
Araştırma Makalesi / Research Article

Potasyum Borhidrit Hidroliz Reaksiyonu İçin Ni-B-P Katalizörünün Kinetik Özellikleri

Mehmet Salih KESKİN¹, Mehmet Salih AĞIRTAŞ², Orhan BAYTAR³
Mehmet Sait İZGİ³, Ömer ŞAHİN^{3*}

¹Siirt Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Bölümü

²Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

³Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

(ORCID:0000-0001-9862-1590) (ORCID: 0000-0003-1296-2066) (ORCID: 0000-0002-2915-202X)

(ORCID: 0000-0003-3685-3219) (ORCID: 0000-0003-4575-3762)

Öz

Bu çalışmada potasyum bor hidrür hidrolizindeki hidrojen üretimi için yüksek performanslı Ni-B-P katalizörü sentezlenmiştir. Bilindiği üzere katalizörler kimya endüstrisinde gerçekleştirilen çoğu reaksiyonlarda kullanılırlar. Burada analitik yöntemle katalizörün, BET, XRD ve SEM analizleri yapılarak katalizörün karakteristik özellikleri belirlendi. Ayrıca Ni₂P katalizörünün potasyum bor hidrolizi için; en iyi Ni/P oranı, optimum KOH konsantrasyonu, KBH₄ konsantrasyonu, katalizör miktarı ve kinetiksel parametreler için farklı sıcaklıklardaki etkisi incelendi. Katalizörün hidrojen üretim hızının 665 mL/dak*g, en iyi Ni/P oranının 0.184 olarak belirlendi. Ayrıca reaksiyon hız mertebesi n- dereceden 0.25 olarak belirlendi, buna bağlı olarak ta arhenius eşitliğinden aktivasyon enerjisinin değeri 58,528 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Ni₂P, Katalizör, Hidrojen, Potasyum Borhidrür, Hidroliz.

Kinetic Properties of Ni-B-P Catalyst for Potassium Borohydride Hydrolysis Reaction

Abstract

For the production of hydrogen in the hydrolysis of potassium boron hydride of this product, a high performance Ni-B-P catalyst was synthesized. Catalysts in the unknown state of the chemical industry FTIR, EDS, XRD and SEM analyzes of the catalysts were used to determine the characteristics of the catalysts. Also for potassium boron hydrolysis of Ni₂P catalyst; The best Ni / P ratio, optimum KOH concentration, KBH₄ concentration, catalyst capacity and kinetic parameters were investigated at different temperatures. The hydrogen production rate of the catalyst was determined to be 665 mL / min * g and the best Ni / P ratio was 0.184. In addition, the reaction rate range n was determined to be 0.2 degrees, so the activation energy value in the arhenius equation was 58,528 kJ / mol.

Keywords: Ni₂P, Catalyst, Hydrogen, Potassium Borohydride, Hydrolysis.

1. Giriş

Son yıllarda küresel anlamda enerji talebi gelecekte öngörülemez oranda artacağı düşünülmektedir [1]. Bununla birlikte fosil yakıtlar hem çevreyi kirletmekle beraber gitgide azalmaktadır. Bu yüzden alternatif temiz ve çevreci yakıtlara ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen fosil yakıtlara nazaran daha çevreci ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı, alternatif temiz enerji kaynağıdır. Yani sürdürülebilir temiz enerji fosil yakıtların zararlı etkisinden dolayı önemli bir yere sahiptir [2, 3].

Hidrojenin yan ürünü sadece su buharı olduğundan dolayı çevrecidir. Yani içten yanmalı motorlarda kullanıldığı zaman hava kirliliği açısından olumlu etki yapar. Buna bağlı olarak hidrojenin

*Sorumlu yazar: omersahin@siirt.edu.tr

Geliş Tarihi: 24.09.2019, Kabul Tarihi: 08.04.2020

düşük yoğunluğa sahip olmasından ötürü gaz halinde depolanması zordur, bunun içinde sıkıştırılmış olması gerekir. Bunun içinde çok yüksek basınç altında taşınmasının riskli olması ve maliyet açısından olumsuz etkiye sahiptir. Bu yüzden yüksek hidrojen depolama yeteneğine sahip enerji kaynaklarına yönelmek gerekir. Son yıllarda yüksek hidrojen depolama yeteneğine sahip olan kimyasal hidritlerden NaBH_4 [4-6], NH_3BH_3 [7-9], NaAlH_4 [10], oda sıcaklığında hidroliz yoluyla hidrojen üretimine yönelik çalışmalar yapılmaya başlanılmıştır.

Bilindiği üzere bor hidrürlerden hidrojen eldesinde uygun ve kullanışlı bir katalizör önemli rol oynamaktadır. Sulu ortamda kendiliğinden bozunmaktadırlar. Genellikle bu tür kimyasal hidritler için heterojen katalizörler kullanılır [11-16]. Aynı şekilde son yapılan çalışmalarda katalizörlerin, yüzey alanını artırmak için katalizörler destek malzemeleri üzerine tutturularak katalitik aktiviteleri artırılmıştır [17-22].

Şimdiye kadar NaBH_4 , NH_3BH_3 ile çok çalışma yapılmasına karşın KBH_4 ile pek fazla bir çalışma yapılmamıştır. Bunun en önemli nedenleri ise potasyum bor hidrürün düşük hidrojen yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak KBH_4 diğer bor hidrürlere nazaran hidroliz sırasında açığa çıkan ısı daha az olduğundan dolayı reaktör tasarımı için önemlidir.

