

**TUZ BİLEŞİKLERİNDEN BORHİDRÜR
SENTEZİ ve KATALİTİK
DEHİDROJENASYONU**

Murat BİLEN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Şubat 2012
ANKARA**

Murat BİLEN tarafından hazırlanan ‘TUZ BİLEŞİKLERİNDEN BORHİDRÜR SENTEZİ ve KATALİTİK DEHİDROJENASYONU’ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

.....

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Atilla MURATHAN

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ali Y. BİLGESU

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Prof.Dr. H.Mehmet Şahin

.....

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Muzaffer BALBAŞI

.....

Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 09/02/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Murat BİLEN

**TUZ BİLEŞİKLERİNDEN BORHİDRÜR SENTEZİ ve KATALİTİK
DEHİDROJENASYONU
(Doktora Tezi)**

MURAT BİLEN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2012**

ÖZET

Günümüzde gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin en önemli gereksinimi enerjidir. Fosil enerji kaynaklarının sonlu olması yüzünden temiz enerji kaynakları arayışı kaçınılmazdır. Bu sebeple hidrojen gelecekte dikkate alınması gereken en önemli ve kayda değer bir enerji kaynağıdır. Hidrojenin üretimi konusunda sorun yaşanmazken, depolanması alanında bazı sorunlar varlığını sürdürmektedir. Hidrojenin depolanmasında kimyasal bileşikler arasında metal borhidrürler büyük öneme sahiptir.

Bu araştırmada mekanokimyasal yöntemle daha önce literatürde denenmemiş NaCl, KCl, KBO₂, LiBO₂ ve B₂O₃ yüksek enerji çarpımlı reaktörde MgH₂ ile reaksiyona sokularak yüksek sıcaklık ve basınç olmadan inert (Ar) atmosfer altında metal bor hidrürler (MBH₄) sentezlendi. Katı faz reaksiyonu ile 300, 600, 800 ve 1000 dakika reaksiyon sürelerinde ve farklı stokiometrik MgH₂/tuz bileşikleri 0,65; 1; 1,3; oranlarında reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen karışımların saflaştırılmasında çözücü olarak etilendiamin kullanıldı. Saflaştırılan MBH₄ ve yan ürünler FT-IR ve XRD analizleri ile karakterize edilerek saf NaBH₄, KBH₄ ve LiBH₄ üretimi gerçekleştirildi. Daha sonra NaBH₄'den hidrojen geri kazanımı için daha önce literatürde denenmemiş olan aktif merkezi CoI₂ olan aktif karbon destekli katalizörler geliştirildi. Dehidrojenasyon işleminde % 20, % 30, % 40 ve % 45 CoI₂ içerikli

katalizörlerin H_2 çıkış hızları ve dayanımları belirlendi. Katalizörlerin yüzey özelliklerinin ve elementel içeriklerinin belirlenmesi için SEM-EDS ve BET analizleri yapıldı. Ayrıca dehidrojenasyon için geliştirilen % 20, % 30 ve % 40 CoI_2 içeren katalizörlerin fiziksel dayanımları ve çevrim sayıları tespit edildi. % 20 CoI_2 28 deneme sonra deaktive oldu. % 30 CoI_2 ve % 40 CoI_2 katalizörleri aktivasyonu devam ederken analizler için 300 deneme sonunda çalışmalar sonlandırıldı. % 45 CoI_2 katalizörü ise çalışmaların ilk başında bazik çözelti içinde çatlayarak dağılma gösterdiği için çalışmalar gerçekleştirilmedi. H_2 çıkış hızı en yüksek % 40 CoI_2 katalizöründe gerçekleştiği tespit edildi. % 40 CoI_2 içeren katalizör ile $NaBH_4$, KBH_4 ve $LiBH_4$ 'e ait 20-70 °C aralığında 8 farklı sıcaklıkta kinetik özellikleri incelenerek aktivasyon enerjileri hesaplandı. 20-70 °C aralığında, % 40 CoI_2 içeren katalizörle yapılan kinetik çalışmaları sonucunda; CoI_2 ile yapılan dehidrojenasyon çalışmaları $NaBH_4$ için literatürle benzerlik göstererek hidrojen çıkış hızı 111-917 ml/dakika.g(katalizör), KBH_4 için 40,7-754,3 ml/dakika.g(katalizör), $LiBH_4$ için 12,7-653,9 ml/dakika.g(katalizör), hızları tayin edildi. Çalışmalarda $NaBH_4$ için 20-70 °C aralığında 0. derece reaksiyon derecesi ve literatürde 50 kJ/mol makul sayılan aktivasyon enerjisinden daha düşük oranda 36,63 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edildi. Yine KBH_4 ve $LiBH_4$ için de düşük aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. KBH_4 düşük sıcaklıklarda 0. derece reaksiyon 25,46 kJ/mol, yüksek sıcaklık için 1. derece ve 49,13 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplandı. $LiBH_4$ için sıfırıncı derece reaksiyon 53,16kJ/mol aktivasyon enerjisi tespit edildi.

Bilim Kodu : 912.1.092
Anahtar Kelimeler :Sodyum borhidrür, lityum borhidrür, potasyum borhidrür, mekanokimyasal reaksiyon, hidrojen, katalizör.
Sayfa Adedi : 149
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Metin GÜRÜ

SYNTHESIS OF BOROHYDRIDE FROM SALINE COMPOUNDS AND ITS CATALYTIC DEHYDROGENATION

(Ph.D. Thesis)

Murat BİLEN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

February 2012

ABSTRACT

Today, the most important necessity of developing and developed countries is energy. Since the fossil energy resources are finite, it is inevitable to seek clean energy resources. Therefore, hydrogen is the most important and noteworthy energy resource which should be taken into account in the future. While there is no problem about production of hydrogen, there are still some problems are existing in the extent of its storage. The metal borohydrides have great significance to store hydrogen among chemical compounds.

In this research, metal borohydrides (MBH_4) were produced with mechanochemical method by means of reacting NaCl , KBO_2 and LiBO_2 with MgH_2 and B_2O_3 at high energy infect reactor, having no high temperature and pressure, under inert (Ar) atmosphere and this has not been indicated in the literature yet. Solid phase reactions have been performed with different reaction times, 300, 600, 800 and 1000 minutes and different stoichiometric ratios, 0.65, 1, 1.3. Etilendiamine was used as a solvent for purification of the obtained mixture. The pure NaBH_4 , KBH_4 and LiBH_4 were produced and purified MBH_4 and by-products was characterized with FT-IR and XRD analyses. Later, activated carbon-supported catalysts whose active center is CoI_2 were developed in order to recovery of hydrogen from NaBH_4 which has not been tried in the

literature. H_2 exit rate and strength of catalyses having 20 %, 30 %, 40 % and 45 % CoI_2 are determined in dehydrogenation process. SEM-EDS and BET analyses were performed to determine surface characteristics and elemental contents of catalyses. Furthermore, physical strenght and cycle numbers of catalysts which were developed for dehydrogenation and having 20 %, 30 % and 40 % CoI_2 were determined. Catalyst that contains 20 % CoI_2 was deactivated after 28 experiments (attempts). While activation of 30 % CoI_2 and 40 % CoI_2 catalysts were continuing, the works were ended after 300 experiments in order to perform analyses. As 45 % CoI_2 catalyst was showing dispersion and fracture into base solution in the beginning of studies, the experiments with 45 % CoI_2 were not performed. The highest H_2 exit rate was determined at 40 % CoI_2 catalyst. The activation energies of $NaBH_4$, KBH_4 and $LiBH_4$ was calculated by use of catalyst having 40 % CoI_2 at 8 different temperatures ranging 20 – 70 °C. As a result of kinetic studies performed with catalyst having 40 % CoI_2 at 20 – 70 °C, hydrogen exit rates of $NaBH_4$, KBH_4 , and $LiBH_4$ were identified as 111 - 917 ml/min.g(catalyst), 40.7 - 754.3 ml/min.g(catalyst), 12.7 - 653.9 ml/min.g(catalyst) respectively by means of CoI_2 dehydrogenation process whose values are similar to literature data. In these studies, activation energy of $NaBH_4$ was obtained as 36.63 kJ/mole which is lesser than the literature values of 50 kJ/mole. Also, zeroth-order reaction temperature at 20 – 70 °C was obtained lower than the literature data. Moreover, lower activation energies for KBH_4 and $LiBH_4$ were obtained. zeroth-order reaction activation energy of KBH_4 was calculated as 25.46 kJ/mole at low temperatures and its first-order reaction activation energy was calculated as 49.13 kJ/mole at high temperature. zeroth-order reaction activation energy of $LiBH_4$ was determined as 53.16 kJ/mole subsequently.

Science Code	: 912.1.092
Keywords	:Sodium borohydride, litium borohydride, potassium borohydride, mechanochemical reaction, hydrogen, catalyst.
Page Number	: 149
Adviser	: Prof. Dr. Metin GÜRÜ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarından dolayı değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaşamımın her döneminde bu günlere gelmemizde en büyük katkısı olan anneme ve abilerim Selçuk ve Serdar Bilen'e ayrıca her türlü desteği veren fedakar eşim Burçin BİLEN, oğlum Mahmut Eren'e ve ayrıca tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi ve sonsuz sevgilerimi sunarım.

Çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Çetin Çakanyıldırım, Özge Usta'ya emeklerinden dolayı Mehtap Tombakoğlu ve Recep Güneş'e de teşekkür ederim.

Ayrıca Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi ile yaptığımız ortak çalışmada imkanlarını kullandığım kurumum Etimaden İşletmeleri'ne de teşekkürleri bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Hidrojen	7
2.2. Metal Bor Hidrürler	15
2.2.1. Metal hidrürlerin üretim yöntemleri	18
2.2.2. Metal hidrürlerden hidrojen açığa çıkarılması	19
2.3. Dehidrojenasyon	20
2.4. Yakıt Pilleri	29
2.5. Enerji Hammaddesi Bor	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1. Cihaz ve Malzemeler	41
3.2. Metal Bor Hidrür Üretim Yöntemi	41
3.3. Tuzlardan (KCl, NaCl) KBH_4 ve NaBH_4 Üretim Çalışmaları	45
3.4. Metaboratlardan (KBO_2 , LiBO_2) KBH_4 ve LiBH_4 Üretim Çalışmaları	46
3.5. Saflaştırma	47
3.6. Katalitik Dehidrojenasyon Katalizörün Geliştirilmesi	50
3.6.1. NaBH_4 , KBH_4 ve LiBH_4 kinetik çalışmaları	54

Sayfa

4. SONUÇ ve TARTIŞMA	56
4.1. Mekano kimyasal Yöntemle NaCl'den NaBH ₄ Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu.....	56
4.1.1. FT/IR ve XRD Sonuçları.....	65
4.1.2. Saflaştırma sonuçları	66
4.1.3. CoI ₂ Katalizör geliştirilmesi ve deneysel çalışma sonuçları	68
4.1.4. EDS sonuçları.....	78
4.1.5. NaBH ₄ Kinetik Çalışma Sonuçları.....	81
4.2. Mekano kimyasal Yöntemle KCl'den KBH ₄ Eldesi	84
4.2.1. FT/IR ve XRD sonuçları	93
4.2.2. Saflaştırma Sonuçları	94
4.3. Mekano kimyasal Yöntemle KBO ₂ 'den KBH ₄ Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu.....	95
4.3.1. FT/IR ve XRD sonuçları	106
4.3.2. Saflaştırma sonuçları	107
4.3.3. KBH ₄ kinetik çalışma sonuçları	109
4.4. Mekano kimyasal Yöntemle LiBO ₂ 'den LiBH ₄ Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu.....	110
4.4.1. FT/IR ve XRD Analiz sonuçları.....	120
4.4.2. Saflaştırma sonuçları	122
4.4.3. LiBH ₄ Kinetik çalışma sonuçları.....	123
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ve ÖNERİLER	126
KAYNAKLAR	129

Sayfa

EKLER.....	137
Ek-1. Tepkimelerin termodinamik analizi	138
Ek-2. $\text{KBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{KBH}_4 + 2\text{MgO}$ Termodinamik verileri	139
Ek-3. $\text{LiBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{LiBH}_4 + 2\text{MgO}$ Termodinamik verileri	140
Ek-4. $2\text{KCl} + 4\text{MgH}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ Termodinamik verileri....	141
Ek-5. $2\text{NaCl} + 4\text{MgH}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ Termodinamik verileri .	142
Ek-6. Kullanılan Cihaz Resimleri	143
Ek-6 .(Devamı)Kullanılan Cihaz Resimleri.....	144
ÖZGEÇMİŞ	145

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hydrogen on Demand™ sistemiyle hidrojen üretimi	33
Şekil 2.2. DBF'deki teorik elektrot reaksiyonları	35
Şekil 2.3. Metallerin açığa çıkardığı enerji miktarları	38
Şekil 3.1. Tuzlardan metal borhidrür üretimi ve hidrojen döngüsü	46
Şekil 3.2. Metaborattan metal borhidrür üretimi ve hidrojen döngüsü	47
Şekil 3.3. Dehidrojenasyon düzeneği	54
Şekil 4.1. NaCl FT/IR incelemeleri.	58
Şekil 4.2. NaCl FT/IR incelemeleri.	59
Şekil 4.3. NaCl FT/IR Grafikleri	62
Şekil 4.4. NaCl XRD incelemesi.	63
Şekil 4.5. NaCl XRD incelemesi.	64
Şekil 4.6. Orjinal NaBH ₄ ve 1000 dakika 1 orandaki üretilen NaCl ürün	66
Şekil 4.7. NaCl reaksiyon ürünü NaBH ₄ saflaştırma XRD grafiği	67
Şekil 4.8. NaCl reaksiyon yan ürün saflaştırma XRD grafiği	68
Şekil 4.9. % 20 Aktif madde (CoI ₂) içeren katalizör dayanım denemeleri	70
Şekil 4.10. % 30 Aktif madde (CoI ₂) içeren katalizör dayanım denemeleri	71
Şekil 4.11. % 40 Aktif madde (CoI ₂) içeren katalizör dayanım denemeleri	72
Şekil 4.12. % 20 CoI ₂ katalizör kullanım öncesi ve sonrası SEM resimleri	75
Şekil 4.13. % 30 CoI ₂ katalizör kullanım öncesi ve sonrası SEM resimleri,	76
Şekil 4.14. % 40 CoI ₂ katalizör kullanım öncesi ve sonrası SEM resimleri	77
Şekil 4.15. % 30 CoI ₂ katalizör 300 deneme sonrası EDS incelemeleri	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.16. % 40 CoI ₂ katalizör 300 deneme sonrası EDS incelemeleri	80
Şekil 4.17. Cao-Ca-Zaman grafiği	81
Şekil 4.18. lnk-1/T grafiği	82
Şekil 4.19. KCl FT/IR incelemesi	86
Şekil 4.20. KCl FT/IR incelemesi	87
Şekil 4.21. KCl FT/IR grafikleri	90
Şekil 4.22. KCl XRD incelmesi	91
Şekil 4.23. KCl XRD incelmesi	92
Şekil 4.24. Orjinal KBH ₄ ve 1000 dakika 1:1 orandaki üretilen ürün	94
Şekil 4.25. KCl ile başlanan reaksiyon yan ürün XRD grafiği	95
Şekil 4.26. KBO ₂ .1,5H ₂ O DTA/TG garfiği	96
Şekil 4.27. KBO ₂ FT/IR incelemesi	98
Şekil 4.28. KBO ₂ FT/IR incelemesi	100
Şekil 4.29. KBO ₂ FT/IR Grafikleri	103
Şekil 4.30. KBO ₂ XRD incelemesi	104
Şekil 4.31. KBO ₂ XRD incelemesi	105
Şekil 4.32. Orjinal KBH ₄ ve 1000 dakika 1,3 orandaki üretilen ürün	106
Şekil 4.33. KBO ₂ ile başlanan reaksiyon ürün KBH ₄ XRD grafiği	108
Şekil 4.34. KBO ₂ ile başlanan reaksiyon yan ürünü KBH ₄ XRD grafiği	108
Şekil 4.35. Cao-Ca-zaman grafiği	109
Şekil 4.36. ln(CAo/CA)-zaman grafiği	109
Şekil 4.37. lnk-1/T grafiği a) Düşük sıcaklık, b) Yüksek sıcaklık	110
Şekil 4.38. LiBO ₂ .2H ₂ O DTA/TG grafiği	111

Şekil	Sayfa
Şekil 4.39. LiBO ₂ FT/IR incelemesi.	113
Şekil 4.40. LiBO ₂ FT/IR incelemesi.	114
Şekil 4.41. LiBO ₂ FT/IR grafikleri	117
Şekil 4.42. LiBO ₂ XRD incelemesi.....	118
Şekil 4.43. LiBO ₂ XRD incelemesi.....	119
Şekil 4.44. Orjinal LiBH ₄ ve 800 dakika 1,3 orandaki üretilen ürün	121
Şekil 4.45. LiBO ₂ ile başlanan reaksiyon ürünü LiBH ₄ XRD grafiği.....	123
Şekil 4.46. LiBO ₂ ile başlanan reaksiyonda oluşan yan ürünün XRD grafiği	123
Şekil 4.47. Cao-Ca-Zaman grafiği	124
Şekil 4.48. lnk-1/T grafiği.....	124
Şekil 5.1. NaBH ₄ , LiBH ₄ ve KBH ₄ hidrojen çıkış hızları.....	128

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen yakıtın ulaşması gereken hedefler	8
Çizelge 2.2. Farklı fosil yakıtların karbon içerikleri ve ısı	9
Çizelge 2.3. Bazı kompleks hidrürlerin özellikleri	15
Çizelge 2.4. Hidrojen enerjisi sistemlerinden beklentiler	22
Çizelge 2.5. Metal tuzlarının performansı.....	26
Çizelge 2.6. Bazı metal katalizörlerin hidroliz için kinetik modelleri	28
Çizelge 2.7. Bir araç için gereken yakıt ve oluşan atık miktarları	39
Çizelge 3.1. NaBH_4 çözünürlüğü (g NaBH_4 /100 g çözücü).....	49
Çizelge 3.2. Hazırlanan katalizörler için reaktöre yüklenen girdi miktarları.....	53
Çizelge 3.3. Dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan madde miktarları.	53
Çizelge 3.4. Çalışmalarda kullanılan kimyasal miktarları	55
Çizelge 4.1. NaCl stokiyometrik denklemi ve oranlar	56
Çizelge 4.2. NaCl deney kodları ve deney parametreleri.....	57
Çizelge 4.3. MgH_2/NaCl FTIR verileri	60
Çizelge 4.4. NaCl -zaman FTIR verileri	60
Çizelge 4.5. Geliştirilen katalizörün kullanım öncesi ve sonrası BET analizi.....	69
Çizelge 4.6. KCl stokiyometrik denklemi ve oranlar.....	84
Çizelge 4.7. KCl deney kodları ve deney parametreleri	85
Çizelge 4.8. MgH_2/KCl FTIR verileri	88
Çizelge 4.9. KCl -zaman FTIR verileri.....	88
Çizelge 4.10. KBO_2 stokiyometrik denklemi ve oranlar	95
Çizelge 4.11. KBO_2 deney kodları ve deney parametreleri.....	96

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.12. MgH ₂ /KBO ₂ FTIR verileri	100
Çizelge 4.13. KBO ₂ -zaman FTIR verileri	101
Çizelge 4.14. LiBO ₂ stokiyometrik denklemi ve oranlar	110
Çizelge 4.15. LiBO ₂ deney kodları ve deney parametreleri.....	111
Çizelge 4.16. MgH ₂ /LiBO ₂ FTIR verileri.....	114
Çizelge 4.17. MgH ₂ /LiBO ₂ FTIR verileri.....	114

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
$t_{1/2}$	Yarılanma süresi
C_p^o	Özgül ısı, kJ/mol.K
A	Özgül ısı 1. katsayısı
B	Özgül ısı 2. katsayısı
C	Özgül ısı 3. katsayısı
D	Özgül ısı 4. katsayısı
E	Özgül ısı 5. katsayısı
F	Özgül ısı 6. katsayısı
H	Özgül ısı 7. katsayısı
T	Sıcaklık, K
R	İdeal gaz sabiti, l.atm/mol.K
S^o	Entropi, kJ/mol.K
H^o	Entalpi, kJ/mol
G^o	Gibbs serbest enerjisi, kJ/mol
K_p	Denge sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
EDS	Enerji dağılım x-ray spektroskopisi
FT-IR	Founer transform infrared spektroskopisi
MBH₄	Metal borhidrür
OECD	Gelişmekte olan Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
PEM	Proton değişim membran
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik analiz
XRD	X-ışını kırınımı
XRF	X-ışını floresansı

1. GİRİŞ

Enerji, insana yönelik tüm faaliyetlerin ve üretim basamaklarının gerçekleşmesi için gerekli temel kaynaktır. Sürdürülebilir kalkınmanın ekonomik, sosyal ve çevresel boyutlarının tartışılmasında önemli bir faktördür. İnsanlığın gelişimi ile birlikte enerji ihtiyacı da sürekli olarak artmaktadır. Günümüzde gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin en önemli gereksinimi enerjidir. Her ne kadar tam bir ölçüt olmasa da ülkelerin gelişmişlik düzeyleri, üretilen ve tükettikleri enerji ile ölçülür.

Kömür, petrol gibi fosil enerji kaynakları, hidrolik enerji (su gücü) ve nükleer enerji günümüz dünyasında en yaygın olarak kullanılan enerji kaynaklarıdır. Fosil ve nükleer yakıtların doğaya ve dolayısıyla insana verdiği zararları artık herkes tarafından bilinmektedir. Fosil kaynakların da çevresel etkileri ve rezervinin sonlu olması yüzünden, çevre dostu ve temiz enerji kaynakları arayışı kaçınılmazdır. İşte bu nedenle yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusundaki çalışmalar ve araştırmalar oldukça önemli olup, kaynağı sınırlı olan fosil yakıtlara bir alternatif olması yönünden de ayrıca bir anlam kazanmaktadır. Enerji kullanımını incelediğimizde çoğunlukla; ısı (ısıtma, sanayi vs.), ışık (aydınlatma vs.) ve kinetik enerji (otomobil, motorlar, hareket enerjisi vs.) formunda tüketildiğini görürüz. Fosil ve nükleer yakıtların çevresel etkileri, insana verdiği zararlar ve rezervinin sonlu olması yüzünden, çevre dostu ve temiz enerji kaynakları arayışı kaçınılmazdır. İşte burada hidrojen enerjisi devreye girmektedir. Hidrojenin, kullanıldığı teknolojilerde verimi yükseltmesi ve düşük kirletici etkisinin olması sebebiyle gelecekte dikkate alınması gereken en önemli ve kayda değer bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Hidrojen enerjisi kullanılmasını gerektiren başlıca iki neden olup, birincisi fosil yakıtların yanması sonucu çevreye verdiği zararlar, diğeri de petrol, doğal gaz gibi akışkan yakıtların, bilinen üretilebilir rezerv ömürlerinin insan ömrüyle kıyaslanabilecek boyuta düşmüş olmasıdır. Bu sebeple yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları konusundaki çalışmalar ve araştırmalar oldukça önemli olup, kaynağı sınırlı olan fosil yakıtlara bir alternatif olması yönünden de ayrıca bir anlam kazanmaktadır.

Hidrojenin üretimi konusunda sorun yaşanmazken, depolanması alanında bazı sorunlar varlığını sürdürmektedir. Hali hazırda kullanılan sistemler arasında; sıvı fazda, yüksek basınç altında, aktif karbonda ve bazı kimyasal yapılar içerisinde hidrojenin depolanmasına yönelik teknikler vardır. Gerek hidrojenin yapısı gerekse termodinamik zorunluluklar hidrojenin kimyasal yapılar içerisinde saklanması avantajlı kılmaktadır. Bu kimyasal bileşikler arasında metal borhidrürler büyük öneme sahiptir.

Bu araştırmada mekanokimyasal yöntemle literatürde daha önce denenmemiş olan NaCl, KCl, KBO₂, LiBO₂ ve B₂O₃ yüksek çarpımlı reaktörde MgH₂ ile reaksiyona sokularak yüksek sıcaklık ve basınç olmadan inert (Ar) atmosfer altında metal borhidrürler (MBH₄) üretilmiştir. Katı-katı faz reaksiyonu ile farklı sürelerde ve farklı stokiometrik MgH₂ oranlarında reaksiyon gerçekleştirildi. Elde edilen karışımların saflaştırılmasında etilendiamin kullanıldı. Saflaştırılan MBH₄ ve yan ürünler FT-IR ve XRD analizleri ile karakterize edilerek NaBH₄, KBH₄ ve LiBH₄ üretimi gerçekleştirildi. Uyguladığımız yüksek çarpımlı mekanokimyasal reaksiyon diğer metal bor hidrür yöntemlerine göre daha düşük üretim maliyeti ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Fakat üretim kapasite açısından düşük bir yöntemdir. Bu üretim yönteminin uygun yüksek çarpımlı reaktörlerin geliştirilmesi, mevcut bilinen yöntemlerden daha ucuz ve daha avantajlı metal bor hidrür üretimini sağlayacaktır.

Çalışmalarda daha sonra NaBH₄'den hidrojen geri kazanım için literatürde denememiş olan aktif merkezi CoI₂ olan aktif karbon destekli katalizör geliştirildi. Dehidrojenasyon işleminde % 20, % 30, % 40 ve % 45 CoI₂ içerikli katalizörlerin H₂ çıkış hızları ve dayanımları belirlendi. Katalizörlerin yüzey özelliklerinin ve elementel içeriklerinin belirlenmesi için SEM-EDS ve BET analizleri yapıldı. Ayrıca dehidrojenasyon için geliştirilen % 20, % 30 ve % 40 CoI₂ içeren katalizörlerin fiziksel dayanımları ve çevrim sayıları tespit edildi. Literatürde katalizörlerin dayanımı yönelik çalışmalara pek raslanmamaktadır. % 20 CoI₂ 28 deneme sonra deaktive oldu ve çalışmalar sonlandırıldı. % 30 CoI₂ ve % 40 CoI₂ içeren

katalizörlerde ise 300 deneme sonunda aktifliği devam ederken çalışmalar analizler için sonlandırıldı. % 45 CoI_2 katalizörü ise çalışmaların ilk başında NaOH çözeltisinde çatlayarak dağılma gösterdiği tespit edildi. H_2 çıkış hızı en yüksek % 40 CoI_2 katalizöründe gerçekleşti. % 40 CoI_2 içeren katalizörle ile NaBH_4 , KBH_4 ve LiBH_4 'e ait 20-70 °C aralığında kinetik özellikler incelenerek literatürde yapılan benzer çalışmalardan daha düşük aktivasyon enerjileri hesaplandı.

2. GENEL BİLGİ ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dünya enerji sistemi, oldukça karmaşıklaşan ve öngörülerin sürekli alt üst olduğu bir dönemi yaşamaktadır. Bu nedenle de, petrol ve doğal gaz dışındaki kaynaklara yönelik arayışlar yoğunluk kazanırken, özellikle kömür ve nükleere dönük beklentiler, önceki yıllara kıyasla önemli artış göstermektedir.

2005-2030 yılları arasında dünya enerji talebinin yaklaşık % 50 artması beklenmektedir. Gelişmekte olan Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) dışı ülkelerde talep artışının % 84 olarak gerçekleşeceği, buna karşın OECD ülkelerinde bu artışın % 19 düzeyinde kalacağı tahmin edilmektedir. Söz konusu dönemde OECD dışı ülkelerdeki yıllık ortalama ekonomik büyüme oranının % 5,2; OECD ülkelerinde ise % 2,3 olması beklenmektedir. 2030'da OECD dışı ülkelerin talebinin OECD talebinden % 43 fazla olacağı öngörülmektedir. Çin'in enerji tüketiminin 2017'de ABD'yi geçmesi beklenmektedir. 2030'da ise Çin'in enerji tüketiminin ABD'den % 32 fazla olacağı öngörülmektedir.

Kömür, doğal gaz ve petrol enerji tüketiminin önemli bileşenidir. Özellikle doğal gaz son yılların hızla büyüyen enerji kaynağı olarak tüketimde vazgeçilmez bir yere oturmuştur. 2007 yılında dünyada birincil enerji tüketimi, 11,1 milyar ton petrol eşdeğeri olarak gerçekleşmiştir. Bunun 3,95 milyar tonu petrol, 2,64 milyar ton petrol eşdeğeri doğal gaz, 3,18 milyar ton petrol eşdeğeri kömür, 622 milyon ton petrol eşdeğeri nükleer ve 709 milyon ton petrol eşdeğeri de hidroelektrikle karşılanmıştır.

Enerji piyasalarını temelden etkileyen bir diğer önemli parametre, küresel ısınma olgusudur. Bu alanda farklı görüşler olmakla birlikte, özellikle fosil yakıtların üretim ve tüketimleri sürecinde atmosfere yayılan karbon emisyonlarının yol açtığı öne sürülen küresel ısınma ve iklim değişikliğine karşı, geniş bir küresel tepkinin olduğu söylenebilir. Bu tepkiler, Kyoto Protokolü'nü imzalamamakta direnen

Ülkelerin yönetimleri üzerinde artan bir baskı oluştururken, bir yandan da fosil yakıtlar dışındaki kaynaklara yönelik arayışların bir diğerk nedenini oluşturmaktadır.

Fosil yakıtlar en az 2030 yılına kadar enerji sektöründeki hâkimiyetlerini korumaya devam edecektir. Dünyanın üzerinde önemle durduğu diğerk bir olgu da fosil yakıtların üretim ve tüketimleri sürecinde atmosfere yayılan karbon emisyonlarının yol açtığı küresel ısınma ve iklim değişikliğinin beklenen etkileridir. Bu nedenle enerji sektöründe değişim yaratan bir süreci tetikleyen geniş bir küresel tepki oluşmuştur. 2009 Kasım'ında Kopenhag'da toplanan Uluslararası Konferans, 2012 yılı sonrası için karbon salınımları konusundaki küresel mutabakatın sağlanabilmesi için, önemli bir aşama olarak tanımlanmaktadır. Bu dönemde karbon ticareti, enerji piyasalarının yeni ve önemli bir unsuru olarak öne çıkarken, temiz kömür yakma teknolojileri, kömürden sıvı yakıt eldesi, karbon tutma ve yenilenebilir enerji gibi yeni teknolojilere yatırımlar, AR-GE destekleri ile verimlilik yatırımlarında önemli hareketlenmeler gözlemlenmiştir.

Fosil yakıtların kullanımı nedeniyle oluşan iklim değişikliği etkilerini azaltmak için çeşitli stratejiler geliştirilmekte ve çeşitli alternatif enerji kaynakları üzerinde çalışmalar sürdürülmektedir. Bu kaynakları güneş, dalga, rüzgâr ve jeotermal enerjisi olarak tanımlayabiliriz. Bu türdeki kaynaklar evre ile tamamen uyumlu olmalarından ve fosil yakıtlar gibi kirlilik yaratmadıklarından dolayı kamuoyu tarafından kabul görmektedir. Fakat bu tür enerji kaynaklarının devamlılıkları ve sağladıkları g miktarları konusunda çözülmesi gereken belirsizlikler bulunmaktadır.

Enerji iki ayrı kategoride ele alınmaktadır:

1.Birincil enerji kaynakları:

Fosil nükleer ve yenilenebilir enerjiler kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlar, nükleer enerji ve su, jeotermal, biyokütle, rüzgar ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerjilerdir.

2.Türetilmiş enerji kaynakları:

Birincil enerji kaynakları kullanılarak tüketime hazır hale getirilmiş ısı enerjisi, hidrolik enerji, elektrik enerjisi, hidrojen gibi enerji türleridir.

Her tür enerji, elde edilmesinden son kullanıcıya ulaştırılmasına kadar geçirdiği tüm aşamalarda havaya, suya, yaşayan canlılara ya da çevreye etkilerinin giderilmesi zor olan atıklarıyla zarar vermektedir. Hidrolik enerji, nehirlerle barajlar kurulmasına, barajlar da nehir kıyısında yaşayan insan topluluklarının başka yerlere göç etmesine ve nehir ekosisteminin çökmesine sebep olur. Rüzgâr ve güneş enerjisi santralleri habitatların etkilenmesi ve doğal peyzaj bütünlüğünün bozulması anlamına gelir. Biyokütle enerjisi temini için kullanılan bitkilerin yetiştirileceği tarlalar, belirli doğal alanların tarım alanına dönüştürülmesine sebep olur. Fosil yakıtların yerini nükleer enerjinin alması, düşük de olsa nükleer kaza kaygısı, hem de radyoaktif atıkların güvenli biçimde depolanması problemini karşımıza çıkarmaktadır.

Enerji ihtiyacının karşılanması konusunda günümüz araştırmaları en uygun yakıt seçeneğinin hidrojen olduğunu işaret etmektedir. Yakıt pili kullanılması sonucunda sera etkisine neden olan gazlar açığa çıkmamakta, ayrıca zararlı emisyonlar fosil yakıtlara oranla yok sayılabilecek düzeyde kalmaktadır. Yakıt pili atık olarak sadece su buharı oluşturmakla birlikte saf oksijenin kullanılmadığı sistemlerde eser miktarda azot oksitlerin oluşması da olasıdır. Hidrojenin üretimi konusunda sorun yaşanmaz iken, depolanması ve kullanılacağı yere taşınması konusunda sorunlar varlığını sürdürmektedir. Hidrojenin taşınması konusunda uygulanan yöntemler arasında

basınç altında sıkıştırma, sıvı halde saklama, aktif karbonda adsorplanma, karbon nano tüpler kullanımı, grafit nanofiber kullanımı ve hidrojen emen alaşımlar sayılabilir [Kojima ve ark, 2004, 2005]. Bu saydığımız yöntemlerde hidrojenin yapı içindeki kütleli yüzdesi 10'un altında kalmaktadır

2.1. Hidrojen

Alternatif yakıtlar arasında, "geleceğin yakıtı" olarak tanımlanan hidrojen, doğada serbest halde bulunmamaktadır. Bir diğer ifade ile, diğer bazı maddelerden elde edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle de üretim, depolama, dağıtım süreçlerinde ciddi sorunlar söz konusudur. Büyük ölçekte hidrojen temelli bir enerji ve ulaştırma sistemine geçilebilmesi, on yıllarla ifade edilen bir süreci gerekli kılmaktadır. Burada sorun sadece teknik değil, ekonomik engeller de aşılması gerekmektedir. Bugün için hidrojen, konvansiyonel yakıtlarla rekabet edecek konumda değildir. Şirketler, teknoloji geliştirme çabalarını sürdürmekte ve hidrojeni rekabet edebilir düzeye getirmeye çalışmaktadırlar. Ancak, ulaştırmada güvenilir bir yakıt olabilmesi için çok köklü dönüşümlere gereksinim vardır.

Hidrojen evrende en fazla bulunan ve doğadaki en basit atom yapısına sahip elementtir. Hidrojen çok hafif bir gaz olup, yoğunluğu havanın 1/14'ü, doğal gazın ise, 1/9'u kadardır. Atmosfer basıncında -253 °C 'a soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin 1/10'u kadar olmaktadır.

Hidrojen en verimli yakıttır. Ortalama olarak, fosil yakıtlardan %26 daha verimlidir. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen gazının ısı değeri, metre küp başına yaklaşık 12 Mega Joule olarak verilmektedir.

Hidrojen çevre problemlerine tek çözüm olarak gösterilmekte ve ülkeleri fosil yakıtlardan kurtarabilecek "bağımsızlık yakıtı" olarak da adlandırılmaktadır.

Tükenen enerji kaynaklarının alternatif olarak temiz yakıt özelliği bulunan hidrojen enerjisi dikkat çekmektedir. Hidrojenin depolanması ve yakıt pillerinin teknolojik gelişimindeki yetersizlik ise çözüm beklemektedir. Hidrojen kullanan araçların, akaryakıt kullananları aratmaması için Çizelge 2.1.'de verilen ekonomik ve performans değerlerini tutturması gerekmektedir. Ayrıca elde edilen hidrojenin bir motorda kullanılabilmesi için ek sistemlere gerek kalmadan birkaç bar basınca sahip olması önemlidir [Ross, 2006].

Çizelge 2.1. Hidrojen yakıtın ulaşması gereken hedefler [Ross, 2006].

Gravimetrik enerjiyoğunluğu	2 kWh/l
Hacimsel enerji yoğunluğu	1,5 kWh/l
H ₂ depolama kapasitesi	% 6 (kütlece)
Çalışma sıcaklığı	-30/50°C
Dolum süresi	< 5 min
Kullanılabilir H ₂	%90
Tekrarlanabilirlik	500 kere
Fiyat hedefi	5 \$/kWh

Tükenmeye yüz tutan kaynaklar nedeni ile alternatif enerji üretim yollarının oluşturulması gerekmektedir. Kullanılacak olan enerji kaynağının son kullanıma da uygun olması gerekmektedir. Yani elde edilen enerji ufak birimlere de ayrılabilmeli ve uzak mesafelere ulaştırılabilmelidir. Ayrıca ihtiyaç duyulduğu takdirde kullanılabilecek şekilde muhafaza edilebilmeye uygun olmalıdır. Günümüzde yapılan çalışmalar bu şartları sağlamak bakımından hidrojenin umut vaat ettiğini göstermektedir. Hidrojenin üstün yönlerini şu şekilde sıralayabiliriz.

- Verimli şekilde enerji üretimi için kullanılabilir,
- Kullanımı sonrasında oluşan son ürün su olduğu için temiz bir yakıttır,
- Sürekli bir döngü şeklinde üretildiği zaman düşük miktarda enerjiye gerek duyulur.
- Enerji/kütle oranı yüksektir.

Sağladığı avantajlar bakımından gelecek vaat eden hidrojen enerjisinin Çizelge 2.2.'de görülen konvansiyonel enerji kaynaklarına göre çok daha temiz olduğu açıktır. Zira hidrojenin karbon salınımı sıfırdır. Fakat bu avantajların yanında bu enerji türünün kullanımı ve ulaştırılmasına ilişkin bazı sorunlar halen çözüm beklemektedir. Bu sorunların başında bu temiz enerjinin maliyetinin yüksek olması gelmektedir.

Çizelge 2.2. Farklı fosil yakıtların karbon içerikleri ve ısı değerleri [Hampton ve ark., 2002]

Yakıt	Kütlece karbon ,%	Isıl değer, kJ/kg	CO ₂ salınımı, g/kJ
Petrol	84,0	41 880	0,727
Doğal gaz	70,5	50 490	0,506
Kömür	70,0	29 085	0,872

Hidrojen Depolama Teknikleri

En hafif element olan hidrojen, kütle/hacim oranı bakımından depolanması en güç olan gazlardandır. Normal şartlarda 22,4 litrelik bir hacimde sadece 2 g hidrojenin muhafazası mümkündür. Dolayısı ile basınç altında hacmin küçültülmesi veya sıvılaştırma gibi işlemler gereklidir. Hidrojeni sıvılaştırabilmek için atmosfer koşullarında kritik sıcaklığın altına düşürülmesi gerekmektedir. Bu denli uç noktalar maliyetleri önemli ölçüde artırmaktadır. Hidrojenin diğer bir depolanma şekli ise metal hidrürler şeklinde saklanmasıdır. Bu yöntem bazı kullanım üstünlüklerine sahip olmasına rağmen kütlece sadece % 10 civarında hidrojen depolamasına olanak sağladığı için üzerinde çalışılması gereken bir alandır. Diğer taraftan hidrojenin bulunduğu yapıdan ayrılmasını sağlamak amacı ile uygun fiziksel ortamların veya katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Metal borhidrürlerin kullanımı ile bu kapasite bir miktar daha artırılabilir. Hidrojen depolama tekniklerini kısaca şu şekilde sıralayabiliriz.

Basınçlı gaz halinde depolama: Bu teknikte hidrojen oda sıcaklığında basınca dayanıklı tanklara sıkıştırılmaktadır. Basınca dayanıklı tanklar maliyet bakımından

önemli yük getirmektedir. Ayrıca bu tip tanklar ek malzeme ile güçlendirildikleri ve bu işlem ekstra ağırlığa sebep olduğu için depolanan hidrojen kütlece % 1-7 civarında kalmaktadır. Hidrojen nakli halen, küçük miktarlar için bile büyük tanklarla yapılmaktadır ve en küçük moleküle sahip olması sebebiyle de bulunduğu kaplarda hidrojen kırılabilirliğine (korozyona) yol açmaktadır. Çelik tanklarda 150 barda saklanabilen hidrojen, özel alaşımlı tankların kullanılması ile 700 bar basınca kadar saklanabilmektedir. Bu basınçtaki hidrojen yoğunluğu sıvı haldeki yarısına eşittir. Gelecekte araçların bu şekilde enerji sağlamaları mümkündür. Fakat toplu taşıma araçlarının ve dolum tankerlerinin bu basınçta hidrojenle yerleşim alanlarında bulunması ürkütücüdür.

Düşük sıcaklıkta sıvı fazında depolama: Hidrojenin kritik sıcaklığı 33,2°C'dir. Dolayısıyla sıvılaştırma işlemi sıcaklığın 20 K'e kadar düşürülmesi ile gerçekleştirilir. Sıcaklığı bu kadar aşağı çekebilmek için saklanan hidrojenin %40'ı enerji gereksinimi olarak harcanır. Bu yöntemde kütlece %16 kadar yakıt depolanabilir. Bu formdaki hidrojen eş ağırlıktaki benzinden 3 kat fazla enerji içerir. Bu tip tankların çok iyi izole edilmiş olmaları gerekmektedir. Lakin her koşulda tanka ısı sızacağı için buharlaşma olacak ve tankın basıncı artacaktır. Artan basınç da ek maliyet ve malzeme sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır [Kaya, 2005].

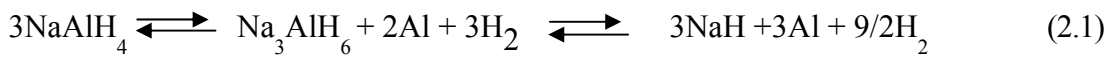
Bazı otomobil firmaları sıvı hidrojen ile çalışan, geleneksel motora sahip araçlar üretme yolunda mesafe almışlardır. Bu araçlarda yakıt pilleri aracın klimasının elektrik ihtiyacını karşılamak için kullanılmıştır. Araçta günlük % 1'i bulan buharlaşma kaybı ve sıvılaştırma masrafları sistemin olumsuzluklarıdır.

Karbon adsorpsiyon tekniği ile depolama: Oda şartlarında veya soğutulmuş ortamlarda uygulanan bu yöntemde basınç tankının içi gözenekli süperaktif grafit ile doldurulmuştur. Tutunan H₂'nin Van der Waals bağlarından dolayı oluşan adsorpsiyon ısısının sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Depolanan H₂'nin atomlarına ayrılması ile kimyasal sorpsiyonun oluşması durumunda H₂'nin geri kazanımı için yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine çıkmak gerekecektir. Bu sorunu aşmak için 80 K'de çalışmak veya adsorpsiyon egzotermik ısısı, normal fizisorpsiyon

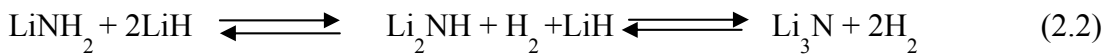
ısından daha büyük olan bir yüzey bulmak gereklidir. Tankın doldurulması sisteme ek ağırlık getirmesine rağmen depolanan hidrojen yüzdesini % 4'e çıkarttığı için kullanışlıdır. Kullanılan grafitin iyileştirilmesi ile depolanabilen miktarın artacağı umulmaktadır.

Cam mikro kürelerde depolama: 200-400 °C de hidrojen gazının içi boş cam kürelere hapsedilmesi yolu ile gerçekleştirilen depolama şeklidir. Yüksek sıcaklıkta cam duvardan hidrojen gazı geçişi sağlanmaktadır. Kürecikler yüksek basınçta mukavemet göstermeseler de, hidrojenin gaz şeklinde gerekli olduğu durumlar için elverişli bir yöntemdir.

Sodyum alanat sistemleri: İlk hafif hidrür sistemleri sodyum alanatlardır (NaAlH_4 ve Na_3AlH_6). Bu sistemler TiCl_3 ile aktif hale gelmektedir. Sistemden H_2 sentezi tepkime 3.2.'de görüldüğü gibi iki basamakta gerçekleşmektedir. Mekanik alaşımlama ile verimi artırmak mümkündür. Sodyum alanatlar aşağıdaki tepkime ile H_2 verirken elementel alüminyum çöker. Geri yöndeki tepkime için H_2 basınçla beraber uygulandığında ise tekrar sodyum alanat oluşmaktadır. Bu tepkimelerin, hızını kontrol altında tutan bir uçucu madde nedeni ile yürüdüğü düşünülmektedir. TiCl_3 'ün tepkimedeki görevinin yüzeyde mi yoksa kristal kafesde mi gerçekleştiği konusu tam olarak açıklık kazanmamıştır [Ross, 2006].



Lityum imit sistemleri: Sodyum alanata benzer bir sistem lityum imit için de önerilmiştir. Tepkime lityum imit ve lityum hidrür ile başlamaktadır (Tepkime 3.3). Lityum hidrürün lityum imit ile daha hızlı tepkime vermesi amacı ile bilyeli değirmenler de kullanılmıştır. Lityum hidrür ve hidrojenle tepkimeye başlamakta mümkündür. Bu tepkimeler esnasında açığa çıkan uçucu bileşik NH_3 'dür [Ross, 2006].



Bu sistemlerin kararlılıkları dezavantajlarıdır. Argon atmosferinde ilk termal desorpsiyon piki 700 K de alınmaktadır. %30 kadar Mg eklenmesi ile bu sıcaklık 350 K'e düşürülebilmektedir.

Magnezyum hidrürler: Magnezyum hidrürler ekonomik oluşlarından dolayı üzerlerinde en çok mesai harcanan hidrürlerdir. Bu malzemeler hem yüksek kararlılıkları hem de yavaş adsorpsiyon/desorpsiyon hızları nedeni ile elverişsizdir. 15 dakikalık bilyeli değirmen kullanımı ile adsorpsiyon süresinin 575 K 0,1 MPa'da 2000 saniye iyileşmesi mümkündür. Nano seviyede %10 Nb₂O₅ eklenmesi ile desorpsiyon süresinde de iyileşme sağlanabilir. Yine bilyeli değirmende 15 dakikalık işlem ile salıverme süresi 100 s azalmıştır. Yeniden adsorplamanın 1 MPa ve 573 K'de gerçekleşmesi Nb₂O₅ bileşiğine rağmen MgH₂ nin halen çok kararlı olduğunu göstermektedir. Daha az kararlı bileşikler magnezyum metali veya intermetalik bileşikler kullanılarak elde edilebilir [Ross, 2006].

Hidrojen desorpsiyonu sıcaklığının aşağı çekilmesi için Nakamori ve arkadaşları (2005) tarafından LiNH₂ ve Mg(NH₂)₂ üzerinde çalışmalar yapılmıştır. LiNH₂ içerisine %30 mol oranında Mg(NH₂)₂ eklenmesi ile desorpsiyon sıcaklığının 550 K'den 370 K'e kadar düştüğü görülmüştür. Adsorpsiyon ön hazırlığı için 1 atm'de ısıtma yapılmış ve 833 K'de azot atmosferinde bir saat beklenmiştir. Adsorpsiyon 350 atm'de ve 573-623 K sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemler Ar içeren kontrollü atmosfer cihazında yapılmıştır. İkinci hidrürleme metodunda atriör kullanılmış. Atriör sayesinde desorpsiyon sıcaklığının 680 K'den 540 K'e gerilediği görülmüştür. Ayrıca çalışmada ilk kez uygun miktarda Mg(NH₂)₂ ile LiH karışımı kullanılmış. Yeni maddenin kütlece % 9,1 hidrojen içerdiği anlaşılmıştır [Nakamori ve ark. 2005].

Metal hidrürler şeklinde depolama: Bu yöntemle depolanan yakıt pili taşıma ve kullanım açısından çok daha güvenlidir. Birçok alaşım metal ve intermetalik bileşik hidrojen adsorplamaya uygundur. Sıcaklık veya basınç farkı yaratılarak hidrojeni geri elde etmek mümkündür. İşlemde adsorpsiyon basıncı desorpsiyon basıncından

yüksektir (histerisis). Metal hidrürlerin daha geliştirilmiş bir şekli olan metal borhidrürler ile daha etkin bir şekilde hidrojenin yüzeye bağlanması olasıdır. Metal borhidrür şeklinde hidrojen depolanmasında, yapı içerisinde kütlece %18,5 oranına erişebilen hidrojenden yararlanma imkânı doğar. Bazı süreçlerde sudan gelen hidrojen ve kullanılan suyun döngüsü ile bu oran %37'lere çıkabilmektedir [Kojima ve ark., 2004]. Metal hidrür sistemleri ağırdır ve pahalıdır fakat kapladığı hacim azdır ve tehlikesi yoktur. Bu sistemdeki reaksiyonlar:



M, metal, element veya metal alaşımı temsil etmektedir. Bu reaksiyonların hızları yüzey alanındaki artışla birlikte artmaktadır. Bu nedenle hidrürler toz halinde kullanılmaktadır [Barbir, 2003]. Metalin yapısına giren hidrojen atomlarına ayrılabilmekte ve hızlı difüzyon özelliği sayesinde iç noktalara ulaşabilmektedir. İç noktalarda kafes yapısına yerleşen hidrojen atomu metal hidrür oluşturmaktadır. Eğer metalik yapı fermi yüzeyinde d veya f elektronlarını içeriyorsa hidrojenin s elektronu dokunum bandından ve açıkdaki protondan kısmi olarak etkilenir. Fermi yüzeyde elektro statik olarak etkilenen elektron yapıda hareket etme yetkisine de sahiptir [Ross, 2006].

Hidrojen depolamadaki gaye hidrojen atomlarını mümkün olduğu kadar birbirine yakın tutmaktır. 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 karalıdır ve yapılarındaki hidrojeni erime noktalarının üzerinde serbest bırakırlar. Buna karşın, NaAlH₄ gibi karmaşık hidrürler katalizörlerle oda sıcaklığında hidrojen verebilirler [Ross, 2006].

Birçok ikinci veya intermetalik hidrürler çok kararlı veya kararsız olabildikleri gibi 1 bar basınç altında denge halinde olanları da vardır. Buna ilk örnek olarak LaNi_5H_6 'yı verebiliriz. LaNi_5/H sistemleri geri dönüşüm için ilk başlarda uygun olmasa da, Japonya'da yapılan çalışmalar sayesinde geliştirilmiştir. Bu yolla yapılan pillere nikel-metal hidrür pilleri olarak anılır. Bu piller Ni-Cd pillerinin yerini almıştır. Çin'de bu tür piller bisikletlere enerji sağlanması amacı ile kullanılmakta olsalar da kütlece %1 H_2 verebildikleri için petrol türevlerinin yerini alabilecek yetenekte değildirler [Ross, 2006].

