Birincil kaynaklar, başka bir forma dönüştürülmeden son kullanım için uygun kaynaklardır. Örneğin, rüzgâr, güneş, kömür, doğal gaz, petrol ve uranyum birincil enerji kaynaklarına örnektir. Diğer yandan, ikincil kaynaklar sentetik yakıtlar veya hidrojen gibi kaynaklardır (Dincer ve Abu-Rayash 2020).

Enerji kaynaklarının bir diğer sınıflandırılması, enerji kaynaklarının yenilenemez ve yenilenebilir olmasıdır. Kömür, nükleer, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynakları, doğada yenilenmeleri için çok uzun zaman gerektiği için rezerv ve tedarik bakımından sınırlıdır. Diğer yandan, yenilenebilir kaynaklar sürekli veya çok kısa sürede yenilenmektedir. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgâr, su, biyokütle, jeotermal ve deniz veya okyanus enerjisidir. Son yıllarda enerji kaynağı olarak ortaya çıkan atık enerji, karbon tutma ve depolama gibi bazı geleneksel olmayan kaynaklar da vardır. Günümüzde enerji depolama ve enerji

verimliliği de enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir (Islam ve Hasanuzzaman 2020). Şekil 2.1’de, çeşitli ihtiyaçların taleplerini karşılamak için kullanılan enerji kaynaklarının bir listesi gösterilmektedir.

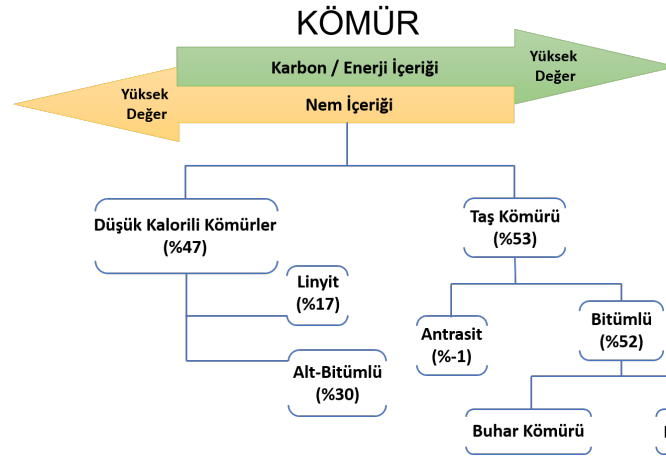


Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması ve örnek birincil kaynakların listesi (Dincer ve Abu-Rayash 2020)

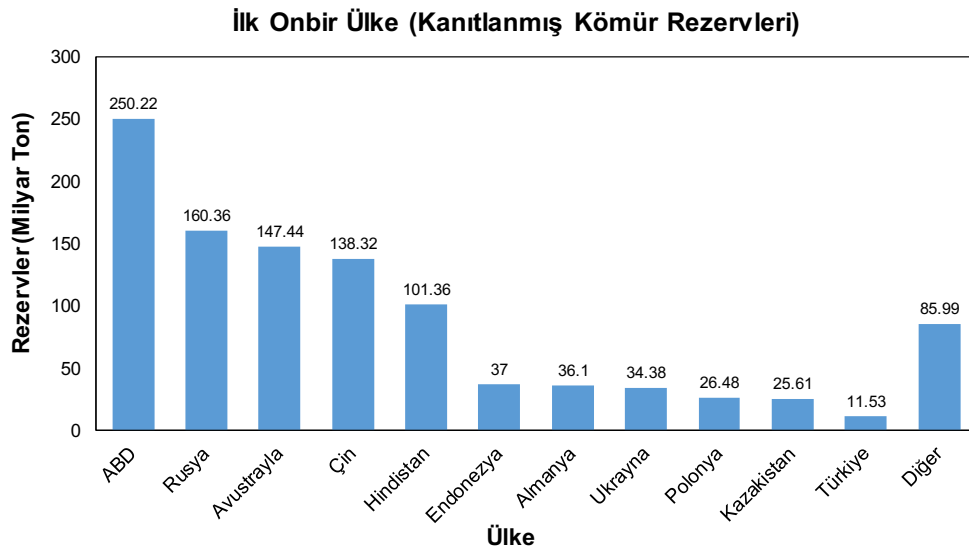
2.1.1.1. Kömür

Kömür, bataklıklarda ve turba bataklıklarında toplanan tarih öncesi bitki örtüsünün dönüştürülmüş kalıntılarıdır. Esas olarak karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan tutuşabilir bir organik tortul kayadır. Kömürler, kömürleşme sırasında (turbadan antrasite olgunlaşma süreci) geliştirilen fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sıralanmaktadır. Daha yüksek karbon ve daha düşük nem içeriğine sahip kömürler daha ön sıralarda yer almaktadırlar (Islam ve Hasanuzzaman 2020). Şekil 2.2’de kömürlerin enerji ve nem içeriklerine göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Dünya birincil enerji tüketiminin büyük bir kısmı (yaklaşık %30), enerji üretimi, demir-çelik üretimi, çimento üretimi de dahil olmak üzere çeşitli sektörlerde kömür ile karşılanmaktadır. Şu anda, küresel enerji santrallerinin yaklaşık %40’ı kömür yakmakta, çelik üretiminin %70’inde ve alüminyum üretim tesislerinin %50’sinde kömür kullanılmaktadır. 2000-2014 yılları arasında, küresel kömür tüketimi %64 oranında artmış ve bu da dünya ekonomisindeki hâkim rolünü ortaya koymuştur (Islam ve Hasanuzzaman 2020). 2018 yılında dünyaca kanıtlanmış kömür rezervlerinin dağılımı Şekil 2.3’te gösterilmektedir.



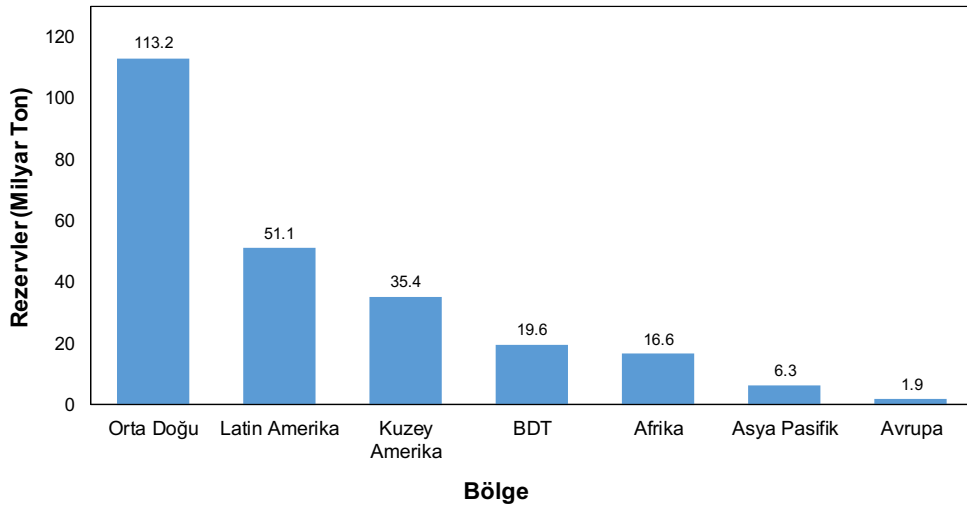
Şekil 2.2. Kömürün enerji ve nem içeriğine göre sınıflandırılması (Kavalov ve Peteves 2007)



Şekil 2.3. 2018 yılında kanıtlanmış kömür rezervlerinin dağılımı (BP 2019)

2.1.1.2. Petrol

Petrol, uygun kaya katmanlarında bulunan hidrokarbonların sıvı karışımıdır. Ham petrolden, farklı derecelerde petrol yağları (hidrokarbonun 1-70 arasında değişen moleküler ağırlığı) fraksiyonel damıtma yöntemi ile üretilir (Islam ve Hasanuzzaman 2020). Petrol, 2016 yılında toplam küresel enerji tüketiminin %32.9'unu oluştururken, 2016'dan 2018'e kadar dünya petrol üretimi %2.4 kadar bir artış göstermiştir (BP 2019). Son 20 yılda, kanıtlanmış ham petrol rezervleri 1141.2'den 1729.7 varil'e yükselmiştir. Şekil 2.4, Dünya üzerinde farklı bölgelerde yer alan kanıtlanmış ham petrol rezervlerini göstermektedir.



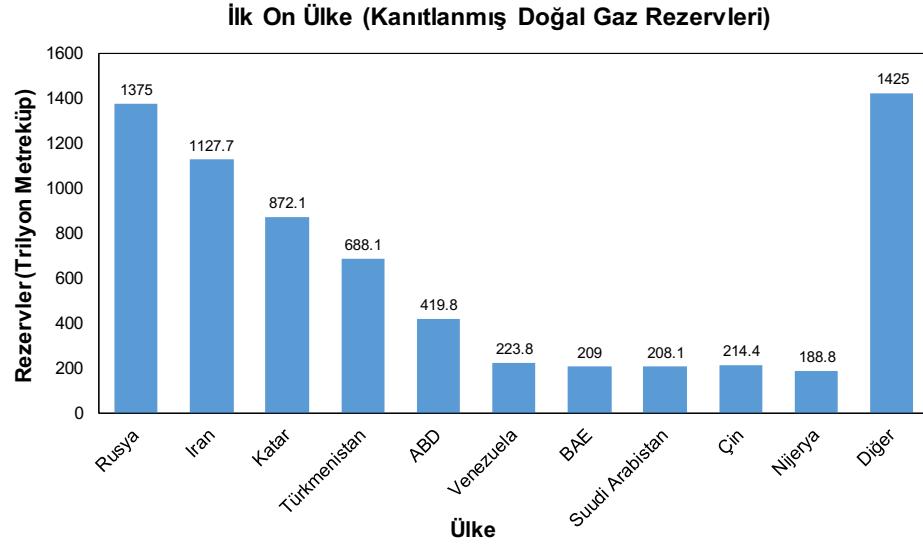
Şekil 2.4. 2018 yılında bölgeye göre dünyaca kanıtlanmış ham petrol rezervlerinin dağılımı (BP 2019)

2.1.1.3. Doğal gaz

Doğal gaz, az miktarda etan, propan, bütan ve bazen azot ve helyum ile birlikte esas olarak metan (genellikle %80'den fazla) içeren yanıcı bir hidrokarbon gaz karışımıdır. Doğal gaz rezervleri, diğer katı ve sıvı hidrokarbon yataklarının yakınındaki gözenekli tortul kayalarda bulunur. Propan, etan, bütan, karbon dioksit, azot gibi birçok yan ürün, doğal gaz ile birlikte ekstrakte edilir (Islam ve Hasanuzzaman 2020).

Ham formda kullanılmasının yanı sıra, doğal gaz sıkıştırılmış doğal gaz (CNG) ve sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) gibi diğer birçok formda da depolanmakta ve kullanılmaktadır. CNG genellikle silindirik veya küresel silindirlere 20-25 MPa'da depolanmakta ve ağırlıklı olarak hafif araçlarda benzinin yerine kullanılmaktadır. Güvenli depolama ve nakliye için doğal gaz, yaklaşık -162 °C'ye soğutulmuş atmosferik basınçtaki sıvıya (LNG) dönüştürülmektedir. LNG için maksimum taşıma basıncı 25 kPa civarında tutulmaktadır.

Doğal gaz, uygun fiyata temel yük gücü için kaynak olarak kullanılabilir en düşük karbon yayan fosil yakıttır. %22'lik pay ile akaryakıt sektöründe ikinci sırada, küresel birincil enerji tedarikinde %24'ünü karşılayan birincil enerji kaynağı açısından üçüncü sıradadır (Islam ve Hasanuzzaman 2020). Dünya çapında kanıtlanmış gaz rezervinin dağılımı Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. 2018 yılında dünya çapında kanıtlanmış doğal gaz rezervlerinin dağılımı (BP 2019)

2.1.2. Yenilenebilir enerji

Enerji ve güç talebinin sürekli artması çevremize onarılamaz ölçüde ciddi hasarlar vermiştir. Bu sürekli enerji talebi ve çeşitli endüstrilerin ihtiyaçlarını karşılamak için düzenli olarak artan fosil yakıt kullanımı ile doğadaki sera gazı miktarında önemli oranda artış gözlemlenmiştir. Sera gazları; küresel ısınmanın artması, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Sera etkisine neden olan gazlar arasında karbon dioksit, metan, azot oksit, ozon ve kloroflorokarbonlar (11 ve 12) bulunmaktadır. Bu gazlardan karbon dioksitin ana sera gazı olduğu tahmin edilmektedir (Lamichaney ve ark. 2020). Bu gazların sera etkisine olan bireysel katkıları Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Sera gazlarının sera etkisine bireysel katkıları (Rodhe 1990)

Sera gazı	Sera etkisine göreceli katkısı (%)
Karbon Dioksit	60
Metan	15
Azot Oksit	8
Ozon	5
Kloroflorokarbon (11)	4
Kloroflorokarbon (12)	8

CO₂'nin %70-75'i fosil yakıtlarının yanmasından üretilmektedir (Hoel ve Kverndokk 1996). Fosil yakıt kullanımına olan talebin artması ile fiyatları da

artmaktadır. Yenilenemeyen enerji kaynakları olarak tanımlanan fosil yakıtların yakın gelecekte içinde tükenme riski söz konusudur. Sürekli artış gösteren bu enerji talebine tek alternatif çözüm yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Bu nedenle fosil yakıtlarının kullanımını sınırlamak ve gezegeni artan küresel ısınmadan kurtarmak için rüzgâr, jeotermal, güneş, su, gelgit, dalga ve hidrojen enerjisi gibi yenilenebilir enerji kullanımı gerekmektedir (Lamichaney ve ark. 2020).

2.2. Hidrojen

Yenilenebilir enerjiler kimyasal (örneğin: hidrojen) veya elektrik enerjisi formunda saklanabilir. Hidrojen, bir enerji taşıyıcı olarak elverişli özelliklerinin bir sonucu olarak gittikçe daha fazla dikkate alınmaktadır. Hidrojen kimyasal bir yakıttır ve mevcut altyapılar kullanılarak depolanabilir ve taşınabilir. Hidrojen enerjisi, ekonomik rekabetin yanı sıra yüksek enerji verimliliği, çevresel ve sosyal faydalar ile ihtiyaç duyulan tüm pratik kullanımlara tedarik edilecek enerjiyi üretmek için hidrojen ve hidrojen içeren bileşiklerin kullanılmasıyla ilgilidir (de Miranda 2019). Hidrojen muhtemelen çok çeşitli birincil enerji kaynaklarının daha temiz bir şekilde kullanılmasına izin verebilir. Hidrojen sürdürülebilir bir enerji taşıyıcısıdır ve sıfır veya ihmal edilebilir nihai kullanım emisyonları ve sürekli yenilenen enerji kaynaklarından hidrojen üretmenin sonsuz olanakları nedeniyle sürdürülebilir enerji sistemlerinde yakıt olarak kullanılabilir (Acar ve Dincer 2018).

2.2.1. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen, bir element olup periyodik tabloda birinci sırada yer almaktadır. Hidrojen, herhangi bir kimyasal reaksiyonla farklı maddelere ayrılmaz. Hidrojen elementinin sembolü H'dir. Hidrojeni benzersiz kılan, periyodik tablodaki en basit ve en çok bulunan element olmasıdır. Hidrojen tüm evrenin kütlelerinin %75'ini oluşturmaktadır. Evrendeki hidrojenin çoğu hidrojen gazı olarak bulunur ve H₂ olarak sembolize edilir. Kokusuz, renksiz ve tatsız bir gazdır (Acar ve Dincer 2018, McCay ve Shafiee 2020). Hidrojen toksik değildir, ancak havadaki oksijenin yer değiştirmesi ile basit bir boğucudur (Keçebaş ve Kayfeci 2019).

Hidrojen kimyasal olarak çok aktiftir, genellikle iki atomlu molekül (H₂) veya başka elementlerle bileşikler oluşturmaktadır. Dünyada bulunan en yaygın hidrojen

içeren bileşik sudur (H_2O). Hidrojen içeren bir başka bileşik metandır (CH_4). Hidrojen içeren birçok başka bileşik de vardır. Örneğin, hidrojen dünyadaki her canlı organizmada bulunabilir (Acar ve Dincer 2018). Hidrojenin temel özelliklerinin ayrıntılı bir listesi Çizelge 2.2'de sunulmaktadır.

