

**MAGNEZYUM VARLIĞINDA SUSUZ BORAKSIN YÜKSEK  
SICAKLIK VE BASINÇTA HİDROJENLENMESİYLE  
SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ**

**İlknur KAYACAN**

**DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2009**

**ANKARA**



İlknur KAYACAN tarafından hazırlanan MAGNEZYUM VARLIĞINDA SUSUZ BORAKSIN YÜKSEK SICAKLIK VE BASINÇTA HİDROJENLENMESİYLE SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN .....  
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, ODTÜ  
Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi  
Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi  
Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi  
Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI .....  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Tarih: 18 / 08 / 2009

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

Prof. Dr. Nail ÜNSAL .....  
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.

İlknur KAYACAN

**MAGNEZYUM VARLIĞINDA SUSUZ BORAKSIN YÜKSEK  
SICAKLIK VE BASINÇTA HİDROJENLENMESİYLE  
SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİMİ  
(Doktora Tezi)**

**İlknur KAYACAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Ağustos 2009**

**ÖZET**

Gelişmekte olan hidrojen depolama ve üretim teknolojisinde borhidrürlü bileşiklerin alternatif bir hidrojen kaynağı olarak kullanılması, özellikle de doğrudan borhidrürlü yakıt hücrelerinde (DBFC) kullanımı konusundaki çalışmalar ve araştırmalar yoğun olarak devam etmektedir. Borhidrür bileşikleri yüksek hidrojen içeriği olan bileşiklerdir. Hidrojen enerjisi teknolojisinde ve yakıt hücrelerinde borhidrürün yaygın olarak kullanımını arttırabilmek için uygun ve daha ekonomik yöntemlerle borhidrür üretimi şarttır. Bu kapsamda borhidrürlü bileşiklerin sentez çalışmaları önem kazanmaktadır. Türkiye bor rezervleri açısından dünyada birinci sırada olup dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip durumdadır.

Bor rezervlerimizden uygun olan bor kaynaklarının kullanımıyla, sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) üretimi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. İlk aşamada bor kaynağı olarak susuz borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) bilyeli öğütücüde  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile mekanik alaşımlama işlemine tabi tutularak bir takım ön deneyler gerçekleştirilmiş ve çalışma koşulları belirlenmiştir. Daha sonra bilyeli öğütücüde yapılan ön deneyler ışığında yüksek basınç ve sıcaklıkta, hidrojen gazı varlığında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilebilmesi amacıyla yeni bir reaktör

sistemi tasarlanmıştır. Bu reaktör sisteminde susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), magnezyum (Mg) ve hidrojen gazı varlığında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen gazının reaktöre farklı sıcaklıklarda verilmesi, basamaklı ısıtma yapılması, stokiyometrik ve fazla reaktanların kullanılması, sodyum kaynağı olarak kullanılacak kimyasalların ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) ve ortamda katalitik etki yaratabilecek Al eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi araştırılmıştır.

Amonyak çözeltisi kullanılarak  $\text{NaBH}_4$  saflaştırılmıştır ve MgO ile diğer yan ürünler filtrasyon işlemi ile çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra çözeltideki amonyak buharlaştırılarak katı  $\text{NaBH}_4$  elde edilmiştir. Ürün içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarı iyodometrik, UV-spektrofotometrik ve voltametrik yöntem olmak üzere 3 farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Çalışılan bu yöntemler arasında süreli yayınlarda da en yaygın olarak görülen iyodometrik analiz yöntemi ile  $\text{NaBH}_4$  verimi hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için FTIR ve XRD teknikleri kullanılmıştır.

En yüksek verim stokiyometrik miktarda susuz boraks ve % 200 fazla Mg kullanılarak 25 bar basıncındaki hidrojen gazının reaktöre  $400^\circ\text{C}$ 'de verilmesiyle,  $550^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süren tepkime sonucu % 93 olarak elde edilmiştir.

**Bilim Kodu** : 912.01.038  
**Anahtar Kelimeler** : Sodyum Borhidrür, susuz boraks, sodyum borhidrür analizi.  
**Sayfa Adedi** : 222  
**Tez Yöneticisi** : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

**PRODUCTION OF SODIUM BOROHYDRIDE BY HYDROGENATION  
OF ANHYDROUS BORAX AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE  
IN THE PRESENCE OF THE MAGNESIUM**

**(PhD. Thesis)**

**İlknur KAYACAN**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY  
August 2009**

**ABSTRACT**

Borohydrides have attracted great attention as hydrogen storage media, for hydrogen generation or as a fuel for the direct borohydride fuel cell (DBFC) due to their high hydrogen storage capacity. In order to increase borohydride applications for hydrogen generation, however, it is necessary to reduce the cost of the borohydride production. Therefore, more researches are needed to develop new borohydride synthesis technology to lower the cost effectively. Turkey, the land of boron minerals, has a considerable capacity of refined borates besides being the biggest borax ore producer of the world. As Turkey has 72 % of world boron reserves, it is important to use these deposits to produce borohydrides.

The purpose of this study is to produce  $\text{NaBH}_4$  from suitable boron minerals. This study focused on two main parts. In the first part of the study  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and anhydrous boric acid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) were used as reactants to perform mechano-chemical reaction with a ball milling system at room temperature, and in the second part a novel reactor system was used for the production of sodium

borohydride by hydrogenation of anhydrous borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) at high temperature and pressure in the presence of the magnesium was studied. Effects of the inlet temperature of hydrogen gas fed to the reactor, production of  $\text{NaBH}_4$  by stepwise heating of the reactor, different reaction temperatures, use of both stoichiometric and excess amounts of reactants, the effect of adding chemicals as additional sodium sources ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) and the effect of adding Al to produce catalytic improvement on sodium borohydride yields were investigated.

Sodium borohydride was extracted from solid product by ammonia solution and then  $\text{MgO}$  and other solid products were separated by filtration. Afterwards, solid sodium borohydride was obtained by evaporating ammonia solution. Concentration of sodium borohydride in the product was determined with three different methods; iodometric, spectrophotometric and voltammetric. In this study, sodium borohydride yields were calculated using the concentrations determined from iodometric method which is also commonly cited in the literature. For the characterization of the products FTIR and XRD techniques were used.

The highest yield was obtained as 93 % in the experiment performed at a reactor temperature of  $550^\circ\text{C}$ , reaction time of 4 hours, the hydrogen gas given to the reactor at 25 bar and  $400^\circ\text{C}$  and using a stoichiometric mixture of anhydrous borax with 200 % excess amount Mg.

Science Code : 912.01.038

Key Words : Sodium borohydride, anhydrous borax, sodium borohydride analysis.

Page Number : 222

Adviser : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım boyunca danışmanlığımı yapan Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN bilimi yanısıra sabrını da benden hiçbir zaman esirgememiştir. Kendisi titizlikle bu tezin gerçekleştirilmesinde, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapmış, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım hem hocam hem de ağabeyim olmuştur.

Tezimin fikir aşamasından sonuna kadar geçen süreçte değerli vaktini ve engin bilimsel desteğini sunan, tecrübeleriyle çalışmama yön veren, önemli bir bilim insanı olmasının yanında benim için çok özel ve değerli bir büyüğüm olan, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, öğrencisi olmakla daima gurur duyduğum Sayın hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a çalışmalarım boyunca gösterdiği destek ve bana olan inancından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Değerli hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'ın aşılamış olduğu bilgi birikimi olmasaydı bu tezin ortaya çıkması olası değildi. Kendisinin benim üzerimdeki emeklerine, yaptığı olumlu eleştirilere ve çok değerli katkılarından dolayı teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez izleme komitemde bulunan Prof. Dr. Hayrettin YÜCEL alçak gönüllülüğü ve bilgisiyle örnek bir bilim adamıdır, tezime yaptığı olumlu katkılardan dolayı kendisine teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım boyunca fikirleriyle, bilgileriyle ve yönlendirmeleri ile yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER'e teşekkürlerimi sunarım.

Bilyeli öğretici sistemini kullanmama olanak sağlayan Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye (DPT-Proje No: 2001K120590), deneysel çalışmamda kullandığım reaktör sisteminin imalini yaparak tezimi hayata geçirmemde büyük rol oynayan,

gerektiğinde deney sistemiyle ilgili her türlü tamirata yaparak yardımını esirgemeyen Makina Mühendisi Mehmet GÜNAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürü Sayın Orhan YILMAZ'a yardımlarından dolayı, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'na ve MTA Genel Müdürlüğü, Mineroloji-Petrografi Birimi'ne XRD analizlerini yapma imkanı sağladıkları için teşekkürü borç bilirim.

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TEMENAR), DPT-Proje No: 2003K120470-33 tarafından verilen destek ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ortaya çıkmasında maddi olanakları sağlayan TEMENAR ve DPT'na şükranlarımı sunarım.

Sodyum borhidrür analiz çalışmalarını birlikte yürüttüğüm, aynı deney düzeneğini kullandığım, gece gündüz çoğu zaman laboratuvarında birlikte çalıştığım, dönem arkadaşım Özlem ÖZER GÖGCE'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Voltametrik yöntem çalışmalarında bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. M. Levent Aksu'ya, Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a ve Dr. Elif SANLI'ya teşekkür ederim. Laboratuvarında birlikte çalıştığım sevgili arkadaşlarım Kimya Yüksek Mühendisi Şafak DOĞU, Fethiye BİDECİ, Ece OLGUN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Oda arkadaşım Araş. Gör. Müjgan TELLİ OKUR bana sürekli moral vermiş destek olmuştur, kendisi gerçek bir dost ve bilim insanıdır. Kendisine çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca bana her konuda fikir veren, destek olan ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam Doç. Dr. Şefaatin YÜKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı çalışanlarından Murat GÜLER ağabeyim benden desteğini hiçbir zaman esirgememiştir. Makine Mühendisliği

Bölümü Takım Tezgahları Laboratuvarı teknisyeni Kadir YILMAZ ve İnşaat Mühendisliği Geoteknik Laboratuvarı sorumlusu İnşaat Yüksek Mühendisi Aydın GÖKÇE deneylerim sırasında teknik sorunlarda her zaman bana yardımcı olmuşlardır. Kendilerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ulu önder Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve çalışmalarımın gerçekleşmesi için tüm gereksinimleri sağlayan T.C. Devleti'ne sonsuz şükranlarımı sunarım.

Yoğun tez çalışmalarımda, sıkıntılı günlerimde yanımda olan, uzun süren deney çalışmalarımda bana eşlik ederek destek olan kardeşlerim Pınar ve Hüseyin Serdar KAYACAN'a, hayatımın her döneminde olduğu gibi bu zorlu döneminde de maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, akademik hayata atılmamda büyük destek olan, kazandırdığı özgüven ile her zaman başarmamda yardımcı olan, büyük emeklerle hem annelik hem babalık yaparak beni bu günlere getiren biricik SULTAN'ım annem Leyla KAYACAN'a sonsuz teşekkür eder, saygıyla ellerinden öperim. Her koşulda bana verdikleri manevi ve maddi destek olmaksızın hiçbir şey yapamayacağım mükemmel aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili rahmetli babacığım Hüseyin KAYACAN, eminim hayatta olsaydın en büyük destekçilerimden biri de sen olacaktın. Ruhun nur içinde yatsın, sana layık olmak için elimden geleni yapıyorum.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	xi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xix
RESİMLERİN LİSTESİ .....	xxiv
1. GİRİŞ .....	1
2. BOR MADENİ ve KULLANIM ALANLARI.....	4
2.1. Bor ve Bor Mineralleri .....	4
2.2. Bor Rezervleri .....	7
2.2.1. Dünya bor üretim kapasiteleri ve fiili üretimler.....	11
2.3. Bor Ürünleri .....	14
2.3.1. Rafine bor ürünleri .....	14
2.3.2. Özel bor ürünleri .....	21
2.4. Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları .....	23
3. HİDROJEN ENERJİSİ .....	28
3.1. Hidrojenin Depolanması .....	30
3.2. Yakıt Hücreleri.....	33
3.2.1. Yakıt hücresi türleri.....	36
3.2.2. Doğrudan borhidrüllü yakıt hücreleri (DBFC) .....	38

3.3. Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Eldesi .....	39
4. SODYUM BORHİDRÜR.....	44
4.1. Genel Özellikleri .....	44
4.2. Üretim Yöntemleri .....	48
4.2.1. Schlesinger prosesi ile üretimi .....	49
4.2.2. Bayer prosesi ile üretimi .....	51
4.3. Dünyada Üretimi, Üretici Firmalar ve Fiyatları.....	51
5. SODYUM BORHİDRÜR KARAKTERİZASYONU VE ANALİZ YÖNTEMLERİ .....	57
5.1. Sodyum Borhidrür Karakterizasyon Yöntemleri .....	57
5.1. 1. X-ışını kırınımı (XRD).....	57
5.1. 2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) .....	59
5.2. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri.....	60
5.2.1. İyodometrik yöntem .....	62
5.2.2. Spektrofotometrik yöntem.....	65
5.2.3. Voltametrik yöntem.....	66
6. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	68
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	87
7.1. Sodyum Borhidrür Karakterizasyon Çalışmaları .....	87
7.1.1. X-ışını kırınımı (XRD).....	87
7.1.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) .....	88
7.2. Sodyum Borhidrür Miktar Tayini Çalışmaları.....	89
7.2.1. İyodometrik analiz yöntemi .....	89
7.2.2. Spektrofotometrik analiz yöntemi (UV) .....	93

7.2.3. Voltametrik analiz yöntemi (CV).....	96
7.3. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler .....	99
7.3.1. Kullanılan kimyasallar .....	100
7.3.2. Kullanılan cihaz ve deneysel yöntem.....	101
7.3.3. Bilyeli öğütücü ile yapılan deneyler.....	105
7.4. Yüksek Sıcaklık ve Basıncılı Kesikli Reaktör (YSBKR) Sistemi .....	107
7.4.1. Kullanılan Kimyasallar .....	108
7.4.2. Kullanılan cihaz ve deneysel yöntem.....	110
7.4.3. Yüksek sıcaklık ve basıncılı kesikli reaktör (YSBKR) sisteminde yapılan deneyler.....	113
8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	127
8.1. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri ve Karşılaştırılması.....	127
8.1.1. İyodometrik yöntem bulguları.....	127
8.1.2. Spektrofotometrik yöntem bulguları .....	133
8.1.3. Voltametrik yöntem bulguları .....	136
8.1.4. Yöntemlerin karşılaştırılması .....	143
8.2. Bilyeli Öğütücüde Yapılan Ön Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi .....	144
8.3. Yüksek Sıcaklık ve Basıncılı Kesikli Reaktör-YSBKR Sisteminde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi.....	150
8.4. Deneysel NaBH <sub>4</sub> Üretim Maliyeti .....	183
9. SONUÇLAR.....	186
10. ÖNERİLER.....	190
KAYNAKLAR .....	191

EKLER.....	198
EK- 1. X-ışını kırınımı-Bragg Kanunu .....	199
EK- 2. İyodometrik analiz yönteminde kullanılan çözeltilerin hazırlanması .....	201
EK- 3. YSBKR deney sisteminin tasarımında kullanılan ekipmanlar için yapılan basınç hesaplamaları .....	203
EK- 4. YSBKR için çalışma koşulların belirlenmesi.....	205
EK- 5. Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin FTIR spektrumu .....	207
EK- 6. Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin XRD görünümü.....	210
EK- 7. Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları.....	214
EK- 8. Farklı tepkimeler için NaBH <sub>4</sub> üretim maliyeti.....	219
ÖZGEÇMİŞ .....	220

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2. 1. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri .....	5
Çizelge 2. 2. Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler.....	8
Çizelge 2. 3. Dünya 2008 Yılı Bor Rezervleri (Bin Ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	11
Çizelge 2. 4. Dünya Başlıca Bor Üreticileri.....	13
Çizelge 2. 5. Eti Maden mineral bazında rezerv miktarları .....	14
Çizelge 2. 6. Ticari Boyutta Dünyada Üretilen Rafine Bor Ürünleri.....	16
Çizelge 2. 7. Bor Ürünlerinin Kullanım Sektörleri.....	24
Çizelge 2. 8. Bazı Bor ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	26
Çizelge 2. 9. Bazı Özel Bor Kimyasallarının Kullanım Alanları.....	27
Çizelge 3. 1. Bazı kompleks hidrürler.....	32
Çizelge 3. 2. Borhidrür türevleri.....	32
Çizelge 4. 1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	44
Çizelge 4. 2. ABD'nin Yıllara Göre Sodyum Borhidrür Tüketimleri .....	52
Çizelge 4. 3. Ülkelere Göre Sodyum Borhidrür Fiyatları .....	53
Çizelge 4. 4. Noah Technologies Corporation firmasının % 98 saflıktaki toz sodyum borhidrür fiyatları .....	53
Çizelge 4. 5. ABD'de Sodyum Borhidrür Fiyatlarının Yıllara Göre Değişimi .....	54
Çizelge 4. 6. Dünyadaki bazı NaBH <sub>4</sub> üreticileri.....	54
Çizelge 6. 1. Sodyum borhidrür üretim ve hazırlama yöntemleri.....	78
Çizelge 6. 2. 1 hacim tepkime ürünü + 2 hacim sıvı amonyak ile NaBH <sub>4</sub> 'ün ekstraksiyonu .....	80



<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 6. 3. 1 hacim tepkime ürünü + 3 hacim sıvı amonyak ile NaBH <sub>4</sub> 'ün ekstraksiyonu.....	80
Çizelge 6. 4. NaBH <sub>4</sub> 'ün farklı çözücüler içindeki çözünürlüğü (g/100 g çözücü) ....	81
Çizelge 7. 1. Bazı bileşiklerin XRD açıları (2θ).....	87
Çizelge 7. 2. Bazı bileşiklerin ve fonksiyonel grupların FTIR dalga sayıları.....	88
Çizelge 7. 3. Tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin bazı özellikleri.....	100
Çizelge 7. 4. Deneylerde kullanılan SiO <sub>2</sub> 'nin bazı özellikleri .....	101
Çizelge 7. 5. Stokiyometrik tepkime için bilyeli değirmene konulan tepkime girdileri .....	101
Çizelge 7. 6. Bilyeli öütücüde yapılan tepkime girdilerinin ve ürünlerin erime.....	103
Çizelge 7. 7. Yapılan deneyler ve deney çalışma şartları .....	106
Çizelge 7. 8. SiO <sub>2</sub> eklenmesiyle gerçekleştirilen deneyler ve çalışma şartları.....	107
Çizelge 7. 9. Susuz Boraks, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (ETİBOR-68 <sup>®</sup> ) özellikleri .....	108
Çizelge 7. 10. Kullanılan diğer kimyasalların marka ve saflıkları.....	109
Çizelge 7. 11. Tepkimelerde kullanılan bileşiklerin Gibss serbest enerjileri.....	110
Çizelge 7. 12. Deney sistemininin boyutları .....	111
Çizelge 7. 13. Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler.....	117
Çizelge 7. 14. Mg eklenmesi ile yapılan deneyler .....	118
Çizelge 7. 15. Stokiyometrik oranda ve % 100 fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C'de reaktöre verilmesiyle yapılan kademeli ısıtma işlemi deney şartları .....	119
Çizelge 7. 16. Mg eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi .....	120

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 7. 17. Stokiyometrik miktarda $\text{Na}_2\text{CO}_3$ varlığında Mg eklenmesi ile yapılan deney şartları.....	121
Çizelge 7. 18. % 100 fazla Mg varlığında $\text{Na}_2\text{CO}_3$ eklenmesi ile yapılan deney şartları.....	121
Çizelge 7. 19. % 100 fazla Mg varlığında NaOH eklenmesiyle yapılan deney şartları.....	122
Çizelge 7. 20. % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik $\text{Na}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{O}_2$ eklenmesiyle yapılan deney şartları.....	123
Çizelge 7. 21. % 100 Fazla Mg varlığında bazı Na bileşiklerinin ikili karışımları ile yapılan deneylerin şartları.....	124
Çizelge 7. 22. Ortama Al eklenmesiyle yapılan deneyler.....	125
Çizelge 7. 23. Fazla Mg varlığında $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH, $\text{Na}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{O}_2$ bileşiklerine Al eklenmesinin ile yapılan deney şartları.....	126
Çizelge 8. 1. İyodometrik titrasyon yönetmi ile $\text{NaBH}_4$ miktar tayini sonuçları.....	128
Çizelge 8. 2. Standart $\text{NaBH}_4$ kullanılarak ekstraksiyon sıvısından yapılan iyodometrik analiz ön deney sonuçları.....	130
Çizelge 8. 3. İyodometrik yöntem ile % 100 fazla Mg ile tepkime ürünü için $\text{NaBH}_4$ miktarı tayini.....	131
Çizelge 8. 4. Tepkimeye eklenen bazı kimyasalların iyodometrik analizi.....	133
Çizelge 8. 5. Spektrofotometrik analiz yöntemi sonuçları ve UV cihazından okunan absorbans değerleri.....	134
Çizelge 8. 6. Değişen miktarlarda hazırlanan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ karışımı için elde edilen voltamogram verileri.....	140
Çizelge 8. 7. $\text{NaBH}_4$ analiz yöntemlerinin karşılaştırılması.....	144
Çizelge 8. 8. Kütlece $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :Mg = 1:1 oranında fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesi.....	156
Çizelge 8. 9. Stokiyometrik oranda ve fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesiyle yapılan kademeli ısıtma işleminin $\text{NaBH}_4$ verimine etkisi.....	156

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 8. 10. Farklı miktarda Mg eklenmesi ile yapılan tepkime ürünlerinin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları.....	159
Çizelge 8. 19. Hesaplanan standart Gibbs serbest enerjileri ve iyodometrik analiz ile elde edilen NaBH <sub>4</sub> verimleri.....	174
Çizelge 8. 12. Al ile yapılan tepkimeler için hesaplanan Gibbs serbest enerjileri ve iyodometrik analiz ile elde edilen NaBH <sub>4</sub> verimleri.....	180
Çizelge 8. 13. Kullanılan H <sub>2</sub> ve Ar gazı maliyeti.....	183

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3. 1. Bor kaynaklarının kullanılması durumunda hidrojen, enerji ve yakıt çevriminin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3. 2. Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sisteminde akış diyagramı .....	42
Şekil 4. 1. $\text{NaBH}_4$ 'ün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları. ....	47
Şekil 7. 1. İyodometrik analiz yönteminde izlenen yol.....	90
Şekil 7. 2. a) Hach DR/4000U tipi UV cihazı, b) standart kuvarts küvetler .....	94
Şekil 7. 3. Fosfotungstik asit ile indirgenen alkali $\text{NaBH}_4$ -heteropoli mavi çözeltisinin pH=7'de verdiği absorbands spektrumu. ....	94
Şekil 7. 4. Spektrofotometrik analiz yönteminde izlenen yol .....	95
Şekil 7. 5. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler-1.....	102
Şekil 7. 6. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler-2.....	102
Şekil 7. 7. İnert ortamda numune hazırlayabilmek için pleksi-glastan imal edilen düzenek.....	104
Şekil 7. 8. $\text{NaBH}_4$ üretimi deney sistemi.....	111
Şekil 7. 9. $\text{NaBH}_4$ sentezi akım şeması .....	113
Şekil 7. 10. Oda sıcaklığında, 25 bar hidrojen gazı reaktöre verilerek yapılan deney .....	115
Şekil 7. 11. 25 bar hidrojen gazının $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilerek yapılan deney.....	116
Şekil 7. 12. Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler.....	116
Şekil 7. 13. Kademeli ısıtma işlemi ile yapılan deney .....	119
Şekil 8. 1. İyodometrik titrasyon yöntemi için elde edilen miktara bağlı kalibrasyon doğrusu .....	128

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8. 2. UV cihazı ile yapılan spektrofometrik analiz yöntemi için elde edilen kalibrasyon doğrusu .....	135
Şekil 8. 3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün doğrusal taramalı voltamogramı.....	137
Şekil 8. 4. $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$ M $\text{NaBH}_4$ için Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı.....	137
Şekil 8. 5. $1 \times 10^{-4}$ – $9 \times 10^{-4}$ M $\text{NaBH}_4$ için Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı.....	138
Şekil 8. 6. a) $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$ M, b) $10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$ M ve c) $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$ M $\text{NaBH}_4$ içeren çözelti için çizilen voltametik yöntem kalibrasyon grafiği .....	139
Şekil 8.7. $\text{NaBH}_4$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ karışımı için, Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak elde edilen doğrusal tarama voltamogramı .....	141
Şekil 8. 8. Değişen miktarlarda hazırlanan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ karışımı için kalibrasyon grafiği .....	141
Şekil 8. 9. Değişen miktarlarda hazırlanan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ karışımı için kalibrasyon grafiği (Ag/AgCl-Pt-Au elektrodlar ile).....	142
Şekil 8. 10. % 50 molce fazla $\text{CaH}_2$ (6 mol) ve 1 mol $\text{SiO}_2$ eklenmesi ile Argon atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrasında elde edilen ürünün XRD görünümü .....	145
Şekil 8. 11. % 50 molce fazla $\text{CaH}_2$ (6 mol) ve 1 mol $\text{SiO}_2$ eklenmesi ile Ar atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrası, $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterleme sonucu elde edilen ürünün XRD görünümü.....	146
Şekil 8. 12. % 50 molce fazla $\text{CaH}_2$ (6 mol) ve 1 mol $\text{SiO}_2$ eklenmesi ile Argon atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrasında $800^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterleme sonucu elde edilen ürünün XRD görünümü .....	146
Şekil 8. 13. Molce % 50 fazla $\text{CaH}_2$ kullanıldığında ( $6 \text{CaH}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6 \text{SiO}_2$ ) $\text{NaBH}_4$ eklenmeden ve eklenerek elde edilen ürünlerin XRD analizleri .....	147
Şekil 8. 14. Dikey fırın için sıcaklık kalibrasyon doğrusu.....	150

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8. 15. 25 bar hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında (25°C) verilmesiyle 400°C'de yapılan deney .....	151
Şekil 8. 16. Stokiyometrik tepkime şartlarında 25 bar hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında verilmesiyle 550°C'de yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	152
Şekil 8. 17. 25 bar hidrojen gazının reaktöre 400°C'de verilmesiyle 550°C'de yapılan deney .....	153
Şekil 8. 18. 25 bar hidrojen gazının reaktöre 400°C'de verilmesiyle 550°C'de tepkimesinden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	153
Şekil 8. 19. Kütlece Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Mg = 1:1 oranında (fazla Mg) kullanarak, 25 bar hidrojen gazının reaktöre 25°C'de (YSBKR12) ve 400°C'de (YSBKR35) verilmesiyle 550°C'de yapılan tepkime sonucu elde edilen ürünlerin orijinal NaBH <sub>4</sub> 'ün XRD görünümü ile karşılaştırılması.....	155
Şekil 8. 20. Stokiyometrik oranda ve fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C'de reaktöre verilmesiyle 550°C (YSBKR44), 600°C (YSBKR47) ve 650°C'de (YSBKR49) yapılan kademeli ısıtma işleminden elde edilen ürünlerin orijinal NaBH <sub>4</sub> ile karşılaştırılmalı XRD görünümleri .....	157
Şekil 8. 21. Tepkimeye Mg eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi .....	158
Şekil 8. 22. Stokiyometrik miktarda Mg eklenmesi ile yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü (hidrojen gazı 400°C'de reaktöre verilmiş ve 550°C'de 4 saatlik tepkime).....	160
Şekil 8. 23. Molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü (hidrojen gazı 400°C'de reaktöre verilmiş ve 550°C'de 4 saatlik tepkime).....	161
Şekil 8. 24. Stokiyometrik miktarda Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında fazla Mg eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi.....	162
Şekil 8. 25. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında, molce % 25 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	163

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8. 26. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında, molce % 75 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	163
Şekil 8. 27. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ekstraksiyon ürününün XRD görünümü.....	164
Şekil 8. 28. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün ekstraksiyonu sonrası kalan katının XRD görünümü.....	165
Şekil 8. 29. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında fazla Mg eklenmesi gerçekleştirilen tepkimelerden elde edilen ürünlerin XRD görünümleri.....	166
Şekil 8. 30. Molce % 100 fazla Mg varlığında Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi .....	167
Şekil 8. 31. % 25 fazla Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında ve molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü.....	168
Şekil 8. 32. % 75 fazla Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında ve molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	168
Şekil 8. 33. Stokiyometrik Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün ekstraksiyonu sonrası kalan katının XRD görünümü .....	169
Şekil 8. 34. Molce % 100 fazla Mg varlığında tepkimeye NaOH eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi.....	170
Şekil 8. 35. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik NaOH eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	171
Şekil 8. 36. Molce % 50 fazla Mg varlığında stokiyometrik NaOH eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	172
Şekil 8. 37. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik Na <sub>2</sub> O ve Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eklenmesinin NaBH <sub>4</sub> üretim verimine etkisi.....	173

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 8. 38. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik $\text{Na}_2\text{O}_2$ eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü.....	174
Şekil 8. 39. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik $\text{Na}_2\text{O}$ eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü...	175
Şekil 8. 40. Molce % 100 fazla Mg varlığında bazı Na bileşikleri ve bunların ikili karışımları ile tepkimenin $\text{NaBH}_4$ üretim verimine etkisi .....	176
Şekil 8. 41. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	177
Şekil 8. 42. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{O}$ ) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	178
Şekil 8. 43. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda (% 20 fazla ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ )) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü .....	178
Şekil 8. 44. Fazla Mg varlığında $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaOH}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{O}_2$ bileşiklerine.....	180
Şekil 8. 45. % 100 fazla Mg ile sadece susuz boraks ile yapılan tepkime sonucu elde edilen $\text{NaBH}_4$ için maliyet dağılımı.....	184



**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 2. 1. Bor cevheri.....	5
Resim 7. 1. Bilgisayar kontrollü CH Instruments 660 B model potansiyotat.....	96
Resim 7. 2. Basit bir hücre düzeneği ve 10 mL'lik BAS C3 tipi hücre.....	97
Resim 7. 3. Cam hücrenin üstten görünüşü, karşıt, referans ve çalışma elektrodlarının konumları ve elektrod ara bağlantı kabloları.....	97
Resim 7. 4. Analizi yapılacak numunenin konulduğu cam hücre ve elektrotların ....	98
Resim 7. 5. İnert argon atmosferinde sinterleme işleminin yapıldığı yatay tüp .....	103
Resim 7. 6. İnert ortamda numune hazırlayabilmek için pleksi-glastan imal edilen düzenek .....	104
Resim 7. 7. a) Reaktörün fırın içerisindeki durumu; b) Deneysel düzenek; c) Reaktör, kapağı, koruyucu dış kapağı ve d) Kullanılan contalar .....	112
Resim 8. 1. Ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen beyaz renkli, katı ürünlerden bazılarının resimleri .....	182

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>A</b>	Akım
<b>atm</b>	Atmosferik basınç
<b>C, M</b>	Derişim
<b>C<sub>p</sub></b>	Isı kapasitesi
<b>f</b>	İnfrared ışını frekansı
<b>g</b>	Gram
<b>G</b>	Gibbs serbest enerjisi
<b>G<sup>o</sup></b>	Standart koşullarda Gibbs serbest enerjisi
<b>G<sup>o</sup><sub>f</sub></b>	Gibbs serbest oluşum enerjisi
<b>I</b>	Pik şiddeti
<b>m</b>	Kütle
<b>MA</b>	Molekül ağırlığı
<b>n</b>	Mol
<b>N</b>	Normalite
<b>°C</b>	Sıcaklık
<b>P</b>	Basınç
<b>S</b>	Entropi
<b>t</b>	Tesir değeri
<b>V</b>	Hacim
<b>x</b>	Bileşenlerin kütlece yüzdesi
<b>λ</b>	Dalga boyu
<b>μ</b>	Doğrusal zayıflık katsayısı
<b>ρ</b>	Yoğunluk

**Kısaltmalar****Açıklama****CV**

Döngüsel voltametri

**DPT**

Devlet Planlama Teşkilatı

**EDA**

Etilendiamin

**EDTA**

Etilendiamin tetra asetik asit

**FTIR**

Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

**IPA**

İzopropil amin

**MTA**

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü

**ÖİK**

Özel İhtisas Kurulu

**THF**

Tetra hidrofuran

**UV**

Ultraviyole

**YSBKR**

Yüksek sıcaklık ve basınçlı kesikli reaktör

**XRD**

X-Işını Kırınımı

## 1. GİRİŞ

Fosil yakıt rezervlerinin gün geçtikçe azalması, yakıtların kullanımı ile oluşan hava ve çevre kirliliği, enerji üretimi alanındaki araştırmaların temiz, yenilenebilir ve alternatif enerji üreten kaynaklar üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur.

Tüm dünyada bu alternatif enerji kaynaklarının değerlendirilmesinde hidrojen öne çıkmıştır. Hidrojen üretimi, depolanması ve taşınması, yakıt pili geliştirilmesi konularındaki çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Bu alanlardaki çalışmalarda, sodyum borhidrürün ( $\text{NaBH}_4$ ) yüksek hidrojen taşıma özelliğinden dolayı diğer alternatiflere göre öneminin arttığı görülmektedir. Gelişmekte olan hidrojen depolama ve üretim teknolojisinde borhidrürlü malzemelerin alternatif bir hidrojen kaynağı olarak kullanılması, özellikle de doğrudan borhidrürlü yakıt hücrelerinde (DBFC) kullanımı, çalışmaların ve araştırmaların yoğun olarak devam ettiği bir alandır. Hidrojen üretiminde ve yakıt hücrelerinde sodyum borhidrürün yaygın olarak kullanımını arttırabilmek için uygun ve daha ekonomik yöntemlerle borhidrür üretimi şarttır. Bu kapsamda borhidrürlü bileşiklerin sentez çalışmaları önem kazanmaktadır.

Dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip olan Türkiye bor rezervlerinin kalitesi ve miktarı ile dünyanın en önde gelen ülkesidir. Türkiye'de zengin bor yataklarının yaygın olarak kullanılabilmesi ve yeni enerji sistemlerinin değerlendirilmesine olanak sağlanması için, ülkemizde  $\text{NaBH}_4$  gibi önemli kimyasalların üretilmesi önemlidir. Bor rezervlerimizden uygun olan bor kaynağının kullanımıyla,  $\text{NaBH}_4$  üretimi ve ülkemizde gelişmekte olan alternatif hidrojen depolama/üretim teknolojisinde kullanılması çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Böylece, Türkiye'nin zengin bor yataklarını yaygın olarak kullanacak olan yeni enerji sistemlerinin değerlendirilmesine olanak sağlanacaktır.

Bu çalışmada  $\text{NaBH}_4$  üretimi için deneysel çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, bor kaynağı olarak susuz borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) bilyeli öğütücüde  $\text{CaH}_2$  ve

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile mekanik alaşımlama işlemine tabi tutularak üretim gerçekleştirilmiştir. Daha sonra yüksek basınç ve sıcaklıkta, hidrojen gazı varlığında üretim gerçekleştirilmesi amacıyla yeni bir reaktör sistemi tasarlanmış ve susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), magnezyum (Mg) ve 25 bar basıncında hidrojen gazı varlığında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında ve  $400^\circ\text{C}$ 'de verilmesiyle  $400\text{-}650^\circ\text{C}$  tepkime sıcaklıklarında üretim gerçekleştirilmesi; hidrojen gazının reaktöre  $400^\circ\text{C}$ 'de verilmesiyle 2 saat, 3 farklı tepkime sıcaklığında ( $550, 600$  ve  $650^\circ\text{C}$ ) 2 saat olmak üzere toplam 4 saatlik, basamaklı ısıtma işlemi ile; stokiometrik miktarlarda ve fazla Mg kullanılmasının etkisi; ayrıca  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Al eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimine etkisi deneysel olarak araştırılmıştır.

$\text{NaBH}_4$ 'ün saflaştırılması kadar analiz yöntemleri de ayrı bir öneme sahiptir. Sodyum borhidrür miktar tayini için; iyodometrik, UV-spektrofotometrik ve voltametrik yöntem olmak üzere 3 farklı yöntem ile miktar tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saf  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak kalibrasyon çalışmaları yapılmış daha sonra sentezlenerek deneysel olarak üretilen  $\text{NaBH}_4$  analizleri yapılmıştır. Elde edilen katı ürün içerisinde  $\text{NaBH}_4$  amonyak çözeltisi kullanılarak saflaştırılmış,  $\text{MgO}$  ve diğer yan ürünler filtrasyon işlemi ile çözeltiden ayrılmıştır. Daha sonra çözeltideki amonyak buharlaştırılarak katı, toz halde ve beyaz renkli  $\text{NaBH}_4$  ürün olarak elde edilmiştir. Üretilen  $\text{NaBH}_4$  miktarı, gravimetrik olarak ve iyodometrik analiz yöntemi ile hesaplanarak buradan da tepkime verimi belirlenmiştir. Ürünlerin FTIR ve XRD analizleri yapılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Türkiye bor madeninin dünyadaki en büyük rezerv ülkesidir. Dünya pazarında ülkemizin payını arttırmak için devlet, sanayii ve üniversiteler arası işbirliğinin geliştirilmesi gerekmektedir. Üniversitelere bu noktada büyük sorumluluklar düşmektedir. Araştırma ve geliştirme çalışmaları, laboratuvar çalışmalarının yanı sıra varolan ve bilinen bazı proseslerin geliştirilmesi ve pilot ölçekte bilimsel çalışmalar yapılması, yeni teknolojilerin takip edilerek araştırmalara yön verilmesi üniversitelerin sorumluluğundadır. Dolayısıyla Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilen bu doktora çalışması ile bor

madenlerimizin enerji ve hidrojen teknolojisi gibi önemli bir alanda kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan tüm çalışmalar sorumluluk bilinci ve hassasiyet ile gerçekleştirilmiştir.

## **2. BOR MADENİ ve KULLANIM ALANLARI**

Bor, ilk bakışta beyaz bir kayayı andıran, çok sert ve ısıya dayanıklı bir madendir. Doğada serbest halde değil, tuz olarak bulunmaktadır ve ülkemizde bulunan borun kalitesi diğerlerine göre daha yüksektir. Toprağın 40 m altında bulunan borun işlenmesi de, diğer elementlere az karıştığı için kolaydır. Maden ürünlerinin diğer sektörleri besleyen temel girdi olarak önemli bir rol oynaması sebebiyle ülkelerin ekonomik kalkınmalarında madenler son derece önemli bir yere sahiptir.

Gelişmiş ülkelerde sahip olunan maden kaynaklarıyla bu kaynakların ülke ekonomisine kazandırılması ve değerlendirilmesi arasında doğrudan bir ilişki vardır. Coğrafya itibarıyla dünyanın son derece stratejik bölgesinde olan ülkemizde çok çeşitli madenler bulunmaktadır. Bu madenler içerisinde rezerv ve üretim kapasitesi bakımından dünyada söz sahibi olduğumuz en önemli madenimiz bor cevherleri olup ülkemiz dünya bor rezervinin % 72'sine sahiptir. Dünya toplam bor rezerv miktarında 2008 yılında önemli bir değişim kaydedilmemiştir. Türkiye % 72'lik pay ile ilk sırada yer alırken, onu % 8 pay ile Rusya ve % 7 pay ile ABD takip etmektedir. Dünya bor üretim kapasitesinin 2008 yılında bir önceki yıla göre bir miktar artarak brüt bazda 4,65 milyon ton seviyelerine ulaştığı, dünya fiili bor üretiminin ise 2008 yılında yaklaşık 4,26 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir [Eti Maden, 2008].

### **2.1. Bor ve Bor Mineralleri**

Kökeni Arapça da Buraq/Baurach ve Farsça da Burah kelimelerinden gelen ve simgesi (B) olan borun atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve ergime noktası  $2190 \pm 20^{\circ}\text{C}$  olup, periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer almaktadır. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac ve Jacques Thenard ile Sir Humphry Davy tarafından bor oksitin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Yer kabuğunda toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan kristal ya da amorf yapıdaki bor

miktarı ortalama 10 ppm mertebesindedir. Doğada bulunan bor, kütle numaraları 10 (% 19,8) ve 11 (% 80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır.



Resim 2. 1. Bor cevheri

Bor doğada serbest olarak bulunmaz. Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) içeren doğal bileşiklerdir. Bor elementi, doğada değişik oranlarda bor oksit ( $B_2O_3$ ) ile 230'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına karşın; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunur. Çizelge 2.1'de ticari öneme sahip olan bor mineralleri verilmiştir.

Çizelge 2. 1. Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri [Eti Maden, 2008]

Mineral adı	Formülü
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$
Propertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$
Hidroborasit	$CaMgBO_{11} \cdot 6H_2O$
Sasolit (Doğal B. Asit)	$H_3BO_3$

Dünya kolemanit rezervinin tamamına yakını ülkemizde bulunmaktadır. Bu mineraller topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme gibi fiziksel



işleme tabi tutularak zenginleştirilir (derişik bor) ve daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür. İfade kolaylığı açısından bu ürünlerin tamamı “Bor” olarak adlandırılmaktadır.

Ülkemizde bulunan bor mineralleri yapılarında bulunan kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerine göre sınıflandırılırlar. Sodyum kökenli olanları tinkal, kalsiyum kökenli olanları kolemanit, sodyum-kalsiyum kökenli olanları ise üleksit olarak isimlendirilir [Eti Maden, 2008].

*Boraks (Tinkal),  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ :* Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. Ancak içindeki bazı maddeler nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde de bulunabilir. Sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı 1,7,  $B_2O_3$  içeriği % 36,6 dir. Tinkal suyunu kaybederek kolaylıkla tinkalkonite dönüşebilir. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından üretilmektedir.

*Kernit (Razorit),  $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ :* Tabiatta renksiz, saydam uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller şeklinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95 ve  $B_2O_3$  içeriği % 51'dir. Soğuk suda az çözünür. Kırka'da Na-borat kütlelerinin alt seviyelerinde yer alır. Dünya'da ise Arjantin ve ABD'de bulunur.

*Kolemanit,  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ :* Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5, özgül ağırlığı 2,42'dir.  $B_2O_3$  içeriği % 50,8'dir. Suda yavaş, asitte (HCl) hızla çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Türkiye'de Emet, Bigadiç ve Kestelek'de, dünyada ise A.B.D.de bilinen birçok yatak vardır.

*Üleksit,  $NaCaB_3O_9 \cdot 8H_2O$ :* Tabiatta masif, karnıbahar şeklinde, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı, beyaz rengin tonlarındadır. İpek parlaklığında olanları da vardır. Genelde kolemanit, hidroboraksit ve probertit ile birlikte teşekkül etmiştir.  $B_2O_3$  içeriği % 43'tür. Ülkemizde Kırka, Bigadiç ve Emet yörelerinde, dünyada ise Arjantin'de bulunmaktadır.

*Probertit, NaCaB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>.5H<sub>2</sub>O*: Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksit ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te tekdüze tabakalı birincil olarak ve Doğanlar, İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak oluşmuştur.

*Pandermit (Priseit), Ca<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>19</sub>.7H<sub>2</sub>O*: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 49,8'dir. Beyaz renkte ve masif olarak oluşmuş olup kireçtaşına benzer. Ülkemizde Sultançayırı ve Bigadiç bölgesindeki yataklarında gözlenmektedir.

*Hidroborasit, CaMgB<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.6H<sub>2</sub>O*: Bir merkezden ışınal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönelmiş ve birbirini kesen kümeler halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 50,5'tir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı ve kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) kolemanit, üleksit, probertit, tunalit ile birlikte bulunur. Ülkemizde en çok Emet, Doğanlar, İğdeköy yörelerinde ve Kestelek'te oluşmuştur.

## 2.2. Bor Rezervleri

Ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde daha çok Türkiye, ABD, Arjantin, Rusya, Kazakistan, Çin, Bolivya, Peru ve Şili'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yoğun olan bazı bölgelerinde bulunmaktadır. Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler Çizelge 2.2'de verilmiştir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D' de olup dünya ticari bor rezervleri 3 bölgede toplanmaktadır.

- ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü"
- Güney Amerika da yer alan "And Kemerı"
- Türkiye' nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı"

Çizelge 2. 2. Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler [Eti Maden, 2008].

Mineral adı	Formülü	% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,6	Türkiye (Kırka, Emet, Bigadiç), A.B.D
Kernit (Razorit)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .4H <sub>2</sub> O	51,0	Türkiye (Kırka), A.B.D., Arjantin
Kolemanit	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> .5H <sub>2</sub> O	50,8	Türkiye (Emet, Bigadiç, Küçükler), A.B.D
Üleksit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .8H <sub>2</sub> O	43,0	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), Arjantin
Propertit	NaCaB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O	49,6	Türkiye (Kestelek, Emet), A.B.D
Pandermit (Priseit)	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	49,8	Türkiye (Sultançayır, Bigadiç)
Borasit	Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl	62,2	Almanya
Szaybelit	MgBO <sub>2</sub> (OH)	41,4	B.D.T. (Eski S.S.C.B.), Kazakistan, Çin
Hidroborasit	CaMgBO <sub>11</sub> .6H <sub>2</sub> O	50,5	Türkiye (Emet)
Datolit	Ca <sub>2</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub> . 2H <sub>2</sub> O	26, 7	Kazakistan-Rusya
Sasolit (Doğal B. Asit)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56, 3	İtalya

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı şöyledir;

Rio Tinto firmasının 2008 yılı faaliyet raporunda ifade edildiğine göre, Kuzey Amerika'da RT Borax tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Boron (Kramer) yataklarında toplam rezerv B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 21,3 milyon ton olarak verilmektedir. Tinkal tenörü % 25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kernit tenörü ise % 50-51 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür.

Fort Cady tarafından çözültü madenciliği yöntemi ile işletilen Fort Cady Bor Yatağı Movaje çölünde yer almakta olup % 6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü 150 milyon ton kolemanit cevheri içermektedir. Düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. 2006 yılı başındaki toplam rezerv B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazında 9,5 milyon ton olarak verilmektedir.

ABC tarafından yeraltı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Death Valley Bor Yatakları kolemanit, üleksit ve propertit içerir. Ortalama % 18-24 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörlü 18

milyon ton tuvönan bor cevheri rezervi olup 2006 yılı başındaki toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında 3,5 milyon ton olarak verilmektedir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır.

Güney Amerika ülkelerindeki bor yataklarının en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise bu yatakların And dağlarının ortalama 4 000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür.

Bölgede bor rezervlerinin büyük bir kısmını üleksit oluşturmaktadır. Şili'de 4250 m yükseklikte bulunan Salar de Surire bor cevheri yatağı 1,5 milyar ton tuvönan ( $B_2O_3$  bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yatağıdır. Salar de Carcote ve Salar de Ascotan (Kuzey Şili) 7 milyon ton, Laguna Salinas (Peru) 2,5 milyon ton ve Salar de Uyuni (Bolivya) 5,5 milyon ton  $B_2O_3$  bazında üleksit rezervine sahiptir.

Tincalayu (Arjantin) 284 bin ton  $B_2O_3$  bazında tinkal ve kernit rezervine, Loma Blanca (Arjantin) 3 milyon ton  $B_2O_3$  bazında tinkal, kernit ve inyonit rezervine sahiptir.

Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikatlardan oluşmuştur. Bu cevherler genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır.

Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama  $B_2O_3$  tenörü % 8-9 dur. Başta Yingkou olmak üzere Çin deki askarit yatakları 25 milyon ton tuvönan cevher içermekte olup 2006 yılı başındaki toplam rezerv  $B_2O_3$  bazında 2 milyon ton olarak verilmektedir.

Qaidan (Çin) bor yatakları 4 000 m yükseklikte bulduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler.

JSC Bor tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen ve bilinen en önemli datolit bor yatağı Dalnegorsk (Rusya) bölgesinde yer almaktadır. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenörü % 8-9'dur.

Rezerv ömürlerine baktığımızda durum çok daha çarpıcıdır. Görünür ekonomik rezerv bazında dünya tüketimini tek başına karşılama süresi yönüyle ülkemizin bor yatakları şu anda US Borax kontrolündeki rezervlerin yaklaşık 7 katı olup, analistlere göre son yıllardaki tüketim artış hızı da dikkate alındığında 80 yıl sonra ülkemiz yataklarının dünyada tek bor kaynağı olma olasılığı çok yüksektir. Bor ve bor ürünleri ile ilgili olarak günümüzde dünyada bir rezerv sorunu bulunmamaktadır. Bu nedenle, büyük rezervlere sahip olmak kendi başına bir anlam ifade etmemektedir. Bu rezervden sağlanacak yararın en üst seviyeye çıkarılabilmesinin şartlarını oluşturmak çok daha önem kazanmaktadır.

Sonuç olarak, Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye % 72'lik pay ile ilk sıradadır (Çizelge 2.3). Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

Çizelge 2. 3. Dünya 2008 Yılı Bor Rezervleri (Bin Ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [Eti Maden, 2008]

Ülke	Görünür Ekonomik Rezerv	Muhtemel Olanaklı Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam Rezervdeki Pay (%)
Türkiye	22 7000	624 000	851 000	72,20
A.B.D.	40 000	40 000	80 000	6,80
Rusya	40 000	60 000	100 000	8,50
Çin	27 000	9 000	36 000	3,10
Arjantin	2 000	7 000	9 000	0,80
Bolivya	4 000	15 000	19 000	1,60
Şili	8 000	33 000	41 000	3,50
Peru	4 000	18 000	22 000	1,90
Kazakistan	14 000	1 000	15 000	1,30
Sırbistan	3 000	0	3 000	0,30
TOPLAM	369 000	807 000	1 176 000	100,00

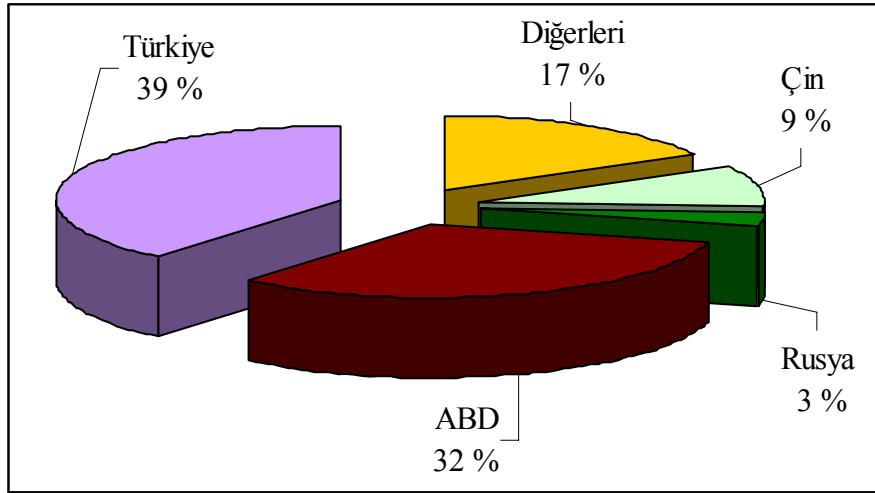
### 2.2.1. Dünya bor üretim kapasiteleri ve fiili üretimler

Dünya bor üretim kapasitesinin 2008 yılında bir önceki yıla oranla bir miktar artarak 2,14 milyon ton B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4,65 milyon ton) seviyelerine ulaştığı tahmin edilmektedir. Dünya bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasitesi 3 435 000 ton/yıl olup Türkiye'nin toplam içindeki payı % 39'dur.

Dünya bor üretim kapasitesinin 2008 yılında bir önceki yıla göre bir miktar artarak brüt bazda 4,65 milyon ton seviyelerine ulaştığı, dünya fiili bor üretiminin ise 2008 yılında yaklaşık 4,26 milyon ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir [ETİ Maden, 2008].

Fiili bor üretiminde, bor oksit bazında, yaklaşık olarak Avrupa (Türkiye) % 39 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu Kuzey Amerika (ABD) % 36, Güney Amerika (Şili, Arjantin, Peru ve Bolivya) % 15 ve Asya (Rusya, Çin ve Hindistan) % 12 payla takip etmiştir.

Şekil 2.1’de 2008 yılında brüt bazda dünya bor üretiminin ülkeler bazında dağılımı verilmektedir. Eti Maden 2008 yılında brüt bazda dünya bor üretiminin % 39’unu gerçekleştirmiştir.



Şekil 2. 1. Dünya Bor Üretiminin Ülkeler Göre Dağılımı (Brüt bazda, %) [Eti Maden, 2008].

Ülkemiz, dünya bor rezervlerinin en büyük kısmına sahip olmakla beraber borlarımız içinde istenmeyen safsızlıkların (kullanıldığı alanlarda son ürünlerin karakterlerini olumsuz olarak etkilediği için) çok düşük olmasının sağladığı nitelikten dolayı tercih sebebi olmasının yanısıra, açık işletmeciliğin getirdiği maliyet avantajlarına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır. Bor rezerv ve üretimindeki bariz avantajlarımıza karşın dünya bor ticaretinden aldığımız pay oldukça düşündürücüdür. Bugün Eti Holding, dünya bor pazarında rekabet içinde bulunduğu ABD’de yerleşik US Borax firması ile birlikte stratejik bir konumda bulunmaktadır. Dünya başlıca bor üreticileri ve üretimi Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2. 4. Dünya Başlıca Bor Üreticileri [Eti Maden, 2008]

Firma Adı	Ülke
Eti Maden İşl. Gen. Müd.	Türkiye
Rio Tinto Us Borax (Borax Argentina üretimi dahil)	ABD
Devlet Organizasyonları	Çin
JSC Bor	Rusya
Searles Lake Valley Co (IMC Global)	ABD
Quilborax	Şili
Sucersal Argentina	Arjantin
SQM Salar	Şili
Inka Bor	Peru

### 2.2.2. Türkiye Bor Rezervleri

Eti Maden bünyesinde bulunan 5 İşletme Müdürlüğünde Derişik kolemanit/üleksit, bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanit) üreterek iç ve dış piyasalara sunmaktadır. Satılık derişik bor üretiminin tamamı Emet, Bigadiç ve Kestelek'te yapılmaktadır. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin üretimi ise çoğunlukla Kırka'da olmak üzere Bandırma ve Emet'te yapılmaktadır. Satılık derişik borlarda en fazla üretim payına kolemanit; bor kimyasallarında ise boraks pentahidrat ve borik asit sahiptir. 1998 yılından itibaren öğütülmüş kolemanit, 2006 yılından itibaren bor oksit, 2008 yılından itibaren de kalsine tinkal ve susuz boraks üretimine başlanmıştır.

Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve kolemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ek olarak, Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi varolup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları aşağıda verilmektedir.



Çizelge 2. 5. Eti Maden mineral bazında rezerv miktarları [Eti Maden, 2008].

Cevher	Tenör, %	Toplam, Bin ton	Pay, %
Kolemanit	28,40	644 000	76
Üleksit	29,00	14 000	2
Tinkal	25,80	193 000	22
TOPLAM	27,78	851 000	100

Eti Maden'in yıllık toplam derişik bor kapasitesi 2 450 000 ton ve bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler kapasitesi 1 272 000 ton/yıl'dır. Ancak üretilen derişik borun büyük bir kısmı bor kimyasalları üretiminde girdi olarak kullanılmaktadır. Eti Maden; bor kimyasallarında 600 000 ton/yıl boraks pentahidrat, 300 000 ton/yıl öğütölmüş kolemanit, 215 000 ton/yıl borik asit, 115000 ton/yıl boraks dekahidrat/penta, 2 000 ton/yıl Bor Oksit, üretim kapasitesine sahiptir.

### 2.3. Bor Ürünleri

21. yüzyılın madeni olarak da adlandırılan bor mineralleri cam endüstrisinden, sabun ve deterjanlara, gübre ve tarımsal ilaçlardan alev dayanıklı malzemelere, elektronik, yüksek enerji yakıtı ve nükleer uygulamalar gibi çok farklı sektörlerde 250 çeşide ulaşan endüstriyel ürünler ile sanayinin pek çok alanında kullanılmaktadır. Bor ürünleri "Rafine Bor Ürünleri" ve "Özel Bor Kimyasalları" olmak üzere ana olarak iki sınıfta toplanabilir. Özel bor kimyasalları, spesifik özellik arz eden kimyasal yapıları ile bir çok alan ve sektörde kullanılmaktadır.

#### 2.3.1. Rafine bor ürünleri

Başlıca rafine bor ürünleri boraks penhidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, susuz borik asit, sodyum perborat, sodyum metaborat, sodyum oksiborat'tır. Bor ürünleri doğada bulunan değişik bor cevherlerinden elde edilebilmekte olup, Türkiye'de Bandırma ve Kırka'daki tesislerde üretilmektedir. Emet'teki borik asit tesisinin devreye alınması ile bir üçüncü işletmede de rafine bor üretimine başlanmıştır. Borun çok sayıda bileşği olmakla beraber teknik olarak büyük

miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Sanayide kullanılmak üzere ya da laboratuvar araştırmaları için üretilen diğer bor ürünleri ise genellikle bu 5 ana bileşikten üretilirler.

1. Borik Asit ( $H_3BO_3$ )
2. Boraks Dekahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ )
3. Boraks Pentahidrat ( $Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$ )
4. Susuz Boraks ( $Na_2B_4O_7$ )
5. Bor oksit ( $B_2O_3$ )

Bunlara ek olarak sodyum perborat ( $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3 H_2O$ )'dan da söz edilebilir. Bor madenlerinden tinkalin rafine edilmesi ile boraks, kolemanitin sülfürik asit ile tepkimesi sonucu borik asit, tinkalin ya da boraksın hidrojen peroksit ile tepkimesi sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir. Eti Holding'in üretim alanları içinde, ham cevherden rafine ürünlere geçiş şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2. 2. Ham cevherden rafine ürünlere geçiş

Ticari boyutta dünyada ve ülkemizde üretilen rafine bor ürünleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2. 6. Ticari Boyutta Dünyada Üretilen Rafine Bor Ürünleri  
[Eti Maden, 2008]

Ürün adı	Formülü	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Boraks Penhidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .5H <sub>2</sub> O	47,8
Boraks Dekahidrat	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> .10H <sub>2</sub> O	36,5
Susuz Boraks	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	69,3
Borik Asit	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,5
Susuz Borik Asit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,0
Sodyum Perborat	NaBO <sub>3</sub> .4H <sub>2</sub> O	22,0
Sodyum Metaborat	Na <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	64,2
Sodyum Oksiborat	Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	81,8

*Boraks Dekahidrat:* Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biri de disodyum tetraborat dekahidrat (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O) olarak da adlandırılan boraks dekahidrattır ve tabiatta tinkal minerali halinde bulunur. Molekül ağırlığı 381,4 g/mol, özgül ağırlığı 1,71 (20°C), oluşum ısısı -6268,4 kJ/mol'dür. Renksiz, monoklinik kristal yapısında bir tuzdur. Sulu çözeltileri yaklaşık, derişimden bağımsız olarak hafif alkali tepkime verir (pH = 9,2) doygun boraks çözeltisi 105°C'de kaynar.

*Boraks Pentahidrat:* Disodyum tetraborat pentahidratın (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O) molekül ağırlığı 291,35 g/mol, özgül ağırlığı 1,88, oluşum ısısı -4787,6 kJ/mol'dür. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Doymuş boraks çözeltisinin 60°C'nin üzerinde kristallenmesi ile oluşur.

*Borik Asit:* Borik asit (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği % 56,3, ergime noktası 169°C, özgül ağırlığı 1,44, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı 22,2 kJ/mol olan kristal yapılu bir maddedir oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına karşın, sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doygun çözeltiyi 80°C'den 40°C'ye soğutmak yeterli olmaktadır. Bor minerallerinden geniş ölçüde üretilen borik asit başlıca; cam, seramik ve cam yünü sanayinde kullanılmakta olup, kullanım alanları çok çeşitlidir. Borik asit, bor minerallerinin genel olarak sülfürik

asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. Türkiye’de borik asit üretimi başlıca; Bandırma’daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları İşletmeleri tarafından yapılmaktadır.

*Bor Oksit (Susuz Borik Asit):* Ticari bor oksit,  $B_2O_3$ ’tür ve genellikle % 1 su içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünümlüdür. Oda sıcaklığında higroskopiktir. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken  $B_2O_3$  kaybı artmaktadır. Cam üretim prosesinde, borik asit yerine bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde ve seramik kaplamalarda kullanılır. Ayrıca pek çok organik tepkimenin katalizörüdür. Pek çok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir.

*Sodyum perborat ( $NaBO_2.H_2O.3H_2O$ ):* Genellikle tetrahidrat yapısındadır. Perborat üretiminde % 33  $B_2O_3$  içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat, Bandırma’daki Etibor A.Ş. Boraks ve Asit Fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Sodyum perborat, ağartıcı etkisi dolayısıyla yaygın olarak sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

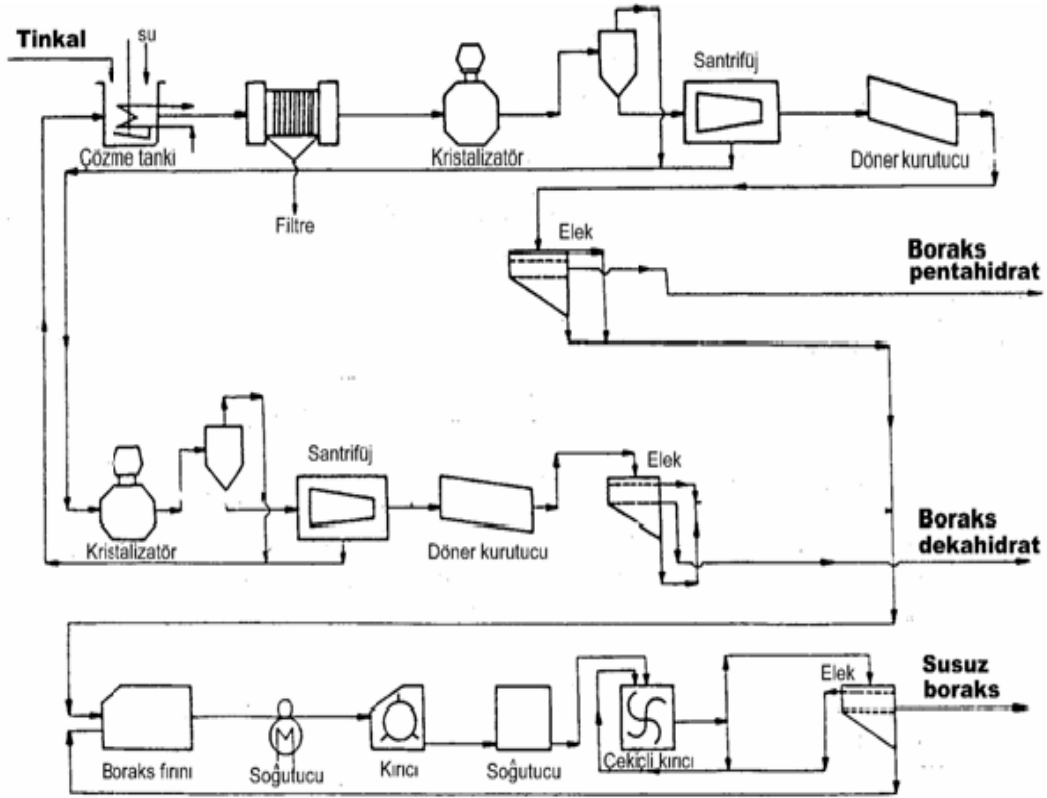
*Susuz Boraks ( $Na_2B_4O_7$ ):* Disodyum tetraborat molekül ağırlığı 201,27 g/mol, özgül ağırlığı 2,3, oluşum ısısı -3279,1 kJmol olan renksiz ve çok sert bir kristaldir. Kolay öğütülebilir kristalin bir kütle olarak bulunur. Ergime derecesi  $741^{\circ}C$ ’dir. Higroskopiktir ve boraks hidratin  $600-700^{\circ}C$ ’de dehidrasyonu ile kararlı yapıda susuz boraks üretimi sağlanabilmektedir. Susuz boraksın bileşiminde % 68,90  $B_2O_3$  ve % 30,70  $Na_2O$  bulunmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmanın ikinci aşamasında bor kaynağı olarak susuz boraks kullanılmasından dolayı burada susuz boraks ve üretimi ile ilgili daha detaylı bilgi verilmiştir.

Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber, susuz boraks ve boraks türevleri (boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat) Türkiye'de önemli ve endüstride büyük miktarlarda üretilen bor bileşikleri arasındadır [ETİ Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü Bor Sektör Raporu, 2008]. Susuz boraks ülkemizde Eti Maden İşletmeleri bünyesinde Eskişehir'de bulunan Kırka Bor İşletmesinde 1978 yılında üretilmeye başlanmıştır.

Türkiye'de boraks üretimi 1970 yılına kadar kolemanitten soda ve bikarbonat kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntem ekonomik olmadığı için 1970'de terkedilerek tinkalden üretime geçilmiştir. Bandırma Boraks Tesisi önce 20000 ton/yıl kapasite ile 1968'de kurulmuş, sonradan boraks dekahidrat üretim kapasitesi 65000 ton/yıl'a çıkarılmıştır. Kırka Bor Türevleri Tesisi 1984 yılında deneme çalışmalarına başlamıştır. Bu tesis, Kırka Konsantrator Tesisi'nden temin derişik ürünü işleyerek boraks pentahidrat, boraks dekahidrat ve susuz boraks üretecek kapasitededir.

Fabrika tinkal çözme, flokülasyon, pelet, filtre, kristalizatör, santrifüj, kurutucu ve torbalama bölümlerinden ibarettir (Şekil 2.3). Derişik tinkal bir nakil bandı vasıtasıyla pellet flokülasyon ünitesine beslenir. Ünite derişik tinkalin sıcak ana çözeltide çözünmesi, çözünmeyen katıların elenerek ayrılması, çözelti içindeki killerin polietilen oksit ye flokülant eklenmesiyle çöktürülerek pelletlenmesi, oluşturulan pelletlerin helezonda ayrılması ve ayrılan peletlerin sıkılarak katı halde atılması şeklindedir. Böylece boraks fabrikasının ihtiyacı olan tinkal çözeltisi daha yüksek verimle ve çevre kirliliği yaratılmadan üretilmektedir. Çözünen şarj çözeltisinin berrak kısmı filtrelerden geçirilir, kristallendirilme işlemi için kristalizatörlere gönderilir. Kristal boraks ana çözeltiden santrifüjlenerek ayrılır. Böylece boraks dekahidrat üretilmiş olunur.