Ayrıca çözüm bekleyen bazı temel problemler de vardır. Örneğin; bağların iyonik veya kovalent olduğu protonik aktarım sistemlerinin geçiş metallerinin hidrürleri ile kullanımı, tepkimenin elektronların hareketini içermesi nedeniyle sağlanamamıştır. Dolayısı ile eklenen H_2 kafes geometrisini tamamen yeniden düzenleyecek şekilde olmalıdır. Bu durum hidrojen katı faz içerisinde difüzyon katsayısı düşmektedir ve uygulanabilir sistemlerin üretimi için nano boyutta yüksek yüzey alanına sahip malzemelere gerektirmektedir. Diğer taraftan sistemlerin termodinamik olarak kararlı olması 2 soruna neden olmaktadır.

- Bu sistemlerde istenilen basınçta H_2 eldesi için yüksek sıcaklık gereklidir,
- Absorpsiyon ısısı yüksek olduğu için dolum esnasında soğutma gerekmekte ve bu durum dolum süresini uzatmakta ve Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı kriterlerinin sağlanmasını güçleştirmektedir.

Ayrıca hafif hidrür sistemleri güçlü indirgenler oldukları için hava ile güçlü tepkimeler vermektedir. Hava içerisindeki tozların sisteme karışması da etkinliği önemli miktarda azaltmaktadır. İnce bir mühendislik çözüm gerektiren bu sorun ekonomik rekabet gücünü azaltmaktadır [Ross, 2006].

2.2. Metal Bor Hidrürler

Hidrojenin taşınması ve depolanması için şimdiye kadar, basınç tankında gaz halde depolama, sıvı halde depolama, metal hidrit şeklinde depolama, cam mikrokürelerde depolama, karbon nanotüplerde depolama gibi çeşitli yöntemler denenmesine rağmen bunların hiçbiri depolama için gerekli kriterleri sağlayamamıştır

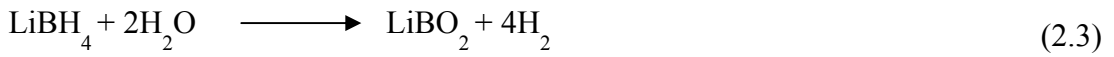
Hidrojen taşıyan bileşikler alanında en güzel örnekler metal borhidrür (MBH_4) türündeki malzemelerde bulunmaktadır. MBH_4 bileşiğinin metal kısmında Na, K, Mg veya Li bulunabilir. MBH_4 'ün hidrojen üretimi açısından avantajları şöyle sıralanabilir [Kaya, 2005]:

- Metaborat ve metal borhidrür çözeltilerinin yanıcı olmaması,
- Düşük sıcaklıkta dahi hidrojen üretimine olanak sağlaması,
- Tepkimenin kolay kontrol edilebilmesi,
- Pek çok metalin katalizör olarak kullanılabilir olması,
- Ağırlık enerji oranının fosil yakıtlara yakın olması,
- İçten yanmalı motorlarda yapılacak ufak değişiklikler ile kullanımının olması,
- Hidrojenin yarısının metal borhidrürden, yarısının sudan gelmesi

Çizelge 2.3. Bazı kompleks hidrürlerin özellikleri [Züttel ve ark., 2003]

Formül	MA, mol/g	H ₂ , Kütle %	Yoğunluk ρ , g/mol	Kaynama NoktasıT _m , °C	Bozulma Sıcaklığı T °C
LiBH_4	21,78	18,5	0,66	268	380
NaBH_4	37,83	10,6	1,07	505	400
LiAlH_4	37,95	9,5	0,92	>125	125
KBH_4	53,94	7,4	1,18	585	500
NaAlH_4	54,00	7,4	1,27	178	210
Mg_2NiH_4	111,30	3,6	2,72		280
Mg_2FeH_6	110,50	5,4	2,72		320
Mg_3MnH_7	134,90	5,2	2,30		280

Çizelgeden de anlaşılacağı gibi LiBH_4 diğer emsallerine göre H_2 tutabilme kapasitesi bakımından üstündür. Tepkime 3.1.'e göre LiBH_4 'e su eklenmesi ile hidrojen kolaylıkla elde edilebilmektedir. Sudan gelen hidrojenin de varlığı ile 100 g LiBH_4 den 37,016 g hidrojen elde edilebilir. Diğer taraftan, NaBH_4 hidrojen depolama kapasitesi (%10,8) bakımından ikinci sırada adından söz ettirse bile üretim ve kullanım kolaylıkları bakımından önemi günden güne artmaktadır. Dolayısı ile bu iki metal borhidrürün üretim ve kullanım koşulları detaylı olarak araştırılmalıdır.



Son günlerde, gelecekte hayatımızda yerini alması kaçınılmaz olan yakıt pili ile ilgili araştırmalar ivme kazanmıştır. Araştırmaların yanında uygulamalara da yer verilmektedir. Avrupa'da yakıt pili kullanan belediye otobüsleri son yıllarda deneme amaçlı kullanılmakta ve fosil yakıtlar kadar performans sağlamaktadır.

LiBH_4 ve NaBH_4 bileşiklerinin ağırlık olarak % 49,7 ve % 28,6'sı bor elementidir. Dünya rezervlerinin yarısından fazlasını elinde tutan ülkemiz kaynakları açısından yakıt pili teknolojisinin geliştirilmesi ülkemize büyük stratejik ve ekonomik fayda sağlayacaktır. Zira uç ürünlere ulaştırılamayan bor minerallerinin doğrudan yabancılara verilmesi dış ülkelerin bu teknolojide iyi yerlere gelmesine ve büyük gelirler elde etmelerine neden olacaktır. Kaynakların ana sahibi olan Türkiye, bu pastanın en büyük dilimini hak etmektedir.

LiBH_4

En hafif metal olan lityumu içeren LiBH_4 bileşiğinde kütlece hidrojen oranı %18,5'dir. LiBH_4 kristal yapılı, tuza benzer, higroskopik bir malzemedir. 0°C 'de buhar basıncı 10^{-5} bar'dır. Yapısı karardlıdır ve süblümleşme olayı görülmez. Malzeme ortorombik yapıdadır, kafes parametreleri a, b ve c sırası ile 7,173-0, 4,4340 ve 6,7976 Å 'dur. Her lityum atomu dört adet $[\text{BH}_4]^-$ iyonu ile tetrahedral yapılandırmada çevrelenmiştir. $[\text{BH}_4]^-$ iyonundaki hidrojen bağlarının uzunlukları

ikisi dışında birbirinden farklıdır. İki B-H bağı 1,30 Å, diğer ikisi ise 1,28 ve 1,44 Å boyundadır. LiBH_4 100-105 °C civarlarında ortorombik kafes yapısını tetragonal olarak değiştirmektedir. Bu sadece şekilsel bir değişim olmayıp yapıdan kütesel olarak % 0,3 hidrojen ayrılmasına da neden olan bir değişimdir [Züttel ve ark., 2003]. Ayrıca LiBH_4 'ün sıcaklık ile gösterdiği üç farklı faz belirtilmiştir. Düşük sıcaklıklarda kafes yapısı ortoromborik olan bileşik 384 °C'de yapısal dönüşümle tetragonal hale geçmektedir. Bu dönüşümde yapıdaki hidrür yoğunluğu artmaktadır. 50-400 K arasında 3 LiBH_4 fazı bulunmaktadır. Monoklinik C_c yapısı diğer iki yapıya göre daha simetriktir. B-Li-B bağı uzunluğu 2,31 ile 2,854 Å arasındadır. Bağ açıları 103,18 ve 121,92 derecedir. Düşük sıcaklıkta beliren fazında B-Li-B bağ uzunlukları birbirine daha yakın çıkarken, bağ açıları düşüş gösterir. P21c yapısında bağ uzunlukları 2,298-2,92 Å, bağ açıları ise 95,38 ve 123,76 değerindedir. BH_4^- iyonu bağ uzunlukları fazlar arasında % 2'den fazla farklılık göstermeyerek 1,22 Å civarında ölçülür. H-B-H bağları 107-111,5 derece civarında açıya sahiptir. C_c yapısında BH_4^- z doğrultusunda yönelme göstermese de, yapı 8 derece eğim yapmaktadır [Lodziana ve Vegge, 2004].

NaBH₄

1940 yılında 2. dünya savaşı esnasında MBH_4 'lerin geliştirilmesi işini üstlenen bir ekibin idarecisi olan Schlessinger tarafından bulunmuştur. NaBH_4 genellikle tepkimelerde hidrojen sağlaması bakımından zayıf bir indirgen olarak kullanılmaktadır. NaBH_4 , keton ve aldehytleri indirgerken, ester ve karboksilik asitlere etki etmez.

KBH₄

Potasyum Bor Hidrür (KBH_4), birçok alanda sodyum bor hidrür'ün yerine kullanılmaktadır. İçerdiği hidrojen miktarı LiBH_4 ve NaBH_4 den biraz daha düşük olarak % 7,4 oranındadır. Özel olarak, tekstil boyalarının, antibiyotiklerin, steroid preparatlarının, vitaminlerin, üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, trialkil boran, diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde

olarak, organik bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının korunmasında, alkoller, fenoller, dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının hızlı gazometrik tayininde, inorganik, kompleksve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde ve tuz ile şeker hidratlarının dehidrasyonunda Potasyum Bor Hidrür kullanmaktadır.

2.2.1. Metal hidrürlerin üretim yöntemleri

Metal hidrür üretimi için çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu metotların ortak özelliği işlemin son basamağı olarak yüksek basınçta hidrojenin gözenekli yapıya adsorplanmasıdır. Süregelen adsorpsiyon desorpsiyon işlemleri ile yapının adsorpsiyon kapasitesinin artırılması mümkündür.

Eritme (Arc melting) metodu

Sürekli olarak soğutulan bakır veya çelik bir kapta 800-900 °C’de element halinde eritilir. Element içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması amacı ile pota argon atmosferinde vakum altında tutulur. Argon gazı ortamdaki oksijeni de uzaklaştırarak işlemin sağlıklı yürümesini sağlamaktadır. Bir hafta kadar bu şartlarda bekletilen erimiş elementte az miktarda kütle kaybı olmaktadır. Analizler ile hazır olduğuna kanaat getirilen erimiş element hidrojen ile adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerine tabi tutulur. Bu işlem adsorplanan hidrojen miktarı sabit olana kadar sürdürülür [Kaya, 2005].

Kimyasal sentez metodu

Üretilmesi planlanan metal hidrür bileşiği elementlerinin farklı bileşiklerini stokiyometrik oranlar çerçevesinde sulu çözelti içinde toplanır. Bileşiklerin kütsel oranları, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi önemli değişkenlerdir. İşlem sonrasında çöken madde süzülür ve kurutulur. Yüzey alanını artırmak için tane boyutu küçültülür. Son işlem olarak alaşımı yüzeyine hidrojen bağlanır. Bu yöntemle elde

edilen alaşım küçük özgül yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden hidrojen aktivasyonu ve desorpsiyonu için daha düşük aktivasyon enerjisine, metal hidrür ise iyi elektrot özelliklerine sahiptir.

Yüksek enerji çarpımlı reaktör (high energy ball milling) metodu

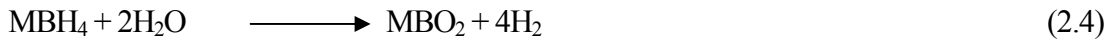
Metal hidrür bileşiği elementel veya bileşik şeklinde değirmene konulur ve kontrollü atmosferde 600-2500 devir/dakikaya ulaşan hızda yüksek çarpımla reaksiyona sokulur. Reaksiyona giren karışım ihtiyaç duyulursa hidrojen atmosferine tabi tutularak karıştırma işlemine devam edilir. Bazı durumlarda değirmenin soğutulması gerekebilir. Bileşimin yapısına ve miktarına bağılı olarak karıştırma süresi ayarlanır. Reaktöre değirmene sürekli olarak hidrojen beslenebileceği gibi kesikli olarak da çalışmak mümkündür. Süre, bilya/malzeme oranı, kullanılan atmosfer ve katkı maddeleri önemli değişkenlerdir. Yöntem ile ilgili geniş bilgi, deneysel çalışma bölümde verilmiştir.

Bilyeli değirmen ve eritme metodu 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 çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasına gerek yoktur. Gerekmesi durumunda, sinterleme işlemi için belirli bir sıcaklığa çıkılması yapının hazır olması için yeterlidir.

2.2.2. Metal hidrürlerden hidrojen açığa çıkarılması

Çevreyle dost malzemelerden yola çıkarak saf hidrojen üretimi metal borhidrür bileşikleri ile mümkündür. Hidrojen, alkali çözeltideki metal borhidrür (MBH_4) çözeltisinden elde edilir. Metal borhidrür, elementel bordan, bor türevlerinden ve boroksitten (B_2O_3) elde edilebilen bir bileşiktir. Boroksit yeryüzünde ve ülkemizde önemli doğal rezervleri ve reaktif yüksek olan bir kimyasaldır. MBH_4 kullanımıyla, sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemlerine ihtiyaç olmaksızın enerji uygulamaları için saf

hidrojen temin edilebilir. Geniş aralıktaki güç ihtiyaçlarına hitap eden bu sistemle üretilen hidrojen, birçok uygulamalarda kullanılabilmektedir. Hidrojen üretimi amacıyla depolanmış borhidrür çözeltisinin metal katalizör içeren bir odadan sıvı olarak geçmesiyle hidrojen açığa çıkar [Eti Holding, 2005]. Hidrojen üretimi tepkimesi:

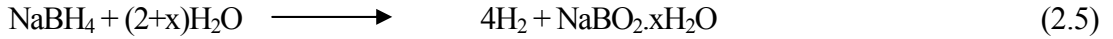


şeklinde yazılabilir. Hidrojen dışındaki diğer tepkime ürünü, suda çözülebilen ve çevreye zararsız boraksa yakın metal metaborattır. Borat, tekrar metal hidrür eldesinde kullanılabilir. Tepkime ekzotermiktir; hidrojen eldesi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Üretilen ısı, bir miktar suyun buharlaşması için yeterlidir ve sonuç olarak hidrojen %100 bağıl neme sahiptir. H_2 akışında birlikte üretilmiş bu nem hem yakıt pili hem de içten yanmalı motorlarda bazı durumlarda fayda sağlayabilir. [Eti Holding, 2005]. Zararlı sürüm olmaksızın yüksek kalitede enerji kaynağı üreten bu tepkime karbon ve sülfür yönünden aridir, kısacası inorganiktir. Bu tepkime, güvenli bir şekilde kolayca kontrol edilebilir. Hidrojen sadece, sıvı yakıt metal katalizörle direkt irtibata geçtiğinde üretilir. Bu suretle herhangi bir vakitte gaz hidrojen miktarı minimize edilebilir. Yakıt çözeltisi alev almaz, patlamaz ve taşınması güvenlidir. Lakin MBH_4 'den hidrojen üretmek için katalizör kullanımı şarttır ve henüz üstün özelliklere sahip bir katalizör yapısı oluşturulamamıştır.

2.3. Dehidrojenasyon

Hidrojen gazı metal borhidrürlerin termal veya katalitik hidrolizi ile üretilmektedir. Termal desorpsiyonda kimi zaman yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekir. Bazı durumlarda bu sıcaklık malzemenin erime noktasından yüksek olabilir. Bu durumun üstesinden gelmek maksadı ile bazı yardımcı malzemeler kullanılabilir. Bu katkılar sayesinde desorpsiyon sıcaklığında 150 K'lık düşüşler sağlanabilir. Desorpsiyon sıcaklığının düşürülmesi termal desorpsiyonu yine de tercih edilen bir yöntem yapmamaktadır. Zira bu yöntemle yapıdaki hidrojenin % 1'i kadarı açığa

çıkartılabilmektedir. Dolayısı ile katalitik desorpsiyon işleminin kullanılmasında fayda vardır [Pena-Alonso ve ark, 2007; Cho ve ark 2007]. Bu yöntemle hidrolizlemede kullanılan suyun yapısındaki hidrojenin de elde edildiği bilinmektedir. Sodyum borhidrür için genel bir hidrolizleme tepkimesi aşağıda verilmiştir.



NaOH veya KOH bu prosese ani hidrojen çıkışının dizginlenmesi amacı ile eklenmektedir. Sisteme eklenen KOH tepkime vererek KBH₄ oluşumuna neden olabilmektedir. Dolayısı ile her metal borhidrürün kendi metal hidroksitinin kullanılması akıllıca 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 kütlece % 5-15 arasında kullanılmaktadır. Aşırı NaOH kullanımı hidrojen verimini düşürmektedir [Ingersoll ve ark., 2007]. Genellikle kütlece % 3-5 NaOH kullanımının ani hidrojen çıkışını kontrol etmek için yeterli olduğu düşünülmektedir [Kriskan ve ark., 2005; Zhang ve ark., 2007]. NaBH₄ ve katalizör tepkime kabı içerisinde karıştırılmalıdır. Kütlece % 5 NaBH₄ ve % 1 katalizör kullanımı yeterli olmaktadır. % 10 ve üzeri NaBH₄ kullanımları pH, viskozite ve oluşan metaboratın fazla olması nedeni ile sorun yaratmaktadır.

Büyük çaplı motorlarda su miktarının artması sistemlerin uygulanabilirliğini azaltmasından dolayı sisteme eklenen su miktarı önemli bir parametre haline gelmektedir. Tepkime kabının yaklaşık % 95'i su tarafından doldurulmaktadır. Taşınabilir ufak sistemlerde ve otomobillerde bu teknolojinin uygulanabilmesi için Çizelge 2.4.'de gösterildiği gibi su miktarı en alt düzeye çekilmeli ve bunu mümkün kılacak katalizörler geliştirilmelidir. Bir otomobildeki hidrojen depolama sistemindeki su miktarı tepkime 5.1.'de verilen x değerini 0,84'ün altında tutacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu miktar Birleşik Devletler Enerji Bakanlığı tarafından 2015 yılı kriteri olarak belirlenmiştir. Bu x değerine ulaşabilmek için hali hazırda

kullanılan sistemlerdeki su miktarı 15 kat azaltılmalıdır. Bu sayede otomobil üreticileri 300 mili 8 kg hidrojenle kat edebilecek bir motorun 132 kg'dan hafif olmasını sağlayabilirler [Marrero-Alfonso ve ark., 2007]. Az miktarda su kullanımına yönelik olarak su buharı kullanılması düşünülmüş olsa da yakıt yüzeyinde kekleşen ve buharın dip kısımlara ulaşmasına mani olan $\text{NaBO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yan ürünü fikrin dezavantajıdır [Marrero-Alfonso ve ark., 2007].

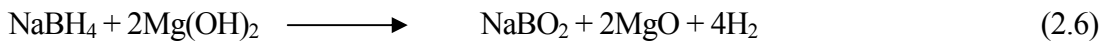
Çizelge 2.4. Hidrojen enerjisi sistemlerinden beklentiler[Marrero-Alfonso ve ark., 2007].

Depolama Parametresi	Yıllar	2007	2010	2015
Özgül Enerji	Hedef kWh/kg sistem	1,5	2,0	3,0
Enerji yoğunluğu	Hedef kWh/L sistem	1,2	1,5	2,7
	Hedef kg H_2 /kg sistem	0,045	0,06	0,09
	Hedef kg H_2 /L sistem	0,036	0,045	0,081
	En büyük “x” değeri	5,77	3,31	0,84
Sistem Maliyeti	\$/kWh	6	4	2
Çevrim Ömrü	Çevrim	500	1000	1500

Katalizör kullanımı ile NaBH_4 'den hidrojen eldesi hızlandırılabilir. Katalizör kullanımında katalizörün yüzey alanı moleküllerin etkileşeceği aktif sitelerin sayısı bakımından önemlidir. Aktif siteler destek üzerine homojen olarak dağıtılmalıdır. Hidrojen eldesinde kullanılan alkali çözelti birçok destek malzemesi için problem yaratmaktadır. Desteklerin bu ortamda dayanıklı olması gerekmektedir. Katalizör olarak, 3d geçiş metalleri ve bu metallerin tuzları hidrojen salınımında iyi sonuçlar vermektedir. Farklı katalizör türleri arasında Ru-LiCoO₂ veya Pt-LiCoO₂'den iki kat daha hidrojen verimi sağlayan PtRu-LiCoO₂ katalizörünü de sayabiliriz [Kriskan ve ark., 2005]. Zhang ve arkadaşları karbon destekli Ru katalizörü üzerinde detaylı araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada düşük ve yüksek sıcaklıklarda tepkime mertebelerinin tespitine çalışılmıştır. Hidrojen eldesindeki tepkime mertebesi sıcaklık arttıkça sıfırdan birinci mertebeye dönüşmektedir. Ayrıca katalizörün gözenek yapısına bağlı olarak kütle aktarımı da önemli bir etken olabilmektedir. Bu

durumlarda önce NaBH_4 yüzeye adsorplanmakta sonrasında ise tepkime gerçekleşmektedir. Langmuir-Hinshelwood modeli ile adsorpsiyon basamağının tepkime mertebeleri üzerindeki etkisi için yorumlar yapmak mümkün olmaktadır [Zhang ve ark., 2007]. Tüm bunlara ek olarak tepkimenin ekzotermik karakteri tepkime mertebesine etki edebilir. Bu durumdan kaynaklanan sıcaklık artışı tepkime mertebesinin sıfırdan birinci mertebede düzeyine çıkmasına neden olabilir.

NaBH_4 'ün hidrolizi amacı ile Drozd ve arkadaşları termal ve katalitik yöntemleri birleştirmiştir. Çalışmada katalizör olarak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kullanmıştır. Denemelerin kinetiği reaktiflerin homojenliği ve boyutları bakımından, 240-360 °C aralığında çalışan izotermal tepkime kabında incelenmiştir. 1:2 oranında karıştırılarak pellet basılan NaBH_4 ve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kuartz tüp içerisinde tüp fırında ısıtılmış çıkan hidrojen miktarı su kolonu vasıtası ile tespit edilmiştir.



290 °C'de en yüksek hidroliz miktarı yakalanmış, ürün olarak geride sodyum metaborat ve magnezyum oksit kalmıştır. Bilyeli değirmen kullanılarak yapılan çalışmalarda 1 saatten daha kısa sürede yapıdaki hidrojenin % 92'si alınmıştır. Parçacık boyutlarının büyümesinin $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'den gelen hidrojenin baskın olmasına neden olduğu görülmüştür. %2 Co ve Co_3O_4 katalizörlerinin kullanımının hidroliz üzerinde belirgin bir etkisi görülmesi de %10 Si kullanımının pozitif yönlerinin olduğundan bahsedilmiştir [Drozd ve ark., 2007].

Ingersoll ve arkadaşları kimyasal indirgenme metodu ile hazırladıkları Ni-Co-B katalizörünü alkali ortamdaki NaBH_4 ile kullanarak hidroliz işlemini gerçekleştirmiştir. Tepkime NaOH ve NaBH_4 konsantrasyonlarına ve sıcaklığa göre incelenmiştir. NaOH içeren ve içermeyen çözeltiler hidrojen salınım kinetiği bakımından farklı sonuçlar vermiştir. Ağırlıkça %15 NaOH miktarı aşılnca elde edilen hidrojen miktarında azalma olduğunu belirtilmiştir. Egzotermik olması sebebi ile 0 °C'de dahi kolaylıkla başlatılabilen tepkime NaBH_4 miktarının artması ile daha

fazla ürün vermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda yapıdaki hidrojenin salınım süresinin pH seviyesine bağlı olduğu gözlenmiş ve bu durum aşağıdaki empirik denklem ile ifade edilmiştir.

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0,034T - 1,92)$$

Bu denklemde sıcaklık Kelvin, zaman ise dakika şeklinde ifade edilmektedir. pH değerinin 14 olması durumunda oda sıcaklığında yapıdaki hidrojenin yarılanma ömrünün 430 gün kadar sürebileceği bu denkleme dayanılarak iddia edilmiştir. Alkali NaBH_4 çözeltisindeki NaBH_4 miktarı artırıldığı zaman viskozite probleminin yanı sıra oluşan NaBO_2 'ın aktif siteleri etkisiz hale getirdiği ve tepkime ürünlerinin miktarında azalma olduğu da görülmüştür [Ingersoll ve ark., 2007].

NaBH_4 'ün hidrolizi sırasında sıcaklığın ve stabilizatörün tesirinin anlaşılması maksadı ile Moon ve arkadaşları (2008) tarafından bir dizi deneme yapılmıştır. Çalışmalarda dehidrojenasyonu hızlandıracak herhangi bir katalizör kullanılmamıştır. Reaktiflerin karıştırılması ve karıştırılmamasının sonuca çok fazla bir etkisinin olmadığı görülmüş fakat bu durumun tepkime kabına eklenen NaBH_4 'ün miktarına bağlı olduğu düşünülmüştür. Çünkü oluşan yan ürün NaBO_2 reaktifleri gizleyerek tepkime vermelerine mani olmaktadır. Benzer şekilde fazla reaktif kullanımının fazla yan ürün oluşumuna neden olarak verimi azalttığı belirtilmiştir. Bu durumun üstesinden gelebilmek amacı ile sıcaklığın artırılabilceği söylenmiştir. Çalışmada sadece 24 °C'luk sıcaklık artışı ile çözünürlüklerin artmasına bağlı olarak elde edilen hidrojen miktarının 2 kat kadar arttığı görülmüştür. Yan ürün varlığının verim üzerine etkisinin gözlenmesi amacı ile ortama fazladan NaBO_2 eklenmiş, miktar ile verimin azaldığı gözlenmiştir [Moon ve ark., 2008]. Stabilizatör olarak NaOH yerine KOH'ın kullanılmasının tepkime kabı içeriğinde yüzen parçacıkların oluşmasına neden olduğu görülmüştür. Bu parçacıkların XRD analizleri ortamda KOH varlığı ile NaBH_4 'ün KBH_4 'e dönüştüğünü göstermiştir [Moon ve ark., 2008].

Hidrojen; buhar-metan, buhar oksijen veya otomatik ısıt yapılandırma teknikleri kullanılarak petrol veya doğal gazdan üretilir. Bu uygulamalar büyük techizatlar

gerektirmektedir ve küçük taşınabilir cihazlarda uygulama şansı yoktur. Bu sayılan teknolojilere göre NaBH_4 'den hidrojen üretilmesi; çevre dostu ve yenilenebilir olması bakımından daha uygundur. Çünkü NaBH_4 ile üretilen yakıt saf, kontrol edilebilir, kararlı ve alev almaz niteliktedir. Bu yüksek kapasiteli hidrojen depolayıcısının etkin kullanımı amacı ile NaOH ile kararlı hale getirilmiş NaBH_4 çözeltisi davranışları karbon, karbon siyahı ve alumina destek üzerine emdirilmiş platin katalizör ile araştırılmıştır. Pt/C katalizörü 8,5 L/dakika.g.Pt'lik kapasite ile en iyi ikili olarak belirtilmiştir. Katalizör boyununun 2 nm'den ufak ve kütlece %6 Pt konsantrasyonunda katalizörün en iyi sonuçları verdiği ve bu şartların sağlanması için sinterleme sıcaklığının 300 °C olması gerektiği rapor edilmiştir [Xu ve ark., 2007].

Birçok katalizör çeşidi (Co, Ni, Ru, Pt, and Pt/Ru) aktif karbon ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destek ile denenmiştir. Aktif karbon ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alkali çözelti içinde dayanıklıdır. Ayrıca, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin gözenek yapısı adsorpsiyon direncini ihmal etmemizi sağlayacak kadar geniştir. Yapılan çalışmalarda 1 g Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile 5,5 saat boyunca 220 mL/min hızında hidrojen ile yakıt pilini beslenebilmiştir [Ye ve ark., 2006]. Katalizör ve destek malzemesinin birbirine tutturulması ile oluşturulacak pelletler veya çubuklar tepkime ortamına daldırılarak veya uzaklaştırılarak tepkime kontrol edilebilir. Böylece hidrojen akış hızı istenen düzeyde tutulabilir. Bu gibi bir sistemde katalizör kirlenmesinin olduğu durumlarda temiz kısım tepkimeye katılarak kirlilik sorunu ortadan kaldırılabilir. Zira Ingersoll ve arkadaşları kullandıkları Ni-Co-B katalizörünün 0 °C'de dahi hidrojen üretebildiğini bildirmişlerdir. Fakat NaOH miktarı kütlece % 15'i aştığında veya NaBH_4 miktarı arttığında oluşan NaBO_2 'den dolayı katalizörün etkinliğini yitirdiğini rapor etmişlerdir [Ingersoll ve ark., 2007].

Bugün katalizörler metal bazlı maddelerdir. İlk kullanılan metal bazlı maddeler metal tuzlarıdır (Çizelge 5.2.) [Demirci, 2010]. Schlesinger ve arkadaşları [Schlesinger, 1953], magnezyum, demir, kobalt, nikel, bakır klorürü denemişlerdi. Bazı metal tuzlarının özellikle kobalt klorürün çok çarpıcı etkileri olduğu belirtilmiştir. Kobalt klörür katalizörlü hidrolizin kinetiği çalışıldı ve aktivasyon enerjisi NaBH_4 konsantrasyonuna göre bir doğrusal reaksiyon ve sodyum bor hidrür konsantrasyonuna bağlı olarak 17,5-29,5 kcal mol⁻¹ olduğu belirtildi [Levy, 1960].

Daha sonra Brown [Brown,1962] daha fazla metal tuzları ile çalıştı (Çizelge 4.2). Platin kobalttan oldukça etkili bir katalizördür. Rutenyum ve rodyum da çok etkili katalizörlerdi ama palladyum çok zayıf bir katalitik aktivite göstermiştir. Liu ve ark.[Liu, 2006] kobalt klorür, nikel klorür ve ilk defa nikel florürü karşılaştırdılar. Kobalt tuzunun yüksek reaktivitesi doğrulanmıştır, ancak HGR referansdan elde edilen değerlerden çok daha düşük çıkmıştır. Bu Liu ve ark. [Liu, 2006] nın sulu çözeltiyi kütlece %10 NaOH çözeltiye stabilize ettiği gerçeği ile açıklanabilir. Nikel florür nikel klorürden üç kat daha fazla reaktif ama kobalt klorürden çok daha az reaktiftir, bu nedenle uygun katalizör değildir. Liu ve ark.[Liu, 2009], kobalt klorür için HGR değerlerini yaklaşık $11\text{L}(\text{H}_2) \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}(\text{Co})$ ve gravimetrik hidrojen depolama %6-7 m/m belirtmiştir.

Çizelge 2.5. Metal tuzlarının performansı [Demirci, 2010].

Tuz	Sıcaklık °C	GHSC ^{a)} (wt.-%)	Yield ^{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) Yield used to calculate the HGR.

c)HGR, hydrogen generation rate, in L(H₂) /dakika.g(metal)

d)n.i. not informed.

Açıkça görülüyor ki asal metal bazlı tuzlar en fazla reaktif olanlarıdır ($\text{RuCl}_3 > \text{H}_2\text{PtCl}_6$). Daha sonra kobalt klorür gelir, soy metallere en iyi alternatif olarak gözükmemektedir, çünkü hem oldukça reaktif hem de ucuzdur. Bu neden, çoğu yayının kobalt bazlı katalizör reaktivitesinin gelişimiyle ilgilendiğini açıklar. Bununla beraber Schlesinger ve ark. [Schlesinger 1953], kobalt tuzunun etkisini reaksiyonun başlangıç aşamasındaki kobalt borürün (Co_2B) katalitik etkisine bağlamaktadır.

Kobalt en çok gelecek vaat eden metaldir. Reaktivitesini geliştirmek amacıyla modifikasyonuna yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır. Mesela Liu ve ark [Suda, 2001] metal yüzeyde oksitlenmeyi önlemek amacıyla değişik metalleri flor ile işlemeye çalıştılar (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru) Co-F en iyi performansı göstermiştir

Park ve arkadaşları iki metalli ve üç metalli alaşımları araştırdılar. Ru birinci metal olarak seçildi ve Co, Ni, Fe, Ag, Cu ikinci metaller olarak seçildiler. $\text{Ru}_{60}\text{Co}_{40}$ ve $\text{Ru}_{80}\text{Fe}_{20}$ için $18,0 \text{ L}(\text{H}_2) \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}$ (metaller) HGR gözlemlendi ve Ru için $7,0 \text{ L}(\text{H}_2) \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}(\text{Ru})$. En etkili katalizör $26,8 \text{ L}(\text{H}_2) \text{ min}^{-1}\text{g}^{-1}(\text{metaller})$ performans ile $\text{Ru}_{60}\text{Co}_{20} \text{ Fe}_{20}$ dir. Destek metallerinin katalitik performansını arttırmak için diğer bir yol da aktif metali diğeri ile alaşım yapmaktır.

Temel bir bakış açısından, araştırmaların erken aşamasında dayanıklılık testi ikincil öneme sahiptir. Ancak, uygulama açısından katalizörün dayanıklılığı reaktifliği kadar önemlidir. Buna göre dayanıklılık testleri sistematik olmalı ve daha çeşitli test ve deneme koşullarında düzenli olarak çalışılmalıdır. Günümüzde hidrojen taşıyıcısı olarak NaBH_4 , karşılaşılan birçok sorundan dolayı ticarileştirilmekten oldukça uzaktır. Yine de, bunlardan sadece iki tanesi NaBH_4 'le ilgili literatürde yer almaktadır. İlk ana konu ya NaBH_4 etkili GHSC sistemi ya da teoride ağırlıkça %10,8 olan değer altındaki $\text{NaBH}_4\text{-H}_2$ sistemidir. İkinci ana konu ise dayanıklılık açısından katalizörün etkinliğidir [Demirci, 2010]. NaBH_4 farklı katalizör ve farklı oranlarda NaBH_4 , NaOH kinetik ile yapılan çalışmalar Retnamma ve arkadaşları tarafından özet haline getirilmiş ve Çizelge 2.6 da verilmiştir [Retnamma, R. 2011].

Çizelge 2.6. Bazı metal katalizörler için kinetik modelleri [Retnamma, 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 ^u /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 nanoclucters	5	5	15-75	52,73	0/n.d/n.d/n.d	60
Ni _x 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) nanoclucters	0,15-0,76	0	30-45	28,5	0/n.d/n.d/1	5
Ru (0) nanoclucters	0,12-0,6	0	25-45	41,0	0/n.d/n.d/1	5
Ru (0) nanoclucters	0,12-0,6	10	25-45	43,0	0/n.d/n.d/1	5
Co(0) nanoclucters	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) nanoclucters	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) nanoclucters	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 amprik						
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-esaslı katalizör	10	0	28-60	86,69	1/n.p/n.d/n.d	80
Langmuir- Hinshelwood						
Ru/C	0,8	3	25-85	67,0	0/n.d/0,5/n.d	14
Ru/ γ -Al ₂ O ₃	12,0	1	10-60	55,4	-	500
Michaelis Menten						
Pt-Pd-Karbon nano	0,03-0,11	0,4	29-59	19,0	m.o ^c /n.d/n.d/1	120
tüp (CNT)	0,3-3,8	2,5	30	-	m.o/n.d/n.d/1	250
Co-B	0,02-0,11	4	29-30	-	m.o/n.d/n.d/1	100
Çok tabakalı					m.o/n.d/n.d/1	

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

Hidrojen Üretim Hızına Sodyum Hidroksit'in Etkisi

Sodyum borhidrürün sulu çözeltisi depolandığında hidrolizlenir. Bu hidrolizreaksiyonu büyük oranda sodyum hidroksit eklenmesiyle durdurulur. Örneğin 30 °C' de 12 gün 0,1 M NaOH çözeltisinde kalan NaBH₄ çözeltisinin % 31,2'si hidrolizlenirken; aynı şartlar altında 2,5 M NaOH çözeltisindeki NaBH₄ % 21 hidrolizlenir (Hua ve ark). Sodyum hidroksit miktarı arttıkça verilen NaBH₄ yüzdesi için H₂ üretim hızı azalmaktadır. Bu da daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonlarında suyun aktifliğinin azalmasından diğer bir ifade OH⁻ iyonlarının suyla güçlü kompleks vermesinden kaynaklanır. Böylece NaBH₄ hidrolizi için gereken serbest H₂O miktarı azalır. Bu yüzden bu sodyum hidroksitin gerekmediği anlamına gelmez. Çünkü sodyum hidroksitsiz NaBH₄ çözeltisi yavaş ama devamlı bir şekilde kendi kendine hidroliz olur ve bu yüzden raf ömrü kısalır. Dolayısı ile NaBH₄ çözeltisine küçük bir miktar NaOH katılmalıdır [Amendola ve ark., 2000]

Hidrojen Üretim Hızına Sıcaklığın Etkisi

Herhangi bir reaksiyonda tüketilen veya üretilen bileşenlerin üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle aktivasyon enerjisinin belirlenmesi gerekir. NaBH₄ eldesinde reaksiyon sıfırıncı mertebede olduğundan hidrojen üretim hızı NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olmayıp sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Dolayısıyla katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değişecektir. NaBH₄'de H₂ eldesinde çeşitli katalizörler için H₂ üretiminde gerekli aktivasyon enerjileri şu şekildedir; Ru katalizörü ile 56 kJ/mol nikel borür ile 38 kJ/mol, kobalt ile 75 kJ/mol ve nikel ile 71 kJ/mol değerinde aktivasyon enerjisi hesap edilmiştir [Amendola ve ark.,2000, Kaufman and Sen, 1985].

2.4. Yakıt Pilleri

Yakıt hücreleri genellikle hidrojen kullanarak yüksek verimde elektrik ve ısı üretebilen dönüşüm teknolojileridir. Sistemin yüksek verimi, enerji üretiminin konvansiyonel sistemlerin aksine tek basamakta yapılmasından kaynaklanmaktadır.

Yakıt pilleri nafta, metanol, doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazı ile çalışabileceği gibi sistemde MBH_4 'ler de kullanılabilir. Saf hidrojenin kullanılmadığı durumlarda CO_2 ve CO oluşumu olasıdır. Gelecekte önemli kullanım alanına sahip olacak yakıt pillerinin türlerine aşağıda kısaca değinilmiştir:

Polimer elektrolit *membran yakıt hücresi*: Platin emdirilmiş anot ve katot arasına sıkıştırılmış perflorlu sülfonik asit gibi hidrojen moleküllerini anot bölgesinden katota taşıyabilecek proton iletken membrandan oluşur. Kısacası kullanılan membran proton iletimine uygun olmalıdır.

Polimer elektrolit *yakıt hücresi*: 80-100 °C'de çalışan bu sistemlerde proton iletken polimer membran olarak kullanılır. Katalizör olarak kullanılan Pt içeren karbon elektrotlar yaklaşık 50 µm kalınlığındaki proton değiştirici membranın yüzeylerine preslenmiştir [Demirci, 2006].

Katı oksit yakıt *hücreleri*: Bu tip hücreler 800-900 °C arasında çalışırlar ve zirkonyum veya yitriyum oksit gibi kararlı seramik oksit malzemelerinden imal edilmişlerdir [Demirci, 2006].

Fosforik asit yakıt hücreleri: 170-200 °C arasında çalışabilen bu sistemlerde CO_2 içeren havanın kullanılması da mümkündür. Düşük maliyetli sistem uzun süre çalışabilir. Elektrolit olarak ince silikon karbür matrisi içinde fosforik asit kullanılır.

Erimiş karbonat yakıt *hücreleri*: 500-700 °C arasında kullanılan bu sistemlerde kullanım sıcaklığında aktif olan Pt katalizörler kullanılır. Elektrolit olarak LiAlO_2 üzerine tutturulmuş lityum potasyum karbonat alaşımı kullanılır. Hücrenin dayanımı ve ekonomisi konusunda kaygılar mevcuttur [Demirci, 2006].

Alkali yakıt hücreleri: Bu sistemler oda sıcaklıklarında kullanılabilecekleri gibi 200 °C ve yüksek basınçta çalışanları da vardır. Diğer sistemlere göre daha yüksek voltaj verimi sağlayan hücrede KOH elektrolit olarak kullanılır. Ortamda CO_2 'nin

karbonata dönüşmesi mümkün olduğundan bu bileşikten kaçınılır. Nikel katot ve anotun üzerini Pt katalizörü ile kaplayarak da hücreyi kullanmak mümkündür.

Yakıt pilleri bünyesinde hidrojen elde etmek maksadıyla popüler MBH_4 'lerden lityum ve sodyum borhidrür sıklıkla kullanılmaktadır.

Taşımacılıkta otomobil, kamyon, otobüs, elektrikli motosiklet, kaldırma araçları, elektrikli sandalye, golf aracı, kişisel taşıma araçları ve gemilerde kullanılan bu yeni teknolojinin avantajları şöyle sıralanabilir:

- Benzin için kurulmuş mevcut altyapı sistemi ile uyumludur. Küçük değişikliklerden sonra modern bir araç, bu sistem ile hareket edebilir. Hidrojen üretim sistemi tarafından kullanılan metal borhidrür çevredeki mevcut benzin istasyonu ağı aracılığı ile dağıtılabilecektir.
- Metal borhidrürde ağırlık/enerji oranı hemen hemen benzininkine eşittir.
- Sistem kullanışlıdır. Sadece içten yanmalı motorlarda direkt kullanım için hidrojen üretmekle kalmaz aynı zamanda yakıt pilleri için de hidrojen üretebilir.

Yakıt pilleri, hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal tepkimesi sonucunda gürültüsüz ve verimli enerji üretir. Her büyük araba üreticisi gelecek yıllar içerisinde yakıt pili ile çalışan araçlar yapmayı planlamaktadır. Bu hidrojen üretim sisteminin diğer avantajları şöyle sıralanabilir:

- Atmosfere verilen kirlilik çok azdır,
- Yakıt dış etkilerle tutuşmamaktadır,
- Son ürünler yenilenebilir ve yeniden kullanılır hale getirilebilmektedir.

Bu sistemin yukarıda sayılan avantajlarının yanında dezavantajları da mevcuttur. Bu üretim yöntemi için kullanılan katalizörler yüksek fiyatlara sahiptirler. Ekonomik olmayan bu sistemin geniş kitleler tarafından kullanımı için ek araştırmalara ve yeni

katalizörlerin bulunmasına ihtiyaç vardır. Millennium Cell firmasının NaBH_4 için geliştirmiş olduğu katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır [Eti Holding 2005].

Sodyum borhidrür, Millennium Cell firması tarafından geliştirilen “Hydrogen on Demand (İhtiyaç anında hidrojen)” sistemi ile ticari değer kazanmıştır. Bu sistemde, sodyum borhidrür, su ile oda sıcaklığında yüksek basınç olmaksızın reaksiyona girmekte ve hidrojen üretmektedir. Bu reaksiyon, kontrol edilebilir bir ısı salmakta ve zararlı yan ürün ortaya çıkarmamaktadır [Fakioğlu ve diğ., 2004].

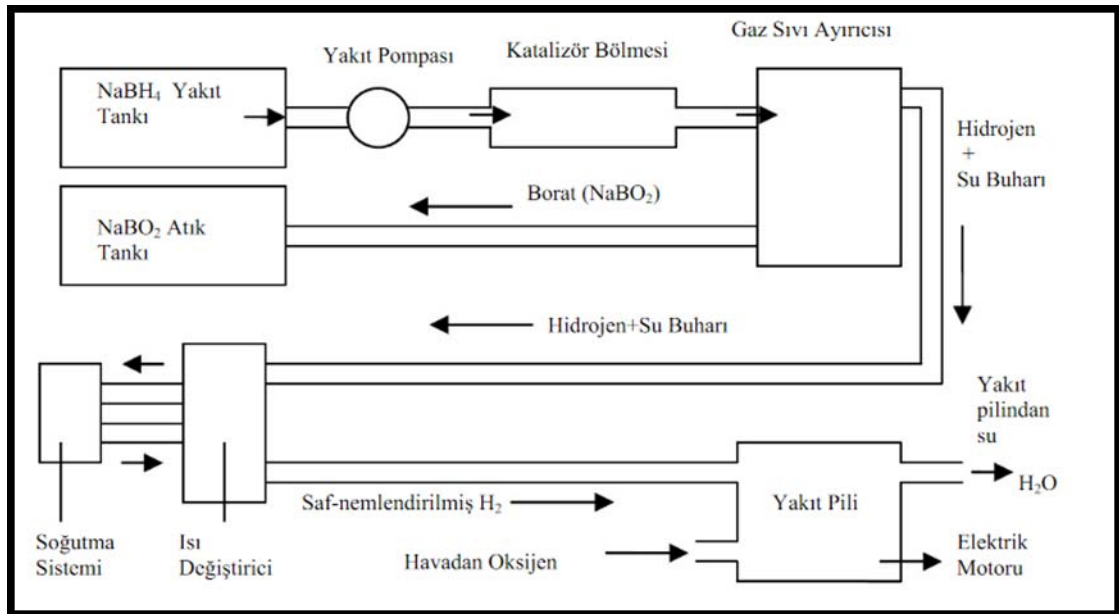
“Hydrogen on Demand” (İhtiyaç anında hidrojen) sistemiyle hidrojen üretimi işleminin reaksiyonu (2.1) şu şekildedir:



“Hydrogen on Demand” sisteminde sodyum borhidrür çözeltisi bir yakıt tankında depolanır ve gerektiğinde minyatür bir reaktör içinde hidrojene dönüştürülür. Hidrojen üretimi, çözeltinin reaktör içinde bir katalizör ile kontrollü teması sayesinde kontrol edilir. Hidrojen gazı sonra yan ürün olarak oluşan sodyum metaborattan ayrılır. Hidrojen akımı sürekli nemlendirilir, çünkü reaksiyon ısısı suyun bir kısmını buharlaştırır. Hidrojen/su buharı akımı yakıt pili güç modülüne gönderilmeden önce opsiyonlu olarak ısı değiştiriciye gönderilerek nem miktarı ayarlanır. Yan ürün olan sodyum metaborat atılmak veya yeniden kazanım için kullanılmış yakıt sahasına gönderilir. Üretilen hidrojen gazı direk olarak sodyum borhidrürün reaktöre pompalanma hızı ile bağlantılıdır [Millenium Cell, 2006]. Hidrojen üretim hızı kullanılan katalizör miktarı ile de orantılıdır. “Hydrogen on Demand” sisteminin avantajları şunlardır:

Bu yöntemle hidrojen üretimi diğer kimyasal yöntemlere göre daha güvenli, kolay ve kontrol edilebilir özelliğe sahiptir.

- Hacimsel ve kütsel olarak depolanabilecek hidrojen miktarı yüksektir.
- Sodyum borhidrür çözeltisi yanıcı-patlayıcı değildir.
- Hidrojen üretimi sadece katalizör varsa yapılır.
- Hidrojen üretim hızı kontrol edilebilir.
- Gaz halindeki yan ürün sadece su buharıdır.
- Reaksiyon ürünleri çevre için zararsızdır [Ay ve ark., 2006]
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır [MAM,2006].



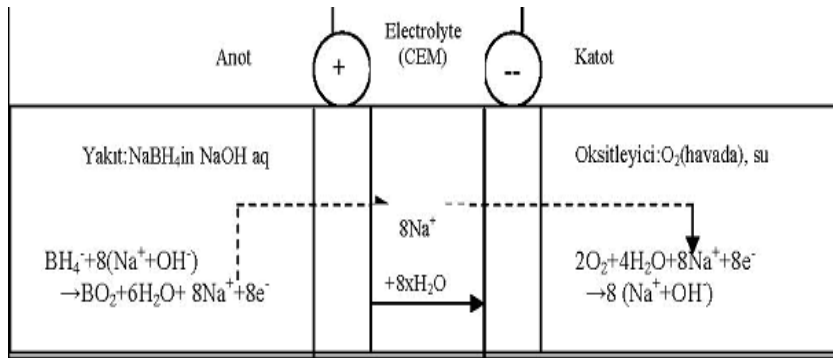
Şekil 2.1. Hydrogen on Demand™ sistemiyle hidrojen üretimi [Millenium Cell, 2006]

“Hydrogen on Demand” sisteminin birçok avantajı olmasına rağmen, sistemle ilgili bazı problemler mevcuttur. Kullanılan katalizör oldukça pahalıdır. Sodyum borhidrürün kendisi de pahalı olup sistemin ekonomik olabilmesi sodyum borhidrür üretim maliyetinin düşmesine bağlıdır [Zeybek ve Akın, 2005]. 1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol sodyum metale ihtiyaç duyulması üretimi etkileyen ana faktördür [Bilici, 2004].

Maliyetlerin düşürülmesi ve sürecin kontrolü konusuna bir katkı da Pozio ve arkadaşları (2008) tarafından sağlanmıştır. NaBH_4 'den hidrojen kazanmak maksadı ile başladıkları çalışmalarını laboratuvar ölçekli bir hidrojen üretici ile sonlandırmışlardır. Çalışmada tepkime kinetiğinin kontrolü, katalizörlerin kararlılığı ve oluşan ısının uzaklaştırılması üzerine yoğunlaşmıştır. Hidrojen üreteçleri; hidrojen ihtiyacına hızla karşılık verebilecek, zamana bağlı olarak üretilen hidrojen hacminin kontrol edilebilecek ve kimyasal kararlılığı sağlayacak şekilde tasarlanmalıdır. Araştırmacıların ürettikleri manyetik özellikteki katalizör ticari olanlardan daha iyi sonuç vermiştir. Hidrojen kazanım hızının kontrolü amacı ile oluşturulan sistemde basıncın artması sodyum borhidrür alkali çözeltisinin akış hızının düşürülmesi ile dengelenmiştir [Pozio ve ark., 2008].

Merit firması tarafından doğrudan borhidrürlü yakıt olarak sodyum borhidrür kullanan (yakıt pili) Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC)' geliştirilmiştir [Merit, 2006]. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinde, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır.

Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi, vb) ve askeri (lokal aydınlatma (varta, vb), seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları (radyo alıcıları, vb), personel ısıtma, insansız araçlar, sensör vb.) uygulamalarda öneme sahiptir [MAM, 2006]. DBFC diğer yakıt pillerine göre daha ucuzdur ve performansı daha yüksektir. 4 elektron yerine 8 elektron açığa çıkarır (Şekil 6.2). Bu durum DBFC'ye yüksek performans sağlar [Merit, 2006].



