



HCl ile Muamele Edilmiş Mısır Sapı Destekli-Zn Katalizörünün Hidrojen Üretimine Etkisinin Araştırılması

Duygu Elma Karakaş^{1*}

^{1*} Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Siirt, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-2582-9993), duyguelma@siirt.edu.tr

(İlk Geliş Tarihi 29 Haziran 2020 ve Kabul Tarihi 4 Kasım 2020)

(DOI: 10.31590/ejosat.759605)

ATIF/REFERENCE: Elma Karakaş, D. (2020). HCl ile Muamele Edilmiş Mısır Sapı Destekli-Zn Katalizörünün Hidrojen Üretimine Etkisinin Araştırılması. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 539-547.

Öz

Bu çalışmada, katalizör üretimi için mısır sapı ilk kez doğrudan destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Amaç, düşük maliyetli organik atıklardan hidrojen üretimi için kullanılabilir yüksek etkinliğe sahip bir metal içeren katalizörler sentezlemektir. Katalizör hazırlanmasında farklı metal oranları (% 10, % 20, % 30, % 40), farklı asit konsantrasyonları (1M, 3M, 5M ve 7M) farklı yanma sıcaklıkları (300 °C, 400 °C, 500 °C ve 600 °C) ve farklı yanma sürelerinde (15 dak., 30 dak., 45 dak. ve 60 dak.) deneyler yapılarak hidrojen üretim hızı (HGR) açısından en etkili katalizör hazırlanmıştır. Sodyum borhidürün metanoliz reaksiyonundan hidrojen üretimi için katalizör destek maddesi olarak kullanılacak mısır sapının protonlanması için hidroklorik asit (3M HCl) kullanılmıştır. Performans açısından HCl ile muamele edilmiş mısır sapı destekli-Zn katalizörünün (MS-HCl-Zn katalizörü) optimum şartları; en etkili katalizör % 10 Zn⁺² ilavesinden sonra 500 °C'de 15 dakika yakılması sonucu elde edilmiştir. Bununla birlikte MS-HCl-Zn katalizörünün dört farklı sıcaklık (30, 40, 50, 60 °C) ve yeniden kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan katalizörün karakterizasyonu için FTIR ve ICP-OES analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak MS-HCl-Zn katalizörü tarafından katalize edilen % 2.5 NaBH₄ metanoliz reaksiyonunda 30 °C ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 5027 ve 7875.2 mLdak⁻¹g.kat⁻¹ olarak bulunmuştur. MS-HCl-Zn katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22.9 kJ mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri de aynı koşullar altında beş kez tekrarlanmış ve her kullanımda neredeyse %100 dönüşüm elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: NaBH₄, Metanoliz, Mısır Sapı, Çinko, Katalizör.

Investigation of the Effect of Corn Stalk Supported-Zn Catalyst Treated with HCl on Hydrogen Production

Abstract

In this study, corn stalk was used as a direct support material for the catalyst production for the first time. The aim is to synthesize catalysts from low-cost organic wastes containing a high-efficiency metal that can be used for hydrogen production. In the catalyst preparation, the most effective catalyst for hydrogen production rate (HGR) was prepared by conducting experiments with different metal ratios (% 10, % 20, % 30 and % 40), different acid concentrations (1M, 3M, 5M and 7M), different combustion temperatures (300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C) and different combustion times (15 min., 30 min., 45 min. and 60 min.) Hydrochloric acid (3M HCl) was used to protonate the maize stalk to be used as a catalyst support agent for the production of hydrogen from the methanolis reaction of sodium borohydride. In terms of performance for corn stalk assisted-Zn catalyst (MS-HCl-Zn catalyst) treated with HCl; the most effective catalyst is obtained by burning 15 minutes at 500 °C after the addition of 10% Zn²⁺. For different temperatures (30, 40, 50, 60 °C) and reusability experiments of the MS-HCl-Zn catalyst were performed. In addition, FTIR and ICP-OES analyzes were performed for characterization of the produced catalyst. As a result, the reaction rates for 30 and 60 °C in the 2.5% NaBH₄ methanolis reaction catalyzed by the MS-HCl-Zn catalyst were found to be 5027 and 7875.2 mLmin⁻¹g.cat⁻¹, respectively. The activation energy of the MS-HCl-Zn catalyst was calculated as 22.9 kJ mol⁻¹. Reusability experiments were repeated five times under the same conditions and almost 100% conversion was achieved with each use.

Keywords: NaBH₄, Methanolysis, Corn Stalk, Zinc, Catalyst

* Sorumlu Yazar: Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, 56100, Siirt, Türkiye, ORCID: 0000-0003-2582-9993, duyguelma@siirt.edu.tr

1. Giriş

İçinde bulunduğumuz yüzyılda, dünya nüfusunun giderek artmasına paralel olarak fosil yakıtların tüketimindeki artış nedeniyle atmosferdeki karbondioksit, karbon monoksit ve NOx gibi zararlı gazların miktarındaki yükseliş tehdit edici bir noktaya ulaşmıştır (Liu et al., 2009; Zahmakiran & Ozkar, 2009). Bu yüzden dünya, artan enerji ihtiyacını karşılayacak, doğayı tehdit etmeyecek ve sürdürülebilirlik açısından sürekliliği olan yenilenebilir ve temiz enerjiye ihtiyaç duymaktadır (Jean-Baptiste & Ducroux, 2003) Hidrojen enerjisi, yenilenebilir alternatif yakıtların önde gelen kaynaklarından ve yanması sonucu zararlı gaz açığa çıkarmadığı için birincil temiz enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir (Jacobson et al., 2005; Muradov & Veziroğlu, 2008). Ancak bu enerji kaynağının depolanma ve güvenli taşınma gibi bazı problemleri mevcuttur. Bu nedenle, hidrojenin, güvenli bir şekilde taşınabilmesi için alternatif çözümlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda, hidrojenin güvenli bir şekilde depolanabileceği metal borhidür bileşikler aklı gelmektedir (Ozay et al., 2011; Schlapbach & Züttel, 2011; Zhu et al., 2013). Bu metal hidrürlerin başında gelen NaBH₄, toksik olmayan yapısı, hidrojeni bünyesinde güvenli bir şekilde depolayabilmesi ve taşıyabilmesinin yanı sıra yüksek teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça %10.8) nedeniyle ideal bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir. NaBH₄, sulu veya alkollü çözeltilerde güvenli bir şekilde taşınabilmektedir ve NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