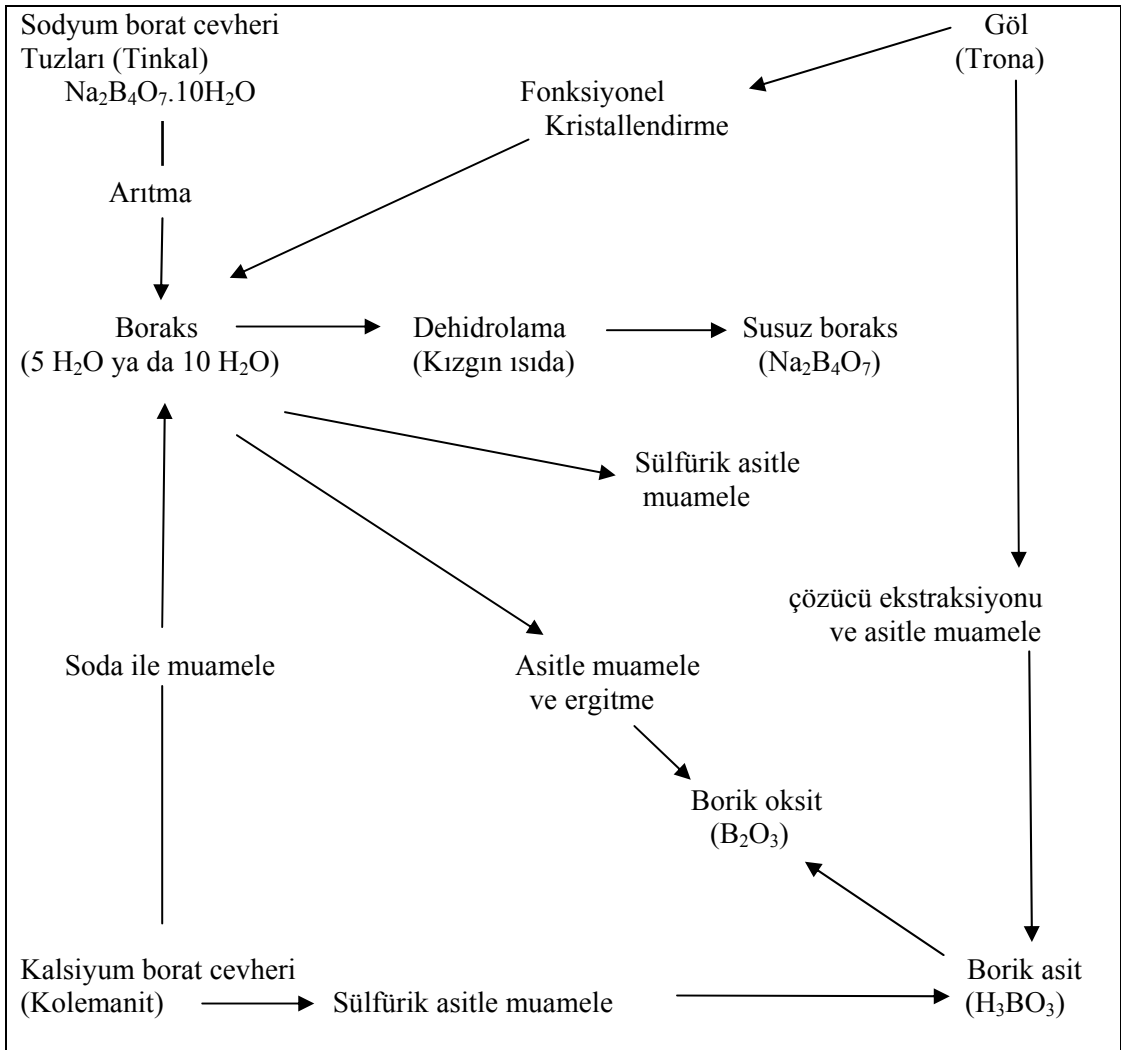


Şekil 2. 3. Boraks Dekahidrat, Pentahidrat ve Sussuz Boraks Üretimi Akım Şeması

Pelet Flokulasyon Ünitesi'nden elde edilen şarj çözeltilisinin bir kısmı filtrasyon işlemine tabi tutulup, deka üretimi için kristalizatörlere gönderilir. Bir kısmı ise penta reaktörüne alınır. Deka kristalizatöründe kristallendirilen boraks deka kristalleri, penta reaktörüne beslenerek penta oluşumunu sağlayacak derişimde yeni şarj hazırlanarak penta kristalizatörüne gönderilir. Burada kristal oluşum sıcaklığına düşürüldükten sonra oluşan kristaller ana çözeltiden santrifüjlenerek ayrılır. Rutubetli kristaller kurutmaya sevk edilir. Böylece boraks penta ve deka hidrat üretilmiş olur.

Üretilen boraks pentahidrat ile üretim sırasında meydana gelen standart dışı ürünler (boraks pentahidrat tozu) ayrıca boraks pentahidratın elek üstü ve elek altı ile, kurutucuların toz tutma ünitelerinde tutulan boraks tozları ve boraks dekahidrat kalsinatöründen elde edilen ürün, susuz boraks üretmek için ergitme fırınına, fırının değişik noktalarından beslenir. Ergitme fırınında 775°C'de boraks ergitilir ve erimiş susuz boraks elde edilir [Eti Maden, 2007].

Fırına beslenen boraks pentahidrat kristal suyunu tamamen kaybeder. Fırından  $770^{\circ}\text{C}$ 'de erimiş halde çıkan boraks, içten soğutmalı soğutma tamburuna gönderilir. Soğutma tamburundan  $480^{\circ}\text{C}$ 'de levha halinde çıkan susuz boraks levha kırıcıda kırılır. Levha kırıcıdan alınan susuz boraks, çelik konveyör paletinde  $100^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulur. Soğutulan susuz boraks çekiçli değirmende öğütülür ve 3 basamaklı elekte elenir. Elek üstü tekrar değirmene verilir. Elek altı ise eritme fırınına geri gönderilir. Elek ortası, susuz boraks ürünü olarak siloda toplanır. Ergimiş mamul soğutma tamburlarında soğutulup, kırılıp, elenerek, 1 mm ebatlı susuz boraks ürünü olarak satışa sunulur [Eti Maden, 2007]. Cevherden başlayarak boraks, borik asit ve borik oksit eldesi Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 4. Cevherden Boraks, Borik Asit ve Borik Oksit Eldesi

### 2.3.2. Özel bor ürünleri

Rafine bor ürünleri dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları vardır. Özel Bor ürünleri daha önce belirtilen ham rafine ürünlerden üretilirler.

En önemli özelliklerini ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile üretilmeleri oluşturmaktadır [DPT, ÖİK, 2008]. Başlıca özel bor kimyasalları aşağıda verilmiştir.

- Elementel Bor
- Bor Karbürleri
- İnorganik Borlar
- Bor Halidleri
- Fluoboratlara
- Borik Asit Esterleri
- Bor Hidrürleri
- Organik Bor Bileşikleri
- Bor-azot Bileşikleri
- Çinko Borat
- Metal Borürler.

Dünya bor pazarından daha büyük bir pazar hacmine sahip olan özel bor kimyasalları incelendiğinde, dünyada ticari değer taşıyan 300'den fazla özel bor kimyasallarının varolduğu ve bu ürünlerden ancak bazılarının yüksek pazar hacmine sahip oldukları görülmekle birlikte bunlardan özellikle sodyum borhidrür, bor triflorür, bor nitrür, çinko borat, bor karbür ve disodyum oktaborat tetrahidrat'ın gelecekte pazar hacimlerinin artma potansiyelinin yüksek olacağı değerlendirilmektedir.

Hidrojenin yakıt enerjisi olarak kullanılması yönünde yapılan çalışmalar ve gelişmeler dikkate alındığında, hidrojen enerjisi üretiminde kullanılma potansiyeli



yüksek ürünlerden biri olan sodyum borhidrürün gelecekteki tüketim potansiyeli, çok daha yüksek seviyelere çıkabilecektir.

Ülkemiz bor sanayinin geliştirilmesi için özel bor kimyasallarının mutlaka ülkemizde üretilmesi gerekmektedir. Bu çerçevede, yerli özel bir şirket tarafından bor karbür ve bor nitrür'ün deneme amaçlı üretimine başlamıştır.

Ülkemiz seramik sektöründe bor tüketiminin teşvik edilmesine yönelik olarak başlatılan çalışmaların sonucu olarak yurt dışından ithal edilen yıllık 50 milyon \$'lık ithalatı kesmek için yine yerli özel bir şirket tarafından 15000 ton/yıl kapasiteli özel frit üretimi için yatırım kararı alınmış ve 2005 yılında deneme üretimine başlanılmıştır.

*Elementel bor*, günümüzde askeri faaliyetler sırasında, aydınlatma amacıyla kullanılmaktadır.

*Bor karbür*, uç ürünler içinde en çok kullanılanlardan biridir. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri, elmasın sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve nötron absorpsiyon yeteneği vardır. Bu özellikleri sayesinde askeri araçları zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılır.

*Bor nitrür*, hegzagonal ve kübik sistemde kristalleşen bir bileşiktir. Hegzagonal bor nitrür, beyaz grafit olarak da tanımlanır. Oksidasyon direnci olan ve yüksek ısıya dayanan bir bor türevidir. Toz halindeki hegzagonal bor nitrür yüksek sıcaklıklarda yağlama malzemesi olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmas sertliğinde bir üründür. Suni elmas diye tanımlanabilmektedir. 1320°C'ye kadar özelliklerini korur. Çeşitli tür aşındırıcılarda elmasın yerini almaya başlamıştır.

*Ferrobör*, çeliği bor ile alaşımlandırma ve trafo çekirdeklerinde amorf malzeme olarak kullanılması en önemli kullanım alanını oluşturmaktadır. Nikelli ve kobaltlı bor alaşımları da yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılmaktadır. Bu

alaşımlardan üretilen teller EKG gibi cihazların sensörlerinin üretiminde tercih edilmektedir. Sıcak preste üretilen  $TiB_2$ , BN,  $B_4C$  kompozitleri başka malzemelerin sert TiBCN kompozitiyle kaplanmasında kullanılmaktadır.

*Bor hidrürler* ile detaylı bilgi Bölüm 3.1’de verilmiştir.

#### **2.4. Bor ve Ürünlerinin Kullanım Alanları**

Bor bileşiği olarak ilk tanınan ve kullanılan bileşik tinkal (sodyum tetraborat-boraks) bazı medeniyetlerce çok eski zamanlardan beri kullanılmıştır. Sümerler ve Etiler dönemlerinde metallerin yüzeyindeki oksit tabakasını çözme işlevi nedeniyle altın ve gümüş işletmeciliğinde lehim elemanı olarak, yine Mezopotamya ve Mısır medeniyetlerinde antiseptik olarak, Çin’de seramik ve cam üretiminde, Romalılarda arenaların tabanında dezenfektan olarak ve cam yapımında, Arap doktorların ise ilaç olarak boraks kullandığına dair kaynaklar bulunmuştur. Bu dönemlerdeki bor bileşenlerinin Tibet’ten getirildiği belirtilmekteyse de, Romalıların Anadolu kaynaklarını da kullanmış olmaları büyük bir olasılıktır. Özellikle II. Dünya Savaşı’ndan sonra bor kimyasının hızla gelişmesi sayesinde bugün hammadde, rafine ürün ve son ürün şeklinde en az 200’ünde alternatifsiz olmak üzere adeta beşikten mezara kadar diyebileceğimiz 250’yi aşkın kullanım alanı oluşmuştur [DPT, ÖİK, 2008]. Bor eklenmesi malzemelerin katma değerlerini olağanüstü derecede yükseltmekte ve bu nedenle bugün sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler bor kullanımını ve bora bağımlılığı artırmakta ve borun stratejik mineral olma özelliği giderek daha da belirginleşmektedir.

Bor bileşikleri genellikle, deterjan yapımında, tarımda, emaye-sır yapımında, borosilikat camların üretiminde, tekstil tipi cam elyafı ve yalıtım tipi cam elyafı yapımında kullanılmaktadır. Bunların kullanım yüzdeleri, Şekil 2.5’de görülmektedir. Çok çeşitli sektörlerde (Çizelge 2.7) kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır.

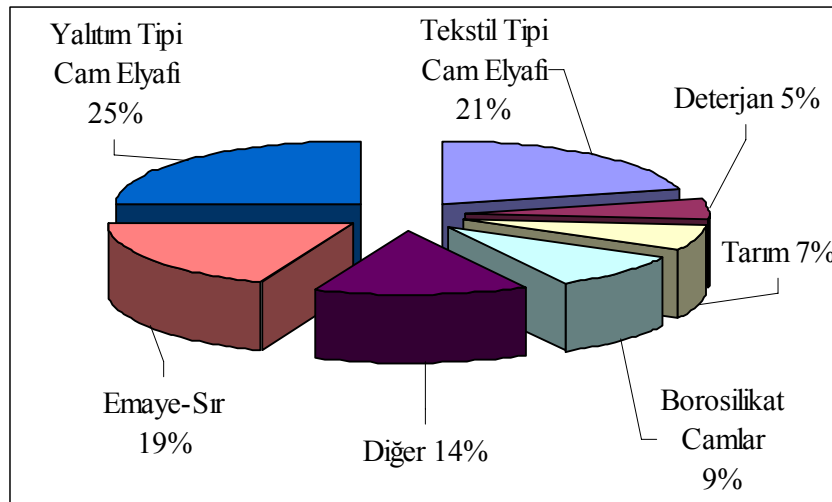
Çizelge 2. 7. Bor Ürünlerinin Kullanım Sektörleri [DPT, ÖİK, 2008].

Kullanım Alanı	Kullanım Yerleri
Askeri & Zırhlı Araçlar	zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
Cam Sanayi	borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	mikro chipler, lcd ekranları, cd-sürücüleri, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, vakum tüpler, dielektrik malzemeler, elektrik kondansatörleri, kapasitörler, gecikmeli sigortalar, bataryalar, laser printer tonerleri vb.
Enerji Sektörü	güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	kamera ve mercek camları, fotoğraf makinaları, dürbünler, banyo ve film imalatları
İlaç ve Kozmetik Sanayi	dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
İletişim Araçlarında	cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat Sektöründe	çimentoya mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	beyazlatıcı olarak
Kauçuk ve Plastik Sanayi	naylon vb plastik malzemeler vb.
Kimya Sanayi	bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boya, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boya, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar, mumyalama vb
Koruyucu	ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında vb.
Makine Sanayii	manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler, vb.
Metalürji	kaplama sanayinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımli çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrodları, metalürjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb.
Nükleer Sanayi	reaktör aksamaları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
Otomobil Sanayi	hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
Patlayıcı Maddeler	fişek vb.
Seramik Sanayi	emaye, sır, fayans, porselen boya vb.

Çizelge 2. 7. (Devam) Bor Ürünlerinin Kullanım Sektörleri

Spor Malzemeleri	kayak aksamaları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, darbe koruyucular vb.
Tarım Sektörü	biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı otlar vb.
Tekstil Sektörü	ısıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	osteopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bntc terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayii	sürtünmeye-aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

Bor son kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi derişik bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak tüketilen bor ürünlerinin % 85'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafi, tekstil tipi cam elyafi, borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (Şekil 2.5) [ETİ Maden, 2008].



Şekil 2. 5. Bor tüketiminin son kullanım alanlarına göre dağılımı (2008).

Üretilen bor minerallerinin % 10'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır. Çizelge 2.8'de bazı bor ve rafine bor bileşiklerinin kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2. 8. Bazı Bor ve Rafine Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları [DPT, ÖİK, 2008].

Adı	Kullanım Alanı
Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit)	tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, metalurjik curuf yapıcı, nükleer atık depolama
Soydum Bor Cevherleri (Üleksit ve Probertit)	yalıtım cam elyafı, borosilikat camlar, gübre
Tinkal	rafine forların üretimi (deka-penta), sodyum perborat, susuz boraks, disodyum oktaborat, pentaborat, metaborat
Borik Asit	antiseptikler, bor alaşımları, nükleer uygulamalar, yandın geciktiriciler, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalistler, cam, cam elyaf, emaye, sır, kozmetik
Susuz Boraks	gübreler, cam elyaf, cam metalurjik cüruf yapıcı, emaye-sır, yangın geciktirici, kaynak-lehimcilik
Sodyum Perborat	deterjan ve beyazlatıcılar, tekstil, dezenfektan ve bazı diş macunları
Disodyum Metaborat	yapıştırıcı, deterjanlar, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Soydum Pentaborat	yangın geciktiriciler, gübreler
Rafine Boraks Dekahidrat	çimento, ilaç ve kozmetikleri, korozyon önleyici, böcek ve mantar zehirleri, elektolitik rafinasyon, gübreler, yangın geciktiriciler, cam elyafı, böcek ve bitki öldürücü, deri ve tekstil sanayii
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	yangın söndürücüler, gübreler, tarım ilaçları ve ağaç koruyucular

Özel bor kimyasalları, spesifik özellik arz eden kimyasal yapıları ile bir çok alan ve sektörlerde kullanılmaktadır (Çizelge 2.9). Bu kimyasallar farklı firmalar tarafından üretilmektedirler. Özel bor kimyasallarının dünya pazar hacmi incelendiğinde kesin bir rakama ulaşmak oldukça zordur. Bunun sebebi her bir özel bor kimyasalının fiyatının ürünün kalitesine göre oldukça farklılık göstermesi ve bor kimyasallarının dünya üretim-tüketim rakamları ile fiyatlarının strateji gereği yayınlanmamasıdır.

Çizelge 2. 9. Bazı Özel Bor Kimyasallarının Kullanım Alanları [DPT, ÖİK, 2008]

Ürün	Kullanım Alanları
Çinko Borat	plastik sanayii, alev geciktirici
Sodyum Borhidrür	özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi, enerji, yakıt hücresi
Trimetil Borat	sodyum borhidrürler
Özel Sodyum Boratlar	fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil finishing bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, yangın geciktiricileri, gübreler ve zirai araçlar
Bor Karbür	metalurji
Bor Nitrür	metalurji (kaplama), elektirik-elektronik, kesme ve aşındırma işlemleri
Ferro Bor	metalurji (çelik üretimi), mıknatıs üretimi
Bor Triklorür	elektronik
Bor Triflorür	elektronik
Titanyum Borür	elektrik

Türkiye sahip olduğu bor rezervleri ve cevherlerinin kalitesi ile dünyanın önde gelen ülkelerindedir. ABD ile birlikte dünya üretiminin % 72'den fazlasını temin etmesine karşın bor ürünlerinin çeşitliliği, sahip olunan potansiyel yanında çok azdır. Dünyada ticari anlamda 175 civarında bor kimyasalı vardır. Türkiye bor üretimi ve pazarlamasında payını artırabilmesi için bor kimyasallarının üretimini gündemine almalıdır. İhracat gelirlerini artırmak ve yeni istihdam alanları yaratmak üzere ham cevher ihracatı yerine katma değeri yüksek uç ürünlerin üretim ve ihracatına ağırlık verilmesi politikasına paralel olarak bor kimyasallarının üretiminin artırılması hedeflenmelidir. Bu kapsamda sodyum borhidrür üretiminin önemi açıktır.

### 3. HİDROJEN ENERJİSİ

Petrol ve fosil yakıtlar günümüzde en çok kullanılan enerji kaynaklarıdır. Fosil yakıtların kullanımının en büyük ve olumsuz etkisi, küresel ısınma ve gün geçtikçe artan çevresel sorunlardır. Fosil yakıtların kullanılmasıyla atmosfere salınan değişik gazlar, karbon, kükürt ve azot oksitler ile organik bileşikler gün geçtikçe artan hava kirliliğine neden olmaktadır. Kullanılan fosil yakıtların zamanla tükenmesi söz konusudur. Bu nedenle bilim adamları alternatif temiz enerji kaynaklarına yönelmiştir. Fosil yakıtların kullanımına devam edilirken, diğer yandan da temiz, yenilenebilir ve alternatif enerji üreten kaynaklar ve bu kaynakların teknolojileri ile ilgili çalışmalar hızla sürmektedir.

Üzerinde durulan önemli enerji kaynaklarından biri de hidrojenidir. Tüm dünyada alternatif enerji kaynaklarından enerji elde etme amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Bu bağlamda güneş, rüzgar, jeotermal, hidrolik, biyokütle, okyanus enerjisi vb. ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşılık aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle enerji arzı açısından bazı kısıtlara sahiptirler. Birçok enerji uzmanına göre, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönleri tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebilir. Hidrojen birincil enerji kaynağı değil bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla, üretilmiş enerjiyi bir yerden başka bir yere taşıyabilir ve yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojen fosil kaynaklardan elde edilebildiği gibi, yenilenebilir enerji kaynaklarından da temiz bir şekilde elde edilebilir. Hidrojen durağan güç üretme tesislerinde, ulaştırma alanında içten yanmalı bir motorda ya da bir yakıt hücresinde kullanılabilir ve bunun sonucu ortaya çıkan ürün sudur [İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 2009].

Bir enerji taşıyıcısı ve yakıt olarak hidrojenin taşıdığı potansiyel yaklaşık 200 yıldan beri bilinmektedir. Bundan yaklaşık 90 yıl sonra Alman mucit Rudolf Diesel, toz haline getirilmiş kömürü (karbon ve hidrojen) kullanan dizel motoru icat etmiş ve mükemmelleştirmiştir. Jules Verne, hidrojenle ilgili görüşünü “Gizemli Ada” adlı

romanında ortaya koymuştur. Jules Verne'nin kitabının basımından yüzyıl sonra gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler enerji, ekonomi ve çevre güvenliği sorunlarına potansiyel çözüm olarak hidrojen ekonomisinin evrimini hızlandırmayı kabul etmişlerdir [Dixon, 2007].

Hidrojen bir enerji taşıyıcısıdır. Elektriğe benzemektedir, fakat ondan daha verimli bir şekilde enerjiyi taşıyabilir. Hidrojen için geleceğin ideal yakıtı denilmektedir. İdeal bir yakıtta bulunması istenen özellikler ise şöyle sıralanabilir [Şahin, 2006];

- Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli,
- Taşınırken enerji kaybı hiç ya da çok az olmalı,
- Her yerde kullanılabilmesi,
- Depolanabilmesi,
- Tükenmez olmalı,
- Temiz olmalı,
- Birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip olmalı,
- Değişik şekillerde, örneğin, doğrudan yakarak ya da kimyasal yolla kullanılmalı,
- Güvenli olmalı,
- Isı, elektrik ya da mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli,
- Çevre üzerinde hiç olumsuz etkisi olmamalı,
- Çok yüksek verimle enerji üretebilmeli,
- Karbon içermemeli,
- Ekonomik ve çok hafif olmalıdır.

Hidrojenin hızla dağılma özelliğinden dolayı ve herhangi bir tehlike anında hızla yukarı doğru yükseldiğinden diğer gazlar gibi tehlikeli değildir. Bir yangın olayında, hidrojen gazı hemen yanar ve hızla yukarı doğru yükselir. Diğer gaz ve yakıtlar ise yanarken çevrelerinde tahribata yol açarlar. 1 kg sıvı hale getirilmiş hidrojenin ısı değeri 120 milyon J'dür. 1 kg sıvı uçak yakıtının ısı değeri ise 44 milyon J'dür.



Hidrojenin ısı değeri tüm yakıtlardan fazladır. Hidrojenin bu özelliğinden dolayı, uzay araçlarında yakıt olarak sıvı hidrojen kullanılmaktadır [ITO, 2005].

Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakların girişini kolaylaştırmak doğrultusunda kullanılabilir. Yenilenebilir kaynakları ve hidrojeni kullanarak, hem elektrik sektörüne, hem de ulaştırma sektörüne hizmet sunulabilir [Clark ve ark., 2006].

### 3.1. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin en hafif element olmasından dolayı depolanması karmaşık bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Hidrojeni sıvılaştırmak depolama hacmi sorununu çözmekte, fakat bu durumda diğer teknolojik engelleri yaratmaktadır. Karbon nanotüpler, metal hidrürler ve yeni kimyasal reaktif materyaller gibi gelişmiş malzemeler hidrojeni depolamak için geliştirilmekte ve test edilmektedir. Malzeme bilimindeki ilerlemelerin, hidrojen depolama zorluğunu çözüme gerekli olduğu yaygın şekilde kabul görmektedir [Dixon, 2007]. Aşağıda sıralanan farklı depolama metodları bugün olanaklı olan yöntemlerdir ve bunlara ek olarak bazı teknikler hala araştırma ve geliştirme aşamasındadır [Bilgili, 2003].

Hidrojen farklı şekillerde depolanmaktadır;

- Sıvı olarak depolama,
- Sıkıştırılmış gaz olarak depolama,
- Yüzeyle Tutunma (Adsorpsiyon) Yoluyla Depolama,
  - Karbon nanotüplerde,
  - Cam mikroküreciklerde,
  - Zeolitlerde.
- Hidrürlerle depolama,
  - Metal Hidrürlerde,
  - Kompleks Hidrürlerde.

Hidrojen gaz halinde, sıvı halinde ya da bir kimyasal bileşik içinde depolanabilir. Daha çok gaz halinde saklanmaktadır. Fakat düşük yoğunluklu olduğundan çok yer kaplamaktadır. Bunun için basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanmaktadır Tank malzemeleri hafiflik ve güvenlik açılarından geliştirilmektedir. Sıvı hidrojen kroyojenik tanklarda depolanabilir. Fakat hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 1/3'ü kadar) gerekir [Bilgili, 2003].

Hidrojen depolama ve taşıma sorunları henüz çözümlenmemiştir. 1976'da Miami de yapılan ilk Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansı'ndan bu yana pek çok ülkede hidrojen üretimi, depolaması, taşınması ve son kullanım ile ilgili yoğun araştırmalar yapılmıştır ve yapılmaya devam etmektedir. Dünyada hidrojenin taşınması ve depolanması için basınçlı silindirler, kriyonejik silindirler, metal hidrürler, karbon nanotüpler, cam mikrokürecikler, zeolitler gibi pek çok yöntem çalışılmıştır. Bu yöntemlerden hiçbiri hidrojen depolamada beklenen kriterleri tam karşılamamaktadır. Bu kriterlerin en önemlileri;

- Kullanılabilir hidrojen yoğunluğu (hem ağırlık hem de hacimsel olarak )
- Kullanım emniyeti,
- Maliyet,

olarak sayılabilir. Bu noktada dünyanın da üzerinde yoğun olarak çalıştığı metal hidrürler, kompleks (kimyasal) hidrürler ve karbon nano malzemeler önemli bir çözümdür. Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve arametallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşılık kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Metal hidrürlerin çok ağır olması, belli bir doldurma-boşaltma kapasitelerinin olması ve ayrıca nadir bulunan elementlerden oluşmaları eksi yanlarıdır. Son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Kuramsal hidrojen içerikleri yüksek olduğu için,

hidrojen depolama materyali olarak dikkat çekmektedirler. Çizelge 3.1’da bazı kompleks hidrürler verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Bazı kompleks hidrürler

Kompleks Hidrürler
Na(AlH <sub>4</sub> )
Li(AlH <sub>4</sub> )
Mg (AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Ti(AlH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Fe(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Kimyasal hidrürler yalnızca bir kez kullanılabilirler ve bu hidrürlerin sentezlenme prosesleri oldukça karışıktır. Yan ürün atılır ya da geri dönüştürülür. Kimyasal hidrürlerin suyla verdikleri tepkime sonucunda H<sub>2</sub> gazı bırakmaları hidroliz olarak adlandırılır. Bu tepkime su eklenmesiyle başladığı için tüm su harcanmadan durmaz. Borhidrür türevlerinin başlıcaları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3. 2. Borhidrür türevleri [Kirk-Othmer, 1978].

Potasyum borhidrür	K(BH <sub>4</sub> )
Lityum borhidrür	Li(BH <sub>4</sub> )
Sodyum borhidrür	Na(BH <sub>4</sub> )
Magnezyum borhidrür	Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Kalsiyum borhidrür	Ca(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Amonyum borhidrür	NH <sub>4</sub> (BH <sub>4</sub> )
Alüminyum borhidrür	Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Uranyum borhidrür	U(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Titanyum borhidrür	Ti(BH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>
Gümüş borhidrür	Ag(BH <sub>4</sub> )
Bakır borhidrür	Cu(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

Borhidrür bileşikleri diğer hidrojen depolayıcı malzemelere kıyasla daha fazla hidrojen içerir. Borhidrürün hidrojen üretiminde ve yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanımını arttırabilmek için, uygun ve daha ekonomik yöntemlerle borhidrür

üretimi şarttır. Bu kapsamda borhidrörlü bileşiklerin sentez çalışmaları da önem kazanmaktadır.

### 3.2. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri, yanma olmaksızın ve herhangi bir ara eleman kullanmaksızın girdi yakıtın kimyasal enerjisini, elektrik ve ısı formunda kullanılabilir enerjiye çeviren güç elemanlarıdır. Elektrik üretimini, sürekli olarak yakıt beslendiğinde sürdürebilen böyle bir sistem, konvansiyonel bir güç üretim sistemi olarak düşünülebilir, ancak yakıt hücreli güç sistemlerinin türbin gibi hareketli kısımlarının olmaması ve elektrokimyasal prensiple çalışması nedeniyle konvansiyonel güç üretim sistemlerinden farklıdır.

Yakıt hücreleri sürekli çalışan piller olarak düşünülebilir. Yakıt beslenmeye devam edildiği sürece hücreden akım elde etmek olanaklıdır. İkincil piller gibi şarj edilmeleri gerekmez [Özçelik, 2004].

Yakıt hücreleri ilk defa 19. Yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. İlk pratik yakıt hücreleri Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır, günümüzde de hala uzay projelerinde yakıt hücrelerinin kullanımı devam etmektedir. 1839 yılında Sir William Grove seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrodan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek oluşturduğu bir sistemde daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır [TMMOB, Makina Mühendisleri Odası, 2009].

Yakıt hücresi terimi ilk olarak 1889'da Ludwing Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmaları tekrarlanarak ortaya konmuştur. Mond ve Longer oksijen kaynağı olarak havayı, hidrojen kaynağı olarak da endüstriyel kömür gazını kullanarak 1,5 watt güç üreten ve % 50 çalışma verimine sahip bir yakıt hücresi geliştirmişlerdir. 1894'de Wilhwm Oswalt kömür türevli yakıtlar ile çalışan bir

elektrokimyasal hücre yapmıştır. 1932’de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt hücresinin geliştirmiştir. 1952’de Bacon ve arkadaşları 5 kW’lık güç üreten bir yakıt hücresi yapmışlardır. Aynı yılın sonlarında Harry Karl Ihring 20 beygir gücünde bir yakıt hücresiyle çalışan traktör dizayn etmişlerdir. Bu buluş günümüzdeki modern yakıt hücresiyle çalışan makinaların başlangıcı olmuştur [TMMOB, Makina Mühendisleri Odası, 2009].

1960’lı yıllarda NASA yakıt hücresi teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır. Yakıt hücreleri hafif olmaları ve yan ürün olarak su üretmelerinden dolayı uzay uygulamaları için düşünülmeye başlanmıştır. Uzay çalışmalarında yakıt hücrelerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreme, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar sağlamaktadır. İlk olarak Gemini uzay aracında General Elektrik tarafından üretilen proton değişim membran yakıt hücresi kullanılmıştır. 1970’li yıllarda General Motor “Elektrovan” adlı yakıt hücresiyle çalışan bir araç geliştirmiştir. 1970’li yıllarda devlet destekli yakıt hücresi araştırmaları başlamış ve bu amaçla Los Alamos Ulusal Laboratuvarı ve Brookhaven Ulusal Laboratuvarları kurulmuştur.

Yakıt hücreleri, yakıt olarak hidrojeni kullanan ve son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan alternatif teknolojilerden birisidir. Yakıt hücreleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt hücreleri, elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir, yüksek verimde çalışan enerji dönüşüm sistemleridir ve bu sistemde hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üretilmektedir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edilebilmeleri gibi avantajlara sahiptir.

Yakıt gazlarındaki kimyasal enerji; düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine neden olmayan elektrokimyasal bir proseste elektrik enerjisine

dönüştürülür. Yakıt hücreleri düşük gürültü seviyesinde, az kirlenici ürün açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler, tek yan ürün saf sudur. H<sub>2</sub> katottaki oksijenin indirgenmesiyle birlikte anotta yükseltgenir. Bunun yanı sıra yakıt hücresinde metanol, su ve CO<sub>2</sub>'ye ya da CO, CO<sub>2</sub>'ye dönüşebilmektedir.

Yakıt hücrelerinin en önemli uygulaması uzay araçlarında başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmalarıdır. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> yakıt hücrelerinin insanlı uzay araçlarında kullanımı; içme ve soğutma amaçlı olarak saf suyun üretimini sağlamaktır. Nüfusu yoğun olan bölgelerde bile yakıt hücrelerini baz alan güç istasyonları kurulabilmektedir. Yakıt hücrelerinin; düşük emisyon ve gürültü seviyeleri ile H<sub>2</sub>'nin temel enerji kaynağı olması durumundaki yüksek verimlilikleri nedeniyle yakın gelecekte önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir.

Temel olarak hidrojenin elektrokimyasal oksidasyonu tepkimesi gerçekleştiren her bir yakıt hücresi, anot (yakıt elektrodu), katot (hava elektrodu) ve bunları birbirinden ayıran ve hücre tipine göre farklılık gösteren elektrolitten oluşur. Oksijen, katot yüzeyi üzerinden geçerken, hidrojen zengini gaz da anot yüzeyinden geçer. Bir yakıt hücresinin çalışması sırasında aşağıdaki işlemler gerçekleşir;

- Anotta, hidrojen molekülleri elektron verir ve hidrojen iyonları formuna dönüşür,
- Elektronlar bir dış devre ile katoda doğru hareket eder,
- Hidrojen iyonları, yakıt hücresini tipine göre farklılık gösteren elektrolitten geçerek katoda ulaşır ve katot yüzeyinde oksijen molekülleri ile tepkimeye girerek su oluştururlar.

Her bir yakıt hücresinde, hücre türüne göre 0,5-1,0 V arasında gerilim elde edilir. Yakıt hücreleri paralel ya da seri bağlanarak değişik boyutlarda ve güçlerde enerji sistemleri oluşturulur. Hücre gruplarının çıkış gerilimlerini arttırmanın iki yolu vardır. Bunlardan biri hücre sayısını arttırmak, diğeri ise hücre alanını genişletmektir.

Yakıt hücrelerinin elemanlarını membran, katalizör, gaz difüzyon tabakaları ve gaz akış kanalları oluşturur. Membran, katalizör ve gaz difüzyon tabakası yakıt hücresinin kalbi gibidir, bu üçlüye membran elektrod düzeneği (MEA) denir.

Yakıt pilleri, boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanı sıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler.

- Taşınabilir olmaları,
- Kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri,
- Farklı yakıt türlerini kullanabilmeleri (doğal gaz, metanol, kömür gazı vb.),
- Sessiz çalışmaları,
- Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları,
- İnşa edilecek alanda çok az çevre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşa edilebilmeleri,
- Katı atık probleminin olmaması.

Yakıt hücreleri, cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az ya da bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Bununla birlikte yakıt hücrelerinde kullanılan hidrojenin üretimi, depolaması ve taşınması yakıt hücresi teknolojisinin yaygınlaşması ve kullanımında önemli dar boğazlardan biridir [Özçelik, 2004].

### **3.2.1. Yakıt hücresi türleri**

Yakıt hücreleri çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Çalışma sıcaklıklarına göre: düşük, orta ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücreleri olarak sınıflandırılabilirler. Aynı şekilde çalışma basınçlarına göre de düşük, orta ve yüksek basınçta çalışan yakıt hücreleri olarak sınıflandırılabilirler. Ayrıca yakıt ve oksitleyici türüne göre de sınıflandırılmaktadırlar. Bunlar gaz yakıtlı

(hidrojen, amonyak, oksijen, hava), sıvı yakıtlı (alkoller, hidrazin, hidrokarbonlar) ve katı yakıtlı (kömür, hidritler) yakıt hücreleridir [Özçelik, 2004].

Genel olarak çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Süreli yayınlarda da en çok kullanılan sınıflandırma hücre bünyesinde kullanılan elektrolit türüne göre yapılmaktadır. Elektrolit türüne göre yakıt hücreleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır;

- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH),
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH),
- Alkali Yakıt Hücresi (AYH),
- Katı Polimer Yakıt Hücresi (KPYH),
- Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücresi (EKYH).

*Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH):* Elektrolit olarak derişik fosforik asit kullanan, 160-220°C arası sıcaklıkta ve 1-10 bar basınç aralığında çalışan hücrelerdir. Basit dönüşüm sağladıkları ve düşük sıcaklıkta çalıştıkları için en fazla gelişim gösteren yakıt hücresidir. Diğer yakıt hücresi türlerine göre, daha az verimlidir (% 37-42) ve düşük sıcaklıkta çalışmaları nedeniyle atık ısılarının kullanımı sınırlıdır.

*Katı oksit yakıt hücresi (KOYH):* Yüksek sıcaklıkta (1000°C) çalışırlar. Elektrolitleri katıdır. Bu güne kadar ticari alanda en az gelişme gösteren yakıt hücresi olmasına karşın geleceğin en verimli yakıt hücresi olmaya adaydır. Güç üretim istasyonları için büyük potansiyele sahiptirler. Güç üretim verimleri % 70'e kadar ulaşmıştır.

*Alkali yakıt hücresi (AYH):* Güç üretim verimlilikleri % 42-73 arasında olan bu hücreler NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmıştır. Yakıt kaynağı olarak saf H<sub>2</sub> kullanan bu hücrelerde elektrolit olarak derişik KOH kullanılır. İşletim sıcaklığı 80°C'dir. Ticari uygulamaları çok pahalı olan alkali yakıt hücreleri üzerine bir çok şirket maliyetin düşürülmesi ve işletim kolaylığının sağlanması için çalışmalar yapmaktadır.



*Katı polimer yakıt hücresi (KPYH):* Çok ince olmaları ve hidrojen iyonlarının proton etkisi göstermeleri nedeniyle proton değişim yakıt hücreleri (PDYH) de denilmektedir. Bu hücrelerde elektrolit, iyi bir proton iletkenliği gösteren iyon değişim membranlarıdır. Elektrolit katı olduğu için elektrolit sızıntısı sorunu yoktur ve korozyon problemi minimumdur. Hücrelerin akım yoğunluğu yüksek ve ömürleri uzundur. Düşük sıcaklıkta çalıştıklarından ulaşım araçları için uygun bir yakıt hücresi çeşididir.

*Erimiş karbonatlı yakıt hücresi (EKYH):* Yüksek verimlilikleri, kW başına düşük ilk yatırım maliyeti ve küçük tesis alanı gerektirmeleri, hızla inşa edilebilmeleri ve atık gazlarından ısının geri kazanılmasına uygun çalışma sıcaklığına (600-700°C) sahip olmaları nedeniyle, özellikle sabit elektrik hizmetlerinin karşılanması için uygun sistemlerdir. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları geniş bir yakıt kullanım olanağı sağlamaktadır, ayrıca yakıt dönüşüm ünitesine gerek duyulmaz. Güç üretim verimleri % 45-60 civarındadır. Bu hücrelerde elektrolit olarak, eriyikleri iyonik iletkenlik gösteren potasyumun, sodyumun ve lityumun karbonatları kullanılmaktadır [Özçelik, 2004].

### **3.2.2. Doğrudan borhidrüllü yakıt hücreleri (DBFC)**

Hidrojenin depolanması ve gerektiğinde kullanımı teknolojisinde borhidrüllü malzemelerinden yararlanılması, özellikle de doğrudan borhidrüllü yakıt hücrelerinde (DBFC) kullanımı, çalışmaların ve araştırmaların yoğun olarak devam ettiği bir alanıdır (Şekil 3.1) [Fakioğlu ve ark., 2004; Li ve ark., 2005; Liu ve ark., 2005; Sanlı ve ark., 2006a; Sanlı ve ark., 2006b; Sanlı ve ark., 2007].

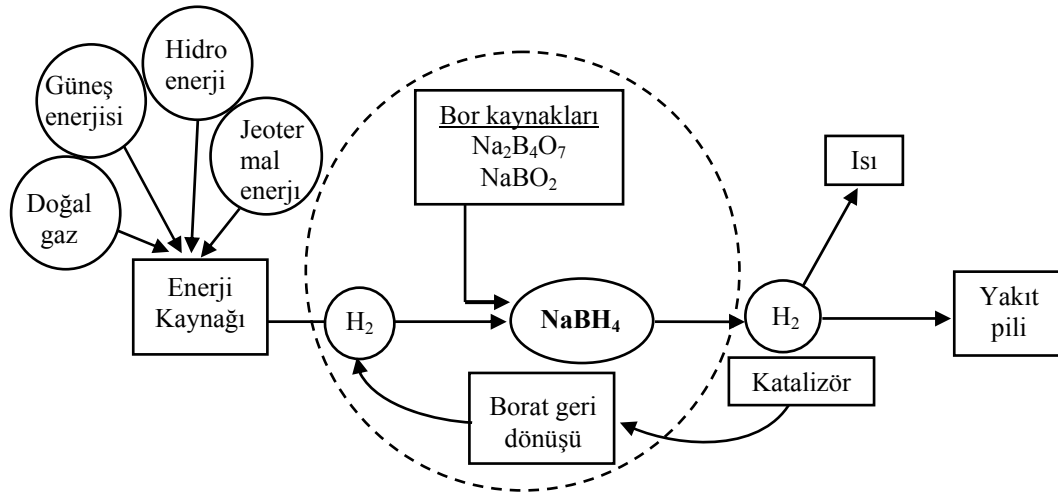
Yakıt hücrelerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilir. Yakıt hücresi dışında katalizör varlığında istendiğinde hidrojen üretim sistemi için önemli kaynakların aktarımı ile yoğun araştırmalar sürdürülmektedir.

Sodyum borhidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürülmekte ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt hücrelerinde yakıt hücresi modifikasyonu olmaksızın kullanılmaktadır. Bu sistemde sodyum borhidrür sulu ortamda katalitik olarak hidrojen verir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önemlidir. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücrelerinde ise, hidrojen üretim ara kademesi olmadan elektrik üretilmektedir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücresi 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 [TÜBİTAK, 2009].

### **3.3. Hidroliz Tepkimesi ile Hidrojen Eldesi**

Türkiye'nin bor minerallerince yaklaşık % 72 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülke olduğu da dikkate alındığında sodyum borhidrürün yakıt hücrelerinde kullanımının önemi bir kat daha artmaktadır. Sodyum borhidrürün alkali çözeltileri katalitik olarak hidroliz tepkimesi sonucu hidrojen verir. Bu özellik yeni ve temiz enerji politikalarıyla birlikte değerlendirilebilirse bor için çok yaygın ve kalıcı bir tüketim alanı yaratılabilecektir. Dolayısıyla hidrojenle çalışan sistemler olarak yakıt hücreleri geleceğin güç üretici sistemleri olmak yolundadır.

Millennium Cell firması sodyum borhidrürün bu özelliklerine dayanarak, taşınabilir hidrojen depolama sistemleri (İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen-Hydrogen On Demand) geliştirmiştir. Millennium Cell "İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand)" adlı bu projesi ile çevreyle dost ham malzemelerden saf hidrojen üreten, güvenli bir hidrojen üretim sistemleri üzerinde çalışmaktadır. Hidrojen, sulu sodyum borhidrür çözeltisinden elde edilir.



Şekil 3. 1. Bor kaynaklarının kullanılması durumunda hidrojen, enerji ve yakıt çevriminin şematik gösterimi [US Department of Energy, DOE, 2005].

Bir prosesle, sıkıştırma ve sıvılaştırma işlemlerine gereksinim olmaksızın enerji uygulamaları için saf hidrojen temin edilir. Geniş aralıktaki güç gereksinimlerine hitap eden bu sistemle üretilen hidrojen, bir çok uygulamalarda kullanılabilir. İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) sistemi, depolanmış borhidrür çözeltisinin tescilli bir metal katalizör içeren bir odadan sıvı olarak geçmesiyle hidrojen açığa çıkarır. Hidrojen üretimi tepkimesi;



şeklinde yazılabilir. Hidrojen dışındaki diğer tepkime ürünü, suda çözülebilen sodyum metaborattır. Metaborat, tekrar sodyumhidrür eldesinde kullanılabilir. Tepkime ekzotermiktir ve hidrojen eldesi için dışarıdan ısı vermeye gerek yoktur. Üretilen ısı, bir miktar suyun buharlaşması için yeterlidir ve sonuç olarak hidrojen % 100 neme sahiptir. H<sub>2</sub> akışında birlikte üretilmiş bu nem hem yakıt pili hem de içten yanmalı motorlarda yarar sağlayacaktır. Zararlı emisyon olmaksızın yüksek kalitede enerji kaynağı üreten bu tepkime inorganiktir. Bu tepkime, güvenli ve kolayca kontrol edilebilir. Hidrojen sadece, sıvı yakıtın metal katalizörle direkt irtibata geçtiğinde üretilir. Bu suretle herhangi bir vakitte gaz hidrojen miktarı minimize edilebilir. Yakıt çözeltisi alev almaz, patlamaz ve taşınması güvenlidir.

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

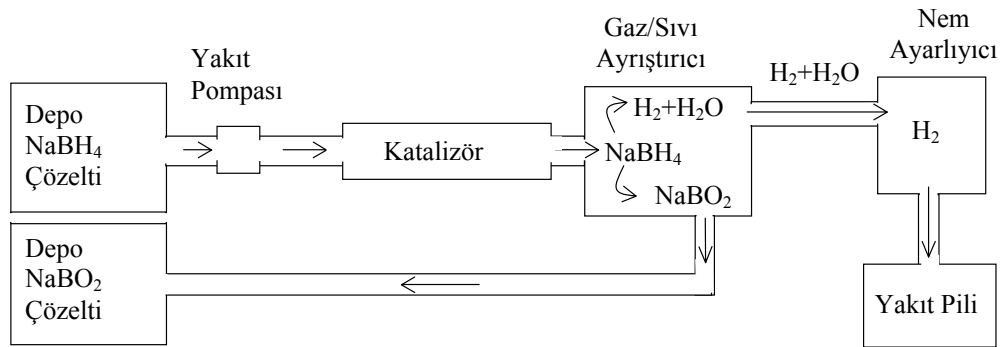
- Benzin için varolan altyapı sistemi ile uyumludur. Küçük değişikliklerden sonra modern bir araç İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) ile hareket edebilir. Hidrojen üretim sistemi tarafından kullanılan sodyum borhidrür, çevrede bulunan benzin istasyonu ağı aracılığı ile dağıtılabilecektir.
- Sodyum borhidrürde ağırlık/enerji oranı hemen hemen benzininkine eşittir. Bu da şu anlama gelmektedir; sodyum borhidrür benzinin ürettiği kadar miktarda enerji üretir.
- İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) sistemi kullanışlıdır. Sadece içten yanmalı motorlarda direkt kullanım için hidrojen üretmekle kalmaz aynı zamanda yakıt pilleri için de hidrojen üretebilir. Yakıt pilleri, hidrojen oksijenin elektrokimyasal tepkimesi sonucunda gürültüsüz ve verimli enerji üretir. Günümüzde her büyük araba üreticisi yakıt pili ile çalışan araçlar yapmayı planlamaktadır.
- Bütün bu teknik avantajlarına ek olarak İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) sistemi ideal bir güç kaynağıdır. Çünkü yakıt, zehirli madde içermemekte, tutuşmamakta, yenilenebilir ve yeniden işlenip kullanılabilir hale getirilebilmektedir.

Bu sistemin yukarıda sayılan avantajlarının yanında dezavantajları da vardır.

- Bunlardan birincisi Millennium Cell'in geliştirdiği katalizör kısmen, çok nadir bulunan ve pahalı bir element olan rutenyumdan oluşmaktadır. Metal şu anda yürütülen test çalışmaları için uygun; ancak şirket seri üretime geçtiğinde maliyetlerin uygun seviyelerde tutulabilmesi için daha az ekzotermik olan bir malzemeyi kullanmak zorunda kalabilir.
- Diğer bir sorun da sodyum borhidrür yakıtının kendisidir. Sodyum borhidrürün maliyeti yüksektir. Boraksın hidrojen zengin sodyum borhidrüre

dönüştürülmesinin ucuz ve yaygın kullanım için yeterince basit bir şekilde yapılabileceği tam kesinlik kazanmamıştır. Yakıt üretim süreci devam ederken, üretim maliyetlerinin de zamanla benzin üretim maliyetleri ile rekabet edilecek seviyeye çekileceği, bu teknolojiyi kullanan araçların ticari olarak uygulamaya geçmesinin bunu takip edeceği bildirilmektedir [TMMOB, Maden Mühendisleri Odası, 2009].

Amendola ve arkadaşları tarafından, otomotiv uygulamaları için önerilen yakıt pili esaslı sistem şematik olarak Şekil 3.2'de verilmektedir. Görüleceği üzere Eş. 3.1'de verilen tepkime uygun bir katalizör kullanımı halinde gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin gerçekleşmesinde çözeltinin pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, oldukça asidik olması durumunda tepkimenin çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik çözücülerde hidrojen çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle  $\text{NaBH}_4$ 'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak ve gerekse hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla çözeltiliye bazikleştirici ( $\text{NaOH}$ ) eklenmesi cazip olmaktadır [Aiello ve ark, 1999; Amendola ve ark., 2000a; Karapınar, 2008].



Şekil 3. 2. Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sisteminde akış diyagramı (İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen-Hydrogen On Demand Sistemi) [GCEP-Stanford University, 2007; Karapınar, 2008].

Amendola ve arkadaşlarına göre  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{NaOH}$  eklenmesi ile sodyum borhidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde yine

ağırlıkça % 4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir [Amendola ve ark., 2000b].

Burada oluşan bir sınırlama, tepkime sırasında oluşan sodyum metaboratın çökmesidir. Çökme durumunda  $\text{NaBO}_2$ , katalizör aktif yüzeyini kapatabilmekte, ve bu da tepkimede kontrolün yitirilmesine neden olmaktadır [Kojima ve Haga, 2003].

Sodyum borhidürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır [Amendola ve ark., 2000a].

$\text{NaBH}_4$  konusundaki çalışmalar ağırlıklı olarak; hidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve tepkime sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar  $\text{NaBH}_4$ 'e dönüştürülmesini konu almaktadır.

Sodyum borhidür yakıt, günümüzde kullanılan araçlardaki benzin depolarında depolanabilecektir. Depolar, otomobil şasisine uygun olarak plastikten yapılabilecek ve standart gaz depoları ile aynı ölçülerde olabilecektir. Sistemin diğer elemanları ise oldukça az yer kaplar. Sodyum borhidürden elde edilen hidrojenin içten yanmalı bir motorda yakılması, New York'ta sıkıştırılmış doğal gaz ile çalışan bir Ford Crown Victoria model takside uygulanmıştır. Diğer bir prototip uygulaması ise İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) sistemi ile üretilen hidrojen ile çalışan bir Ford Explorer da görülmektedir. Hidrojen yakan bu aracın motoru, tekerleklere güç veren aküleri şarj eden bir jeneratörü besler. Başka bir uygulama Ford Mercury Sable marka araçta yakıt pili olarak uygulanmıştır. Araç yakıt pili ve akü ile çalışmakta ve hidrojen İhtiyaç Duyulduğu Anda Hidrojen (Hydrogen On Demand) sistemi ile üretilmektedir [TMMOB, Maden Mühendisleri Odası, 2009].

## 4. SODYUM BORHİDRÜR

Özel bir bor kimyasalı olan sodyum borhidrür, ticari olarak üretilip kullanılan borhidrürlerin en önemlisidir.

### 4.1. Genel Özellikleri

Bor hidrürler içerisinde ticari değeri olan ve yaygın kullanım alanı bulunan bileşik sodyum borhidrürdür. Sodyum tetrahydroborat olarak da bilinen sodyum borhidrür, kimya ve ilaç sanayinde kullanılan birçok organik maddenin ve metal tuzlarının indirgenmesinde kullanılan indirgen bir maddedir. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [Bilici, 2004]

Kimyasal Formülü	NaBH <sub>4</sub>
Molekül ağırlığı	37,84
Kuramsal hidrojen içeriği (ağırlıkça, %)	10,6
Renk	Beyaz
Erime noktası	505°C (10 atm H <sub>2</sub> )
Bozunma Sıcaklığı	400°C
Kristal Yapısı	Kübik Yüzey Merkezli a = 6,15Å <sup>o</sup>
Yoğunluğu, 25°C	1,07 g/cm <sup>3</sup>
Gibbs serbest oluşum enerjisi , ΔG <sup>o</sup> <sub>f</sub> , 25°C	123,9 kJ/mol

NaBH<sub>4</sub> en kararlı alkali metal hidrürlerden olup, nemli havada çok yavaş tepkime verirken, kuru havada kararlıdır. Vakum altında 400°C’nin üzerindeki sıcaklıklara kadar ısıtılabilmekte ve herhangi bir bozunma göstermemektedir [Schlesinger ve Brown, 1950].

Borhidrürler indirgeyici olarak çok yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Borhidrürler sıvı ortamda hidrojen kaynağı olarak çok çeşitli kimyasal tepkimenin oluşmasını sağlar.

Alkali borhidrürler pek çok inorganik ve organik indirgeme işleminde kullanılmaktadır. Bu özelliğinden dolayı pek çok analiz işleminde kullanılmaktadır. Organik kimya işlemlerinde indirgeme özelliği seçicilik gösterir, kullanım miktarı ve ortam koşulları amaca göre iyi belirlenmelidir.

Sodyum borhidrürün en önemli tüketim alanları kağıt hamurunun ağartılması, tekstil sanayi, alkol saflaştırılması ve atıklar içindeki ağır metallerin uzaklaştırılması işlemleridir. Kağıt hamurunun ağartılması ve tekstil sanayisinde sodyum borhidrür, sodyum hidrosülfid yapımında kullanılmaktadır. Sodyum hidrosülfid sodyum borhidrür ve sodyum bisulfitten yapılmaktadır. Hidrosülfid öğütülmüş ağaç hamurunu, termo mekanik ağaç hamurunu ve rafine kağıt hamurunu ağartmakta kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür için en önemli ve en hızlı büyüyen tüketim alanı kağıt sanayisidir.

Tekstil sanayisinde atıkların indirgenmesinde, bazı renklerin stabilizasyonunda, boyama işleminin daha iyi kontrol edilebilmesinde işlem kolaylığı ve ekonomik oluşu nedeni ile tercih edilmektedir.

Seramik ve porselen sanayisinde porselen hamurunun ağartılmasında ve deri sanayisinde derilerin ağartılmasında kullanılmaktadır.

Alkol üretiminde sodyum borhidrür katalizör olarak kullanılır. Alkol üretiminde keton ve aldehitten ileri gelen safsızlıkları hidrojen ile indirgeyerek daha fazla ve saf alkol üretilmesine yardım eder. Böylece, alkollerde istenilmeyen kokularda giderilmiş olur.



Sodyum borhidrür ilk defa ticari amaçla, ilaç hammaddesi olarak, vitamin, anti-biyotik, parfümeri ve diğer özel kimyasalların üretiminde indirgen ve hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır.

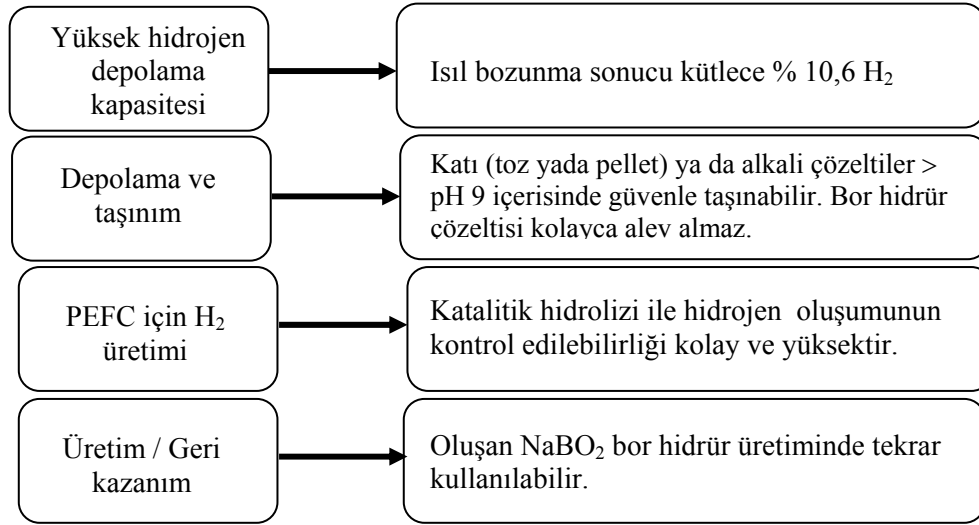
Sodyum borhidrür füze katı yakıtlarında katkı maddesi olarak, yüksek enerjili jet motorlarında ve roketlerde yakıt ve saf hidrojen kaynağı olarak kullanılmıştır.

Sodyum borhidrür gözenekli plastik üretiminde köpürtme maddesi olarak kullanılmaktadır. Ketonların ve yüksek alkollerin renklerinin ve alkollerin kokularının giderilmesinde, olefinlerin stabilizasyonunda, organik kimya sanayisinde kullanılmaktadır.

Sodyum borhidrür fotoğrafçılık atığı çözeltilerden gümüş ve altın gibi değerli metallerin ve katalizör hazırlama atığı çözeltilerden rodyum gibi metallerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır.

Metallerin plastikler dahil olmak üzere her türlü yüzeye elektroliz yöntemi kullanmadan kaplanmasında sodyum borhidrür kullanılmaktadır. Kozmetik sanayisinde saç kıvrırma çözeltilerinde ve bazı özel biyokimyasal analizlerde, kullanım alanı bulmaktadır.

Tüm dünyada alternatif enerji kaynağı olarak hidrojen öne çıkmıştır. Hidrojen üretimi, depolanması ve taşınması, yakıt pili geliştirilmesi, kullanılacağı sisteme entegrasyonu konularındaki çalışmalar yoğun olarak sürmektedir. Bu alanlardaki çalışmalarda sodyum borhidrürün hidrojen verme ve taşıma özelliğinden dolayı ön plana çıktığı ve giderek öneminin arttığı görülmektedir. Bir hidrojen taşıma ortamı olarak sodyum borhidrürün kullanım potansiyeli sahip olduğu avantajlar nedeniyle yüksektir.  $\text{NaBH}_4$  kuramsal olarak % 10,6 hidrojen içermektedir [Fakioğlu ve ark., 2004] ve alkali çözeltilerinin katalitik tepkimesi sonucu hidrojen açığa çıkarır.  $\text{NaBH}_4$ 'ün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları Şekil 4.1'de açıklanmıştır.



Şekil 4. 1. NaBH<sub>4</sub>'ün diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları [Rice University, 2007].

NaBH<sub>4</sub> üretimi, hidrojen teknolojisinde NaBH<sub>4</sub>'ün kullanılması gün geçtikçe önem kazanan, stratejik önemi olan bir konudur ve çalışmalarımızın başlangıç noktasını oluşturmaktadır. Türkiye'nin bor minerallerince yaklaşık % 72 payla dünyadaki en zengin ve kaliteli rezervlere sahip ülke olduğu da dikkate alındığında, NaBH<sub>4</sub>'ün bor kaynaklarının kullanımı ile sentezlenmesinin önemi bir kat daha artmaktadır.

Sodyum borhidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve tepkimenin katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum borhidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli sorun ise oluşan metaboratın tekrar NaBH<sub>4</sub>'e dönüştürülmesidir ki bu konuda da çalışmalar yoğun olarak devam etmekte olup, tepkime yan ürünü olan sodyum metaborattan tekrar sodyum borhidrür üretimi olanaklıdır. Böylelikle aynı zamanda sodyum borhidrür kullanılmasında ve üretiminde ekonomiklik sağlanmış olacaktır.

Hidrojen depolamada sodyum borhidrür kullanmanın bir diğer avantajı hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Hidrojen kullanımının verimli hale gelebilmesi için, patlama riskinin mutlaka azaltılması gerekmektedir. Sodyum borhidrür, belli koşullarda yanmayan, ancak

istendiğinde hidrojeni açığa çıkartan bir özelliğe sahiptir. Halen özel camlar ya da izolasyon malzemeleri gibi alanlarda kullanılan sodyum borhidrürün ana maddesi olan bor Türkiye’de de bolca bulunmaktadır.

#### 4.2. Üretim Yöntemleri

Çeşitli yöntemlerle üretimi gerçekleştirilebilen sodyum borhidrür üretim tepkimeleri katı-katı, katı-gaz ve katı-sıvı olmak üzere üç ana başlık altında toplanabilir. Ayrıca farklı başlangıç maddeleri ile sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) üretim yöntemleri de vardır. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri;

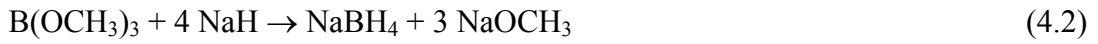
1. Elektroliz yöntemleri
  - a. Sulu ortamda elektroliz
  - b. Organik ortamda elektroliz
2. Mekanik alaşımlama yöntemleri
  - a. Metal hidrürlerle alaşımlama
  - b. Kompleks hidrürlerle alaşımlama
3. Kimyasal yöntemler (Çeşitli bileşiklerinden  $\text{NaBH}_4$  üretimi)
  - a. Borik asit esteri ile üretim
  - b. Boratlardan üretim
  - c. Bor halojenürlerden üretim
  - d. Diboranlardan üretim

$\text{NaBH}_4$ 'ün üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte iki proses öne çıkmaktadır. Bunların dışındaki diğer çalışmaların çoğu patent bazında yapılmış küçük ölçekli deneysel çalışmalardır. Schlesinger ve Bayer prosesleri en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş endüstriyel proseslerdir [Bayer, 1958; Bayer, 1964; Schlesinger ve ark., 1953; Schlesinger ve Brown, 1950; Hansley ve ark., 1960; Ortega ve ark., 2003; Amendola ve ark., 2003; US Department of Energy, DOE, 2005].

#### 4.2.1. Schlesinger prosesi ile üretimi

NaBH<sub>4</sub>, üretiminde yer alan katı-sıvı tepkimeleri ticari değere sahip olan ve Brown-Schlesinger prosesi olarak adlandırılan üretim yönteminde, hammadde olarak trimetil borat (TMB) ve sodyum hidrür kullanılmaktadır [Schlesinger ve Brown., 1950; US Department of Energy, DOE, 2005; Hansley ve ark., 1960]. Yöntemde borik asidin, metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesiyle sodyum borhidrür üretilmiştir [Schlesinger ve ark., 1953].

Brown-Schlesinger prosesi, kesikli ve sürekli olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Her iki proseste de gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



##### Kesikli Sistem

Bu üretim yönteminde hava ile teması engellenen sodyum hidrür reaktöre yerleştirilerek, ortamdan inert gaz geçirilmektedir. Daha sonra sodyum hidrür yavaş yavaş 200-275°C sıcaklığına ısıtılmakta ve 40-60 dakika boyunca belirli periyotlarla TMB ortama eklenmelidir. TMB ekleme işlemi bittikten sonra tepkimenin tamamlanması için gerekli olan süre 10 dakika ile 2 saat aralığında değişmektedir. Tepkime sonucunda oluşan ürünler hemen soğutulup, uygun bir çözücü ile ekstrakte edilerek % 93,3-96 saflıkta ve % 86-94 verimle NaBH<sub>4</sub> elde edilmektedir. Ekstraksiyon işlemi için kullanılan çözücüler sıvı amonyak, metilamin, etilamin, izopropilamin, dietilamin, etilendiamin ve pridin olabilmektedir; ancak çözücü olarak genellikle sıvı amonyak ve birincil aminler tercih edilmektedir [Schlesinger ve Brown, 1950; Bideci ve Uysal, 2008].

İndirgenme denklemi incelendiğinde, 1 mol NaBH<sub>4</sub> üretimi için 4 mol Na gereksinim duyulmaktadır. Bunun yanında stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, Na'nın % 75'inin yan ürün olan NaOCH<sub>3</sub> dönüştüğü görülmektedir. Metalik Na gereksiniminin ve yan ürün oluşma yüzdesinin yüksek olması proses maliyetini artırmaktadır. Ayrıca, metalik Na ve NaH'in su ile hızlı bir şekilde tepkimeye girerek H<sub>2</sub> açığa çıkarması nedeniyle su ile temas önlenmeli ve inert gaz atmosferi altında korunmalıdırlar [Ortega ve ark., 2003].

### Sürekli sistem

Kesikli sistemde NaH ve TMB arasında gerçekleşen tepkimede reaktifler yığın halinde bir süspansiyon karışımı oluşturmaktadır. Bu karışım 220-300°C sıcaklığına ısıtıldığında, tepkimeye girmeden kalan reaktifler de tepkimeye girmekte ve oluşan yan ürünler NaBH<sub>4</sub>'ü kirletmektedir. Dolayısıyla tepkime verimi düşük olmaktadır. Kesikli sistemde kullanılan hammaddelerin ucuz olması, bu sistemin avantajlı olduğunu düşündürse de; NaBH<sub>4</sub>'ün saflaştırılması için ek işlemler uygulanmakta ve bu durum ise ek bir maliyet getirmektedir. Bunun sonucunda ise kesikli sistemin ticari yönü ortadan kalkmaktadır.



Bu nedenlerden dolayı, NaBH<sub>4</sub> üretiminde sürekli bir sistemin kullanılması düşünülmüş ve ince film tabakası geliştirilmiştir. Burada reaktifler 0-50°C aralığında karıştırılmakta ve mineral yağ ortama eklenmiştir. Bu karışım, 250-300°C aralığında reaktöre yaklaşık olarak 1,4 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip olacak şekilde beslendiğinde tepkime gerçekleşmekte ve oluşan ürün aşağı yönde akarak alınmaktadır. Böylelikle, tepkime ürünü tepkimeye girmeden kalan ürünler yağdan ayrılarak, sıvı amonyak ya da amin ile ekstrakte edilmekte ve NaBH<sub>4</sub> elde edilmektedir. Bu yöntemdeki en önemli nokta, kullanılan reaktiflerin derişimlerinin ayarlanmasıdır. Ayrıca sodyum hidrürün hangi oranda kullanılacağı da önemli bir noktadır. Stokiyometrik orandan fazla kullanılması (4 mol NaH ve 1 mol TMB), ürünlerin bozunmasını ve istenmeyen

yan tepkimelerin gerçekleşmesini engellemektedir. Dolayısıyla, NaH kuramsal miktarından molce % 10 fazla kullanılmalıdır [Pecak ve ark., 1969].

#### 4.2.2. Bayer prosesi ile üretimi

Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. tarafından geliştirilen bu yöntemde; susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve metalik Na karışımının  $\text{H}_2$  atmosferi altında  $100^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasıyla  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tepkime sonucunda elde edilen karışımdan  $\text{NaBH}_4$  sıvı amonyak ile ayrılmakta ve çözeltiden amonyak buharlaştırılarak  $\text{NaBH}_4$  katı olarak elde edilmektedir. Bu yöntemde de 1 mol  $\text{NaBH}_4$  üretimi için 4 mol metalik sodyuma gereksinim duyulmaktadır [Amendola ve ark., 2003].



Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan problemlerin giderilmesi için bu iki proses temel alınarak düzeltmeler yapılmış ve farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yeni üretim yöntemlerden, endüstriyel ölçekte ekonomik olarak  $\text{NaBH}_4$  üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için yoktur [Bilici, 2004].