Çizelge 2.2. Hidrojenin ayrıntılı özellikleri (Acar ve Dincer 2018)

Özellikler	Değer	Birim
Molekül ağırlığı	2.0159	amu
Üçlü nokta basıncı	0.0965	atm
Üçlü nokta sıcaklığı	13.803	K
Kaynama noktası	20.268	K
Kritik basınç	12.795	atm
Kritik sıcaklık	32.976	K
Kritik noktadaki yoğunluk	0.0324	$g\ ml^{-1}$
Gaz yoğunluğu	0.000083746	$g\ ml^{-1}$
Özgül ısısı (C_p)	14.98	$J\ g^{-1}\ K^{-1}$
Viskozitesi	8.75×10^{-5}	$g\ cm^{-1}\ s^{-1}$
Termal iletkenliği	1.897	$mW\ cm^{-1}\ K^{-1}$
Di-elektrik sabiti	1.00026	--
Adyabatik ses hızı	1294	$m\ s^{-1}$
Gaz sabiti (R)	40.7037	$ml\ atm\ g^{-1}\ K^{-1}$
Havada tutuşma limitleri	4-75	%hacimsel
Havadaki patlama kabiliyeti sınırları	18.3-59	%hacimsel
Havada stokiometrik karışım	29,53	%hacimsel
Havada ateşleme için minimum enerji	0.02	MJ
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	858	K
Havadaki alev sıcaklığı	2318	K
Alevden yayılan termal enerji	17-25	%
Yanma hızı	265-325	$cm\ s^{-1}$
Patlama hızı	1.48-2.15	$km\ s^{-1}$
Difüzyon katsayısı	0.61	$cm^2\ s^{-1}$

2.2.2. Hidrojen enerjisinin avantajları

Çevreyi karbondan arındırmak amacıyla önemli bir role sahip hidrojen, aşağıdaki nedenlerden dolayı önemli bir enerji taşıyıcısıdır (Acar ve Dincer 2018):

- i. Bol miktarda bulunur ve iyi enerji değişim etkinliğine sahiptir,
- ii. Sıfır emisyonlu sudan üretilebilir. Yenilenebilir enerjilerden ve sudan üretilirse, üretimi, depolanması, taşınması ve son kullanımı çevreye zarar vermez.

- iii. Çeşitli düzenlemelerde (gaz halinde, sıvı veya metal hidrürlerle) saklanabilir ve minimum kayıplarla uzun mesafelere aktarılabilir,
- iv. Diğer yakıtlardan, birçok yöntemle ek enerji formlarına dönüştürülebilir,
- v. Geleneksel fosil yakıtların çoğundan daha yüksek üst ısıl değeri (HHV) ve alt ısıl değeri (LHV) içerir (Çizelge 2.3),

Çizelge 2.3. 25 °C ve 1 atm'de hidrojen ve yaygın fosil yakıtların HHV ve LHV değerleri (Acar ve Dincer 2018)

Yakıt	HHV (kJ/g)	LHV (kJ/g)
Hidrojen	141.9	119.9
Metan	55.5	50.0
Benzin	47.5	44.5
Dizel	44.8	42.5
Metanol	20.0	18.1

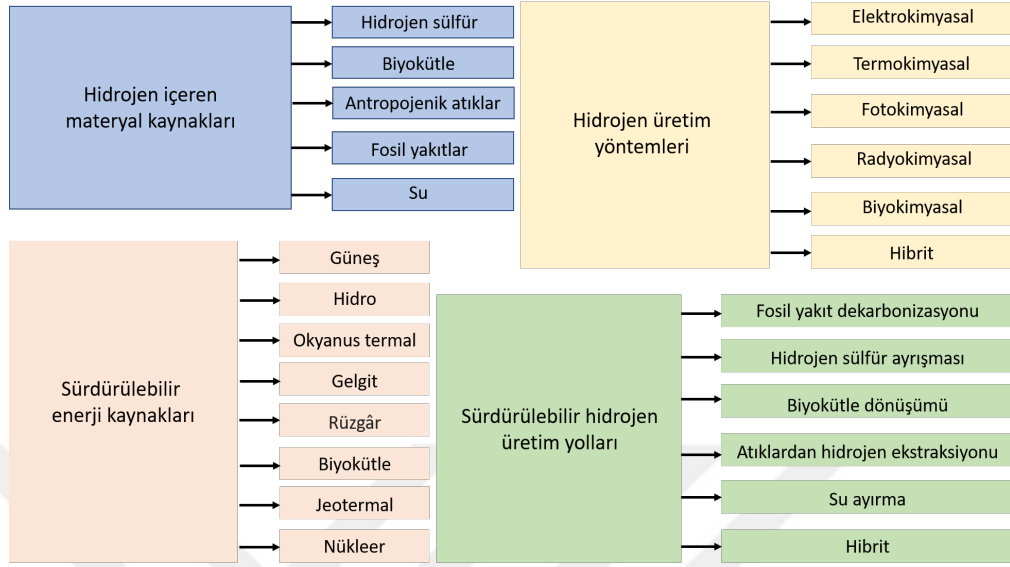
Hidrojen gelişmiş verimlilik ve güvenilirlik sağlayabilmektedir ve çok çeşitli yerel kaynaklardan üretilmektedir. Kullanımı sıfır veya düşük kirlenici emisyonuna neden olmaktadır. Hidrojen herhangi bir karbon molekülü içermediğinden, ısıyı yaymayan ışısız bir parlama ile yanmaktadır. Bundan dolayı, yanan hidrojenin yanından geçen kişiler radyasyon yoluyla ısı yanması riskine maruz kalmamaktadır.

Garajlar, tüneller ve metrolar gibi kapalı alanlarda hidrojen kaçağı özellikle ciddi oranda hayati risklerin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Hidrojenin güvenliği hem bilimsel hem de sosyal açıdan sağlanmalıdır. Güvenlik yönü, hidrojen enerji sistemlerinin gelecek nesillere taşınması için en önemli konulardan biridir. Sonuç olarak hidrojen, çevreye veya enerji güvenliğine zarar vermeden ekonomiyi zenginleştirebilen, kirlenmeyen, güvenilir ve ucuz bir enerji sistemini destekleme kapasitesine sahiptir (Acar ve Dincer 2018).

2.2.3. Hidrojen gazının üretim yöntemleri

Hidrojen dünyada en çok bulunan element olmasına rağmen serbest bir halde bulunmaz. Su, doğal gaz, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi bileşiklerinden çıkarılması veya üretilmesi gerekmektedir. Hidrojenin değerli bir enerji taşıyıcısı olmasının nedenlerinden birisi, çeşitli yöntemlerden üretilmesidir. Hidrojen üretim yollarını tanımlamak için, hidrojenin doğal kaynaklarını, doğal kaynaklardan hidrojeni çıkarmak

için kullanılabilen mevcut enerji kaynaklarını ve uygulanabilir hidrojen üretim yöntemlerini açığa çıkarmak gerekmektedir. Bu maddeler Şekil 2.6'da özetlenmiştir.



Şekil 2.6. Hidrojen üretiminin hammadde kaynakları, sürdürülebilir enerji kaynakları, mevcut yöntemler ve sürdürülebilir yollara göre sınıflandırılması (Acar ve Dincer 2018)

Hidrojen üretim yöntemlerinden bazıları aşağıda sıralanmaktadır:

1. *Fosil yakıtlardan üretimi*: Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi, karmaşık altyapı gerektirmediği için kolay erişilebilir bir üretim şeklidir. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi ile ilgili bir sorun, bir yan ürün olarak CO₂ ve onu tutma araçlarını düşünme ve sağlama ihtiyacıdır (McCay ve Shafiee 2020). Doğal gaz, buhar reformu, kısmi oksidasyon ve ototermal reform ile hidrojen üretmek için kullanılabilir. Bu üçünden buhar reformu en ucuz ve en verimli yöntemdir. Hidrojen, doğal gazın 3-25 bar basınçta ve 700-1000 °C sıcaklıkta su ile reaksiyona sokulması ile sentezlenmektedir. Bu sistemin dezavantajı, 1 ton hidrojen elde edebilmek için neredeyse 2.5 ton CO₂ ortaya çıkmasıdır (Lamichaney ve ark. 2020, McCay ve Shafiee 2020). Kömürün yakılması, doğal gaz ile karşılaştırıldığında neredeyse iki kat daha fazla hava kirliliği üretilmektedir. Kömürden hidrojen üretiminin ekonomik açıdan uygun olmadığı gösterilmiştir (Gray ve Tomlinson 2002, Lamichaney ve ark. 2020).

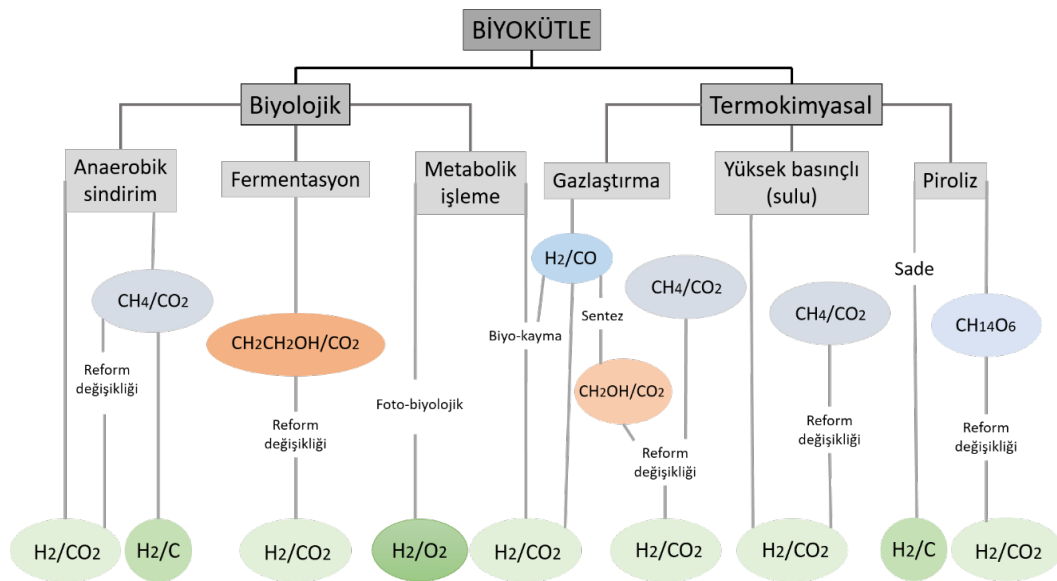
2. *Suyun elektrolizinden üretimi*: Su elektrolizi, hidrojen ve oksijen bağı koparmak için gerekli enerjiyi sağlamak için bir elektrik akımı uygulanmasına dayanmaktadır. İşlemde hidrojen üretimi, doğada kolaylıkla bulunabilen sudan yapılmaktadır. İşlem sadece su molekülünün ayrılması için gereken elektriğin maliyetini

içerdiği için uygun maliyetlidir. Platin elektrotların kullanılması sistem maliyetini yükseltmektedir (Lamichaney ve ark. 2020).

3. *Güneş, rüzgâr ve jeotermal enerji kaynaklarından üretimi:* Rüzgâr enerjisi, doğayı minimum etkileyerek elektrik üretmek için kullanılmaktadır. Güneş, en çok kullanılan yenilenebilir enerji kaynağıdır. Bu enerjiler elektrik üretmek için kullanılmaktadır. Bu elektrik, suyun elektrolizinden hidrojen üretiminde kullanılabilir. Jeotermal enerji ucuzluğu ve kolayca elde edilebilmesi açısından hidrojen üretimi için iyi bir alternatiftir. Jeotermal enerji, elektrik veya ısı şeklinde mevcuttur. Böylece hidrojen, elektroliz veya hibrit döngüler kullanılarak sentezlenebilmektedir (Lamichaney ve ark. 2020).

4. *Solar termokimyasal hidrojen:* Hidrojen ve oksijen üretmek için kullanılan bu teknoloji yüksek sıcaklıkta su bölme teknolojisi olarak da bilinmektedir. İsminden anlaşıldığı gibi, güneş enerjisinin yüksek sıcaklığını veya nükleer reaktörlerin atık ısısını kullanan bir teknolojidir. Bu teknolojinin ana avantajlarından biri, düşük sera gazı emisyonudur. Suyu parçalayan kimyasal reaksiyonu sağlamak için yüksek sıcaklıklar kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan kimyasalların bazıları seryum oksit (CeO_2) ve bakır klorürdür (CuCl_2) (McCay ve Shafiee 2020).

5. *Biyokütleden Üretim:* Biyokütleden hidrojen üretiminin biyolojik ve termokimyasal olmak üzere iki yolu vardır. Yeşil yosunlar tarafından doğal olarak gerçekleşen fotosentez sonucu foto biyolojik tekniği ile hidrojen gazı üretilmektedir (Selvitepe 2019). Şekil 2.7'de daha detaylı gösterilmiştir.

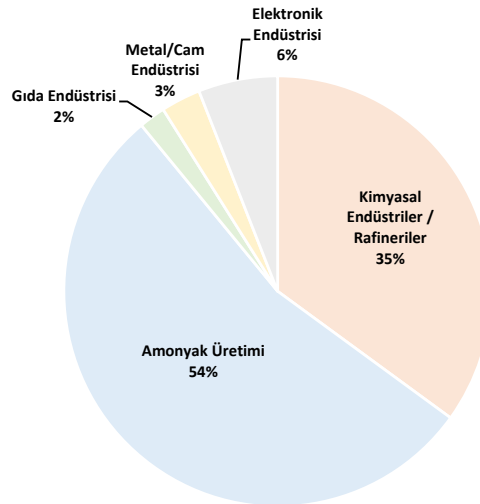


Şekil 2.7. Biyokütleden hidrojen üretimi (Hosseini ve Wahid 2016)

6. Kimyasal hidrürlerden üretimi: Hidrojen, LiBH_4 , NaBH_4 , NH_3BH_3 , LiH , NaH , CaH_2 , MgH_2 , vb. gibi kimyasal bileşiklerde depolanmakta ve geri döndürülemez bir kimyasal reaksiyonla açığa çıkmaktadır (Eugénio ve ark. 2016, Al-Thabaiti ve ark. 2019). Çeşitli kimyasal hidrürler arasında, potansiyel bir hidrojen depolama malzemesi olarak NaBH_4 , en popüler aktiflerden birisidir (Chou ve ark. 2015, Marchionni ve ark. 2015).

2.2.4. Hidrojen gazının kullanım alanları

Hidrojen, endüstride büyük ölçüde kullanılan temel bir maddedir. Hidrojenin kullanılabilceği elektronik, metal/cam, havacılık endüstrileri, gıda üretimi ve işleme ve yarı iletken endüstrisi gibi çok çeşitli endüstriler ve son kullanım seçenekleri mevcuttur (Şekil 2.8). Hidrojen enerjisi uygulamaları sayısızdır. Malzeme biliminin, hidrojen üretimi, dönüşümü ve son kullanım teknolojilerindeki gelişmelerle birlikte daha birçok yeni uygulamaya sahip olması beklenmektedir (Acar ve Dincer 2018).

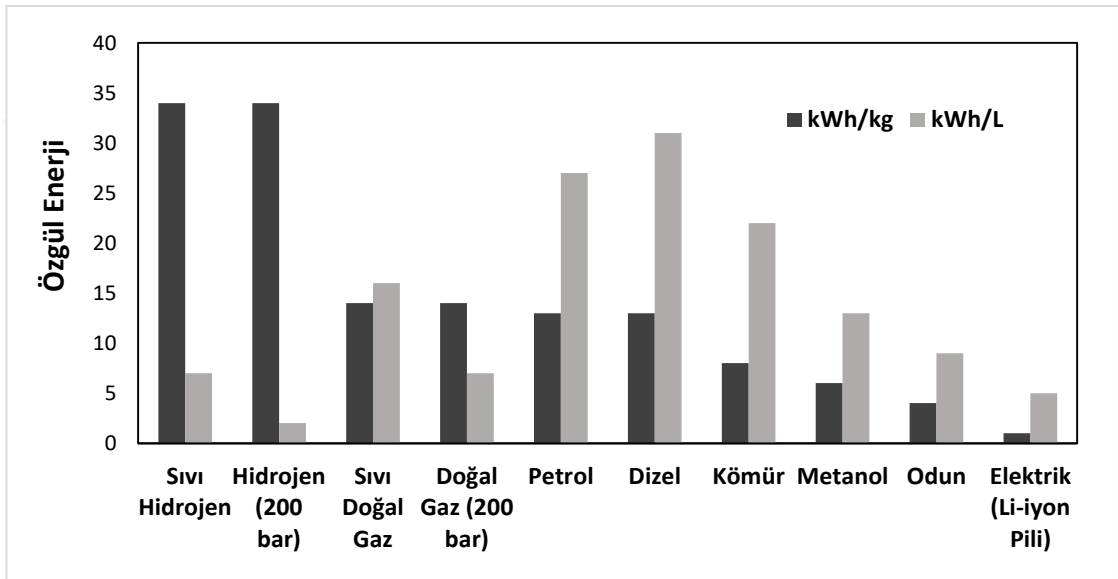


Şekil 2.8. Endüstriye göre küresel hidrojen enerjisi tüketicileri (Acar ve Dincer 2018)

2.2.5. Hidrojenin depolanması

Hidrojen depolanması, hidrojenin etkili bir enerji kaynağı olarak yaygın şekilde kullanılmasının önündeki en önemli ve teknik olarak zorlu engellerden biri olarak kabul edilmektedir. Hidrojen, ağırlık bazında diğer herhangi bir maddeden daha fazla enerji

içermektedir. Periyodik tablonun en hafif kimyasal elementi olduğundan, birim hacim başına çok düşük bir enerji yoğunluğuna sahiptir (Şekil 2.9). Hidrojenin, sürekli olarak başarılı şekilde kullanılabilmesi ve değişken talep ve enerji kaynaklarıyla başa çıkılabilmesi için büyük ölçekli bir depolanmasına (yeraltı olabilir) ihtiyaç duyulmaktadır. Doğal yapıların bulunmadığı alanlarda, kaya mağaraları gibi tasarlanmış yeraltı depolama ortamları hidrojen depolaması için kullanılabilir. Hidrojen molekülleri çok küçük olduğu için uygun bir yeraltı depolama sistemi için ek araştırmalar yapılması gerekmektedir (Acar ve Dincer 2018).



