



USAGE OF WASTE ASPHALT TREATED WITH METAL CONTAINED ACID SOLUTION AS A CATALYST IN HYDROGEN PRODUCTION

Saliha Özarlan^{*1}, Mustafa Durgun², Mustafa Kaya³

¹Department of Motor Vehicles and Transportation Technologies, Vocational School of Technical Sciences, Amasya University, Amasya, Turkey

²Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Harran University, Sanliurfa, Turkey

³Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Siirt University, Siirt, Turkey

Abstract

Original scientific paper

Wastes are an excellent starting point for preparing carbon materials, as it is plentiful, inexpensive and renewable. In this study, hydrogen synthesis was carried out in the methanolysis of NaBH₄ using a metal added waste asphalt catalyst treated with acetic acid. After trying different metal types and determining the most efficient metal type, different ratios of metal were used and the most effective catalyst was produced. The most efficient catalyst is waste asphalt catalyst treated with 3M acetic acid and 30% Cu. In the presence of the selected catalyst, experiments were carried out using different catalyst amounts, different NaBH₄ concentrations and different temperatures to obtain the highest hydrogen yield, and the results were interpreted. The maximum hydrogen generation efficiency was determined as 95 18.3 mL min⁻¹ g⁻¹ and the activation energy of the catalyst was determined as 38.2 kJ/mol.

Keywords: Catalyst, copper, hydrogen, metal, waste asphalt.

METAL İÇERİKLİ ASİT ÇÖZELTİSİ İLE MUAMELE EDİLMİŞ ATIK ASFALTIN HİDROJEN ÜRETİMİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

Özet

Orijinal bilimsel makale

Atıklar, bol, ucuz ve yenilenebilir olması bakımından karbon malzemeleri hazırlamak için mükemmel bir başlangıç noktasıdır. Bu çalışmada, asetik asit ile muamele edilmiş metal katkılı atık asfalt katalizörü kullanılarak NaBH₄ metanolizinde hidrojen sentezi gerçekleştirilmiştir. Farklı metal türleri denenerek en verimli metal türü belirlenmesinin ardından farklı oranlarda metal kullanılmış ve en etkin katalizör üretilmiştir. En verimli katalizör, 3M asetik asit ve % 30 Cu ile muamele edilmiş atık asfalt katalizördür. Seçilen katalizör varlığında, en yüksek hidrojen verimini elde etmek için farklı katalizör miktarları, farklı NaBH₄ konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar kullanılarak deneyler yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Maksimum hidrojen üretimi verimi 9518,3 ml dk⁻¹ g⁻¹ ve katalizörün aktivasyon enerjisi 38,2 kJ/mol olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Atık asfalt, bakır, hidrojen, katalizör, metal.

1 Giriş

Hızla artan dünya nüfusu, gelişen ekonomi ve kentleşme gibi faktörler, enerji talebinin de aynı ölçüde artmasına neden olmaktadır. Enerji ihtiyacı, coğrafi dağılım ve çıkarma kolaylığı sayesinde büyük oranda, sınırlı rezerve sahip hidrokarbon (fosil yakıt) enerji kaynaklarından karşılanmaktadır [1]. 1700'lerden bu yana, endüstriyel gelişmeler ve modern yaşamın bulunduğu kolaylıklar, enerji gücünü fosil yakıtlardan almaktadır. Ancak ettiğimiz topraktan, içtiğimiz sudan soluduğumuz havaya kadar çevre, bunun bedelini ağır ödemektedir [2]. Fosil yakıtların yanması sonucu açığa çıkan emisyonlar,

asit yağmuru, iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi zararlı sonuçlar doğurmaktadır. Ayrıca bağlantılı olarak bitki örtüsü, yaban hayatı ve halk sağlığı bu durumdan olumsuz etkilenmektedir [3]. Dünya genelinde oluşan farkındalık ve geliştirilen çözüm arayışı çalışmaları sayesinde birçok şehir, belediye ve yerel topluluk, bölgelerinin enerji arzını sürdürülebilir ve temiz bir enerji sistemine dönüştürmek için stratejiler tasarlama anlayışını benimsemiştir [4]. Bu arayışa cevaben yenilenebilir enerji kaynakları önem kazanmıştır. Yenilenebilir enerji; güneş ışığı, rüzgâr, akan su, dünyanın iç ısı gibi kendi kendini yenileyen enerji kaynaklarına ve enerji bitkileri, tarım atıkları, endüstriyel atıklar ve belediye atıkları gibi

* Corresponding author.

E-mail address: saliha.ozarlan@amasya.edu.tr (S. Özarlan)

Received 09 September 2022; Received in revised form 11 November 2022; Accepted 05 December 2022

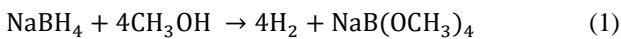
2587-1943 | © 2022 IJIEA. All rights reserved.

Doi: <https://doi.org/10.46460/ijiea.1173064>

biyokütleyle dayanan geniş bir kaynak yelpazesinden elde edilen enerjidir [5].

Yenilenebilir enerjiye %100 geçişteki ana zorluk, bu kaynakların değişken ve kesintili doğasıdır. Yenilenebilir enerjilerin geliştirilmesi ve CO₂ emisyonlarının azaltıldığı ulaşım araçlarına duyulan ihtiyaç, sürdürülebilir kalkınma için önemli bir bileşen olan depolamaya ilgiyi artırmıştır [1,6]. Bu bağlamda hidrojenin yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjiden tam olarak yararlanmak için önemli bir enerji depolama vektörü olduğuna inanılmaktadır. Hidrojen, su, kömür, doğal gaz, biyokütle, hidrojen sülfür ve bor hidrürler gibi çok sayıda farklı hammaddeden biyokimyasal, termal, elektrolitik veya fotolitik işlemlerle üretilir [7]. Hidrojen, hava kirliliği ve küresel ısınma sorunlarını çözebilecek potansiyelde bir enerji türüdür [8]. Ancak yakıt olarak kullanılmasının en büyük dezavantajı, hidrojenin normal sıcaklık ve basınçlarda gaz halinde olmasının nakliye ve depolamayı zorlaştırmasıdır. Sıkıştırılmış hidrojen, sıvı hidrojen ve hidrojen ile bir depolama malzemesinin (örneğin metal hidrürler) kimyasal bağlarla bağlı olması geliştirilmekte olan depolama sistemleri arasındadır [9].

