

Nar kabuğu destekli $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$ katalizörü varlığında sodyum bor hidrürün metanolizinin araştırılması

Duygu ELMA KARAKAŞ*

*Siirt Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Kezer kampüsü, Siirt.

Geliş Tarihi (Received Date): 15.04.2020

Kabul Tarihi (Accepted Date): 23.10.2020

Öz

Bu çalışmada, organik atık kaynaklarından olan nar kabuğu, katalizör üretimi için ilk kez doğrudan destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Amaç, yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen üretimi için kullanılabilir metal içeren katalizörlerde kullanılacak olan destek maddesini doğrudan kullanarak yüksek etkinliğe sahip bir katalizör sentezlemektir. Çalışma kapsamında toz haline getirilmiş nar kabuğu üzerine etanol eklenerek, daha sonra üzerine sırasıyla belirli oranlarda (0.3 Pd (mg metal/g katalizör)), (0.15 Mn (mg metal/g katalizör)), (0.075 Ag (mg metal/g katalizör)) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan ilave edilerek katalizör sentezlenmiştir. Son olarak, elde edilen katalizör sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda hidrojen üretiminde kullanılmak üzere performansı test edilmiştir. Yapılan deneylerde Nar Kabuğu- $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$ ($\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$) katalizörünün farklı NaBH_4 miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) deneyler yapılarak performans deneyleri tamamlanmıştır. Ayrıca üretilen katalizörün karakterizasyonu için FTIR ve ICP-OES analizleri yapılmıştır. Sonuç olarak $\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$ katalizörü tarafından katalize edilen % 2.5 NaBH_4 metanoliz reaksiyonunda 30 ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 7209.4 ve 11334 mLdak⁻¹g.kat⁻¹ olarak bulunmuştur. $\text{PP-NH}_2/\text{PdMnAg}$ katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22,56 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: Metanoliz, hidrojen, NaBH_4 , $\text{PPNH}_2/\text{PdMnAg}$, kataliz, nar kabuğu.

* Duygu ELMA KARAKAŞ, duyguelma@siirt.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-2582-9993>

Investigation of sodium borohydride methanolysis in the presence of pomagranate peel supported $\text{NH}_2/\text{PdMnAg}$ catalyst

Abstract

In this study, pomegranate peel, one of the organic waste sources, was used for the first time as a direct support material for catalyst production. The aim is to synthesize a high efficiency catalyst using directly the support material to be used in metal containing catalysts that can be used for the production of hydrogen. Within the scope of the study, the catalyst was synthesized by adding ethanol on the powdered pomegranate peel and adding certain proportions (0.3 Pd (mg metal/g catalyst)), (0.15 Mn (mg metal/g catalyst)), (0.075 Ag (mg metal/g catalyst)) and 3-aminopropyltrimethoxysilane respectively. Finally, the performance of the obtained catalyst sodium boron hydride for the production of hydrogen by the methanolis reaction was tested. The effect of the amount of NaBH_4 was investigated with 1%, 2.5%, 5%, and 7.5% ratio of NaBH_4 while the influence of the concentration of catalyst was carried-out at 0.05, 0.1, 0.15, and 0.25 g catalysts. Four different temperatures were tested (20, 30, 40, 50 and 60 °C) to examined the performance of the catalyst under different temperatures. In addition, FTIR and ICP-OES analyzes were carried out for characterization of the produced catalyst. As a result, the reaction rates for 30 and 60 ° C in the 2.5% NaBH_4 methanolisation catalyzed by the PP- NH_2 / PdMnAg catalyst were found to be 7209.4 and 11334 mLmin⁻¹g.cat⁻¹, respectively. The activation energy of PP- NH_2 /PdMnAg catalyst was calculated as 22.56 kJ mol⁻¹. Also, reusability experiments were repeated five times under the same conditions and almost 100% conversion was achieved with each use.

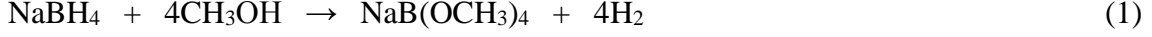
Keywords: Methanolysis, hydrogen, NaBH_4 , PPNH₂/PdMnAg, catalysis, pomagrante peel.

1.Giriş

Fosil yakıtların küresel ısınmaya neden olan başlıca etkenlerden olduğu bilinen bir gerçektir. Küresel atmosfer sıcaklığındaki artış olarak bilinen küresel ısınmanın çeşitli sonuçları olmuştur. Küresel ısınmanın temel nedenleri arasında fosil yakıtların yanmasından kaynaklanan karbondioksit (CO_2) ve karbon monoksit (CO) emisyonlarının neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle atmosferdeki karbon dioksit (CO_2) ve karbon monoksit (CO) miktarındaki artış tehdit edici bir noktaya ulaşmıştır [1]. Bu yüzden dünya artan enerji ihtiyacını karşılayacak, doğayı tehdit etmeyecek ve sürdürülebilirlik açısından yenilenebilir yeni ve temiz enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Hidrojen, karbondioksit gibi sera gazı emisyonlarına neden olmadığı için gelecekteki yakıt ihtiyacı için gittikçe ilgi çekmektedir. Bu durumda, hidrojen gibi çevre dostu bir enerji taşıyıcısının üretilmesi sürdürülebilir enerjinin elde edilmesinde önemli bir rol oynayabilir [3,4]. Hidrojen, yüksek enerji yoğunluğu, toksik olmaması ve sıfır emisyonu nedeniyle yakıt hücreleri için temiz yakıtlar olarak kabul edilmektedir.