#### 4.3. Dünyada Üretimi, Üretici Firmalar ve Fiyatları

Sodyum borhidrür ticari olarak üretilip kullanılan borhidrürlerin en önemlisidir. Ticari olarak bulunabilen metal hidrürler arasında da en ucuzudur (hidrür eşdeğeri bazında).  $\text{NaBH}_4$  aynı amaçla kullanılan hidrürler içinde en ucuzudur. Sodyum borhidrür üretiminde boraks, metalik sodyum ya da diğer hidrür bileşikleri ve hidrojen ana hammaddeleridir. Üretim yöntemlerinin hangisi kullanılırsa kullanılsın

1 mol sodyum borhidrür üretmek için 4 mol metalik sodyum yada hidrür bileşikleri harcanmaktadır. Bu nedenle sodyum borhidrür üretimini ve fiyatını kontrol eden faktör sodyum metali ya da diğer hidrür bileşikleridir. Saf olarak üretimi sırasında da yan ürünler fazladır. Örneğin sodyum borhidrür üretilirken, sodyum hidrür trimetil boratla tepkimeye girer. Yan ürün bir kısım borhidrüre karşılık yaklaşık 3 kısım sodyum metoksittir. Böylece hammaddeler arasında olan değerli sodyum metali yan ürün şeklinde harcanmış olmaktadır.

Sodyum borhidrür bazı uygulamalarda % 12'lik çözelti halinde kullanılmaktadır. Çözücüsü % 40'lık sodyum hidroksit içeren metanol su karışımıdır. Bu şekildeki sodyum borhidrür çözeltisi ucuzluğu nedeni ile kağıt sanayiinde ve kuvvetli alkali çözeltinin zararlı olmadığı organik kimya sanayisinde kullanılmaktadır. Aksi takdirde, sodyum borhidrür bu çözülden su ile karışmayan aminlerle ekstrakte edilmek suretiyle saf ve pahalı olarak üretilmektedir.

Center of Ecology and Hydrogen-CEH Boron Raporunda 2002 yılında % 100'lük bazda; ABD'de 5500 ton (Çizelge 4.2), Batı Avrupada 4800 ton, Japonya'da ise 150 ton sodyum borhidrür tüketildiği rapor edilmektedir. Bunların toplamı 10450 ton olup parasal değeri yaklaşık 705 milyon \$'dir.

Çizelge 4. 2. ABD'nin Yıllara Göre Sodyum Borhidrür Tüketimleri  
(Ton, % 100 Bazda)

Yıl	1989	1992	1995	1998	2002
SRI CEH 2003 (SRI Tahmini)	2000	4000	4708	5000	5500

Dünyada sodyum borhidrür üreten 12 firma belirlenebilmiştir. Bunların dördü Batı Avrupa'da, beşi Çin'de, ikisi ABD'de ve biri Hindistan'da üretim yapmaktadır. En büyük üretici ABD ve Hollanda'da bulunan iki ayrı fabrikada üretim yapan Norton International firmasıdır.

Granül halindeki % 100'lük sodyum borhidrür Temmuz 2003'de ABD'de Rohm and Haas firmasınca 66,36 \$/kg fiyattan satılmaktaydı. Aynı yıl Batı Avrupa'daki fiyatlar

ise 48-50 \$/kg arasındaydı. ABD’de Rohm and Haas Company firmasının bağlı ortaklığı olan Morton International Inc. tarafından granül, toz ve sulu çözelti şekillerinde üretilmektedir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4. 3. Ülkelere Göre Sodyum Borhidrür Fiyatları

Ülke	Firma	Fiyat (2003 Yılı)
ABD	Rohm and Haas	67,78 \$/kg : Cabet halinde *
		66,36 \$/kg : Granül halinde *
		63,65 \$/kg : Toz halinde *
		6,90 \$/kg : %12’lik solüsyon halinde
Batı Avrupa	-	42 – 43 €/kg = (48-50 \$/kg)
Japonya	-	58-83 \$/kg **

\* Bu fiyatlar 10 fiçi dolusu satışlar için geçerlidir ve kuru ağırlık bazındadır.

\*\* 120 Yen=1 Dolar’a göre.

ABD Texas’da bulunan kimyasal maddeler pazarlayan Noah Technologies firması Mart 2005’de % 98 saflıkta toz halindeki sodyum borhidrürü, 500 kg üstü satışlarda 79,62 \$/kg fiyatla satmaktadır. Çok sayıda bor kimyasalı pazarlayan ABD Texas bazlı Noah Technologies Corporation firmasının % 98 safiyetli toz sodyum borhidrür fiyatları (Mart, 2005) satış miktarlarına göre aşağıda verildiği gibi değişmektedir.

Çizelge 4. 4. Noah Technologies Corporation firmasının % 98 saflıktaki toz sodyum borhidrür fiyatları (Mart, 2005)

Satış Miktarı	Fiyat
25 kg üstü	98,34 \$/kg
100 kg üstü	86,54 \$/kg
500 kg üstü	79,62 \$/kg

Diğer taraftan Batı Avrupa’da ki bir üretici firmadan Mart 2005’de 10.000 kg’lık bir teslimat için sodyum borhidrür fiyat teklifi istenmiştir. Firma granül sodyum borhidrür fiyatını, CIP (Carriage and Insurance Paid To) İstanbul teslimi 34,90 €/kg



olarak vermiştir. Çizelge 4.5'den görüldüğü üzere sodyum borhidrür fiyatı ABD'de 1985 yılında 44400 \$/ton iken, 2002 yılında 47250 \$/ton olmuştur.

Çizelge 4. 5. ABD'de Sodyum Borhidrür Fiyatlarının Yıllara Göre Değişimi

YILLAR	\$/ton *
1985	40400-44500
1990	44600
1996	47250
1999	47250
2000	47250

\*Toz şeklinde, fiçılarda, 1000-5000 librelilik miktarlarda satılır, işletmede teslim.

Birçok alanda faaliyet gösteren Morton International'ın en hızlı büyüdüğü alanların başında sodyum borhidrür kimyasalı gelmektedir. Dünyada sodyum borhidrürün patentli bazı marka isimleri ve bunların kullanım alanları Çizelge 4.6'de sıralanmıştır.

Çizelge 4. 6. Dünyadaki bazı NaBH<sub>4</sub> üreticileri

Firma Adı	Ülkesi	Yeri	Açıklama
Finnish chemicals Oy	Finlandiya	Aetsa	
Bayer AG	Almanya	Leverkusen	
Morton International (Rohm and Haas'ın bağlı ortaklığı)	Hollanda	Farmsum	1999'da Rohm and Haas tarafından alındı
Morton International (Rohm and Haas'ın bağlı ortaklığı)	ABD	Elma, Washington	1999'da Rohm and Haas tarafından alındı
Montgomery Chemicals, LLC	ABD	Conchohocken, PA	Üretime 2002'de başladı
Hangzhou Shinyang Samwoo Fine Chemicals Co., Ltd.	Çin	Hangzhou	Tesis 1996'da kurdu
Nantong Hongzi Chemicals Co., Ltd.	Çin	Linzi, Changjing Delta	Yabancı ortaklı JV Üretim: 20 Ton/yıl
Zhangjiagang Higooods Chemicals Indusrty Co., Ltd.	Çin	Zhangjiagang Free Trade Zone, Jiangsu	> % 97 saflıkta NaBH <sub>4</sub> , % 12'lik NaBH <sub>4</sub> solüsyonu > % 95 saflıkta KBH <sub>4</sub> üretiyor.

Dünyanın en büyük sodyum borhidrür üreticisi olarak ABD ve Hollanda'da bulunan iki ayrı tesiste üretim yapan Morton International firmasınınca üretilen ve ticari olarak kayıtlı olan sodyum borhidrürler şunlardır:

- BOROL®: Borol tuzu % 12 sodyum borhidrür ve % 40 sodyum hidroksit içermektedir.
- SWS®: Sodyum borhidrürün bu versiyonu, ilaçların ve bazı ince kimyasalların üretiminde özel bir indirgeme ajanı olarak kullanılır.
- VENPURE®: Bir rafinasyon ya da arındırma kimyasalıdır. Organik kimyasallardan metal iyonlarının, karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılması için verimli bir şekilde kullanılmaktadır.
- VENVAT®, VENHIT: Düşük maliyetli kimyasal çözeltidir. Pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde toplam performansı iyileştirmek ve daha büyük operasyon verimliliği elde etmek için kullanılırlar.
- VenPure SF powder: Bir sodyum borhidrür formülasyonu olup THF gibi büyük bir aktif yüzey gerektiren çözücülerde kullanılmak üzere üretilmiştir. Ürünün akma karakteristiklerini artırmak için özel bir antikekleşme ajanı kullanılmaktadır.
- VenPure SF Granules: Bir sodyum borhidrür formülasyonu olup etanol gibi çözücülerde büyük miktarlarda kullanılmak üzere üretilmiştir. Tane boyutu 0,5 mm'nin üzerinde olup sadece düşük oranda (tipik olarak % 3'ün altında) ince toz ihtiva etmektedir. Bu ince toz, ürünün doğrudan kullanımını olanaklı kılmaktadır. Ürünün akabilme özelliklerini artırmak için özel bir anti kekleşme ajanı kullanılmaktadır.
- VenPure AF Garnules: Anti-kekleşme ajanı içermez, böylece saflığı yüksektir.
- VenPure AF Caplets: Su metanol gibi çözücülerde çözündürülmek için üretilmiş bir  $\text{NaBH}_4$  ürünüdür. Kapletler, rugby-topu (elips) şekilli peletler olup, peletler yaklaşık 1 cm uzunluğundadır. Peletler; tozsuz bir kullanım ve elleşmeyi olanaklı kılmaktadır. Bir anti-kekleşme ajanı içermektedir.

- VenPure solution: % 12 sodyum borhidrür içeren stabilize edilmiş bir sulu çözeltilidir. Minimum % 20 oranında NaOH içerir. Sodyum hidroksit, ürünün depolama stabilitesini garanti eder.
- VenPure 20/20 solution: % 20 sodyum borhidrür içeren stabilize edilmiş bir sulu çözeltilidir.

Morton firması ayrıca istek üzerine organik  $\text{NaBH}_4$  çözeltileri de üretmektedir.

- BORINO®: Bu ürün, Finlandiya'da üretim yapan Finnish Chemicals firması tarafından üretilmekte olup, sodyum borhidrürün sulu çözeltisidir. Ürün % 12  $\text{NaBH}_4$  ve % 40 NaOH içermektedir. Bu çözelti; mekanik hamur ve mürekkebi uzaklaştırılmış hamuru parlatmada kullanılan sodyum ditiyonit'i üretmek için kolay ve ekonomik bir yol sağlayan redükleme ajanıdır.

## 5. SODYUM BORHİDRÜR KARAKTERİZASYONU VE ANALİZ YÖNTEMLERİ

### 5.1. Sodyum Borhidrür Karakterizasyon Yöntemleri

NaBH<sub>4</sub> karakterizasyonu çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. NaBH<sub>4</sub> yapı tayini ve karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerin en önemlileri X-Işını Kırınımı (XRD) bu analiz tekniği toz örneklerle uygulanır) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR-hem toz hem de sıvı örneklerin analizi yapılabilir) olduğu görülmektedir.

#### 5.1. 1. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımının bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir.

X-Işınları Kırınımı, XRD (X-Ray Diffraction) x-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi edinmek için kullanılmaktadır. X-ışınları ölçümleri kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir yöntemdir. X-ışınları kırınımı günümüzde malzeme karakterizasyonu için endüstriyel ve bilimsel araştırmalarda; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme ve metalurji, jeoloji, madencilik, çimento, seramik ve teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. X-ışınları kırınımı yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması olanaklı olmuştur [Yıldız ve ark., 1997]. Bir X-ışınları kırınım deseninden;

- Bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı,
- Tek kristalin ya da taneciğin yönelimi,
- Tanecik boyutu ve şekli,

- Bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe (atomların oluşturduğu sıralar), hakkında bilgi elde edilebilir.

#### XRD Uygulamaları;

- Kristal bir malzemenin karakterizasyonunda,
- Kimyasal kompozisyonu belirlemede,
- Malzemenin içerdiği fazları belirlemede,
- Nicel faz analizinde,
- Sıcaklık, basınç v.s. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutu belirlemede,
- Tanecik yönelimi belirlemede,
- Örgü sabitlerini, bulmak için kullanılabilir.

Günümüzde X-ışınları spektral analiz teknikleri olarak kimyasal analiz ve kristal yapı tayininde çok yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikler;

1. X-ışınları girişimi teknikleri tek kristal kırınımı olarak molekül yapısı, toz kırınımı olarak mineral yapısı ve miktar tayini,
2. X-ışınları absorpsiyonu (sınırlı),
3. X-ışınları emisyonu (anot tarafından yayılan anoda özgü olmalardan nitel ve nicel analizde), en çok mikroprob tekniği olarak elektron mikroskopisiyle kullanılır.
4. X-ışınları floresans spektroskopisi kimyasal analizde en çok kullanılan tekniktir.

X- ışınlarının dalga boylarının atom çapı büyüklüğünde olması sonucu madde üzerine düşerek girişim yapmasına dayanarak Bragg bağıntısı yardımı ile kristal yapı tayinlerinde kullanılmaktadır. Bragg kanunu ile ilgili detaylı bilgiler EK-1'de verilmiştir.

X-ışınları kırınımı yöntemi kristal malzemelerin karakterizasyonu için oldukça önemli bir yöntemdir. Bu teknik yaygın bir şekilde araştırmalarda ve Ar-Ge uygulamalarında kullanılmaktadır.

### 5.1. 2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışınması (infrared), elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur. Kırmızı ötesi ışınması, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş bir spektroskopik yöntemdir. Homo nükleer moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarının absorplar ve infrared spektrumu verir. İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000-300.000 nm arasında değişmesine karşın genellikle 2500-25.000 nm arasında olan ışıklardan yararlanılır [Erdik, 1998; Gündüz, 2002].

İnfrared spektrometresinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı  $1/\lambda$ 'dır. Buna göre yukarıda bahsi geçen dalga boyları aralığına karşı gelen dalga sayıları  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Kırmızı ötesi spektrumları yapı analizlerinde kullanılır ve iki türlü bilgi verir:

- Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur,
- İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

İçeriği bilinmeyen maddelerin kırmızı ötesi spektrumu değerlendirmek ve güvenilirliği yüksek olan soğurma bandlarından yapıdaki fonksiyonlu grupların varlığına ya da yokluğuna karar vermek gerekir. Bilinmeyen maddenin bilinen bir madde ile aynı olup olmadığına karar vermek amacıyla her ikisinin kırmızı ötesi spektrumlarının tamamen üstüste çakışabilir olup olmadığını denemek gerekir. Kırmızı ötesi spektroskopisi organik yapı analizinde en önemli yöntemlerden birisidir. Böylelikle örnek içerisindeki fonksiyonel gruplar ve bunların yüzdeleri belirlenebilir.

*Sıvılar:* Sıvı örneklerin spektrum almanın en basit yolu bir tuz diski üzerine bir iki damla sıvı damlatılarak, diğer diski bunun üstüne bastırarak ince bir sıvı filmi oluşturmak ve bir disk taşıyıcı içine koyarak cihazın örnek bölmesine yerleştirmektir. NaCl diskleri çok kullanılır, fakat hücre penceresi olarak da adlandırılan bu diskler aynı zamanda  $\text{CaF}_2$ , KBr, AgCl, CsBr'den de yapılırlar.

*Katılar:* Katı örneklerin spektrumunu almak için uygulanan yöntem KBr tableti hazırlanması ve NaCl diski üzerinde katı filmi oluşturulmasıdır. Katı önreğin en güvenilir spektrumunu elde etmek için 0,5-1 mg madde, 100-200 mg iyice kurutulmuş KBr ile karıştırılır ve bir agat havanda dövülerek toz haline getirilir. Karışım paslanmaz çelikten bir cihaz içinde iki disk arasına konularak vakum pompası ile havası alınır ve bir hidrolik preste basılır. Tablet hazırlanır ve örnek bölmesine yerleştirilir. KBr tableti hazırlanması işlemi güç olduğu gibi düzgün ve geçirgen bir tablet elde etmek de zordur, ayrıca tablet presten örnek bölmesine alınırken kolayca kırılabilir.

## 5.2. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri

Sürekli yayınlarda sodyum borhidrür tayini için eşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar nitel ve nicel belirleme olarak iki ana grup altında incelenebilir. Ayrıca Sodyum borhidrürün hidrojen oluşum yöntemi, volumetrik metodlar ve spektrofotometrik yöntem ile de belirlendiği görülmüştür. Nitel yöntem; sodyum borhidrürün nitel olarak belirlenmesi için kullanılır. Bunlar;

- i. *Fosfotungstat* ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) iyonunun indirgenmesi ile: Fosfotungstat ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) iyonunun  $\text{BH}_4^-$  tarafından indirgenmesine dayanır. Fosfotungstat gibi Keggin tipi anyonlar indirgenildiğinde mavi-menekşe moru rengi verir ve bu renk heteropoli mavisi olarak bilinir. Ortamda  $\text{BH}_4^-$  iyonu var ise bu karakteristik renk gözlenir [Gyenge ve Oloman, 1998].

- ii. *Ortama  $KMnO_4$  eklenmesi:* Süreli yayınlarda çok fazla kullanımına rastlanmasa da  $NaBH_4$ 'ün güçlü bazik çözeltisi (0,1M-0,05M),  $KMnO_4$  üzerine eklendiğinde çözeltideki pembe renk kaybolur. Bu şekilde anlık olarak sodyum borhidrür tayin edilebilir [Cotton ve Wilkinson, 1988; Gyenge ve Oloman, 1998].

Sodyum borhidrürün nicel olarak belirlenmesinde kullanılan bazı yöntemler ise genel hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

- i. *Açığa çıkan  $H_2$  gazı miktarı ile belirlenmesi:* Ortam koşullarının elverişli olması durumunda (pH, sıcaklık gibi) sodyum borhidrür uygun bir katalizör varlığında  $H_2$  gazı açığa çıkartmaktadır. Açığa çıkan  $H_2$  gazı miktarı da kullanılan sodyum borhidrür miktarı ile stokiyometrik olarak doğru orantılı olduğundan  $H_2$  gazı miktarından  $NaBH_4$  miktarına geçilebilir. Yöntemin hızlı sonuçlanmaması ve tepkime kontrolünün zor olması bu metodun dezavantajlarından [Lyttle ve ark., 1952].
- ii. *İyodometri metodu ile:* Titrasyona dayalı yöntemlerden en çok kullanılan iyodometrik yöntemdir. İyodürdeki iyodu serbest hale geçiren ya da elementel iyodu indirgeyen maddeleri ayarlı tiyosülfat ya da iyod çözeltisiyle titre ederek miktarlarını bulmaya iyodometri denir. Burada,  $NaBH_4$  içeren ortama  $IO_3^-$  iyonu fazlası ve  $I^-$  eklenir. Ardından tepkime sonrası kalan  $I_2$ ,  $S_2O_3^{2-}$  ile geri titre edilir. Harcanan  $S_2O_3^{2-}$  kaydedilir ve  $NaBH_4$  miktarı hesaplanır [Lyttle ve ark., 1952].
- iii. *Spektrofotometrik olarak belirlenmesi:* Spektrofotometrik yöntem UV spektrofotometre Cihazı ile uygun dalga boyunda yapılan,  $BH_4^-$ 'ün fosfotungstat ( $PW_{12}O_{40}^{-3}$ ) ile indirgenmesi temeline dayanan kolay uygulanabilir bir analiz yöntemidir. Fosfotungstat ( $PW_{12}O_{40}^{-3}$ ) Keggin tipi bir iyondur ve kolayca mavi-menekşe moru bir renk vererek indirgenme



tepkimesi verir ve bu heteropoli mavisi olarak bilinir [Gyenge ve Oloman, 1998]. Bu tepkime basit olarak anlık  $\text{BH}_4^-$  belirlenmesi için uygundur.

- iv. *Voltametik yöntem ile:* Tam derişim polarizasyonu şartlarında, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır, böylelikle  $\text{NaBH}_4$  analizi yapılabilir. Bu yöntem ile düşük  $\text{NaBH}_4$  miktarlarının analizi edilebilir [Mirkin ve Bard, 1991; Çelikkan ve ark., 2005].

Yapılan süreli yayın araştırmaları sonucunda  $\text{NaBH}_4$  miktar tayini ve analizi için 3 farklı analiz yöntemi belirlenmiştir. Bunlar; iyodometrik, spektrofotometrik ve voltametik analiz yöntemleridir.

### 5.2.1. İyodometrik yöntem

Titrasyona dayalı yöntemlerden en çok kullanılanı iyodometrik yöntemdir. İyodürdeki iyodu serbest hale geçiren ya da elementel iyodu indirgeyen maddeleri ayarlı tiyosülfat ya da iyod çözeltisiyle titre ederek miktarlarını bulmaya iyodometri denir. Serbest iyod kalay-2, tiyosülfat, sülfür ve arsenit iyonlarına karşı yükseltgen olarak etki eder ve kendisi iyodüre indirgenir.



Bu suretle ayarlı bir tiyosülfat ya da iyod çözeltisi ile yukarıdaki maddelerin miktarları tayin edilebilir.

İyodür iyonu yükseltgenlerin analizinde kullanılan etkili bir indirgen maddedir. Yöntem, ölçülmemiş, fazla miktarda potasyum iyodür ile indirgenmeyi kapsar. Açığa çıkan iyot tayin edilecek yükseltgen madde ile eşdeğer miktardadır. Daha sonra bu

madde indirgen bir belirteç olan standart çözelti ile titre edilir. Sodyum tiosülfat bu amaçla en sık kullanılan indirgen reaktiftir. Burada, analiz edilecek olan madde iyodür iyonunun fazlasıyla muamele edilir, yükseltgen madde ile kimyasal olarak eşdeğer miktarda iyot serbest kalır ve standart sodyum tiosülfat çözeltisi ile titre edilir. Burada iyodür miktarının ölçülmesine gerek yoktur, iyodür iyonu sadece fazla miktarın ortaya çıkarılmasında gereklidir. Bundan dolayı, sodyum borhidrür analizinde iyodometrik yöntem kullanılmıştır [Pecak ve ark., 1969; Gündüz, 2002].

İyot suda az çözünen bir maddedir. İyodun analitik olarak kullanılabilir derişimlerde çözeltisini elde etmek için, iyot genellikle derişik potasyum iyodür (KI) çözeltilerinde çözüdür. Bu ortamda iyot aşğıdaki tepkime sonucu yeterli ölçüde çözüdür;



İyot çözeltileri, biri iyodun uçuculuğı olmak üzere birkaç nedenle kararlı değildir. Açık bir kaptan iyodun kaybolması, iyodürün fazlası ortamda bulunması halinde bile oldukça kısa bir süre içinde olur. Ayrıca iyot pek çok organik madde ile yavaş bir şekilde etkileşir. Bu nedenle, mantar ya da lastik kapaklar bu çözeltilerin saklanmasında uygun değildirler [Skoog ve West, 1996].

Tiosülfat iyonu, bir ara ürün olarak iyot içeren dolaylı bir işleme yükseltgenlerin tayininde yaygın bir şekilde kullanılan orta kuvvette bir indirgendir. İyot ile tiosülfat iyonu nicel olarak tetraiyonat iyonuna yükseltgenir ve tepkime şöyledir;



Bu tepkimenin iyot ile nicel olması özellikle önemlidir. Yükseltgenlerin tayininde kullanılan yol, hafifçe asidik olan çözeltisine, potasyum iyodürün fazlasının eklenmesini içerir. Analitin indirgenmesiyle stokiyometrik olarak analite eşdeğer

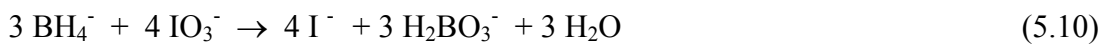
miktarda iyot oluşur. Açığa çıkan iyot daha sonra sodyum tiosülfatın ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) standart bir çözeltisi ile titre edilir [Gündüz, 2002].

İyotla ilgili titrasyonlarda indikatör olarak genellikle nişastanın süspansiyonu kullanılır. Ticari kaynaklardan temin edilen ve çözünür nişasta olarak adlandırılan nişasta alfa fraksiyonu uzaklaştırılmış başlıca  $\beta$ -amiloz'dan ibarettir, bu nedenle indikatör olarak bu tip nişasta kullanılması uygundur [Skoog ve West, 1980].

Sulu nişasta çözeltileri bakteriyel etkiler nedeniyle birkaç gün içinde bozunur. Bu nedenle kullanımlarda en fazla tercih edilen yol nişasta çözeltisinin günlük hazırlanmasıdır.

Nişasta yüksek derişimlerde iyot içeren çözeltilerde tersinmez bir şekilde bozunur. Pek az miktarda iyodla bile koyu mavi bir renk verir. Bu rengin sebebi, kolloidal nişasta çözeltisinin iyodu absorbe etmesidir. Bu nedenle sodyum tiosülfat ile yapılan iyot titrasyon çözeltilerinde indikatörün eklenmesi için titrasyon neredeyse tamamlanıncaya kadar, yani rengin koyu kırmızimsı kahverengiden açık sarıya değiştiği ana kadar beklenir [Erdik, 1998].

Yöntem,  $\text{BH}_4^-$  iyonunun, ortama fazlası eklenen  $\text{IO}_3^-$  iyonu ve eklenen  $\text{I}^-$  iyonu ile tepkimeye girmesi sonrasında arta kalan  $\text{I}_2$ 'un,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ile geri titre edilmesi temeline dayanmaktadır. Meydana gelen tepkimeler sırasıyla aşağıdaki gibidir;



Harcanan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  miktarı gerekli hesaplamalar yapılmak üzere kaydedilir.

### 5.2.2. Spektrofotometrik yöntem

Spektrofotometrik yöntem UV (ultraviyole) Cihazı ile yapılan,  $\text{BH}_4^-$ 'ün fosfotungstat ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ ) ile indirgenmesi temeline dayanan kolay uygulanabilir bir analiz yöntemidir. Fosfotungstat ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ ) Keggin tipi bir iyondur ve kolayca mavi-menekşe moru bir renk vererek indirgenme tepkimesi verir ve bu heteropoli mavisi olarak bilinir [Gündüz, 2002; Erdik, 1998; Gyenge ve Oloman, 1998]. Bu tepkime basit olarak anlık  $\text{BH}_4^-$  belirlenmesi için uygundur.

Bir ışın demeti katı, sıvı ya da gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya absorpsiyon denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji, maddenin atomlarına ya da moleküllerine aktarılır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem moleküler absorpsiyon ya da spektrofotometrik analiz yöntemi denir ve maddenin ışığı absorplamasını incelemek üzere kullanılır [Gündüz, 2002].

Spektrofotometrik çalışmalarda yapılacak en önemli işlemlerden birisi de kalibrasyon grafiğinin çizilmesidir. Bunun için derişim-absorbans bağıntısında, absorbansın 0,2-0,9 arasında olmasına dikkat edilmelidir. Aksi halde hata büyür. Kalibrasyon grafiği derişim-absorpsiyon bağıntısı üzerine kurulmuştur. Tayinin iyi sonuç verebilmesi için bu bağıntının en azından belirli derişim aralığında doğrusal olması gerekir.

Tayin için analiz edilecek maddenin absorblayacağı ışığın dalga boyu belirlenir. Bir maddenin nicel tayini için maddenin absorpsiyon bantlarından (piklerinden) şiddetlisinin pik noktasının dalgaboyu seçilir. Bu noktada metodun hassaslığı en yüksektir. Hazırlanan standart çözeltilerin belirlenen dalga boyunda absorbansları ölçülür ve derişime karşı grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği çizilir. Sonra bilinmeyen absorbansı okunarak grafikten bu maddenin derişimi tayin edilir [Lyttle ve ark., 1952; Gyenge ve Oloman, 1998; Erdik, 1998].

### 5.2.3. Voltametrik yöntem

Voltametri elektro-analitik kimyasal yöntemlerden biridir. Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntem verilen isimdir. Voltametri, sadece analitik kimyada değil diğer kimya dallarında da çok kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle yükseltgenme, indirgenme, adsorpsiyon gibi olayların mekanizması incelenebilir [Gündüz, 2002; Erdik, 1998].

Voltametri ile diğer elektrokimyasal yöntemler arasındaki temel fark, voltametrinin tam derişim polarizasyonu şartlarında, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanmasıdır. Bunun aksine, potansiyometrik ölçümler akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır.

Voltametride, uygulanan potansiyele karşılık hücreden geçen akım kaydedilir. Hücrede;

1. Analizi yapılan iyon,
2. Referans bir elektrod,
3. Küçük yüzeyli bir çalışma elektrodu ya da mikro-elektrod bulunur.

Hücreye uygulanan potansiyel düzgün olarak artırılarak bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir. Bu eğriye voltamogram denir. İlk voltamogram 1922 yılında Heyrowsky tarafından elde edilmiştir. Heyrowsky çalışmasında indikatör elektrod (çalışma elektrodu) olarak damlayan civa kullanmış ve bu şekilde elde ettiği grafiğe polarogram (bir çeşit voltamogram) adını vermiştir. Böyle damlayan bir civa elektrod kullanılarak yapılan voltametri çalışmalarına polarografi adı verilir [Skoog ve West, 1980].

Voltametri dalında indikatör elektrodunun (çalışma elektrodu) potansiyeli saniyede 3-5 mV artırılır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak hücreden geçen akım kaydedilir. Bu şekilde elde edilen bir grafiğe voltamogram denir.

Çok daha önceden kullanılan voltametrik yöntemlerde iki elektrod kullanılırken, günümüzde artık üç elektrodlu voltametri kullanılır. Hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddeden (analitten) başka bir madde daha bulunur. Buna destek maddesi denir. Hücrede bulunan üç elektrodun birisi, bir mikroelektroddur. Bu elektroda çalışma elektrodu ya da indikatör elektrod denir. Analizler sırasında bu elektrodun potansiyeli, zamana bağlı olarak doğrusal bir şekilde değiştirilir. Bu elektrodun yüzeyi de polarizlenmenin kolay olması için olanaklı olduğu ölçüde küçük tutulur.

Hücredeki ikinci elektrod doymuş kalomel elektrod ya da gümüş elektrod gibi bir referans elektroddur. Böyle elektrodların potansiyeli ölçümler süresince değişmez. Hücredeki üçüncü elektrod, karşıt (karşı) elektroddur. Bu genellikle platinden yapılan bir elektroddur. Böyle bir elektrod kaynaktan çözeltiye, oradan da mikroelektroda geçirgenliği sağlar. Kaynaktan gelen akımın yaklaşık hepsi karşıt elektroda gider. Ayrıca bu devre, akımı öyle ayarlar ki, mikroelektrod ve referans elektrodun potansiyelleri lineer tarama potansiyel jeneratöründen çıkan potansiyele eşit olur. Sonuç olarak devredeki akım, voltaja dönüştürülür. Voltaj da zamana karşı grafiğe geçirilir [Erdik, 1998; Lyttle ve ark., 1952; Gyenge ve Oloman, 1998; Çelikkan ve ark., 2005; Sanlı ve ark., 2006a; Sanlı ve ark., 2006b; Sanlı ve ark., 2007].

## 6. LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sürekli yayınlarda yapılan çalışmalar incelendiğinde farklı başlangıç maddeleri ile sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) üretim yöntemleri görülmektedir. Bunların çoğu patent olarak yayınlanmış çalışmalardan oluşmaktadır. Bu çalışmalar kimyasal üretim yöntemleri altında yer almaktadır. Bunlar sırasıyla; başlangıç bor kaynağı olarak tri metil borat  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  kullanılması, bor kaynağı olarak bor oksit, borik asit, bor minerallerinin kullanılması ve bor kaynağı olarak çeşitli bor bileşiklerinin kullanılması üretim yöntemleridir.

Sodyum borhidrür çalışmaları yanında borhidrür bileşiklerinden hidroliz tepkimesi ile hidrojen eldesi de yoğun olarak çalışılan konulardandır.  $\text{LiBH}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$ 'ün bazı organik maddelerle birlikte verdikleri hidroliz tepkimeleri 1998'de Aillo ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. 1999'da Kong ve arkadaşları, kompleks hidrürler kullanarak alkali yakıt hücreleri için, hidrojen depolama sistemlerinin fizibilitesini araştırmışlardır.  $\text{LiBH}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$  bu amaç için uygun değil gibi görülmesine karşın, Amendola ve ark., 2000 ve Aillo ve ark., 1999 taşınabilir ve güvenli gaz jeneratör için  $\text{NaBH}_4$ 'ün uygun olduğunu göstermişlerdir. Yine Aillo ve arkadaşları, buhar hidrolizi yoluyla  $\text{LiBH}_4$  ve  $\text{NaBH}_4$  den hidrojen üretimini çalışmış,  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{LiBH}_4$ 'ün hidrojen depolayıcı malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Gerçekte de,  $\text{NaBH}_4$  "Hydrogen on demand" prosesi olarak Millenium Cell tarafından ticarileştirilmiştir [Amendola ve ark., 2000a, 2000b; Aillo ve ark., 1999]. Böylece  $\text{NaBH}_4$  hidrojen teknolojisi için önemli bir hale gelmiştir.

Bazı kimyasal hidrürlerin hidroliz tepkimesi ve hidrojen üretim performansları, Hout ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Kimyasal hidrürlerden hidrojen üretiminde karşılaşılan ana problem, hidroliz tepkimesinin kontrolüdür.  $\text{LiAlH}_4$  gibi bazı kimyasal hidrürlerin hidroliz tepkimesi hem çok hızlı hem de patlayıcıdır. Tepkimenin dönüşümsüz olması bu teknolojinin oldukça pahalı olmasına neden olur. Bu nedenle, kimyasal hidrür-depolama tank sistemlerini fiyatını düşürmek için çalışmalar devam etmektedir. Örneğin, hidrojen jeneratörlerinde  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz

tepkimesi kullanılmaktadır, ancak, malzeme fiyatı, raf ömrü (shelf life) ve ürünlerin geri dönüşümü gibi, bazı problemler hala tam olarak çözülememiştir [Huot ve ark, 2003]. Züttel ve arkadaşları,  $\text{LiBH}_4$ 'ün yeni bir hidrojen depolayıcı alaşım olabileceğini göstermiştir % 18'lik hidrojen içeriği oldukça yüksek olduğu gibi,  $\text{LiBH}_4$ 'den hidrojen  $\text{SiO}_2$  katalizörü ile kolayca ve  $200^\circ\text{C}$ 'de desorbe edilebilir [Züttel ve ark., 2003].

Hidrojenin kimyasal olarak depolanmasına olanak sağlayan maddelerden en önemlisi sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrürden ( $\text{NaBH}_4$ ) hidroliz yoluyla hidrojen gazı üretimi için uygun katalizörler kullanılarak kontrollü hidrojen üretimini sağlayan sistemlerin geliştirilmesi güncel bir araştırma konusudur. Karapınar tarafından yapılan çalışmada,  $\text{NaBH}_4$ 'ün alkali çözeltisinden kontrollü hidrojen üretimi amaçlanmıştır.  $\text{NaBH}_4$  ve alkali çözelti derişiminin, katalizör tipinin (3,2 mm çaplı ticari silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış ağırlıkça % 0,5 ve % 1,0'lik Platin, % 0,5'lik Rutenyum, % 0,5'lik Paladyum ve % 0,5'lik Rodyum), katalizör miktarının, çözelti akış hızının ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan ön deneylerde, hidrojen üretimi artan  $\text{NaBH}_4$  derişimi ve katalizör miktarı ile çok az bir şekilde artmıştır. Bundan dolayı daha sonra yapılan bütün deneylerde  $0,6 \times 10^{-4}$  g/ml  $\text{NaBH}_4$  ve 3 g katalizör kullanılmıştır. NaOH derişimi % 1-15 aralığında değiştirilmiştir ve en yüksek hidrojen üretim hızı % 10'luk NaOH derişiminde gözlenmiştir. Ayrıca, hidrojen üretimi artan çözelti akış hızı ve sıcaklıklarla da artmıştır. Benzer hidrojen üretim hızları bütün katalizör tipleri için gözlenmiştir. Düşük maliyetinden dolayı bu çalışma sonucunda, % 0,5'lik Pt katalizör tercih edilmiştir. % 64-85 aralığında değişen oranlarda hidrojen üretim verimi gözlenmiş ve aralarında büyük bir fark olmadığı görülmüştür. Ayrıca her bir katalizör için hidrojen üretiminin en fazla olduğu NaOH derişimleri de belirlenmiştir [Karapınar, 2008].



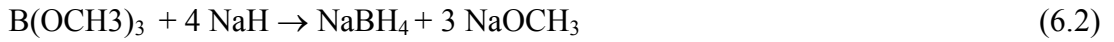
Cento ve arkadaşlarının yaptığı başka bir hidroliz çalışmasında, nikel II asetat katalizör olarak kullanılarak  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen eldesi araştırılmıştır. Süreli yayınlardaki çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada çözelti yerine doygun buhar kullanılarak farklı hidroliz sıcaklıklarında hidroliz tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretiminin en fazla olduğu sıcaklık ve buhar miktarı belirlenmiştir. Çalışılan her bir sıcaklık için hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Hidroliz tepkimesi ardından oluşan yan ürün sodyum metaboratın karakterizasyonu XRD analizi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışılan deney düzeneğinde en fazla hidrojen eldesi 0,5 g  $\text{NaBH}_4$  kullanıldığında 650C'de 50 dakika süren tepkime sonucu elde edilmiştir [Cento ve ark., 2007].

Daimler Chrysler Şirketi 1990'lü yıllardan beri yakıt pilli araçlar (FCV) geliştirmektedir. Ürettikleri modellerde basınçlı hidrojen tanklarının, yakıt dağıtım ünitelerinin kapladıkları hacimleri azaltarak, yolcu kapasitesini artırmaya çalışılmaktadır. "Natrium" FCEV modelinde, alternatif hidrojen depolama teknolojileri kullanarak tüm sistemi aracın alt kısmına yerleştirmeyi başarmışlardır. Natrium'un güç kaynağı 82 kW'lık bir çekiş sistemi, 40 kW'lık Li-iyon batarya paketi ve 54 kW'lık bir yakıt hücresi motoru içermektedir. % 20'lik 166 litre  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ile, Natrium 500 km seyahat edebilmektedir. 16 saniyede 0'dan 100 kph hıza çıkabilecek ve 133 kph'lık bir maksimum hız yapabilecek araç performansına sahiptir [Schell ve ark., 2005]. Bu alanda ve istenilen kriterleri sağlamak üzere yapılan çalışmalar sonucunda, yakıt pili (fuel cell) teknolojisinde  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak hidrojenin araçlarda enerji kaynağı olarak kullanılmasının önünü açmıştır.  $\text{NaBH}_4$  üretimi ve sentez çalışmaları bu noktada önem kazanmaktadır.

Sodyum borhidrürün klasik endüstriyel üretim proseslerinde, boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), metalik sodyum ve hidrojen ana hammaddeleri oluşturmaktadır. Sodyum borhidrürün ticari olarak yapılan üretimleri incelendiğinde, 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol sodyuma gereksinim vardır. Sodyum borhidrür üreticileri üretim maliyetini etkileyen en büyük faktörün kimyasal tepkimenin ana girdilerinden olan metalik sodyumun fiyatı olduğunu bildirmektedir. US Geological Survey raporlarına

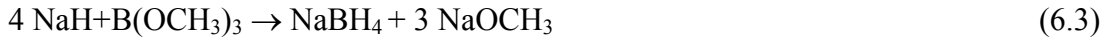
göre, Amerika’da metalik sodyumun tamamına yakınının kullanıldığı alan soydum borhidrür üretimidir. Sodyum borhidrür üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte, Schlesinger Prosesi ve Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş yöntemler olarak kabul edilmektedir [Ortega ve ark., 2003; US Department of Energy, DOE, 2004].

Schlesinger prosesinde [Schlesinger ve ark., 1953], borik asit ( $B(OH)_3$ ), metanol ( $CH_3OH$ ) ile tepkimeye sokularak trimetil borata ( $B(OCH_3)_3$ ) dönüştürülmekte ve trimetil borat sodyum hidrür ( $NaH$ ) ile indirgenerek sodyum borhidrür elde edilmektedir.



Yukarıdaki tepkime ile açıklanan proseste, 1 mol sodyum borhidrür için 4 mol sodyuma gereksinim olması prosesin ekonomikliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, gerekli sodyumun % 75’inin bir yan ürün olan sodyum metoksit ( $NaOCH_3$ ) dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü daha büyük ölçeklerde uygulanabilirliği engellemektedir. Ayrıca, hem metalik sodyum hem de sodyum hidrürün su ile hızlı bir şekilde tepkimeye girerek hidrojen gazı açığa çıkarması, bu kimyasalların su ile temaslarının önlenmesini gerektirmektedir. Bu durum, tepkimenin inert gaz ortamında yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Su ve sodyum arasında patlayıcı olabilecek tepkimelerin önlenmesi için özel mühendislik ve güvenlik tedbirleri gerekmektedir. Bu proseste elde edilen sodyum borhidrür ve sodyum metoksit, bir mineral yağ ortamında bulunmaktadır. Karışım iki fazlı sulu sodyum hidroksit-sodyum borhidrür-metanol karışımı elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra bu karışımdan ayrılmaktadır. Sulu çözelti, ticari özelliği olan bir ürün olmakla birlikte toz sodyum borhidrür, ilaç üretiminde ve hidrojen üretimi uygulamalarında kullanılmaktadır [Schlesinger ve ark., 1953].

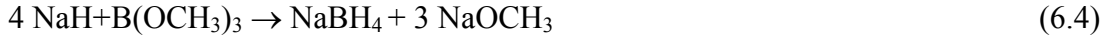
Schlesinger ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada [Schlesinger ve ark., 1950],  $\text{NaBH}_4$  trimetil borat ile sodyum hidrürün tepkimeye girmesi ile elde edilir.



Reaktörün (otoklav) üç girişi olup; bunlar karıştırıcı, termometre ve geri dönüş suyu içindir. Reaktör kuru azotla iyice temizlenip toz halindeki sodyum hidrür hava ya da nemle temas etmeden reaktöre konur. NaH 200-275°C arasına ısıtılırken trimetil borat yavaş yavaş (40-60 dakikada) eklenir. Tepkimeye giren NaH katı, metil borat ise sıvı ya da buhar fazındadır. Metil borat eklenmesi bittikten sonra sıcaklığa, karıştırma hızına, sodyum hidrürün tane boyutuna bağlı olarak 10 dakika ile 2 saat arasında tepkime devam ettirilir. Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaOCH}_3$  karışımı soğutulup uygun bir çözücü ile ayrılır. Çözücü seçilirken;  $\text{NaBH}_4$ 'ü çözen, ancak  $\text{NaOCH}_3$ 'ü çözmeyen, ayrıca ayırma prosesi sıcaklığında tepkime sonucu oluşan ürünlerle tepkimeye girmeyen özellikte olmasına dikkat edilmelidir. Bu çözücülere örnek olarak; sıvı amonyak, izopropilamin, piridin vb. verilebilir.  $\text{NaBH}_4$  içeren çözelti kaynatılıp çözücü uçurulduktan sonra  $\text{NaBH}_4$  çöktürülür. Tepkimenin verimi tepkime sıcaklığı ve zamanına bağlı olarak % 87 - 94 arasında değişip,  $\text{NaBH}_4$  saflığı % 91-96 arasında değişmektedir [Schlesinger ve ark., 1950]. Yöntemin dezavantajları:

- Laboratuvar ölçekli çalışmalar için uygun olmasına karşın, büyük ölçekli üretimler için uygun değildir.
- Yöntemde kullanılan  $\text{NaBH}_4$  katı olduğu için kabuklaşma oluşur ve verim düşer.
- Tepkime kuru bazda yapıldığı için karıştırma istenilen şekilde yapılamamaktadır.
- Yüksek sıcaklıkta dengeyi sağlaması zor olup, yer yer fazla ısıtılmış noktalar (hot spot) oluşmakta; bu da verimi düşürmekte ve istenilen ürün elde edilememektedir.

Luke ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [Luke ve ark., 1961], yöntemin girdi ve çıktıları Schlesinger ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bahsedilen yöntemle aynı olup,



en önemli fark NaH'in hazır olarak kullanılması yerine trimetil borat ile tepkimeye girmeden önce sodyum ve hidrojenin bir inert (tepkimede yer almayan) sıvı ortamında önceden tepkimeye sokulmasıdır. Kısaca bu yöntemde ilk olarak inert sıvı reaktöre konup sıcaklık istenilen dereceye getirilir (290-350°C arası). Na eklenmesi (katı ya da ergimiş olarak) ve hidrojen atmosferinin oluşturulmasıyla NaH elde edilir. Tepkime süresi 30-150 dakika arası ve hidrojen basıncı 75-150 psig (5-10 atm) arasında olmaktadır. İnört ortam yaratılmasındaki en önemli kriter, tepkime koşullarında bu inert malzemenin sıvı olmasıdır. Bunlara örnek olarak hidrokarbonlar verilebilir. Ayrıca yine "beyaz mineral yağ" olarak adlandırılan ve ticari isimleri Primol-D ve Macrol-JX olan yağlar da kullanılabilir. NaH oluşturulduktan sonra, 290-320°C arası ve 25-150 psig basınç değerlerinde 2-4 saat süresince trimetil borat ile tepkime gerçekleştirilir. Tepkime sonucu oluşan karışım 30-40°C arasına soğutulur ve ortama eter eklemesi yapılarak NaBH<sub>4</sub>'lü kekin içindeki NaBH<sub>4</sub> eter ortamında çözünür. Böylece sistemde hem mineral yağ içeren, hem de eter içeren iki ayrı sıvı faz oluşur. Santrifüj yöntemiyle iki faz ayrılır ve ağır olan eter fazı kristalizatöre alınarak 140°C'ye ısıtılır ve NaBH<sub>4</sub> çöktürülür. Bu yöntem kullanılarak % 97 verim ile % 98 saflıkta NaBH<sub>4</sub> elde edilmiştir. En önemli dezavantajı diğer yöntemlere göre karışık olmasıdır. NaH yerine Na ve H<sub>2</sub> ayrı başlangıç maddeleri olarak kullanılarak da NaBH<sub>4</sub> eldesi olanaklıdır.



Bu yöntem için gerekli şartlar 1000 psi (65 atm) hidrojen basıncı (21°C) ve 240-250°C arası sıcaklıklardır. Tepkime 24 saat boyunca devam ettirilir. Tepkime sonucu oluşan beyaz toz parçaları piridin ile ayrılarak NaBH<sub>4</sub> elde edilir. Bu tepkime

sonucunda oluşan beyaz toz parçaları % 15 NaBH<sub>4</sub> ve % 85 sodyum trimetoksi bor hidrür içermektedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajları yüksek hidrojen basıncı ve düşük NaBH<sub>4</sub> verimidir [Schlesinger ve ark., 1950; Luke ve ark., 1961].

Bor kaynağı olarak bor oksit, borik asit, bor minerallerinin kullanılması ile de çeşitli çalışmalar vardır.

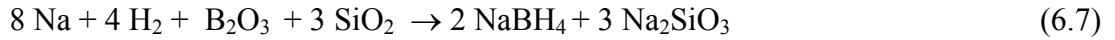
Tepkimeye giren NaH ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 300-350°C'de 20-48 saat arası bilyeli değirmende öğütülmüştür. Verim % 60 gibi çok düşük bir değerdir. Diğer dezavantajlar ise yüksek sıcaklık gerektirmesi ve bor içeren iki bileşik oluşması dolayısıyla NaBH<sub>4</sub> için bor kaybının fazla olmasıdır. Tepkimenin tamamen havadan arındırılmış bir ortamda yapılması gerekip, tepkime sonucu oluşan karışım piridin kullanılarak ayrılmaktadır. Elde edilen NaBH<sub>4</sub>'ün saflık derecesi % 96'dır. Tepkimede sıcaklık ve zaman arttıkça, verim de artmaktadır [Schlesinger ve ark., 1950; Schlesinger ve ark., 1953].



Sodyum hidrür ve trimetil boratın (TMB) otoklav sisteminde uygun sıcaklık (200-300°C) ve argon basıncı altında (22,46-46,95 atm), parafinik yağ ortamında tepkimeye girmesi sağlanarak sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı çalışma koşullarında üretimi gerçekleştirilen numunelerin analizinde, hidroklorik asit ile B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bor oksit) analiz yöntemi (katı analizi) ve elektrokimyasal analiz yönteminden yararlanılmış ve NaBH<sub>4</sub> üretim veriminin % 49,9-83,5 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca, NaBH<sub>4</sub> üretiminde saf TMB yerine trimetil borat-metanol azeotropunun (TMB-M) kullanımı incelenmiş; bunun sonucunda tepkime basıncının tehlikeli şekilde arttığı ve NaBH<sub>4</sub> üretim veriminin % 57 olduğu belirlenmiş; dolayısıyla saf TMB yerine TMB-M azeotropunun kullanımının avantajlı olmadığı gözlemlenmiştir [Bideci, 2008].

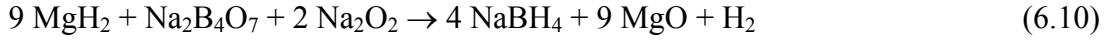
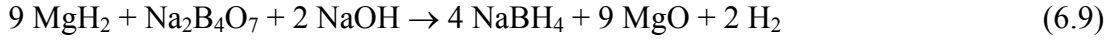
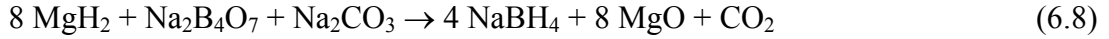
Trimetil boratın üretiminde ise, borik asit ve kalsiyum klorür miktarı sabit tutulmuş, metanol farklı miktarlarda (160-360 ml) kullanılmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığı dört kısımda ele alınmış (44-53,5°C, 53,5-56°C, 56-62°C ve 62-65°C), her bir sıcaklık aralığında elde edilen numunenin TMB içeriği yaş analiz yöntemiyle, içerdiği fonksiyonel gruplar ise FTIR spektrumu yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca, ilk sıcaklık aralığında elde edilen TMB-M azeotropu kalsiyum klorür tuzu (CaCl<sub>2</sub>) kullanılarak saflaştırılmış, saflaştırılan numunenin UV spektrumuna göre kütlece % 99,99 TMB olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, farklı metanol miktarlarıyla çalışılan deneylerden geriye kalan kalsiyum klorürün kütlece % 23,77 'sinin geri kazanımı sağlanmıştır [Bideci, 2008; Bideci ve Uysal, 2008].

Alman bir patentte aşağıdaki verilen tepkime ile NaBH<sub>4</sub> gerçekleştirilmiştir. Bu tepkime yaklaşık 350-450°C arasında ve 4-100 atm hidrojen basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir. Bu tepkimede kullanılan SiO<sub>2</sub>, bor yerine sodyum ve oksijenin arasına girerek bor kayıplarının azalmasını sağlamaktadır.



Bu tepkimede kullanılan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün çok ince boyutlara öğütülmesi ve kullanılan SiO<sub>2</sub> tane boyutunun 0,5-1,00 mm arasında olması gerekmektedir. Ayrıca bu tepkime 2 basamakta da yapılabilir: İlk basamakta Na ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bir otoklav içerisinde 300°C'de 4 atm hidrojen basıncında 2,5 saat süre ile karıştırılıp, NaH-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı elde edilir. Bu karışım deniz kumu ile (SiO<sub>2</sub> kaynağı) 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile bir otoklavda tepkimeye sokulur. Tek basamaklı tepkimelerde verim % 74-78 arasında olurken, iki basamaklı tepkimelerde verim % 92,5'e kadar çıkmaktadır. Tepkime sonucu oluşan ürün NaBH<sub>4</sub> sıvı amonyak ile ayrılmaktadır. Tepkime kullanılan Na yerine NaH da kullanılabilir [Bayer, 1964].

Bor kaynağı olarak tepkimede susuz boraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ve magnezyum hidrür (MgH<sub>2</sub>) kullanılarak yapılan bir çalışmada [Li ve ark., 2003];



Tepkime oda sıcaklığında ve bilyeli değirmen kullanılarak yapılmıştır.  $\text{MgH}_2$ , kütlece hidrojen içeriği diğer hidrürlerden daha yüksek olması dolayısıyla ( $\text{MgH}_2$ , % 7,60;  $\text{NaH}$ , % 4,17;  $\text{CaH}_2$ , % 4,76) tercih edilmiştir. Proses esnasında sodyum eksikliği önlemek için de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmıştır ve % 78 verimle  $\text{NaBH}_4$  elde edilmiştir. Tepkime sonucunda oluşan  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{MgO}$ , argon atmosferinde % 99'lük susuz etilendiamin kullanılarak ayrılmıştır. Çözeltiye alınan  $\text{NaBH}_4$  filtrasyonla  $\text{MgO}$ 'den ayrıldıktan sonra, etilendiaminin buharlaştırılmıştır.  $\text{MgH}_2$  kullanılmasının dışında  $\text{NaH}$ 'de indirgeyici ajan olarak kullanılabilir.  $\text{NaBH}_4$  oluşumunun güçlendirilmesi için bazı sodyum bileşikleri tepkimeye eklenmiştir; bunlar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  olarak seçilmiştir. Yapılan deneyler sonunda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmesinin  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklenmesine nazaran daha fazla ürün verimi sağladığı görülmüştür. Elde edilen toz ürünün XRD kırınım analizi yapılarak  $\text{NaBH}_4$  oluşumu belirlenmiştir [Li ve ark., 2003].

Bronaugh ve arkadaşları [Bronaugh ve ark., 1958] tarafından bor kaynağı olarak bor orto-fosfat kullanılarak  $\text{NaBH}_4$  üretilmiştir.



Bor orto-fosfat ile sodyum hidrür, gazyağı, otomobil motor yağı gibi ortamlarda 200-400°C sıcaklıklar arasında 20-120 dakika arası tepkimeye sokulmaktadır. Tepkime süresince ortam havadan inert bir azot ortamı yaratılarak arındırılmaktadır. Sistemde bulunan bir geri dönüş mekanizması ile uçucu malzemelerin sisteme geri beslenmesi sağlanmaktadır. Tepkime karışımı soğutulduktan sonra santrifüjle ayrılır. Geri kalan katı içindeki  $\text{NaBH}_4$  sıvı amonyak çözeltisi ile ayrılır. Tepkime verimi çok düşük olup yaklaşık % 5 kadardır.

Pecak ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada bor kaynağı olarak sodyum fluoborat ( $\text{NaBF}_4$ ) ile sodyum alüminyum hidrür ( $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ ) kullanmışlardır. Sodyum fluoborat ile sodyum ve alüminyum hidrürün  $120\text{-}170^\circ\text{C}$  arasında ve azot (1 atm) ya da hidrojen basıncı altında, uygun bir çözücü ortamında (eter, tolüen, parafin yağı) ve aşındırmalı tip öğütücü içindeki tepkimesi ile gerçekleştirilen bir yöntem de bulunmaktadır. Tepkime karışımı sıvı amonyak ile birbirinden ayrılmaktadır. Amonyak ile ayrılan  $\text{NaBH}_4$  püskürtmeli kurutucu ile kurutulmaktadır. % 85-86 verimle % 97 - 98 saflıkta  $\text{NaBH}_4$  elde edilmektedir [Peclak ve ark., 1968].

Kojiama ve Haga sodyum borhidrürü sodyum meta borattan geri kazanarak  $\text{MgH}_2$  ve  $\text{Mg}_2\text{Si}$  kullanarak paslanmaz çelikten yapılmış bir otoklavda sentezlemiştir.



Otoklav kapatılıp, tepkime yüksek hidrojen basıncı altında ( $0,1\text{-}7 \text{ MPa}$ )  $350\text{-}750^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında 2-4 saatlik tepkime süresinde gerçekleşmiştir. Yüksek basınç altında gerçekleşen tepkime ardından, ürün oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen ürün nemsiz ortamda karalı halde bulunmaktadır. Sıcaklık  $550^\circ\text{C}$ 'ye ve basınç da  $7 \text{ MPa}$ 'a arttırıldığında ürün verimi % 97-98'e ulaşmıştır. Ürün veriminin zamandan bağımsız olduğu görülmüştür [Kojiama ve Haga, 2003] .

Cooper bor kaynağı olarak susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) kullanmıştır. Üretim maliyetini düşürebilmek amacıyla Bayer AG firması tarafından alternatif bir sodyum borhidrür üretim yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde, susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), kuvar (SiO<sub>2</sub>) ve metalik sodyum (Na) hidrojen atmosferinde tepkimeye sokulmaktadır.



Susuz boraks ve silis döner bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmektedir. Soğutulan borosilikat camı merdaneli değirmende çok ince



öğütülmekte ve yaklaşık 3 atm hidrojen basıncındaki bir kapta 400-500°C sıcaklık arasındaki sodyum ile tepkimeye sokulmaktadır. Elde edilen ürün karıştırmalı bir kapta sulu amonyak çözeltisi ile tepkimeye sokularak sodyum borhidrür çözeltiye alınmaktadır. Çözelti bir kurutucuya beslenerek amonyak buharlaştırılmakta, geriye kalan sodyum borhidrür ise katı ürün olarak elde edilmektedir [Cooper, 1969].

Sürekli yayınlarda yapılan bir çalışmadan alınarak hazırlanan Çizelge 6.1'de bazı sodyum borhidrür üretim tepkimeleri ve hazırlama yöntemleri verilmiştir.

Çizelge 6. 1. Sodyum borhidrür üretim ve hazırlama yöntemleri

Tepkime	Çalışma Koşulları
$2 \text{ Na} + 2 \text{ B}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{NaB}_3\text{H}_8$	Sodyum amalgam, 24 saat tepkime
$2 \text{ NaH} + \text{B}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{ NaBH}_4$	Diglim ortamında
$4 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2 + \text{B}(\text{OCH}_3)_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{NaOCH}_3$	
$3 \text{ NaB}(\text{OCH}_3)_3 + 4 \text{ Al} + 6 \text{ H}_2 \rightarrow 3 \text{ NaBH}_4 + 4 \text{ Al}(\text{OCH}_3)_3$	Diglim ortamında
$3 \text{ NaB}(\text{OCH}_3)_3 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{NaBH}_4 + \text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	THF ortamında
$2 \text{ NaH} + 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{ NaBO}_2$	Bilyeli değirmende
$\text{BF}_3 + 4 \text{ NaH} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{ NaF}$	180°C, sodyum alkoksit, alkil boran vb. Aktifleştiriciler
$4 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{ NaF}$	180°C
$\text{BF}_3 + 4 \text{ NaH} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 3 \text{ NaF}$	Bilyeli değirmen
Na ya da NaH + H <sub>2</sub> → susuz boraks, kernit, kolemanit + silis ya da ferrosilisden üretim	İnert alifatik hidrokarbon ortamında, 400-450°C, 200-1000 psig
NaH + BCl <sub>3</sub> 'den üretim	İnert çözücü (hekzan, heptan, oktan vb.), AIH katalizör, 50-150°C
BF <sub>3</sub> + NaH + alkil borattan üretim	THF ortamında üretim, THF damıtmayla uzaklaştırıldıktan sonra izopropilaminle ekstraksiyon
NaH+trimetil borattan üretim	Mineral yağ ortamında, 250-280°C, metanol damıtımıyla ayrılır, ürün sıvı amonyak, izopropil amin vb. İle kesmekte edilir.
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NaH/(Na+H <sub>2</sub> )+toprak alkali halojenür+SiO <sub>2</sub> ya da B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> 'den üretim	350-450°C, 4-100 atm basınç, sıvı amonyakla ekstraksiyon

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, susuz boraks ve farklı metal hidrürler ile farklı deney şartlarında (1-100 atm hidrojen basıncında ve 300-600°C sıcaklığında)  $\text{NaBH}_4$  üretimi üzerine az sayıda çalışmaya rastlanmıştır.

Önemli noktalardan biri de sodyum borhidrürün ürün karışımından ayrılarak saflaştırılması işlemidir. Schechter ve Zelenople, trimetil borat ve sodyum hidrür tepkimesi sonucu oluşan sodyum borhidrürü, ortamda bulunan sodyum metoksit ve diğer safsızlıklardan ayırtırmak için polietilen glikol dimetil eter ve sıvı amonyak kullanmışlardır. Dört farklı deneysel çalışma ile ekstraksiyon yapılmıştır. İlk iki deneyde sıvı amonyak, sonrakilerde ise dietilen glikol dimetil eter kullanılmıştır. Dietilen glikol dimetil eter kullanıldığında ortam sıcaklığı 0°C'a indirildiğinde sodyum borhidrürün amonyaklı ortamdaki ekstraksiyonuna benzer şekilde % 95-99 arasında saflıkta geri kazanılabildiği görülmüştür [Schechter ve Zelenople, 1963].

Wade ve arkadaşları ile Banus ve arkadaşları, inert sıvı bir hidrokarbona (ağır beyaz mineral yağ) alkali borat varlığında (metil borat) ürettikleri sodyum borhidrürün ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Bu tepkimede açığa çıkan ürünler fazla miktarda sodyum hidrür ve sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrürün sodyum hidrür ve sıvı hidrokarbondan ayrılmasında bazı zorluklar vardır. Ekstraksiyonda kullanılacak sıvı amonyak, sıvı hidrokarbon ile karışmadığından tercih sebebidir. Wade ve arkadaşları tepkimede açığa çıkan 1 hacim karışımla 2-3 hacim sıvı amonyağı karıştırarak 4 ve 7 kez ekstraksiyon yapmışlardır. Kademeli ekstraksiyon ile 1 hacim ürün ile 2 hacim amonyak çözeltisi kullanıldığında % 97,2 (Çizelge 6.2), 1 hacim ürün ile 3 hacim amonyak kullanıldığında ise % 97,4 (Çizelge 6.3) oranında sodyum borhidrürü ürünlerden ayırarak saflaştırmışlardır [Wade ve ark., 1960; Banus ve ark., 1954].

Bragdon ve Mass, sodyum hidrür-trimetil borat tepkimesi sonucu oluşan sodyum borhidrür ve sodyum metoksit karışımından  $\text{NaBH}_4$ 'ün ekstraksiyonunu 270-350°C'da çalışmışlardır. İndirgen atmosferde ürün önce ısıtılmış, 2 saat süreyle bekletilerek safsızlıklar bozundurulmuştur. Soğutulan karışım 0°C'da sıvı amonyak

ile ekstrakte edilmiş ve süzülmüştür. Katı ürün 100 °C'da vakum etüvde kurutularak % 98,6 sodyum borhidrür elde edilmiştir [Bragdon ve Mass, 1959].

Çizelge 6. 2. 1 hacim tepkime ürünü + 2 hacim sıvı amonyak ile NaBH<sub>4</sub>'ün ekstraksiyonu

Ekstraksiyon sayısı	Herbir ekstraksiyonda elde edilen NaBH <sub>4</sub> , %	Toplam ekstrakte edilen NaBH <sub>4</sub> , %
1	40	40
2	24	64
3	14,4	78,4
4	8,6	87
5	5,2	92,2
6	3,1	95,3
7	1,9	97,2

Çizelge 6. 3. 1 hacim tepkime ürünü + 3 hacim sıvı amonyak ile NaBH<sub>4</sub>'ün ekstraksiyonu

Ekstraksiyon sayısı	Herbir ekstraksiyonda elde edilen NaBH <sub>4</sub> , %	Toplam ekstrakte edilen NaBH <sub>4</sub> , %
1	60	60
2	24	84
3	9,6	93,64
4	3,8	97,4

Bu çalışmalarda dikkati çeken ortak nokta elde edilen ürün içerisinde sodyum borhidrürün sıvı ya da çözelti halindeki amonyak [Zhou ve ark., 2002; Schlesinger ve ark., 1950; Bayer, 1958; 1964; Cooper, 1969; Rhone-Poulenc S.A, 1968], etilendiamin [Li ve ark., 2003; Kojima ve ark., 2003] ya da izopropilamin [Schlesinger ve ark., 1950; 1953; Hansley ve ark., 1960; ] ya da n-propilamin [Knorre ve ark., 1968; Rhone-Poulenc S.A, 1968] ile ekstrakte edilmiş olmasıdır. Çizelge 6.4'de sodyum borhidrür saflaştırılması için kullanılabilecek çözücüler ve bu çözücüler içerisindeki sodyumborhidrürün çözünürlüğü çizelge halinde topluca verilmiştir.

Çizelge 6. 4. NaBH<sub>4</sub>'ün farklı çözücüler içindeki çözünürlüğü (g/100 g çözücü)  
[Roy, 1964]

Çözücü	Çözücünün Kaynama noktası (°C)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük g/100 g çözücü
Su	100,0	0	25,0 <sup>a</sup>
		25	55,0 <sup>a</sup>
		60	88,5 <sup>a</sup>
Metanol	64,7	20	16,4 <sup>a</sup>
Etanol	78,5	20	4,0 <sup>a</sup>
İzopropanol	82,5	20	0,25
		60	0,88
Tert.bütanol	82,5	25	0,11
		60	0,18
Tetrahidrofurfural alkol	177,0	20	14,0 <sup>a</sup>
Amonyak, sıvı	-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 amin	34,0	28	6,0
N-bütül amin	77,8	28	4,9
Sikloheksil amin	134,5	28	1,8
Monoetanol amin	170,0	25	7,7
Etilen diamin	118,0	75	22,0
Pridin	115,3	25	3,1
		75	3,4
Asetonitril	82,0	28	0,9
Dimetil formamid (DMF)	153,0	20	18,0 <sup>b</sup>
dimetil sulfoksid (DMSO)	100,0	25	5,8 <sup>a</sup>
Tetrahidrofuran (THF)	65	20	0,1
Etilen glikol dimetil eter (monoglim)	85,0	0	2,6
		20	0,8
Dietilen glikol dimetil eter (diglim)	162,0	0	1,7
		25	5,5
		40	11,0
		45	8,0
		75	0,0

Çizelge 6.4. (Devam) NaBH<sub>4</sub>'ün farklı çözücüler içindeki çözünürlüğü

Çözücü	Çözücünün Kaynama noktası (°C)	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük g/100 g çözücü
Trietilen glikol dimetil eter (triglim)	216,0	0	8,4
		25	8,7
		50	8,5
		100	6,7
Tetraetil glikol dimetil eter (tetraglim)	275,8	0	8,7
		25	9,1
		50	8,4
		75	8,5
		100	4,2
Etilen glikol monometil eter	125	100	16,7
Dietilen glikol monometil eter	193	25	16,3

<sup>a</sup>su ile hidrojen çıkışı gözlenir

<sup>b</sup>yüksek sıcaklıkta şiddetli tepkime verir

Olgun, alkali çözücülerden sodyum borhidrür ekstraksiyonu adlı çalışmasında farklı sodyum borhidrür derişimlerini denemiş, ekstraksiyon süresi, çözücü/besleme çözültisi hacim oranı ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemiştir [Olgun, 2008].