Şekil 2.9. Seçilen yakıtların enerji yoğunluğu ve hidrojen depolama seçenekleri (not: saklama kabı ağırlığı ve hacmi dahil değildir) (Acar ve Dincer 2018)

Sıkıştırılmış gaz (silindirik veya benzeri tanklarda), sıvı hidrojen (silindirik, eliptik, yüksek basınçlı veya kriyojenik tanklarda), katı depolama (karbon adsorpsiyonu) ve kimyasal hidrürler (NaBH_4 , KBH_4) hidrojen depolama seçeneklerinden bazılarıdır. Günümüzde, en yaygın kullanılan hidrojen depolama yöntemi sıkıştırılmış gaz olarak depolanmasıdır. Gaz fazı hidrojen depolama, sıvı faz depolamadan daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Ancak, hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür, bu da kayda değer miktarda hidrojen enerjisi içermek için yüksek hacimlere ihtiyaç duyulması anlamına gelmektedir. Bu nedenle, hidrojenin sınırlı bir alanda depolanabilmesi için yüksek basınç altında sıkıştırılmış olması gerekmektedir (Acar ve Dincer 2018).

Sıvı hidrojen, gaz fazından çok daha fazla hacimsel enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu sebeple, sıvı hidrojen ile, belirli bir alanda sıkıştırılmış gaza kıyasla, daha fazla hidrojen (ve daha fazla enerji) depolanabilmektedir. Hidrojen gazını sıvı faza dönüştürmek için özel soğutma teknikleri (-253 °C) kullanarak hidrojenin çok daha fazlasını depolamak ve taşımak mümkündür. Ama oldukça fazla enerji gerektirmektedir. Sıvı hidrojen ile ilgili yaygın bir sorun, sıvı hidrojenin buharlaşması sebebiyle büyük miktarda enerji kaybına neden olan “sıvı kaynaması”dır (Acar ve Dincer 2018).

Hidrürler, hidrojenden ve Mg, Ni, Cu veya Fe gibi belirli metallere oluşan kimyasal bileşiklerdir. Hidrürler ısıtıldığında ayrışır ve bağlı hidrojenleri açığa çıkar. Bununla birlikte, hidrürlerle ilgili bir problem, taşıdıkları enerji miktarına kıyasla çok ağır olmalarıdır. Bilim insanları daha fazla hidrojen ve dolayısıyla daha fazla enerji taşıyan hidrürleri araştırmaktadırlar (Acar ve Dincer 2018).

2.2.6. Hidrojenin taşınması

Hidrojen, petrol arıtma, metal işleme, yarı iletken, gıda ve cam endüstrileri için endüstriyel bir hammadde olarak kullanılmaktadır. Belirli bir alanda çok miktarda sürekli hidrojen ihtiyacı ve talebi olsaydı, bir boru hattı en ucuz ulaşım sistemi olurdu. Hidrojen boru hatlarının toplam uzunluğu 3000 km'den fazladır. Almanya, Fransa ve ABD 100 km'den fazla boru hattı sistemine sahiptir. Boru malzemesi olarak 0.3 ila 42 MPa basınç dayanımına sahip karbon çeliği veya paslanmaz çelik kullanılmaktadır. Bu borular, hidrojen sızıntısı ve yangınlık riski oluştursalar da ciddi bir kazaya sebebiyet vermeden çalışmaktadır (Mitsushima ve Hacker 2018).

Bugün, boru hatları hariç, geleneksel uzun mesafeli hidrojen nakli, Cr-Mo çelik silindirlerden yapılmış 15-20 MPa basınca sahip hidrojen tankları ile gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu çelik kapların 200 kg hidrojen içermeleri durumunda ağırlıkları 14.5 tonu bulmaktadır. Hidrojeni taşımak için sıvılaştırılmış hidrojen de büyük bir ölçekte kullanılmaktadır. Depolu kamyonlar için yatay vakum yalıtımlı silindirler uygulanmaktadır. Geniş nakliye ağları ile büyük ölçekli taşımacılık için sıvılaştırılmış hidrojen, sıvılaştırılmış amonyak ve organik kimyasal hidrür sistemleri de geliştirilmiştir (Mitsushima ve Hacker 2018).

2.3. Bor

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. (Mustafa Kaya 2011, Princi ve ark. 2016). Dünya’da saf halde mevcut olmayıp, boratlar, borosilikatlar ve oksijen ile bileşikleri halinde bulunmaktadır (Princi ve ark. 2016, Selvitepe 2019, House 2020). Ucuz, güvenli ve bol bulunan bir elementtir (Gurubasavaraj ve ark. 2018).

Bor’un ana rezervuarları Çizelge 2.4’te gösterilmiştir. İnorganik formları hem doğal hem de antropojenik kaynaklardan kaynaklanmaktadır. Genellikle su, toprak ve atmosferde bulunmaktadır. Atmosferdeki konsantrasyonu 0.5-80 ng m⁻³ aralığındadır. Toprakta, 10 ila 300 mg kg_{toprak}⁻¹ konsantrasyon aralığında iken, yüzey sularında 0.001 ila 2 mg L⁻¹ arasında konsantrasyona sahiptir (Princi ve ark. 2016).

Dünyanın dört bir yanında bor açısından zengin kaynaklar Kaliforniya, Avustralya, Çin, Rusya ve Arjantin’de bulunmaktadır. Dünya bor rezervinin %72’sine sahip olan Türkiye, rezerv bakımından birinci sırada yer almaktadır (Keskin ve Karacasu 2019). Bor mineralleri cam, deterjan, seramik, metalürji, porselen, tekstil, yanmayı geciktirici malzeme, ağartma, nükleer yakıt teknolojisi gibi birçok farklı sektörlerde kullanılmaktadır (Selvitepe 2019).

Çizelge 2.4. Bor’un biyosferdeki başlıca rezervuarları (Princi ve ark. 2016)

Kaya Sınıfı	Kaya Türü	Bor (mg kg ⁻¹)	Mineral Sınıfı	Mineral Türü	
Volkanik	Granit	15	Sulu boratlar	Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O
	Bazalt	5		Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O
Tortul	Kalker	20	Susuz borat	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O
	Kumtaşı	35		Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O
Killi yapraktaşı	Killi yapraktaşı	100	Karmaşık borosilikatlar	Ludwigite	Mg ₂ FeBO ₅
				Kotoyit	Mg ₃ (BO ₃) ₂
	Topraklar	7-80		Turmalin	Na(Mg, Fe, Mn, Li, Al) ₃ Al ₆ Si ₆ O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH,F) ₄
			Aksinit	(Ca,Mn,Fe) ₃ Al ₂ BO ₃ Si ₄ O ₁₂ (OH)	

2.3.1. Borhidrür bileşikleri

Borhidrürler, çok yüksek teorik hidrojen kapasiteleri nedeniyle katı hal hidrojen depolama malzemeleridir (Varin ve Wronski 2013). Bu malzemeler, M(BH₄)_n genel

formülüne sahiptir, burada M, K, Li, Na, Mg, Ca, Zr gibi metaller olabilir ve n, 1 ila 4 arasında değişmektedir (Çizelge 2.5). Ağırlık ve hacim bazında metal borhidrürler, metalin atomik doğasına ve değerliğine bağlı olarak önemli miktarda hidrolitik veya termal olarak ulaşılabilir hidrojeni depolamaktadır. Genellikle katılarda veya sıvılarda bulunurlar ve doğrudan ısıtma, hidroliz, metanoliz veya katalizör içeren bir reaktörden geçirildiklerinde hidrojen üretilmektedir (Gurubasavaraj ve ark. 2018). Borhidrürler katı hal hidrojen depolama özelliği sebebiyle son zamanlarda geniş ölçekte incelenmektedir (Dematteis ve ark. 2020). Borhidrürler arasında en çok bilinen NaBH₄'dür (Mustafa Kaya 2011).

Çizelge 2.5. Borhidrürlerin kütle ve hacimsel hidrojen kapasiteleri
(Nakamori ve Orimo 2008)

	Hidrojen yoğunluğu (%kütle)	Hidrojen yoğunluğu (kg/m ³)
LiBH ₄	18.5	122.1
NaBH ₄	10.8	114.5
KBH ₄	7.5	87.8
RbBH ₄	4.0	76.8
CsBH ₄	2.7	65.3
Be(BH ₄) ₂	20.8	146.0
Mg(BH ₄) ₂	14.9	147.4
Ca(BH ₄) ₂	11.6	124.1
Al(BH ₄) ₃	16.9	133.5
Zr(BH ₄) ₄	10.7	126.2
Hf(BH ₄) ₄	6.8	112.2

2.3.2. Sodyum borhidrür

Sodyum borhidrür (NaBH₄) %10.8 teorik gravimetrik hidrojen içeriği ile hidrojen zengin bir tuzdur (Selvitepe 2019). NaBH₄'den yüksek saflıkta ve kontrollü bir şekilde hidrojen üretilebilmektedir. Toksik ve yanıcı olmayan kararlı çözelti avantajlarına sahiptir (Fangaj ve ark. 2020). Birçok endüstriyel işlemde indirgeyici olarak kullanılmaktadır (Mustafa Kaya 2011). NaBH₄'ün hidroliz reaksiyonu Eşitlik (2.1)'de verildiği gibidir. (Schlesinger ve ark. 1952).



Eşitlik (2.1) için ΔH° ve ΔG° değerleri sırasıyla 212 ve 318 kJ mol⁻¹'dir (Mitsushima ve Hacker 2018). NaBH₄'ü içeren araştırmaların çoğu; NaBH₄ üretimini,

uygun katalizörün geliştirilmesini ve yan ürün olarak oluşan sodyum metaboratın tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesini konu almaktadır (Hoşgün 2018). Katı haldeki NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6. NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri (Mustafa Kaya 2011)

Kimyasal formülü	NaBH_4
Moleküler ağırlığı	37.84 g mol ⁻¹
Teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça)	%10.60
Ergime noktası (2-6 atm H ₂ basıncında)	500 °C
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400 °C
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6.15Å)
Oluşum entalpisi (25 °C)	-188.6 kJ mol ⁻¹
Oluşum Gibbs enerjisi (25 °C)	-123.96 kJ mol ⁻¹
Entropi	101.3 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Isı kapasitesi (25 °C)	86.8 J mol ⁻¹ K ⁻¹ h ⁻¹

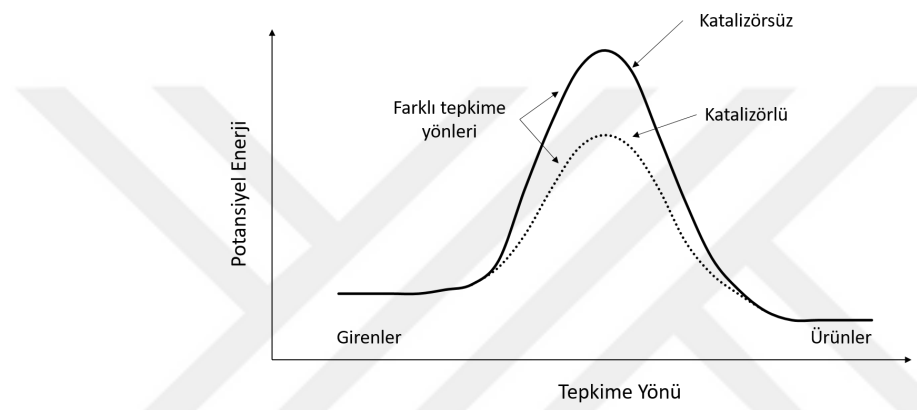
2.4. Katalizörler

Termodinamik açıdan uygun yüksek verimli bazı kimyasal tepkimeler, tepkime hızları düşük olduğu için, normal standart koşullarda sentez için uygun değildir. Sıcaklığın yükselmesi tepkimeyi hızlandırır ama bunu gerçekleştirecek enerjiyi sağlamak yüksek maliyetler gerektirmektedir. Bunun yanında, daha yüksek sıcaklıklar, ürün verimini büyük ölçüde azaltacak yan tepkimelere de neden olabilmektedir. Tepkime hızını arttırmak için daha uygun bir yaklaşım bir katalizörün kullanılmasıdır (Keçeli 2006).

Bir katalizörün temel tanımı, bir tepkimenin, tepkimeye kalıcı olarak katılmadan kimyasal dengeye yaklaşma hızını arttıran kimyasal bir bileşik olmasıdır. Bu tanıma dahil edilen önemli kavramlar şunlardır: (1) katalizör varlığında termodinamik dengenin konumu değil, dengeye ulaşma süresi büyük ölçüde değiştirilmektedir ve (2) katalizör geçici olarak kimyasal tepkimeye karışmakta, ancak tepkime tarafından ne tüketilmekte ne de değiştirilmektedir (Avcı ve Önsan 2018, Fangaj ve ark. 2020).

Katalizörler doğada, endüstride ve laboratuvarında yaygın olarak kullanılmaktadır. NaBH_4 hidroliz tepkimesinin hızını arttırmak için uygun katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Bu konuda literatürde yüzlerce çalışma bulunmaktadır (Ingersoll ve ark. 2007, Bozkurt ve ark. 2019, Fangaj ve ark. 2020). Katalizörler hem kirleticilerin yok edilmesi hem de daha temiz endüstriyel proseslerin geliştirilmesi yoluyla daha temiz bir ortam elde edilmesinde giderek artan bir rol oynamaktadır (Keçeli 2006).

Yapılan araştırmalara göre, katı bir katalizörün tüm yüzeyinin aktif olmadığı bilinmektedir. Katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı, katalizin devam edebileceği yerler olan “aktif bölgeler” veya “aktif merkezler”den oluşmaktadır. Tepkime, katalizörün aktif bölgesinde gerçekleşmektedir. Aktif bölgelerde, reaktifler önce giren-katalizör kompleksine, ürün-katalizör kompleksine ve son olarak ürüne dönüştürülmektedir. Katalizör yokluğunda oluşan tepkime daha yüksek potansiyel enerjisine ve daha düşük tepkime hızına sahiptir. Böylelikle katalizör, yeni, daha hızlı ve daha az potansiyel enerji gerektiren bir tepkime yolu sunmaktadır (şekil 2.10) (Avcı ve nsan 2018).



şekil 2.10. Katalizör yokluğunda ve varlığında kimyasal reaksiyonlar için potansiyel enerji eğrilerinin gösterimi (Avcı ve nsan 2018)

2.4.1. Katalizörün zellikleri

Bir katalizörün tanımına dahil edilen n özellik vardır: aktivite, seçicilik ve kararlılık. Bir katalizörün aktivitesi, birim reaktör hacminde veya katalizörün birim kütlesinde birim zamanda dönüştürülen sınırlayıcı reaktan miktarı ile tanımlanır. Başka bir deyişle reaktiflerin ürünlere dönüşümündeki hızıdır. Seçicilik, katalizörün tercih edilen tepkimeyi ne derece desteklediğini gösteren bir parametredir. Seçicilik, arzu edilen ürün mol miktarının, dönüştürülen reaktan mol miktarına oranıdır. Bir katalizörün kararlılığı, zamanla oluşabilecek fiziksel ve kimyasal dönüşümlere direnme kapasitesi ile ilişkilidir. Endüstriyel bir katalizörün ömrü, mekanik, termal ve kimyasal kararlılığı ile belirlenmektedir. Katalizörün mr, kullanıldığı işlemlerde ekonomi açısından çok önem taşımaktadır. Endüstriyel uygulamalar için katalizör tasarımı ve geliştirilmesinde, hedeflenen katalizör özelliklerinin önceliği şu şekilde alınmaktadır: Seçicilik>Kararlılık>Aktivite (Avcı ve nsan 2018, Hoşgün 2018).

2.4.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler katı, sıvı ya da gaz halinde bulunmaktadır. Katalizörler çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. En yaygın kullanılan sınıflandırma homojen katalizörler (katalizör ve substrat aynı fazda) ve heterojen katalizörler (katı katalizör ve gaz veya sıvı halde bir substrat) olarak ikiye ayrılmaktadır (Ranade ve Joshi 2016).

2.4.2.1. Homojen katalizörler

Homojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktanlar aynı fazda bulunmaktadır. Homojen katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlere homojen katalizörler adı verilmektedir. Homojen katalizörler, reaktanlardan biriyle bir kompleks oluşturmakta, oluşan kompleks diğer reaktan ile etkileşime girmekte ve onu ürüne dönüştürmektedir. Homojen katalitik tepkimelerin en büyük dezavantajı, katalizör ve ürünün aynı fazda olmasından dolayı birbirinden zor ayrılmasıdır (Ranade ve Joshi 2016, Hoşgün 2018, Selvitepe 2019).

2.4.2.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalitik tepkimelerde katalizörler ve reaktanlar aynı fazda bulunmamaktadır. Heterojen katalitik tepkimelerde kullanılan katalizörlere heterojen katalizörler adı verilmektedir. Heterojen katalitik işlemlerde kullanılan katalizörlerin çoğu katı şeklindedir. Katalizörün yüzey alanı geniş olması ve reaktanların katalizör yüzeyine kolaylıkla erişebilmesi istenilir (Unnikrishnan ve Srinivas 2016). Heterojen katalitik tepkimelerde, katalizör yüzeyinde oluşan tepkime ile birlikte birkaç adım söz konusudur (Ranade ve Joshi 2016):

- Katalizör-sınır tabakasına dış difüzyon
- Katalizör yüzeyine iç difüzyon
- Katalizör yüzeyinde moleküler adsorpsiyonu
- Yüzey tepkimesi
- Katalizör yüzeyinden desorpsiyon
- Katalizör yüzeyinden uzakta iç difüzyon
- Katalizör-sınır tabakasından uzakta dış difüzyon

Her katalizör tipinin avantaj ve dezavantajları vardır. Homojen ve heterojen katalizörlerin özelliklerinden bazıları Çizelge 2.7’de verilmektedir.