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri yüksek hidrojen içeriği sayesinde yakıt pilleri için oldukça umut verici hidrojen kaynakları olarak kabul edilir. Bunların arasında, metal bor hidrürler, amonyak boran, amonyak, sulu hidrazin ve hidrazin boran gibi malzemeler, hidrojen içeriği bakımından zengin olmakla birlikte ılıman koşullar altında depolanması ve taşınması kolay olması yönünden de ilgi çekicidirler [10-12]. Metal bor hidrürlerden biri olan NaBH₄ (sodyum bor hidrür), yakıt pilleri için saf hidrojen sağlamada bir kaynak olarak, hidrokarbon ve sera gazı üretmeyen sayılı malzemelerden biri olması, yanıcı olmaması, toksik olmaması ve yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi sayesinde öne çıkmıştır. NaBH₄'ün en büyük avantajı ise, reaksiyon hızını kontrol etmek için katalizörler kullanılarak oda sıcaklığında dahi hidroliz yoluyla hidrojenin kolayca üretilmesidir [13]. Ancak araştırmacılar son zamanlarda çözücü olarak su yerine alkoller, özellikle metanol kullanımının daha avantajlı olduğunu tespit etmişlerdir. NaBH₄ metanoliz yoluyla çok daha düşük sıcaklıklarda bile daha hızlı bir reaksiyon elde edilir. Ayrıca NaBH₄ metanol içerisinde suda olduğundan daha yüksek çözünürlüğe sahiptir [14]. NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonu Denklem 1'de gösterildiği şekilde gerçekleşir.



Bununla birlikte, NaBH₄'ün metanolizinde bozunma reaksiyonlarının kinetik olarak sıfır olması karşılaşılan dezavantajlardan biridir. Ancak katalizör kullanılarak hidrojen üretimi hızı kontrol edilebilir [15]. Platin ve Rutenyum gibi değerli metallere, bilinen etkin katalizör malzemeleridir. Ancak bol bulunmaması ve kullanımının pahalı olması sebebiyle tercih edilmemektedir [16]. Bunun yerine son zamanlarda katalizör malzemesi olarak mikroalg türleri [17,18], kahve atığı [19], kayısı çekirdeği kabuğu [20], mısır sapı [21], pamuk lifleri [22], çay fabrikası atığı [23], nar kabuğu [24], göl tortusu [25], metalürjik atık çamur [26] ve portakal kabuğu [27] gibi malzemelerin kullanıldığı çalışmalara rastlamak mümkündür. Bu çalışmada ise, asetik asit ile muamele

edilmiş metal destekli atık asfalt katalizörü kullanılarak NaBH₄ metanoliz yoluyla hidrojen üretimi incelenmiştir. Yol yapısını oluşturan asfalt malzeme, kullanım ömrünü tamamladıktan sonra veya çeşitli nedenlerle deforme olmaktadır. Kullanılmaz hale geldiğinde kaplandığı yerden kazınarak sökülür. Sökülen asfalt tabakaları, içinde bulunan bitüm nedeniyle rijit bir yapıya sahip olmaması sonucunda doğrudan dolgu, beton gibi amaçlarla değerlendirilememektedir. Ancak çeşitli proseslerden ve uygulamalardan geçirilerek farklı alanlarda ve formlarda değerlendirilmesi mümkündür [28].

2 Materyal ve Metot

2.1 Metal Katkılı Atık Asfalt Katalizörünün Hazırlanması

Karayollarından alınan atık asfalt, ilk etapta 500 mikron boyutunda öğütülerek 3M HCl ile yıkandıktan sonra bolca saf sudan geçirilip kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazır hale getirilen atık asfalttan katalizörün hazırlanması için, 5 g atık asfalt üzerine 20 ml 3M CH₃COOH (asetik asit) çözeltisi ve ayrı ayrı % 30 metal olacak şekilde Cu²⁺ (Bakır), Ni²⁺(Nikel), Co²⁺(Kobalt) tuzları ile karıştırılmıştır. Elde edilen üç karışım 24 saat süreyle 80 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Daha sonra karışımlar, katalizörün sentezlenmesi için inert ortamda 400 °C'de yakılmıştır. Çalışma kapsamında farklı metal türleri (Cu, Ni ve Co) ile deneyler yapılarak en etkin metal türünün belirlenmesinin ardından farklı metal oranlarında (% 10, 20, 30, 40 ve 50) deneyler yapılmış ve en verimli katalizör içeriği belirlenmiştir. Ardından farklı katalizör miktarları (0,05, 0,1, 0,15 ve 0,25 gram), çeşitli NaBH₄ miktarları (0,1, 0,25, 0,5 ve 0,75 gram) ve farklı deney sıcaklıklarında (30, 40, 50 ve 60 °C) deneyler yapılarak en yüksek hidrojen veriminin elde edilmesi amaçlanmıştır. Son olarak katalizör art arda 5 farklı deneyde kullanılarak yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Her bir deney öncesinde katalizör ayrıştırılıp yıkayıp kurularak hazırlık evresinden geçirilmiştir. Başlangıç şartlarında reaksiyon 0,1 gram katalizör, 0,25 gram NaBH₄ (% 98, Sigma aldrich) ve 10 ml metanol (≥% 99,9, Sigma aldrich) karışımının 30 °C sıcaklıkta tepkimeye girmesiyle gerçekleştirilmiştir. Oluşan hidrojen gazı, gaz toplama ünitesinde toplanarak zamana bağlı ölçümü yapılmıştır.