Bu çalışmada daha önce potasyum bor hidrür hidrolizinde kullanılmayan Ni-B-P katalizörü sentezlenmiştir. Bu katalizörün Ni/P oranı, en uygun KOH oranı, farklı katalizör miktarlarının potasyum bor hidrür hidrolizine etkisi, farklı potasyum bor hidrür konsantrasyonlarının etkisi ve farklı sıcaklıkların potasyum bor hidrür hidrolizine etkileri ayrı ayrı incelendi. Ayrıca reaksiyonun derecesi ve aktivasyon enerjisi de hesaplandı.

2. Materyal ve Metot

40 mL saf suda $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ metalleri çözdürüldükten sonra buz banyosunda ($0-5^\circ\text{C}$) derece aralığına gelene kadar 600 rpm'de karıştırıldı. 40 mL saf suda 0.75 g NaBH_4 çözdürülüp buz banyosunda bulunan metal karışımı üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyon sonunda siyah bir çökelek olarak katalizörler elde edildi. Elde edilen katalizör süzülüp etanol ve birkaç kez saf su ile yıkandıktan sonra 80°C 'de azot gazı ortamında 2 saat kurutuldu. KBH_4 hidrolizinde kullanmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edildi.

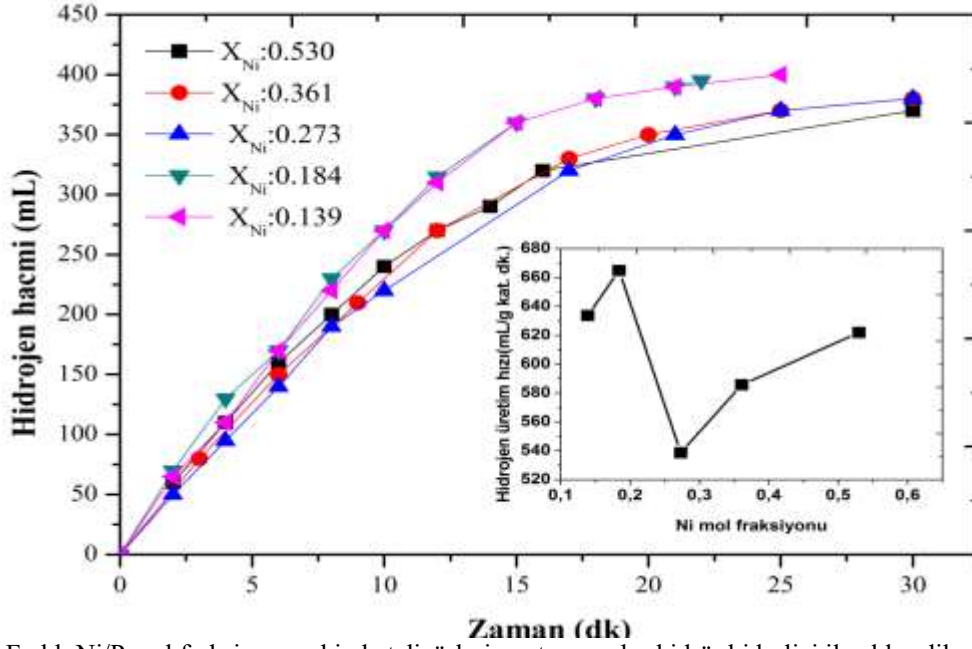
3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Ni/P Mol Fraksiyonunun Etkisi

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ bileşiklerini kullanarak farklı miktarlarda Ni ve P içeren karışımlar hazırlandıktan sonra NaBH_4 ile indirgenmiş ve azot ortamında kurutulduktan sonra elde edilen katalizörler 30°C 'de, % 2 KBH_4 , % 2,5 KOH ve 10 mL içeren çözelti potasyum borhidrür hidrolizinde kullanılmış ve hidroliz sonucu elde edilen hidrojen hacminin ve hidrojen başlangıç üretim hızının zamanla değişimleri Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1'de görüldüğü gibi farklı Ni/P mol fraksiyonu kullanıldığında katalizör içerisindeki nikel oranı arttıkça katalizörün KBH_4 hidrolizindeki katalitik etkisini azaltmaktadır. Katalizör yapısındaki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda optimum bir katalitik etkin değer yakalamaktadır. Ni/P mol fraksiyonu 0.184 olduğunda 25 dakikada 370 mL hidrojen gazı elde edilirken, katalizör içerisindeki nikel miktarı 0.53 olduğunda ise 30 dakikada 350 mL hidrojen elde edilmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda nikel içeren katalizörlerde hidroliz olayı çok daha uzun süre tamamlanmaktadır.

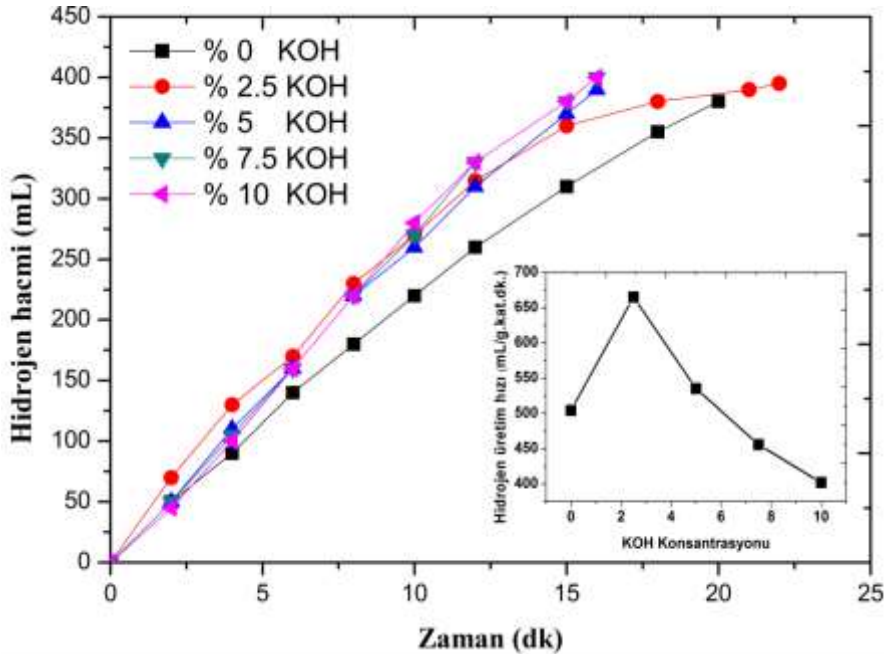
Şekil 1'in içerisinde yerleştirilmiş olan hidrojen başlangıç üretim hızları Ni/P mol fraksiyon değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi katalizör içerisindeki Ni/P mol fraksiyonu 0.184 değerine kadar hidrojen başlangıç hızlarında bir artış, fakat daha yüksek miktarda nikel içeren katalizörlerde ise hidrojen üretim hızında bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu durumda tüm sonuçlara göre Ni-P-B katalizörünün KBH_4 hidrolizinde kullanılması için en uygun katalizör 0.184 mol fraksiyon oranında nikel içeren katalizör olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Farklı Ni/P mol fraksiyonuna sahip katalizörlerin potasyum borhidrür hidrolizi ile elde edilen hidrojen hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının mol fraksiyonu ile değişimi.