Hidrojen (H_2) kaynağı olarak bilinen NaBH_4 , toksik olmayan yapısı, güvenli depolama ve yüksek teorik hidrojen içeriği (ağırlıkça% 10.8) nedeniyle gerçek uygulamalarda ideal bir yakıt olarak kabul edilmektedir. Ancak NaBH_4 'ün hidrolizi veya metanolizi, katalizör kullanımını gerektirmektedir [5-7]. NaBH_4 hidroliz reaksiyonunun düşük sıcaklıktaki

sakıncaları, düşük dönüşüm kabiliyeti ve yavaş reaksiyon kinetiği, araştırmacıları, NaBH₄'ün hidrolizi yerine hidrojen üretimi için yeni çözümler bulmaya sevk etmiştir. Bu nedenle, son yıllarda NaBH₄'ün reaksiyonunda su yerine, metanol kullanımının bazı avantajlarının olduğu belirlenmiştir. NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



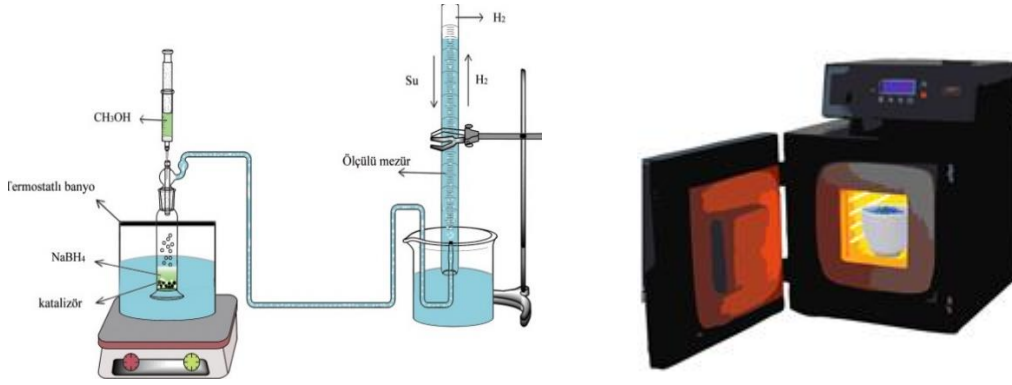
(1) no'lu denklemdeki NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonunun, düşük ($\leq 0^\circ\text{C}$) sıcaklıklarda bile NaBH₄'ün hidrolizine kıyasla daha yüksek katalitik performans gösterdiği görülmüştür [8-10]. Ancak bu reaksiyonlarda katalizörün önemi katalitik aktivite bakımından oldukça önemlidir. Çünkü bu reaksiyonlar katalizör kontrollü olduğu için reaksiyon performansı katalizör ile birebir bağlantılıdır. Literatürde hazırlanan birçok destekli katalizör mevcuttur. Kullanılan destek malzemelerine örnek olarak ticari aktif karbon [11], grafen [12], karbon nanotüp [13], Al₂O₃ [14] ve TiO₂ [15] gibi birçok destek malzemesini saymak mümkündür. Ancak bu destek malzemelerinin birçoğu pahalı prosesler sonucu sentezlenmekte ve bu da katalizör maliyetini arttırmaktadır. Bunun yanı sıra sodyum borhidrür metanolizi için üretilen katalizörün veriminin yüksek olması, ekonomik ve çevreci olması da oldukça önemlidir. Bu nedenle yapılan bu çalışmada organik atık olarak değerlendirilen nar kabuğunun doğrudan kullanılması çalışmanın özgünlüğünü arttırmaktadır.

Çalışma kapsamında, doğada bol miktarda bulunan organik atık malzemelerden biri olan nar kabuğu, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonu için kullanılan yüksek verimli katalizör elde etmek için, Pd(Cl)₂ (30 mg Pd), MnCl₂.2H₂O (10.2 mg), Ag₂SO₄ (7,5 mg Ag) ve 3-aminopropiltrimetoksisilan maddeleri ile etkileştirilerek bir katalizör hazırlanmıştır. Elde edilen katalizör sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan deneylerde Nar Kabuğu-NH₂/PdMnAg (PP-NH₂/PdMnAg) katalizörünün farklı NaBH₄ miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) denenerek performans deneyleri tamamlanmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Materyel ve metot

Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler ticari olarak metanol, paladyum (II) klorür (Pd(Cl)₂), 3-aminopropiltrimetoksisilan (H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃), sodyum borhidrür (NaBH₄), mangan(II) klorür dihidrat (MnCl₂.2H₂O) ve gümüş sülfat (Ag₂SO₄) sigma Aldrich ve Merck'den satın alınmıştır. Deneysel çalışmalarda gaz ölçümü için kullanılan sistem Şekil 1'de verilmiştir. Bu ünite, genel olarak deneyler 30 °C'de 0.25 g NaBH₄ içeren 10 mL'lik metanol çözeltisinde 0.05 g katalizör varlığında bozundurulmuş zamana bağlı hidrojen üretim miktarları (HGR) ölçülmüştür. Gerçekleştirilen metanoliz reaksiyon sonucu elde edilen H₂ gazı miktarı zamana bağlı kaydedilerek grafikleri çizilmiştir. Yapılan deneylerde Nar kabuğu-NH₂/PdMnAg (PP-NH₂/PdMnAg) katalizörünün farklı NaBH₄ miktarı (%1, %2.5, %5, ve %7.5), farklı katalizör miktarları (0.05, 0.1, 0.15, ve 0.25 g) ve farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) denenerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son olarak sentezlenen katalizörün karakterizasyonu için FTIR ve ICP-OES analizleri yapılmıştır.



Şekil 1. Katalizör hazırlama için hidrojen gazı ölçüm şeması ve fırın sistemi şeması.

