



**SUSUZ BOR OKSİT VE SUSUZ KOLEMANİTTEN KALSİYUM
BORHİDRÜR SENTEZİ VE BORHİDRÜRLERİN KATALİTİK
DEHİDROJENASYONU**

Ahmet Fırat KARABULUT

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2015

Ahmet Fırat KARABULUT tarafından hazırlanan “SUSUZ BOR OKSİT VE SUSUZ KOLEMANİTTEN KALSIYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE BORHİDRÜRLERİN KATALİTİK DEHİDROJENASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan : Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Prof. Dr. Hacı Mehmet ŞAHİN

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye : Doç. Dr. Çetin ÇAKANYILDIRIM

Kimya Mühendisliği, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma

Tarihi:

25/12/2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Doktora Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ahmet Fırat KARABULUT

25.12.2015

SUSUZ BOR OKSİT VE SUSUZ KOLEMANİTTEN KALSİYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE BORHİDRÜRLERİN KATALİTİK DEHİDROJENASYONU

(Doktora Tezi)

Ahmet Fırat KARABULUT

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2015

ÖZET

Son zamanlarda üzerinde önemle durulan konulardan bir tanesi hidrojenden enerji üretilmesidir. Hidrojenin kimyasal yapılarda depolanması mevcut sorunların birçoğuna çözüm getirmektedir. Bu yapıların en önemlileri metal borhidrürlerdir. Metal borhidrürler daha az kararlı yapılarından dolayı hidrojenlerini kolayca bırakabilmeleri ve yüksek hidrojen taşıma kapasiteleri nedeniyle ilgi çekmektedir. Bu çalışmada kolemanit ve bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezi gerçekleştirilmiştir. Ürünün karakterizasyonu ve sentez reaksiyonu veriminin belirlenmesinde FT-IR analizine başvurulmuştur. Katı faz reaksiyonu sayesinde yüksek verimlere ulaşılmış, maliyet düşürülmüştür. Kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu, ilk defa sentezlenen ve kullanılan aktif karbon destekli kobalt florür aktif bileşenli pellet katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu bor bileşiğinin hidrojen çevrimi, kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonunun yan ürünü olan kalsiyum metaboratın geri hidrojenlenmesi ile tamamlanmıştır. Kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezinin verimi % 93, bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinin verimi % 96, kalsiyum borhidrürün 45 °C'de katalitik dehidrojenasyon verimi % 99'dur. Kalsiyum metaboratın geri kazanımı reaksiyonunda verim % 94 olarak bulunmuştur. Sodyum borhidrürün ve kalsiyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonunda aktivasyon enerjileri sırasıyla 44,61 kJ/mol, 45,445 kJ/mol'dür.

Bilim Kodu : 912.1.092

Anahtar Kelimeler : Kolemanit, bor oksit, kalsiyum borhidrür, hidrojen, katalitik dehidrojenasyon.

Sayfa Adedi : 116

Danışman : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

CALCIUM BOROHYDRIDE SYNTHESIS FROM ANHYDROUS BORON OXIDE
AND ANHYDROUS COLEMANITE AND CATALYTIC DEHYDROGENATION OF
BOROHYDRIDES

(Ph. D. Thesis)

Ahmet Firat KARABULUT

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2015

ABSTRACT

Generating energy from hydrogen is recently being subjected heavily for investigation. Storing hydrogen by chemical bonding offers solutions to most of the recent problems. Metal borohydrides are the most important of these chemical structures. They draw attention because of their ease of releasing hydrogen by their lesser stable structure and high hydrogen transport capacity. In this study, calcium borohydride synthesis from colemanite and calcium oxide were achieved. Characterization of synthesized product and determining the yield of the synthesis reaction were made by FT-IR analysis. Thanks to the solid phase reaction, high efficiencies were achieved and the cost could be reduced. Dehydrogenation of calcium borohydride is accomplished in presence of a pellet catalyst with cobalt fluoride active component on active carbon as supported material synthesized firstly. Hydrogen cycle of this boron compound was completed by re-hydrogenation of calcium metaborate which is the side product of dehydrogenation of calcium borohydrides. Synthesis efficiency of calcium borohydride from colemanite with respect to initial reactants is 93%, from calcium oxide 96%, catalytic dehydrogenation efficiency of calcium borohydride at 45 degrees celcius is 99%. Efficiency of recovery reaction of calcium metaborate is found as 94%. Activation energy of sodium borohydride and calcium borohydride in their catalytic dehydrogenation are respectively 44,61 kJ/mol and 45,445 kJ/mol.

Science Code : 912.1.092

Key Words : Colemanite, boron oxide, calcium borohydride, hydrogen, catalytic dehydrogenation.

Page Number : 116

Supervisor : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Desteklerini her zaman hissettiren anne, baba ve kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte varlıklarıyla beni sürekli motive eden eşim Hayriye, kızlarım Asya ve Elif'e teşekkür ederim.

Her zaman birlik ve dayanışma içinde olduğumuz sevgili dostlarım Dr. Alpay Şahin, Dr. Mehmet Taşdemir, Dr. Hüseyin Arbağ, Mustafa Yasir Aydın ve Sinan Öztaş'a teşekkürü bir borç bilirim.

Malzeme desteğinden dolayı ETİ Maden İşletmeleri'ne teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xv
HARİTALARIN LİSTESİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1. Doğrudan ve Türetilmiş Enerji Kaynakları.....	8
2.2. Türkiye'nin Enerji Profili.....	11
2.2.1. Türkiye'nin yakın dönem enerji stratejisi	17
2.2.2. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları.....	21
2.3. Enerji Üretim Santralleri Maliyet Analizi.....	24
2.4. Bor Elementinin Yakıt Özellikleri.....	27
2.5. Türkiye'nin Bor Kaynakları Potansiyeli.....	28
2.6. Elektrik Enerjisi ve Hidrojen	30
2.6.1. Metal hidrürler formunda hidrojen depolama.....	31
2.6.2. Metal borhidrürler formunda hidrojen depolama.....	32
2.7. Metal Borhidrür Sentezi	32
2.8. Metal Borhidrürlerin Katalitik Dehidrojenasyonu	38

	Sayfa
2.9. Metal Metaboratların Geri Kazanımı	44
2.10. FT-IR Analizi	45
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	49
3.2. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Sentezi	50
3.3. Saflaştırma ve Karakterizasyon Çalışmaları.....	52
3.4. Dehidrojenasyon Çalışmaları	55
3.5. Kalsiyum Metaboratın Geri Kazanımı Çalışmaları	57
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	59
4.1. XRD ve FT-IR Analiz Sonuçları.....	59
4.2. Sentetik Kolemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi.....	63
4.2.1. Sentetik kolemanitten $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi için verim hesabı	67
4.3. Bor Oksitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi	68
4.3.1. Bor oksitten $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi için verim hesabı	70
4.4. Katalitik Dehidrojenasyon Deney Sonuçları.....	71
4.4.1. NaBH_4 ile gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmalarının sonuçları ve reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi	71
4.4.2. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ile gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmalarının sonuçları ve reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi	84
4.5. Kalsiyum Metaboratın Tekrar Hidrojenlenmesi ile Geri Kazanımı	93
4.6. Sentez Reaksiyonları İçin Maliyet Analizi	95
4.6.1. Susuz kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi.....	96
4.6.2. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi	97
4.6.3. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi.....	98

Sayfa

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	105
EKLER.....	109
EK-1 8000M Marka Speks değirmen ve özel imalat 2'li speks değirmen	110
EK-2 Jasco 480 plus marka FT-IR cihazı.....	111
EK-3 Plas-Labs simplicity 888 marka kontrollü atmosfer cihazı	112
EK-4 Graseby specac marka pres cihazı.....	113
EK-5 Protherm marka kül fırını	114
ÖZGEÇMİŞ	115

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. 2012 yılı için enerji santralleri bazında birim enerji üretim fiyatı	27
Çizelge 2.2. Bazı metal borhidrürlerin hidrojen kütle indeksleri	34
Çizelge 2.3. Metal tuzlarının katalitik performansı	41
Çizelge 2.4. Bazı katalizörlerin dehidrojenasyon kinetiği aktiviteleri	43
Çizelge 4.1. İdeal gaz yaklaşımıyla bulunan hidrojen gazının mol sayısı değerleri	78
Çizelge 4.2. 0 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi	79
Çizelge 4.3. 19 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi	80
Çizelge 4.4. 32 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi	81
Çizelge 4.5. 45 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi	82
Çizelge 4.6. $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ çizelgesi	83
Çizelge 4.7. İdeal gaz yaklaşımıyla bulunan hidrojen gaz mol sayı değerleri ...	86
Çizelge 4.8. 0 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi	87
Çizelge 4.9. 22 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi	88
Çizelge 4.10. 32 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi	89
Çizelge 4.11. 45 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi	90
Çizelge 4.12. Kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti.....	96
Çizelge 4.13. Kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti.....	97
Çizelge 4.14. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti.....	97
Çizelge 4.15. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti.....	98
Çizelge 4.16. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti	99

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.17. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti	99
---	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 2014 yılında devreye giren santrallerin kaynak bazında dağılımı	12
Şekil 2.2. Türkiye enerji kaynakları kurulu gücünün yıllara göre değişimi.....	12
Şekil 2.3. 2014 yılsonu itibarı ile Türkiye'nin kurulu gücünün kaynak dağılımı .	13
Şekil 2.4. Yıllar bazında devreye alınan elektrik üretim santralleri.....	14
Şekil 2.5. Yıllara göre yapılan petrol, doğalgaz ve kömür sondaj miktarları.....	15
Şekil 2.6. 2004-2014 yılları arasında petrol arama ve üretim faaliyetleri	16
Şekil 2.7. Akkuyu ve Sinop nükleer santrallerinin planlanan yıllık elektrik üretimleri	21
Şekil 2.8. HES'lerin yıllara göre kurulu güç miktarları	22
Şekil 2.9. RES'lerin yıllara göre kurulu güç miktarları	23
Şekil 2.10. 2012 yılı birim enerji miktarı başına ilk kurulum maliyeti	24
Şekil 2.11. 2012 yılı birim enerji miktarı başına sabit işletme maliyeti	25
Şekil 2.12. 2012 yılı enerji santralleri bazında değişken işletme maliyetleri.....	26
Şekil 2.13. Bor kimyasalları ve konsantre borun yıllara göre ihracat payları.....	29
Şekil 2.14. Ülkeler bazında sahip olunan bor rezervleri.....	33
Şekil 2.15. Türkiye bor rezervlerinin minerallere göre dağılımı	33
Şekil 2.16. Yaş metotla metal borhidrür üretimi ve çevrimi	35
Şekil 2.17. Bilyeli değirmen yöntemi ile metal borhidrür üretimi ve saflaştırma prosesi	36
Şekil 3.1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.2. Ticari speks tipi bilyalı değirmen, ekipmanları ve hazırlanan reaktörün kesit görüntüsü.....	51
Şekil 3.3. Dedirojenasyon düzeneği	57
Şekil 4.1. 200 °C'de inert atmosferde 2 saat süreyle sinterlenen numunenin FT-IR spektrumu	60

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. 250 °C’de inert ortamda 2 saat süreyle sinterlenen numunenin FT-IR spektrumu	60
Şekil 4.3. Sentez sonrası reaktör içeriğinin XRD desenleri.....	61
Şekil 4.4. Reaktör çeperine yapışmayan (1) ve yapışan (2) katı fazların FT-IR spektrumları	63
Şekil 4.5. Sentezlenen numunenin FT-IR Analizi.....	64
Şekil 4.6. Ticari saflıktaki $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (1) ve sentezlenen ürünün (2) FT-IR piklerinin karşılaştırılması	64
Şekil 4.7. 1500 dakika sabit reaksiyon süresinde CaH_2 ’ün aşırılık oranının FT-IR pik alanı üzerine etkisi.....	65
Şekil 4.8. 2,1 sabit aşırılık oranında reaksiyon süresinin FT-IR pik alanı üzerine etkisi	66
Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 - \text{KBr}$ karışımlarının B-H bağları FT-IR absorbans pik alanı değeriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği	67
Şekil 4.10. 1000 dakika sabit reaksiyon süresinde CaH_2 ’ün aşırılık oranının reaksiyon verimine etkisi	69
Şekil 4.11. Sabit aşırılık oranı 2,2’de reaksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi	70
Şekil 4.12. % 10 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri.....	73
Şekil 4.13. % 20 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri.....	74
Şekil 4.14. % 30 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri.....	75
Şekil 4.15. 0, 19, 32, 45, 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri	76
Şekil 4.16. 60 °C’de katalizörsüz ortamda dehidrojenasyonun kendiliğinden gerçekleşmesi	77
Şekil 4.17. 0 °C’de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği	80
Şekil 4.18. 19 °C’de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği	81

Şekil	Sayfa
Şekil 4.19. 32 °C’de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği	81
Şekil 4.20. 45 °C’de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği	82
Şekil 4.21. NaBH ₄ ’ün katalitik dehidrojenasyonu için $\ln k$ ’ya karşı $1/T$ grafiği ..	83
Şekil 4.22. %20 aktif bileşenli pellet katalizörle ortam sıcaklığında sodyum ve kalsiyum borhidrürlerle gerçekleştirilen dehidrojenasyonların dönüşüm kesirlerinin karşılaştırılması.....	85
Şekil 4.23. 0, 22, 32 ve 45 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri.....	85
Şekil 4.24. 0 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2})$ grafiği	87
Şekil 4.25. 22 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2})$ grafiği	88
Şekil 4.26. 32 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2})$ grafiği	89
Şekil 4.27. 45 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2})$ grafiği	90
Şekil 4.28. Ca(BH ₄) ₂ ’ün katalitik dehidrojenasyonu için $\ln k$ ’ya karşı $1/T$ grafiği.....	91
Şekil 4.29. Aşırı reaktantın stokiometrik oranına göre aşırılık çarpanının sabit 1500 dakika reaksiyon süresinde reaksiyon verimine etkisi...	94
Şekil 4.30. Sabit aşırılık oranı 2,1’de reaksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi	94

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Işığın dalga boyları.....	46
Resim 2.2. Işın türlerinin kimyasal bağlar üzerindeki etkileri.....	46
Resim 2.3. İnfrared ışıma maruz kalan kimyasal bağların gerilme titreşimleri	47
Resim 2.4. İnfrared ışıma maruz kalan kimyasal bağların eğilme titreşimleri	47

HARİTALARIN LİSTESİ

Harita	Sayfa
Harita 2.1. Kaya gazı potansiyelinin yüksek olduğu bölgeler	18

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

Ea	Aktivasyon enerjisi
GJ	Gigajoule
KWh	Kilowatt-saat
MW	Megawatt
T	Sıcaklık

Kısaltmalar

Açıklamalar

ASTM E490	Güneş sabiti standardı
BOTAŞ	Boru Hatları ile Petrol Taşıma A. Ş.
EDA	Etilen diamin
EIA	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgilendirme İdaresi
GES	Güneş enerjisi santrali
HES	Hidroelektrik santral
LNG	Sıvılaştırılmış doğalgaz
MERIT	Tokyo Malzeme ve Enerji Araştırma Enstitüsü
NASA	Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi
NGS	Nükleer güç santrali
PEM	Proton değişim membranı (yakıt hücresi)
RES	Rüzgar enerjisi santrali
TCETKB	Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı
TEİAŞ	Türkiye Elektrik İletim A. Ş.
TUSİAD	Türkiye Sanayicileri ve İşadamları Derneği

1. GİRİŞ

Hem artan dünya nüfusu, hem de teknolojiadaki gelişmeler ile insanoğlunun daha yüksek yaşam standartlarına sahip olma isteği enerji ihtiyacını da günden güne artırmaktadır. Sanayi devriminden sonra enerji ihtiyacı ivme kazanmış, bu ihtiyaç yakın bir geçmişe kadar tamamen fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Fakat hali hazırda yaygın olarak kullanılmakta olan fosil-hidrokarbon kökenli enerji kaynaklarının kullanımı insanoğlunun yaşam alanı olan dünyaya çok ciddi zararlar vermekte ve bu etkilerin sonuçlarının tersinmezliğe yaklaşmasından dolayı malesef dünyanın ömrünü yavaş yavaş sona yaklaştırmaktadır.

Fosil kökenli yakıtların kullanılması sonucu karbondioksit, azot oksit, metan gazı, kloroflorokarbon gibi sera etkisi yapan gazlar açığa çıkarak atmosfere karışmaktadır. Isıl geçirgenliği engelleyen bu gazlar, güneş ışınlarına maruz kalan ve ısınan yerkürenin uzaya ısı transfer etmesini engellemekte ve dolayısıyla küresel ısınmaya meydan vermektedir. İklimsel değişiklikler, kuraklıklar, olağanüstü doğa olaylarının yaşanmaya başladığı ise açıkça ortadadır. Kuraklığın sonucu olarak nehirlerin debilerinin düşüşleri ile son yıllarda sıkça karşı karşıya kalınmış, birçok şehir susuzluk tehlikesiyle yüzleşmiştir. Öyle ki yağışsız geçen kış ayları bile olmuştur. Bol yağışlı geçen mevsimler bile tükenmeye yüz tutan su rezervlerini tamamlamamıştır.

İklim değişiklikleri tarımcılığı da derinden etkilemiş, dönem dönem mahsul alınamamasına veya alınan mahsulde ciddi randıman düşüklüklerine sebebiyet vermiştir. Bu durum ise gelecekte birçok kesimin açlıkla savaşmak zorunda olacağı gerçeğini tüm çıplaklığıyla gözler önüne sermektedir. Sera gazlarının su ile reaksiyon vererek asit yağmurlarına dönüşmesi ve birçok bitkiye zarar vermesi ise bir diğer önemli sonuç ve tehdittir.

Küresel ısınma sebebiyle dünya ortalama sıcaklığı yükselmektedir. Bunun sonucu olarak, kutuplardaki buzullarda erime, bu erimenin sonucunda da deniz seviyesindeki artış beraberinde gelmektedir. Su seviyesindeki artışın bu gidişle ilerleyen dönemlerde insan boyunu geçeceği, birçok sahil şehrini ve limanlarını

yutacağı bilinmektedir. Ayrıca buzulların erimesi ile açığa çıkan tatlı su deniz ve okyanuslardaki tuz konsantrasyonunu düşürmektedir. Buna bağlı olarak okyanuslar içerisindeki tuzlu suyla karışmayan sıcak-tatlı su akıntılarının debileri düşmekte, yüzey akışları bozulmakta ve deniz suyuyla karışmaya başlamaktadır. Bunun sonucu olarak akış hareketi yüzeyden derinliklere doğru yönlenmekte ve okyanus suyuna karışıp yok olmaktadır. Bu sebeple beraberinde taşıdığı ısı enerjisi gerekli yerlerde transfer edememektedir. Bu sayede küresel ısınmanın bir diğer etkisi olan anormal soğumalar ve çetin kış şartları açığa çıkmaktadır. Son yıllarda Kuzey Avrupa'nın bu etkiye maruz kaldığı bilinmektedir.

Çevresel etkiler haricinde göz ardı edilmemesi gereken başka bir konu ise, fosil yakıtların oluşumunun yüzyıllar sürdüğü, oluşum-tüketim süreçleri arasında devasa bir fark olduğu, dolayısıyla fosil yakıtların sonlu bir rezerve sahip olduğudur. Bu sebeple insanoğlu, artan enerji ihtiyacını fosil yakıt kaynakların kullanımının artırılması şeklinde bir seçeneğe sahip değildir. 2000'li yılların başına kadar enerji ihtiyacının karşılanması doğrultusunda, enerji üretiminin fosil yakıtların kaynak olarak kullanılmasına paralellik arz etmektedir. Sonraki süreç içerisinde gerek fosil yakıt rezervlerinin sürekli azalmasına paralel olarak politik etkenler haricinde sürekli olarak fiyatının artışı ve gerekse çevresel kaygılar da göz önünde bulundurulması ile fosil yakıtla bağımlılığın azalması söz konusu olmuştur. 2015-2020 yılları arasında fosil kökenli akaryakıt kullanımının düşüşe geçeceği öngörülen bir çalışmada; 2050 yılından sonra dünya enerji ihtiyacının $1,3 \times 10^{12}$ GJ'e ulaşacağı, bu ihtiyacı karşılamak amacıyla sıvı/gaz fosil yakıt kullanımının azalacağı, dünyanın enerji ihtiyacının sadece $0,1 \times 10^{12}$ GJ'lük kısmının bu kaynaklardan karşılanacağı tahmin edilmektedir [Veziroğlu, 2000]. Bu değer 1970'li yıllarda, tamamı sıvı/gaz fosil yakıtlardan karşılanan dünya enerji ihtiyacına karşılık gelmektedir.

Fosil yakıt kullanımının belirtilen kısıtlara sahip olması nedeniyle insanoğlu enerji ihtiyacını farklı yollarla karşılamak amacıyla alternatif enerji kaynaklarını araştırma-geliştirme yollarına başvurmaktadır. Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, dalga enerjisi, jeotermal enerji ve nükleer enerji bunlardan en çok önem arz edenleridir. Yukarıda başlıcaları sayılan bu kaynaklardan enerji eldesi; yenilenebilir olması, fosil yakıtların kullanımıyla çevreye salınan zararlı emisyonlara sahip olmaması

sebebiyle bütün çevrelerce kabul gören uygulamalardır. Bu sebeple bu kaynaklardan daha fazla ve etkin yararlanabilmek amacıyla; kaynaktan elde edilen gücün yeterliliği, yatırım maliyetleri, malzeme etkinliği ve dayanıklılığı gibi sorunları çözmek üzerine çalışmalar devam etmektedir.

Hidrojen sahip olduğu avantajlardan dolayı geleceğin enerji teknolojilerinin kaynağı olarak görülmektedir. Bu avantajların başında, hidrojenin atom yapısında nötron bulunmaması yer almaktadır. Hidrojenin yapısında bir elektron ve bir proton bulunmaktadır. Bu sayede birim çekirdek reaksiyonları veren elementler haricinde kütle başına enerji yoğunluğu en fazla olan elementtir. Aynı zamanda elektronu koparılan hidrojen atomunun bir protona dönüşmesi ve PEM yakıt hücrelerinin membranlarında küçük kütlesi sayesinde yol alma kabiliyetinin daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Sıvılaştırılmış doğal gaz fosil kökenli yakıtlar içerisinde en yüksek ısı değere sahip olan formdur. 1 kg sıvılaştırılmış doğal gaz 50 MJ enerji ısı değere sahipken, 1 kg hidrojen 141,9 MJ ısı değere sahiptir, yani yaklaşık 3 katıdır [TUSİAD, 1998]. Birçok dünya otomotiv firması hidrojen yakıtını içten yanmalı motorda ve yakıt hücresinde kullanan prototipler üretmiş ve üzerinde çalışmalarına devam etmektedir. Yolcu uçakları, uzay gemilerinin adaptasyonu için ciddi çabalar sarf edilmekte, denizaltılarda da uygulamaları mevcuttur. Hidrojenin iki izotopu mevcuttur, ilki döteryum bir proton ve bir nötron içermektedir, trityum ise bir proton ve iki nötron içermektedir.

Bilindiği gibi hidrojen doğada saf halde bulunmamaktadır. Çeşitli bileşiklerde bağlı halde bulunan hidrojen dünya üzerinde en fazla su formunda bulunmaktadır. Bu yapılardan elde edilen hidrojenin enerji üretmek üzere verdiği reaksiyon yine suyun oluşmasıyla neticelenmektedir. Hidrojenin bileşiklerden koparılmasında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile gerekli enerji ihtiyacı karşılanabilir, elde edilen hidrojen ise enerji ihtiyacının karşılanması istenilen yerde kullanılarak suya dönüşmesi sağlanabilir. Bu şekilde sürekli bir hidrojen döngüsü sağlanarak ve yaygınlaştırılarak, enerji ihtiyacının karşılanmasında dünyaya verilen zarar en aza indirgenebilir. Proton değişimi yakıt hücreleri uygulamalarında temel olarak hidrojenin yapısından koparılan elektron bir devreden geçirilerek gerilim oluşturulmakta, devreyi terk eden elektron yakıt hücresinin diğer tarafında yakıt hücresinin içinden geçen protonla tekrar buluşturularak oksijenle reaksiyon

vermesi sonucu su oluşması sağlanmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması, zararlı emisyonlara sahip olmaması sebebiyle üzerinde çok sayıda araştırma yapılan bir konudur. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması durumunda CO₂ emisyonu meydana gelmeyecek, saf O₂ kullanılmaması durumunda ise eser miktarda NO_x oluşumu meydana gelebilecektir. Bu durum, fosil yakıtlarının kullanımıyla atmosfere salınan sera gazlarının neredeyse hiç oluşmaması anlamına gelmektedir.

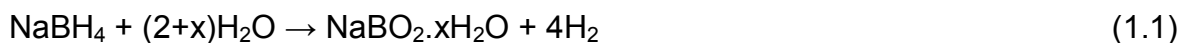
Her ne kadar hidrojen üretimiyle ilgili problem yaşanmadığı görüşü hakim olsa da, günümüzde hidrojen üretiminin büyük bir kısmı, hidrokarbonların reformasyonu ile yapılmaktadır. Yenilenebilir kaynakların kullanıldığı ve suyun temel hidrojen kaynağı olarak alındığı hidrojen üretim yöntemleri, hidrokarbonların reformasyonu kadar düşük maliyetli, yüksek verime sahip değildir. Bu sebeple, bu yöntemler hidrojen üretimi konusunda hidrokarbonların reformasyonu kadar yaygın değildir. Hidrokarbonların reformasyonunun diğer çıktısı ise CO₂ gazıdır. Sera etkisine ciddi katkı sağlayan bu gazın oluşumunun engellenmesi şüphesiz ki temel çıkış noktası olmalıdır. Hidrojenin bu yöntemle üretilmesindeki bir diğer sakınca ise elde edilen hidrojenin saf olmayışı ve CO içermesidir. CO gazı başka prosesler için arzu edilen bir bileşik olsa da yakıt hücresi teknolojisi için hiç de uygun değildir. Hidrojen gazı içeriğinde bulunan bu safsızlık sebebiyle gereken saflaştırma işlemleri de maliyetleri artıracaktır. Bununla beraber saflaştırma işlemi dahi CO'nun yakıt hücresi katalizörü üzerindeki olumsuz etkiyi kaldırmak için yeterli değildir. Hidrojen yakıtının kullanılmasının uygun görüldüğü yakıt hücrelerinde, fosil yakıtların reformasyonundan elde edilen hidrojenin kullanılmasında yaşanan bu ciddi problemin bertaraf edilmesi için hidrojenin saflaştırılma işlemine tabi tutulmasına rağmen milyonda bir seviyesinde içerdiği CO gazının bile yakıt hücrelerindeki platin katalizörünü zehirleyerek deaktive etmesinin önüne geçilememektedir. Bu durum araştırmacıları yeni katalizörler geliştirilmesi yönünde çalışmalara sevk eden etkenlerden bir tanesidir.

Hidrojen üretiminde başvurulan yöntemlerden bir diğeri ise suyun elektrolizidir. Ancak bu işlemi gerçekleştirmek için elektrotlar arasında bir gerilim oluşturmak gereklidir ki bu da enerji harcamak anlamına gelmektedir. Bu sebeple tek başına hidroliz kullanarak hidrojen üretmek makul olmayacaktır.

Hidrojen yakıtının konvansiyonel yöntemle yakılması sonucu elde edilen enerjinin kaliteli enerjiye çevrilmesi iki adet enerji çevrimini gerektirmekte ve bunun sonucunda enerji verimliliği azalmaktadır. Halbuki bunun yerine hidrojenin direkt olarak yakıt hücrelerinde elektron taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla elde edilecek elektrik enerjisi; maruz kalmadığı fazladan çevrimlerden dolayı, yakıt hücresinin performansına da bağlı olarak daha yüksek termal ve termodinamik verime sahip olmaktadır. Bu sebeple hidrojenin elektron transferinden faydalanarak bir akım oluşturmak, dolayısıyla elektrik enerjisini direkt olarak bu transferden elde etmek daha akılcıdır.

Hidrojen teknolojisindeki bir diğer önemli sorun ise yakıtı güvenli bir şekilde depolamak ve taşımaktır. Hidrojenin depolanması ve taşınmasında kriyojenik şartlar altında sıvı fazda, yüksek basınç altında, aktif karbonda ve bazı kimyasal bağlarda tutulması gibi teknikler kullanılmaktadır. Hidrojenin sıvılaştırılması depolama maliyetlerini artırdığından ekonomik olmamakta, çelik tüpler içerisinde yüksek basınç altında tutulması da hidrojenin difüzlenmesini engelleyememekte ve nihayet depoda çelik kırılabilirliğine sebebiyet vermektedir. Bu sebeple hidrojenin enerji kaynağı olarak yaygın kullanımı sağlanamamaktadır. Metal hidrürler hidrojen depolama maddesi olarak düşünülse de, hidrojen depolama kapasitesi düşük kalmaktadır. Dehidrojenasyon için yüksek sıcaklıklara çıkılsa bile verimin düşük kalması ise bir diğer önemli dezavantajdır. Son yıllardaki çalışmalar hidrojen depolama kapasitesinin yüksek olması sebebiyle metal borhidrürler üzerinde yoğunlaşmaktadır.

Yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan metal borhidrürlerin hidrojen deposu ve kaynağı olarak kullanılmasında önem bir avantaj ise sulu çözeltisinin katalitik dehidrojenasyonu esnasında çözeltideki suyun da hidrolize uğraması ve suyun sahip olduğu hidrojenin salıverilmesidir. Nitekim NaBH_4 'ün CoCl_2 katalizörü varlığında gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmasında, NaBH_4 'ün yapısındaki hidrojen temel alınarak açığa çıkan hidrojenin %225 olduğu ortaya konulmuştur [Çakanyıldırım, 2009].



Metal borhidrürler ile hidrojen depolama ve taşımanın avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Metal borhidrür ve metal metaborat çözeltilerinin tamamen güvenli olması, tutuşma ve patlama gibi riskler içermiyor olması,
- Termal bir etki gerektirmeksizin düşük sıcaklıklarda dahi dehidrojenasyona tabi tutulabilmesi,
- Açığa çıkarılması gereken hidrojen miktarının kontrol altına alınabilmesi,
- Katalizör seçeneğinin bol ve ucuz olması,
- Birim kütlenin taşıdığı hidrojen miktarının tatminkar seviyede olması,
- Yakıt hücrelerindeki saf hidrojen ihtiyacını karşılaması ile bu teknolojiye safsızlıklarla ilgili problemleri gidermesi,
- Katalitik dehidrojenasyon esnasında çözeltideki sudan da hidrojen salınımının gerçekleşmesi ile hidrojen eldesinin kimyasal yapıdaki hidrojene nazaran iki katına civarına çıkarılabilmesi.

Bu çalışmada özgün olarak mekanokimyasal yöntemle, bor oksit (B_2O_3) ve susuz kolemanitten ($Ca_2B_6O_{11}$) kalsiyum borhidrür ($Ca(BH_4)_2$) sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca $Ca(BH_4)_2$ 'in yüksek alkali ortamdaki sulu çözeltisi, sentezlenen kobalt (II) florür (CoF_2) aktif bileşenli ve aktif karbon destekli katalizör ile katalitik dehidrojenasyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucu açığa çıkan kalsiyum metaborat ($Ca(BO_2)_2$) yine mekanokimyasal yöntemle $Ca(BH_4)_2$ 'e çevrilerek hidrojen döngüsü tamamlanmıştır. Maliyetlerin düşürülmesi hedeflenen bu çalışmada istenilen sonuçlara ulaşılmıştır. Katma değeri yüksek bor bileşiklerinin elde edilmesi ve piyasaya arzının sağlanması, bor mineralleri zengini olan ülkemiz açısından milli bir zorunluluktur.

2. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Enerji, hayatın şüphesiz vazgeçilmez bir parçasıdır. En basit yapılı canlılar olan mikroorganizmalardan en kompleks metabolizmaya sahip olan insana kadar bütün canlılar hayatlarını sürdürmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadır ve bu ihtiyaçlarını karbonhidrat ve yağ bileşenleri içerikli gıda maddelerinden karşılamaktadır. Ancak insanoğlunun enerji ihtiyacı bununla sınırlı olmayıp günlük hayatın kolaylaştırılması adına birçok sektörün vazgeçilmez enstrümanıdır. Günlük yaşamda ulaşım için kullandığımız otomobiller, toplu taşıma araçları ve diğer deniz ve kara taşıtlarının hepsi hareket kabiliyetine sahip olabilmek için enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaktadır. Kış aylarında ısınmak yaz aylarında serinlemek için enerjiye ihtiyaç duyarız. Çağın gereği olan bilgisayar ve diğer elektrikli-elektronik aletler bizlere hizmet sunabilmek için enerjiye ihtiyaç duymaktadırlar. Evlerin, cadde ve bulvarların aydınlatılması için enerji gereklidir. İnsanların kullanımına sunulan tüm tüketim malzemeleri bir takım işlemlerden geçmekte, fabrikasyon süreci için enerjinin kullanılması gerekmektedir. Kısacası enerji hayattır. Enerji sadece insanlar tarafından gerçekleştirilen çevrimler sayesinde elde edilmemekte, doğal enerji kaynaklarından da canlılar istifade edebilmektedir. Güneş enerjisi ise birçok enerji kaynağının kökenini oluşturmaktadır. Bitkiler güneş sayesinde fotosentez yapmakta ve yapılarında kimyasal bağlar şeklinde enerji depolamaktadır. Geceleri soğuyan yerküre gündüz tekrar güneş ışınları sayesinde ısınmaktadır. Isınma ve soğuma süreçlerinde sıcak ve soğuk hava kütleleri yer değiştirmekte ve bir başka enerji kaynağı olan rüzgarın oluşmasına sebebiyet vermektedir. Güneşin çok etkin olduğu yaz aylarında deniz ve okyanus suları buharlaşarak çevresini soğutmakta, gökyüzünde buharlaşıp yağmur formuna dönüşürken atmosferi ısıtmakta, yağmurun yer yüzeyine inmesiyle ise gerek kendisinin sahip olduğu düşük sıcaklıkla gerekse yağışın gerçekleştiği yerde buharlaşması sonucu çevreden ısı soğurarak düştüğü yerleri serinletmektedir. Bu mükemmel doğal iklimlendirme sistemi ise şüphesiz güneş enerjisi sayesinde çalışmaktadır. Görüldüğü gibi doğal enerji kaynaklarının kontrol mekanizması yine kendi içerisinde mevcut iken doğal enerji kaynaklarından türemiş enerji kaynaklarının çevriminde hem emisyonları ile hem de çevrim esnasındaki enerji kayıplarıyla oluşan entropi sayesinde dünyaya zarar vermektedir. Dünyanın

insanoğluna sunduğu fosil kökenli enerji kaynaklarının sonsuz olmadığı ve kullanımının bedellerinin daha iyi idrak edildiği günümüzde beklentileri karşılamak üzere çalışmalar yoğunlaştırılmış ve çeşitlendirilmiştir. Fosil yakıtların kullanımı günlük hayatın bir parçası olup vazgeçilmezler arasında yer almaktadır. Gerek bu kaynakların ileride tükenecek olması ve gerekse kullanımının çevresel etkilerinin göz ardı edilemeyecek boyutlara ulaşması ile fosil yakıt kullanımının asgariye indirilmesi gerekliliği gözler önüne serilmektedir. İşte bu noktada yine başa dönüyor ve enerjiyi birinci kaynaktan yani doğal enerji kaynaklarından elde etmenin gerekliliği ve zorunluluğu ile yüzleşiyoruz. Burada akla ilk gelen soru ise ihtiyacın olduğu yer veya zamanda doğal kaynak yok ise ne yapacağımızdır. Sonuçta geceleri güneş enerjisinden, rüzgar almayan bölgelerde rüzgar enerjisinden, jeotermal kaynakların olmadığı yerde jeotermal enerjiden, denize kıyısı olmayan yerlerde dalga enerjisinden, nükleer enerji santraline sahip olmayan ülkelerde nükleer enerjiden, gerekli debiye sahip ırmakların olmadığı veya kot farkının bulunmadığı bölgelerde hidroelektrik santrallerinden enerji elde etmek mümkün olmayacaktır. Yine bu enerji kaynaklarının depolanması ve gerektiğinde kullanılması da söz konusu değildir. O halde bu enerji kaynaklarından elde edilecek enerjiyi depolayacak ve ihtiyaç duyduğumuzda bizlere sunacak “doğal pil”lere ihtiyaç duymaktayız. Bu noktada hidrojen imdadımıza yetişmektedir. Su üretici olan hidrojen dünya üzerinde su formunda ve hidrokarbonların yapısında fazlaca miktarda bulunmaktadır. Hidrojen sülfür gibi bileşiklerin de varlığı söz konusudur. Örneğin Karadeniz’in 50 metrenin altındaki derinliklerinde dev hidrojen sülfür katmanı yer almaktadır. Hidrojen eldesinde alternatif metot olarak ilk akla gelen ise doğal kaynakların yardımıyla elektroliz veya benzeri bir yöntemle üretilen hidrojenin depolanması ve gerektiği anda kullanılmasıdır.

2.1. Doğrudan ve Türetilmiş Enerji Kaynakları

Doğrudan enerji kaynakları herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın tabiatta var olan enerji kaynaklarıdır, elde edilmesi amacıyla herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Bu kaynakların başında güneş enerjisini sayabiliriz. Çekirdeğinde meydana gelen füzyon reaksiyonu hidrojen helyuma dönüşmekte, açığa çıkan ısı enerjisi radyasyonla ısı transferi mekanizmasıyla dünyamıza ulaşmaktadır. Dünya yüzeyine transfer edilen büyük potansiyele sahip enerjinin

etkin kullanılabilmesi söz konusu olsaydı, yerküredeki tüm enerji ihtiyacını karşılayabilirdi. Bu sebeple güneş enerjisinin etkin kullanımı üzerine yapılan araştırmalar hız kesmeden devam etmektedir. ASTM E490'da dünya yörüngesi üzerinde uzay boşluğunda ışınlara dik bir alana birim zamanda transfer edilen enerjinin sabit olduğu ve $1,366 \text{ W/m}^2$ olduğu belirtilmiştir. Bu değer güneş enerjisi sabiti olarak isimlendirilmiştir. NASA tarafından gerçekleştirilen ölçümlerde atmosferden ve bulutlardan geçerken meydana gelen yansımalar sonucu bu enerjinin yaklaşık % 26'sı uzaya geri gönderilmektedir. Bu sebeple dünya üzerine en fazla 1020 W/m^2 'lik bir enerjinin ulaştığı bilinmektedir. Bu hiç de küçümsenecek bir değer değildir. Şöyle örneklendirecek olursak; ortalama günlük 5kWh enerji tüketen 100 m^2 alana sahip olan müstakil bir evin, 10 saatlik etkin güneşlenme ile çatısına gelen güneş enerjisi 1020 kWh'tir. Eğer bu enerji etkin kullanılabilseydi, bu müstakil evle aynı genişliğe sahip dairelerden oluşan ve her katta tek daire bulunan bir apartmanın 204 katlı olmasında, evlerin içinin enerji ihtiyacının karşılanması açısından hiçbir sakınca olmazdı. Fotovoltaik panellerin günümüzde en çok %10-15 verimle çalışabildiği bilinmektedir. Güneş enerjisi uygulamaları; vakum tüplü sistemler, trombe duvarı, düzlemsel kolektörler, yek-odaklı santraller şeklinde sıralanabilir.

Bir diğer doğrudan enerji kaynağı ise rüzgardır. Günümüzde enerji üretmek için kullanımı giderek yaygınlaşan bir kaynaktır. Her ne kadar kökenini ısı değişim sonucu atmosferik olayların gelişiminden alsada üretilmesi için çaba sarf edilmediğinden doğrudan enerji kaynağı olarak sınıflandırılmasında bir sakınca yoktur. Yelkenli gemilere yol aldırarak, rüzgar türbinleri sayesinde elektrik enerjisine çevrilebilen, rüzgar pompalarına ve yel değirmenlerine iş yapma kabiliyeti sağlayan enerji çeşididir. Rüzgar enerjisi ile elektrik enerjisi üretilmesinde kullanılan rüzgar tarlalarının olmazsa olmazı ise şüphesiz ki etkin rüzgar alma potansiyeline sahip olma zorunluluğudur. Bu sebeple istenilen her bölgede uygulanması söz konusu değildir.

Bir diğer enerji kaynağı ise jeotermal enerjidir. Yerkabuğunun altında çekirdekten kaynağını alan bir enerjidir. Her ne kadar susuz bölgelerde sıcak kayaların oluşturduğu ısı bölgeleri de var olsa da esas potansiyel akışkan tarafından absorplanan ve taşınarak transfer edilen ısı enerjisidir. Özellikle tektonik

hareketliliğin yoğun olduğu deprem kuşağına sahip bölgelerde ciddi bir potansiyele sahiptir. Ülkemiz deprem kuşaklarında yer almasından dolayı dezavantaja sahip olsa da bu özellik sayesinde var olan jeotermal kaynaklar açısından büyük bir zenginliğe sahiptir. Doğrudan ısı kaynak olarak kullanıldığı gibi, türbinler aracılığıyla elektrik enerjisi üretiminde de kullanılan önemli bir kaynaktır. Isıl enerjisi kullanılan yer altı su bakiyelerinin geri enjeksiyon sayesinde dengelerinin bozulmaması şartıyla sürekli, yenilenebilir ve çevre dostu bir doğrudan enerji kaynağıdır.

Yenilenemeyen enerji kaynakları da doğrudan enerji kaynakları grubu altındadır. Kömür, petrol, doğal gaz gibi geleneksel yakıtlar uzun yıllar içerisinde bitki ve hayvan fosillerinin sıcaklık ve basınç etkisiyle reformasyonu sonucu oluşmuştur. Sonlu rezerve sahip olması ve kullanımının ciddi anlamda kötü çevresel etkilere sahip olması sebebiyle tüketimi tüm çevrelerce tedirginlikle izlenmektedir. Bu sebeple hem rezervlerinde hem de ekosistemde yarattığı tahribat açısından sona yaklaşılmadan bu kaynaklara olan bağımlılık azaltılmalı, fayda zarar analizi yapmak suretiyle başka kaynaklara başvurulmalıdır. Etkinliğiyle ve zararlı emisyonlarının uygun şartlar altında olmayacağı kabul edilen nükleer enerji de radyoaktif bileşenlere ihtiyaç duyduğundan yenilenemeyen doğrudan enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Dünyanın güçlü ekonomilerinin güçlerini devam ettirebilmesi adına sahip oldukları önemli bir enerji teknolojisidir. Son yıllarda ülkemizde de bu konuda atılımlar yapılmış ve girişimlerde bulunulmuştur.