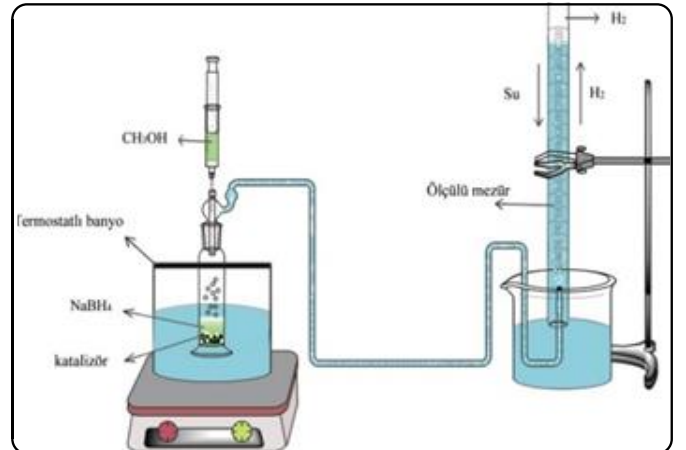
(1) no'lu denklemdeki NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonunun, düşük ($\leq 0^\circ\text{C}$) sıcaklıklarda bile NaBH₄'ün hidrolizine kıyasla daha yüksek katalitik performans gösterdiği görülmüştür (Lo et al., 2007; Sahiner, 2017). Ancak bu reaksiyonlarda katalizörün önemi katalitik aktivite bakımından oldukça önemlidir. Çünkü bu reaksiyonlar katalizör kontrollü olduğu için reaksiyon performansı katalizör ile birebir bağlantılıdır. Bununla birlikte, NaBH₄'ün hidrolizi veya metanolizi genellikle heterojen bir katalizörün kullanılmasını gerektirir. Literatürde birçok heterojen katalizör vardır, ancak bu katalizörlerin düşük performans, yüksek maliyet ve çevre kirliliğine neden olma gibi çeşitli dezavantajları mevcuttur. Heterojen katalizörler genellikle iki sınıfa ayrılır, bunları desteklenen ve desteklenmeyen katalizörler olarak sınıflandırmak mümkündür (Fernandes et al., 2010). Desteklenmeyen katalizörlerde metaller doğrudan kullanılırken, desteklenmiş olanlarda metaller herhangi bir destek malzemesine tutturulmaktadır. Aktif karbon (Gao et al., 2012), grafen (Choi et al., 2019; Wang et al., 2011), karbon nanotüp (Barghi et al., 2014; Szelwica et al., 2019), Al₂O₃ (Chamoun et al., 2010; Kaya & Bekiroğulları, 2019), TiO₂ (Demirci et al., 2020; He et al., 2019) gibi maddeler kullanılan en yaygın destek malzemelerin başında gelmektedir. Kullanılan bu destek malzemeleri birçoğu herhangi bir prosesle üretildiği için belirli bir maliyete sahiptir ve bu nedenle katalizör maliyetini arttırmaktadır. Bu bağlamda, mevcut çalışmada, katalizör için mısır sapı doğrudan destek malzemesi olarak kullanarak maliyeti düşürmenin yanı sıra daha verimli bir katalizör sentezlenmeye çalışılmıştır. Böylece, atık malzemelerden, katma değerli ürünlerin üretimi ve atık maddelerin geri dönüşümü açısından çevre dostu bir adımın atıldığı düşünülmektedir.

Çalışma kapsamında, organik atıklardan biri olan mısır sapı üzerine HCl ve değerli metallere kıyasla nispeten daha ucuz olan farklı oranlarda ZnCl₂ (% 10, 20, 30 ve 40) kullanılarak MS-HCl-Zn katalizörü sentezlenmiştir. Ayrıca MS-HCl-Zn katalizörü, farklı HCl konsantrasyonları (1M, 3M, 5M ve 7M), farklı yanma sıcaklıkları (300, 400, 500 ve 600 ° C) ve farklı yanma sürelerinde (15, 30, 45 ve 60 dakika) etkinlikleri test edilerek en etkili katalizör üretim şartları belirlenmiştir. Sonuç olarak performans açısından MS-HCl-Zn katalizörü için en etkili üretim şartları, %10 Zn⁺² ilavesinden sonra 500 °C'de 15 dakika yakılması sonucu elde edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada deneyler 30 °C'de 0.25 g NaBH₄ (\geq % 98 sigma aldrich) içeren 10 mL'lik metanol (\geq 99.9 sigma aldrich) çözeltilisinde 0.1 g katalizör varlığında bozundurularak zamana bağlı hidrojen hacimleri ölçülmüştür. Her bir deney için 3 g mısır sapı üzerine 20 mL 3M HCl ve farklı oranlarda ZnCl₂ (% 10, 20, 30 ve 40) eklenerek 200 rpm de 10 dakika karıştırıldı ve daha sonra etüvde 80 °C'de 24 saat bekletildikten sonra 400 °C'de 45 dakika fırında yakılmıştır. Hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörlerinin performansları sodyum bor hidrürün (NaBH₄) metanoliz reaksiyonu ile test edilmiş ve en iyi metal oranı %10 olarak belirlenmiştir.

DeneySEL çalışmalarda gaz ölçümü için kullanılan sistem Şekil 1'de verilmiştir. Bu ünite, gerçekleştirilen metanoliz reaksiyon sonucu elde edilen H₂ gazı suyun yer değiştirmesi prensibi ile ölçülerek hidrojen gazı miktarlarının zamana bağlı grafikleri çizilmiştir. Genel olarak deneyler 30 °C'de 0.25 g NaBH₄ içeren 10 mL'lik metanol çözeltilisinde 0.1 g katalizör varlığında bozundurularak zamana bağlı hidrojen üretim hızları (HGR) ölçülmüştür. Yapılan deneylerde MS-HCl-Zn katalizörünün farklı HCl konsantrasyonları (1M, 3M, 5M ve 7M), farklı yanma sıcaklığı (300, 400, 500 ve 600 ° C) ve farklı yanma sürelerinde (15, 30, 45 ve 60 dakika) optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu 3M HCl ile muamele edilmiş 500 ° C'de 15 dakika boyunca yakılan MS-HCl-Zn katalizörünün en iyi performansı gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen bu katalizörün farklı sıcaklıklarda performans deneyleri ve tekrar kullanılabilirlik deneyleri test edilmiştir. Hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörünün karakterizasyonu için FTIR (Thermo Nicolet IS10) ve ICP-OES (Perkin Elmer ICP-OES Optima 2100 DV) analizleri yapılmıştır.