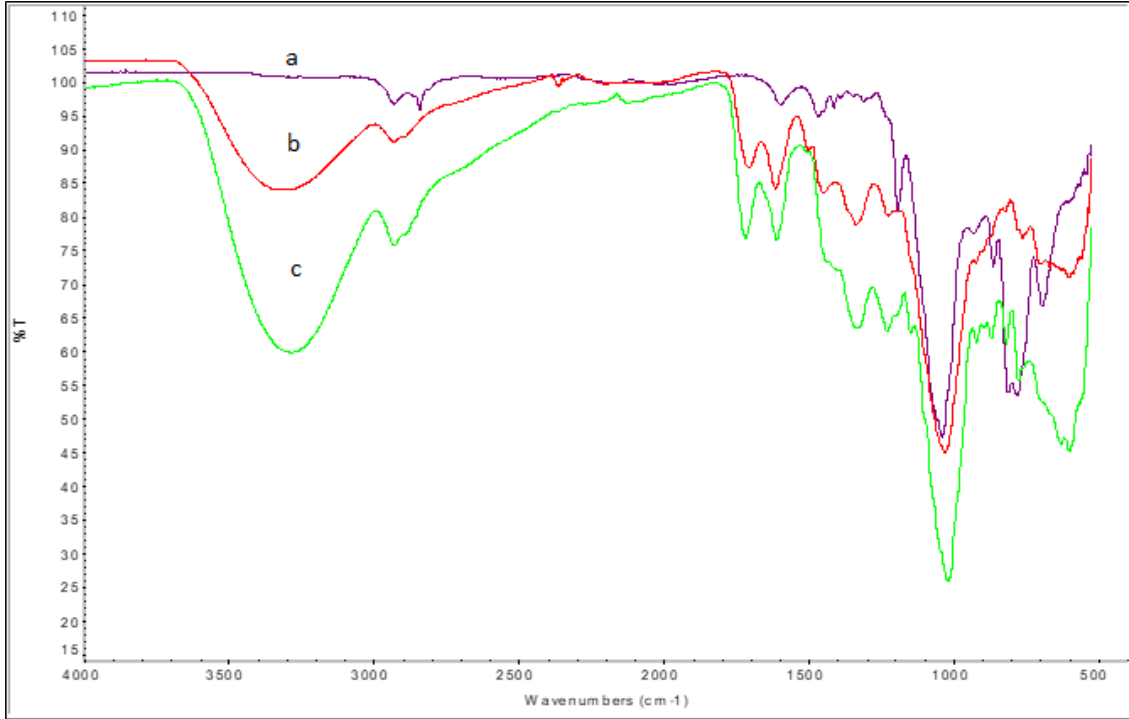
2.2. PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün hazırlanması

5 gr toz haline getirilmiş nar kabuğu üzerine 25 mL etanol ilave edilerek 30 dakika ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Daha sonra üzerine 5 mL % 1 Pd(Cl)₂ (30 mg Pd), 10.2 mg MnCl₂.2H₂O (15 mg Mn), % 0.21 Ag₂SO₄ (7.5 mg Ag) ve %10'luk 5 mL 3-aminopropiltrimetoksisilan sırasıyla ayrı ayrı ilave edilmiş ve 2 saat ultrasonik banyoda tekrar homojenize edilmiştir. Hazırlanan bu karışım 12 saat 75 °C etüvde bekletilerek, 20 mL su içerisinde disperse edilmiş ve 1 gr NaBH₄ ile indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İndirgenen katalizör, santrifüj (5000 rpm, 15 dk) yardımıyla su ile (3x50 mL) yıkanıp 100 °C etüvde kurutulmuş ve elde edilen katalizör metanoliz reaksiyonlarında kullanılmıştır.

3. Optimizasyon deneyleri ve katalizör karakterizasyonu

3.1. Fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

3-aminopropiltrimetoksisilan (a), PP-NH₂/PdMnAg katalizörüne (b) ve saf nar kabuğuna(c) ait FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. FT-IR spektrumu, nar kabuğu ve PP-NH₂/PdMnAg katalizörü için sırasıyla 3281, 3318 cm⁻¹ de -OH gerilmesinin geniş bir absorbans verdiği ancak 3-aminopropiltrimetoksisilan'da ise bu pikin gözlemlenmediği görülmüştür. PP-NH₂/PdMnAg katalizörü ve saf nar kabuğu için 2929, 2927 cm⁻¹ dalga boyu arasındaki tepe noktalarının C-H gerilmesini göstermektedir. Nar kabuğunun karakteristik polisakkarit gruplarına sahip olduğunu belirten C-OH yan gruplarının ve C-O-C glikozidik bant titreşimlerinin gerilmesi için 1100 civarında güçlü geniş bir absorbans verdiği görülmektedir [16, 17]. Ayrıca, 1609.48 ve 1437 cm⁻¹deki -COOH'un asimetric ve simetric gerilmeleri, saf nar kabuğundaki üronik asitle zenginleştirilmiş polisakkaritler olarak kabul edilir [18, 19]. 3-aminopropiltrimetoksisilan ait karakteristik piklerin (1597 cm⁻¹ de N-H, 1190, 1037 ve 930 cm⁻¹ de Si-O-C, 1190, 780 cm⁻¹ de Si-C) PP-NH₂/PdMnAg katalizörle kıyaslandığında Si-O-C ve Si-C titreşimlerinin yoğunluğu azalırken 1597 cm⁻¹ deki N-H bağı kaybolmuştur [20, 21].



Şekil 2. 3-aminopropiltrimetoksilan (a), PP-NH₂/PdMnAg (b) ve Nar kabuğu (c) 'in FTIR spektrumu.