Birincil kaynaklardan amaca yönelik elde edilen ve uygun şart ve koşullarda kullanılan enerji formları üretilmiş enerji formlarıdır. Bunların başında ısı enerjisi gelmektedir. Çoğunlukla fosil kökenli yakıtların yakılmasıyla gerçekleşen ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı enerjisi, yaşam alanlarını iklimlendirmede, sanayi uygulamalarında ve elektrik üretiminde kullanılan bir enerji formudur. Yenilenebilir doğrudan kaynaklardan çevreye zarar vermeksizin üretilmesi veya elde edilmesi şüphesiz çok da akılcı olacaktır.

Bir diğer üretilmiş enerji formu elektriktir. Kaliteli enerji olarak tanımlanmaktadır, çünkü kullanımı esnasında kendi yapısından kaynaklanan bir verim düşüşü söz konusu değildir. Verimliliği kullanılan ekipmanın uygunluğu belirler. Enerjinin hızla

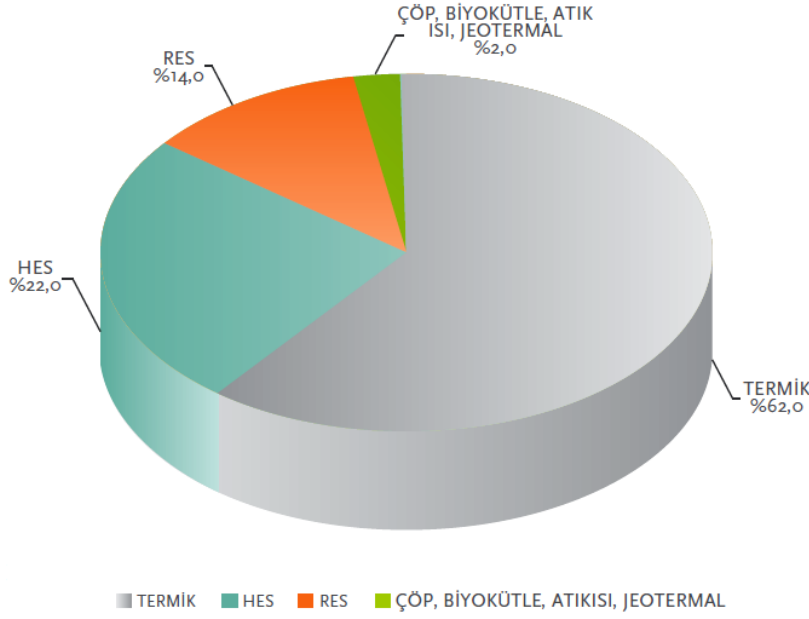
nakledilmesi ve gerektiği yerde kullanılması açısından ise insanoğlu için vazgeçilmezdir. Isı enerjisinden, hidroelektrik santraller vasıtasıyla potansiyel enerjiden, indükleyici etki vasıtasıyla mekanik enerjiden yani rüzgar enerjisinden, güneş enerjisinden ve nükleer enerjiden üretilmektedir. Bu çevrimler dikkate alındığında esasında insanoğlunun istifadesine sunulacak son enerji formudur. Depolanması da taşınması kadar kolay olsa da önemli bir maliyet getirmektedir. Ülkelerin enerji üretim ve tüketim verileri ekonomi hakkında çok önemli ipuçları vermektedir.

Elektrik enerjisini depolamak ve gerektiğinde kullanmak için akümülatörler yeterince ihtiyaçlara cevap vermemekte, gerek yatırım gerekse bakım maliyetleriyle cazibesini yitirmektedir. Bunun yerine daha kullanışlı bir depolama yöntemi ise hidrojenle gizlidir.

Çoğunlukla türetilmemiş enerji kaynakları olan yenilenemeyen kaynaklardan üretilen hidrojen, kullanım amacına göre ısı enerjisi veya elektrik enerjisine çevrilebilmektedir. Bu sebeple bu başlığa göre bir alt form olan hidrojen ayrıca bir başlıkta verilecektir. Çünkü ne bir kaynak olduğunu söyleyebiliriz ne de ısı ve elektrik gibi bir enerji formu olduğunu söyleyebiliriz. Enerjinin taşıyıcısı olarak değerlendirilmesi daha yerinde olacaktır.

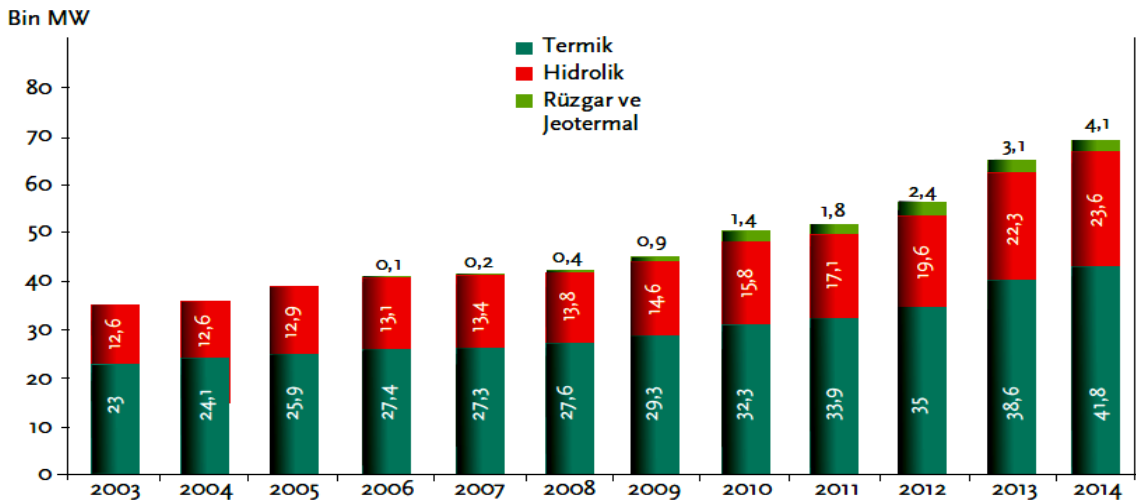
2.2. Türkiye'nin Enerji Profili

Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın (TCETKB) 2014 yılı faaliyet raporunda ülkemizin enerji profili hakkında detaylı bilgiler verilmektedir. Ülkemiz ekonomisi son yıllarda hızla büyümektedir. Çin'den sonra en hızlı gelişen ikinci ülke konumunda olan Türkiye'nin elektrik enerjisi talebi yıllık ortalama % 6-7 olmak üzere sürekli artış göstermektedir. Artan bu talebi karşılayabilmek için kurulu güç yatırımları devam etmektedir. 2014 yılında Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından, toplam maliyeti yaklaşık 6,5 milyar Dolar olan, 6303 MW kurulu gücünde (Şekil 2.1) elektrik üretim tesisinin kabulü yapılmıştır.

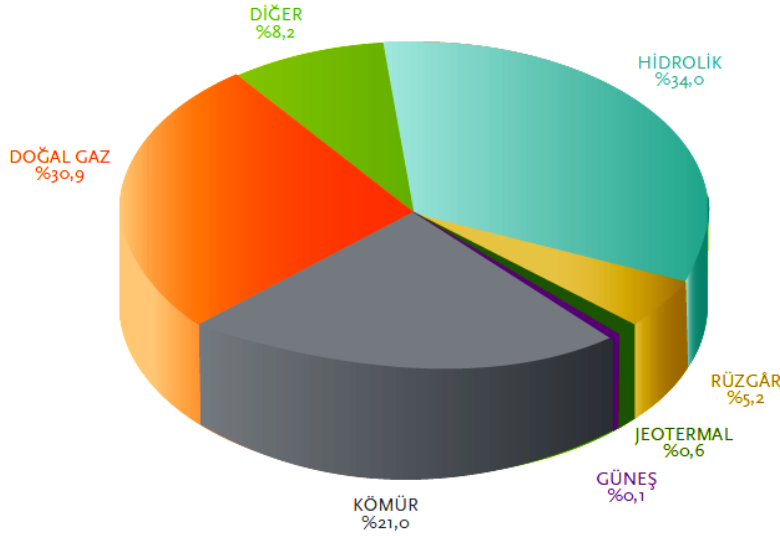


Şekil 2.1. 2014 yılında devreye giren santrallerin kaynak bazında dağılımı [TCETKB, 2015]

Şekil 2.2.'de görüleceği üzere 2014 yılsonu itibarıyla kurulu güç 69 516,4 MW değerine ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına sağlanan teşviklerin de sağladığı ivmelenme sonucunda 2008 yılından başlamak üzere özellikle hidrolik, rüzgar ve jeotermal olmak üzere bu kaynakların kurulu güç içindeki payı son yıllarda artış göstermiştir. 2014 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin kurulu gücünün %40,3'unu yenilenebilir enerji, %59,7'sini diğer kaynaklar oluşturmaktadır (Şekil 2.3).

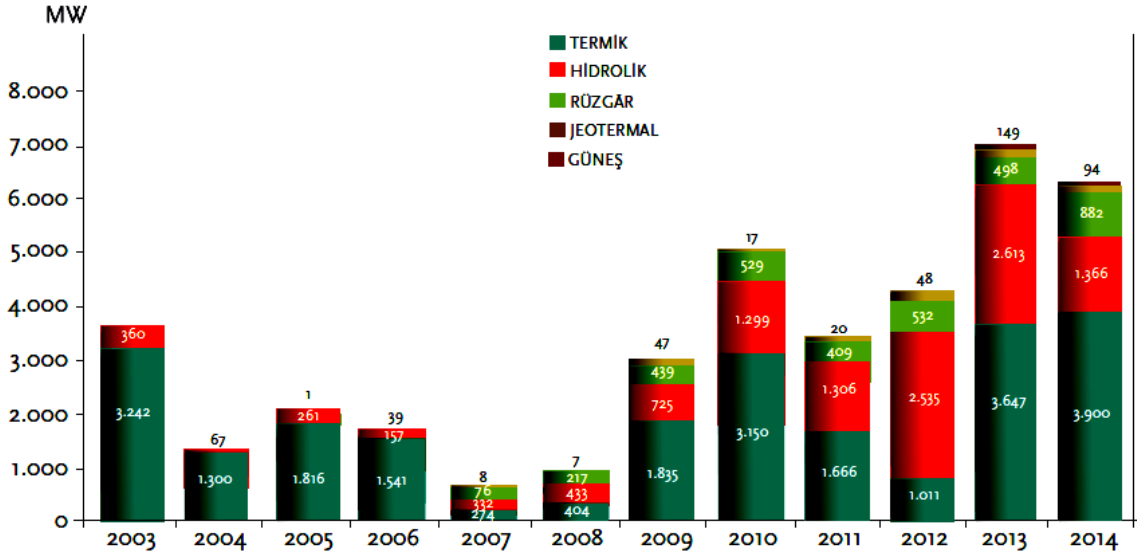


Şekil 2.2. Türkiye enerji kaynakları kurulu gücünün yıllara göre değişimi [TCETKB, 2015]



Şekil 2.3. 2014 yılsonu itibarı ile Türkiye'nin kurulu gücünün kaynak dağılımı [TCETKB, 2015]

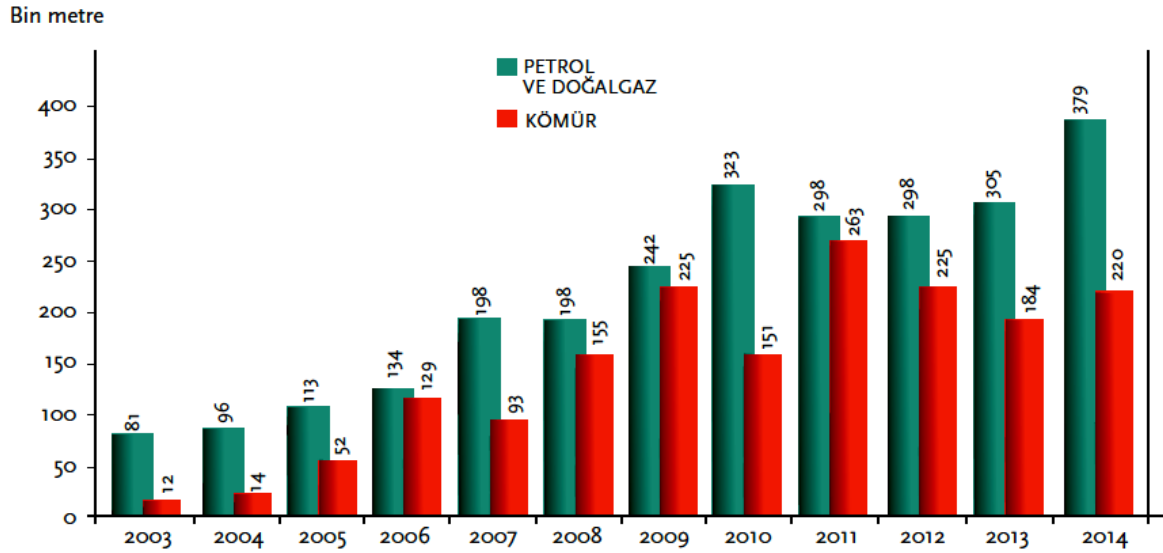
2014 yılı sonu itibarıyla doğal gaz çevrim santralleri Türkiye'nin kurulu gücü içindeki payı % 30,9'dur. Doğal gazın elektrik üretimindeki payı ise % 48,1 olmuştur. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın enerji politikaları ve 2023 yılı hedefleri çerçevesinde ülkemizin hidrolik ve yerli kömür potansiyelinin tamamının elektrik üretim amaçlı kullanılması hedeflenmektedir. Planlanan nükleer santrallerin kurulması ile doğal gaza dayalı elektrik üretiminde düşüş sağlanacak, bunun yanı sıra elektrik üretiminde kullanılan yıllık 7,2 milyar Dolar karşılığı olan 16 milyar m³ doğal gaz ithalatının azaltılması söz konusu olacaktır. Bu düşüş ile enerji arz güvenliğinin artırılması sağlanırken cari açığı azaltması yönünde de olumlu katkı sağlaması beklenmektedir. 2014 yılı içinde hidrolik enerji yatırımları 1366 MW olarak gerçekleşmiştir. Özellikle 2009 yılından itibaren elektrik üretim santrallerine yapılan yatırımlarda artış meydana gelmiştir. Şekil 2.4.'te son yıllarda hidrolik ve rüzgar başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklı santrallerde yatırımların ciddi artış gösterdiği ortaya konulmuştur.



Şekil 2.4. Yıllar bazında devreye alınan elektrik üretim santralleri [TCETKB, 2015]

Artan elektrik enerjisi talebinin karşılanabilmesi kapsamında üretim yatırımları ile paralel olarak ihtiyaç duyulan yeni iletim ve dağıtım hattı kapasitesinin de artırılması için yatırımlara devam edilmektedir. 2014 yılında yaklaşık 2173 km iletim hattı yapılmıştır. 2002 yılında 42 000 km olan iletim hattı uzunluğu 2014 yılında 53 408 km'ye ulaşmıştır. Elektrik dağıtım hattı uzunluğu ise 2002 yılında 812 399 km iken, 2012 yılı itibarıyla 1.000.000 km'yi aşmıştır. 2013 yılı içinde linyit sahalarının bazıları elektrik üretim amaçlı kullanılmak ve toplamda en az 450 MW kurulu gücünde termik santral yatırımı yapılmak üzere özel sektöre ihale edilmiş ve sözleşmeler imzalanmıştır. Bu kapsamda, EUAŞ Çayırhan linyit sahasına redevans sözleşmesi ile Yunus Emre Termik Santrali 290 MW (2x145 MW) inşaatı tamamlanmak üzeredir. Ayrıca EUAŞ bünyesindeki en büyük kömür rezervine sahip sahalar olan Afşin-Elbistan ve Konya-Karapınar linyit yataklarının elektrik üretiminde değerlendirilmesi için rezerv geliştirme sondajları ve çeşitli teknik etütler yapılmaktadır. Birçok ülke ve şirket ile bu sahaların yatırıma açılması için görüşmeler devam etmektedir. 10. Kalkınma Planına göre 2015-2019 döneminde yaklaşık 3.000 MW kurulu gücünde yerli linyit yakıtlı termik santral dahil edilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın enerjide yerli kaynak kullanımını artırma politikası çerçevesinde, 2005 yılında başlatılan kömür arama çalışmaları aralıksız devam edilmiştir. 2005-2014 yılları arasında gerçekleştirilen etütler sonucunda yaklaşık 7,2 milyar ton ilave görünür linyit rezervi tespit edilmiştir. Kömürün yanı sıra ülkemizin sahip olduğu petrol ve doğal

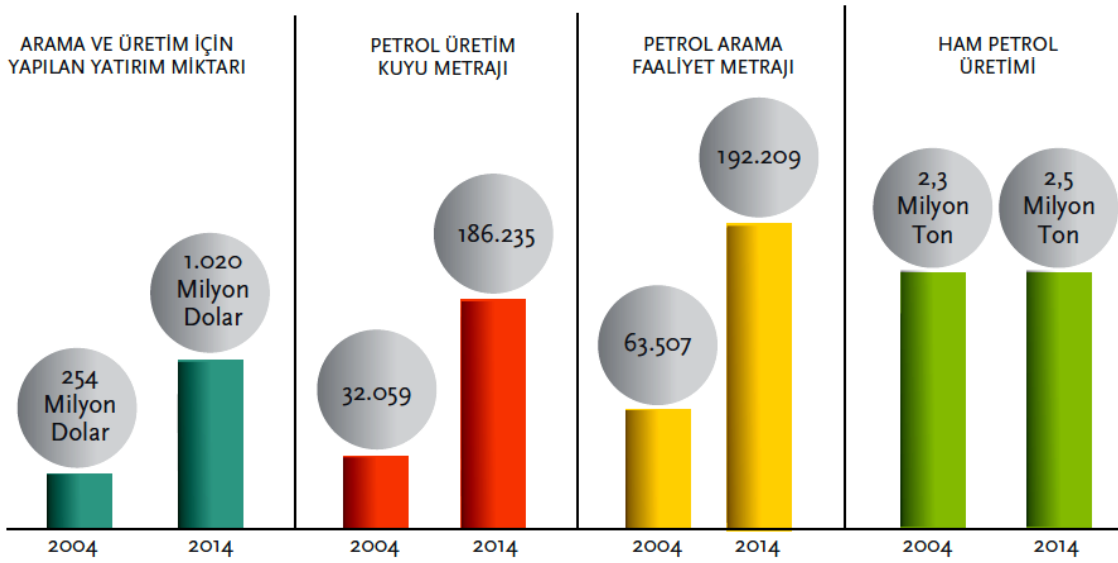
gaz rezervlerinin saptanması için de arama faaliyetleri devam etmektedir. Şekil 2.5.'te yıllar bazında yapılan petrol, doğal gaz ve kömür sondaj metrajları görülmektedir. Yerli kaynakların ekonomiye kazandırılması amacıyla arama çalışmalarının yoğunlaştırılmasının özellikle 2005 yılından itibaren gerçekleştiği görülmektedir [TCETKB, 2015].



Şekil 2.5. Yıllara göre yapılan petrol, doğalgaz ve kömür sondaj miktarları [TCETKB, 2015]

Türkiye'nin mevcut perspektifte her geçen gün daha büyük ölçüde ihtiyaç duyduğu en önemli enerji kaynaklarından ham petrol ve doğal gazın, birincil olarak öz kaynaklarımızdan karşılanmak üzere yurtiçi ve yurtdışı kaynaklardan sağlanması, petrol arama stratejisinin ana hedefini oluşturmaktadır. Bu hedefe ulaşmak amacıyla önceki yıllarda olduğu gibi 2014 yılında da hidrokarbon varlığı ispatlanmış basenlerin yanı sıra, henüz yeterince etüdü sağlanmamış bölgelerde de çalışmalar sürdürülmüş, özellikle denizlerimizde sığ ve derin hedefli hidrokarbon arama çalışmalarına ivme kazandırılmıştır. 2014 yılı içinde 55 adet arama kuyusu, 34 adet tespit kuyusu ve 100 adet üretim kuyusu olmak üzere 378 834 metraja sahip 189 adet kuyu açılmıştır. 2014 yılsonu itibarıyla 150 üretim sahasında 1329 kuyu ile ham petrol üretimi devam etmektedir. 2014 yılında yurt içinde ve yurt dışında sırasıyla 17,1 milyon ve 10,9 milyon varil ham petrol üretimi gerçekleştirilmiştir. Mevcut durumda 85 doğal gaz üretim sahasında 242 adet kuyudan üretim yapılmaktadır. 2014 yılında ülkemizde 502,1 milyon m³ doğal gaz üretimine karşın, 45,2 milyar m³ doğal gaz tüketimi gerçekleşmiştir. Türk ekonomi

ve sanayisinin hızla büyümesi paralelinde, petrol ürünlerine olan talep sürekli artış göstermektedir. 2014 yılında 2,5 milyon ton ham petrol üretimi gerçekleştirilirken 17,5 milyon ton ham petrol ithal edilmiştir. Aynı dönemde 18,2 milyon ton petrol ürünleri ithalatı gerçekleştirilirken 9,3 milyon ton petrol ürünü ise ülkemizden yurt dışına ihraç edilmiştir [TCETKB, 2015]. 2004-2014 dönemindeki yatırımlar dikkate alındığında petrol arama ve üretimine yönelik faaliyetlerin özeti Şekil 2.6.'da verilmiştir. Yatırımların 2004-2014 yılları arasında 4 kat artırıldığı ancak ham petrol üretiminde önemli bir artış kaydedilemediği gerçeği üzüntü vericidir.



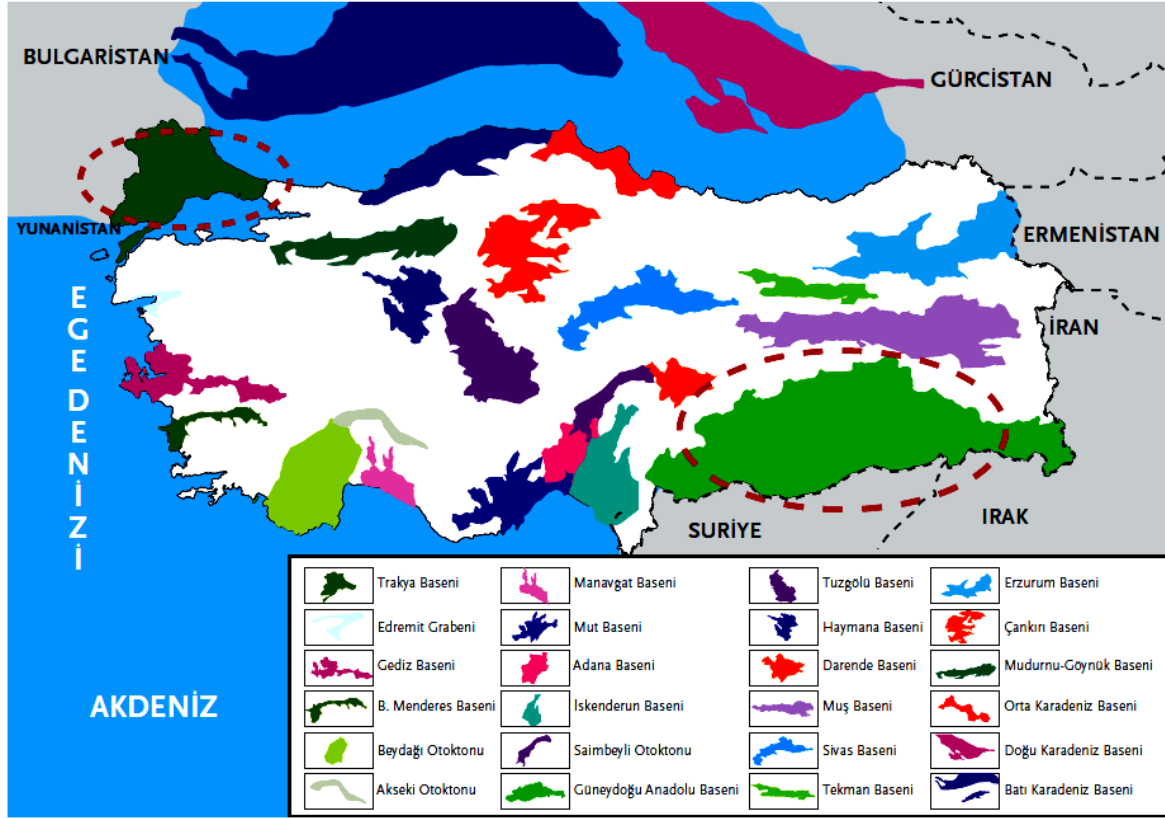
Şekil 2.6. 2004-2014 yılları arasında petrol arama ve üretim faaliyetleri [TCETKB, 2015]

2003 yılında 5245 km doğal gaz iletim hattı uzunluğu ile sanayide ve konutta 5 vilayete ve sadece sanayide 9 vilayete doğal gaz halkın hizmetine sunulurken, 2014 yılında 12 561 km hat uzunluğuna ulaşan iletim hattı ile 74 vilayete doğal gaz arzı sağlanmıştır. İletim altyapısının iyileştirilmesi kapsamında mevcut olan yedi kompresör istasyonu sayısı Erzincan ve Kırşehir-Mucur kompresör istasyonlarının yapım çalışmalarının tamamlanmasıyla dokuza çıkarılmıştır. Mevsimsel ve ani gaz çekişlerinin dengelenmesi ve boru hattının verimli çalışmasının sağlanması amacıyla doğal gazın depolanmasına yönelik olarak çalışmalar yürütülmekte olup, 2,6 milyar m³ kapasiteye sahip Kuzey Marmara ve Değirmenkoy yeraltı depoları faaliyette bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Tuz Gölü Doğal Gaz Yer Altı Depolama Projesi başlatılmıştır. Toplam 12 adet depoya sahip olacak tesiste ilk 6 depo 2017 yılında devreye alınacak olup, bu aşamada 500 milyon m³luk gaz depolama

kapasitesine ulaşılabilecektir. Sonraki aşamada ise diğer 6 depo devreye alınacak ve 2019 yılında toplamda yaklaşık bir milyar m³ çalışma gazı kapasitesine ulaşılarak günlük maksimum 40 milyon m³ doğal gaz şebekeye verilebilecektir. Diğer taraftan Marmara Ereğlisi LNG Terminali'nin kapasitesinin artırılması amacıyla mevcut üç adet LNG depolama tankının yanına yapılacak dördüncü tankın kapasite tayini ve sisteme gaz verme güç kapasitesinin artırılması için fizibilite çalışmaları tamamlanmıştır. Ayrıca Marmara Ereğlisi LNG Terminali'ne daha yüksek tonajlı LNG gemilerinin boşaltım yapabilmesi amacıyla iskelenin genişletilme mühendislik çalışmaları da tamamlanmıştır. Enerji arz güvenliğinin ve kaynak çeşitlendirmenin sağlanması çalışmaları kapsamında BOTAŞ'ın 6 ülke ile 9 ayrı uzun dönemli doğal gaz ve LNG anlaşması mevcut olup halen 5 ülkeden 7 anlaşma kapsamında doğal gaz ithal edilmektedir. BOTAŞ'ın haricinde 7 özel sektör şirketi de Rusya Federasyonu'ndan Batı Hattı vasıtası ile doğal gaz ithal etmektedir. Ayrıca Cezayir'den ülkemize LNG ithalatına ilişkin ve süresi 2014 yılında sona eren BOTAŞ ve SONATRACH arasında mevcut 14 Nisan 1988 tarihli LNG Alım Satım Anlaşması'nın süresine 10 yıl daha ilave edilmiştir [TCETKB, 2015].

2.2.1. Türkiye'nin yakın dönem enerji stratejisi

Geçmiş yıllarda maliyetinden ötürü birçok ülkeye ticarileştirilmeyen ama son dönemde önem kazanan ve ABD'de gelişim gösteren kaya gazı (shale gas) gelecekte doğal gaza alternatif olabilecek bir kaynaktır. 2007 yılında başlatılmış olan Türkiye'nin kaya gazı potansiyelinin belirlenmesi amacı taşıyan çalışmalar aralıksız sürdürülmektedir. Araştırmalar neticesinde ülkemizde özellikle de Güney Doğu Anadolu ve Trakya Havzasında olmak üzere kaya gazı potansiyelinin varlığı ortaya konulmaktadır. Ülkemizde kaya gazı potansiyelinin yüksek olduğu belirlenen bölgeler Harita 2.1.'de belirtilmiştir.



Harita 2.1. Kaya gazı potansiyelinin yüksek olduğu bölgeler [TCETKB, 2015]

Mevcut çalışmalar sayesinde var olduğu ortaya konan kaya gazı kaynaklarının ekonomik olarak üretilebilir olup olmadığı yönünde devam etmektedir. Bu bağlamda, Shell Upstream Turkey B.V. şirketi ile 23.11.2011 tarihinde imzalanan “Ortaklık Anlaşması” çerçevesinde; Dadaş formasyonunun kaya gazı ve petrolünün potansiyeli ve bu potansiyelin fizibilitesinin ortaya konulabilmesi için 2014 yılı içerisinde iki kuyu açılmıştır. Bu kuyulardan birinde hidrolik çatlatma operasyonu yapılmış, elde edilen verilerin ve operasyonların teknik açıdan değerlendirmeleri devam etmektedir. Benzer şekilde Trakya havzasında Türkiye Petrolleri’nin kaya gazı ve süreklilik arz eden hidrokarbon sistemlerine yönelik çalışmalarında sondaj aşamasına gelinmiştir. 2015 yılı içerisinde açılacak bu kuyular ile mevcut potansiyel ve üretilebilirliği hakkında daha iyi bilgi sahibi olunacaktır.

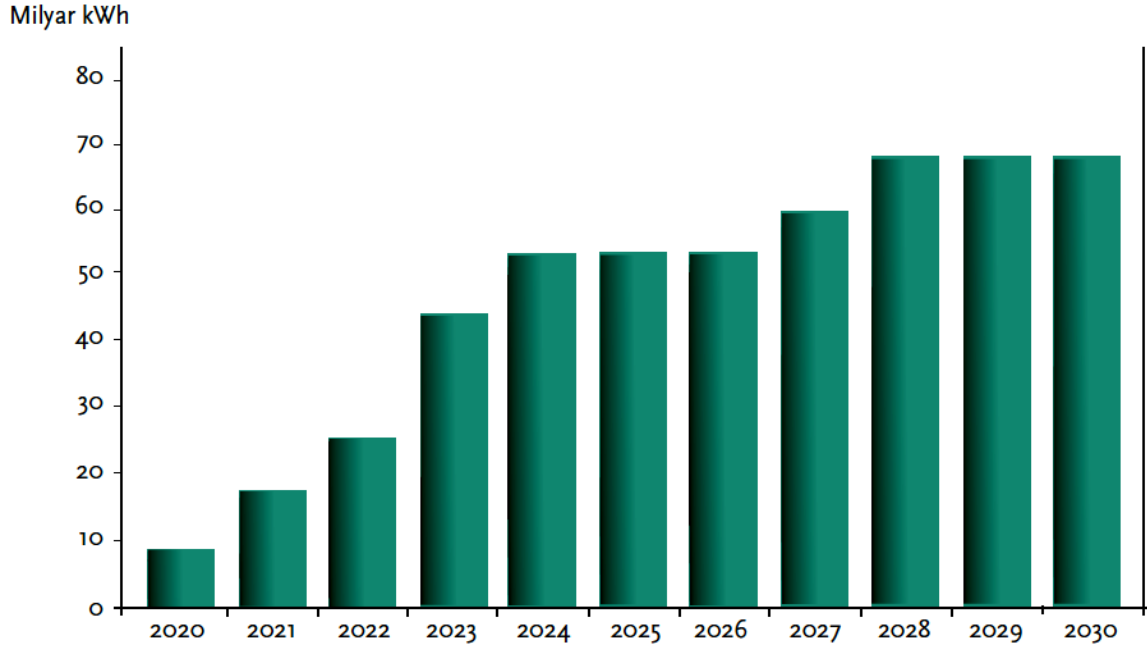
Denizlerimizdeki doğal kaynakların araştırılması amacıyla modern, ulusal bir sismik araştırma gemisini sahipliğine katan ülkemiz bu yönden dışa bağımlılıktan kurtulmuştur. Bahse konu gemi özellikle, denizlerimizdeki petrol ve doğal gaz

potansiyelini belirleyebilmek amacıyla son teknoloji ile donatılmış olup sismik araştırma işlemlerini yürütmektedir. 130 milyon dolara mal edilen Barbaros Hayrettin Paşa Sismik Gemisi ile denizlerimizde daha etkin ve verimli çalışmalar yapılabilmektedir. Bu kapsamda, 2014 yılında denizlerimizde 3061 km 2B ve 10 537 km² 3B sismik veri toplama çalışması gerçekleştirilmiştir. Şirketler tarafından ayrıca 2014 yılı içerisinde; kara alanlarında da 469,3 km 2B, 864,1 km² 3B sismik veri toplama çalışması, 23 706 istasyon gravite ve manyetik etüt çalışması, 46 11/30 ekip/ay jeolojik çalışma faaliyetleri hayata geçirilmiştir.

Ülkemizde, enerji arz güvenliği açısından önemli olarak değerlendirilen nükleer güç santrallerinin (NGS) kurulmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir. Bu kapsamda, 12.05.2010 tarihinde Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti ile Rusya Federasyonu Hükümeti arasında “Türkiye Cumhuriyeti’nde Akkuyu Sahası’nda Bir Nükleer Güç Santralinin Tesisine ve İşletimine Dair İşbirliğine İlişkin Anlaşma” imzalanmıştır. 15.07.2010 tarihli ve 6007 sayılı kanun kapsamında, bakanlar kurulu kararı ile onaylanmıştır. Anlaşmaya istinaden, Mersin ili Akkuyu Sahası’nda 4800 MW kurulu güce sahip olacak (4 adet 1200 MW gücünde reaktör) bir nükleer güç santrali inşa edilecektir. Anlaşmanın onaylanmasından sonra, Akkuyu NGS Projesi ÇED süreci, 02 Aralık 2011 tarihinde proje şirketi tarafından hazırlanan ÇED başvuru dosyasının Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’na sunulması ile başlamış ve bakanlık tarafından 01 Aralık 2014 tarihinde proje için “ÇED Olumlu” kararı verilmiştir. İkinci nükleer santral projesi ise 03.05.2013 tarihinde imzalanan Türkiye Cumhuriyeti Hükümeti ile Japonya Hükümeti Arasında “Türkiye Cumhuriyeti’nde Nükleer Güç Santrallerinin ve Nükleer Güç Sanayisinin Geliştirilmesi Alanında İşbirliğine İlişkin Anlaşma” ile Sinop ilinde 4480 MW kurulu güce sahip olacak (4 adet 1120 MW gücünde reaktör) bir nükleer güç santrali kurulması öngörülmüştür. Her bir ünitenin sırasıyla 2023, 2024, 2027 ve 2028’de devreye girmesi planlanmaktadır. Hükümetler arası anlaşma dahilinde, potansiyel proje katılımcıları (EUAŞ, Mitsubishi Heavy Industries, GDFSuez) tarafından saha etütlerini de kapsayan bir fizibilite çalışması gerçekleştirilecek olup, fizibilite çalışmasının 2016 yılının ilk yarısında tamamlanması planlanmaktadır. Bütün fizibilite çalışması dönemi boyunca Proje şirketi kuruluncaya kadar yapılacak tüm çalışmaların EUAŞ’ın TAEK nezdindeki Sinop Nükleer Santrali projesi için “Kurucu” statüsü altında yapılması öngörülmekte olup TAEK’in denetimi altında tutulacaktır. Tüm

Çalışmaların, ulusal mevzuat ile uluslararası standartlara göre ve oluşturulan kalite yönetim sistemi çerçevesinde gerçekleştirildiği belirtilmektedir. Sinop nükleer güç santral sahası için detaylı araştırma yapılmasına ihtiyaç bulunmasından dolayı 26.09.2012 tarihinde EUAş ile Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu (TUBİTAK) arasında eksik olan çalışmaların yapılması ve güncel olmayan çalışmaların yenilenmesi için bir protokol imzalanmıştır. Protokol kapsamında; tarihsel ve aletsel dönem deprem kataloglarının oluşturulması, karasal sismolojik ve jeodezik ağları ile gözlem ve izleme çalışmalarının yapılması, deprem üretme potansiyeli olan aktif fayların özelliklerinin belirlenmesi, kara alanı jeofizik ve jeomorfolojik araştırmalar, mevcut verileri kullanarak yapılacak Sinop İnceburun Yarımadası çevresindeki deniz jeolojisi ve jeofiziği araştırmaları ve Sinop İnceburun yarımadası çerçevesinde Oşinografik araştırmalar (deniz suyu tuzluluğu, deniz suyu sıcaklığı ve akıntı ölçümleri ile bu parametreler kullanılarak gerçekleştirilecek olan modellemeler) gerçekleştirilmesi gerekliliği öngörülmüştür. 2014 yılından başlayarak TUBİTAK MAM YDBE tarafından PSİnsar alışmaları için TerraSAR-X uydusundan yeni veri görüntü çekimleri başlatılmıştır. Proje dahilinde oluşturulan 23 istasyonluk sismoloji gözlem ağından ve 13 istasyonluk GPS gözlem ağından yıl boyunca veri toplanmıştır. Sinop İnceburun Yarımadası çevresinde şinografik araştırmaları kapsamında TUBİTAK MAM evre ve Temiz retim Enstitüsü tarafından TUBİTAK Marmara R/V gemisi kullanılarak denizdeki oşinografik parametrelerin ölçüm çalışması tamamlanmış olup veri analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sinop çevresinde kara alanı jeofizik jeomorfolojik araştırmaları kapsamında karadaki sismik ve paleosismolojik çalışmalar 2014 yılı Mayıs ayında başlatılmış, 2014 Ağustos ayında tamamlanmıştır. JAPC firmasının, alt yüklenicisi Japon Kawasaki, Dokuz Eylül Üniversitesi Deniz Bilimleri ve Teknoloji Enstitüsü'ne ait sismik araştırma gemisi Koca Piri Reis'le denizde bulunan faylar ve bunların karakteristiklerini belirlemek amacıyla uluslararası standartlara uygun olarak, Sinop sahasında kıyı ötesi (off-shore) veri toplama çalışmalarını, 05-31 Ekim 2013 tarihleri arasında tamamlamış, veri analizi aşaması ise 2014 yılı boyunca sürdürülmüştür. JAPC firması, ayrıca nükleer santralin sismik tasarımı etkileyebilecek yetkin fayları tanımlamak için karada jeolojik, jeofizik ve jeoteknik araştırmaları yapmak üzere, alt yüklenicileri ile birlikte gerekli izinlerin alınması sürecinin tamamlanmasının ardından 11 Ağustos 2014'ten itibaren saha

çalışmalarına başlamış ve 28 Kasım 2014'te tamamlamıştır. Verilerin analizleri çalışmalarını devam ettirmişlerdir [TCETKB, 2015].

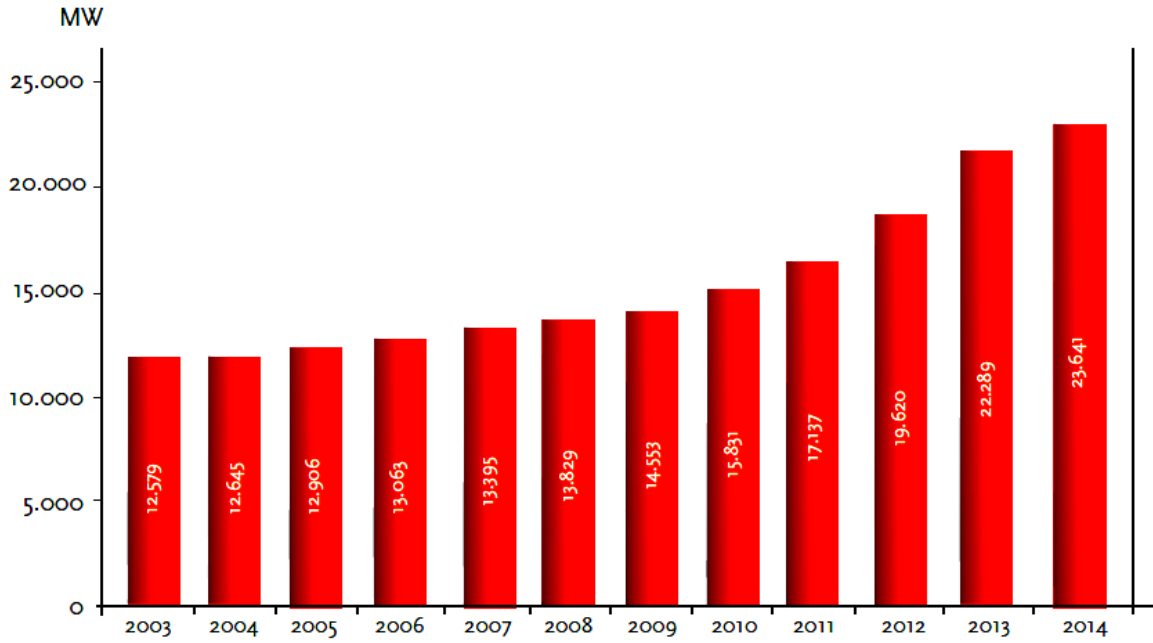


Şekil 2.7. Akkuyu ve Sinop nükleer santrallerinin planlanan yıllık elektrik üretimleri [TCETKB, 2015]

2.2.2. Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları

Türkiye, coğrafi konumu ve jeolojik yapısı nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları bakımından zengin bir ülkedir. Bu kaynaklardan yeterli etkinlikte yararlanmak hem enerji arz güvenliğine katkı sağlayacak hem de yeni istihdam alanlarının oluşumuna zemin hazırlayacaktır. Ülkemizin sahip olduğu hidrolik, rüzgar, güneş ve jeotermal enerji potansiyellerinin enerji üretiminde kullanılması amacıyla gerekli yasal altyapı oluşturularak bürokratik engeller azaltılmıştır. Bunun sonucu olarak son yıllarda yenilenebilir enerji alanında yapılan yatırımlarda ciddi artışlar gözlenmiştir. 2014 yılı sonu itibarıyla Türkiye'nin enerji kurulu gücünün %40,3'ünü 28 004 MW ile yenilenebilir enerji kaynakları oluşturmaktadır. Enerji Bakanlığı tarafından hazırlanan ve 2009 yılında kabul edilen Elektrik Enerjisi Piyasası ve Arz Güvenliği Strateji Belgesi çerçevesinde, 2023 yılına kadar rüzgar enerjisi kurulu gücünün 20 000 MW seviyesine ulaştırılması ve güneş enerjisi potansiyelinin elektrik üretimi amaçlı azami ölçüde değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2015-2019 Stratejik Planında yer alan 2019 yılı sonuna

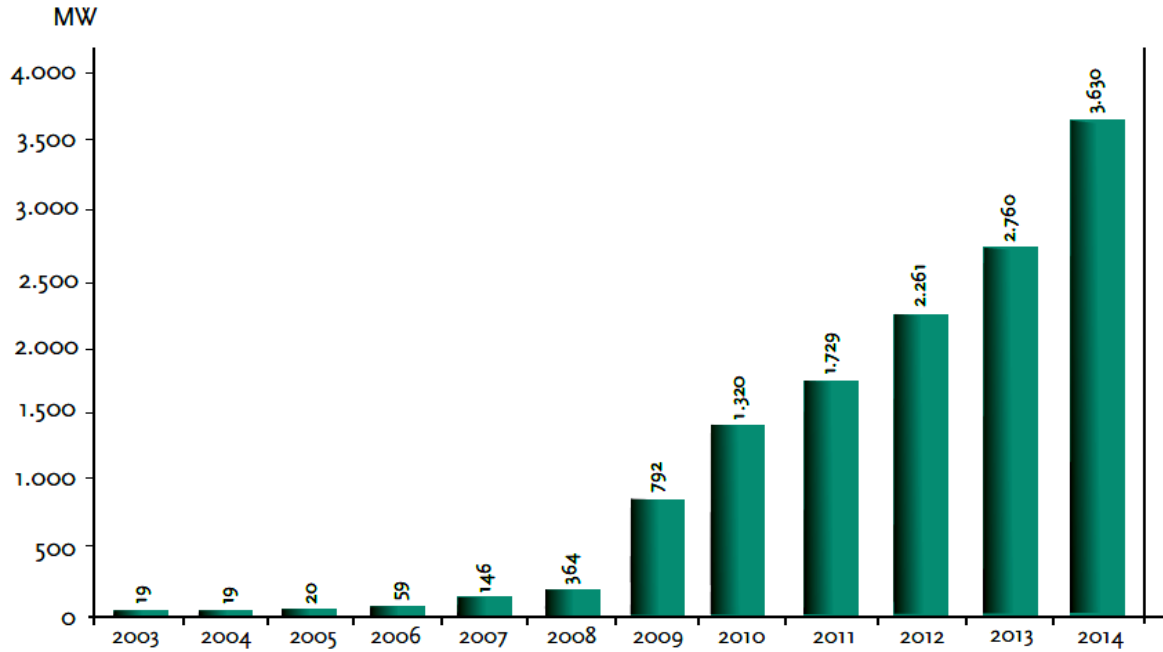
kadar 10 000 MW kurulu güce ulaşma hedefi doğrultusunda, 2014 yılsonu itibarıyla rüzgar enerjisi santrali için 9 563 MW kurulu gücünde lisans ve 102 MW kurulu gücünde önlisans verilmiştir. Yılsonu itibarıyla işletme halinde bulunan rüzgar santrali toplam kurulu gücü ise 3630 MW'tır. Strateji belgesi kapsamında en büyük yenilenebilir enerji kaynağımız olan hidrolik enerjiden azami ölçüde faydalanmak için çalışmalar sürdürülmektedir. Çalışmalar kapsamında, yılsonu itibarı ile hidrolik enerji kurulu gücü 23 641 MW'a yaklaşmıştır. Hidrolik enerjisi 2014 yılsonu itibarı ile kurulu gücünün yıllar içindeki artışı Şekil 2.8.'de görülmektedir.