Yapılan bir patent çalışmasında susuz boraks, magnezyum ya da alüminyum ve 0-50 atm basınçlarında değişen basınçlarda hidrojen gazı kullanılarak 400°C'de 0-48 saat boyunca özel tasarlanmış bir reaktörde NaBH<sub>4</sub> sentezi yapılmıştır. Elde edilen ürün sıvı amonyak kullanılarak 3 kademedeki ekstrakte edilmiş, sıvı amonyak buharlaştırılarak uzaklaştırılmış ve NaBH<sub>4</sub> katı halde elde edilmiştir. Katalizör olarak FeTi ve Mg kullanılarak yapılan deney sonucu % 96 verimle NaBH<sub>4</sub> elde edilirken, Pt-karbon katalizör be Al kullanılarak yapılan deney sonucu % 33 verimle NaBH<sub>4</sub> elde edilmiştir [Zhou ve ark., 2002].

Kantürk ve Pişkin, susuz boraksı SiO<sub>2</sub> ile tepkimeye sokarak borosilikat camı elde etmiş, daha sonra borosilikat camını sodyum ve hidrojen gazı varlığında 22 atm ve 475°C sıcaklıkta 70 dakika boyunca tepkimeye sokarak NaBH<sub>4</sub> üretmişlerdir. Elde edilen ürünü izopropil alkol ile ekstrakte etmiş, 1 mol susuzboraks baz alınarak % 97

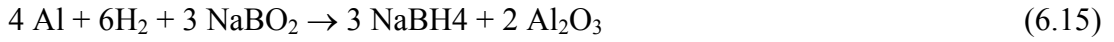
verimle üretilen  $\text{NaBH}_4$ 'ün varlığını XRD analizi ile belirlemişlerdir [Kantürk ve Pişkin, 2007]. Yapılan literatür araştırmalarında izopropil alkol ile yapılan hiçbir çalışmaya rastlanmadığı gibi, izopropil alkol içerisinde sodyum borhidrür çözünürlüğü çok azdır ( $20^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük 0,25 g/100 g çözücü iken  $60^\circ\text{C}$ 'de çözünürlük 0,88 g/100 g'dir). Ayrıca üretilen sodyum borhidrürün alkol içerisinde hidroliz tepkime vermesi olanaklıdır.

Sodyum borhidrürün hidrolizi ile açığa çıkan sodyum metaboratın tekrar sodyum borhidrüre dönüştürülmesi, kaynakların değerlendirilmesi bakımından büyük önem taşımaktadır, bu aynı zamanda sodyum borhidrür kullanımının bir avantajı olarak ortaya çıkar. Bu konuda da sürekli yayınlarda bir çok çalışma vardır. Sodyum borhidrür, birim kütlede en fazla hidrojen ihtiva etmesiyle ve katalizörler varlığında depoladığı hidrojeni kontrollü biçimde açığa çıkarmasıyla benzer hidrojen depolayıcı bileşiklere göre avantajlara sahiptir. Ticari öneme sahip bu bileşiğin, hidrojen üretiminde kullanıldıktan sonra tekrar değerlendirilebilmesi ve geri çevrilebilir olması çok büyük önemi vardır. Na,  $\text{H}_2$  ve NaH ile trimetil boratın tüketildiği teknolojilere nazaran  $\text{NaBO}_2$ 'den tekrar sodyum borhidrür elde edilmesi, kaynakların geri kazanılabilirliği açısından dikkate değerdir.

Li ve arkadaşları sodyum metaborat kullanılarak, Mg ve hidrojen gazı varlığında paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktörde 3,1 MPa basıçta deneyler yapılarak  $\text{NaBH}_4$  sentezlenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  oluşumuna hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesinin etkisi araştırılmıştır. Hidrojenin reaktöre oda sıcaklığında verilip, reaktörün  $550^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla; reaktör  $400^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak hidrojenin  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilip, reaktörün tekrar  $550^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmasıyla; ve reaktörün  $550^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak hidrojenin  $550^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler sonucunda  $\text{NaBH}_4$  sentezlenmiştir. Tüm deneylerde  $550^\circ\text{C}$ 'ye ulaşıldığında 185 dakika boyunca tepkimeye devam edilmiştir. Elde edilen katı ürün etilendiamin ile ekstrakte edilmiş ve iyodometrik analiz ile ürün miktarı belirlenmiştir. Ayrıca XRD analizleri yapılarak ürün karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkimelerde magnezyum tozu kullanılmasının ya da önce magnezyumhidrür oluşumunu

sağlayarak tepkimeye devam etmenin ürün verimine belirgin bir etkisi olmadığı, magnezyumun her durumda hidrojen ve sodyum metaborat ile tepkimeye girerek sodyumborhidrür oluşturduğu gözlenmiştir. Artan tepkime sıcaklığı ile ürün veriminin de arttığı belirlenmiştir [Li ve ark., 2007]

Liu ve arkadaşları, sodyum metaborat, aluminyum ve hidrojen kullanarak sodyumborhidrür sentezi üzerine araştırmalar yapmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış reaktör ilk önce 400°C'ye ısıtılmış, daha sonra ısıtılan reaktöre hidrojen gazı 2,3 MPa'da verilerek deneyler yapılmıştır [Liu ve ark., 2007].



Al, NaBO<sub>2</sub> ve hidrojen reaktöre konulmuş, reaktör 650°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 170 dakika tepkime gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün ekstarksiyonu sonucu hiçbir sodyum borhidrür oluşumu gözlenmemiş, üretimin olmadığı görülmüştür. Tepkime termodinamik olarak olanaklı olmasına karşın pratikte gerçekleşmemiştir. Bunun nedeninin ürün içerisindeki farklı oksijen içeriğinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Araştırmacılar, daha önce gerçekleştirdikleri diğer çalışmalarında, ürün olarak NaBH<sub>4</sub> ve MgO elde etmiş olmasına karşın bu tepkimede Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmuştur. H<sub>2</sub>+Mg+NaBO<sub>2</sub> tepkimesi ile H<sub>2</sub>+Al+NaBO<sub>2</sub> tepkimesi sonucunda oluşan, MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri içerisindeki oksijen ve metal elementleri oranı karşılaştırıldığında; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için O/M=3:2, MgO için bu oran 1:1'dir. NaBO<sub>2</sub> içerisindeki oksijen oranı ise O/M=1:1'dir. Bu durumda NaBO<sub>2</sub> düşük oksijen derişimine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise yüksek oksijen derişimine sahip olduğu görülür. NaBO<sub>2</sub>'den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e gerçekleşen bu ters oksijen difüzyonunda Al ekstra bir enerjiye gereksinim duymaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kondense olmuş bir oksittir ve bu hidrojenin tepkimeye girmesini engellemektedir. Sonuç olarak Al partikülleri üzerindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabakası NaBH<sub>4</sub> oluşumunu engellemektedir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumunu engellemek için NaBO<sub>2</sub> yerine Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kullanılarak tepkime tekrar denenmiştir. Na<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2 mol NaBO<sub>2</sub> ile 1 mol Na<sub>2</sub>O tepkimesi sonucu elde edilebilmektedir. Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile tepkimeye

girerek  $\text{NaAlO}_2$  oluşturabilir ve O/M=1:1 olur, böylece ürünler kısmında oksijen miktarı azaltılır.



Bu tepkimenin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak amacıyla,  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reaktöre konmuş ve reaktör  $560^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır. Elde edilen ürünün XRD analizi yapıldığında,  $\text{NaAlO}_2$  ve  $\text{NaBO}_2$  oluşumu net olarak görülmüştür. Buradan hareketle  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile tepkimeye girebilir ve  $\text{NaAlO}_2$  ve  $\text{NaBO}_2$  oluşur. Buradanda  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 + \text{Al}$  tepkimesi sonucu sodyumborhidrür sentezlenebildiği görülür. Çalışmada, reaktör  $400^\circ\text{C}$ 'den  $560^\circ\text{C}$ 'ye ısıtıldığında hidrojen basıncında büyük bir düşüş gözlenmiştir. Bu basınç düşüşü sırasında metal hidrür oluşumu gerçekleşmektedir. Daha sonra reaktör  $650^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış ve 170 dakika boyunca tepkime gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ve etilendiamin ile yapılan ekstraksiyon işlemi sonucu  $\text{NaBH}_4$  oluşumu % 65 verimle belirlenmiştir. Çalışma sonucunda  $\text{H}_2 + \text{Al} + \text{NaBO}_2$  tepkimesi ile  $\text{NaBH}_4$  oluşmadığı fakat  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 + \text{Al}$  tepkimesi ile oluştuğu,  $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$  içerisine katılan  $\text{Na}_2\text{O}$ 'nun  $\text{NaBH}_4$  oluşumunda büyük etkisi olduğu görülmüştür [Liu ve ark., 2007].

Özer ve arkadaşlarının sodyum metaboratın sodyum borhidrüre tekrar geri çevrilmesi ile ilgili yaptıkları bir çalışmada  $\text{CaH}_2$  kullanılarak  $\text{NaBO}_2$ 'den sodyum borhidrür elde edilmesi amaçlanmışlardır. Bilyeli değirmen kullanılarak mekanik-kimyasal tepkime ile yapılan deneylerde üretim şartları incelemiş ve elde edilen deneysel sonuçlar XRD, FT-IR, elektrokimyasal analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca sodyum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ), kalsiyum hidrür ( $\text{CaH}_2$ ) ve silisyumdioksit ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılarak bilyeli değirmende sodyum borhidrür üretilmiştir. Tepkimeye giren kimyasalların mol oranları değiştirilerek, değişen sürelerde mekanik-kimyasal tepkime gerçekleştirilmiştir. Borhidrür verimini arttırmak için  $\text{CaH}_2$ 'ün fazlası kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerde FT-IR, XRD ve elektrokimyasal analizler yapılmış ve sodyum borhidrürün oda sıcaklığında mekanik tepkime ile oluştuğu görülmüştür [Özer ve ark., 2006].



Özer ve arkadaşlarının sodyum metaboratın sodyum borhidrüre tekrar geri çevrilmesi ile ilgili yaptıkları diğer bir çalışmada sodyum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ), magnezyum (Mg) ve hidrojen ( $\text{H}_2$ ) kullanarak yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta sodyum borhidrür ( $\text{NaBH}_4$ ) üretilmiştir. Hidrojen gazı sisteme ortam şartlarında verilmiş ve  $400^\circ\text{C}$ - $650^\circ\text{C}$  arasında değişen sıcaklıklarda 28 bar basınçta deneyler yürütülmüştür. Elde edilen ürünler izopropil amin (IPA) ve amonyak çözeltisi ile ekstrakte edilerek sodyum borhidrür saflaştırılmıştır. Kristal yapının karakterizasyonu XRD ile yapılarak  $\text{NaBH}_4$ 'ün varlığı belirlenmiştir [Özer ve ark., 2008a]. Diğer bir çalışmada da  $400$ - $650^\circ\text{C}$  arasında 4 saat süreyle gerçekleştirilen deneylerde  $\text{H}_2$  gazı basıncı sabit tutularak 28 bar alınmıştır. Elde edilen ürünün karakterizasyonu XRD ve CV (cyclic voltammetry) ile gerçekleştirilmiştir. En yüksek sodyum borhidrür üretim verimine  $650^\circ\text{C}$ 'da ulaşılmış ve % 60 verimle sodyum borhidrür üretilmiştir [Özer ve ark., 2008b].

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 7.1. Sodyum Borhidrür Karakterizasyon Çalışmaları

#### 7.1.1. X-ışını kırınımı (XRD)

Sentezlenen katı ürünlerin karakterizasyonunun yapılması amacıyla XRD analizleri MTA Genel Müdürlüğü, Mineroloji-Petrografi Birimi'nde bulunan Bruker AXS: D8 ADVANCE marka cihaz ile ve Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'nda bulunan Rigaku marka D/MAX-2200 ULTIMA+/PC model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın X-ışını kaynağı  $\text{CuK}\alpha$ 'dır ( $\lambda = 1,5406$  angstrom). Cihazın kütüphanesinden ve bazı süreli yayınlardan [Li ve ark., 2003; Kojima ve ark., 2003; Li ve ark., 2007; Liu ve ark., 2007] hangi malzemenin hangi açıda pik verdiği belirlenmiş ve karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bileşikler ve XRD açıları Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7. 1. Bazı bileşiklerin XRD açıları ( $2\theta$ )

Bileşik	XRD açıları ( $2\theta$ ), derece
$\text{NaBH}_4$	25-29- 41- 49- 51- 60
$\text{NaBO}_2$	29- 32- 34- 40- 45
$\text{CaH}_2$	28- 30- 32- 42
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	30- 35- 38- 39- 41
$\text{CaO}$	32- 37
$\text{Ca(OH)}_2$	18- 34- 47
$\text{Mg}$	32- 34- 38- 47- 57
$\text{B}_2\text{O}_3$	26- 32- 40,4- 43,1- 47,3- 48,6- 50- 53,5- 59
$\text{MgO}$	37- 43- 62
$\text{Mg(OH)}_2$	23- 32- 37- 52- 55
$\text{MgH}_2$	23- 32- 37- 52- 55
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	15- 20- 26- 30- 33- 35- 40- 42- 51- 57

Yapılan deneyler sonucu elde edilen katı ürünlerin XRD analizleri, Deneysel Bulgular ve Tartışma kısmında, deneylerle ilgili sonuçlarla birlikte verilmiştir.

### 7.1.2. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Bilyeli öğütücü ile yapılan deneyler sonucu elde edilen katı ürünlerin ayrı ayrı FTIR analizleri yapılmıştır. Bu amaçla bölümümüzde bulunan MATSON 1000 model FTIR cihazı kullanılmıştır. FTIR analizi için katı ürünlerin Carlo Erba marka spektroskopik toz KBr ile uygun oranlarda karıştırılarak pelletleri hazırlanmış ve analizler bu pelletler üzerinden yapılmıştır.

İlk olarak tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşabilecek ürünlerin FTIR analizleri yapılmış daha sonra her bir grup deney için elde edilen katı ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye giren ve oluşan diğer bileşiklerin karakteristik FTIR dalga sayıları Çizelge 7.2’de verilmiştir [Erdik, 1998; Kojama ve Haga, 2003].

Çizelge 7. 2. Bazı bileşiklerin ve fonksiyonel grupların FTIR dalga sayıları

Bileşik	Fonksiyonel grup	Sürekli yayınlar ve kütüphanelerden belirlenen dalga sayısı, $\text{cm}^{-1}$	Deneysel olarak belirlenen dalga sayısı, $\text{cm}^{-1}$
NaBH <sub>4</sub>	-BH <sub>4</sub>	2310-2195	~ 2280, 1120
	-BH	2640-2450	
		2535-2485	
	-BH <sub>2</sub> çift bağ	2380-2315 2280-2265	
CaH <sub>2</sub>	-	-	~ 3600, 1750, 1090, 400-600
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	karbonat	1450-140	~2514, 1600, 800
CaO	-	-	~ 3600, 1500, 600
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B-O	1390-1310	~ 1500, 700, 450
NaBO <sub>2</sub>		1280-1200	~ 1600, 1200, 1000, 700
SiO <sub>2</sub>	=O	-	3430, 2420-2300, 1130, 820, 480

Cihaz kapsamında bulunan geliştirilmiş bir yazılım (FIRST) yardımıyla da elde edilen spektrumlar analiz edilerek, numune içindeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

## 7.2. Sodyum Borhidrür Miktar Tayini Çalışmaları

### 7.2.1. İyodometrik analiz yöntemi

İyodürdeki iyodu serbest hale geçiren ya da elementel iyodu indirgeyen maddeleri ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre ederek miktarlarını bulmaya iyodometri ya da iyodometrik analiz denir.

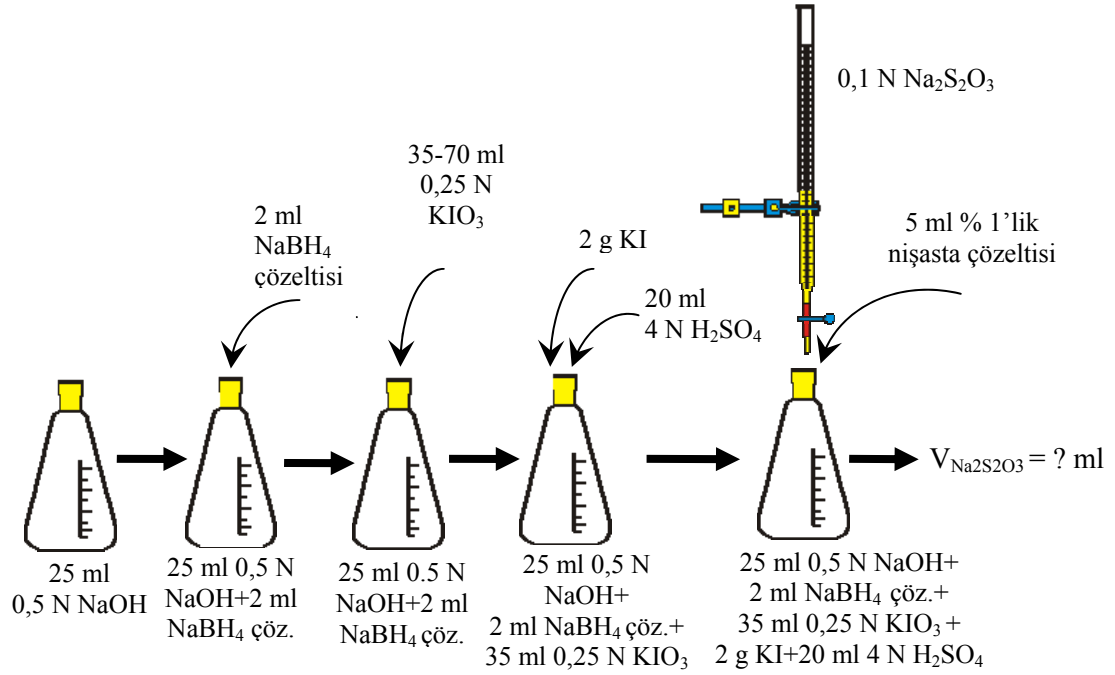
İyodometrik titrasyon yönteminde kullanılan reaktifler [Lyttle ve ark., 1952]

- 0,5 N NaOH (0,5 M NaOH)
- 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- 0,25 N KIO<sub>3</sub> (0,0417 M KIO<sub>3</sub>)
- 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (0,1 M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O)
- KI
- Kütlece % 1'lik nişasta çözeltisi

İyodometrik titrasyon yöntemi deneysel çalışmasında izlenen yol

1. 5-25 mg NaBH<sub>4</sub> numunesi 25 ml 0,5 N NaOH çözeltisinde çözülmüştür.
2. 35 ml 0,25 N KIO<sub>3</sub> hemen eklenir ve kap 30 saniye çalkalanmıştır.
3. 2 g KI ve 20 ml 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmiştir.
4. Kap, serbest kalan iyot 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tiyosülfat) ile titre edilmeden önce 2-3 dakika karanlıkta bekletilmiştir.
5. Bekletilen çözeltiliye renk açık sarı oluncaya kadar tiyosülfat eklenmiştir.
6. Tiyosülfatın eklenmesiyle açık sarı bir çözelti rengi elde edildikten sonra yaklaşık 5 mL % 1'lik nişasta çözeltisi eklenmiş ve rengin koyu mavi olması beklenmiştir. Tiyosülfat eklenmeye devam edildikçe renk şeffaf bir hal almış ve titrasyon bitirilmiştir. Harcanan tiyosülfat çözeltisi kaydedilmiştir.

İyodometrik analiz yönteminde izlenen yol Şekil 7.1’de gösterilmiştir. Yapılan deneysel çalışma sırasında kullanılan çözeltilerin hazırlanmasının önemli olduğu görülmüştür. Bu nedenle çözeltilerin hazırlanması ve yine önemli bir basamak olan tiyosülfat çözeltisinin ayarlanması EK-2’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 7. 1. İyodometrik analiz yönteminde izlenen yol

#### İyodometrik titrasyon yöntemiyle numune içindeki NaBH<sub>4</sub> miktarının hesaplanması

Analizi yapılan numune içerisindeki NaBH<sub>4</sub> miktarı, harcanan tiyosülfat hacmine bağlı olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [Lyttle ve ark., 1952];

$$\text{mg}_{NaBH_4} = (V_{KIO_3} \times N_{KIO_3} - V_{Na_2S_2O_3} \times N_{Na_2S_2O_3}) \times 4,731 \quad (7.1)$$

Eş.7.1’de kullanılan KIO<sub>3</sub>’ün hacmi ve normalitesi ile Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün normalitesi sabittir. Bu değerler yerine yazıldığında kuramsal olarak harcanması gereken tiyosülfat miktarı Eş.7.1’den çekilebilir;

$$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{8,75 - \frac{\text{mg}_{\text{NaBH}_4}}{4,731}}{0,1} \quad (7.2)$$

Eş. 7.2 bilinen miktarda  $\text{NaBH}_4$  ile çalışıldığında kullanılmıştır. Tiyosülfat çözeltisinin her hazırlanışında ayarlama yapılmıştır, fakat normalite değeri yine 0,1'e oldukça yakındır. Hassas çalışma açısından ayarlama sonucu bulunan değerlerin ortalaması alınıp Eş. 7.1'de yerine yazılmıştır. Ayrıca;



Tepkimeden görüldüğü gibi  $\text{NaBH}_4$ 'ün eş değer ağırlığı moleküler ağırlığının 1/8'idir. Eş. 7.1 ve 7.2'de görülen  $37,832/8 = 4,731$  sabiti  $\text{NaBH}_4$ 'ün eş değer ağırlığıdır.

Burada verilen iyodometrik analiz yönteminde bir takım değişiklikler ve iyileştirmeler yapılmıştır. Ürünlerin analizlerine geçmeden önce, amonyak çözeltisi içerisinde farklı miktarlarda  $\text{NaBH}_4$  çözeltileri hazırlanmış ve bunların iyodometrik analizleri yapılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda üretilen katıdan iyodometrik analiz yöntemi gerçekleştirilmiştir; ancak süreli yayınlarda yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde [Li ve ark., 2003; Kojima ve Haga, 2003] ekstraksiyon çözeltisi kullanılarak iyodometrik analiz yapıldığı fark edilmiş ve devam eden çalışmalarda ekstraksiyon çözeltisinden iyodometrik analiz yapılarak  $\text{NaBH}_4$  miktarı ve tepkime verimi belirlenmiştir.

Bu amaçla önce standart  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak amonyak çözeltisi ile ön deneyler yapılmıştır. Değişen miktarlarda alınan  $\text{NaBH}_4$ , 2 mL amonyak çözeltisinde çözülmüştür. Amonyak çözeltisi içerisinde 20 dakika süreyle karıştırılarak çözeltiliye geçmesi sağlanan  $\text{NaBH}_4$ , bu ekstraksiyon çözeltisinden 2 mL alınarak direk olarak

iyodometrik analiz yapılmış ve  $\text{NaBH}_4$  verimi bu yöntemle belirlenmiştir. Amonyak bazik ortam oluşturduğu için iyodometrik yöntem içerisinde  $\text{NaOH}$  kullanılmamasının etkisini belirlemek için yapılan tüm deneylerde ortamda hem  $\text{NaOH}$  varken hem de  $\text{NaOH}$  olmadığı durumda iyodometrik analiz yapılmıştır.

Sonuç olarak bu aşamadan sonra yapılan deneyler sonucu elde edilen katı ürün karışımından  $\text{NaBH}_4$ , % 25'lik amonyak çözeltisi (Merck, 1.05432.2500) kullanılarak üç kademede ekstrakte edilmiştir.  $\text{NaBH}_4$  amonyak çözeltisi içerisinde tamamen çözünmektedir.  $\text{MgO}$  ve diğer yan ürünler filtrasyon işlemi ile çözülden ayrılmış,  $\text{NaBH}_4$ 'ün içinde bulunduğu ekstraksiyon çözeltisi (süzüntü) buharlaştırılarak, beyaz renge sahip katı ürün elde edilmiştir. Daha sonra yapılan tüm deneylerin iyodometrik analizleri ekstraksiyon sıvısından gerçekleştirilmiştir.

*Çözülden iyodometrik titrasyon yapılırken izlenen yol aşağıda verilmiştir;*

- Üretilen toz katı ürün üzerine 40 mL % 25'lik amonyak çözeltisi eklenmiştir, 20 dakika oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapıldıktan sonra, siyah bantlı filtre kağıdı ile süzülmüştür.
- Süzüntüden 2 mL bir erlene alınmıştır.

*Bu aşamadan sonra iyodometrik yöntem aynen uygulanmıştır;*

- Süzüntüden alınan 2 mL ekstraksiyon sıvısı üzerine 25 mL 0,5 N  $\text{NaOH}$  çözeltisi eklenmiştir.
- Üzerine 35 mL 0,25 N  $\text{KIO}_3$  hemen eklenir ve erlen 30 saniye çalkalanmıştır (bazı numunlere 70 mL eklenmiştir),
- 2 g  $\text{KI}$  ve 20 mL 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenmiştir.
- Erlen, serbest kalan iyot 0,1 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (tiyosülfat) ile titre edilmeden önce 2-3 dakika karanlıkta bekletilmiştir.
- Bekletilen çözültiyeye renk açık sarı oluncaya kadar tiyosülfat eklenmiştir.
- Tiyosülfatın eklenmesiyle açık sarı bir çözelti rengi elde edildikten sonra yaklaşık 5 mL % 1'lik nişasta çözeltisi eklenmiştir. Nişasta pek az miktarda

iyotla bile koyu mavi bir renk verir. Bu rengin sebebi nişasta çözeltisinin iyodu absorbe etmesidir. Tiyosülfat eklenmeye devam edildikçe renk şeffaf-renksiz bir hal alır ve titrasyon bitirilir. Harcanan tiyosülfat çözelti hacmi (mL) kaydedilmiştir. Analizi yapılan 2 mL'lik ekstraksiyon sıvısı içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarı benzer olarak Eş. 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

### 7.2.2. Spektrofotometrik analiz yöntemi (UV)

Spektrofotometrik yöntem UV spektrofotometre cihazı ile yapılan,  $\text{BH}_4^-$ 'ün fosfotungstat ( $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ ) ile indirgenmesi temeline dayanan kolay uygulanabilir bir analiz yöntemidir.

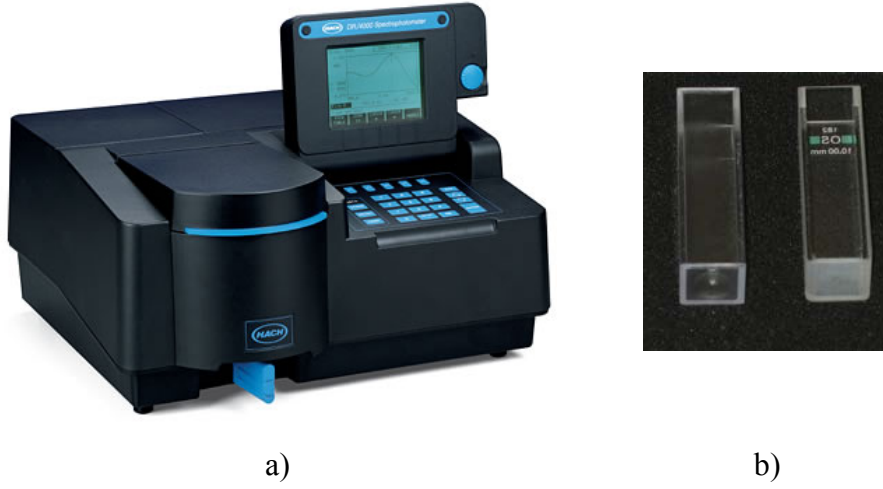
Spektrofotometrik analiz yönteminde kullanılan reaktifler [Gyenge ve Oloman, 1998]

- 0,5 M NaOH çözeltisi,
- 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi,
- $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$  (Fosfotungstik asit )
- Saf su (referans olarak)

Spektrofotometrik analiz yönteminde izlenen yol

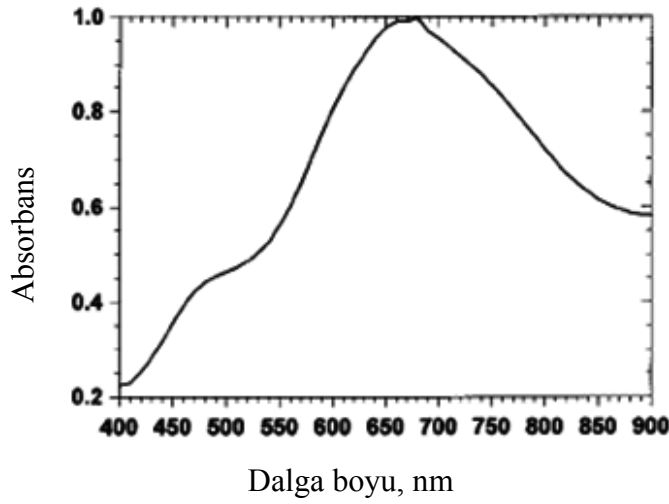
Deneylede mg miktarında  $\text{NaBH}_4$  içeren alkali NaOH çözeltisi üzerine fosfotungstik asit eklenir. Fosfotungstik asit ile indirgenme tepkimesi gerçekleştikten sonra çözeltiyi nötral hale getirmek için gereken hacimde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eklenir. Nötral çözelti karakteristik mavi-menekşe moru rengindedir. Hach DR/4000U tipi UV spektrofotometre cihazı kullanılarak (Şekil 7.2-a) nötralize edilmiş çözeltinin absorbans spektrumu 1 nm aralıklarla, 400-900 nm arasında alınmıştır.





Şekil 7. 2. a) Hach DR/4000U tipi UV cihazı, b) standart kuvars küvetler

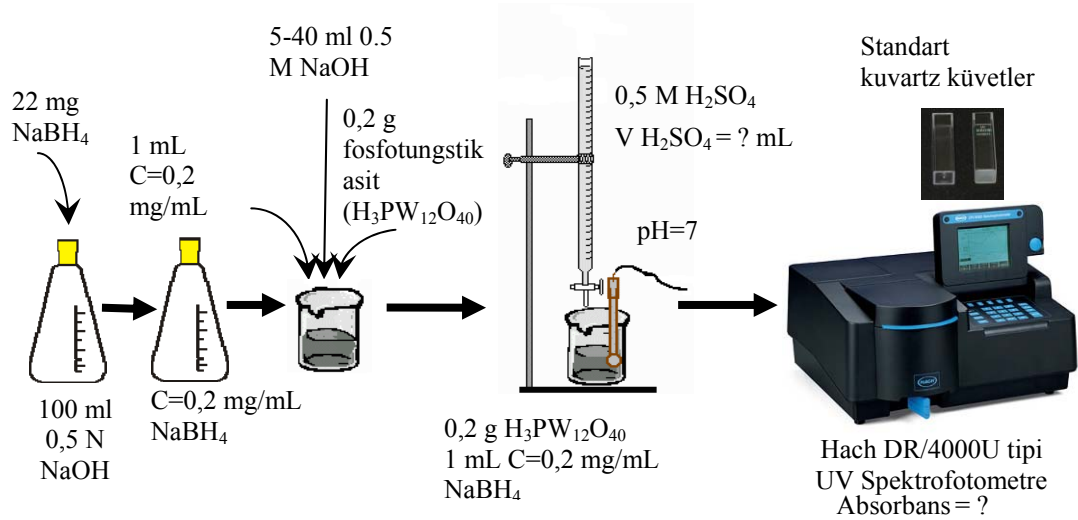
Standart kuvars küvetler (Şekil 7.2-b) kullanılarak, referans olarak saf su kullanılmış olup, elde edilen absorbans spektrumunda numunenin maksimum absorbansı 680 nm’de verdiği görülmüştür (Şekil 7.3).



Şekil 7. 3. Fosfotungstik asit ile indirgenen alkali  $\text{NaBH}_4$ -heteropoli mavi çözeltisinin pH=7’de verdiği absorbans spektrumunu [Gyenge ve Oloman, 1998].

*Spektrofotometrik analiz yönteminde izlenen yol basitçe şu şekilde özetlenebilir*

1. 0,5 M NaOH çözeltisi ile NaBH<sub>4</sub> derişimi C = 0,2 mg/mL olan stok çözelti hazırlanmıştır.
2. Hazırlanan bu stok çözeltiden 1 mL alınarak ( $V_{\text{stok}} = 1 \text{ mL}$ ) farklı oranlarda 0,5 M NaOH ile seyreltme yapılmıştır (5-40 kat). Seyreltme oranı kaydedilmiştir ( $V_{\text{seyreltme}}$ ).
3. Elde edilen çözeltilere 0,2-0,3 g fosfotungstik asit (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) eklenmiştir ve çözelti rengi mavi renk aldığı gözlenmiştir.
4. Daha sonra çözeltiyi nötralleştirmek için (pH = 7) gerekli hacimde 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eklenmiştir ve harcanan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hacmi kaydedilmiştir ( $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ).
5. pH'ı=7 olarak ayarlanan çözeltinin UV cihazında absorbands değeri ölçülmüş ve cihazdan okunan absorbands değeri kaydedilmiştir.



Şekil 7. 4. Spektrofotometrik analiz yönteminde izlenen yol

Şekil 7.4'de spektrofotometrik analiz yönteminde izlenen yol gösterilmiştir. NaBH<sub>4</sub> derişimi C = 0,2 mg/mL olan stok çözelti, farklı oranlarda 0,5 M NaOH ile seyreltilmiş böylece farklı NaBH<sub>4</sub> derişimlerine sahip çözeltiler elde edilmiştir. Farklı derişimlerdeki NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin UV cihazı ile absorbands değerleri

okunmuş ve kaydedilmiştir. Daha sonra derişim ve okunan absorbands değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur.

### 7.2.3. Voltametik analiz yöntemi (CV)

Voltametri elektro-analitik kimyasal yöntemlerden biridir. Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden yararlanılarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemle verilen isimdir. Voltametricide, uygulanan potansiyele karşılık hücreden geçen akım kaydedilir. Hücrede;

1. Analizi yapılan iyon,
2. Referans bir elektrod,
3. Küçük yüzeyli bir çalışma elektrodu, bulunur.

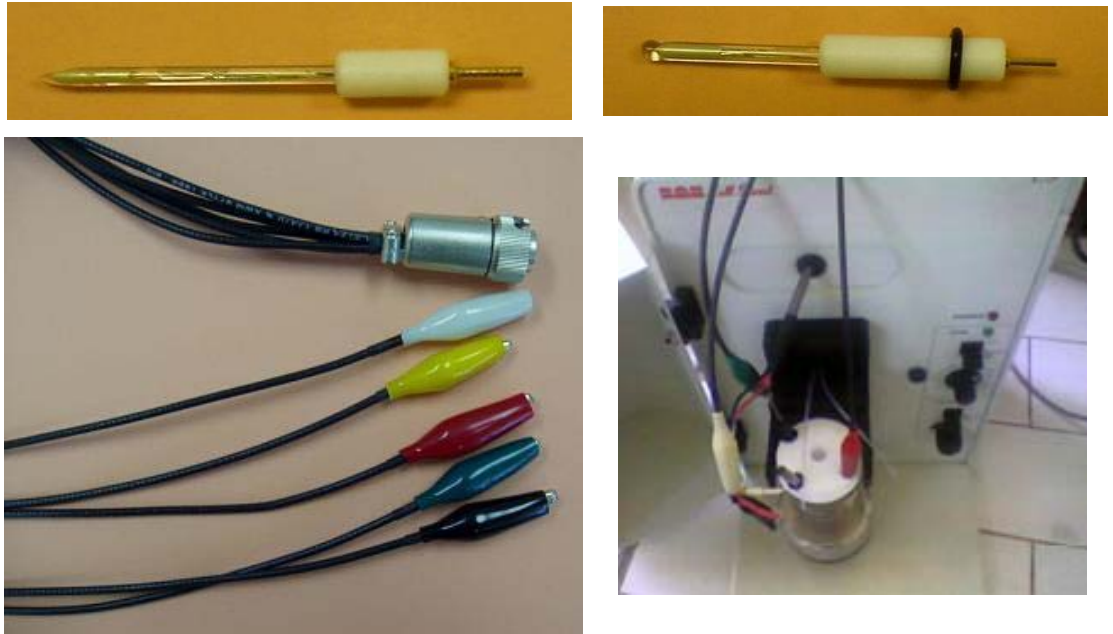
Hücreye uygulanan potansiyele bağlı olarak hücreden geçen akım kaydedilir. Bu şekilde elde edilen bir grafiğe voltamogram denir. TEMENAR bünyesinde laboratuvarımızda bulunan, bilgisayar kontrollü CH-Instruments 660 B model potansiyotat analizler için kullanılmıştır (Resim 7.1-7.4)



Resim 7. 1. Bilgisayar kontrollü CH Instruments 660 B model potansiyotat

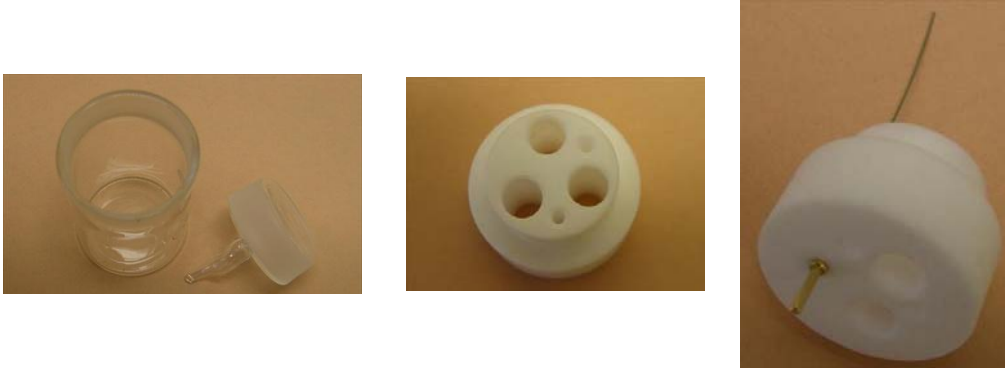


Resim 7. 2. Basit bir hücre düzeneği ve 10 mL'lik BAS C3 tipi hücre



Resim 7. 3. Cam hücrenin üstten görünüşü, karşıt, referans ve çalışma elektrodlarının konumları ve elektrod ara bağlantı kabloları

Çalışma elektrodu olarak Au elektrod, karşıt elektrod olarak Pt ve referans elektrod olarak da Ag/AgCl elektrod bulunduran 10 mL'lik cam bir hücre kullanılarak, doğrusal taramalı (sweep) voltametri ölçüm yöntemi ile ölçümler yapılmıştır.



Resim 7. 4. Analizi yapılacak numunenin konulduğu cam hücre ve elektrodların yerleştirildiği teflon hücre kapağı/başlığı

#### Voltametrik analiz yönteminde izlenen deneysel yol

Voltametrik yöntem ile  $\text{NaBH}_4$  tayini için en uygun elektrodun Au olduğu bulunmuştur [Mirkin ve Bard, 1991; Çelikkan ve ark., 2005]. Au elektrodun, Pt, Ni ve Pd gibi diğer alternatif elektrodalara göre daha tatmin edici sonuçlar vermesinin nedenleri arasında, Pt ve Pd elektrodlarının  $\text{BH}_4^-$  iyonunu oksit oluşan bir ortamda yükseltgemesi ve Ni elektrodunun ise iletken olmayan nikel hidroksil oluşumu sebebiyle artan alkaliniteyle elektrokatalitik aktivitesinin düşmesi olarak gösterilebilir.

0,1 M  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi hazırlanmış ve standart ekleme yöntemi kullanılarak farklı  $\text{NaBH}_4$  derişimlerine sahip için ( $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M) örnekler hazırlanmıştır. Daha sonra sırayla hazırlanan bu örnekler ve elektrodlar hücreye konmuş, potansiyele karşı akım değerleri bilgisayar tarafından kayıt edilerek grafiğe geçirilmiştir. tarama hızı tüm deneylerde 0,05 V'dur. Böylece farklı  $\text{NaBH}_4$  derişimlerinde voltamogramlar elde edilmiştir.

Deneylerde iki çeşit kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Önce saf  $\text{NaBH}_4$  kullanarak, daha sonra elde ettiğimiz üründe ortamda tepkimeye girmeyen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  yada tepkime sonucu oluşan  $\text{B}_2\text{O}_3$  bulunması ihtimali de göz önünde bulundurularak,

değişen oranlarda  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  karışımı hazırlanarak CV analizleri yapılmış ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

Saf  $\text{NaBH}_4$  için,  $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M olmak üzere üç farklı  $\text{NaBH}_4$  derişim aralığında üç farklı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Ölçümler yapılmadan önce  $\text{NaBH}_4$  örnekleri aşağıda açıklandığı gibi hazırlanmıştır;

- Hazırlanan  $\text{NaBH}_4$  çözeltisinden 1 mL alınarak üzerine 9 mL 0,5 M NaOH eklenerek seyreltme işlemi yapılmış ve  $1 \times 10^{-2}$  M konsatrasyona sahip  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi elde edilmiştir. Benzer işlem yapılarak  $1 \times 10^{-3}$  M,  $1 \times 10^{-4}$  M,  $2 \times 10^{-4}$  M,  $3 \times 10^{-4}$  M'dan  $9 \times 10^{-4}$  M'a kadar ve son olarak  $1 \times 10^{-5}$  M'lık  $\text{NaBH}_4$  çözeltileri hazırlanmıştır.
- Bilgisayar kontrollü potansiyostat cihazı ve çalışma elektrodunun Au, karşıt elektrodun Pt ve referans elektrodun Ag/AgCl olduğu hücre kullanılarak farklı  $\text{NaBH}_4$  konsatrasyonlarında hazırlanan numunelerin doğrusal sweep voltamogramları alınmıştır.
- Elde edilen bu grafikte her bir akım pikinin maksimum noktası belirlenmiş ve bu değer bilgisayardan okunmuştur ve daha sonra derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Böylece voltametrik yöntem için kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir.

Daha sonra numune içinde bulunan  $\text{NaBH}_4$  miktarı hangi derişim aralığına girmiş ise o grafik kullanılarak miktar hesabına geçiş yapılmıştır. Ayrıca herhangi bir etkisi olup olmadığı anlaşılması için, tepkime girdilerinden  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ve tepkime yan ürünlerinden  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ünde voltametrik analizi yapılmıştır.

### 7.3. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler

İlk aşamada mekanik alaşımlama yöntemi ile sodyum borhidrür üretiminin gerçekleştirilmesi üzerinde bazı ön çalışmalar yapılmıştır. Bilyeli öğütücü sisteminde yapılan ön deneylerde kullanılan kimyasallar, kullanılan cihazlar, deneysel yöntem ve yapılan ön deneyler bu kısımda verilmiştir.

### 7.3.1. Kullanılan kimyasallar

Türkiye'nin tinkal, kolemanit, üleksit gibi bor rezervlerini ve bor rafine ürünlerini değerlendirmek amacıyla sodyum borhidrür eldesinde başlangıç maddesi olarak, en yaygın kullanım alanına sahip, özel bir bor ürünü olan susuz borik asit ( $B_2O_3$ ) kullanılması öngörülmüş ve deneylere bor kaynağı olarak  $B_2O_3$  kullanılarak başlanmıştır.

Bor oksit (susuz borik asit,  $B_2O_3$ ) ya da diğer bir adıyla ticari bor oksit genellikle % 1 su içerir. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Ayrıca birçok organik tepkimenin katalizörüdür ve birçok bor bileşiğinde başlangıç maddesidir [Eti Maden, 2008].

Çizelge 7. 3. Tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin bazı özellikleri

Kimyasal	Adı	$\Delta G_f^\circ$	Erime	MA
		kJ/mol	noktası	
		@ 25°C	°C	g/mol
$B_2O_3$	Susuz Borik Asit	-1184,45	400	69,62
$CaH_2$	Kalsiyum Hidrür	-149,47	816	42,096
$Na_2CO_3$	Sodyum Karbonat	-1044,82	851	105,989
$CaO$	Kalsiyum Oksit	-604,16	2614	56,079
$NaBH_4$	Sodyum Bor Hidrür	-123,86	400	37,832
$CO_2$	Karbondioksit	-394,65	-	44,01

Yapılan deneysel çalışmalarda ilk olarak bor kaynağı olarak  $B_2O_3$ , indirgeyici ajan olarak kalsiyum hidrür ( $CaH_2$ , Merck) ve sodyum kaynağı olarak ise sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ , Merck) kullanılmış, daha sonra topaklanmayı önlemek amacıyla silisyum dioksit/silika ( $SiO_2$ )'da kullanılarak bilyeli öğütücüde bir seri deney yapılmıştır. Deneylerde kullanılan susuz borik asit ise Eti Maden İşletmesi'nden temin edilmiştir.

Yerkabuğunun % 77'si silikatlardan (silisyum tuzlarından) ve % 12'si  $SiO_2$ 'den oluşmaktadır. Örneğin kuarsz, dağ kristali, ametist, kieselgur, glimmer, bazalt

gibi. SiO<sub>2</sub> yerküremizde O<sub>2</sub>'den sonra gelen ve en çok bulunan elementidir. Süreli yayınlarda verilen bazı çalışmalarda da [Cooper ve ark., 1969; Bayer, 1964] SiO<sub>2</sub> alkali metal oksit bağlayıcısı ve karışımın topaklanmasını önleyici madde olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan SiO<sub>2</sub> bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki Çizelge 7.4'de verilmiştir.

Çizelge 7. 4. Deneylerde kullanılan SiO<sub>2</sub>'nin bazı özellikleri [Shackelford, 2001]

Molekül formülü	SiO <sub>2</sub>
Molekül ağırlığı	60,1 g/mol
Görünümü	Beyaz, renksiz katı
Yoğunluk	2,2 g/cm <sup>3</sup>
Su içindeki çözünürlüğü	Çözünmez
Kaynama noktası	1710°C
Erime noktası	2230°C
Geometrik yapısı	tetrahedral

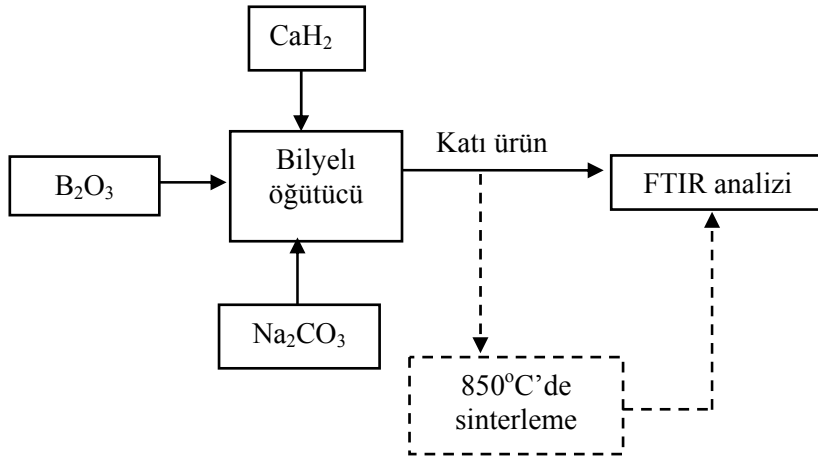
### 7.3.2. Kullanılan cihaz ve deneysel yöntem

Mekanik alaşımlama işlemi için bölümümüzde bulunan SPEX 8000M serisi bir bilyeli öğütücü kullanılmıştır. Bilyeli öğütücünün haznesi içerisine 3 adet küçük 1 adet orta büyüklükte paslanmaz çelikten bilye konmuştur. Bilyeli öğütücünün haznesi maksimum 10 g numune alabilmektedir.

Çizelge 7. 5. Stokiyometrik tepkime için bilyeli değirmene konulan tepkime girdileri

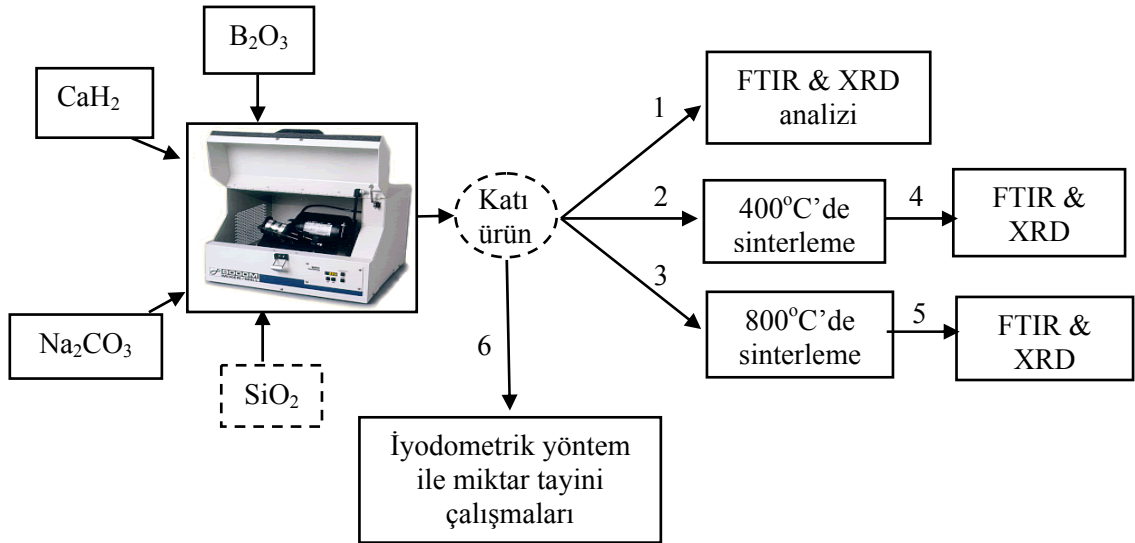
Kimyasal	Adı	MA g/mol	m g
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Susuz Borik Asit	69,62	1.9891
CaH <sub>2</sub>	Kalsiyum Hidrür	42,096	4.8110
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum Karbonat	105,989	3.0283
		$\Sigma m_{\text{giriş}} =$	<u>9,8284 g</u>





Şekil 7. 5. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler-1 (SiO<sub>2</sub> kullanılmadan)

Sodyum borhidrür sentezi için yapılan ön deneysel çalışmalar Şekil 7.5' ve Şekil 7.6'da ana hatlarıyla verilen akım şemasında gösterilen işlemlerden oluşmaktadır.



Şekil 7. 6. Bilyeli Öğütücü Sisteminde Yapılan Ön Deneyler-2 (SiO<sub>2</sub> kullanılarak)

Yapılan süreli yayın araştırmalarında, bilyeli öğütücüden alınan kıta ürünün daha sonra belli sıcaklık ve basınçta sinterleme işlemine tabii tutularak kıta-kıta fazda gerçekleşen tepkimenin veriminin artırılması yönteminin uygulandığı görülmüş [Li ve ark., 2003] ve benzer olarak aynı yöntem bu çalışmada da uygulanmıştır.

Tepkimede kullanılan maddelerin erime noktaları belirlenmiştir (Çizelge 7.6). Bu değerler göz önüne alınarak yatay tüp bir fırında, argon atmosferinde bilyeli öğütücünden alınan numunelerin 400°C ve 800°C’de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan kimyasalların erime noktaları Çizelge 7.6’da, kullanılan yatay tüp fırının resimleri de aşağıda verilmiştir (Resim 7.5).

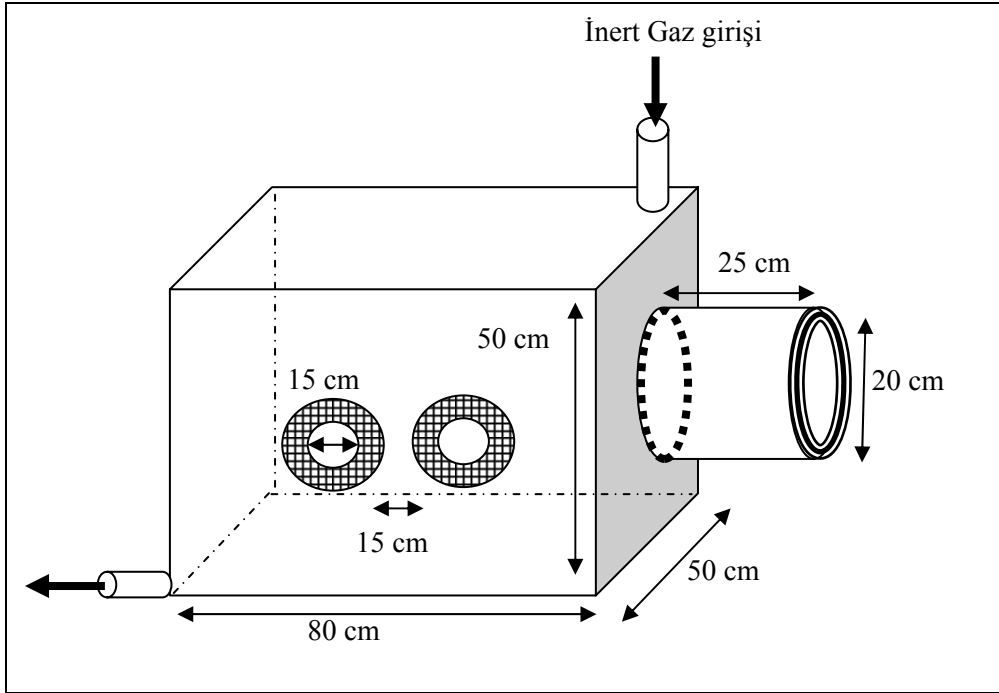
Çizelge 7. 6. Bilyeli öğütücüde yapılan tepkime girdilerinin ve ürünlerin erime noktaları [Shackelford, 2001]

Malzeme	Adı	Erime noktası, °C
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Susuz Borik Asit	400
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum Bor Hidrür	400
CaH <sub>2</sub>	Kalsiyum Hidrür	816
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum Karbonat	851
CaO	Kalsiyum Oksit	2614
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit/silika	1710



Resim 7. 5. İnert argon atmosferinde sinterleme işleminin yapıldığı yatay tüp fırın

İnert ortamda numune hazırlayabilmek için pleksi-glastan bir düzenek imal edilmiştir. Bu düzenek ile inert argon atmosferi sağlanarak numunelerin hassas tartımı havadan arındırılmış şekilde alınmış ve bilyeli öğütücü ile yapılan deneyler sonucunda üretilen ürünler bu düzenek içerisinde açılarak numune kabına alınmıştır. Düzenek Şekil 7.7 ve Resim 7.6’de görülmektedir.



Şekil 7. 7. İnert ortamda numune hazırlayabilmek için pleksi-glastan imal edilen düzenek



Resim 7. 6. İnert ortamda numune hazırlayabilmek için pleksi-glastan imal edilen düzenek

### 7.3.3. Bilyeli öğütücü ile yapılan deneyler

Katı-katı fazında gerçekleşen stokiyometrik tepkime aşağıda verildiği gibidir. Tepkimenin Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^0$ ) hesaplanmış ve bu değer -115,9 kJ/mol  $\text{NaBH}_4$  olarak bulunmuştur. Tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşan ürünlerin oluşum enerjileri ile bazı özellikleri Çizelge 7.3'de verilmiştir. Bilyeli öğütücüde farklı durumlar için deneyler yapılmıştır;

- I. Stokiyometrik tepkime şartlarında (Eş. 7.4),
- II. Tepkime süresi (3, 6 ve 8 saat),
- III. Sinterleme işlemi yapılması,
- IV. Girdi miktarlarını arttırılması (fazla  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanarak),
- V. Ortama  $\text{SiO}_2$  eklenmesi,
- VI. Girdilerin inert Ar atmosferinde hazırlanması,

Öncelikle mekanik alaşımlama işlemi aşağıda verilen stokiyometrik tepkime gereğince, sonrasında ise tepkime girdilerinden  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün miktarları % 50 arttırılarak sabit 3 saat tepkime süresince mekanik alaşımlama yapılmıştır ve yapılan bu değişikliklerin ürün üzerine etkisi incelenmiştir.



İkinci grupta mekanik alaşımlama işlemine zaman parametresinin etkisini incelemek için bilyeli öğütücüdeki tepkime süresi arttırılarak, 6 ve 8 saatlik deneyler yapılmıştır.

Karşılaştırma imkanı sağlamak amacıyla, bilyeli öğütücüde mekanik alaşımlama işlemi yapılmadan stokiyometrik şartlarda hazırlanan bir numunede sadece  $850^\circ\text{C}$ 'de sinterleme işlemi yapılmıştır. Daha sonra stokiyometrik tepkime şartlarında 3, 6 ve 8 saat tepkime süresince mekanik alaşımlama işlemi yapılmıştır. Elde edilen katı ürünler yatay bir fırında (Resim 7.4), atmosferik şartlarda  $850^\circ\text{C}$ 'de 1 saat boyunca

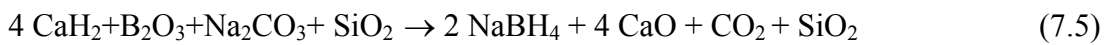
sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Yapılan 10 farklı deneyin çalışma şartları Çizelge 7.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 7. 7. Yapılan deneyler ve deney çalışma şartları

Deney no	Bilyeli öğütücüdeki tepkime	Süre, saat	Uygulanan ek işlem
I.	1 Stokiyometrik tepkime	3	-
	2 % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	3	-
	3 % 50 fazla Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	-
	4 % 50 fazla CaH <sub>2</sub> ve Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3	-
II.	5 Stokiyometrik tepkime	6	-
	6 Stokiyometrik tepkime	8	-
	7 Stokiyometrik tepkime	3	850°C’de 1 saat sinterleme
III.	8 Stokiyometrik tepkime	6	850°C’de 1 saat sinterleme
	9 Stokiyometrik tepkime	8	850°C’de 1 saat sinterleme
	10 Stokiyometrik tepkime	-	850°C’de 1 saat sinterleme

Daha sonra tepkime ortamına topaklanmayı önlemek amacıyla SiO<sub>2</sub> eklenerek mekanik alaşımlama işlemi yapılmıştır. Numuneler iki farklı ortamda hazırlanmıştır; atmosferik şartlarda ve inert argon atmosferinde. İlk önce atmosferik şartlarda SiO<sub>2</sub> eklenmesi ile deneyler yapılmıştır. Bu şartlarda yapılan 13 farklı deneyin şartları Çizelge 7.8’de gösterilmektedir. Daha sonra inert argon atmosferi sağlanarak numunelerin hassas tartımı alınmıştır.

İlk önce, molce % 50 fazla CaH<sub>2</sub> (6 mol) ve CaH<sub>2</sub>’e eş mol sayıda (6 mol) SiO<sub>2</sub>, daha sonra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’e eş mol sayıda (1 mol) SiO<sub>2</sub> eklenip karıştırılarak hazırlanan örnekler bilyeli öğütücüye konmuştur. Yine aynı miktarlarda, havadan arındırılmış inert argon atmosferi sağlanmış ortamda numunelerin hassas tartımları alınmış ve argon atmosferinde hammaddeler karıştırılarak hazırlanan örnekler bilyeli öğütücüye konmuştur. Daha sonra mekanik alaşımlama işlemi gerçekleştirilmiş ve katı ürün elde edilmiştir. Katı-katı fazında ortama SiO<sub>2</sub> eklenmesiyle gerçekleştirilen stokiyometrik tepkime aşağıda verildiği gibidir.



Çizelge 7. 8. SiO<sub>2</sub> eklenmesiyle gerçekleştirilen deneyler ve çalışma şartları

Deney No	Bilyeli öğütücüdeki tepkime	Süre, saat	Uygulanan ek işlem
1	Stokiyometrik tepkime	3	1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi
2	Stokiyometrik tepkime	6	1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi
3	Molce % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	3	1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi
4	Molce % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	6	1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi
6			6 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi+ Ar atmosferi
7	Molce % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	3	6 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi + 400°C'de 1 saat sinterleme
8			6 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi + 800°C'de 1 saat sinterleme
9			1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi
10	Molce % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	3	1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi + 400°C'de 1 saat sinterleme
11			1 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi + 800°C'de 1 saat sinterleme
12			6 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi
13	Molce % 50 fazla CaH <sub>2</sub>	8	6 mol SiO <sub>2</sub> eklenmesi + Ar atmosferi + 400°C'de 1 saat sinterleme

Elde edilen katı ürün üçe ayrılmıştır (işlem 1, 2 ve 3). Birinci işlemde bilyeli öğütücüden alınan örneklerin FTIR ve XRD ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu örnekler ayrıca daha sonra Şekil 7.6'da 6. işlem olarak görünen iyodimetrik analiz ile miktar tayini işlemine tabii tutulmuştur. İkinci ve üçüncü işlem olarak; yatay bir tüp fırında inert argon atmosferinde 400°C ve 800°C'de sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Dördüncü ve beşinci işlem olarak ise sinterleme işlemi ile ısıl işlem görmüş numunelerin yine FTIR ve XRD ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca mekanik alaşımlama tepkime girdilerinin her birinin ayrı ayrı FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

#### 7.4. Yüksek Sıcaklık ve Basınçlı Kesikli Reaktör (YSBKR) Sistemi

Bilyeli öğütücü ile yapılan ön deneylerin sonucunda özellikle yüksek sıcaklık ve basınçta üretim yapabilmek amacıyla kullanılan kimyasallar ve deney sistemi tamamen değiştirilmiştir. Bunun nedeni bilyeli öğütücü ile yapılan deneyler sonucunda düşük NaBH<sub>4</sub> üretim verimine ulaşılmasıdır. Daha yüksek verim ile

$\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmesi amacıyla, hidrojen gazı varlığında, yüksek basınç (100 bar) ve sıcaklıkta (400-650°C) çalışabilen yeni bir deney sistemi tasarlanmıştır. Bu sistemde kullanılan kimyasallar, sistem ve deneysel düzenek ve yapılan deneyler bu bölümde açıklanmıştır.

#### 7.4.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan susuz boraks- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü bünyesinde Eskişehir’de bulunan Kırka Bor İşletmesi’nden temin edilmiştir ve özellikleri Çizelge 7.9’de verilmiştir.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  kolay öğütülebilir, kristal yapıda olup, higroskopiktir ve ergime sıcaklığı 741°C’dir.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , kullanılmadan önce bilyeli değirmende öğütülmüş, boyutu küçültülmüş ve kaba nemi uzaklaştırılmıştır. Öğütülen susuz boraksın boyut analizi yapılmıştır ve ortalama olarak 125  $\mu\text{m}$  (<100 mesh) tanecik boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca deneylerde Merck marka, toz halde, % 99,9 saflıkta, tanecik boyutu 200 meshden küçük olan Mg ve yüksek saflıkta (% 99,99) hidrojen gazı kullanılmıştır.

Çizelge 7. 9. Susuz Boraks,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (ETİBOR-68<sup>®</sup>) özellikleri [Eti Maden, 2008]

Kimyasal Özellikler (Tipik)	
$\text{B}_2\text{O}_3$	68,90 %
$\text{Na}_2\text{O}$	30,67 %
Fiziksel Özellikler	
Molekül Ağırlığı	201,27
Özgül Ağırlık	2,30 gr/cm <sup>3</sup>
Yığın Yoğunluğu	1,18 gr/cm <sup>3</sup>

Sentez çalışmalarında kullanılan diğer kimyasalların marka ve saflıkları Çizelge 7.10’da verilmiştir. % 25’lik amonyak çözeltisi sentez yapıldıktan sonra karışımdan  $\text{NaBH}_4$ ’ün ayrılması ve saflaştırılması işlemi için kullanılmıştır.

Çizelge 7. 10. Kullanılan diğer kimyasalların marka ve saflıkları

Kullanılan Kimyasal	Marka, Ürün numarası	Saflık, %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carlo Erba, 367707	99
NaOH	Merck, 106462.100	98
Na <sub>2</sub> O	Aldrich, 645613	80
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merck, 106563	98
NH <sub>3</sub> çözeltisi	Merck, 1.05432.2500)	25

### Gibbs Serbest Enerji Değişimi ( $\Delta G^\circ$ )

Gibbs Serbest enerji değişimi tepkimenin kendiliğinden olup olmadığı hakkında bilgi verir.

$\Delta G^\circ > 0$  ise tepkime bu yönde kendiliğinden gerçekleşmez,

$\Delta G^\circ < 0$  ise tepkime bu yönde kendiliğinden gerçekleşir,

$\Delta G^\circ = 0$  ise denge söz konusudur.

$\Delta G^\circ$  pozitif ise tepkimeyi etkileyen ve sisteme yapılması gereken bir iş var demektir. Metal hidrürlerin hidrojenle olan tepkimelerinde  $\Delta G^\circ$  değerinin pozitif olması istenmeyen bir durumdur. Çünkü tepkimenin kendiliğinden gerçekleşmemesi sistem için ekonomik açıdan bir dezavantajdır. Tepkimenin gerçekleşmesi için ortama ya katalizör eklenmeli ya da sisteme yüksek basınç ve sıcaklık sağlanmalıdır. Aslında bu da ekonomik açıdan ek bir masraf anlamına gelmektedir [Kaya, 2005].

NaBH<sub>4</sub> üretimi için gerçekleştirilen tüm tepkimeler için termodinamik hesaplamalar yapılmış ve her tepkimenin Gibbs serbest enerji değişimi Çizelge 7.11'deki veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda tepkimelerin kendiliğinden gerçekleşebileceği görülmüştür. İlerideki bölümlerde ilgili tepkimeler ile birlikte  $\Delta G^\circ_f$  değerleri verilmiştir.

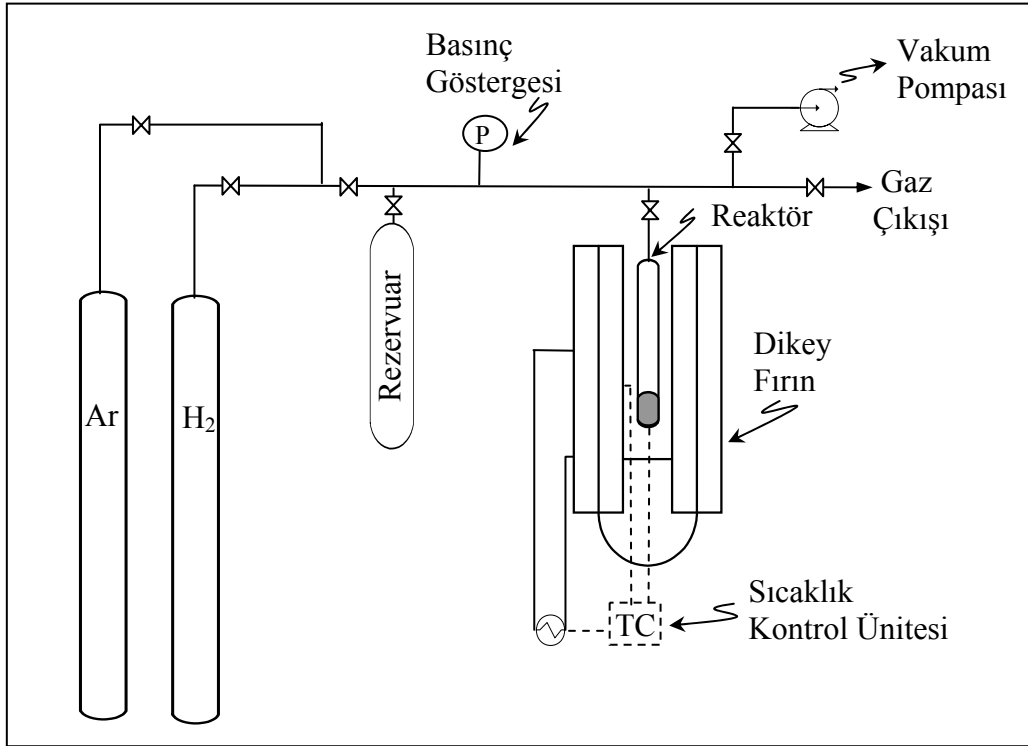


Çizelge 7. 11. Tepkimelerde kullanılan bileşiklerin Gibbs serbest enerjileri

Kullanılan Bileşik	Adı	$\Delta G_f^\circ$	MA	$T_{erime}$
		@ 25°C	g/mol	°C
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Susuz Borik Asit	-1184,446	69,620	450
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Sodyum Karbonat	-1044,816	105,989	851
NaOH	Sodyum Hidroksit	-379,324	39,997	323
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sodyum Peroksit	-439,614	77,978	460
Na <sub>2</sub> O	Sodyum Oksit	-377,021	61,979	210
NaBH <sub>4</sub>	Sodyum Borhidrür	-123,929	37,832	400
Mg	Magnezyum	-	24,312	650
MgO	Magnezyum Oksit	-570,117	40,311	2852
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Susuz Boraks	-3098,232	201,270	741
Al	Aluminyum		26,982	660
NaAlO <sub>2</sub>	Sodyum alimünat	-1154,185	81,970	

#### 7.4.2. Kullanılan cihaz ve deneysel yöntem

Bor kaynağı olarak susuz boraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), magnezyum (Mg) ve 25 bar basınçta hidrojen gazı kullanılmıştır. Sistem dikey bir fırın, tepkimenin gerçekleştirileceği paslanmaz çelik bir reaktör, hidrojen gazının biriktirilerek sisteme veren bir rezervuar, bir adet basınç ölçer, bir adet sıcaklık kontrol ünitesi, bir adet vakum pompası, 5 adet ¼ inç Swagelok marka 40-G serisi 2 yollu paslanmaz çelik vana ve gerekli bağlantı elemanlarından oluşturulmuştur (Şekil 7.8 ve Resim 7.7).