Çizelge 2.7. Homojen ve heterojen katalizörlerin özellikleri (Keçeli 2006)

Özellik	Homojen	Heterojen
Çözünürlük	Çözünür	Çözünmez
Kararlılık	Yüksek sıcaklıkta bozunur	Yüksek sıcaklıkta kararlı
Yapı	Ayrık (bireysel) molekül	Katı bir destek üzerinde metal birikimi
Ürün ayırması	Zor	Kolay
Aktif Bölge	Bir tane aktif bölge	Yüzey
Tepkime koşulları	Düşük sıcaklık ve basınç	Yüksek sıcaklık ve basınç
Seçicilik	İyi	Makul

2.5. Literatür Çalışmaları

NaBH_4 'ün kendi kendine hidrolizinden H_2 üretim hızı, oda sıcaklığında, bir katalizörün varlığı olmadan tatmin edici değildir. Bu nedenle, NaBH_4 hidrolizinin istenilen şekilde gerçekleşebilmesi için bir katalizör kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada, NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen üretimi için katalizör olarak biyobazlı bir atık değerlendirilmiştir. Son yıllarda, biyobazlı maddelerin ve organik veya inorganik atıkların NaBH_4 'den hidrojen üretiminde doğrudan katalizör olarak kullanılabilirdiği görülmektedir. Doğrudan denildiğinde, Pt, Pd, Ni, Co ve Cu gibi değerli metallerinin eklenmesine ihtiyaç duyulmadığı durumlardır. Biyobazlı atıklardan sentezlenen katalizörlerin kullanılması çalışmalarına literatürde az rastlanmaktadır.

Kaya (2020) tarafından yapılan çalışmada, NaBH_4 'ün hidrolizinde kahve telvesi katalizör olarak değerlendirilmiştir. Ön işlem olarak kahve telvesinin yağı çıkarılmış ve sonra farklı asitlerle muamele edilerek aktifleştirilmiştir. Bu şekilde NaBH_4 hidroliz tepkimesinin koşulları optimize edilmiştir. Çıkan sonuçlara göre, maksimum hidrojen üretim hızı $8335.5 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Metalsiz kahve telvesinin NaBH_4 'ten hidrojen üretiminde katalizör olarak kullanılması verimli ve atık değerlendirme açısından önemli olduğu görülmektedir.

Didehban ve arkadaşları (2018) tarafından yapılan çalışmada, heterojen çökeltme yöntemi ile badem bazlı aktif karbon üzerine metal oksitler tutuşturularak farklı katalizörler hazırlanmıştır. Metal olarak Co, Ni ve Cu oksitleri kullanılmıştır. Bu katalizörlerin aktivitesi, tepkime sıcaklığı, NaOH ve NaBH_4 konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı Ni1/Co3/AC

olarak adlandırılan destekli çekirdek-kabuk katalizörü ile tespit edilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi (50 kJ mol^{-1}), hidrojen üretimi için uygun katalizörlerin sentezlendiğini göstermiştir.

Kaya ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada, ZnCl_2 ile muamele edilmiş *Spirulina* mikroalg suşu üzerine CoB (desteklenmiştir ve NaBH_4 'ün metanoliz işleminde katalizör olarak kullanılmıştır. NaBH_4 ve ZnCl_2 konsantrasyonları, Co yüzdesi, tepkime sıcaklığı ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği gibi farklı parametreler incelenmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı $9266 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$, aktivasyon enerjisi ise $31.13 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Rambabu ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada, Hidrotermal olarak sentezlenen palmye yağı atığı bazlı aktif karbon üzerine molibden kükürt (MoS_2/POAC) desteklenmiştir ve NaBH_4 'ün hidroliz işleminde katalizör olarak kullanılmıştır. Kompleks katalizör, POAC ile karşılaştırıldığında termal olarak daha kararlıdır, spesifik yüzey alanında ise azalma göstermiştir. MoS_2/POAC katalizör kompleksi, ticari uygulanabilirlik açısından oldukça ilgi çekicidir ve NaBH_4 hidrolizi yoluyla gelişmiş hidrojen üretimi için potansiyel bir alternatiftir.

Bekiroğulları ve arkadaşları (2019) tarafından yapılan çalışmada, bir ilk olarak NaBH_4 metanoliz işleminde katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere selüloz içeren *C. Vulgaris* mikroalg suşu kullanılmıştır. Mikroalg suşu selülozun protonlanması için farklı konsantrasyonlarda CH_3COOH , H_3PO_4 ve HCl çözeltileri ile modifiye edilmiştir ve üzerine Co iyonları tutuşturulmuştur. Maksimum hidrojen üretim hızı $13215 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$, aktivasyon enerjisi ise $25.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deney Yapılışı

NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretiminde biyobazlı katalizörlerinin kullanılmasının incelendiği bu çalışmada, analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada ihtiyaç duyulan de-iyonize su, Selçuk Üniversitesi İLTEK Araştırma Laboratuvarlarından karşılanmıştır. 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
Hidroklorik asit	HCl	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Asetik asit	CH_3COOH	Sigma-Aldrich	Katalizörün ön işlenmesinde
Nitrik asit	HNO_3	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Fosforik asit	H_3PO_4	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Çinko klorür	ZnCl_2	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Potasyum hidroksit	KOH	Merck	Katalizörün ön işlenmesinde
Sodyum hidroksit	NaOH	Merck	Boehm titrasyon işleminde
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Merck	Boehm titrasyon işleminde
Sodyum hidrojen karbonat	NaHCO_3	Merck	Boehm titrasyon işleminde

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Marka	Kullanım amacı
Bıçaklı Öğütücü	Retsch SM 200	Öğütme işleminde
Titreşimli Elek Sallayıcı	Retsch AS 200 Basic	Eleme işleminde
Manyetik Karıştırıcı	IKA RH Basic 2	Çözeltinin karıştırılmasında
Hassas Terazi	Kern ABJ A01	Gerekli miktarların alınmasında
Su Banyosu	GFL 1086.0	Hidrojen üretiminde
Ettiv	Termal	Kurutma işlemlerinde
Fırın	Magmatherm 1200-10-u8	Yakma işlemlerinde

Kayısı çekirdeği kabuğu atığı (KÇK), Türkiye'nin en fazla kayısı yetiştiriciliği yapılan Malatya ilinden toplanmıştır. Numuneler öğütülmüş ve partikül boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. En yüksek miktarda ele geçen partikül boyutu aralığındaki (63-125 μm) atık deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ayrılmıştır.

NaBH_4 hidrolizinden KÇK kullanılarak hidrojen üretiminde temel basamaklar aşağıda verildiği şekildedir (Kaya 2020).

⇒ Katalizör hazırlanmasında en uygun aktifleştiricinin seçilmesi amacıyla, KÇK farklı aktifleştiriciler ile muamele edilmiştir. Bu amaçla, 2g KÇK, 20 ml 7M HCl, 7M

CH_3COOH , 7M HNO_3 , %30 H_3PO_4 , ağırlıkça %30 ZnCl_2 ve ağırlıkça %30 KOH aktifleştirici çözeltileri ile ayrı ayrı karıştırılmıştır.

⇒ Hazırlanan karışımlar 10 dk. süreyle manyetik karıştırıcıda 300 devir/dk. hızla karıştırılmıştır. Sonrasında 80 °C'deki fırında 24 saat boyunca bekletilmiştir.

⇒ Ön işlemden geçirilmiş örnekler seramik krozelere alınmış ve 300 °C'deki fırında 60 dakika bir süre ile yakılmıştır.

⇒ Üretilen KÇK katalizörü (KÇK_{kat}), kalan aktifleştiricinin uzaklaştırılması için deiyonize su ile yıkanmıştır. 100 °C'deki fırında kurutulan katalizör, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere saklama kaplarına alınmıştır.

⇒ Uygun aktifleştiricinin belirlenmesinin ardından, yüksek verimli katalizör hazırlanması için, aktifleştirici konsantrasyonu (%10, %15, %20, %30, %40), fırın yanma sıcaklığı (150, 200, 300, 400, 500 ve 600 °C) ve yanma süresi (30, 45, 60, 75, 90 ve 120 dk.) parametreleri incelenmiştir.

⇒ Hazırlanan katalizör, NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılmıştır. Bu aşamada, katalizör miktarı (50, 100, 150, 250, 275, 300, 325 ve 350 mg), NaBH_4 konsantrasyonu (%1, %2,5, %5 ve %7,5) ve hidroliz reaksiyon sıcaklığı (30, 40, 50 ve 60 °C) parametreleri ayrı ayrı incelenmiştir.

NaBH_4 'ten hidrojen üretimi deneyleri, su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Üretilen hidrojen hacmi 2 litrelik bir mezür yardımıyla su yer değiştirme yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Başlangıç koşullarında hidroliz deneyleri, 30 °C'de %2,5 NaBH_4 ve 100 mg katalizör ile 10 ml çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tüm ölçümler videoya kaydedilmiş ve iki kere tekrar edilmiştir.

3.2. Karakterizasyon

KÇK ve KÇK_{kat} 'ın kristalografik yapıları, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak X-Işını Difraktometresi (Bruker D8 Advance) cihazı ile incelenmiştir. KÇK ve modifiye edilmiş formlarının yüzey morfolojisi SEM (Zeiss EVO LS 10), partikül boyutu TEM (JEOL JEM-2100 UHR) ve dijital mikroyapı görüntüleme ve analiz sistemi (KAMERAM2 CCD) ile belirlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin fonksiyonel grupları, 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında FT-IR spektroskopisi (Thermo Scientific Nicolet 380) ile analiz edilmiştir. Yüzey fonksiyonel grupların türü ve miktarları Boehm titrasyonu ile analiz edilmiştir (Boehm 1966, Boehm 2002).

KÇK_{kat}'ın içerisinde bulunan karbon, oksijen, hidrojen ve diğer elementlerin yüzdeleri elementel analizi cihazı (Leco TruSpec® CHN model elemental analysis device and S module) ile tespit edilmiştir. ICP-MS (Perkin Elmer NexION® 2000 ICP Mass Spectrometer) cihazı yardımıyla KÇK_{kat}'ın yapısında bulunan Na, Cr, Cu, Zn gibi eser elementlerinin yüzdeleri belirlenmiştir.

3.2.1. Boehm titrasyonu

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların fonksiyonel grupları Boehm titrasyonu yardımıyla incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonlardaki laktonik, fenolik, karboksilik grupların miktarını belirlemek için 1 g aktif karbon, 50 ml 0,1 N NaOH çözeltisi ile 400 rpm karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Aktif karbonlar içerisindeki laktonik ve karboksilik grupların belirlenmesi işleminde 1 g aktif karbon 50 ml 0,1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile 400 rpm karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Aktif karbonlar içerisindeki karboksilik grupların belirlenmesi işleminde ise 1 g aktif karbon 50 ml 0,1 N NaHCO₃ çözeltisi ile 400 rpm karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzülmüş, 0,1 N HCl ile titrasyon işlemi yapılmıştır. Boehm titrasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesinde aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır (Özdemir 2008).

$$\text{SAFG} = 0.1 \times f \times (T_b - T) \times 2.5 \times w^{-1} \quad 3.1$$

Burada;

SAFG= Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g⁻¹)

T_b = 0,1 mol l⁻¹ HCl blank deneylerde titrasyon miktarı (ml)

T = Farklı çözeltilerde 0,1 N HCl titrasyonu ile harcanan miktar (ml)

w = Aktif karbon miktarı (g)

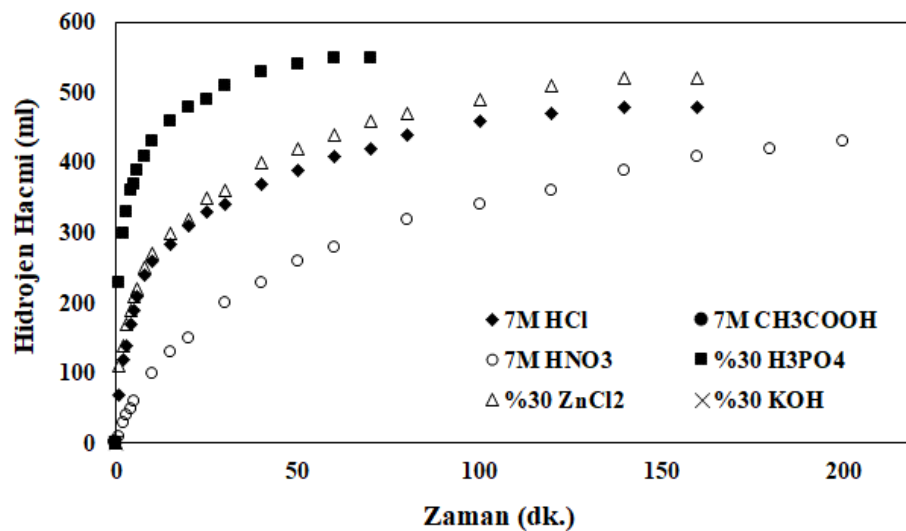
3.2.2. Termogravimetrik analizi

TGA tekniğine göre madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir (Özdemir 2008).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Aktifleştirici Çözeltinin Etkisi

DeneySEL çalışmalara aktifleştirici türünün belirlenmesi ile başlanmıştır. Hidroliz işlemi için sıcaklık 30 °C, NaBH₄ konsantrasyonu %2,5 ve katalizör miktarı 100 mg KÇK_{kat} sabit olacak şekilde deneyler yürütülmüştür. Farklı asitler, baz ve tuz (7M HCl, 7M HNO₃, 7M CH₃COOH, %30 H₃PO₄, %30 ZnCl₂, %30 KOH) ile muamele edilerek (ön işlem süresi 24 sa., fırında yanma sıcaklığı 300 °C, fırında yanma süresi 60 dk.) hazırlanan KÇK_{kat}'ün hidrojen elde edilebilirlik aktivitesi Şekil 4.1'de verildiği gibidir.



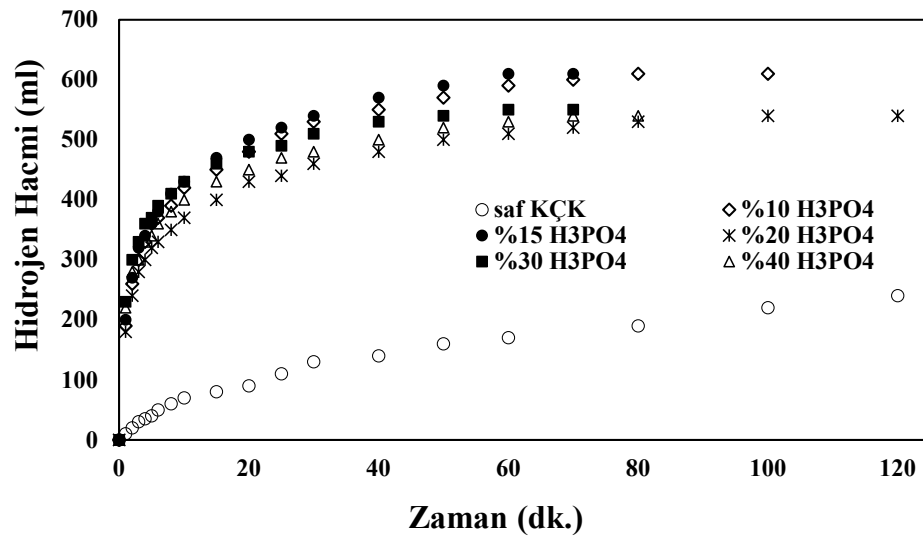
Şekil 4.1. Farklı yapıdaki aktifleştiriciler için elde edilen hidrojen miktarının zamanla değişimleri (%2,5 NaBH₄, $w_{\text{katalizör}} = 100$ mg, $T = 30$ °C, $V_{\text{su}} = 10$ ml)

HCl, çalışılan asitler arasındaki en güçlü asittir ve HCl ile muamele edilerek hazırlanan KÇK_{kat}'ın asidik gücünün değerlerine kıyasla daha etkili olması beklenilmektedir. Ancak, %30 H₃PO₄ ile muamele edilerek hazırlanan KÇK_{kat}'ün farklı asitler, baz ve tuz ile muamele edilen diğer katalizörlerden daha iyi aktivite gösterdiği görülmektedir. NaBH₄ hidrolizinden elde edilmesi beklenen teorik hidrojen miktarına, %30 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat} için yaklaşık 60 dk. içinde erişilirken, diğer hidroliz reaksiyonları daha uzun sürede gerçekleşmiştir. H₃PO₄, üç asidik sabitli bir asittir. İlk sabit (K_{a1}) yaklaşık 10^{-2} 'dir ve diğer iki sabit (K_{a2} , K_{a3}) ise daha düşük değerlerdedir (Selvitepe 2019). H₃PO₄'ün yapısında bulunan hidrojen ve katalizörün yüzeyine bağlı olan fosfor grupları, NaBH₄ hidrolizinin hızlanmasında aktif bir rol

oynamaktadırlar (Selvitepe 2019, Saka ve ark. 2020). 7M CH_3COOH ve %30 KOH ile muamele edilerek hazırlanmış $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ varlığında NaBH_4 hidrolizinden herhangi bir hidrojen üretimi gerçekleşmemiştir. Bu nedenle, %30 H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanmış $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ dikkate alınarak sonraki aşamalara geçilmiştir.