Şekil 2.8. HES'lerin yıllara göre kurulu güç miktarları [TCETKB, 2015]

Gerekli mevzuat düzenlemelerinin sonucunda rüzgar enerjisi kurulu gücünde de yıllar içinde ciddi bir artış sağlanmıştır. Rüzgar enerjisi kurulu gücünün yıllar içindeki artışı Şekil 2.9.'da verilmiştir. Güneş enerjisi yatırımları için de yasal düzenlemeler hayata geçirilmiş olup 10-14 Haziran 2013 tarihleri arasında alınan toplam kurulu gücü 7.900 MW'ı aşan 496 adet Güneş Enerjisi Santrali (GES) lisans başvurusunun değerlendirme çalışmaları devam etmektedir. Değerlendirmeleri tamamlanan bölgeler için "Rüzgar ve Güneş Enerjisine Dayalı Üretim Tesisi Kurmak Üzere Yapılan Önlisans Başvurularına İlişkin Yarışma Yönetmeliği" çerçevesinde yarışmalar yapılmaya başlanmıştır. Bu kapsamda,

2014 Aralık ayında Erzurum, Elazığ ve Şırnak bölgelerinde birer adet güneş enerjisi santralleri için ilk önlisanslar verilmiştir. Ayrıca Lisanssız Elektrik Üretimi Yönetmeliği kapsamında 1 MW'ın altında kurulu güce sahip RES ile GES'ler için ve üretimi ve tüketimi aynı noktada olup üretilen enerji sisteme verilmeyecek şekilde limitsiz güç ile tesis edilebilecek RES/GES'ler için lisans alma muafiyeti getirilmiştir. Bu kapsamda TEİAŞ tarafından lisanssız RES/GES'lerin bağlantısı için bugüne kadar yaklaşık 3 100 MW kapasite tahsisi gerçekleştirilmiştir. Tahsis edilen bu kapasitenin büyük kısmını, yaklaşık %95'ini GES'ler oluşturmaktadır [TCETKB, 2015].



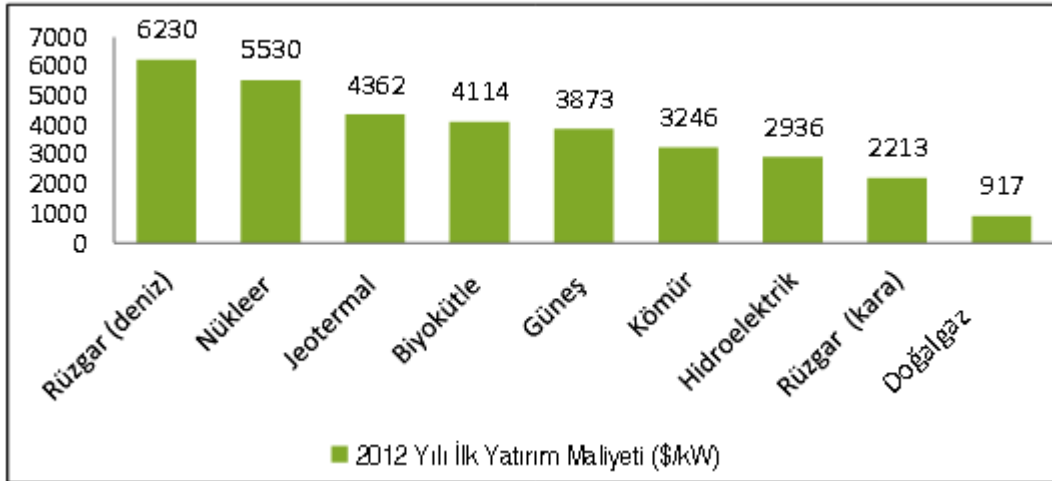
Şekil 2.9. RES'lerin yıllara göre kurulu güç miktarları [TCETKB, 2015]

Türkiye'nin jeotermal enerjiden elektrik üretimi potansiyeli, görünür teknik kapasite olarak 750 MW olup tüm sahaların ilave geliştirme çalışmaları neticesinde 1000 MW'a ulaşabileceği öngörülmektedir. Bununla birlikte, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2010-2014 Stratejik Planındaki 2014 yılı sonuna kadar jeotermal kurulu gücünün 300 MW'a çıkarılması hedefi, 2014 yılsonu itibariyle aşılmış bulunmaktadır. Jeotermal kurulu gücü 404,9 MW'a ulaşmıştır. Diğer jeotermal uygulamalar kapsamında 2002 yılında; sera ısıtması yapılan alan 500 dönüm iken 2014 yılında 3130 dönüme, konut eşdeğeri ısıtma 30 000 konuttan 89 563 konuta

ulaşmıştır. 2014 yılı sonunda 16 adedi elektrik üretimine uygun toplam 98 adet jeotermal saha işletmeye açılmıştır [TCETKB, 2015].

2.3. Enerji Üretim Santralleri Maliyet Analizi

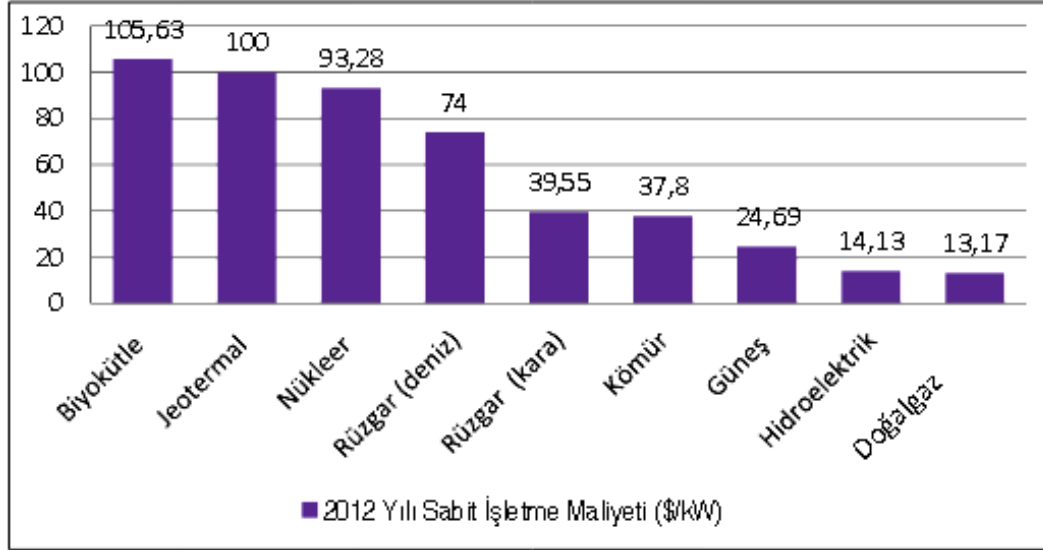
Enerjide dışa bağımlılığın azaltılması ülke menfaatleri doğrultusunda, en başta cari açığı azaltacak temel etkenlerden biri olacaktır. Ancak enerjinin maliyeti de göz ardı edilmemesi gereken bir diğer önemli konudur. Toplumun yaşam standardı ve kalitesinde belirleyici rol oynayan, temel giderlerden olan enerjinin maliyetiyle ilgili yapılan EIA (U.S. Energy Information Administration) tarafından yapılan çalışmada ilk yatırım maliyetleri ve sabit işletme maliyetleriyle ilgili veriler aşağıda sunulmuştur. Şekil 2.10.'de 2012 yılına ait enerji santrallerinin ilk kurulum maliyetleri birim kW başına dolar para birimi ile verilmiştir [Kaya ve Koç, 2015]. En yüksek maliyete sahip olan, denize inşa edilen rüzgar santrallerini nükleer enerji santralleri ikinci sırada takip etmektedir. Bir çok enerji santrallerine göre iki kat daha fazla ilk yatırım maliyeti gerektiren bu uygulamalarda amortisman süresinin daha uzun zaman gerektirmesi ise kaçınılmazdır.



Şekil 2.10. 2012 yılı birim enerji miktarı başına ilk kurulum maliyeti [Kaya ve Koç, 2015]

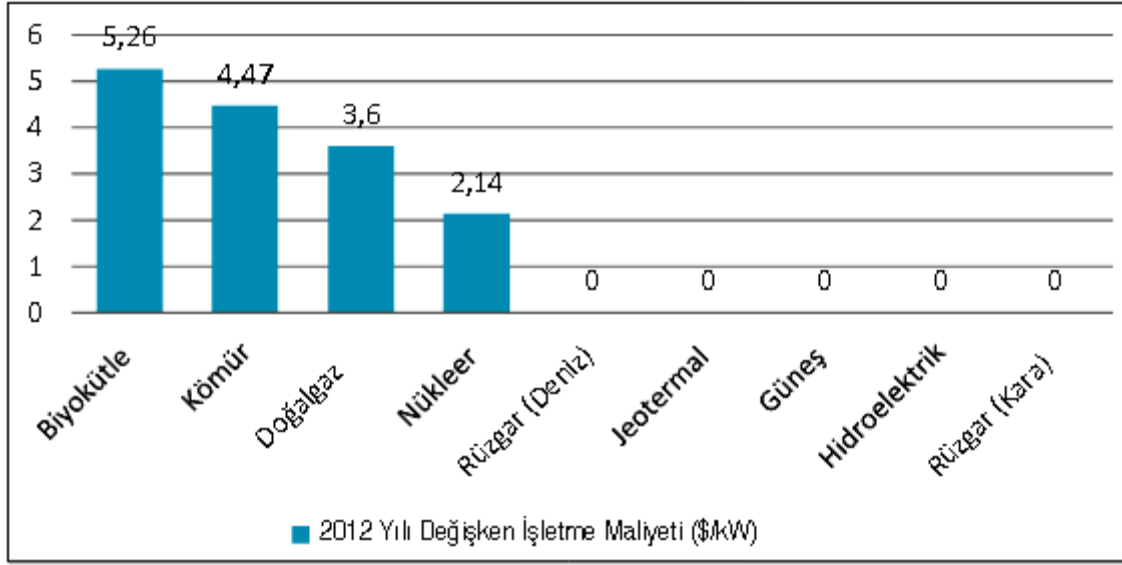
Şekil 2.11.'de 2012 yılına ait enerji santrallerinden üretilen birim enerji başına sabit işletme maliyetleri sunulmuştur. Doğalgaz çevrim santralleri ilk kurulum maliyetinde olduğu gibi sabit işletme maliyetinde de göz doldurmaktadır. Ancak bu noktada Türkiye'nin doğalgazı ithal ettiği gerçeği gözden kaçırılmamalıdır. Bu da

ülke dışına ciddi miktarlarda para çıkışı anlamına gelmektedir. Ekonomik göstergelerin bu durumdan son derece olumsuz etkilendiği de göz ardı edilemez bir gerçektir.



Şekil 2.11. 2012 yılı birim enerji miktarı başına sabit işletme maliyeti [Kaya ve Koç, 2015]

Şekil 2.12.'de ise 2012 yılına için santrallerin değişken işletme maliyetleri sunulmuştur. Herhangi bir yakıt gereksinimi olmayan jeotermal, güneş, hidroelektrik ve rüzgar santrallerinin değişken işletme maliyetlerinin olmaması cazibe odağı olmalarına sebep olmaktadır.



Şekil 2.12. 2012 yılı enerji santralleri bazında değişken işletme maliyetleri [Kaya ve Koç, 2015]

Birim enerji üretim maliyetlerine bakıldığında doğalgaz çevrim santrallerinin ilk yatırım ve sabit işletme maliyetleri açısından rakiplerine oranla kat ve kat avantajlı gibi görünse de, ithal edilen bu kaynağın değişken işletme maliyeti hesaba dahil edildiğinde rakipleriyle arasında ciddi bir fark kalmadığı Çizelge 2.1.'de görülmektedir. Lazard'ın seviyelendirilmiş enerji maliyet hesabı (v6.0) raporundan elde edilen bilgilerle oluşturulan Çizelge 2.1.'de alt ve üst değerler bulunmaktadır. Bunlar kurulum ve değişken maliyetlerinin bölgelere göre değişiklik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple sabit bir değer belirtmektense bu çalışmada olduğu gibi bir aralık vermek daha makul olacaktır [Kaya ve Koç, 2015]. Enerjide dışa bağımlılığın giderilmesinde en önemli yöntem olarak gösterilen nükleer santrallerde ilk yatırım maliyetinin çok yüksek olması da ciddi derecede düşük olan değişken işletme maliyetine rağmen birim enerji fiyatını hatırı sayılır derecede yukarılara çıkarmaktadır. Ancak daha önce de değinildiği gibi öz kaynakların yurt içinde tutulması açısından doğalgazdan elektrik üretimine çok iyi bir alternatif teşkil edecektir.

Çizelge 2.1. 2012 yılı için enerji santralleri bazında birim enerji üretim fiyatı
[Lazard, 2012]

Santral Tipi	İlk Yatırım Maliyeti (\$/kW)	Birim Enerji Üretim Maliyeti (cent/kWh)
Nükleer Santral	5385-8199	7,7-11,4
Güneş Enerji Santrali	3000-3500	14,9-20,4
Jeotermal Enerji Santrali	4600-7250	8,9-14,2
Biyokütle Enerji Santrali	3000-4000	8,7-11,6
Kömür Yakıtlı Termik Santral	3000-8400	6,2-14,1
Rüzgar Enerji Santrali (Kara)	1500-2000	4,8-9,5
Doğalgaz Yakıtlı Termik Santral	1006-1318	6,1-8,9

2.4. Bor Elementinin Yakıt Özellikleri

Hem indirgenmeye hem yükseltgenmeye yatkın olan bor elementinin bu özelliğinden dolayı hidrojen depolamada ve gerektiğinde oksit formuna dönüşerek hidrojen açığa çıkarmada gerek işlemin kolaylığı ve gerekse birim kütle başına düşen hidrojen miktarının fazlalığı sayesinde büyük avantaj sağladığı bilinmektedir. Açığa çıkan hidrojen yakıt hücrelerinde kullanılabilmekte ve bu sayede çevre dostu enerji üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Doğrudan borhidrürü yakıt hücreleriyle, borhidrürün yakıt pili teknolojisine adaptasyonu konusunda ciddi mesafeler kat edilmiştir. MERIT (Materials&Energy Research Institute Tokyo) isimli bir Japon kuruluşunun çalışmaları sonucunda, hidrojen üretimi ara basamağına gerek duyulmaksızın doğrudan NaBH_4 yakıt hücresiyle elektrik enerjisi üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bunun yanı sıra bor elementi doğada saf halde bulunmaz, minerallerin hepsi oksitli yapılardır. Bor elementi oksijen ile reaksiyon vermeye çok yatkındır ve bu aşırı egzotermik reaksiyon sayesinde ciddi bir enerji açığa çıkar. Bu enerjiden faydalanılarak borun katı yakıt olarak kullanılması da söz konusudur. Birim hacim başına hidrojenden daha fazla enerjiye sahip olduğu [Uslu,2007], oksijenle reaksiyonu sonucunda petrole göre 5 kat fazla enerji açığa çıkardığı rapor

edilmiştir [Kleiner, 2005]. Bu reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi ise -590,76 kJ/mol gibi büyük bir değere sahiptir. Herhangi bir emisyonu olmayan ve atığı tekrar kullanılabilen elementel borun, 54,9 kg'ı ile bir otomobilin 125 km'lik sabit hızla 1000 km yol kat edilebileceği rapor edilmiştir, bu yol için eşdeğer benzin tüketimi ise aynı araç için 100 km'de 9,03 litre olarak belirtilmiştir [Cowan, 2004].

Metal yakıtlar bünyesinde yüksek yanma sıcaklığı veren metal içerir. Roketler gibi yüksek yakıt performansı istenilen uygulamalarda yüksek yanma sıcaklığı sayesinde istenilen büyük miktardaki içtepi elde edilir. Direkt olarak kullanılabilecekleri gibi diğer katı veya sıvı yakıtlara ilave edilerek de kullanılabilir. Bor bu konuda önemli uygulamalara sahiptir. Metalik bor sıvı yakıtlara ilave edildiğinde üniform bir süspansiyon olmaz. Bunu sağlamak için jelleştirici madde ilave edilirken, katı roket yakıtları için, metal tozu haline getirilip yakıt ile karıştırılması gerekmektedir. Yakıtın oksitleyici ve polimer olmaması önemlidir. Bor katı roket yakıtlarının yanma sıcaklığını artırarak yanma performansını sağladığı gibi yanmanın homojenliğini de gerçekleştirir [McGraw-Hill, 2011].

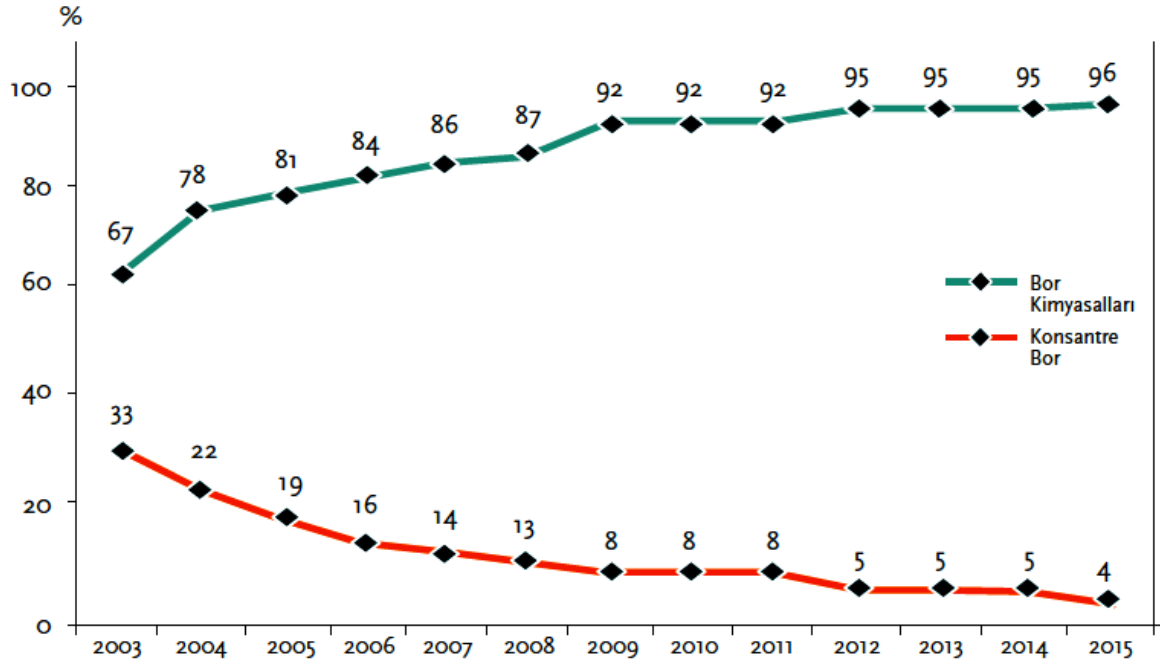
2.5. Türkiye'nin Bor Kaynakları Potansiyeli

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın 2014 yılı faaliyet raporuna göre, 2000'li yılların başında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretiminde %60 kapasite kullanım oranı sonucunda 435 bin ton bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi gerçekleştirilebilirken 2003 yılından itibaren hem kurulu kapasite miktarının artırılması hem de kapasite kullanım oranının %100 seviyelerine ulaştırılması ile 2014 yılında 1,99 milyon ton bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün, 1,87 milyon ton konsantre bor üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen konsantre borun önemli bir bölümü bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. 2003 yılında 730 bin ton olarak gerçekleşen bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasitesi, 2014 yılında yaklaşık 3 kat artış ile 2,18 milyon tona yükselmiştir. 2015 yılı için planlanan üretim miktarı ise 2,82 milyon tondur.

2014 yılında toplam bor ürünleri satışı 2,14 milyon ton karşılığında 901 milyon dolar, ihracatın tutarı ise 873 milyon dolar olarak gerçekleşmiştir. 2003 yılında 228 milyon dolar satış değerine sahip olan bor kimyasalları, 2014 yılında 901 milyon

dolar satış değerine ulaşmıştır. 2015 yılı için planlanan satış değeri ise 1282 milyon dolardır.

Son yıllarda gerçekleştirilen ihracat incelendiğinde, konsantre bor ürünlerinin payı azalırken, katma değeri yüksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin payı artmaktadır. Şekil 2.15.'de görüldüğü üzere 2003 yılında %67 bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün, %33 konsantre bor olan ihracat dağılımı 2014 yılı sonu itibarıyla %95 bor kimyasalı ve eşdeğeri ürün, %5 konsantre bor olarak gerçekleştiğini görmek memnuniyet vericidir. Türkiye'nin 2014 yılında dünya bor pazarındaki payı ise %47 şeklinde gerçekleşmiştir [TCETKB, 2015].



Şekil 2.13. Bor kimyasalları ve konsantre borun yıllara göre ihracat payları [TCETKB, 2015]

Konsantre bor yarı mamüllerinin ucuz fiyatlarla yurt dışına ihracatı, Türkiye bütçesine ciddi bir katkı sağlamayacağı gibi bor cevherleri varlığına sahip olan ülkemizin bu fırsatı değerlendirememesi ve elinden kaçırması anlamına gelmektedir. Bor cevherlerinin sonlu bir rezerve sahip oldukları unutulmamalıdır. Bu sebeple yarı ürünlerden ziyade kar marjı daha yüksek son ürünlerin üretilerek ihraç edilmesi şüphesiz ki memnuniyet verici bir gelişmedir.

2.6. Elektrik Enerjisi ve Hidrojen

Kaliteli enerji olarak isimlendirilen elektriğin kondansatörler ile depolanması günümüzde yaygın olarak kullanılan birincil yöntemdir. Ancak yatırım maliyeti, ekonomik ömrü gibi parametreler göz önünde bulundurulduğunda tercihten uzaklaştıran bir durum ortaya çıkmaktadır. Nitekim günümüzde üretilen elektrik motorlu yeni nesil otomobillerin bir şarj ile ortalama 100-150 km yol kat edebilmelerinin ve piyasaya göre avantajsız fiyatlara sahip olmasının yegane sebebi budur. Bataryaların sahip olduğu ciddi ağırlık otomobile yüklenilebilecek miktarını kısıtlarken, bataryaların yetersizliği ve ağırlığı ise aracın menzilini kısıtlamaktadır. Bu teknolojiye, 400 km'lik bir uzun ölçekli yolculukta 3-4 defa en az yarım saatlik molalara başvurmak zorunda kalmak ise şüphesiz ki çözülmesi gereken en büyük problemdir. Bu konuda çok etkin olmayan bazı uygulamalar mevcuttur. Şarjsız aracı istasyonlarda şarjlı araçla değiştirmek bu uygulamaların başında yer almaktadır. Şahsi araçların en az cep telefonları kadar kişiye veya aileye özel olduğu bilindiği için, zaten bu uygulamada yüksek bir katılım öngörülmemiştir. Bu durumda ya pil teknolojisi değiştirilerek kapasitesinin çok üzerine çıkarılmalı, yani birim alandaki depolama en azından 4-5 katına çıkarılmalı ya da başka bir teknolojiye başvurulmalıdır. Burada ise yakıt hücreleri ilk akla gelen teknolojidir.

Basit bir ifadeyle proton değişimi yakıt hücrelerinde (PEM), hidrojen gazı atomlarına ayrılır ve bu esnada açığa çıkan iki adet elektron elektrot vasıtasıyla potansiyel farkı oluşturularak bir devre elemanı üzerinden geçirilmek suretiyle karşı taraftaki elektrota gönderilir. Devrenin tamamlanması ve elektrik akımının oluşması için protonlar membran yapı tarafından diğer yüzeye transfer edilir. Devre elemanı üzerinden gelen elektronlar membrandan gelen protonlar ile yakıt hücresinin diğer yüzeyinde oksijen varlığında suyun oluşumu reaksiyonunu verirler. Bu sayede elektrik akımı oluşmuş olur. Dolayısıyla iç yapısında elektriği depolayacak olan hidrojen önemli bir alternatif olarak gözükmemektedir. Ancak bu noktada bir diğer önemli soru akıllara gelmektedir. Peki hidrojen üretiminde, depolamada ve taşımada yaşanan problemler nasıl giderilebilecektir?

Daha önce de bahsedildiği gibi hidrojen üretiminde başvurulacak temel kaynak fosil hidrokarbonlardır. Ancak hem çevresel etkileri hem de üretilen hidrojenin çok küçük seviyelerdeki karbon monoksit içeriğinin bile yakıt pilleri katalizörlerini deaktif etmeye yetmesi ciddi birer handikaptır. Yani hidrojenin eldesi bile temel problemler içermektedir. Bunun yerine doğrudan enerji kaynakları ile suyun hidrolizinden hidrojenin elde edilmesi çok daha kulağa hoş, akla yatkın gelmektedir. Suyun, atmosferi terk etmeyeceğinden yola çıkarak bu konuda sonsuz bir kaynaktan bahsetmek yanlış olmaz.

Her ne kadar hidrojen üretim problemlerine alternatif olarak doğal yenilenebilir kaynakların enerjisinden faydalanarak sudan hidrojen üretimi gösterilse de bir diğer önemli sorun olan depolama ve taşıma problemini göz ardı etmemek gerekir. Kriyojenik şartlar altında sıvılaştırarak depolama işlemi çok düşük sıcaklıklara inmek gerektiğinden ciddi anlamda maliyet artırıcı bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Bir diğer yöntem olan yüksek basınç altında çelik tanklarda depolamak ise hidrojenin çeliğin içine difüzenmesini engelleyememekte ve çelik kırılabilirliğine sebebiyet vermektedir. Çelik kırılabilirliğine uğrayan depo, incelenen et kalınlığı sebebiyle içerisindeki yüksek basınçta hidrojen ile her an patlamaya hazır bir bombaya dönüşmektedir. Aktif karbonda cam kürelerde depolama ise çok fazla yankı bulmamış diğer yöntemlerdir. Bu problemin giderilmesinde ise kimyasal bileşiklerde hidrojenin depolanması imdadımıza yetişmektedir.

2.6.1. Metal hidrürler formunda hidrojen depolama

Bu yöntemle depolanan hidrojenin yakıt pili teknolojisi uygulamaları için taşınması ve kullanımı çok daha güvenlidir. Birçok alaşım metal ve intermetalik bileşik hidrojen adsorplamaya uygundur. Sıcaklık veya basınç farkı yaratılarak hidrojeni geri elde etmek mümkündür. İşlemden adsorpsiyon basıncı desorpsiyon basıncından yüksektir (histeresis). Metalin yapısına giren hidrojen atomlarına ayrılabilen ve hızlı difüzyon özelliği sayesinde iç noktalara ulaşabilmektedir. İç noktalarda kafes yapısına yerleşen hidrojen atomu metal hidrür oluşturmaktadır. Eğer metalik yapı fermi yüzeyinde (enerji bantlarının soyut sınırı) d veya f elektronlarını içeriyorsa hidrojenin s elektronu dokunum bandından ve açığındaki protondan kısmi olarak etkilenir. Fermi yüzeyde elektro statik olarak etkilenen

elektron yapıda hareket etme yetisine de sahiptir. Hidrojen depolama çalışmalarında maksimum hidrojen depolaması için hidrojen atomlarını mümkün olduğu kadar birbirine yakın tutmak amaçlanmaktadır. Sıvı ve katı hidrojenin yoğunluğu 70,8 ve 70,6 kg/m³'dür. Metallerde absorplanma yolu ile bu miktar 150 kg/ m³ kadar olabilmektedir (Mg₂FeH₆). Fakat geçiş metallerinin büyük atom kütleleri nedeni ile bu yoğunluk %5'e kadar düşmektedir. Al ve B gibi 3. grup metalleri 4 hidrojen atomuna iyonik veya kısmen kovalent bağlanabilirler. Ne yazık ki bu bileşikler oldukça karardır ve yapılarındaki hidrojeni erime noktalarının üzerinde serbest bırakırlar. Buna karşın, NaAlH₄ gibi karmaşık hidrürler katalizörlerle oda sıcaklığında hidrojen verebilirler [Ross, 2006].

2.6.2. Metal borhidrürler formunda hidrojen depolama

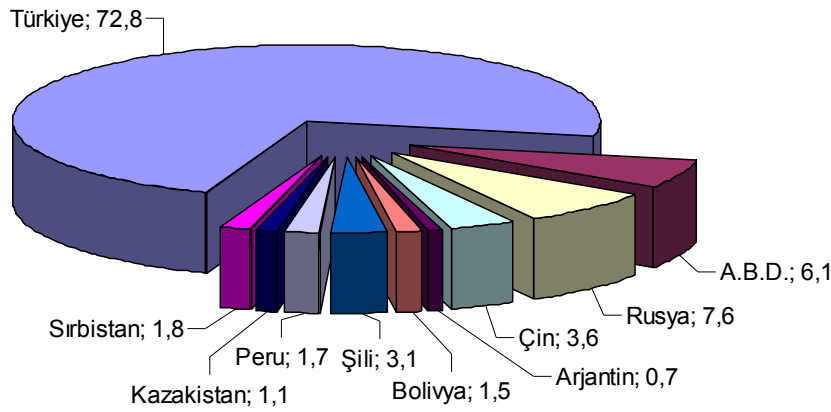
Metal borhidrürlerin başlıca kullanım alanları; değerli bileşenlerin geri kazanımı, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi, fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemleri, atık sulardan ağır metalleri giderme, hidrojen taşıma ve depolama şeklinde sıralanabilir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen kalsiyum borhidrürün hidrojen tutuculuğu ile ilgilenilmiştir.

Metal hidrürlerin daha geliştirilmiş bir şekli olan metal borhidrürler ile daha etkin bir şekilde hidrojenin yüzeye bağlanması olasıdır. Metal borhidrür şeklinde hidrojen depolanmasında, LiBH₄ örneğinde olduğu gibi yapı içerisinde kütlece %18,5 oranına erişebilen hidrojeni bağlayarak yapıda bulundurma imkânı doğmaktadır. Bazı süreçlerde sudan gelen hidrojen ve kullanılan suyun döngüsü ile bu oran %37'lere çıkabilmektedir [Kojima ve ark, 2004].

2.7. Metal Borhidrür Sentezi

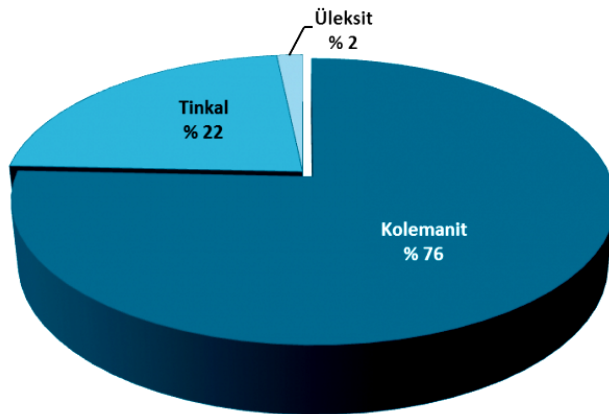
Metal borhidrürler içerisinde en yaygın olanı sodyum borhidrürdür. Bilimsel çalışmalarda fazlaca yer tutan NaBH₄'ün hidrojen kütle endeksi, bu çalışma kapsamında sentezlenen, dehidrojenasyona tabi tutulan ve metaboratları tekrar borhidrürlere çevrilerek hidrojen döngüsü tamamlanan Ca(BH₄)₂'e göre daha düşüktür, NaBH₄ için bu oran ~%10,6 iken Ca(BH₄)₂ için bu oran ~%11,5'tir. Ayrıca bir diğer önemli husus ise çıkış maddesi olarak düşünülen kolemanitin,

B₂O₃ içeriği yönünden dünya bor rezervlerinin %72,8'ine (Şekil 2.14) sahip olan ülkemiz bor rezervlerinin ise büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bu çalışmada elde kolemanitin seçilerek kalsiyum borhidrürün üretilmesinin temel sebeplerinden biri de budur. Ülkenin bor minerallerinin % 76'sını kolemanit cevheri oluşturmaktadır (Şekil 2.15). Bazı metal borhidrürlerin hidrojen kütle indeksleri Çizelge 2.2.'de sunulmuştur. % 72,8'lik paya sahip olan Türkiye'nin toplam rezervinin B₂O₃ karşılığı 955 300 000 tondur.



Şekil 2.14. Ülkeler bazında sahip olunan bor rezervleri [<http://www.enerji.gov.tr>]

B₂O₃ yapısal içeriği %50,8 olan kolemanit doğada 5 sulu yapıda bulunmaktadır (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O). Kernit mineralinden sonra en fazla bor oksit içeriğine sahip olan kolemanit minerali Emet, Bigadiç, Kestelek ve kısmen Kırka bölgelerinden çıkarılmaktadır.



Şekil 2.15. Türkiye bor rezervlerinin minerallere göre dağılımı [<http://www.boren.gov.tr>]

Çizelge 2.2. Bazı metal borhidrürlerin hidrojen kütle indeksleri

Bileşenin Adı	Bileşenin Formülü	Hidrojen Kütle İndeksi
Lityum borhidrür	LiBH_4	0,184
Sodyum borhidrür	NaBH_4	0,106
Potasyum borhidrür	KBH_4	0,074
Magnezyum borhidrür	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	0,148
Kalsiyum borhidrür	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	0,115

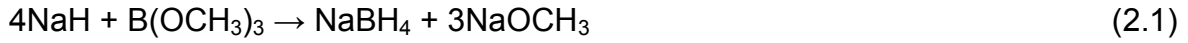
Gerek kapasite, gerekse malzeme güvenliği açısından en iddialı hidrojen depolama malzemelerinden olan metal borhidrürlerin sentezlenmesinde başlıca üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar eritme, ıslak ve kuru metotlardır.

Eritme metodunda ısıtma işlemi tabi tutulan elementin uygun sıcaklıkta eritilmesi sağlanır. Safsızların uzaklaştırılması için kabın içerisine vakum sonrasında inert gaz yüklemesi yapılır. Bu şekilde tamamen inert bir ortam oluşması sağlanır. Bu işlemler esnasında eritilen elementte az da olsa bir kütle kaybı gözlenmektedir. 1 hafta kadar süren bu işlemler sonucunda safsızlıkların giderildiği analiz ile teyit edilirse hidrojenin yapıya absorpsiyonu gerçekleştirilir. Absorpsiyon işlemi hidrojen yapıya daha fazla absorplanamadığında sonlandırılır [Kaya, 2005].

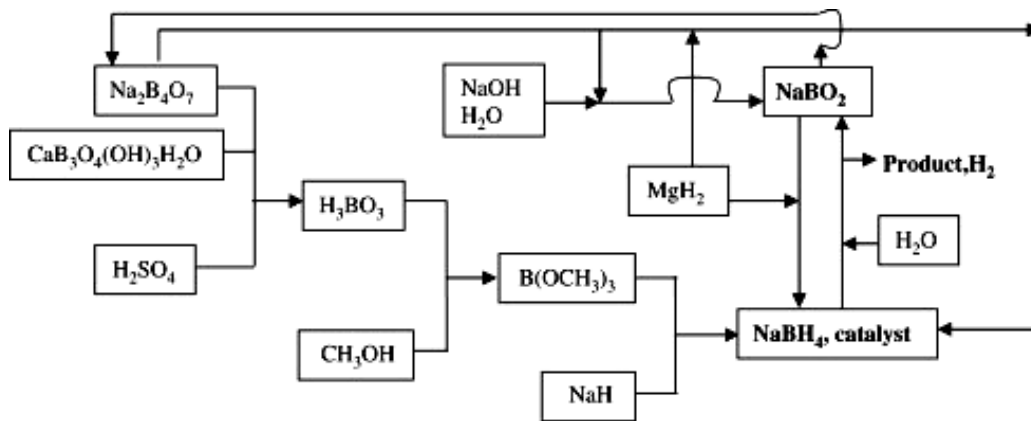
Islak metotla NaBH_4 üretimi, dehidrojenasyon çevrimi Şekil 2.16.'de gösterilmektedir. Bor minerali ile başlayan bu sentez yönteminde nihai ürün olarak NaBH_4 elde edilebilmekte ve sonrasında dehidrojenasyonu gerçekleştirilmektedir. Metaboratların hidrürlenen kısmı tekrar dehidrojenasyona tabi tutulurken, metaborat olarak kalan kısmı ise ilk basamağa yönlendirilmek suretiyle ham cevherle birlikte trimetil borat teşkil edecek ve sonrasında NaH ile hidrürlenecek şekilde işlem döngüsü devam ettirilmektedir [Li ve ark., 2003].

Islak metodun sahip olduğu azeotropik karakter sebebiyle düşük verim, ara ürün ve işlemlerin getirdiği ekonomik külfetler gibi dezavantajlı durumlar göz önüne alınarak, kuru metotla sentez işleminin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Islak metotta, birçok metal borhidrür sentez prosesinin başlıca reaktifi olan trimetil

boratın sentezlenmesi için gerçekleştirilen reaksiyonun, reaksiyon esnasında meydana gelen su içeriğinin reaksiyonu tersine çevirerek reaksiyon verimini düşürmesi gerekçesiyle uygun yapıda ve miktarda su tutucuların reaktöre ilave edilmesi gerekmektedir. Ayrıca bir diğer önemli husus ise trimetil boratın metil alkol azeotropu şeklinde depolanması ve saklanmasıdır. Azeotropik nokta ve safsızlıklar metal borhidrür üretiminin veriminin düşmesine sebep olmaktadır [Çakanyıldırım ve Gürü, 2015]. Sentez sonrasındaki saflaştırma işlemleri ise maliyetleri yükselten diğer etkenlerdir. Trimetil borat ara ürünü ile metal hidrürlerin reaksiyonu sonucu metal borhidrür eldesinde, Rohm-Haas prosesi adı verilen reaksiyon ise şu şekildedir:



Bu reaksiyonun yüksek basınç ortamında ve 225-275 °C aralığında bir sıcaklıkta gerçekleştiriliyor olması ise yaş metotla trimetil borattan metal borhidrür sentezinin diğer bir dezavantajıdır [Çakanyıldırım ve Gürü, 2008]. Bu tepkime genelde bir otoklav içerisinde gerçekleştirilir. Tepkimeden önce otoklavın içi azot, helyum veya argon gibi inert bir gaz ile süpürülür. NaBH₄, NaBO₂ ve hidrojenin oksijen absorplayıcı elementler varlığında tepkimeye girmesiyle de üretilir. Yapıdan oksijenin kopmasıyla hidrojenin bağlanması mümkün olmaktadır.