Şekil 2.2. DBF'deki teorik elektrot reaksiyonları [Merit, 2006]

Elektronik cihazlarda kullanılan enerji kaynaklarının yenilenebilir ve temiz olması konusundaki talep üzerine lityum pilleri kullanımdaki yerlerini yakıt hücrelerine bırakmaktadır. Doğrudan sıvı yakıt hücreleri (DLFC) sıvı yakıt kullanmaları bakımından avantajlıdır, bu yüzden ileriki yıllarda bu yakıt hücrelerinin uygulama alanları bulacağı düşünülmektedir. Polimer elektrot membran yakıt hücreleri (PEMFC) DLFC'lerden daha fazla güç üretebilir fakat taşınabilir cihazlarda uygulanabilirliği konusunda hala çözülmesi gereken problemler vardır [Kim ve ark., 2007]. Gücün artırılabilmesi amacı ile daha yüksek miktarlarda NaBH₄ içeren alkali çözeltilerin hazırlanması gerekmektedir. Bu sayede Birleşik Devletler Enerji Bakanlığının belirlediği 2015 yılı kriterlerine ulaşmak da kolaylaşacaktır. Ayrıca ortamda oluşan su buharı katalizör ve membrana zarar verebilmektedir. Bu konuların çözümü ile yakıt pillerinin günlük hayatta kullanılmaları hızla artacaktır. PEMFC'nin beslenebilmesi amacıyla nikel destek üzerine emdirilen Co-B katalizörü üretilmiştir. Katalizörün üretiminde kullanılan çözeltiye basitçe daldırma kurutma işlemi katalizörün uygulanabilirliğini artırmaktadır. Bu katalizör ile farklı miktarlardaki NaOH kullanımı kütlece %20 NaBH₄ içeren çözeltinin verimini fazla etkilememiştir. %12,5 NaBH₄ miktarının en fazla hidrojen verimini sağlayan değer olduğunun belirtildiği çalışmada 6 L/min hidrojen akışı ile 450 W gücünde PEMFC'in beslenmesi başarılmıştır [Kim ve ark., 2007]. Sistem oldukça başarılı olmasına rağmen membran zehirlenmesine neden olan su buharının uzaklaştırılması üzerinde yeni araştırmaların yapılması gerekmektedir. Dehidrojenasyon prosesi çok fazla değişkeni olan akış, ısı ve kütle aktarımı mekanizmaları içermektedir. Zhang ve

arkadaşları yakıt pillerindeki kütle ve ısı aktarımı davranışlarını tahmin edebilen bir model geliştirilmesi konusunda çalışmışlardır. Modelin iki kısmı vardır; bunlardan birincisi izotermal olmayan su buharı prosesi ile ikinci kısmı ise gözenekli ortamda basınç düşmesi ile ilgilenmektedir. Ayrıca tek boyutlu sayısal model homojen katalizörün çalışması için geliştirilmiştir. Model kimyasal tepkime ve su yüzeyinden kütle transferi ile gelen su buharı üretiminin tahmininde başarılı olmuştur. Model yüksek basınç ve sıcaklık değerlerinde sağlıklı sonuçlar vermese de su buharının ortamdaki ayrılması konusunda başarılı bir teorik başlangıçtır [Zhang ve ark., 2007].

Direk borhidrür yakıt hücresinin kullanım koşullarını araştırılması amacıyla Çelik ve arkadaşları hücre sıcaklığı, NaBH_4 konsantrasyonu, oksidant ve katalizör yüklemesi konusunda çalışmışlardır. 25-60 °C arasında sıcaklık denemeleri sonunda, sıcaklık artışının polarizasyonu azalttığı için sistemin çıkış gücünü artırdığını tespit edilmiştir. 60 °C en iyi sıcaklık olarak önerilmiştir. NaBH_4 konsantrasyonunda yapılan artışların dokunumu artırdığı gözlenmiştir. Fakat aşırı miktarlar hidrolizi azaltmış ve güç verimini düşürmüştür. Oksitleyici gaz halinde 10-150 mL/min akış hızında hava ve saf oksijen kullanılmış, saf oksijenin üstün olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hava akımında bulunan CO_2 'nin karbonata dönüşerek sistemi zehirlediği belirtilmiştir. Oksitleyici gazın nemli olmasının sistem üzerinde negatif bir etkisinin olmadığından da bahsedilmiştir. 0,3 ve 1,06 mg/cm² karbon destekli Pt katalizörlerin miktar bakımından fazla olanının iyi sonuç verdiği saplanmıştır. Kütlece %20 NaOH'in ortama eklenmesinin uygun koşulları sağladığı belirtilmiş ve aşırı NaOH eklemelerinin NaBH_4 'ün erime noktasına tesir ettiğine dikkat çekilmiştir [Çelik ve ark., 2008].

2.5. Enerji Hammaddesi Bor

Son yıllardaki bilimsel çalışmalar, bor ve bor bileşiklerini, hidrojen depolama ve üretiminde kullanılan bir enerji kaynağı konumuna getirmiştir. Bu sebeple, borun hidrojen ve yakıt pili teknolojileri için önemi giderek artmıştır. Hidrojen, bir bor

bileşdiği olan sodyum bor hidrürden hiçbir zararlı yan ürün oluşmaksızın üretilmektedir. Sodyum borhidrür, ayrıca yakıt pilleri için potansiyel yakıt konumundadır. Bor ayrıca element halinde, yüksek yanabilirliği sebebiyle doğrudan araçlar için motor yakıtı veya motor yakıtı katkı maddesi olarak da kullanılabilir.

Bor periyodik tablodaki yeri ve hidrür bileşiklerinin değişik kimyasal yapıları sebebiyle, hidrojen taşıma ve iletim işlemlerinin istenen kapasitede uygulanabilirliğini sağlayacak olan hidrojen depolama işlemi için anahtar konumda bulunan bir elementtir [Owen, 2005].

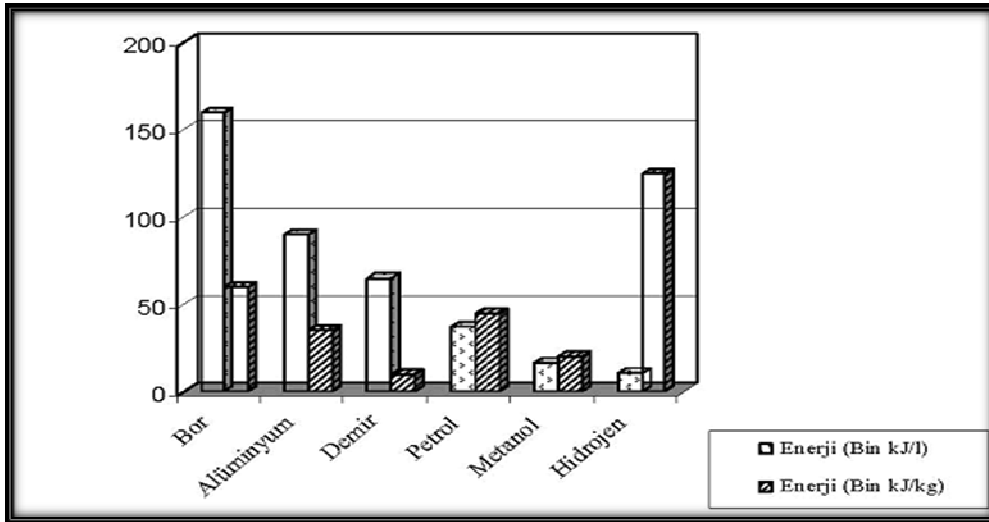
Ayrıca, bor element halde de motor yakıtı olarak potansiyel kullanıma sahiptir[Cowan, 2004; Demirbas 2005; Balat 2007]. Bor doğada saf halde bulunmaz ve oksijen ile kolayca reaksiyona girer. Belli koşullarda çok yüksek yanma özelliğine sahiptir. Yanması ekzotermik bir reaksiyon olup, reaksiyon sonucunda zararlı gaz emisyonu yoktur. Borun bu özelliğinden dolayı, alternatif motor yakıtı olarak kullanılabilmesi konusunda 1950'lerden bu yana ABD, Fransa, Almanya, Kanada, Rusya gibi ülkelerde çalışmalar devam etmektedir [Erarslan ve Karakoc, 2002a]. Borun gelecekte önemli bir motor yakıtı olacağı düşünülmektedir [Demirbas 2005; Balat 2007].

Borun enerji üretiminde kullanımını, hidrojen üretimi ve depolamasında kullanımı, yakıt pili yakıtı olarak kullanımı, motor yakıtı olarak kullanımı ve motor yakıtı katkı maddesi olarak kullanımı olmak üzere aşağıda dört başlık altında anlatılmaktadır. [Tuncay Uslu, 2007]

Borun Hidrojen Üretimi ve Depolanmasında Kullanımı; Yapısında bor olup hidrojen adsorbe eden ve açığa çıkaran çeşitli maddeler olmasına rağmen, bu konuda söz sahibi olan bor bileşikleri borhidrürlerdir. Bunların içinde de sodyum borhidrür en önemlisidir [Owen, 2005].

Borun Yakıt Pili Yakıtı Olarak Kullanımı; Merit firması tarafından yakıt olarak sodyum borhidrür kullanan Direct Borohydride Fuel Cell (DBFC) (Doğrudan borhidrürlü yakıt pili)” geliştirilmiştir [Merit, 2006]. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pillinde, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır.

Borun Motor Yakıtı Olarak Kullanımı; Hidrojen gibi bazı metaller de enerji kaynağıdır ve yandıklarında hiçbir kirlenici yan ürün vermeden enerji açığa çıkarırlar. Birim hacim başına hidrojenden daha fazla enerjiye sahiptirler [Nichols, 2005], ortam sıcaklığı ve basıncında depolanıp taşınabilirler, motor içinde yanma performansları yüksektir [Ornl, 2006]. Bir metal olarak bor, yandığı zaman diğer metallerden, petrolden ve hidrojenden daha fazla enerji açığa çıkarır (Şekil2.3). Bor yandığında, petrole göre 5 kat fazla enerji bırakmaktadır [Kleiner, 2005].



Şekil 2.3. Metallerin açığa çıkardığı enerji miktarları

Motorlarda potansiyel kullanıma sahip bor yakıtı bor elementinden ibarettir. Motor içinde saf oksijen ile karıştırılır. Çok zor tutuşması sebebiyle güvenlidir ve kaza durumunda tehlike oluşturmaz. Bor, çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [Cowan, 2004; Demirbas 2005; Balat 2007]. Borun içinde yanacağı ve yanma sonucu oluşan atığın konulacağı tankların toplam hacmi sıvı hidrokarbon yakıt tankından daha

büyük değildir [Cowan, 2004]. 125 km/saat hızla 1000 km yol alacak bir otomobil için bor ve değişik yakıtlar kullanıldığında oluşacak yakıt tüketimi ve atık miktarları Çizelge 6.1.'de gösterilmiştir.

Dolayısıyla bor bir araba için pratik bir yakıttır. Boru yakıt olarak kullanacak arabalarda çevreye zararlı gaz çıkışı olmayacaktır. Borun yanması sonucu oluşan bor oksit bileşiği daha sonra tekrar bora dönüştürülebilmek için depolanabilecektir. Borun tutuşabilmesi için saf oksijen gereklidir [Cowan, 2004; Demirbas 2005; Balat 2007]. 25 °C den başlayarak 1 mol saf bor 0,75 mol saf oksijen ile 100 bar basınçta reaksiyona girerek yanma işlemi gerçekleşir. Borun yanma reaksiyonu şu şekilde yazılabilir:



Çizelge 2.7. Bir araç için gereken yakıt ve oluşan atık miktarları[Cowan 2004],

	Yakıt Tipi	Hacim (L)	Ağırlık(Kg)
Bor	Yakıt B	32,3	54,9
	Atık B ₂ O ₃	96,7	176,8
Oktan	Yakıt H ₃ C.C(C ₂ H ₅) ₃	90,3	65,7
	Atık CO ₂ +9H ₂ O	102,500 (202,5 kg CO ₂)	295,7
Metanol	Yakıt CH ₃ OH	177,3	140,3
	Atık 2H ₂ O+CO ₂	97,500 (192,7 kg CO ₂)	350,4
Hidrojen	Yakıt H ₂	373,8	26,5
	Atık H ₂ O	237,1	236,4

*125 km/saat hızla 1000 km gidecek olan bir araç için gereken yakıt ve oluşan atık miktarları

Borun Motor Yakıtı Katkı Maddesi Olarak Kullanımı, Metal yakıtlar, insansız araçlar ve savaş teknolojilerinde güç kaynağı olarak potansiyel kullanım alanına sahiptir [Ornl, 2006]. Metal bazlı yakıt, bünyesinde yüksek yanma sıcaklığı veren metal içerir. Roketlerdeki yüksek yakıt performansı yakıtın yanma sıcaklığının yüksek olması ile sağlanır. Bu konuda en önde gelen aday bordur. Metal hale getirilmiş bor, sıvı veya katı yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilebilir. Sıvı yakıtlara ilave edildiğinde homojen bir süspansiyon sağlamak için jelleştirici madde ilave edilirken,

katı roket yakıtları için, metal tozu haline getirilip bir oksitleyici ve polimer olmayan yakıt ile karıştırılması gerekmektedir. Bor katı roket yakıtlarının yanma sıcaklığını artırır ve yanmada homojenlik sağlar[McGraw-Hill, 2005]. Bor bazlı yakıtlar 1950’lerden bu yana araştırılmakta olup, bazı askeri amaçlı ve ramjet itenekli füzelerde kullanılmıştır [Lorrey, 2006]. 1950 li yıllarda Amerikan ordusu ZIP, HERMES, HEF, gibi bor içeren yüksek enerjili yakıt projeleri geliştirilmiştir. Bu çalışmalar çok değerli bilim adamları ile yüksek gizlilik içinde yürütülmüştür “Valkyrie XB-70A” olarak adlandırılan, bor bazlı yakıt kullanan uzun menzilli bombardıman uçağı üretilmiştir. 1959’da milyar dolarlar harcanan bu borlu yakıt projeleri iptal edilmiştir [Schubert 2001].

Gelecekte kullanım alanlarının artması ve özellikle stratejik enerji kaynaklarında kullanılabilecek olması bakımından Bor önem arz etmektedir. Rezerv açısından dünyada önemli kısmı elinde bulunduran ülkemiz borun bu avantajları sebebi ile daha da önem kazanmaktadır.

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1.Cihaz ve Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan cihazlar başlıca şu şekilde sıralanabilir:

- *Spex 8000D marka değirmen:*

1000 tur/min hızla çalışabilen değirmenin kapasitesi en fazla 10 g'dır.

- *Seteram SetSys 1750 marka TGA-DSC-DTA:* Sıcaklığı 1750 °C'a kadar artırılabilen bir fırını bulunan cihaz tek analizde tüm özellikleri ölçebilmektedir.
- *Jasco 480 Plus marka FT-IR:*

Sıvı ve katı numuneler ile çalışılabilecek cihazda katı numuneler analiz öncesi potasyum bromür ile pellet haline getirilmelidir (EK-3).

- *Shimadzu marka XRD:*

Cihaz -3 ile 145 derece arasında ölçme sınırına, 500 derece/min süpürme ve 0,01-100 derece/min tarama hızına sahiptir.

- *Plas-Labs Simlicity 888 marka kontrollü atmosfer cihazı:*

İçerisinde oksijen ile hidrojen moleküllerini suya dönüştürebilen Pd katalizörlü tepkime cihazı bulunan ekipman Ar-H₂ atmosferinde çalışma fırsatı sağlamaktadır.

- *SEM Jeol 6060-LV marka taramalı elektron mikroskobu*
- *BET Quantachrome Nova 2200e marka yüzey adsorpsiyon cihazı*

Sinterleme işlemi sonrasında. katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutlarının belirlenebilmesi amacıyla kullanıldı.

3.2. Metal Bor Hidrür Üretim Yöntemi

Çalışmalarda metal hidrürlerin Speks tipi öğütücü ile mekanik alaşımlama yolu ile mekano-kimyasal yöntemle üretimi amaçlanmıştır.

Çalışmaların 3 aşamada gerçekleşmesi planlanmıştır. İlk aşamada speks tipi öğütücüde reaksiyon 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 te verilen mekanokimyasal reaksiyonların yapılması, ikinci aşamada ise karışım içinde oluşan MBH_4 , MgO , MgCl_2 gibi bileşiklerin ayrılması ve MBH_4 'ün saflaştırılması amaçlanmaktadır. Bu bileşiklerin karışımdan ayrılması için uygun deney düzeneklerinin oluşturularak etilendiamin, amonyak veya HCl gibi MBH_4 çözücülerinde ayrılması planmaktadır. Üçüncü aşamasında ise saflaştırılan metal hidrürlerden hidrojenin geri kazanılması için dehidrojenasyon düzeneği oluşturularak uygun katalizör eşliğinde hidrojen çıkışı hacimsel olarak tespit edilmesi hedeflenmektedir.

Çalışmalarda 3 değişken parametre seçilmiştir.

➤ Giriş Hammaddesi, (Tuz)	➤ Zaman,(min)	➤ Stokiyometrik Mol Oranı (MgH_2/tuz)
o NaCl ,	o 300,	o 0,65
o KCl ,	o 600,	o 1
o KBO_2 ,	o 800,	o 1,3
o LiBO_2 ,	o 1000,	

Giriş hammaddesi olarak 4 farklı kimyasal belirlenmiştir (KBO_2 , LiBO_2 , NaCl , KCl). Bu hammaddeler aşağıdaki stokiyometrik denklemlere göre reaksiyona sokulmuştur (3.1, 3.2, 3.3, 3.4). İkinci değişken parametre reaksiyona giren hammaddelerle reaksiyona girmesi için gerekli olan MgH_2 oranı ($\text{MgH}_2/\text{giren reaktan, tuz}$) değişken olarak seçilmiştir. Bu 0,65 oranında (% 35 eksik MgH_2/tuz) bire bir oranında (1:1 MgH_2/tuz) ve 1,3 oranında (% 30 fazla MgH_2/tuz) değişken MgH_2 reaksiyona sokulmuştur. Üçüncü değişken parametre olarakta 300, 600, 800, 1000 dakikalık reaksiyon süreleri seçilerek oluşan ürünlerin yapısal ve kimyasal incelemeleri yapılmıştır.



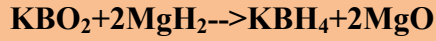
KBO₂, LiBO₂, NaCl, KCl ilk başlangıç numuneleri ile yola çıkılarak MgH₂ ve B₂O₃ kullanılarak farklı stokiometrik oranlarla ve farklı reaksiyon sürelerinde katı-katı reaksiyonla NaBH₄, LiBH₄, KBH₄, metal hidrürler elde edilmeye çalışıldı.

Kullanılan speks tipi reaktör mikro buyutlara kadar öğütme ve çarpma yapabilmektedir. Yaklaşık 600-2500 devir/dakika sahip olan bu cihaz çok yüksek çarpımlar sonucu katı-katı reaksiyonu gerçekleştirmektedir. Bu yolla diğer koşullarda tepkimeye girmesi veya alaşım oluşturması güç olan elementler bile ürüne dönüştürülebilmektedir. Cihazın sıcaklığının çalışma esnasında maksimum 70 °C'a kadar yükselmesi kimi tepkimelerin eşik enerjilerinin aşılmasında olumlu rol oynamaktadır. Cihaz içerisine 1 büyük, 2 orta, 2 küçük bilya konularak çalıştırılmıştır. Paslanmaz çelik, zirkonya ve tungsten karbür tepkime kaplarından paslanmaz çelik olan kap kullanılmıştır. Daha büyük kapsamdaki üretimler için soğutma ceketine sahip ayrıca istenilen atmosferde çalışma olanağı sağlayan bir atraitör de hali hazırda tutuldu.

Elde edilen karışımların XRD ve FTIR incelemeleri yapılmıştır. XRD incelemelerinde üründe oluşan NaBH₄, LiBH₄, KBH₄ pikleri tespit edilmeye çalışılmış yada yan ürün olan MgO veya MgCl₂ gibi bileşikler aranmıştır. FTIR incelemelerinde ise B-H bağının pik verdiği 2200-2400 cm⁻¹ aralığında pik yüksekliği ve pik alanı tespit edilmiştir. Bu pik yüksekliği ve pik alanı cihazın kendi içinde bulunan program yardımıyla istenilen aralığın veya yüksekliğin hesaplanmasını imkan tanımaktadır. Oluşan metal borhidrürlerin büyüklükleri tespit edilerek grafik edilmiş ve ayrıca bu ürünler orijinal meal borhidrür alan ve pik yüksekliği ile karşılaştırılmıştır.

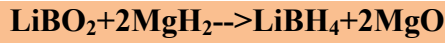
Çalışmalara başlamadan önce 4 reaksiyonun termodinamik verileri incelenmiştir. Termodinamik hesaplamaların detayları ekte verilmiştir. Yapılan hesaplamalara göre;

Reaksiyon 3.1 için Termodinamik Veriler



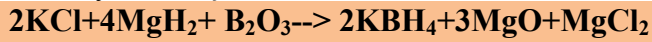
ΔH_f , kJ/mol	-277,37
ΔS_f , J/mol.K	26,673
ΔG_f , kJ/mol	-285,72
K_p	1,116
$\ln K_p$	0,1098

Reaksiyon 3.2 için Termodinamik Veriler



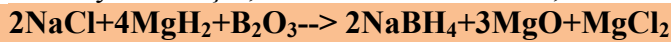
ΔH_f , kJ/mol	-216,77
ΔS_f , J/mol.K	23,797
ΔG_f , kJ/mol	-224,22
K_p	1,09
$\ln K_p$	0,086

Reaksiyon 3.3 için Termodinamik Veriler



ΔH_f , kJ/mol	-437,699
ΔS_f , J/mol.K	57,130
ΔG_f , kJ/mol	-455,580
K_p	1,191
$\ln K_p$	0,175

Reaksiyon 3.4 için, Termodinamik Veriler,



ΔH_f , kJ/mol	-367,823
ΔS_f , J/mol.K	66,819
ΔG_f , kJ/mol	-388,738
K_p	1,1611
$\ln K_p$	0,14938

verileri elde edilmiştir. Termodinamik verilerin olumlu çıkmasından ($\Delta G_f \leq 0$) sonra deneysel çalışmalara geçilmiştir.

Çalışmalarda kullanılan hammaddeler piyasadan temin edilmiş bor oksit (B_2O_3) Eti Maden İşletmelerinden temin edilmiştir. Çalışmalarda reaksiyona girecek katılar argon atmosferi bulunan kontrollü atmosfer cihazında hazırlanmıştır. Uygun stokiyometrik oranda tartılan karışımlar spek değirmen haznesine yine bu kontrollü atmosfer ortamında yerleştirilmiş yeterli miktar bilye konduktan sonra yine argon gazı ortamında değirmenin ağzı kapatılmıştır.

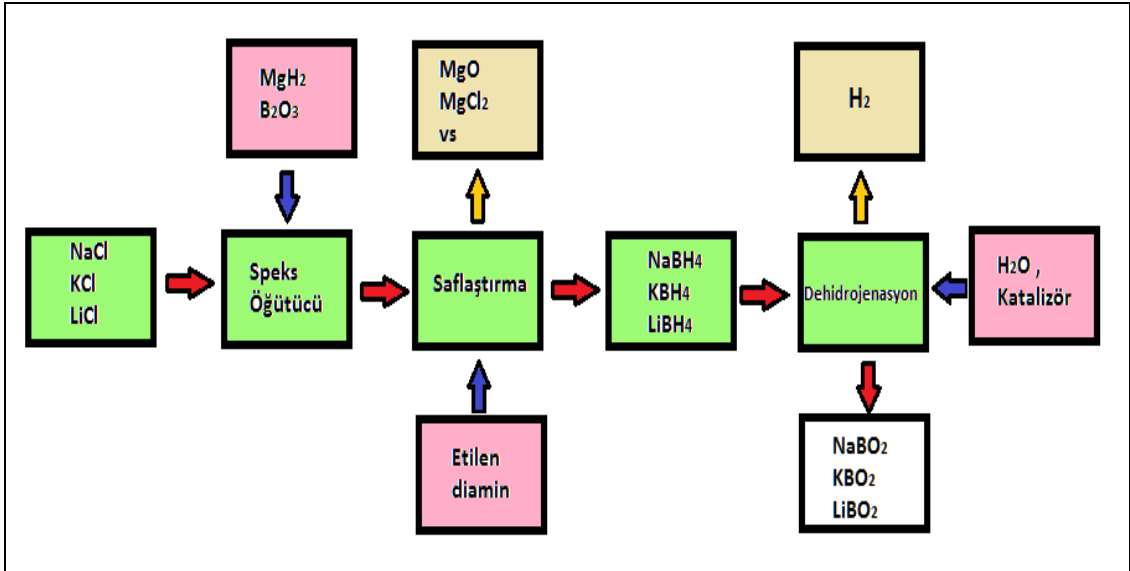
Değirmen daha sonra speks tipi öğütücüye yerleştirilerek farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Spekte gerçekleşen reaksiyonlar 100 dakika çalıştıktan sonra 10 dakikalık bir bekleme süresinden sonra otomatik devreye giren bir sistemde istenilen sürede reaksiyona tabi tutulmuştur.

Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra elde edilen karışımlara ilk önce B-H bağının tespiti için FTIR cihazında incelenmiştir. Daha sonra bu karışımların XRD incelenmesi yapılmıştır. Oluşan karışımların içindeki bazı bileşiklerin amorf olması sebebiyle XRD incelemesinde amorf yapıda olanlar tespit edilememiştir. Elde edilen metal hidrürler amorf olsa bile FTIR incelemesinde B-H bağları tespit edilerek pik yüksekliği ve alanı belirlenmiştir

3.3. Tuzlardan (KCl, NaCl) KBH_4 ve $NaBH_4$ Üretim Çalışmaları

Tuzlarla spekte yapılan çalışmalara literatürde daha önce rastlanmamıştır. Tuzlarla çalışmamızdaki en önemli amaç geleceğin en önemli hidrojen taşıyıcısı olan $NaBH_4$ veya KBH_4 ün doğada çok ucuz bulunan bir hammaddeden yola çıkılarak üretilmesidir. Metaboratlardan veya diğer yaş metotlarla üretilen MBH_4 lere en ucuz hammadde alternatifi ve alternatif üretim prosesi sunmaktır. Yapılan çalışmaların yine ilk önce FT-IR incelemesi yapıldı, daha sonra B-H bağı görülen ürünlerin XRD

incelemesi yapılarak aranan ürün veya yan ürünler tespit edilmeye çalışıldı. Aşağıda tuzlardan metal borhidrür akım şeması görülmektedir (Şekil 3.1).

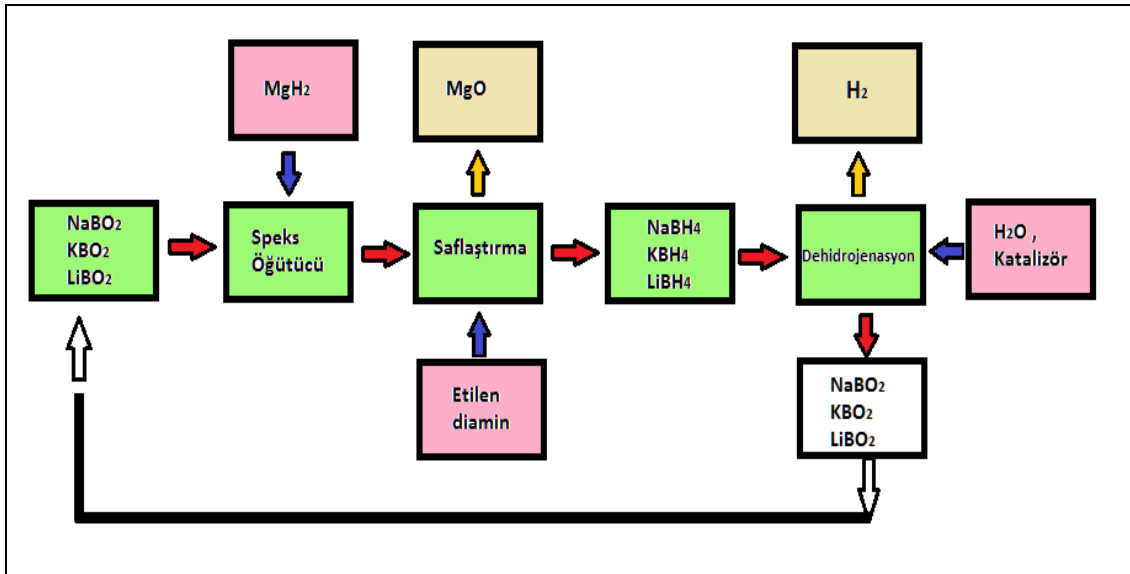
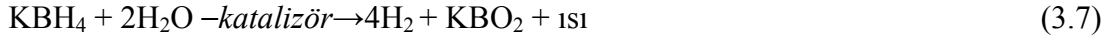
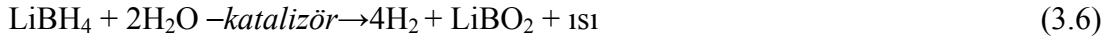
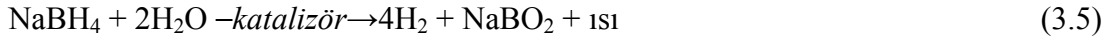


Şekil 3.1. Tuzlardan metal borhidrür üretimi ve hidrojen döngüsü

Bu prosese göre tuzların MgH₂ ile speks tipi yüksek enerjili öğütücüde öğütüldükten sonra uygun çözücü ile çözülerek saflaştırılması ve sonra hidrojen geri kazanılmasıdır.

3.4. Metaboratlardan (KBO₂, LiBO₂) KBH₄ ve LiBH₄ Üretim Çalışmaları

Çalışmalarda metal borhidrür eldesi için iki farklı metaborat kullanılmıştır. Metaboratları kullanmaktaki amaç reaksiyon (3.5), (3.6), (3.7) dende görüleceği gibi NaBH₄, LiBH₄, KBH₄ hidrolizi sonucunda açığa çıkan H₂ kazanıldıktan sonra geriye kalan yan ürün metaboratlardır. Burada amaç hidrojen kullandıktan sonra oluşan yan ürünlerinde yeniden hidrojen depolamasında kullanılmasıdır. Böylece bir döngü elde edilecektir. Şekil3.2. de bu döngü görülmektedir.



Şekil 3.2. Metaborattan metal borhidrür üretimi ve hidrojen döngüsü

3.5. Saflaştırma

Tepkime sonrasında oluşan yan ürünün ortamdan uzaklaştırılması için ürünü bozmayan ve ürünü veya istenmeyenleri ortamdan kolay bir yöntemle uzaklaştırabilecek bir kimyasal seçilmesi gerekmektedir. Bu amaç ile NaBH_4 ün çözünürlüğünün yüksek olduğu etilendiamin kullanıldı. Etilendiamine aynı zamanda diğer LiBH_4 ve KBH_4 içinde iyi bir çözücüdür. Etilen daimin ile NaBH_4 , LiBH_4 ve KBH_4 'ün ortamdan alınması ve uygun ortamlarda çözücünün uzaklaştırılması ile kristallendirme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu işlemin sağlıklı olabilmesi açısından belirli sıcaklıkları aşılmaması önem taşımaktadır. Bu durum zaman açısından dezavantaj oluşturmaktadır.

Ürünün daha da saflaştırılması ve en iyi ürün yüzdesine ulaşılması maksadı ile her reaksiyon sonucunda çekilen FT/IR incelemesinde en yüksek oluşan pik alan ve

yüksekliğine sahip ürünler saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Her ürün bir kere saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Etilen diamin ile saflaştırma süreci inert atmosferde gerçekleştirilmesi sonucunda, üründe azot türevlerinin kalması yöntemin bir dezavantajıdır. Kurutma süresinin uzatılması ve vakum ortamında taze hava dolaşımı ile bu safsızlığın XRD piklerinde belirmesi önlenmiştir. Etilen diamin kullanımının diğer sakıncalı yanı ise düşük sıcaklıklarda buhar basıncının fazla olmasıdır. Dolayısı ile otomasyon sistemi kurulmadığı takdirde yapılacak saflaştırma işlemleri insan sağlığı açısından zararlıdır.

Saflaştırma işlemi etilen diaminin NaBH_4 'ü çözme gücünün en fazla olduğu 75 °C'de yapıldı [Çakanyıldırım, 2009]. Diğer LiBH_4 ve KBH_4 için de aynı şartlar denenerek aynı sıcaklıkta aynı çözücü ile yapıldı. Bu sıcaklığın altında ve üzerinde doymun çözeltilde kristallenme olabilmektedir. Çözelti soğutulmadan, geniş bir etüv içerisinde vakum ile süzöldü. Kurutma işlemleri nem ile olan irtibatın azaltılması maksadı ile vakum altında yapıldı. Bu işlemlerin sonucunda yüksek saflık derecelerine erişildi. Elde edilen ürünlerin ve diğer yan ürünlerin XRD incelemesi yapıldı. Çizelge 3.1. de NaBH_4 çözünürlüğü ve çözücöleri görölmektedir.

Çizelge 3.1. NaBH₄ çözünürlüğü (g NaBH₄/100 g çözücü)[R.J.Fessenden,1994]

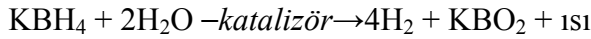
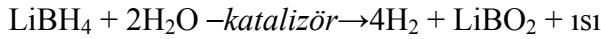
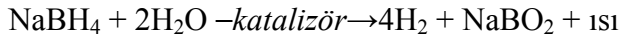
Çözücü	Çözücünün kaynama noktası	Sıcaklık °C	Çözünürlük g NaBH ₄ /100 g çözücü
Su	100,0	0	25 ^a
		25	55 ^a
		60	88,5 ^a
metanol	64,7	20	16,4 ^a
etanol	78,5	20	4,0 ^a
isopropanol	82,5	20	0,25
Tersiyer butanol	82,5	25	0,11
tetrahydrofurfur alkol	177,0	20	14,0 ^a
Sıvı amonyak	33,3	25	104,0
metil amin	6,5	20	27,6
dimetil amin	6,8	2	4,0
etil amin	16,6	17	20,9
dietil amin	55,2	20	1,0
trietil amin	89,3	20	1,0
n-propil amin	48,7	28	9,7
İsopropil	34,0	28	6,0
n-butil amin	77,8	28	4,9
sidoheksil amin	134,5	28	1,8
monoetanolamin	170,0	25	7,7
etilen diamin	118,0	75	22,0
morfoline	128,3	25	1,4
piridin	115,3	25	3,1
Asetonitril	82,0	28	0,9
dimetil formamit(DMF)	153,0	20	180 ^b
dimetil sulfoksit (DMSO)	100,0	25	5,8 ^a
tetrahydrofuran (THF)	6,5	20	0,1
ethylene glcol dimethyl ether	85,0	0	2,6
(monoglyne)		20	0,8
diethylene glcol dimethyl	152,0	0	1,7
ether (diglyne)		25	5,5
triethylene glcol dimethyl	216,0	0	8,4
ether (triglyne)		25	9,1
tetraethylene glcol dimethyl	275,8	0	8,7
ether (tetraglyne)		25	9,1
ethylene glcol monomethyl ether	125	100	16,7
diethylene glycol monomethyl ether	193	25	16,3
1.3 - dimethyl - 2 imidazolidinon	225,5	25	11,4

a) Ayrışmada Serbest Hidrojen Oluşabilir; Havalandırma gerekebilir.

b) Dikkat: Yüksek Sıcaklıklarda Şiddetli Tepki Verebilir.

3.6. Katalitik Dehidrojenasyon Katalizörün Geliştirilmesi

Çalışmalar literatürde daha önce denenmemiş olan CoI_2 aktif merkezli ve aktif karbon destekli katalizörünün geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen katalizör ömrü tayin edilerek dehidrojenasyon deneyleri yapılarak CoI_2/C oranı belirlenmiştir. Optimum CoI_2/C oranında katalizör ile NaBH_4 'ün dehidrojenasyon çalışmaları ve kinetik incelemesi yapılmıştır. Daha sonra elde edilen optimum sonuçlar KBH_4 ve LiBH_4 içinde uygulanarak kinetik incelemeleri araştırılmıştır.



Literatürde yapılan çalışmalar [Çakanyıldırım, Ç., 2009, Xu, D. 2008]. katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu için aktif karbon destekli katalizörler ile oldukça iyi sonuçlar elde edildiğini göstermiştir. Aktif karbon alkali çözeltide katı yapısını koruduğu için destek olarak seçilmiştir. Dehidrojenasyon reaksiyonunda üretilen hidrojen miktarı, sodyum borhidrür çözeltisinin hacmine, derişimine ve sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir [Kojima, Y 2006]. Reaksiyonun, sıcaklığın artırılması veya katalizör kullanılması sonucu hızlandırılması mümkündür [Wee, J-H. 2006].

Geçiş metalleri ve bileşikleri (özellikle tuzlar), d orbitalleri nedeniyle katalitik etki göstermekte ve aynı zamanda oldukça ekonomik olarak temin edilebilmektedirler. Metallerin gaz moleküllerini adsorplamadaki üstün yetenekleri, bazı geçiş metallerini iyi birer heterojen katalizör durumuna getirmektedir. Birden çok yükseltgenme basamağına sahip olabilmeleri, bazı geçiş metali iyonlarının bir kısmı indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına katalitik etki yapmasını sağlamaktadır [Petrucci R.H. 2002].

Katalizör kullanımı ve metal bor hidrür'lerden (MBH_4) hidrojen gazı çıkışı hızlandırılabilir. Katalitik uygulamalarda destek malzemesinin yüzey alanı, moleküllerin etkileşeceği aktif sitelerin sayısı bakımından önemlidir. Aktif siteler, destek üzerine üniform olarak dağıtılmalıdır. Ayrıca destek malzemesi, alkali çözelti içerisinde fiziksel şeklini ve kimyasal yapısını koruyabilmelidir. Literatürde bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve genellikle gama alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), aktif karbon (AC) ve silika desteklerinin başarılı sonuç verdikleri belirtilmiştir [Ye. W., 2006, Xu. D. 2008, Hung. A.J. 2008, Çakanyıldırım. Ç. 2010]. Aktif karbon destekli Pt katalizör, NaBH_4 hidrolizinde oldukça etkili bir katalizördür. Yüksek maliyeti ve soy metallerin bulunabilirliğinin sınırlı olması düşünüldüğünde, endüstriyel bakış açısı yüksek aktivite ve kararlılığa sahip ekonomik katalizörlerin geliştirilmesi yönünde yoğunlaşmaktadır. Katalizör olarak kullanılan 3. periyot geçiş metalleri ve bu metallerin tuzları hidrojen üretiminde çok iyi sonuçlar vermiştir [Çakanyıldırım. Ç.]

LiBH_4 , KBH_4 ve NaBH_4 yapısındaki hidrojenin ayrılması için alkali çözelti için çeşitli katalizörler geliştirilmiştir. Hazırlanan katalizörler için aktif maddenin tutunabileceği sağlam bir destek gereklidir. Bu destek malzemesinin alkali çözeltide tepkime vermemesi ve katalizör aktifliğini yitirene kadar fiziksel şeklini koruması ön şarttır. Kullanılan sistemdeki alkali çözelti oda sıcaklığında ve basınçsız olmasına karşın pH değeri 14 civarındadır. Literatürde kullanılabilecek destek malzemeleri ile ilgili birçok çalışmalar vardır.

Kriskan ve arkadaşları (2005), IRA-400 anyon reçine dağılımlı Pt ve Ru katalizörlerin ve LiCoO_2 destekli Pt, Ru ve Pt-Ru katalizörlerinin, sulu ortamda NaBH_4 'den hidrojen eldesindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada LiCoO_2 destekli katalizörler daha hızlı sonuç vermiştir. Katalizörün etkinliğinin NaBH_4 konsantrasyonunun % 10'u aşması ile artan pH etkisi nedeni ile azaldığı gözlenmiştir. Pt-Ru- LiCoO_2 sadece Pt ve Ru katalizörlerine göre %10 NaBH_4 konsantrasyonunun üzerinde iki kat hidrojen elde edilmesini sağlamıştır [Kriskan ve ark., 2003].

Çakanyıldırım ve Gürü [Çakanyıldırım, 2010] yaptıkları çalışmada, NaBH_4 dehidrojenasyonu için kütlece % 10, % 25, % 55 oranlarında olmak üzere 3 farklı miktarda aktif grup içeren, aktif karbon destekli ekonomik olarak avantajlı kobalt klorür (CoCl_2) katalizör hazırlamışlardır. Aktif karbon, kuvvetli asidik ve bazik ortamlarda oldukça kararlı, geniş yüzey alanına sahip (1055 m/g) bir malzemedir [Xu, 2008]. Aktif karbon, alkali çözeltide katı yapısını koruduğu için destek olarak seçilmiştir. Xu ve arkadaşları [Xu, 2007, 2008] yaptıkları çalışmada, katalitik dehidrojenasyon işlemi için aktif karbon destekli kobalt katalizör hazırlamışlardır. Wei ve arkadaşları [Ye, 2007] yaptıkları çalışmada, sodyum borhidrürün katalitik dehidrojenasyonu için destek maddesi olarak $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve aktif karbon kullanarak Co katalizör geliştirmişlerdir. Çalışmalarda, desteklerin alkali çözeltiye dayanım gösterdiği ve deneyler süresince bozulmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Aktif merkez, literatürden [Çakanyıldırım, 2009,2010, Kim, 2004, Ingersoil, 2007, Liu, 2006, Hua, 2003] edinilen bilgilerden yararlanılarak yüksek aktiviteye ve kobalt içerikli CoI_2 'den oluşturuldu. Bu amaçla Merck'ten temin edilen kobalt iyodür tuzu kullanıldı. Aktif merkezler genel olarak katalitik aktivitesi en yüksek olan metaller Pt Ru Co ve Ni gibi geçiş metalleridir. Geçiş metalleri tek başlarına kullanılabileceği gibi ikili aktif merkezler şeklinde de kullanılabilir. Geçiş metallerinin tuzları, d orbitalleri nedeniyle katalitik etkinlik göstermektedirler ve aynı zamanda oldukça ekonomik olarak elde edilebilmektedirler. Bu da bazı geçiş metallerini (Ni ve Pt gibi) iyi birer heterojen katalizör durumuna getirmektedir. Birden çok yükseltgenme basamağına sahip olabilmeleri, bazı geçiş metali iyonlarının bir kısım indirgenme-yükseltgeme reaksiyonlarına katalitik etki yapmasını sağlamaktadır [Petrucchi, 2002].

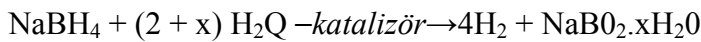
Çizelge 3.2.'de gösterilen farklı miktarda aktif madde (CoI_2), destek maddesine (Aktif Karbon) eklenerek karışımlar hazırlandı. Bu amaçla kütlece % 20 % 30 % 40 ve % 45 oranında aktif grup içeren 4 farklı katalizör hazırlandı. Yapıya, katalizörün kütlece % 25'i kadar stearik asit eklendi. Peletler 1,31 cm çapında, 0,36 cm yüksekliğinde 0,55 gram olarak hazırlandı.

Çizelge 3.2. Hazırlanan katalizörler için reaktöre yüklenen girdi miktarları

CoI ₂	Aktif Karbon (g)	Toplam (g)	Stearik A. (g)	Toplam (g)	Katalizör içindeki % Co	Katalizör içindeki Co (g)	% CoI ₂	% A.C
1,193	1,458	2,65	0,664	3,35	8,41	0,22	45	55
1,061	1,592	2,65	0,664	3,32	7,47	0,20	40	60
0,796	1,857	2,65	0,664	3,32	5,61	0,15	30	70
0,530	2,120	2,65	0,664	3,32	3,74	0,10	20	80

Reaktöre yüklenen kimyasallar, speks tipi öğütücüde 60 dakika süreyle karıştırılarak toz-katalizör karışım elde edildi. Ardından elde edilen karışım Graseby Specac marka preste 7-8 ton basınç altında preslenerek pellet haline getirildi. Pelletleme işlemi sonrasında, stearik asidi uzaklaştırarak gözenekli bir yapı elde edilmesi ve pelletleme esnasında oluşan moleküller arası boşlukların doldurulması amacıyla 200°C'da 1 saat süreyle sinterleme işlemi gerçekleştirildi. Fırından alınan pelletler soğutulduktan sonra SEM-EDS ve Quantachrome Nova 2200 marka yüzey adsorpsiyon cihazı ile yüzey alanı, element ve gözenek boyutu analiz ölçümleri yapıldı.

Dehidrojenasyon işlemi için NaBH₄'ün sudaki alkali çözeltisi NaOH yardımıyla hazırlandı. Sistemde beklenen reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.

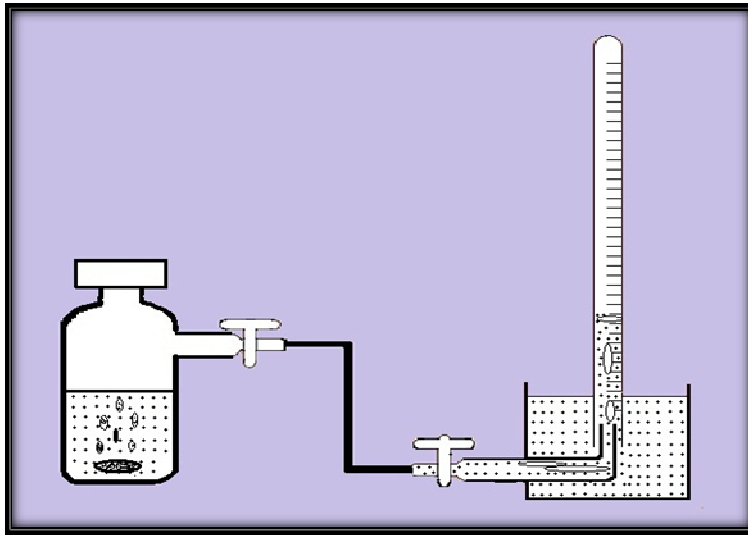


Deneylerde Çizelge 3.3'de miktarları gösterilen Merck firmasından temin edilen %98 saflıktaki sodyum borhidrür (NaBH₄), %99 saflıktaki sodyum hidroksit (NaOH) ve saf su kullanıldı.

Çizelge 3.3. Dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılan madde miktarları.

Kimyasal Adı	Miktar
Sodyum borhidrür (NaBH ₄)	0,100 g
Sodyum hidroksit (NaOH)	0,07 g
Saf su	10 ml

Katalizörün sisteme eklenmesiyle birlikte dehidrojenasyon reaksiyonu başladı. Bu amaçla reaksiyon sonucu elde edilen hidrojen gazı reaktör çıkışına bağlanan hortum yardımıyla, su banyosu içine yerleştirilen su dolu bürette toplandı. Üretilen hidrojen, büretteki su seviyesini düşürdü ve böylece zamana karşı elde edilen hidrojen miktarı ölçüldü. İşlem bitince kullanılan çözelti dökülerek katalizör saf su ile yıkandı ve hazırlanan yeni çözelti ile deneylere devam edildi. Böylece farklı oranda CoI_2 içeren katalizörlerin kaç sefer hidrojen geri kazanım çeviminde kullanıldığı tespit edilmiş. Şekil 9.26.'de dehidrojenasyon deney düzeneği görülmektedir. Üretilen hidrojen ters büret yöntemi ile toplanarak, zaman-hacim ve zaman-konsantrasyon değişimi grafikleri oluşturuldu.



Şekil 3.3. Dehidrojenasyon düzeneği

3.6.1. NaBH_4 , KBH_4 ve LiBH_4 kinetik çalışmaları

NaBH_4 'ün dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu elde edilen veriler incelenerek hidrojen çıkışının yüksek olduğu CoI_2 oranı belirlenen katalizör kullanılarak reaksiyona ait kinetik özellikler belirlendi. Dehidrojenasyon deneyleri su banyosu kullanılarak 8 farklı sıcaklıkta ($20-70^\circ\text{C}$) gerçekleştirildi. Elde edilen bilgiler ile reaksiyon hız sabitleri kullanılarak katalizör destekli reaksiyonun aktivasyon enerjisi

hesaplandı. Dahasonra optimum belirlenen katalizör ile KBH_4 ve LiBH_4 için de aynı sıcaklıklarda ($20-70^\circ\text{C}$) kinetik incelemeler gerçekleştirildi. Kinetik çalışmalarında çözeltideki metal borhidrür molaritesi ve çözelti stabilitesi için kullanılan kendi hidroksitin molaritesi sabit tutulmuştur (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Çalışmalarda kullanılan kimyasal miktarları

	NaBH_4	NaOH	Su	KBH_4	KOH	Su	LiBH_4	LiOH	Su
Kullanılan gram	0,1	0,07	10	0,142	0,098	10	0,057	0,042	10
Molar	0,265	0,175		0,264	0,175		0,264	0,175	

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Yapılan çalışmalarda 4 farklı kimyasal (KBO_2 , LiBO_2 , KCl , NaCl) 300,600, 800 ve 1000 dakikalık farklı MgH_2 stokiyometrik oranında (0,65-1-1,3) katı faz reaksiyonu yapılarak NaBH_4 , KBH_4 ve LiBH_4 üretilmeye çalışılmıştır.

4.1. Mekano kimyasal Yöntemle NaCl 'den NaBH_4 Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu

Çalışmada daha önce hiç denenmemiş olan ve doğada çok fazla çok ucuz bulunan NaCl tuzundan geleceğin hidrojen kaynağı olarak tanımlanan NaBH_4 üretimi amaçlanmıştır. NaCl Carlo-Erba marka piyasadan temin edilmiştir. Bor oksit ise Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor İşletmesinden temin edilmiştir. Çalışmalarda stokiyometrik olarak MgH_2/NaCl oranı ve speks öğütücüde reaksiyon süresi değiştirilerek deneyler yapılmıştır.