4.2. Aktifleştirici Konsantrasyonunun Etkisi

H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanmış $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ 'ın katalitik aktivitesi üzerine H_3PO_4 konsantrasyonunun (%10, %15, %20, %30 ve %40) etkisinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Bu aşamada, ön işlem süresi 24 sa., fırında yanma sıcaklığı 300 °C ve fırında yanma süresi 60 dk. olarak sabit alınmıştır.



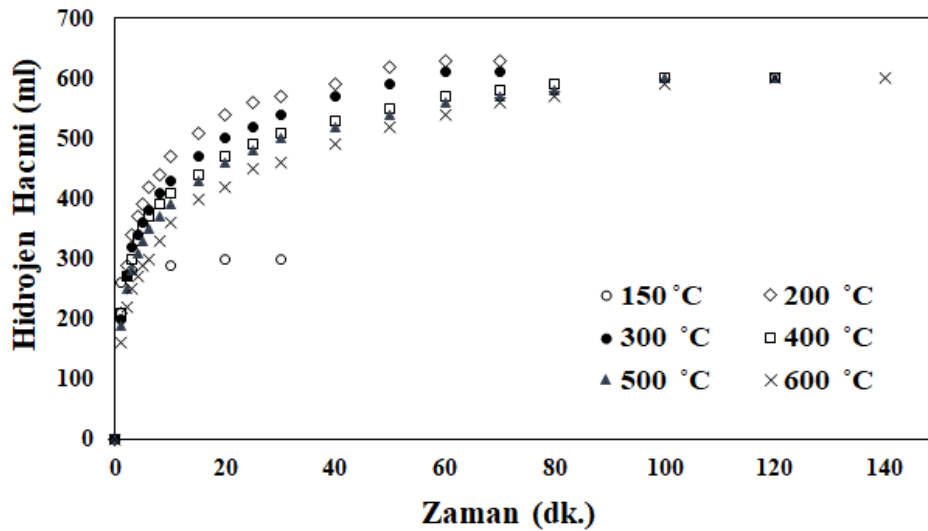
Şekil 4.2. Farklı H_3PO_4 konsantrasyonları için elde edilen hidrojen miktarının zamana bağlı olarak değişimleri (%2,5 NaBH_4 , $W_{\text{katalizör}} = 100$ mg, $T = 30$ °C, $V_{\text{su}} = 10$ ml)

%15 H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanmış $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$, farklı konsantrasyonlara sahip H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanmış diğer katalizörlerden daha iyi aktivite göstermiştir. Hidroliz reaksiyonunun tamamlanma süresinin, H_3PO_4 konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi, yüksek H_3PO_4 konsantrasyonları nedeniyle $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ yapısında deformasyonların ortaya çıkmasıdır. Hidrojen üretim hızı/miktarı bu deformasyonlardan olumsuz etkilenmektedir (Selvitepe ve ark. 2019).

H_3PO_4 konsantrasyonunun belirlenmesinin ardından 8 ve 48 saatlik ön işlem sürelerinin $NaBH_4$ hidrolizi üzerine etkisi de incelenmiştir. Ancak 24 sa.' lik ön işlem süresinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel sebebinin, 8 sa.' lik ön işlem süresinin yüzeyin beklenen özellikleri sağlayabilecek duruma gelmesi için yeterli olmamasından ve 48 sa.' lik ön işlem süresinin ise yüzeyde deformasyona yol açmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3. Fırında Yanma Sıcaklığının Etkisi

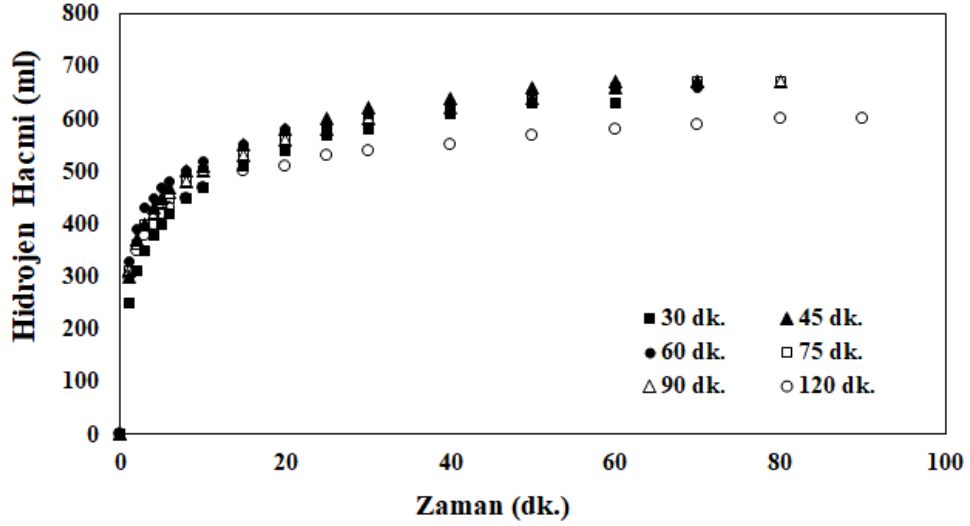
Yanma sıcaklığının $NaBH_4$ hidroliz reaksiyonundan hidrojen üretimi üzerine etkisi, farklı fırında yanma sıcaklıkları için (150, 200, 300, 400, 500 ve 600 °C) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. En iyi katalitik aktivite, 200 °C'de yakılan %15 H_3PO_4 ile muamele edilerek hazırlanan $K\check{C}K_{kat}$ için elde edilmiştir (ön işlem süresi 24 sa., fırında yanma süresi 60 dk.). 150 °C'lik yakma sıcaklığının mikro gözenek oluşumu için yeterli olmadığından düşük hidrojen üretim hızı söz konusudur. 200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, oluşan mikro gözeneklerin çökmesi nedeniyle yüzey alanının azaldığı ve buna bağlı olarak hidrojen üretim hızının azaldığı düşünülmektedir (Jeong ve ark. 2005).



Şekil 4.3. Farklı fırın yanma sıcaklıkları için zamana bağlı olarak hidrojen üretilen miktarının değişimi (%2.5 $NaBH_4$, $w_{katalizör} = 100$ mg, $T = 30$ °C, $V_{su} = 10$ ml)

4.4. Yanma Süresinin Etkisi

Fırında yanma süresinin (30, 45, 60, 75, 90 ve 120 dk.) %15 H₃PO₄ ile muamele edilerek hazırlanmış KÇK_{kat}'ın (yanma sıcaklığı 200 °C) aktivitesine etkisi incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Üretilen hidrojen miktarının değişik fırın yanma sürelerine bağlı olarak değişmesi (%2.5 NaBH₄, w_{katalizör} = 100 mg, T = 30 °C, V_{su} = 10 ml)

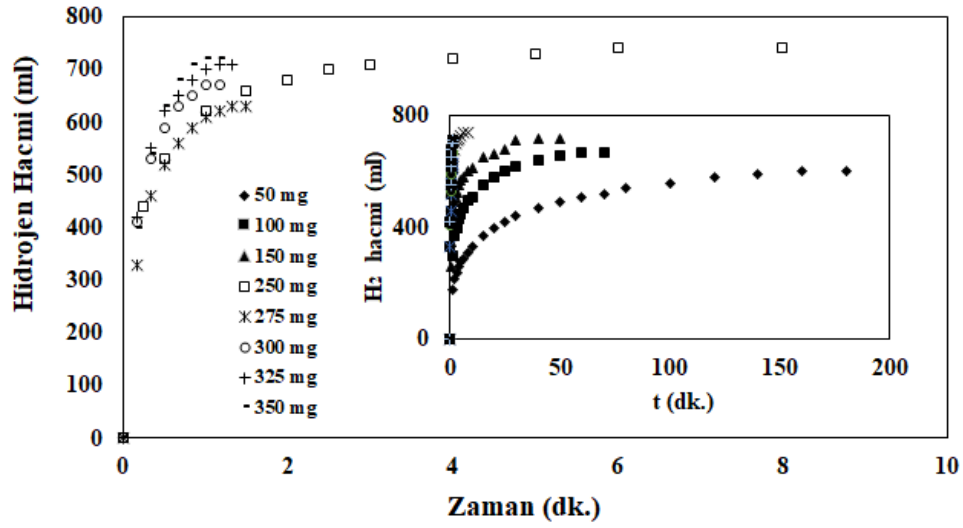
Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, fırında 45 dk. yanma süresine maruz bırakılan KÇK_{kat}, en iyi katalitik aktiviteye sahiptir. Fırında yanma süresinin artması hidrojen üretim hızı/miktarı üzerine olumsuz etkiye sahiptir. Bu durum muhtemelen, daha uzun fırın yanma sürelerinin bazı gözeneklerin büyümesine ve hatta çökmesine neden olmasından kaynaklanmaktadır (Jeong ve ark. 2005, Loghmani ve Shojaei 2013).

Çalışmanın sonraki aşamasına %15 H₃PO₄ ile 24 saat ön işleme tabi tutulmasının ardından, fırında 200 °C yanma sıcaklığında 45 dk. yakılarak hazırlanmış KÇK_{kat} kullanılarak NaBH₄ hidrolizi için en uygun parametrelerin araştırılması ile devam edilmiştir.

4.5. Katalizör Miktarının Etkisi

Deneysel çalışmanın bu kısmında, KÇK_{kat} miktarının (50, 100, 150, 250, 275, 300, 325 ve 350 mg) hidrojen üretim hızı/miktarı üzerine etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.5). En iyi katalitik aktivite 300 mg katalizör miktarı için elde edilmiştir. Bu durumun

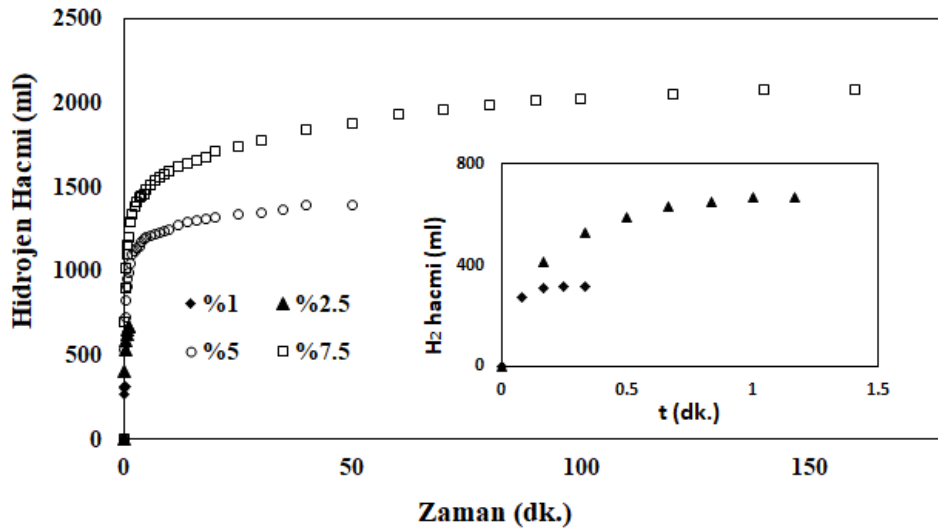
muhtemel sebebinin yüzey üzerinde yer alan aktif merkez sayısının artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat} miktarının, 30 °C'de ve %2.5 NaBH₄ hidrolizinden hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi

4.6. NaBH₄ Konsantrasyonunun Etkisi

NaBH₄ çözeltisi konsantrasyonunun (%1, %2.5, %5, %7.5) hidrojen üretim hızı/miktarı üzerindeki etkisini belirlemek için 300 mg KÇK_{kat} kullanılarak, deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. 30 °C'de %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş 300 mg KÇK_{kat} ile NaBH₄ konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi

Daha yüksek bir NaBH₄ konsantrasyonunun daha fazla hidrojen yoğunluğu sağladığı Şekil 4.6'dan görülmektedir. NaBH₄ konsantrasyonu yüksek olan reaksiyonda, çözeltinin viskozitesindeki artış (Jeong ve ark. 2005) ve NaBH₄ hidroliz reaksiyonunun bir yan ürünü NaBO₂ ile katalizör yüzeyinin kaplanması/bloke edilmesi (Loghmani ve Shojaei 2013, Didehban ve ark. 2018) nedeniyle yavaş bir hidrojen üretim hızı söz konusudur. Hidrojen üretim hızı, %1 NaBH₄ konsantrasyonu için 20,199 ml dk⁻¹ g_{kat}⁻¹ olarak en yüksek değerde elde edilmiştir.

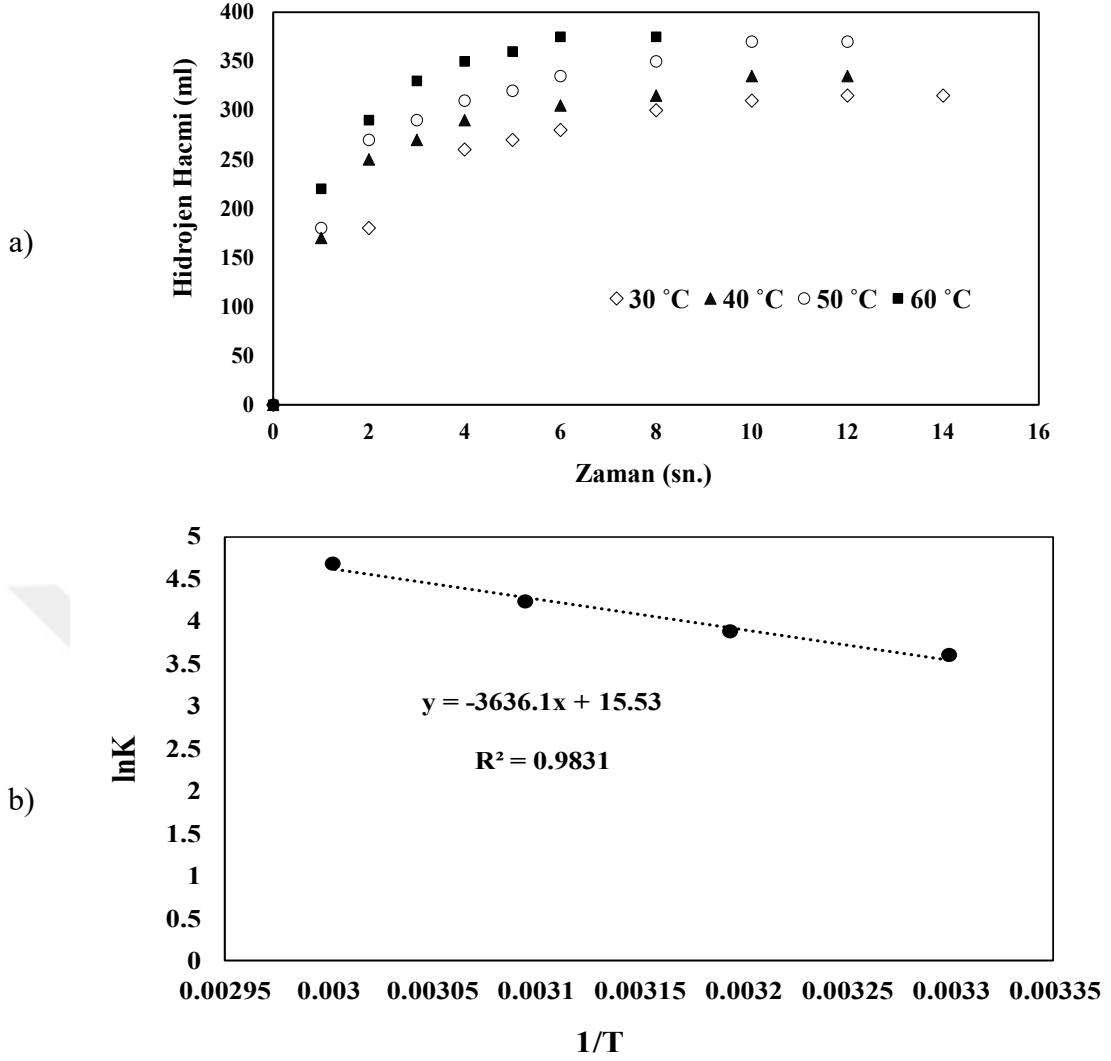
4.7. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Sıcaklık, NaBH₄ hidroliz reaksiyonunda kritik bir rol oynamaktadır. %15 H₃PO₄ ile muamele edilerek hazırlanmış, 300 mg KÇK_{kat} kullanılarak %1 NaBH₄ çözeltisi için sıcaklığın (30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C) hidrojen üretim hızı/miktarı üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.7a). Beklendiği gibi, artan sıcaklık hidrojen üretim hızını/miktarını artırmıştır. Her sıcaklık deneyi 20 saniyeden daha kısa sürede tamamlanmıştır. Sıcaklık 30 °C'den 60 °C'ye yükseltildiğinde, hidrojen üretim hızı 20,199 ml dk⁻¹ g_{kat}⁻¹'den 44,333.33 ml dk⁻¹ g_{kat}⁻¹ değerine yükselmiştir.

Arrhenius Denklemi (Eşitlik. 4.1) (Baytar 2018) kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değeri 30.23 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 4.7b).

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (4.1)$$

Mevcut çalışmada hazırlanan katalizörün hidrojen üretim hızlarının önceki çalışmalarda hazırlanan katalizörler ile karşılaştırılması Çizelge 4.3'te verilmiştir. Sonuçlar, bu çalışmanın hidrojen üretim hızının literatürde bulunan sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermiştir.