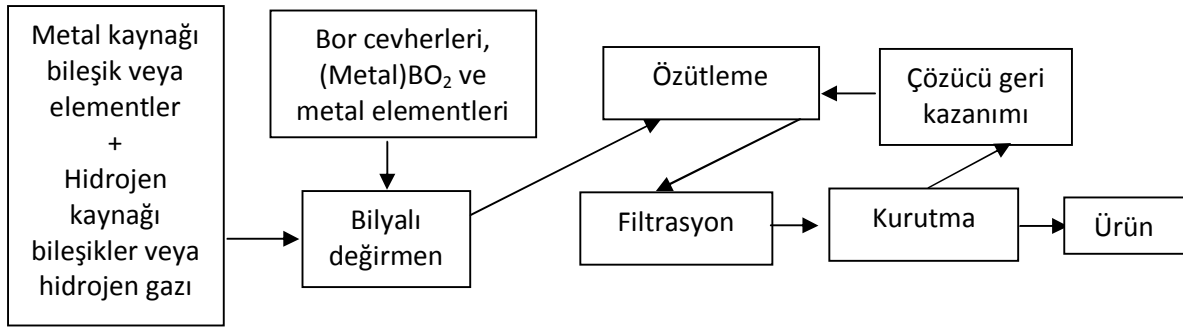


Şekil 2.16. Yaş metotla metal borhidrür üretimi ve çevrimi [Çakanyıldırım ve Gürü, 2008]

Bir diğer metot ise susuz ortamda, katı faz reaksiyonlarının gerçekleştirildiği mekanokimyasal yöntemdir. Şekil 2.17.'de proses akış şeması gösterilmektedir. Elde edilmek istenilen metal borhidrürün metal kaynağı reaktiflerinde alınan metal

miktarı reaksiyon stokiyometrik oranına göre eksikse bor kaynağı reaktiflerle beraber elementel metallerin de reaktöre yüklendiği görülmektedir. Stokiyometrik oranda denklik söz konusu ise buna gerek yoktur.

Çalkalama işlemi esnasında eş zamanlı olarak reaktiflerin öğütülmesi ve reaksiyonu gerçekleşmektedir. Öğütme sayesinde partikül boyutu küçültülerek reaktif yüzey alanı artırılmış olacaktır. Yüzey alanı artırılmış olan bu reaktifler, reaktör içerisine konulan farklı boyuttaki ve ağırlıktaki öğütücü bilyelerin sürüklemesi, merkezkaç kuvveti ve yer çekimi kuvveti etkisinde savrulması ile yüksek enerjili çarpışmalara maruz bırakılarak temas esnasında reaksiyon vermeleri sağlanmaktadır.

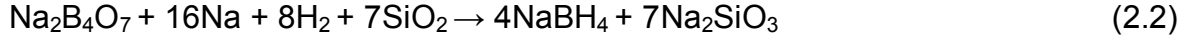


Şekil 2.17. Bilyeli değirmen yöntemi ile metal borhidrür üretimi ve saflaştırma prosesi

Metal hidrür bileşiği elementel veya bileşik şeklinde değirmene koyulur ve kontrollü atmosferde 600-2500 tur/dakika'ya ulaşan hızlarda öğütülür. Öğütülen karışım hidrojen atmosferine tabi tutularak karıştırma işlemine devam edilir. Bazı durumlarda değirmenin soğutulması gerekebilir. Bileşiğin yapısına ve miktarına bağlı olarak karıştırma süresi ayarlanır. Değirmene sürekli olarak hidrojen beslenebileceği gibi kesikli olarak da çalışmak mümkündür. Süre, bilye/malzeme oranı, kullanılan atmosfer ve katkı maddeleri önemli değişkenlerdir.

Bilyeli değirmen ve eritme metodu (arc melting) temelde aynı prensiple hidrojen depolamaktadırlar. Fakat eritme metodunda daha yüksek sıcaklıklara çıkılması ve metalin eritilmesi gerekmektedir. Değirmen metodunda ise moleküler düzeyde 3 boyutlu çalkalama yapıldığı için dışarıdan bir ısı etkiyle yüksek sıcaklıklara çıkartılmasına gerek yoktur. Gerekmesi durumunda, sinterleme işlemi için belirli bir

sıcaklığa çıkılması yapının hazır olması için yeterlidir [Çakanyıldırım, 2009]. Bayer prosesi olarak bilinen yöntemde ise susuz boraksın hidrojenlenmesi söz konusudur.



Tepkimedeki sodyum eksikliğinin giderilmesi ürün verimi açısından önemlidir. Bu eksikliğin giderilmemesi durumunda üretilen sodyum borhidrürün miktarı azalacak, ortamda borhidrür yapısına giremeyen bor bileşikleri mevcut olabilecektir. Bu maksatla ortama elementel sodyum veya Na_2CO_3 gibi bileşikler eklenebilir. Burada önemli olan nokta eklenen malzemelerin oksitlenmeye neden olmamasıdır. Bu tepkimenin bütün basamakları 3 atm hidrojen atmosferinde ve 450-500 °C sıcaklıkta gerçekleşir. Ürünün amonyak ile özütleme işlemi yapılarak alınması mümkündür [Cooper, 1969].

Bilyalı değirmende mekanokimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise Na elementinin kullanılması konu alınmıştır. NaBH_4 'ü teşkil etmek üzere Na elementinin yanı sıra bor kaynağı olarak B_2O_3 ve hidrojen kaynağı olarak da MgH_2 kullanılmıştır. Argon atmosferinde reaktör muhteviyatının hazırlanması ile reaksiyon zamanı 100 dakika ile 1100 dakika aralığında, MgH_2 'ün stokiometrik oranının %30 fazlasının varlığında $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}$ stokiometrik oranı 0,6 ile 1,4 aralığında denenmiştir. Uzun reaksiyon süresinin verimi de artırdığı gözlenmiş, B_2O_3 ve MgH_2 miktarlarının eşitlenmesi ile NaBH_4 veriminin %25 ve daha fazlası kadar arttığı gözlemlenmiştir [Çakanyıldırım ve Gürü, 2011].



NaBH_4 'ün ekonomik yollarla üretilmesini amaçlanan bir çalışmada sodyum kaynağı olarak sofra tuzu, bor kaynağı olarak B_2O_3 ve hidrojen kaynağı olarak da MgH_2 kullanılmıştır. Saflaştırma işleminden sonra elde edilen NaBH_4 'ün sentez reaksiyonu verimi %95 olarak belirtilmiştir. Saflaştırma işlemi etilen diamin (EDA) ile yapılmış, EDA'nın NaBH_4 'ün yapısına zarar vermediği, reaksiyona girmediği belirtilmiştir. En iyi verimin MgH_2/NaCl oranının 1 olduğu ve gerekli reaksiyon süresinin 1000 dakika olduğu belirtilmiştir. (Bilen ve ark., 2013).

Hidrojen depolayıcı ve taşıyıcı olarak önerilen magnezyum borhidrürün katı faz reaksiyonu ile elementlerinden sentezini konu olan bir çalışmada ise reaktöre yüklenen hidrojen miktarının reaksiyon verimini etkin biçimde artırdığı belirtilmiştir. Dehidrojenasyon çalışmalarının da bulunduğu bu araştırmada katalitik dehidrojenasyonla elde edilen hidrojenin termal yöntemle elde edilen göre yüz kat fazla olduğu, katalitik dehidrojenasyonla açığa çıkarılan hidrojenin magnezyum borhidrürün yapısında bulunan hidrojene göre ise üç kat olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi ise suyun eşzamanlı hidrolizi olarak rapor edilmiştir [Kaya ve ark., 2011].

2.8. Metal Borhidrürlerin Katalitik Dehidrojenasyonu

Metal borhidrürlerden hidrojen gazının açığa çıkarılması termal ve katalitik dehidrojenasyon şeklinde iki farklı yöntemle gerçekleştirmek mümkündür. Termal desorpsiyonda reaktifin kararlılığını yok etmek ve hidrojen salınımını gerçekleştirebilmek için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekebilmektedir, hatta bu sıcaklık bazen malzemenin erime noktasının üstünde bile olabilmektedir. Bazı katkı maddeleri sayesinde bu sıcaklık 150 K kadar düşürülebilse de termal desorpsiyonda kimi zaman ancak yapıdaki hidrojenin % 1'i salınabilmektedir. Bu iki önemli dezavantaj termal desorpsiyonu uygulanabilirlikten uzaklaştırmaktadır. Diğer yöntem olan katalitik dehidrojenasyonda ise ortam sıcaklıklarında çalışmak mümkün olduğu gibi yapıdaki bütün hidrojenlerin koparılmasıyla birlikte, giriş kısmında da değinildiği gibi ve ilgili reaksiyon eşitliğinde görüldüğü gibi suyun eşzamanlı hidrolizi ile elde edilen hidrojenin iki katına çıkarılabilmesi de vazgeçilemez bir avantaj sağlamaktadır [Alonso ve ark., 2007].



Borhidrürlerin su ile reaksiyon vererek dehidrojenasyon sürecini kendiliğinden başlattığı bilinmektedir. Bu her zaman istenilen bir durum değildir. Çözelti içerisinde kararlı olması ve gerektiği anda katalizör yardımıyla reaksiyon vermesi daha kullanışlı olacaktır. Sulu ortamdaki reaksiyonun tamponlanması için bu çözelti yüksek alkali bölgede hazırlanır ve içerisinde metal borhidrür çözülür. Böylece çözeltinin kendiliğinden dehidrojenasyona uğraması azaltılmış olur. Bir

çalışmada 30 °C'de 12 gün 0,1 M NaOH çözeltisinde çözülerek bekletilen NaBH_4 'ün %31,2'si kendiliğinden dehidrojenasyona uğrarken aynı sıcaklık ve sürede 2,5 M NaOH çözeltisinde bekletilen NaBH_4 'ün %21'inin kendiliğinden dehidrojenasyona uğradığı rapor edilmiştir [Hua ve ark., 2003]. Suda iyonik olarak çözülen NaOH'in ortama verdiği OH^- iyonları, suda iyonik halde kalmaya devam etmek için su moleküllerini bırakmak istemezler. Bu sebeple de suyun NaBH_4 karşı reaktivitesi düşer. Bu şekilde çözeltinin kimyasal kararlılığına fayda sağlanmış olur. Yüksek alkalitenin eldesi için NaOH veya KOH ile gerçekleştirilen çalışmada, sisteme eklenen KOH tepkime vererek KBH_4 oluşumuna neden olabileceği belirtilmiştir. Dolayısı ile alkali çözelti hazırlamada her metal borhidrürün kendi metal hidroksitinin kullanılması akılcı olacaktır. Sisteme eklenecek olan baz miktarı için literatürde çok farklı çalışmalar ve miktarlar verilmiş olmakla birlikte buradaki temel amaç ortamın pH değerinin en az 12 de korunmasıdır. Genellikle NaOH miktarı tepkime kabı tipi ve reaktif miktarlarına da bağlı olarak kütlege %5-15 arasında kullanılmaktadır. Aşırı NaOH kullanımı hidrojen verimini düşürmektedir [Ingersoll ve ark., 2007]. Genellikle kütlege %3-5 NaOH kullanımının ani hidrojen çıkışını kontrol etmek için yeterli olduğu düşünülmektedir [Kriskan ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2007]. NaBH_4 ve katalizör tepkime kabı içerisinde karıştırılmalıdır. Kütlege %5 NaBH_4 ve %1 katalizör kullanımı yeterli olmaktadır. %10 ve üzeri NaBH_4 kullanımları pH, viskozite ve oluşan metaboratın fazla olması nedeni ile sorun yaratmaktadır [Çakanyıldırım, 2009].

Katalitik dehidrojenasyonda kullanılacak destek maddesinin alkali ve asidik ortamlara dirençli olması gerekmektedir. Aktif karbonun seçilmesinin sebebi ise indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına karşı dirençli olması, iyonlaşma eğiliminde olmamasıdır. Literatürde de aktif karbonun bu özelliği sayesinde destek maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar yer almaktadır [Xu ve ark., 2008].

Katalitik dehidrojenasyonda kullanılacak katalizörün bazı beklentileri karşılaması gerekmektedir. Yüksek sayıda çevrime tabi olabilmesi, fiziksel deformasyonlara maruz kalmaması ve maliyetinin düşük olması beklenmektedir. Katalizör destek malzemesinin alkali çözeltide tepkime vermemesi ve katalizör aktifliğini yitirene kadar fiziksel halini koruması ön şarttır. Kullanılan sistemdeki alkali çözelti oda sıcaklığında ve basıncında olmasına karşın pH değeri 12-14 civarındadır.

Literatürde kullanılabilecek destek malzemeleri ile ilgili birçok çalışma vardır. Genellikle γ - Al_2O_3 , silika ve aktif karbon desteklerinin başarı ile kullanıldıkları anlatılmaktadır [Ye ve ark., 2006].

Geçiş metalleri d orbitalleri sayesinde katalitik etkiye sahiptirler. Son yörüngedeki elektronların hareketliliği katalizörün etkinliğini artırmaktadır. Bu sebeple nikel, platin gibi geçiş metalleri ve bu metallerin tuzları oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Sahip oldukları birden fazla yükseltgenme basamağı sayesinde birçok indirgenme ve yükseltgenme tepkimesinde katalizör olarak kullanılabilmektedir. Ekonomik olanları şüphesiz daha fazla cazibeye sahiptir [Petrucchi ve ark., 2002].

Gerçekleştirilen bir çalışmada yapılan denemelerde en iyi sonucu veren CoCl_2 ile γ - Al_2O_3 , montmorillonit, bentonit ve diatomit toprağı kullanılarak karışımlar hazırlanmış, karışımlar 3 farklı konsantrasyonda (%10, %25, %55) aktif malzeme içerecek şekilde tasarlanmıştır. Homojen bir dağılımın sağlanması amacıyla CoCl_2 ikilisi etanolde manyetik karıştırıcı yardımı ile gece boyunca karıştırılmıştır. Karışım 50°C 'de kurutulmuştur. Kalan tortudan 0,55 g tartılarak gözeneklilik sağlaması için 0,1 g polivinil alkol veya stearik asit eklenmiştir. Hazırlanan karışımlar 7-8 ton aralığında yük altında preslenerek, 16 mm çapında pelletler oluşturulmuş ve kademeli olarak 800°C 'a kadar ısıtılarak sinterlenmiştir. Bu sayede gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanmış olan katalizörün karakterizasyonu çalışmaları da tamamlandıktan sonra, katalitik dehidrojenasyon işlemlerinde kullanılmaya başlamıştır. Hazırlanan CoCl_2 katalizörünün alkali ortamda inert kalamayarak çözünmesi ve sistemden eksilmesi ihtimali göz önünde bulundurularak tepkime sonrasında AAS cihazıyla çözelti analiz edilmiş ve Co'nın varlığı aranmış, 1,45 ppm Co elementine rastlanmıştır [Çakanyıldırım, 2009].

Metal tuzları katalizör denemelerinde fazlaca üzerinde durulan bileşiklerdir. Özellikle kobalt tuzunun öne çıktığı ifade edilen bir çalışmada kobalt klorürün dehidrojenasyon reaksiyonlarında NaBH_4 'e göre reaksiyonun birinci mertebeden olduğu, yani NaBH_4 konsantrasyonuna doğrudan bağlı olduğu ve konsantrasyona bağlı olarak 17,5-29,5 kcal/mol olduğu bildirilmiştir [Levy ve ark., 1960].

Aktif bileşen olarak CoI_2 'ün kullanıldığı çalışmada aktif karbon destek maddesine göre 4 farklı konsantrasyonda (kütlece %20-30-40 ve 45) katalizörler hazırlanmıştır. %20'lik katalizörün 28. çevrimden sonra aktivitesini yitirdiği anlatılan çalışmada, NaBO_2 düşük çözünürlüğü sebebiyle katalizörü tıkadığı belirtilmiştir. Aynı zamanda işlem esnasında meydana gelen aktif bileşen kayıplarının da zamanla bu aktivasyon kaybına sebebiyet verdiği anlatılmıştır. Diğer oranlardaki katalizörlerin ise 300 adet çevrimi başarıyla tamamladıkları belirtilmiştir. %40 aktif bileşen içerikli katalizör üzerinde 8 farklı sıcaklıkta çalışmalar yürütülerek reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Reaksiyon mertebesinin sıfır olarak belirtildiği bu çalışmada aktivasyon enerjisinin 36,63 kJ/mol olduğu belirtilmiştir (Bilen ve ark., 2013).

Metal tuzlarıyla gerçekleştirilen katalitik dehidrojenasyon çalışmalarındaki performans değerleri Çizelge 2.3.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.3. Metal tuzlarının katalitik performansı [Demirci ve ark., 2010]

Tuz	Sıcaklık °C	GHSC ^{a)} (m/m-%)	Verim ^{b)} (%)	HGR ^{c)} L(H ₂)/ min. g
MnCl ₂	25	1,0	<49	<1,2
FeCl ₂	25	1,0	65	1,7
FeCl ₂	25	0,4	50	1,2
CoCl ₂	25	1,0	97	3,7
CoCl ₂	25	0,4	50	4,9
CoCl ₂	10	0,2	n.i. ^{d)}	0,6
CoCl ₂	20	6,8	92	11,4
NiCl ₂	25	1,0	99	2,5
NiCl ₂	25	0,4	50	2,5
NiCl ₂	20	0,2	n.i. ^{d)}	<0,1
NiF ₂	50	0,2	n.i. ^{d)}	<0,1
CuCl ₂	25	1,0	49	1,2
RuCl ₃	25	0,4	50	85,4
RhCl ₃	25	0,4	50	85,4
PdCl ₂	25	0,4	50	0,1
IrCl ₂	25	0,4	50	0,5
H ₂ PtCl ₆	25	0,4	50	13,3

a) GHSC, gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, deneysel verilen

b) HGR hesabında kullanılan verim

c) HGR, hidrojen üretim hızı, L(H₂) /dakika.g(metal) m/m

d) n.i. tanımlanmamış

Kobalt tuzları Çizelge 2.3'de de görüldüğü gibi aktivitesiyle göz doldurmaktadır. Soy metallerin çok aktif olduğu belirtilmiş olsa da maliyetinin yüksek oluşu alternatif arayışlarını da beraberinde getirmektedir.

Bir başka çalışmada NaOH alkali çözeltisi içerisinde çözölen NaBH_4 'le gerçekleştirilmiş katalitik dehidrojenasyon deneylerine ait reaksiyon kinetiğı bilgileri paylaşılmıştır [Retnamma ve ark., 2011]. Çizelge 2.4.'te verilen sonuçlar incelendiğinde, ortam pH'ının aktivasyon enerjisini ciddi oranda etkilediğı görölmektedir. Genelde 20-50 kJ/mol.K aktivasyon enerjisine sahip olan katalizörler içerisinde en kötü sonuç veren katalizörün nikel esaslı katalizör olduğı ve 86,69 kJ/mol.K aktivasyon enerjisine sahip olduğı belirtilmiştir. Burada göze çarpan bir diğör konu ise kobalt ve tuzlarının gerek destek maddesiz, gerekse farklı destek maddeleriyle katalizör olarak kullanımında değeri soy metallere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Destek maddesi seçiminin de önem arz ettiğı yine bu değeriilerden çıkarılabilmektedir.

Çizelge 2.4. Bazı katalizörlerin dehidrojenasyon kinetiği aktiviteleri [Retnamma ve ark., 2011]

Katalizör/ Destek	NaBH ₄ (wt%)	NaOH (wt%)	T (°C)	Aktivasyon Enerjisi	Reaksiyon derecesi	Zaman (min)
Sıfırıncı Derece						
Ru / IR- 120	5,0	1	5-55	49,7	0/n.d ^a /n.d/n.d	60
Ru / IRA-400	7,5	1	0-40	56,0	0/n.d/n.d/n.d	42
Ru / IRA-400	20,0	10	25-55	47,0	0/n.d/n.d/n.d	25
Ru / γ -Al ₂ O ₃	12,0	1	10-60	54,9	0/n.d/n.d/n.d	500
Ru / Grafit	5	5	25-45	61,1	0/n.d/n.d/n.d	30
Co	0,9	10	10-50	41,9	0/n.d/n.d/n.d	30
Raney Co	0,9	10	10-30	53,7	0/n.d/n.d/n.d	50
Co-P	5	1	30-45	60,2	0/n.d/n.d/n.d	30
Co-B	20,0	5	10-30	64,9	0/n.d/n.d/n.d	40
Co-B / C	0,7	4	25-40	57,8	0/n.d/n.d/n.d	14
Co/ γ -Al ₂ O ₃	5,0	5	30-50	32,6	0/n.d/n.d/n.d	80
Co-Mn_B ^b	5	5	16-36	54,9	0/n.d/n.d/n.d	50
Ni	0,9	10	10-50	62,7	0/n.d/n.d/n.d	150
Ni- Ru nanoclusters	5	5	15-75	52,73	0/n.d/n.d/n.d	60
Ni ₃ B	1,5	10	20-60	38,0	0/n.d/n.d/n.d	35
Raney Ni	0,9	10	10-30	50,7	0/n.d/n.d/n.d	50
Raney Ni ₅₀ Co ₅₀	0,9	10	10-30	52,5	0/n.d/n.d/n.d	30
Ni-Co-B	4,7	15	8-27	62,0	0/n.d/n.d/n.d	50
1.Derece						
Pd /C	0,2-0,5	0,4	10-55	28,0	1/n.d/n.d/n.d	20
Ru (0) nanoclusters	0,15-0,76	0	30-45	28,5	0/n.d/n.d/1	5
Ru (0) nanoclusters	0,12-0,6	0	25-45	41,0	0/n.d/n.d/1	5
Ru (0) nanoclusters	0,12-0,6	10	25-45	43,0	0/n.d/n.d/1	5
Co(0) nanoclusters	0,57-2,8	2	20-40	39,0	0/n.d/n.d/1	9
Co nanoparticles	19,0	0	40-80	35,0	0/n.d/n.d/1	10
Ni(0) nanoclusters	0,8-2,4	0	25-45	54,0	0/n.d/n.d/1	100
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	12,0	1	10-60	55,7	1/n.d/n.d/n.d	500
Intrazeolite Co(0)	0,57-2,9	0	25-45	57	0/n.d/n.d/1	20
Intrazeolite Co(0)	0,57-2,9	10	25-45	36	0/n.d/n.d/1	20
Intrazeolite Ru(0)	0,57	0	20-45	49	0/n.d/n.d/1	6
Intrazeolite Ru(0)	0,57	5	20-45	35	0/n.d/n.d/1	6
2.Derece						
Pt/C	3,0-10	0,4	25-40	-	0/n.d/1/1	80
Pd/C	1,9-3,8	0	25	Nd	1/n.d/n.d/1	150
Ru (acac) ₃	0,1-0,9	0,4	20-45	60	1/n.d/n.d/1	70
Co(0) nanoclusters	0,57-2,8	0	20-40	65	1/n.d/n.d/1	50
Güç Kaynağı						
Ru/sulfat Zirkonya	0,5-3	0,4-5	8-24	76	0,23/-	5
Co-P-B	0,02-0,2	1,0-10	25-40	32	0,35/n.d/1,27	50
Co-P-B	0,3-1	1,0-10	25-40	32	0,94/0,12/n.d/1,05	50
CoCl ₂	0,5-2	0,04	20-35	17,5	0,07/0,12/n.d/1,05	60
Co-aAl ₂ O ₃ -Cu	2,7-3,8	1,0	20-80	52,7	0,39/n.d/n.d/1	140
Co-aAl ₂ O ₃ -Cu	2,7-3,8	1,0	20-80	51,3	0,39/n.d/n.d/0	140
Ni-Metal destekli	3,5-20	1,5-7	0-30	52	0,3/n.d/n.d/0	-
Yarı ampririk						
Ru/C	0,5-20	0-10,0	26-60	37,30	0,41/0,13/0,68/n.d	35
Ru/C	0,5-15	0-9,2	20-40	77,56	-	15
Ni-esashi katalizör	10	0	28-60	86,69	1/n.p/n.d/n.d	80
Langmuir-Hinshelwood						
Ru/C	12,0	1	10-60	55,4	0/n.p/n.d/n.d	14
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	0,8	3	25-85	67,0	0/n.d/0,5/n.d	500
Michaelis Menten						
Pt-Pd-Karbon nano tüp (CNT)	0,03-0,11	0,4	29-59	19,0	m.o ^c /n.d/n.d/1	120
Co-B	0,3-3,8	2,5	30	-	m.o/n.d/n.d/1	250
Çok tabakalı	0,02-0,11	4	29-30	-	m.o/n.d/n.d/1	100

- Bildirilmedi
- Co-Mn-B nanokompozitler
- Karışık derece- – sıfırdan değişen derece –birinci derece-Na borhidrit / NaOH konsantrasyonu başına olarak değişen derece
- Tanımlamak mümkün değil

2.9. Metal Metaboratların Geri Kazanımı

Daha önce de bahsedildiği üzere katalitik dehidrojenasyona tabi tutularak metal metaborat teşkil eden metal hidrürün tekrar eski formuna kavuşturulması yani tekrar metal borhidrüre çevrilmesi tek başına çevrimin uygulanabilirliğini belirleyebilecek bir öneme sahiptir. Sürekli mineralden borhidrür üretmek yöntemiyle hidrojen üretmek şüphesiz ki ekonomik kaygılardan kurtulamayacaktır. Bu sebeple bir döngü oluşturulmalı ve bu döngü sayesinde prosese sürekli yeni bor kaynağı girdisi bertaraf edilmelidir. Dehidrojenasyon sonucu oluşan metaboratlar kristal suyu ihtiva etmektedir. Metaboratların geri kazanımı reaksiyonunun verimi için suyun uzaklaştırılması şarttır. Termal yöntemlerle gerçekleştirilen bu işlemlerde su tutucuların kullanılmasının büyük kolaylık sağladığı ve gerekli sıcaklığı büyük ölçüde düşürdüğü görülmüştür.

NaBO₂'ın susuzlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmada, normalde 370 °C'de kristal suyu bağının koparılabildiği ancak uygun dehidrant varlığında bu rakamın 270 °C'ye düşürüldüğü belirtilmiştir [Çakanyıldırım ve Gürü, 2008].

NaBO₂'ın geri kazanımı ile ilgili gerçekleştirilmiş olan bir diğer çalışmada ise NaBO₂'ın MgH₂ ile hidrürlenmesinde Al, Na ve Na₂CO₃ gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Ancak eklenen bu katkı maddelerinin prosese fayda sağlamadığı görülmüştür.



Bunun üzerine saf NaBO₂ ve MgH₂'ün gerçekleştireceği reaksiyonun optimizasyonu üzerine çalışılmıştır ve sonuç olarak stokiyometrik oranın %30 fazlası kadar MgH₂ kullanılarak bilyalı değirmende 11 saat süreli ile çalkama sonucu gerçekleştirilen reaksiyonun verimi kullanılan NaBH₄'ün %73'ü kadar olduğu bulunmuş, ürünün etilen diamin ile saflaştırılması durumunda ise bu oranın %92,33'e ulaştığı sonucuna varılmıştır [Çakanyıldırım ve Gürü, 2010].

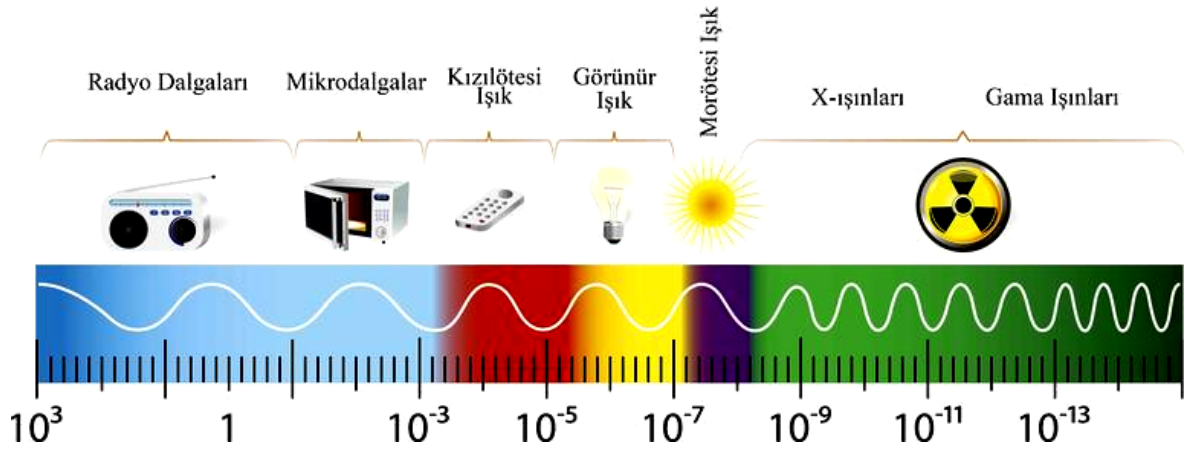
2.10. FT-IR Analizi

Uzayda ışık hızı ile yayılan bir tür dalga olan ışığın iki önemli özelliği, dalga boyu ve frekanstır. Dalganın iki tepe noktası arasındaki mesafeye dalga boyu denilir. Birim zamandaki salınımların sayısı ise frekanstır. Bir dalganın uzaydaki yayılma hızı, frekansı ile dalga boyunun çarpımına eşittir. Işık için bu hız saniyede yaklaşık 300 000 kilometredir. Işığın sahip olduğu enerji frekansı ile doğru, dalga boyu ile ters orantılıdır.

Işınımın frekanslarına ya da dalga boylarına göre sıralanmasıyla ışık tayfı elde edilir. Dar bir aralığa sahip olan ve insan gözü tarafından algılanabilen görünür ışık, bu tayfın ortalarında yer alır. Görünür ışığın dalga boyu 400 ile 800 nanometre aralığındadır. Bu aralığın altında dalga boyu yaklaşık 800 nanometre olan kırmızı ışık yer almaktadır. Işık tayfının bu aralığın hemen altında kalan kısmı kızılötesi bölgesidir. Kızılötesi bölgesinde ışınların dalga boyu görünür ışıktan daha uzundur, dolayısıyla daha az enerjililerdir. Mikrodalgalar ve radyo dalgalarının dalga boyları ise kızılötesi ışıktan da uzundur. Bu sebeple bu ışınlar, ışık tayfında kızılötesi ışığın da altında yer almaktadır.

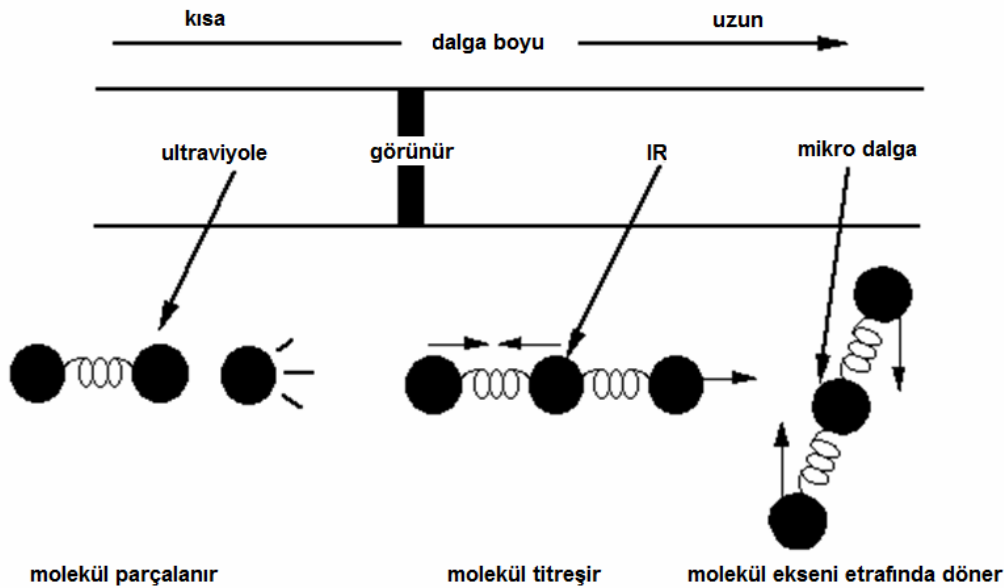
Dalga boyu yaklaşık 400 nanometre olan mavi ışığın hemen üstündeki bölge ise morötesi olarak adlandırılır. Tayfın bu kısmındaki ışık ışınlarının dalga boyu görünür ışıktan daha kısadır ve daha yüksek enerjililerdir. X-ışınları ve gama ışınlarının dalga boyları ise morötesi ışıktan daha kısadır yani daha yüksek enerjilidir. Bu ışınlar, ışık tayfında morötesi ışığın da üstünde yer almaktadır [<http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr>].

İŞIK TAYFI



Resim 2.1. Işığın dalga boyları [<http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr>]

FT-IR analizinde kızıl ötesi bölgesindeki ışınların soğurulması, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Resim 2.2’de görüldüğü gibi çok yüksek enerjiye sahip olmayan kızıl ötesi ışımının enerjisi moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyarma da yapamaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşme genliklerini artırır [<http://web.deu.edu.tr>].

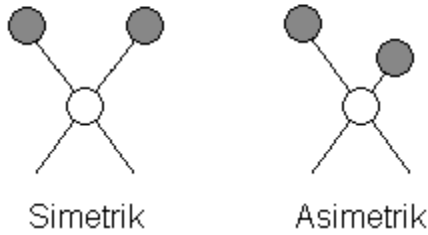


Resim 2.2. Işın türlerinin kimyasal bağlar üzerindeki etkileri [<http://www.wag.caltech.edu>]

Infrared (IR) spektroskopisi; moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Dalga sayısı ($1/\lambda$), dalga boyunun tersine eşittir, hem enerji hem de frekans ile doğru orantılıdır. IR spektrometresinde dalga sayısı ölçeği kullanılır. Titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için dalga sayısı kullanımı tercih edilmektedir.

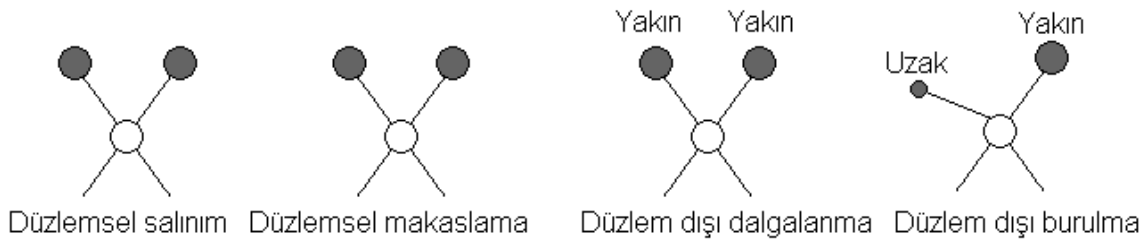
Titreşme hareketleri iki şekilde gerçekleşmektedir. Bunların ilki gerilmedir. İki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arası uzaklığın değiştiği titreşimler söz konusudur. İkinci tip titreşimde ise eğilme (düzlem içi ve dışı) şeklinde gerçekleşir. İki bağ arasındaki açılarının en az birinin değiştiği titreşimler söz konusudur [<http://web.deu.edu.tr>].

Gerilme titreşimleri



Resim 2.3. Infrared ışıma maruz kalan kimyasal bağların gerilme titreşimleri [<http://teaching.shu.ac.uk>]

Eğilme titreşimi



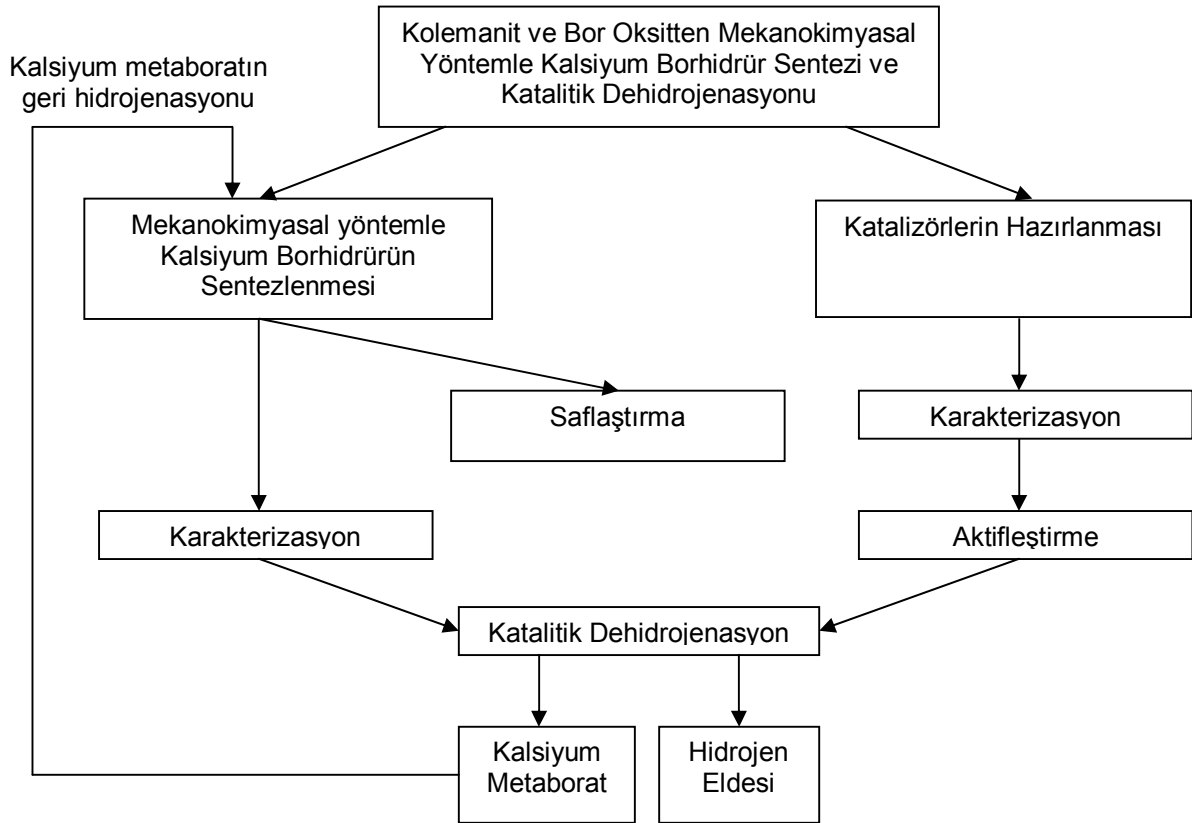
Resim 2.4. Infrared ışıma maruz kalan kimyasal bağların eğilme titreşimleri [<http://teaching.shu.ac.uk>]

Eğer FT-IR spektrumu elde edilmek istenilen örnek katı ise spektroskopik potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk yük altında ince şeffaf bir tablet

oluşturularak spektrum alınır. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için spektrumda pik vermeyecektir dolayısıyla kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir, nemin varlığında IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur. Sıvı çözeltilerde yapılacak analizlerde ise çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesidir. En fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilen gibi organik bileşiklerdir. Bu çözücülerden uygun olanı herhangi biri seçilir. Çözücü ile örneğin %0,1-10'luk bir çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti infrared hücrelerine yerleştirilir. Kullanılan çözücünün hücrenin yapıldığı maddeyle etkileşmemesine de dikkat edilmelidir [<http://web.deu.edu.tr>]. Absorplanan ışın miktarının madde miktarına bağlı olması yani içinden geçtiği yapıda karşılaştığı kimyasal bağ miktarı kadar absorplanması sebebiyle FT-IR analizi gerçekleştirilecek çözelti ya da karışımın üniform olması önem arz etmektedir. Bu yöntemle güven aralığı yüksek, tekrarlanabilir, doğrulanabilir testler gerçekleştirilebilmektedir. Analiz esnasında kimyasal bağ yapısına zarar verilmemekte bileşiğin kimyasal yapısı korunmaktadır. Yapısal analizde vazgeçilmez yöntemlerden bir tanesi olan FT-IR analizi aynı zamanda miktarsal analize de olanak sağlamaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kalsiyum borhidrürün ekonomik yollardan elde edilmesi, karakterizasyonu, katalitik dehidrojenasyonu ve dehidrojenasyon sonucu oluşan kalsiyum metaboratın geri hidrojenlenmesini konu alan bu çalışmada Şekil 3.1’de görüldüğü gibi bir deneysel metot izlenmiştir.



Şekil 3.1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi

3.1. Cihaz ve Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan cihazlar aşağıda sunulmuştur.

Speks 8000M marka değirmen ve özel imalat ikili speks tipi değirmen

10 gram kapasiteye sahip 1100 devir/dakika hızla çalışmaktadır. Ayrıca özel tasarım ve imalata sahip olan iki hazneli bir değirmen de bu çalışmalarda kullanılmıştır (EK-1).

Jasco 480 Plus marka FT-IR

Cihazda analiz edilecek katı numuneler infrared bölgede titreşim vermeyen potasyum bromür ile pellet haline getirilir ve analiz edilir (EK-2).

Plas-Labs Simlicity 888 marka kontrollü atmosfer cihazı

İçerisi inert gazlar vasıtasıyla süpürülebilen, kalan eser miktardaki hava nemini su tutucu silikaları sayesinde ortamdan uzaklaştıran bu cihaz kullanılarak neme ve oksijene duyarlı bileşiklerle çalışma imkanı doğar (EK-3).

Graseby specac marka pres cihazı

FT-IR cihazında katı numunelerin analizi için oluşturulacak pelletlerin yapımında ve katalitik dehidrojenasyonda kullanılacak pellet katalizörlerin yapımında kullanılır (EK-4).

Protherm marka kül fırını

Sinterleme, kurutma işlemlerinde ve katalizör hazırlamada termal aktifleştirme-süblimleştirme işlemlerinde kullanılır (EK-5).

3.2. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ Sentezi

Kalsiyum borhidrür sentezi ve metaboratların geri hidrojenlenmesi çalışmalarında kuru metot kullanılmıştır. Speks tipi bilyalı değirmende çalkalama yoluyla tanecik boyutu nano boyutlara kadar indirilebilen taneciklerin 3 boyutlu ve yüksek enerjili çarpıştırılmaya maruz bırakılmaları şeklinde mekanokimyasal yöntemle katı faz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaktör içeriği inert atmosfer ortamında hazırlanmıştır.



Şekil 3.2. Ticari speks tipi bilyalı değirmen, ekipmanları ve hazırlanan reaktörün kesit görüntüsü

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün üretilmesinde çıkış maddesi olarak B_2O_3 bileşiği ve sentetik, susuz kolemanit kullanılmıştır. Her iki reaktant da Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir. Doğada kolemanit hidratlı yapıda, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cevheri şeklinde yüksek oranda bulunmaktadır. En büyük rezervi Türkiye'de bulunan kolemanitin $\%\text{B}_2\text{O}_3$ içeriği ise 50,8'dir.

Reaksiyonlarda sırasıyla bor ve bor-kalsiyum kaynağı olarak limit maddeler olan bor oksit ve kolemanit, hidrojen ve kalsiyum kaynağı olan kalsiyum hidrür ise aşırı madde olarak yer almıştır.

Kolemanit cevherinin kristal sularının ısıtma işlemiyle uzaklaştırılması ile sentetik kolemanit elde edilebilmektedir. İlgili denklik aşağıda verilmiştir.



Borik asitin ısıtma işlemi sonucu susuzlaştırılmasıyla da bor oksit elde edilebilmektedir. İlgili denklik aşağıda verilmiştir.