3.2. ICP-OES analizi

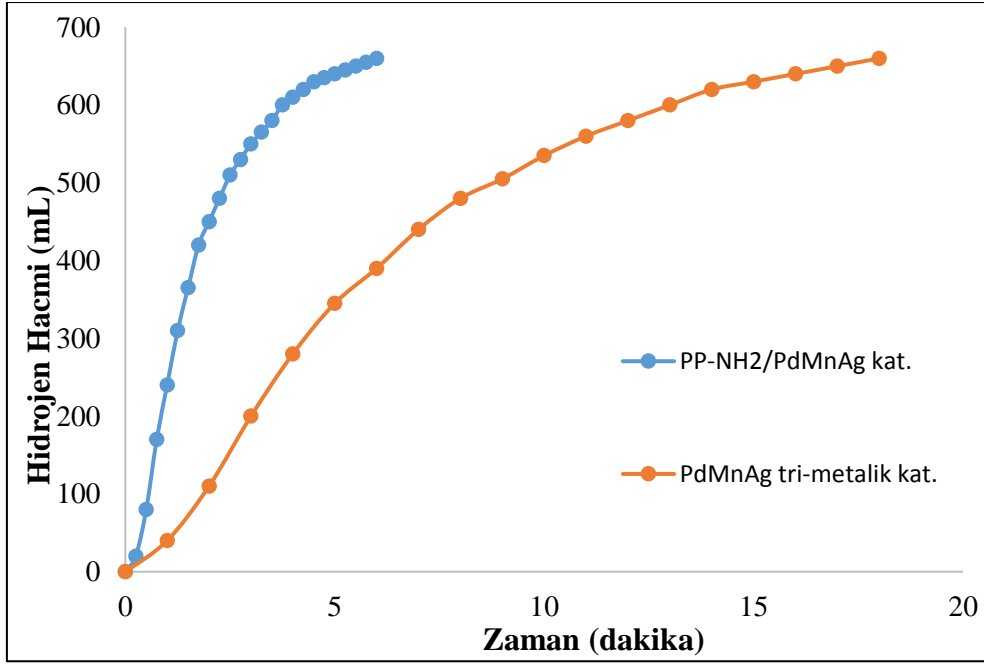
Tablo 1'de gösterilen sonuçlar saf nar kabuğu ve PP-NH₂/PdMnAg katalizörün içerdiği elementlerin yüzdesini göstermektedir. ICP-OES analizi için Perkin Elmer ICP-OES Optima 2100 DV markalı cihaz kullanılmıştır. Sonuçlara göre, saf nar kabuğu dört ana elementten (Ca, K, Mg ve Na) oluşmaktadır. Buna ek olarak, diğer eser elementlerin bazıları Tablo 1'den görülebildiği gibi kaydedilmiştir. Hazırlanan PP-NH₂/PdMnAg katalizörü için eklenen metaller ICP-OES analiz sonucuna göre Pd (% 0.73), Mn (% 0.03) ve Ag (% 0.39) oranlarında yapıya tutunduğu görülmektedir.

Tablo 1. Saf narkabuğu ve PP-NH₂/PdMnAg için ICP-OES analizi.

Elementler	Nar kabuğu (%)	Elementler	PP/NH ₂ PdAgMn (%)
Ag	0,00038	Ag	0,39404
Ba	0,00311	Ba	0,00037
Ca	0,36077	Ca	0,34379
Co	0,00019	Co	0,00015
Cr	0,00129	Cr	0,00020
Cu	0,00147	Cu	0,00040
Fe	0,02611	Fe	0,00346
K	0,44400	K	0,06336
Mg	0,24620	Mg	0,01709
Mn	0,00112	Mn	0,03167
Na	0,26640	Na	0,04144
Pb	0,00128	Pb	0,00075
Pd	0	Pd	0,73159
Sr	0,00855	Sr	0,00216
Zn	0,00364	Zn	0,00035

3.3. PP-NH₂/PdMnAg katalizörü ile Tri-metalik PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

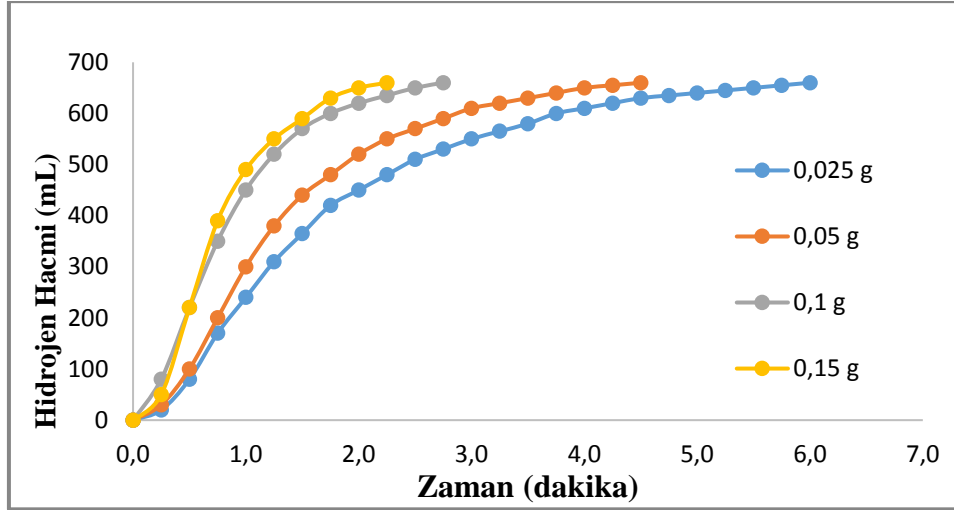
PP-NH₂/PdMnAg katalizörü ile tri-metalik PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi Şekil 2’de verilmiştir. Deneyler ağırlıkça %2.5 NaBH₄’ün 30 °C’de 10 mL metanol içerisinde 0.025 g katalizör tarafından katalize edilmesiyle gerçekleşmektedir. PP-NH₂/PdMnAg katalizörün metanoliz reaksiyonunu tamamlama süresi 6 dakika iken, desteksiz tri-metalik PdMnAg katalizörünün reaksiyon tamamlama süresi 18 dakikadır. Şekil 2’deki grafikten de anlaşılacağı gibi nar kabuğu ile desteklenmiş PP-NH₂/PdMnAg katalizörün desteksiz tri-metalik PdMnAg katalizörüne göre metanoliz reaksiyonundaki etkinliğin daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 2. PP-NH₂/PdMnAg katalizörü ve Tri-metalik PdMnAg katalizörü için HGR zaman içindeki değişimi. (% 2,5 NaBH₄, PP-NH₂/PdMnAg: 0.025g Tri-metalik PdMnAg : 0.025 g, T: 30 °C, metanol: 10 mL)