Şekil 7. 8.  $\text{NaBH}_4$  üretimi deney sistemi

Boru hattı için paslanmaz çelik-SS316 boru, reaktör ve rezervuar ise yine paslanmaz çelik-SS304 kullanılarak özel olarak yaptırılmıştır. Reaktörün boyutu laboratuvarımızda bulunan dikey fırının boyutları ve fırının ısıtma bölgesi göz önüne alınarak, rezervuarın boyutu ise hacmi reaktörün hacminin yaklaşık iki katı olacak şekilde tasarlanmıştır. Deneysel sistemin boyutları Çizelge 7.12’de verilmiştir.

Çizelge 7. 12. Deney sisteminin boyutları

	D, cm	L, cm	A, $\text{cm}^2$	V, $\text{cm}^3$
Reaktör	2,66	70,00	5,57	389,97
Rezervuar	3,51	80,00	9,64	771,50
Boru hattı	0,41	152,30	0,13	19,71
5 adet vana	0,41	16,20	0,13	2,10
Toplam		168,50	15,47	1183,28

Reaktör yaklaşık olarak 125 bar basınca, rezervuar ise 103 bar basınca dayanacak şekilde tasarlanmıştır. Deney sisteminde kullanılan ekipmanlara ait ayrıntılı basınç hesapları EK-3 verilmiştir.



a)



b)



c)



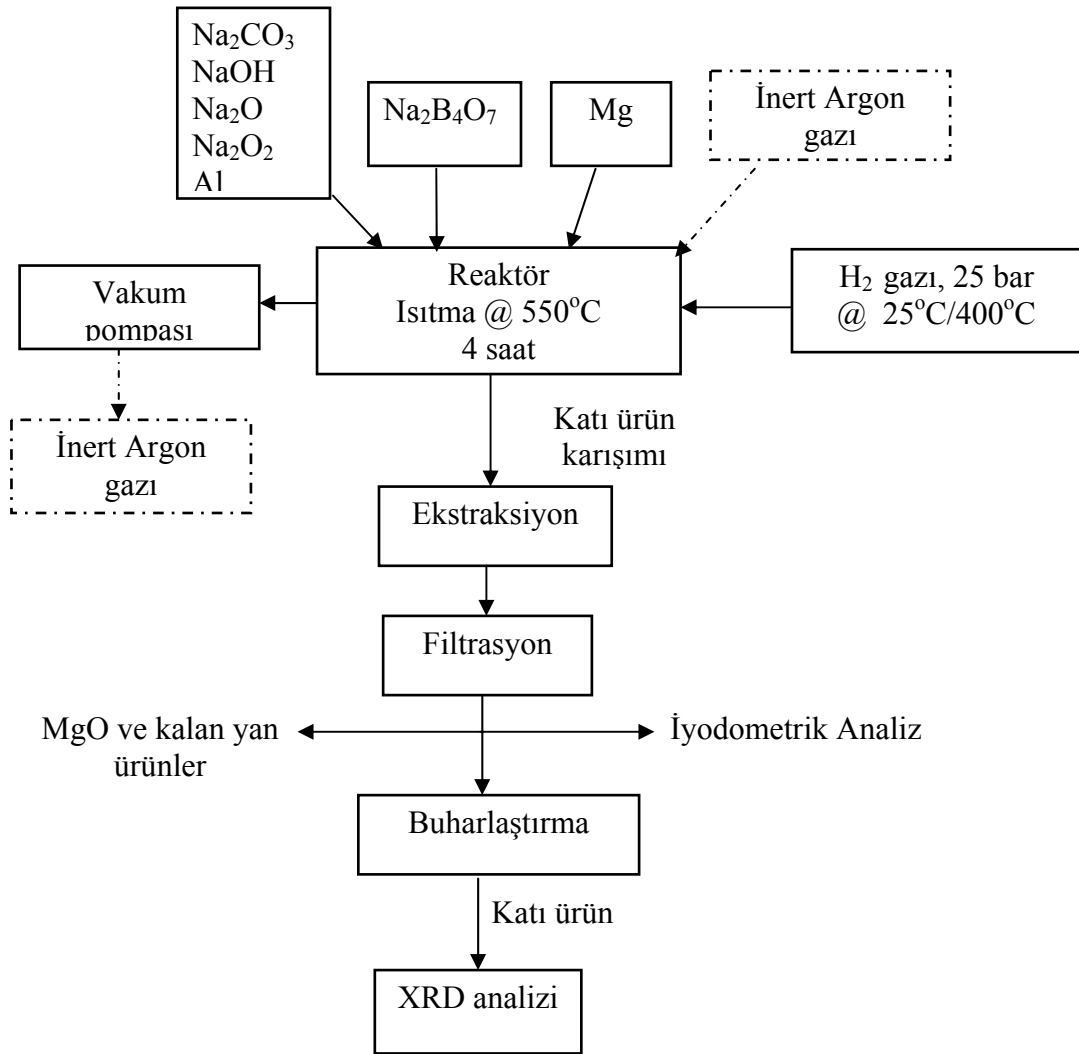
d)

Resim 7. 7. a) Reaktörün fırın içerisindeki durumu; b) Deneysel düzenek; c) Reaktör, kapağı, koruyucu dış kapağı ve d) Kullanılan contalar.

Resim 7.7’de reaktörün fırın içerisindeki durumu, reaktörün kapağı, koruyucu dış kapağı ve kullanılan contalar görülmektedir. Reaktörde gaz sızdırmazlığını sağlayabilmek için 500°C sıcaklığa ve 120 bar basınca dayanabilen Erkalit Temper 400 malzemesinden yapılmış contalar kullanılmıştır. Bu contalar reaktörün

iç kapağına uygun şekilde iki farklı boyutta yaptırılmıştır. Ayrıca yine sızdırmazlığı sağlamak için 404 marka ısı ve basınca dayanabilen kırmızı renkte sıvı conta reaktörün iç kapağında kullanılmıştır.

Deneysel yöntemde izlenen yöntem, yol ve  $\text{NaBH}_4$  sentezi akım şeması ana hatları ile Şekil 7.9'de verilen kısımlardan oluşmaktadır.



Şekil 7. 9.  $\text{NaBH}_4$  sentezi akım şeması

#### 7.4.3. Yüksek sıcaklık ve basıçlı kesikli reaktör (YSBKR) sisteminde yapılan deneyler

Yüksek sıcaklık ve basıncılı kesikli reaktör (YSBKR) sisteminde NaBH<sub>4</sub> sentezi gerçekleştirmek için değişik çalışma şartlarında deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Susuz boraks ve Mg kullanılarak, aşağıdaki stokiyometrik tepkime için  $\Delta G^\circ = -307$  kJ/mol NaBH<sub>4</sub> olarak hesaplanmıştır. Yapılan tüm deneyler üçer kez tekrarlanmış ve deneylerin tekrarlanabilir olduğu görülmüştür. Deneyler 25 bar hidrojen gazı basıncında gerçekleştirilmiştir. Yapılan tüm deneylerde 25 bar hidrojen gazı kullanılmasının nedeni stokiyometrik tepkime şartlarında çalışıldığında kuramsal olarak % 100 sodyum borhidrür verimine ulaşabilmek için kullanılan deney sisteminde reaktör içerisinde bulunması gereken en düşük hidrojen gazı basıncının 25 bar olarak hesaplanmış olmasıdır. Daha sonra bulunan bu en düşük hidrojen gazı basıncı hesaba katılarak sistemde kullanılacak reaktör ve rezervuarın boyutları belirlenmiştir. gerekli olan hidrojen gazının 25 bar ve belirlenen sıcaklıktaki hacmi hesaplanmış, reaktörün hacmi bu hacme eşit olacak şekilde tasarlanmıştır. Daha sonra rezervuarın hacmi hesaplanaj reaktör hacminin iki katı almış ve böylece rezervuarın hacmi belirlenmiştir. Hacimlerin hesaplanmasından sonra reaktör ve rezervuarın boyutları belirlenmiştir. Bununla ilgili ayrıntılı hesaplamalar EK-4'de verilmiştir.

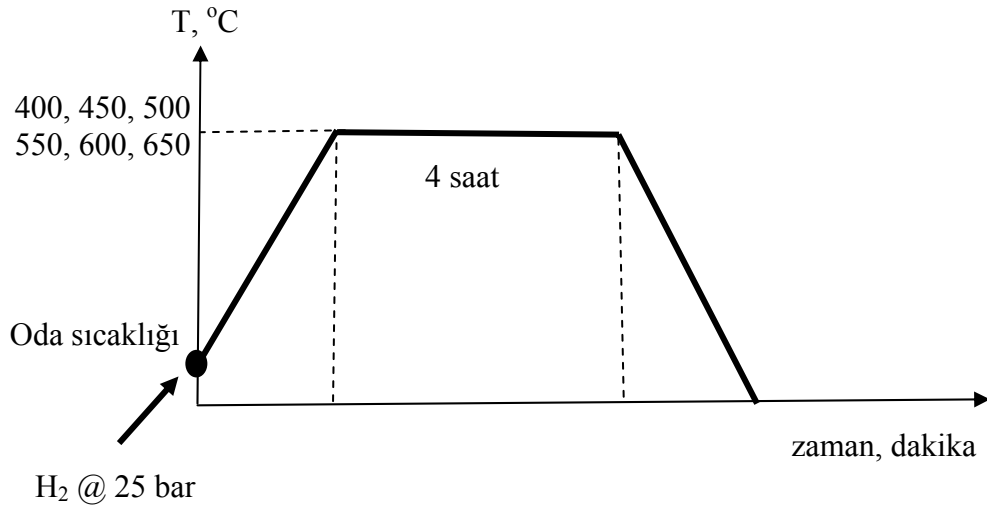


$$\Delta G^\circ = -307 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$

Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler

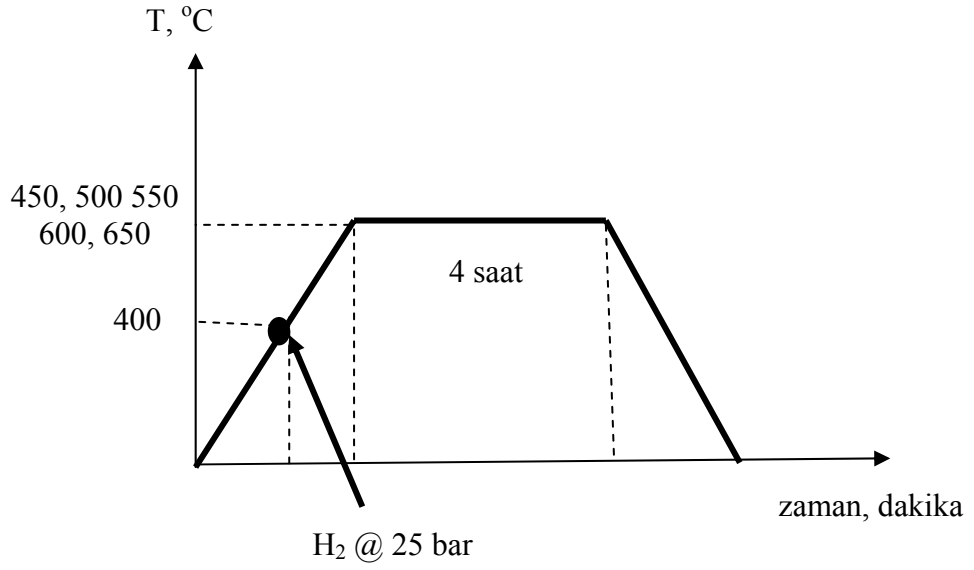
Reaktöre 25 barda iki farklı durumda hidrojen gazı verilerek deney yapılmıştır. Bunlar;

1. Reaktör oda sıcaklığında (25°C) susuz boraks ve Mg stokiyometrik oranda reaktöre konulmuş, 25 bar basınçtaki hidrojen gazı reaktöre verilmiş ve 400-650°C arasında değişen tepkime sıcaklıklarında 4 saat süreyle toplam 6 deney gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.10).



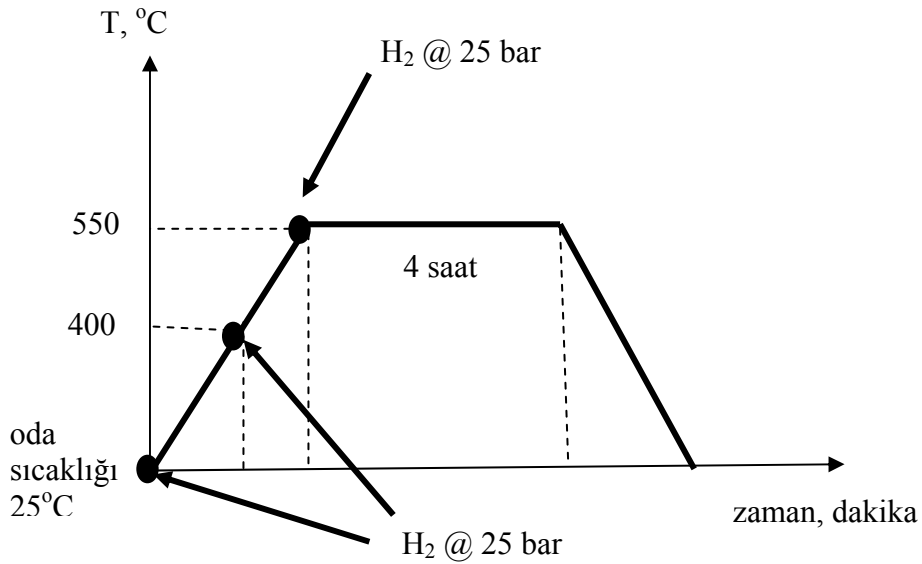
Şekil 7. 10. Oda sıcaklığında, 25 bar hidrojen gazı reaktöre verilerek yapılan deney

2. Reaktör oda sıcaklığında (25°C) susuz boraks ve Mg stokiyometrik oranda reaktöre konmuş, daha sonra reaktör ısıtılmış, 400°C'ye ulaşıldığında 25 bar basıncındaki hidrojen gazı reaktöre beslenmiş ve 400-650°C arasında değişen tepkime sıcaklıklarında 4 saat süreyle toplam 6 deney gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.11).



Şekil 7. 11. 25 bar hidrojen gazının 400°C’de reaktöre verilerek yapılan deney

3. Stokiyometrik miktarlarda Mg ve susuz boraks kullanılarak, hidrojen gazının reaktöre verilmiş sıcaklığının ürün verimine etkisini daha iyi anlayabilmek için, reaktör sıcaklığı 25, 250, 400 ve 550°C iken hidrojen gazı reaktöre verilmiş ve 550°C’de 4 saatlik tepkime sonucu ürün verimi belirlenmiştir (Şekil 7.12).



Şekil 7. 12. Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler

Çizelge 7. 13. Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler

	Deney No	H <sub>2</sub> @ °C	T <sub>reaktör</sub> , °C
Stokiyometrik	YSBKR21, 14, 11	25	550
	YSBKR31	250	
	YSBKR24	400	
	YSBKR32	550	
Fazla Mg ile	YSBKR12	25	550
	YSBKR43	250	
	YSBKR35	400	
	YSBKR42	550	

4. Ayrıca reaktöre stokiyometrik oranda susuz boraks ve Mg konularak, reaktör oda sıcaklığındayken 5 bar hidrojen gazı varlığında, 550°C’de bir adet deney ve reaktör oda sıcaklığındayken susuz boraks ve eş miktardaki Mg (fazla Mg) reaktöre konarak, 25 bar hidrojen basıncında 550°C’de bir adet deney yapılmıştır.

#### Mg eklenmesi ile yapılan deneyler

Stokiyometrik tepkime şartlarında, reaktöre 6,706 g susuz boraks ve 3,242 g Mg konulmuştur. Fazla Mg ile yapılan deneylerde Mg miktarı susuz boraks ile aynı yani 6,706 g alınarak deneyler yapılmıştır. Tüm şartlarda, reaktantlar reaktöre konulduktan sonra oksijensiz ortamı sağlamak amacıyla sistemden inert Ar gazı geçirilmiş, daha sonra vakum işlemi yapılmış ve reaktör kapatılmıştır. Mg eklenmesi ile yapılan deneyler aşağıda sıralanmıştır.

5. Fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının reaktöre verilmiş sıcaklığının ürün verimine etkisini daha iyi anlayabilmek için reaktör sıcaklığı 25, 250, 400 ve 550°C iken hidrojen gazı reaktöre verilmiş ve 550°C’de 4 saatlik tepkime sonucu ürün verimi belirlenmiştir.

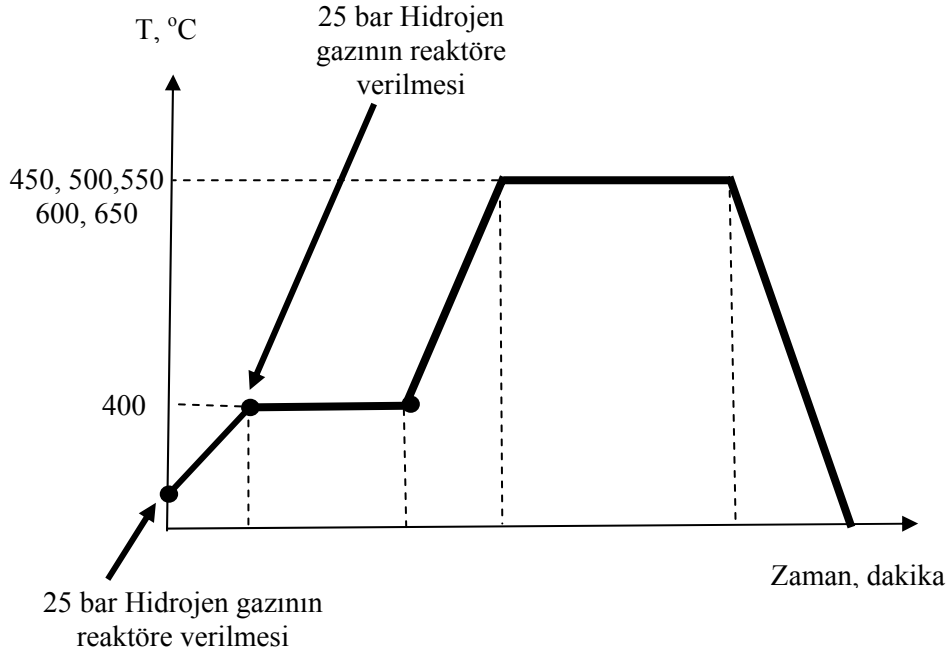


6. Daha önceki aşamalarda çalışmalarda Mg miktarının artırılmasının  $\text{NaBH}_4$  oluşum verimini arttırdığı görülmüştür. Bunun üzerine hidrojen gazının reaktöre; oda sıcaklığında ve  $400^\circ\text{C}$  sıcaklıkta verilmesiyle; kütlece  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında (fazla Mg) kullanılarak  $500$ ,  $550$  ve  $650^\circ\text{C}$  tepkime sıcaklıklarında 4 saat süreli deneyler yapılmıştır.

Çizelge 7. 14. Mg eklenmesi ile yapılan deneyler

Deney No	$\text{H}_2$ @ $^\circ\text{C}$	Treaktör, $^\circ\text{C}$
YSBKR12	25	550
YSBKR34	25	600
YSBKR37	25	650
YSBKR35	400	550
YSBKR38	400	600
YSBKR36	400	650

7.  $\text{MgH}_2$  oluşumunun  $400$ - $430^\circ\text{C}$  civarında oluştuğu göz önünde bulundurularak [Li ve ark., 2003; Kojima ve ark., 2003; Liu ve ark., 2007; Li ve ark., 2007] hidrojen gazı oda sıcaklığında ve ayrıca  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmiştir. Bu aşamada, reaktör  $400^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 2 saat tepkime devam ettirilmiş ve daha sonra reaktör  $550$ ,  $600$  ve  $650^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak, toplam 4 saat süreyle kademeli ısıtma işlemiyle tepkime gerçekleştirilmiştir. Kademeli ısıtma yapılarak  $\text{MgH}_2$  oluşumuyla birlikte,  $\text{NaBH}_4$  üretim veriminin artırılması amaçlanmıştır. Deneylerde stokiyometrik miktarlarda ve ayrıca kütlece  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında (fazla Mg) kullanılmıştır.



Şekil 7. 13. Kademeli ısıtma işlemi ile yapılan deney

Çizelge 7. 15. Stokiyometrik oranda ve % 100 fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C’de reaktöre verilmesiyle yapılan kademeli ısıtma işlemi deney şartları

	Deney No	H <sub>2</sub> @ °C		Treaktör, °C, 2 saat
Fazla Mg ile	YSBKR39	25	400°C’de 2 saat ısıtma	550
	YSBKR40	25		600
	YSBKR53, 53T	25		650
	YSBKR44	400		550
	YSBKR47	400		600
	YSBKR41, 49	400		650
Stokiyomet.	YSBKR46	25		550
	YSBKR51	25		600
	YSBKR45	400		550
	YSBKR48	400		600
	YSBKR 50	400		650

8. Mg eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi araştırmak üzere hidrojen gazın reaktöre 400°C’de verilmesiyle 2 saat, 550°C tepkime sıcaklığında 2 saat olmak üzere kademeli ısıtma işlemi ile de deneyler yapılmıştır. Bu amaçla

stokiyometrik, molce % 50, 100 fazla ve 200 fazla Mg kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir (Tepkime 7.6).



Tepkimelerde kullanılan Mg ve susuz boraks miktarı Çizelge 7.16'de görülmektedir. Alınan miktarlar sonucu kuramsal olarak oluşması gereken NaBH<sub>4</sub> miktarı 2,5 g'dır.

Çizelge 7. 16. Mg eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi

Eklenen Mg	m Mg, g	m Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
Stokiyometrik	3,242	6,709	2,5
% 50 fazla	4,863		
% 100 fazla	6,484		
% 200 fazla	12,968		

Tepkimeye Na içeren bazı bileşiklerin (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenmesiyle yapılan deneyler

Çalışmanın bu kısmında, süreli yayınlarda geçen bir çok çalışmadan yani klasik SB NaBH<sub>4</sub> üretim yöntemlerinden farklı bir tepkime gerçekleştirilmiştir. Tepkimelerde indirgeyici olarak NaH ya da MgH<sub>2</sub> yerine Mg kullanılmıştır. Dolayısıyla tepkimeye girenler tarafında Na varlığını arttırarak ürünler tarafındaki NaBH<sub>4</sub> oluşum verimini arttırmak amaçlanmıştır. Tepkime ortamına Na içeren Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşiklerinin eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> ürün verimine etkisi incelenmiştir [Li ve ark., 2003]. Bu amaçla sırasıyla aşağıda verilen çalışmalar gerçekleştirilmiştir;

- Ortamda stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bulunduğunda, Mg miktarının arttırılmasının NaBH<sub>4</sub> oluşum verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca daha sonra Mg miktarı sabit molce % 100 fazla alınıp, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı molce % 25-100

arasında arttırılarak Tepkime 7.7 gerçekleştirilmiştir ve NaBH<sub>4</sub> veriminin değişimi araştırılmıştır.



$$\Delta G^\circ = -327 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$

Çizelge 7. 17. Stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında Mg eklenmesi ile yapılan deney şartları

Eklenen Mg	m <sub>Mg</sub> , g	m Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , g	m Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
stokiyometrik	3,8898	4,025	2,120	3
% 25 fazla	4,8622			
% 50 fazla	5,8346			
% 75 fazla	6,8071			
% 100 fazla	7,7795			

Çizelge 7. 18. % 100 fazla Mg varlığında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesi ile yapılan deney şartları

Fazla Mg	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> miktarı	m <sub>Mg</sub> , g	m Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , g	m Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
% 100	stokiyometrik	7,7795	4,025	2,120	3
	% 25			2,265	
	% 50			3,180	
	% 75			3,710	
	%100			4,240	

10. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesinin araştırılmasından sonra ortama NaOH eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> verimine etkisi incelenmiştir. Mg miktarı molce % 100 fazla alınıp, NaOH miktarı molce stokiyometrik, % 50 ve % 100 fazla olacak şekilde arttırılarak aşağıdaki tepkime gereğince deneyler yapılmıştır.



$$\Delta G^\circ = -442 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$

Çizelge 7. 19. % 100 fazla Mg varlığında NaOH eklenmesiyle yapılan deney şartları

Fazla Mg	NaOH miktarı	m <sub>NaOH</sub> , g	m <sub>Mg</sub> , g	m <sub>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></sub> , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
% 100	stokiyometrik	1,6	8,752	4,025	3
	% 50 fazla	2,4			
	% 100 fazla	3,2			

11. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaOH eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> verimine etkisinin araştırılmasının ardından Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşikleri de stokiyometrik miktarda eklenerek molce % 100 fazla Mg iken aşağıda verilen tepkimeler gerçekleştirilmiştir.



$$\Delta G^\circ = -395 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$



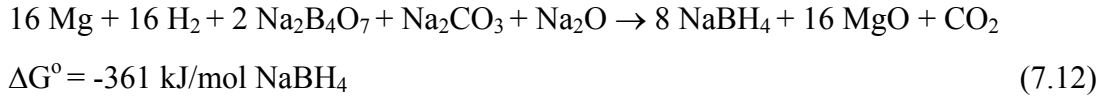
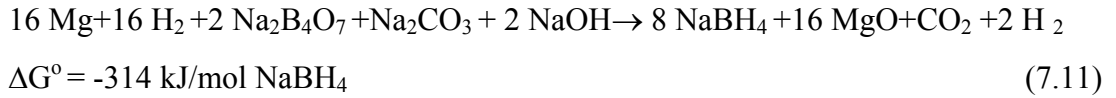
$$\Delta G^\circ = -522 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$

Karşılaştırma yapılabilmesini kolaylaştırması açısından, bu aşamaya kadar kullanılan dört farklı bileşik (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) için kullanılan kimyasal miktarları toplu olarak Çizelge 7.20'de verilmiştir.

Çizelge 7. 20. % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesiyle yapılan deney şartları

Fazla Mg	Stokiyometrik oranda	m Mg, g	m Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , g	m <sub>Na</sub> bileşiği, g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
% 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,78	4,0254	2,120	3
	NaOH	8,752	4,0254	1,600	3
	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,789	2,6610	1,032	2
	Na <sub>2</sub> O	5,1862	2,6836	0,826	2

12. Tepkime ortamına Na içeren bazı bileşiklerin (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenmesinin ürün verimine etkisi incelendikten sonra bu bileşiklerin bazılarının ikili karışımları ile de {(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH), (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O) ve % 20 fazla (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH)} 3 farklı tepkime gerçekleştirilmiştir.



Kullanılan her bir bileşikten ne miktarda alınarak tepkimelerin gerçekleştirildiği Çizelge 7.21’de görülmektedir.

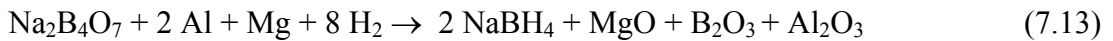
Çizelge 7. 21. % 100 Fazla Mg varlığında bazı Na bileşiklerinin ikili karışımları ile yapılan deneylerin şartları

Fazla Mg	Stokiyometrik oranda	m Mg, g	m Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , g	m Na bileşiği, g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g
% 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,78	4,025	2,12	3
	% 25 fazla Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,78	4,025	2,265	3
	NaOH	8,752	4,0254	1,6	3
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaOH	5,152	2,6658	(0,7019+0,529)	2
	% 20 fazla (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaOH)	5,152	2,6658	(0,8423+0,6348)	2
	Na <sub>2</sub> O	5,1862	2,6836	0,8266	2
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> O	5,1862	2,6836	(0,7066+0,4133)	2

#### Aluminyum (Al) eklenmesiyle yapılan deneyler

NaBH<sub>4</sub> oluşum verimini arttırmak amacıyla süreli yayınlarda bazı araştırmacılar [Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009; Zhou, 2002] ortama katalizör olarak Al eklemiştir. Buradan hareketle benzer olarak tepkimeye Al eklenerek de iki farklı tepkime çalışılmıştır.

13. Stokiyometrik miktarlarda susuz boraks (6,709 g) ve Mg (3,242 g) alınarak, susuz boraks ile Mg'un ağırlık farkı kadar Al (6,709-3,242 = 3,467 g) ortama eklenmiştir. Tepkimede görüldüğü gibi susuz boraks, Al ve Mg karışımı reaktöre konmuştur. 25 bar hidrojen gazı reaktöre 400°C'de verilmiş ve 400°C'de 2 saat, 550°C'de 2 saat olmak üzere toplam 4 saat süreli kademeli ısıtma işlemi uygulanmıştır.



14. İkinci deneyde ise, sadece susuz boraks ile Al kullanılmıştır. Stokiyometrik miktarlarda susuz boraks (6,648 g), susuz boraksa eş miktardaki Al (6,648 g) ve susuz boraksın ağırlıkça % 16'si oranında % 10'luk Pt kaplı karbon (1 g)

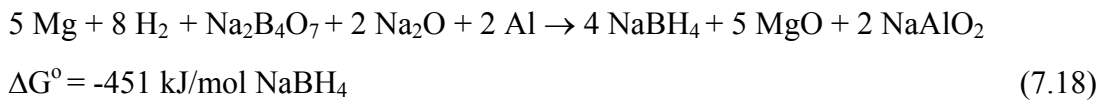
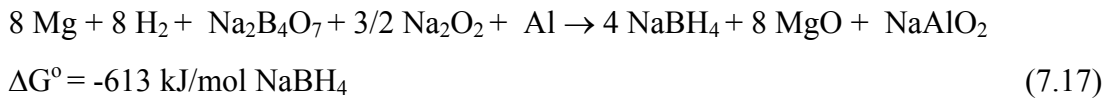
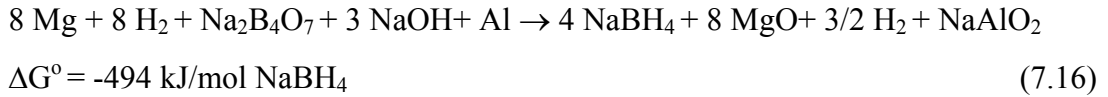
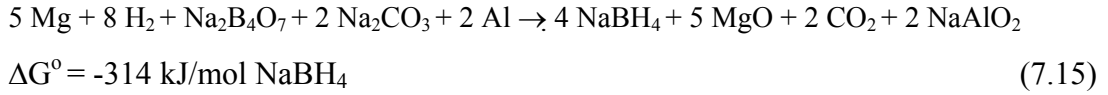
katalizör olarak kullanılmıştır. Reaktöre hidrojen 25°C’de verilmiş ve 550°C’de 4 saat süresince tepkime gerçekleştirilmiştir.



Çizelge 7. 22. Ortama Al eklenmesiyle yapılan deneyler

Deney No	H <sub>2</sub> @ °C	Treaktör, °C
YSBKR54	400	550
YSBKR55	25	550

15. Ortamda molce % 100 fazla Mg ve susuz boraks varken Na içeren bazı bileşiklere (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Al eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi incelenmiştir. Stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’e yine stokiyometrik miktarda Al eklenerek aşağıdaki tepkimeler gerçekleştirilmiştir.



Tepkimelerde kullanılan bileşiklerin miktarları, kuramsal olarak bu miktarlara göre oluşması gereken NaBH<sub>4</sub> miktarı Çizelge 7.23’de detaylı olarak verilmiştir.



Çizelge 7. 23. Fazla Mg varlığında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bileşiklerine Al eklenmesinin ile yapılan deney şartları

Fazla Mg	Stokiyometrik oranda	$m_{\text{Mg}}$ , g	$m_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7}$ , g	$m_{\text{Na}}$ bileşiği, g	$m_{\text{Al}}$ , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken $\text{NaBH}_4$ , g
% 100	$\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Al}$	3,2415	2,6836	2,8264	0,7195	2
% 100	$\text{NaOH}+\text{Al}$	5,1863	2,6836	1,6	0,3597	2
% 100	$\text{Na}_2\text{O}_2+\text{Al}$	5,1863	2,6836	1,56	0,3597	2
% 100	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}$	3,2415	2,6836	1,6533	0,7195	2
% 300	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{Al})$	5,1864	5,3672	1,6533	1,439	3

Tüm deneylerden elde edilen katı ürünler % 25'lik amonyak çözeltisi (Merck, 1.05432.2500) kullanılarak üç kademedeki ekstrakte edilmiş ve  $\text{MgO}$  ve diğer yan ürünler filtrasyon işlemi ile çözeltilerden ayrılmıştır. Daha sonra ekstraksiyon çözeltisi (süzüntü)  $140^\circ\text{C}$ 'de etüvde buharlaştırılarak su içerisine atıldığında gaz çıkışı gözlemlenebilen ve beyaz renge sahip katı bir ürün elde edilmiştir.  $\text{NaBH}_4$  miktarını belirlemek için ekstraksiyon çözeltisinden iyodometrik analiz yapılmıştır.

Ekstraksiyon sonrası etüvde buharlaştırılarak elde edilen beyaz katı ürünlerin X-Işını Kırınımı (XRD) analizi yapılarak ürün karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## **8. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **8.1. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri ve Karşılaştırılması**

Yapılan süreli yayın araştırmaları sonucunda  $\text{NaBH}_4$  miktar tayini ve analizi için 3 farklı analiz yöntemi belirlenmiş ve bu 3 farklı yöntemle (iyodometrik, UV-ultraviyole spektrofotometrik ve voltametrik yöntemlerle) miktar tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde her bir yöntem detaylı olarak incelenip, deneysel çalışmalar yapılmış, kalibrasyon grafikleri elde edilmiş ve yöntemlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Kalibrasyon çalışmaları bu çalışmada yapılanlara ek olarak araştırma grubumuzdaki diğer farklı araştırmacılar tarafından da tekrarlanmış ve bundan sonra tüm grup araştırmacıları tarafından ortak kullanılmak üzere ortalama değerler alınarak kalibrasyon grafikleri ve denklemleri oluşturulmuştur [Bideci, 2008; Olgun, 2008; Özer, 2009].

#### **8.1.1. İyodometrik yöntem bulguları**

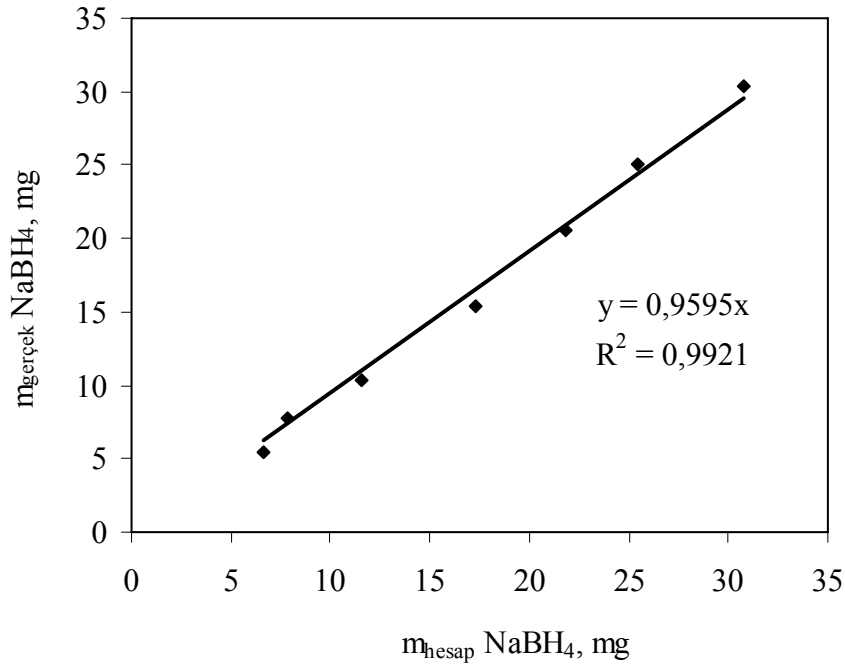
İyodometrik yöntemle  $\text{NaBH}_4$  analizi için gerçekleştirilen deneylerde ilk olarak bilinen miktarlarda 5 ile 35 mg arasında ticari  $\text{NaBH}_4$  ile çalışılmıştır. Bunun nedeni süreli yayınlardan edilen bilgiler ışığında [Lyttle ve ark., 1952] uygulanan bu yöntemin 25 mg'a kadar olan  $\text{NaBH}_4$  miktarlarında daha hassas sonuçlar vermiş olmasıdır. Bunun üzerine bu aralıkta çalışmalara yoğunluk verilmiştir.

Üç defadan fazla tekrar ile yapılan deneysel çalışmalar sonucu Çizelge 8.1'deki sonuçlarımız elde edilmiş ve bu sonuçlarımız kullanılarak iyodometrik yöntem ile  $\text{NaBH}_4$  miktar tayini için Şekil 8.1 ve 8.2'de verilen kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir [Özer, 2009].

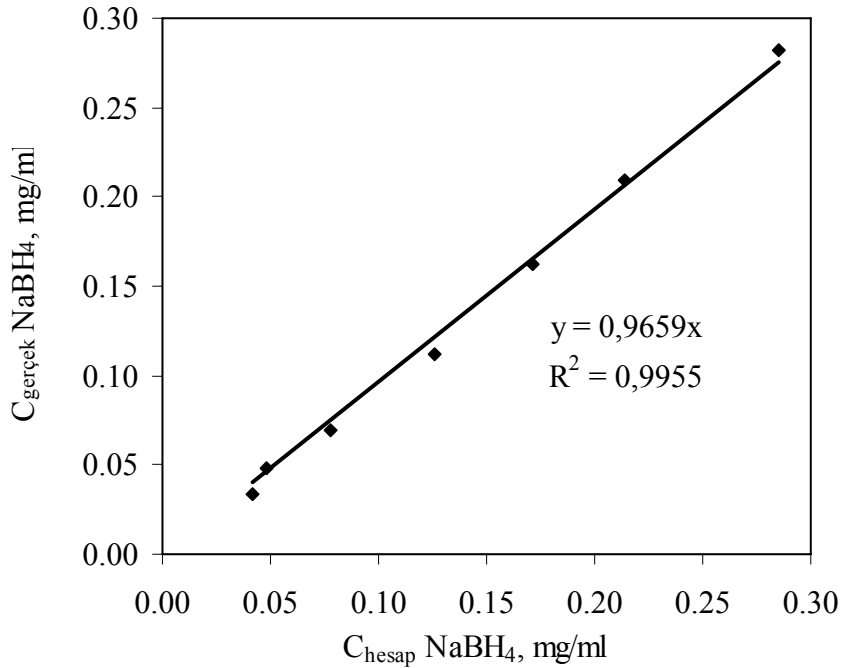
Çizelge 8. 1. İyodometrik titrasyon yöntemi ile NaBH<sub>4</sub> miktar tayini sonuçları

m NaBH <sub>4</sub> gerçek, mg	V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> deneysel, ml	m NaBH <sub>4</sub> hesap, mg	% hata
5,40	74,3	6,596	22
7,80	76,3	7,826	0,3
10,40	64,4	11,612	11
15,40	52,1	17,301	12
20,60	42,3	21,833	6
25,00	34,2	25,445	1,7
30,40	22,9	30,805	1,3

Şekil 8.1'de iyodometrik titrasyon yöntemi için elde edilen kalibrasyon doğrusu miktara (mg) göre verilirken Şekil 8.2'de konsantrasyona karşı (mg/mL) olarak verilmiştir. Her iki kalibrasyon grafiği de gerekli durumlar için kullanılabilir.



Şekil 8. 1. İyodometrik titrasyon yöntemi için elde edilen miktara bağlı kalibrasyon doğrusu ( $m_{gerçek} NaBH_4, mg = 0,9595 m_{hesap} NaBH_4, mg$ )



Şekil 8.2. İyodometrik titrasyon yöntemi için elde edilen derişime bağı kalibrasyon doğrusu ( $C_{\text{gerçek}} \text{NaBH}_4, \text{mg/mL} = 0,96595 C_{\text{hesap}} \text{NaBH}_4, \text{mg/mL}$ )

Ayrıca % 22'lik stok alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Katı toz ürünlerden belli miktarlarda alınıp % 22'lik stok alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisi ile karıştırılarak da iyodometrik titrasyon deneyleri tekrarlanmıştır. % 22'lik stok alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmasının sebebi NaBH<sub>4</sub>'ün alkali çözelti içerisinde daha kararlı şekilde muhafaza edilebilmesidir.

NaBH<sub>4</sub>'ün ürün karışımından ayrılması ve saflaştırılması basamağında % 25'lik NH<sub>3</sub> çözeltisi kullanıldığından, ürünlerin analizlerine geçmeden önce amonyak çözeltisi içerisinde farklı miktarlarda NaBH<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanmış ve bunların iyodometrik analizleri yapılmıştır.

Ekstraksiyon sıvısından ilk önce 10 mL alınarak analiz yapılmıştır. Amonyak aşırı alkali bir ortam yaratmış ve çok az miktarda tiyosülfat çözeltisi harcanmış ve bu miktarın analiz için uygun olmadığı hesaplamalar sonucunda görülmüştür (Çizelge 8.2). Daha sonra 2 mL alınarak yapılan çalışmalarda daha iyi sonuçlar elde

edildiği görülmüş ve bu aşamadan sonra ekstraksiyon sıvısından 2 mL'lik örnekler alınarak iyodometrik analiz çalışmaları yapılmıştır. 5 mg ile 25 mg arasında  $\text{NaBH}_4$  örneği alınarak yapılan ön çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 8. 2. Standart  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak ekstraksiyon sıvısından yapılan iyodometrik analiz ön deney sonuçları

Ekstraksiyon sıvısından alınan numune	alınan $\text{NaBH}_4$ , mg	harcanan $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , ml	m $\text{NaBH}_4$ hesap, mg	% Hata
10 ml	22,2	13,4	35,171	58
2 ml	5,2	74,5	6,785	30
	11	57,4	14,729	34
	15,1	53,4	16,587	10
	22,7	36,2	24,578	8
	24,2	36,7	24,346	1

Ekstraksiyon sıvısından 2 mL alınarak yapılan ön çalışmalarda,  $\text{NaBH}_4$  miktarı azaldıkça hatanın arttığı görülmüştür. Bu daha önceki çalışmalarımızda da belirlenen bir durumdur. Numune içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarı azaldıkça iyodometrik analizin hassasiyeti azalmakta ve hata yüzdesinde artış gözlenmektedir. Çizelge 8.2'den görüldüğü gibi yaklaşık 25 mg  $\text{NaBH}_4$  içeren çözelti için iyodometrik analiz sonucu başlangıçtaki miktarla birbirine oldukça yakın (% 1 hata ile) çıkmaktadır. Bulunan bu sonuçlar süreli yayınlardan edinilen bilgiyi de doğrulamaktadır [Lyttle ve ark., 1952].

Amonyak bazik ortam oluşturduğu için iyodometrik yöntem içerisinde  $\text{NaOH}$  kullanılmamasının etkisini belirlemek için yapılan tüm deneylerde hem  $\text{NaOH}$  olduğunda hem de  $\text{NaOH}$  olmadığı durumda iyodometrik analiz yapılmıştır. Her iki durumda da ürün içerisinde belirlenen  $\text{NaBH}_4$  miktarları çok yakın değerler olarak hesaplanmıştır. Yani ortamda  $\text{NaOH}$  olmadığına da analiz yapılabilir.

Üç kademede ekstraksiyonu yapılan numunelerin her biri için daha önce açıklanan şekilde iyodometrik analizi yapılan numuneler içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarı

hesaplandıktan sonra hepsi toplanır (ekstraksiyon 1+ ekstraksiyon 2+ ekstraksiyon 3). Deneylerde gerçekleştirilen her tepkimenin % 100 verim ile gerçekleşmesi durumunda kuramsal olarak üretilmesi gereken  $\text{NaBH}_4$  miktarı bilinmektedir. Analizi yapılan numune için her 3 kademede ekstraksiyon sonrası iyodometrik olarak analiz edilerek bulunan miktarların toplamını kuramsal miktara bölerek  $\text{NaBH}_4$  üretim % verimi hesaplanmıştır.

Molce % 100 fazla Mg kullanılarak yapılan deney için iyodometrik analiz hesaplamaları ve sonuçları örnek olarak Çizelge 8.3'de verilmiştir. Bu tepkime için kuramsal olarak üretilmesi gereken  $\text{NaBH}_4$  miktarı 2,5 g'dır. Ekstraksiyon işleminin her kademesinde 40 ml amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Ürünlerin analizi yapılırken 40 mL'lik ekstraksiyon çözeltisinden 2 mL alınarak analiz edildiği, bulunan  $\text{NaBH}_4$  miktarının 2 mL içerisinde olduğu göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Ekstraksiyon sıvısından analiz yapılmasıyla verimin % 76 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 8. 3. İyodometrik yöntem ile % 100 fazla Mg ile tepkime ürünü için  $\text{NaBH}_4$  miktarı tayini (Kuramsal olarak üretilmesi gereken  $\text{NaBH}_4 = 2,5 \text{ g}$ )

	Harcanan $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , ml	$m_{\text{toplam}}$ , g	% verim, $\text{NaBH}_4$
NaOH ile			
1.ekstraksiyon	75	1,9187	76
2.ekstraksiyon	11,1		
3.ekstraksiyon	61,3		
NaOH'suz			
1.ekstraksiyon	77,2	1,9291	77
2.ekstraksiyon	8,5		
3.ekstraksiyon	60,6		

Çizelge 8.3'de verilen sonuçların nasıl bulunduğu daha iyi anlaşılması için örnek bir hesaplama verilmiştir.

### Örnek hesaplama

$$N_{\text{KIO}_3} = 0,25 \text{ N}, V_{\text{KIO}_3} = 35 \text{ ya da } 70 \text{ mL}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,099876 \text{ N } (\sim 0,1 \text{ N})$$

Yüksek  $\text{NaBH}_4$  verimi elde edilen bazı deneylerde, özellikle birinci ekstraksiyondan alınan 2 mL örnek üzerine yöntemde eklenen 35 mL  $\text{KIO}_3$  yeterli olmamış 35 mL daha  $\text{KIO}_3$  eklenmiş ve toplam eklenen hacim 70 mL olmuştur. Bu eklenen  $\text{KIO}_3$  hacmi  $\text{NaBH}_4$  miktarı hesaplanırken Eş. 7.1'de  $\{\text{mg NaBH}_4 = [(\text{ml KIO}_3 \times N_{\text{KIO}_3}) - (\text{ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})] \times 4,731\}$  yerine yazılarak hesaplama işlemi yapılmıştır.

1. ekstraksiyon için 75 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  harcanmış,

$$\text{mg NaBH}_4 = [(70 \text{ mL} \times 0,25) - (75 \text{ mL} \times 0,099876)] \times 4,731 = 47,35 \text{ mg}$$

1. ekstraksiyondan elde edilen ürün, 40 mL'de =  $0,04735 \times 40 \text{ mL} / 2 \text{ mL} = 0,9471 \text{ g}$

2. ekstraksiyon için 11,1 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  harcanmış,

$$\text{mg NaBH}_4 = [(35 \text{ mL} \times 0,25) - (11,1 \text{ mL} \times 0,099876)] \times 4,731 = 36,15 \text{ mg}$$

2. ekstraksiyondan elde edilen ürün, 40 mL'de =  $0,03615 \times 40 \text{ mL} / 2 \text{ mL} = 0,7230 \text{ g}$

3. ekstraksiyon için 61,3 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  harcanmış,

$$\text{mg NaBH}_4 = [(35 \text{ mL} \times 0,25) - (61,3 \text{ mL} \times 0,099876)] \times 4,731 = 12,431 \text{ mg}$$

3. ekstraksiyondan elde edilen ürün, 40 mL'de =  $0,01243 \times 40 \text{ mL} / 2 \text{ mL} = 0,2486 \text{ g}$

Her ekstraksiyon basamağında elde edilen  $\text{NaBH}_4$  miktarları toplanarak üretilen toplam  $\text{NaBH}_4$  miktarı  $0,9471 + 0,7230 + 0,2486 = 1,9187 \text{ g}$  olarak bulunur. Sonuç olarak, iyodometrik yöntem ile % 100 fazla Mg ile tepkime sonucu  $1,9187 \text{ g NaBH}_4$  üretildiği belirlenmiştir.

Kuramsal olarak stokiometriye göre üretilmesi gereken  $\text{NaBH}_4$  2,5 g'dır. Buna göre iyodometrik yöntemle belirlenen verim,  $1,9187 \times 100 / 2,5 = \% 76$  olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca çalışma boyunca kullanılan ve tepkimelere eklenen bazı kimyasalların da benzer şekilde iyodometrik analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar da Çizelge 8.4’de verilmiştir.

Tepkimeye girmemiş girdiler olması durumunda, amonyak çözeltisi içerisinde bu bileşiklerin varlığının iyodometrik analiz sonucunu çok az etkilediği yapılan çalışmalar sonucu belirlenmiştir. Eklenen bu kimyasalların ürün içerisinde kalması durumunda iyodometrik analizde maksimum % 6 hataya neden olacağı hesaplanmıştır. Çizelge 8.4’ün daha ayrıntılı hali EK-7’de verilmiştir.

Çizelge 8. 4. Tepkimeye eklenen bazı kimyasalların iyodometrik analizi

Tepkimeye eklenen kimyasal	İyodometrik yöntemle belirlenen, %
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaOH’suz	1
NaOH	1
NaOH- NaOH’suz	1
Na <sub>2</sub> O	4
Na <sub>2</sub> O- NaOH’suz	4
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - NaOH’suz	6

Sodyum borhidrür tayininde kullanılan yöntemlerden en bilinen, güvenilir ve süreli yayınlarda da en çok kullanılarak tercih edilen yöntem iyodometrik analiz yöntemidir [Lyttle ve ark., 1952; Li ve ark., 2003; 2007; Kojima ve Haga; 2003; Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009; Zhou, 2002]. Bu nedenle bu çalışmada da iyodometrik yöntem tercih edilerek üretilen NaBH<sub>4</sub> miktarı ve tepkime verimleri hesaplanmıştır.

### 8.1.2. Spektrofotometrik yöntem bulguları

Bu yöntemde analiz edilebilen NaBH<sub>4</sub> miktarı/derişimi sınırlıdır. Hach DR/4000U tipi UV cihazı ile analiz yönteminde belirlenecek olan BH<sub>4</sub><sup>-</sup> derişimi en düşük 1x10<sup>-4</sup> M’dir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda analiz edilebilen NaBH<sub>4</sub> derişim aralığı yaklaşık 0,0034-0,206 mg/mL’dir. Spektrofotometrik analiz yöntemi



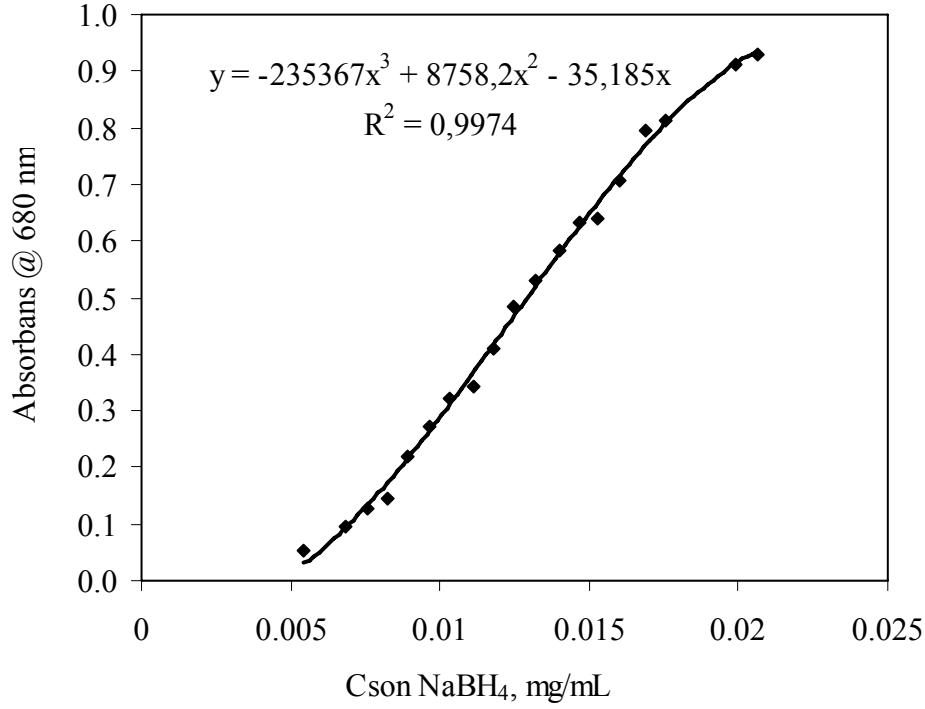
sonuçları ve UV cihazından numuneler için okunan absorbans değerleri Çizelge 8.5’de toplu olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8. 5. Spektrofotometrik analiz yöntemi sonuçları ve UV cihazından okunan absorbans değerleri

C mg/mL	V <sub>stok</sub> mL	V <sub>seyreltme</sub> mL	m <sub>f.asit</sub> g	V <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> mL	pH	V <sub>toplam</sub> mL	C <sub>sonNaBH<sub>4</sub></sub> mg/mL	Absorbans @ 680 nm
0,005	1	39,0	0,2037	19,1	6,9	59,1	0,0034	0,011
0,008	1	24,0	0,2050	11,7	7,0	36,7	0,0054	0,052
0,010	1	19,0	0,2034	9,3	6,9	29,3	0,0068	0,097
0,011	1	17,2	0,2029	8,3	7,0	26,5	0,0076	0,128
0,012	1	15,7	0,2032	7,6	6,9	24,3	0,0082	0,145
0,013	1	14,4	0,2034	7,0	7,0	22,4	0,0089	0,220
0,014	1	13,3	0,2052	6,4	7,0	20,7	0,0097	0,273
0,015	1	12,3	0,2013	6,0	7,0	19,3	0,0103	0,321
0,016	1	11,5	0,2035	5,5	7,0	18,0	0,0111	0,344
0,017	1	10,8	0,2024	5,2	7,0	17,0	0,0118	0,411
0,018	1	10,1	0,2059	4,9	7,1	16,0	0,0125	0,484
0,019	1	9,5	0,2032	4,6	7,1	15,1	0,0132	0,530
0,020	1	9,0	0,2086	4,3	7,1	14,3	0,0140	0,582
0,021	1	8,5	0,2044	4,1	7,1	13,6	0,0147	0,633
0,022	1	8,1	0,2048	4,0	7,1	13,1	0,0153	0,641
0,023	1	7,7	0,2043	3,8	7,1	12,5	0,0160	0,705
0,024	1	7,3	0,2047	3,5	7,1	11,8	0,0169	0,794
0,025	1	7,0	0,2075	3,4	7,1	11,4	0,0175	0,814
0,028	1	6,1	0,2056	2,9	7,1	10,0	0,0199	0,911
0,029	1	5,9	0,2017	2,8	7,0	9,7	0,0206	0,931
0,030	1	5,7	0,2061	2,7	7,1	9,4	0,0214	1,063

Çizelge 8.5’deki son derişim değerleri (C<sub>sonNaBH<sub>4</sub></sub>) UV cihazından o derişim değerinde okunan absorbans değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir. Elde edilen kalibrasyon eğrisinin doğrusal ve orjinden geçmesi beklenirken, çalışılan numuneler için kalibrasyon eğrisinin yine orijinden geçen fakat üçüncü dereceden polinomik bir eğri olduğu görülmüştür. Buradan hareketle elde edilen sonuçlarımız ışığında NaBH<sub>4</sub> derişimine bağlı olarak; Absorbans@680nm = -

$235367x C_{\text{NaBH}_4}^3 + 8758,2x C_{\text{NaBH}_4}^2 - 35,185x C_{\text{NaBH}_4}$  eşitliğiyle verilen bir kalibrasyon denklemi elde edilmiştir [Özer, 2009].



Şekil 8. 2. UV cihazı ile yapılan spektrofometrik analiz yöntemi için elde edilen kalibrasyon doğrusu

Spektrofometrik analiz yöntemi süreli yayınlarda pek sık olmasada kullanılan bir yöntemdir [Gyenge ve Oloman, 1998]. Bu yöntem ile deneysel olarak çalışmak güçtür. Birbiri arkasına yapılması gereken ilaveler, seyreltme işlemleri ve pH ayarlanması işlemleri zaman almaktadır. Analizi yapılacak numunenin hava ile bozunmaya (oksidasyon) uğraması sonucu cihazdan okunan absorbans değerleri farklılık göstermektedir. Yani numune hava ile temas ettikçe bu yöntem ile analiz edilmesi güçleşmektedir. Bu nedenle tekrarlanabilirliği de sorunlu olan bir yöntemdir. Analizlerin nemden uzak, kuru bir ortamda ve seri olarak yapılması gerekmektedir. Çalışmanın buraya kadar olan kısmında spektrofometrik analiz yöntemi için deneysel çalışmalar ve kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir, ancak

belirlenen bu olumsuz nedenlerden dolayı çalışmanın ilerleyen safhalarında bu analiz yöntemi tercih edilmemiştir.

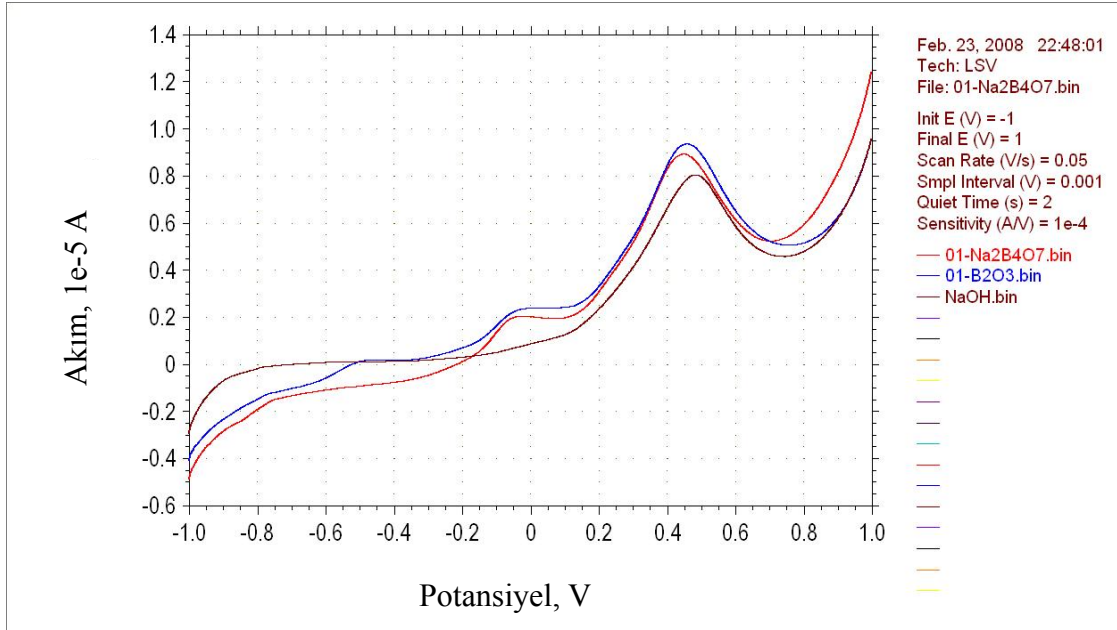
### 8.1.3. Voltametrik yöntem bulguları

TEMENAR bünyesinde laboratuvarımızda bulunan bilgisayar kontrollü CH-Instruments 660 B model potansiyostat analizler için kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Au elektrod, karşıt elektrot olarak Pt ve referans elektrod olarak da Ag/AgCl elektrod bulunduran 10 mL'lik cam bir hücre kullanılarak, doğrusal taramalı (sweep) voltametri ölçüm yöntemi ile ölçümler yapılmıştır.

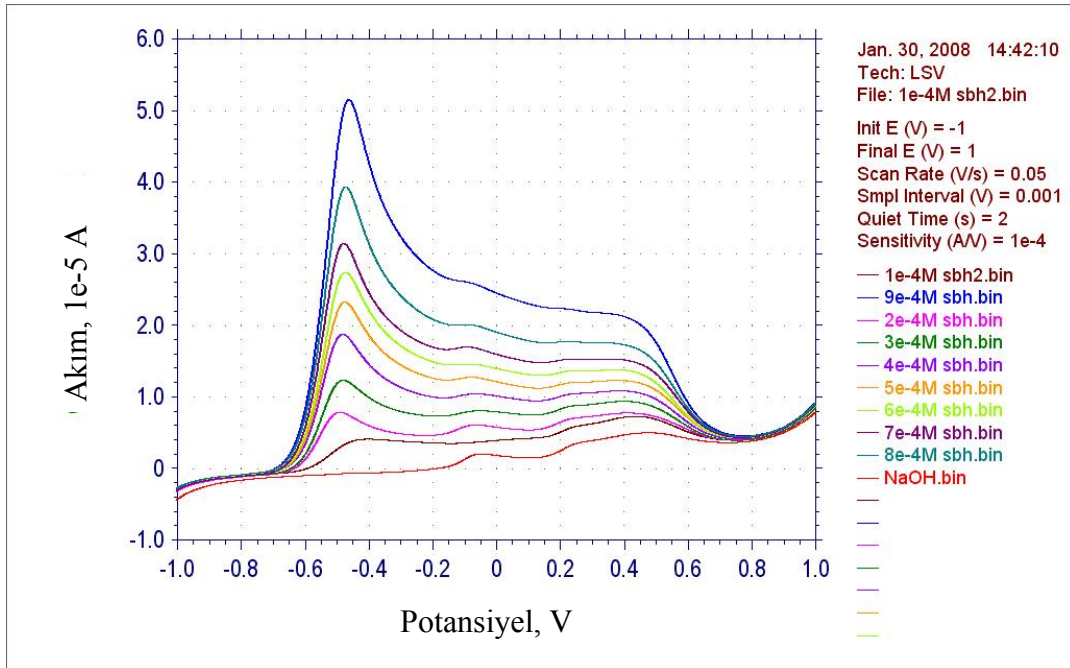
Deneyleerde iki çeşit kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Önce saf  $\text{NaBH}_4$  kullanarak, daha sonra elde ettiğimiz üründe ortamda tepkimeye girmeyen  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ya da tepkime sonucu oluşan  $\text{B}_2\text{O}_3$  bulunması ihtimali de göz önünde bulundurularak, değişen oranlarda  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  karışımı hazırlanarak CV analizleri yapılmış ve kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Üretilen numune içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarları her iki grafikten de hesaplanabilmektedir.

Saf  $\text{NaBH}_4$  için,  $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M olmak üzere üç farklı  $\text{NaBH}_4$  derişim aralığında elde ettiğimiz sonuçlar kullanılarak üç farklı kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur [Bideci, 2008; Olgun, 2008; Özer, 2009]. Ölçümler yapılmadan önce  $\text{NaBH}_4$  örneklerinin nasıl hazırlandığı Bölüm 7'de açıklanmıştır.

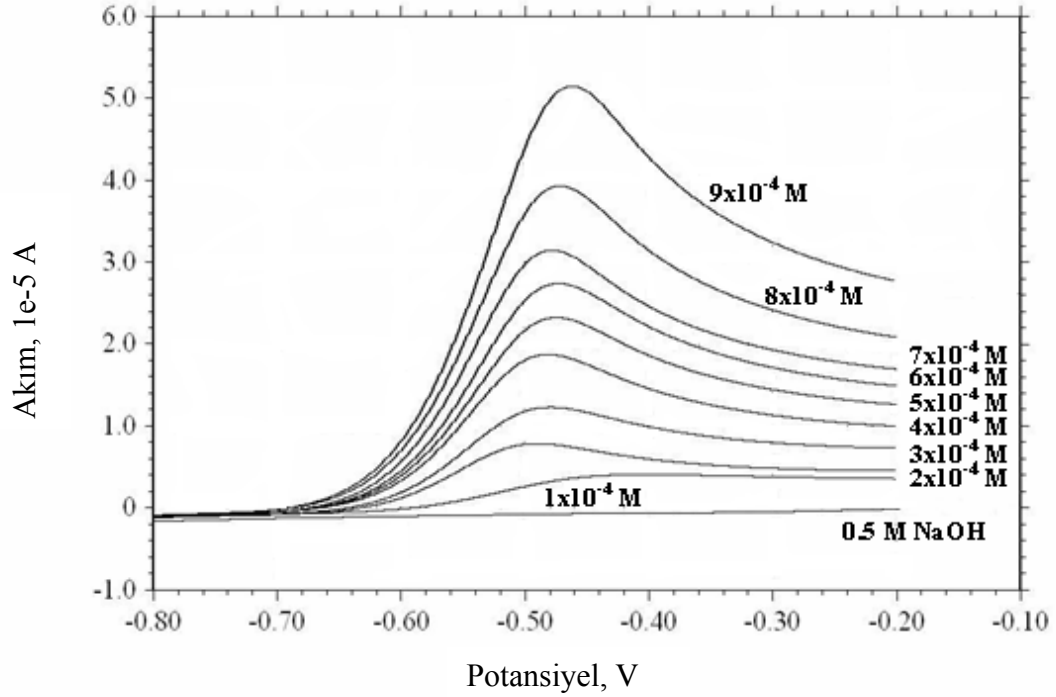
Ayrıca herhangi bir etkisi olup olmadığı anlaşılması için, tepkime girdilerinden  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ve tepkime yan ürünlerinden  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ünde voltametrik analizi yapılmıştır. Analiz sonucu ürün içerisinde bu iki maddenin olması durumunda bile  $\text{NaBH}_4$  ile herhangi bir etkileşim göstermediği görülmüştür. Çünkü bu iki maddenin 0,4 ile 0,6 V arasında pik verdiği belirlenmiştir (Şekil 8.3).