Sentez reaksiyonlarında hidrojen ve kalsiyum kaynağı olarak kullanılan kalsiyum hidrür, karakterizasyon çalışmalarında kullanılan yüksek saflıktaki kalsiyum borhidrür bileşiği ise Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Mekanokimyasal yöntemle 3 boyutlu ve yüksek enerji çarpımlı bilyalı değirmende katı faz reaksiyonu ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ üretimi gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça malzeme/bilye oranı 1/4 alınmış, farklı boyutlardaki bilyeler seçilerek ölü hacim oluşumu engellenmiş ve iyi bir öğütme oluşturulmaya çalışılmıştır. Parametrik deneyler boyunca aynı bilyeler hiç değiştirilmeyerek kullanılmıştır. İki farklı değişkenin reaksiyon verimi üzerine etkisini belirleyebilmek için bir diğer parametre sabit tutularak deney setleri gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum hidrürün aşırılık oranının belirlenmesi ve reaksiyon süresinin belirlenmesi için her bir reaktif için iki set deney yapılmıştır. Kalsiyum hidrürün aşırılık oranı, reaksiyon stokiometrisine göre fazlası alınan kalsiyum hidrürün ilgili reaksiyondaki stokiometrik oranın kaç katı olduğunu ifade etmektedir. Bu deneylerde reaksiyon sıcaklığı, ortam basıncı, çalkalama hızı gibi diğer değişkenler sabit tutularak, araştırılan parametrenin etkisi ortaya konulmuştur.

Kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonu işlemiyle hidrojen salınımı esnasında oluşan kalsiyum metaboratların geri kazanımı için yine aynı yöntemle katı faz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve kalsiyum borhidrür senteziyle döngü tamamlanmıştır. Dehidrojenasyon sonucu açığa çıkan kalsiyum metaboratın kurutularak reaksiyon verimini azaltan suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Benzer şekilde inert ortamda reaktifler reaktöre yüklenmiş, önceki sentezlerle aynı şart, miktar ve reaktif/bilye oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonucu metaboratların geri kazanımı reaksiyonunun en iyi şartları ortaya konulmuştur. Deneylerde zaman kazanmak ve ön işlemlerin standardizasyonu esnasında olası koşul farklılıklarını ortadan kaldırmak için dehidrojenasyon sonucu açığa çıkan kalsiyum metaborat yerine Sigma Aldrich'ten temin edilen kalsiyum metaborat kullanılmıştır.

3.3. Saflaştırma ve Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmalarını gerçekleştirmek üzere XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Amorf yapıda olan bileşiğin kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 200 – 400 °C sıcaklıkları arasında sinterleme işlemleri farklı numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. İnert ortamda iki saat süreyle sinterlenen numunelerin XRD kırınım desenleri elde edilmiştir.

Sentezlenen ürünün saflaştırılarak yan üründen ve reaksiyona girmemiş aşırı reaktiflerden uzaklaştırılması öngörülmüştür. Bu sebeple HCl çözeltisi ile safsızlıkların çözülerek yapıdan uzaklaştırılması ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün çökelek olarak elde edilmesi planlanmıştır.

Benzer şekilde istenilen ürünün farklı bir faza ayrılarak ayrıştırılması isteğiyle diğer bir yöntem olan etilen diamin ile saflaştırma yöntemi de gündeme alınmıştır. Bir önceki yöntemin tersine aşırı reaktif ve yan ürünlerin çökertilmesi ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün etilen diaminde çözülmesi ve süzme işleminin yapılması, böylece safsızlıklardan arındırılması işlemi gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca saflaştırma yapılmaksızın sentezlenen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün iyodometrik titrasyonu ile numuneler üzerinde verim hesabı yapılmaya çalışılmıştır. İyodometrik analiz için aşağıdaki hazırlıklar yapılmıştır:

- Sentez sonrası 0,3 g karışım numunesi, 25 ml 0,5 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde çözülmüş, safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılmıştır.
- 35 mL 0,25 N standart potasyum iyodat (KIO_3) çözeltisi süzüntüye doğrudan ilave edilip 30 saniye boyunca erlenmayer iyi bir şekilde çalkalanmıştır.
- 20 mL 4 N sülfürik asit (H_2SO_4) ve 2 g KI ilave edilmiştir.
- Karışım 2-3 dakika karanlıkta bekletilerek titrasyona başlanılmıştır.
- Titrasyon 0,25 N sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ile gerçekleştirilmiştir.

Sentez ürün karışımının FT-IR spektrumlarıyla karakterize edilmesi amacıyla bir metot oluşturulmuştur. Öncelikle reaktör içerisinde katı fazların ayrışmaları gözlemlenmiştir, bu sebeple alınacak numunenin homojenize edilmesi için bir ön işlem gerekliliği ortaya çıkmıştır. Reaktör içeriğinde var olan fazlar ayrı ayrı FT-IR ile analiz edilmiştir. Devam eden çalışmalarda numune alma işlemindeki homojenizasyon için kömür analizlerinde numune alma işleminde kullanılan dörtleme yöntemi kullanılmıştır. Yöntem sonraki işlemlerde şu şekilde şekillendirilmiş ve gerçekleştirilmiştir:

- 1- Reaktör içeriği öğütölüp bir daire oluşturacak şekilde ve aynı kalınlıkta olacak şekilde düz ve temiz bir zemine yayılmıştır.
- 2- Spatül yardımı ile dört eşit parçaya bölünen daire parçalarının yaylarının ortalarından merkeze doğru spatül ile numune alınmış ve farklı bir yerde biriktirilmiştir. Bu işlem dört parça için de tekrarlanmıştır.
- 3- Farklı yerde biriktirilen numunelerle tekrar bir daire oluşturulmuş ve işlem tekrarlanmış, böylece daha da küçük bir daire elde edilmiştir.
- 4- İstenilen numune miktarına ulaşıldığında numuneden 0,01 gram alınmış, üzerine 0,49 gram KBr ilave edilerek karıştırılmış ve öğütölmüştür.
- 5- Karışım pellet aparatına alınarak 8 ton yük altında, 3 dakika süre ile bekletilmiş ve bu şekilde FT-IR analizi için pelletler oluşturulmuştur.
- 6- Her bir karışım yığınının en az beş pellet oluşturacak miktarda olmasına özen gösterilmiş, her bir analiz en az üç analiz sonucu ile kendi içerisinde doğrulanmış, gerek görüldüğü takdirde analiz sayısı artırılmıştır.
- 7- Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen FT-IR absorbans piklerinin alanları programa hesaplatılmış, $2000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ bandında en yüksek pik alanının elde edildiği değere göre reaksiyonun en iyi şartları araştırılmıştır.

Yukarıda anlatılan yöntem kullanılarak reaksiyon için en iyi şartlar belirlendikten sonra bu şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonların verimlerini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ içeren KBr'li karışımların pelletleri hazırlanmış ve FT-IR spektrumları çekilmiştir. B-H bağlarının titreşim bantları absorbans değerlerine ait pik alanları belirlenmiş ve böylece bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Sentez çalışmalarında 0,5 gram ağırlığında hazırlanan pelletlerin içerisine her defasında 0,01 ağırlığında homojenize edilmiş sentez ürünü eklenmiş ve FT-IR spektrumları elde edilmiştir. Sentez çalışmalarındaki gibi kalibrasyon grafiği oluşturulurken de pelletler 0,5 gram (+/- 0,0003) olarak hazırlanmış, içerisine değişik miktarlarda yüksek saflıktaki sigma aldrich marka $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ilave

edilmiş ve farklı konsantrasyonların FT-IR spektrumları çekilerek B-H titreşim bantlarının pik alan değerleri belirlenmiştir. Bu değerlerle oluşturulan grafik kalibrasyon grafiği olarak kullanılmış, grafik üzerinden ilgili değerler için okumalar yapılmış, gerekli hesaplamalar ile reaksiyon verimleri belirlenmiştir.

3.4. Dehidrojenasyon Çalışmaları

Sentezi gerçekleştirilen zengin hidrojen kaynağı kalsiyum borhidrürün hidrojenlerinin yüksek verimde açığa çıkarılması için dehidrojenasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların ilk basamağı olan katalizör geliştirilmesi için literatürde de farklı tuzlarıyla yer alan kobalt aktif madde olarak seçilmiştir. Destek maddesi olarak kullanımının iyi sonuçlar verdiği bilinen aktif karbon ve aktif bileşen olarak kobalt florür Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

Dehidrojenasyon çalışmaları Kobalt (II) Florür katalizörlerinin hazırlanmasıyla başlamıştır. Destek maddesi olarak aktif karbon kullanılmıştır. Aktif bileşenin destek maddesine oranı %10, %20 ve %30 olacak şekilde katalizörlerin her biri 0,35 gram stearik asit varlığında speks tipi öğütücüde 1 saat çalkalanarak argon atmosferinde hazırlanmış, 10 metrik ton basınçta pelletlenmiş ve yine argon atmosferinde 200 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile sinterleme ve süblimleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Süblimleştirme sayesinde katalizörün gözenekliliği sağlanmıştır. Miktarlar ve süreler literatürdeki bilgiler baz alınarak optimize edilmiştir.

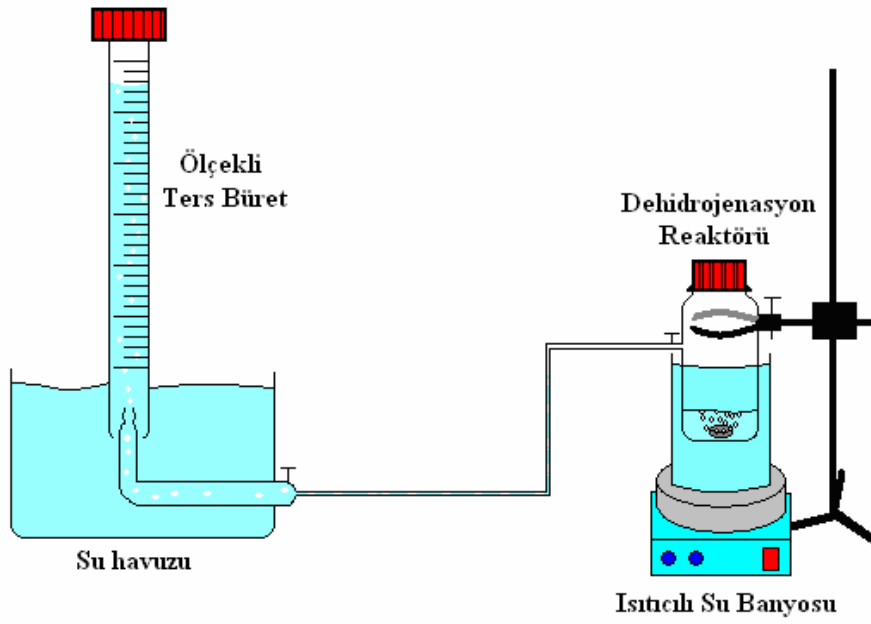
Reaktör içerisine yerleştirilmek üzere yüksek alkali $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ çözeltisi hazırlanır, pH 12 üzerindeki değerlerde dehidrojenasyonun kendiliğinden başlamadığı bilinmektedir. Böylece dehidrojenasyon reaksiyonu katalizör varlığında gerçekleştirilebilmektedir yani kontrol altında tutulabilmektedir. 0,07 gram NaOH 10 mL saf suda çözülerek pH değeri 13,2 olan alkali çözelti elde edilir. Bu çözeltiye 0,106 gram $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ilave edilerek çözülmesi sağlanır. Böylece kimyasal kararlılığa sahip $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ çözeltisi elde edilmiştir.

Benzer şekilde hazırlanan alkali çözelti içerisine 0,1 gram NaBH_4 ilavesiyle hazırlanan sodyum borhidrür alkali çözeltisi ile tüm dehidrojenasyon işlemleri

gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum borhidrürün yüksek maliyeti sebebiyle katalizör performans testleri ve reaksiyon kinetiği çalışmaları sodyum borhidrür çözeltileri ile tamamlanmıştır. Bu sayede sodyum ve kalsiyum borhidrürlerin aynı katalizör ile dehidrojenasyon performansları da kıyaslama fırsatı bulunmuştur.

Dehidrojenasyon için ters büret düzeneği kurulmuştur. Bu sayede açığa çıkarılan hidrojenin miktarı tespit edilmiştir. Büyük bir beherle hazırlanan su havuzunun içerisine ters yerleştirilen ağzı kapalı büret, dehidrojenasyon kabına bağlanmıştır. Ters çevrilmiş büret alt kısımdan gaz çıkış ağzına bağanılır ve büret su ile doldurulur ve kapağı kapatılır. Daha sonra reaktör tarafındaki vanalar açılarak bületin alt kısmı gevşetilir ve çok az yukarıya doğru kaydırılır. Böylece bületin içerisindeki suyun havuzdaki su ile teması ve hidrostatik dengeye ulaşması sağlanır. Açığa çıkan hidrojenin büret dışına kaçmaması amacıyla hidrojeni taşıyan ekipmanın bületin içinde, alt seviyeden yukarıda olması önem arz etmektedir. Su havuzuyla hidrostatik dengeye getirilen büret suyunun basınç değişimi meydana geldiğinde kolaylıkla su havuzuna transfer olarak iç basıncını atmosfer basıncına eşitleyebilmesi için bületin alt kısmında uygun açıklık bırakılmıştır. Hidrostatik denge kurulurken reaktörün kapağı açılmalı, denge kurulduktan sonra reaktör önündeki vana kapatılarak katalizör yerleştirme esnasında büret kısmının dengesinin bozulmaması sağlanır.

Şekil 3.2’de gösterilen dehidrojenasyon düzeneğinin bağlantılarının sızdırmazlık kontrolleri sağlandıktan sonra, pellet katalizör dehidrojenasyon reaktörüne, reaktöre eğim verilerek ve reaktörün iç çeperine bırakılarak yerleştirilir. Katalizör çözeltiyle buluşmadan hızlıca reaktörün kapağı kapatılır, reaktör önündeki vana açılır. Katalizörün çözeltiye ulaşmasından sonra reaksiyon başlar ve hidrojen gazı açığa çıkar. Açığa çıkan gaz borular vasıtasıyla ters bürete iletilir. Ters büret içerisinde biriken hidrojen gazı iç basıncın artmasına sebebiyet vereceğinden, dolaylı olarak atmosfere açık olan sistem kendini atmosfer basıncıyla dengelemek amacıyla büret içerisindeki suyu havuza tahliye eder. Bu sayede sabit basınçta ve sıcaklıkta bületten okunan hidrojen hacminin zamana bağlı artışı gözlemlenir. Reaksiyonun bitişı bületteki su seviyesi azalmasının durması ile anlaşılır.



Şekil 3.3. Dedirojenasyon düzeneği

Kalsiyum metaborat sulu çözelti içinden zayıf HCl asit çözeltisi yardımıyla diğer safsızlıkların çözülmesi sağlanır, süzülerek ortamdan alınır ve tekrar hidrojenlenmek üzere kurutularak reaksiyona hazır hale getirilir.

3.5. Kalsiyum Metaboratın Geri Kazanımı Çalışmaları

Enerji kaynağı ve taşıyıcısı olan hidrojenin depolayıcısı olan kalsiyum borhidrürün ekonomik yollarla sentezlenmesi başarılmış olsa da bunun sürekli bir sistem ve döngü haline çevrilmesi de en az bir o kadar önem arz etmektedir. Bu sebeple dehidrojenasyon ile açığa çıkan yan ürünün yani kalsiyum metaboratın da değerlendirilmesi ve kimyasal reaksiyon ile tekrar kalsiyum borhidrüre çevrilmesi üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Önceki çalışmalardaki gibi iki senet deney gerçekleştirilerek aşırı maddenin stokiyometrik oranına göre aşırılık katsayısının ve optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

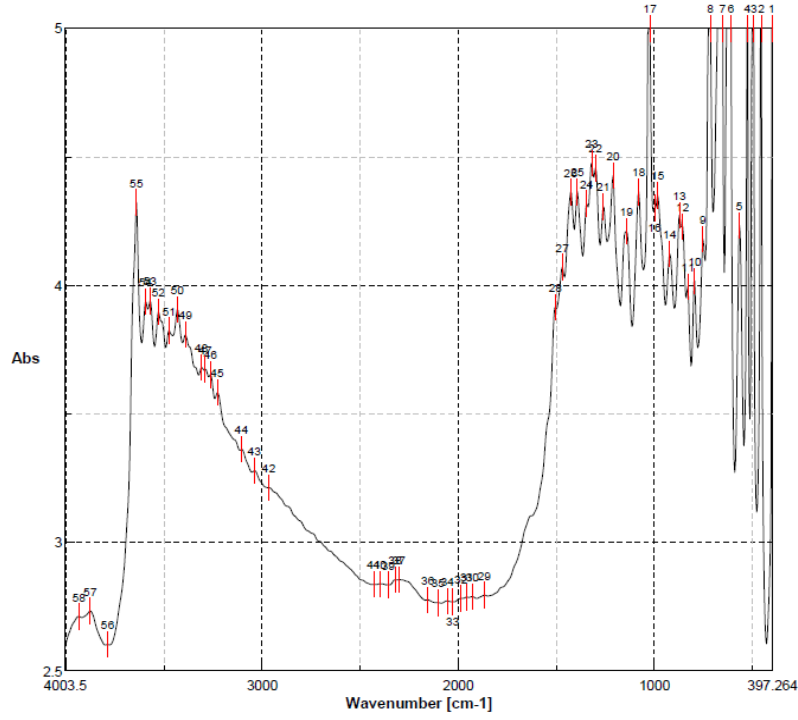
Reaksiyonlarda reaktif olarak susuz kolemanit ve bor oksit kullanılmıştır. Gerçekleştirilen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Geliştirilen her iki sentez (katı faz reaksiyonu) ve analiz metodu (FT-IR ile miktarsal analiz) standart hale getirilmiş ve iki farklı reaktifle gerçekleştirilen kalsiyum borhidrür üretiminde uygulanmıştır.



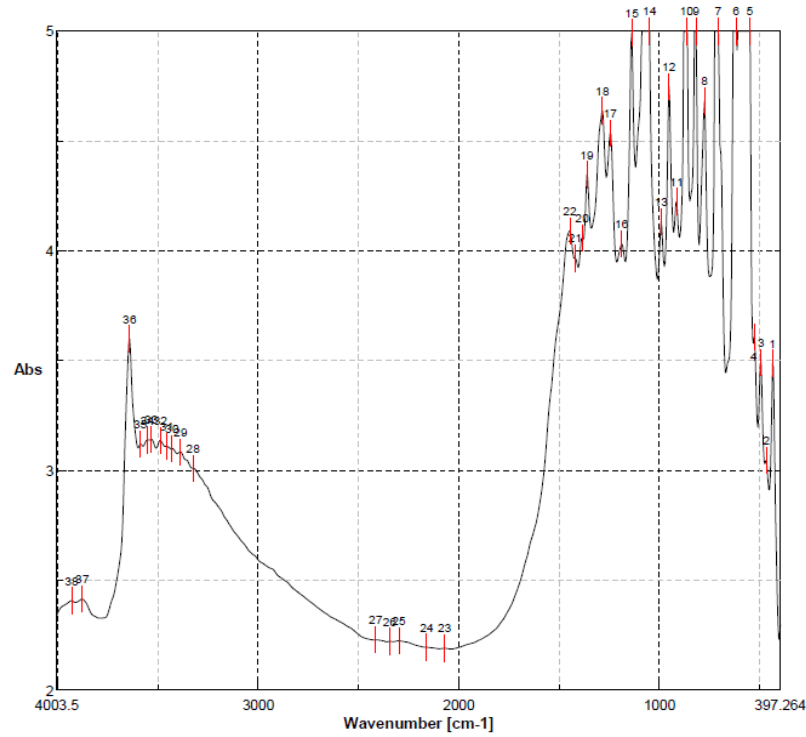
Yaş metodun yüksek gereksinimlerine karşın gerçekleştirilen tüm sentez çalışmalarında katı faz reaksiyonunun avantajları sayesinde oda koşullarında (sıcaklık ve basınç) çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışma planı hazırlanırken sentez reaksiyonunun farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği düşünülmüş olsa da gerek reaksiyon veriminin çok yüksek oluşu gerekse XRD analizi için gerekli olan sinterleme işleminde istenilen ürünle yan ürünün reaksiyon verdiğine şahit olunması üzerine ısı etkidenden vazgeçilmiştir.

4.1. XRD ve FT-IR Analiz Sonuçları

Reaksiyon sonrası ürün olarak elde edilmesi beklenen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün XRD analizlerinin gerçekleştirilebilmesi için kristal kafes yapısının oluşturulabilmesi amacıyla 200, 300 ve 400°C sıcaklıklarda sinterleme çalışmaları yapılmıştır. Sinterlenen numuneler üzerinde gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucunda, sinterleme işlemi sonrasında esas ürün olan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün yan ürün olan CaO ile reaksiyon vererek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oluşturduğu, B-H titreşim bandındaki FT-IR pik şiddetinin de azaldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.1'de 200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonrasında $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün CaO ile çok fazla reaksiyon vermediği belirlenmiştir. Sinterleme işlemlerine devam edilmesi sonucu yapının bozulduğu FT-IR analizleri ile anlaşılmaktadır. Şekil 4.2.'de 24 ile 27 numaralı absorban piklerinin Şekil 4.1'de aynı bölgede bulunan 36 ile 44 numaraları arasındaki piklere nazaran şiddetlerinin çok daha azaldığı görülmüştür.



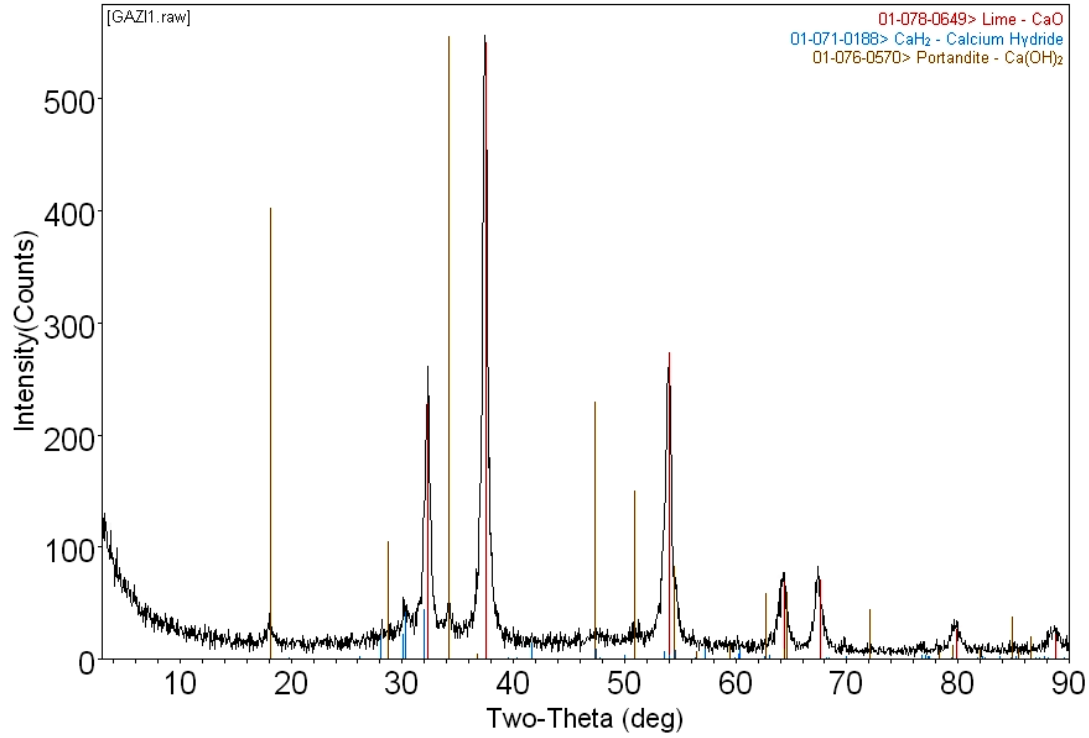
Şekil 4.1. 200 °C’de inert atmosferde 2 saat süreyle sinterlenen numunenin FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. 250 °C’de inert ortamda 2 saat süreyle sinterlenen numunenin FT-IR spektrumu

XRD analizinin sonucunda bu sıcaklık aralığının sinterleme için yetersiz olduğu ve yapının amorf kaldığı belirlenmiştir. Bu sebeple Şekil 4.3.’te görüldüğü gibi

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'e ait XRD pikleri elde edilememiştir. Ancak reaksiyonun gerçekleştirilebildiği CaO piklerinin varlığından anlaşılmaktadır. Reaksiyon denkleğinde verildiği şekilde CaH_2 bor oksit ve kolemanitte var olan oksijen ile reaksiyona girerek CaO 'e dönüşürken, yer değiştirme tepkimesi sonucu salıverilen hidrojen ise kalsiyum borhidrür yapısını teşkil edecek şekilde bağlanmıştır.



Şekil 4.3. Sentez sonrası reaktör içeriğinin XRD desenleri

Sentez sonucu elde edilen karışımın saflaştırma ve ayırma işlemlerine tabi tutulmaksızın XRD ile analiz edilmesinin sağlıklı sonuç vermediği anlaşılmış numunenin başka bir yöntemle analiz edilmesine karar verilmiştir.

Safsızlıkların çözülerek ortamdan uzaklaştırılması maksadı ile seyreltik HCl çözeltisi hazırlanmıştır. HCl çözeltisi ile safsızlıkların çözülerek yapıdan uzaklaştırılması ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün çökelek olarak elde edilmesi düşünülse de zayıf asidik sulu çözeltinin $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ü reaksiyona soktuğu ve reaksiyon sonrası oluşan H_2 'nin alev alarak sulu ortamı terk ettiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple diğer bir yöntem olan etilen diamin ile saflaştırma yöntemi gündeme alınmıştır. HCl ile çözme yönteminin tersine safsızlıkları çökertilmesi, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün etilen diaminde çözülerek süzme işleminin yapılması ve safsızlıklardan arındırılması

gerçekleştirilmiştir. Etilen diamin ile kompleks oluşturan $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ istenildiği gibi sulu çözeltiye alınmış, süzülerek safsızlıklardan arındırılmıştır. Ancak ürünün etilen diaminden uzaklaştırılması ekipman yetersizliği sebebiyle bir hayli zor olmuştur. EDA gerekli ekipmanın yokluğunda tuzaklanamadığı için, EDA buharına maruz kalan vakum pompasının daha ilk kurutma işleminde bozulmasına sebebiyet vermiştir. Etilen diaminin yüksek korozif özellikte olması, saflaştırmada kullanılan ekipmanın kullanılamaz hale gelmesine sebep olmuştur. Oksijenle teması esnasında jelleşmesi sebebiyle uçurulmasının mümkün olamaması, yüksek tahriş ve kanserojen özelliğe sahip olması sebebiyle yöntem çok kullanışlı bulunmamıştır. Ayrıca süzme işlemi esnasında az miktarda da olsa istenilen ürünün kaybedilmesi verim hesabını olumsuz etkileyeceğinden farklı bir analiz yönteminin gerekliliğine karar verilmiştir.

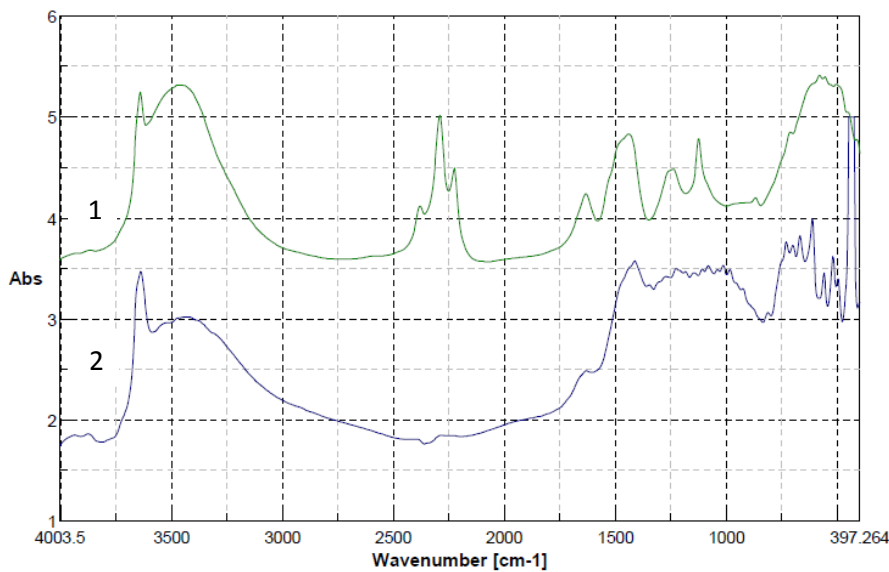
Saflaştırma işlemlerinin istenilen sonucu vermemesi üzerine, çalışmalar tekrar direkt karışımın analiz edilmesi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu kapsamda karışımın direkt olarak iyodometrik titrasyonu gündeme alınmıştır. Karışım alkali çözeltide reaksiyon vermeksizin çözülmüş, gerekli ön işlemlerden sonra iyodometrik titrasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen değerler ile verim hesabı yapılmadan önce aşırı reaktif olarak kullanılan ve reaktör ortamında bolca bulunan CaH_2 'ün bu titrasyona cevap vermediğinin gözlemlenmesi gerekliliği göz önünde bulundurularak bir doğrulama çalışması yapılmıştır. İçerisinde sadece CaH_2 'ün çözülmesi ile elde edilen alkali çözeltinin titrasyona tabi tutulması sonucu, çözülen maddenin %50'sinin kalsiyum borhidrürmüş gibi sonuç verdiği bulunmuştur. Yani sentez reaksiyonunda aşırı madde olarak kullanılan CaH_2 'ün de KIO_3 ile reaksiyona girdiği belirlenmiştir. Dolayısıyla borhidrür analizine katkı sağlayarak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ miktarını olması gerekenden daha fazla gösterecek olduğundan bu yöntemden de vazgeçilmiştir.

Reaktör içeriğini doğrudan analiz etmek üzere başvurulacak bir diğer yöntem ise FT-IR analizidir. Sentezlenen ürünün tipik FT-IR titreşim bandı diğer metal borhidrürlerle ve referans madde olan ticari kalsiyum borhidrürle kıyaslanmış, yapılan bu doğrulamadan sonra pik şiddetine bağlı olarak pik alanının konsantrasyon ile bağıntısı bulunmuş ve en yüksek pik alan değerleri bulunarak optimum reaksiyon şartları ortaya konulmuştur. Kalibrasyon grafiği sayesinde de

reaksiyon verimi hesaplanabilmiştir. Sonraki bölümlerde iki farklı çıkış maddesine ait olan analiz sonuçları verilmiştir.

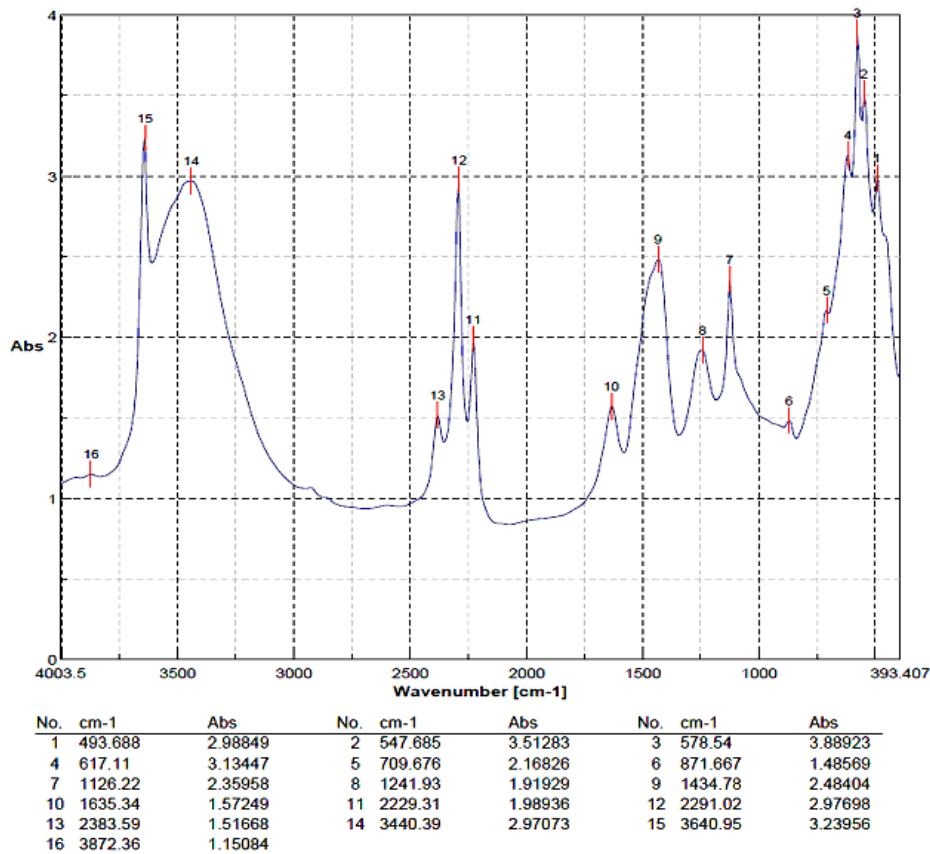
4.2. Sentetik Kolemanitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi

4.1 denklemi uyarınca mekanokimyasal yöntemle gerçekleştirilen kalsiyum borhidrür sentez reaksiyonunda yan ürün olan karakteristik beyaz renkli CaO'ın bilye ve reaktör çeperine yapışarak bir katman teşkil ettiği belirlenmiştir. Bor oksitle yapılan sentez çalışmalarında bu durum çok daha belirgin olup farklı iki katı faz oluşumu gözlenmiştir. Kolemanitle yapılan sentezde ise yan ürünün belli bir kısmının reaktörün bir yerinde birikmek yerine, reaktörün ve bilyenin bütün yüzeyine yayıldığı ve yapıştığı görülmüştür. Geriye kalan kısım ise diğer fazda kalsiyum borhidrür ve aşırı reaktif olan kalsiyum hidrürle beraber bulunmaktadır. Bununla ilgili oranlar hesaplamalar bölümünde verilmiştir. Gerek bor oksitle gerekse kolemanitle gerçekleştirilen her iki sentezde de bu beyaz katı faz ayrıca analiz edilmiş ve tahmin edildiği üzere CaO olduğu belirlenmiş, bu fazda kalsiyum borhidrür olmadığı belirlenmiştir. Bununla ilgili gerçekleştirilen analizin dayanağı olan FT-IR grafiği Şekil 4.4.'de verilmiştir. Reaktör ve bilyelerin çeperine yapışan fazda kalsiyum borhidrüre ait pikler FT-IR analizinde yer almamaktadır. Bu sebeple FT-IR analiz çalışmalarının devamında yapışan alt fazla ilgilenilmemiştir.



Şekil 4.4. Reaktör çeperine yapışmayan (1) ve yapışan (2) katı fazların FT-IR spektrumları

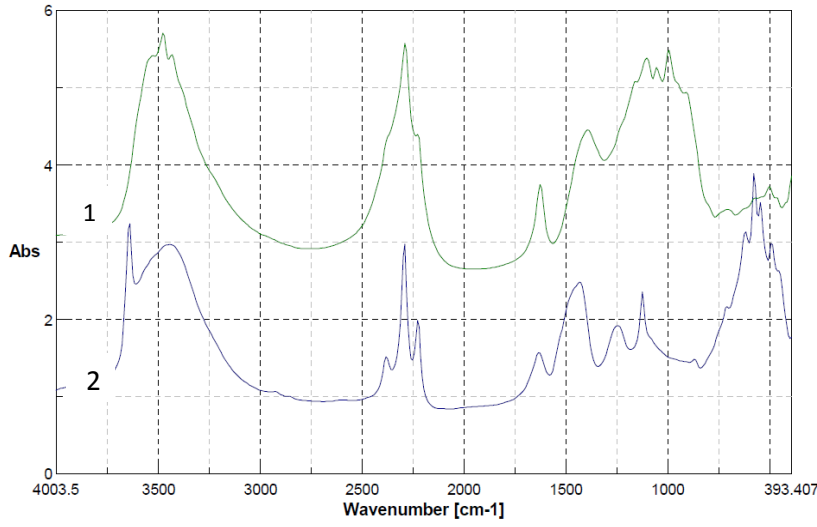
FT-IR spektrumları yardımıyla analiz edilmiş ve ticari saflıktaki kalsiyum borhidrürle karşılaştırılmıştır. Reaksiyon şartlarının optimizasyonu tamamlandıktan sonra alınan spektrumda, en yüksek pik şiddetine sahip olan B-H titreşim bandı pikleri Şekil 4.5.'te verilmiştir. 2000-2500 cm^{-1} bant aralığındaki 11,12 ve 13 numaralı pikler tipik B-H titreşimlerine aittir. Sodyum borhidrür bir doğrulama daha yapılmış olup, bor oksitle yapılan sentez çalışmaları kısmında verilecektir.



Şekil 4.5. Sentezlenen numunenin FT-IR Analizi

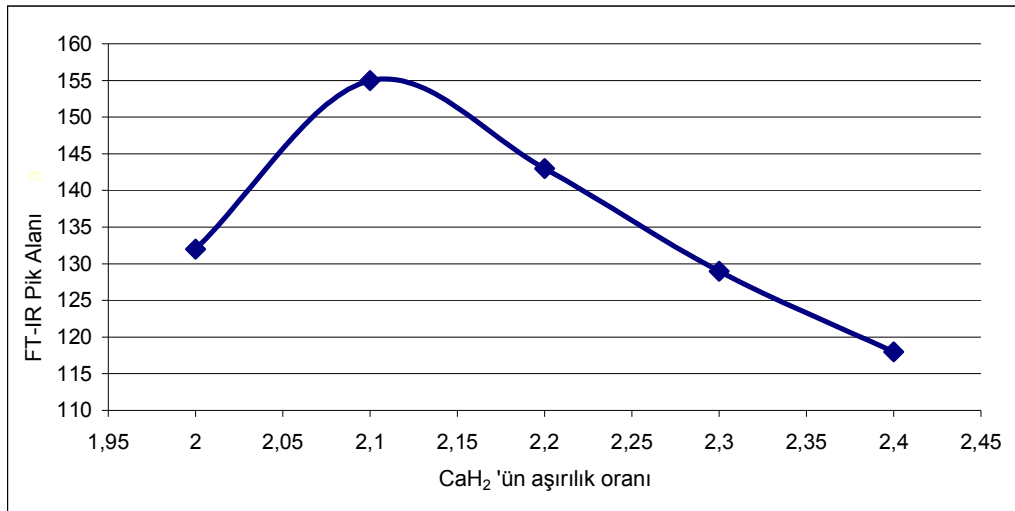
Şekil 4.5.'te B-H piklerine ait olduğu belirtilen piklerin Şekil 4.6.'da ticari kalsiyum borhidrür FT-IR analizi pikleriyle örtüştüğü teyit edilmiştir.

Ortam sıcaklığı ve basıncında gerçekleştirilen bu reaksiyonun istenildiği yönde sonuç verdiğinin belirlenmesi üzerine, reaksiyon verimliliğini artırmak üzere iki bağımsız değişken her birinde bir diğeri sabit tutulmak üzere ayrı ayrı incelenmiş ve sonuç olarak Şekil 4.7.'te sabit reaksiyon süresinde aşırı reaktif kullanımının reaksiyon verimini artırdığı belirlenmiş ve en iyi sonucun kalsiyum hidrürün stokiometrik oranının 2,1 katının kullanılmasıyla elde edildiği ortaya konulmuştur.



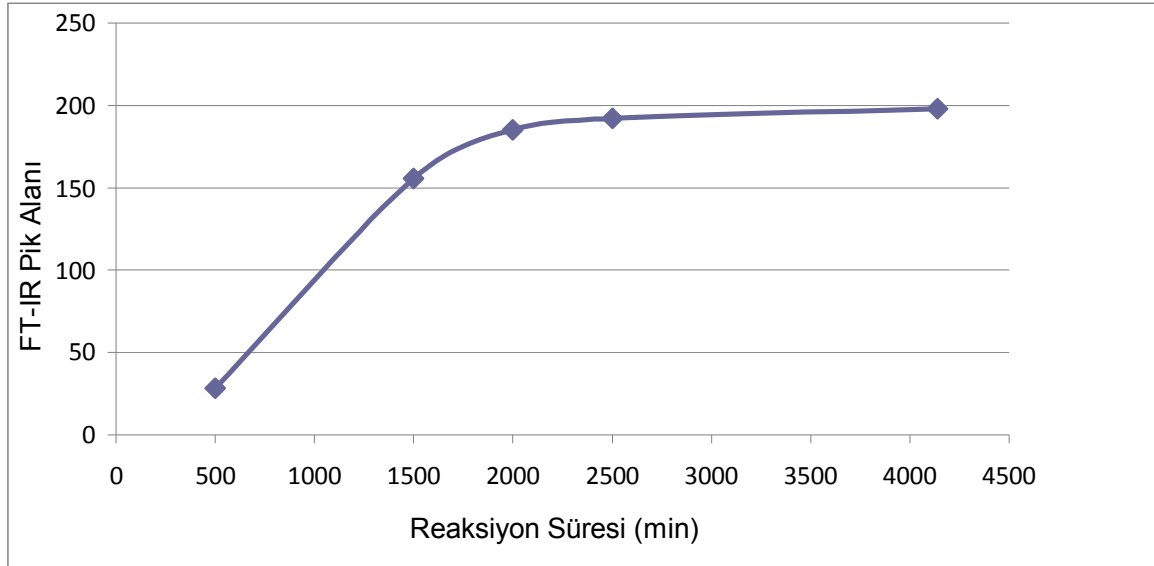
Şekil 4.6. Ticari saflıktaki $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (1) ve sentezlenen ürünün (2) FT-IR piklerinin karşılaştırılması

Bor kaynağı olan kolemanitin tamamen reaksiyona girmesi için moleküllerin çarpışma ve reaksiyon verme yüzdesini artırması sebebiyle diğer reaktifin fazla olması gerekliliği düşüncesi sonuç vermiştir. Aşırı reaktif kullanımında bir diğer etken ise mekanokimyasal yöntem ile kalsiyumdan ayrılan hidrojenin gaz fazına geçmesinden dolayı tekrar katıya yapıya dahil olma zorluğudur. Yani başka bir deyişle hidrojenin aşırılığının hidrojen eksikliğini tamamlamış olmasıdır.