3.4. Farklı miktarlardaki PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

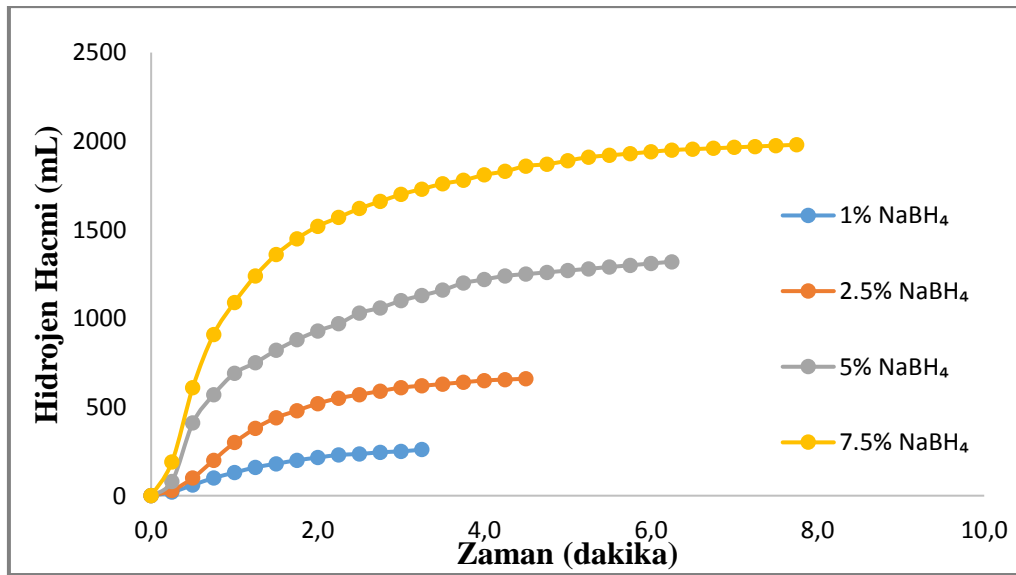
Katalizör etkinliği incelendiğinde, aynı sıcaklık ve aynı NaBH₄ konsantrasyonu varlığında farklı miktarlarda katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerdeki zamana bağlı hidrojen hacmi değişimi, Şekil 3’te verilmiştir. Katalizör miktarının artırılması, genellikle sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonu süresini azaltırken, hidrojen üretim hızını da arttırmaktadır. Şekil 3’te, aynı sodyum bor hidrürün konsantrasyonuna sahip çözeltilerde dört farklı miktarda (0.025, 0.05, 0.1 ve 0.15 g) katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon süreleri sırasıyla yaklaşık 6, 4.5, 2.75 ve 2.25 dakikada tamamladığı görülmektedir. Sonuç olarak, sodyum bor hidrürden hidrojen üretim oranı, kullanılacak olan katalizörün hem cinsine hem de miktarına bağlı olduğu ve bu reaksiyonun katalizör kontrollü bir reaksiyon olduğu söylemek mümkündür.



Şekil 3. Dört farklı katalizör miktarları için HGR zaman içindeki değişimi. (% 2,5 NaBH₄, katalizör: 0.025, 0.05, 0.1 ve 0.15 g, T: 30 °C, metanol: 10 mL)

3.5. Farklı miktardaki NaBH₄'ün metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

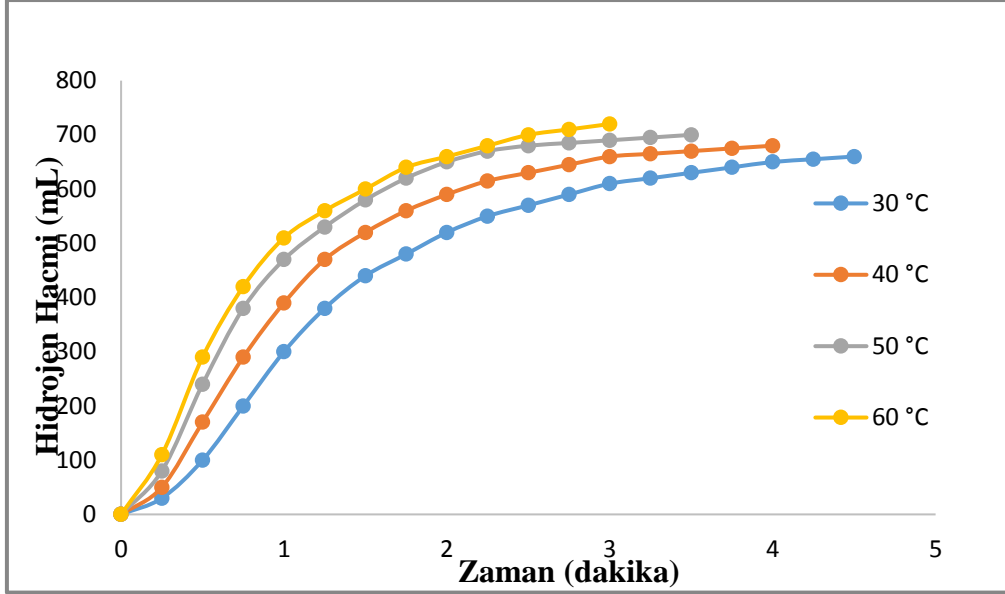
Bu aşamada, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonunda sabit PP-NH₂/PdMnAg katalizörü miktarı kullanılarak ve % 1, % 2.5, % 5 ve % 7.5 olmak üzere dört farklı NaBH₄ konsantrasyonunun HGR üzerindeki etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Grafikten de görüleceği üzere, NaBH₄ konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon süresi, reaksiyon hızı ve üretilen hidrojen miktarının arttığı görülmüştür. %1, %2.5, %5 ve %7.5 NaBH₄ oranları için reaksiyon tamamlanma süresi, sırasıyla 3.25, 4.50, 6.25 ve 7.75 dakika iken HGR'leri ise sırasıyla 3229.2, 7209.4, 9288.6 ve 11599.8 mL.dak⁻¹.g.kat⁻¹ olarak bulunmuştur. Böylece, sabit sıcaklık ve sabit katalizör miktarı kullanılarak yapılan deneylerde, hidrojen üretim hızı ve elde edilen hidrojen miktarının genellikle farklı miktarlarda sodyum borhidrürün varlığına bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Dört farklı NaBH₄ miktarları için HGR zaman içindeki değişimi. (% 1, 2,5, 5 ve 7,5 NaBH₄, katalizör: 0.05 g, T = 30 °C, metanol: 10 mL).