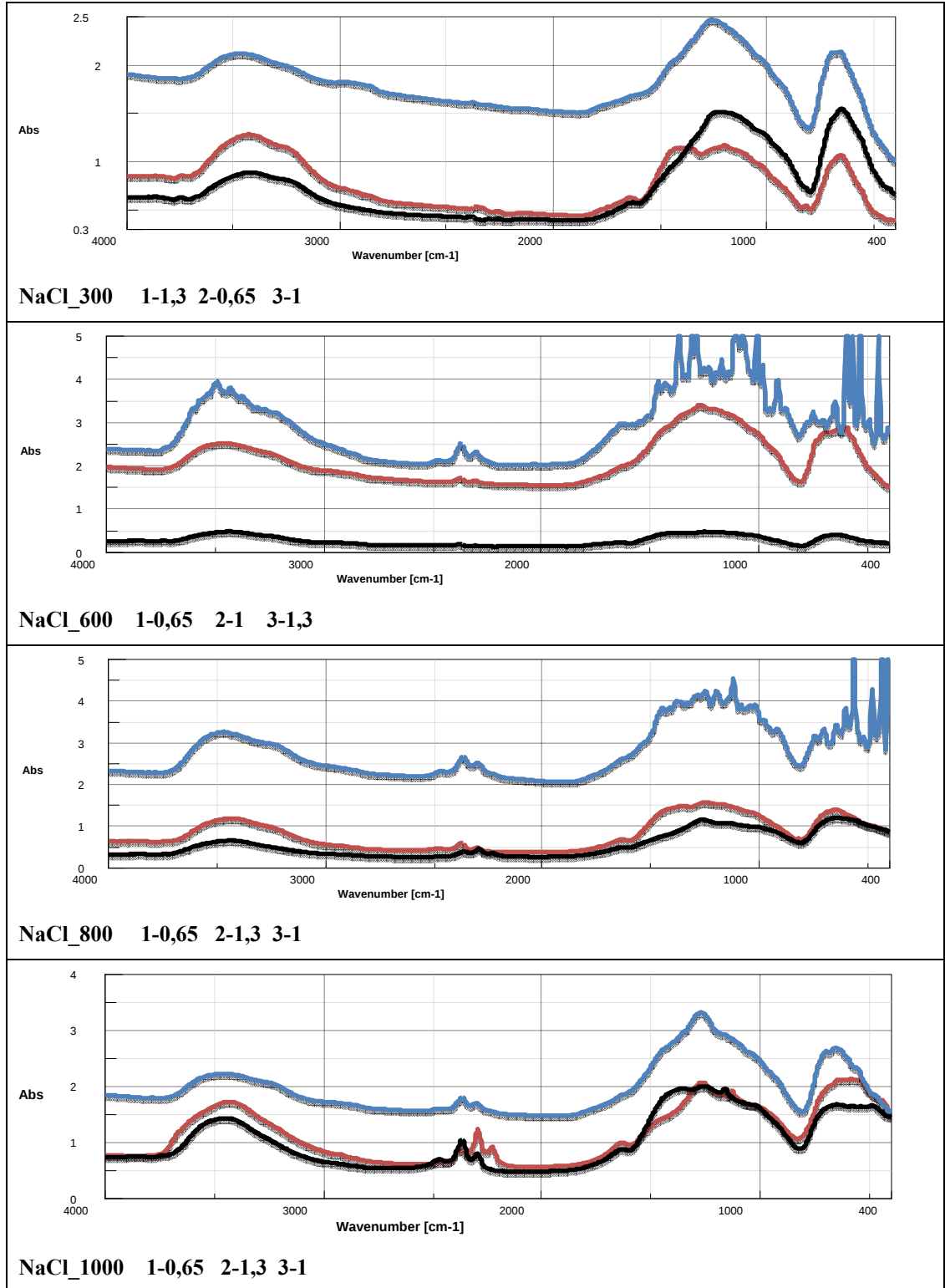
Çizelge 4.1. NaCl stokiyometrik denklemi ve oranlar

$2.\text{NaCl}$	$+4.\text{MgH}_2$	$+B_2O_3$	$\longrightarrow$	2NaBH_4	$+3.\text{MgO}$	$+MgCl_2$	MgH_2/NaCl
117	105,2	69,6		75,6	120,9	95,3	
1,17	1,05	0,7		0,76	1,21	0,95	1
1,17	1,37	0,7					1,3
1,17	0,68	0,7					0,65

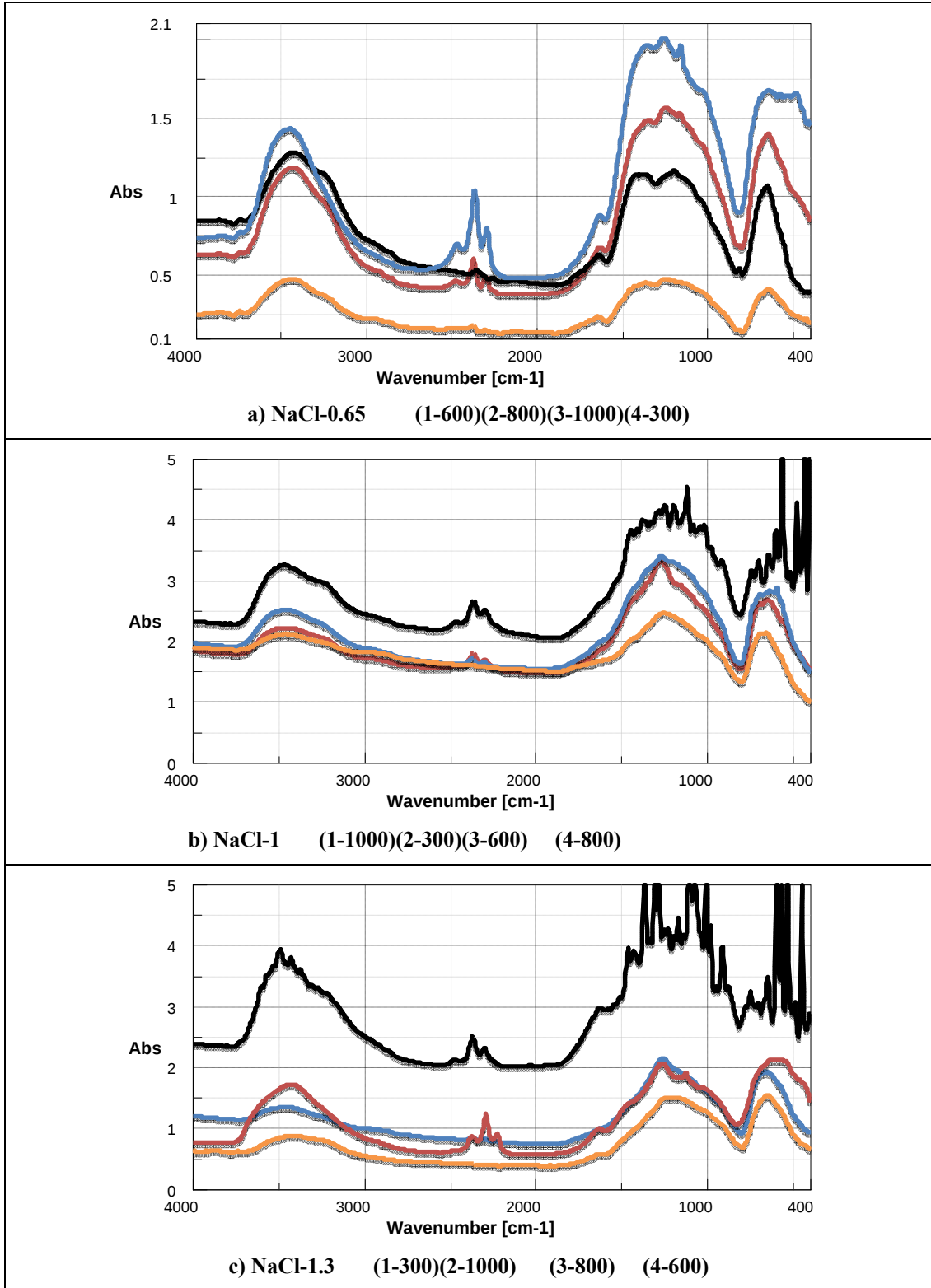
Çizelge 4.2. NaCl deney kodları ve deney parametreleri

Deney No	Deney Kodu	Zaman (dakika)	MgH ₂ /NaCl
1	NaCl_3_0,65	300	0,65
2	NaCl_6_0,65	600	0,65
3	NaCl_8_0,65	800	0,65
4	NaCl_10_0,65	1000	0,65
5	NaCl_3_1	300	1
6	NaCl_6_1	600	1
7	NaCl_8_1	800	1
8	NaCl_10_1	1000	1
9	NaCl_3_1,3	300	1,3
10	NaCl_6_1,3	600	1,3
11	NaCl_8_1,3	800	1,3
12	NaCl_10_1,3	1000	1,3

Çizelge 4.1’ de NaCl ün MgH₂ ile olan reaksiyonu görülmektedir. Reaksiyon gereği girmesi gereken hammaddeler NaCl, B₂O₃ ve MgH₂ sırasıyla 117 g, 69,6 g ve 105,2 g dır. Speks öğütücünün kapasitesi 10 g olduğu için bu giren miktarlar 1/100 oranında azaltılarak 1,17 g, 69,6 g ve 1,05 g belirlenmiştir. Daha sonra buradaki MgH₂ oranı % 35 eksiği ve % 30 fazlası ve 1’e 1 alınarak reaksiyona sokulmuştur. Mevcut oranlar inert atmosfer ortamında tartılarak speks öğütücü haznesine bilyelerle beraber konuldu. Yine öğütücü haznesine konan karışımlar inert ortamda ağzı kapatılmıştır. Daha sonra değirmene yerleştirilerek öğütme/reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen karışımların FT-IR incelemesi ve XRD yapıldı. Sonra elde edilen bu karışımlardan her metal borahidürler için uygun çözücüde saflaştırma yapılarak saf metal borhidürler elde edilmeye çalışıldı. Elde edilen ürünlerin XRD incelemesi yapıldı. FT-IR incelemelerinde grafiğin sol y ekseninden itibaren alttan yukarı doğru pikler 1, 2, 3 diye kodlanmıştır.



Şekil 4.1. NaCl FT/IR incelemeleri. a)NaCl 300 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) NaCl 600 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi.c) NaCl 800 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, d) NaCl 1000 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi



Şekil 4.2. NaCl FT/IR incelemeleri. a) NaCl 0,65 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) NaCl 1 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi c) NaCl 1,3 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi.

Çizelge 4.3. MgH₂/NaCl FTIR verileri

	MgH ₂ /NaCl	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
NaCl 10 0,65	0,65	0,531875	62,4659
NaCl 10 1	1	0,97	121,83
NaCl 10 1,3	1,3	0,650313	67,7409
NaCl 8 0,65	0,65	0,1708	9,926
NaCl 8 1	1	0,41	41,6424
NaCl 8 1,3		0,053962	4,68773
NaCl 6 0,65	0,65	0,034614	3,63229
NaCl 6 1	1	0,111703	7,74001
NaCl 6 1,3	1,3	0,15	20
NaCl 3 0,65	0,65	0,040541	2,59439
NaCl 3 1	1	0,0137	0,7285
NaCl 3 1,3	1,3	0,014421	0,144744

Çizelge 4.4. NaCl-Zaman FTIR verileri

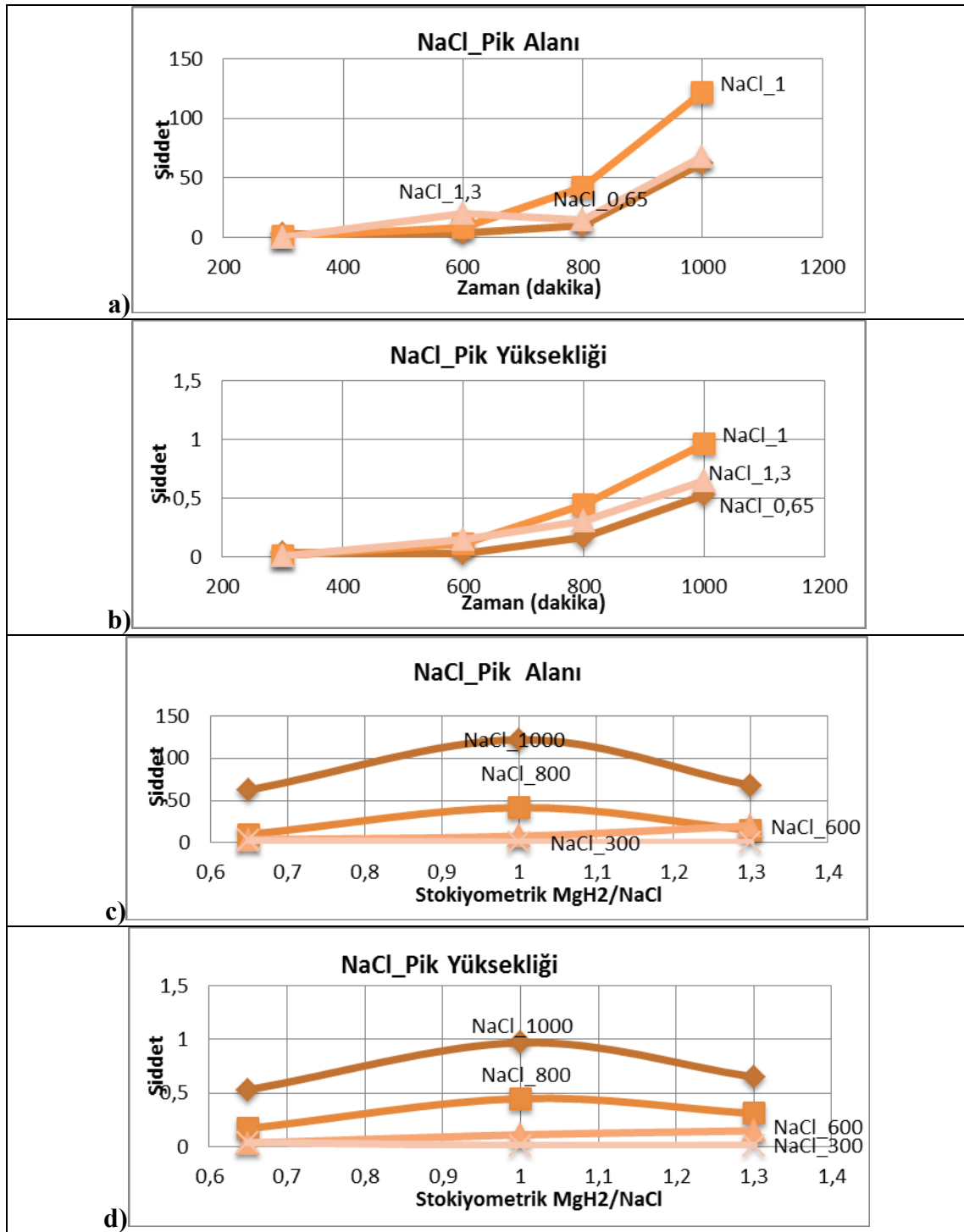
	MgH ₂ /NaCl	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
NaCl 10 0,65	1000	0,531875	62,4659
NaCl 8 0,65	800	0,1708	9,926
NaCl 6 0,65	600	0,034614	3,63229
NaCl 3 0,65	300	0,040541	2,59439
NaCl 10 1	1000	0,97	121,83
NaCl 8 1	800	0,41	41,6424
NaCl 6 1	600	0,111703	7,74001
NaCl 3 1	300	0,0137	0,7285
NaCl 10 1,3	1000	0,650313	67,7409
NaCl 8 1,3	800	0,053962	4,68773
NaCl 6 1,3	600	0,15	20
NaCl 3 1,3	300	0,014421	0,144744

Şekil 4.1’de KBO₂ ın MgH₂ ile reaksiyonu sonu elde edilen tüm FT-IR analizleri görülmektedir. Şekil 4.1a da 0,65-1-1,3 oranlarında karışımlarının 300 dakikalık reaksiyon sonuçları görülmektedir. Grafiğin sol skalasından itibaren en alttan başlayarak her bir pike 1-2-3 olarak numara verilmiştir. Her grafiğin altında bu numaralara ait olan pik isimleri yazılmıştır. Şekil 4.1a da en alttaki pik 1,3 stokiyometrik orana ait olan piktir. 2. Pik (ortada kalan pik) 0,65 stokiyometrik orana ait ve en üstteki 3 pik ise 1 oranına ait piktir. Pikler tanımlandıktan sonra B-H bağının görüldüğü 2100-2400 cm⁻¹aralığında bulunan pikin durumları incelenmiştir.

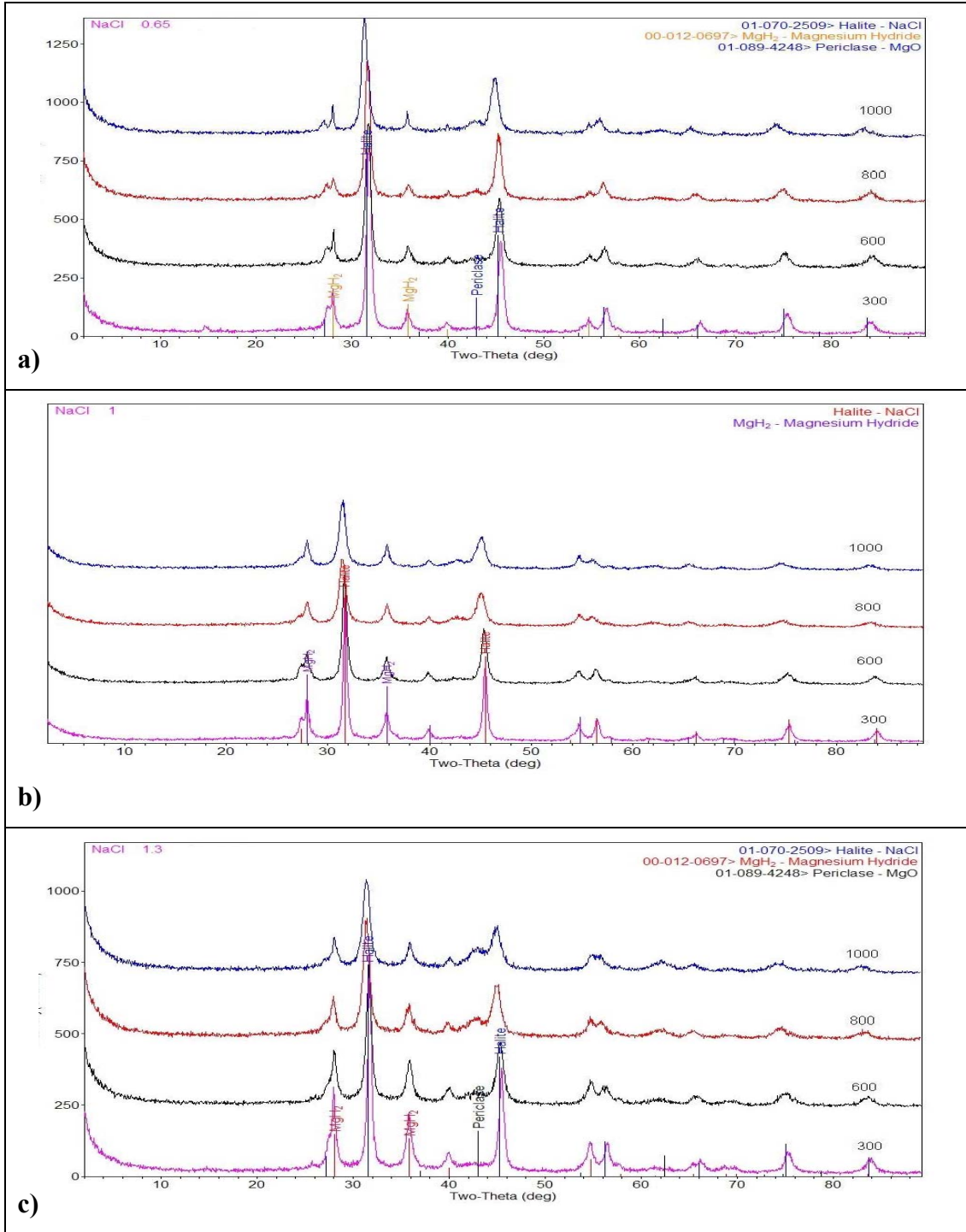
Pikin yüksekliği ve alanı oluşan B-H bağının büyüklüğüyle yani reaksiyonun oluşumuyula alakalıdır. Pik ne kadar büyük olursa reaksiyon o ölçüde başarılı olmuş demektir.

şekil 4.1’de zamana bağlı olarak stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. şekil 4.2 de ise stokiyometrik orana göre zamanın etkisi görülmektedir. şekil 4.1 ve şekil 4.2. de elde edilen FTIR verilerinden pik yüksekliği ve pik alanları sayısal olarak tespit edildi. Daha sonra bu piklerden yükseklik ve alan okunarak (izelge 4.3- izelge 4.4) grafikler oluşturuldu (şekil 4.3). Yine bu grafiklerde zamana bağlı olarak stokiyometrinin etkisi sonucu oluşan pik alan ve yükseklik grafiği çizildi (şekil 4.3). Bu grafiklerden hangi reaksiyon süresinin ve hangi stokiyometrik oranın en iyi B-H pikini verdiği koşullar belirlendi. Burada optimum reaksiyon süresi ve optimum stokiyometrik oran belirlendi. Bu alışmalar 4 bileşen (KBO_2 , LiBO_2 , KCl , NaCl) içinde aynı şekilde uygulandı.

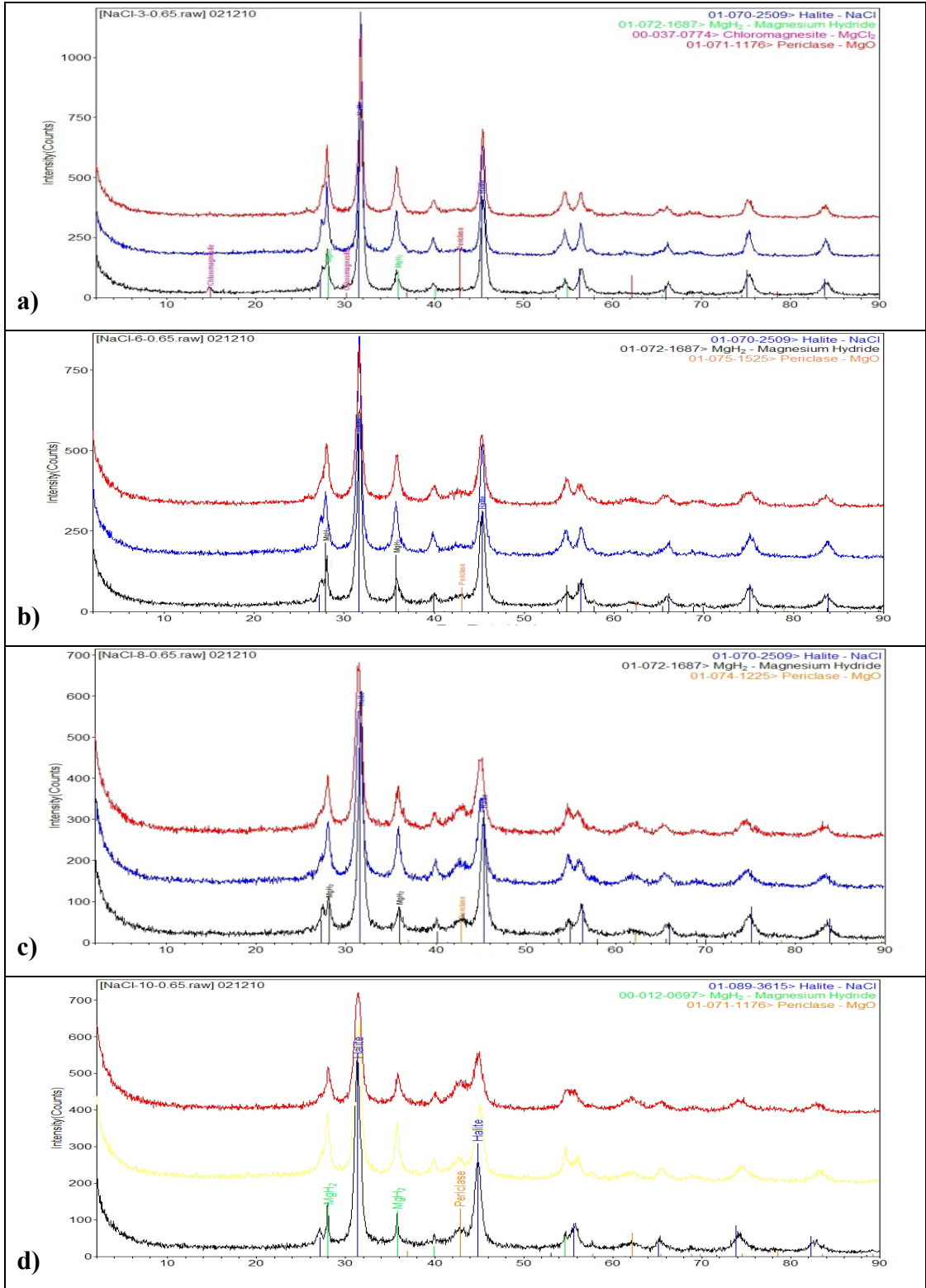
Numunelerin FT-IR incelemeleri bittikten sonra tüm numunelerin XRD incelemesi yapıldı. (şekil 4.4., şekil 4.5.). şekil.4.4.de her stokiyometrik oranda zamanla değişimi görülmektedir. şekil.9.6 de ise her zamanda stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. XRD incelemesinde oluşan ürünler kristal yapıda ise tespit edilebildi. Eğer amorf ise tespit edilemedi. XRD incelemelerde zaman bağlı olarak veya stokiyometrik orana göre oluşan piklerin büyüklükleri tespit edildi ve artışlar gözlendi. Çalışmalarda MBH_4 pikleri arandı. Mevcut pikler kristal yapıda değilse kristal yapıda olabilecek yan ürünlerin piklerine bakıldı (MgO , MgCl_2 vs).



Şekil 4.3. NaCl FT/IR Grafikleri **a)** zamana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, **b)** Zamana karşı oluşan B-H bağı pik yükseklik grafiği, **c)** Stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, **d)** Stokiyormetrik orana karşı oluşan B-H bağı pik yüksekliği grafiği,



Şekil 4.4. NaCl XRD incelemesi. a) 0,65 oranının zamana karşı XRD grafiği. b) 1 oranının zamana karşı XRD Grafiği. c) 1,3 oranının zamana karşı XRD grafiği



Şekil 4.5. NaCl XRD incelemesi. a) 300 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. b) 600 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği, c) 800 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği, d) 1000 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği

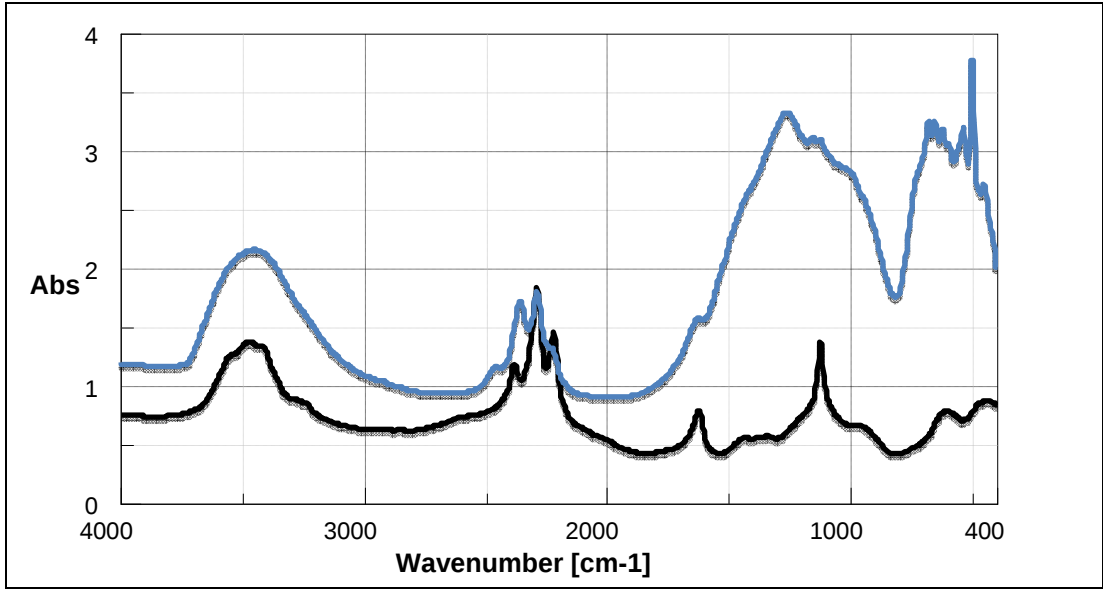
4.1.1. FT/IR ve XRD Sonuçları

NaCl tuzu ile yapılan çalışmalar KCl ile yapılan çalışmadan daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir. 300 dakika reaksiyon sonucunda KCl gibi stokiometrik oranların üçünde de yok denecek kadar küçük bir pik belirmiştir (Şekil 4.1a). Esas piklerde büyümeler 600 ve 800 dakika sonunda belirginleşmeye başlamıştır (Şekil 4.1b,c). En yüksek pikler ise 1000 dakika sonunda her oranda oluşmuştur. 1000 dakika reaksiyonunda en iyi sonun 1:1 de alınmıştır. Metaboratlarda en yüksek pikler 1,3 oranında olurken tuzlarla yapılan çalışmalarda en yüksek verimler 1 oranında elde edilmiştir.

Elde edilen en yüksek pik yüksekliği 0,97 en yüksek pik alanı ise 121,83 bulunmuştur (Çizelge 4.3). Çalışmalarda 0,65 oranı ve 1,3 MgH_2 oranının pik yüksekliği ve pik alanı hemen hemen birbirlerine yakın takip etmiştir.

Yapılan XRD incelemelerinde ise $NaBH_4$ piki görülmemiştir. Bunun sebebi oluşan $NaBH_4$ ün amorf yapıda veya ürün içinde çoka az olmasından ibarettir. Bunun yanısıra 300 dakikalık reaksiyon sonucunda bile 2-theta değeri 44-55 de MgO pikleri gözlenmiştir. Bunun yanısıra MgH_2 XRD piklerinde zamana bağlı olarak küçülme gözlenmiştir.

Aşağıda orijinal $NaBH_4$ ile en yüksek pikin alındığı ürünlerin karşılaştırması görülmektedir.



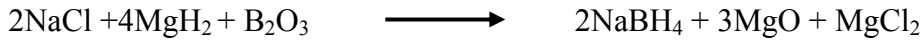
Şekil 4.6. Orjinal NaBH_4 ve 1000 dakika 1 orandaki üretilen NaCl ürün (1-orjinal 2- NaCl_{1000_1})

Şekil 4.6. ise orijinal NaBH_4 ile çalışmamızda elde edilen en iyi sonuç karşılaştırılmıştır. Orijinal NaBH_4 pik yüksekliği 0,96-1,095 arasında değişirken pik alanı 114-124 arasında değişmektedir. Bizim çalışmamızda ise pik yüksekliği 0,531 pik alanı 121 bulunmuştur. Hemen hemen aynı alana denk gelmektedir. Bu da NaCl tuzundan NaBH_4 ün rahatlıkla üretilebileceği görülmüştür.

4.1.2. Saflaştırma sonuçları

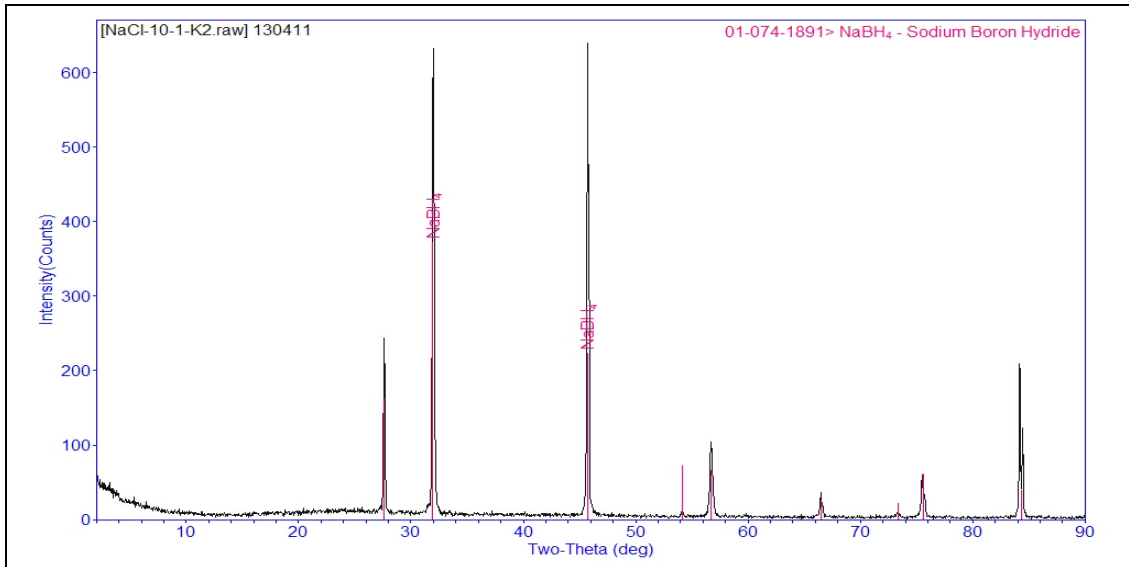
Saflaştırma işlemi etilen diamin ile 75 °C'a vakum etüvde yapıldı. Saflaştırma işleminde reaksiyon sonucu elde edilen MBH_4 'ler ve yan ürünler (MgO , MgCl_2) ve reaksiyona girmemiş ürünler (MgH_2 , B_2O_3) birbirinden ayırmaya çalışıldı 75 °C vakum etüvde karıştırma yapılarak 30 dakika çözülme için beklendi. Bu sıcaklığın altında ve üzerinde doymuş çözeltide kristallenme olabilmektedir. Çözelti soğutulmadan, geniş bir etüv içerisinde vakum ile süzüldü. Süzüntü üstünde MgO , MgH_2 ve başka yan ürünler aranırken çözeltide çözünmüş halde MBH_4 elde edildi. Daha sonra elde edilen süzüntü buharlaşmaya tabi tutularak MBH_4 'ler kristal olarak elde edilmeye çalışıldı. Kurutma işlemleri nem ile olan irtibatın azaltılması maksadı

ile vakumla hızlı süzme yapıldı. Bu işlemlerin sonucunda yüksek saflık derecelerine erişildi. Elde edilen ürünlerin ve diğer yan ürünlerin XRD ve FT/IR incelemesi yapıldı.

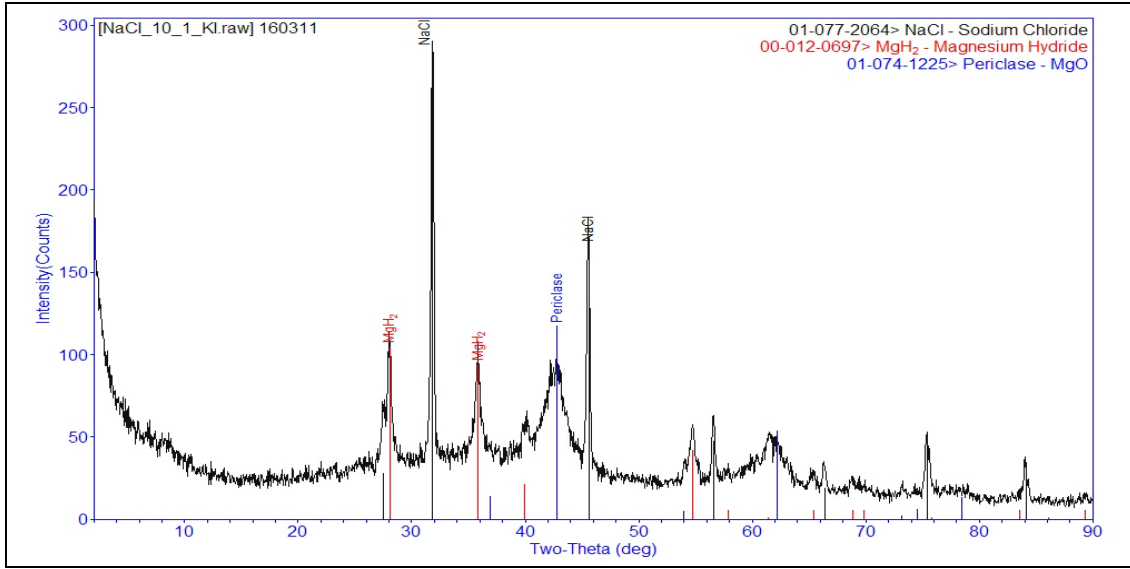


Reaksiyon sonucunda NaBH_4 , MgCl_2 ve MgO in içinde bulunduğu karışım etilen daiminde 75°C etüvde ortamda çözüldü. FT/IR incelemesinde B-H bağının en yüksek olduğu NaCl_{10_1} reaksiyon sonunda elde edilen karışım etilendiamin ile saflaştırma işlemine tabi tutuldu. Yapılan saflaştırma işleminden sonra elde edilen etilen diaminve NaBH_4 içeren çözelti evaporasyona tabi tutularak kalan ürünün çekilen XRD'sinde NaBH_4 kristal pikleri net olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.7.).

Saflaştırma esnasında süzüntü üstünde kalan katının çekilen XRD incelemesinde ise oluşan MgO , fazla MgH_2 ve reaksiyona girmemiş NaCl tespit edilmiştir (Şekil 4.8.) Reaksiyon sonucu oluşması beklenen MgCl_2 pikine rastlanmamıştır.



Şekil 4.7. NaCl reaksiyon ürünü NaBH_4 saflaştırma XRD grafiği



Şekil 4.8. NaCl reaksiyon yan ürün saflaştırma XRD grafiği

4.1.3. CoI₂ Katalizör geliştirilmesi ve deneysel çalışma sonuçları

Speks tipi öğütücüde hazırlanan karışımlar presle, 31 cm çapında, 0,36 cm yüksekliğinde 0,55 gram peletler hazırlandı.

Katalizörün bir destek üzerine emdirilmesi fikri, aksi durumda dehidrojenasyon esnasında katalizörün yitirilmesinden ötürüdür. Katalizörün alkali çözeltiye dayanıklı bir destek yüzeyine tutturulması hem katalizör kaybına mani olacak hem de katalizörün yeniden aktifleştirilmesini olası kılacaktır. Ayrıca mekanik sistemler ile hidrojen çıkışının kontrolü mümkün olacaktır.

Elde edilen katalizörler kullanım öncesi ve kullanım sonrası BET cihazında yüzey alanı ve ortalama gözenek çapı belirlendi Çizelge 4.5.

Çizelge 4.5. Geliştirilen katalizörün kullanım öncesi ve sonrası BET analizi

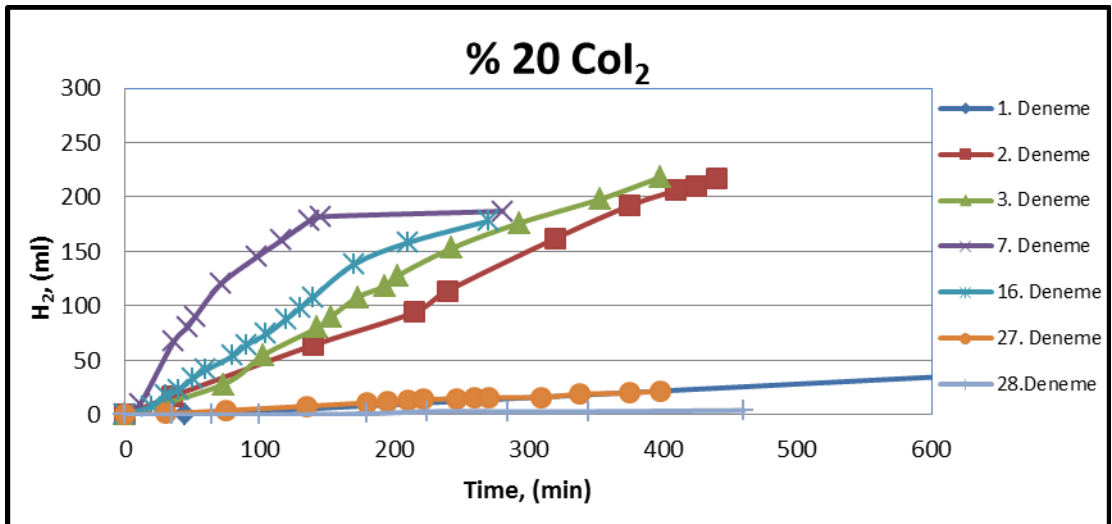
CoI ₂ İçeriği		S _{BET} (m ₂ /g)
% 20	Taze	451,7
	Kullanılmış	501,3
% 30	Taze	487,4
	Kullanılmış	666,7
% 40	Taze	479,6
	Kullanılmış	684,6

Elde edilen sonuçlar, dehidrojenasyon reaksiyonu sonrası katalizörlerin yüzey alanlarında artış olduğunu göstermiştir. Katalizörlerin dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda yüzey alanlarında ve gözenek çaplarında meydana gelen artış, sodyum borhidrür ve alkali çözeltinin aktif sitelere daha kolay ulaşabilmesini ve hidrojenin aktif sitelerde daha serbest hareket edebilmesini sağlamaktadır.

NaBH₄ ve metal bor hidürlerden hidrojenin geri kazanımı için CoI₂ katalizörü geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışmalarda % 20 % 30 % 40 ve % 45 oranında aktif grup içeren 4 farklı katalizör hazırlanmıştır. Katalizörlerin hepsi aynı şekilde hazırlanmış ve herbiri 0,55 g ağırlığındadır. Hazırlanan katalizörler ilk önce dayanımlarının ölçülmesi hidrojen çıkışoranı ve kinetik hesapları yapılmıştır. Her denemede katalizör 10 ml su, 0,07 g NaOH ve 0,1 g NaBH₄ ile muamele edilerek çıkan hidrojen gazı zamana karşık olarak hacimsel olarak tespit edilmiştir. Hidrojen gaz çıkışı tamamlandıktan sonra katalizör saf su ile yıkanmış ve bir sonraki deneme için aynı oranda NaBH₄, NaOH ve su katılarak deneylere devam edilmiştir. Katalizör için ilk denemelerinde her hangi bir indirgeme yapılmamış oda sıcaklığında reaksiyon kimyasalları ile aktif olana kadar beklenmiştir. Katalizörlerin aktifliklerinin ilk kullanımdan sonra arttığı bilinmektedir. Çünkü katalizörler kullanıldıkça yüzeyde az da olsa var olan safsızlıklar sıyrılmaktadır. Katalizörün kullanım sebebiyle yapısında meydana gelen ufak dağılmalar ile yüzey alanı artmaktadır. Bu durumda, 3 boyutlu reaksiyon ile sentezlenen katalizörlerin, iç kısımlarında yer alan ve belirgin olmayan aktif sitelerin ortaya çıkmasını

sağlamaktadır. Bu nedenle birinci kullanımdan sonra katalizör aktifleşmekte ve üretilen H_2 miktarı artmaktadır. Bu ilk denemede geçen süre en düşük aktivasyon seçilmiştir. Daha sonraki denemelerde katalizör aktifliği arttıkça bu ilk denemeden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Taki katalizör deaktif olana kadar. Deaktif olan katalizör ilk denemede çıkan hidrojen hacmin ve süresinin altına düşmektedir.

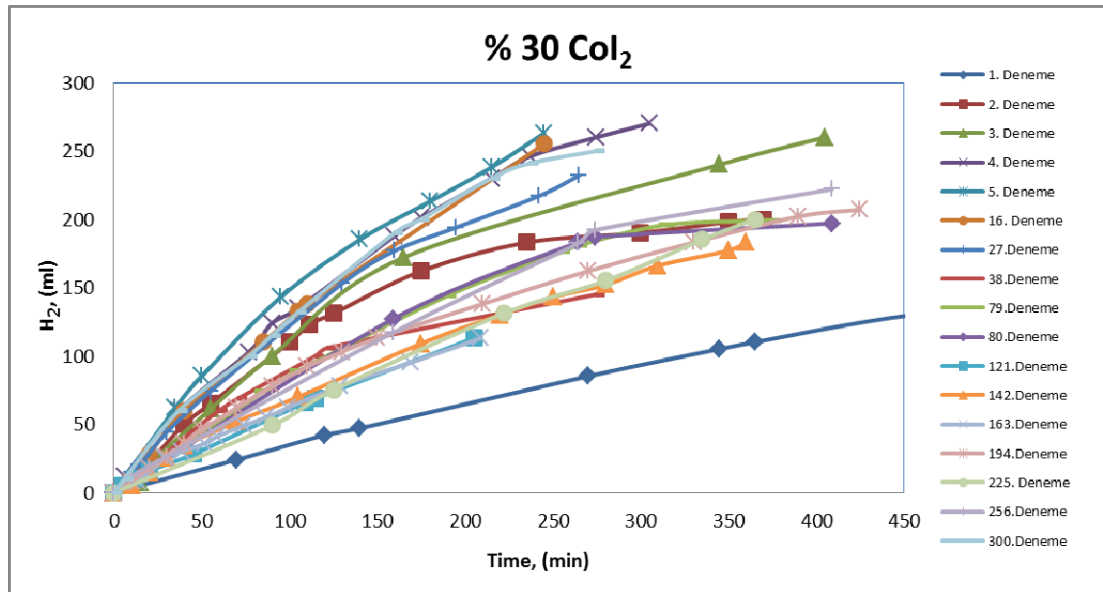
% 20 CoI_2 içeren katalizör ile yapılan çalışmalar Şekil 4.8 de verilmektedir. % 20 lik katalizörle yapılan çalışmalarda ilk kullanımda katalizör çok uzun sürede aktive olmuştur. Aktive olması yaklaşık 650 dakika sürmüştür. Ortamdaki hidrojen çıkışı 0,1 g için sudan gelen hidrojenle beraber 254 ml iken % 20 CoI_2 içeren katalizör 650 dakika sonunda 100 ml olarak teorik değerin altında gerçekleşmiştir. En düşük durum olarak kabul edilen bu çalışmadan sonra denemelere devam edilmiştir. % 20 lik katalizör 28 deneme sonunda deaktif olmuş daha sonraki denemelerde hidrojen çıkışı gerçekleşmemiştir. Hidrojen çıkış hızı en düşük 2,78 ml/dakika.g(katalizör) maksimum 31,92 ml/dakika.g(katalizör) olmuştur. Katalizörün 2 sebepten dolayı deaktif olduğu düşünülmektedir. 1.si mevcut gözeneklerin yan ürün olan $NaBO_2$ tarafında tıkanmış olması 2. Sebep ise CoI_2 konsantrasyonun düşük olması sebebiyle tüm gözenekler açılmadan diğer ortamda bulunan CoI_2 lere ulaşamamasıdır.



Şekil 4.9. % 20 Aktif madde (CoI_2) içeren katalizör dayanım denemeleri

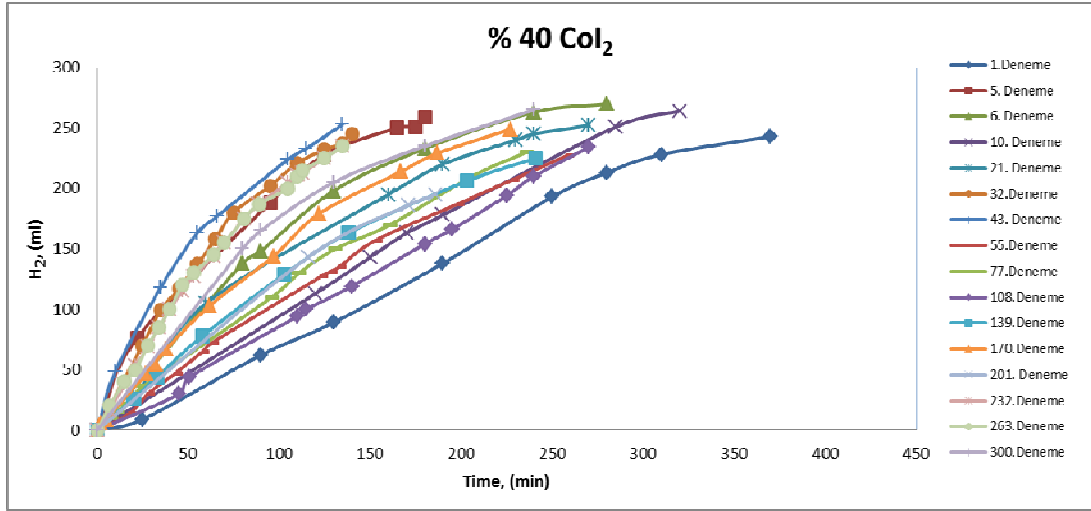
Tepkimenin bu derece yavaşlamasının sebebi aktif merkezlerin diğer katalizörlere göre daha düşük seviyede olmasıdır. Yapılan analizlerde kütlece % 20, 30 ve 40 CoI_2 içeren kullanılmış katalizörlerin sırasıyla yüzey alanları; 501,3; 666,7 ve 684,6 m^2/g olarak tespit edildi.

% 30 luk ve % 40 luk katalizör çalışmalarda ise 300 deneme sonundan çalışmalar sonlandırıldı. Deneyler SEM ve BET analizleri için sonlandırıldı. Fakat katalizörün hala aktifliğini koruduğu tespit edildi. Çalışmalarda % 45 lik CoI_2 içeren katalizör çalışmalara ilave edildi fakat peletler ilk deneme esnasında NaOH çözeltisi içinde çatlayarak dağılma gösterdiği için % 45 CoI_2 içeren katalizöre ait çalışmalar gerçekleştirilememiştir. Hazırlanan katalizörler için aktif maddenin tutunabileceği sağlam bir destek gereklidir. Bu destek malzemesinin alkali çözeltide tepkime vermemesi ve katalizör aktifliğini yitirene kadar fiziksel şeklini koruması ön şarttır.



Şekil 4.10. % 30 Aktif madde (CoI_2) içeren katalizör dayanım denemeleri

Yapılan çalışmalarda % 30 CoI_2 ihtiva eden katalizörle yapılan çalışmalarda H_2 çıkış hızı maksimum 34,83 ml/dakika.g(Co) minimum çıkış hızı ise katalizörün ilk aktifleşme esnasında olmuş ve 7,42 ml/dakika.g(Co) olarak tespit edilmiştir. Proseste ortalama hidrojenin çıkış süresi 200-300 dakika arasında olmuştur (Şekil 4.10).



Şekil 4.11. % 40 Aktif madde (CoI_2) içeren katalizör dayanım denemeleri

% 40 CoI_2 ihtiva eden katalizörle yapılan çalışmalarda ise H_2 çıkış hızı % 30 CoI_2 'ye göre çıkış hızı artmış ve maksimum 45,60 ml/dakika.g(Co) minumum çıkış hızı ise % 30 gibi katalizörün ilk aktifleşme esnasında olmuş ve 15,98 ml/dakika.g(Co) olarak tespit edilmiştir. Proseste ortalama hidrojenin çıkış süresi 150-250 dakika arasında olmuştur (Şekil 4.11).

% 40 Katalizörün ilk kullanımdan itibaren çok iyi aktifleştiği gözlenmiştir. Aktif grupların artması, hidrojen üretimini önemli ölçüde etkilemektedir. Dehidrojenasyon için gereken süre, ilk kullanımda % 30 CoI_2 için 665 dakikada % 40 için 370 dakika iken zamanla bu değer yarılandığı ve çok sayıda çevrini gerçekleşmesine rağmen hala ilk kullanımlardaki aktifliğini koruduğu gözlenmektedir.

Kullanılan katalizörlerin hidrojen geri kazanımları incelendiğinde ise 0,1 g NaBH_4 normal şartlarda 254 ml hidrojen gazı elde edilmektedir. Çalışmalarda % 30 CoI_2 aktif merkezli kullanımında minimum hidrojen kazanımı % 44 olurken maksimum hidrojen kazanımı teorik değerden daha fazla hidroliz olan sudanda kaynaklanarak % 100 olarak gerçekleşmektedir. % 40 CoI_2 de ise en az % 88 dönüşüm gerçekleşmiş, maksimum dönüşüm ise % 30 luk katalizörle aynı oranda % 100 olarak gerçekleşmiştir.