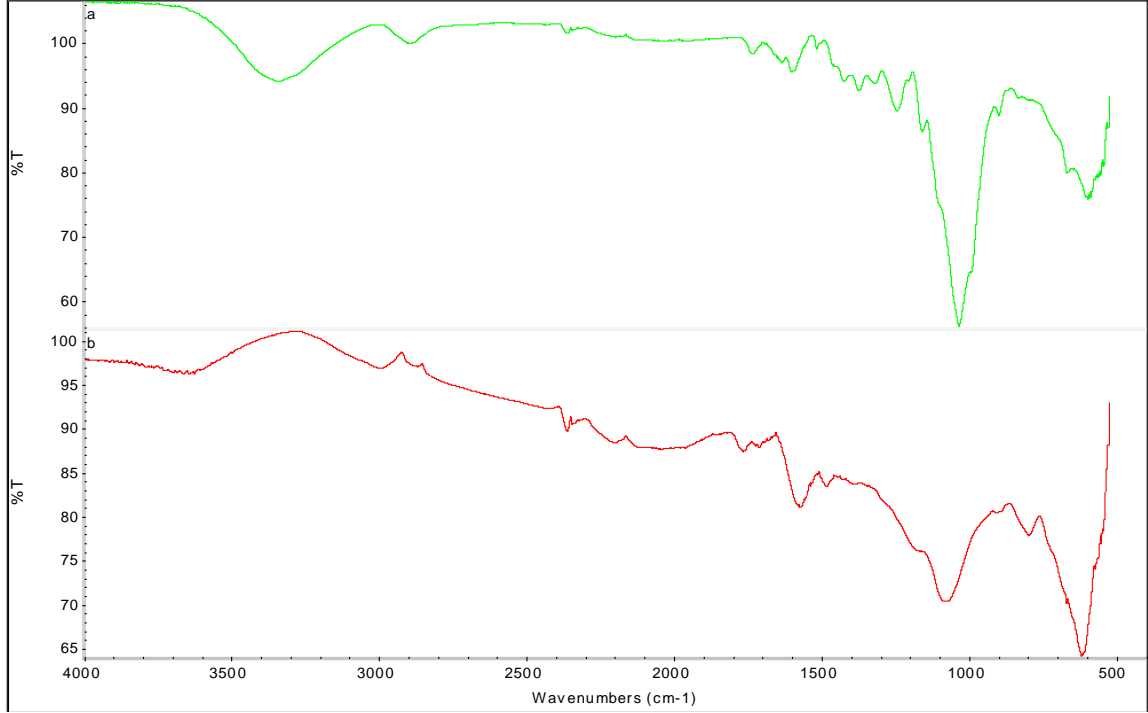
Şekil 1. Hidrojen gazı ölçüm düzeneği

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

3.1. FT-IR Analizi

Saf mısır sapı (a) ve MS-HCl-Zn (b) ait FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. FT-IR spektrumu, mısır sapı için 3337 cm^{-1} 'de -OH gerilmesi ve 2896 cm^{-1} dalga boyu tepe noktasında ise C-H gerilmesini verdiği ancak MS-HCl-Zn katalizörünün asitle muamelesi ve yanmanın etkisiyle bu piklerin kaybolduğu

gözlenmiştir (Kaya, 2019). Ayrıca her iki spektrumda da $1731, 1765\text{ cm}^{-1}$ 'de ester bağı (C=O) ve $1600, 1480\text{ cm}^{-1}$ 'de elde edilen aromatik halkaların C=C titreşimleri mevcuttur. Bununla birlikte a ve b spektrumlarında, glukun ve ksilanın C-O-C gerilmesinin tipik sinyali olan 1032 ve 1082 cm^{-1} 'de güçlü absorptans verdiği görülmektedir (Sun & Chen, 2008). Selüloz ve hemiselülozdaki şeker birimleri arasındaki β -glukozidik bağlantılardan kaynaklanan 899 ve 881 cm^{-1} 'deki absorptans verdiği tespit edilmiştir (Shi et al., 2013).



Şekil 2. Saf mısır sapı (a) ve MS-HCl-Zn (b) katalizörüne ait FT- IR spektrumu

3.2. ICP-OES Analizi

ICP-OES analiz sonuçlarına göre saf mısır sapı ve MS-HCl-Zn katalizörün içerdiği elementlerin yüzdeleri Tablo 1'de görülmektedir. Sonuçlara göre, saf mısır sapı üç ana elementten

(Ca, K ve Mg) oluşmaktadır. Buna ek olarak, diğer eser elementlerin bazıları Tablo 1'de görülebildiği gibi kaydedilmiştir. Hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörü için eklenen çinko metali ICP-OES analiz sonucuna göre % 2.49 oranında yapıya tutunduğu görülmektedir.

Tablo 1. Saf Mısır Sapı ve MS-HCl-Zn katalizörü için ICP-OES analiz sonuçları

Elementler	Mısır sapı (%)	Elementler	Mısır sapı (%)
Al	0,03605	Fe	0,03364
B	0,00032	K	0,61840
Ba	0,00063	Li	0,00007
Bi	0,00040	Mg	0,25600
Ca	0,48970	Mn	0,00413
Cd	0,00004	Ni	0,00005
Co	0,00007	Pb	0,00044
Cr	0,00061	Sr	0,00384
Cu	0,00050	Zn	0,00746