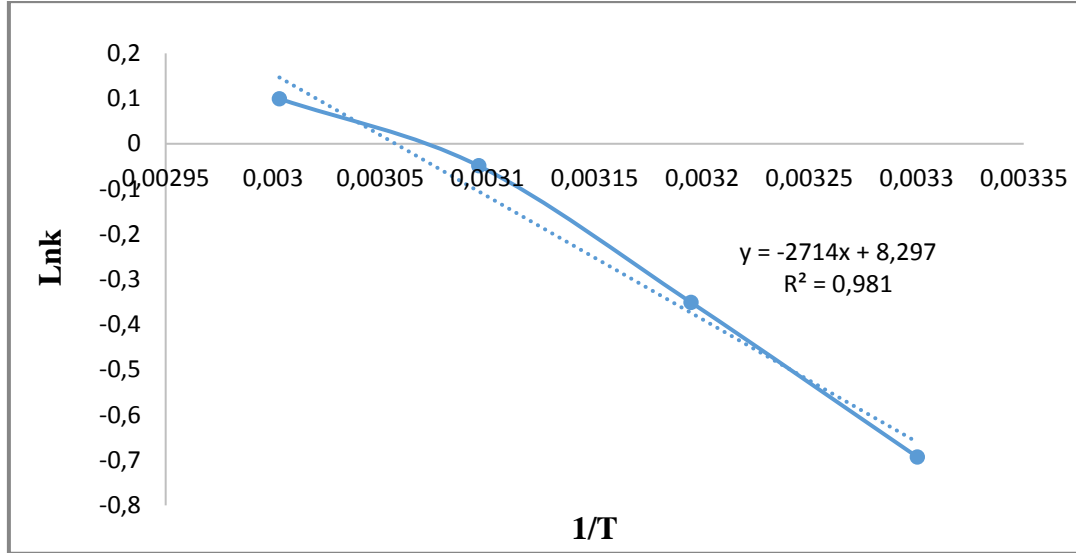
3.6. Dört farklı sıcaklık değişiminin metanoliz reaksiyonu üzerine etkisi

Çalışmanın bu bölümünde ise, 0.05 g PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün metanoliz reaksiyonu için dört farklı sıcaklıkta (30, 40, 50 ve 60 °C) etkisini incelemek üzere deneyler yapılmıştır. Hem hidrojen hacmi, hem de reaksiyon süresini içeren sıcaklık deneylerinin sonuçları Şekil 5'te verilmiştir. 30, 40, 50 ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için, reaksiyon tamamlama süreleri sırasıyla 4.5, 4, 3.5, 3 dakika olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışının, katalizör kontrollü sodyum borhidrürün bozunma reaksiyonlarının hızını arttırarak, süreyi kısalttığı söylemek mümkündür. Bu arada, belirtilen sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) maksimum HGR sırasıyla 7209.4, 8689.6, 10324 ve 11334 mL.dak⁻¹.g.kat⁻¹ olarak belirlenmiştir.



Şekil 5. Dört farklı sıcaklıkta HGR'nin zaman içindeki değişimi. (% 2,5NaBH₄, katalizör : 0.05 g, T : 30, 40, 50 ve 60 °C, metanol: 10 mL)

PP-NH₂/PdMnAg tarafından katalize edilen NaBH₄ metanolizinin aktivasyon enerjisini belirlemek için Arrhenius denklemi uygulanmış ve sonuç Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi metanoliz reaksiyonu için Ln*k*'ya karşılık 1/T grafiği doğrusaldır ve bu grafiğin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisinin 22.56 kJ mol⁻¹ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün aktivasyon enerjisi ve maksimum hidrojen üretim hızı (HGR) için Tablo.2'de verilen, literatürdeki bazı katalizör ile kıyaslandığında birçok katalizörden üstün olduğu açıkça görülmektedir. Örneğin, Co-B/Spirulina microalgae strain treated phosphoric acid için 3940 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [22], MA-HCl-Mn 4335.3 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [23], SPM-H₃PO₄-H 3975 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [24], DSCG 3171.4 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [25], SSMS-CH₃COOH-NiB 3407 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [26], Co-B/Pd 2875 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [27], Co-Mo-Pd-B 6023 mLmin⁻¹gkat⁻¹ [28]'den daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 2'den de belirgin bir şekilde görülmektedir.