Kullanılan yüksek pH değerli çözelti gözeneklerin zamanla genişlemesine sebep olabilir. Çalışmalarda % 20 CoI_2 içeren katalizörün erken deaktive olmasına rağmen % 30 ve % 40 CoI_2 içeren katalizörlerde olumlu sonuçlar alınmıştır. Katalizörün dayanımı açısından literatürde elde edilen katalizörlere rağmen 2 katalizörde uzun ömürlü çıkmıştır. Katalizörün dayanım testleri SEM incelemesi için % 30 CoI_2 için 300 çevrim % 40 CoI_2 için 300 çevrimde sonlandırılmıştır. Katalizörün ömrü bu çevrim sayısından daha yüksektir fakat SEM ve BET analizleri yapılacağı sırada numuneler kırılmıştır. Literatürde kütlece %55 CoCl_2 içeren dolomit destekli [Çakanyıldırım, Ç. 2009] katalizör ömrünün 7 çevrim %30 CoCl_2 - NiCl_2 içeren aktif karbon destekli [Usta, Ö. 2011] katalizörün H_2 üretimi 2171 çevrim olarak tamamlamıştır.

NaBH_4 konsantrasyonu sorunun aşılması amacıyla nikel (II) asetil asetonat ile sodyum borhidrür sulu çözeltisi hidrojen fosfat anyonu ile kararlı hale getirilmiştir. Sıfırıncı dereceden olan tepkime ile oda sıcaklığında üretilen katalizörün 1450 kere kullanılabilirdiği gözlenmiştir. Dolayısı ile bu katalizörün yüksek NaBH_4 miktarlarında da kullanılabileceği düşünülmektedir [Metin ve Özkar., 2007].

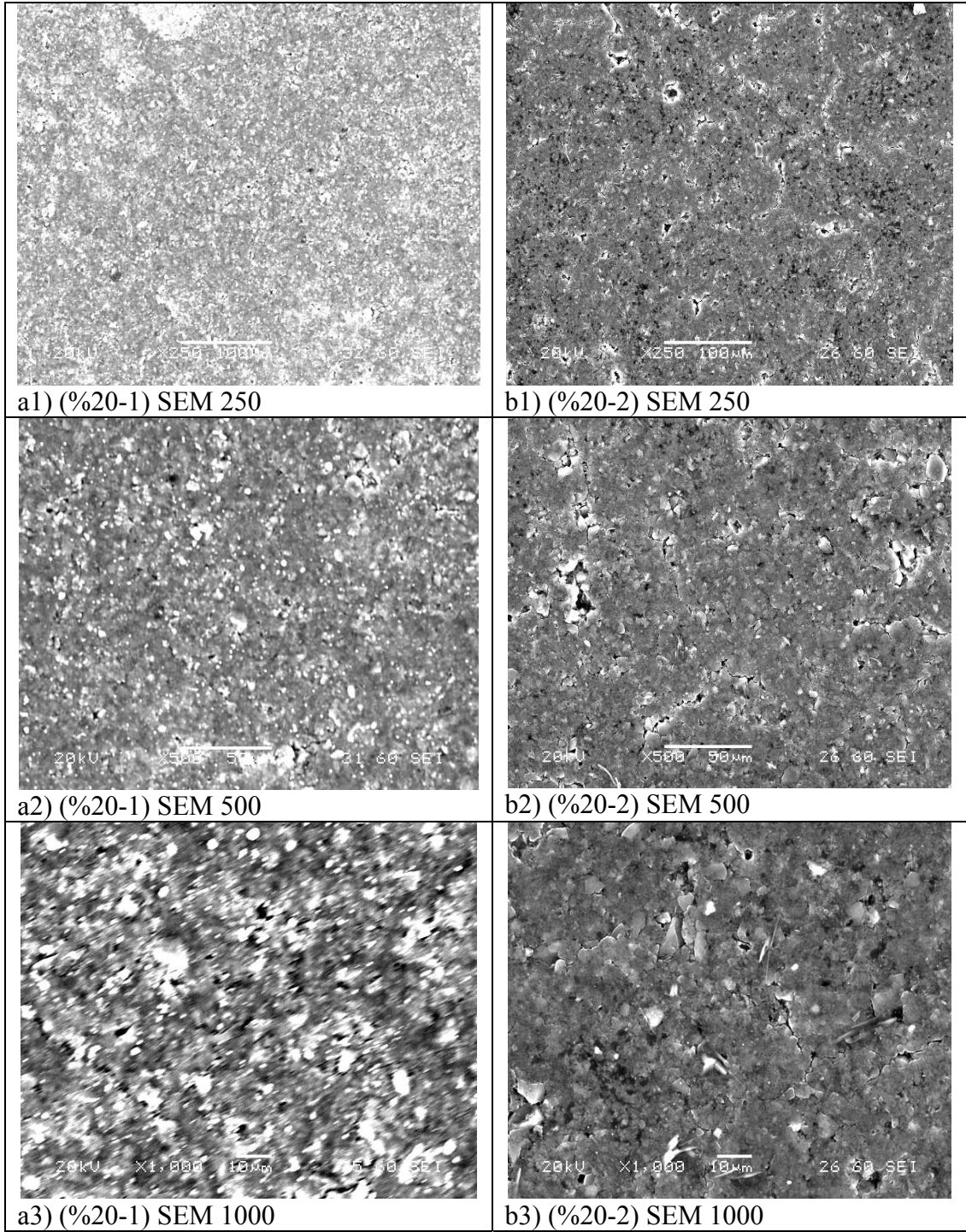
Kim ve ark [Kim, , 2004] 200 döngü boyunca ipliksi Ni katalizörünün dayanıklılığını test etmiştir. Bu çalışmanın asıl amacı döngü testinden önce ve sonra katalizör yüzeyini analiz etmektir. İlginç olarak, katalizörün spesifik yüzey alanı azaldı ve katalizör toplandı. Ayrıca, döngü ile katalizör yüzeyine yayılan bir film oluştu. Etkisizleştirilen film $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, potasyum borat ve bor oksitten (B_2O_3) oluşmaktadır. Katalizörün deaktivasyonu aglomerasyon ve film oluşumu ile sonuçlanmıştır.

Özkar ve ark [Metin, 2007] katalizör dayanıklılığını belirlemek için Kim ve arkadaşlarınıninkine [Kim, , 2004] benzer bir prosedürü kendi katalizörlerine uyguladılar. 25 °C de deaktivasyondan önce NaBH_4 hidrolizinde % 0,1 m/m hidrojen depolayan borhidrür çözeltisi, Ru [Zahmakiran, 2006], Ni [Suda, 2001] ve Ni [Keçeli, 2008] nanokristalleri 5,170-1,450 (240 dakika boyunca) ve 1200 (180 dak boyunca) toplam devir hızı sağlamıştır. Chen ve ark., Dai ve ark, Demirci ve Garin

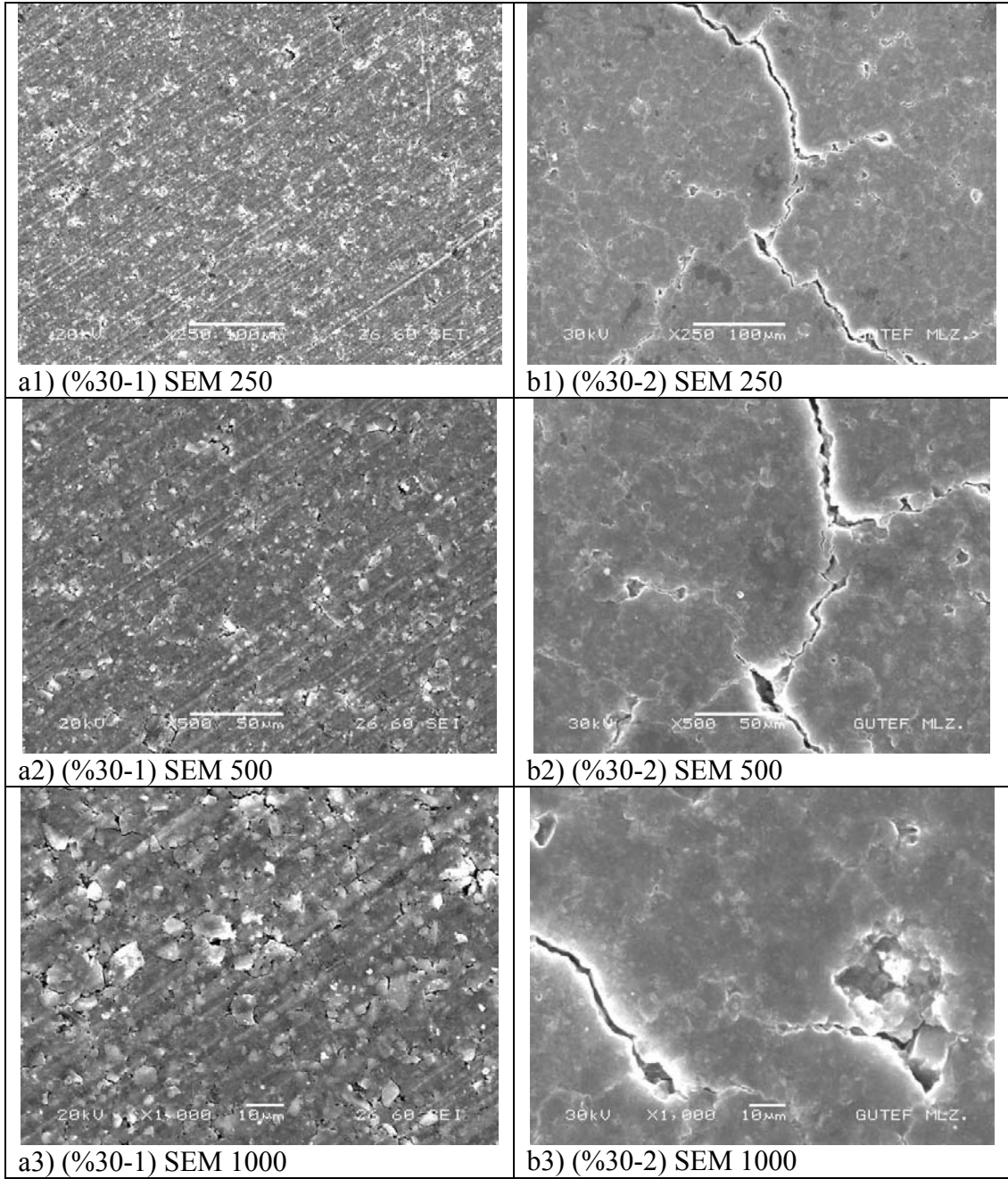
de katalizörlerinin dayanıklılığını test etmek için üçten altıya kadar döngüler uygulamışlardır ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Ancak deney koşulları her ne olursa olsun çalışmalarda dayanıklılık testlerinin çok yüzeysel olduğu açıkça görülmüştür. Bunun farkında olarak Xu ve ark [Xu, 2007] hidrojen üretimi için uzun bir faaliyet süresi boyunca Pt-C katalizörünün kararlılığının çalışılması gerektiğinin önemini belirtmiştir. Başka bir makalede, sürekli akış koşullarında Co- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ in dayanıklılığını araştırmıştır. GHSC değeri %1,1 m/m olsa da katalitik aktivitede 330 dakika boyunca bir düşüş olmamıştır.

Liu ve arkadaşları [Liu ve ark., 2008] NaBH_4 dehidrojenasyonu esnasında çözülmesi gereken bir soruna dikkat çekmişlerdir. Şöyle ki; NaBH_4 ve NaBO_2 'nin 100 g suda 25°C 'deki çözünürlükleri sırası ile 55 ve 28 gramdır. Bu durumda tepkime sonunda oluşan $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'nun çökmesi sonucunda katalizöre zarar vermesini engellemek amacı ile uygulanabilir en yüksek NaBH_4 miktarı ağırlıkça %15 i aşmamalıdır. Kısacası fazla su kullanmak dehidrojenasyon sisteminin ve katalizörlerin yıpranmasını engellemektedir, fakat sistem ağırlığının artmasına neden olmaktadır. Sorunun üstesinden gelmek maksadı ile $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü suda çözülerek stabilizatör içermeyen ortamdaki katı NaBH_4 'e beslenmiş ve ince Co tozu katı NaBH_4 ile karıştırılmıştır [Liu ve ark., 2008].

Elde edilen katalizörlerin hidrojen kazanımından öncesi ve sonrası SEM incelemesi yapılmıştır. (Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14.). SEM resimlerinde de görüldüğü gibi gözeneklerde açıldığı aktif yüzeylerinde arttığı gözlenmiştir. Bu gözenek yapısı özellikle % 40 CoI_2 içeren katalizörde daha belirgin görülmektedir.

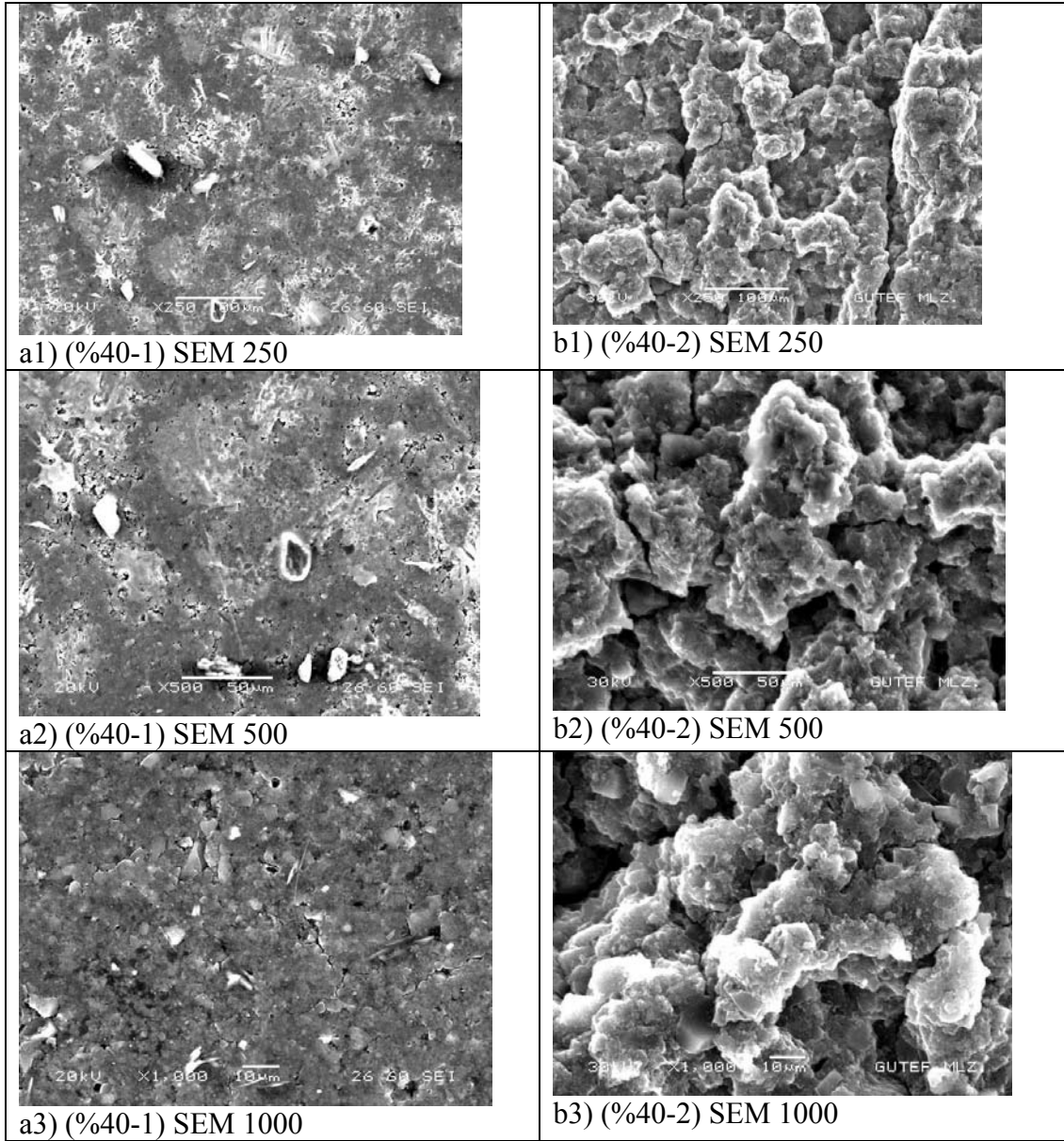


Şekil 4.12. % 20 CoI2 katalizör kullanım öncesi ve 28. deneme sonrası SEM resimleri, a) Kullanım öncesi, b) Kullanım sonrası.



Şekil 4.13. % 30 CoI₂ katalizör kullanım öncesi ve 300 deneme sonrası SEM resimleri, a) Kullanım öncesi, b) Kullanım sonrası.

% 30 aktif madde ihtiva eden katalizör 300 deneme sonunda yüzeyde çatlaklar meydana gelmiştir. Bu çatlamlar zamanla büyüyerek katalizörün kırılmasına sebep olacaktır ve bu da istenmeyen bir durumdur. Yani yüzeyde gözeneklilik ve aktif merkezler homojen bir şekilde oluşmamış lokal olarak çatlamlar meydana gelmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.14. % 40 CoI_2 katalizör kullanım öncesi ve 300 deneme sonrası SEM resimleri. a) Kullanım öncesi, b) Kullanım sonrası.

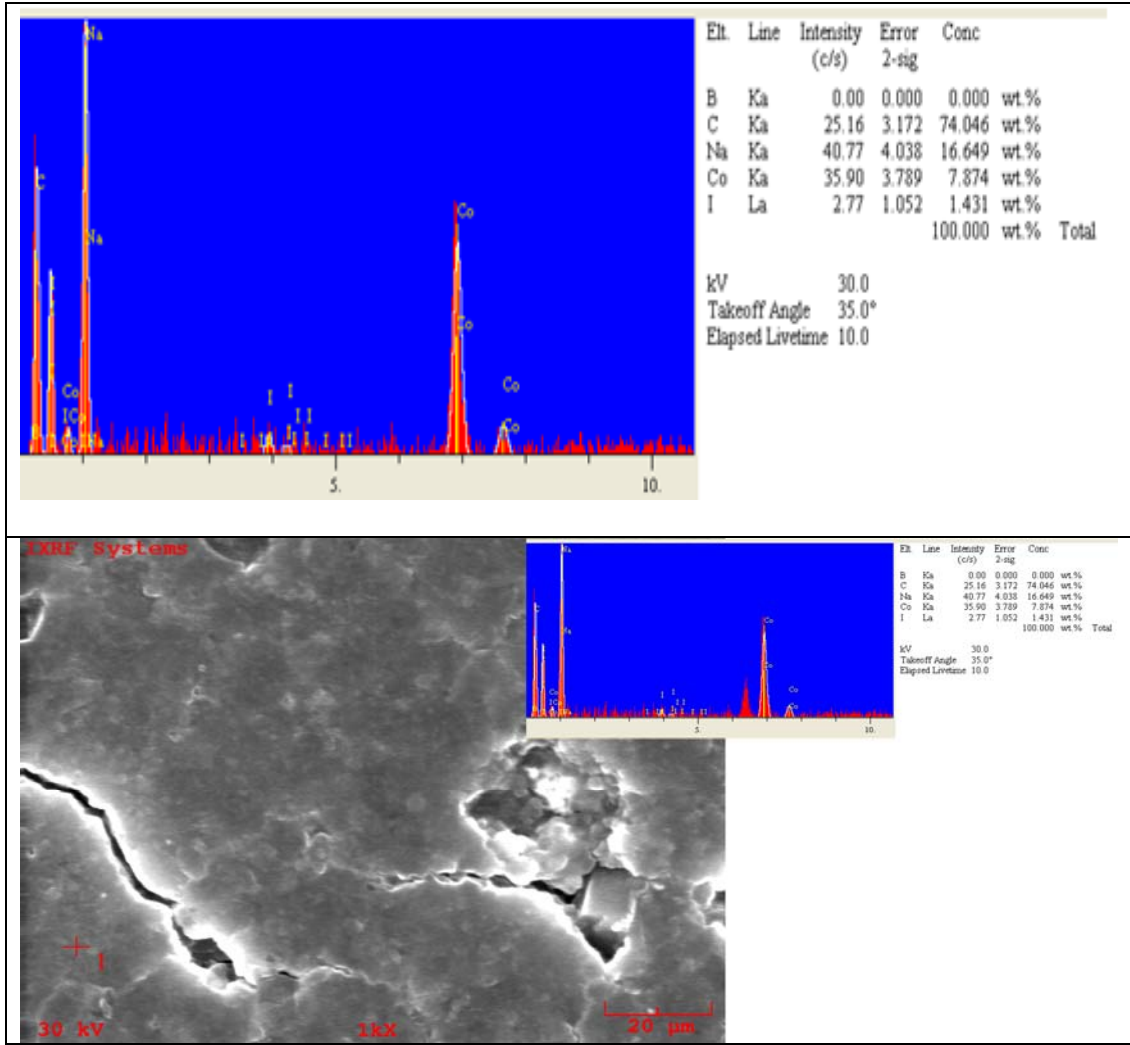
Üretilen % 40 CoI_2 içeren katalizörlerin SEM resimleri kullanım öncesinde ve sonrasında çekilmiş fotoğrafları Şekil.4.14’de yüzey karakterleri görünmektedir. % 40 CoI_2 içeren katalizörler % 20 ve % 30’a nazaran daha farklı yüzey özellikleri gözlenmiştir. Yüzeyde çatlama kırılmadan ziyade aktif merkezleri açılmış ve yüksek yüzey alanları oluşmuştur. Fotoğraflardan gözenekli bir yüzey geometrisine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu farklı boyuttaki gözenekler katalizörün aktif sitelerinin sayısını artırmasına ve daha fazla hidrojenin birim sürede ortaya çıkmasını

sağlamaktadır. Buda hidrojen hızının % 30'luğa göre yaklaşık % 50 daha fazla olması sağlamıştır.

Kullanım öncesi ve sonrasında katalizörlerin fiziksel şeklini koruduğu gözlenmektedir. Yapılan çalışmalarda üretilen katalizörlerin temel sorunu aktif sitelerin NaBO_2 tarafından kaplanmasıdır. Fotoğraflarda görüldüğü gibi gözenek yapısını kaybetmeyen destek malzemeleri ile çalışıldığında aktifliği düşürücü yan ürünlerin ek işlemler ile yapıdan uzaklaştırılması kolay olacaktır. Bu işlem için saf su ile basit bir yıkama veya oksijen içermeyen seyreltik asitler ile muamelenin faydası olabilir. Çünkü katalizörün hava ortamında dahi bekletilmesinin olumsuz tesirlere yol açabilir.

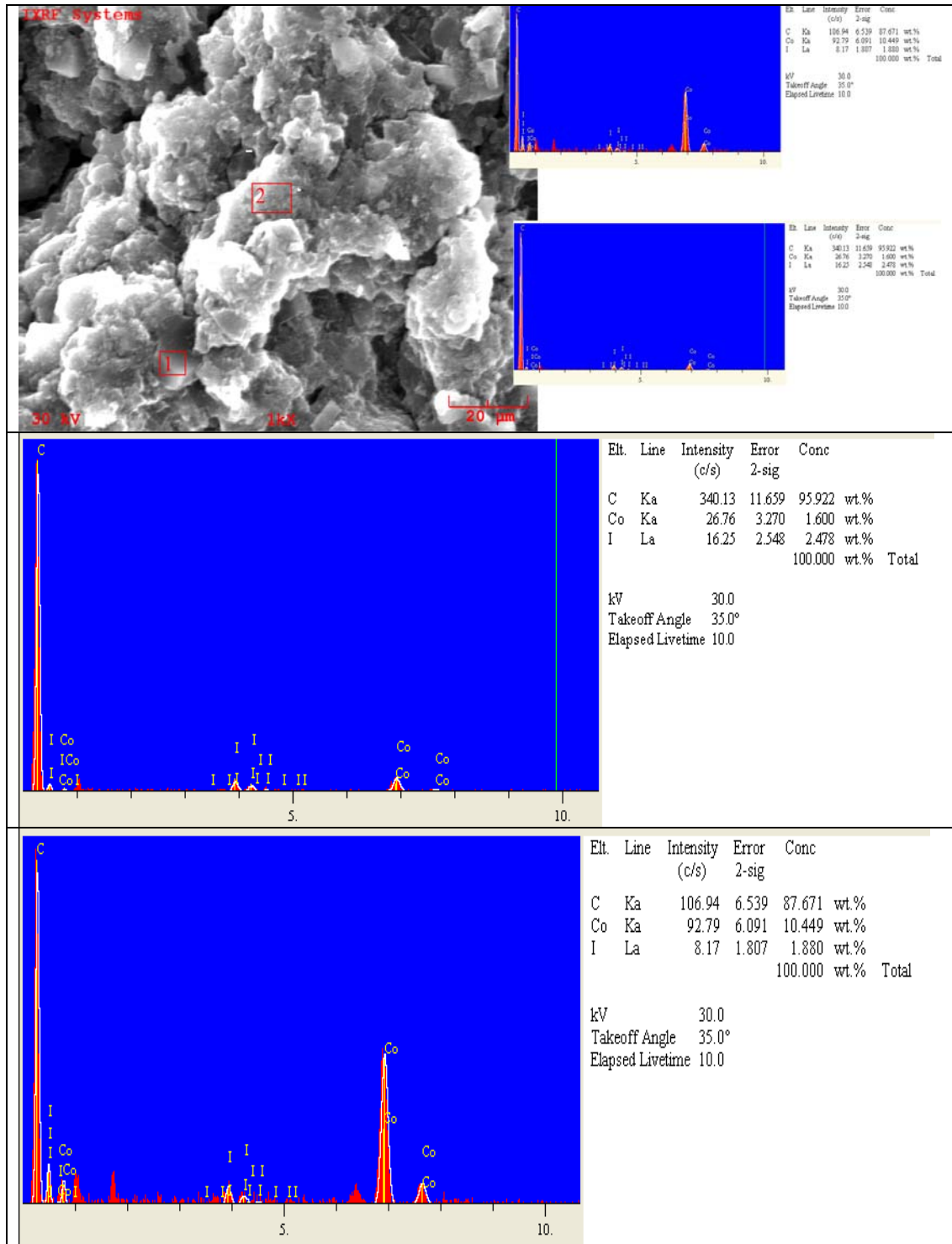
4.1.4. EDS sonuçları

Üretilen katalizörlerin yine kullanım öncesinde ve sonrasında EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde katalizör yüzeyindeki Co ve I_2 elementleri miktarları öncelikle irdelenmiştir. Beklendiği üzere bu elementler destek malzemesine yüklenen CoI_2 'ün artması ile daha fazla belirginleşmiştir. EDS analizlerine ilişkin sonuçların bütün hali Şekil 4.15. de verilmiştir.



Şekil 4.15. % 30 CoI₂ katalizör 300 deneme sonrası EDS incelemeleri.

EDS incelemelerinde %30 CoI₂ içeren katalizörde yüzeyde parçalanmalar görülmüştür. Yüzeyin bazı kesimlerinden alınana EDS analizlerinde mevcut içinde olan kobalt, karbon, iyotun yanısıra sodyum içeriğine de rastlanmıştır. Sodyumun hidroliz sırasında oluşan yan ürün olan NaBO₂ kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Katalizörün iyi yıkanmaması sonucu yüzeyinde kalan ve zaman zaman gözenekleri tıkayan yan ürün metaborat kaynaklı olduğu aşıkardır.



Şekil 4.16. % 40 CoI₂ katalizör 300 deneme sonrası EDS incelemeleri

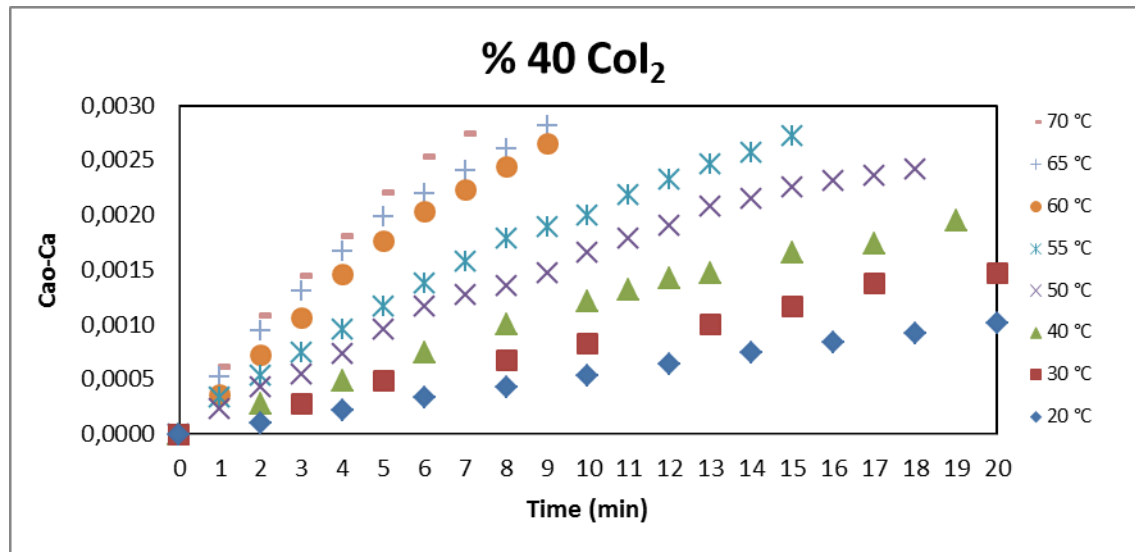
%40 CoI₂ içeren katalizörün yüzeyi % 30'luga göre daha girintili ve çıkıntılı bir yapıya sahiptir. Fakat yapılan EDS incelemelerinde % 30'luktan farklı olarak

sodyuma raslanmamıştır. Yüzey yapısının çok girintili olması ve aktifliğinin yüksek bir şekilde devam etmesi yüzeyde yan ürünlerin daha birikmediğini aktif merkezlerin faal olduğunu göstermektedir.

4.1.5. NaBH₄ Kinetik Çalışma Sonuçları

Üretilen katalizörün kinetik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla ilk olarak 70 °C’de çalışıldı. Deneyler NaBH₄ içerisinde bulunan hidrojenin tamamı ürün olarak elde edilinceye kadar sürdürüldü.

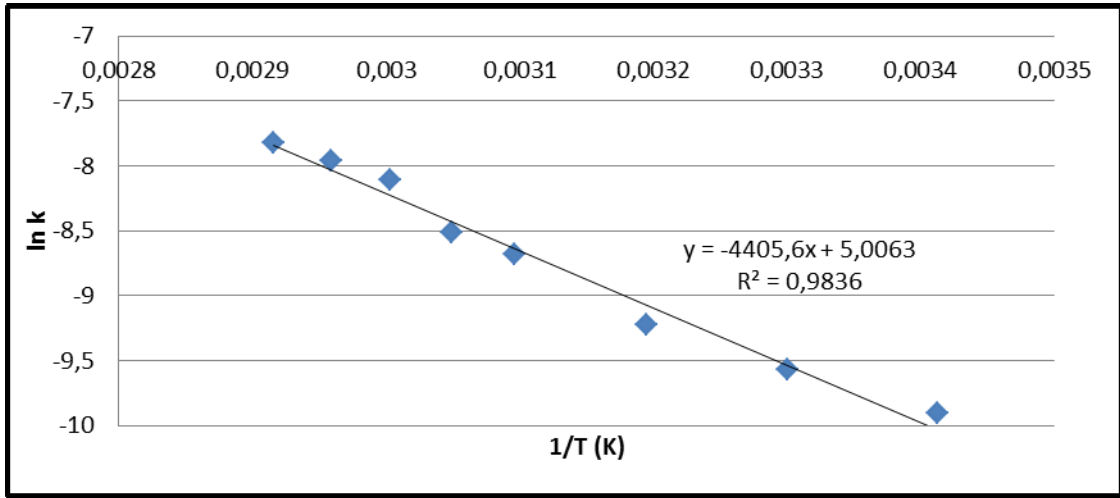
Şekil 4.17.’da farklı sıcaklıkta (20, 30, 40, 50, 55, 60, 65 ve 70 °C ’de) gerçekleştirilen çalışmanın sonuçları grafik halinde verilmiştir.



Şekil 4.17. Cao-Ca-Zaman grafiği

Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen konsantrasyon-Zaman grafiğinde CoI₂ ile yapılan çalışmalarda reaksiyon derecesinin 0. derece olduğu belirlendi (Şekil 4.17). Herhangi bir reaksiyonda tüketilen veya üretilen bileşenlerin üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle aktivasyon enerjisinin belirlenmesi gerekir. NaBH₄ eldesinde reaksiyon sıfırıncı mertebede olduğundan hidrojen üretim hızı NaBH₄ konsantrasyonuna bağlı olmayıp sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Dolayısıyla

katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değişecektir. NaBH_4 'de H_2 eldesinde çeşitli katalizörler için H_2 üretiminde gerekli aktivasyon enerjileri bazı çalışmalarda; Ru katalizörü ile 56 kJ/mol, nikel borür ile 38 kJ/mol, kobalt ile 75 kJ/mol ve nikel ile 71 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [Amendola ve ark., 2000., Kaufman ve Sen., 1985].



Şekil 4.18. $\ln k$ - $1/T$ grafiği

Yapılan tüm sıcaklık çalışmalarının sonucunda reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 36,63 kJ/mol bulunmuştur. Literatürde verilen bilgilere göre NaBH_4 'den hidrojen eldesinde aktivasyon enerjisinin düşük tutulmasına gayret edilmektedir. 50 kJ/mol civarındaki aktivasyon enerjileri makul olarak kabul görmektedir [Hung ve ark., 2008]. Bu sonuçta literatürle benzerlik göstermesinin yanısıra istenilen değerden daha düşük bir aktivasyon enerjisi elde edilmiştir.

Ru katalizör destekli anyonik değişim reçine tanecikleri ile üretilen hidrojen hacmi zamanla doğrusal bir şekilde artmaktadır.

$$\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{4dt} = k$$

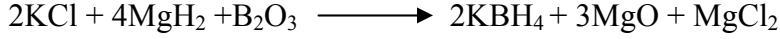
k, verilen sıcaklık değeri için reaksiyon hız sabitidir [Amendola ve ark., 2000]. Hidrojen üretim hızı yaklaşık sabittir ve NaBH_4 miktarından bağımsızdır. Böylece hidrojen üretim hızı sıfırıncı mertebede olup sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Bu tip bir reaksiyonda elektron, BH_4^- iyonundan katalizöre geçiş olur ve BH_4^- 'deki Hidrojen okside olur. Diğer taraftan bu elektron sudaki H^+ 'yı indirger ve hidrojen gazı üretilir [Kojima ve ark.,2002].



Alkali ortamda NaBH_4 'den hidrojen eldesinin detaylı bir kinetik analizi Hung ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu maksatla öncelikle uygun NaBH_4 ve NaOH miktarları sırasıyla kütlece % 12 ve % 1 olarak tespit edilmiştir. Dört farklı sıcaklıkta (10, 30, 40 ve 60 °C) gerçekleştirilen desorpsiyon çalışmalarından elde edilen verilerin değerlendirilmesi için tepkime denklemi sıfırıncı ve birinci dereceden sayılarak verilerin varsayımla uyumu gözlenmiştir.

Diğer çalışmalarda kullanılan katalizör destek malzemeleri ticari ürünler olup gözenek boyutları göz ile fark edilebilecek kadar makro ölçülerden başlamaktadır. Tabi iki bu büyük gözenekler daha derinlerde daha ufak çaptaki gözeneklere açılmaktadır. Bu türdeki katalizör desteklerinin ekonomik değeri oldukça fazladır. Daha da önemli bir nokta istenildiği takdirde sıcaklığın artmasıyla hidrojen akış hızının artırılabilmesi veya oda sıcaklığında düşük miktarlarda, sürekli hidrojen elde edilebilmesidir. Dolayısı ile söz konusu katalizörün küçük taşınabilir cihazlarda kullanımı fayda sağlayacaktır.

4.2. Mekano kimyasal Yöntemle KCl'den KBH₄ Eldesi



Metaborat çalışmalarından farlı olarak metaboratlarda bor kaynağı kendi içinde bulunurken tuzlarla yapılan çalışmada bor kaynağı (B₂O₃) ayrı olarak bor oksit kullanılmıştır. Çalışmada daha önce hiç denenmemiş olan tuzlardan MBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir. KCl merck marka piyasadan temin edilmiştir. Bor oksit ise Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Bandırma Bor İşletmesinden temin edilmiştir. Çalışmalarda stokiyometrik olarak MgH₂/KCl oranı ve speks öğütücüde reaksiyon süresi değiştirilerek deneyler yapılmıştır.

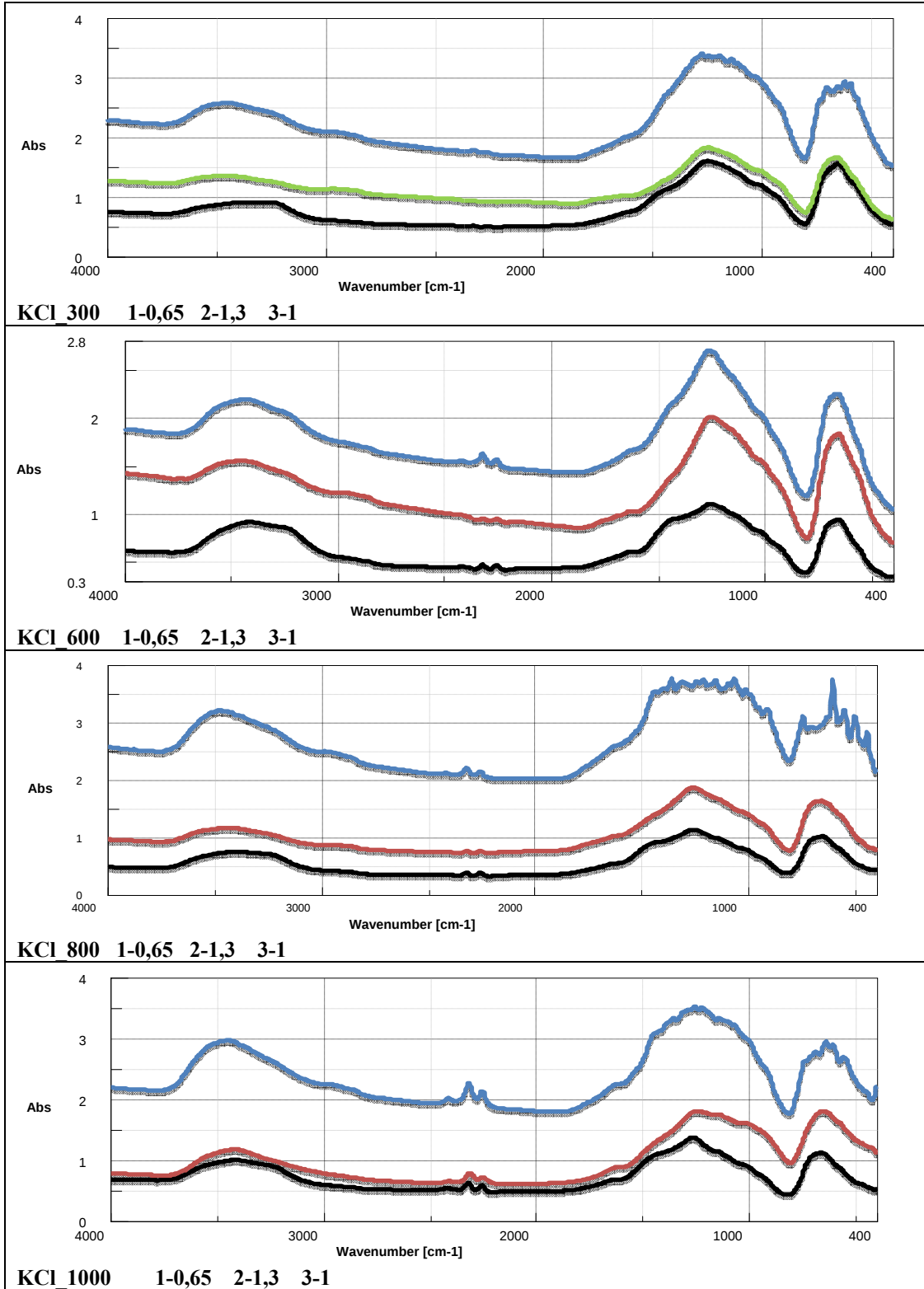
Çizelge 4.6. KCl stokiyometrik denklemi ve oranlar

<i>2.KCl</i>	<i>4.MgH₂</i>	<i>B₂O₃</i>	$\longrightarrow$	<i>2.KBH₄</i>	<i>3.MgO</i>	<i>MgCl₂</i>	<i>MgH₂/KCl</i>
149	105,2	69,6		107,6	120,9	95,3	
1,86	1,32	0,87		1,35	1,51	1,19	1
1,86	1,71	0,87					1,3
1,86	0,86	0,87					0,65

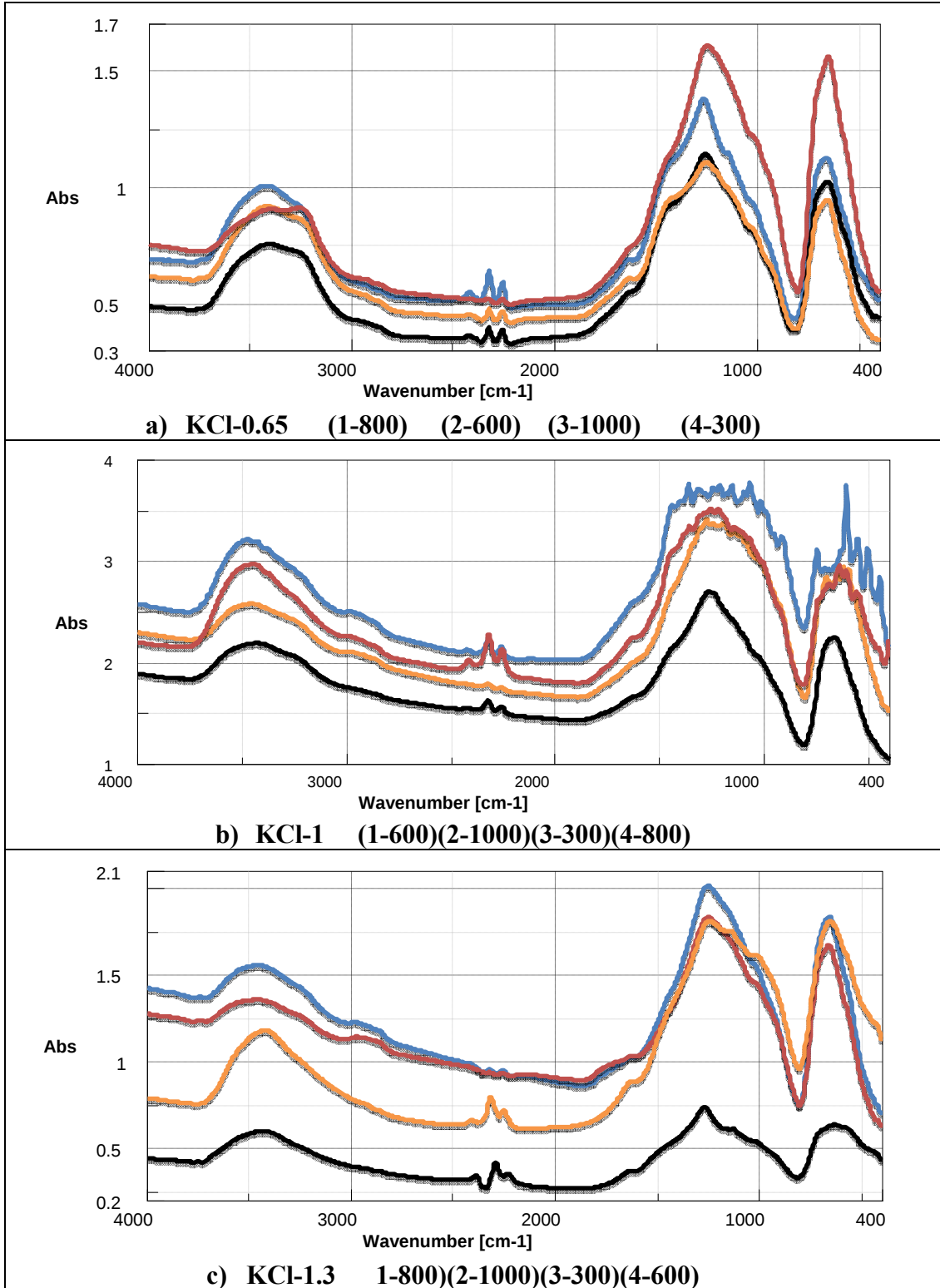
Çizelge 4.7. KCl deney kodları ve deney parametreleri

Deney No	Deney Kodu	Zaman(min)	MgH ₂ /KCl
1	KCl_3_0,65	300	0,65
2	KCl_6_0,65	600	0,65
3	KCl_8_0,65	800	0,65
4	KCl_10_0,65	1000	0,65
5	KCl_3_1	300	1
6	KCl_6_1	600	1
7	KCl_8_1	800	1
8	KCl_10_1	1000	1
9	KCl_3_1,3	300	1,3
10	KCl_6_1,3	600	1,3
11	KCl_8_1,3	800	1,3
12	KCl_10_1,3	1000	1,3

Çizelge 4.6. da stokiyometrik oranlar ve reaksiyon Çizelge 4.7. de ise reaksiyon zaman tablosu ve deney kodları görülmektedir. Tuzlarla yapılan çalışmalar metaborat çalışmalarındaki gibi aynı deneysel yöntemler uygulanmış ve elde edilen grafikler aynı şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 4.19. KCl FT/IR incelemesi. a) KCl 300 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) KCl 600 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi. c) KCl 800 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi. d) KCl 1000 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi



Şekil 4.20. KCl FT/IR incelemesi a) KCl 0,65 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) KCl 1 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi c) KCl 1,3 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi.