3.2. KOH Konsantrasyonunun Etkisi

Daha önce ifade edildiği gibi KBH_4 sulu çözeltilerinde kararlı olmayıp kendiliğinden bozularak H_2 gazını açığa çıkarmaktalar. KBH_4 çözeltisinin stabilizesini sağlamak için çözelti ortamına KOH ilave edilerek pH'ı artırılmak ve böylece serbest H_2O moleküllerinin sayısını azaltmasını sağlamakta, bunun sonucu olarak bor hidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaları engellenmektedir. Tez çalışmamızın bu kısmında Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin en iyi gerçekleştiği KOH konsantrasyonu belirlenmek için. 30°C 'de, 10 mL çözelti ve 50 mg. katalizör şartlarında %2.5, %5, %7.5 ve %10 KOH ilave edilerek, Ni-P-B katalizör ortamında açığa çıkan H_2 gaz hacminin değişimi zamana bağlı olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Aynı şekil içerisinde hidrojen başlangıç üretim hızları KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi verilmiştir.



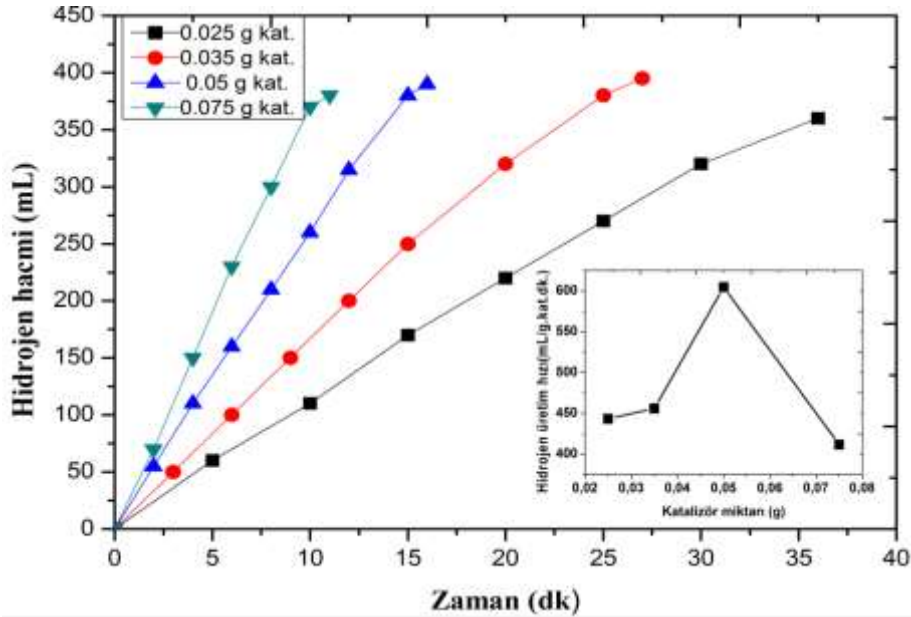
Şekil 2. Farklı potasyum hidroksit konsantrasyonlarında ve Ni-P-B katalizörü varlığında açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen üretim başlangıç hızının KOH konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi

Şekil 2’de görüldüğü gibi KBH_4 hidrolizine KOH konulmadığı zaman hidroliz olayı yavaş da olsa kendiliğinden gerçekleşmektedir. Çözelti ortamında %2.5 ile %10 oranlarında KOH konulduğunda ise KBH_4 kararlı hale gelerek kendiliğinden bozulmanın tamamen durduğu görülmektedir. Ni-P-B katalizörünü kullanarak KBH_4 hidroliz reaksiyonu kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Şekil 2’nin içerisinde yerleştirilen hidrojen başlangıç üretim hızlarının KOH konsantrasyonunu ile değişimindeki davranışı, farklı KOH konsantrasyonu varlığında hidrojen hacminin zamanla değişim davranışını destekler niteliktedir.