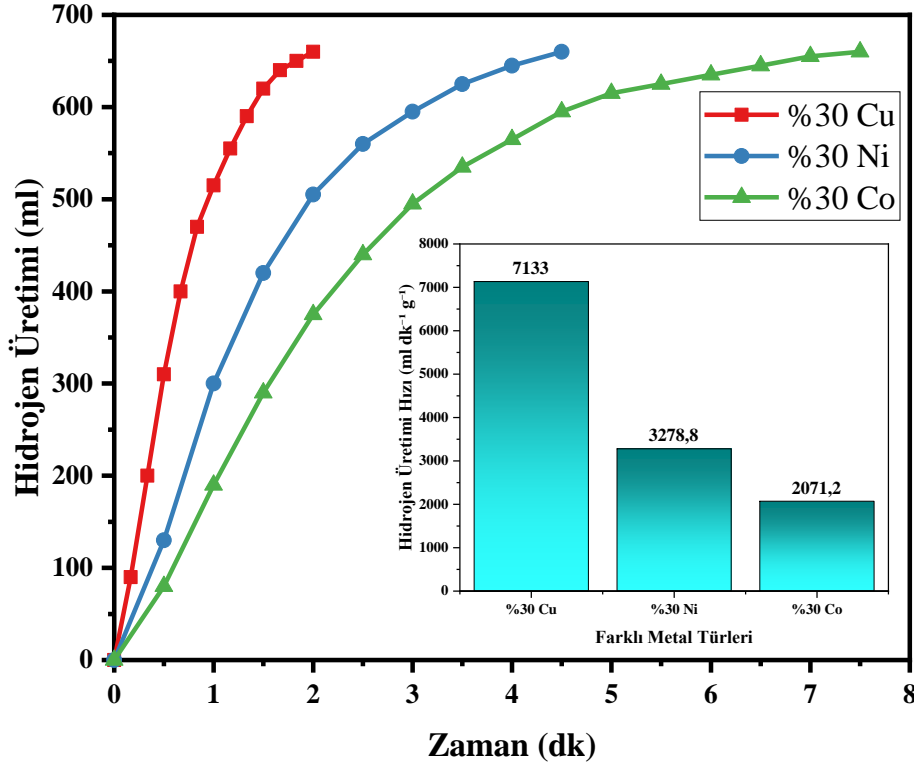
3 Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1 Farklı Metal Türlerinin Atık Asfalt Katalizörünün Katalitik Aktivitesine Etkisi

Atık asfalt (AA) malzemenin Cu, Ni ve Co olmak üzere 3 farklı metal kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretimi verimleri Şekil 1'de görülmektedir. Deneyler sonucunda en yüksek verim Cu katkılı asetik asit ile muamele edilmiş atık asfalt katalizöründen elde edilmiştir. Hidrojen üretim hızı 7133 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Ni ve Co için hidrojen üretimi hızları sırasıyla 3278,8 ve 2071,2 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon süreleri ise AA-Cu katalizörü için 2 dakika, AA-Ni katalizörü için 4,5 dakika ve AA-Co katalizörü için 7,5 dakikadır. Katalizörleri protonlamak için 3M CH₃COOH kullanılmıştır. Özarslan vd. [29],

NaBH₄ metanoliz reaksiyonunda çay fabrikası atıkları ve Cu katalizörü kullanarak yaptıkları çalışmada protonasyon ajanı olarak CH₃COOH kullanmışlardır. Buna göre hidrojen üretimi hızı 3687,6 ml dk⁻¹ g⁻¹, reaksiyon süresi ise 4 dakika olarak kaydedilmiştir. Xu vd. [30], NaBH₄ metanoliziyle hidrojen üretimi için

SO₄²⁻/M_xO_y (M = Cu, Co, Fe) katalizörlerinin katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Deney sonuçlarına göre en verimli katalizörün Cu kullanılan katalizör olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda en kısa reaksiyon süresi bu katalizörde elde edilmiştir (yaklaşık 800 saniye).

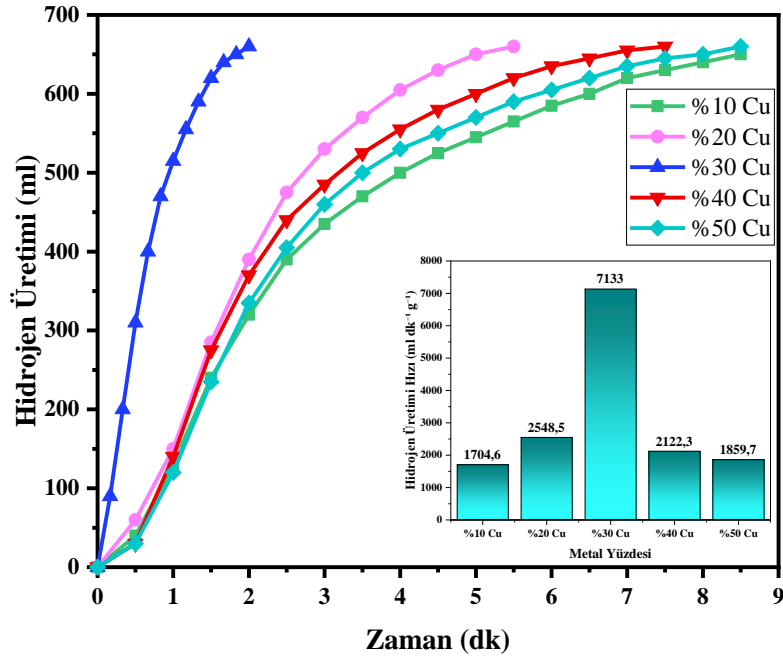


Şekil 1. Farklı metal türleri için zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızının değişimi (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄ = 0,25 g, Katalizör = 0,1 g, T = 30 °C, V_{metanol} = 10 °C).