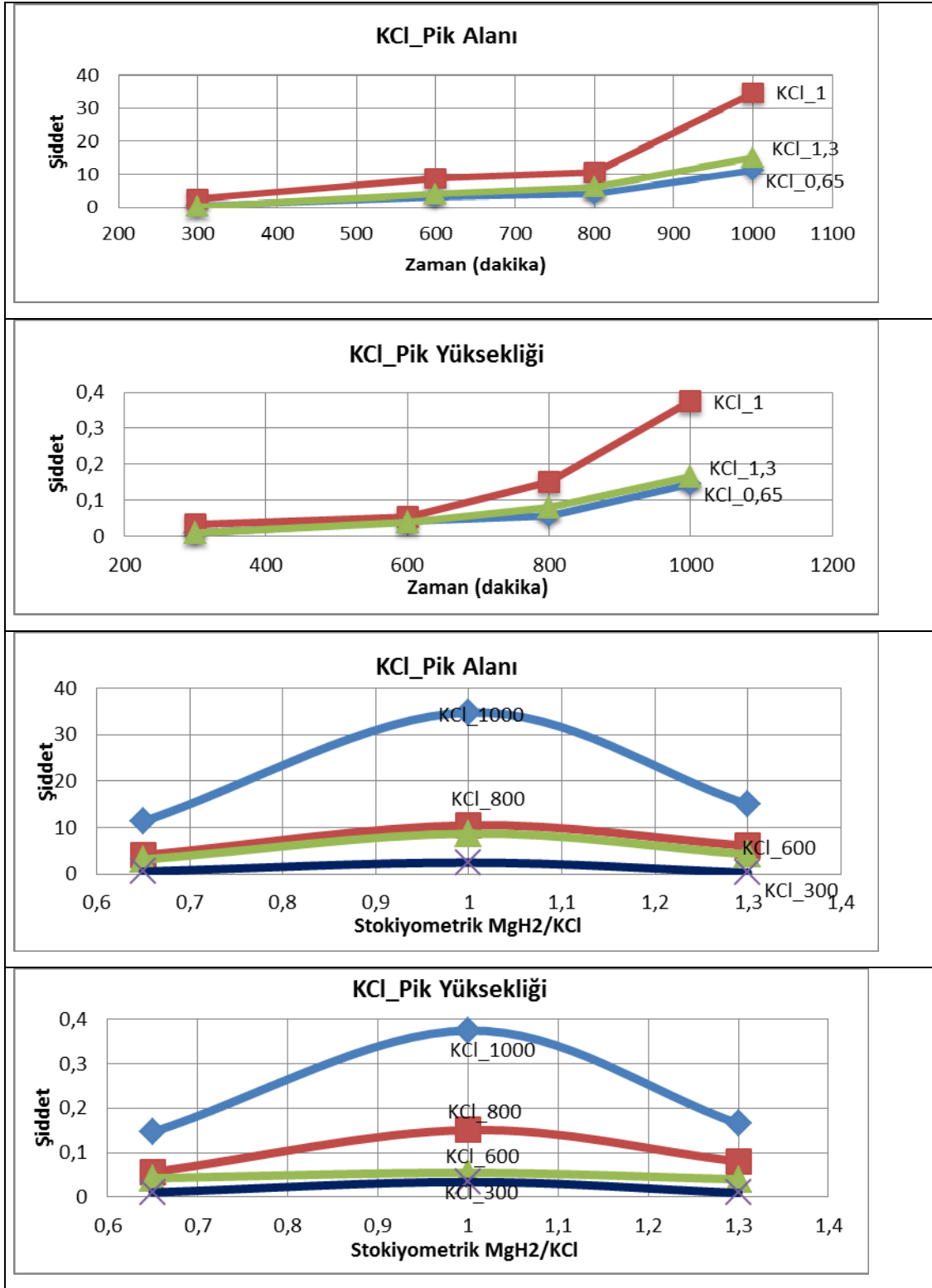
Çizelge 4.8. MgH₂/KClFTIR verileri

	MgH ₂ /KCl	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
KCl_10_1	1	0,374649	34,7371
KCl_10_1,3	1,3	0,16511	14,9602
KCl_8_0,65	0,65	0,0561595	4,04757
KCl_8_1	1	0,150692	10,4869
KCl_8_1,3	1,3	0,08	6,05
KCl_6_0,65	0,65	0,042563	3,08683
KCl_6_1	1	0,054575	8,68934
KCl_6_1,3	1,3	0,04	4,2
KCl_3_0,65	0,65	0,0105208	0,534357
KCl_3_1	1	0,0339882	2,45258
KCl_3_1,3	1,3	0,00927145	0,29407
Orijinal KBH ₄		0,5-0,65	125-240

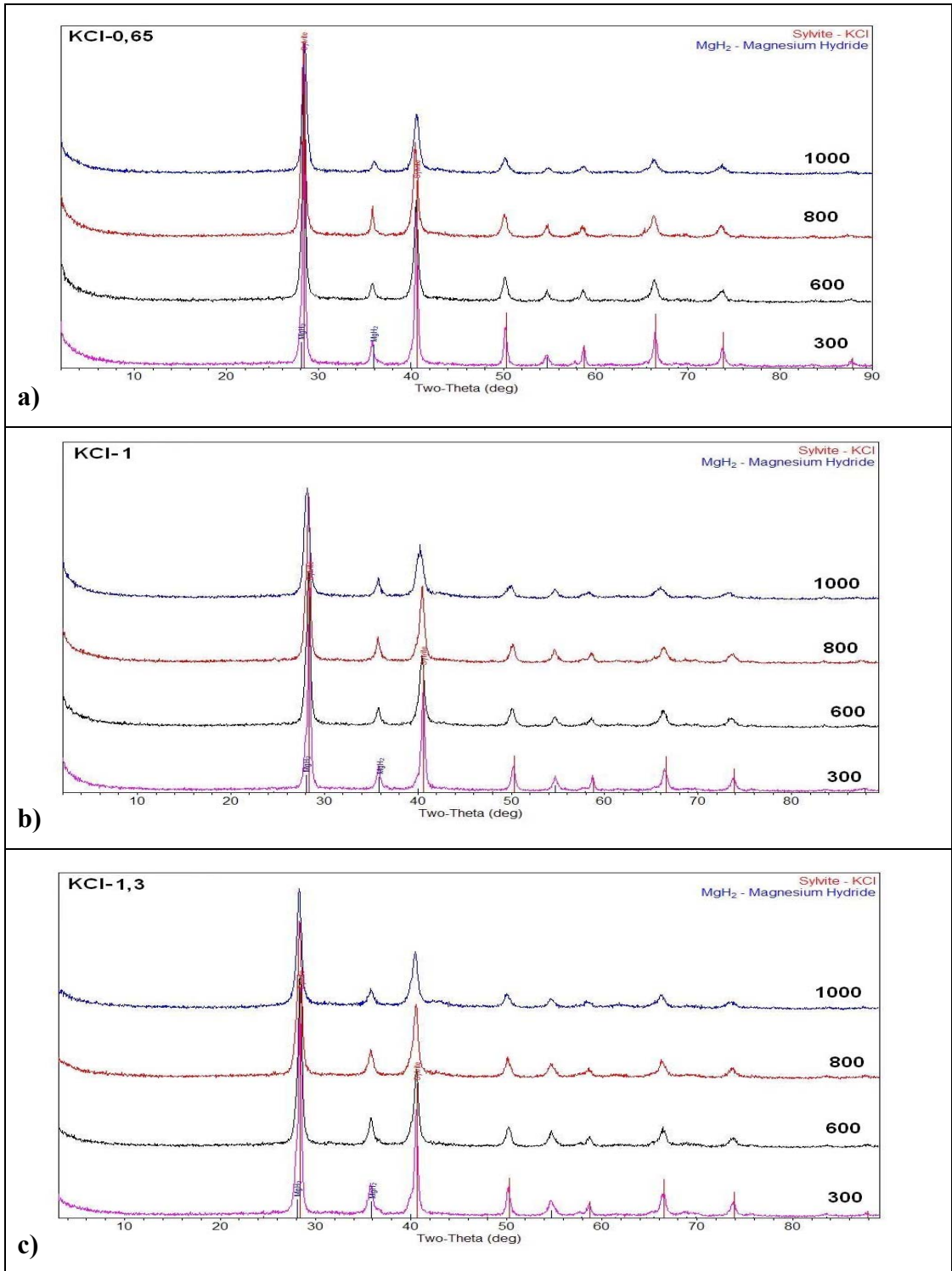
Çizelge 4.9. KCl-zaman FTIR verileri

	MgH ₂ /KCl	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
KCl_10_0,65	1000	0,146151	11,3202
KCl_8_0,65	800	0,0561595	4,04757
KCl_6_0,65	600	0,042563	3,08683
KCl_3_0,65	300	0,0105208	0,534357
KCl_10_1	1000	0,374649	34,7371
KCl_8_1	800	0,150692	10,4869
KCl_6_1	600	0,054575	8,68934
KCl_3_1	300	0,0339882	2,45258
KCl_10_1,3	1000	0,16511	14,9602
KCl_8_1,3	800	0,08	6,05
KCl_6_1,3	600	0,04	4,2
KCl_3_1,3	300	0,00927145	0,29407

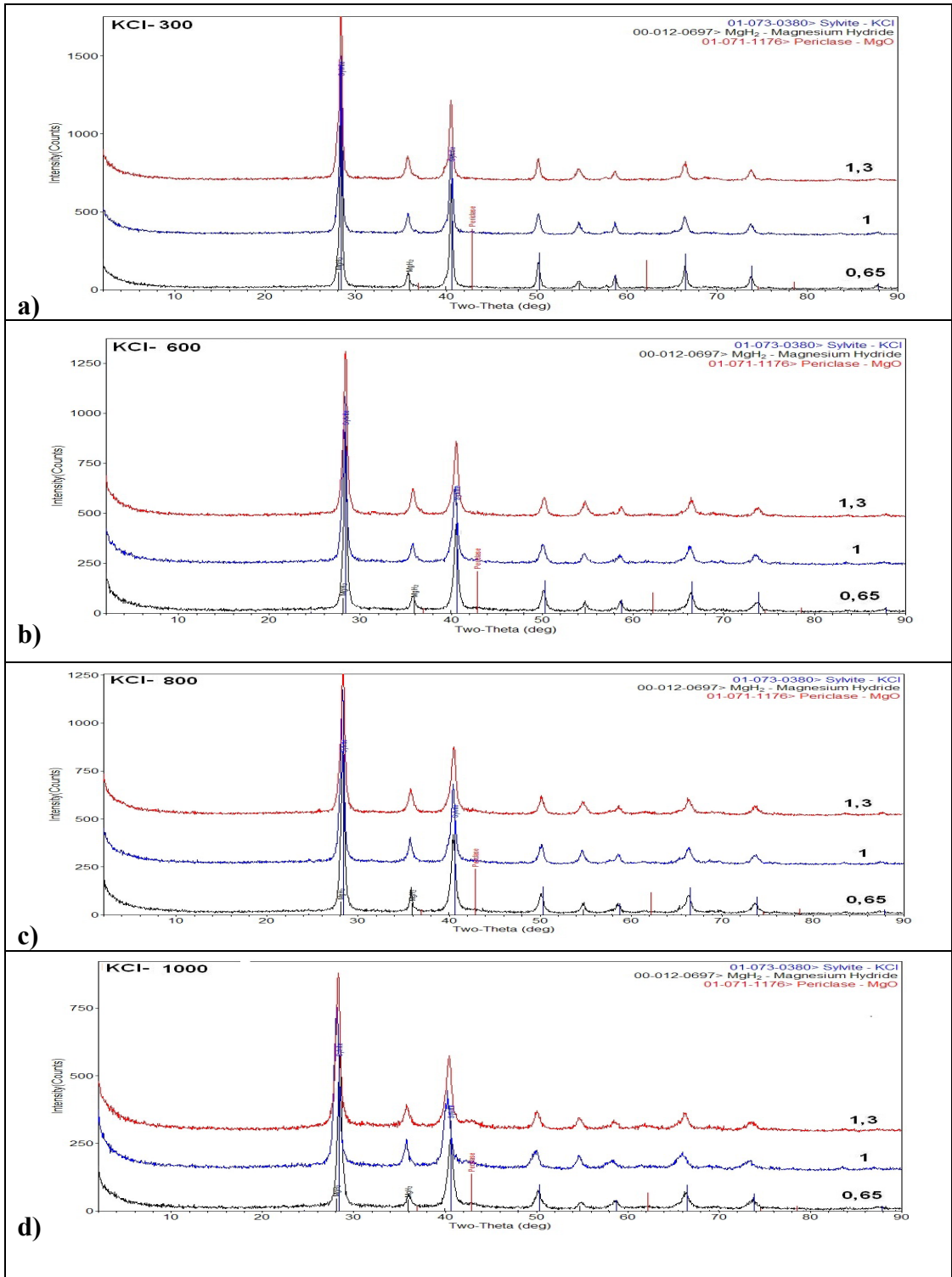
Şekil 4.19. ve Şekil.4.20 de elde edilen FTIR verilerinden pik yüksekliği ve pik alanları sayısal olarak tespit edildi. Elde edilen bu veriler Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9 da verilmiştir. Çizelge 4.8. ve Çizelge 4.9.dan elde edilen verilerden Şekil.4.18 oluşturuldu. Burada optimum reaksiyon süresi ve optimum stokiyometrik oran belirlendi. Numunelerin FT-IR incelemeleri bittikten sonra tüm numunelerin XRD incelemesi yapıldı (Şekil 4.21, Şekil.4.22). Şekil 4.21 da her stokiyometrik oranda zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.22 de ise her zamanda stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. XRD incelemesinde oluşan ürün kristal yapısı incelenmiştir. Eğer amorf ise tespit edilemedi. Zaman bağlı olarak veya stokiyometrik orana göre oluşan piklerin büyüklükleri tespit edildi ve artışlar gözlendi. Çalışmalarda MBH_4 pikleri arandı eğer onlar kristal yapıda değilse yan ürünler (MgO , $MgCl_2$ vs) bakıldı.



Şekil 4.21. KCl FT/IR grafikleri a) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, b) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik yükseklik grafiği, c) Stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, d) Stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik yüksekliği grafiği,



Şekil 4.22. KCl XRD incelmesi. a) 0,65 oranın zamana karşı XRD grafiği. b) 1 oranın zamana karşı XRD grafiği. c) 1,3 oranın zamana karşı XRD grafiği



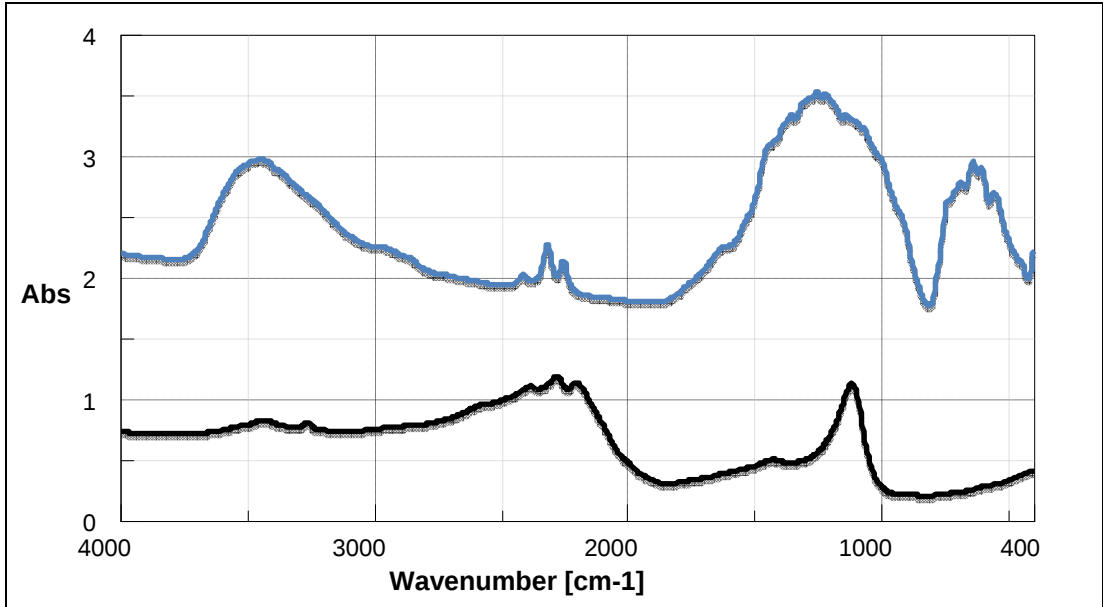
Şekil 4.23. KCl XRD incelmesi. a) 300 dakika da farklı stokiyometrik oranda oluşan XRD grafiği. b) 600 dakikada farklı stokiyometrik oranda oluşan XRD grafiği. c) 800 dakika da farklı stokiyometrik oranda oluşan XRD grafiği. d) 1000 dakika da farklı stokiyometrik oranda oluşan XRD grafiği

4.2.1.FT/IR ve XRD sonuçları

KCl tuzu ile başlanarak yapılan çalışmalarda FT-IR analizlerinde başlangıç 300 dakika deneylerde her üç oranda da yok denebilecek kadar B-H pikler oluşmuştur (Şekil 4.19a). Termodinamik verilerinde ΔG_f , -455,5808 kJ/mol gibi yüksek çıkmasına rağmen reaksiyon sürelerinde pik oluşumları az görülmüştür. 600-800 dakika sonunda çok yüksek pik oluşumu gerçekleşmemiştir. 1000 dakikalık reaksiyon sonucunda bir miktar pikler kendini göstermiştir. Fakat elde edilen pik alan ve yükseklik grafiklerinde zamana ve stokiyometrik orana göre çok uyumlu grafikler belirlenmiştir. 800 dakikaya kadar oransal artış azken 1000 dakikada daha yüksek artış oluşmuştur. Çalışmalarda metaboratlardan 1,3 oranında en yüksek pik ve alan tespit edilirken tuzlarla yapılan çalışmada en yüksek pik ve alan oluşumları 1:1 oranında tespit edilmiştir. 0,65 oranında ve 1,3 fazla oranda katılan MgH_2 lerde pik oluşumu ve yüksekliği hemen hemen eşit çıkmıştır.

İki farklı orijinal KBH_4 ün pik yüksekliği 0,5-0,70 aralığında değişirken yapılan çalışmada 1:1 stokiyometrik oranda ve 1000 dakika sonunda orijinal numunen pik yüksekliğine bir miktar yaklaşılmıştır. 1:1 ve 1000 dakikalık çalışmada pik yüksekliğimiz en fazla 0,37 olarak bulunmuştur. Alan olarak orijinal numunelerin pik alanı 125-240 arasında değişirken yaptığımız çalışmada en yüksek 34,73 birim alana ulaşılmıştır.

XRD incelmelerinde ise reaksiyona girmemiş MgH_2 ve KCl görülmektedir (Şekil 4.21). Ortamda oluşması gereken KBH_4 görülmemiştir. Bunun sebebi oluşan miktarın az olması veya oluşan ürünlerin amorf yapıda olması olabilir. 1,3 oranında 1000 dakika reaksiyon sonunda XRD de MgO in pik verdiği 44 2-theta derecesinde bazı yükseltiiler oluşmaya başlamıştır. Buradan da anlaşılacağı gibi KCl den KBH_4 üretimi az da olsa başarılı fakat reaksiyon süresi yeterli olmamıştır. Reaksiyon süresinin artırılmasıyla MgO pikinde artış ve KBH_4 pik oluşumu gözlenebilmektedir.

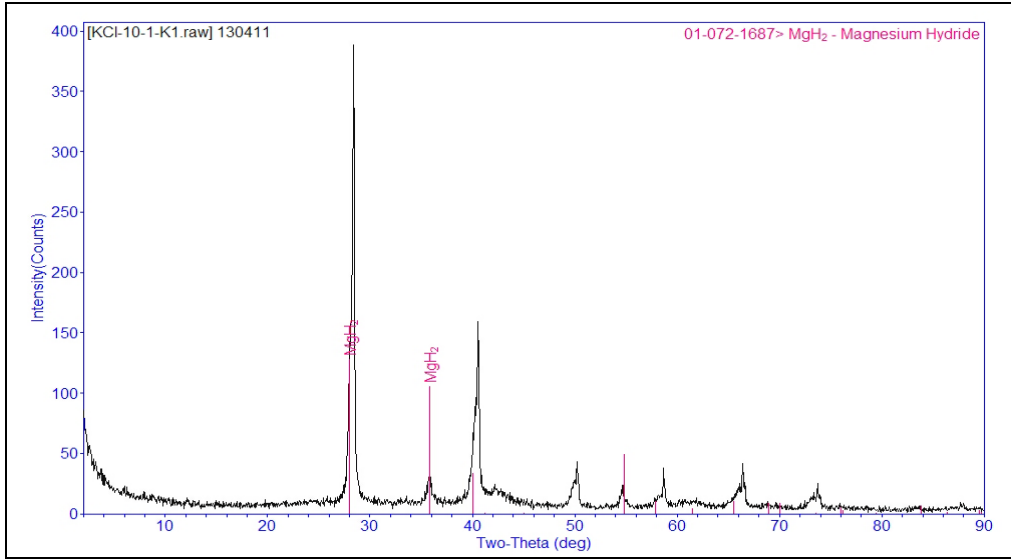


Şekil 4.24. Orjinal KBH_4 ve 1000 dakika 1:1 orandaki üretilen ürün (1-orjinal 2-KCl_1000_1)

Şekil 4.24. de orijinal KBH ile çalışmalarımızda elde ettiğimiz en iyi sonucu karşılaştırdık. Çalışmada elde edilen pik yüksekliği 0,37 alanı ise 34,737 bulunmuştur. İki tane orijinal KBH_4 pikine bakılmıştır. Pik yüksekliği 05-0,65 arasında değişirken pik alanı 125-240 arasında tespit edilmiştir. Reaksiyon süresi uzatılarak KCl tuzundan KBH_4 rahatça üretilabilmektedir.

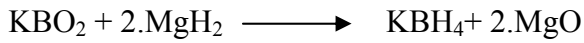
4.2.2. Saflaştırma Sonuçları

NaCl ile yapılan saflaştırma işlemi KCl içinde aynı şekilde uygulandı. Fakat çalışmalar sonucunda etilen diaminde çözüldükten sonra evoprasyona tabi tutulan çözelti sonrasında her hangi bir katıya rastlanmadı. Reaksiyon sonucunda FT/IR da B-H bağı tespit edilmişti. Fakat karışım içinde bulunan KBH_4 çözme sonucunda elde edilemedi. Bunun sebebi karışımların 30 dakika çözme süresi KBH_4 için yeterli olmadığı düşünülebilir. Diğer bir sebep ise oluşan ürünün çok az olması ve istenilen oranda çözeltiye alınamaması olarak düşünülebilir. Süzüntü üstünde elde edilen katıda ise reaksiyona girmemiş MgH_2 'lar tespit edildi (Şekil 4.25).

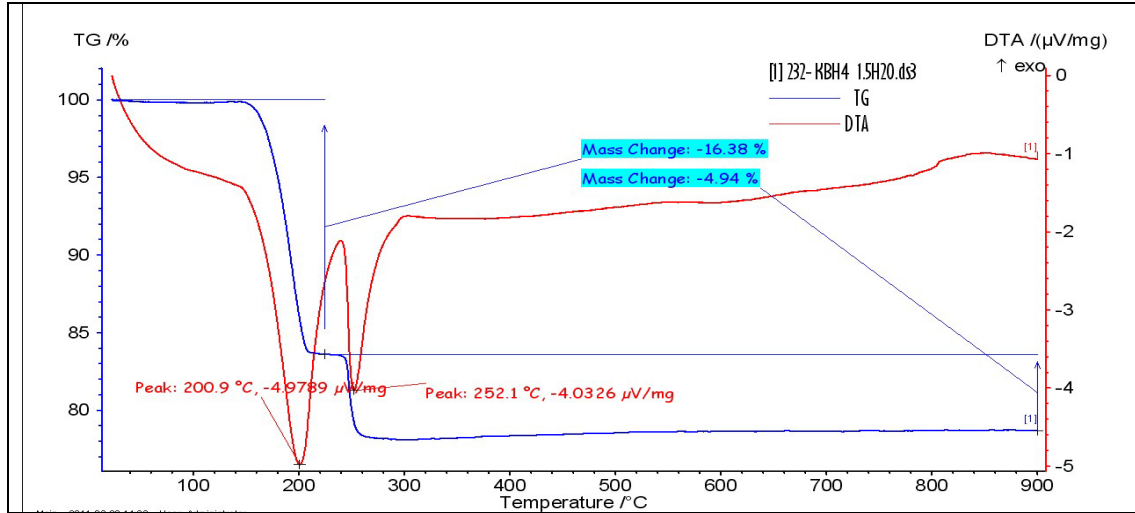


Şekil 4.25.KCl ile başlanan reaksiyon yan ürün XRD grafiği

4.3. Mekano kimyasal Yöntemle KBO_2 'den KBH_4 Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu



Reaksiyonundan çıkılarak KBH_4 üretilmeye çalışılmıştır. KBO_2 hammaddesi $\text{KBO}_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ den elde edilmiştir. $\text{KBO}_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ DTA/TG analizinde 1,5 molsuyunun uçtuğu sıcaklık tespit edildi (Şekil 4.26). Daha sonra $\text{KBO}_2.1,5\text{H}_2\text{O}$ normal kül fırında kalsine edilerek susuz KBO_2 elde edilmiş ve deneylerde kullanılmıştır. MgH_2 piyasadan Meck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda stokiometrik olarak $\text{MgH}_2/\text{KBO}_2$ oranı ve speks öğütücüde reaksiyon süresi değiştirilerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.26. $\text{KBO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ DTA/TG garfı

Şekil 4.26’da $\text{KBO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ nun suyunu yaklaşık 260 °C’de kaybettiği görülmektedir. Bu amaçla 300 °C de fırında kalsine edilerek elde edilen susuz KBO_2 deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 4.10. KBO_2 stokiyometrik denklemi ve oranlar

KBO_2	$2.\text{MgH}_2$	→	KBH_4	2MgO
81,89	52,6		53,89	80
2,05	1,32			
2,05	1,71			
2,05	0,85			

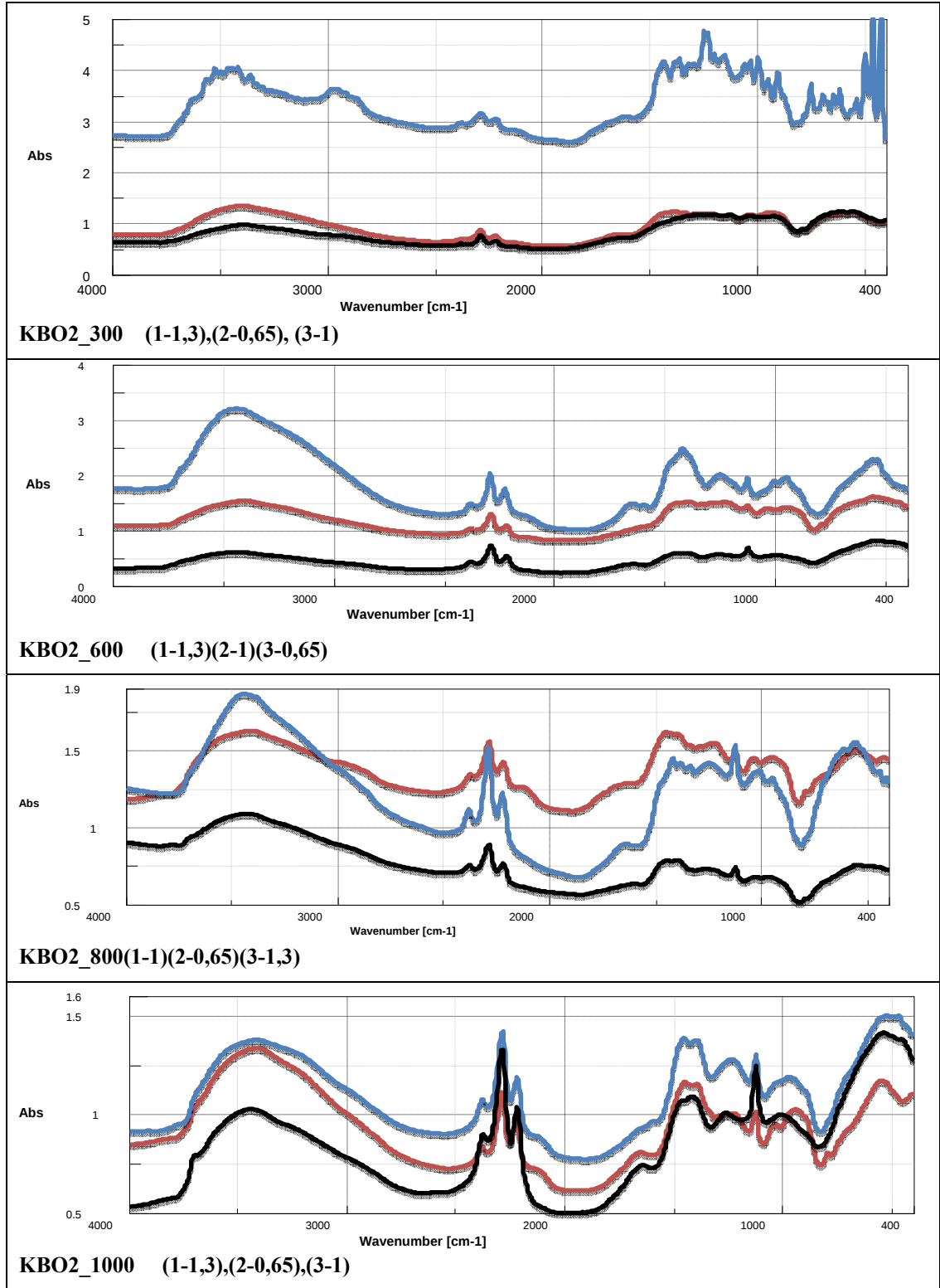
$\text{MgH}_2/\text{KBO}_2$
1
1,3
0,65

Çizelge 4.10. da KBO_2 nin MgH_2 ile olan reaksiyonu görülmektedir. Reaksiyon gereği girmesi gereken hammaddeler KBO_2 ve MgH_2 sırasıyla 81,89 g ve 52,6 g dır. Speks öğütücünün kapasitesi 10 g olduğu için bu giren miktarlar 1/40 oranında azaltılarak 2,05 g ve 1,32 g belirlenmiştir. Daha sonra bu oran % 35 eksiği ve % 30 fazlası alınarak reaksiyona sokulmuştur. Mevcut oranlar inert atmosfer cihazında tartılarak speks öğütücü haznesine bilyelerle beraber konuldu ve inert ortamda ağzı kapatıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen karışımların FT-IR incelemesi yapıldı. Daha sonra grafikler çizildi. (Şekil 4.27. Şekil 4.28).

Çizelge 4.11. KBO₂ deney kodları ve deney parametreleri

Deney No	Deney Kodu	Zaman(dakika)	MgH ₂ /KBO ₂
1	KBO2_3_0,65	300	0,65
2	KBO2_6_0,65	600	0,65
3	KBO2_8_0,65	800	0,65
4	KBO2_10_0,65	1000	0,65
5	KBO2_3_1	300	1
6	KBO2_6_1	600	1
7	KBO2_8_1	800	1
8	KBO2_10_1	1000	1
9	KBO2_3_1,3	300	1,3
10	KBO2_6_1,3	600	1,3
11	KBO2_8_1,3	800	1,3
12	KBO2_10_1,3	1000	1,3

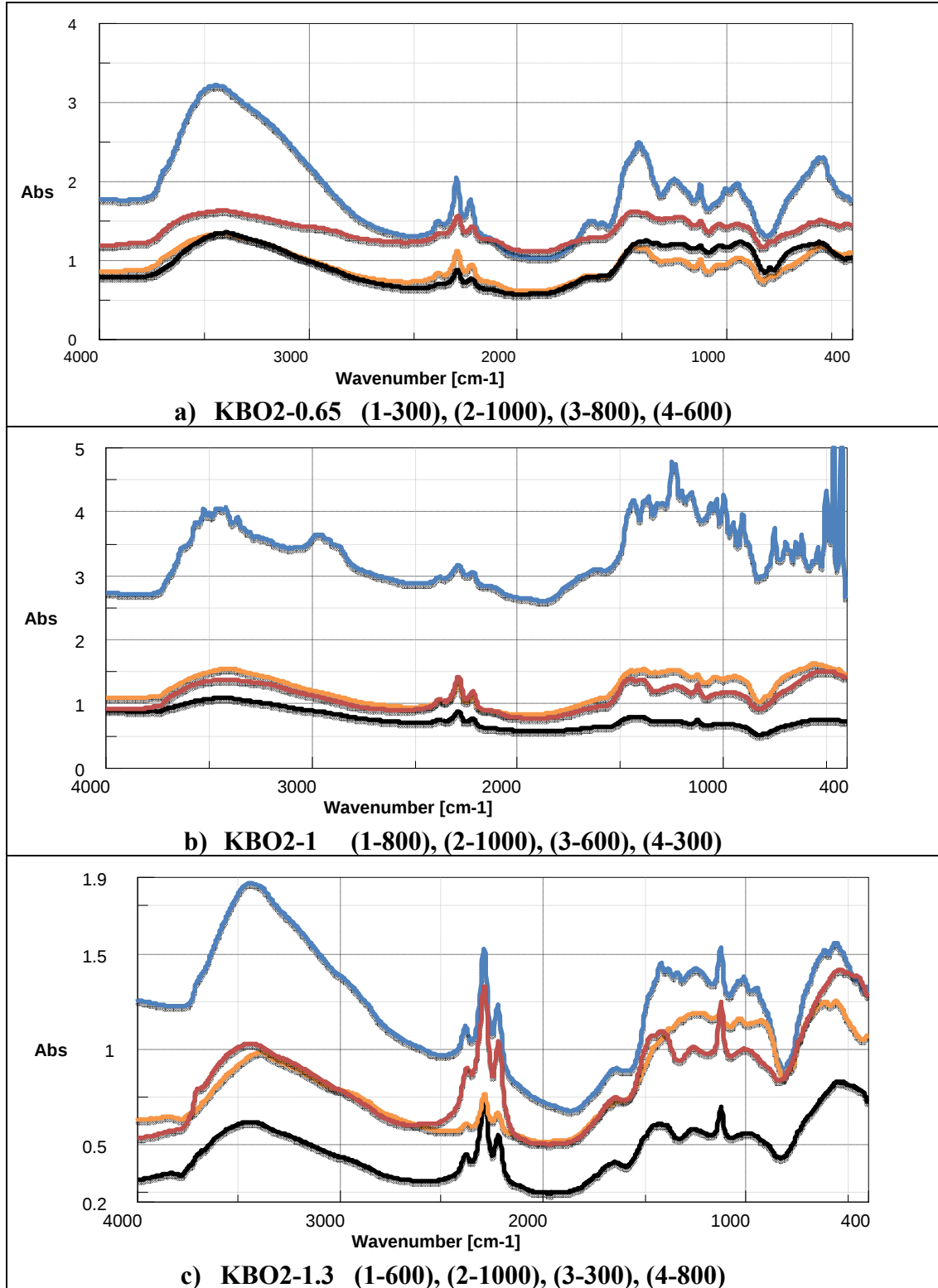
Çizelge 9.10. da MgH₂/KBO₂stokiyometrik oranlarda karıştırılan kimyasallar ve reaksiyon süreleri görülmektedir. Optimum koşulların belirlenmesi için 3 farklı karışım oranından 4 farklı sürede toplam 12 şer deney yapıldı.



Şekil 4.27. KBO₂ FT/IR incelemesi. a) KBO₂ 300 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) KBO₂ 600 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, c) KBO₂ 800 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, d) KBO₂ 1000 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi

Şekil 4.27. de KBO_2 in MgH_2 ile reaksiyonu sonu elde edilen tüm FT-IR analizleri görülmektedir. Şekil.4.24a da 0,65-1-1,3 oranlarında karışımlarının 300 dakikalık reaksiyon sonuçları görülmektedir. Grafiğin sol skalasından itibaren en alttan başlayarak her bir pike 1-2-3 olarak numara verilmiştir. Her grafiğin altında bu numaralara ait olan pik isimleri yazılmıştır. Şekil.4.27a da en alttaki pik 1,3 stokiyometrik orana ait olan piktir. 2. Pik (ortada kalan pik) 0,65 stokiyometrik orana ait ve en üstteki 3 pik ise 1 oranına ait piktir. Pikler tanımlandıktan sonra B-H bağının görüldüğü 2250-2400 cm^{-1} aralığında bulunan pikin durumları incelenmiştir. Pikin yüksekliği ve alanı oluşan B-H bağının büyüklüğüyle yani reaksiyonun oluşumuyla alakalıdır. Pik ne kadar büyük olursa reaksiyon o ölçüde başarılı olmuş demektir. Şekil 4.27 de zamana bağlı olarak stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. Şekil 4.28 de ise stokiyometrik orana göre zamanın etkisi görülmektedir.

Daha sonra bu piklerden yükseklik ve alan okunarak (Çizelge 4.12-Çizelge 4.13) grafikler oluşturuldu (Şekil 4.29). Yine bu grafiklerde zamana bağlı olarak stokiyometrinin etkisi sonucu oluşan pik alan (Şekil 4.29.a) ve pik yüksekliği (Şekil 4.29.b) çizildi. Yine aynı verilerden stokiyometrinin zamana olan etkisinin görüldüğü pik alanı (Şekil 4.26.c) ve pik yüksekliklerini (Şekil 4.29.d) veren grafikler oluşturuldu. Bu grafiklerden hangi reaksiyon süresinin ve hangi stokiyometrik oranının en iyi B-H pikini verdiği koşullar belirlendi.



Şekil 4.28. KBO₂ FT/IR incelemesi. a) KBO₂ 0,65 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) KBO₂ 1 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi c) KBO₂ 1,3 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi.

Şekil 4.24.ve Şekil 4.25. de elde edilen FTIR verilerinden pik yüksekliği ve pik alanları sayısal olarak tespit edildi. Elde edilen bu veriler Çizelge.4.12 ve Çizelge.4.13 verilmiştir.

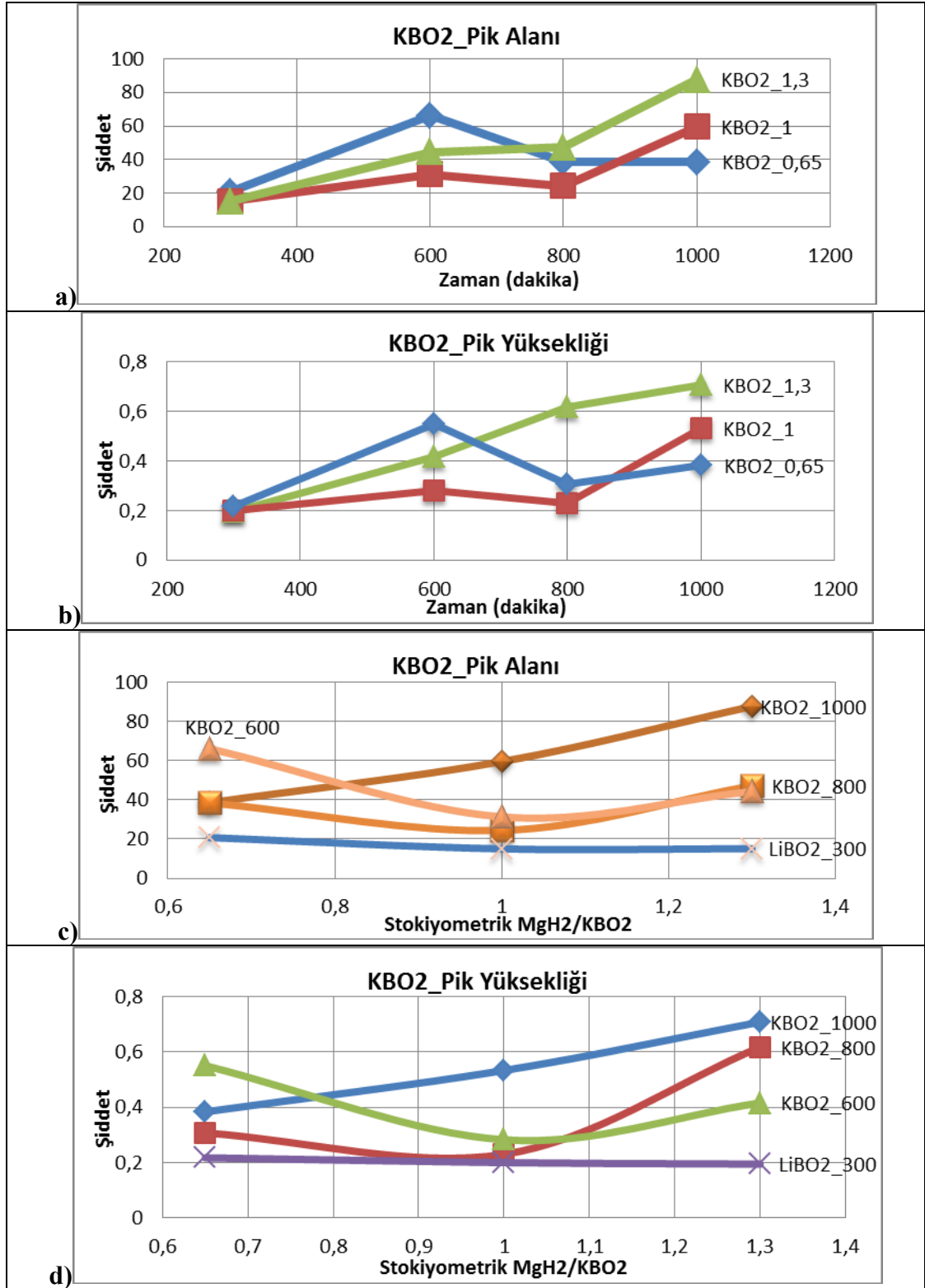
Çizelge 4.12. MgH₂/KBO₂ FTIR verileri

	MgH ₂ /KBO ₂	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
KBO2_10_0,65	0,65	0,383451	38,5575
KBO2_10_1	1	0,533	59,517
KBO2_10_1,3	1,3	0,70789	87,6735
KBO2_8_0,65	0,65	0,307183	38,5423
KBO2_8_1	1	0,229725	24,4246
KBO2_8_1,3	1,3	0,617596	47,2311
KBO2_6_0,65	0,65	0,55	66,125
KBO2_6_1	1	0,282337	31,3289
KBO2_6_1,3	1,3	0,41547	44,3195
KBO2_3_0,65	0,65	0,217163	20,7741
KBO2_3_1	1	0,200	15,001
KBO2_3_1,3	1,3	0,19414	15,1097

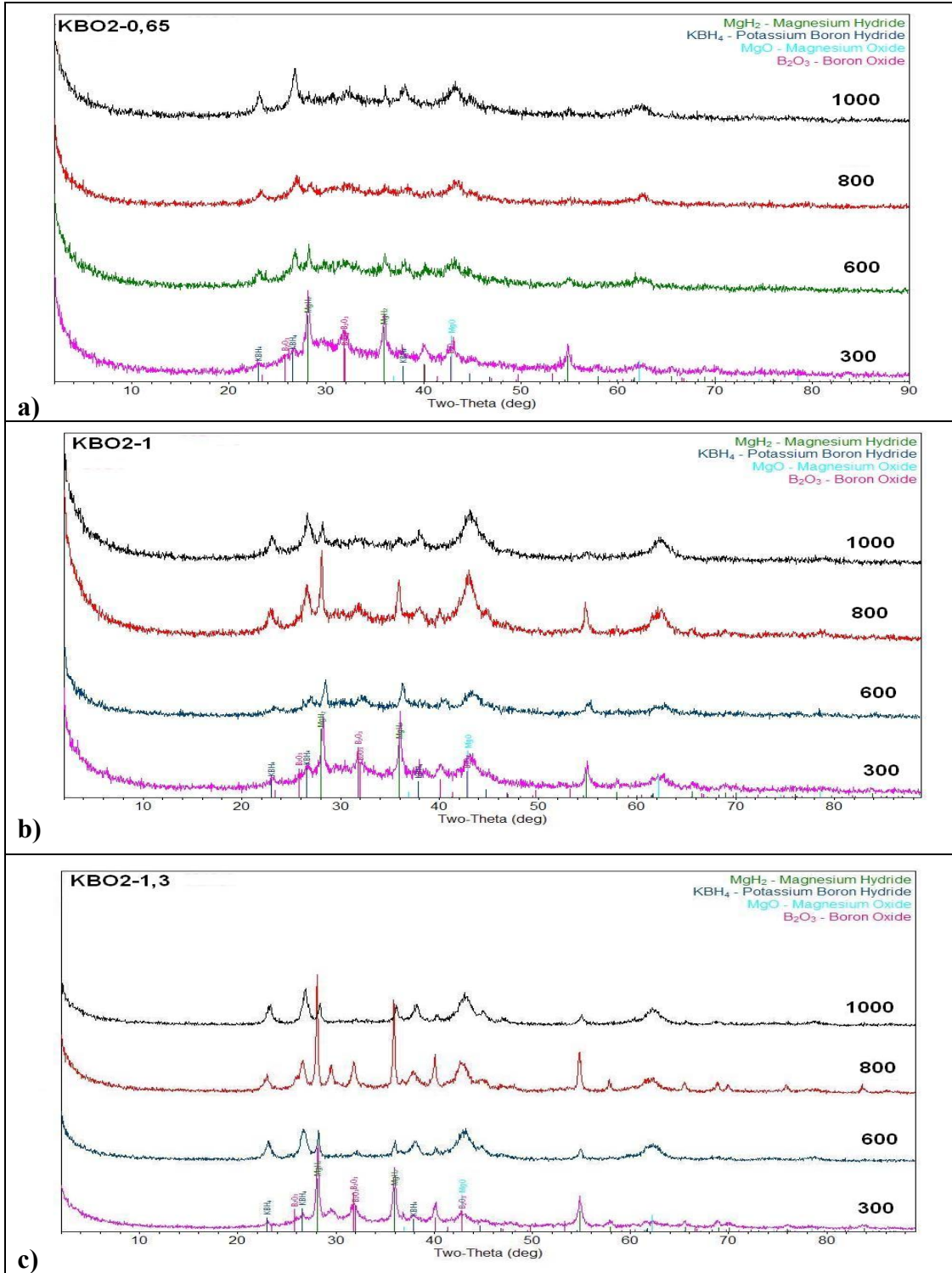
Çizelge 4.13. KBO₂-zaman FTIR verileri

	Zaman (dakika)	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
KBO2_3_0,65	300	0,217163	20,7741
KBO2_6_0,65	600	0,55	66,125
KBO2_8_0,65	800	0,307183	38,5423
KBO2_10_0,65	1000	0,383451	38,5575
KBO2_3_1	300	0,200	15,001
KBO2_6_1	600	0,282337	31,3289
KBO2_8_1	800	0,229725	24,4246
KBO2_10_1	1000	0,533	59,517
KBO2_3_1,3	300	0,19414	15,1097
KBO2_6_1,3	600	0,41547	44,3195
KBO2_8_1,3	800	0,617596	47,2311
KBO2_10_1,3	1000	0,70789	87,6735

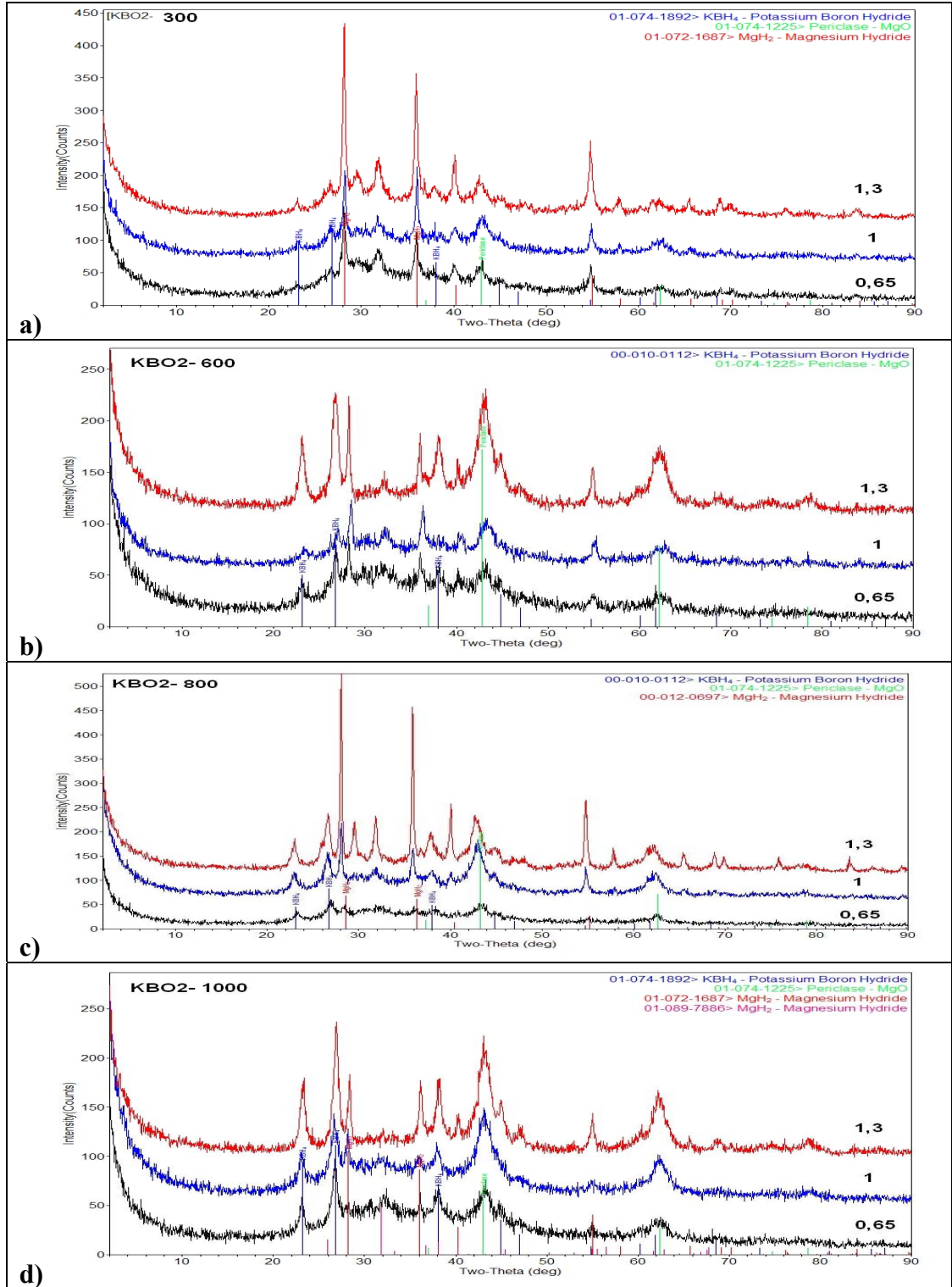
Çizelge 4.12. ve Çizelge.4.13. den elde edilen verilerden Şekil 4.26 oluşturuldu. Burada optimum reaksiyon süresi ve optimum stokiyometrik oran belirlendi. Numunelerin FT-IR incelemeleri bittikten sonra tüm numunelerin XRD incelemesi yapıldı (Şekil.4.27, Şekil.4.28). Şekil.4.27 de her stokiyometrik oranda zamanla değişimi görülmektedir. Şekil.4.28. de ise her zamanda stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. XRD incelemesinde oluşan ürün kristal yapıda ise tespit edildi. Eğer amorf ise tespit edilemedi. Zaman bağılı olarak veya stokiyometrik orana göre oluşan piklerin büyüklükleri tespit edildi ve artışlar gözlendi. Çalışmalarda MBH_4 pikleri arandı eğer onlar kristal yapıda değilse yan ürünler (MgO) bakıldı.



Şekil 4.29. KBO₂ FT/IR Grafikleri. a) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, b) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik yükseklik grafiği, c) stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, d) Stokiyormetrik orana karşı oluşan B-H bağı pik yüksekliği grafiği,



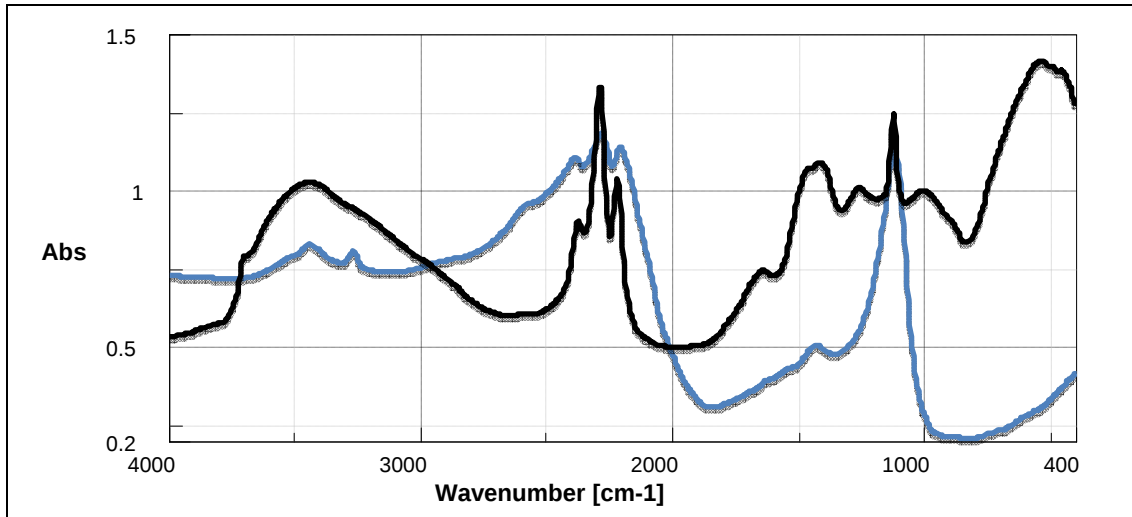
Şekil 4.30. KBO₂ XRD incelemesi. a) 0,65 oranın zamana karşı XRD grafiği. b) 1 oranın zamana karşı XRD grafiği. c) 1,3 oranın zamana karşı XRD grafiği



Şekil 4.31. KBO₂ XRD incelemesi. a) 300 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. b) 600 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. c) 800 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. d) 1000 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği

4.3.1. FT/IR ve XRD sonuçları

KBO₂ ile yapılan çalışmalarda 300 dakikadan başlayarak her stokiometrik oranda B-H oluşumu gözlenmiştir. 300 dakikada 0,65, 1 ve 1,3 stokiometrik oranında FT-IR piklerinde alan ve pik yükseklikleri birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Daha sonra BH₄ oluşumu 600 dakikadan sonra belirginleşmektedir. Pik alanları arasındaki mesafe bir miktar açılırken 0,65 mol oranında pik alanı burada diğerlerine göre biraz daha fazladır. Bu reaksiyon süresinde pik alanı 15-20 aralığında oluşmuştur. 600 dakika sonunda 1 ve 1,3 oran birbirine yakın değerler oluşurken 0,65 oran biraz daha yüksek oranda oluşmuştur. 800 dakika ve 1000 dakikaya kadar artışlar oransal olmuş ve 1-1,3 stokiometrik oranda da hemen hemen aynı oranlarda gözlenmiştir. Pik alan ve yükseklikleri zamana göre artış göstermektedir. 1000 dakika sonunda en yüksek alan ve pik yüksekliğine ulaşılmıştır. Aşağıda Şekil 4.29 da orijinal KBH₄ ve 1000 dakika 1,3 stokiometrik orana ait karşılaşma görülmektedir.