Şekil 2’de KOH konsantrasyonun %0’dan %2.5’e arttırıldığında hidrojen başlangıç üretim hızının arttığı, daha yüksek KOH konsantrasyonlarda ise azaldığı görülmektedir. Örneğin ortamda KOH olmadığına hidrojen başlangıç üretim hızının 504 mL/dk.kat.g. iken ortamda %2.5 KOH olduğunda ise 664.4 mL H_2 /dk.kat.g. olduğu ve ortamda %5 KOH olduğunda ise 595 mL H_2 /dk. g kat. olduğu belirlenmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni çözelti ortamındaki OH^- iyonlarının konsantrasyonunun artması sonucu katalizörün KBH_4 ile etkileşimini azalttığı yani sterik etki yaptığı düşünülmektedir. Diğer bir neden ise yüksek pH değerlerinde KBH_4 hidrolizi sonucu oluşan potasyum metaboratın çözünürlüğünün artması sonucu çözelti ortamında bulunan potasyum metaboratın katalizörün aktif bölgelerine çökerek katalizör aktivitesi azalttığı düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında Ni-P-B katalizörü kullanıldığında, KBH_4 hidrolizine etki eden diğer parametreler incelenirken çözelti ortamında %2.5 KOH varlığında çalışıldı.

3.3. Katalizör Miktarı Etkisi

Daha öncede ifade edildiği gibi KBH_4 kararlı olmayıp yavaş bir şekilde de olsa kendiliğinden hidrolize uğramakta, katalizör varlığında ise tepkime kontrollü bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu nedenle kullanılan katalizör miktarına göre hidrolizin incelenmesi önem arz etmektedir. Katalizör miktarı etkisinin incelendiği çalışmalar 30°C ’de, % 2 KBH_4 ile % 2.5 KOH içeren 10 mL çözelti kullanılarak farklı miktarlarda katalizör varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 3. Farklı miktarlarda Ni-B-P katalizörü varlığında H_2 hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi

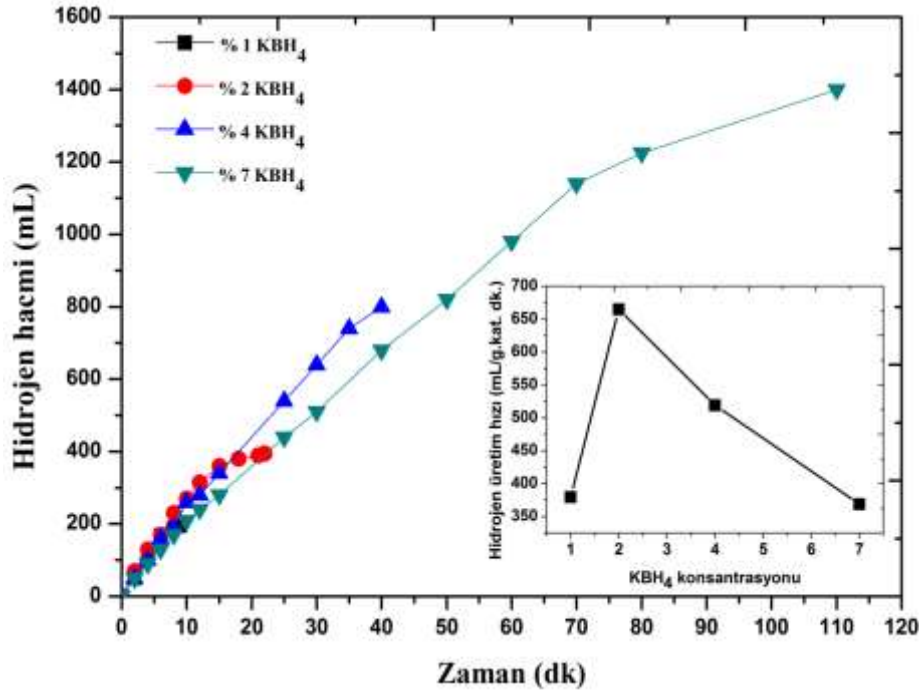
Şekil 3’de görüldüğü gibi çözelti ortamında katalizör miktarı arttıkça aynı miktar hidrojen üretmek için daha kısa sürede hidrolizin sonlandığı görülmekte. Bunun nedeni katalizör miktarı arttıkça yüzey alanını genişlemesi ve buna bağlı olarak aktif bölgelerin artması ile ilgilidir. Örneğin; 0.025 g katalizör varlığında %2 KBH_4 içeren çözelti hidrolizi 35 dakikada tamamlanırken aynı şartlarda 0.075 g katalizör kullanıldığında 11 dakikada tamamlanmıştır. Sonuç olarak KBH_4 hidrolizi bazik olmayan ortamda her ne kadar kendiliğinden yavaş bir şekilde bozularak gerçekleşiyor olsa da katalizör

varlığında hidrojen çıkışının oldukça hızlanması reaksiyondaki katalizörün önemli rol oynadığının göstergesidir.

Şekil 3'ün içerisine başlangıç hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu şekle bakıldığında 0.025 gram katalizör ile 0.05 gram katalizör arasındaki hidrojen üretim hızlarının arttığı ve 0.05'te 600 mL H₂ /g.kat. dk değerine vardığı ve daha yüksek katalizör miktarında ise hızlı bir şekilde düştüğü görülmekte, bu durum daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı artıkça reaksiyonun daha kısa sürede bittiği ifadesi ile örtüşmediği gibi görülsede (Y) eksenindeki birimlere bakıldığında bundan bir çelişkinin olmadığı görülür. Zira hidrojen başlangıç üretin hızlarının birim zamanla birim katalizör miktarı tarafından üretilen hidrojen hacmi olması sebebi ile grafiklerde farklı görünmesi normaldir. Bu davranışın temel nedeni daha önce ifade edildiği gibi katalizör miktarı artıkça aktif bölgeler de artmakta fakat hidrolizde etkin olan çözelti konsantrasyonundaki iyon sayısı ve difzyonun da aktif bölgeleri maksimum kullanılmasının karşılanması ile de ilgilidir. Yani katalitik bir reaksiyonda ürün verimine etki eden çözelti konsantrasyonu katı-sıvı ara yüzey tabakasının kalınlığı ve katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı ve kullanılması gibi bütün parametreler göz önüne alınarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