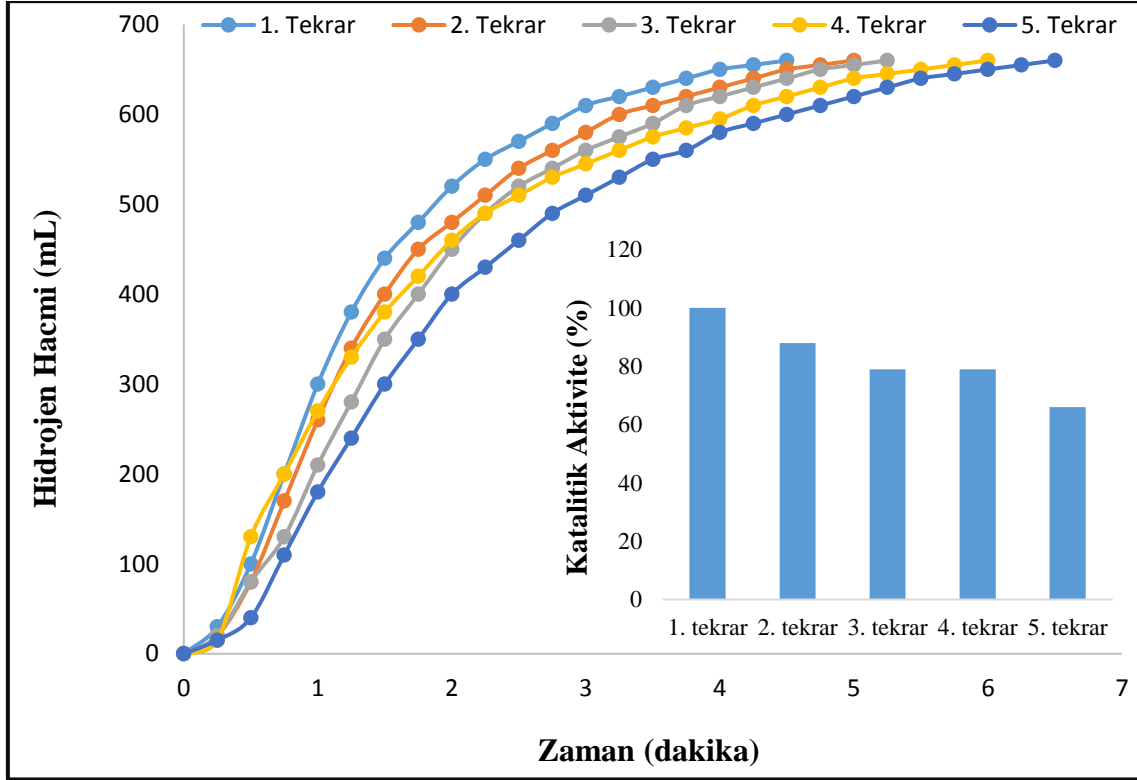
Şekil 6. PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün kinetik grafiği

Tablo 2. Bazı metal ve metal içermeyen katalizörlerin maksimum hidrojen üretim hızlarının ve aktivasyon enerjilerinin diğer literatür verileriyle karşılaştırılması.

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Maksimum hidrojen üretim hızı (mLmin ⁻¹ gcat ⁻¹)	Ea (kJmol ⁻¹)	Ref.
Co-B/Spirulina microalgae strain treated phosphoric acid	30	3940	35.25	22
MA-HCl-Mn	30	4335.3	8.46	23
SPM-H ₃ PO ₄ -H	30	3975	17.78	24
DSCG	30	3171.4	25.23	25
SSMS-CH ₃ COOH-NiB	30	3407	28.8	26
Co-B/Pd	30	2875	-	27
Co-Mo-Pd-B	25	6023	36.36	28
Co-Pd-B	25	2920	-	28
PP-NH ₂ /PdMnAg	30	7209.4	22,56	Bu çalışma

3.7. PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün sodyum bor hidrürün metanolizi tepkimesindeki tekrar kullanılabilirliği

PP-NH₂/PdMnAg katalizörü, %2.5 NaBH₄ içeren metanoliz reaksiyonu deneyleri için 30 °C'de beş kez tekrarlanarak, kullanılabilirliği test edilmiştir ve sonuç Şekil 7'de verilmiştir. Her kullanımdan sonra, katalizörler, yüzeyinde oluşabilecek kirleri çıkarmak için bol saf su yıkanmış ve tekrar kullanılmak üzere etüvde kurutulmuştur. Şekil 7'den 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 düşünülmektedir.



Şekil 7. PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün tekrar kullanılabilirliği