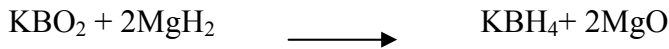
Şekil 4.32. Orijinal KBH₄ ve 1000 dakika 1,3 orandaki üretilen ürün (1-KBO₂_1000_1,3 2-Orijinal)

Orijinal KBH₄ ün pik yüksekliği 0,5-0,70 aralığında değişirken çalışmalarımızda 1,3 stokiometrik oranda ve 1000 dakika sonunda elde ettiğimiz numune orijinal numune pik yüksekliğine ulaşılmıştır. Alan olarak orijinal numunelerin pik alanı

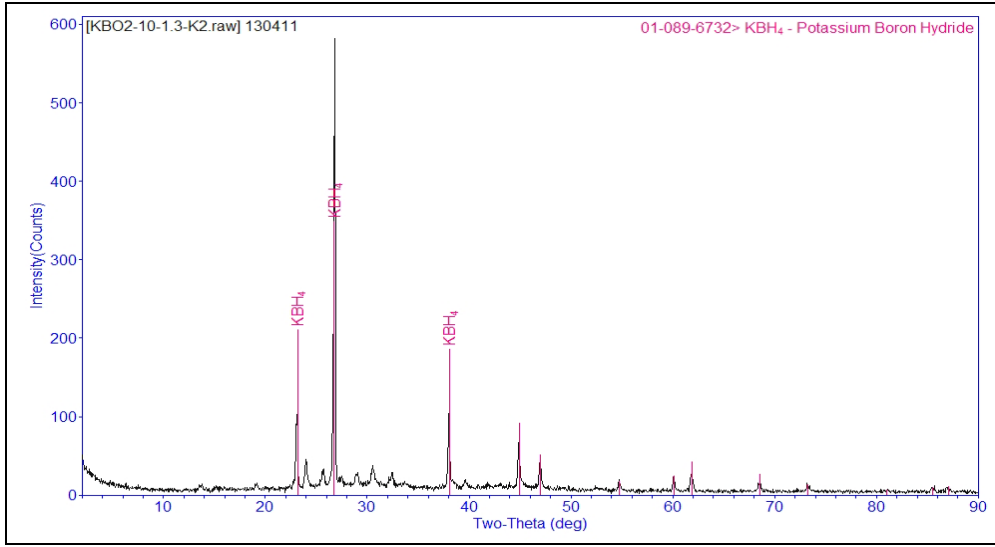
125-240 arasında değişirken yaptığımız çalışmada en yüksek 87 birim alana ulaşılmıştır. En düşük birim alan ise 15 birim ile 300 dakikada olmuştur.

Yapılan XRD incelemelerinde ise 0,65 stokiyometrik oranda ve 300 dakikadan itibaren KBH_4 kristalleri tespit edilmiştir (Şekil 4.30). Her karışım oranında en yüksek KBH_4 piki 1000 dakikalarda tespit edilmiştir. Fakat 1,3 fazla MgH_2 1000 dakikalık reaksiyon süresinde oluşan KBH_4 oldukça yüksek pike sahiptir. Ayrıca yine en düşük reaksiyon süresinden başlayarak reaksiyon oluşumunun yan ürünü olan MgO tespit edilmiş ve reaksiyon süresi arttıkça MgO pikininde arttığı görülmüştür. Aynı zamanda KBH_4 ve MgO piklerinin artışıyla MgH_2 ün piklerinde azaldığı görülmüştür.

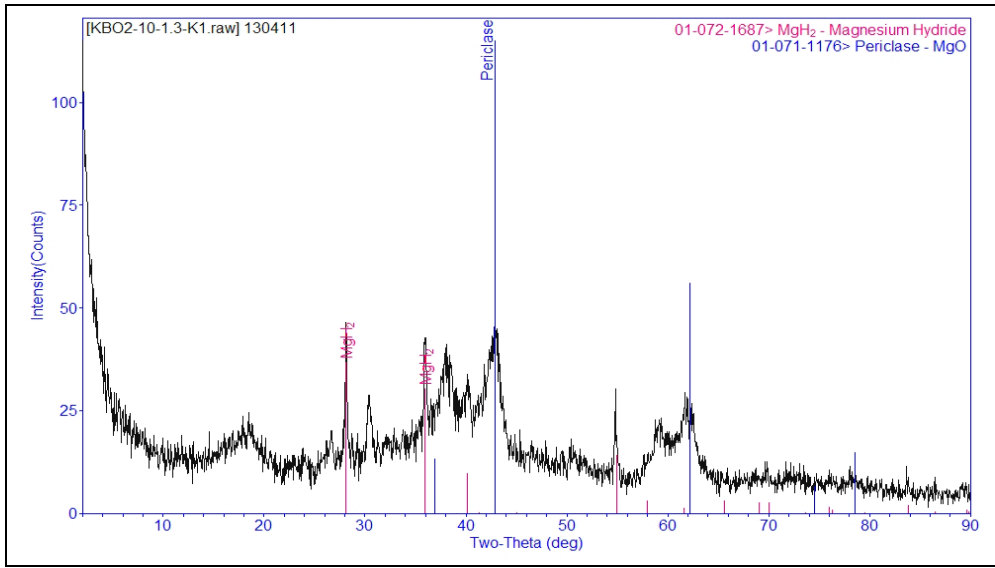
4.3.2. Saflaştırma sonuçları



Reaksiyon sonucunda KBH_4 ve MgO in içinde bulunduğu karışım etilen diaminde 75 °C çözüldü. Daha sonra aynı etüv içinde süzme işlemi gerçekleştirildi. Süzme işlemi sonucunda çözeltilde KBH_4 üst katıda ise MgO ve reaksiyona girmemiş MgH_2 kalması beklendi. Üst katı etüvde kurutulurken çözelti yine 75 °C de vakum altında buharlaşmaya tabi tutuldu. Daha sonra elde edilen ürünlerin XRD incelemesi yapıldı. Şekil.4.34’de üst süzüntünün XRD grafiği görülmektedir. Grafikte reaksiyon sonucu oluşması beklenen MgO ve reaksiyona girmemiş MgH_2 pikleri tespit edildi. Buharlaşmaya tabi tutulan çözelti sonrasında geride kalan katının XRD incelemesinde ise KBH_4 pikleri net olarak tespit edildi (Şekil 4.33). XRD Grafiğinde ise saf KBH_4 ün üretildiği net olarak tespit edilmiştir.

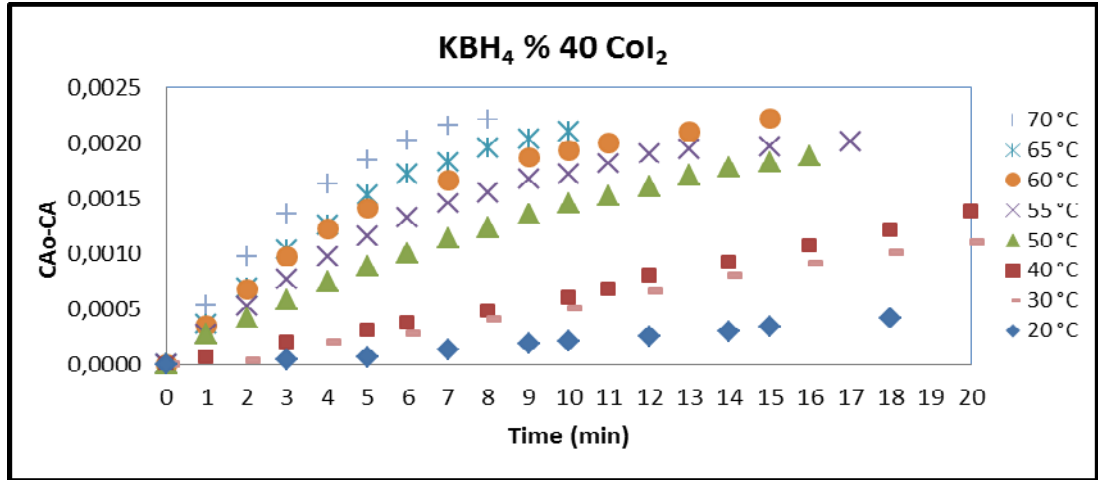


Şekil 4.33. KBO₂ ile başlanan reaksiyon ürünü KBH₄ XRD grafiği



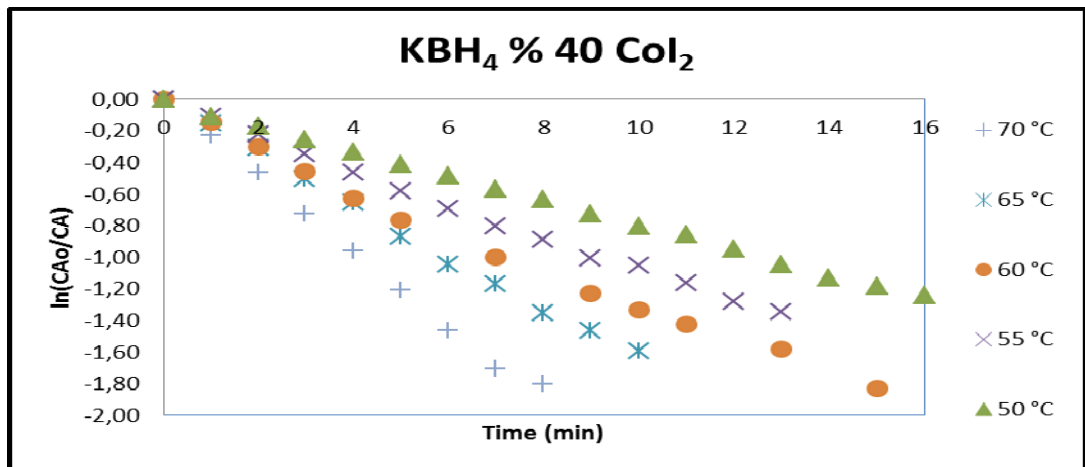
Şekil 4.34. KBO₂ ile başlanan reaksiyon yan ürünü KBH₄ XRD grafiği

4.3.3. KBH₄ kinetik çalışma sonuçları

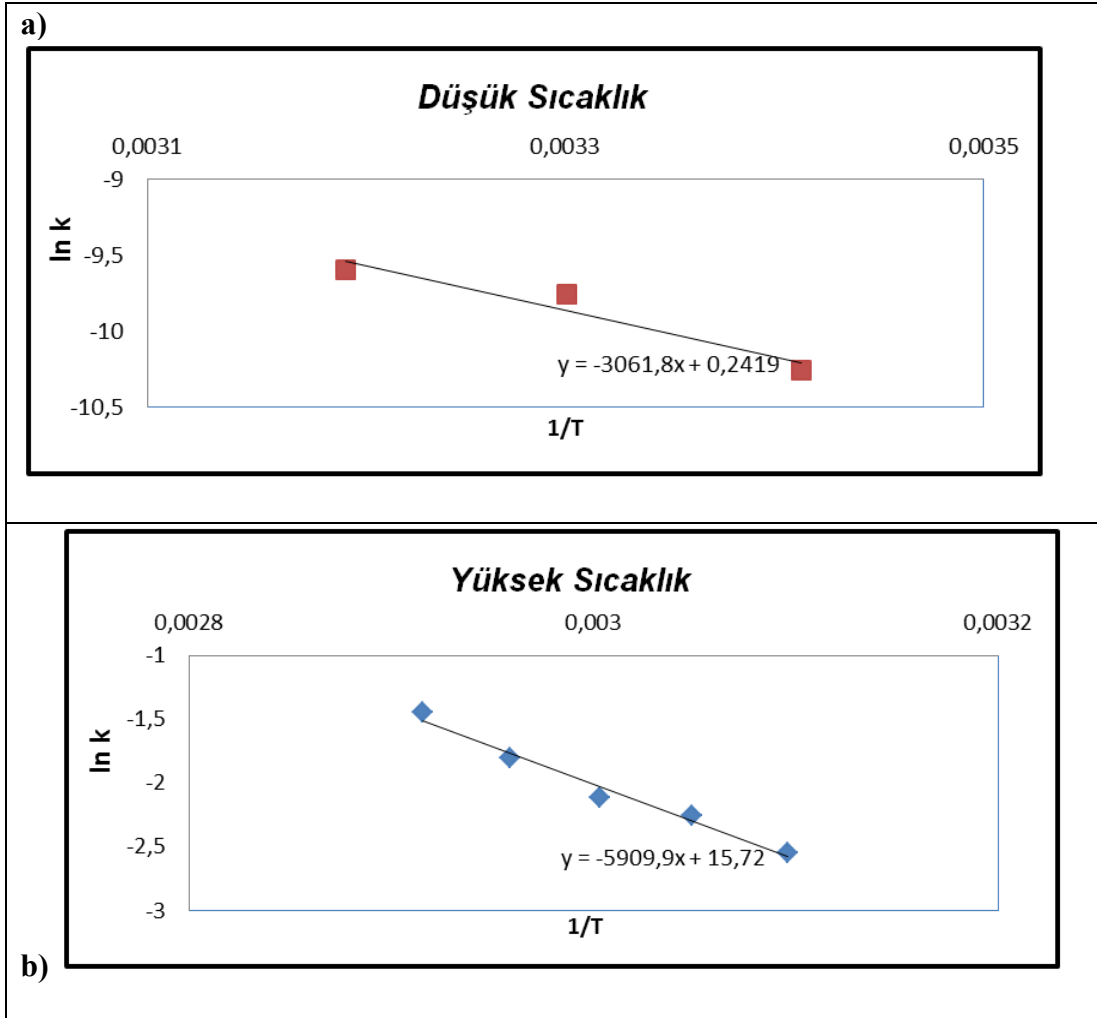


Şekil 4.35. Cao-Ca-zaman grafiği

KBH₄ ile yapılan kinetik çalışmalarında NaBH₄ ve LiBH₄ ile karşılaştırmak için aynı oranlarda hidrojen içeriği taşıyan KBH₄ ve aynı mol oranında hidroksit içeriği kullanılmıştır. Tüm kinetik çalışmalarında % 40 CoI₂ katalizörü kullanılmıştır. KBH₄ ile yapılan kinetik çalışmaları NaBH₄ ile yapılan çalışmalardan farklı çıkmıştır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıklarda farklı reaksiyon dereceleri bulunmuştur. 20, 30, 40 °C de reaksiyon kinetiği sıfırcı derece çıkarken (Şekil 4.35) 50, 55, 60, 65 ve 70 °C de ise 1. Derece reaksiyon kinetiğine sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil4.36).



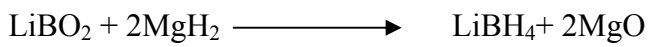
Şekil 4.36. ln(CAo/CA)-zaman grafiği



Şekil 4.37. lnk-1/T grafiği a) Düşük sıcaklık, b) Yüksek sıcaklık

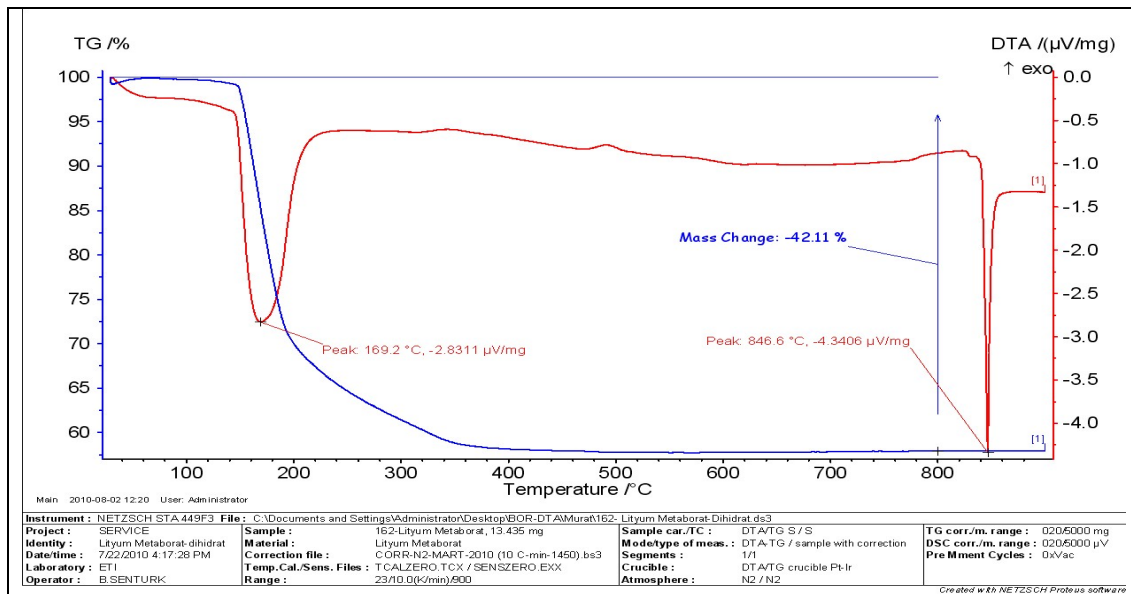
Yapılan çalışmalar sonucunda sistemin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiği sıfırıncı derece için 25,46 kJ/mol, yüksek sıcaklıklar reaksiyon kinetiği 1.derece için 49,13 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

4.4. Mekano kimyasal Yöntemle LiBO₂'den LiBH₄ Eldesi ve Katalitik Dehidrojenasyonu



LiBO_2 nin MgH_2 ile reaksiyonundan çıkılarak LiBH_4 üretilmeye çalışılmıştır. LiBO_2 hammaddesi $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ den elde edilmiştir. $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DTA/TG analizinde 2 mol suyunun uçtuğu sıcaklık tespit edildi (Şekil.4.38). Daha sonra $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ normal kül fırında $450\text{--}500^\circ\text{C}$ de kalsine edilerek susuz LiBO_2 elde edilmiştir.

MgH_2 piyasadan Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda stokiyometrik olarak $\text{MgH}_2/\text{LiBO}_2$ oranı ve speks öğütücüde reaksiyon süresi değiştirilerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 4.38. $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DTA/TG grafiği

Şekil 4.38. de $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ DTA/TG Grafiği görülmektedir. Grafik sonucunda yaklaşık 500 $^\circ\text{C}$ de kalsine edilen $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kalsinasyon sonucu LiBO_2 ye dönüştürülerek deneysel çalışmalar yapıldı.

Çizelge 4.14. LiBO_2 stokiyometrik denklemi ve oranlar

LiBO_2	2MgH_2	$\longrightarrow$	LiBH_4	2MgO
49,74	52,6		21,7	80
1,24	1,32			
1,24	1,71			
1,24	0,85			

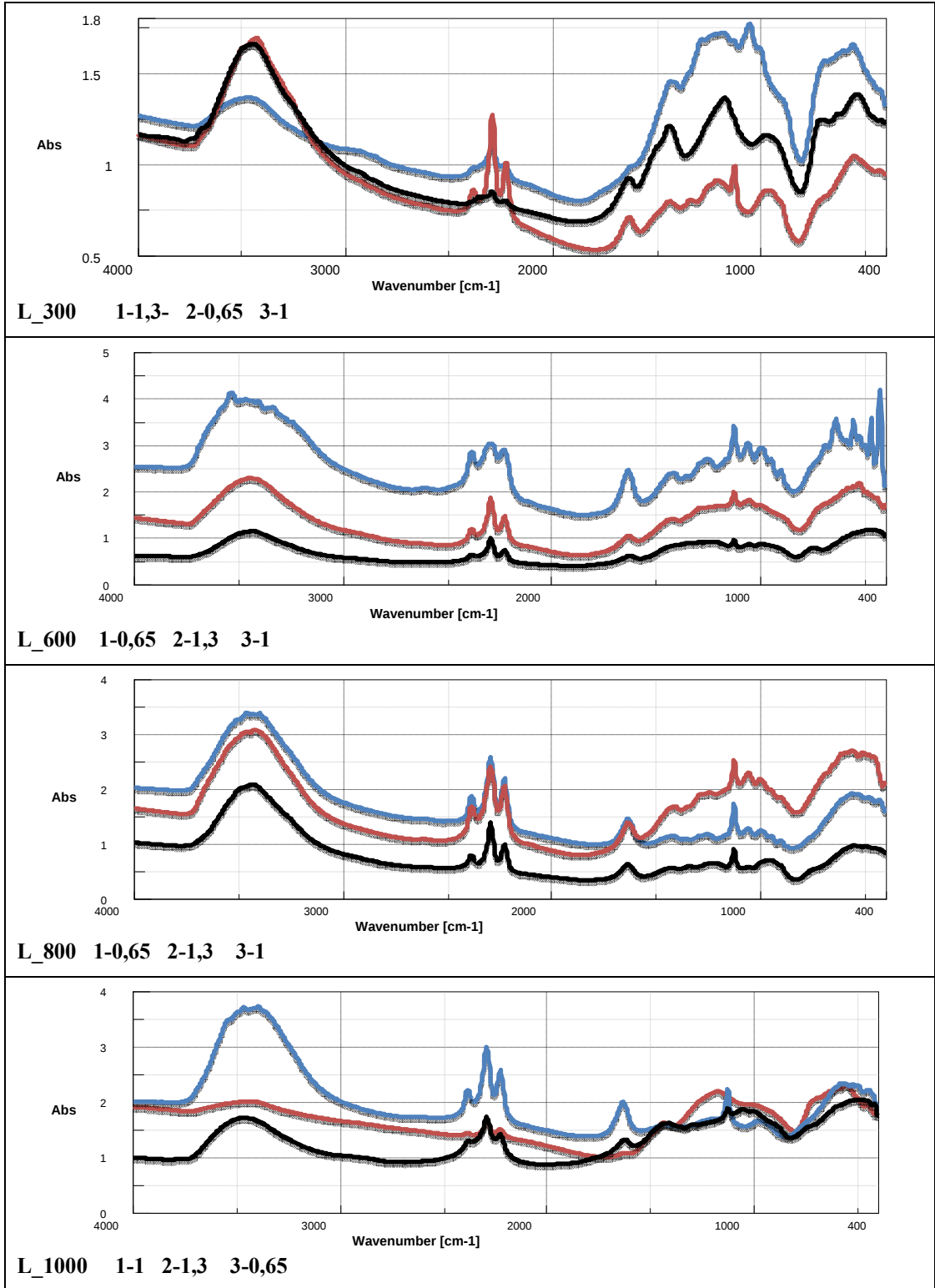
$\text{MgH}_2/\text{LiBO}_2$
1
1,3
0,65

Çizelge 4.14. de stokiyometrik oranlar ve reaksiyon Çizelge 4.15 de ise reaksiyon zaman tablosu ve deney kodları görülmektedir.

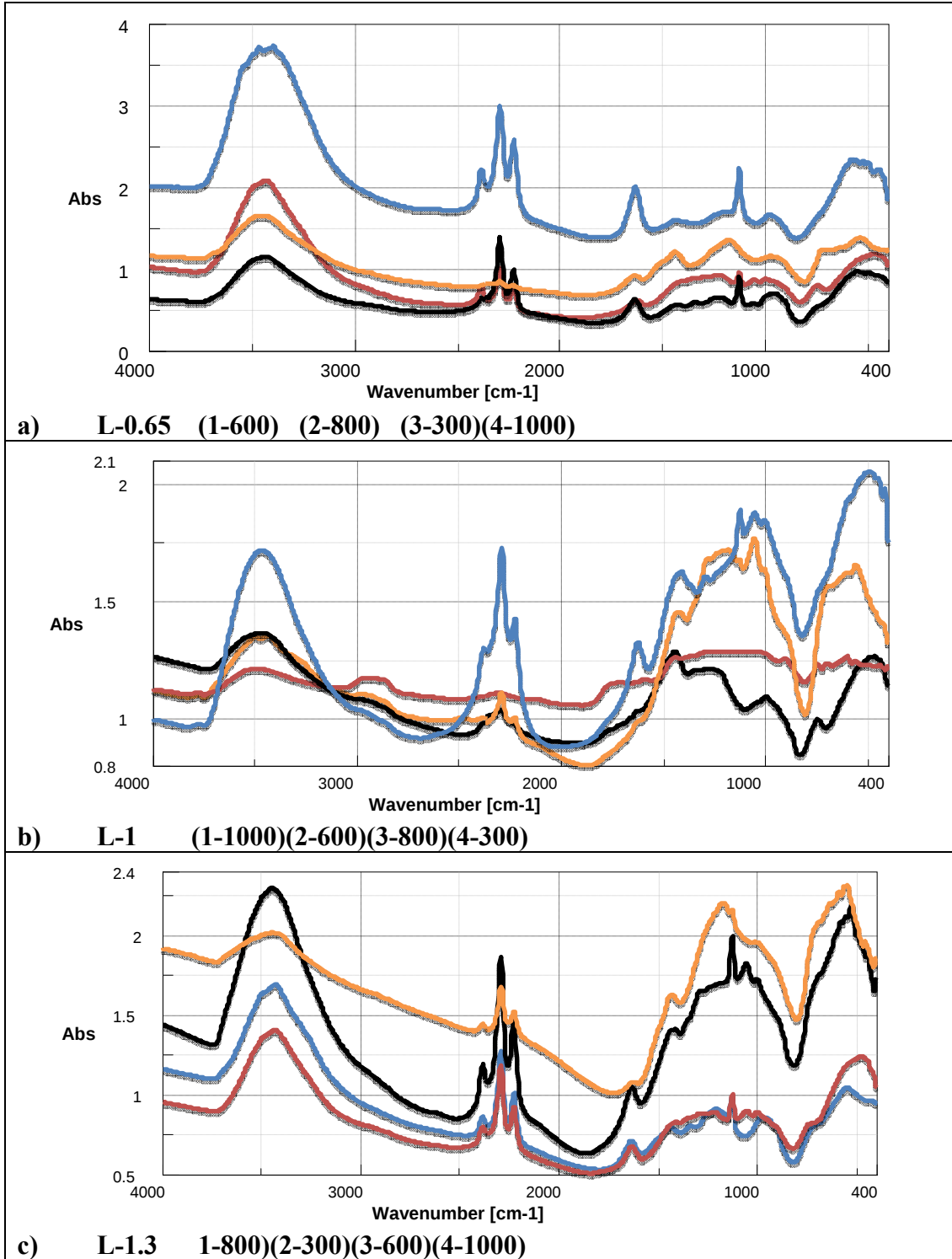
Çizelge 4.15. LiBO₂ deney kodları ve deney parametreleri

Deney No	Deney Kodu	Zaman	MgH ₂ /KBO ₂
1	L_3_0,65	300	0,65
2	L_6_0,65	600	0,65
3	L_8_0,65	800	0,65
4	L_10_0,65	1000	0,65
5	L_3_1	300	1
6	L_6_1	600	1
7	L_8_1	800	1
8	L_10_1	1000	1
9	L_3_1,3	300	1,3
10	L_6_1,3	600	1,3
11	L_8_1,3	800	1,3
12	L_10_1,3	1000	1,3

LiBO₂ çalışmalarında KBO₂ çalışmalarındaki gibi aynı deneysel yöntemler uygulanmış ve elde edilen grafikler aynı şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 4.39. LiBO_2 FT/IR incelemesi. a) LiBO_2 300 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) LiBO_2 600 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi. c) LiBO_2 800 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi. d) LiBO_2 1000 dakika reaksiyon sonucu FTIR incelemesi



Şekil 4.40. LiBO_2 FT/IR incelemesi. a) LiBO_2 0,65 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi, b) LiBO_2 1 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi c) LiBO_2 1,3 oran reaksiyon sonucu FTIR incelemesi.

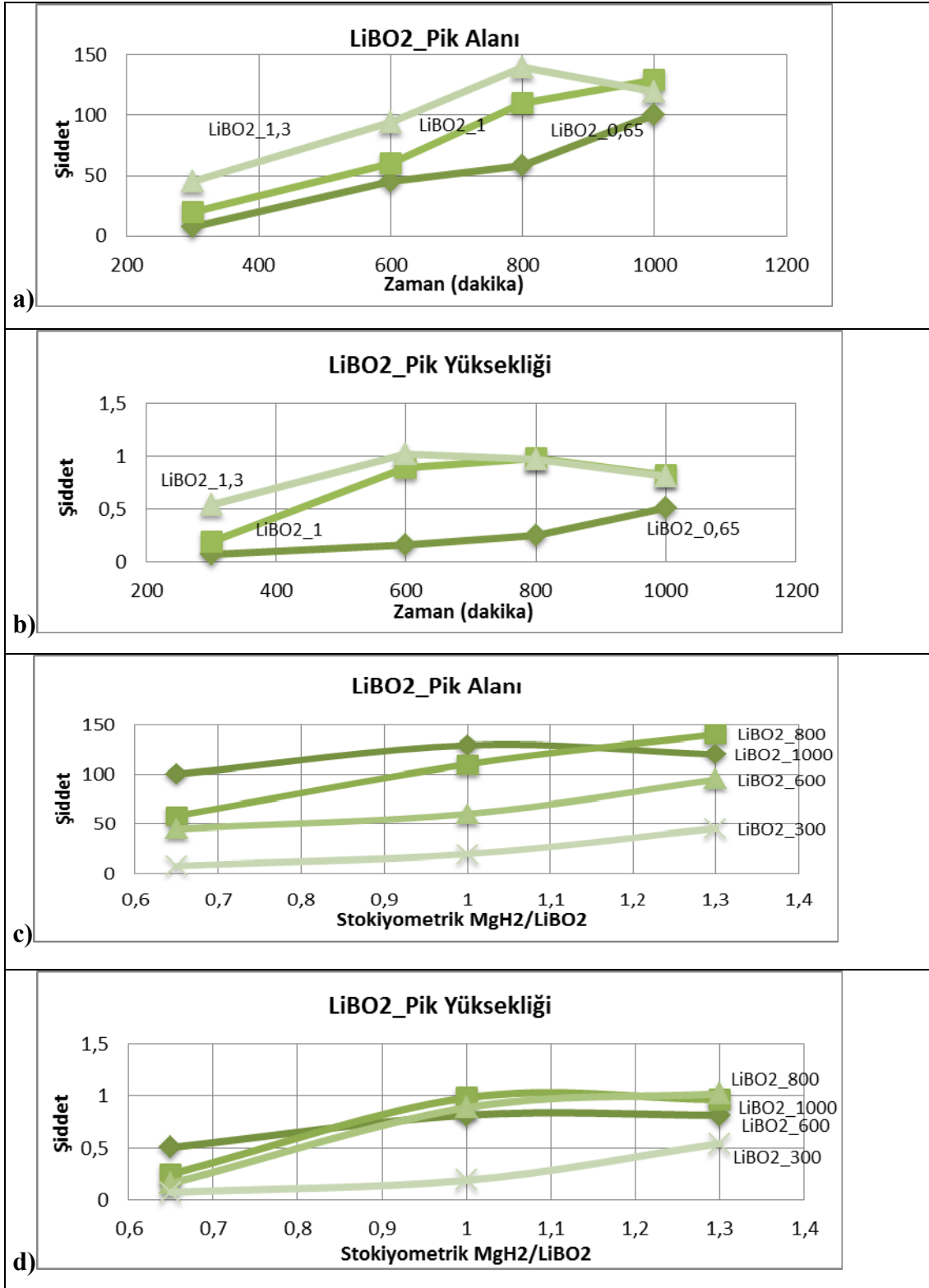
Çizelge 4.16. MgH₂/LiBO₂FTIR verileri

	MgH ₂ /LiBO ₂	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
L 10 0,65	0,65	0,506864	100,02
L 10 1	1	0,816924	129,259
L 10 1,3	1,3	0,816004	119,958
L 8 0,65	0,65	0,251899	58,2004
L 8 1	1	0,983	110,10
L 8 1,3	1,3	0,966	140,01
L 6 0,65	0,65	0,16266	45,0172
L 6 1	1	0,889	60,05
L 6 1,3	1,3	1,02098	94,7297
L 3 0,65	0,65	0,076993	8,06103
L 3 1	1	0,191796	19,7252
L 3 1,3	1,3	0,543986	45,5144

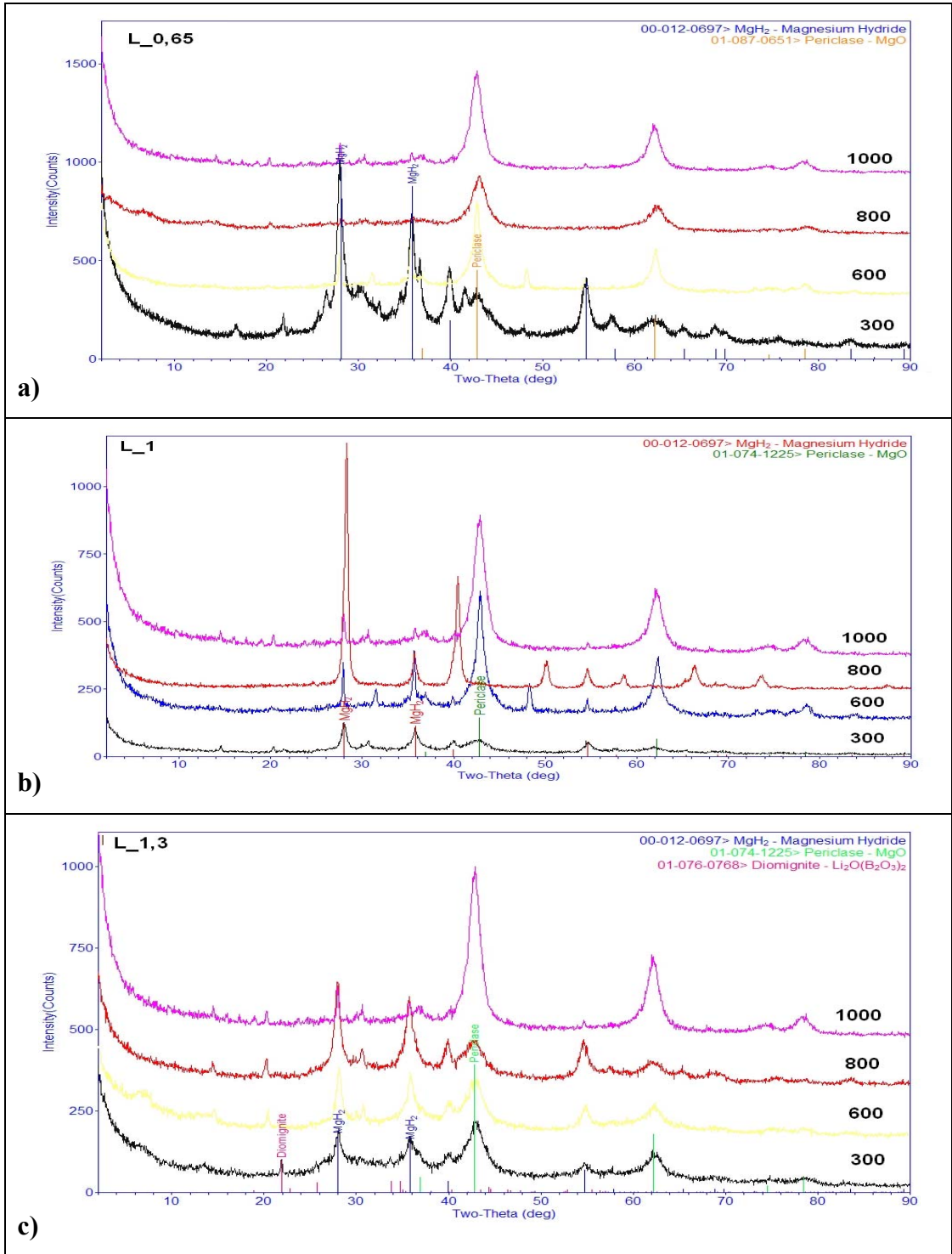
Çizelge 4.17. MgH₂/LiBO₂FTIR verileri

	MgH ₂ /LiBO ₂	Pik Yüksekliği	Pik Alanı
L 10 0,65	1000	0,506864	100,02
L 8 0,65	800	0,251899	58,2004
L 6 0,65	600	0,16266	45,0172
L 3 0,65	300	0,076993	8,06103
L 10 1	1000	0,816924	129,259
L 8 1	800	0,983	110,10
L 6 1	600	0,889	60,05
L 3 1	300	0,191796	19,7252
L 10 1,3	1000	0,816004	119,958
L 8 1,3	800	0,966	140,01
L 6 1,3	600	1,02098	94,7297
L 3 1,3	300	0,543986	45,5144

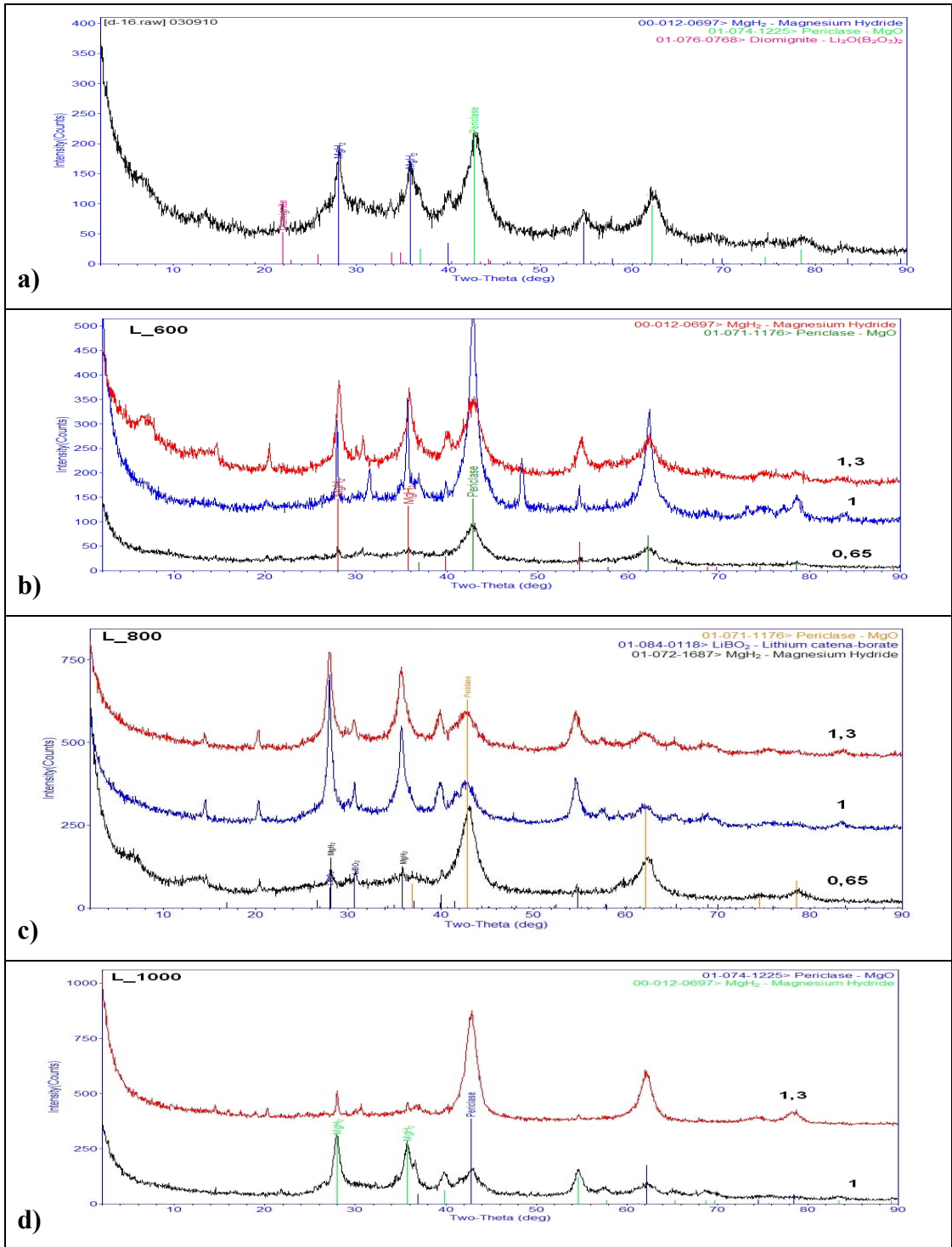
Şekil 4.39. ve Şekil 4.40. de elde edilen FTIR verilerinden pik yüksekliği ve pik alanları sayısal olarak tespit edildi. Elde edilen bu veriler Çizelge 4.1. ve Çizelge 4.17. de verilmiştir. Çizelge 4.16. ve Çizelge.4.17. den elde edilen verilerden Şekil 4.38. oluşturuldu. Burada optimum reaksiyon süresi ve optimum stokiyometrik oran belirlendi. Numunelerin FT-IR incelemeleri bittikten sonra tüm numunelerin XRD incelemesi yapılmıştır (Şekil 4.42, Şekil 4.43). Şekil 4.42 de her stokiyometrik oranda zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 4.43 de ise her zamanda stokiyometrik oranın etkisi görülmektedir. XRD incelemesinde oluşan ürün kristal yapılar tespit edildi. Zamana bağlı olarak veya stokiyometrik orana göre oluşan piklerin büyüklükleri tespit edildi ve artışlar gözlemlendi. Çalışmalarda MBH_4 pikleri arandı eğer onlar kristal yapıda değilse yan ürünler (MgO) tespit edilmeye çalışıldı.



Şekil 4.41. LiBO₂ FT/IR grafikleri. a) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, b) Zamana karşı oluşan B-H bağı pik yükseklik grafiği, c) Stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik alan grafiği, d) Stokiyometrik orana karşı oluşan B-H bağı pik yüksekliği grafiği,



Şekil 4.42. LiBO_2 XRD incelemesi. a) 0,65 oranın zamana karşı XRD grafiği. b) oranın zamana karşı XRD grafiği. c) 1,3 oranın zamana karşı XRD grafiği



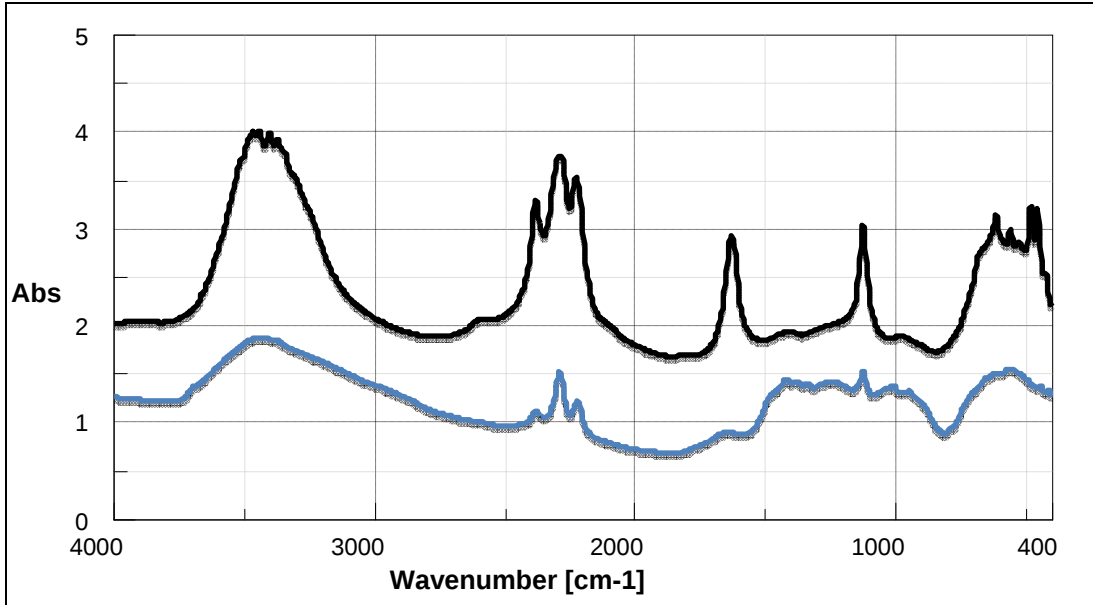
Şekil 4.43. LiBO_2 XRD incelemesi a) 300 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. b) 600 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği c) 800 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği. d) 1000 dakika da farklı stokiometrik oranda oluşan XRD grafiği

4.4.1. FT/IR ve XRD Analiz sonuçları

LiBO₂ ile yapılan çalışmalar KBO₂ ye göre biraz daha zor olmuştur. Bunun sebebi LiBO₂ ile yapılan çalışmalar sonunda numune alınırken uzun reaksiyon sürelerinde ürün açıldığı zaman yanmalar meydana gelmiştir. Bu nedenle deneyler bittikten sonra açılan değirmen bir süre derin dondurucuda soğutularak ve açıldıktan sonra daha yumuşak kazınarak alınmıştır.

Yapılan çalışmalarda KBO₂ bileşiğinde olduğu gibi en yüksek verim 1,3 oranında gerçekleşmiştir. (Şekil 4.42). Pik oluşumları her oran için 300 dakikada başlamıştır. En yüksek pik 800 dakika sonunda 1,3 oranında olmuştur. 1,3 oranı 1000 dakika sonunda ise bu miktarda biraz düşüş gerçekleşmiştir. Bu deneysel hatadan da kaynaklanabilir. Çünkü 0,6-1 ve 1,3 pik alanları ve yükseklikleri oransal olarak artarken bir tek 1000 dakikada bir düşüş görülmüştür. Aşağıda en yüksek pikin elde edildiği 800 dakika 1,3 oranı ile orijinal numune FT-IR piki görülmektedir (Şekil 4.44.)

XRD incelemelerinde ise grafiklerde LiBH₄ pikine rastlanmamıştır. Bunun sebebi LiBH₄ bileşiğinin kristal yapıda olmamasından kaynaklanmaktadır. Nitekim oluşan piklerde MgO oluşumu gözlenmiştir. Buda LiBO₂ içinde bulunan oksijenin koparak magnezyuma bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.44. Orjinal LiBH_4 ve 800 dakika 1,3 orandaki üretilen ürün (1-1,3 2-orjinal)

Şekil 4.44.de orijinal pik ile çalışmalarımızda elde ettiğimiz LiBH_4 pikleri ile karşılaştırılmıştır. Grafikten de anlaşılacağı gibi mevcut pikimiz orijinal pikten bayağı küçük kalmıştır. FT-IR grafiklerine göre reaksiyon 1000 dakika sonunda yükselme eğilimindedir. Bunun için oluşumun tamamlanması için reaksiyon süresinin uzatılması gerekmektedir. Orijinal numunenin pik yüksekliği 1,65 pik alanı ise 288,08 dir. Çalışmamızda en iyi sonucun alındığı 800 dakika 1,3 oranındaki ürün ise yükseklik 0,966 alan ise 140,01 bulunmuştur. Bu değer hemen hemen alan olarak yarısıdır.

Sonuç olarak, seçilen hammaddelerin tümüyle yapılan mekanokimyasal deneysel çalışmalarda metal borhidrürlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Metaboratlarla yapılan çalışmalarda en iyi oluşum stokiyometrik olarak 1,3 oranında gerçekleşmiştir. KBO_2 de reaksiyon süresi 1000 dakika LiBO_2 de ise 800 dakika en yüksek ve en büyük alana sahip pikler oluşmuştur.

Tuzlarla yapılan çalışmalarda ise en büyük alanlı pikler 1 oranında gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresi olarak 1000 dakikada en iyi pikler elde edilmiştir. Fakat tuzlarla

yapılan çalışmalarda reaksiyonun tamamlanması için daha uzun süreye ihtiyaç vardır.

Elde edilen bu verilerden sora bu proseslerin sanayiye uygulanabilirliği için gerekli olan bazı aşamalarında çözülmesi gerekmektedir. Öncelikle elde edilen bu karışımlardan ürünle beraber olan MgO , $MgCl_2$ ve safsızlıkların ayrılması için optimum bir proses geliştirilmelidir. İkinci olarak deneysel çalışmaların pilot ölçeğe taşınabilmesi için mekanokimyasal reaksiyonun olduğu yüksek enerjili öğütücü tasarımının gerçekleşmesi gerekmektedir.

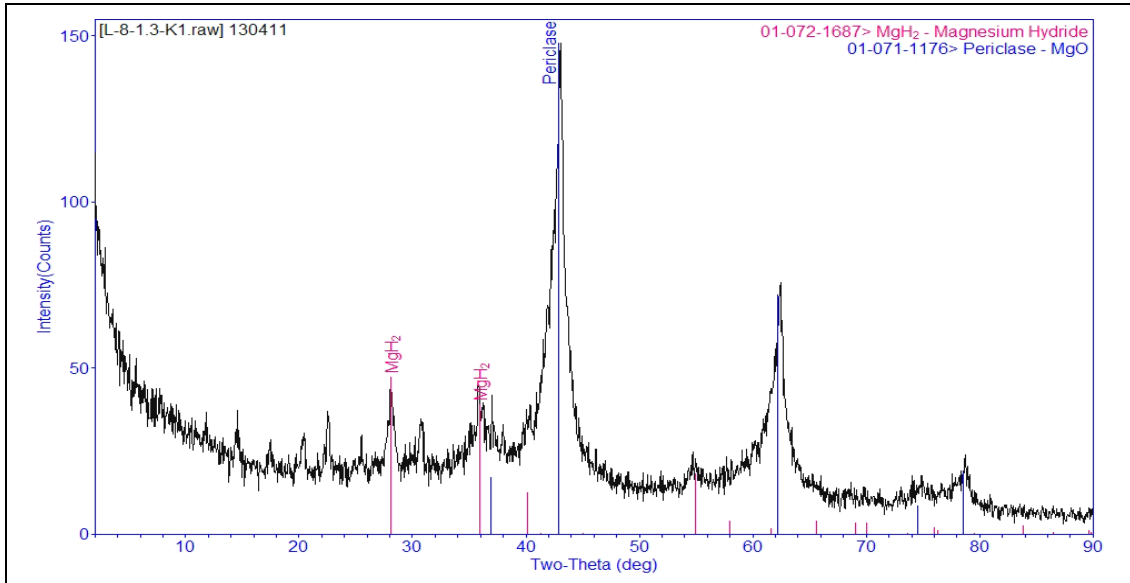
Bundan sonraki aşamalarda ise ilk önce saflaştırma ve pilot ölçekte cihaz tasarımı planlanmaktadır. Bu iki işlemden sonrada son aşama olarakta elde edilen bu metal bor hidrürlerden hidrojenin geri kazanılması için çalışmalar yapılacak ve bunun için uygun katalizörler geliştirilecektir.

4.4.2. Saflaştırma sonuçları

$LiBO_2$ ile yapılan çalışmalarda yine KBO_2 ile yapılan çalışmalardaki aynı işlem uygulandı. Elde edilen ürünlerin XRD incelmesi yapıldı. Şekil.4.46'da üst süzüntüden oluşturulan kristallerin XRD grafiği görülmektedir. Grafikte reaksiyon sonucu oluşması beklenen MgO ve reaksiyona girmemiş MgH_2 pikleri tespit edildi. Evaporasyon sonucu geride kalan katının XRD incelemesi ise Şekil.4.45'de verilmektedir. Burada ise saf $LiBH_4$ ün üretildiği ve bunun yanı sıra $LiB(OH)_4$ tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise düşük bir ihtimalde olsa $LiBO_2 \cdot 2H_2O$ 'nun suyunun tamamen uçurulamaması veya saflaştırma, süzme işlemleri esnasında ortamdaki rutubetten dolayı ürünün nem almış olması söylenebilir.