3.2 Farklı Bakır Oranlarının Atık Asfalt Katalizörünün Katalitik Aktivitesine Etkisi

En verimli metal türünün Cu olarak belirlenmesinin ardından farklı Cu oranlarında AA-Cu katalizörünün katalitik aktivitesi araştırılmıştır. % 10, 20, 30, 40 ve 50 olmak üzere beş farklı oranda Cu kullanılmıştır. 30 °C ortam sıcaklığında NaBH₄ metanolizi deneylerinde elde edilen sonuçlar Şekil 2'de görüldüğü gibidir. AA-Cu katalizörü için en iyi hidrojen üretimi verimi % 30 oranında elde edilmiştir (7133 ml dk⁻¹ g⁻¹). En düşük hidrojen üretimi verimi ise % 10 Cu oranında 1704,6 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. % 30 Cu oranında gerçekleştirilen reaksiyonun tamamlanma süresi 2 dakikadır. Cu oranı % 40'a yükseldiğinde reaksiyon süresinin 7,5 dakikaya uzadığı tespit edilmiştir. Saka vd. [31], yaptıkları çalışmada destek malzemesi olarak çinko klorür ile modifiye edilmiş Chlorella Vulgaris mikroalgi

ve CuB metal katalizörü kullanarak NaBH₄ metanolizinden hidrojen üretimini incelemişlerdir. % 10, 20, 30 ve 40 CuB katalizörleri ile yaptıkları deneylerde en yüksek verimi % 30 metal yüzdesinde elde etmişlerdir. Aynı zamanda, CuB yüzdesi % 40'a yükselirken, reaksiyonun tamamlanma süresinin 9,5 dakikadan 12 dakikaya yükseldiğini tespit etmişlerdir. Bu sonucun olası bir nedeni olarak Cu metal yüzdesindeki artış nedeniyle Cu metal agregasyonu oluşumunun katalitik aktiviteyi azalttığı düşünülebilir. Bekiroğulları [32], 3M H₃PO₄ ile muamele edilmiş Chlorella Vulgaris mikroalg suşu desteği ile asal olmayan Cu-B katalizörünün NaBH₄ metanolizinde etkinliğini araştırdığı çalışmasında, % 10, 20, 30 ve 40 oranlarında Cu kullanmıştır. Maksimum hidrojen üretimi verimleri % 10 ila 40 arasında Cu oranları için sırasıyla 8800, 6500, 2222 ve 1736 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

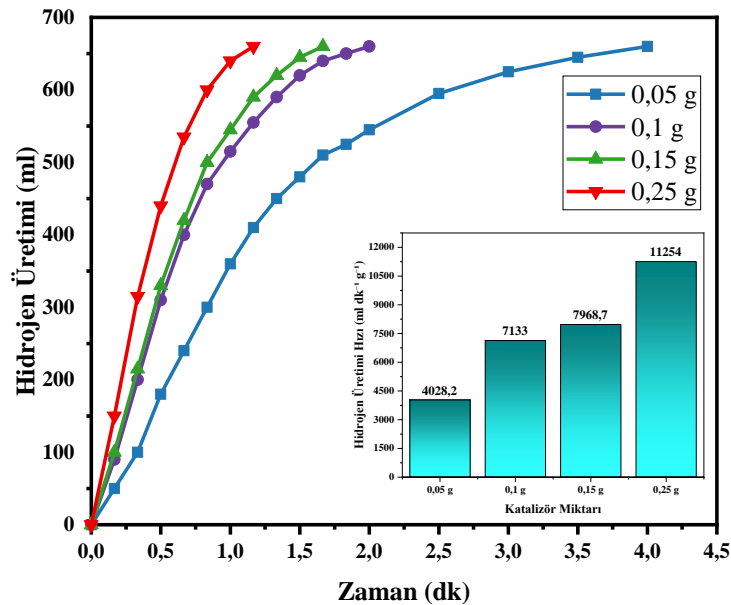


Şekil 2. Farklı metal oranları için zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızının değişimi (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄ = 0,25 g, Katalizör = 0,1 g, T = 30 °C, V_{metanol} = 10 ml).

3.3 Katalizör Miktarının Hidrojen Üretimi Üzerindeki Etkisi

Hidrojen üretiminin zamana bağlı değişimi % 30 oranında Cu kullanılan atık asfalt katalizörü kullanılarak ölçülmeye devam edilmiştir. Metanoliz deneylerinde farklı katalizör miktarlarının etkisinin araştırıldığı deney sonuçları Şekil 3'te gösterilmiştir. 0,05 ila 0,25 aralığında dört farklı konsantrasyonda katalizör kullanılmıştır. En yüksek hidrojen üretimi verimi 0,25 gram katalizör için 11254 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarı azaldıkça hidrojen veriminin düştüğü görülmektedir (Şekil 3). Reaksiyon süreleri 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,25 gram katalizör için sırasıyla yaklaşık 4, 2, 1,5 ve 1 dakikadır. Katalizör miktarının artmasıyla reaksiyon süresinin kısaldığı tespit edilmiştir. Karakaş vd. [17], Spirulina Platensis atık destekli Pd-Co katalizörü kullanarak

yaptıkları metanoliz deneylerinde aynı sonuca ulaşmışlardır. 30 °C deney sıcaklığında 0,05, 0,1, 0,15 ve 0,25 g katalizör için reaksiyonlar sırasıyla 4,3, 1,8 ve 1,4 ve 0,3 dakika sürede tamamlanmıştır. Bu deneylerin katalizör tarafından düzenlenen reaksiyonlar olduğu ve katalizör miktarı arttıkça NaBH₄ metanolizinin reaksiyon tamamlanma süresinin kısaldığı sonucuna varmışlardır. Kaya ve Bekiroğulları [33], Siirt fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon destekli Co-B katalizörünü kullanarak yaptıkları NaBH₄ metanolizi çalışmalarında, katalizör miktarının hidrojen üretimine etkisini araştırmışlardır. Deney sonuçlarına göre, 0,2 g katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyon yaklaşık 1,7 dakikada, 0,05 g katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyon 7,5 dakikada tamamlanmıştır. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça reaksiyon süresinin kısaldığı tespit edilmiştir.