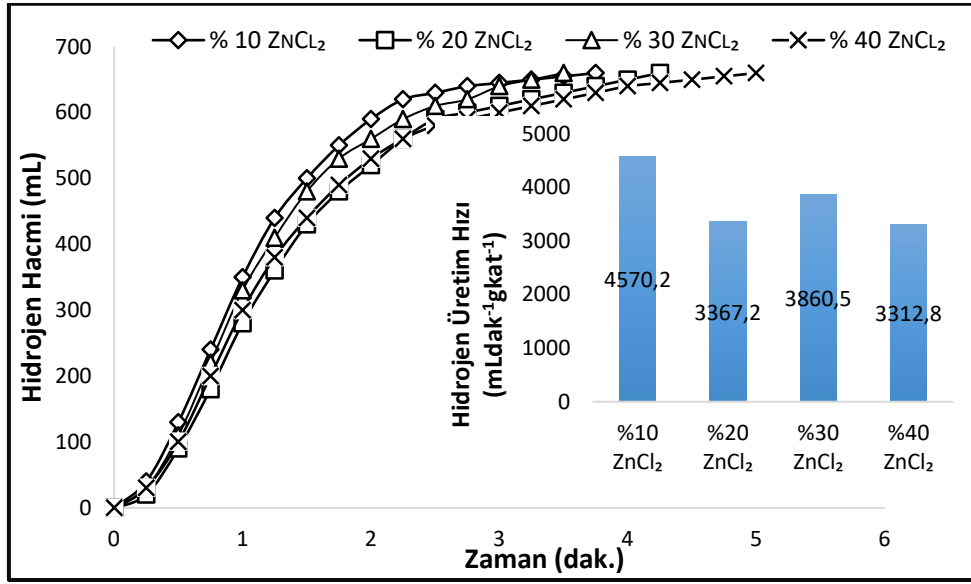
3.3. Metal Oran Etkisi

Farklı metal oranlarıyla hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörlerinin sodyum bor hidrürün metanolizi reaksiyonundaki zamana bağlı hidrojen hacimleri ve hidrojen üretim hızları (HGR) Şekil 3'de gösterilmiştir. 3M HCl ile

muamele edilmiş mısır sapına artan oranlarda eklenen Zn^{2+} metalinin üretilen hidrojen hacimleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. MS-HCl-Zn katalizörü için hidrojen üretim hızı (HGR) açısından en iyi sonucun %10 çinko içeren katalizör olduğu tespit edilmiştir. Bu katalizör için reaksiyon tamamlama

süresi yaklaşık 3.75 dakika olarak belirlenmişken artan metal oranlarının etkisiyle, reaksiyon tamamlama süresinin %20, %30 ve %40 Zn^{2+} içeren katalizörleri için sırasıyla 4.25, 3.5, 5 dakika

olduğu belirlenmiştir. Sonraki yapılan deneylere en iyi metal oranı olarak belirlenen % 10 Zn^{2+} ile devam edilmiştir.

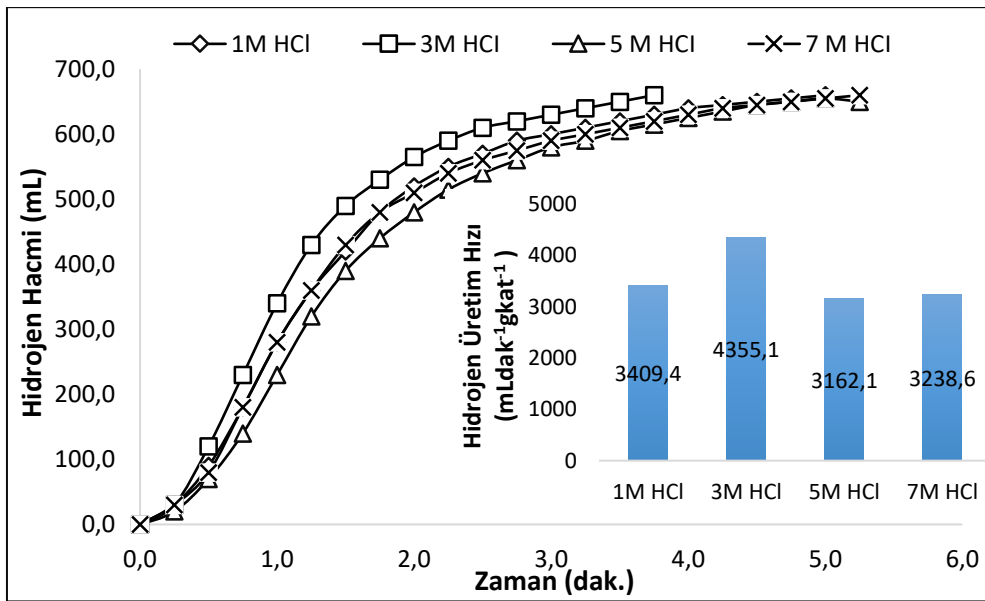


Şekil 3. Farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş MS-HCl-Zn katalizörleri ile $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 2.5 $NaBH_4$ metanolizindeki hidrojen hacmi ve HGR'nin zaman içindeki değişimi.

3.4. Asit Oran Etkisi

Artan HCl konsantrasyonlarıyla muamele edilerek hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörlerinin metanoliz reaksiyonundaki hidrojen üretim hızı üzerinde etkisi araştırılmıştır ve Şekil 4'te gösterilmiştir. 3M HCl ile muamele edilmiş MS-HCl-Zn katalizörün reaksiyonu tamamlama süresi

3.8 dakika iken 1M, 5M ve 7M H_3PO_4 muamele edilmiş katalizörlerin reaksiyonu tamamlama süresi ise sırasıyla 5, 5.3 ve 5.3 dakikadır. Ayrıca hidrojen üretim hızları bakımından 3409.4 (1M HCl), 4355.1 (3M HCl), 3162.1 (5M HCl) ve 3238.6 (7M HCl) mL.dak⁻¹.g.kat⁻¹ olarak belirlenmiştir. 3M HCl ile muamele edilen katalizör HGR açısından en etkin asit oranı olarak tespit edilmiştir.