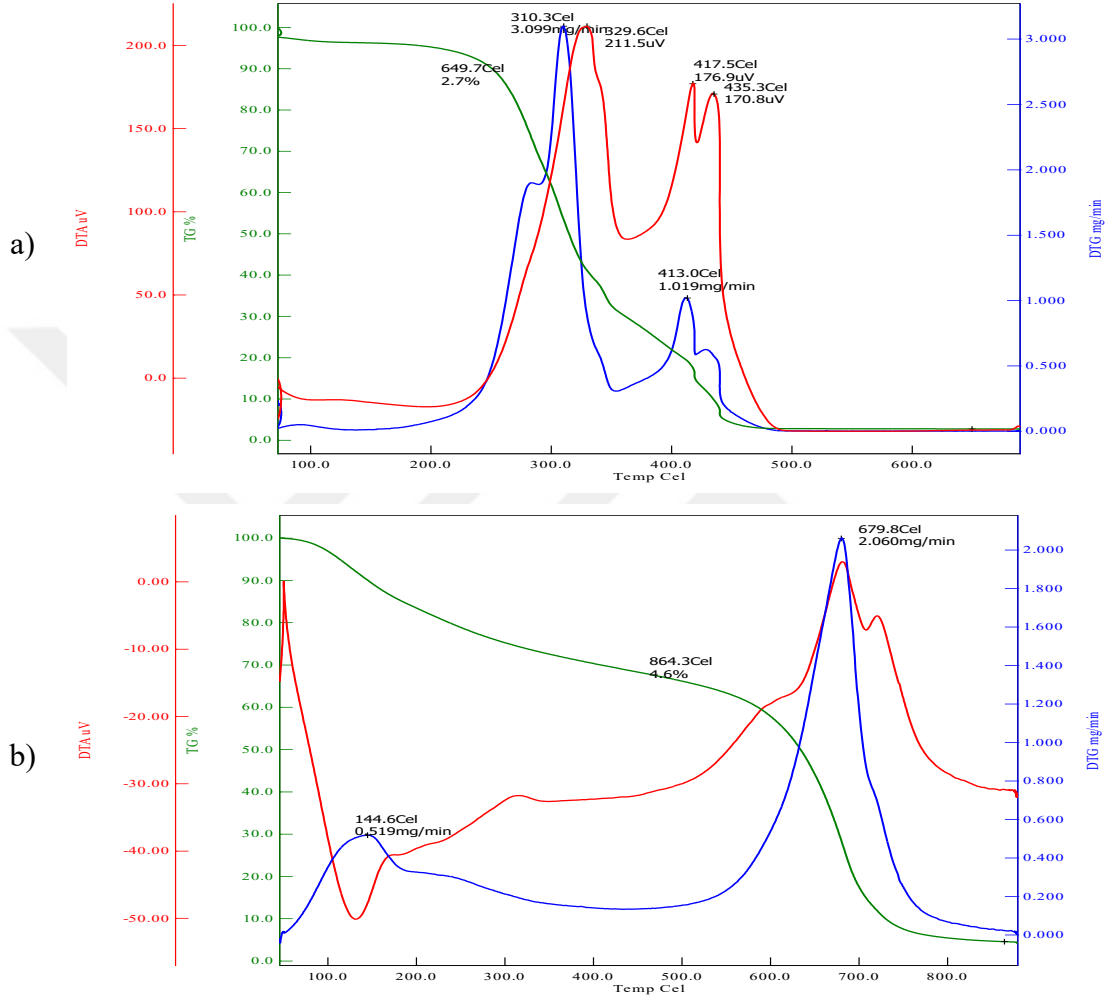
Şekil 4.7. a) %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş 300 mg KÇK_{kat} ve %1 NaBH₄ çözeltisi hidrolizi ile sıcaklığın hidrojen üretim hızı üzerindeki etkisi, b) Arrhenius grafiği

Çizelge 4.1. NaBH₄'ün hidrolizi için çeşitli katalizörlerin katalitik performanslarının karşılaştırılması

Katalizör	Hidrojen üretim hızı (mL min ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Kaynaklar
Ni1/Co3/AC	658.8	(Didehban ve ark. 2018)
MoS ₂ /POAC	1,170.66	(Rambabu ve ark. 2019)
1M CH ₃ COOH ile işlenmiş DSCG _{kat}	3,171.4	(Kaya 2020)
SSMS-CH ₃ COOH-NiB (30 wt%)	3,407	(Kaya 2019)
100% H ₃ PO ₄ ile işlenmiş SCG _{kat}	8,335.5	(Kaya 2020)
SSMS-ZnCl ₂ -CoB	9,266	(Kaya ve ark. 2019)
HCl ile işlenmiş Co-B/C.Vulgaris microalgal suşu	13,215	(Bekiroğullari ve ark. 2019)
15% H₃PO₄ ile işlenmiş KÇKÖ_{kat}	20,199	Bu çalışma

4.8. Termogravimetrik (TD, DTG, DTA) Analiz

KÇK ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK'nın kuru hava atmosferindeki termal davranışları analiz edilmiştir. TGA eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. (a) KÇK ve (b) %15 H₃PO₄ ile muamele edilen KÇK'nın kuru hava atmosferindeki termal davranışları

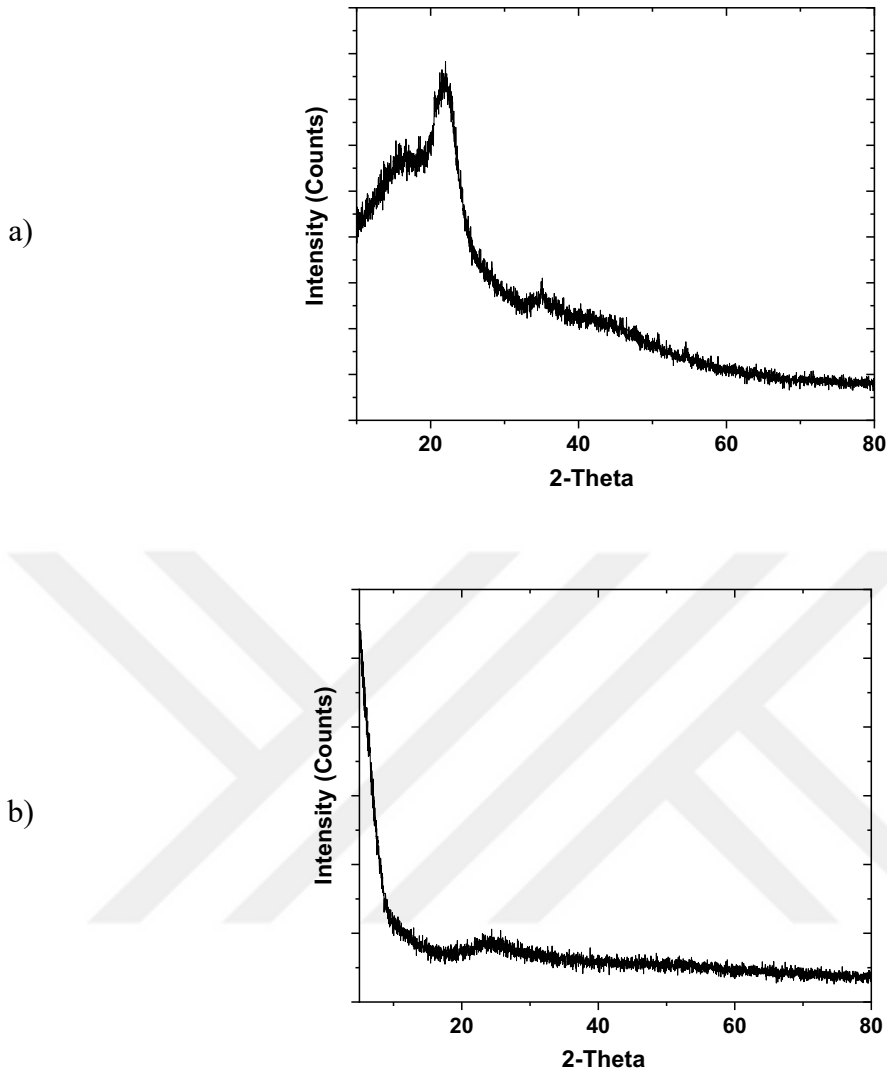
KÇK'nın kütle kayıplarının davranışı TD, DTG ve DTA eğrileri ile verilmiştir (Şekil 4.8a). Kuru hava atmosferinin sıcaklığı, 5 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından 700 °C'ye kadar artırılmıştır. Şekil 4.8a'da görülebileceği gibi, 200 °C'nin altında kütle değişimi ihmal edilebilir düzeydedir. KÇK'nın termal bozunması iki aşamada gerçekleşmiştir. İkinci aşama da iki farklı alt aşamada gerçekleşmiştir. Birinci bozunma aşaması 200 °C'de başlamış, 310 °C'de maksimum göstermiş ve 350 °C'de sona ermiştir. İkinci bozunma aşaması 350 °C ile 500 °C arasında gerçekleşmiştir. TG

ve DTG eğrilerindeki bu davranış aynı şekilde DTA'nın ekzotermik pikleri ile desteklenmektedir. Başlangıçtan son aşamaya kadar numunedeki tüm kütle kaybı %99 civarındadır.

%15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK'nın kütle kayıplarının davranışı TD, DTG ve DTA eğrileri ile verilmiştir (Şekil 4.8b). Kuru hava atmosferinin sıcaklığı, 5 °C min⁻¹ ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından 700 °C'ye kadar artırılmıştır. Şekil 4.8b'den görülebileceği gibi, bu şartlardaki numunenin bozunması temel olarak iki aşamada gerçekleşmiştir. Birinci bozunma aşamasında ortam şartlarında başlamış, 144 °C'de maksimum pik göstermiş ve yaklaşık 400 °C'de sonlanmıştır. Bu birinci aşamadaki kütle kaybı %30 civarındadır. KÇK ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK numuneleri arasındaki fark bu pikteki davranıştan kaynaklanmıştır. Optimum fırın sıcaklığının 200 °C olmasının sebebi H₃PO₄'ten kaynaklanan etkinin birinci bozunma aşamasının sıcaklık aralığında olmasındandır. İkinci aşamasında, termal bozunma 400 °C'de başlamış, 679 °C'de maksimum pik göstermiş ve 800 °C'de sonlanmıştır. Kütle kaybı %99 civarındadır. %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK'nın ortam sıcaklığından 800 °C'ye kadar olan termal bozunmasında TG eğri davranışı TGG ve DTA eğrileri ile uyumlu bir şekilde birbirini destekler niteliktedir.

4.9. Kompleks Katalizörlerin Kristal Yapı Analizi (XRD)

KÇK (a) ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat}'ın (b) XRD analizleri Şekil 4.9'da (2θ = 5°-80° aralığında) gösterilmektedir. KÇK için selüloz yapısını gösteren tipik pik 2θ = 22°, Şekil 2a'da açıkça görülmektedir (Khodadadi ve ark. 2017). Ancak, selüloza yönelik bu karakteristik pikin %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat} için kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.9b). H₃PO₄ ile muamele edilmesi ve fırında yakma işlemi kristal yapıyı amorf bir yapıya dönüştürme şeklinde etkilemiştir. Katalizörün ortalama parçacık büyüklüğü 1.44 nm olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar Debye - Scherrer denklemi kullanılarak yapılmıştır (Pimachev ve ark. 2017).

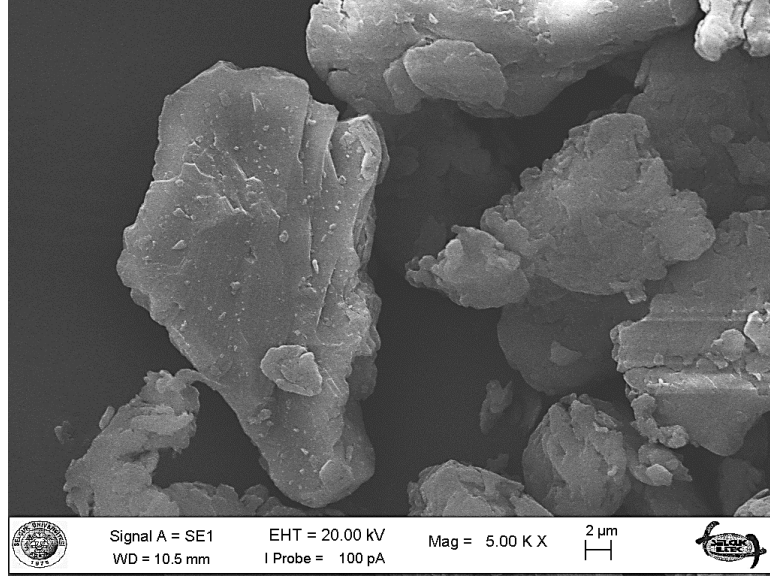


Şekil 4.9. KÇK (a) ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) için XRD analizi

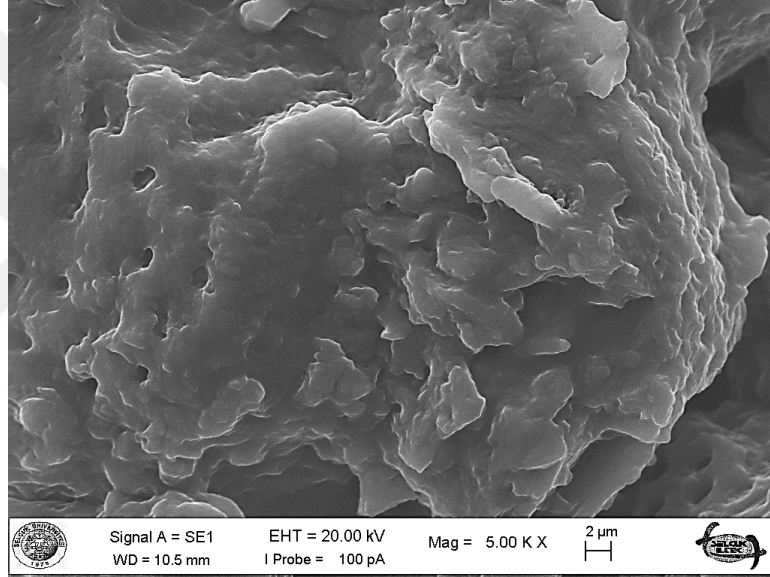
4.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

KÇK (a), %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilerek hazırlanmış KÇK_{kat}'ın (c) SEM görüntüleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir. KÇK'nin SEM görüntülerine göre, düz ve pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.10a). Şekil 4.10 (b, c)'de görüldüğü gibi, H₃PO₄ ile muamele edildikten sonra, gözenekli yapı ve yüzey bozunmasının olduğu belirlenmiştir. Yanma işleminden sonra homojen bir yüzey oluşmuştur (Şekil 4.10c). SEM görüntüleri ayrıca, KÇK'nin H₃PO₄ ile muamele edilme işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini de göstermiştir.

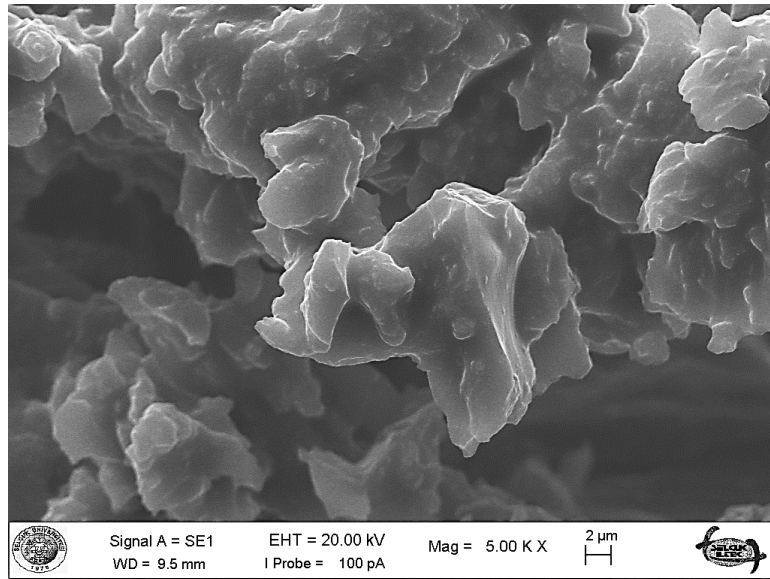
a)



b)