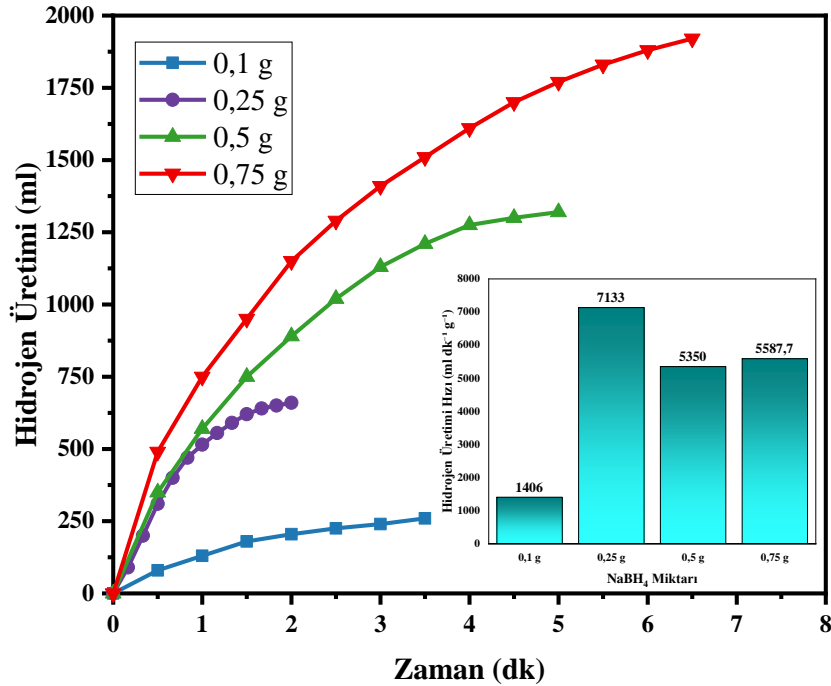


Şekil 3. Farklı katalizör miktarları için zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızının değişimi (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄ = 0,25 g, T = 30 °C, V_{metanol} = 10 ml).

3.4 NaBH₄ Miktarının Hidrojen Üretimi Üzerindeki Etkisi

% 30 Cu katkılı asetik asit ile muamele edilmiş atık asfalt malzemeden üretilen katalizör kullanılarak NaBH₄ miktarının hidrojen verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. 0,1, 0,25, 0,5 ve 0,75 gram olmak üzere dört farklı NaBH₄ konsantrasyonu için deney sonuçları Şekil 4'te görülmektedir. En yüksek hidrojen üretimi verimi 0,25 gram NaBH₄ miktarında 7133 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon 2 dakika sürmüştür. 0,1, 0,5 ve 0,75 gram NaBH₄ miktarlarında hidrojen üretimi verimleri sırasıyla 1406, 5350 ve 5587,7 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Duman vd. [15], Microcystis Aeruginosa

destekli manganiz katalizörü kullanarak NaBH₄ metanoliz deneyleri yapmışlardır. % 1, 2,5, 5 ve 7,5 NaBH₄ miktarlarında yaptıkları deneylerde NaBH₄ miktarı arttıkça hidrojen üretimi veriminin arttığını tespit etmişlerdir. AA-Cu katalizörü için böyle bir durumdan bahsedilemez. Su vd. [34], Ru/Al₂O₃ katalizörünü kullanarak yaptıkları çalışmada metanoliz ve hidroliz reaksiyonlarında NaBH₄'ün hidrojen üretimine etkisini ölçmek için % 1, 2,5, 5 ve 10 oranlarında NaBH₄ kullanmışlardır. Buna göre, hidrojen üretiminin hidroliz reaksiyonunda NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olduğunu ancak metanoliz için öyle olmadığını tespit etmişlerdir.



Şekil 4. Farklı NaBH₄ miktarları için zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızının değişimi (Reaksiyon Koşulları: Katalizör = 0,1 g, T = 30 °C, V_{metanol} = 10 ml).

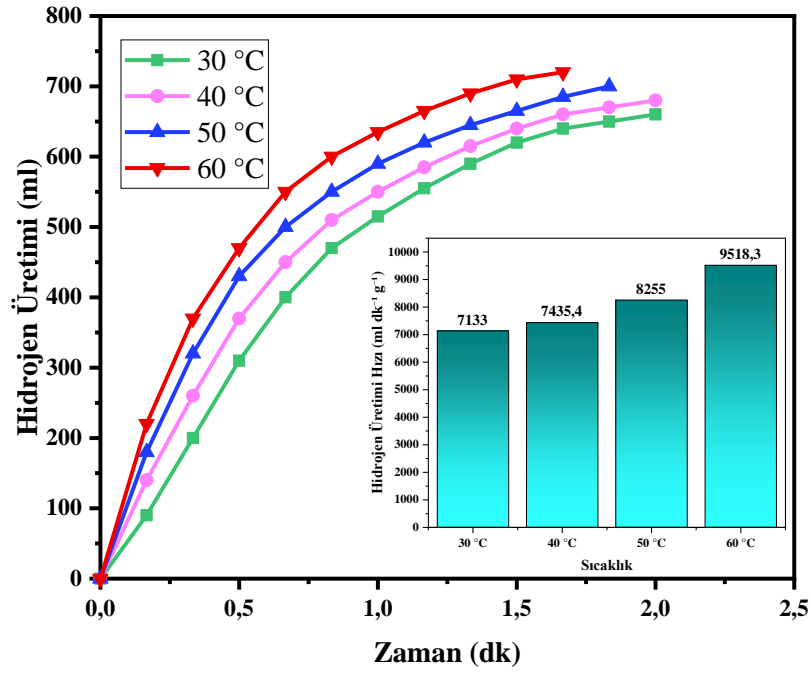
3.5 Deney Sıcaklığının Hidrojen Üretimi Üzerindeki Etkisi