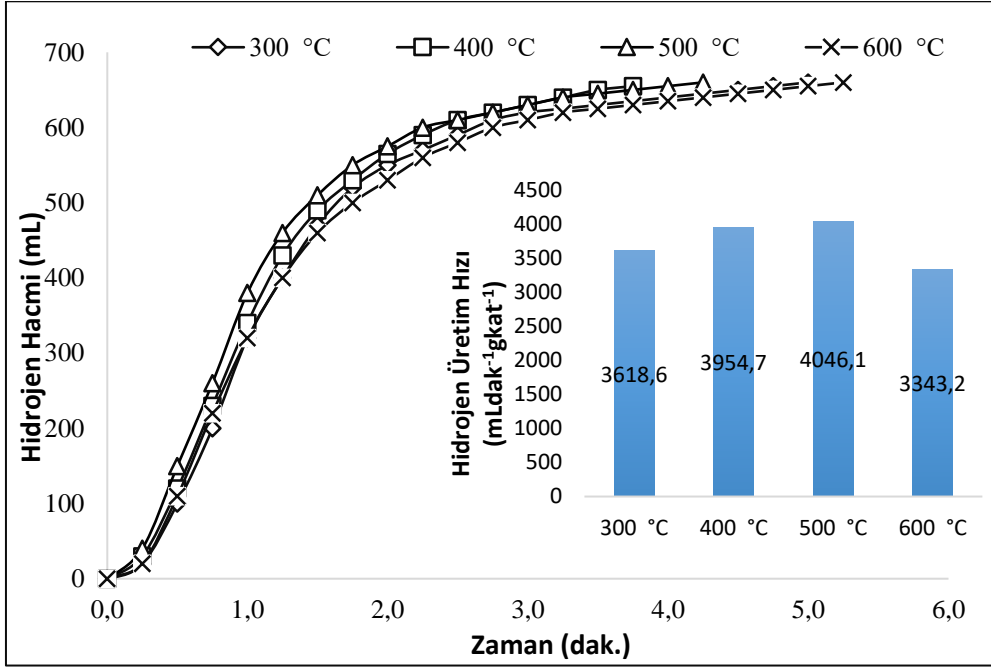


Şekil 4. Farklı HCl konsantrasyonlarıyla muamele edilmiş MS-HCl-Zn katalizörleri ile $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de % 2.5 $NaBH_4$ metanolizindeki hidrojen hacmi ve HGR'nin zaman içindeki değişimi.

3.5. Yanma Sıcaklığının Etkisi

MS-HCl-Zn katalizörünün yanma sıcaklığının katalizör performansı üzerine etkisi Şekil 5'te verilmiştir. MS-HCl-Zn katalizörü, farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, ve 600 °C'de) 45 dakika yakılarak en iyi yakma sıcaklığı 500 °C olarak tespit edilmiş olup ve NaBH₄ metanolizi reaksiyonunu tamamlanma süresi 4.3 dakikadır. Diğer sıcaklıklarda (300, 400 ve 600 °C)

ise sırasıyla 5, 3.8 ve 5.3 dakika olarak belirlenmiştir. Hidrojen üretim hızı yanma sıcaklığı (300, 400 ve 500 °C) artıkça belli bir noktaya kadar artıyor, sıcaklık 600 °C olduğunda ise hidrojen üretim hızı azaldığı tespit edilmiştir. En yüksek sonuç 500 °C için HGR ise 4046.1 mLdak⁻¹gkat⁻¹ olarak belirlenmiştir. Sonraki yapılan deneylerde yakma sıcaklığı 500 °C olarak belirlenmiştir.

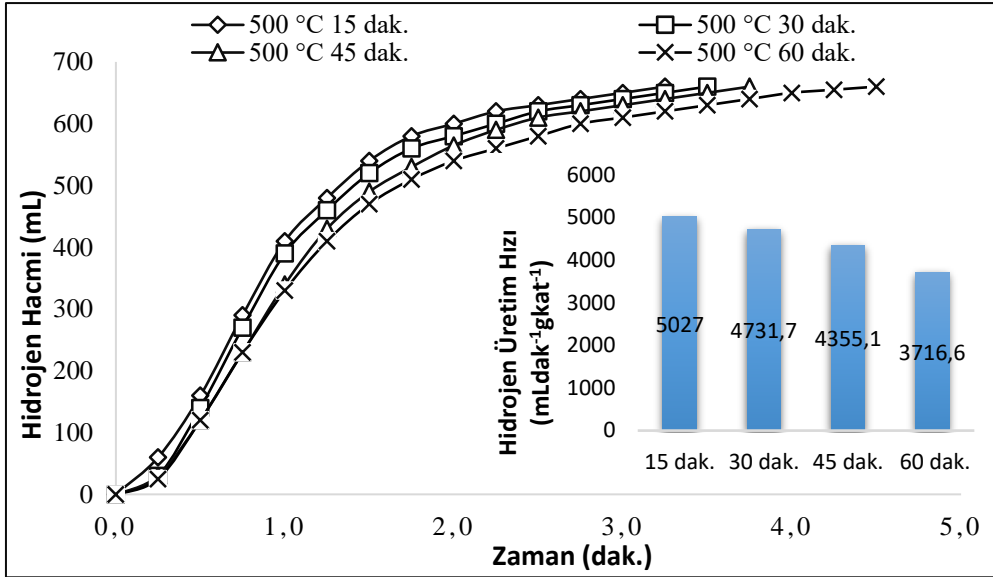


Şekil 5. Farklı yanma sıcaklıklarında MS-HCl-Zn katalizörleri ile 30 °C'de % 2.5 NaBH₄ metanolizindeki hidrojen hacmi ve HGR'nun zaman içindeki değişimi.

3.6. Yanma süresi etkisi

3M HCl ile muamele edilmiş MS-HCl-Zn katalizörünün farklı yanma sürelerinin performans üzerine etkisi Şekil 6'te verilmiştir. MS-HCl-Zn katalizörünün yanma sıcaklığı, 500 °C de yanma süreleri 15, 30, 45 ve 60 dakika olan dört farklı yanma zamanında yapılmıştır. % 2.5'lik NaBH₄ metanoliz reaksiyonu 500 °C'de 15 dakika yakılan MS-HCl-Zn katalizörü ile 3.3

dakikada tamamlarken 30, 45 ve 60 dakikalarda ise sırasıyla 3.5, 3.75 ve 4.5 dakikada reaksiyonu tamamlanmıştır. Grafikten de görüldüğü gibi 500 °C'de 15, 30, 45 ve 60 dakikalarda yakılan katalizörlerin hidrojen üretim süresi artarken hidrojen üretim hızı azalmaktadır. 15 dakika boyunca 500 °C'de yanmış olan MS-HCl-Zn katalizörünün üstün performans gösterdiği ve maksimum hidrojen üretim hızı 5027 mLdak⁻¹gkat⁻¹ olarak belirlenmiştir.