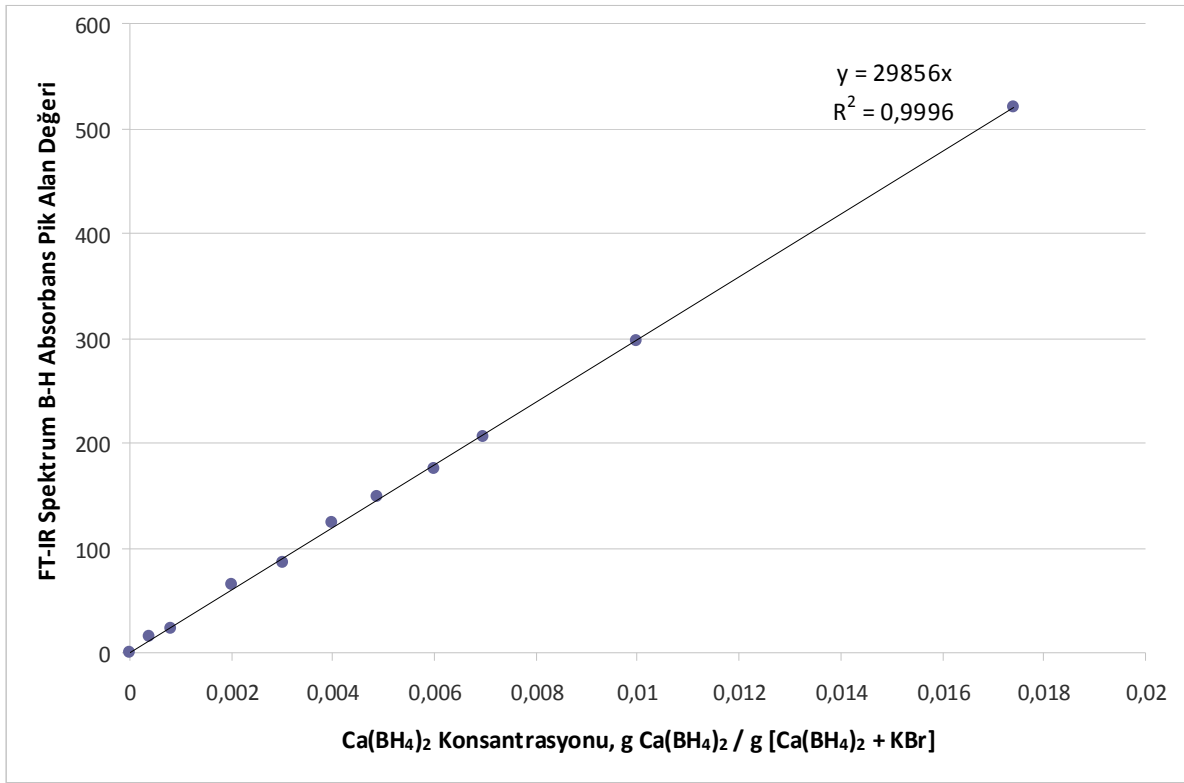
Şekil 4.7. 1500 dakika sabit reaksiyon süresinde CaH_2 'ün aşırılık oranının FT-IR pik alanı üzerine etkisi

Reaksiyon stokiyometrisine göre aşırı reaktif kullanımının etkisi incelendikten sonra, en iyi aşırılık oranı olan CaH_2 'ün 2,1 katı kullanımında reaksiyon süresinin reaksiyon süresine etkisi bir diğer deney setinde incelenmiş ve Şekil 4.8.'de görüleceği gibi optimum reaksiyon süresi 2500 dakika olarak bulunmuştur. Bu noktadan sonra reaksiyon süresinin uzatılmasının verim üzerinde ciddi bir etkisi olmaması sebebiyle mühendislik yaklaşımıyla en uygun reaksiyon süresinin bu sentez için 2500 dakika olduğu belirlenmiştir. Bu durumda en iyi şartlar olarak ortaya konulan 2,1 kat aşırı CaH_2 varlığında ve 2500 dakika reaksiyon süresinde maksimum FT-IR pik alanı elde edilmiş olup, analizörün yazılımı tarafından bu değer 192 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. 2,1 sabit aşırılık oranında reaksiyon süresinin FT-IR pik alanı üzerine etkisi

Bulunan pik alan değerinin hangi konsantrasyona karşılık geldiği ve dolayısıyla reaksiyonun hangi oranda gerçekleştiğini ortaya koyabilmek için yüksek saflıktaki kalsiyum borhidrür ve potasyum bromür ile hazırlanan farklı derişimlerdeki pelletlerin FT-IR analizleri gerçekleştirilerek bulunan değerlerle bir kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Bu grafikten okuma yapılarak sentezlenen maddenin, yan ürün ve reaksiyona girmeyen ürünler arasındaki konsantrasyonu bulunmuştur. Şekil 4.9.'de kalsiyum borhidrür için hazırlanan kalibrasyon grafiği verilmiştir.



Şekil 4.9. Farklı konsantrasyonlardaki $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ – KBr karışımlarının B-H bağları FT-IR absorbans pik alanı değeriyle oluşturulan kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon grafiğinin regrasyon katsayısının 1'e çok yakın oluşu, yani her bir noktanın doğrusal olarak bir sonrakini doğrular nitelikte olması yönteme ve elde edilen sonuçlara güven sağlamıştır.

Kalibrasyon grafiğinden elde edilen veriler kullanılarak kolemanitten sentezlenen kalsiyum borhidrürün reaksiyon veriminin hesaplanabilmesi için aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.1. Sentetik kolemanitten $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi için verim hesabı

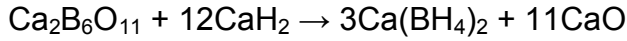
Deneysel Verim (kalibrasyon grafiğine göre)

$$192 = 29856x$$

$$x = 0,006431 \frac{\text{g}_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2}}{\text{g}_{[\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{KBr}]}}$$

192 değeri Şekil 4.8.'de yer alan FT-IR spekturumu B-H titreşim bandı absorbans alanına ait değerdir.

Teorik verim (reaksiyon stokiyometrisine göre)



denkleme göre, CaH_2 'ün stokiyometrik oranının 2,1 katı varlığında, 3 mol $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ oluşması durumunda,

$$x = \frac{g_{3 \times \text{Ca}(\text{BH}_4)_2}}{g_{3 \times \text{Ca}(\text{BH}_4)_2} + 11 \times \text{CaO} + (25,2 - 12) \times \text{CaH}_2} = \frac{3 \times 69,758}{3 \times 69,758 + 444,693 + 42,094 \times 13,2} = 0,17301$$

Karışım içindeki kütleli yüzdesi bulunmuş olur. Bu hesaplamada 444,6938 rakamı, reaktör çeperine ve bilyelere yapışan CaO miktarı çıkarıldıktan sonra geriye kalan, yani ürünler içerisinde var olan miktarıdır. Yapılan tartım ve analizler sonucu CaO'ın kendi kütleli göre kütlece %27,9 oranında yapışma nedeniyle reaktör ortamından alınamadığı belirlenmiştir. Hesaplamalarda bu düzeltme göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Hazırlanan her bir pellet 0,5 gram ağırlığında ve 0,01 gram örnek içermektedir. Bu sebeple, (0,01/0,5) çarpanı teorik verime ilave edilmelidir. Pellette olması gereken maksimum kalsiyum borhidrür oranı,

$$0,02 \times 0,173011 = 0,00346 \text{ ise;}$$

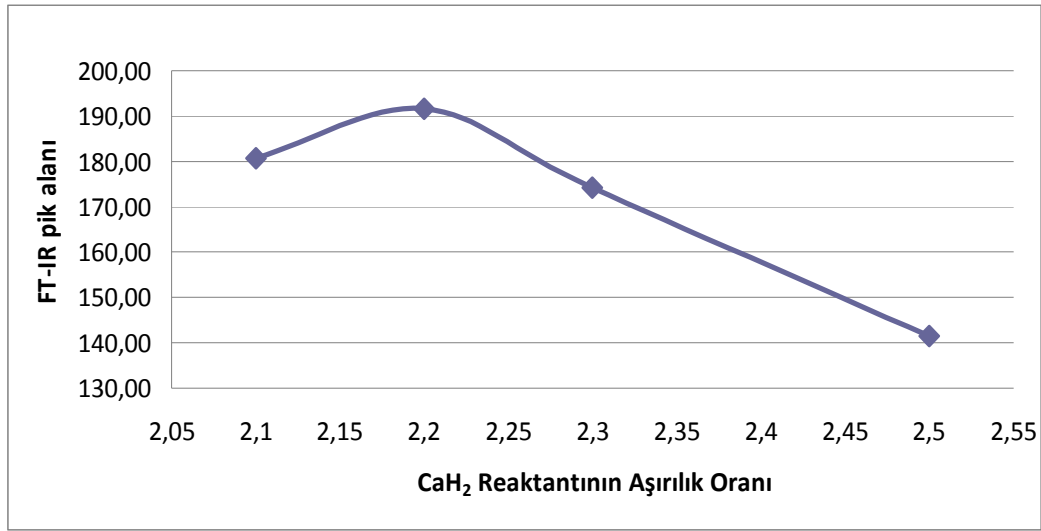
gram karışımdaki oranı 0,006920 olmalıdır. Bu durumda reaksiyon verimi, $0,006431 / 0,006920 = 0,929335$ olarak bulunmuştur. Yani reaksiyon verimi yüzde 93'tür.

4.3. Bor Oksitten Kalsiyum Borhidrür Sentezi

Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinde, tıpkı kolemanitten yapılan sentezde olduğu gibi iki farklı katı faz oluşumu gözlemlenmiştir. Farklı olarak bir önceki sentez çalışmasına göre daha bariz bir kütleleşme gözlemlenmiş, CaO reaktör ve bilyaların çeperine ince bir katman halinde yapışması haricinde reaktörün bir köşesinde birikerek çıkarılması bir hayli zor olan beyaz ve sert bir katman oluşturmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi FT-IR analizi ile kalsiyum borhidrür

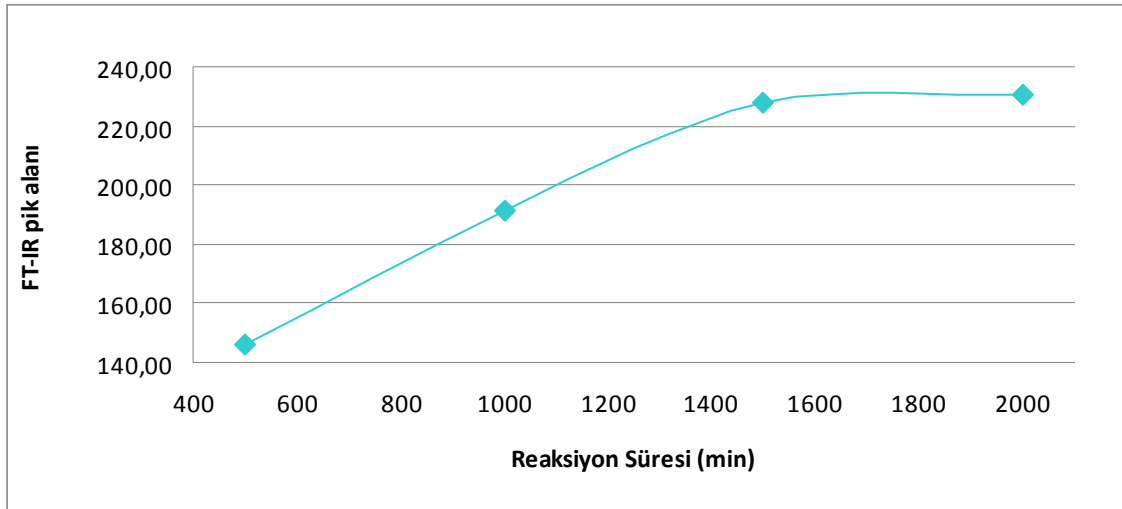
içermediği belirlenen bu katmanın su ile tipik kirecin sönme reaksiyonu verdiği de gözlemlenmiştir.

Şekil 4.10.'da görüldüğü üzere 1000 dakika çalkalama süresince elde edilen sonuçlara göre, CaH_2 'ün 4.2 denklemi uyarınca stokiometrik oranının 2,2 katında en büyük pik alanı elde edilmiştir.



Şekil 4.10. 1000 dakika sabit reaksiyon süresinde CaH_2 'ün aşırılık oranının reaksiyon verimine etkisi

Reaksiyon girdilerinin miktarları belirlendikten sonra, CaH_2 'ün 2,2 kat aşırılığı oranında reaksiyon süresini belirlemek amacıyla bir set deney daha gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11.'da görüleceği üzere 1500 dakika reaksiyon süresi en iyi sonucu vermiştir.



Şekil 4.11. Sabit aşırılık oranı 2,2’de reaksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi

Her iki bağımsız değişken için en iyi sonuçlar elde edildiğinde FT-IR pik alan değeri 228,14 olarak elde edilmiştir. Bu değerden sonrasında reaksiyon süresini artırmanın verim üzerine bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Kolemanitle yapılan sentezde olduğu gibi kalibrasyon grafiğinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Dikkat edilmesi gereken nokta ise, farklı olarak yapışan ve reaktörden ayrılmayan ayrı bir katı faz sebebiyle CaO miktarının yapışmayan fazdaki miktarının farklı olmasıdır.

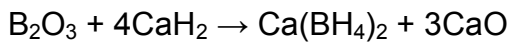
4.3.1. Bor oksitten $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi için verim hesabı

Deneysel verim (kalibrasyon grafiğine göre)

$$228,140 = 29856x \Rightarrow x = 0,007641 \text{ g}_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2} / \text{g}_{[\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{KBr}]}$$

228,140, Şekil 4.11’de yer alan FT-IR spekturumu B-H bandı absorbands alanına ait elde edilen maksimum değerdir.

Teorik verim (reaksiyon stok. göre)



CaH_2 ’ün stokiometrik oranının 2,2 katı varlığında, 1 mol $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ oluşması durumunda,

$$x = \frac{g_{\text{Ca(BH}_4)_2}}{g_{\text{Ca(BH}_4)_2} + 3\text{CaO} + (8,8-4)\text{CaH}_2} = 69,7584 / (69,7584 + 78,9113 + 42,094 \cdot 4,8) = 0,1989$$

Burada, 78,9113 rakamı, ayrı bir katı faz oluşturan, reaktör çeperine ve bilyelere yapışan CaO miktarı çıkarıldıktan sonra geriye kalan, yani ürünler içerisinde var olan miktardır. CaO içeriği tam olarak reaktörden alınamamaktadır. CaO'in kütlece %53'ünün reaktörde ayrı bir faz oluşturduğu ve aynı zamanda bilye-reaktör çeperlerine de yapıştığı belirlenmiştir. Hazırlanan her bir pellet 0,5 gram ağırlığında ve 0,01 gram örnek içermektedir. Bu sebeple, (0,01/0,5) çarpanı teorik verime ilave edilmelidir. Pellette olması gereken maksimum kalsiyum borhidrür oranı,

$$0,02 \times 0,1989 = 0,003978$$

gram karışımdaki oranı 0,007956 olmalıdır. Bu durumda reaksiyon verimi,

$$= 0,007641 / 0,007956 = 0,96045$$

olarak bulunmuştur. Yani reaksiyon verimi yüzde 96'dır.

4.4. Katalitik Dehidrojenasyon Deney Sonuçları

Ters büret sisteminde gerçekleştirilen deneyler sayesinde katalizörün farklı borhidrürlerde ki performansı karşılaştırılabilmiş ve kinetik eşitlikler düzenlenerek reaksiyon hız ifadeleri geliştirilmiştir.

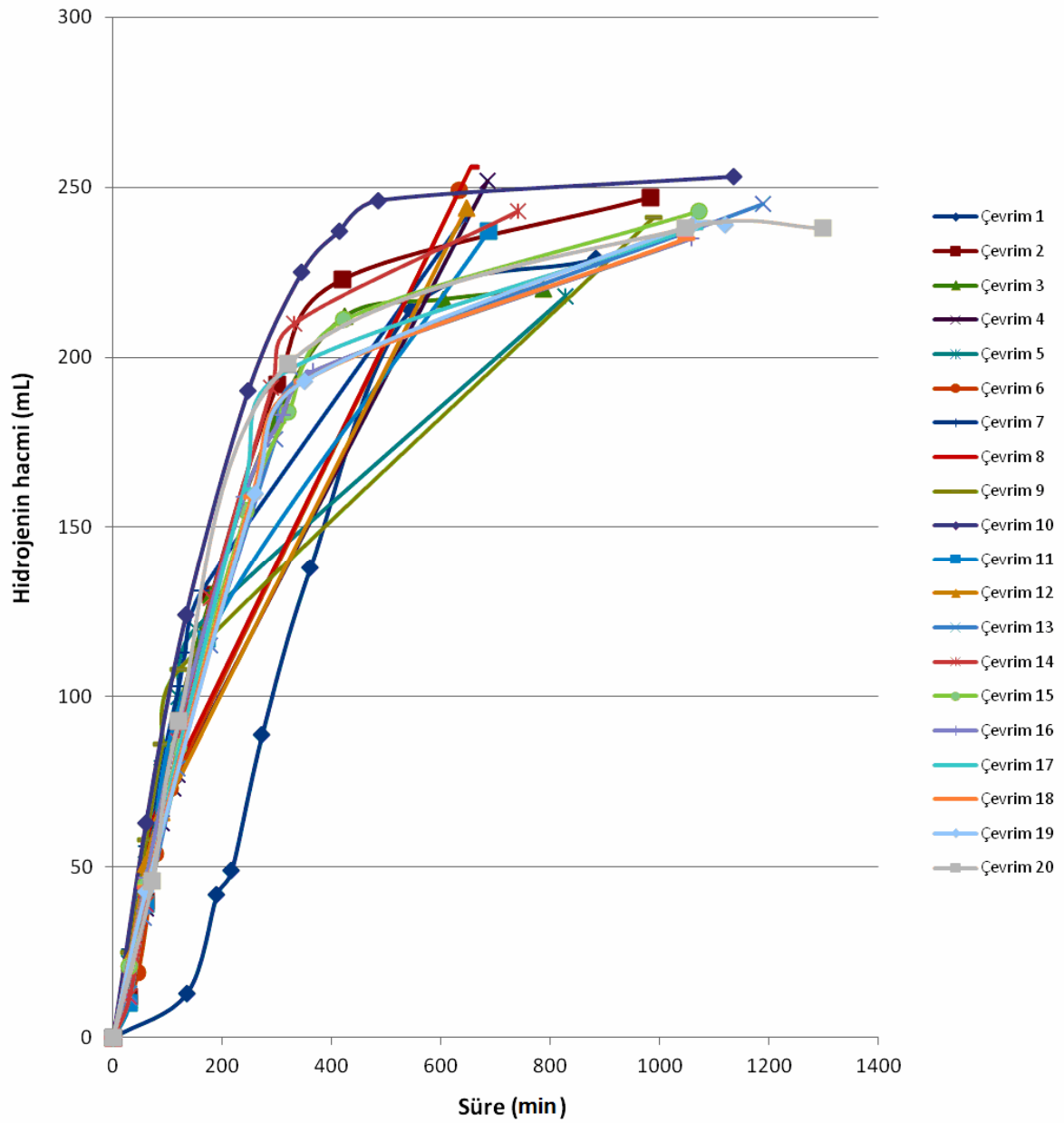
4.4.1. NaBH₄ ile gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmalarının sonuçları ve reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere literatürde daha önce çalışılmamış olan Kobalt (II) Florür tuzu aktif bileşen olarak kullanılmıştır. İlk 15 çevrim sonunda katalizörlerin aktivasyonunu tamamladığı görülmüştür. 20. çevrime kadar kararlılığını koruduğu gözlemlenen katalizör ile dehidrojenasyon verimi hesaplanarak, reaksiyon kinetiği çalışmalarına geçilmiştir.

Dehidrojenasyon çalışmalarında 0,1 gram NaBH_4 içerikli alkali çözeltiler kullanılmıştır. Oda şartlarında dehidrojenasyonun tamamlanması ile 4.1'de verilen denklem gereği suyun da hidrolizi ile elde edilmesi beklenen hidrojen miktarı NaBH_4 içeriğinin iki katı olmalıdır. Destek maddesi ve aktif bileşen karışımının %10-20 ve 30'u kadar aktif bileşen içeren pellet katalizörlerle gerçekleştirilen deneylerde %20'lik katalizörlü dehidrojenasyonda 261 mL civarı hidrojenin açığa çıktığı Şekil 4.13.'de görülmektedir. İdeal gaz yaklaşımıyla, 688 mmHg basınçta, 290 K sıcaklıkta 261 mL hacme sahip olan hidrojenin mol miktarı $9,89 \cdot 10^{-3}$ moldür. Bu miktarın yarısı NaBH_4 'ün yapısından açığa çıkarılan hidrojendir. Çözeltiler hazırlanırken 0,1 gram NaBH_4 kullanılmıştır. Mol sayısı $2,64 \cdot 10^{-3}$ olan NaBH_4 , mol sayısının iki katı kadar hidrojen gazı mol sayısına sahiptir. Buradan bulunan hidrojen gazı mol sayısı $5,287 \cdot 10^{-3}$ 'tür. Dehidrojenasyonda bu miktarın iki katı açığa çıkacağından elde edilecek hidrojenin mol sayısı 0,0105 olmalıdır. Buradan hareketle dehidrojenasyon verimi yüzde 94 olarak bulunmuştur. Eğer borhidrürün yapısındaki hidrojene göre elde edilen hidrojenin miktarını kıyaslayacak olursak, elde edilen hidrojen yapıdaki iki katına yakın olmaktadır.

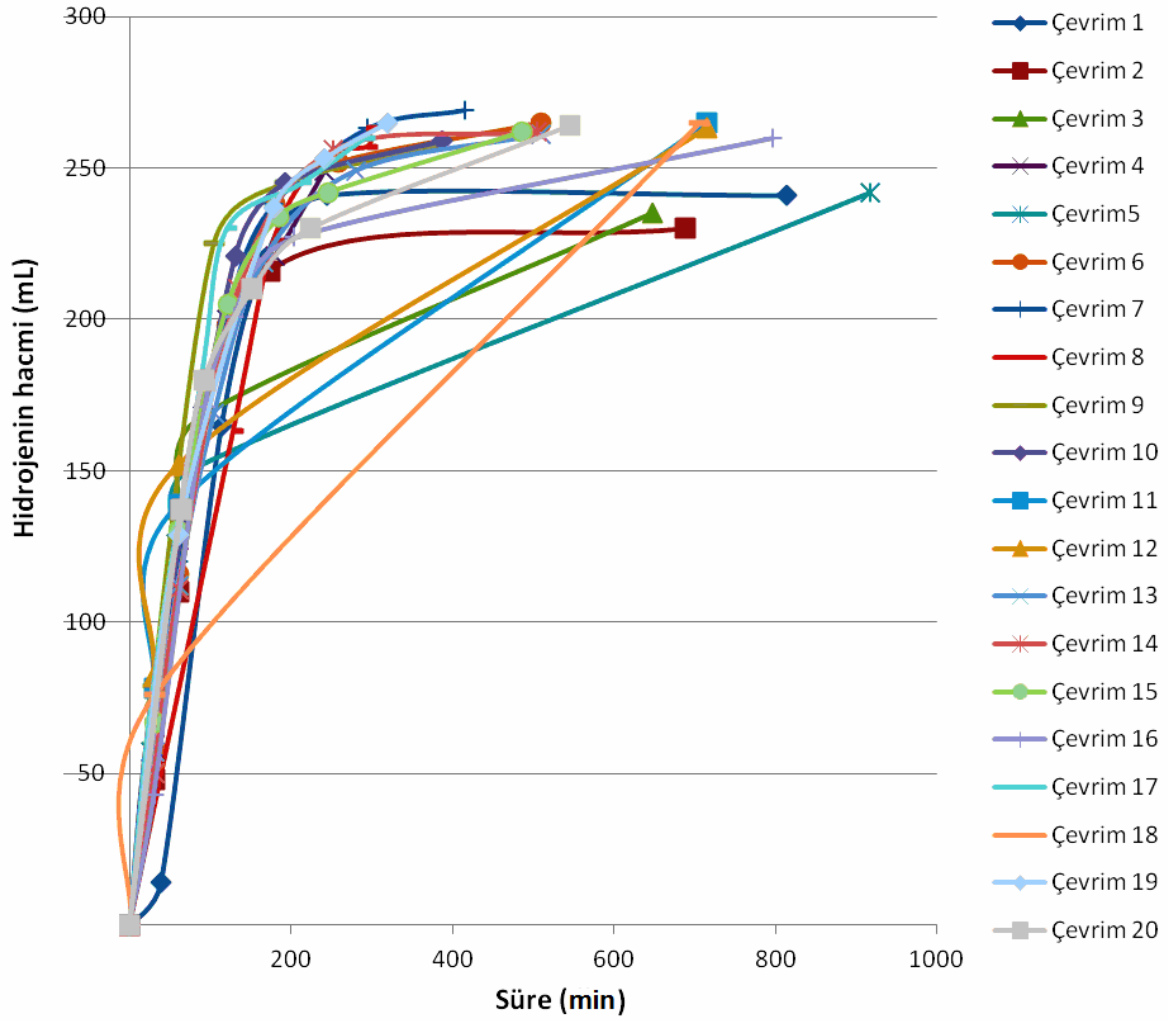


%10 aktif bileşen içerikli katalizörün dehidrojenasyonundan elde edilen sonuçlar incelendiğinde verimin istenildiği dereceye ulaşmadığı ve katalizörün aktifleştikten sonraki çevrimlerinde aktivitesini yitirmeye başladığı Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



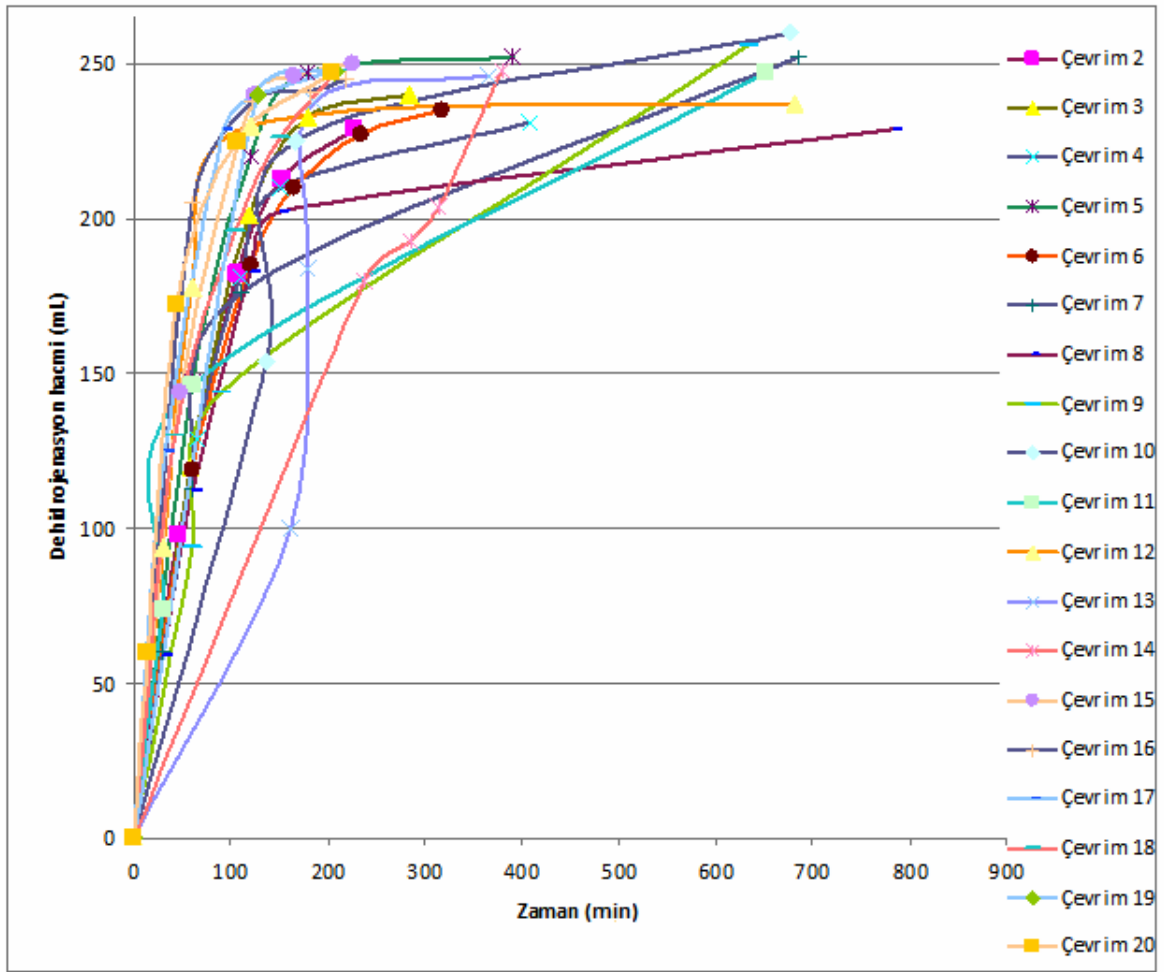
Şekil 4.12. % 10 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri

Dehidrojenasyon deneylerinde %20 aktif bileşenli pellet katalizör iyi sonuçlar vermiştir. Şekil 4.13.'de de görülebileceği gibi aktivasyonu tamamlandıktan sonra kararlılığını korumuş ve yüksek oranda hidrojen salınımını 15. çevrimden sonraki her bir çevrimde başarıyla gerçekleştirmiştir.



Şekil 4.13. % 20 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri

Beklenildiği üzere % 30 aktif bileşenli pellet katalizörde dehidrojenasyon daha hızlı gerçekleşmiştir. Şekil 4.14.'te de görülebileceği gibi dehidrojenasyon daha kısa sürede tamamlanmıştır. Ancak reaksiyonun aşırı hızlı olması sebebiyle katalizörün yapısında deformasyonlar oluşmuş, pellet katalizör gözenekliliğini ve aktif bileşenlerini yitirmeye başladığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple olası aktivasyon kaybı göz önünde bulundurularak sonraki aşamalarda gerçekleştirilecek olan kinetik çalışmalarında kullanılmasının pek uygun olmayacağına karar verilmiştir.

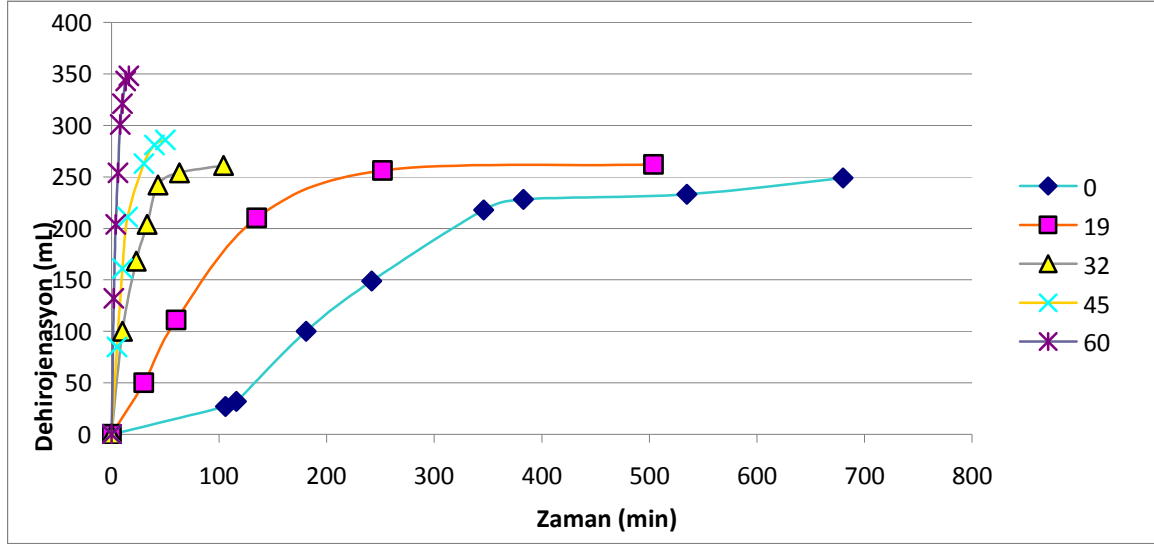


Şekil 4.14. % 30 aktif bileşenli katalizörle gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri

Üretilen katalizörlerinin aktivasyonlarının tamamlanması için dehidrojenasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş, beklendiği üzere katalizör aktivitesi her bir çevrimde artış göstermiştir. Katalizörlerin aktifleşmelerini tamamlamaları ardından kinetik çalışmalara geçilebilmiştir. Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14'te görülebileceği gibi aktifleşmenin tamamlanması için 15.çevrime kadar dehidrojenasyon işlemlerinin yapılması gerekmektedir. Katalizörlerin kararlılığını gözlemlemek için 5'er çevrim daha yapılmış ve 20. çevrimden sonra reaksiyon kinetiği çalışmalarına geçilmiştir.

Reaksiyon kinetiği çalışmalarında, 5 farklı sıcaklık belirlenmiş bu sıcaklıklarda ki su banyosuna daldırılmış reaktörler içerisinde dehidrojenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. En kararlı katalizör olan %20 aktif bileşenli katalizör ile kinetik analizler gerçekleştirilmiştir.

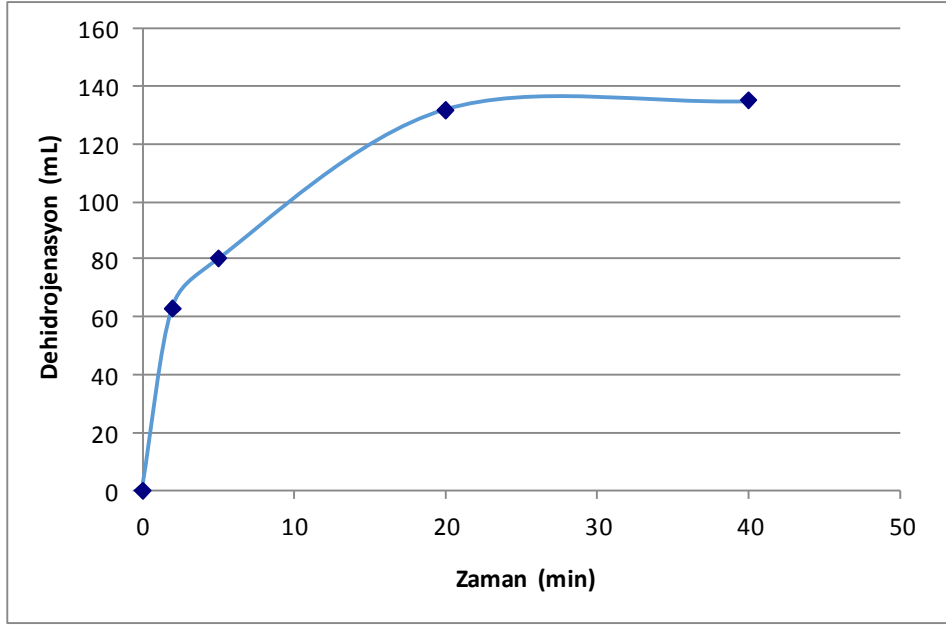
Şekil 4.15.'te görüldüğü gibi 60 °C'de dehidrojenasyon çok hızlı gerçekleşmiş ve elde edilen hidrojenin hacmi, reaksiyon stokiyometrisinden hesaplanan miktarının üzerindedir.



Şekil 4.15. 0, 19, 32, 45, 60 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri

60 °C'de gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyinde fazladan açığa çıkan hidrojen miktarının sebebini anlayabilmek için hazırlanan NaBH_4 çözeltisi katalizörsüz olarak yine aynı sıcaklıkta tutulmuştur. Böylece katalizörsüz ortamda da dehidrojenasyonun gerçekleştiği yani alkali NaBH_4 çözeltisinin kararlılığını kaybettiğini ve bu sıcaklıkta kendiliğinden NaBO_2 'a dönüştüğü görülmüştür. Katalizör etkisiyle pekişen bu durum, şiddetli gerçekleşen reaksiyon sebebiyle ters büret yöntemiyle ölçülen suyun hidrolizini artırmaktadır. Şekil 4.16.'te katalizörsüz ortamda gerçekleşen dehidrojenasyonun grafiği verilmiştir.

60 °C'de gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlarda sıcaklığın katalitik dehidrojenasyona katkısı sebebiyle reaksiyon olması gerekenden hızlı gerçekleşeceğinden kinetik hesaplamalarda kullanılması uygun olmayacaktır. Bu sebeple son sıcaklıktaki değerler hesaba katılmayacaktır.



Şekil 4.16. 60 °C'de katalizörsüz ortamda dehidrojenasyonun kendiliğinden gerçekleşmesi

Geriye kalan sıcaklıklarda gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri tek tek ele alınarak k değerleri bulunmuş, buradan da k_0 ve E_a değerleri hesaplanmıştır. Hidrojen gazının çok küçük molekülü olması ve ideal gaz kabulüne yakın olması sebebiyle ideal gaz denklemi kullanılmış dehidrojene edilen hidrojen gazının mol sayılarına buradan geçilmiştir. Sapmanın en fazla olacağı nokta olan en düşük sıcaklıktaki (0 °C'de gerçekleştirilen dehidrojenasyonda) yoğunluk değeri ile hacminden mol sayısı hesaplanmış, ideal gaz yaklaşımıyla bulunan değerde ise gerçek değerden %4'lük bir sapma olduğu gözlemlenmiştir. Bu sapmanın diğer noktalarda daha az olacağı bilindiği için ilk değerdeki %4'lük hata kabul edilebilir sınırlar içinde bir hata olarak kabul ve ihmal edilmiştir.

PV=nRT denkleğinden,

$$0,96 \cdot 0,027 = n \cdot 0,082 \cdot 273 \Rightarrow n = 0,001158$$

benzer şekilde diğer hacimlere karşılık gelen mol sayıları bulunarak Çizelge 4.1. oluşturulmuştur.

Çizelge 4.1. İdeal gaz yaklaşımıyla bulunan hidrojen gazının mol sayısı değerleri

	Dehidrojenasyon		Mol H ₂ , (*10 ⁻²)		
T °C	Zaman (min)	Hacim (mL)	Toplam	NaBH ₄ 'den	Hidrolizden
0	0	0	0	0	0
0	106	27	0,1091848	0,0545924	0,0545924
0	116	32	0,1294042	0,0647021	0,0647021
0	181	100	0,4043881	0,202194	0,202194
0	242	149	0,6025382	0,3012691	0,3012691
0	346	218	0,8815660	0,440783	0,440783
0	383	228	0,9220048	0,4610024	0,4610024
0	535	233	0,9422242	0,4711121	0,4711121
0	680	249	1,0069263	0,5034632	0,5034632

1 mol sodyum borhidrürden, 2 mol suyun hidrolizinden ve 2 mol kimyasal yapıdan ayrılan hidrojen olmak üzere 4 mol hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Çözeltiye eklenen 0,1005 gram NaBH₄ 2,656*10⁻³ mole tekabül etmektedir. Bu durumda 5,13*10⁻³ mol hidrojen gazı bileşikten, 5,13*10⁻³ mol hidrojen ise suyun hidrolizinden elde edilecektir. Toplamda 10,26*10⁻³ mol hidrojen elde edilmesi beklenmektedir. Sonraki sıcaklıklarda benzer şekilde elde edilecek olan dehidrojenasyon verilerinden hidrojen miktarı ve buna karşılık gelen sodyum borhidrür miktarları ve buna karşılık gelen mol kesirlerine yer verilecektir.

Reaksiyon mertebesinin 1 olduğu varsayımıyla,

$$-r_A = k.C_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$-kdt = \frac{dC_A}{C_A}$$

$$k.t = \ln \frac{C_{A_0}}{C_A}$$

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A)$$

$$k.t = \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_0} (1 - X_A)}$$

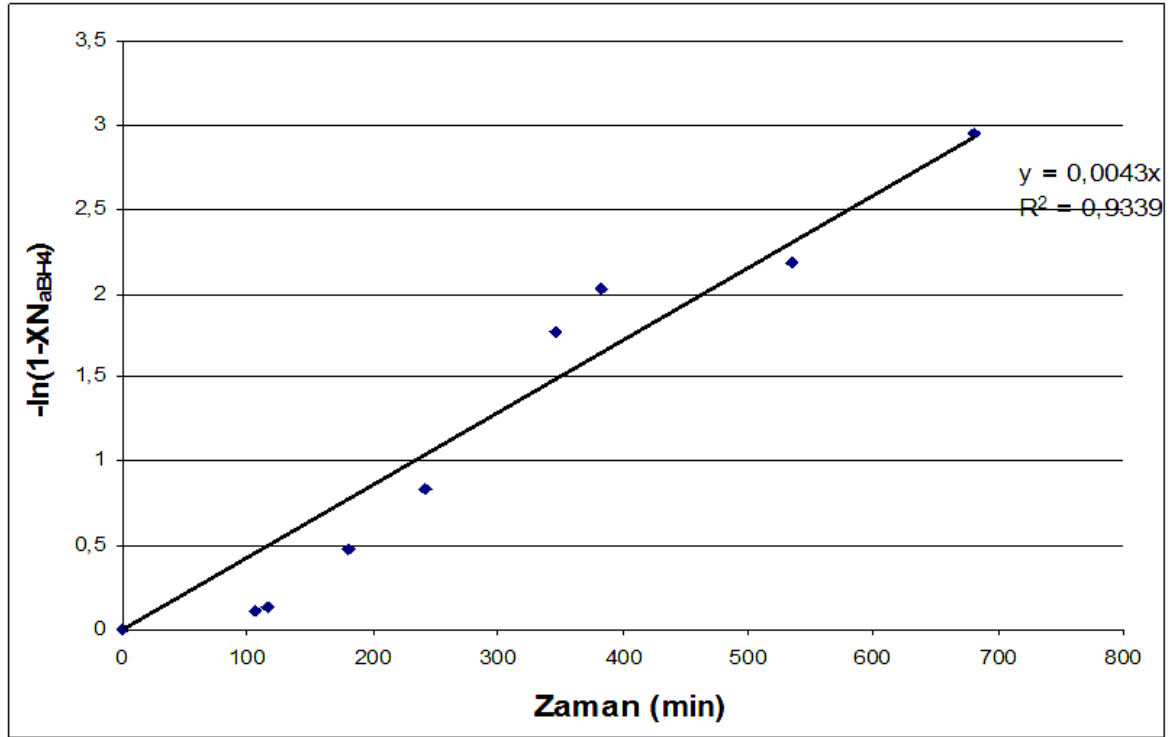
$$k.t = -\ln(1 - X_A)$$

denklemini elde edilir, Çizelge 4.2’de bu denklem uyarınca grafiği oluşturacak değerlere yer verilmiştir.