Farklı deney sıcaklıklarının (30, 40, 50 ve 60 °C) etkisi 0,1 gram AA-Cu katalizörü, 0,25 gram NaBH₄ ve 10 ml metanol kullanılarak incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre en yüksek verim (9518,3 ml dk⁻¹ g⁻¹) en yüksek sıcaklık olan 60 °C'de belirlenmiştir (Şekil 5). Aynı zamanda en kısa reaksiyon süresi de bu sıcaklıkta kaydedilmiştir. Hidrojen üretimi hızı sıcaklıkla birlikte kademeli olarak azalmıştır. 50, 40 ve 30 °C deney sıcaklıklarında sırasıyla 8255, 7435,4 ve 7133 ml dk⁻¹ g⁻¹ hidrojen üretimi hızı elde edilmiştir. Kaya [35], kahve atığı katalizörünü kullanarak yaptığı NaBH₄ metanoliz deneylerinde hidrojen üretimi hızının sıcaklıkla doğru orantılı şekilde arttığını tespit etmiştir. 60 °C sıcaklıkta elde ettiği hidrojen üretimi hızı 13332 ml dk⁻¹ g⁻¹'dir. Karakaş [36] ise nar kabuğu destekli NH₂/PdMnAg katalizörü varlığında NaBH₄ metanolizini araştırdığı

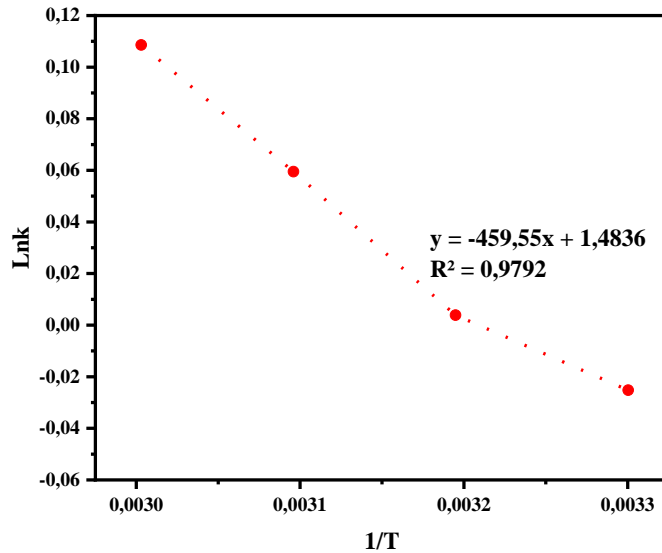
çalışmasında, 30, 40, 50 ve 60 °C deney sıcaklıklarında hidrojen üretimi verimlerinin sırasıyla 7209,4, 8689,6, 10324 ve 11334 ml dk⁻¹ g⁻¹ olduğunu tespit etmiştir. Reaksiyon süreleri sıcaklık arttıkça azalmıştır.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

3M CH₃COOH ile muamele edilmiş Cu katkılı atık asfalt katalizörünün NaBH₄ metanolizinde hidrojen üretimi reaksiyonunda aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Arrhenius denklemi kullanılmıştır. Denklem 2'de, k reaksiyon hız sabiti, A reaksiyon sabiti, E_a aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabitidir. 1/T'ye karşı ln(k) grafiği Şekil 6'da gösterilmektedir. Eğri doğrusala yakın bir profil sergilemektedir. AA-Cu katalizörünün aktivasyon enerjisi 38,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. Farklı deney sıcaklıkları için zamanın bir fonksiyonu olarak hidrojen üretim hızının değişimi (Reaksiyon Koşulları: NaBH₄ = 0,25 g, Katalizör = 0,1 g, V_{metanol} = 10 ml).

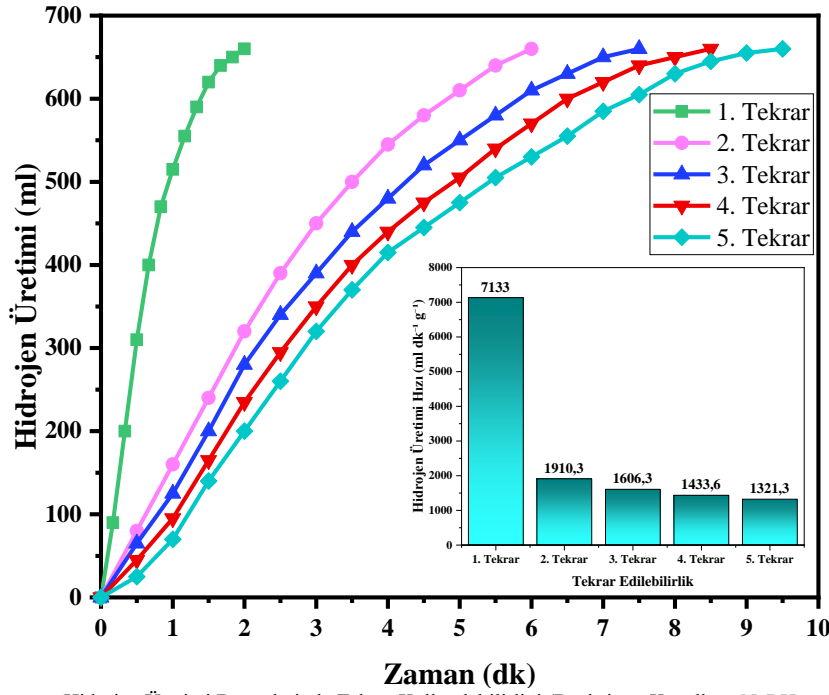


Şekil 6. Atık Asfalt Katalizörünün Kinetik Grafiği (NaBH₄ = 0,25 g, Katalizör = 0,1 g, V_{metanol} = 10 ml).