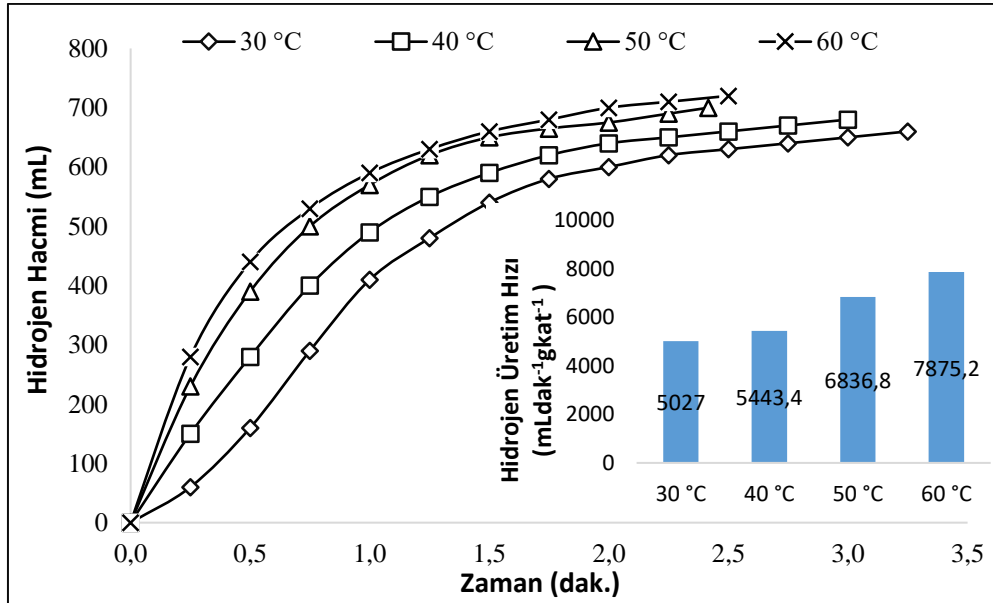


Şekil 6. Farklı yanma sürelerinde MS-HCl-Zn katalizörleri ile 30 °C'de % 2.5 NaBH₄ metanolizindeki hidrojen hacmi ve HGR'nun zaman içindeki değişimi.

3.7. Sıcaklığın etkisi

0.1 g MS-HCl-Zn katalizörü tarafından katalize edilen % 2.5 NaBH₄ metanoliz reaksiyonunda sıcaklığın hidrojen üretimi üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak için dört farklı sıcaklıkta (30, 40, 50 ve 60 ° C) deneyler yapılmıştır. Hem hidrojen hacmini hem de reaksiyon süresini içeren sıcaklık deneyleri, Şekil 7'de görülmektedir. 60 °C'deki reaksiyon 2.5 dakikada

tamamlanırken, 30 °C'de gerçekleştirilen reaksiyon süresinin 3.3 dakikada bittiği görülmüştür. Böylece sıcaklık artışının, katalizör kontrollü sodyum borhidrürün bozunma reaksiyonlarının hızını artırarak süreyi kısalttığını söylemek mümkündür. Bu arada, belirtilen sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 ° C) maksimum hidrojen üretim hızları sırasıyla 5027, 5443.4, 6836.8 ve 7875.2 mLdak⁻¹gkat⁻¹ olarak belirlenmiştir.

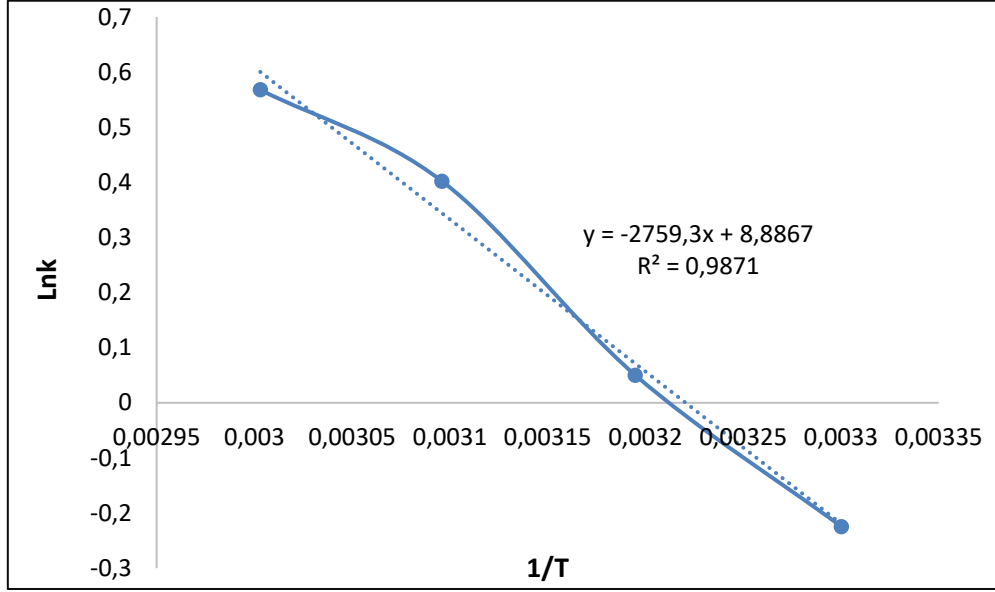


Şekil 7. 0.1 g MS-HCl-Zn katalizörü ve % 2.5 NaBH₄ kullanılarak dört farklı sıcaklıkta (30, 40, 50 ve 60 ° C) NaBH₄ metanolizinden hidrojen hacmi ve HGR'nın zaman içindeki değişimi.

MS-HCl-Zn tarafından katalize edilen NaBH₄ metanoliz aktivasyon enerjisini belirlemek için Arrhenius denklemi uygulanmıştır.

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT \quad (2)$$

Denklem 2'de k reaksiyon hızı sabiti, A reaksiyon sabiti, E_a aktivasyon enerjisi (kJ / mol), T sıcaklık (K) ve R ideal gaz sabitidir (8.314 JK⁻¹mol⁻¹). Şekil 7'den görüldüğü gibi metanoliz reaksiyonu için $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ doğrusaldır ve bu grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisinin ise 22.9 kJ mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir.