Şekil 8. 3.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ve  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün doğrusal taramalı voltamogramı,  $V = 5 \text{ mV/s}$ .



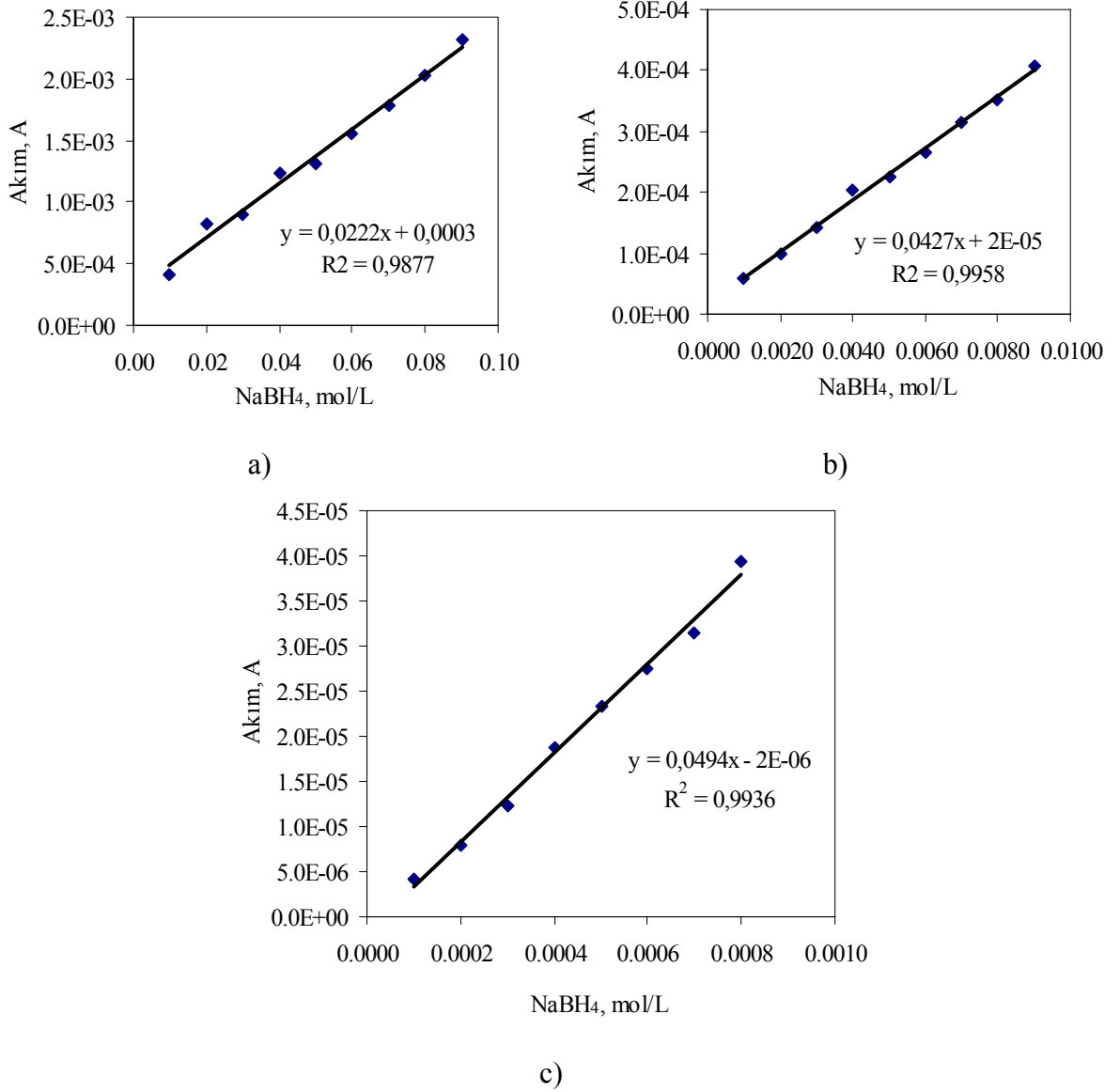
Şekil 8. 4.  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M  $\text{NaBH}_4$  için Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı,  $V = 5 \text{ mV/s}$ .



Şekil 8. 5.  $1 \times 10^{-4}$  –  $9 \times 10^{-4}$  M  $\text{NaBH}_4$  için Ag/AgCl-Pt-Au elektrotları kullanılarak elde edilen doğrusal taramalı voltamogramı,  $V = 5$  mV/s ( $\text{NaBH}_4$ 'ün pik verdiği bölge alınarak Şekil 8.4'deki voltamogram tekrar çizilmiştir)

$1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M  $\text{NaBH}_4$  için Ag/AgCl-Pt-Au elektrotları kullanılarak elde edilen doğrusal sweep voltamogramında (Şekil 8.4)  $\text{NaBH}_4$ 'ün pik verdiği bölge alınarak voltamogram tekrar çizilmiş ve Şekil 8.5 elde edilmiştir. Burada  $\text{NaBH}_4$ 'ün pik verdiği aralıklar daha net şekilde görülmektedir.

Elde edilen bu grafikte her bir akım pikinin maksimum noktası belirlenmiş ve bu değer (pik yüksekliği) cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla okunmuştur. Daha sonra derişime karşı grafiğe geçirilmiştir. Böylece voltametrik yöntem için kalibrasyon eğrisi elde edilmiştir (Şekil 8.6). Saf  $\text{NaBH}_4$  için,  $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$  ve  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M olmak üzere üç farklı  $\text{NaBH}_4$  derişim aralığında üç farklı kalibrasyon grafiği Şekil 8.6'da görülmektedir [Bideci, 2008; Olgun, 2008; Özer, 2009].



Şekil 8. 6. a)  $1 \times 10^{-2}$ - $9 \times 10^{-2}$  M, b)  $10^{-3}$ - $9 \times 10^{-3}$  M ve c)  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  M  $\text{NaBH}_4$  içeren çözelti için çizilen voltametik yöntem kalibrasyon grafiği

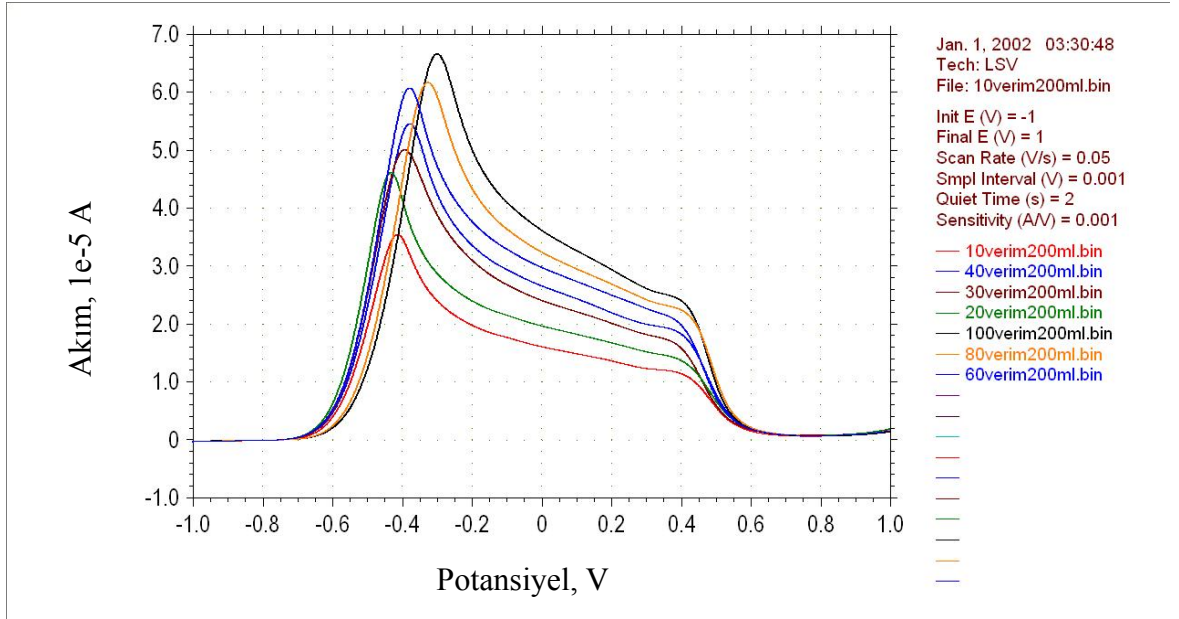
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  karışımı için de CV analizleri yapılmış ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Çizelge 8.6'da hazırlanan karışım içerisindeki  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  oranları verilmiştir.

Çizelge 8. 6. Değişen miktarlarda hazırlanan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaBH}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  karışımı için elde edilen voltamogram verileri

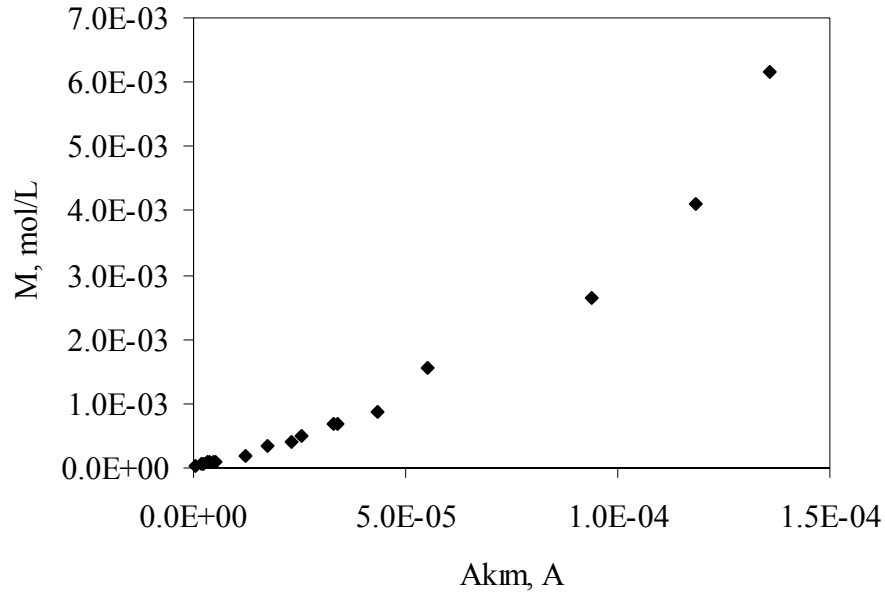
	% $\text{NaBH}_4$	% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	% $\text{B}_2\text{O}_3$	$m_{\text{toplam}}$ , g	M $\text{NaBH}_4$ (mol/L)	$I_p$ , Pik yüksekliği, A
I.	70	15	15	0,1	6,85E-04	3,30E-05
	90	10	0	0,1	8,81E-04	4,36E-05
	90	10	0	0,1	3,30E-04	1,76E-05
	90	10	0	0,1	5,06E-04	2,56E-05
	90	10	0	0,1	4,17E-04	2,30E-05
	70	30	0	0,1	1,91E-04	1,23E-05
	70	30	0	0,1	6,85E-04	3,41E-05
II.	70	30	0	0,1	1,54E-03	5,53E-05
	70	30	0	0,1	2,64E-03	9,41E-05
	70	30	0	0,1	4,11E-03	1,18E-04
	70	30	0	0,1	6,17E-03	1,36E-04
III.	50	50	0	0,1	5,29E-05	2,46E-06
	50	50	0	0,1	7,93E-05	3,57E-06
	50	50	0	0,1	1,06E-04	5,03E-06
	50	50	0	0,1	2,64E-05	5,67E-07
	50	50	0	0,1	5,29E-05	1,68E-06
	50	50	0	0,1	7,93E-05	3,33E-06
	50	50	0	0,1	1,06E-04	4,85E-06

Çizelge 8.6'da verilen miktarlarda hazırlanan üçlü karışımların Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak CV yöntemi ile analizi yapılmış doğrusal sweep voltamogramı Şekil 8.7'ki gibi elde edilmiştir. buradan yine pik yükseklikleri okunarak, derişime bağlı olarak kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaBH}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  karışımı için CV analizi sonucu okunan pik yükseklikleri Çizelge 8.6'da son kolonda yer almaktadır ( $I_p$ , Pik yüksekliği, A).

Çizelge 8.6'daki veriler akım (pik yüksekliğine) karşı derişime şeklinde grafiğe geçirildiğinde üç farklı derişim ve akım aralığı görülmüştür (Şekil 8.7). Bu nedenle bu derişim/akım değerleri kendi arasında grafiğe geçirilerek, her derişim aralığı için kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir (Şekil 8.8).

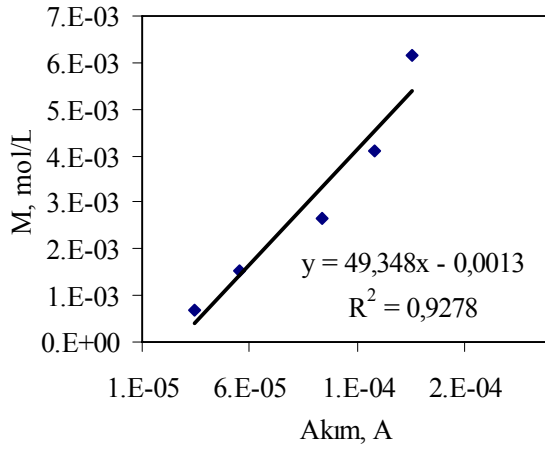


Şekil 8.7.  $\text{NaBH}_4\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-B}_2\text{O}_3$  karışımı için, Ag/AgCl-Pt-Au elektrodları kullanılarak elde edilen doğrusal tarama voltamogramı,  $V = 5 \text{ mV/s}$ .

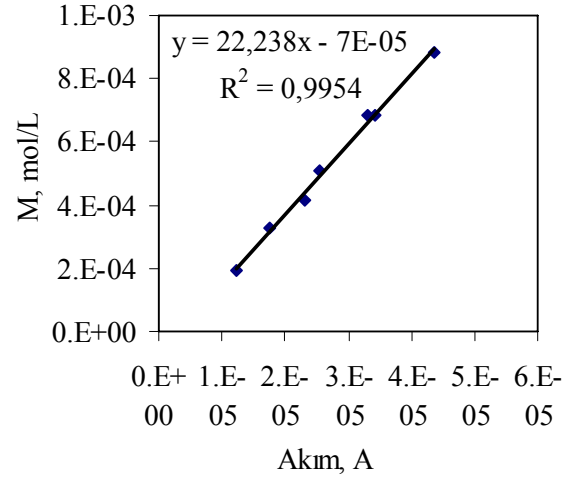


Şekil 8. 8. Değişen miktarlarda hazırlanan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaBH}_4\text{-B}_2\text{O}_3$  karışımı için kalibrasyon grafiği

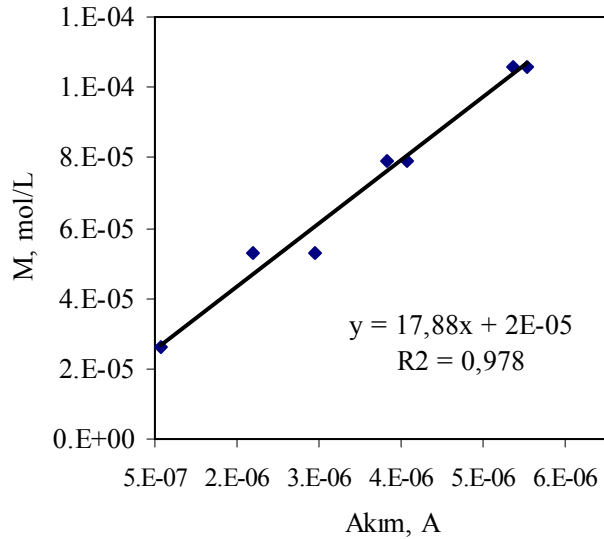




a)  $1 \times 10^{-4}$ - $9 \times 10^{-4}$  A akım değeri için



b)  $1 \times 10^{-5}$ - $9 \times 10^{-5}$  A akım değeri için



c)  $1 \times 10^{-6}$  -  $9 \times 10^{-6}$  A akım değeri için

Şekil 8. 9. Değişen miktarlarda hazırlanan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaBH}_4$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  karışımı için kalibrasyon grafiği (Ag/AgCl-Pt-Au elektrodlar ile)

Voltametik yöntem ile az sayıda ürünün analizi yapılabilmektedir. Yöntemler arasında uygulamada en pratik yöntemdir. Cihazın kullanılması ve yöntem basit olmasına karşın, ürünlerin analizi söz konusu olduğunda hazırlanan ürün çözeltisinin derişimi önemlidir. CV analizi düşük derişimlerde sonuç vermektedir. Bu nedenle ürünün seyreltilmesi gerekmektedir. Fakat ürünün  $1 \times 10^{-4}$  M mertebesine kadar seyreltilmesi durumunda CV analizi hatalı sonuçlar vermektedir. Her ürün farklı  $\text{NaBH}_4$  içeriğine sahip olduğundan hazırlanacak ürün içeren çözeltinin kalibrasyonu yapılan derişim

aralığına düşürülmesi gerekmektedir. Bu da analiz öncesi zorluklar yaratmakta, hazırlık aşaması vakit almaktadır. Aynı zamanda yapılan analizlerin tekrarlanabilirliği düşüktür. Elde edilen voltogramlar  $\text{NaBH}_4$  varlığı net olarak görülürken miktar tayinine gidildiğinde hatalı sonuçlara ulaşılmaktadır. Yöntemi kullanarak hesaplanan  $\text{NaBH}_4$  verim değerleri kuramsal verime göre çok düşük çıkmıştır. CV analizi çözelti içerisinde  $\text{NaBH}_4$  varlığının olup olmaması konusunda bilgi verebilmektedir, fakat miktar tayini yapıldığında düşük derişime sahip numunelerin analizlerinde başarılı sonuç vermektedir. Ayrıca yöntem sıvı fazda stok çözeltilerle çalışıldığında daha iyi sonuç verebilir.

#### **8.1.4. Yöntemlerin karşılaştırılması**

Nicel olarak miktar tayinine yönelik süreli yayın araştırması yapılmış ve 3 farklı yöntemle; iyodometrik; UV-spektrofotometrik ve voltametrik yöntemlerle miktar tayini çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir yöntem detaylı olarak incelenip, deneysel çalışmalar yapılmış, kalibrasyon grafikleri elde edilmiş ve Çizelge 8.7'de yöntemlerin karşılaştırılması yapılmıştır.

Süreli yayınlar incelendiğinde sadece bir çalışmada spektrofotometrik analiz yöntemine rastlanmıştır [Gyenge ve Oloman, 1998]. Bu yöntem ile deneysel olarak pratik değildir. Spektrofotometrik analiz yöntemi için deneysel çalışmalar yapılmış ve kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir, ancak numunelerin ortamdaki oksijen ile tepkimeye girerek bozunması sonucu cihazdan okunan absorbans değerlerinin sapma göstermesi, pH ayarlamasındaki zorluklar, yöntemin zaman alıcı olması ve pratik olmaması bu yöntemin güvenilirliği bakımından şüphe yaratmaktadır.

CV yöntemi, yöntemler arasında uygulamada en pratik yöntemdir, ancak  $\text{NaBH}_4$  varlığı voltogramlarda net şekilde görülürken, miktar tayinine gidilmeye çalışıldığında hatalı ve çok düşük değerler elde edilmiştir. Yöntemin çalışma prensibinden dolayı yapılması gereken seyreltme işlemi hata getirmektedir. Bu bakımdan CV yöntemi tercih edilmemiştir.

Çizelge 8. 7. NaBH<sub>4</sub> analiz yöntemlerinin karşılaştırılması

	Yöntemler		
	İyodometrik	Spektrofotometrik	Voltametrik
Kullanılan Kimyasallar	NaBH <sub>4</sub> 0,5 M NaOH 2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,0417 M KIO <sub>3</sub> 0,1 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O KI ve Nişasta	NaBH <sub>4</sub> 0,5 M NaOH Fosfotungstik asit, H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	NaBH <sub>4</sub> 0,5 M NaOH
Kullanılan cihazlar	Titrimetrik analiz Cam malzemeler	UV spektrofotometresi	Bilgisayar kontrollü CH Instruments 660 B model potansiyotat ve BAS C3 tipi hücre
NaBH <sub>4</sub> aralığı (derişim, mg/ml)	0,034-0,283	0,0034-0,206	0,00375-0,0282
Kalibrasyon denklileri	$Y(C_{gercek}) = 0,9659.(C_{deneysel})$	$Abs@680nm = 235367.C^3 + 8758.C^2 - 35.C$	$Y (akım, A) = 0,0494.C - 2 \times 10^{-6}$
% hata	1-20	1-10	1-6

Sürelî yayınlarda yapılan çalışmalarda, NaBH<sub>4</sub> miktar tayini için çoğunlukla iyodometrik yöntem kullanıldığı görülmektedir. En bilinen, güvenilir ve sürelî yayınlarda da en çok kullanılarak tercih edilen yöntem iyodometrik analiz yöntemidir [Lyttle ve ark., 1952; Li ve ark., 2003; Li ve ark., 2007; Kojima ve Haga; 2003; Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009; Zhou, 2002]. Bu nedenle bu çalışmada da iyodometrik yöntem tercih edilerek üretilen NaBH<sub>4</sub> miktarı ve tepkime verimleri iyodometrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır.

## 8.2. Bilyeli Öğütücüde Yapılan Ön Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi

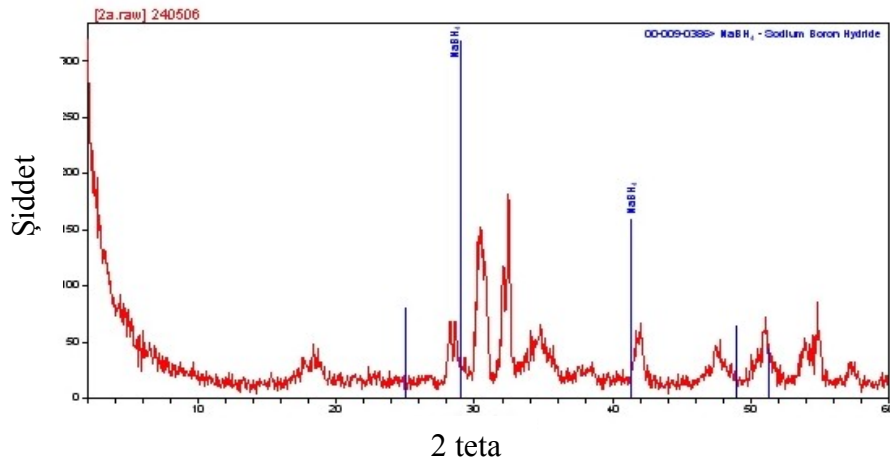
Bilyeli öğütücüde yapılan ön deneylerde elde edilen ürünlerin bu aşamada sadece Fourier Transform Infrared Spektroskopisinde (FTIR) analizi yapılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilirken ilerleyen aşamalarda XRD analizleri

de gerçekleştirilmiştir. Deneylede tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşabilecek ürünlerin ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{CaO}$ ) FTIR analizleri gerçekleştirilmiş ve absorbansa karşı dalga sayısı şeklinde verilmiştir EK-5’de verilmiştir.

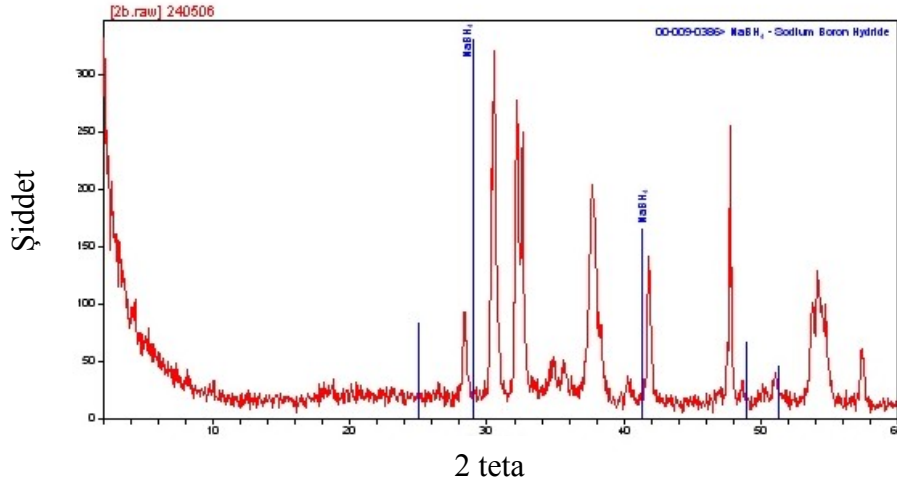
Bilyeli öğütücü ile gerçekleştirilen katı-katı fazı tepkime sonucu elde edilen katı ürünlere ekstaksiyon işlemi uygulanmamıştır. Bu nedenle üretilen  $\text{NaBH}_4$  ürünler içerisinde ayrılmadan FTIR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tepkimeye giren ve tepkime sonucu oluşabilecek ürünlerin ( $\text{CaH}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{CaO}$ ) FTIR analizleri ardından XRD analizleri yapılmış ve EK-6’da verilmiştir.

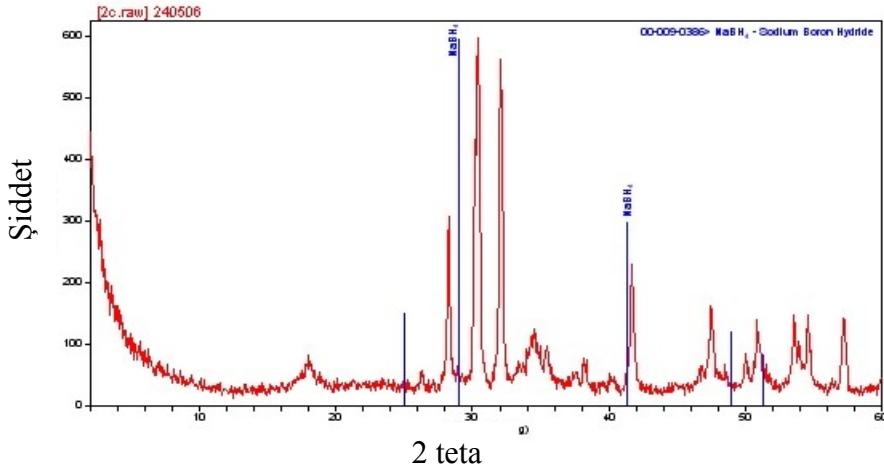
400°C’de argon atmosferinde sinterleme işlemi görmüş ürünlerin XRD görünümünde piklerde büyüme görülürken, 800°C’de argon atmosferinde sinterleme işlemi görmüş ürünlerin XRD görünümünde yapısında bir bozunma olduğu görülmektedir.



Şekil 8. 10. % 50 molce fazla  $\text{CaH}_2$  (6 mol) ve 1 mol  $\text{SiO}_2$  eklenmesi ile Argon atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrasında elde edilen ürünün XRD görünümü



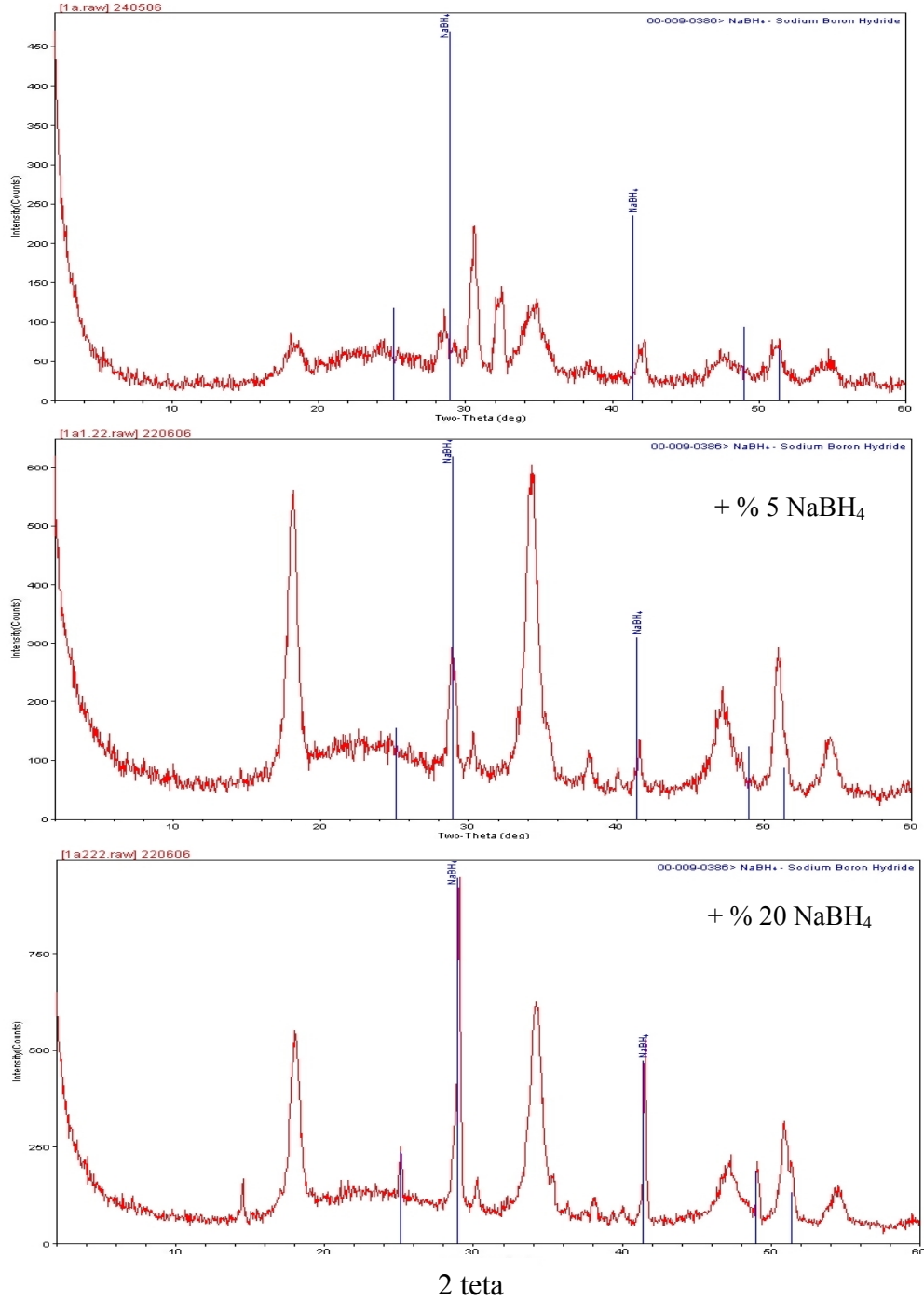
Şekil 8. 11. % 50 molce fazla  $\text{CaH}_2$  (6 mol) ve 1 mol  $\text{SiO}_2$  eklenmesi ile Ar atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrası,  $400^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterleme sonucu elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 12. % 50 molce fazla  $\text{CaH}_2$  (6 mol) ve 1 mol  $\text{SiO}_2$  eklenmesi ile Argon atmosferinde hazırlanıp, 3 saat mekanik alaşımlama işlemi sonrasında  $800^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterleme sonucu elde edilen ürünün XRD görünümü

Elde edilen görünümlerinin bazılarında  $\text{NaBH}_4$  pikleri net olarak görülmediği için elde edilen katı ürün içerisine kütlece % 5 ve % 20 oranında katı ticari  $\text{NaBH}_4$  (Merck) eklenerek tekrar XRD analizleri yapılmıştır. Böylece elde edilen XRD grafikleri daha önce alınanlar ile karşılaştırılıp, değerlendirilerek sentezlenen katı ürün içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  varlığı incelenmiştir. Elde edilen ürünlere kütlece % 5 ve % 20  $\text{NaBH}_4$  eklenmesiyle tekrar alınan XRD grafikleri değerlendirildiğinde,

$2\theta = 29^\circ$  ve  $41^\circ$  açılarındaki piklerde belirgin bir artış ve büyüme gözlenmiştir (Şekil 8.13).



Şekil 8. 13. Molce % 50 fazla CaH<sub>2</sub> kullanıldığında (6 CaH<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 6 SiO<sub>2</sub> ) NaBH<sub>4</sub> eklenmeden ve eklenerek elde edilen ürünlerin XRD analizleri

Yapılan bazı süreli yayın çalışmaları [Kojima ve Haga, 2003] ve çeşitli FTIR kütüphaneleri incelenerek [Erdik, 1998; Gündüz, 2002],  $\text{NaBH}_4$ 'ün  $2280 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1123 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında B-H pikleri verdiği belirlenmiştir.

Elde edilen spektrumlarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün  $1600 \text{ cm}^{-1}$  civarında belirgin bir pik verdiği,  $\text{CaH}_2$ 'ün ise  $600\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında belirgin bir pik verdiği,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün ise  $1500$ ,  $700$ ,  $450 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında bir pik verdiği gözlenmiştir.

Yapılan FTIR analizleri sonucu  $1123 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında B-H pikleri görülmüştür fakat birebir orijinal  $\text{NaBH}_4$  FTIR ile örtüşen bir ürüne rastlanmamıştır.

Bilyeli öğütücüde yapılan mekanik alaşımlama işleminin süresinin uzatılmasının pozitif etki yaptığı belirlenmiştir. 8 saatlik deneylerden elde edilen ürünlerin  $\text{NaBH}_4$ 'e en yakın FTIR spektrumunu verdiği görülmüştür.

Kullanılan  $\text{SiO}_2$ 'in bilyeli öğütücüdeki tepkime sırasında topaklanmayı önleyerek, karışımın bilyeli öğütücünün paslanmaz çelik haznesinin iç çeperlerine yapışarak kalmasını önlediği, işlem bitiminde elde edilen katı ürünün topaklanmamış toz halde olduğu görülmüştür.

$400^\circ\text{C}$ 'de argon atmosferinde sinterleme işlemi sonucunda beyaz renkli bir ürün,  $800^\circ\text{C}$ 'de daha koyu renkte, griye yakın bir toz ürün elde edilmiştir. Ürünün renginin değişmesi yüksek sıcaklığa çıkılması ya da yatay fırın içine havanın girmesiyle oksijenli ortamda bir tepkime gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.

Deneylerde kullanılan  $\text{B}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ 'in yapısının amorf olduğu XRD analizleri sonucu görülmüştür. Bu nedenle XRD görünümünde belirgin pikler elde edilememiştir.

XRD görünümünde ürünler içinde  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  ve  $\text{CaO}$  oluşumu görülmüştür.  $\text{CaH}_2$  bileşiğinin nem kaparak  $\text{Ca(OH)}_2$  oluştuğu, bir kısım  $\text{CaH}_2$ 'ün de tepkimeye girmeyerek kaldığı düşünülmektedir.

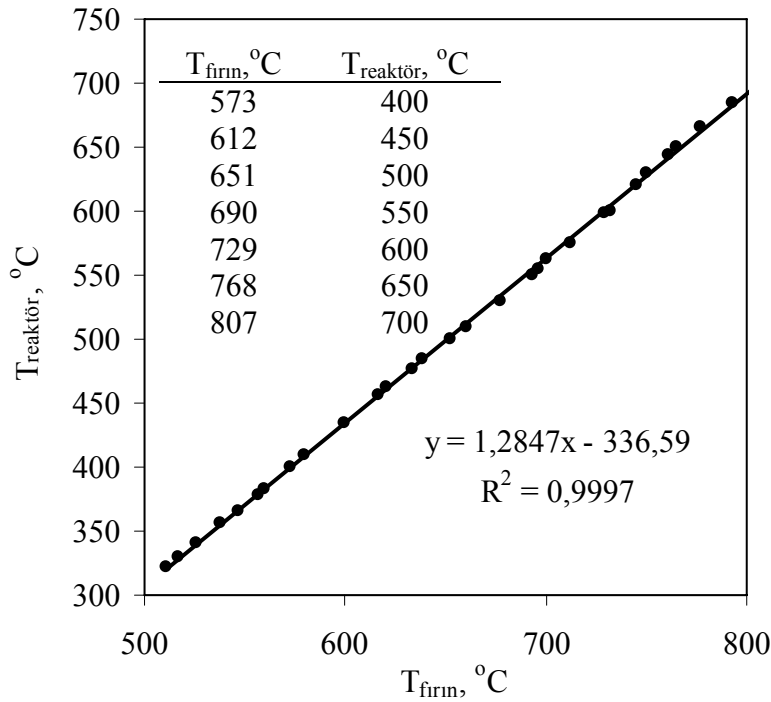
XRD görünümünde  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{CaO}$ 'in ve mekanik alaşımlama sonucu oluşması beklenen  $\text{NaBH}_4$ 'ün bir çok açıdaki piki örtüşmektedir ve bu durumda elde edilen ürünlerin karakterizasyonunu zorlaştırmaktadır.

Bilyeli öğütücüde gerçekleşen mekanik alaşımlama katı-katı tepkimelerinin tam olarak gerçekleşmediği ve  $\text{NaBH}_4$  sentezlenmesi için çalışılan şartların uygun olmadığı görülmüştür. Bu nedenle bilyeli öğütüce gerçekleştirilen ön deneyler ışığında, yüksek sıcaklık ve basınçta çalışabilen başka bir sistem tasarlanarak laboratuvarımıza kurulmuş ve  $\text{NaBH}_4$  sentez çalışmalarına ana olarak bu sistemde devam edilmiştir.



### 8.3. Yüksek Sıcaklık ve Basıncı Kesikli Reaktör-YSBKR Sisteminde Yapılan Deneylerde Elde Edilen Bulgular ve Değerlendirilmesi

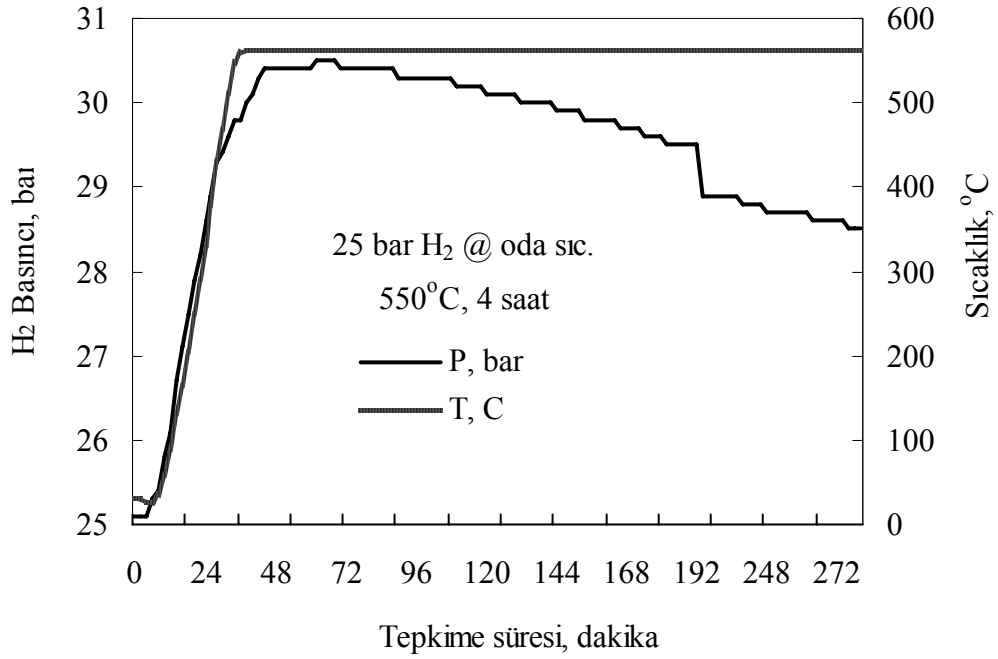
İlk önce deneylere kullanılan ve Resim 7.3’de görülen dikey fırın için sıcaklık kalibrasyonu yapılarak, kalibrasyon doğrusu Şekil 8.14’da verilmiştir.



Şekil 8. 14. Dikey fırın için sıcaklık kalibrasyon doğrusu

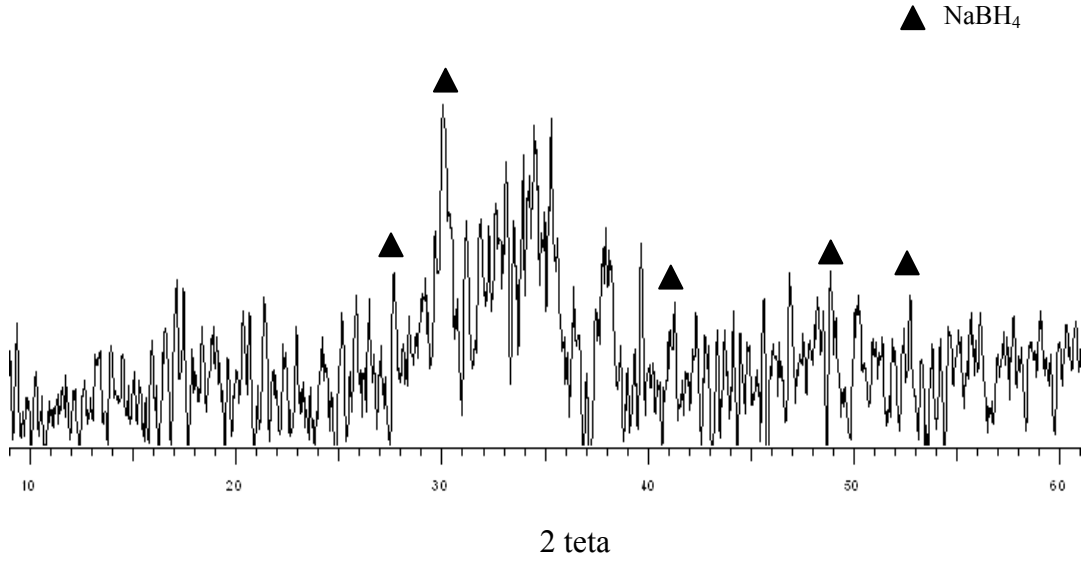
#### Hidrojen gazının farklı sıcaklıklarda reaktöre verilmesiyle yapılan deneyler

Oda sıcaklığında 25 bar basınçtaki hidrojen gazının reaktöre verilerek ve 400 ile 650°C arasında değişen sıcaklıklarda 4 saat boyunca yapılan deneyler sonucunda her bir deney için reaktör içindeki sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi gözlenmiş ve Şekil 8.15’de 25 bar hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında verilmesiyle 400°C’de yapılan deney için örnek olarak bu değişim gösterilmiştir.



Şekil 8. 15. 25 bar hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında (25°C) verilmesiyle 400°C’de yapılan deney

Artan sıcaklıkla reaktör basıncı önce yükselmiş daha sonra 100-120 dakikalarda reaktör içindeki basınç düşmeye başlamıştır. Sabit sıcaklığa ulaşıldıktan sonra basınçta düşme gözlenmesi reaktör içinde sodyum borhidrür üretim tepkimesinin gerçekleştiği ve hidrojenin kullanıldığının göstergesidir.



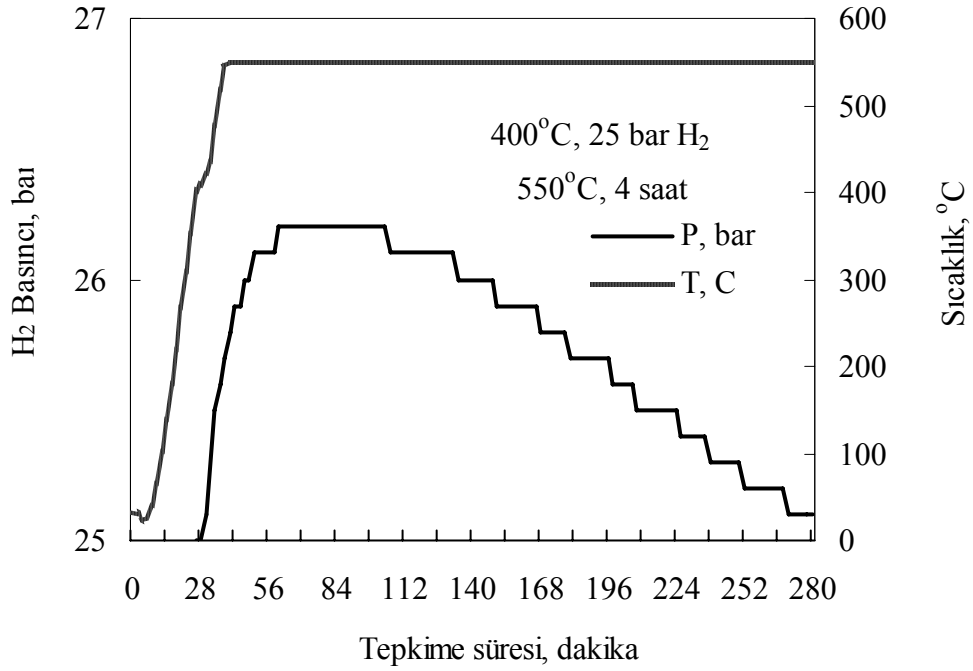
Şekil 8. 16. Stokiyometrik tepkime şartlarında 25 bar hidrojen gazının reaktöre oda sıcaklığında verilmesiyle 550°C’de yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

Stokiyometrik şartlarda hidrojen gazının oda sıcaklığında reaktöre verilmesiyle yapılan deneylerde, 400, 450 ve 500°C’deki tepkime ürünlerinin XRD görünümünden ürünün amorf yapıda olduğu, elde edilen yapı içerisinde ancak % 20 mertebesinde NaBH<sub>4</sub> bulunduğu iyodometrik analiz sonucu belirlenmiştir.

Hidrojen gazının reaktöre 400°C’de verilerek 450-650°C arasında değişen sıcaklıklarda 4 saat boyunca yapılan deneyler sonucunda her bir deney için yine reaktör içindeki sıcaklık ve basıncın zamanla değişimi gözlenmiş ve Şekil 8.17’de bu değişimler örnek olarak gösterilmiştir.

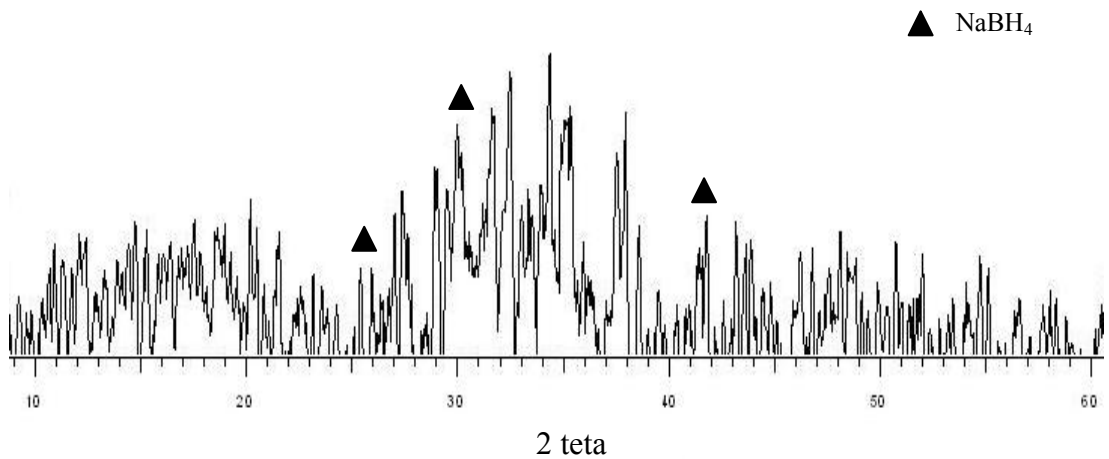
Yine artan tepkime sıcaklığı ile grafikten de görüldüğü gibi, artan sıcaklıkla reaktör basıncı önce yükselmiş daha sonra 80-95 dakika aralığında reaktör içindeki basınç düşmeye başlamıştır.

Stokiyometrik şartlarda H<sub>2</sub> gazının reaktöre sıcaklığının ürün verimi üzerine çok belirgin bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 8. 17. 25 bar hidrojen gazının reaktöre 400°C’de verilmesiyle 550°C’de yapılan deney

Deney ürünlerinin amonyak çözeltisi ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen beyaz katı ürünlerin XRD analizleri yapılmış ve elde edilen son ürünlerin XRD görünümleri incelenmiştir.



Şekil 8. 18. 25 bar hidrojen gazının reaktöre 400°C’de verilmesiyle 550°C’de tepkimesinden elde edilen ürünün XRD görünümü

### Mg eklenmesi ile yapılan deneyler

Kütlece  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında (Fazla Mg) kullanılarak hidrojen gazının reaktöre veriliş sıcaklığının ürün verimine etkisini daha iyi anlayabilmek için reaktör sıcaklığı 25, 250, 400 ve 550°C iken hidrojen gazı reaktöre verilmiş ve 550°C'de 4 saatlik tepkime sonucu ürün verimi belirlenmiştir.

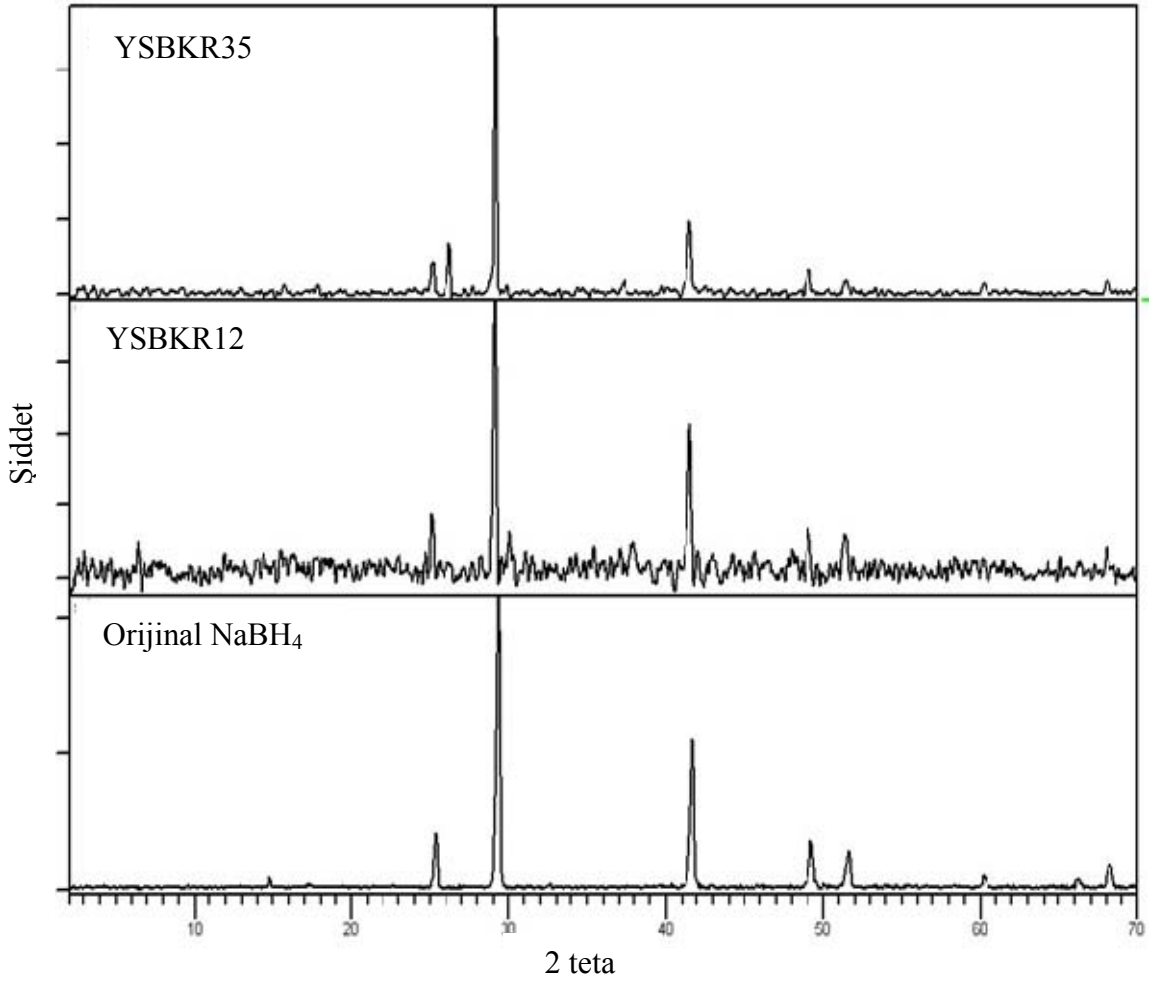
Stokimetric şartlarda, hidrojen gazının reaktöre 250°C ve 550°C'de verilmesi durumunda, ürün veriminde belirgin bir azalma görülürken, fazla Mg ile yapılan deneylerde en yüksek verime 400°C'de ulaşılmıştır (YSBKR35, % 85 gravimetric verim).

550°C'de gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda, hidrojen gazının 400°C'de reaktöre verilmesinin daha uygun bir seçenek olduğu görülmektedir. Çünkü, bu şartlarda gravimetric olarak daha fazla ürün verimine ulaşılmış ve XRD analizleri de bu sonucu desteklemiştir. Şekil 8.19'da fazla Mg ile 25 bar hidrojen gazının reaktöre 25 ve 400°C'de verilmesiyle 550°C'de yapılan tepkime sonucu elde edilen ürünlerin orijinal  $\text{NaBH}_4$ 'ün XRD görünümü ile karşılaştırılması yer almaktadır.

Kütlece  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında fazla Mg kullanılmasıyla hidrojen gazının reaktöre 400°C'de verilmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerine olumlu etki gösterdiği açıktır. Çalışmanın bu kısmında iyodometric analiz henüz tam olarak yapılamadığı için gravimetric verim değerleri verilmiştir.

Gravimetric verim, stokiyometric tepkimenin ( $4 \text{ Mg} + 4 \text{ H}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \rightarrow 2 \text{ NaBH}_4 + 4 \text{ MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$ ) % 100 verimle olması durumunda üretilen  $\text{NaBH}_4$  miktarı temel alınarak hesaplanan verim değeridir.

Daha sonraki çalışmalarda iyodometric analiz gerçekleştirildiği için bundan sonraki tüm deneylere ait verim değerleri iyodometric analiz ile belirlenmiştir.



Şekil 8. 19. Kütlece Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mg = 1:1 oranında (fazla Mg) kullanarak, 25 bar hidrojen gazının reaktöre 25°C’de (YSBKR12) ve 400°C’de (YSBKR35) verilmesiyle 550°C’de yapılan tepkime sonucu elde edilen ürünlerin orijinal NaBH<sub>4</sub>’ün XRD görünümü ile karşılaştırılması

Ortama eklenen fazla Mg’un NaBH<sub>4</sub> oluşumunu pozitif yönde etkilediği ve ürün verimini arttırdığı görülmüştür. Fazla Mg ile yapılan her deneyler sonucunda elde edilen tüm ürünlerin XRD analizlerinde de NaBH<sub>4</sub> varlığı net olarak görülmektedir (Şekil 8.19).

Çizelge 8. 8. Kütlece  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesi

Deney No	$\text{H}_2$ @ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{reaktör}}, ^\circ\text{C}$	Gravimetrik % Verim
YSBKR12	25	550	69
YSBKR34	25	600	62
YSBKR37	25	650	56
YSBKR35	400	550	85
YSBKR38	400	600	39
YSBKR36	400	650	69

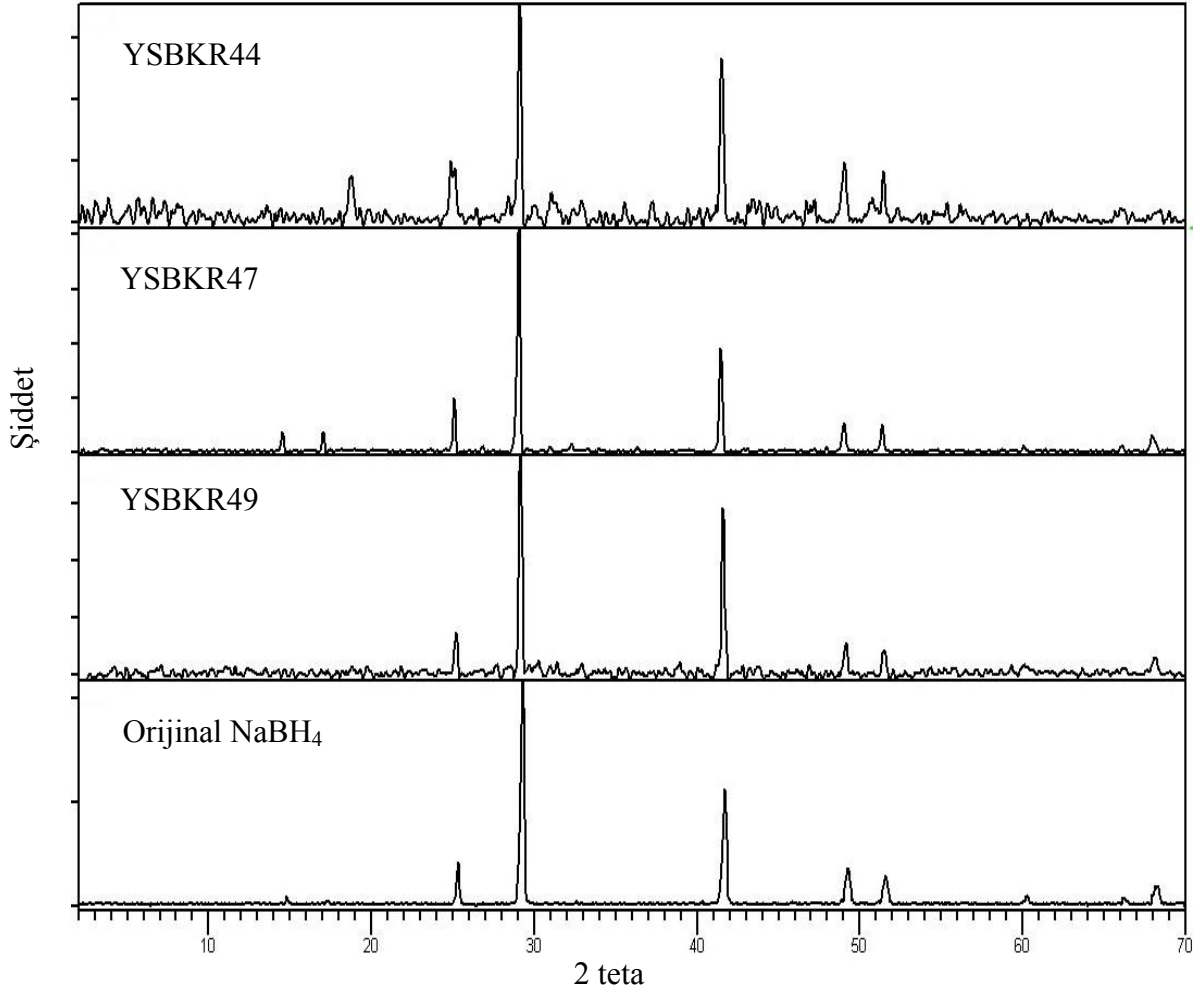
Daha sonra,  $\text{MgH}_2$  oluşumunun  $400\text{-}430^\circ\text{C}$  civarında olduğu göz önünde bulundurularak [Li ve ark., 2003; Kojima ve ark., 2003; Liu ve ark., 2007; Li ve ark., 2007] hidrojen gazı oda sıcaklığında ve ayrıca  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmiştir. Bu aşamada, reaktör  $400^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 2 saat tepkime devam ettirilmiş ve daha sonra reaktör  $550$ ,  $600$  ve  $650^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılarak, toplam 4 saat süreyle kademeli ısıtma işlemiyle tepkime gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8. 9. Stokiyometrik oranda ve fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesiyle yapılan kademeli ısıtma işleminin  $\text{NaBH}_4$  verimine etkisi

	Deney No	$\text{H}_2$ @ $^\circ\text{C}$		Treaktör, $^\circ\text{C}$ 2 saat	Gravimetrik % Verim
Fazla Mg ile	YSBKR39	25	400 $^\circ\text{C}$ 'de 2 saat ısıtma	550	64
	YSBKR40	25		600	36
	YSBKR53, 53T	25		650	53
	YSBKR44	400		550	42
	YSBKR47	400		600	73
	YSBKR41, 49	400		650	64
Stokiyomet.	YSBKR46	25		550	14
	YSBKR51	25		600	7
	YSBKR45	400		550	8
	YSBKR48	400		600	8
	YSBKR50	400		650	6

Kademeli ısıtma yapılarak  $\text{MgH}_2$  oluşumuyla birlikte,  $\text{NaBH}_4$  üretim veriminin artırılması amaçlanmıştır. Deneylerde stokiyometrik miktarlarda ve ayrıca kütlece

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mg} = 1:1$  oranında (fazla Mg) kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin XRD görünümünden de  $\text{NaBH}_4$  varlığı açıkça görülmektedir.



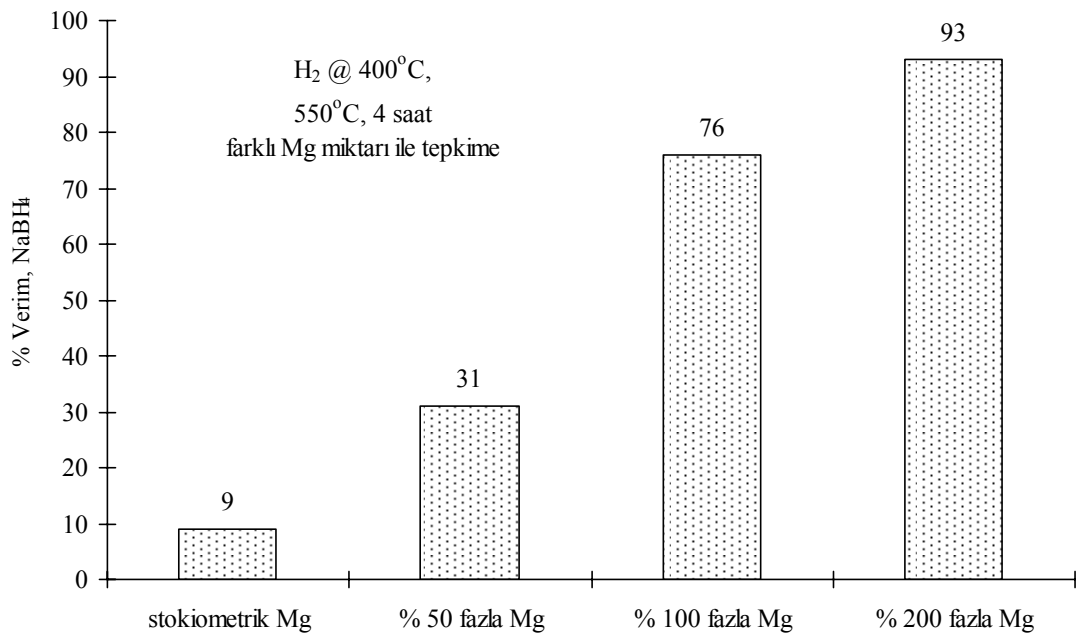
Şekil 8. 20. Stokiyometrik oranda ve fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C’de reaktöre verilmesiyle 550°C (YSBKR44), 600°C (YSBKR47) ve 650°C’de (YSBKR49) yapılan kademeli ısıtma işleminden elde edilen ürünlerin orijinal  $\text{NaBH}_4$  ile karşılaştırılmalı XRD görünümleri

Çizelge 8.8 incelendiğinde hidrojen gazının 400°C’de reaktöre verilmesiyle daha yüksek gravimetrik verim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Hidrojen gazının 400°C’de reaktöre verilmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretimine olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. Reaktöre konulan Mg, 400°C’de 25 bar basıncındaki hidrojen ile tepkimeye girerek  $\text{MgH}_2$  oluşturmaktadır. Süreli yayınlarda da  $\text{MgH}_2$  oluşumunun 400-435°C olduğu bilinmektedir [Kojima ve ark., 2003; Li ve ark., 2003; Li ve ark.,



2007; Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2008, Liu ve ark., 2009]. Oluşan  $MgH_2$  susuz boraks ile tepkimeye girerek  $NaBH_4$  verimini arttırmaktadır. Kütlece  $Na_2B_4O_7 : Mg = 1 : 1$  (fazla Mg) kullanılarak basamaklı ısıtma ile 3 farklı sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda  $600^\circ C$ 'de % 70 ile en yüksek  $NaBH_4$  verimine ulaşılmıştır. Artan tepkime sıcaklığı ile  $NaBH_4$  üretim verimi artmış, ancak  $650^\circ C$ 'de üretim azalmıştır. Bunun sebebi,  $600^\circ C$ 'de üretilen  $NaBH_4$ 'ün bu sıcaklıktan sonra bozunmaya uğraması olabilmektedir. Çalışma sıcaklığı olarak seçilecek sıcaklığın,  $NaBH_4$ 'ün bozunması göz önüne alınarak belirlenmesi gerekmektedir.

Daha sonra Mg eklenmesinin tepkime verimine etkisi incelemek için stokiyometrik, molce % 50, 100 ve 200 fazla Mg kullanılarak hidrojen gazı  $400^\circ C$ 'de reaktöre verilmiş ve  $550^\circ C$ 'de 4 saatlik tepkime ile deneyler yapılmıştır. Molce % 200 fazla Mg kullanıldığında iyodometrik analiz ile % 93 verime ulaşılmıştır. Süreli yayınlara bakıldığında benzer deney şartlarında yapılan bir çalışma olmamakla birlikte bilyeli öğütücü gibi farklı bir deney sisteminde yapılan çalışmada % 48  $NaBH_4$  verimi bulunmuştur [Li ve ark., 2003]. Bu çalışmada bulunan  $NaBH_4$  verimi süreli yayınlardaki değer oldukça üzerindedir.



Şekil 8. 21. Tepkimeye Mg eklenmesinin  $NaBH_4$  üretim verimine etkisi

Her bir ekstraksiyon kademesinde iyodometrik analiz sonucu bulunan  $\text{NaBH}_4$  miktarları toplanmış ürün içerisinde bulunan  $\text{NaBH}_4$  miktarı bulunmuş ve tepkime verimi hesaplanmıştır. İyodometrik yöntem içerisinde  $\text{NaOH}$  kullanılmamasının etkisini belirlemek için yapılan tüm deneylerde ortamda hem  $\text{NaOH}$  bulunduğunda hem de  $\text{NaOH}$  bulunmadığında iyodometrik analiz yapılmıştır.