3.6 Metal Katkılı Atık Asfalt Katalizörünün Tekrar Kullanılabilirliğinin Ölçümü

AA-Cu katalizörünün yeniden kullanılabilirlik performansı art arda yapılan beş farklı metanoliz reaksiyonunda ölçülmüştür. Her bir deney öncesinde katalizör ayrıştırılmış, yıkanmış ve kurutulmuştur. İlk deneyde hidrojen üretimi hızı 7133 ml dk⁻¹ g⁻¹ iken verim kademeli olarak düşmüştür. 5. deneyde hidrojen üretimi hızı 1321,3 ml dk⁻¹ g⁻¹ olarak ölçülmüştür. Reaksiyon süreleri ise 1, 2, 3, 4 ve 5. deneylerde sırasıyla 2, 6, 7,5, 8,5 ve 9,5 dakika olmak üzere gittikçe uzadığı tespit edilmiştir (Şekil 7). Tekrar deneylerinde görülen verim düşüşünün olası sebepleri olarak katalizör hazırlık işlemlerindeki kütle kaybı ve yıkama sırasında özellik kaybı gösterilebilir. Xu vd. [13], Co/Al₂O₃ katalizörü kullanarak NaBH₄ metanolizinden hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Katalizörün etkinliğini ölçmek için

tekrar deneyleri yapmışlardır. Her deneyden sonra, kullanılan katalizör ayrıştırılmış, deiyonize su ile durulanmış ve tekrar kurutulmuştur. Yaptıkları beş farklı tekrar deneyinin sonrasında katalizör yüzeyinin daha pürüzsüz hale geldiğini tespit etmişlerdir. Aktif madde içeriğinde kayıp ve yüzey bileşiminde değişim görülmüştür. Demirci vd. [37], NaBH₄ metanolizinden hidrojen üretimi için metal içermeyen bir katalizör olarak gözenekli karbon parçacıklarını kullanmışlardır. Tekrar deneyleri, NaBH₄ metanolizinde 20 ml metanol içeren 50 mg katalizöre 0,0965 g NaBH₄'ün arka arkaya beş kez eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon çalışması ise metanolizde kullanılan katalizörün her kullanımdan sonra iki kez su ve ardından bir kez metanol ile yıkanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Katalizörün rejenerasyonu işleminin her kullanımdan sonra katalitik aktivitedeki düşüşü geciktirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 7. Atık Asfalt Katalizörünün Hidrojen Üretimi Deneylerinde Tekrar Kullanılabilirliği (Reaksiyon Koşulları: $\text{NaBH}_4 = 0,25$ g, Katalizör = 0,1 g, T = 30 °C, $V_{\text{metanol}} = 10$ ml).

4 Sonuç

Fosil enerji kaynaklarının yerini alabilecek yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı arayışının hız kazandığı günümüzde, ekonomik değeri olmayan atık malzemelerin bu alanda değerlendirilmesi iki katı yarar sağlamak yönünden oldukça ilgi çekicidir. Bu çalışmada, atık asfalt malzemesi kullanılarak NaBH_4 'den metanoliz yoluyla hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı metal türleri kullanılmış ve en verimli metal türünün Cu olduğu belirlenmiştir. Ardından farklı oranlarda Cu ile deneyler yapılmış ve en etkin katalizör % 30 oranında tespit edilmiştir. En verimli katalizör, 3M asetik asit ve % 30 Cu ile muamele edilmiş atık asfalt malzemenin elde edilmiştir. Belirlenen en verimli katalizör varlığında, en yüksek hidrojen verimini elde etmek için farklı katalizör miktarları, farklı NaBH_4 konsantrasyonları ve farklı sıcaklıklar kullanılarak deneyler yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır. Bu parametrelerden elde edilen en iyi maksimum hidrojen üretim hız sonuçları sırasıyla aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- 0,25 gram katalizör için 11254 ml dk^{-1} g^{-1} olarak kaydedilmiştir.
- En yüksek hidrojen üretimi verimi 0,25 gram NaBH_4 miktarında 7133 ml dk^{-1} g^{-1} olarak kaydedilmiştir. Reaksiyon 2 dakika sürmüştür. 0,1, 0,5 ve 0,75 gram NaBH_4 miktarlarında hidrojen üretimi verimleri sırasıyla 1406, 5350 ve 5587,7 ml dk^{-1} g^{-1} olarak belirlenmiştir.
- 60 °C sıcaklıkta elde ettiği hidrojen üretimi hızı 13332 ml dk^{-1} g^{-1} 'dir.

Maksimum hidrojen üretimi verimi 9518,3 ml dk^{-1} g^{-1} ve katalizörün aktivasyon enerjisi 38,2 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Atık bir malzemenin bu denli önemli bir alanda değerlendirilerek geçerli sonuçlar elde edilmesi oldukça umut vericidir.

Bilgilendirme

Bu çalışmada etik kurul onay belgesine gerek yoktur.

Kaynaklar

- [1] Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
- [2] Najjar, Y. S. (2011). Gaseous pollutants formation and their harmful effects on health and environment. *Innovative energy policies*, 1, 1-9.
- [3] Slezakova, K., Pires, J., Martins, F., Pereira, M., & Alvim-Ferraz, M. (2011). Identification of tobacco smoke components in indoor breathable particles by sem-eds. *Atmospheric Environment*, 45(4), 863-872.
- [4] Thellufsen, J. Z., Lund, H., Sorknæs, P., Østergaard, P., Chang, M., Drysdale, D., Nielsen, S., Djørup, S., & Sperling, K. (2020). Smart energy cities in a 100% renewable energy context. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 129, 109922.
- [5] Bull, S. R. (2001). Renewable energy today and tomorrow. *Proceedings of the IEEE*, 89(8), 1216-1226.
- [6] Amrouche, S. O., Rekioua, D., Rekioua, T., & Bacha, S. (2016). Overview of energy storage in renewable energy systems. *International journal of hydrogen energy*, 41(45), 20914-20927.
- [7] Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., & Maddy, J. (2016). The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International journal of hydrogen energy*, 41(33), 14535-14552.
- [8] Sürmen, Y. and Demrbas, A. (2002). Thermochemical conversion of residual biomass to hydrogen for turkey. *Energy Sources*, 24(5), 403-411.
- [9] Demirbas, A. and Arin, G. (2004). Hydrogen from biomass via pyrolysis: Relationships between yield of hydrogen and temperature. *Energy Sources*, 26(11), 1061-1069.
- [10] Yao, Q., Ding, Y., & Lu, Z.-H. (2020). Noble-metal-free nanocatalysts for hydrogen generation from boron-and nitrogen-based hydrides. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 7(20), 3837-3874.