Şekil.8 MS-HCl-Zn katalizörünün kinetik grafiği

Ayrıca 3M HCl ve %10 Zn⁺² metali ile hazırlanan MS-HCl-Zn katalizörünün aktivasyon enerjisi Tablo.1'deki literatürlerle belirtilen diğer farklı katalizör ile karşılaştırılması yapılmıştır. Örneğin, Tablo 1'de görüldüğü gibi, önceki çalışmalarda hidrojen üretim hızları, CMS-ZnCl₂-Cu-B katalizörü için 4730

mLdak⁻¹gkat⁻¹ (Saka et al., 2020), SSMS-ZnCl₂-CoB için 9266 mLdak⁻¹gkat⁻¹ (Kaya et al., 2019), DSCG-Zn için 8510 mLdak⁻¹gkat⁻¹ (Bekiroğulları, 2020), NaBH₄-ZnCl₂ Com. 1039 mLdak⁻¹gkat⁻¹ (Wang et al., 2017) olarak rapor edilmiştir.

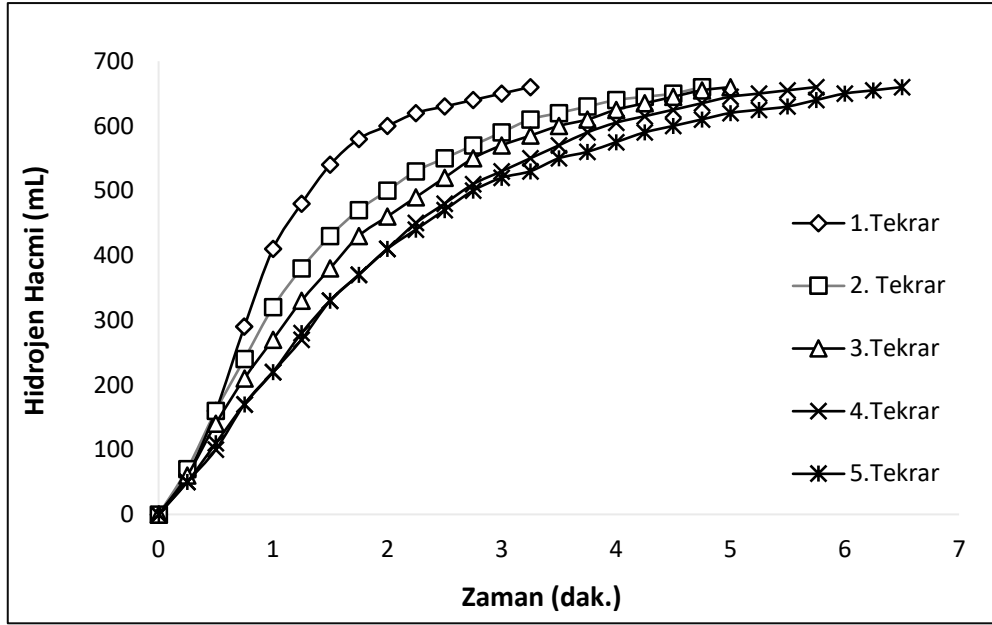
Tablo 2. MS-HCl-Zn katalizörünün maksimum hidrojen üretim hızı ve aktivasyon enerjisinin diğer Zn⁺² içeren bazı katalizörlerin verileriyle karşılaştırılması.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Maksimum hidrojen üretim hızı (mLdak ⁻¹ gkat ⁻¹)	Ea (kJmol ⁻¹)	Ref.
CMS-ZnCl ₂ -Cu-B	30	4730	22.71	Saka ve ark., 2020
SSMS-ZnCl ₂ -CoB	30	9266	31.13	Kaya ve ark.,2019b
DSCG-Zn	30	8510	7.87	Bekiroğulları,2020
NaBH ₄ -ZnCl ₂ Com.	25	1039	47.7	Wang ve ark., 2017
MS-HCl-Zn	30	5027	22.9	Bu çalışma

3.8. Tekrar Kullanılabilirlik

MS-HCl-Zn katalizörü, % 2.5 NaBH₄ içeren metanoliz reaksiyonu deneyleri için 30 °C'de beş kez tekrarlanarak, kullanılabilirliği test edilmiştir ve sonuç Şekil 9'da verilmiştir. Her kullanımdan sonra, katalizörler, yüzeyinde oluşabilecek kirleri çıkarmak için bol saf su yıkanmış ve tekrar kullanılmak

üzere etüvde kurutulmuştur. Şekil 9'dan de görüleceği gibi, her kullanım için neredeyse %100 dönüşüm elde edilirken, her kullanımdan sonra aktivitenin kademeli olarak azaldığı görülmüştür. Bunun nedeninin ise yıkama ve geri dönüşüm sırasında oluşabilecek katalizör kaybına bağlı olarak NaBH₄'ün metanolizi için yetersiz katalitik aktif alanların oluşumu ile ilgili olabileceği düşünülmüştür.



Şekil 9. MS-HCl-Zn katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

4. Sonuç

Çalışmada, mısır sapının asit (HCl) ve çinko metali (Zn^{+2}) ile muamele edilerek MS-HCl-Zn katalizörü hazırlanmış ve sodium borhidrürün metanoliz reaksiyonunda hidrojen eldesi için ilk kez kullanılmıştır. En yüksek hidrojen üretim hızına sahip olan katalizörü sentezlemek için farklı Zn metal konsantrasyonları, farklı asit konsantrasyonları, farklı yanma sıcaklıkları ve farklı yanma süreleri test edilerek en aktif MS-HCl-Zn katalizörü ağırlıkça %10 Zn^{+2} ilavesinden sonra 500 °C' de 15 dakika yakılması sonucu elde edilmiştir. Daha sonra MS-HCl-Zn katalizörünün dört farklı sıcaklık ve yeniden kullanılabilirlik deneyleri yapılmıştır. 0.1 g MS-HCl-Zn katalizörü tarafından katalize edilen % 2.5 $NaBH_4$ metanoliz reaksiyonunda 30 °C ve 60 °C' de reaksiyon hızları 5027 ve 7875.2 mLdak⁻¹g.kat⁻¹ olarak bulunmuştur. MS-HCl-Zn katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22.9 kJmol⁻¹ olduğu tespit edilmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneylerinde MS-HCl-Zn katalizörünün her kullanımda neredeyse % 100 dönüşüm sağlayabildiğini buda hazırlanan katalizörün geri dönüştürülebildiğini göstermiştir. Ayrıca, MS-HCl-Zn katalizörünün karakterizasyonu için FTIR ve ICP - OES analizleri yapılmıştır. FT-IR analizinde MS-HCl-Zn katalizörüne ait bazı fonksiyonel grupların asit ve yanma işlemlerinden dolayı yok olduğu bazılarında absorpsiyon şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Buna ek olarak ICP-OES analizine göre MS-HCl-Zn katalizörüne % 2.49 oranında çinko metali bulunduğu tespit edilmiştir. Atık kaynakların doğada bol olması ve bu tür atıklara ucuz metaller eklenerek hazırlanabilecek etkin katalizörlerin sentezi yüksek verimli katalizörlerin üretilmesi açısından önemli bir adım olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle, bu tür çalışmalar artırılması, hem organik atıkların yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi bakımından hem de çevre sorunlarını azaltmaya katkı sunacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, daha etkin katalizörlerin sentezlenmesi için bu tür çalışmaların artırılması ve daha farklı organik atıkların denenilmesi önerilmektedir.