3.4. KBH₄ Konsantrasyonu Etkisi

Enerji taşıyıcı olarak KBH₄ kullanıldığı göz önüne alındığında çözeltilerdeki KBH₄ konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa daha çok istenen bir durumdur. Fakat KBH₄ konsantrasyonu artıkça katalizörün katalitik verimini etkiler. Örneğin: KBH₄ katalizör varlığında hidroliz olduğunda çözünürlüğü daha düşük olan ürün (potasyum meta borat) katalizör yüzeyine çökmekte ve katalizörün aktif bölgelerini kapatabilmektedir. Bu nedenle farklı konsantrasyonlarda potasyum bor hidrür varlığında Ni-P-B katalizörün aktivitesini incelemek önem arz etmektedir. Farklı KBH₄ konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği deneyler 30°C 'de 10 ml. çözelti, %2.5 KOH ve farklı konsantrasyonlarda KBH₄ içeren çözeltiler, 0.05 g NiPB katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz sonucu elde edilen hidrojen gaz hacminin zamanla değişimi Şekil 4'te verilmiştir.



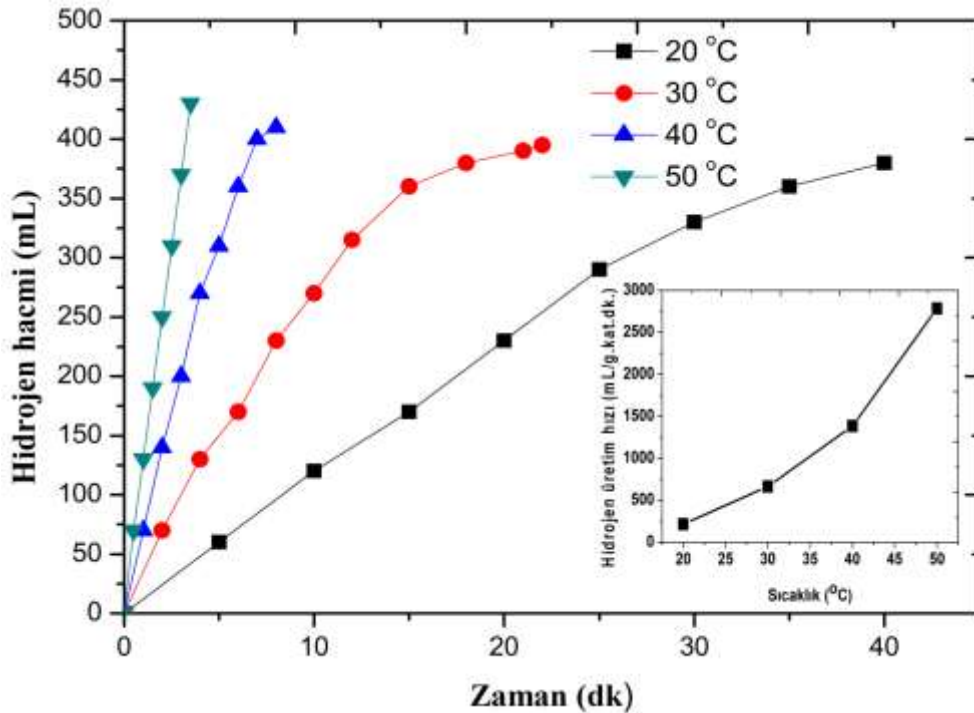
Şekil 4. Farklı KBH₄ konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin Ni-P-B katalizörü varlığında hidrolizi sonucu ortaya çıkan H₂ hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının % KBH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.

Şekil 4'te görüldüğü gibi KBH₄ konsantrasyonu %1'den %7'ye geçerken hidroliz hızı sürekli azalmaktadır. Örneğin; %4 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada KBH₄ hidrolizinde 800 ml hidrojen gazı açığa çıkarırken, %7 KBH₄ konsantrasyonunda 40 dakikada 680 ml hidrojen gazı açığa çıkmıştır.

Daha önce ifade edildiği gibi bunun muhtemel nedeni oluşan potasyum meta boratın katalizör yüzeyine çökmesi veya diğer bir neden olarak da çözelti ortamından KBH_4 konsantrasyonu artıka çözeltinin viskozitesinin artması ve bunun sonucu olarak moleküllerin hareketinin yavaşlamasından kaynaklandığını söylenebilir. Aynı zamana da KBH_4 miktarı artıka yukardan aşağı doğru doğrusala yakın bir düşüşü görmek mümkün. Şekil 4. içerisinde yerleştirilen hidrojen üretim hızlarının KBH_4 konsantrasyon değişiminde görüleceği gibi %2.5 varlığında maksimuma, daha yüksek KBH_4 konsantrasyonlarda ise hidrojen başlangıç üretim hızı 650 mL H_2 /g. kat. dk. değerinden 350 mL H_2 /g. Kat.dk. değerine kadar düşmektedir. Bunun muhtemel nedeni her ne kadar çözeltide oluşan potasyum borat konsantrasyonu ve çözelti viskozitesine bağlı olsa da unutmaması gereken diğer bir husus ise çözelti ortamında bulunan sabit miktardaki katalizörden kaynaklanmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir, çözeltideki KBH_4 konsantrasyonu artıka katalizör üzerine transfer olan BH_4^- anyonların miktarı da artacak katalizör miktarı sabit olduğu için aktif katalitik bölgeler de sabit olup reaksiyonun gerçekleşmesi için KBH_4 katalizör yüzeyine gelen BH_4^- anyonlarını karşılayamayacaktır.