- [11] Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., & Manners, I. (2009). B-n compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 279-293.
- [12] Lang, C., Jia, Y., & Yao, X. (2020). Recent advances in liquid-phase chemical hydrogen storage. *Energy Storage Materials*, 26, 290-312.
- [13] Xu, D., Zhao, L., Dai, P., & Ji, S. (2012). Hydrogen generation from methanolysis of sodium borohydride over co/al₂o₃ catalyst. *Journal of natural gas chemistry*, 21(5), 488-494.
- [14] Demirci, S., Sunol, A. K., & Sahiner, N. (2020). Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 261, 118242.
- [15] Duman, F., Atelge, M., Kaya, M., Atabani, A., Kumar, G., Sahin, U., & Unalan, S. (2020). A novel microcystis aeruginosa supported manganese catalyst for hydrogen generation through methanolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(23), 12755-12765.
- [16] 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.
- [17] Karakaş, D. E., Akdemir, M., Atabani, A., & Kaya, M. (2021). A dual functional material: Spirulina platensis waste-supported pd-co catalyst as a novel promising supercapacitor electrode. *Fuel*, 304, 121334.
- [18] Inal, I. I. G., Akdemir, M., & Kaya, M. (2021). Microcystis aeruginosa supported-mn catalyst as a new promising supercapacitor electrode: A dual functional material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(41), 21534-21541.
- [19] Akdemir, M., Avci Hansu, T., Caglar, A., Kaya, M., & Demir Kivrak, H. (2021). Ruthenium modified defatted spent coffee catalysts for supercapacitor and methanolysis application. *Energy Storage*, 3(4), e243.
- [20] Fangaj, E. and Ceyhan, A. A. (2020). Apricot kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(35), 17104-17117.
- [21] Bolat, M., Yavuz, C., & Kaya, M. (2021). Investigation of dual-functionalized novel carbon supported sn material from corn stalk for energy storage and fuel cell systems on distributed generations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(13), 18123-18137.
- [22] Ali, F., Khan, S. B., & Asiri, A. M. (2019). Chitosan coated cellulose cotton fibers as catalyst for the h₂ production from NaBH₄ methanolysis. *International journal of hydrogen energy*, 44(8), 4143-4155.
- [23] Özarslan, S., Atelge, M. R., Kaya, M., & Ünal, S. (2021). Production of dual functional carbon material from biomass treated with naoh for supercapacitor and catalyst. *Energy Storage*, 3(5), e257.
- [24] Akdemir, M., Karakaş, D. E., & Kaya, M. (2022). Synthesis of a dual-functionalized carbon-based material as catalyst and supercapacitor for efficient hydrogen production and energy storage: Pd-supported pomegranate peel. *Energy Storage*, 4(1), e284.
- [25] Bekiroğullari, M., Abut, S., Duman, F., & Hansu, T.A. (2021). Lake sediment based catalyst for hydrogen generation via methanolysis of sodium borohydride: An optimization study with artificial neural network modelling. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 134(1), 57-74.
- [26] Fangaj, E., Ali, A. A., Güngör, F., Bektaş, S., & 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.
- [27] Karakaş, D. E. (2021). A novel cost-effective catalyst from orange peel waste protonated with phosphoric acid for hydrogen generation from methanolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [28] Şeref, O., Yılmaz, B., & Mazlum, M. S. (2018). Geri kazanılan asfalt kaplamaların sıcak asfalt karışımlarda yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30(1), 87-93.
- [29] Özarslan, S., Atelge, M., Kıvrak, H.D., Horoz, S., Yavuz, C., Kaya, M., & Ünal, S. (2021). A double-functional carbon material as a supercapacitor electrode and hydrogen production: Cu-doped tea factory waste catalyst. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(24), 28909-28918.
- [30] Xu, D., Lai, X., Guo, W., Zhang, X., Wang, C., & Dai, P. (2018). Efficient catalytic properties of so₄²⁻/m_xo_y (m= cu, co, fe) catalysts for hydrogen generation by methanolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6594-6602.
- [31] Saka, C., Kaya, M., & Bekiroğullari, M. (2020). Chlorella vulgaris microalgae strain modified with zinc chloride as a new support material for hydrogen production from NaBH₄ methanolysis using cub, nib, and feb metal catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 45(3), 1959-1968.
- [32] Bekiroğullari, M. (2019). Catalytic activities of non-noble metal catalysts (cub, feb, and nib) with c. Vulgaris microalgal strain support modified by using phosphoric acid for hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 14981-14991.
- [33] Kaya, M. and Bekiroğullari, M. (2019). Tarımsal atıktan elde edilen aktif karbon destekli co-b katalizörü varlığında sodyum borhidrürün metanolizi. *Türkiye Tarımsal Araştırmalar Dergisi*, 6(1), 80-86.
- [34] Su, C.-C., Lu, M.-C., Wang, S.-L., & Huang, Y.-H. (2012). Ruthenium immobilized on al₂o₃ pellets as a catalyst for hydrogen generation from hydrolysis and methanolysis of sodium borohydride. *RSC advances*, 2(5), 2073-2079.
- [35] 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.
- [36] Karakaş, D.E. (2021). Nar kabuğu destekli nh₂/pdmnag katalizörü varlığında sodyum bor hidrürün metanolizinin araştırılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23(1), 72-83.
- [37] Demirci, S., Yıldız, M., Inger, E., & Sahiner, N. (2020). Porous carbon particles as metal-free superior catalyst for hydrogen release from methanolysis of sodium borohydride. *Renewable Energy*, 147, 69-76.