Kaynakça

- Barghi, S. H., Tsotsis, T. T., & Sahimi, M. (2014). Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes. *International journal of hydrogen energy*, 39(3), 1390-1397.
- Bekirogullari, M. (2020). Hydrogen production from sodium borohydride by $ZnCl_2$ treated defatted spent coffee ground catalyst. *International journal of hydrogen energy*, 45(16), 9733-9743.
- Chamoun, R., Demirci, U., Zaatar, Y., Khoury, A., & Miele, P. (2010). Co- αAl_2O_3 -Cu as shaped catalyst in $NaBH_4$ hydrolysis. *International journal of hydrogen energy*, 35(13), 6583-6591.
- Choi, J., Wagner, P., Gambhir, S., Jalili, R., MacFarlane, D. R., Wallace, G. G., & Officer, D. L. (2019). Steric modification of a cobalt phthalocyanine/graphene catalyst to give enhanced and stable electrochemical CO_2 reduction to CO. *ACS Energy Letters*, 4(3), 666-672.
- 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.
- Fernandes, V., Pinto, A., & Rangel, C. (2010). Hydrogen production from sodium borohydride in methanol-water mixtures. *International journal of hydrogen energy*, 35(18), 9862-9868.
- Gao, P., Wang, Y., Yang, S., Chen, Y., Xue, Z., Wang, L., Li, G., & Sun, Y. (2012). Mechanical alloying preparation of fullerene-like Co_3C nanoparticles with high hydrogen storage ability. *International journal of hydrogen energy*, 37(22), 17126-17130.
- He, J., Burt, S. P., Ball, M. R., Hermans, I., Dumesic, J. A., & Huber, G. W. (2019). Catalytic CO bond hydrogenolysis of tetrahydrofuran-dimethanol over metal supported WO_x/TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 258, 117945.

- Jacobson, M. Z., Colella, W., & Golden, D. (2005). Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel-cell vehicles. *Science*, 308(5730), 1901-1905.
- Jean-Baptiste, P., & Ducroux, R. (2003). Energy policy and climate change. *Energy policy*, 31(2), 155-166.
- 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., & Bekirogullari, M. (2019). Investigation of hydrogen production from sodium borohydride methanolysis in the presence of Al₂O₃/spirulina platensis supported Co catalyst. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*(16), 69-76.
- Kaya, M., Bekirogullari, M., & 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.
- Liu, C.-H., Chen, B.-H., Hsueh, C.-L., Ku, J.-R., Jeng, M.-S., & 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.
- Lo, C.-t. F., Karan, K., & Davis, B. R. (2007). Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(17), 5478-5484.
- Muradov, N. Z., & Veziroğlu, T. N. (2008). "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbon-neutral technologies. *International journal of hydrogen energy*, 33(23), 6804-6839.
- Ozay, O., Aktas, N., Inger, E., & Sahiner, N. (2011). Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride. *International journal of hydrogen energy*, 36(3), 1998-2006.
- Sahiner, N. (2017). Modified multi-wall carbon nanotubes as metal free catalyst for application in H₂ production from methanolysis of NaBH₄. *Journal of Power Sources*, 366, 178-184.
- Saka, C., Kaya, M., & Bekirogullari, 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.
- Schlapbach, L., & Züttel, A. (2011). Hydrogen-storage materials for mobile applications. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group* (pp. 265-270). World Scientific.
- Shi, W., Gao, Y., Yang, G., & Zhao, Y. (2013). Conversion of cornstalk to bio-oil in hot-compressed water: effects of ultrasonic pretreatment on the yield and chemical composition of bio-oil, carbon balance, and energy recovery. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(31), 7574-7582.
- Sun, F., & Chen, H. (2008). Comparison of atmospheric aqueous glycerol and steam explosion pretreatments of wheat straw for enhanced enzymatic hydrolysis. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 83(5), 707-714.
- Szelwicka, A., Zawadzki, P., Sitko, M., Boncel, S., Czardybon, W., & Chrobok, A. (2019). Continuous Flow Chemo-Enzymatic Baeyer-Villiger Oxidation with Superactive and Extra-Stable Enzyme/Carbon Nanotube Catalyst: An Efficient Upgrade from Batch to Flow. *Organic Process Research & Development*, 23(7), 1386-1395.
- Wang, M., Ouyang, L., Liu, J., Wang, H., & Zhu, M. (2017). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis accelerated by zinc chloride without catalyst: A kinetic study. *Journal of Alloys and Compounds*, 717, 48-54.
- Wang, Y., Liu, J., Wang, K., Chen, T., Tan, X., & Li, C. M. (2011). Hydrogen storage in Ni-B nanoalloy-doped 2D graphene. *International journal of hydrogen energy*, 36(20), 12950-12954.
- Zahmakiran, M., & Ozkar, S. (2009). Zeolite-confined ruthenium (0) nanoclusters catalyst: record catalytic activity, reusability, and lifetime in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride. *Langmuir*, 25(5), 2667-2678.
- Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., & Gou, X. (2013). Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon aerogels supported cobalt nanoparticles. *International journal of hydrogen energy*, 38(25), 10864-10870.