3.5. Sıcaklık Etkisi

Kimyasal bir reaksiyonda, katalitik olsun veya olmasın en önemli parametrelerden bir tanesi de reaksiyonun gerçekleştiği ortamın sıcaklığıdır. Bu amaçla Ni-P-B katalizör varlığında %2 KBH_4 ve %2.5 KOH içeren çözeltinin 0.05g katalizör miktarı ile farklı sıcaklıklardaki hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 5 'te verilmiştir. Sıcaklığın KBH_4 'in hidrolizine etkinliğini görmek amacı ile Şekil 5'te dikkat edilmesi gerek bir hususta KBH_4 'den NiPB katalizörü varlığında hidrojen üretimi yakıt pilinde kullanılmak isteniyorsa 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılması daha uygun olacaktır. Çünkü zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen hacimleri hemen hemen sabit olup yakıt pilinde üretilen enerjinin kararlılığı açısından önem arz etmektedir. Şekil 5 içerisinde ise başlangıç hidrojen üretim hızları zamanla değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi başlangıç üretim hızların sıcaklıkla değişimi doğrusal olmayıp sıcaklığın artışı ile birlikte üstel olarak bir davranış göstermektedir.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda Ni-P-B Katalizör varlığında KBH_4 hidroliz sonucu açığa çıkan H_2 gaz hacminin zamanla değişimi ve hidrojen başlangıç üretim hızlarının sıcaklıkla değişimi

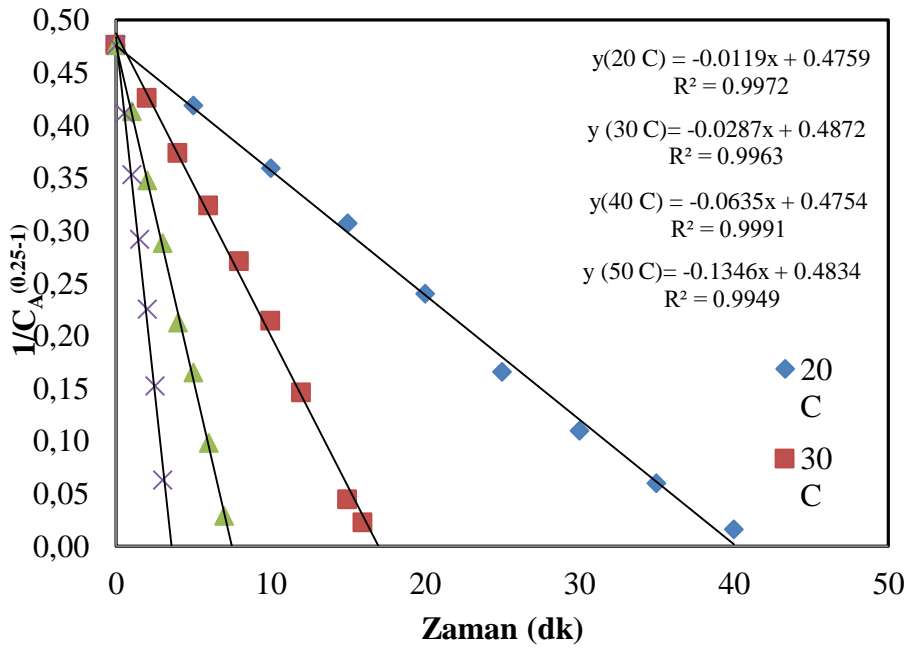
Şekil 5'te görüldüğü gibi sıcaklık artıka hidroliz hızı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Örneğin; 20°C de %2 KBH_4 hidrolizi 40 dakikada bitmekteyken 50 °C de ise 3,5 dakikada bitmiştir. Bu durumun muhtemel nedeni artan sıcaklıkla birlikte çözelti ortamında bulunan KBH_4 taneciklerinin difüzyonunun artması ile ilgilidir. Ancak deneysel çalışmalar gerçekleştirildiğinde hemen bütün sıcaklıklarda hidrojen

hacminin zamanla değişimi doğrusal olmayan bir davranış sergilemektedir. Bunun da sebebi Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizinin sadece sıcaklık kontrollü olmayıp başka parametrelere de bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 5'in içine yerleştirilen başlangıç hızlarının sıcaklıkla değişim grafiğinde de sıcaklığın artışı ile hidrolizin hızlı bir şekilde arttığını fakat doğrusal olmadığı görülmektedir.

Sonuç olarak sıcaklığın KBH_4 hidrolizi üzerine oldukça etkin olduğu Şekil 5'te görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile reaksiyon hızının hızlı bir şekilde arttığını, bu da iki şekil arasında bir uyum olduğunu ve sonuçların birbirini desteklediklerini görüyoruz.

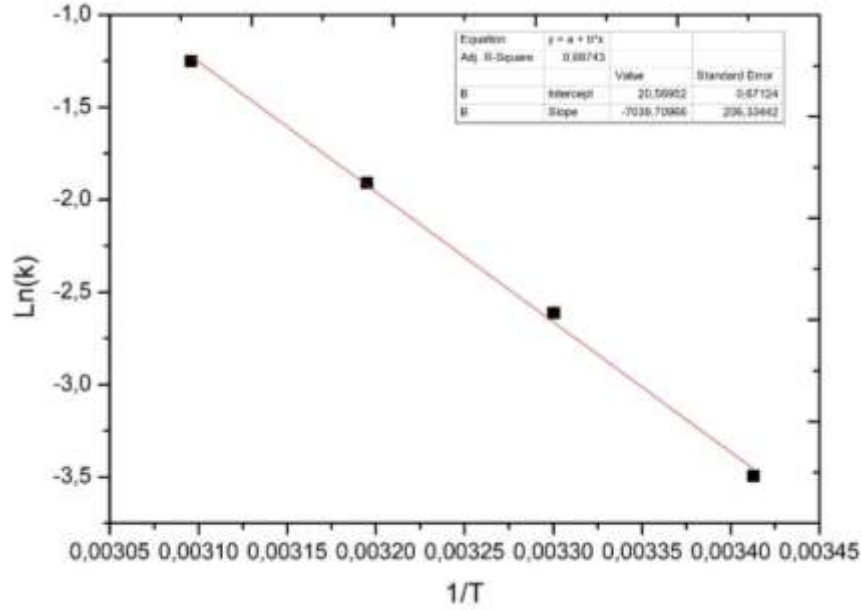
3.6. KBH_4 Hidroliz Kinetiği ve Reaksiyon Hız Mertebesi

Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n.derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Farklı sıcaklıklarda KBH_4 hidrolizinde Ni-P-B katalizörü varlığında n. derecede reaksiyon modeline göre $\frac{1}{C_A^{n-1}}$ 'in zamanla değişim grafiği

Şekil 6'da görüldüğü gibi bütün sıcaklıklarda seçilen (n) değeri uyumlu olup hepsi doğrusaldır. Şekil 6'da $1/C_A^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizmek için en uygun (n) değerini (reaksiyon hız derecesi) deneme yanılma yolu ile bulunur. Bu amaçla öncelikle 0 ile 0,99 değerleri arasında olacak şekilde bir (n) değeri başlangıçta tahmin edilir ve daha sonra $1/C_A^{n-1}$ 'e karşı zaman grafiğini çizilir ve elde edilen grafikte bir doru denklemi geçirilerek reaksiyon kat sayısına bakılır. Bir sonraki adımda (n) değeri artırılarak elde edilen denklemlerin kat sayıları bulunur, en uygun reaksiyon kat sayısını (n) verene kadar aynı işleme devam edilir. Şekil 6'da verilen grafikte en uygun bütün sıcaklıkları temsil eden reaksiyon hız mertebesi 0.25 olarak bulunmuş. Bu reaksiyon derecesi sadece KBH_4 konsantrasyonuna bağlı derecedir. Fakat hidrolizde en etkin olan su, KOH, ve katalizör miktarına bağlı hız eşitliğini ifade etmemektedir. Şekil 6'da farklı sıcaklıklarda elde edilen doğru denklemlerinin eğiminde her bir sıcaklık için reaksiyon hız sabiti belirlendi, farklı sıcaklıklarda elde edilen bu reaksiyon hız sabitleri Arrhenius eşitliğine göre değerlendirildiğinde $\ln k$ 'nin $1/T$ ile değişimi Şekil 7'de verilmiştir.

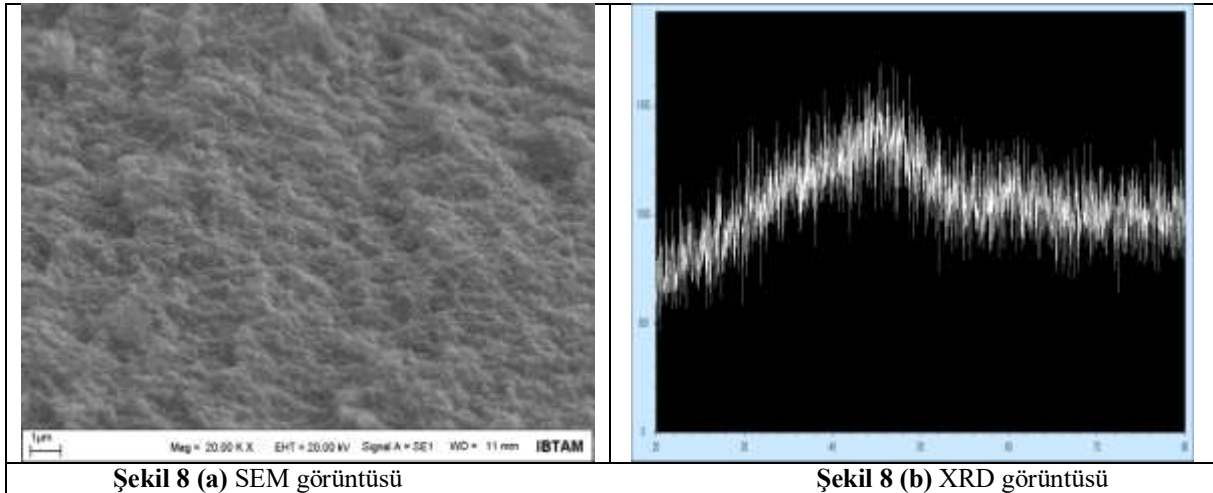


Şekil 7. Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi sonucu elde edilen reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi

Şekil 7’de görüldüğü gibi $\text{Ln}k$ ’nin $1/T$ değişimi doğrusal olup regrasyon kat sayısı da oldukça iyidir. Elde edilen doğrunun eğiminde Ni-P-B katalizörü varlığında KBH_4 hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi $E_a=58.528$. kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

3.7 Ni-B-P Katalizörünün Karakterizasyonu

Şekil 8(a)’daki SEM görüntüsünden görüldüğü gibi sentezlenen Ni-P-B katalizörünün yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve homojen bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8(b) Ni-B-P katalizörünün XRD grafiğini göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi Ni-P-B katalizörün $2\theta=42^\circ$ ve $2\theta=45^\circ$ amorf yapıda olduğu görülmektedir. Aynı zamanda katalizörün BET yüzey alanı $5.26 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlendi.