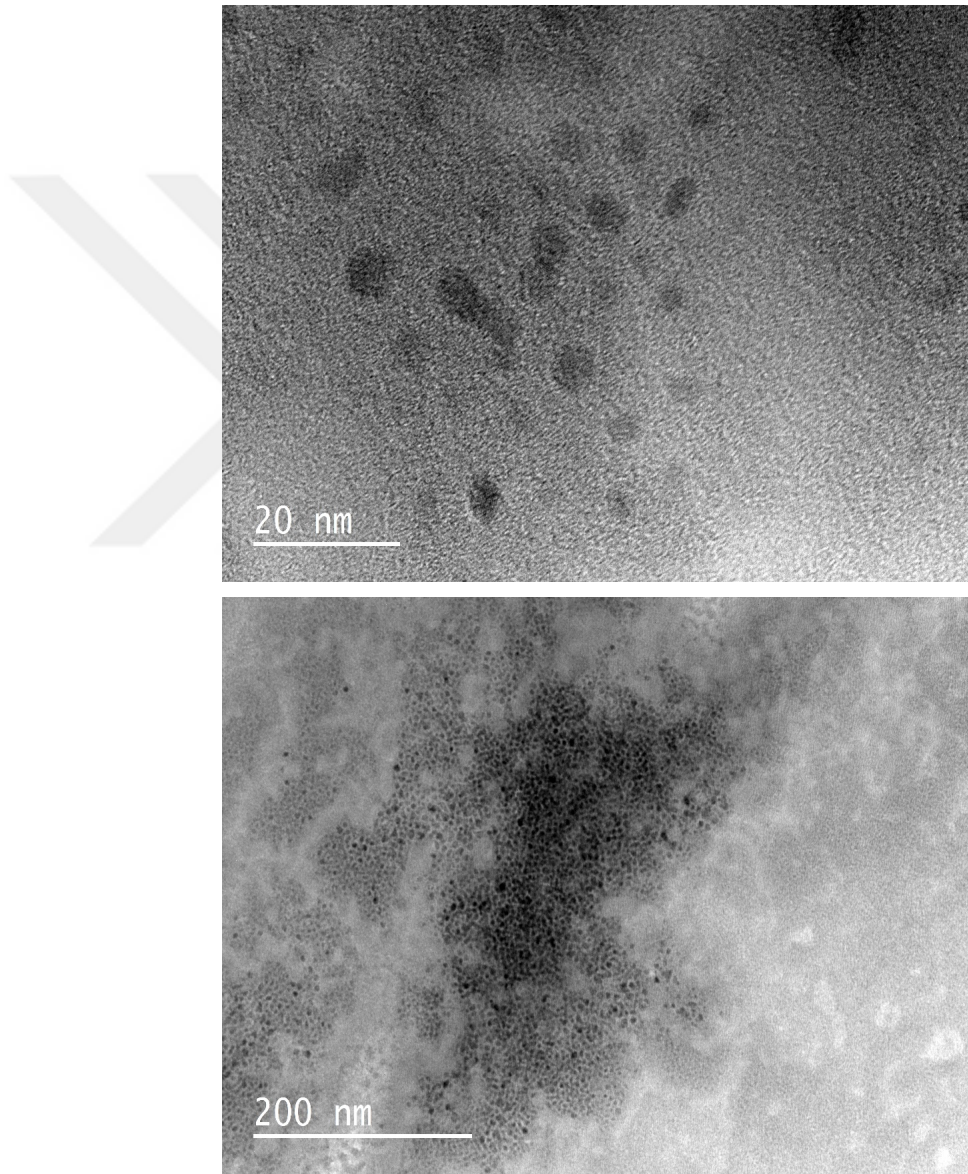
c)



Şekil 4.10. KÇK (a), %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş $KÇK_{kat}$ 'ın SEM görüntüleri

4.11. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Analizi

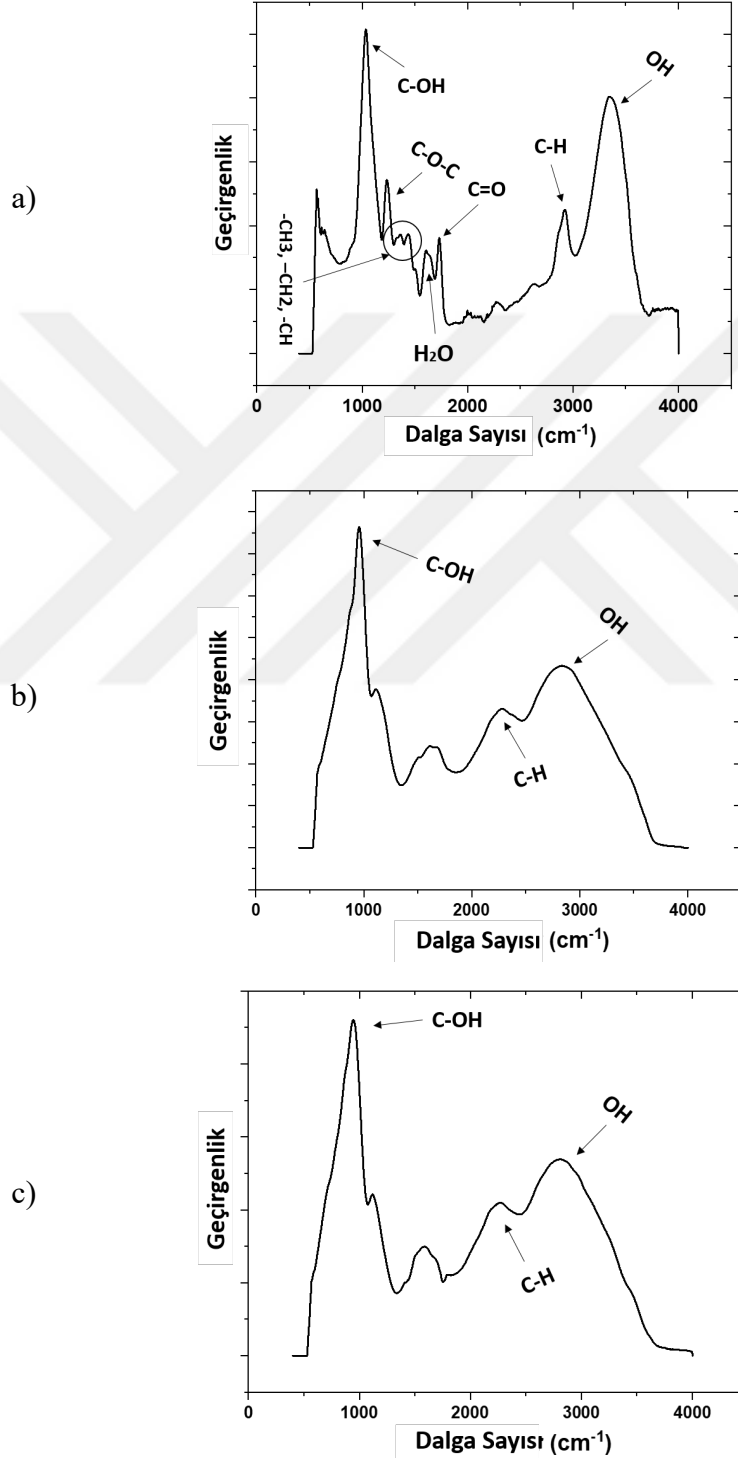
%15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK_{kat}'ın TEM görüntüleri, Şekil 4.11'de verilmiştir. Kameram Mikroyapı görüntüleme ve analiz sistemi (ver. 3.4.0.0) ile ortalama partikül boyutu 1.989 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, XRD Analizi ile Debye-Scherrer Denkleminde hesaplanan ortalama parçacık boyutu ile uyumludur. Sonuçlar KÇK_{kat}'ın nano boyutta olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK_{kat}'ın TEM görüntüleri

4.12. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek için, KÇK'nın FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12, KÇK (a), %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat}'ın FT-IR analizini göstermektedir.



Şekil 4.12. KÇK (a), %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK (b) ve %15 H₃PO₄ ile muamele edilmiş KÇK_{kat}'ın (c) FT-IR analizi

Şekil 4.12a'da 1037 cm^{-1} dalga sayısında C-OH titreşimlerini temsil eden dar bir tepe noktası görülmektedir. Ayrıca, 1355 , 1586 ve 1037 cm^{-1} dalga sayılarında görülen sinyaller sırasıyla C-O-C titreşimleri, H_2O ve karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) ile ilişkilidir (Bordbar Khiabani ve ark. 2018, Salimkhani ve ark. 2020). Ek olarak, 2897 ve 3321 cm^{-1} dalga sayılarında da gözlemlenen geniş pik noktaları, C-H bağları ve OH^- fonksiyonel grupları ile ilişkilidir (Khodadadi ve ark. 2017, Demir ve ark. 2019). Şekil 4.12(b ve c)'de görüldüğü gibi, 1037 cm^{-1} dalga sayısında C-OH titreşimlerinin piki, H_3PO_4 ile muamele edilmenin ardından varlığını sürdürmektedir. C-H bağları ve OH^- fonksiyonel gruplarını temsil eden piklerde %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK (Şekil 4.12b) ve %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK_{kat} (Şekil 4.12c) için bir yoğunluk azalması belirlenmiştir. 1300 - 2000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki pikler ise, H_3PO_4 ile muamele işleminin ardından kaybolmuştur.

4.13. Boehm Titrazyonu Analizi

Yüzey fonksiyonel gruplarının miktarları Boehm titrazyonu analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. KÇK ve %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK_{kat} için Boehm titrazyonu analizi

	Karboksilik (mmol g-1)	Laktonik (mmol g-1)	Fenolik (mmol g-1)	Toplam asidik (mmol g-1)
KÇK	0.16	0.43	0.74	1.32
%15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş KÇK _{kat}	0.006	0.001	0.42	0.43

Karbonlu materyalin yapısındaki mevcut yüzey fonksiyonel gruplar, asidik yüzey oksit grupları ve bazik yüzey oksit grupları olmak üzere ikiye ayrılabilir. Karboksilik, laktonik ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. Boehm titrazyonu analizine göre asidik yüzey oksit grupları NaOH, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum bikarbonat (NaHCO_3) gibi farklı bazlarla nötrale edilerek, bazik yüzey oksit grupları ise HCl ile nötrale edilerek belirlenmektedir. NaHCO_3 sadece karboksilik grupları nötrale ederken, Na_2CO_3 , karboksilik ve laktonik grupları, NaOH ise karboksilik, laktonik ve fenolik grupları nötrale etmektedir.

Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO_3 etkileşimi ile, laktonik gruplar Na_2CO_3 etkileşimi ile fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir.

Boehm titrasyonu analizi sonucu belirlenen fonksiyonel gruplar incelendiğinde, KÇK yapısında karboksilik gruplar 0.16 mmol g^{-1} , laktonik grupları 0.43 mmol g^{-1} ve fenolik grupları ise 0.74 mmol g^{-1} değerindedir. KÇK_{kat} 'ın yapısındaki asidik fonksiyonel grupların ise azaldığı görülmektedir. KÇK_{kat} 'ın yapısındaki karboksil grupları $0.031 \text{ mmol g}^{-1}$, laktonik grupları ise $0.005 \text{ mmol g}^{-1}$ olarak oldukça düşük miktardadır. Katalizör yapısındaki asidik fonksiyonel gruplarının büyük kısmını fenolik yüzey oksit grupları (0.42 mmol g^{-1}) oluşturmaktadır.

4.14. Elementel Analizi ve ICP-MS Sonuçları

KÇK'nın elementel analizi CHNS elementel analizi ve ICP-MS analizi ile ölçülmüştür. Saf KÇK'nın içindeki karbon, oksijen, hidrojen ve kükürt yüzdeleri Çizelge 4.3'te verilmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi, KÇK'nın ana elementleri olan K, Mg ve Fe, katalizör üretimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve karbonun %39.5 ile ana bileşen olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen ve kükürt sırasıyla %4.98 ve %0.0403 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. KÇK için elementel analizi ve ICP-MS sonuçları

Elementel Analizi		ICP-MS	
Organik Bileşikler	% (Yüzde)	Eser Elementler	% (Yüzde)
C	39.5	Na	0.0272
H	4.98	Mg	0.0298
O	54.77	K	0.2081
Diğer (Zn, K, Ca, Fe, P, Al, S, Ni)	0.75	Ca	0.0877
		Cr	0.0001
		Mn	0.0004
		Fe	0.0258
		Cu	0.0008
		Zn	0.0007
		B	0.0004
		Pb	0.0005
		P	0.0219
		S	0.0403

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında biyobazlı atık olan öğütülmüş kayısı çekirdeği kabuğu (KÇK) NaBH_4 hidroliz işleminde katalizör olarak kullanılmıştır. Aktifleştirilmesi için çeşitli asit (HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4), tuz (ZnCl_2) ve baz (KOH) çözeltileri ile muamele edilmiştir. Katalizörün sentezlenmesinde aktifleştirici çeşidi, asit konsantrasyonu, fırın sıcaklığı ve süresi, katalizör miktarı, NaBH_4 konsantrasyonu ve hidroliz reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Sentezlenen kayısı çekirdeği kabuğu katalizörü (KÇK_{kat}), ICP-MS, element analiz, TGA, XRD, FT-IR, Boehm titrasyonu, TEM, Partikül boyut analizi ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. NaBH_4 hidrolizinde kullanılan KÇK_{kat} için hidrojen üretim hızları ve aktivasyon enerjisi belirlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Aktifleştiriciler arasında en iyi aktiviteyi gösteren H_3PO_4 olduğu tespit edilmiştir. H_3PO_4 'ün yapısında bulunan hidrojen ve katalizörün yüzeyine bağlı olan fosfor grupları, NaBH_4 hidrolizinin hızlanmasında aktif bir rol oynamaktadırlar.
2. H_3PO_4 'ün konsantrasyonu incelendiğinde KÇK_{kat} 'ün en iyi aktivitesi %15 olduğu görülmüştür. Saf KÇK kullanıldığında hidrojen üretim hızının çok yavaş olduğu görülmüştür. Yüksek H_3PO_4 konsantrasyonları KÇK_{kat} 'ün yapısında deformasyonlar meydana getirdiği SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir. Bu deformasyonlar hidrojen üretim hızını olumsuz etkilemiştir.
3. En verimli yanma sıcaklığının $200\text{ }^\circ\text{C}$ olduğu tespit edilmiştir. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, önceki aşamalar sırasında oluşan mikro gözeneklerin çökmesi nedeniyle yüzey alanı azalmıştır.
4. 45 dakika boyunca yakılan KÇK_{kat} , farklı zaman dizilerinde yakılan diğer KÇK_{kat} katalizörlerinden daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Daha uzun fırın yanma süreleri bazı gözeneklerin büyümesine ve hatta çökmesine neden olmuştur.
5. NaBH_4 hidrolizinden hidrojen üretimi için kullanılan katalizör miktarının çok etkili olduğu bulunmuştur. En iyi katalitik aktivite performansı 300 mg katalizör miktarı için bulunmuştur.

6. Daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonunun daha fazla hidrojen yoğunluğu sağladığı tespit edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızı, %1 NaBH_4 konsantrasyonu için $20,199 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ olarak bulunmuştur. NaBH_4 konsantrasyonu yüksek olan reaksiyonlarda, çözeltinin viskozitesindeki artış nedeniyle yavaş bir hidrojen üretim kinetiği görülebilir.
7. Sıcaklık, NaBH_4 hidroliz reaksiyonunda kritik bir rol oynamaktadır. Artan sıcaklık hidrojen üretim sürecini hızlandırmıştır. Sıcaklık $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildikçe, hidrojen üretim hızı $20,199 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ 'den $44,333.33 \text{ ml dk}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ 'e değişmiştir.
8. Aktivasyon enerjisi değeri %15 H_3PO_4 ile muamele edilmiş $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ için $30.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.
9. $\text{K}\check{\text{C}}\text{K}_{\text{kat}}$ 'ün sentezlenmesinin en iyi şartları şu şekildedir: %15 H_3PO_4 ile muamele edilir; $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 45 dakika boyunca yakılır; 300 mg katalizör %1 NaBH_4 çözeltisi ile istenilen sıcaklıkta reaksiyona sokulur.

5.2 Öneriler

Hidrojen gazının çok değerli olduğu bilinmektedir. NaBH_4 'ün hidrolizinden hidrojen gazının verimli bir şekilde üretilmesi için araştırmacılar tarafından sürekli çalışmalar yapılmaktadır. NaBH_4 'ün hidrolizi için genelde metal içeren katalizörler kullanılmaktadır. Bu çalışmanın ana prensibi atık olan bir maddeyi katalizör olarak değerlendirebilmektir. Çıkan sonuçlara göre, kayısı çekirdeği kabuğu atığının NaBH_4 'ün hidrolizinde etkili bir katalizör olduğu görülmektedir. Atıkların değerlendirilmesi sağlık ve çevre temizliği açısından çok önemli olduğu bir gerçektir. O yüzden, ileriki çalışmalarda kayısı çekirdeği kabuğu atığı gibi benzer katı tarımsal atıkları da değerlendirilebilir (Özdemir 2008).

KAYNAKLAR

- Acar, C.ve Dincer I. (2018). 1.13 Hydrogen Energy. Comprehensive Energy Systems: 568-605.
- Acar, C.ve Dincer I. (2018). 3.1 Hydrogen Production. Comprehensive Energy Systems: 1-40.
- Akbayrak, S., Tanyıldızı S., Morkan İ.ve Özkar S. J. i. j. o. h. e. (2014). "Ruthenium (0) nanoparticles supported on nanotitania as highly active and reusable catalyst in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane." 39(18): 9628-9637.
- Al-Thabaiti, S. A., Khan Z.ve Malik M. A. (2019). "Bimetallic Ag-Ni nanoparticles as an effective catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy 44(31): 16452-16466.
- Avci, A. K.ve Önsan Z. I. (2018). 2.16 Catalysts. Comprehensive Energy Systems: 475-523.
- Baytar, O. (2018). "Investigation of High-Activity Activated Carbon-Supported Co-Cr-B Catalyst in the Generation of Hydrogen from Hydrolysis of Sodium Borohydride." Acta Chim Slov 65(2): 407-415.
- Bekiroğullari, M., Kaya M.ve Saka C. (2019). "Highly efficient Co-B catalysts with Chlorella Vulgaris microalgal strain modified using hydrochloric acid as a new support material for hydrogen production from methanolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy 44(14): 7262-7275.
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups: 179-274.
- Boehm, H. P. (2002). "Surface oxides on carbon and their analysis a critical assessment." Carbon 40: 145-149.
- Bordbar Khiabani, A., Rahimi S., Yarmand B.ve Mozafari M. (2018). "Electrophoretic deposition of graphene oxide on plasma electrolytic oxidized-magnesium implants for bone tissue engineering applications." Materials Today: Proceedings 5(7): 15603-15612.
- 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 Co₃O₄." Energy 180: 702-713.
- BP (2019). "Statistical Review of World Energy." BP Statistical Review of World Energy(68th edition): 64.
- Ceyhan, A. A., Edebali S.ve Fangaj E. (2020). "A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts." International Journal of Hydrogen Energy 45(60): 34761-34772.