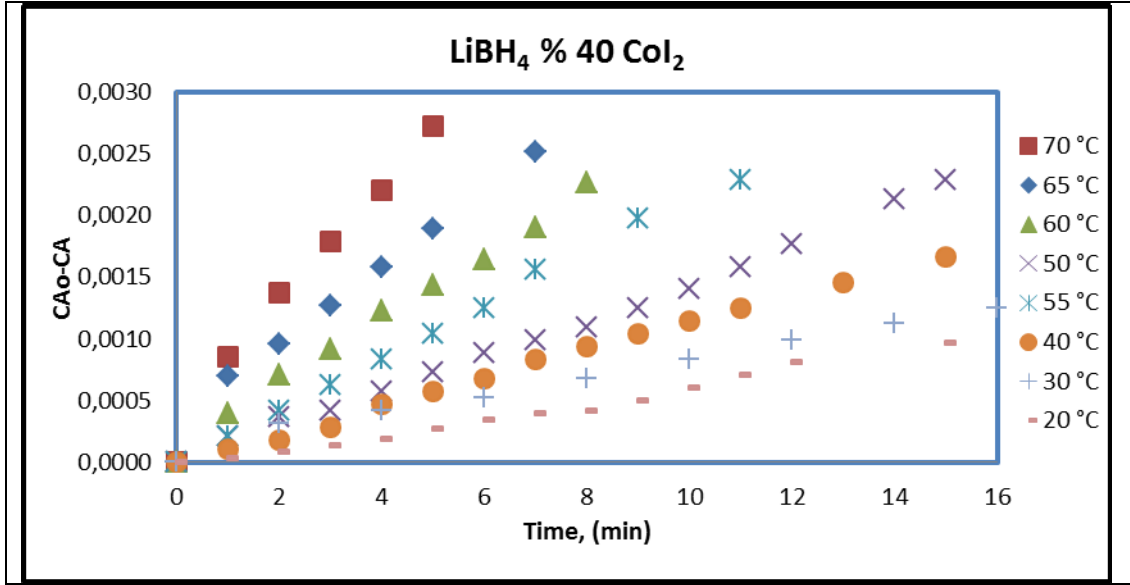
Şekil 4.45. LiBO_2 ile başlanan reaksiyon ürünü LiBH_4 XRD grafiği



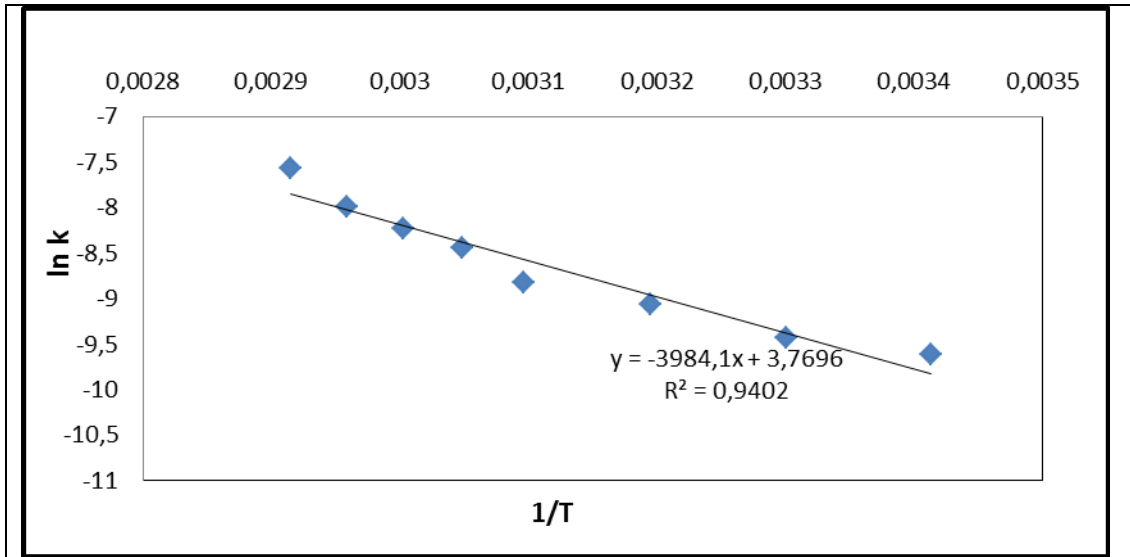
Şekil 4.46. LiBO_2 ile başlanan reaksiyonda oluşan yan ürünün XRD grafiği

4.4.3. LiBH_4 Kinetik çalışma sonuçları

Yine NaBH_4 ve KBH_4 molar oranları sabit tutularak 20-70 °C de yapılan kinetik çalışmaları Şekil.4.47 ve Şekil 4.48 de verilmiştir.



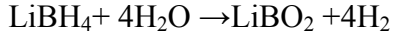
Şekil 4.47. Cao-Ca-Zaman grafiği



Şekil 4.48. lnk-1/T grafiği

Yapılan çalışmalar sonucunda sistemin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Tüm sıcaklıklar için Sıfırıncı derece çıkan sistem için aktivasyon enerjisi 33,12 kJ/mol hesaplanmıştır. Çalışmalarda en düşük hız 20 °C de 148,3 ml/dakika.g(katalizör) en yüksek hız ise 70 °C de 1275,06 ml/dakika.g(katalizör) hızında gerçekleşmiştir

Lityum borhidrürün hidroliz reaksiyonunu aşağıdaki gibi gösterilebiliriz [Kojima ve ark., 2004].

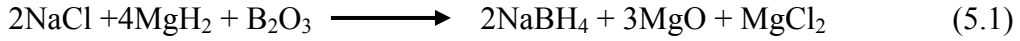


Lityum bor hidrürün hidroliz reaksiyonun standart entalpi değişimleri $-190,8$ kJ(LiBH₄), $-571,6$ kJ(2H₂O), $-1032,2$ kJ(LiBO₂) ve 0 (4H₂) alındığında -270 kJ olarak bulunur. Reaksiyonu gereğince başlangıçta ilave edilen su miktarının artmasıyla hidrojen üretimi artmakta ve belli bir su miktarından sonra düşmektedir. Maksimum hidrojenin üretildiği H₂O/LiBH₄ oranı $1/3$ olarak bulunur [Kojima ve ark., 2004].

25 °C de yapılan çalışmada reaksiyon sıfıncı derece olduğu tespit edilmiştir. Sıfıncı derece olması sebebiyle reaksiyonun katalizör kontrollü olduğunu belirlenmiştir [Kim ve ark.,2004].

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ ve ÖNERİLER

NaCl ile yapılan çalışmalarda;



Literatürde daha önce denenmemiş reaktiflerle reaksiyon (5.1) sonucu 1:1 MgH₂/NaCl oranında 1000 dakikada en yüksek oranda NaBH₄ üretimi gerçekleştirildi. Saflaştırma sonucunda NaBH₄ kristalleri XRD ile saf olarak tespit edilmiştir. Literatürde daha önce denenmemiş CoI₂ katalizörü geliştirilmiştir. Dehidrojenasyon çalışmalarında %20, %30, %40 ve %45 CoI₂ aktif merkezli katalizörde en yüksek hidrojen kazanım verimi %40 oranında elde edilmiştir. %40 CoI₂ içeren katalizörle yapılan kinetik çalışmaları sonucunda literatüre benzer olarak minimum hidrojen çıkış hızı 20 °C de 111,2 ml/dakika.g(katalizör) maksimum çıkış hızı 70 °C de 917 ml/dakika.g(katalizör) elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda %40 CoI₂ katalizör ile yapılan 20-70 °C de çalışmalarda literatürde benzer çalışmalardan daha düşük aktivasyon enerjisi hesaplanmış, sıfırıncı derece reaksiyon kinetiği ve 36,63 kJ/mol aktivasyon enerjisi bulunmuştur.

Katalizörün ömrü açısından NaBH₄ ile yapılan çalışmalarda;

%20 CoI₂ katalizöründe 2,78-31,92 ml/dakika.g(katalizör) hidrojen çıkış hızına ulaşılmış ve 28 deneme sonucunda katalizör deaktive olmuştur.

%30 CoI₂ katalizöründe 7,42-34,83 ml/dakika.g(katalizör) hidrojen çıkış hızına ulaşılmış ve aktifliği devam eden katalizör 300 denemeden sonunda analizler için sonlandırıldı.

%40 CoI₂ katalizöründe 15,98-45,6 ml/dakika.g(katalizör) ml/dakika.g(katalizör) hidrojen çıkış hızına ulaşılmış ve aktifliği devam eden katalizör 300 denemeden sonunda analizler için sonlandırıldı.

Sonuçları elde edilmiştir. % 30 ve % 40 CoI₂ içeren katalizörlerin 300 deneme sonucunda bile aktif olduğu gözlenmiş SEM ve BET incelemeleri için 300 deneme sonucunda çalışmalar sonlandırılmıştır.

KCl ile yapılan çalışmalarda:



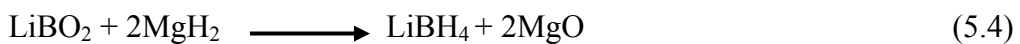
Literatürde daha önce denenmemiş reaktiflerle reaksiyon (5.2) KBH₄ üretimi 1:1 MgH₂/KCl oranında 1000 dakikada XRD ve FT/IR de tespit edilmiş fakat saflaştırma işlemleri neticesinde KBH₄ kristalleri elde edilememiştir. Reaksiyon süresinin düşük olması oluşmu engellemiş olabilir.

KBO₂ ile yapılan çalışmalarda:



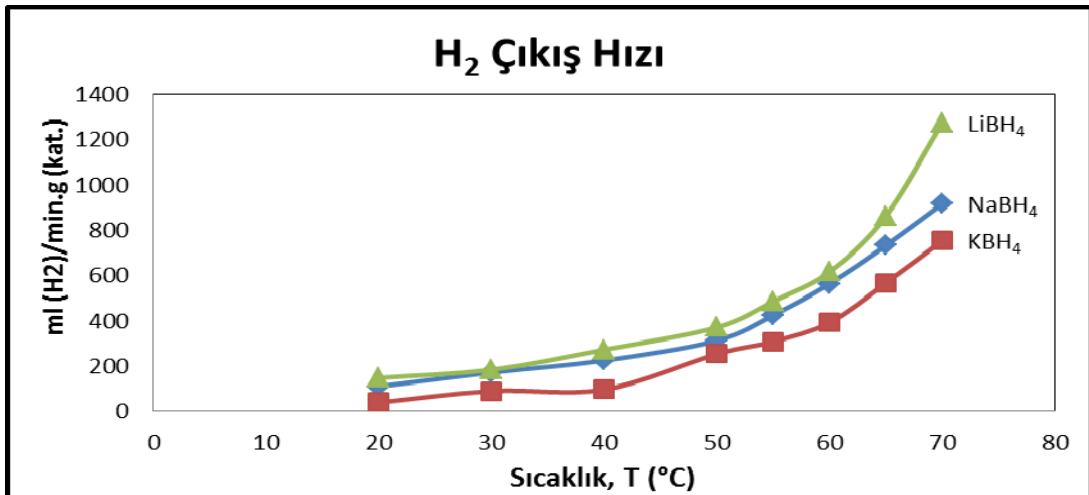
Literatürde daha önce denenmemiş reaktiflerle reaksiyon (5.3) KBH₄ üretimi 1:1,3 MgH₂/KBO₂ oranında 1000 dakikada elde edilmiştir. Etilen diamin ile yapılan saflaştırma sonucunda KBH₄ kristalleri saf olarak XRD ile tespit edilmiştir. % 40 CoI₂ içeren katalizörle yapılan kinetik çalışmaları sonucunda minimum hidrojen çıkış hızı 20 °C de 40,7 ml/dakika.g(katalizör) maksimum çıkış hızı 70 °C de 754,3 ml/dakika.g(katalizör) elde edilmiştir. 20-70 °C aralığında % 40 CoI₂ katalizörü yapılan kinetik çalışmalarında düşük sıcaklıklarda (20, 30, 40 °C) reaksiyon sıfırıncı derece kinetiği ve 25,46 kJ/mol, yüksek sıcaklıklarda (50, 55, 60, 65, 70 °C) 1. derece kinetiği ve 49,13 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu tespit edilmiştir.

LiBO₂ ile yapılan çalışmalarda:



Literatürde daha önce denenmemiş reaktiflerle reaksiyon (5.4) LiBH_4 üretimi 1:1,3 $\text{MgH}_2/\text{LiBO}_2$ oranında 800 dakikada elde edilmiştir. Saflaştırma sonucunda LiBH_4 kristalleri saf olarak XRD ile tespit edilmiştir. % 40 CoI_2 içeren katalizörle yapılan kinetik çalışmaları sonucunda minimum hidrojen çıkış hızı 20 °C de 148,3 ml/dakika. g(katalizör) en yüksek hız ise 70 °C de 1275,06 ml/dakika. g(katalizör) elde edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda % 40 CoI_2 katalizörü yapılan çalışmalarda 20-70 °C de yapılan çalışmalarda sıfırıncı derece reaksiyon kinetiği ve 33,12 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Her 3 metal bohidrür için sıcaklığa karşı verilen hidrojen çıkış hızları Şekil 5.1. de verilmiştir.



Şekil 5.1. NaBH_4 , LiBH_4 ve KBH_4 hidrojen çıkış hızları

Öneriler

Dünya üretimi az olan fakat birim fiyatları yüksek olan bor uç ürünlerinin mekanokimyasal yöntemle üretimi kimyasal yöntemle göre bazı avantajlar oluşturmaktadır. Bu sebeple mekanokimyasal yöntemle bor uç ürünlerinin üretimi ve üretim kapasitesinin artırılması için yüksek enerjili çarpımlı reaktör dizaynı teknolojinin gelişimi açısından önemli bir yol kat edilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., And Binder, M., "An ultra safe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", **J.Power Sources**, 85: 186-187, (2000).

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., And Binder, M., "A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", **Journal of Hydrogen Energy**, 25: 969-975, (2000).

Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M. "A safe hydrogen generator using aqueous borohydride solutions", **Journal of Power Sources** 85: 186. (2000).

Ay, M., Midilli, A., "Dincer. Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells", **Journal of Power Sources**, 157: 104-113, (2006).

Balat, M., "Boron as an Alternate Engine Fuel", **Energy Sources**, 29, 79-83, (2007).

Benjamin, J.S., "Fundamentals of Mechanical alloying", **Materials Science Forum**, 88-90; 1-18, (1992).

Benjamin, J.S., Eartzand L. Schultz, "On New Materials by MA Techniques", Calw–Girasu, **Proc. Conf.**, 3, (1988).

Bilici, U., "Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Bor Hidrür". **Madencilik Bülteni**, 43-47, (2004).

Brown, H. C. . Brown, C. A. **J. Am. Chem. Soc.**, 84,14943, (1962).

Cho, K.W., Kwon, H.S., "Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", **Catalyst Today**, 120, 298-304, (2007).

Çakanyıldırım, Ç. Gürü, M., "Processing of NaBH₄ from NaB₂O₄ with MgH₂ by ball milling and usage as hydrogen carrier", **Renewable Energy**, 35: 1895-1899, (2010).

Çakanyıldırım, Ç. Gürü. M., "Production of NaBH₄ and hydrogen release with catalyst", **Renewable Energy**, 34: 2362-2365, (2009).

Çakanyıldırım, Ç., "Metal Borhidrür Sentezi ve Hidrojen Çevriminde Kullanılabilirliği", **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi**, (2009).

Çakanyıldırım, Ç., Gürü, M., "Supported CoCl₂ catalyst for NaBH₄ dehydrogenation", **Renewable Energy Part**, 35-4, 839–844, (2010).

Çelik, C., San, F.G.B., Sarac, H.I., "Effects of operating conditions on direct borohydride fuel cell performance", *J. of Power Sources*, 185, 197-201, (2008).

Demirbas, A., "Hydrogen and boron as recent alternative motor fuels", *Energy Sources*, 27; 741-748, (2006).

Demirci, A., "Borik Asit Katkılı Sülfolanmış Polisi tiren Membranın Polimer Elektrolit Yakıt Hücresinde Elektrolit Olarak Kullanılabilirliği", *Yüksek Lisans Tezi, Gazi. Ün., Fen Bil. Ens.*, Ankara, 12-16, (2006).

Drozd, V., Saxena, S., Garimelle, S.V., Durygin, A., "Hydrogen release from a mixture of NaBH_4 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(15): 3370-3375, (2007).

Keçeli, E. Özkar, S., "Ruthenium (III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride", *J. Mol. Catal. A*, 286, 87,(2008).

Erarslan, K., Karakoc, F. a. "Boron Ignition System-1: Hydrogen Engines and Integrated Systems (In Turkish)", *Proceedings of the 1st International Boron Symposium*, Kütahya, Turkey, (2002).

Eti Holding Ar-Ge Dairesi, "Bor ve Bor Ürünlerinin Üretimi, Kullanım Alanları", *Eti Holding Genel Müdürlüğü Faliyet Raporu*, Ankara, 16-21, (2005).

Fakioglu, E., Yürüm, Y., Veziroglu, T.N., "A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1371-1376 (2004).

Fleetwood, M.J., "On Materials at Their Limits", Birmingham. UK, *Proc. Conf*, (1985).

Gilman, P.S., and Benjamin, J., "Nonomaterial:Synthesis, properties and applications", *Rev. Mater. Sci*, 13, 279, (1983).

Hammer, B., Nørskov, J. K., "Theoretical surface science and catalysis-Calculations and concepts", *Adv. Catal*, 45, 71, (2000).

Hampton, M.D., Schur, D.V., Yu, S., Trefilov, V.I., "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides", Nato Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry, *Kluwer Academic Pub.*, London, 71: 291-308, (2002).

Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100, (2003).

Hung, A.J., Tsai, S.F., Hsu, Y.Y., Ku, J.R., Chen, Y.H., Yu, C.C., "Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 6205-6215, (2008).

Ingersoll, J.C., Mani, N., Thenmozhiyal, T.C., Muthaiah, A., "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel-cobalt-boride catalyst", *J. of Power Source*, 176(1): 450-457, (2007).

Internet: McGraw-Hill, Metal-base fuel. "McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology", <http://www.answers.com/topic/metal-base-fuel>, (20,00. 12.12., 2011).

Internet: Materials & Energy Research Institute Tokyo, Ltd, Merit Research and Development, "DBFC, Direct Borohydride Fuel Cell", http://www.hydrogen.co.jp/merit/R&D/R&D_Main.html, (2006).

Internet: Island One Society "High Density Fuels, Boron-Gel Fuels and Diboride Thermal Protection Systems", <http://www.islandone.org/Launch/boron-sharp-article.htm>, (13.00, 5.12.2011).

Internet: Tübitak Marmara Araştırma Merkezi., "Production of Sodium Borohydride and Fuel Cell with Direct Sodium Boron", <http://www.mam.gov.tr/eng/populer/proboron.htm>, 21,00. 27.01.(2011)

Internet: A Better Energy Carrier Than Hydrogen. Available from http://www.eagle.ca/~gcowan/boron_blast.html 11.00.12.06, (2011).

Internet: [International Association for Hydrogen Energy](http://www.iahe.org) , "Safety Issues of Hydrogen in Vehicles", www.iahe.org. (12.08.2011).

Internet: Millennium Cell "Hydrogen Generation from Sodium Borohydride", http://www.millenniumcell.com/fw/main/How_it_Works-31.html, (2012).

Internet: ORNL Running on Iron. "Metal nanoparticles show promise as future fuels". http://www.ornl.gov/info/ornlreview/v39_1_06/article18.shtml, (2006).

Internet: National Center for Computational Sciences, "NLCF Explores the Potential of Burning Metal as the Fuel of the Future", http://nccs.gov/aboutus/documents/factsheets/pdfs/nccs_burningMetal.pdf, (2005).

Internet: Rio Tinto Borax "Pioneer Magazine", <http://www.borax.com/pioneer54.html>, (2011).

Kaufman, C.M., Sen, B., "Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: Effects of acids and transition metals and their salts", *J. Chem Soc., Dalton Trans*, 307:13-14, (1985).

Kaya, S., "Magnezyum Borhidrür Sentezi ve Hidrojen Çevriminde kullanımı", *Yüksek Lisans, Gazi Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 16-19, (2005).

Kim, J., Lee, J., Kong, K.Y., Jung, C.R., Min, I.G., Lee, S.Y., "Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of a 400 W-scale polymer electrolyte fuel cell stack", *J. of Power Sources*, 170: 412-418, (2007).

Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H., Song, M., Lee, J., " Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 263-267, (2004).

Kim, J., Kim, K.T., Kang, Y.M., Kim, H.S., Song, M.S., Lee, Y.J., Paul, L.S., Liu, J.Y., "Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride", *Journal of Alloys and Compounds*, 379 (1-2): 222-227, (2004).

Kleiner, K. "The fuel of the future", *New Scientist Magazine*, 2522: 22-34 (2005).

Kojima, Y., Haga, T., "Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 28: 989-993, (2003).

Kojima, Y., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H., Matsumoto, S., "Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 29: 1213-1217, (2004).

Kojima, Y., Suzuki, K., Kawai Y., "Hydrogen generation from lithium borohydride solution over nano-sized platinum dispersed on LiCoO_2 ", *J. of Power Sources*, 155: 325-328, (2006).

Kojima, Y., Suzuki, K.I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *Int J Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034, (2002).

Komova, O. V., Simagina, V. I., Netskina, O. V., Kellerman, D. G., Ishchenko, A. V., Rudina, N. A., *Catal. Today*, 138, 260, (2008).

Krishnan, P., Advani, S.G., Prasad, A.K., "Thin-film CoB catalyst templates for the hydrolysis of NaBH_4 solution for hydrogen generation", *Applied Catalysis B-Environmental*, 86 (3-4): 137-144, (2009).

Krishnan, P., Yang, T.H., Lee, W.Y., Kim, C.S., "PtRu- LiCoO_2 an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solution", *J. of Power Sources*, 143: 17-23, (2005).

Levy, A. J., Brown, B., Lyons, C. J. "Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride", *Ind. Eng. Chem.* 52, 211, (1960).

Liu, B. H. Li, Z. P. Suda, S. "Solid sodium borohydride as a hydrogen source for fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*", ***J. Alloys Compd***, 468,493,(2009).

Liu, B. H., Li. Z. P., Suda, S., "Nickel and cobalt based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride", ***Journal of Alioys and Compounds***, 415: 288-293, (2006).

Lodziana, Z., Vegge, T., "Stractural stability of complex hydrides: LiBH₄ revisited", ***Pyhsical Review Letters***, 93(14): 145501-1-145501-4, (2004).

Marrero-Alfonso, E.Y., Gray, J.R., Davis, T.A., Matthews, M.A., "Hydrolysis of sodium borohydride with steam. Int", ***J. of Hydrogen Energy***, 32(18): 4717-4722, (2007).

Metin, Ö., Özkar, S., "Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanocluster as catalyst", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32: 1707-1715 (2007).

Metin, Ö. Özkar, S., Int. "Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst", ***J. Hydrogen Energy***, 32,1707, (2007).

Midilli, A., Ay, M. Ve Dinçer, İ. "Hidrojenin Dünya Barışına Katkısının Parametrik Değerlendirilmesi". ***V. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı***, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 2: 681–691 (2004).

Moon, G.Y., Lee, S.S., Lee, K.Y., Kim, S.H., Song, K.H., "Behavior of hydrogen evolution of aqueous sodium borohydride solutions", ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 14: 94-99, (2008).

Nakamori, Y., Kitahara, G., Miwa, K., Ohba, N., Noritake, T., Towata, S., Orimo, S., "Hydrogen storage properties of Li-Mg-N-H systems", ***Journal of Alloy and Compounds***, 404,406: 396-398, (2005).

Okura, T., Nomura, S., Shikakura, S., Solid state powder processing, ed. Clouer, A.H., De Barbadillo, ***The Minerals, Metal and Materials Society***, 195,(1990).

Owen, J., "Prospects for Borates as Raw Materials in a Hydrogen Economy. Proceedings" ***International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005***, Istanbul, (2005).

Önder, M., Özkar, S., "Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanocluster as catalyst", ***Int. J. of Hydrogen Energy***, 32: 1707-1715, (2007).

Usta, Ö., "Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Borhidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı" **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi**, (2011).

Krishnan, P. Hsueh, K. L. Yim, S. D. "Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells", **Appl. Catal.**, 77, 206, (2007).

Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y., Kim, C. S. "PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", **J. Power Sources**, 143, 17, (2005).

Pena-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G., Raj, R., "A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells", **J. of Power Sources**, 165: 315-323, (2007).

Petrucci, R.H., Hanwood, W.S., Herring. F.G., "Genel Kimya: ilkeler ve Modern Uygulamalar-2, 8. Baskı". Uyar, T., **Palme Yayıncılık**, Ankara, 80-90, (2002).

Pozio, A., Francesco, M.D., Monteleone, G., Oronzio, R., Gali, S., Angelo, C.D., Marrucci, M., "Aparatus for the production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution", **International Journal of Hydrogen Energy**, 33: 51-56, (2008).

Liu, R. S., Lai, H. C., Bagkar, N. C., Kuo, H. T., Chen, H. M., Lee, J. F. Chung, H. J. Chang, S. M. Weng, B. J., **J. Phys. Chem.**, 112, 4870, (2008).

Fessenden, R.J., Fessenden, J.S. "Organic Chemistry 5th edition", **Brooks/Cole Publishing Company**, California, (1994).

Rajasree, R., Augusto Q., Novais, C.M., "Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications", **Int. J. Hydrogen Energy**, 36: 977-979, (2011).

Ross, D.K., "Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars", **Vacuum**, 80: 1084-1089, (2006).

Sago, A.S., Newkirk, J.W., and Brasel, G.M., "Rapid Mechanical Alloying For Metal Powder Production", **Adv. in PM**, 2; 11 – 3, (1997).

Schlesinger, H. I., Brown, H. C. Finholt, A. E. Gilbreath, J. R. Hoekstra, H. R. Hyde E. K., **J. Am. Chem. Soc.**, 75, 215, (1953).

Suda, S. Sun, Y. M., Liu, B., Zhou, H. Y. S., Arai, K. N., Tsukamoto, M. Uchida, Y. Candra, Z. P. Li, **Appl. Phys.**, 72, 209, (2011).

Suryanarayana, C. and Froes, F.H., "Light metals synthesis by mechanical alloying", *Materials Science Forum*, 88-90, 445-452, (1992).

Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, (2001).

Tank, E., "Proc. Conf. On Frontiers of High Temperature Materials II", *Inco Alloy International*, 251, (1983).

Tassen, C. S., Fisher, J. J. and Smith, G.D. and Shaw, M.J., *Proc. Conf. On Heat Resistance Materials*, 105 Fontana, Wisconsin, U.S.A, (1991).

Uslu, T. "Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması", *TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu Programı*, 414-431, (2007).

Demirci, U. B. Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, Miele, R.P., "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, (2010).

Simagina, V. I. Storozhenko, P. A Netskina, O. V. Komova, O. V. Odegova, G. V. Samoilenko, T. Yu. Gentsler, A. G., *Kinet. Catal.*, 48, 168, (2007).

Wang, W. "Modeling and simulation of the dynamic process in high energy ball milling of metal powders", *Doctor of Philosophy Thesis, University of Waikato*, 195, (2000).

Wee, J-H., Lee, K-Y., Kim, S.H., "Sodium borohydride as the hydrogen supplier for proton exchange membrane fuel cell systems", *Fuel Processing Technology*, 87: 811-819, (2006).

Weeber, A.W., Bakker, H., de Boer, F.R., *Europhys Lett.*, 36, 7: 2, 445–8, (1986).

Wu, C., Zhang, H., Yi, B., "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells", *Catalysis Today*, 93-95, 477-483, (2004).

Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., Guo, Q., "Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution", *J. of Power Sources*, 182 616-620, (2008).

Xu, D., Zhang, H., Ye, W., "Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst", *Catal. Commun.*, 8, 1767, (2007).

Xu, D., Zhang, H., Ye, W., "Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst", *Catalysis Commun.* 8: 1767-1771, (2007).

Y, Kojima., Suzuki, K., Fukumotoa, Y., Kawai, M., Kimbara, H., Nakanishi, S., Matsumoto, ***J. PowerSources***, 125, 22, (2004).

Yamada, K., Koch, C.C., "Nonomaterial: Synthesis, properties and applications", ***Journal of Materials Res.***, 8: 1317-1326, (1993).

Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., Yi, B., "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", ***J. of Power Sources***, 64(2): 544-548, (2006).

Ye, W.s., Zhang, H., Xu, Dongyan. Ma, L., Yi, Baolian, "Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst", ***Journal of Power Sources***, 164: 544-548, (2007).

Zahmakiran, M., Özkar, S., "Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", ***J. Mol. Catal.***, 258, 95, (2006).

Zeybek, O., Akin, S., "Hydrogen storage technology using sodiumborhydride". ***Proccedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005***, Istanbul, (2005).

Zhang, J., Zheng, Y., Gore, J.G., Mudawar, I., Fisher, T.S., "We sodium borohydride hydrogen system. Part II: reactor modeling", ***J. of Power Sources***, 170: 150-159, (2007).

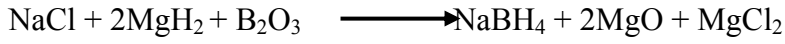
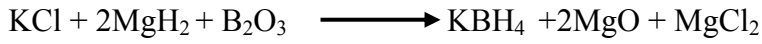
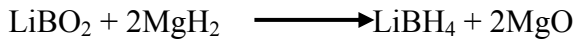
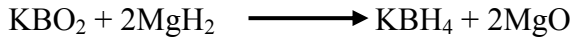
Zhang, J.S., Delgass, W.N., Fisher, T.S., Gore JP. "Kinetics of Ru catalyzed sodium borohydride hydrolysis", ***J. of Power Sources***, 164: 772-781, (2007).

Züttel, A., Wenger, P., Rentsch, S., Sudan, P., Mauron, Ph., Emmenegger, Ch., "LiBH₄ a new hydrogen storage material", ***Journal of Power Sources***, 118: 1-7, (2003).

EKLER

Ek-1. Tepkimelerin termodinamik analizi

Yapılan çalışmaların temelini oluşturan aşağıda verilmiş olan tepkime denklemlerinin termodinamik analizleri yapılarak tepkimelerin olabilirlikleri incelenmiştir



Tepkimelerde görülen element ve bileşiklere ait değerler ile aşağıdaki denklemler kullanılarak sayfa 56 sunulan değerlere ulaşılmıştır.

$$C_p^\circ = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2$$

$$H^\circ - H^\circ_{298.15} = AT + BT^2/2 + CT^3/3 + DT^4/4 - E/T + F - H$$

$$S^\circ = A \ln(T) + BT + CT^2/2 + DT^3/3 - E/(2T^2) + G$$

$$\Delta H^\circ = (\Delta H^\circ)_{\text{Ürünler}} - (\Delta H^\circ)_{\text{Girenler}}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K_p = -(\Delta G^\circ / RT)$$

C_p = Isı kapasitesi (J/mol.K) H° = Standart entalpi (kJ/mol) S° = Standart entropi (J/mol.K), ΔG° = Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol.K), R = Evrensel gaz sabiti (J/mol.K) T = Sıcaklık (K) / 1000.

Ek-2. $\text{KBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{KBH}_4 + 2\text{MgO}$ Termodinamik verileri

KBO ₂ , Cp Constants		MgH ₂ , Cp Constants	
A	41,749540	A	13,3065
B	119,616400	B	103,1607
C	-71,806640	C	-60,3680
D	15,100980	D	12,1797
E	-0,390727	E	0,3329
F	-1013,432000	F	-85,3285
G	95,685570	G	17,0803
H	-994,955200	H	-76,1492
Hf kJ/mol	-994,9600	Hf kJ/mol	-76,1500
S, J/molK	79,9700	S, J/molK	31,0300
T (K)	313	T (K)	313
0,313		0,313	
Cp J/molK	68,6294	Cp J/molK	43,4532
H kJ/mol	-993,9592	H kJ/mol	-77,7625
S, J/molK	83,2623	S, J/molK	29,3818

MgO, Cp Constants		KBH ₄ ,	298-700	700-200 K
A	47,2600	A	135,906800	176,859400
B	5,6816	B	-10,393430	-182,713200
C	-0,8727	C	5,028917	27,692930
D	0,1043	D	-0,630692	170,993400
E	-1,0540	E	-7,686594	-2,917010
F	-619,1316	F	-289,347000	-281,873200
G	76,4618	G	241,039400	355,963000
H	-601,2408	H	-226,898300	-226,898300
Hf kJ/mol	-601,2400	Hf kJ/mol		-226,9000
S, J/molK	26,8500	S, J/molK		106,6100
T (K)	313	T (K)		313
0,313		0,313		
Cp J/molK	38,1980	Cp J/molK		97,8518
H kJ/mol	-600,7015	H kJ/mol		-225,4551
S, J/molK	28,6826	S, J/molK		111,3341

KBO ₂ +2MgH ₂ -->KBH ₄ +2MgO		
ΔHf, kJ/mol	>	-277,37
ΔSf, J/molK	>	26,673
ΔGf, kJ/mol	>	-285,72
Kp	>	1,1161
lnKp	>	0,1098

Ek.3. $\text{LiBO}_2 + 2\text{MgH}_2 \rightarrow \text{LiBH}_4 + 2\text{MgO}$ Termodinamik verileri**LiBO₂, Cp Constants**

A	58,570980
B	46,423990
C	5,644300
D	-1,196060
E	-1,110225
F	-1.042,515000
G	102,308000
H	-1.019,222000

Hf kJ/mol	-1019,2200
S, J/molK	51,7500

T (K) 313
0,313

Cp J/molK	62,2856
H kJ/mol	-1018,3044
S, J/molK	54,7359

MgH₂, Cp Constants

A	13,3065
B	103,1607
C	-60,3680
D	12,1797
E	0,3329
F	-85,3285
G	17,0803
H	-76,1492

Hf kJ/mol	-76,1500
S, J/molK	31,0300

T (K) 313
0,313

Cp J/molK	43,4532
H kJ/mol	-77,7625
S, J/molK	29,3818

MgO, Cp Constants

A	47,2600
B	5,6816
C	-0,8727
D	0,1043
E	-1,0540
F	-619,1316
G	76,4618
H	-601,2408

Hf kJ/mol	-601,2400
S, J/molK	26,8500

T (K) 313
0,313

Cp J/molK	38,1980
H kJ/mol	-600,7015
S, J/molK	28,6826

LiBH₄,**298-800****800-2000**

A	1.016.699	71
B	2.182.446	18
C	-8.809.705	132
D	1.511.742	-111
E	-0.775735	-0,24215
F	-2.279.380	-214
G	1.797.091	151
H	-1.904.640	-190

Hf kJ/mol	-190,4600
S, J/molK	75,8800

T (K) 313
0,313

Cp J/molK	83,9418
H kJ/mol	-189,2005
S, J/molK	79,9313

LiBO₂+2MgH₂-->LiBH₄+2MgO

ΔHf, kJ/mol	>	-216,77
ΔSf, J/molK	>	23,797
ΔGf, kJ/mol	>	-224,22
Kp	>	1,09
lnKp	>	0,0862

Ek-4. $2\text{KCl} + 4\text{MgH}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ Termodinamik verileri

KCl			MgH₂, Cp Constants		B₂O₃, Cp Cons.	
A	298-900	900-1044	A		A	
B	35,4159	-717,3845	B	13,3065	B	5,4315
C	70,0347	1247,861	C	103,1607	C	272,5617
D	-91,382	-708,5144	D	-60,3680	D	-252,4956
E	52,5242	141,4435	E	12,1797	E	97,6554
F	0,1534	103,6712	F	0,3329	F	-0,3773
G	-449,13	1,760084	G	-85,3285	G	-1284,9020
H	108,998	-738,1329	H	17,0803	H	-12,5056
Hf kJ/mol	-436,68	-436,6841	Hf kJ/mol	-76,1492	Hf kJ/mol	-1271,9360
S, J/molK	82,5600		S, J/molK	-76,1500	S, J/molK	-1273,9400
				31,0300		53,9500
T (K) 313			T (K) 313		T (K) 313	
Cp J/molK	51,5612		Cp J/molK	43,4532	Cp J/molK	65,1502
H kJ/mol	-435,914		H kJ/mol	-77,7625	H kJ/mol	-1272,9958
S, J/molK	85,0589		S, J/molK	29,3818	S, J/molK	57,0525

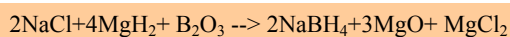
MgCl₂, Cp Constants		MgO, Cp Constants		KBH₄, 298-700	
A	78,3073	A	47,26	A	176,8594
B	2,4358	B	5,6816	B	-182,713
C	6,8588	C	-0,8727	C	27,6929
D	-1,7289	D	0,1043	D	170,993
E	-0,7299	E	-1,054	E	-2,91701
F	-667,582	F	-619,13	F	-281,87
G	179,2639	G	76,4618	G	355,96
H	-641,61	H	-601,24	H	-226,89
Hf kJ/mol	-641,62	Hf kJ/mol	-601,24	Hf kJ/mol	-226,9
S, J/molK	89,62	S, J/molK	26,85	S, J/molK	106,61
T (K) 313		T (K) 313		T (K) 313	
Cp J/molK	72,23	Cp J/molK	38,198	Cp J/molK	97,8518
H kJ/mol	-640,5584	H kJ/mol	-600,7015	H kJ/mol	-225,4551
S, J/molK	93,1118	S, J/molK	28,6826	S, J/molK	111,3341

2KCl+4MgH₂+ B₂O₃ --> 2KBH₄+3MgO+ MgCl₂	
ΔHf, kJ/mol	-437,69916
ΔSf, J/molK	57,130079
ΔGf, kJ/mol	-455,5808
Kp	1,191329
lnKp	0,175069

Ek-5. $2\text{NaCl} + 4\text{MgH}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{KBH}_4 + 3\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ Termodinamik verileri

NaCl 298-900		MgH ₂ , Cp Constants		B ₂ O ₃ , Cp Cons.	
A	50,72389	A	13,3065	A	5,4315
B	6,67227	B	103,1607	B	272,5617
C	-2,51717	C	-60,368	C	-252,4956
D	10,15934	D	12,1797	D	97,6554
E	-0,20068	E	0,3329	E	-0,3773
F	-427,2115	F	-85,3285	F	-1284,902
G	130,3973	G	17,0803	G	-12,5056
H	-411,1203	H	-76,1492	H	-1271,936
Hf kJ/mol	-436,68	Hf kJ/mol	-76,15	Hf kJ/mol	-1273,94
S, J/molK	82,56	S, J/molK	31,03	S, J/molK	53,95
T (K)	313	T (K)	313	T (K)	313
Cp J/molK	50,8289	Cp J/molK	43,4532	Cp J/molK	65,1502
H kJ/mol	-435,928	H kJ/mol	-77,7625	H kJ/mol	-1272,9958
S, J/molK	74,572	S, J/molK	29,3818	S, J/molK	57,0525

MgCl ₂ , Cp Constants		MgO, Cp Constants		NaBH ₄ , 298-700	
A	78,30733	A	47,26	A	34,1129
B	2,435888	B	5,6816	B	176,9217
C	6,858873	C	-0,8727	C	-105,0448
D	-1,728967	D	0,1043	D	20,7481
E	-0,729911	E	-1,054	E	0,7551
F	-667,5823	F	-619,1316	F	-206,4348
G	179,2639	G	76,4618	G	98,7265
H	-641,6164	H	-601,2408	H	-191,836
Hf kJ/mol	-641,62	Hf kJ/mol	-601,24	Hf kJ/mol	-191,84
S, J/molK	89,62	S, J/molK	26,85	S, J/molK	101,46
T (K)	313	T (K)	313	T (K)	313
Cp J/molK	72,2383	Cp J/molK	38,198	Cp J/molK	87,542
H kJ/mol	-640,5584	H kJ/mol	-600,7015	H kJ/mol	-190,5314
S, J/molK	93,1118	S, J/molK	28,6826	S, J/molK	105,6919



ΔHf, kJ/mol		-367,8239438
ΔSf, J/molK		66,81947893
ΔGf, kJ/mol		-388,7384407
Kp		1,161118392
lnKp		0,149383672

Ek-6. Kullanılan Cihaz Resimleri



Resim 6.1. FT-IR cihazı



Resim 6.2. Speks tip öğütücü



Resim 6.3.TGA-DSC cihazı

Ek-6 .(Devamı)Kullanılan Cihaz Resimleri



Resim 6.4. Kontrollü atmosfer cihazı



Resim 6.5.XRD Cihazı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİLEN, Murat
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 10.07.1970 Erzurum
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (543) 712 5603
 e-posta : bilenmuratx@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	2003
Lisans	Atatürk Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	1996
Lise	Erzurum Lisesi	1987

İş Deneyimi

Yıl	Kurum/Kuruluş	Görev
2000-Günümüz	Eti Maden İşlt. Genel Müdürlüğü Ankara	Ürün ve Teknoloji Araştırmacısı
1997-2000	ETİBANK Bandırma Bor İşlt. Müdürlüğü Bandırma	Üretim Mühendisi

Yayınlar

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

1. Mergen, A., Büyükburç, A., Bilen, M. ve Gündüz, M. "Kinetics Of Leaching Of Boehmitic Bauxite Of Doğankuzu-Konya-Turkey With Hydrochloric Acid" Silicates Industrials, 70 (7-8), 75-80 (2002).
2. Mergen, A., Demirhan, M.H., Bilen, M. "Processing of boric acid from borax by a wet chemical method" Advanced Powder Technology 14 (3), pp. 279-293 (2003)

3. Mergen, A., Demirhan, M.H. ve Bilen, M. Gündüz, M. "Production of Sodium Sulfate as a by-Product During Boric Acid Fabrication from Borax" *Silicates Industrials*, 69 (11-12) November-December (2004).
4. Mergen, A., Kayed, T.S., Bilen, M., Qasrawi, A.F., Gürü, M., "Production of anorthite from kaolinite and CaCO_3 via colemanite" *Key Engineering Materials* 264-268 (II), pp. 1475-1478 (2004)
5. Bilen, M., Mergen, A., Gürü, M., Alicilar, A. "Infiltration of Al alloys into MgAl_2O_4 under different atmospheres" *Key Engineering Materials* 264-268 (III), pp. 1795-1798 (2004)
6. Mergen, A., Demirhan, M.H., Bilen, M. "Fabrication of Boric Acid and Sodium Sulfate from Borax" *CFI Ceramic Forum International* 81 (3), pp. E37-E42 (2004)
7. Sevim, F., Demir, F., Bilen, M., Okur, H., "Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data" *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (5), pp. 736-740 (2006)
8. Serdar Bilen, Murat Bilen and Sougata Bardhan "The effects of boron management on soil microbial population and enzyme activities" *African Journal of Biotechnology* Vol. 10(27), pp. 5311-5319, 15 June, 2011
9. M. İlker Ünlü, Murat Bilen, Metin Gürü "Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor Ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması" *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.* Vol 26, No 4, 753-760, 2011
10. Uğur Aydoğan, Murat Bilen, Metin Gürü "Anortit Seramik Malzeme Üretiminde Uçucu Kül Ve Borik Asitin Kullanılabilirliği " *J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.* Vol 26, No 4, 761-769, 2011

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1. Mergen, A., Bilen, M. ve Gündüz, M. "Investigation Into Properties of Boron Oxide Produced From Boric Acid in Fluidized Bed" *Proc. 2003 International Powder Metallurgy and Particulate Materials Conference*, Las Vegas, ABD, 2003.
2. Bilen, M., Mergen, A., Büyükbırç, A. ve Gündüz, M. "Production of Sintered Bauxite" *Proc. 2003 International Powder Metallurgy and Particulate Materials Conference*, Las Vegas, ABD, 2003.
3. Mergen, A., Demirhan, M.H., Bilen, M. ve Gündüz, M. "Production of Sodium Sulfate as a Byproduct During Boric Acid Fabrication From Borax" *Proc. IXth International Mineral Processing Symposium*, Kapadokya, 2002.
4. Sevim, F., Okur, H., Demir, F., Mergen, A. ve Bilen, M. "Termogravimetrik Verilerden Borik Asitin Dehidratasyon Kinetiği" *I. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 84-91, 2002.
5. Mergen, A., Bilen, M. ve Gürü, M. " MgAl_2O_4 Spinel Fazının Sıvı Alüminyum Metali ile Etkileşimi" *Proc. 3rd International Powder Metallurgy Conference*, Ankara, 817-826, 2002.
6. Mergen, A., Büyükbırç, A., Bilen, M., Bilici, M.S. ve Gündüz, M. "Hidroklorik asit Kullanılarak Böhmik Tip Boksitten Demirin Çözünme Kinetiği",

11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 772-779, 2002.
7. Mergen, A., Demirhan, M.H., Bilen, M. ve Gündüz, M. "Tinkalden Başlayarak Borik Asit Üretiminde Verim Artırılmasına Yönelik Çalışmalar" 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, 558-565, İstanbul, 2002.
8. Mergen, A., Büyükburç, A., Bilen, M. ve Gündüz, M. "Raw Material Preparation For the Refractory Industry From Doğankuzu Bauxite Ore of Eti Aluminium A.S." Uluslararası Katılımlı V. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 8-13, 2001.
9. Mergen, A., Demirhan, M.H., Bilen, M., Çebi, H. ve Gündüz, M. "Farklı Yoğunluklarda Boraks Çözeltilerinden Borik Asit Üretimi ve pH Kontrolü" Uluslararası Katılımlı V. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 2-7, 2001.,
10. A.Mergen, H. Demirhan, M. Bilen, H. Çebi ve M. Gündüz "Tinkalden Borik Asit Üretimi" 17. Uluslararası Madencilik Konferansı Yayın Kitabı, s. 145-152, Ankara, Türkiye, Haziran 2001.
11. A.Mergen, A. Büyükburç, M. Bilen ve M. Gündüz "Sintered Bauxite Production From Doğankuzu Bauxite Ores of Eti Aluminium A.S." 5. Uluslararası Seramik Konferansı Yayın Kitabı, s. 8-13, İstanbul, Türkiye, 3-5 Ekim 2001.
12. A.Mergen, A. Büyükburç, M. Bilen ve M. Gündüz "Kinetics of Leaching Of Boehmitic Bauxite of Eti Alüminyum A.Ş. With Hydrochloric Acid", 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresine sunuldu, İstanbul, Türkiye, 04-09 Haziran 2002.
13. A.Mergen, M. Bilen ve M. Gürü "MgAl₂O₄ Spinel Fazının Ergimiş Alüminyum Fazı İle Etkileşimi" 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresine sunuldu, İstanbul, Türkiye, 04-09 Haziran 2002.
14. A.Mergen, H. Demirhan, M. Bilen ve M. Gündüz "Borakstan Borik Asit Üretiminde Verim Arttırmaya Yönelik Çalışmalar" 11. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, Türkiye, 04-09 Haziran 2002.
15. A.Mergen, M.Bilen, A. Büyükburç ve M. Gündüz "Eti Alüminyum A.Ş. Boksit Cevherinden refrakter Endüstrisi İçin Hammadde Hazırlanması" " 3. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansına sunuldu, Ankara, Türkiye, 4-8 Eylül, 2002.
16. Gürü, M., Ayar, B., Çakanyıldırım, Ç., Bilen, M. "Synthesis and characterization of zinc borate pigment resistant to corros ion and stable at high temperatures" CHISA 2006 - 17th International Congress of Chemical and Process Engineering; Prague;(2006)

ETİMADEN İŞLETMELERİNDE ÇALIŞILAN ENDÜSTRİYEL PROJELER

Sıra No	Proje Adı	Projedeki Görevi	Proje Bitiş Tarihi
1	TÜBİTAK-MAM- Bandırma Bor Bileşikleri Tesisi Atıksu Arıtım ve Geri Kazanma Pilot Çalışması,	Araştırmacı	2001
2	TÜBİTAK-MAM- Borik Asit Ana Çözeltilsinin İyon Değiştirici Kolonda Temizlenmesi Pilot Çalışması	Araştırmacı	2001
3	Tinkal'den Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi	Araştırmacı	2002
4	Tülü Açık Ocak Cevherinin Zenginleştirilmesi	Araştırmacı	2003
5	Bandırma Bor Ve Asit Fabrikaları İşletmesinde Üretilen Borik Asit Ürünüdeki Kekleşme Sorununun Giderilmesi	Araştırmacı	2003
6	Boraks Pentahidrat Çözeltilsindeki Probertitin Çöktürülmesi	Araştırmacı	2003
7	Sinterlenmiş Boksit Üretimi	Araştırmacı	2004
8	Bigadiç Zeolitlerinin Tanımlanması Ve Değerlendirilebilirliklerinin Araştırılması	Araştırmacı	2005
9	Etibor-48 Ürünüde Kekleşmenin Önlenmesi	Araştırmacı	2006
10	Emet Borik Asit Ürünüdeki Baryum Varlığının Araştırılması	Proje Yürütücüsü	2006
11	Üleksitten Borik Asit Ve Boraks Pentahidrat Üretimi Prosesinin Araştırılması	Proje Yürütücüsü	2008
12	kırka bor işletme müdürlüğünde çok amaçlı bor kimyasalları üretim kompleksi proje etüdü	Araştırmacı	2009
13	Nadir Ve Soy Metaller Projesi	Proje Yürütücüsü	2009
14	Potasyum Pentaborat Oktahidrat Üretim Prosesi Geliştirilmesi	Araştırmacı	2010
15	MgAl ₂ O ₄ /Al Kompozit Malzeme Üretimi	GAZİ ÜNİ. Yük. Lisans Tezi	2003

ETİMADEN İŞLETMELERİNDE DEVAM EDEN ENDÜSTRİYEL PROJELER

Sıra No	Proje Adı	Projedeki Görevi	Proje Baş. Tarihi
1	Bor Teknolojilerinde Mikrodalga Enerjisinin Kullanılması, Çözeltilerin Buharlaştırılması, Bor Ürünlerinin Kurutulması ve Bor Cevherlerinin Kalsinasyonu	Proje Yürütücüsü	2007
2	Kırka Konsantratör Tesisi Atıklarında katı-sıvı ayrımı	Araştırmacı	2008
3	Tinkalden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi	Araştırmacı	2008
4	Bigadiç Konsantratör Tesisi Sıvı atıklarında Katı-Sıvı Ayrımı	Araştırmacı	2010
5	Metal borhidrürlerin sentezlenmesi ve hidrojen çevriminde kullanımı	Proje Yürütücüsü	2010