Çizelge 4.2. 0 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi

Zaman (min)	Mol H ₂ , (*10 ⁻²)	Harcanan NaBH ₄ , (*10 ⁻²)	X _{NaBH₄}	1- X _{NaBH₄}	-ln(1- X _{NaBH₄})
0	0	0	0	1	0
106	0,109185	0,027296	0,102771820	0,89722818	0,108445068
116	0,129404	0,032351	0,121803639	0,878196361	0,129885064
181	0,404388	0,101097	0,380636371	0,619363629	0,479062733
242	0,602538	0,150635	0,567148193	0,432851807	0,837359857
346	0,881566	0,220392	0,829787289	0,170212711	1,770706386
383	0,922005	0,230501	0,867850927	0,132149073	2,02382465
535	0,942224	0,235556	0,886882745	0,113117255	2,179330345
680	1,006926	0,251732	0,947784565	0,052215435	2,952377131

Şekil 4.17.’de de görüldüğü gibi denklemin eğimi k sabitini vermektedir. Regresyon katsayısının değeri ise yapılan doğrusallık kabulünün yani reaksiyon mertebesinin 1 olduğu varsayımının tutarlı olduğunu göstermektedir.

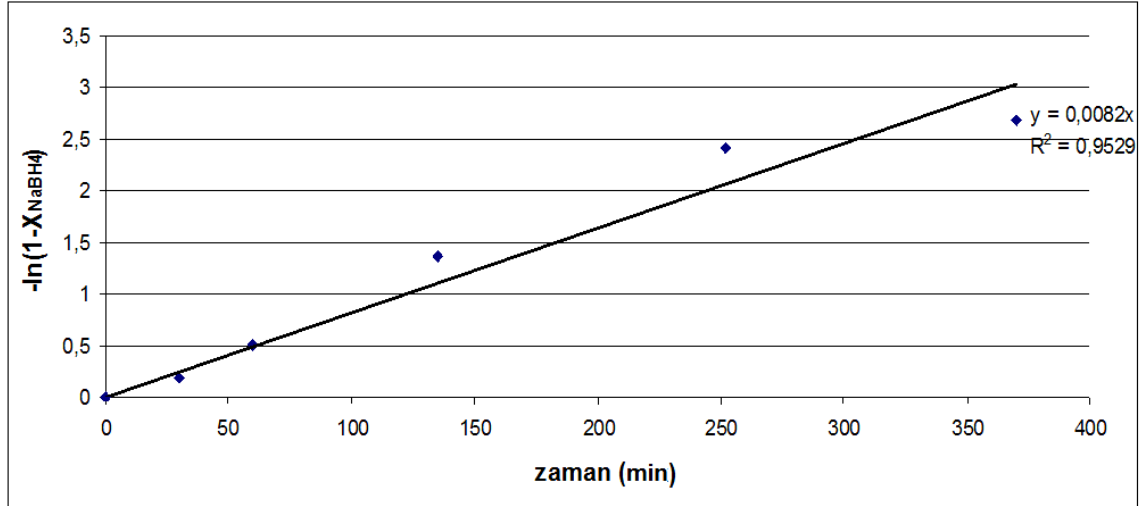


Şekil 4.17. 0 °C’de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği

Benzer şekilde Çizelge 4.3, Şekil 4.18., Çizelge 4.4, Şekil 4.19., Çizelge 4.5 ve Şekil 4.20. oluşturulmuş, buradan eğimler hesaplatılarak k değerlerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3. 19 °C’de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi

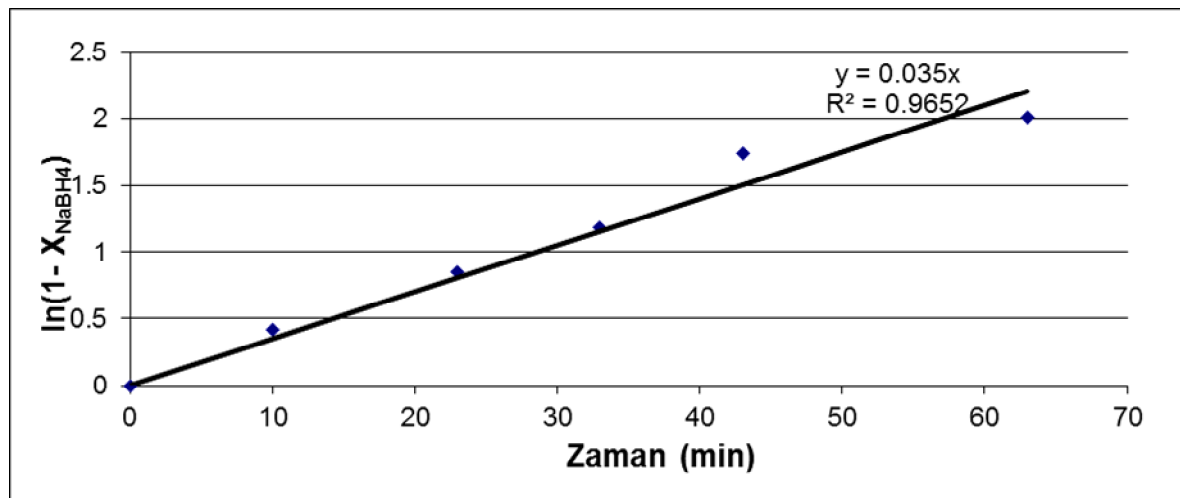
Zaman (min)	Mol H ₂ , (*10 ⁻²)	Harcanan NaBH ₄ , (*10 ⁻²)	X _{NaBH₄}	1- X _{NaBH₄}	ln(1- X _{NaBH₄})
0	0	0	0	1	0
30	0,189038	0,0472594	0,177934468	0,822065532	0,195935165
60	0,419663	0,1049159	0,395014519	0,604985481	0,50255082
135	0,793958	0,1984895	0,747324766	0,252675234	1,375650275
252	0,967872	0,2419681	0,911024477	0,088975523	2,419393966
370	0,990557	0,2476392	0,932376613	0,067623387	2,693801392



Şekil 4.18. 19 °C'de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği

Çizelge 4.4. 32 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi

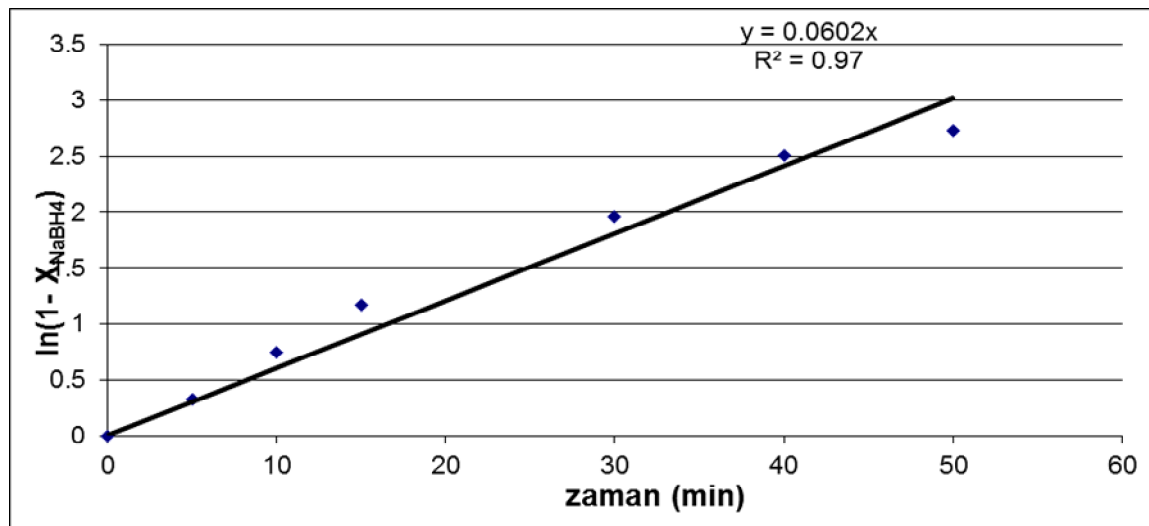
Zaman (min)	Mol H ₂ , (*10 ⁻²)	Harcanan NaBH ₄ (*10 ⁻²)	X _{NaBH₄}	1- X _{NaBH₄}	ln(1- X _{NaBH₄})
0	0	0	0	1	0
10	0,36196	0,0904901	0,340700752	0,659299248	0,416577754
23	0,608094	0,1520234	0,572377263	0,427622737	0,849513929
33	0,738399	0,1845998	0,695029534	0,304970466	1,18754034
43	0,875944	0,2189861	0,82449582	0,17550418	1,740092418
63	0,91938	0,2298449	0,86537991	0,13462009	2,005298617



Şekil 4.19. 32 °C'de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{\text{NaBH}_4})$ grafiği

Çizelge 4.5. 45 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_A)$ çizelgesi

Zaman (min)	Mol H ₂ , (*10 ⁻²)	Harcanan NaBH ₄ , (*10 ⁻²)	X _{NaBH₄}	1- X _{NaBH₄}	ln(1- X _{NaBH₄})
0	0	0	0	1	0
5	0,295089	0,0737722	0,277756824	0,722243176	0,325393388
10	0,558933	0,1397332	0,526104102	0,473895898	0,746767605
15	0,732515	0,1831287	0,689490468	0,310509532	1,169540681
30	0,91304	0,2282599	0,85941229	0,14058771	1,961923715
40	0,975529	0,2438823	0,918231382	0,081768618	2,503861754
50	0,992887	0,2482218	0,934570019	0,065429981	2,726774699

Şekil 4.20. 45 °C'de zamana karşılık $-\ln(1 - X_{NaBH_4})$ grafiği

Yukarıdaki $y=mx$ şeklindeki doğru denklemlerinin eğimini veren katsayısı direkt olarak ilgili sıcaklıktaki k değerlerini vermektedir. Buradan yola çıkarak reaksiyonun aktivasyon enerjisini bulabilmek için Çizelge 4.6 oluşturulmuştur.

45 °C'de en yüksek dehidrojenasyon verimine ulaşılmıştır. Sodyum borhidrürün

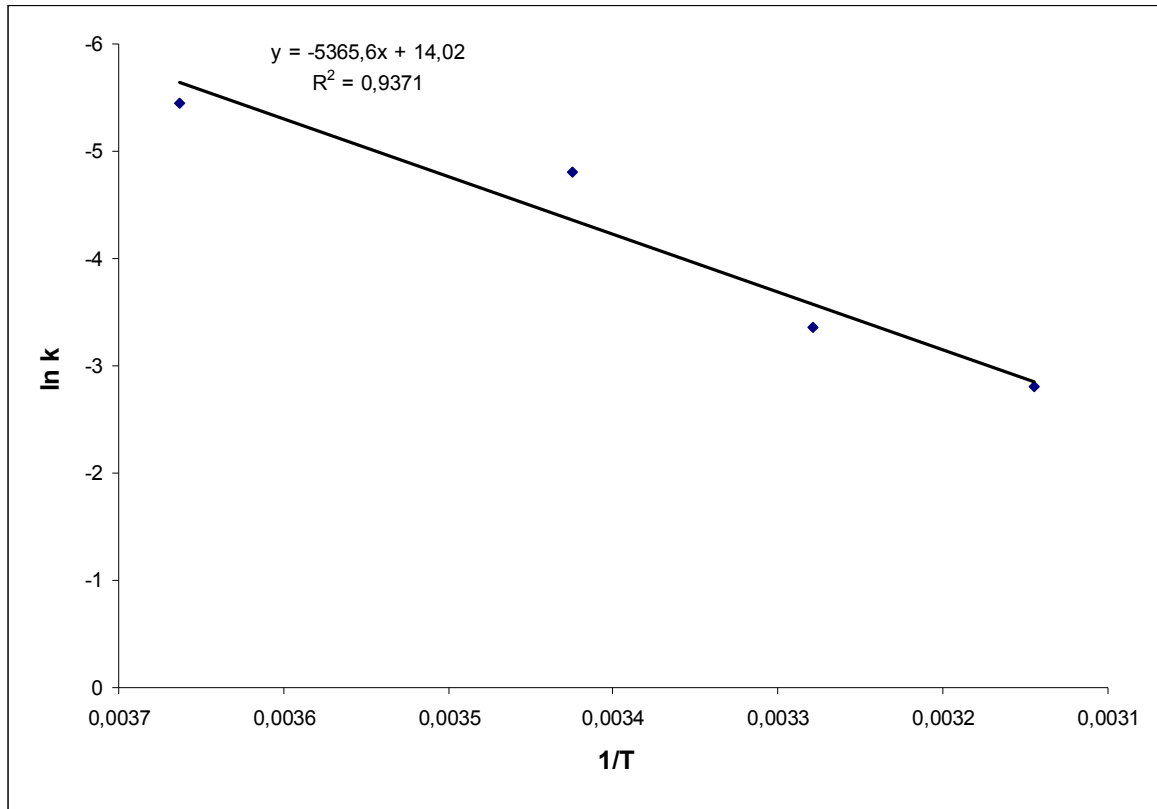
çözeltildeki kütesine göre dehidrojenasyon indeksi $2845,77 \frac{mL.H_2}{g.NaBH_4}$,

katalizördeki aktif bileşene göre ise indeksi $1430 \frac{mL.H_2}{g.CoF_2}$ şeklindedir.

Çizelge 4.6. lnk'ya karşı 1/T çizelgesi

k	lnk	T, K	1/T
0,0043	-5,449140256	273	0,003663004
0,0082	-4,803621125	292	0,003424658
0,035	-3,352407217	305	0,003278689
0,0602	-2,810082927	318	0,003144654

Arrhenius eşitliğinden yola çıkarak ve lnk değerlerine karşılık 1/T değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.21.'de görülen doğru denklemi elde edilmiştir.

Şekil 4.21. NaBH₄'ün katalitik dehidrojenasyonu için lnk'ya karşı 1/T grafiği

Bilindiği üzere Arrhenius eşitliği,

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{R.T}} \text{ şeklindedir. Buradan yola çıkarak,}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R.T} \text{ 'dir.}$$

Bu sebeple Şekil 4.21.'deki grafiğin eğimi $-E_a/R$ değerini verecektir.

$$-E_a/R = -5365,6$$

$$E_a=44,61 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k_0=14,02$$

$$k_0=1,227 \cdot 10^6$$

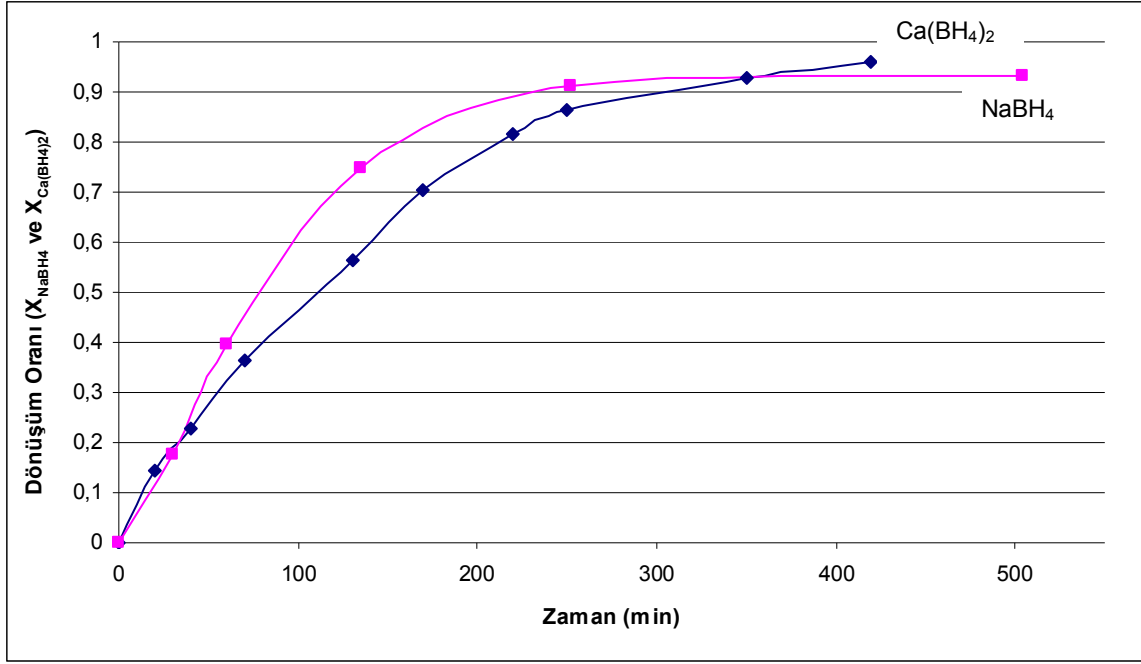
olarak bulunmuştur.

KBH₄'ün katalitik dehidrojenasyonu konu alınan bir çalışmada, %40 aktif bileşene sahip olan CoI₂ katalizörü varlığında aktivasyon enerjisi 49,13 kJ/mol, yine aynı katalizörle LiBH₄'ün dehidrojenasyonu çalışmalarında aktivasyon enerjisi 33,12 kJ/mol olarak bildirilmiştir [Bilen, 2012]. Literatürde yer alan diğer katalizör çalışmalarıyla kıyaslanınca, düşük eşik enerjisi ile katalizörün kullanışlı bir katalizör olduğu görülmüştür. Çalışmalarda sentezlenen %20 CoF₂ aktif bileşene sahip olan katalizör yüksek aktiviteye sahiptir. 44,61 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olan ve 1. mertebe hız eşitliğine uyan katalizör beklentileri karşılamıştır.

4.4.2. Ca(BH₄)₂ ile gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmalarının sonuçları ve reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi

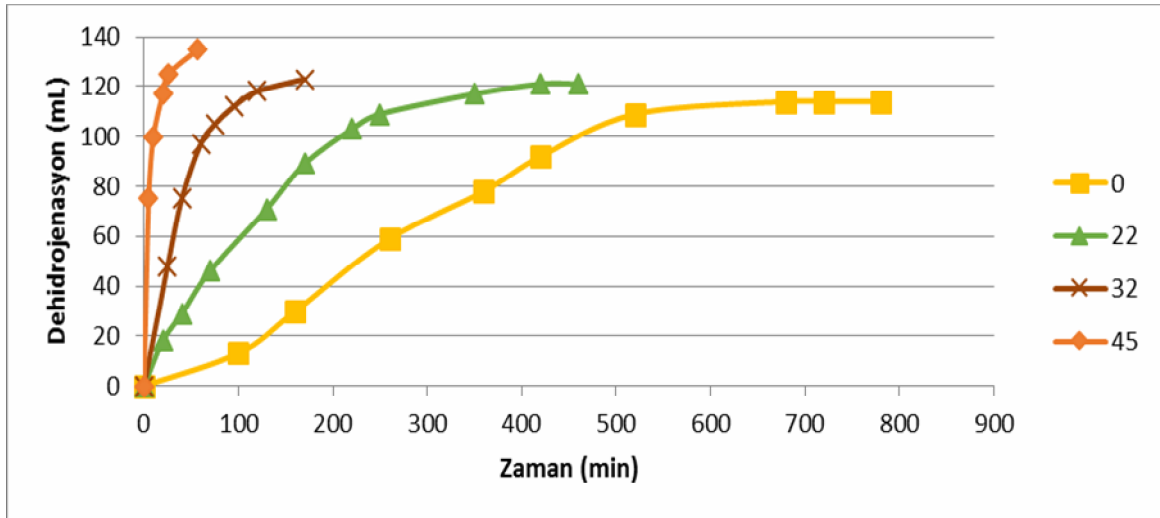
Sentezlenen ürünün dehidrojenasyon performansını görmek ve bilinen bir referans ile karşılaştırmak için kinetik çalışmaları tamamlanmış ve satibilitesi gözlemlenmiş olan yüzde 20 aktif bileşenli pellet katalizörle kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyonu gerçekleştirilmiş ve sodyum borhidrürün dehidrojenasyonu ile kıyaslanmıştır. Daha önceki çalışmalarda kullanılmış olan katalizörle dehidrojenasyon çalışmalarına devam edilmiştir.

Sodyum ve kalsiyum borhidrürlerin çözünürlük farklarından dolayı, eşdeğer miktarları aynı hacimde çözölememektedir. Bu durumun kalsiyum borhidrürün dezavantajı gibi gözökmemesi için karşılaştırma, Şekil 4.22.'de göröldüğü üzere dönüşüm kesirleri üzerinden yapılmıştır. Belirli bir süre daha yavaş gerçekleştiği görölen kalsiyum borhidrür dehidrojenasyonunun daha yüksek dönüşüm oranıyla tamamlandığı görölmektedir. Dehidrojenasyon uygulamalarında hazırlanacak çözeltinin çözöcü kısmı artırılarak kolaylıkla giderilebilecek bu problem için ek bir önlem almaya ihtiyaç duyulmamıştır. Kinetik çalışmaları yapılırken doygunluk noktasına yakın bir değerde kalsiyum borhidrürün alkali çözeltisi hazırlanmıştır.



Şekil 4.22. %20 aktif bileşenli pellet katalizörle ortam sıcaklığında sodyum ve kalsiyum borhidrürlerle gerçekleştirilen dehidrojenasyonların dönüşüm kesirlerinin karşılaştırılması

Kalsiyum borhidrürle gerçekleştirilen dehidrojenasyon çalışmalarında 0, 22, 32 ve 45 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıktaki reaksiyon hız profilleri ortaya konulmuştur. Zamana göre gerçekleşen dehidrojenasyon miktarları Şekil 4.23.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23. 0, 22, 32 ve 45 °C sıcaklıklarda Ca(BH₄)₂ ile gerçekleştirilen dehidrojenasyon deneyleri

Önceki çalışmalara benzer olarak 0 °C'de gerçekleştirilen katalitik dehidrojenasyon ile reaksiyon kinetiği çalışmalarına başlanılmıştır. Çizelge 4.7'de dehidrojenasyon verilerine ve elde edilen hidrojen gazının mol sayısına yer verilmiştir.

Çizelge 4.7. İdeal gaz yaklaşımıyla bulunan hidrojen gazının mol sayısının değerleri

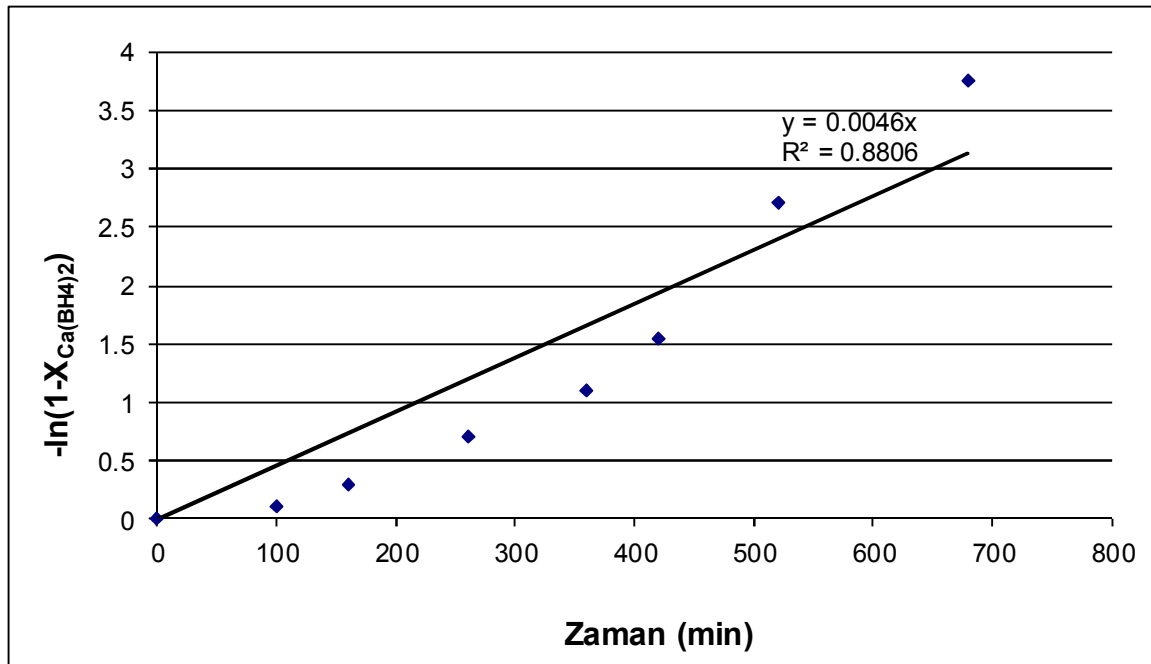
	Dehidrojenasyon		Mol, H ₂ (*10 ⁻²)		
T °C	Zaman(min)	Hacim (mL)	Toplam	Ca(BH ₄) ₂ 'den	Hidrolizden
0	0	0	0	0	0
0	100	13	0,0525705	0,0262852	0,0262852
0	160	30	0,1213164	0,0606582	0,0606582
0	260	59	0,238589	0,1192945	0,1192945
0	360	78	0,3154227	0,1577114	0,1577114
0	420	92	0,372037	0,1860185	0,1860185
0	520	109	0,440783	0,2203915	0,2203915
0	680	114	0,4610024	0,2305012	0,2305012

Sonraki sıcaklıklarda benzer şekilde elde edilecek olan dehidrojenasyon verilerinden hidrojen miktarı ve buna karşılık gelen kalsiyum borhidrür miktarları ve buna karşılık gelen mol kesirlerine yer verilecektir.

Harcanan Ca(BH₄)₂ mol sayısı açığa çıkan hidrojen mol sayısından bulunduktan sonra mol kesirleri Çizelge 4.8'deki gibi çıkarılmış ve yine reaksiyonun 1.mertebe hız ifadesine uyduğu kabulü ile t'ye karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ grafiği Şekil 4.24.'te görüldüğü şekilde oluşturulmuştur. Buradan $y=mx+n$ şeklindeki bir denklemin eğimini veren katsayı 0,0046 olarak bulunmuştur. Bu değer ise reaksiyonun bu sıcaklıktaki hız sabitine eşittir.

Çizelge 4.8. 0 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi

Oluşan hidrojene göre harcanan $Ca(BH_4)_2$ miktarı ($\cdot 10^{-2}$)			Başlangıçta alınan $Ca(BH_4)_2$ mol sayısı: 0,001512		
Zaman (min)	Mol, H_2	Harcanan $Ca(BH_4)_2$	$X_{Ca(BH_4)_2}$	$1 - X_{Ca(BH_4)_2}$	$-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$
0	0	0	0	1	0
100	0,052571	0,0065713	0,111378073	0,888621927	0,118083413
160	0,121316	0,0151646	0,257026323	0,742973677	0,297094662
260	0,238589	0,0298236	0,505485101	0,494514899	0,704177999
360	0,315423	0,0394278	0,668268439	0,331731561	1,103429188
420	0,372037	0,0465046	0,788214056	0,211785944	1,552179212
520	0,440783	0,0550979	0,933862305	0,066137695	2,716016429
680	0,461002	0,0576253	0,976700026	0,023299974	3,75930303



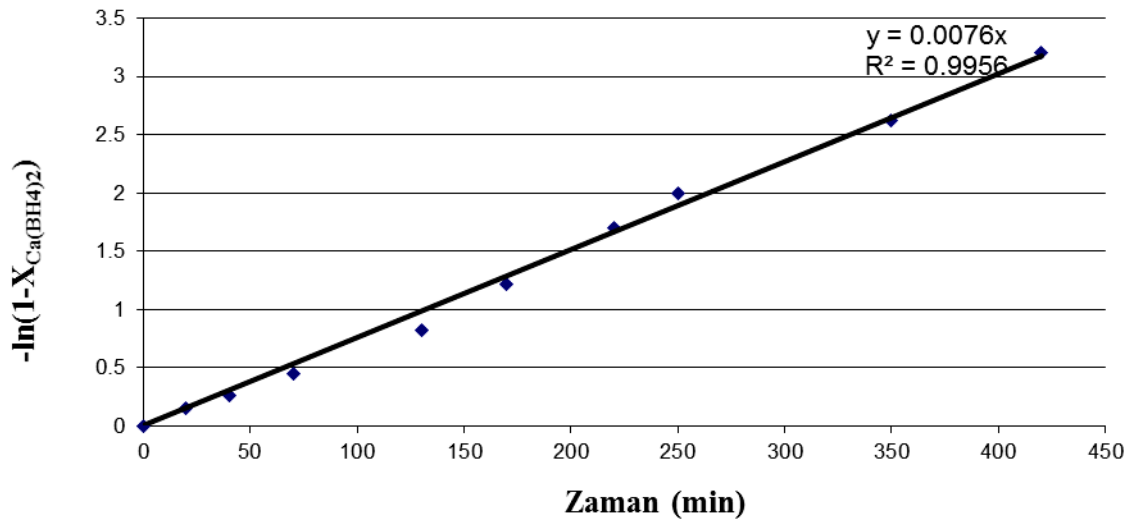
Şekil 4.24. 0 °C'de $Ca(BH_4)_2$ 'ün katalitik dehidrojenasyonunda zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ grafiği

Eğimler yardımıyla bulunan k değerlerini kıyaslamak ve k_0 ve E_A değerlerini bulabilmek için farklı sıcaklıklarda dehidrojenasyon işlemlerine devam edilmiştir. Çizelge 4.9'da 22 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen dehidrojenasyon işleminin verileri

ve bu verilerden hesaplanan sonuçlar, ayrıca Şekil 4.25.'te de bu değerlerin kullanılmasıyla oluşturulmuş olan grafik verilmiştir.

Çizelge 4.9. 22 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi

Oluşan hidrojene göre harcanan $Ca(BH_4)_2$ miktarı ($\cdot 10^{-2}$)			Başlangıçta alınan $Ca(BH_4)_2$ mol sayısı: 0,001512		
Zaman (min)	Mol, H_2	Harcanan $Ca(BH_4)_2$	$X_{Ca(BH_4)_2}$	$1 - X_{Ca(BH_4)_2}$	$-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$
0	0	0	0	1	0
20	0,067361	0,0084202	0,142714955	0,857285045	0,153984807
40	0,108527	0,0135658	0,229929649	0,770070351	0,261273404
70	0,172146	0,0215182	0,364715995	0,635284005	0,453683129
130	0,265704	0,0332129	0,56293121	0,43706879	0,827664683
170	0,333065	0,0416331	0,705646165	0,294353835	1,222972715
220	0,385457	0,0481822	0,816646685	0,183353315	1,696340306
250	0,407911	0,0509889	0,864218337	0,135781663	1,996707102
350	0,437849	0,0547312	0,927647206	0,072352794	2,626201204
420	0,452819	0,0566023	0,95936164	0,04063836	3,203042832

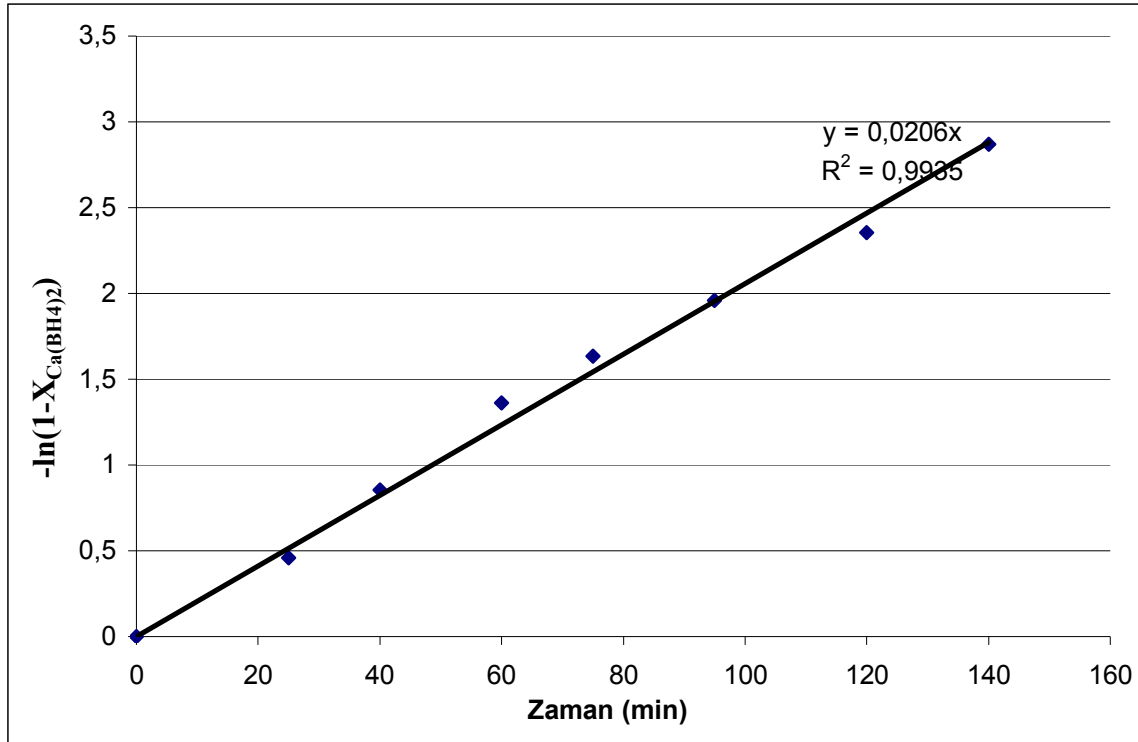


Şekil 4.25. 22 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ grafiği

32 °C'de yürütülen dehidrojenasyon işleminin verileri Çizelge 4.10, bu tablodaki değerlerle çizilen grafik ise Şekil 4.26.'te sunulmuştur.

Çizelge 4.10. 32 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi

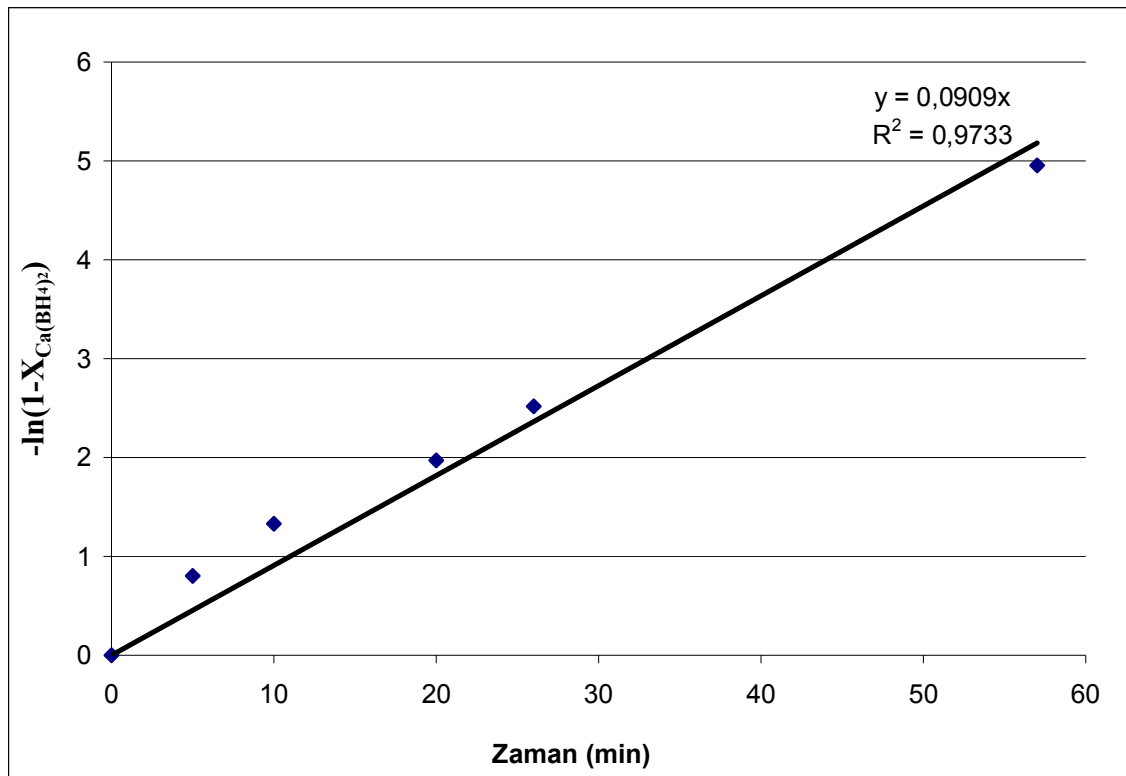
Oluşan hidrojene göre harcanan $Ca(BH_4)_2$ miktarı ($\cdot 10^{-2}$)			Başlangıçta alınan $Ca(BH_4)_2$ mol sayısı: 0.001512		
Zaman (min)	Mol, H_2	Harcanan $Ca(BH_4)_2$	$X_{Ca(BH_4)_2}$	$(1-X_{Ca(BH_4)_2})$	$-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$
0	0	0	0	1	0
25	0,1737410	0,0217176	0,368095402	0,631904598	0,459016849
40	0,2714704	0,0339338	0,575149066	0,424850934	0,856016915
60	0,3511017	0,0438877	0,743859459	0,256140541	1,362028996
75	0,3800585	0,0475073	0,805208693	0,194791307	1,635826512
95	0,4053957	0,0506745	0,858889272	0,141110728	1,958210393
120	0,4271134	0,0533892	0,904901197	0,095098803	2,352838901
140	0,4452114	0,0556514	0,943244468	0,056755532	2,869002156

Şekil 4.26. 32 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ grafiği

Benzer şekilde 45 °C'de gerçekleştirilen dehidrojenasyon işlemi için Çizelge 4.11 hazırlanmış ve buradan oluşturulan Şekil 4.27.'teki grafik sayesinde k değeri elde edilmiştir.

Çizelge 4.11. 45 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ çizelgesi

Oluşan hidrojene göre harcanan $Ca(BH_4)_2$ miktarı ($\cdot 10^{-2}$)			Başlangıçta alınan $Ca(BH_4)_2$ mol sayısı: 0,001512		
Zaman (min)	Mol, H_2	Harcanan $Ca(BH_4)_2$	$X_{Ca(BH_4)_2}$	$(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$	$-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$
0	0	0	0	1	0
5	0,260373	0,0325466	0,551636683	0,448363317	0,8021514
10	0,347163	0,0433954	0,735515577	0,264484423	1,329972923
20	0,406181	0,0507726	0,860553225	0,139446775	1,970072295
26	0,433954	0,0542443	0,919394472	0,080605528	2,518188041
57	0,468671	0,0585838	0,992946029	0,007053971	4,954164601

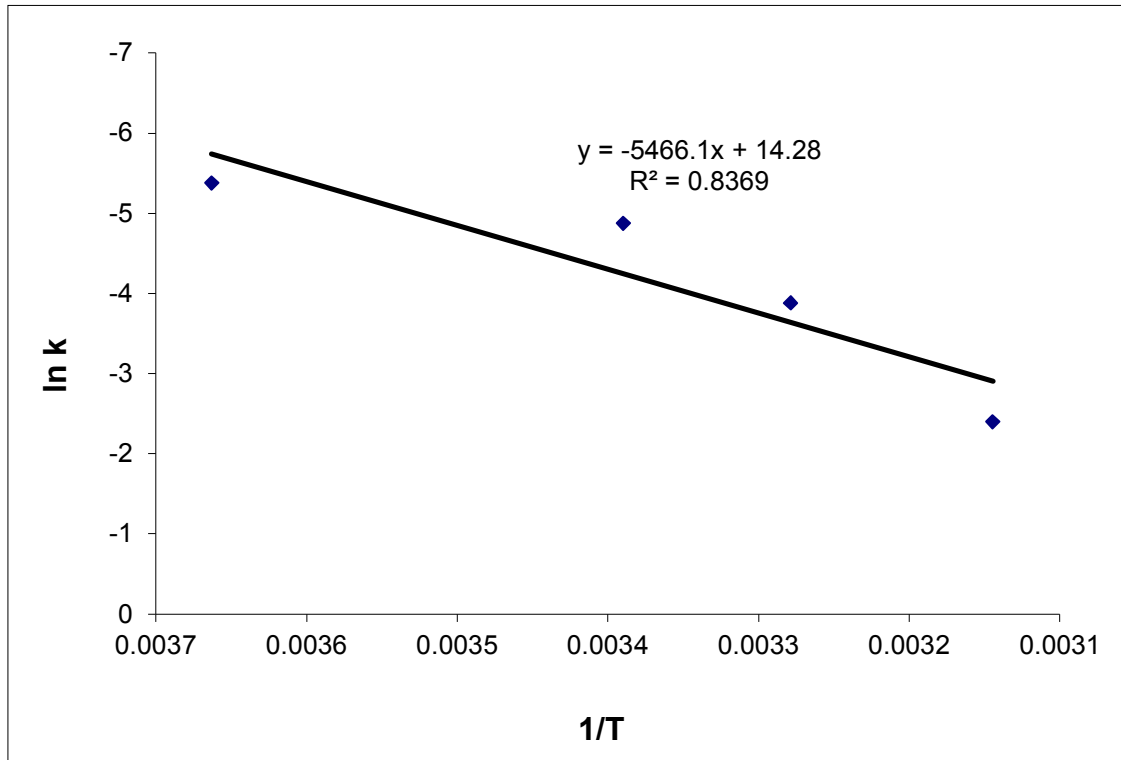
Şekil 4.27. 45 °C'de zamana karşı $-\ln(1 - X_{Ca(BH_4)_2})$ grafiği

45 °C'de en yüksek dehidrojenasyon verimine ulaşılmıştır. Kalsiyum borhidrürün çözeltildeki kütlelerine göre dehidrojenasyon indeksi $3280,01 \frac{mL.H_2}{g.Ca(BH_4)_2}$,

katalizördeki aktif bileşenin kütlelerine göre ise $675 \frac{mL.H_2}{g.CoF_2}$ olarak bulunmuştur.

Sodyum borhidrüre göre aktif bileşen kütle endeksinin düşük çıkmasının sebebi eşit miktardaki çözeltilerde kalsiyum borhidrürün çok daha düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır.

Şekil 4.28.'de farklı sıcaklıklardaki dehidrojenasyon işlemlerinden elde edilen verilerle hazırlanmış olan grafiklerden bulunan k değerleri kullanılarak $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği çizilmiştir. Buradan elde edilen eğimden aktivasyon enerji 45445,16 J/mol.K olarak bulunmuştur. Kayma değerinden ise k_0 değeri ise $1,591 \times 10^6$ olarak hesaplanmıştır. NaBH_4 ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün yakın aktivasyon enerjilerine sahip olduğu görülmüştür. Bu da kalsiyum borhidrürün dehidrojenasyon reaksiyonu verme kabiliyetinin yüksek olduğunu göstermektedir. Bu yönüyle de hidrojen taşıyıcısı olarak kullanılabilecek olan kalsiyum borhidrürün, en popüler olan sodyum borhidrür baz alındığında yeterli performansa sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.28. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün katalitik dehidrojenasyonu için $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği

Sonuçlar, başlangıçta yapılan kabule uygun olarak reaksiyon mertebesinin 1

olduğunu ortaya koymuştur. $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R.T}$ 'den,

$$-E_a/R = -5466,1$$

$$E_a = 45,445 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln k_0 = 14,28$$

$$k_0 = 1,591 \cdot 10^6$$

olarak belirlenmiştir.