- Chen, B., Chen S., Bandal H. A., Appiah-Ntiamoah R., Jadhav A. R.ve Kim H. (2018). "Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis." International Journal of Hydrogen Energy **43**(19): 9296-9306.
- Cheng, J., Xiang C., Zou Y., Chu H., Qiu S., Zhang H., Sun L.ve Xu F. (2015). "Highly active nanoporous Co–B–TiO₂ framework for hydrolysis of NaBH₄." Ceramics International **41**(1): 899-905.
- Chou, C.-C., Hsieh C.-H.ve Chen B.-H. (2015). "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using bimetallic Ni–Co nanoparticles on reduced graphene oxide as catalysts." Energy **90**: 1973-1982.
- de Miranda, P. E. V. (2019). Hydrogen Energy. Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: 1-38.
- Dematteis, E. M., Jensen S. R., Jensen T. R.ve Baricco M. (2020). "Heat capacity and thermodynamic properties of alkali and alkali-earth borohydrides." The Journal of Chemical Thermodynamics **143**.
- Demir, E., Aydin M., Arie A. A.ve Demir-Cakan R. (2019). "Apricot shell derived hard carbons and their tin oxide composites as anode materials for sodium-ion batteries." Journal of Alloys and Compounds **788**: 1093-1102.
- Didehban, A., Zabihi M.ve Shahrouzi J. R. (2018). "Experimental studies on the catalytic behavior of alloy and core-shell supported Co-Ni bimetallic nano-catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy **43**(45): 20645-20660.
- Dincer, I.ve Abu-Rayash A. (2020). Energy sources. Energy Sustainability: 19-58.
- Eugénio, S., Demirci U. B., Silva T. M., Carmezim M. J.ve Montemor M. F. (2016). "Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy **41**(20): 8438-8448.
- 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.
- Gray, D.ve Tomlinson G. (2002). "Hydrogen from coal." Mitretek Technical Paper MTR **31**.
- Guella, G., Zanchetta C., Patton B.ve Miotello A. J. T. J. o. P. C. B. (2006). "New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from ¹¹B NMR measurements." **110**(34): 17024-17033.

- Guo, M., Cheng Y., Yu Y. ve Hu J. (2017). "Ni-Co nanoparticles immobilized on a 3D Ni foam template as a highly efficient catalyst for borohydride electrooxidation in alkaline medium." Applied Surface Science **416**: 439-445.
- Gurubasavaraj, P. M., Gao S. ve Hosmane N. (2018). 2.3 Boron. Comprehensive Energy Systems: 72-87.
- Hoel, M. ve Kverndokk S. (1996). "Depletion of fossil fuels and the impacts of global warming." Resource and Energy Economics **18**: 115-136.
- Hoşgün, S. (2018). Kobalt ve nikel içerikli destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve sodyum borhidrürden hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılması. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi. **Doktora Tezi**: 358.
- 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.
- House, J. E. (2020). Chemistry of nonmetallic elements I. Hydrogen, boron, oxygen, and carbon. Inorganic Chemistry: 465-516.
- Ingersoll, J. C., Mani N., Thenmozhiyal J. C. ve Muthaiah A. (2007). "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst." Journal of Power Sources **173**(1): 450-457.
- Islam, M. M. ve Hasanuzzaman M. (2020). Introduction to energy and sustainable development. Energy for Sustainable Development: 1-18.
- Jeong, S. U., Kim R. K., Cho E. A., Kim H. J., Nam S. W., Oh I. H., Hong S. A. ve Kim S. H. (2005). "A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst." Journal of Power Sources **144**(1): 129-134.
- Kavalov, B. ve Peteves S. (2007). "The future of coal." DG JRC Institute for Energy.
- Kaya, M. (2019). "NiB loaded acetic acid treated microalgae strain (*Spirulina Platensis*) to use as a catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis." Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects **41**(20): 2549-2560.
- Kaya, M. (2019). "Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis." International Journal of Hydrogen Energy.
- 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.

- Kaya, M. (2020). "Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis." International Journal of Hydrogen Energy **45**(23): 12731-12742.
- Kaya, M., Bekiroğullari M.ve Saka C. (2019). "Highly efficient CoB catalyst using a support material based on Spirulina microalgal strain treated with ZnCl₂ for hydrogen generation via sodium borohydride methanolysis." International Journal of Energy Research **43**(9): 4243-4252.
- Keçebaş, A.ve Kayfeci M. (2019). Hydrogen properties. Solar Hydrogen Production: 3-29.
- Keçeli, E. (2006). Ruthenium(III) acetylacetonate; A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride. Chemistry Department, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- Keskin, M.ve Karacasu M. (2019). "Effect of boron containing additives on asphalt performance and sustainability perspective." Construction and Building Materials **218**: 434-447.
- Khodadadi, B., Bordbar M.ve Nasrollahzadeh M. (2017). "Green synthesis of Pd nanoparticles at Apricot kernel shell substrate using Salvia hydrangea extract: Catalytic activity for reduction of organic dyes." J Colloid Interface Sci **490**: 1-10.
- Kibar, M. E., Engintepe E., Özdemir E., Kaplan Ö., Çelik C.ve Akın A. N. J. I. J. o. C. K. (2018). "Effect of morphology of activated carbon supports for cobalt boride catalysts on the hydrolysis reaction of sodium borohydride." **50**(12): 839-845.
- Kılınç, D., Şahin Ö.ve Saka C. (2018). "Salicylaldehyde-Ni complex supported on Al₂O₃: Highly efficient catalyst for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy **43**(1): 251-261.
- Lamichaney, S., Baranwal R. K., Maitra S.ve Majumdar G. (2020). Clean Energy Technologies: Hydrogen Power and Fuel Cells. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials: 366-371.
- Lee, J., Woo J., Nguyen-Huy C., Lee M. S., Joo S. H.ve An K. (2019). "Highly dispersed Pd catalysts supported on various carbons for furfural hydrogenation." Catalysis Today.
- Li, Y., Zhang Q., Zhang N., Zhu L., Zheng J.ve Chen B. H. (2013). "Ru–RuO₂/C as an efficient catalyst for the sodium borohydride hydrolysis to hydrogen." International Journal of Hydrogen Energy **38**(30): 13360-13367.
- Liu, B.ve Li Z. J. J. o. P. S. (2009). "A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction." **187**(2): 527-534.

- Liu, C.-H., Chen B.-H., Hsueh C.-L., Ku J.-R., Jeng M.-S. ve Tsau F. (2009). "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts." International Journal of Hydrogen Energy **34**(5): 2153-2163.
- Loghmani, M. H. ve Shojaei A. F. (2013). "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride by cubic Co–La–Zr–B nano particles as novel catalyst." International Journal of Hydrogen Energy **38**(25): 10470-10478.
- Marchionni, A., Bevilacqua M., Filippi J., Folliero M. G., Innocenti M., Lavacchi A., Miller H. A., Pagliaro M. V. ve Vizza F. (2015). "High volume hydrogen production from the hydrolysis of sodium borohydride using a cobalt catalyst supported on a honeycomb matrix." Journal of Power Sources **299**: 391-397.
- McCay, M. H. ve Shafiee S. (2020). Hydrogen: An Energy Carrier. Future Energy: 475-493.
- Mitsushima, S. ve Hacker V. (2018). Role of Hydrogen Energy Carriers. Fuel Cells and Hydrogen: 243-255.
- Mustafa Kaya (2011). Sodyum metaborat varlığının sodyum borhidrürün hidrojen depolama kapasitesine etkisinin incelenmesi.
- Nakamori, Y. ve Orimo S. (2008). Borohydrides as hydrogen storage materials. Solid-State Hydrogen Storage: 420-449.
- Özdemir, Ç. S. (2008). ÇEŞİTLİ POLİMERİK TEMELLİ ATIKLARDAN YÜKSEK YÜZEY ALANLI AKTİF KARBON ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARI. Kimya Anabilim Dalı. Fen Bilimleri Enstitüsü, İnönü Üniversitesi: 158.
- Patel, N., Fernandes R. ve Miotello A. (2009). "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study." Journal of Power Sources **188**(2): 411-420.
- Patel, N., Patton B., Zanchetta C., Fernandes R., Guella G., Kale A. ve Miotello A. (2008). "Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy **33**(1): 287-292.
- Pimachev, A., Proshchenko V., Horoz S., Sahin O. ve Dahnovsky Y. (2017). "The effect of spatial distribution of Zn vacancies in ZnS quantum dots on optical absorption spectra." Solid State Communications **257**: 47-49.
- Pornea, A. M., Abebe M. W. ve Kim H. (2019). "Ternary NiCoP urchin like 3D nanostructure supported on nickel foam as a catalyst for hydrogen generation of alkaline NaBH₄." Chemical Physics **516**: 152-159.
- Prasad, D., Patil K. N., Sandhya N., Chaitra C. R., Bhanushali J. T., Samal A. K., Keri R. S., Jadhav A. H. ve Nagaraja B. M. (2019). "Highly efficient hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄ using eminently competent recyclable

- Fe₂O₃ decorated oxidized MWCNTs robust catalyst." Applied Surface Science **489**: 538-551.
- Princi, M. P., Lupini A., Araniti F., Longo C., Mauceri A., Sunseri F.ve Abenavoli M. R. (2016). Boron Toxicity and Tolerance in Plants. Plant Metal Interaction: 115-147.
- Rakap, M., Kalu E. E.ve Özkar S. (2011). "Cobalt–nickel–phosphorus supported on Pd-activated TiO₂ (Co–Ni–P/Pd–TiO₂) as cost-effective and reusable catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution." Journal of Alloys and Compounds **509**(25): 7016-7021.
- Rambabu, K., Hai A., Bharath G., Banat F.ve show P. L. (2019). "Molybdenum disulfide decorated palm oil waste activated carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis." International Journal of Hydrogen Energy **44**(28): 14406-14415.
- Ranade, V. V.ve Joshi S. S. (2016). Catalysis and Catalytic Processes. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals: 1-14.
- Rivarolo, M., Improta O., Magistri L., Panizza M.ve Barbucci A. (2018). "Thermo-economic analysis of a hydrogen production system by sodium borohydride (NaBH₄)." International Journal of Hydrogen Energy **43**(3): 1606-1614.
- Rodhe, H. (1990). "A Comparison of the Contribution of Various Gases to the Greenhouse Effect." Science **248**(4960): 1217-1219.
- Saka, C., Kaya M.ve Bekiroğullari M. (2020). "Spirulina Platensis microalgae strain modified with phosphoric acid as a novel support material for Co–B catalysts: Its application to hydrogen production." International Journal of Hydrogen Energy **45**(4): 2872-2883.
- Salimkhani, H., Joodi T., Bordbar-Khiabani A., Motei Dizaji A., Abdolalipour B.ve Azizi A. (2020). "Surface and structure characteristics of commercial K-Feldspar powders: Effects of temperature and leaching media." Chinese Journal of Chemical Engineering **28**(1): 307-317.
- Schlesinger, H. I., Brown H. C., Finholt A., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R.ve Hyde E. K. (1952). "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen." Journal of the American Chemical Society <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>: 215-219.
- Schlesinger, H. I., Brown H. C., Finholt A. E., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R.ve Hyde E. K. (1952). "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen." Journal of the American Chemical Society: 215-219.
- Selvitepe, N. (2019). "Effects of different clay-based catalysts on hydrogen production in a sodium boron hydride hydrogen production system." SIIRT UNIVERSITY Master Thesis (Chemical Engineering): 110.

- Selvitepe, N. (2019). Sodyum bor hidrürlü bir hidrojen üretim sisteminde farklı kil bazlı katalizörlerin hidrojen üretimine etkileri. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, SİİRT, SİİRT ÜNİVERSİTESİ, 2019. Yüksek Lisans Tezi.
- 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.
- 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.
- Tuan, D. D.ve Lin K.-Y. A. (2018). "Ruthenium supported on ZIF-67 as an enhanced catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride." Chemical Engineering Journal **351**: 48-55.
- Unnikrishnan, P.ve Srinivas D. (2016). Heterogeneous Catalysis. Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals: 41-111.
- Varin, R. A.ve Wronski Z. S. (2013). Progress in Hydrogen Storage in Complex Hydrides. Renewable Hydrogen Technologies: 293-332.
- Wang, J., Ke D., Li Y., Zhang H., Wang C., Zhao X., Yuan Y.ve Han S. (2017). "Efficient hydrolysis of alkaline sodium borohydride catalyzed by cobalt nanoparticles supported on three-dimensional graphene oxide." Materials Research Bulletin **95**: 204-210.
- Wataniyakul, P., Boonnoun P., Quitain A. T., Kida T., Laosiripojana N.ve Shotipruk A. (2018). "Preparation of hydrothermal carbon acid catalyst from defatted rice bran." Industrial Crops and Products **117**: 286-294.
- Wei, Y., Wang Y., Wei L., Zhao X., Zhou X.ve Liu H. (2018). "Highly efficient and reactivated electrocatalyst of ruthenium electrodeposited on nickel foam for hydrogen evolution from NaBH₄ alkaline solution." International Journal of Hydrogen Energy **43**(2): 592-600.
- Xu, D., Zhang H.ve Ye W. (2007). "Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst." Catalysis Communications **8**(11): 1767-1771.
- Zabielaite, A., Balčiūnaitė A., Stalnionienė I., Lichušina S., Šimkūnaitė D., Vaičiūnienė J., Šimkūnaitė-Stanyrienė B., Selskis A., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L.ve Norkus E. (2018). "Fiber-shaped Co modified with Au and Pt crystallites for enhanced hydrogen generation from sodium borohydride." International Journal of Hydrogen Energy **43**(52): 23310-23318.

ÖZGEÇMİŞ

ENIS FANGAJ

Address: **Durres, Albania**
 Telephone Number: **+355676888019**
 E-mail: **enis.fangaj1994@gmail.com**

EDUCATION

University/School Name : **Necmettin Erbakan University**
 Location : **Konya, Turkey**
 Institution start date : **September 2013**
 Graduation date : **June 2014**
 Field of Study : **Turkish Teaching Application and Research Center**

University/School Name : **Selçuk University**
 Location : **Konya, Turkey**
 Institution start date : **September 2014**
 Graduation date : **June 2018**
 Field of Study : **Chemical Engineering, Bachelor Degree**

University/School Name : **Konya Technical University**
 Location : **Konya, Turkey**
 Institution start date : **September 2018**
 Graduation date : **Continuing**
 Field of Study : **Chemical Engineering, Master Degree**

EXPERIENCE

Company Name : **Şifa Kimya İlaç Kozmetik Sanayi A.Ş.**
 Company contact tel. / email : **03322390671 / sifakimya@sifakimya.com.tr**
 Position : **Chemical Engineer Intern**
 Duration / total number of months : **07.2016 - 09.2016 / 2 months**

Company Name : **SELÇUK ENGLISH CLUB**
 Company contact tel. : **+905392535087**
 Position : **Instructor (Volunteer English teacher)**
 Duration / total number of months : **09.2016 - 05.2017 / 9 months**

Company Name : **ULUSOY Kozmetik (Cosmetics)**
 Company contact tel. / email : **03323421646 / info@ulusoykozmetik.com**
 Position : **Chemical Engineer Intern**
 Duration / total number of months : **07.2017 - 08.2017 / 1 month**

Company Name : **Konya Technical University (laboratory)**
 Company contact tel. / email : **+905309375099 / aaceyhan@ktun.edu.tr**
 Position : **Chemical Engineer Laboratory Assistant**
 Duration : **09.2018 – 09.2020**

Company Name : **Kappa Oil Holding Sh.a**
 Company contact tel. / email : **+35552264403 / info@kappaoil.com.al**
 Position : **Chemical Engineer Production Chief**
 Duration : **10.2020 – Continuing**

SKILL / QUALIFICATIONS

Languages & Level	:	Albanian (native language) Turkish (very good) English (very good) Italian (good)
Computer Skills	:	Microsoft Office (Excel, Word, PowerPoint) (very good) Origin program (good) End Note program (very good)

ACADEMIC PUBLICATIONS

Scientific articles:

Enis Fangaj, Abdirahman Abib Ali, Furkan Güngör, Selinay Bektaş, Ayhan Abdullah Ceyhan. *The use of metallurgical waste sludge as a catalyst in hydrogen production from sodium borohydride*, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (24) 13322-13329, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.043>.

Ayhan Abdullah Ceyhan, Serpil Edebali, Enis Fangaj. *A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (60), 34761-34772, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.259>.

Enis Fangaj, Ayhan Abdullah Ceyhan. *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, 2020, 45 (35), 17104-17117, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.133>. **Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır.**

Conference articles:

Ayhan Abdullah Ceyhan, Serpil Edebali, Enis Fangaj. *A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using Co-loaded resin catalyst*, 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), 20-23 June 2019, Trakya University, Edirne, Turkey.

Serpil Edebali, Ayhan Abdullah Ceyhan, Enis Fangaj. *Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH₄ using Co-loaded resin catalyst*, 4th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC 2019), 20-23 June 2019, Trakya University, Edirne, Turkey.