4. Sonuçlar ve tartışma

Bu çalışmada, doğada bol miktarda bulunan organik atık malzemelerden biri olan nar kabuğundan çeşitli metaller eklenerek, sodyum bor hidrürün metanoliz reaksiyonu için etkin bir katalizör hazırlanmıştır. PP-NH₂/PdMnAg katalizörü tarafından katalize edilen metanoliz reaksiyonunda 30 ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 7209.4 ve 11334 mLmin⁻¹g.kat⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca, PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün aktivasyon enerjisi ise 22.56 kJ mol⁻¹ olarak belirlenmiştir. Yeniden kullanılabilirlik deneyleri aynı koşullar altında beş kez tekrarlanmış ve her kullanımda neredeyse % 100 dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün karakterizasyonu için FTIR, ICP - OES analizleri yapılmıştır. Nar kabuğundan hazırlanan PP-NH₂/PdMnAg katalizörünün hidrojen üretimi için NaBH₄ metanolizinde oldukça etkili bir katalizör olduğu tespit edilmiştir. Atık kaynakların doğada bol olarak bulunması, düşük maliyetli olması ve bu tür atıklara metaller eklenerek hazırlanabilecek etkin katalizörlerin sentezi yüksek verimli katalizörlerin üretilmesi açısından önemli bir adım olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden yeşil sentez yöntemi, kimyasal senteze göre daha kolay, verimli ve çevre dostu olmasından dolayı bu tür organik atıkların katalizör üretiminde doğrudan kullanılması hem geri dönüşüm için hem de enerji sorunları için alternatif olabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle, bu tür çalışmalar artırılması, hem organik atıkların yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi bakımından hem de çevre sorunlarını azaltmaya katkı sunacağı düşünülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Zerta, M., Schmidt, P.R., Stiller, C., Landinger, H., Alternative World Energy Outlook (AWE0) and the role of hydrogen in a changing energy landscape, **International Journal of Hydrogen Energy**, 33, 3021–3025, (2008).
- [2] Jean-Baptistea, P., Ducroux, R., Energy policy and climate change, **Energy Policy**, 31, 155–166, (2003).
- [3] Ibrahim, S.M., Hydrogen storage in proton conductive perovskite-type oxides and their application, **Korean J Chem. Eng.**, 31, 1792-7. (2014).
- [4] Muradov, N.Z., Veziroglu, TN., Green path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbonneutral Technologies, **Int. J. Hydrogen Energy**, 33, (6804-39), (2008).
- [5] Schlapbach, L., Andreas, Z. Hydrogen-storage materials for mobile applications, **Nature**, 414, 353-358, (2001).
- [6] Ozay, O., Aktas, N., Inger, E., Sahiner, N., Hydrogel assisted nickel nanoparticle synthesis and their use in hydrogen production from sodium boron hydride, **Int J Hydrogen Energy**, 36, 1998-2006, (2011).
- [7] Zhu, J., Li, R., Niu, W., Wu, Y., Gou, X., Fast hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis catalyzed by carbon, **International Journal of Hydrogen Energy**, 38, 10864-10870, (2013).
- [8] Fernandes, V.R., Pinto, A.M.F.R., Rangel, C.M., Hydrogen production from sodium borohydride in methanol-water mixtures, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35, 9862-9868. (2010).
- [9] Lo, C.T.F., Karan, K., Davis, B.R., Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 5478-5484, (2007).
- [10] Nurettin S., 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, (2017)
- [11] Gao, P., Wang Y., Yang S., Chen Y., Xue Z., Wang L., Mechanical alloying preparation of fullerene like Co₃C nanoparticles with high hydrogen storage ability, **Int. J. Hydrogen Energy**, 37, 17126–17130, (2012).
- [12] Wang, Y., Liu J., Wang K., Chen T., Tan X., Li, C.M., Hydrogen storage in Ni–B nanoalloy-doped 2D graphene, **Int. J. Hydrogen Energy**, 36, 12950–12954, (2011).
- [13] Barghi, S.H., Tsotsis T.T., Sahimi M., Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes, **Int. J. Hydrogen Energy**, 39, 1390–1397, (2014).
- [14] Chamoun, R., Demirci, U.B., Zaatar, Y., Houry, A., Miele, P., Co-aAl₂O₃-Cu as shaped catalyst in NaBH₄ hydrolysis, **Int. J. Hydrogen Energy**, 35, 6583-6591, (2010).
- [15] Demirci, S., Sunol, A.K., Sahiner, N., Catalytic activity of amine functionalized titanium dioxide nanoparticles in methanolysis of sodium borohydride for hydrogen generation, **Applied Catalysis B: Environmental**, 261, 118242, (2020).
- [16] Zhai, X., Zhu, C., Li Y., Zhang, Y., Duan, Z., Yang, X., Optimization for pectinase-assisted extraction of polysaccharides from pomegranate peel with chemical composition and antioxidant activity, **International Journal of Biological Macromolecules**, 109 244–253, (2018).

- [17] Zhao, L.Y., Dong, Y.H., Chen, G.T., Hu, Q.H., Extraction, purification, characterization and antitumor activity of polysaccharides from *Ganoderma lucidum*, **Carbohydr. Polym.**, 80, 783-789, (2010).
- [18] Zhao, B.T., Zhang, J., Guo, X., Wang, J.L., Microwave-assisted extraction, chemical characterization of polysaccharides from *Lilium davidii* var. *unicolor* Salisb and its antioxidant activities evaluation, **Food Hydrocolloids**, 31, 346-356, (2013).
- [19] Ying, Z. Han, X., Li, J., Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves, **Food Chem.**, 127, 1273-1279, (2011).
- [20] Demjen, Z., Pukanszky, B., Nagy, Jr.J., Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene, **Polymer**, 40, 1763-1773, (1999).
- [21] Pang, A.L., Ismail, H., Tensile properties, water uptake and thermal properties of polypropylene/waste pulverized tire/kenaf (PP/WPT/KNF) composite, **BioResources**, 8(1), 806-817, (2013).
- [22] Saka, C., Kaya, M., Bekirogullari, M., Spirulina Platensis microalgae strain modified with phosphoric acid as a novel support material for CoB catalysts: Its application to hydrogen production, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 2872-2883, (2020).
- [23] Duman, F., Atelge, M.R., Kaya, M., Atabani, A.E., Kumar, G., Sahin, U., Unalan, S., A novel Microcystis aeruginosa supported manganese catalyst for hydrogen generation through methanolysis of sodium borohydride, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 12755-12765, 2020.
- [24] Saka, C., Kaya, M., Bekirogullari, M., Spirulina microalgal strain as efficient a metal-free catalyst to generate hydrogen via methanolysis of sodium borohydride, **Int. J. Energy Res.** 44, 402-410, 2020.
- [25] Kaya, M., Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis, **International Journal of Hydrogen Energy**, 45, 12731- 12742, 2020.
- [26] Kaya, M., 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, (2019).
- [27] Liang, J., Li, Y., Huang, Y., Yang, J., Tang, H., Wei, Z., Shen, K.P., Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co-B/Pd catalysts, **Int. J. Hydrogen Energy**, 33, 4048-4054, (2008).
- [28] Zhao, Y., Ning, N., Tian, J., Wang, H., Liang, X., Nie, S., Yu, Y., Li, X., Hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution on Co-Mo-Pd-B amorphous catalyst with efficient catalytic properties, **J. Power Sources**, 207, 120-126, 2012.