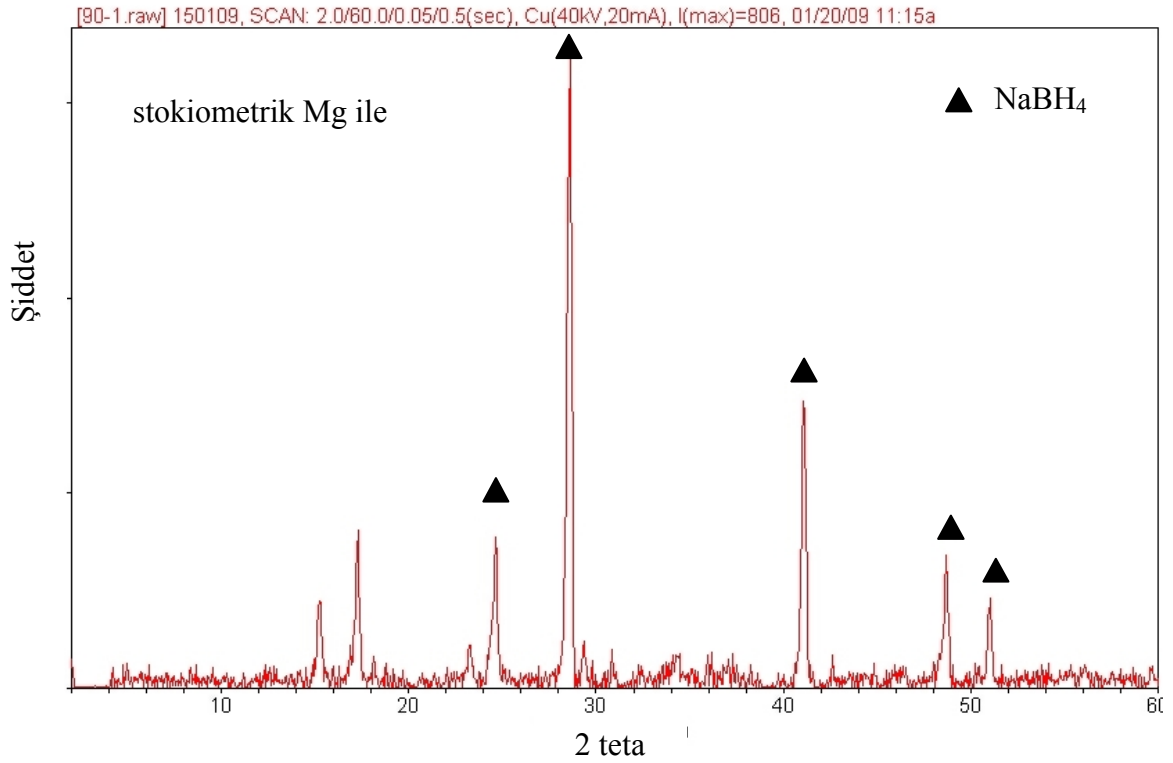
Çizelge 8. 10. Farklı miktarda  $\text{Mg}$  eklenmesi ile yapılan tepkime ürünlerinin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları

Eklenen $\text{Mg}$	Ekstraksiyon kademesi	Harcanan $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ , ml	$m_{\text{NaBH}_4}$ hesap, g	$m_{\text{toplam NaBH}_4}$ , g	% verim $\text{NaBH}_4$
Stokiyometrik	1	73,1	0,1371	0,2233	9
	2	82,6	0,0473		
	3	83,5	0,0388		
Stokiyometrik $\text{NaOH}'\text{suz}$	1	71,1	0,1560	0,2157	9
	2	83,2	0,0417		
	3	85,7	0,0180		
% 50 fazla	1	33,4	0,5123	0,7610	30
	2	69,2	0,1740		
	3	79,7	0,0747		
% 50 fazla $\text{NaOH}'\text{suz}$	1	32	0,5255	0,7799	31
	2	68,7	0,1787		
	3	79,6	0,0757		
% 100 fazla	1	75	0,9471	1,9187	76
	2	11,1	0,7230		
	3	61,3	0,2486		
% 100 fazla $\text{NaOH}'\text{suz}$	1	77,2	0,9263	1,9291	76
	2	8,5	0,7476		
	3	60,6	0,2552		
% 200 fazla	1	61,9	1,0794	2,3142	93
	2	83,8	0,8754		
	3	50,3	0,3595		
% 200 fazla $\text{NaOH}'\text{suz}$	1	63,2	1,0672	2,3217	93
	2	83,3	0,8800		
	3	48,7	0,3744		

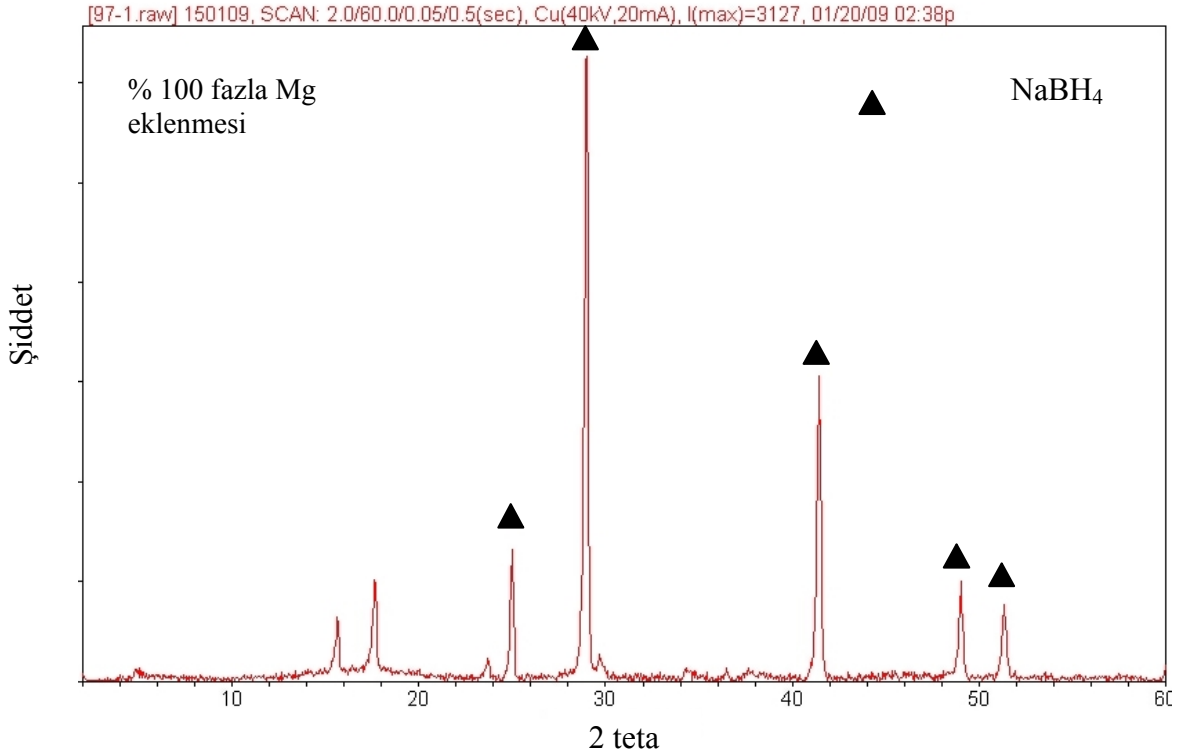
Çizelge 8.10'den de görüldüğü gibi iyodometrik analiz yapılırken üretilen  $\text{NaBH}_4$ 'ün bozulmaması için alkali ortamı sağlamak amacıyla eklenen  $\text{NaOH}$  ve eklenmeyen her iki durumda da ürün içerisinde belirlenen  $\text{NaBH}_4$  miktarları çok yakın değerler olarak hesaplanmıştır.

Yani ortamda NaOH bulunmadığında da analiz yapılabilir. Bundan sonraki çalışmalar içinde aynı şekilde analiz yapılmıştır. Fakat iyodometrik yöntemle sadık kalınarak NaOH eklenerek bulunan sonuçlar çizelgelerde verilmiştir. Yapılan diğer deneyler için ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları EK-7’de verilmiştir.

XRD analizlerinden, elde edilen ürünün karakteristik yapısının bire bir  $\text{NaBH}_4$  ile uyumlu olduğu görülürken, ürünler içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  varlığı XRD görünümü ile desteklenmiştir (Şekil 8.22-23).



Şekil 8. 22. Stokiyometrik miktarda Mg eklenmesi ile yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü (hidrojen gazı  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmiş ve  $550^\circ\text{C}$ 'de 4 saatlik tepkime)



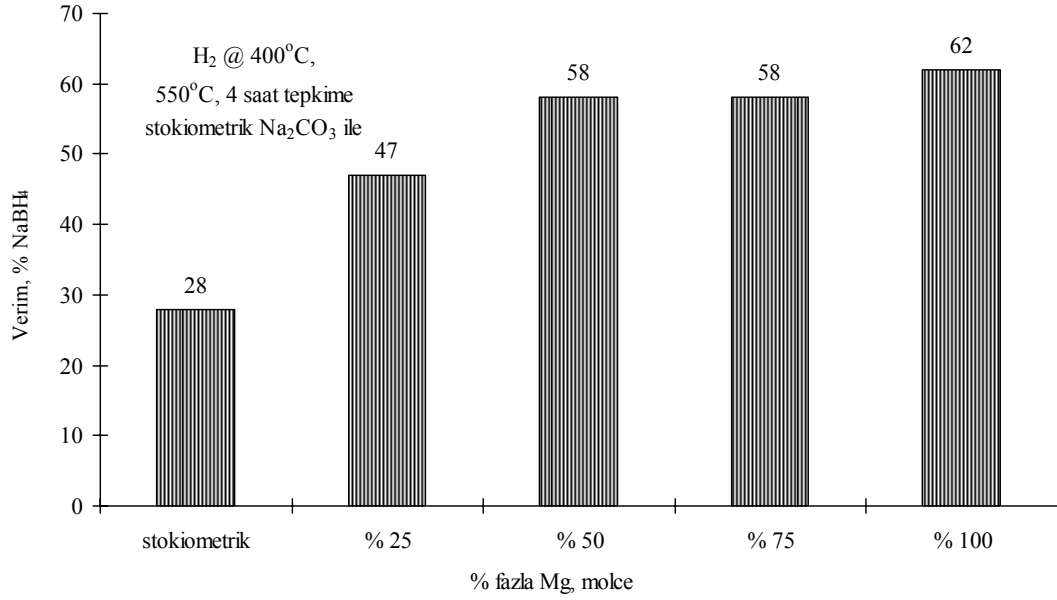
Şekil 8. 23. Molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile yapılan tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü (hidrojen gazı 400°C'de reaktöre verilmiş ve 550°C'de 4 saatlik tepkime)

Tepkimeye Na içeren bazı bileşiklerin (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenmesiyle yapılan deneyler

*Stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında Mg eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi*

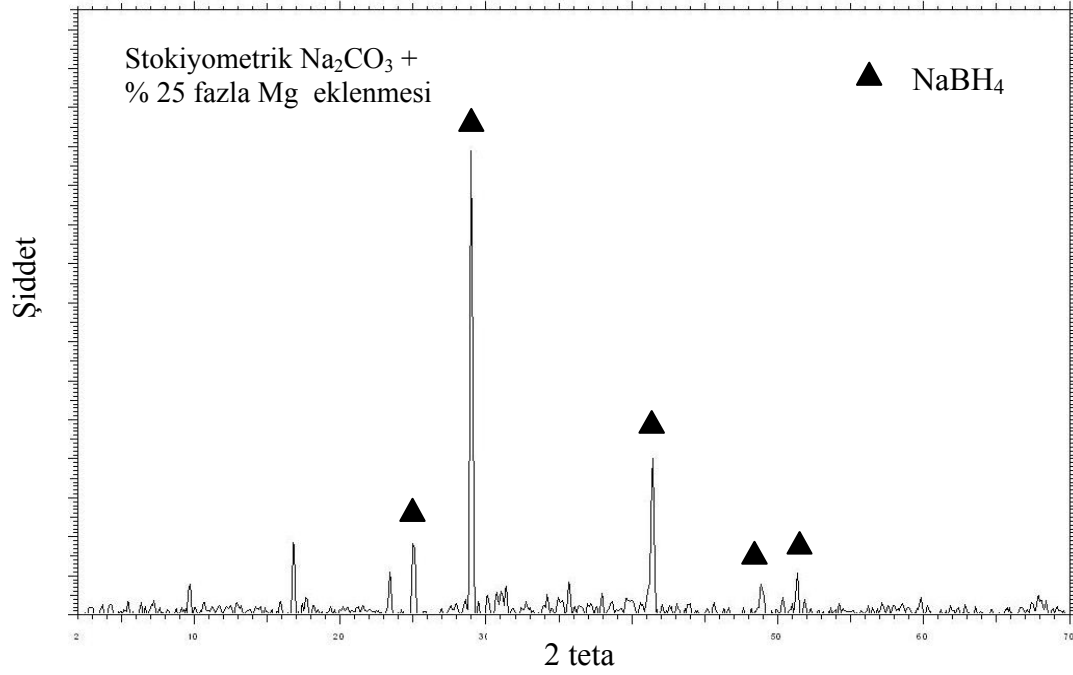
Ortama stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenerek Mg miktarının artırılmasının NaBH<sub>4</sub> oluşum verimine etkisi incelenmiştir. Bu aşamada % 100 fazla Mg eklenmesi ile en yüksek NaBH<sub>4</sub> verimi elde edildiğinden ayrıca daha sonra Mg miktarı sabit molce % 100 fazla alınıp, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miktarı molce % 25-100 arasında artırılarak NaBH<sub>4</sub> veriminin değişimi araştırılmıştır. % 62 NaBH<sub>4</sub> verimine % 100 fazla Mg kullanılması durumunda ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.24'de verilmiştir.

Stokiyometrik miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve farklı Mg eklenmesi ile yapılan tepkime ürünlerinin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları EK-6'da verilmiştir.

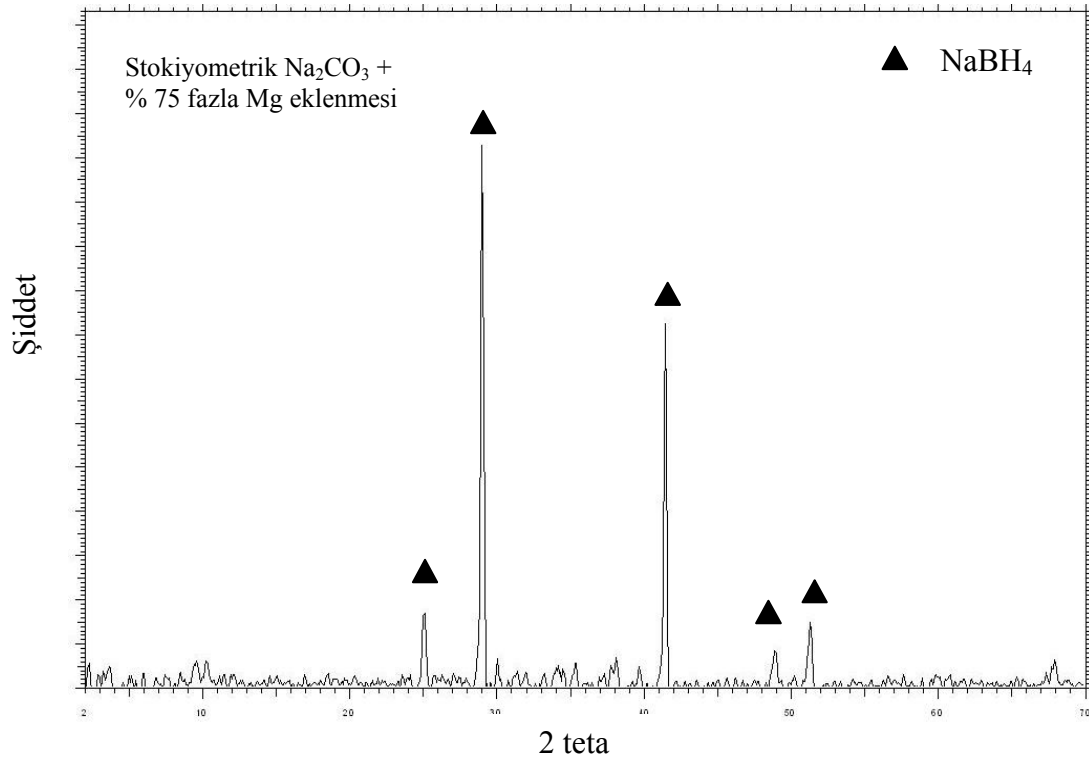


Şekil 8. 24. Stokiyometrik miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında fazla Mg eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

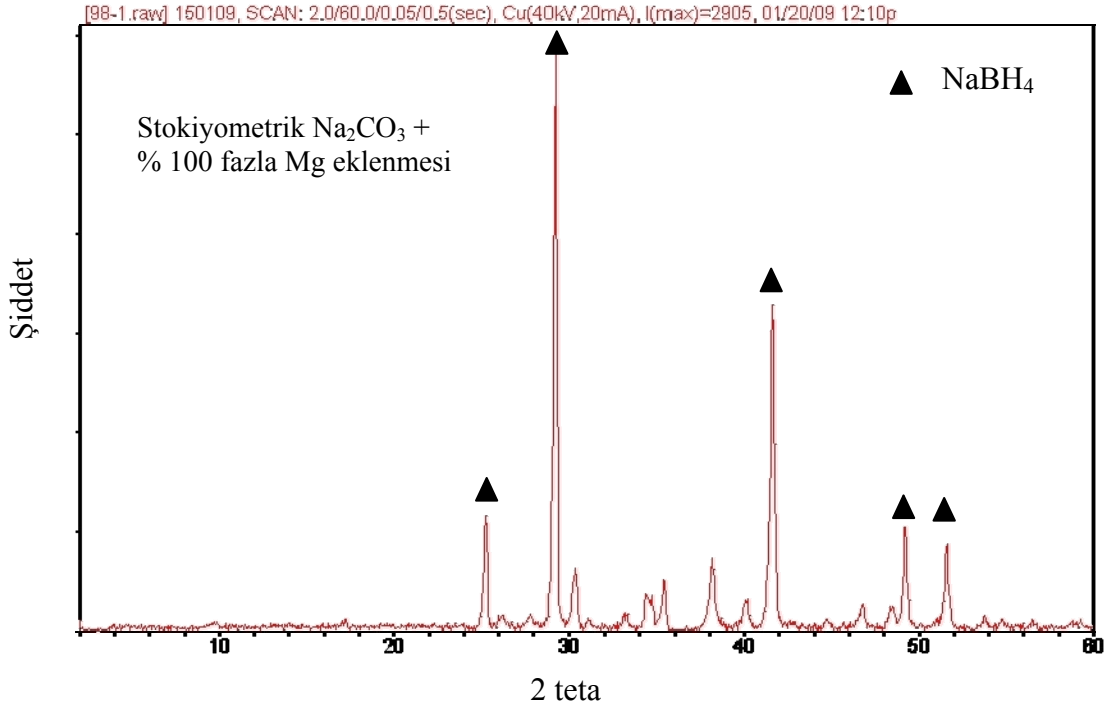
Ekstraksiyon sıvısının  $140^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutulması sonucu elde edilen katı ürünler karıştırılmamış ve XRD analizleri ayrı ayrı yapılmıştır. Şekil 8.25-8.27'den görüldüğü gibi  $\text{NaBH}_4$ 'ün karakteristik pikleri  $2\theta = 25,1; 29,1; 41,6; 49,2$  ve  $51,5$  açılarındadır. XRD analizlerinden elde edilen ürünün karakteristik yapısının bire bir orijinal  $\text{NaBH}_4$  ile çakıştığı net olarak görülürken, ürünler içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  miktarı iyodometrik analiz yöntemi ile de desteklenmiştir.



Şekil 8. 25. Stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında, molce % 25 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

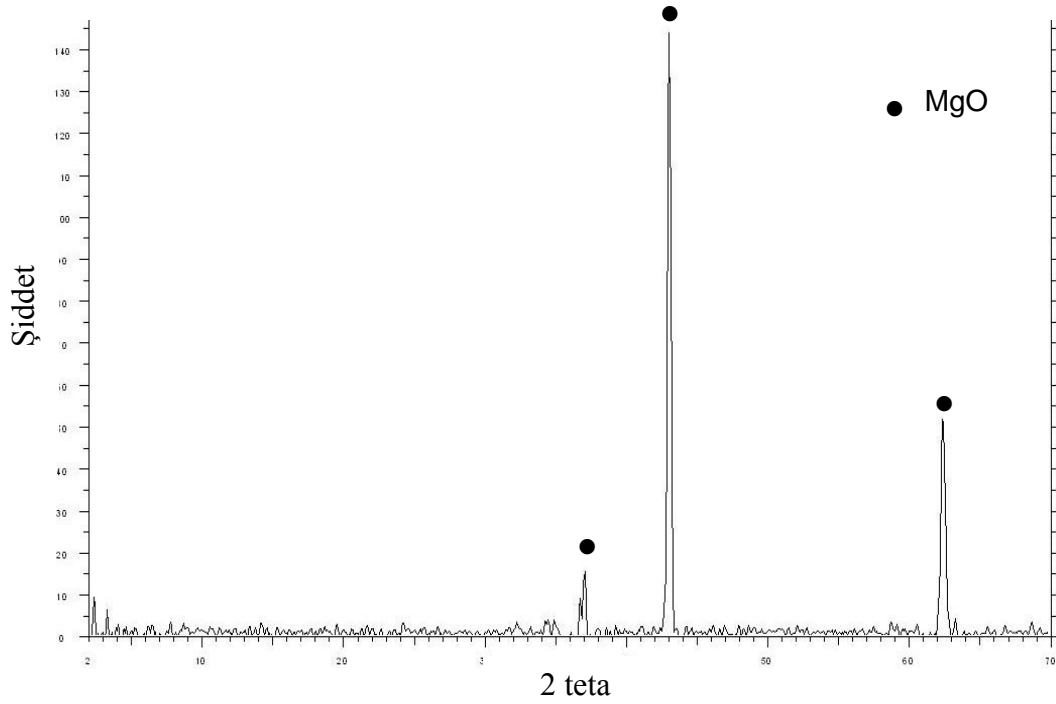


Şekil 8. 26. Stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında, molce % 75 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 27. Stokiyometrik Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ekstraksiyon ürününün XRD görünümü

Ekstraksiyon sonrası kalan katının XRD analizinden de ekstraksiyon sonrası geriye sadece MgO kaldığı doğrulanmıştır, MgO'nun karakteristik pikleri  $2\theta = 36,9; 42,9$  ve  $62,3$  açılarındadır. Bu ayrıca, tepkimenin gerçekleştiğinin ve ekstraksiyon işlemi ardından geriye başka bir bileşiğin kalmadığını ya da amonyak çözeltisi ile NaBH<sub>4</sub>'ün süzüntüye tam olarak geçtiğini göstermiştir.



Şekil 8. 28. Stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün ekstraksiyonu sonrası kalan katının XRD görünümü

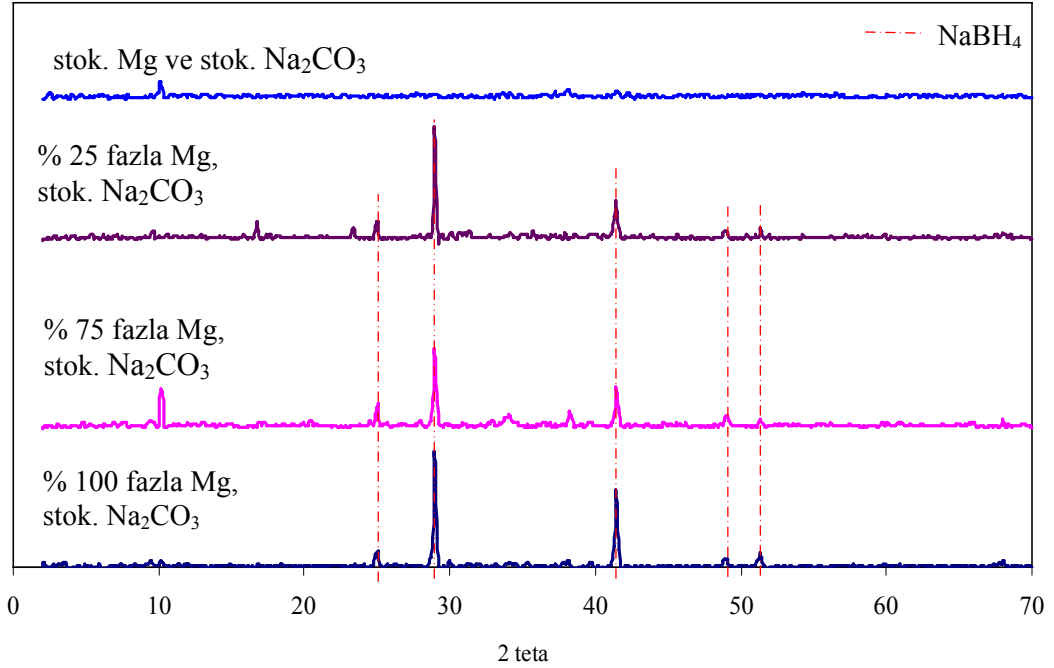
Şekil 8.29 stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında fazla Mg eklenmesi ile elde edilen ürünlerin XRD görünümünü karşılaştırmalı olarak vermektedir.

Sürelî yayınlarda bu çalışmadan farklı bir deneysel sistem kullanılarak, bilyeli öğütücü ile  $\text{MgH}_2$  ve susuz boraks kullanılarak yapılan tepkimeye  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmesiyle [Li ve ark., 2003] % 78 verime ulaşılmıştır. Bu kısımda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmesiyle yapılan deneysel sonuçları sürelî yayınlara ile benzerlik göstermektedir. Fakat kullanılan deneysel sistemlerin tamamen birbirinden farklı olduğu karşılaştırma yapılırken dikkat edilmesi gereken önemli bir noktadır.

Yapılan bu grup deneylerde en yüksek  $\text{NaBH}_4$  verimi molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile % 62 olarak elde edilmiştir. Fakat elde edilen bu verim değeri bir önceki aşamada  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmeden yapılan tepkime verimini (% 77) geçememiştir.



Bundan sonraki çalışmalarda Mg miktarı sabit (% 100 fazla alınarak)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarının arttırılmasının  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerine etkisi incelenmiştir.



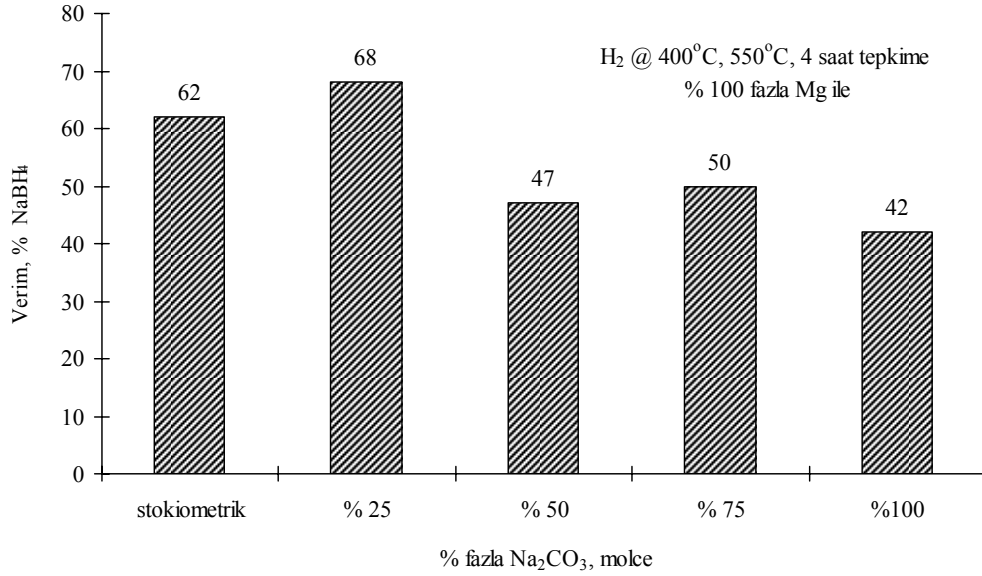
Şekil 8. 29. Stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında fazla Mg eklenmesi gerçekleştirilen tepkimelerden elde edilen ürünlerin XRD görünümleri

#### *% 100 fazla Mg varlığında $\text{Na}_2\text{CO}_3$ eklenmesinin $\text{NaBH}_4$ üretim verimine etkisi*

Bir önceki çalışmada, stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında artan Mg miktarı ile  $\text{NaBH}_4$  üretim veriminde artış belirlenmişti. Fakat bu verim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmeksizin yapılan deneylerin altında kalmıştır. Bu kısımda yapılan çalışmalarda, Mg miktarı sabit molce % 100 fazla alınıp,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarı molce % 25-100 arasında arttırılmıştır. Böylece artan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarının  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.

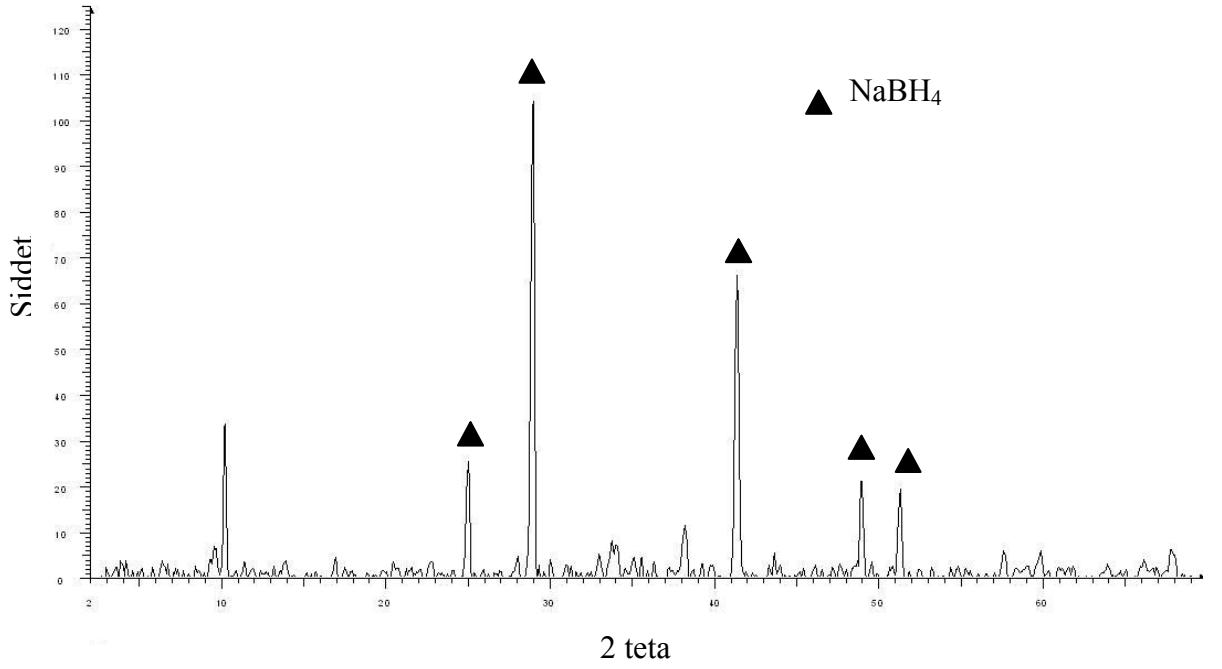
Molce % 100 fazla Mg varlığında artan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarı ile  $\text{NaBH}_4$  verimi değişiklik göstermiştir (Şekil 8.30). % 25 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığında en yüksek verime (% 68) ulaşılmıştır, ancak % 50, 75 ve 100 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanıldığı durumlarda  $\text{NaBH}_4$  verimi % 50 civarına düşmüştür. Artan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarına karşı  $\text{NaBH}_4$

verimi artmamıştır. Dolayısıyla,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  miktarının % 25'den fazla arttırılmasının  $\text{NaBH}_4$  verimine pozitif bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

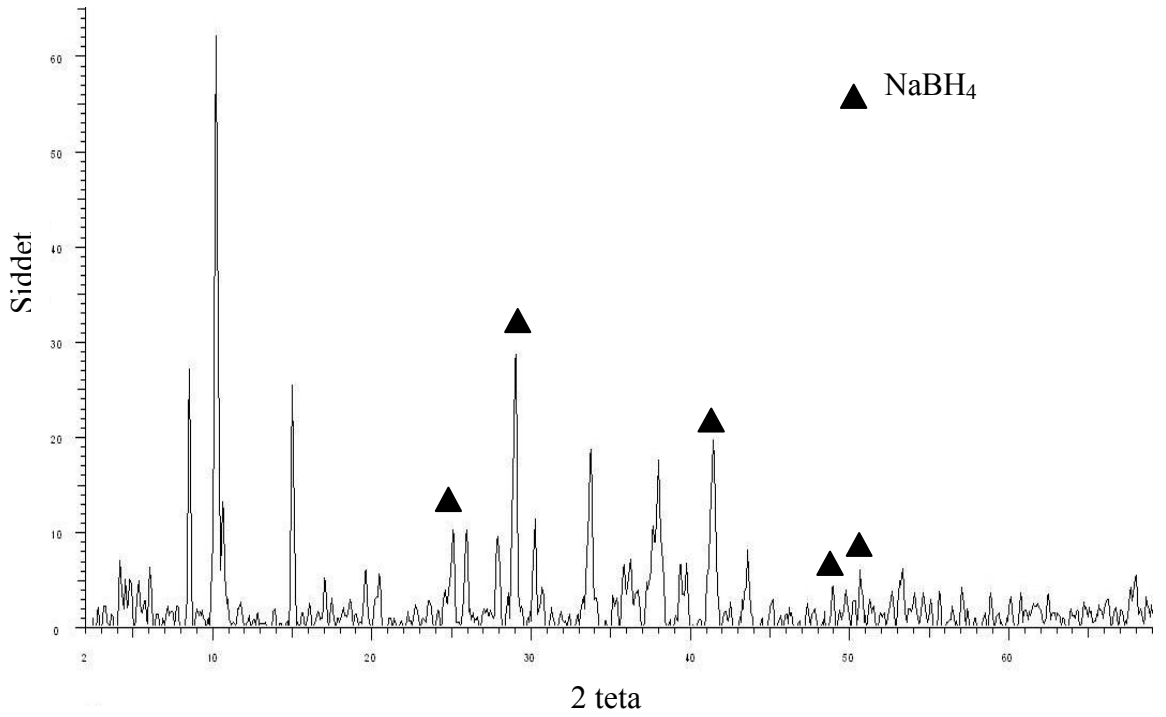


Şekil 8. 30. Molce % 100 fazla Mg varlığında  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

Şekil 8.31'da % 25 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında, Şekil 8.32'de ise % 75 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında ve % 100 fazla Fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimelerden elde edilen ürünlerin XRD görünüşleri yer almaktadır. Elde edilen ürünlerin XRD görünüşlerinde orijinal  $\text{NaBH}_4$  ile benzer pikler görülürken,  $2\theta = 10^\circ$  açısında  $\text{NaBH}_4$ 'e ait olmayan tek bir pik görülmektedir. Yapılan XRD kütüphanesi taramalarından bu açıda pik veren bazı bileşikler belirlenmiştir. Bunlar içerisinde Na, B ve OH grupları yer alan  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}(\text{BOH})_4$  ve  $\text{Na}_2\text{BO}_2\text{OH}$  bileşikleridir. Cihazın kütüphanesi taranarak bulunan bu bileşkinin hepsinin yapısında Na, B ve OH grupları yer almakta ve  $2\theta = 10^\circ$  açısındaki pikleri örtüşmektedir. Bu da yapıya karar vermekte zorluk yaratmaktadır, ancak ekstraksiyon sonrası elde edilen ürünün XRD ile analizi yapılan dek geçen süre içerisinde ortam koşullarındaki su buharı ve nem ile yavaş bir hidroliz tepkimesine uğrayabileceği ve bu tepkime sonucu  $\text{Na}(\text{BOH})_4$  ve  $\text{Na}_2\text{BO}_2\text{OH}$  bileşiklerinin oluşabilmesi daha olanaklı görünmektedir.

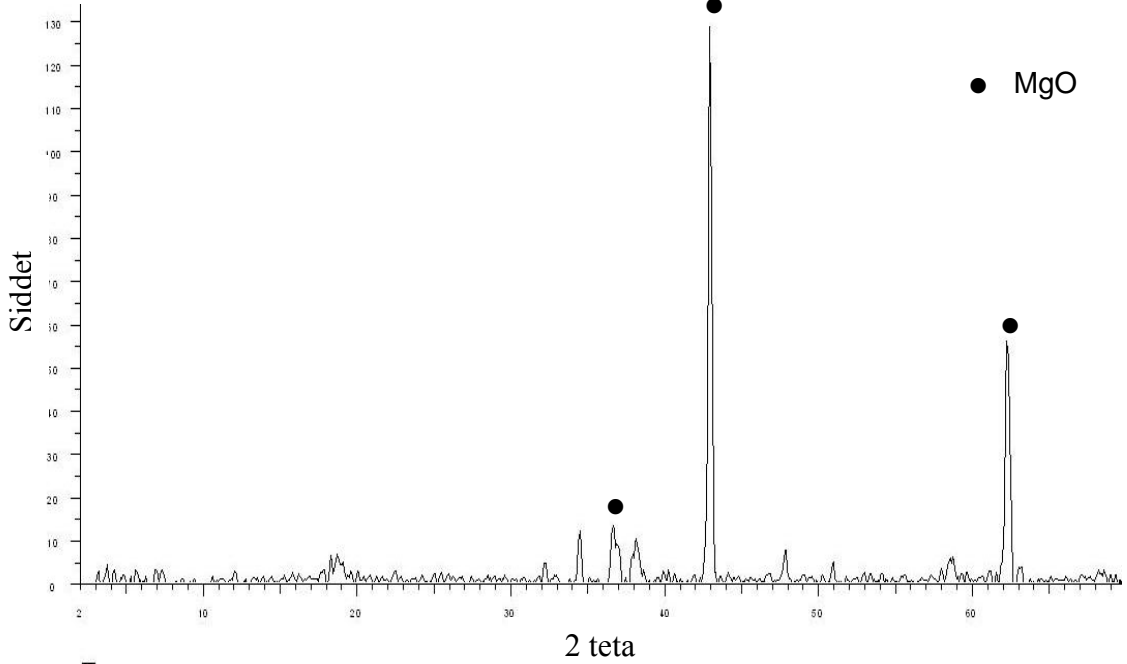


Şekil 8. 31. % 25 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında ve molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 32. % 75 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında ve molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

Ekstraksiyon sonrası kalan katıların XRD analizinden de geriye sadece MgO kaldığı doğrulanmıştır (Şekil 8.33).



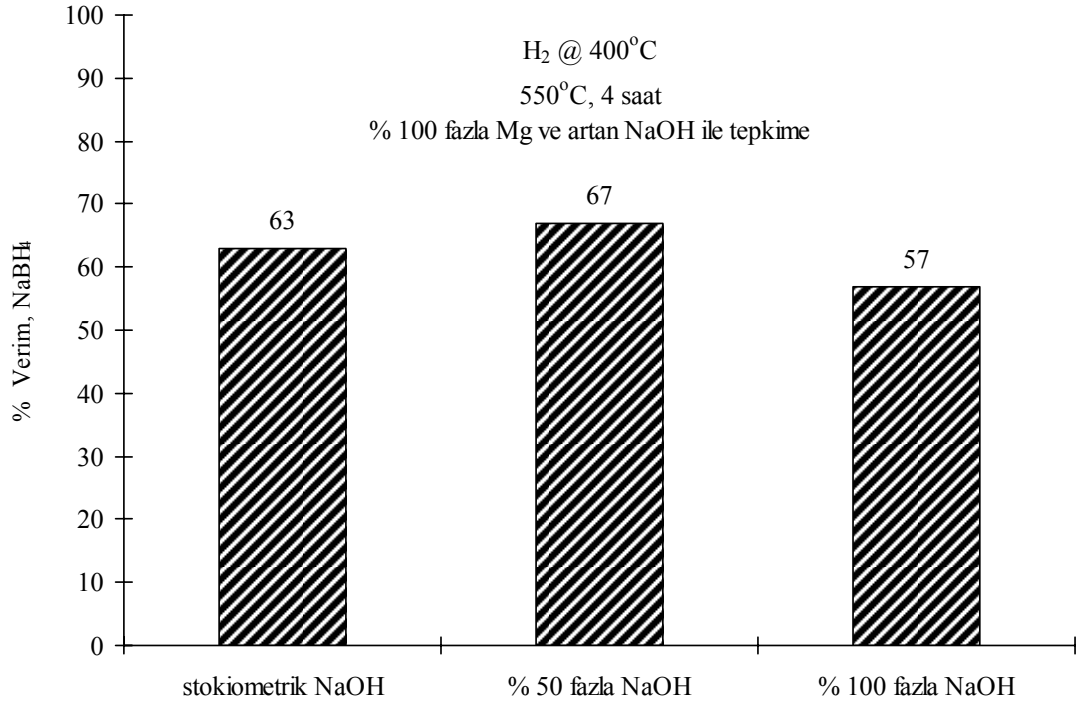
Şekil 8. 33. Stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  varlığında, molce % 100 fazla Mg eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün ekstraksiyonu sonrası kalan katının XRD görünümü

*Molce % 100 fazla Mg varlığında NaOH eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi*

$\text{NaBH}_4$  üretimine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  etkisinin araştırılmasının ardından, NaOH etkisi araştırılmıştır. Daha önceki çalışmalarda molce % 100 fazla Mg eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  veriminin arttığı göz önünde bulundurularak bu aşamada da Mg miktarı molce % 100 fazla alınarak NaOH miktarı molce stokiyometrik, % 50 ve % 100 arttırılarak deneyler yapılmıştır.

Artan NaOH miktarı ile  $\text{NaBH}_4$  veriminde belirgin artış olmadığı, aksine NaOH miktarı % 100 arttırıldığında  $\text{NaBH}_4$  veriminde bir azalma olduğu iyodometrik analiz sonucunda görülmüştür. Molce % 100 fazla Mg varlığında % 50 fazla NaOH miktarı ile yapılan deney sonucunda % 67 verimle en yüksek  $\text{NaBH}_4$  verimine ulaşılmıştır.

% 100 fazla NaOH kullanıldığı durumda,  $\text{NaBH}_4$  veriminde % 10'luk bir azalma görülmüş ve verim % 57'ye düşmüştür (Şekil 8.34). Dolayısıyla, NaOH miktarının % 50'den fazla arttırılmasının  $\text{NaBH}_4$  verimine pozitif bir etkisi olmayacaktır.



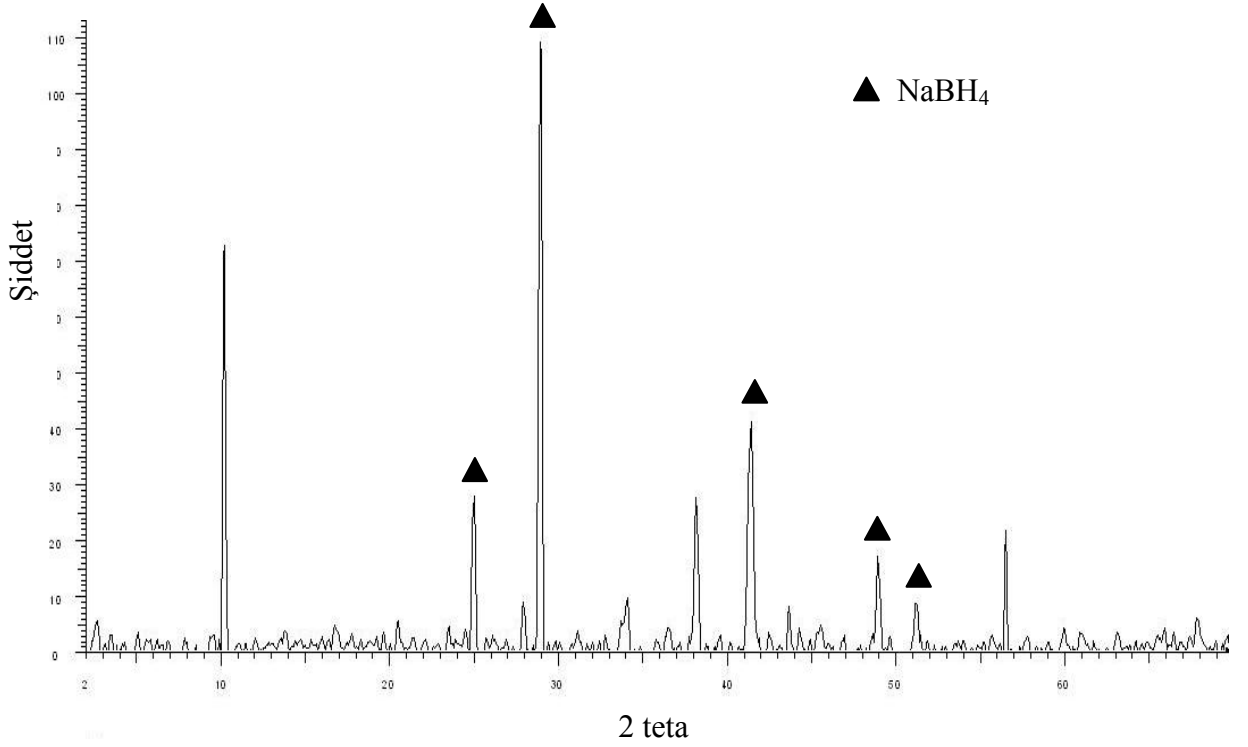
Şekil 8. 34. Molce % 100 fazla Mg varlığında tepkimeye NaOH eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

Sürelî yayınlarda bilyeli öğütücüde NaOH ile yapılan bir çalışmada % 64  $\text{NaBH}_4$  verimine ulaşıldığı görülmüştür [Li ve ark., 2003]. Dolayısıyla bu çalışmada NaOH eklenmesiyle bulunan  $\text{NaBH}_4$  verimi sürelî yayınlara ile paralellik göstermektedir.

% 100 Fazla Mg varlığında NaOH eklenmesi ile yapılan tepkimelerin iyodometrik analiz sonuçları EK-7'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

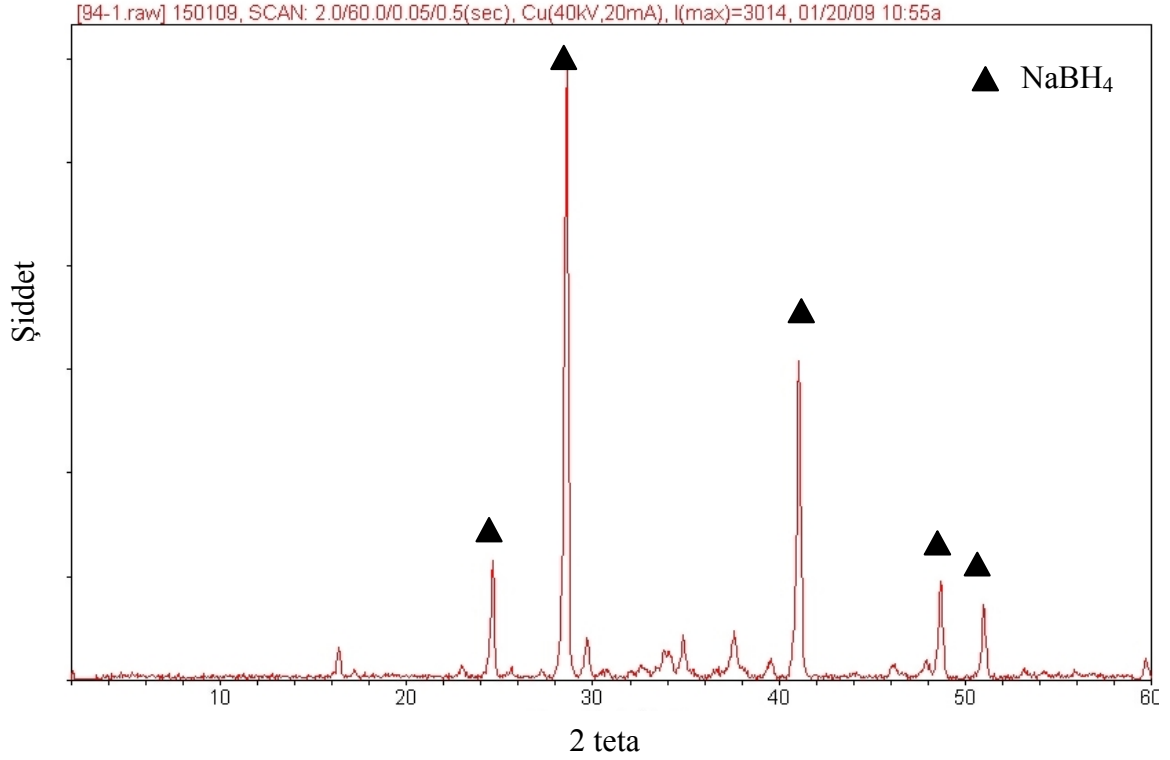
Şekil 8. 35'de stokiyometrik NaOH, Şekil 8.36'de % 50 fazla NaOH eklenmesiyle % 100 fazla Mg varlığında gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü yer almaktadır. Elde edilen ürünün yapısının orijinal  $\text{NaBH}_4$  ile benzer

piklere sahip olduğu görülürken yine  $2\theta = 10^\circ$  açısında  $\text{NaBH}_4$ 'e ait olmayan tek bir pik görülmektedir.



Şekil 8. 35. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik NaOH eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

Buraya kadar yapılan deneylerde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve NaOH eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerine belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Ortamda sadece % 100 fazla Mg, susuz boraks ve hidrojen varken yapılan tepkime sonucu % 76  $\text{NaBH}_4$  verimine ulaşılmıştı.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ya da NaOH eklenmesi ile bu verimin üzerine çıkılamamıştır.



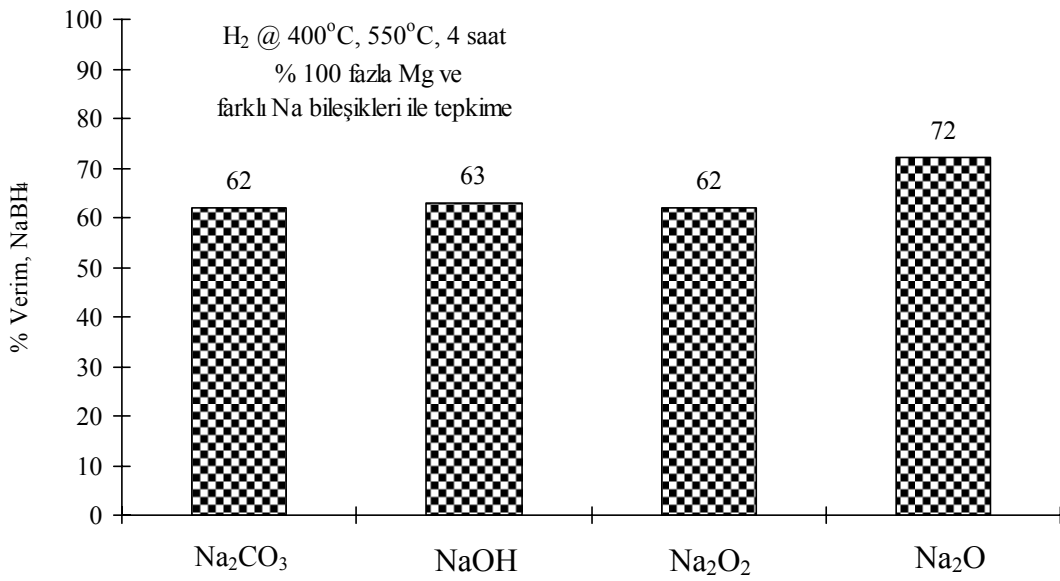
Şekil 8. 36. Molce % 50 fazla Mg varlığında stokiyometrik NaOH eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

*Molce % 100 fazla Mg varlığında Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşiklerinin eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi*

Ortama Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaOH eklenmesinin ardından Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşikleri de eklenerek benzer koşullarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Ortamda molce % 100 fazla Mg iken stokiyometrik miktarda Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşikleri eklenilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Karşılaştırma yapılabilmesini kolaylaştırması açısından, bu aşamaya kadar kullanılan dört farklı bileşik (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) için elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 8.37'de verilmiştir.

Şekil 8.37'den görüldüğü üzere, Na içeren bu dört bileşik içerisinde  $\text{NaBH}_4$  verimini pozitif yönde en iyi etkileyen  $\text{Na}_2\text{O}$  olmuştur. Fakat  $\text{Na}_2\text{O}$  ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verimi (% 72) yine ortamda sadece % 100 fazla Mg, susuz boraks ve hidrojen varken yapılan tepkime sonucu elde edilen % 76  $\text{NaBH}_4$  verimini geçememiştir.  $\text{Na}_2\text{O}$  dışındaki diğer bileşiklerin eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimine doğrudan bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 8. 37. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

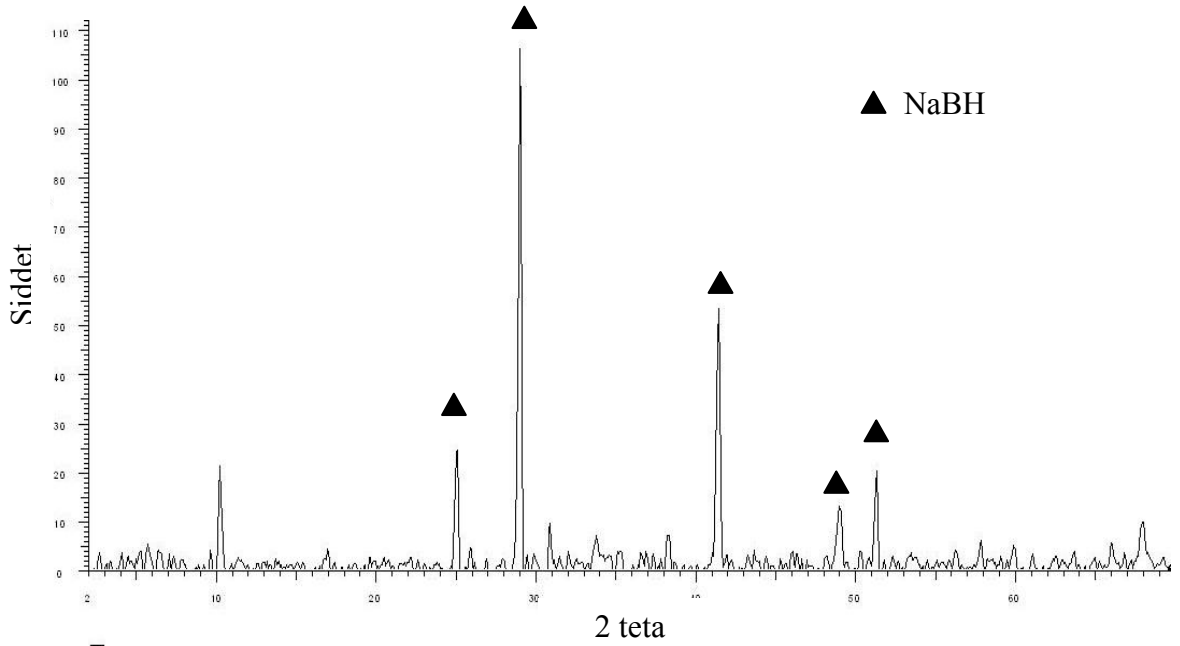
Ortamda sadece % 100 fazla Mg, susuz boraks ve hidrojen varken tepkimeye  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  bileşiklerinin eklenmesi durumunda hesaplanan Gibbs enerjileri ve her bir tepkime için iyodometrik analiz ile elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verimleri Çizelge 8.11'de görülmektedir. Tepkimeye Na içeren bileşik eklenmemesi durumunda tepkimenin Gibbs serbest enerjisinin en düşük ve  $\text{NaBH}_4$  veriminin en yüksek olması dikkat çekmektedir.



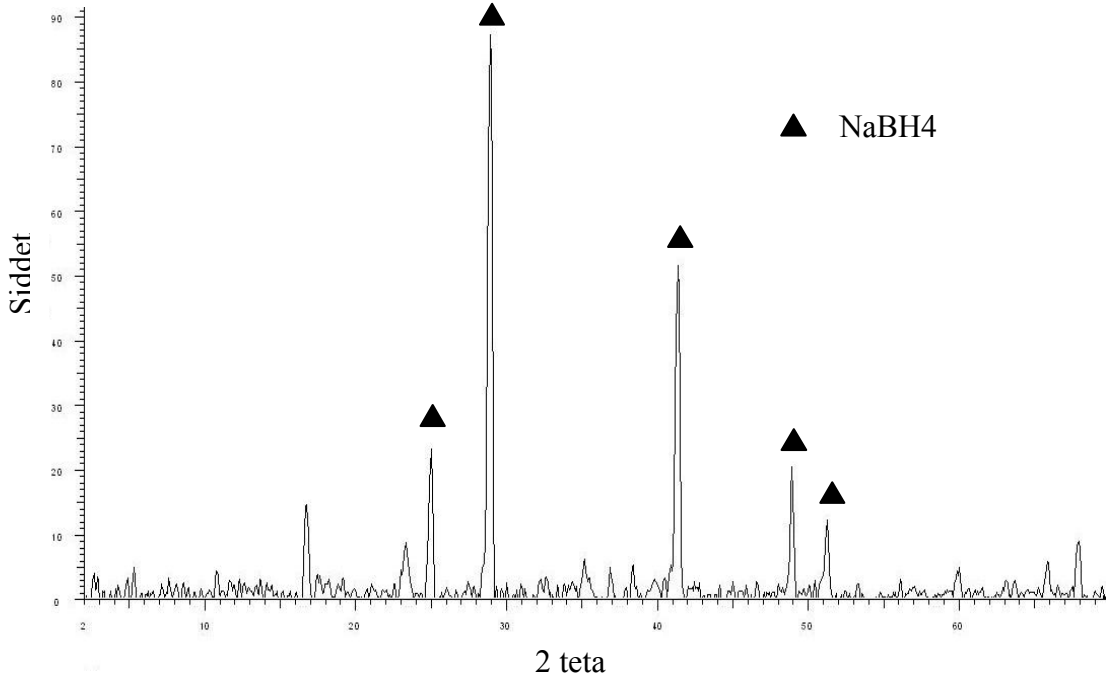
Çizelge 8. 11. Hesaplanan standart Gibbs serbest enerjileri ve iyodometrik analiz ile elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verimleri

Fazla Mg	stokiyometrik oranda	$\Delta G^\circ$ kJ/ mol $\text{NaBH}_4$	% verim $\text{NaBH}_4$
% 100	-	- 307	76
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	- 327	62
	$\text{NaOH}$	- 442	63
	$\text{Na}_2\text{O}_2$	-522	62
	$\text{Na}_2\text{O}$	-395	72

Şekil 8.38 ve 39’da  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü yer almaktadır. Elde edilen ürünlerin yapısının orijinal  $\text{NaBH}_4$  ile birebir benzer piklere sahip olduğu görülürken, yine  $2\theta = 10^\circ$  açısında  $\text{NaBH}_4$ ’e ait olmayan tek bir pik görülmektedir. Fakat bu pikin şiddeti  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{O}$  bileşikleri kullanıldığında azalma göstermiştir.



Şekil 8. 38. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 39. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik Na<sub>2</sub>O eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

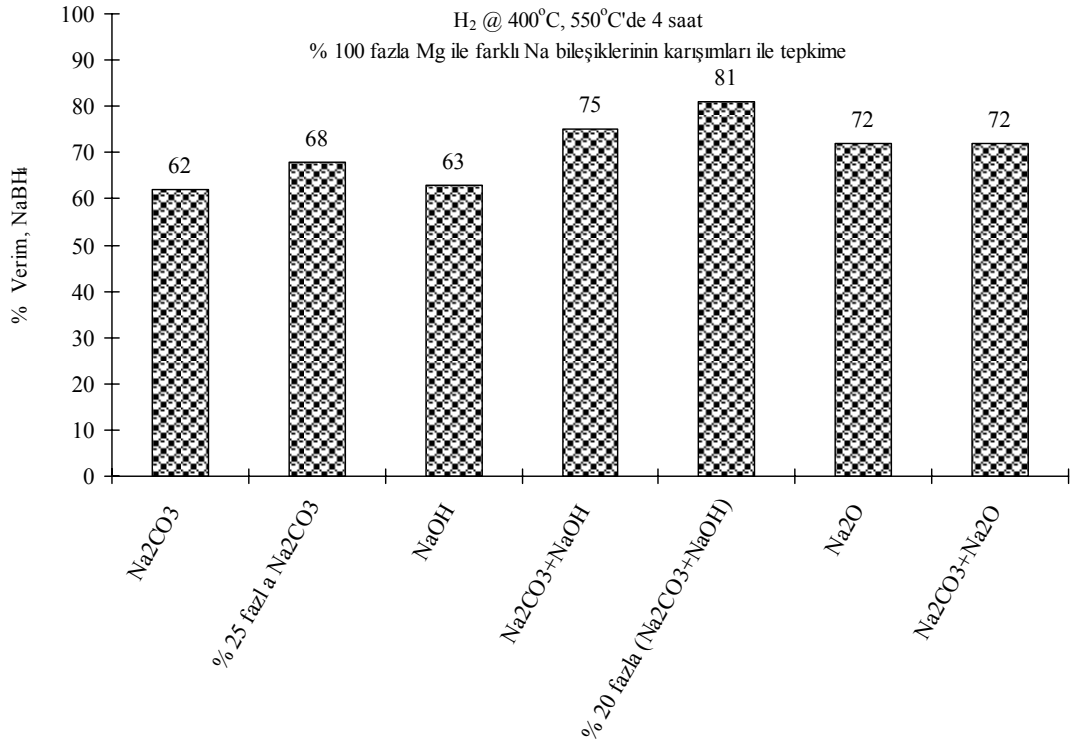
*% 100 Fazla Mg varlığında bazı Na bileşiklerinin ikili karışımları ile tepkimenin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi*

Mg ve susuz boraks kullanılarak yapılan NaBH<sub>4</sub> sentez çalışmalarında, tepkimeye ek olarak Na içeren bileşiklerin kullanılmasının NaBH<sub>4</sub> verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Fakat bu bileşiklerden bazılarının ikili karışımlarının tepkimede kullanılmasının NaBH<sub>4</sub> verimi üzerinde etkisi olabileceği düşünülerek, % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik oranda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH), (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+Na<sub>2</sub>O) ve % 20 fazla (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH) karışımları ile tepkime gerçekleştirilmiştir.

Karşılaştırma yapılmasını kolaylaştırması açısından her bir tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin NaBH<sub>4</sub> verimleri Şekil 8.40'de verilmiştir. Molce % 100 fazla Mg ve stokiyometrik miktarda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH) karışımı ile yapılan tepkime ile iyodometrik analiz sonucunda % 75 NaBH<sub>4</sub> verimi elde edilirken, (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH) karışımının miktarının % 20 arttırılmasıyla % 81 NaBH<sub>4</sub> verimi elde edilmiştir.

Stokiyometrik miktarda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) karışımı ile yapılan deney sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verimi (% 75) hiç eklenmeyenle hemen hemen aynıdır (% 76). Bu nedenle stokiyometrik miktarda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimini artırıcı bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Diğer yandan, ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) karışımının miktarının % 20 arttırılmasıyla yapılan tepkimeden elde edilen verim (% 81), hiç eklenmeden yapılan tepkimeden yalnızca % 5 fazladır (% 76). Yani tepkimeye % 20 fazla ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) karışımının eklenmesi  $\text{NaBH}_4$  verimini ancak % 5 arttırabilmiştir.

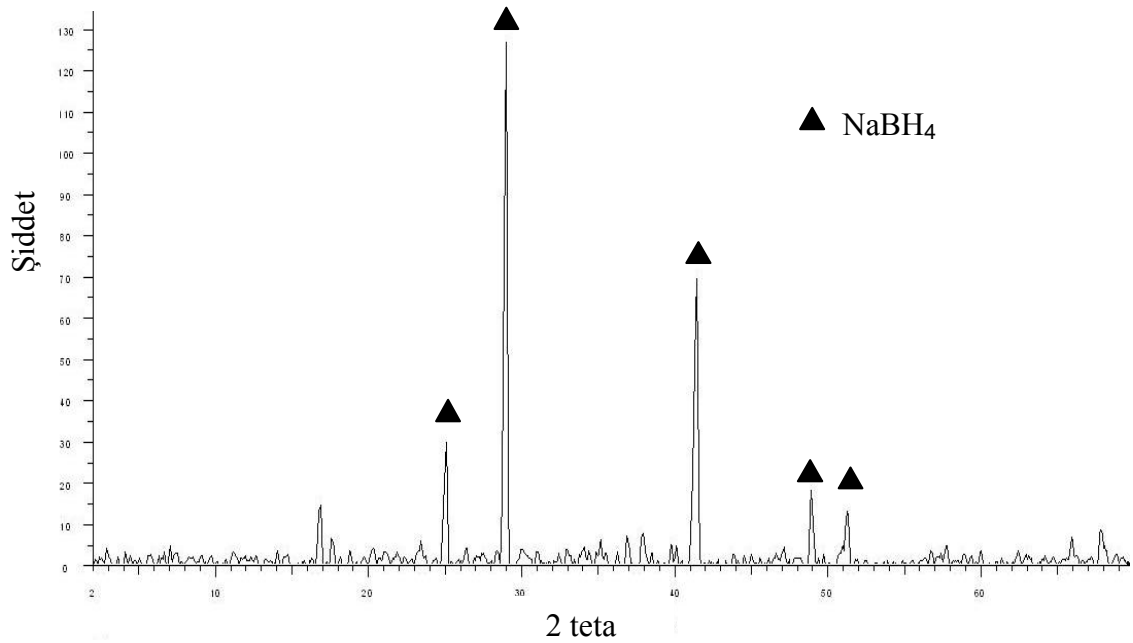


Şekil 8. 40. Molce % 100 fazla Mg varlığında bazı Na bileşikleri ve bunların ikili karışımları ile tepkimenin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

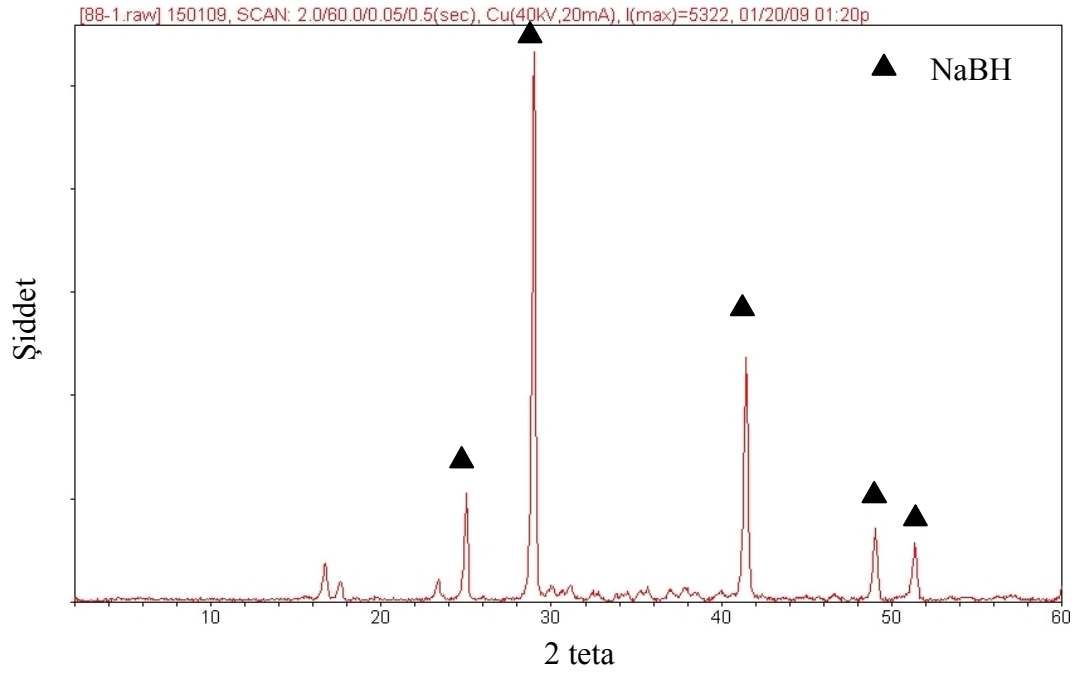
% 100 fazla Mg kullanılarak yapılan tepkime ile karşılaştırıldığında (% 76  $\text{NaBH}_4$  verimi) % 20 fazla ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) karışımının tepkimeye eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  veriminde ancak % 5 artış sağladığı görülmüştür.