Bir başka çalışmada LiBO_2 'den LiBH_4 sentezi gerçekleştirilmiş, sentezlenen ürünün CoI_2 aktif bileşenli ve aktif karbon destek malzemesine sahip katalizör ile katalitik dehidrojenasyonunda reaksiyon hız ifadesinin 0. mertebeye uygun olduğu belirtilmiştir [Bilen ve ark., 2015]. Ancak CoF_2 ile gerçekleştirilen katalitik dehidrojenasyon çalışmalarında hem NaBH_4 hem de $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün reaksiyon hız ifadelerinin 0. mertebe kabulüne uygun olmadığı belirlenmiştir. “k” değerlerini belirlemek üzere farklı sıcaklıklar için çizilen $C_{A_0} X_A$ 'ya karşı t grafiklerinde R^2 değerlerinin 0,40'a kadar düştüğü gözlemlenmiş ve metodun gerekliliği olan doğrusallığı sağlamadığı için reaksiyon mertebesinin 0.dereceye uymadığına karar verilmiştir. Buna karşın 1. mertebe kabulünün ise yukarıda yer verilen ilgili grafiklerde %90'ın üzerindeki R^2 değerlerine sahip doğrusallıkla teyit edildiği görülmektedir. LiBH_4 molokülünün $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'e göre çok daha küçük olması sebebiyle 0. derece mertebeye uyarak konsantrasyona bağımlı olmaması ve dolayısıyla difüzyon direncinin kontrol mekanizması olmaması, hız ifadesinde belirleyici olanın reaksiyon hız sabiti olması gayet doğaldır. Ancak $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün 1. mertebeden olan dehidrojenasyon reaksiyonunda büyük kütlesi sebebiyle difüzyonun reaksiyona göre daha yavaş olduğu ve bu sebeple hız ifadesinde konsantrasyona bağımlılığın meydana geldiği düşünülmektedir.

Böylece farklı bileşiklerden elde edilen kalsiyum borhidrürün kobalt (II) florürle sentezlenen katalizörün varlığında gerçekleştirilen katalitik dehidrojenasyon reaksiyonları tamamlanmış ve aynı katalizörle yapılan sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyon performansı ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmaların tamamlanması ile kalsiyum borhidrür döngüsünün tamamlanması için son basamak olan, katalitik dehidrojenasyonun yan ürünü olan kalsiyum metaboratın geri hidrojenlenmesi çalışmalarına geçilmiştir.

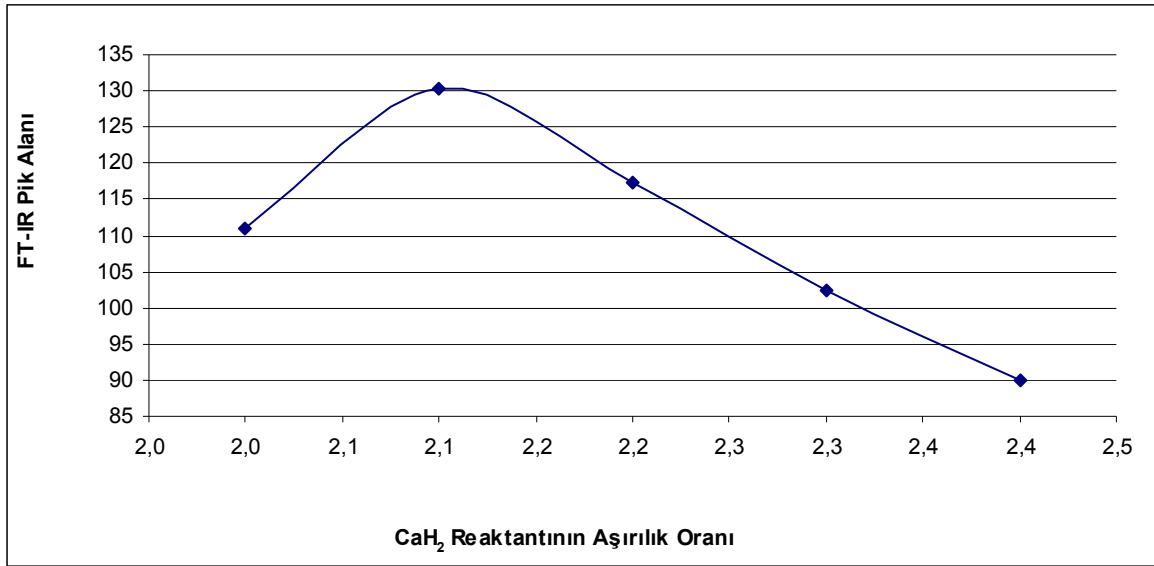
4.5. Kalsiyum Metaboratın Tekrar Hidrojenlenmesi ile Geri Kazanımı

Kalsiyum borhidrürün ekonomik yollarla sentezlenmesini amaçlayan bu çalışmada, katalitik dehidrojenasyon yöntemiyle kalsiyum borhidrürün hidrojenlerinin tamamına yakınının yapıdan koparılabilirdiği ortaya konulmuştur. Bu aşamaya kadar çalışma kapsamında amaçlanan çıktılar başarıyla elde edilmiştir. Kalsiyum borhidrürün hidrojen taşıyıcı olarak kullanılabilmesi için üçüncü aşama olarak hidrojen çevriminin tamamlanması amaçlanmıştır. 4.3'teki denklikte verilen reaksiyonun en iyi şartlarının belirlenmesi için yine iki set deney yapılmıştır. İlk set deneyde kalsiyum hidrür stokiyometrik oranına göre aşırılık oranı, ikinci set deneyde ise gerekli reaksiyon süresi tayin edilmiştir.

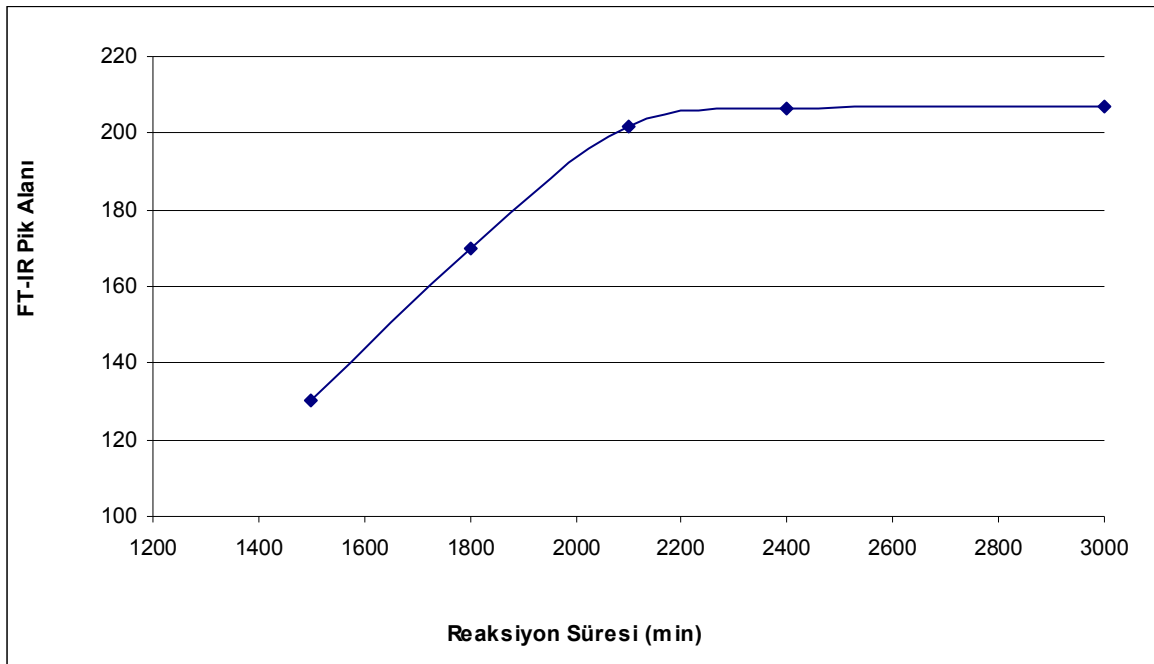


Katalitik dehidrojenasyonla hidrojenin yanı sıra açığa çıkan kalsiyum metaboratın geri kazanılarak kalsiyum borhidrürün tekrar elde edilmesi önem arz etmektedir. Bu şekilde bir bor bileşiği yüksek hidrojen taşıma kapasitesiyle sürekli bir çevrim içerisinde hidrojen depolamada ve gerektiğinde salıvermede kullanılmış olacaktır. Bu sebeple, sentezi gerçekleştirildikten sonra dehidrojenasyonu da gerçekleştirilen kalsiyum borhidrürün, reaksiyon sonrasında oluşan kalsiyum metaborattan tekrar sentezlenebilmesi amacıyla, önceki çalışmalara paralel olarak iki set deney yapılmıştır. Şekil 4.29.'de kalsiyum metaboratın geri kazanımı reaksiyonunda sabit 1500 dakika reaksiyon süresinde kalsiyum hidrürün stokiyometrik oranına göre aşırılık katsayısını belirleyebilmek için gerçekleştirilen ilk set deneyde en iyi sonucun 2,1 kat aşırılık oranında elde edildiği görülmektedir.

Şekil 4.30.'da ise sabit 2,1 kat aşırılık oranında reaksiyon süresinin belirlenmesi için gerçekleştirilen deneyler sonucu optimum reaksiyon süresi 2100 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.29. Aşırı reaktantın stokiyometrik oranına göre aşırılık çarpanının sabit 1500 dakika reaksiyon süresinde reaksiyon verimine etkisi



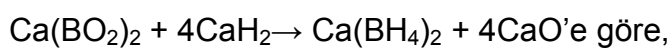
Şekil 4.30. Sabit aşırılık oranı 2,1'de reaksiyon süresinin reaksiyon verimine etkisi

Deneysel verim (kalibrasyon grafiğine göre)

$$202 = 29856x$$

$$x = 0,006766 \frac{g_{Ca(BH_4)_2}}{g_{[Ca(BH_4)_2 + KBr]}}$$

Teorik verim (reaksiyon stokiyometrisine göre)



CaH₂'ün 2,1 katı aşırılığında, 1 mol Ca(BH₄)₂ oluşması durumunda,

$$x = \frac{g_{\text{Ca(BH}_4)_2}}{g_{\text{Ca(BH}_4)_2} + 4 \times \text{CaO} + (8,4-4) \text{CaH}_2} = 69,7584 / (69,7584 + 133,1479 + 42,094 \times 4,4) = 0,17973$$

Karakteristik beyaz renkli CaO'nin benzer şekilde bilye ve reaktör çeperine yapışarak bir katman teşkil ettiği belirlenmiştir. Burada, 133,1479 rakamı reaktör çeperine ve bilyelere yapışan CaO miktarı çıkarıldıktan sonra geriye kalan, yani ürünler içerisinde var olan miktardır. Yapılan tartım ve analizler sonucu CaO'nin kendi kütlesine göre kütlece %40,1 oranında yapışma nedeniyle reaktör ortamından alınamadığı belirlenmiştir. Hesaplamalarda bu düzeltme göz önünde bulundurularak yapıldığında; hazırlanan her bir pellet 0,5 gram ağırlığında ve 0,01 gram örnek içermektedir. Bu sebeple, (0,01/0,5) çarpanı teorik verime ilave edilmelidir. Pellette olması gereken maksimum kalsiyum borhidrür oranı;

0,02*0,17973=0,00359 ise gram karışımdaki oranı 0,0071893 olmalıdır. Bu durumda reaksiyon verimi 0,006766/ 0,0071893= 0,94 olarak bulunmuştur. Reaksiyon verimi yüzde 94'tür.

Güçlü bir alternatif hidrojen taşıyıcısı olan kalsiyum borhidrürden hidrojen eldesi ve geri hidrojenlenmesi sayesinde hidrojen çevrimi başarıyla tamamlanmış bulunmaktadır. Sodyum amitten mekanokimyasal yöntemle sodyum borhidrür sentezi gerçekleştirilen bir çalışmada reaksiyon verimi %84 olarak belirtilmiştir [Usta, 2011]. Yüksek dönüşüm oranına sahip olan bu çalışma baz alındığında, bor oksit ile gerçekleştirilen sentez reaksiyonu veriminin % 96 verime, kolemanit ile gerçekleştirilen reaksiyon veriminin % 93 verime sahip olması göz doldurmaktadır.

4.6. Sentez Reaksiyonları İçin Maliyet Analizi

Bu çalışmanın önemli bir diğer çıktısı gerçekleştirilen sentezlerin düşük maliyetidir. Maliyet hesabında iki parametre dikkate alınmıştır, bunlar hammadde maliyeti ve sarf edilen enerji maliyetidir. Maliyet hesabında güncel döviz kurları 2,99TL/\$ ve 3,28 TL/€ şeklindedir. 3 boyutlu yüksek enerji çarpımlı bilyalı değirmen 0,75 kW'lık motora sahiptir. Hesaplamalarda reaksiyon boyunca motorun tam güçte çalıştığı varsayılmıştır. Elektriğin birim fiyatı 0,29 TL/kWh olarak alınmıştır.

4.6.1. Susuz kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi

Çizelge 4.12’de susuz kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezi için gerekli olan reaktif fiyatları ve elde edilecek olan ürünün güncel satış fiyatı yer almaktadır.

Çizelge 4.12. Kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 12\text{CaH}_2 \rightarrow 3\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + 11\text{CaO}$		
Bileşik adı ve stokiyometrik oranı	Miktar	Birim
$M_{\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}}$	321,015	g/mol
$2,1 \times 12 M_{\text{CaH}_2}$	1060,769	g/25,2 mol
$3 M_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2}$	209,292	g/3 mol
Eti Maden’den Tedarik Edilen Kolemanitin Maliyeti		
Sentetik kolemanit fiyatı (ETI Maden), (%30 kolemanit içerikli)	100	\$/ton
Saflaştırma sonrası (>99%)	987,69	TL/ton
Kolemaniti kurutma maliyeti (dehidratasyon)	2550	TL/ton
Hammadde Liste Fiyatları (Sigma Aldrich)		
Ticari kalsiyum borhidrür (>0.99)	561,267	TL/g
Kalsiyum hidrür (>0.95)	1234,89	TL/500 g
Hammadde Maliyeti		
Sentetik kolemanit (321,0154 g)	1,136	TL
Kalsiyum hidrür (1060,769 g)	2619,883	TL
Toplam (194,642 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	2621,018	TL
Sentezlenen 1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için	13,466	TL/g

Bilyalı değirmene bir seferde 20 gram reaktif yüklenilebilmektedir. Buradan hareketle istenilen ürünün 1 gramının sentezi için enerji sarfiyatı ve maliyeti Çizelge 4.13’teki gibi hazırlanmıştır. Hesaplamalarda speks tipi reaktörde bulunan 0,75 kW’lık motorun sentez boyunca maksimum güçte çalıştığı varsayılmıştır.

Çizelge 4.13. Kolemanitten kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti

20 gram reaktif karışımı için enerji sarfiyatı (bir çalkalama periyodunda 2,822 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için)	0,75 kW motor gücü ile 2500 dakika çalkalama süresince sarfiyat	31,25	kWh
1 kWh enerji birim fiyatı 0,29 TL alınmıştır.	Toplam enerji sarfiyatı (2,822 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	9,063	TL
1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için enerji maliyeti		3,211	TL/g

1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için hammadde ve enerji maliyeti 16,677 TL'dir. Ticari kalsiyum borhidrürün satış fiyatının ise 561,267 TL/g olduğu Çizelge 4.12'de sunulmuştur.

4.6.2. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi

Sentez çalışmalarında kullanılan bileşiklere ve elde edilen ürünün satın alma maliyet bilgileri Çizelge 4.14'te sunulmuştur.

Çizelge 4.14. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti

$\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + 3\text{CaO}$		
Bileşik Adı ve stokiyometrik oranı	Miktar	Birim
$M_{\text{B}_2\text{O}_3}$	69,622	g/mol
$2.1 \times 4 \times M_{\text{CaH}_2}$	353,590	g/8,4 mol
$M_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2}$	69,764	g/mol
Hammadde Liste Fiyatları (Sigma Aldrich)		
Ticari kalsiyum borhidrür (>0.99)	561,267	TL/g
Bor oksit (>97%)	219,76	TL/kg
Kalsiyum hidrür (>0,95)	1234,899	TL/500 g
Hammadde maliyetleri		
Bor oksit (69,622 g)	15,300	TL
Kalsiyum hidrür (353,59 g)	873,294	TL
Toplam (69,764 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	888,594	TL
Gram ürün başına saflaştırma ve kurutma	1,2	TL
Sentezlenen 1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için	13,937	TL

Benzer şekilde gerçekleştirilen bu sentezde de speks tipi değirmene her defasında toplam 20 gram reaktif yüklenmiştir. Sentezlenen ürünün gramı başına elektrik sarfiyatı hesaplanarak Çizelge 4.15'te sunulmuştur.

Çizelge 4.15. Bor oksitten kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti

20 gram reaktif karışımı için enerji sarfiyatı (bir çalkalama periyodunda 3,299 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için)	0,75 kW motor gücü ile	18.75	kWh
	1500 dakika çalkalama süresince sarfiyat		
1 kWh enerji birim fiyatı 0,29 TL alınmıştır.	Toplam enerji sarfiyatı (3,299 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	5.437	TL
1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için enerji maliyeti		1.648	TL/g

Bor oksitle gerçekleştirilen kalsiyum borhidrür sentezinde, pilot ölçekteki maliyet 15,584 TL olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde ticari kalsiyum borhidrürün fiyatıyla karşılaştırılınca 561,267 TL fiyatında yanında çok küçük olması memnuniyetle ortaya konulmuştur.

4.6.3. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezi için maliyet analizi

Önceki maliyet analizlerinde olduğu gibi katalitik dehidrojenasyonda yan ürün olarak açığa çıkan kalsiyum metaboratın geri hidrojenlenmesi maliyeti Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'de hammadde ve enerji maliyeti olarak sunulmuştur.

Katalitik dehidrojenasyon sonucu açığa çıkan kalsiyum metaboratın geri kazanımı işleminde tekrar borhidrür bileşiğine dönüştürme maliyeti 16,328 TL olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.16. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezinin hammadde ve işlemler maliyeti

$\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 + 4\text{CaH}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + 4\text{CaO}$		
Bileşik Adı ve stokiometrik oranı	Miktar	Birim
$M_{\text{Ca}(\text{BO}_2)_2}$	125,66	g/mol
$2,1 \times 4 \times M_{\text{CaH}_2}$	353,59	g/8,4 mol
$M_{\text{Ca}(\text{BH}_4)_2}$	69,764	g/3 mol
Hammadde Liste Fiyatları (Sigma Aldrich)		
Ticari kalsiyum borhidrür (>0.99)	561,267	TL/g
Kalsiyum hidrür (>0,95)	1234,898	TL/500 g
Hammadde maliyetleri		
Kalsiyum metaborat (dehidrojenasyon yan ürünü)	0	TL
Kalsiyum hidrür (353,59 g)	873,294	TL
Toplam (69,764 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	873,294	TL
Saflaştırma ve kurutma işlemlerinin birim kütle ürün başına maliyeti	1,2	TL/g
Sentezlenen 1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için	13,718	TL/g

Çizelge 4.17. Kalsiyum metaborattan kalsiyum borhidrür sentezinin enerji maliyeti

20 gram reaktif karışımı için enerji sarfiyatı (bir çalkalama periyodunda 2,916 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için)	0,75 kW motor gücü ile	26,25	kWh
	2100 dakika çalkalama süresince sarfiyat		
1 kWh enerji birim fiyatı 0,29 TL alınmıştır.	Toplam enerji sarfiyatı (2,916 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ için)	7,612	TL
1 g $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ eldesi için enerji maliyeti		2,610	TL/g

Böylece sentezi ve daha sonra katalitik dehidrojenasyonu gerçekleştirilen kalsiyum borhidrürün metaboratlarının da geri hidrojenlenmesi ile hidrojen döngüsü tamamlanmıştır.

Literatürde benzer şekilde gerçekleştirilen bir metal borhidrür sentezi için maliyet analiziyle karşılaşılmamıştır. Dolayısıyla yenilikçi yöntemle sentezlenen bu ürünün maliyetini ticari ürünle kıyaslamak makul olacaktır. Gerek hammadde fiyatı ve gerekse işletme masrafları (pilot ölçekte, laboratuvar ortamında) işgücü maliyeti hariç tutularak hesaplandığında bulunan sonuçla ticari değeri arasında tabiri caizse bir uçurum olduğu görülmektedir. Nitekim 561,267 TL liste fiyatı olan kalsiyum borhidrür aynı nitelikte ve safiyette 15,584 TL'ye üretilebileceği ortaya konulmuş bulunmaktadır. Türkiye'nin bor potansiyeli göz önünde bulundurulduğunda, ileri teknolojiye hizmet edebilecek kalsiyum hidrür ve benzeri bileşenlerin milli ekonomiye kazandırılması kaçınılmaz bir zorunluluktur. Türkiye bu şansını sadece katma değeri düşük rekabetçiliği yüksek bor ürünlerini üretmekle yok etmemelidir.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada katı faz reaksiyonu ile kalsiyum borhidrürün iki farklı reaktiften sentezlenmesinde optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilmek istenilen ürünün yüksek maliyetlere sahip olmasının sebebi ıslak metotla üretilmesidir. Islak metodun sahip olduğu dezavantajlar sebebiyle maliyet kaçınılmaz olarak yükselmektedir.

Kalsiyum borhidrürün hem bor oksitten hem de kolemanitten elde edilmesinde dikkat edilmesi gereken konuların başında reaktiflerin atmosferik etkilere maruz kalmaması gelmektedir. Havadaki nem ve oksijen CaH_2 reaktifinin bozulmasına, CaO ve CaOH formuna dönüşmesine neden olmaktadır. Bu durum stokiometrik oranı bozacağından reaksiyon verimini düşüreceği gibi fazladan tutulan suyun reaktör ortamına taşınması $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ sentezi yerine $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ dönüşümüne sebebiyet vermektedir. Bu sebeple bütün reaktifler inert atmosferde muhafaza edilmiş ve kullanılacağı zaman yine bu ortamda reaktöre yüklenmiş ve reaktörün ağzı kapatıldıktan sonra dış ortama çıkarılmıştır.

Sentez maliyeti her ne kadar ciddi bir oranda düşürülmüş olsa da ticari ölçekte üretilmesi durumunda yüksek tonajlı işlemlerde hammadde maliyetinde ciddi avantajlar sağlanmış olacaktır. Bunun yanı sıra maliyet hesaplarında da görülebileceği gibi CaH_2 'ün maliyeti $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün sentez maliyetinde ciddi oranda pay sahibidir. Doğal kaynakların enerji kaynağı olarak kullanıldığı sistemlerle bu ürünün sentezlenmesi $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün maliyetinin düşürülmesinde çok ciddi bir avantaj sağlayacaktır. Şüphesiz bu noktadaki en büyük avantaj ise diğer reaktifler bor oksit ve kolemanitin yurt içi kökenli olması ve çok ucuza mal edilebilir olmasıdır.

Katma değeri çok yüksek olacak olan bir bor bileşiğinin pilot ölçekte, bu denli düşük maliyetle elde edilebilmesi memnuniyet vericidir. Sürekli bir proseste gerek hammadde gerekse enerji maliyetlerinin dolayısıyla ürün maliyetinin daha da aşağıya çekilebileceği ise aşıkardır. Ticari kalsiyum borhidrürün liste fiyatı 561,27 TL olmasına karşın, mekanokimyasal yöntemle bor oksitten, kolemanitten ve geri

kazanım reaksiyonunda kalsiyum metaborattan sırasıyla; 15,584, 16,677, 16,328 TL hammadde ve enerji maliyetleri ile elde edilebilmiştir.

Sentez çalışmalarında kolemanit ve bor oksit limit madde olarak kullanılırken CaH_2 aşırı madde olarak kullanılmıştır. Bu sayede her bir sentezde %90'ın üzerinde reaksiyon verimi değerlerine ulaşılmıştır. Bu hesaplama saflaştırma ile elde edilen miktar üzerinden değil, kalibrasyon grafiği sayesinde ve teorik verim üzerinden gidilerek bulunmuştur. Yani özetle reaksiyon stokiyometrisine göre ulaşılabilecek maksimum değerlere neredeyse ulaşılmıştır. Reaktör kaplarının açılmasıyla bazı reaktör içeriklerinin tuttuğu, bazılarının ise açıldığı esnada kesif bir koku yaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum ise aşırı reaktiften kopan hidrojenin herhangi bir yapıya dahil olmaksızın gaz fazda reaktör ortamında varlığına işaret etmektedir. Dolayısıyla reaksiyona girmeyen aşırı reaktifin ortamda olduğu gibi kaldığını söylemek doğru olmaz. Geri kazanımı esnasında, ortamda yan ürün haricinde elementel kalsiyumun ve kalsiyum hidroksitin var olacağı göz ardı edilmemelidir. Zaten katı fazdan koparak gaz faza geçen hidrojenin aynı istekle yeni bir katı yapıya bağlanabileceğini düşünmek çok makul olmayacaktır. Reaksiyon süresini ve stokiyometrik orana göre aşırılık oranını fazla derecede artıran en önemli etken budur. Çalışmalarda standart olarak her bir reaktöre 10 gram reaktif yüklenmiştir. Buradan yola çıkarak, reaktif miktarlarının artırılması reaktördeki boşluk hacmini azaltacağından hidrojen basıncını yükselteceği ve daha az aşırılık oranına ihtiyaç doğuracağı düşünülmektedir. Bu durumda, birim hacimde daha fazla reaktifin çarpışması gerekeceğinden reaksiyon süresinin uzayacağı bir gerçektir. Ancak enerji maliyetinin her bir sentezde hammadde maliyetinin yaklaşık altıda birine karşılık geldiği düşünüldüğünde bu konu üzerinden de bir optimizasyon gerçekleştirilmesi düşünülebilir. Yine bu konuda reaktör kaplarının tekrar dizaynı gündeme alınarak içerisi tamamen küresel bir tasarım gerçekleştirilebilir. Bu sayede küresel bilyelerle daha etkin bir adaptasyon sağlayacak olan reaktör kaplarının merkezinden geçen bütün kesitlerin uzunluklarının aynı olmasını sağlayacaktır. Bu sayede çarpışan ve savrulan taneciklerin her biri reaksiyon verme açısından diğerleriyle eşit şansa sahip olacaktır. Muhtemel ölü bölgeler olmayacak, reaktöre yapışarak alt katmanlarda kalıp reaksiyon verme şansı bulamayan parçacık bulunmayacaktır. Açığa çıkan hidrojen miktarı da göz ardı

edilmeyerek reaktör yapısı, hacmi ve doluluk oranının simüle edilmesinde fayda vardır.

Sentezlenen ürünün suya aşırı duyarlı olması saflaştırma işlemini zorlaştırmaktadır. Etilen diaminle (EDA) $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün çözülmesi suretiyle safsızlıklardan çekilip alınması en uygun metottur. Ancak uygun sistem ve ekipmanların olmaması sebebiyle saflaştırma işlemi gerçekleştirilememiş, sadece bir sefer uygulanmaya çalışılmış ve kalsiyum borhidrür kristallerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu işlem sonucunda aşırı korozif ve atmosferik etkiyle jelleşme meyilli olan EDA'nın vakum pompasını çalışmaz hale getirdiği görülmüştür. Su trompuyla da yeterli vakum gerçekleştirilememiş hem süzmede hem de buharlaştırmada sonuç alınamamıştır. EDA'nın yüksek korozif yapıda olması ve kanserojen etkiye sahip olması sebebiyle, güvenlik kaygılarıyla bu uygulamadan vazgeçilmiştir. Analizler ve hesaplamalar safsızlıkların varlığında, onlar da hesaba katılarak gerçekleştirilmiştir. Bu uygulamada inert atmosferin oluşturulması sayesinde jelleşmenin engellenmesi ve EDA'nın pompaya ulaşmadan önce tuzaklanarak tutulması ise problemleri giderebilecektir. Bu sayede EDA'nın geri dönüşümü de sağlanmış olabilecektir.

Sentezlenen ürünün katalitik dehidrojenasyonunda kullanılması önerilecek olan katalizör de geliştirilmiştir. Ekonomi odaklı bu çalışmada her bir dehidrojenasyonda katalizörün ortama ilave edilmesi ve tekrar kullanılamaması tezat bir durum oluşturacağından katalizörler aktif karbon destek maddesine aktif bileşenlerin yerleştirilmesi ve bu yapının bir yapıştırıcı görevi gören stearik asitle birbirine tutundurulması sağlanmıştır. Pres cihazında pellet haline getirilen bu katalizör stearik asitin kısmen süblimleştirilmesiyle gözenekli bir yapıya dönüşmüştür. Her bir çevrimde bu gözenekliliğin artmasına bağlı olarak da katalizörün aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Kinetik çalışmalarında sodyum borhidrür ve kalsiyum borhidrüre göre reaksiyon derecesi 1 olarak bulunmuştur. Bu da konsantrasyonun hıza etkisini ifade etmektedir. Dehidrojenasyon ortamı hem katalizörün kırılması endişesiyle hem de dipte olması sebebiyle karıştırma etkisine maruz bırakılamamıştır. Basit bir asansör sistemine sahip bir dehidrojenasyon reaktörü sayesinde karıştırma ve buna bağlı olarak herhangi bir anda üniform bir çözelti elde edilebilmesi sağlanabilir. Bu sayede moleküler difüzyonla gerçekleşen

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ ve $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 'ın katalizör etrafındaki yer değiştirmesi hızlandırılmış olacak ve bunun dehidrojenasyon hızına etkisi görülmüş olacaktır. Geliştirilen katalizörün aktivasyon enerjisi NaBH_4 'ün katalitik dehidrojenasyonu için 44,61 kJ/mol, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün katalitik dehidrojenasyonu için ise 45,45 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu aktivasyon enerji değerleri beklentiler doğrultusundadır. Ticari amaçlı kullanımlarda elde edilmek istenilen hidrojen miktarına göre sisteme soğutma veya ısıtma sistemleri monte etmek istek doğrultusunda reaksiyonu yavaşlatabilecek veya hızlandırabilecektir. Ayrıca çalışmada önerilen katalizörün miktarında yapılacak değişimle de istenilen doğrultuda bu etki oluşturulabilecektir. Kalsiyum borhidrürün çözeltideki kütlesine göre dehidrojenasyon indeksi $3280,01 \frac{\text{mL.H}_2}{\text{g.Ca}(\text{BH}_4)_2}$, katalizördeki aktif bileşenin kütlesine göre ise $675 \frac{\text{mL.H}_2}{\text{g.CoF}_2}$ olarak bulunmuştur (10 mL çözücünde 0,041 gram kalsiyum borhidrür çözüldü).

Katalizörün kullanımı esnasında küçük çatlamlar ve bunun neticesinde kopmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Mekanik dayanımı artırmak için pelletlerin iskelete sahip olması amaçlı küçük çelik hasırlar yapıya ilave edilebilir.

Katalitik dehidrojenasyonun yan ürünü olan ama asıl ürün kadar önemli olan $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 'ın geri hidrojenlenmesi ile $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 'ün elde edilmesindeki verim, beklentileri karşılamıştır. Diğer sentezler için öngörülen iyileştirmelerin bu noktada da avantaj sağlayabileceği düşünülmektedir.

Gerçekleştirilen bu sentezin ticarileştirilmesi ile hayata geçirilmesi sonucunda katma değeri yüksek olan bir bor bileşiği elde edilmiş olacağı gibi hidrojen taşıma kapasitesi ile de enerji teknolojileri için önemli bir çıktı sağlanmış olacaktır. Otomotiv sektörüne ve yakıt hücresi teknolojisine fayda sağlayacağı önemli bir gerçektir. Mobil sistemlerde uygulamaya konulması ile karşılaşılabilecek sorunların çözülmesi sayesinde yeni nesil hidrojen yakıtlı araçların hayata geçirilmesi söz konusu olabilecektir. Yeni bor ürünlerinin eldesine yönelik çalışmalar şüphesiz ki direkt olarak milli ekonomiye destek verecek, bor ürünlerini fiyatı ucuz, rekabet ortamı geniş olan ürün gamının dışına çıkaracaktır.

KAYNAKLAR

- Bilen, M. (2012). *Tuz Bileşiklerinden Borhidrür Sentezi ve Katalitik Dehidrojenasyonu*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bilen, M., Çakanyıldırım, Ç., Gürü M. (2013). Role of NaCl in NaBH₄ Production and Its Hydrolysis, *Energy Conversion and Management* 72, 134–140.
- Cooper, H.B.H. (1969). *Production of Alkali Metal Borohydrides*, US Patent No:3473899.
- Çakanyıldırım Ç., Gürü M. (2008). Hydrogen Cycle with Sodium Borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 4634-4638.
- Çakanyıldırım, Ç. (2009). *Metal Borhidrür Sentezi ve Hidrojen Çevriminde Kullanılabilirliği*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M. (2010). Processing of NaBH₄ from NaBO₂ with MgH₂ by ball milling and usage as hydrogen carrier, *Renewable Energy*, 35, 1895–1899.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü M. (2011). The Production of NaBH₄ from Its Elements by Mechano-Chemical Reaction and Usage in Hydrogen Recycle, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 33, 1912-1919.
- Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M. (2015). Alternative energy storage key component trimethyl borate: synthesis, dehydration and kinetic parameters” *J. of Thermal Science and Technology*, 35, 1, 53-57.
- Demirci, U.B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, Miele, R.P. (2010). Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Up stream from a Fuel Cell, *Fuel Cells*, 10, 3, 335–350.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C. (2003). Hydrogen Production From Catalytic Hydrolysis Of Sodium Borohydride Solution Using Nickel Boride Catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095-1100.
- Ingersoll, J.C., Mani, N., Thenmozhiyal, J.C., Muthaiah, A. (2007). Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride by A Novel Nikel-cobalt-boride Catalyst, *Journal of Power Sources*, 173(1), 450-457.
- İnternet: Ocak, M. Işık tayfı nedir?. Bilim genç, URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.bilimgenc.tubitak.gov.tr%2Fmakale%2Fisik-tayfi-nedir&date=2015-11-29>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet:URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.wag.caltech.edu%2Fhome%2Fjang%2Fgenchem%2Finfrared.htm&date=2015-11-29>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet:URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fteaching.shu.ac.uk%2Fhwb%2Fchemistry%2Ftutorials%2Fmolspec%2Firspect1.htm&date=2015-11-29>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet:URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fweb.deu.edu.tr%2Fmetalurjimalzeme%2Fpdf%2FMMZ3015Malzemekarakterizasyonull%2Fftir.pdf&date=2015-11-29>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet: Cowan, G. Boron: A Better Energy Carrier Than Hydrogen?. *Cobourg*, URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.eagle.ca%2F%7Egcowan%2Fboron_blast.html&date=2015-12-01, Son Erişim Tarihi: 02.12.2015.

Internet: McGraw-Hill. Metal-base fuel. *Access Engineering*, URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.answers.com%2Ftopic%2Fmetal-base-fuel&date=2015-12-01>, Son Erişim Tarihi: 02.12.2015.

Internet: Türkiye Cumhuriyeti Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2014 Faaliyet Raporu. *Ankara*, URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.enerji.gov.tr%2FFile%2F%3Fpath%3DROOT%252F1%252FDocuments%252FFaaliyet%2BRaporu%252F-SON-2014_faaliyet_raporu_21nisan_sunum.pdf&date=2015-12-01, Son Erişim Tarihi: 02.12.2015.

Internet: LAZARD. Levelized Cost Of Energy Analysis — Version 6.0. *Newyork*.URL:<http://www.webcitation.org/query?url=https%3A%2F%2Fwww.misoenergy.org%2FLibrary%2FRepository%2FMeeting%2520Material%2FStakeholder%2FPAC%2F2012%2F20121221%2F20121221%2520PAC%2520Supplemental%2520Levelized%2520Cost%2520of%2520Energy%2520Analysis.pdf&date=2015-11-29>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet: Materials&Energy Research Institute Tokyo (2006). Direct Borohydride Fuel Cell. *Tokyo*, URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.hydrogen.co.jp%2Fmerit%2FR%26D%2FR%26D_Main.html&date=2015-11-29, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Internet: Independent Statistics & Analysis Updated Capital Cost Estimates for Utility Scale Electricity Generating Plants . *Washington, DC*. URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.eia.gov%2Fforecasts%2Fcapitalcost%2Fpdf%2Fupdated_capcost.pdf&date=2015-11-29, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

İnternet: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.boren.gov.tr%2Ftr%2Fbor%2Fbor-rezervleri&date=2015-12-17>, Son Erişim Tarihi:
 29.11.2015.

İnternet: URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.enerji.gov.tr%2FFile%2F%3Fpath%3DROOT%252F1%252FDocuments%252FSekt%25C3%25B6r%2BRaporu%252FBOR%2BSEKT%25C3%2596R%2BRAPORU%2B2013%2Bdocx.pdf&date=2015-12-17>, Son Erişim Tarihi: 29.11.2015.

Kaya, S., Gürü M., Ar İ. (2011). Synthesis of Magnesium Borohydride from Its Elements and Usage in the Hydrogen Cycle, *Energy Sources, Part A*, 33, 2157–2170.

Kaya, K., Koç, E. (2015). Enerji Üretim Santralleri Maliyet Analizi, *Mühendis ve makine*, 660 (56), 61-68.

Kaya, S. (2005). *Magnezyum Borhidrür Sentezi ve Hidrojen Çevriminde kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kleiner, K. (2005). The Fuel of the Future, *New Scientist Magazine*, 2522, 22-34.

Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S. (2004). Hydrogen Generation by Hydrolysis Reaction of Lithium Borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1213-1217.

Krisnan, P., Yang, T.H., Lee, W.Y., Kim, C.S. (2005). PtRu-LiCoO₂ an Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solution, *Journal of Power Sources*, 143, 17-23.

Levy, A.J., Brown, B., Lyons, C.J. (1960). Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride, *Ind. Eng. Chem.* 52, 211, 69-86.

Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H., Suda, S. (2003). Preparation Of Sodium Borohydride By The Reaction Of MgH₂ with Dehydrated Borax Through Ball Milling at Room Temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 349, 232-236.

Pena-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G., Raj, R. (2007). A Picoscale Catalyst for Hydrogen Generation from NaBH₄ for Fuel Cells". *Journal of Power Sources*, 165, 315-323.

Petrucchi, R.H., Hanvood, W.S., Herring. F.G. (2011). *Genel Kimya: ilkeler ve Modern Uygulamalar-2*, 8. Baskı. (Çev. T. Uyar ve S. Aksoy). Ankara: Palme Yayıncılık. (Eserin orijinali 2002'de yayımlandı). 80-90.

Retnamma, R., Novais, A.Q., Rangel, C.M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 16, 9772-9790.

- Ross, D.K. (2006). Hydrogen Storage: The Major Technological Barrier to the Development of Hydrogen Fuel Cell Cars, *Vacuum*, 80, 1084-1089.
- Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği. (1998). *21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi* (T/98-12/239). İstanbul: TÜSİAD, 201-213.
- Uslu T. (2007). *Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması*, TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu - Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye Gerçeği, Ankara, 433-450.
- Usta, Ö. (2011). *Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Borhidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Veziroğlu, T.N. (2000). Enerji, Eğitim ve Türkiye'nin Ekonomik Kalkınması. *Konf. Raporları*, Ankara.
- Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q. (2008). Carbon-supported Cobalt Catalyst for Hydrogen Generation from Alkaline Sodium Borohydride Solution, *Journal of Power Sources*, 182, 616-620.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B. (2006). Hydrogen Generation Utilizing Alkaline Sodium Borohydride Solution and Supported Cobalt Catalyst, *Journal of Power Sources*, 64(2), 544-548.
- Zhang, J., Zheng, Y., Gore, J.G., Mudawar, I., Fisher, T.S. (2007). 1 kWe Sodium Borohydride Hydrogen System. Part II: Reactor Modeling, *Journal of Power Sources*, 170, 150-159.

EKLER

EK-1. 8000M Marka Speks değirmen ve özel imalat 2'li speks tipi değirmen



Resim 1.1. 8000M Marka Speks tipi değirmen ve özel imalat ikili speks tipi değirmen

EK-2. Jasco 480 plus marka FT-IR cihazı



Resim 2.1. Jasco 480 plus marka FT-IR cihazı

EK-3. Plas-Labs simplicity 888 marka kontrollü atmosfer cihazı



Resim 3.1. Plas-Labs simplicity 888 marka kontrollü atmosfer cihazı

EK-4. Graseby specac marka pres cihazı



Resim 4.1. Graseby specac marka pres cihazı

EK-5. Protherm marka kül fırını



Resim 5.1. Protherm marka kül fırını

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARABULUT, Ahmet Fırat
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 29.05.1980, Kahta
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 582 35 44
 Faks : 0 (312) 230 84 34
 e-mail : afkarabulut@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Yüksek lisans	Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2008
Lisans	Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2004
Lise	Nevşehir Lisesi	1997

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2006	Tetra Kim. Mad. Tic. İhr. Ltd. Şti. Gaziantep	İşletme Md.
2006-2009	KÖKSAN Pet&Preform A.Ş., Gaziantep	Üretim Planlama Md.
2009-2010	Osmaniye Korkut Ata Üni. Kimya Müh.	Araştırma Görevlisi
2010-Halen	Gazi Üniversitesi Kimya Müh.	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- Karabulut, A.F., Guru, M., Boynuegri, T.A., Aydın, M.Y. (2015). Synthesis of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ from Synthetic Colemanite by Mechanochemical Reaction, *3th European Conference on Renewable Energy Systems*, Antalya.
- Guru, M., Karabulut, A.F., Aydın, M.Y., Bilici, İ. (2015). Processing of Fireproof and High Temperature Durable Particleboard from Rice Husk, *High Temperature Materials and Processes*, 34(6), 599-604.
- Şahin, A., Karabulut, A.F., Ar, İ. (2014). Coating of Composite Membrane Surface With Platin Catalayst by Electroless Plating (ELP) Technique and Fuel Cell Performance Tests, *5th National Catalysis Conference*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Karabulut, A.F., Şahin, A., Taşdemir, H.M., Aydın Y. (2014). Selülozik Polimerik Ahşap Kompozit Malzemeye Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması, *11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir.
- Şahin, A., Karabulut, A.F., Taşdemir, H.M., Gürü M. (2013). Processing of phenol-formaldehyde-based particle board from the peach nutshell, *1st International Symposium on Plastic and Rubber Technologies and Exhibition*, Ankara.
- Gürü, M., Bilici İ., Karabulut, A.F. (2012). Processing of particleboard from waste peanut shells, *International Conference of Ecosystems (ICE) Essays on Ecosystem and Environmental Research* Tirana-Albania



GAZİ GELECEKTİR..