Şekil 8 (a) SEM görüntüsü

Şekil 8 (b) XRD görüntüsü

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada daha önce potasyum bor hidrür hidrolizinde kullanılmayan Ni-B-P katalizörü sentezlendi. Burada en uygun Ni/P oranı 0.184 olarak bulundu. Ayrıca potasyum bor hidrürün hidrolizinde stabiliteyi korumak için en uygun KOH oranı %2.5 optimum katalizör miktarı 50mg ve en uygun KBH_4 oranı %2 olarak belirlendi. Buradaki en önemli noktalardan biriside farklı sıcaklıkların Ni-B-P katalizörü

varlığında potasyum bor hidrürün hidrolizine etkisidir. Burada hidrojen üretimi yakıt pilinde kullanılmak isteniyorsa 40°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılması daha uygun olacaktır. Çünkü zamana bağlı olarak elde edilen hidrojen hacimleri hemen hemen sabit olup yakıt pilinde üretilen enerjinin kararlılığı açısından önem arz etmektedir. Ayrıca reaksiyon derecesi 0.25 olarak ve aktivasyon enerjisi de 58.528kJ/ mol olarak belirlendi. Bununla birlikte katalizörün karakterizasyonu ileri analitiksel yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

Teşekkür

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2017-6256 projesi kapsamında desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Makale için hipotezin oluşturulmasına ve gerekli düzenlemelerin takip edilmesine Prof. Dr. M. Salih AĞIRTAŞ ve Prof. Dr. Ömer ŞAHİN katkı sağlamıştır. Çalışmada kullanılan katalizör üretimi ve Hidrojen üretimi için Dr. M. Salih KESKİN ve Doç. Dr. Orhan BAYTAR katkı sağlamıştır. Yürütülen teorik hesaplamalardaki sonuçların sunumuna, literatürün araştırılmasına ve makalenin yazımına Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Zhang D., Whang J., Lin Y., Si Y., Huang C., Yang J., Huang B., Li W. 2017. Present situation and future prospect of renewable energy in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76: 865-871.
- [2] Datta A. 2009. Modelling doped (Ni, Pd, Pt) sulfur-nitrolic systems as new motifs for storage of hydrogen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 11054-11059.
- [3] Tamburic B., Dechatiwongse P., Zemichael F.W., Maitland G.C., Hellgardt K. 2013. Process and reactor design for biophotolytic hydrogen production. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15: 10783-10794.
- [4] İzgi M.S. 2016. Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, 38: 2590-2597.
- [5] Wee J.H., Lee K.Y., Kim S.H. 2006. Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Process. Technol.*, 87: 811-819.
- [6] Chen B., Chen S., Bandal H., Ntiamoah R., Jadhav A., Kim H. 2018. Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 9296–9306.
- [7] Çelik Kazıcı H., Yıldız F., İzgi M.S., Ulaş B., Kivrak H. 2019. Novel activated carbon supported trimetallic PdCoAg nanoparticles as efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Int. J. Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.198.
- [8] Rakap M. 2015. Hydrolysis of Sodium Borohydride and Ammonia Borane for Hydrogen Generation Using Highly Efficient Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)-Stabilized Ru-Pd Nanoparticles as Catalysts. *Int. J. Green Energy*, 12: 1288-1300.
- [9] Demirci U.B., Miele P. 2009. Sodium borohydride versus ammonia borane, in hydrogen storage and direct fuel cell applications. *Energy Environ. Sci.*, 2: 627-637.
- [10] Eigen N., Kunowsky M., Klassen T., Bormann R. 2007. Synthesis of NaAlH₄-based hydrogen storage material using milling under low pressure hydrogen atmosphere. *J. Alloys Compd.*, 430: 350-355.

- [11] Şahin Ö., İzgi M.S., Onat E., Saka C. 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO₂ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41: 2539-2546.
- [12] Zahmakiran M., Özkaz S. 2009. Zeolite framework stabilized rhodium(0) nanoclusters catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane in air: Outstanding catalytic activity, reusability and lifetime. *Appl. Catal. B Environ.*, 89: 104-110.
- [13] Fernandes R., Patel N., Miotello A. 2009. Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄. *Int. J. Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.02.007.
- [14] Xu Q., Chandra M. 2006. Catalytic activities of non-noble metals for hydrogen generation from aqueous ammonia-borane at room temperature. *J. Power Sources*, 163: 364-370.
- [15] Ma Y., Li W., Zhang M., Zhou Y., Tao K. 2003. Preparation and catalytic properties of amorphous alloys in hydrogenation of sulfolene. *Appl. Catal. A Gen.*, 243: 215-223.
- [16] İzgi M.S., Şahin Ö., Ödemiş Ö., Horoz S. 2018. Microwave Treatment on Co-B-P Catalyst to Enhance Catalytic Activity for Hydrogen Production by Hydrolysis of NaBH₄. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2: 2-7.
- [17] İzgi M.S., Şahin Ö., Saka C. 2019. γ -Al₂O₃ supported/Co-Cr-B catalyst for hydrogen evolution via NH₃ BH₃ hydrolysis. *Mater. Manuf. Process*, 1-7.
- [18] Peng C.Y., Kang L., Cao S., Chen Y., Lin Z.S., Fu W.F. 2015. Nanostructured Ni₂P as a Robust Catalyst for the Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia-Borane. *Angew. Chemie-Int. Ed.*, 54: 15725-15729.
- [19] Wei Y., Wang R., Meng L., Wang Y., Li G., Xin S., Zhao X., Zhang K. 2017. Hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using a dandelion-like Co-Mo-B catalyst supported on carbon cloth. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42.
- [20] İzgi M.S., Onat E., Çelik Kazıcı H., Şahin Ö. 2019. Hydrogen production through the cooperation of a catalyst synthesized in ethanol medium and the effect of the plasma. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-14.
- [21] Zhang J., Chen C., Chen S., Hu Q., Gao Zhe., Li Y., Qin Y. 2017. Highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Catal. Sci. Technol.*, 7: 322-329.
- [22] Baytar O., Horoz S., Nar S. 2019. Al₂O₃ supported Co-Cu-B (Co-Cu-B/Al₂O₃) catalyst for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures.*, 14: 673-681.