Tepkimeye fazla miktarda Mg eklenmesi Na içeren bileşiklerin eklenmesinden daha etkili olmuştur. Na içeren bileşiklerle yapılan deneylerde aynı zamanda % 100 fazla miktarda Mg kullanılması Na içeren bileşiklerin tepkime üzerinde etkin olmasını bastırmıştır. Stokiyometrik Mg ile yapılan tepkime göz önüne alındığında (% 9 NaBH<sub>4</sub> verimi) Na içeren bileşiklerin aslında NaBH<sub>4</sub> verimini arttırıcı etki gösterdiği açıkça görülebilir.

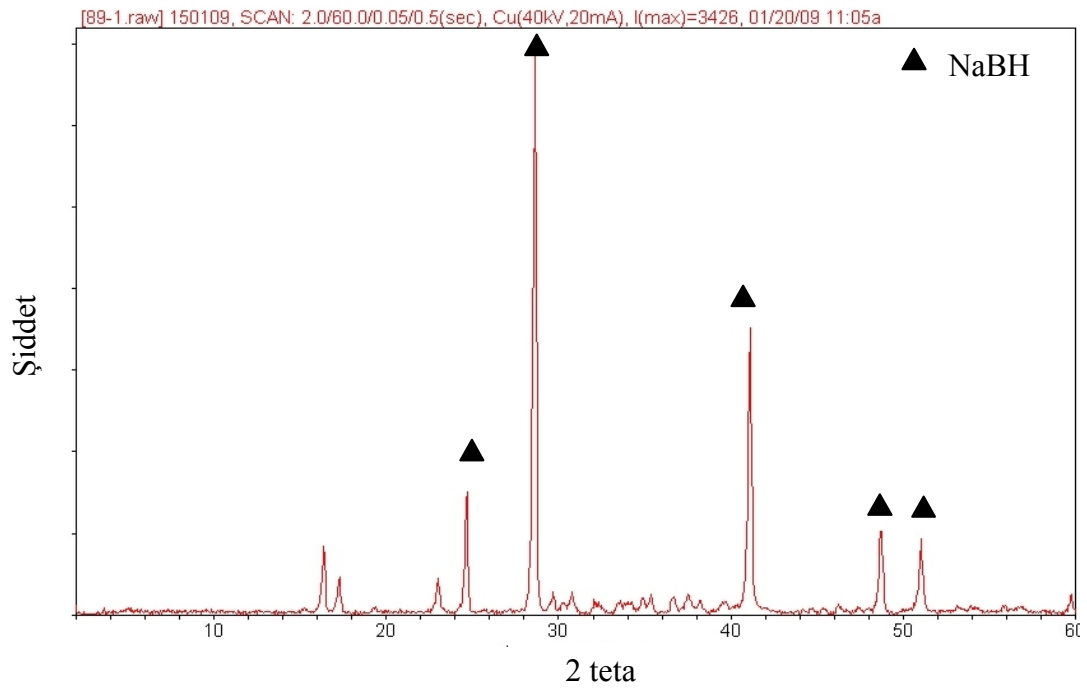
Ürünlerin XRD görünümünden (Şekil 8.41-43) yapılarının orijinal NaBH<sub>4</sub> ile birebir benzerlik gösterdiği, NaBH<sub>4</sub>'ün 2θ = 29,1° açısında verdiği maksimum piki ve diğer açılardaki pikler (25,1; 41,6; 49,2 ve 51,5) örtüşmektedir.



Şekil 8. 41. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+NaOH) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 42. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{Na}_2\text{O}$ ) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü



Şekil 8. 43. Molce % 100 fazla Mg varlığında stokiyometrik miktarda (% 20 fazla  $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ ) eklenmesi ile gerçekleştirilen tepkimeden elde edilen ürünün XRD görünümü

Molce % 100 fazla Mg varlığında faklı Na içeren bileşiklere ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) Al eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi

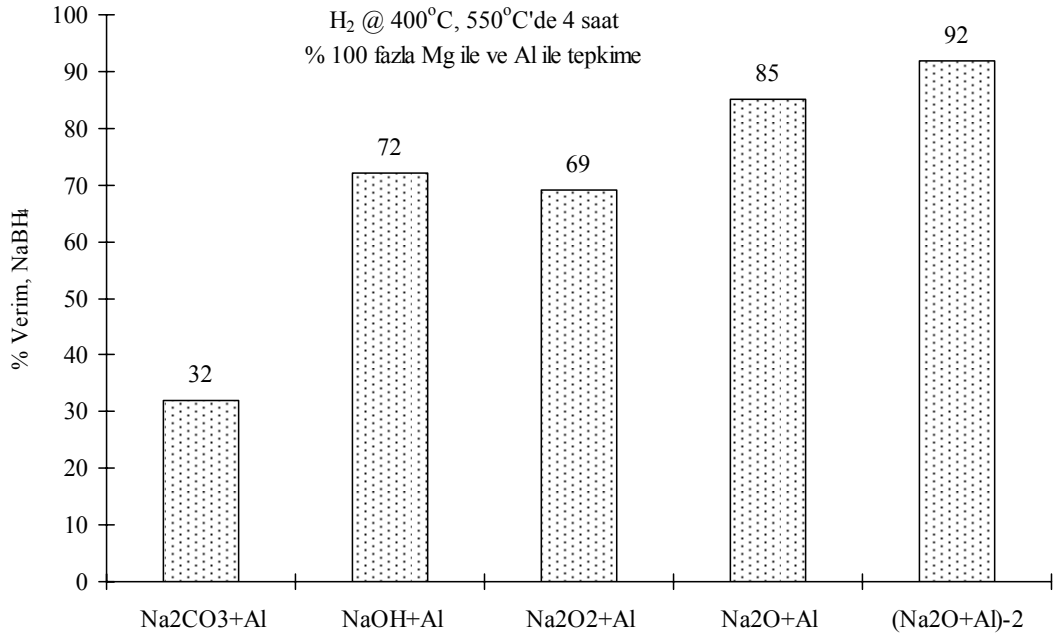
Mg ve susuz boraks kullanılarak yapılan  $\text{NaBH}_4$  sentez çalışmalarında tepkimeye ek olarak Na içeren bileşiklerin kullanılmasının  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

Al ile yapılan bazı deneyler sonucu düşük  $\text{NaBH}_4$  verimi elde edilmişti. Bunun nedeninin ürünler içerisindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşması,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşumunun  $\text{NaBH}_4$  verimini olumsuz yönde etkileyebileceği,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'un Al partiküllerinin üzerini bir film şeklinde kaplayarak ve Mg'un tepkimeye girmesini engelleyebileceği düşünülmektedir. Bu nedenle de  $\text{NaBH}_4$  oluşum verimi düşmektedir. Benzer durumda  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşabileceği süreli yayınlarda yapılan birkaç çalışmada da görülmüştür [Liu ve ark., 2007; Liu ve ark., 2009; Zhou, 2002]. Al ile birlikte ek olarak başka bir Na bileşiği kullanılmasını  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşumu engelleyecek ve  $\text{NaAlO}_2$  bileşiği oluşacaktır, böylece  $\text{NaBH}_4$  oluşum verimini arttırabilir.

Bu noktada  $\text{NaBH}_4$  oluşum verimini arttırmak amacıyla, Al etkisi tekrar göz önüne alınmıştır. Ortamda Al ve Na içeren  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  gibi bazı bileşikler varken sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tepkimelerde kullanılan bileşiklerin miktarları, kuramsal olarak bu miktarlara göre oluşması gereken  $\text{NaBH}_4$  miktarı ve iyodometrik analiz sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verim değerleri EK-7'de detaylı olarak verilmiştir.

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +Al) eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimine olumsuz bir etki yaptığı % 32 gibi düşük bir verim elde edilmesinden anlaşılmaktadır. ( $\text{NaOH}$ + Al) eklenmesiyle % 72  $\text{NaBH}_4$  verimine ulaşıldığı görülmüştür. Tepkimeye ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ +Al) eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimini önemli derecede etkilemediği,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklenmesiyle yapılan deneyde % 62  $\text{NaBH}_4$  verimi elde edilirken  $\text{Na}_2\text{O}_2$  üzerine Al eklenmesiyle % 69  $\text{NaBH}_4$  verimi sağlanmıştır (Şekil 8.44).



Şekil 8. 44. Fazla Mg varlığında Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bileşiklerine Al ilavesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi

Bu grupta yapılan deneyler arasında (Na<sub>2</sub>O + Al) ile yapılan deneyler yüksek NaBH<sub>4</sub> verimi açısından öne çıkmıştır. (Na<sub>2</sub>O + Al) ile iki farklı Mg miktarında yapılan deneyler sonucunda (% 100 fazla Mg ve % 300 fazla Mg) % 85 ve % 92 olmak üzere yüksek NaBH<sub>4</sub> verimleri elde edilmiştir (Şekil 8.44). Çizelge 8.12'de Al ile yapılan tepkimeler için hesaplanan Gibbs serbest oluşum entalpileri ve iyodometrik analiz ile elde edilen NaBH<sub>4</sub> verimleri verilmiştir.

Çizelge 8. 12. Al ile yapılan tepkimeler için hesaplanan Gibbs serbest enerjileri ve iyodometrik analiz ile elde edilen NaBH<sub>4</sub> verimleri

Fazla Mg	stokiyometrik oranda	$\Delta G^\circ$ kJ/ mol NaBH <sub>4</sub>	% verim NaBH <sub>4</sub>
% 100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Al	-314	32
% 100	NaOH+Al	-494	72
% 100	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Al	-613	69
% 100	Na <sub>2</sub> O+Al	-451	85
% 300	(Na <sub>2</sub> O+Al)	-451	92

(Na<sub>2</sub>O+Al) karışımı ile yapılan tepkimeden elde edilen verim (% 85), hiç eklenmeden yapılan tepkimenin veriminden (% 76) yaklaşık olarak % 10 fazladır. Yani (Na<sub>2</sub>O+Al) ile yapılan tepkime ile NaBH<sub>4</sub> verimini ancak % 10 daha arttırabilmiştir. NaBH<sub>4</sub> veriminde % 10 artış sağlayabilmek için tepkimeye (Na<sub>2</sub>O+Al) eklenmesinin gerekliliği bu aşamada sorgulanması gereken başka bir noktadır. Buna üretilen NaBH<sub>4</sub>'ün maliyeti hesaplanarak karar vermek olanaklı olacaktır.

Tüm deneylerden elde edilen katı ürünler % 25'lik amonyak çözeltisi (Merck, 1.05432.2500) kullanılarak üç kademede ekstrakte edilmiş, MgO ve diğer yan ürünler filtrasyon işlemi ile çözeltiden ayrılmış, süzüntü buharlaştırılarak su içerisine atıldığında gaz çıkışı gözlenebilen, beyaz renge sahip katı bir ürün elde edilmiştir. Resim 8.1'de ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen beyaz renkli, katı ürünlerden bazılarının resimleri görülebilir.





Resim 8. 1. Ekstraksiyon işlemi sonucu elde edilen beyaz renkli, katı  $\text{NaBH}_4$  ürünlerinden bazılarının resimleri

#### 8.4. Deneysel NaBH<sub>4</sub> Üretim Maliyeti

NaBH<sub>4</sub> üretim maliyeti bu kadar hassas iken, bu çalışmada üretilen NaBH<sub>4</sub>'ün üretim maliyetinin analizi yapılarak, çalışılan her bir tepkime için ürün maliyetleri incelenmiştir. NaBH<sub>4</sub> üretim çalışmaları farklı tepkimeler ile gerçekleştirildiği için kendi içerisinde o grupta en yüksek verimin elde edildiği bazı tepkimeler seçilerek maliyet hesapları gerçekleştirilmiştir. Her tepkime için kullanılan bileşiklerin miktarları farklılık göstermektedir. Bu da ürün maliyetini etkileyen bir faktördür. Ürün maliyet analizinde başlıca aşağıdaki kalemler yer almıştır (Şekil 8.45):

- Kimyasal maliyeti,
- Kullanılan H<sub>2</sub> ve Ar gazı maliyeti,
- Ekstraksiyon işlemi maliyeti,
- Elektrik maliyeti.

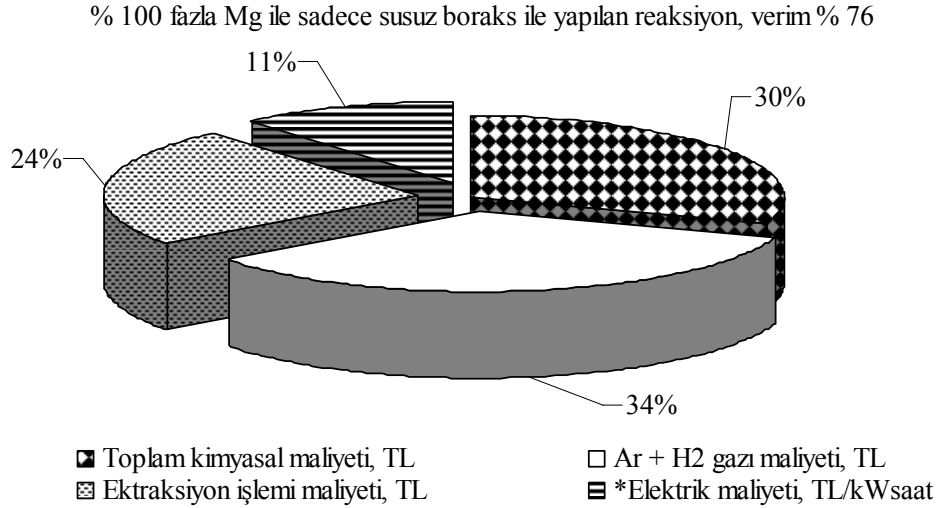
Kullanılan H<sub>2</sub> ve Ar gazı fiyatı OKSAN firmasından edinilmiş ve kullanılan gazlar ile ilgili ayrıntılar Çizelge 8.13'de verilmiştir.

Çizelge 8. 13. Kullanılan H<sub>2</sub> ve Ar gazı maliyeti

	Hacim, L	Fiyat, KDV'siz	Fiyat, KDV'li	Birim Fiyatı, TL/cm <sup>3</sup>	Kullanılan miktar, cm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> gazı	50	502	592,36	0,0118	160
Ar gazı	50	201	237,18	0,0047	200

Kullanılan kimyasalların maliyet analizi kimyasal madde satışı yapan firmalardan alınan fiyatlar esas alınmıştır. Kimyasal maliyetinde kullanılan kimyasalların miktarları göz önüne alınarak fiyatları hesaplanmıştır. Kullanılan susuz boraksın fiyatı ETİ Maden İşl.'den temin edilmiştir ve 1 tonu 1100 \$'dır. Piyasada Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5 TL/kg) ve NaOH'un (4 TL/kg) dökme fiyatlarını bulmak olanaklı olmuştur, bulunan bu fiyatlar kimyasal madde satışı yapan firmalardan alınan fiyatlardan çok daha uygun ve düşüktür. Fakat aynı şekilde Mg, Al, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>O bileşikleri için

dökme fiyatları temin edilememiştir. Bu da kimyasal maliyetini oldukça etkileyen bir durumdur.



Şekil 8. 45. % 100 fazla Mg ile sadece susuz boraks ile yapılan tepkime sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  için maliyet dağılımı

Ekstraksiyon işlem maliyeti olarak kullanılan amonyak çözeltisinin maliyeti baz alınmıştır. Çünkü ekstraksiyon işlemi olarak en çok harcanan amonyak çözeltisidir. Amonyak çözeltisinin maliyeti kimyasal madde satışı yapan firmalardan alınan fiyata göre 2 TL olarak alınmıştır.

Sentez çalışmasında kullanılan dikey fırın 4,5 kW gücündedir. Fırının 1 saat süre ile tam güç çalıştığı göz önüne alınarak elektrik maliyeti hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda 25 bar hidrojen basıncında ve  $550^\circ\text{C}$  sıcaklığında gerçekleşen  $\text{NaBH}_4$  üretiminde susuz boraks, Mg ve hidrojen gazına ek olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve Al gibi bazı kimyasalların kullanılması  $\text{NaBH}_4$  ürün verimini belirgin şekilde arttırmamasına karşın bazı durumlarda arttırmıştır. Fakat verim artarken maliyette de belirgin şekilde artış görülmüştür. Herhangi bir ek kimyasal bileşik kullanmadan sadece susuz boraks, % 200 fazla Mg ve hidrojen gazı ile % 93'lük bir verim elde edilmiştir.

% 200 fazla Mg ile yapılan tepkime sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  verimi diğer tüm tepkimelerden daha yüksektir (% 93). Bu şekilde üretilen  $\text{NaBH}_4$ 'ün maliyeti % 100 fazla Mg ile elde edilen  $\text{NaBH}_4$ 'den yüksek olmasına karşın diğer tepkimeler sonucu üretilen  $\text{NaBH}_4$  maliyeti göz önüne alındığında daha bu değer daha düşük ve uygun görünmektedir. Bu durumda diğer Na bileşikleri ya da Al ile tepkime yerine Mg miktarının arttırılması daha uygun görünmektedir. Farklı tepkimeler için  $\text{NaBH}_4$  üretim maliyeti EK-8'de detaylı olarak görülebilir.

% 100 fazla Mg ile sadece susuz boraks ile yapılan tepkime sonucu elde edilen  $\text{NaBH}_4$  için deneysel üretim maliyeti 3,33 TL/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu maliyet değeri yapılan çalışmaya ait bir değerdir. Bu çalışmada deneysel olarak  $\text{NaBH}_4$  üretimi için hesaplanan ürün maliyetleri şu anki piyasa fiyatları ile karşılaştırıldığında oldukça yüksektir, ancak pilot ölçekte yapılan bir üretim söz konusu olduğunda şüphesiz bu maliyetlerin büyük ölçekte düşeceği beklenir. Dolayısıyla, tam olarak bir proses akım şeması oluşturulmadığından gerçek üretim maliyeti olarak değerlendirilmemelidir.

## 9. SONUÇLAR

Türkiye bor rezervleri açısından dünyada birinci sırada olup dünya bor rezervlerinin % 72'sine sahip durumdadır. Bu doktora çalışması bor rezervlerimizden susuz boraksın kullanımıyla  $\text{NaBH}_4$  üretimi çalışmalarını içermektedir.

Gerçekleştirilen  $\text{NaBH}_4$  üretimi deneysel çalışmaları, miktar tayini ve karakterizasyon çalışmaları süreli yayınlarla karşılaştırıldığında zaman orjinalliğe sahiptir. Bundan sonraki aşamalarda bu alanda yapılacak olan çalışmalara katkıda bulunacak bilgi ve detaylı deneysel çalışmaları kapsamaktadır. Elde edilen önemli ve dikkat çekici sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir;

- İlk aşamada bor kaynağı olarak susuz borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) bilyeli öğütücüde  $\text{CaH}_2$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile mekanik alaşımlama işlemine uygulanarak bir takım ön deneyler gerçekleştirilmiş ve çalışma koşulları belirlenmiştir.
- Daha sonra bilyeli öğütücüde yapılan ön deneyler ışığında yüksek basınç ve sıcaklıkta, hidrojen gazı varlığında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilebilmesi amacıyla yeni bir reaktör sistemi tasarlanmıştır. Bu reaktör sisteminde susuz boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), magnezyum (Mg) ve hidrojen gazı varlığında  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Süreli yayınlarda susuz boraks ve  $\text{MgH}_2$  kullanarak bilyeli öğütücüde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklenmesini araştırmış sadece bir çalışma vardır [Li ve ark., 2003]. Yapılan bu çalışmada süreli yayınlardan farklı olarak Mg değil  $\text{MgH}_2$  kullanılmıştır. 25 bar hidrojen basıncında Mg kullanılarak reaktör içinde ilk önce  $\text{MgH}_2$  oluşumu, daha sonra da oluşan  $\text{MgH}_2$ 'ün susuz boraks ile tepkimeye girerek  $\text{NaBH}_4$  oluşumu sağlanmaktadır. Böylece reaktör içerisinde iki farklı tepkime bir işlemden arka arkaya bir anda gerçekleşmektedir. Kullanılan Mg miktarının artırılması  $\text{MgH}_2$  oluşumunu arttırmakta ve tepkimenin ürünler yönüne kaymasına sebep olmaktadır. Tepkimenin ürünler yönüne kaymasıyla da  $\text{NaBH}_4$  oluşumu pozitif yönde etkilenmektedir. Tüm bu nedenlerde dolayı yapılan bu çalışma tamamen orijinal bir niteliğe sahiptir.

- Yüksek sıcaklık ve basınçlı kesikli reaktör deney sistemi tamamen tarafımızdan tasarlanmış ve laboratuvarımıza kurulmuştur. Sistem sadece  $\text{NaBH}_4$  üretimi için değil araştırma grubumuzca çok daha farklı amaçlar içinde kullanılabilir şekilde tasarlanmış çok amaçlı bir deney sistemidir.
- Süreli yayınlara bakıldığında Mg ya da  $\text{MgH}_2$  miktarının  $\text{NaBH}_4$  verimi üzerine etkisi,  $\text{Na}_2\text{O}$  eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  verimine etkisi, farklı Na içeren bileşiklerin ikili karışımlarının  $\text{NaBH}_4$  verimine etkisi ve Al eklenmesinin etkisini bir arada inceleyen tek bir çalışma yoktur. Dolayısıyla tüm bu araştırmaları kapsayan bir çalışma süreli yayınlarda yoktur. Bu noktada yapılan bu çalışmayla süreli yayınlara katkıda bulunacaktır.
- $\text{NaBH}_4$  yüksek verimle ancak yüksek sıcaklık ve 25 bar basınçta çalışabilen yüksek sıcaklık ve basınçli kesikli reaktör (YSBKR) sisteminde üretilmiştir.
- Hidrojen gazının reaktöre farklı sıcaklıklarda verilmesi, basamaklı ısıtma yapılması, stokiometrik miktarların kullanılması, fazla Mg kullanılması ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Al eklenmesinin  $\text{NaBH}_4$  üretim verimine etkisi deneysel olarak araştırılmıştır.
- Stokiometrik miktarda susuz boraks ve % 200 fazla Mg kullanılarak 25 bar basıncındaki hidrojen gazının reaktöre  $400^\circ\text{C}$ 'de verilmesiyle,  $550^\circ\text{C}$ 'de 4 saat süren tepkime sonucu % 93 verimle, stokiometrik miktarda susuz boraks ve % 100 fazla Mg'a ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}$ ) eklenmesi ile ise % 92 verimle  $\text{NaBH}_4$  üretimi gerçekleşmiştir. Tepkimeye  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ve Al eklenerek yapılan deneylerde % 60-90 verime ulaşılmıştır.
- Hidrojen gazının reaktöre veriliş sıcaklığının  $\text{NaBH}_4$  oluşumunu ve ürün verimini etkilediği görülmüştür. Hidrojenin reaktöre  $25^\circ\text{C}$ 'de verildiği şartlarda, sıcaklık arttıkça ürün içerisindeki  $\text{NaBH}_4$  varlığı azalmış, hidrojenin  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verildiği durumda ise  $550^\circ\text{C}$ 'deki reaksiyon sonucu en yüksek verimle  $\text{NaBH}_4$  elde edilmiştir.
- Fazla Mg kullanılması ile  $\text{NaBH}_4$  oluşumu arttırmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen tüm ürünlerin XRD analizlerinde  $\text{NaBH}_4$  varlığı net olarak görülmektedir.
- $\text{NaBH}_4$  miktarının belirlenmesinde; iyodometrik, UV-spektrofotometrik ve CV olmak üzere 3 farklı analiz yöntem ile çalışılmıştır. CV yöntemi ile hızlı sonuç

alınabilmesi ve az miktardaki  $\text{NaBH}_4$ 'ün bile analizinin yapılabilmesi olanağı varken, yöntemin tekrarlanabilirliğinin düşük olması bu yöntemin bir dezavantajdır. Diğer yandan spektrofotometrik yöntem vakit alıcı ve karmaşıktır. Dolayısıyla bu yöntemlerin nicel olarak değil, nitel olarak kullanılmasının daha uygun olduğu görülmüştür. Bu yöntemler karşılaştırılarak süreli yayınlardan da bilinen ve en yaygın olarak kullanılan iyodometrik analiz yöntemi ile üretilen  $\text{NaBH}_4$  miktarı hesaplanarak tepkime verimi belirlenmiştir.  $\text{NaBH}_4$  analizi için en uygun ve güvenilir yöntemin iyodometrik analiz olduğu belirlenmiştir.

- Mg ve susuz boraks kullanarak YSBKR sisteminde  $550^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen tepkimeler sonucunda, hidrojen gazının oda sıcaklığında ve  $400^\circ\text{C}$ 'de reaktöre verilmesinin daha uygun bir seçenek olduğu görülmektedir. Bu çalışma şartlarında % 76  $\text{NaBH}_4$  verimi elde edilmiş ve XRD analizleri de bu sonucu desteklemiştir.
- Na içeren bazı bileşiklerin tepkimeye eklenmesi stokiometrik miktarlarda susuz boraks ve Mg tepkimesi (% 9) ile karşılaştırıldığında  $\text{NaBH}_4$  veriminin arttırmıştır. Fakat bu bileşiklerin eklenmesiyle elde edilen verim değerleri fazla Mg ile elde edilen verim değerlerinin (% 76) altında kalmıştır. Tepkimede katalizör etkisi gören Al'nin kullanımı  $\text{NaBH}_4$  verimini belirgin şekilde arttırmıştır. Tepkimeye ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{Al}$ ) eklenmesi ile % 85 ve % 92  $\text{NaBH}_4$  verimine ulaşılmıştır.
- Yapılan deneyler sonucunda elde edilen  $\text{NaBH}_4$  % verim değerleri, süreli yayınlardaki değerler ile benzerlik göstermektedir, ancak süreli yayınlardaki çalışmaların deneysel sistemlerinin farklı oluşuna dikkat edilmelidir. Bu da yüksek sıcaklık ve basınçlı kesikli reaktör (YSBKR) sisteminde yürütülen bu çalışmada uygulanan  $\text{NaBH}_4$  üretim yönteminin  $\text{NaBH}_4$  üretimi için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.
- Elde edilen ürün karışımından  $\text{NaBH}_4$ 'ü ayırmak ve saflaştırmak için % 25'lik amonyak çözeltisi kullanılmıştır. % 25'lik amonyak çözeltisinin başarılı bir şekilde  $\text{NaBH}_4$  ayırmakta ve saflaştırmakta kullanılabileceği görülmüştür.

- Sodyum borhidrür hali hazırda sıvı-sıvı tepkimesi ile bilinen Schlesinger yöntemi ile üretilmektedir, ancak bu yöntem de metalik sodyum kullanıldığından için oldukça maliyetli bir prosesdir. Bu çalışmada sodyum metali kullanılmaksızın sodyum borhidrür sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür üretimi konusunda araştırmalar devam etmektedir ve katı-katı tepkimesi ile  $\text{NaBH}_4$  üretiminin henüz hiçbir endüstriyel uygulaması yoktur. Bu yöntem teknolojik gelişmesini tamamladığı zaman sodyum metaline bağımlılığı olmadığından özellikle Türkiye için avantajlı olabilir.



## 10. ÖNERİLER

- 50, 75 ya da 100 bar gibi 25 bar daha yüksek basınçlarda çalışılarak  $\text{NaBH}_4$  veriminin artan hidrojen basıncı ile değişimi araştırılabilir.
- Pilot ölçekte bir üretim prosesi için yüksek basınçlarda çalışmak hem riskli hem de maliyetli olacaktır. Bu nedenle daha düşük basınçlarda hatta atmosferik şartlarda  $\text{NaBH}_4$  üretimi için araştırmalar yapılabilir.
- Ürün karışımından  $\text{NaBH}_4$ 'ü ayırmak için kullanılan çözücü bir düzenek kurularak geri kazanılabilir. Böylece üretim maliyeti düşürülebilir.
- Ürün karışımından  $\text{NaBH}_4$ 'ü ayırmak için organik ya da inorganik farklı çözücüler ya da çözücü karışımları ile çalışılıp ekstraksiyon şartları belirlenebilir.
- Tepkimeye Na içeren bileşikler ve Al dışında katalizör etkisi yapabilecek Ag, Cu, Fe, Pt ve Co gibi metaller eklenebilir. Bu metallerin tepkimeye eklenmesiyle  $\text{NaBH}_4$  veriminin değişimi gözlemlenebilir.
- Çalışmanın ana çıkış noktası ülkemiz zengin bor kaynaklarını hidrojen teknolojisinde kullanılacak  $\text{NaBH}_4$  üretimi olmasına karşın, Türkiye'de kağıt, tekstil ve seramik sanayii ile çevre kirliliği alanlarında da fiyat uygun olduğu takdirde  $\text{NaBH}_4$  tüketim olanağı vardır ve bu nedenle ülkemizde de  $\text{NaBH}_4$  üretimi en kısa zamanda gerçekleştirilmelidir.

## KAYNAKLAR

Aiello, R., J. H. Sharp, M. A. Matthews, "Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 24 (12): 1123-1130 (1999).

Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", *Journal of Power Sources*, 85: 186-189 (2000a).

Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", *Int. J Hydrogen Energy*, 25: 969-975 (2000b).

Amendola, S.C., Kelly, M.T. ve Wu, Y., "Process of synthesizing borohydride compounds", *US Patent* 6524542 (2003).

Banus, D. M., Topsfield, Bragdon, R. W., Marblehead, Mass, "Method for preparing borohydrides of alkali metals", *US Patent* 2720444 (1954).

Bayer, F., "A Process for the Production of Borohydrides", *GB Patent* 871569 (1958).

Bayer, F., "Process for the Production of alkali metal borohydrides", *GB Patent* 961467 (1964).

Bideci, F., Uysal, B. Z., "Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi", *2. Ulusal Bor Çalıştayı*, 41-47 (2008).

Bideci, F., "Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, iv, v, 14,-16, 74-76 (2008).

Bilgili, M., "Metal Hidrid Tabakalarda Hidrojen Soğutulmasının Sayısal Analizi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 14, 15, 20, 21 (2003).

Bilici, M.S.U., "Sodyum borhidrür üretim yöntemleri", *2. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 119-125 (2004).

Bragdon, R., W., Mass, M., "Method for purifying sodium borohydride", *US Patent* 2883263 (1959).

Bronaugh H. J., Chattanooga, T., "Preparation of Alkali Metal Borohydrides", *US Patent* 2849276 (1958).

Cento, C., Szczesna, B., Kayacan, I., Gislou, P. and Prosini, P. P., "Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Using Nickel (II) Acetate Tetrahydrate Catalyst", Presented in IHEC 2007, **2nd International Hydrogen Congress**, Istanbul, TURKEY (2007).

Clark, W. W. and Rifkin, Jeremy, "A green hydrogen economy", **Energy Policy**, 34 (17): 2630-2639 (2006).

Cooper H.B.H., "Production of Alkali Metal Borohydrides", **US Patent** 3473899 (1969).

Cotton, F. A. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry", 6th edition, **John Wiley & Sons**, New York, 51-92 (1999).

Çelikkan, H., Aydın, H., Aksu, L., "The electroanalytic determination of sodium borohydride using a gold electrode", **Turk J. Chem.**, 29: 519-524 (2005).

Deutsche Gold-und Silber-Schiedeanstalt Vormals Roessler, "Process for the Preparation of alkali metal borohydrides", **GB Patent** 1059622 (1967).

Dixon, R., K., "Advancing Towards a Hydrogen Energy Economy: Status, Opportunities and Barriers", **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, 12: 325-341 (2007).

İnternet: DPT, Devlet Planlama Teşkilatı, "9. Beş Yıllık Kalkınma Planı 2007-2013, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu-2007".  
<http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/kimya/oik701.pdf> (2009).

İnternet: DPT, Devlet Planlama Teşkilatı, "Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışma Grubu Raporu-2008".  
<http://ekutup.dpt.gov.tr/imalatsa/kimya/oik705.pdf> (2009).

Erdik, E., "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", **Gazi Kitabevi**, Ankara, 82-133 (1998).

İnternet: ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, "Yıllık Faaliyet Raporları, 2006".  
[http://www.etimaden.gov.tr/tr/a\\_img/2006\\_Yılı\\_Faaliyet\\_Raporu.pdf](http://www.etimaden.gov.tr/tr/a_img/2006_Yılı_Faaliyet_Raporu.pdf) (2007).

İnternet: ETİ Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, "Bor Sektör Raporu, 2008".  
<http://www.etimaden.gov.tr/tr/Yatirim/seyktor2008.pdf> (2008).

Fakioğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T.N., "A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds", **International Journal of Hydrogen Energy**, 29: 1371-1376 (2004).

İnternet: GCEP-Stanford University, "Hydrogen Storage via Sodium Borohydride", [http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen\\_workshop/Wu.pdf](http://gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogen_workshop/Wu.pdf) (2007).

Gündüz, T., "İnstrümantal Analiz", *Gazi Kitabevi*, 6.Baskı Ankara, 122-134, 1034-1089 (2002).

Gyenge, E.L., Oloman, C.W., "Electrosynthesis attempts of tetrahydridoborates", *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 1147-1151 (1998).

Hansley, V., L., Ohio, C., Pyrd, E.H., Kenmore, N.Y., "Preparation of Sodium Borohydride", *US Patent* 2934401 (1960).

Huot, J., G. Liang, R. Schulz, "Magnesium-based nanocomposites chemical hydrides", *J. of Alloys and Comp.*, 353 (1-2): L12-L15 (2003).

İnternet: İstanbul Ticaret Üniversitesi, Sosyal Bilimler Dergisi, "Hidrojen Ekonomisine Doğru", <http://www.iticu.edu.tr/Kutuphane/dergi/s11/M00173.pdf> (2009).

İTO, İstanbul Ticaret Odası, "Hidrojen Enerji Sistemleri ve Türkiye Açısından Önemi", *Yayın No:2005-27*, İstanbul (2005).

Kantürk, A., Pişkin, S., "Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: high pressure process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 3981-3986 (2007).

Karapınar, E., "Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltisinden Katalitik Hidrojen Üretimi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 21-22 (2008).

Kaya, S., "Magnezyum Borhidrür Sentezi ve Hidrojen Çevriminde Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 41-42 (2005).

Kirk-Othmer, K., Raymond, E., Frederick, D., Grayson, M., Eckroth, D., "Encyclopedia of chemical technology V.4", *New York: John Wiley and Sons*, Third Edition, 112-143 (1978).

Knorre, H., Main, H., Kloepfer, H., "Production of sodium borohydride", *US Patent* 3379511 (1968).

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

Li, Z.P., Morigazaki N., Liu B.H., Suda S., "Preparation of Sodium Borohydride by The Reaction of  $MgH_2$  with Dehydrated Borax Through Ball Milling at Room Temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 349: 232-236 (2003).

Li, Z.P. B.H. Liu, K. Arai, S. Suda, "Development of the direct borohydride fuel cell", *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406: 648-652 (2005).

Li, Z.P., Liu B.H., Morigazaki N., Suda S., "NaBH<sub>4</sub> formation mechanism by reaction of Sodium borate with Mg and H<sub>2</sub>", *Journal of Alloys and Compounds*, 437: 311-316 (2007).

Liu, B.H., Z.P. Li, K. Arai, S. Suda, "Performance improvement of a micro borohydride fuel cell operating at ambient conditions", *Electrochimica Acta*, 50: 3719-3725 (2005).

Liu, Bin Hong, Zhou Peng Li, Jing Ke Zhu, N. Morigasaki and S. Suda, "Sodium Borohydride Synthesis by Reaction of Na<sub>2</sub>O Contained Sodium Borate with Al and Hydrogen", *Energy & Fuels*, 21: 1707-1711 (2007).

Liu B.H., Li, Z.P., Morigazaki N., Suda S., "Kinetic characteristics of sodium borohydride formation when sodium meta-borate reacts with magnesium and hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (4): 1323-1328 (2008).

Liu B.H., Li, Z.P., Suda S., "Inflences of alkali in borates on recovery of sodium borohydride", *Journal of Alloys and Compounds*, 474 (1-2): L6-L9 (2009).

Luke J., Governale, A. F., Limper, J. R. M., Frank L. Padgitt, Baton, R., "Preparation of Alkali Metal Borohydrides", *US Patent* 3002806 (1961).

Lyttle, D.A.; Jensen, E.H., Struck, W.A., "A simple volumetric assay for sodium borohydride", *Analytical Chemistry*, 24 (11): 843-844 (1952).

Mirkin, M.V., Bard, A.J., "Voltametric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous solution", *Analytical Chemistry*, 63: 532-533 (1991).

Olgun, E., "Alkali Çözeltilerden Sodyum Borhidrür Ekstarksiyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, iv, v, 92, 93 (2008).

Ortega J.V., Wu Y., Amendola, S.C., Kelly M.T., "Processes for synthesizing alkali metal borohydride compounds", *US Patent* 6586563 (2003).

Özçelik, E., "Yakıt Hücreleri ve Pillerde Kullanılan NiO ve LiCoO<sub>2</sub> Katot Malzemelerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Çalışmaları", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 30-50 (2004).

Özer, Ö., “Hidrojen Üretiminde Kullanılan Sodyum Borhidrürün Geri Kazanımı”, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 99-103 (2009).

Özer, Ö., Çelikkan, H., Gündüz, U. and Uysal, B.Z., “Recycling Sodium Metaborate to Sodium Borohydride-Sodyum Metaboratın Geri Dönüşümü ile Sodyum Borhidrür Üretimi”, *Proceedings of 3rd Int. Boron Symposium*, Ed. T. Güyagüler et al., Ankara, 393-396 (2006).

Özer, Ö., Gündüz, U. ve Uysal, B., Z., “Sodyum Metaboratın Geri Dönüşümü İle Sodyum Borhidrür Üretimi”, *2. Ulusal Bor Çalıştayı*, MTA, Ankara, 55-59 (17-18 Nisan 2008a).

Özer, Ö., Gündüz, U. ve Uysal, B., Z., “Magnezyum Ve Hidrojen Kullanarak Sodyum Metaborattan Sodyum Borhidrür Üretimi”, *8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İnönü Üniversitesi, Malatya (26-29 Ağustos 2008b).

Pecak, V., Vit, J., Prochazka, V., “Process for preparing borohydrides”, *GB Patent* 1155304 (1969).

Pecak, V., Vit, J., Prochazka, V., Mamula, M., “A Process for the Production of sodium Borohydride”, *GB Patent* 1126883 (1968).

Rhone-Poulenc S.A, “Process for the Preparation of alkali metal borohydrides”, *GB Patent* 1111727 (1968).

Roy, M. Adams, Boron, “Metallo-Boron Compounds and Boranes”, *Interscience Publishers*, John Wiley & Sons, Inc., 386 (1964).

Sahin, S., “Nükleer Hidrojen Üretimi”, *III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı*, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, 123-128 (2006).

Sanlı, E., Çelikkan, H., Uysal, B.Z., Aksu, M. L., “Anodic behavior of Ag metal electrode in direct borohydride fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (13):1920- 1924 (2006a).

Sanlı, E., Uysal, B.Z., Çelikkan, H. and Aksu, M.L., “Anodic Behavior of Various Silver Oxide Structures in Fuel Cell Applications of Borohydride”, *Proceedings of 3rd Int. Boron Symposium*, Ed. T. Güyagüler et al., Ankara, 389-392 (2006b).

Sanlı, E., Uysal, B.Z., Çelikkan, H. and Aksu, M.L., “Evaluation of Silver Anode for Direct NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fuel Cell”, *Proceedings 2<sup>nd</sup> International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007*, Istanbul, Turkey 13-15 Temmuz (2007).

Schlesinger, H.I., Brown, H. C., Finhold, A.E., “The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 205-209 (1953).

Schlesinger, H. I, Brown, H. C, “Methods of preparing alkali metal Borohydrides”, *US Patent* 2534533 (1950).

Schechter, Wiliam H. and Zelenople, P., “Purification of sodium borohydride”, *US Patent* 3105746 (1963).

Schell, A., Huei, P., Doanh, T., Euthie, S., Chan-Chiao, L., Min Joong, K., “Modelling and control strategy development for fuel cell electric vehicles”, *Annual Reviews in Control*, 29 (1): 159-168 (2005).

Shackelford, J. F , “CRC Materials Science and Engineering Handbook”, *Boca Raton FL CRC Press*, 53, 284, 474 (2001).

Skoog, D., West, D., “Analitik Kimya Temelleri-1, 7.Baskı”, *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 461-487 (1996).

Skoog, D., West, D., “Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th Ed.”, *Harcourt College Publiserrrs*, Orlando, 497-511 (1980).

Şahin, S., “Nükleer Hidrojen Üretimi”, *III. Ulusal Hidrojen Enerjisi Bildiri Kitabı*, Der. Beyeç Görgün ve Sezen Alagöz, 123-128 (2006).

İnternet: TMMOB, Maden Mühendisleri Odası, Erarslan, K., Karakoç, F., “Borlu Yakıt Sistemleri-1; Hidrojen Motorları ve Entegre Sistemleri”.  
[http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/4661398cb1a3abd\\_ek.pdf](http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/4661398cb1a3abd_ek.pdf) (2009).

İnternet: TMMOB, Makina Mühendisleri Odası, İstanbul Şubesi, Merve Çetinkaya ve Filiz Karaosmanoğlu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2003.  
<http://www.mmoistanbul.org/yayin/scripts/prodView.asp?idproduct=324> (2009).

İnternet: TÜBİTAK-MAM, Marmara Araştırma Merkezi, Popüler Konular, “Sodyum Bor Hidrür Üretimi Ve Doğrudan Sodyum Bor Hidrürlü Yakıt Pili”,  
<http://www.mam.gov.tr/populer/sodyum.html> (2009).

Wade, R., James, J., I., McSharry, S., Banus, M., Mass, T., “Method for extracting sodium borohydride”, *US Patent* 2942934 (1960).

İnternet: Rice University, “Hydrogen Storage for Transportation Applications”.  
<http://cohesion.rice.edu/CentersAndInst/CNST/emplibary/Wang.ppt.ppt> (2007).

İnternet: US Department of Energy-DOE, “Annual Progress Report, III. Hydrogen Storage, III.B Chemical Hydrides, III.B.1 Low-Cost, Off-Board Regeneration of Sodium Borohydride”  
[http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/iiib1\\_wu.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress04/iiib1_wu.pdf) (2005).

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., “Enstrümental analiz yöntemleri”, *Hacettepe Üniv. Yayınları* A-64: 73-145 (1997).

Zhou, Y., “A Process for Synthesizing Metal Borohydrides”, International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty, *PCT WO 02/062701 AI* (2002).

Züttel, A., P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron, “LiBH<sub>4</sub> a new hydrogen storage material”, *Journal of Power Sources*, 118 (1-2): 1-7 (2003).



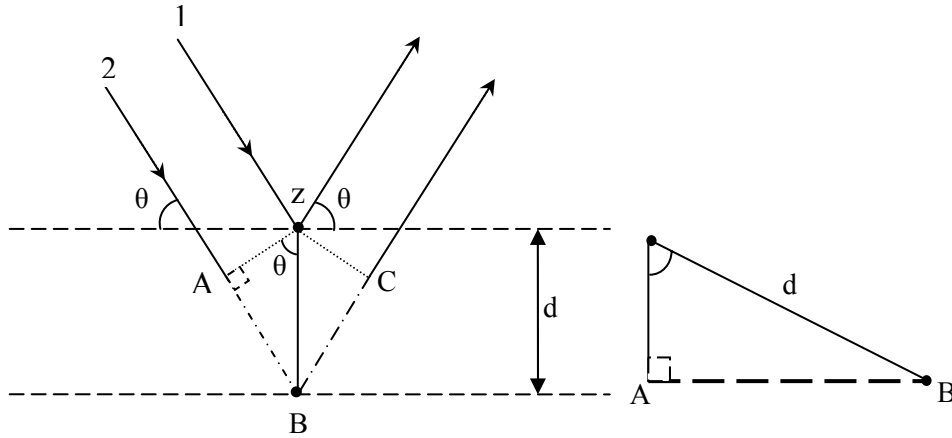
EKLER

## EK-1. X-ışını kırınımı-Bragg Kanunu

### Bragg Kanunu

X- ışınlarının dalga boylarının atom çapı büyüklüğünde olması sonucu madde üzerine düşerek girişim yapmasına dayanarak Bragg bağıntısı yardımı ile kristal yapı tayinlerinde kullanılmaktadır.

Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışınma yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde, X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar. X-ışınları demeti kristal yüzeyine  $\theta$  açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Şekil 5.1’de görülen bu olaya X-ışınları kırınımı adı verilir. Kristal yüzeyine  $\theta$  geliş açısı ile gönderilen ışıma z ve B noktalarındaki atomlar tarafından saçılmaya uğratılmaktadır [Yıldız ve ark., 1997].



Şekil 1. X-ışınlarının bir kristalde kırınımı

$n$ , bir tam sayıyı göstermek koşulu ile,

$$AB + BC = n\lambda \quad (E1.1)$$

## EK-1. (Devam) X-ışını kırınımı-Bragg Kanunu

ise, 1 ve 2 ile gösterilen ışınlar arasında kuvvetlendirici girişim olayı gözlenir. Şekil 5.1' de görüldüğü gibi kristalin düzlemleri arasındaki uzaklık “d” ise,

$$AB = BC = d \sin \theta \quad (E1.2)$$

dır. Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Bragg eşitliği olarak bilinen eşitliğine ulaşılır.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (E1.3)$$

Verilen d aralığı ve verilen  $\lambda$  değeri için refleksiyon ancak bu eşitliği sağlayan  $\theta$  açılarında meydana gelir.  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  v.s olabilir. Sabit d ve  $\lambda$  değeri için çeşitli  $\theta$  açılarında yansımalar elde edilir. Bunlara 1, 2, 3,... derece refleksiyonlar denir.

$\sin \theta$  nın maksimum değeri 1'dir.  $n\lambda / 2d = \sin \theta < 1$  bundan dolayı  $n \cdot \lambda < 2d$ ,  $n = 1$  dersek  $\lambda < 2d$  olmalıdır. Bu takdirde kırınım meydana gelir.

Kristal yapıların X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılarak tanımlanmasında kullanılan iki yöntem vardır. Laue yöntemi adı verilen birinci teknikte X-ışınları demeti bir “tek kristal” üzerine düşürülür. Bu ışınların Bragg eşitliğini sağlayarak kırınıma uğrayan bölümü düzenekte dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde Laue noktalarını oluşturur. Tek kristalin kullanıldığı bu yöntemde her bir düzlemin ayrı ayrı incelenmesinin gerekli olması çok büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle toz yöntemi olarak adlandırılan Debye-Scherrer yöntemi daha uygulama alanı bulan bir tekniktir. İnce toz haline getirilen örnek 0,3-0,5 mm çapında bir tüp içine doldurulur. Böylece örnek üzerine gönderilen x-ışınları demeti ile etkileştiğinde Bragg eşitliğini sağlayan tanecik sayısı artırılmış olur. Yöntemde genellikle Cu ya da Mo  $K_\alpha$  hattı gibi monokromatik X-ışınları kullanıldığından Bragg eşitliğindeki tabakalar arasındaki uzaklığı belirten d, ölçülen  $\theta$  açıları ile bulunabilir [Yıldız, ve ark., 1997].

EK-2. İyodometrik analiz yönteminde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

İyodometrik analiz yönteminde kullanılan Kullanılan bazı kısaltmalar;

t : tesir değeriği       $M_A$ : Molekül ağırlığı      N : Normalite  
M : Molarite              n : mol                      d : g/mL

#### 0.5 N NaOH çözeltisi

$t_{NaOH} = 1$  ve  $M_{A,NaOH} = 40$  g/mol

$N = M \times t$  ,  $M = n / V$

(V = 0,5 L için) ;

0,5 N NaOH = M x t      0,5 N NaOH = M x 1      0,5 N NaOH  $\equiv$  0,5 M NaOH

0,5 M = n/ 0.5              n= 0,25 mol              m= 40x0,25 = 10 g NaOH

#### 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi

$t_{H_2SO_4} = 2$  ,  $M_{A,H_2SO_4} = 98$  g/mol ve  $d_{H_2SO_4(96\%)} = 1,8355$  g/mL

$N = M \times t$        $M = \frac{\%_{H_2SO_4} * d * V_{mL}}{M_A * V_L}$

(V = 0,5 L için) ;

4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = M x t      4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = M x 2      4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\equiv$  2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$M = \frac{\% * d * V_{mL}}{M_A * V_L} \Rightarrow 2M = \frac{0.96 * 1.8355 * V_{mL}}{98 * 0.5} \Rightarrow V_{mL} = 55.62mL$

#### 0,25 N KIO<sub>3</sub> çözeltisi

$t_{KIO_3} = 6$  ve  $M_{A,NaOH} = 214$  g/mol

$N = M \times t$  ,  $M = n / V$

(V = 0,5 L için) ;

0,25 N KIO<sub>3</sub> = M x t      0,25 N KIO<sub>3</sub> = M x 6      0,25 N KIO<sub>3</sub>  $\equiv$  0,0417 M KIO<sub>3</sub>

0,0417 M = n/0,5              n=0,020834 mol

m=214x0,020834 = 4,46g KIO<sub>3</sub>

EK-2. (Devam) İyodometrik analiz yönteminde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisi (V = 1 L için) ;

1 L saf su en az 5 dakika kaynatılır. Soğutulduktan sonra 24 -25 g katı haldeki tiyosülfat çözülür ve 0,2 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenir.

0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisinin Ayarlanması aşağıda anlatıldığı gibi yapılır:

- I. Primer standart katı K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> birkaç saat 150 – 200 °C'da kurutulur.
- II. Soğuduktan sonra ağırlığı dört haneli olacak şekilde 0,1-0,12 g arası hassas bir şekilde tartılır.
- III. Üzerine 50 mL kaynatılmış soğumuş saf su eklenilir.
- IV. 2 g KI ve 5 mL derişik HCl eklenerek 5 dakika karanlıkta bekletilir.
- V. Daha sonra tiyosülfat ile titre edilmeye başlanır. Titrantın erlene düştüğü yerde renk açılması görülene kadar (yaklaşık 10 mL) titre edilir.
- VI. Yaklaşık 3 mL % 1'lik nişasta çözeltisi eklenir ve renk tekrar koyulaşır. Tiyosülfat ile titrasyona devam edilir. Yeşil renk gözleendiği zaman titrasyon biter ve harcanan tiyosülfat kaydedilir.

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O Çözeltisinin Derişiminin Hesaplanması:

$$MA_{K_2Cr_2O_7} = 294,20 \text{ g/mol}$$

$$K_2Cr_2O_7 \text{ 'nin eş değer ağırlığı} = \text{molekül ağırlığı} / \text{tesir değeri} = 294,20 / 6 = 49,04$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{(m_{K_2Cr_2O_7} * 1000) / 49.04}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \text{ağırlığı dört haneli olacak şekilde tartılan } K_2Cr_2O_7$$

$$V_{Na_2S_2O_3} = \text{Harcanan tiyosülfat çözeltisi}$$

% 1'lik Nişasta çözeltisi

1 g nişasta 30 mL suya eklenir ve çözülür. Daha sonra 100 mL kaynayan suya tamamlanır. Deneylerde 5 mL kullanmak yeterli olacaktır.

EK-3. YSBKR deney sisteminin tasarımında kullanılan ekipmanlar için yapılan basınç hesaplamaları

Çizelge 3.1. YSBKR tasarımında kullanılan ekipmanlar için yapılan basınç hesaplamaları

Ekipman	Reaktör	Rezervuar
Malzeme	SS304	SS304
Nominal, in	1	1 <sup>1/4</sup>
Do, in	1.315	1.66
Do, mm	33.401	42.164
Sch#	40	40
t, in	0.133	0.14
t, mm	3.38	3.56
Di, in	1.049	1.380
Di,mm	26.64	35.05
ri/2	0.262	0.345
S, 537°C	9700	9700
Ej	0.85	0.85
P max, psi	1815	1491
P max, bar	125	103

Reaktör ve rezervuar dayanabileceği en yüksek basınç değeri hesaplanırken aşağıdaki denklik kullanılmıştır.

$$* t \leq r_i / 2 \rightarrow t = \frac{Pr_i}{S \times E_j - 0,6 \times P}$$

Yukarıdaki denklikten basınç değeri çekilerek hesaplanmıştır.

EK-3. (Devam) YSBKR deney sisteminin tasarımında kullanılan ekipmanlar için yapılan basınç hesaplamaları

Çizelge 3.2. YSBKR tasarımında kullanılan boru hattı için yapılan basınç hesaplamaları

<b>Malzeme</b>	SS316
<b>Do, in</b>	0.252
<b>Do, mm</b>	6.4008
<b>t, in</b>	0.092
<b>t, mm</b>	2.34
<b>Di, in</b>	0.159
<b>Di,mm</b>	4.0386
<b>ri/2</b>	0.040
<b>S, 537°C</b>	10600
<b>Ej</b>	0.85
<b>P max, psi</b>	5823
<b>P max, bar</b>	401

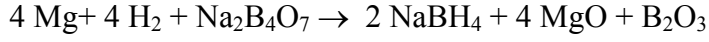
Boru hattının dayanabileceği en yüksek basınç değeri hesaplanırken aşağıdaki denklik kullanılmıştır.

$$* t \geq r_i / 2 \rightarrow t = r_i \times \left( \frac{S \times E_j + P}{S \times E_j - P} \right)^{1/2} - r_i$$

Yukarıdaki denklikten basınç değeri çekilerek hesaplanmıştır.

\* Kaynak: Peters, M. S. ve Timmerhaus, K. D., “Plant design and economics for chemical engineers / Max S. Peters, Klaus D. Timmerhaus”, 2nd ed., *Tokyo : McGraw-Hill Kogakusha*, 537, 732 (1968).

## EK-4. YSBKR için çalışma koşulların belirlenmesi



$$\Delta G^\circ = -307 \text{ kJ/mol NaBH}_4$$

Çizelge 4.1 Tepkimeye giren bileşenlerin miktarları

	mol	MA	m, g
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,033	201.270	6.709
Mg	0,133	24,312	3,242
H <sub>2</sub>	0,133	2,016	0,269
NaBH <sub>4</sub>	0,067	37,83	2.522
Toplam giren(katı) miktarı, g			9,951

Çizelge 4.2. Reaktör ve rezervuarın boyutlarının belirlenmesinde kullanılan bazı değerler

	Di, cm	Z, H <sub>2</sub>	R, cm <sup>3</sup> bar/molK
Reaktör	2.664	1,0064	83,14
		1,0066	
Rezervuar	3.505	1,0066	
		1,0065	
		1,005	
		1,0047	
		1,0045	
		1,0043	
		1,0041	
		1,004	
		1,0038	
		1,0036	
		1,0035	

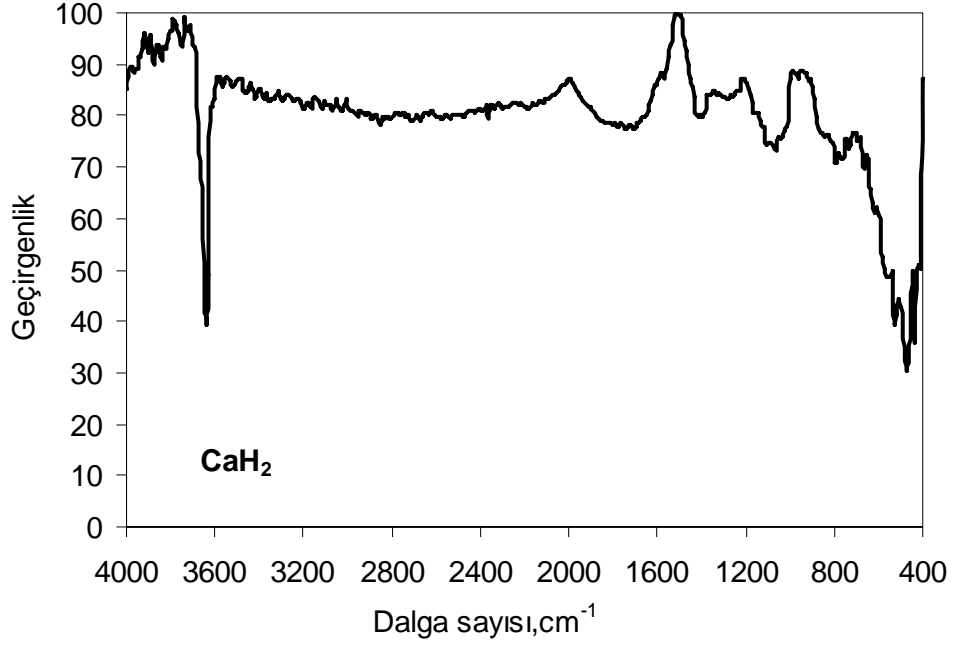
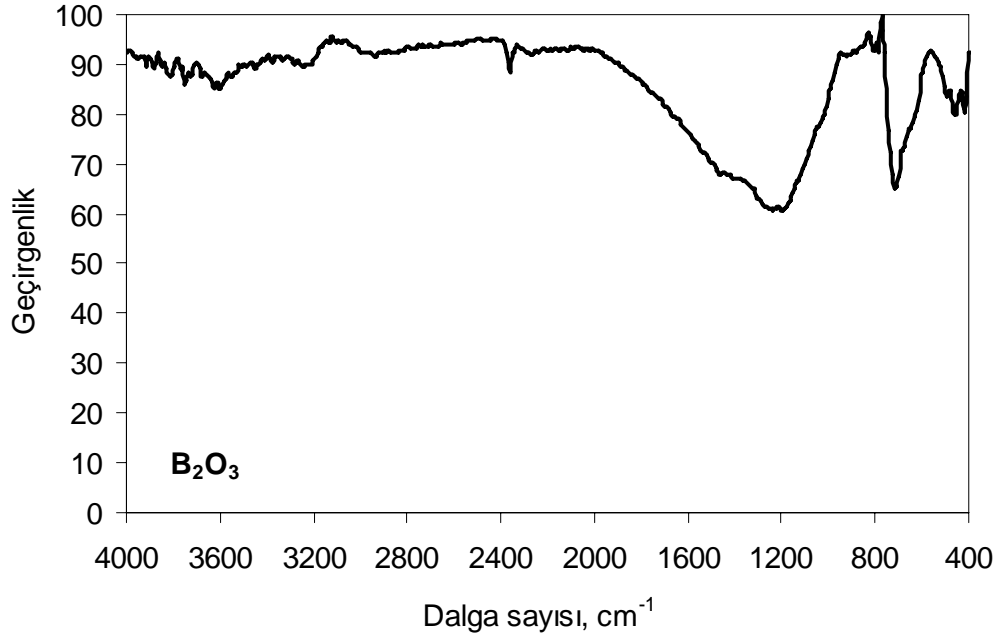


## EK-4. Devam) YSBKR için çalışma koşulların belirlenmesi

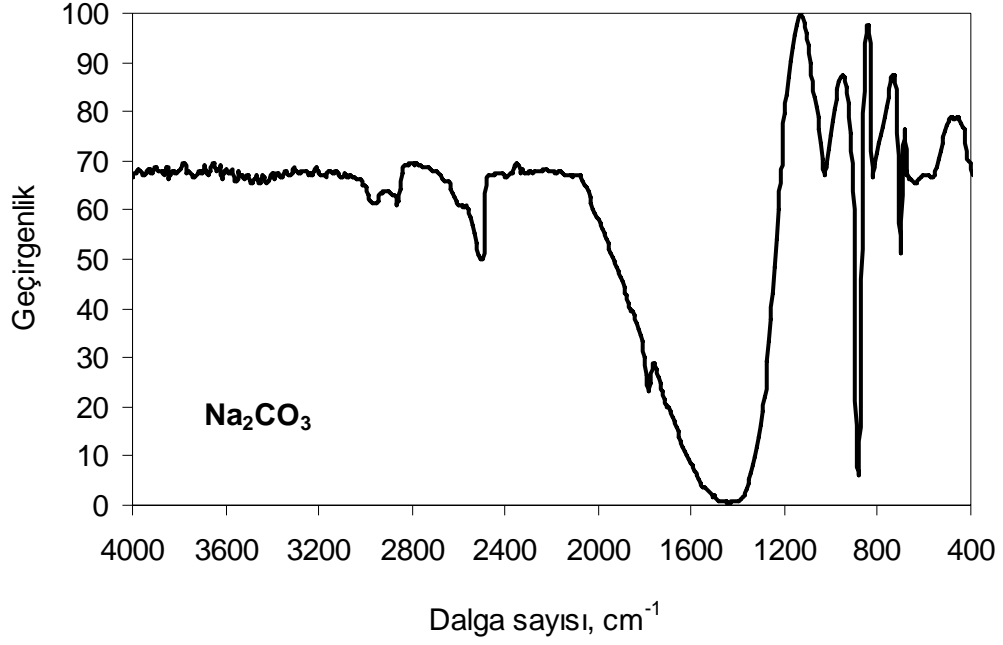
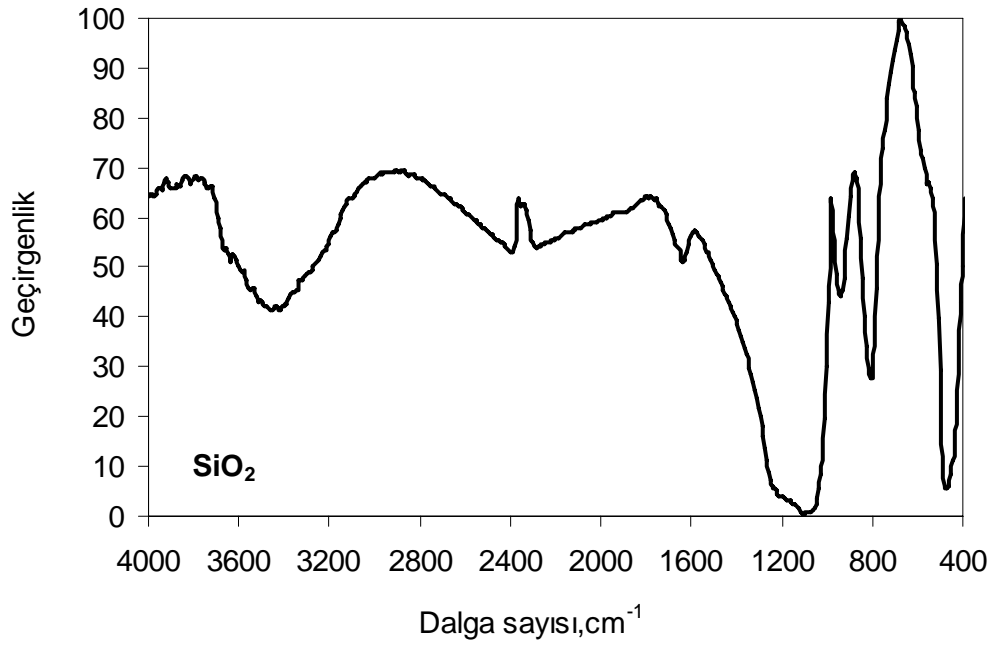
Çizelge 4.3. Reaktör ve rezervuarın boyutlarının belirlenmesi

T, C	P, bar	V <sub>H<sub>2</sub></sub> , cm <sup>3</sup>	V <sub>reaktör</sub> , cm <sup>3</sup>	L <sub>reaktör</sub> , cm	V <sub>rezervuar</sub> , cm <sup>3</sup>	L <sub>rezervuar</sub> , cm
25	25	132,9829	132,98	23,87	265,97	27,58
50		144,1678	144,17	25,88	288,34	29,90
75		155,3263	155,33	27,88	310,65	32,21
100		166,4682	166,47	29,88	332,94	34,52
400		299,9093	299,91	53,83	599,82	62,20
450		322,0946	322,09	57,82	644,19	66,80
500		344,3009	344,30	61,80	688,60	71,40
550		366,4984	366,50	65,79	733,00	76,01
600		388,6869	388,69	69,77	777,37	80,61
650		410,9076	410,91	73,76	821,82	85,22
700		433,0806	433,08	77,74	866,16	89,82
750		455,2448	455,24	81,72	910,49	94,41
800		477,4477	477,45	85,70	954,90	99,02

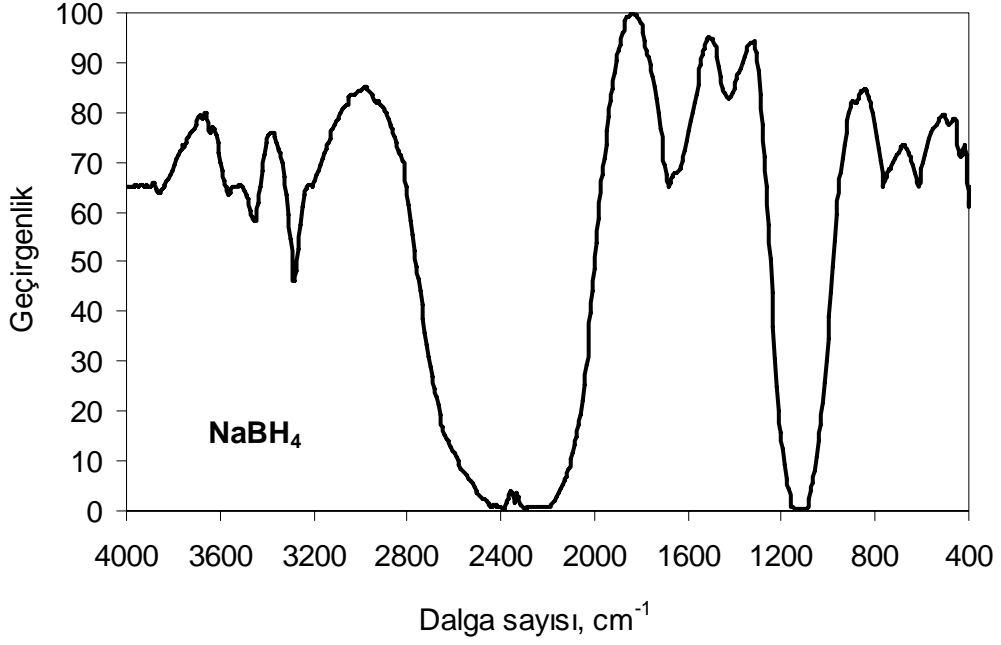
EK- 5. Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin FTIR spektrumu

Şekil 5.1. Deneyleerde kullanılan CaH<sub>2</sub>'ün FTIR spektrumuŞekil 5.2. Deneyleerde kullanılan B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün FTIR spektrumu

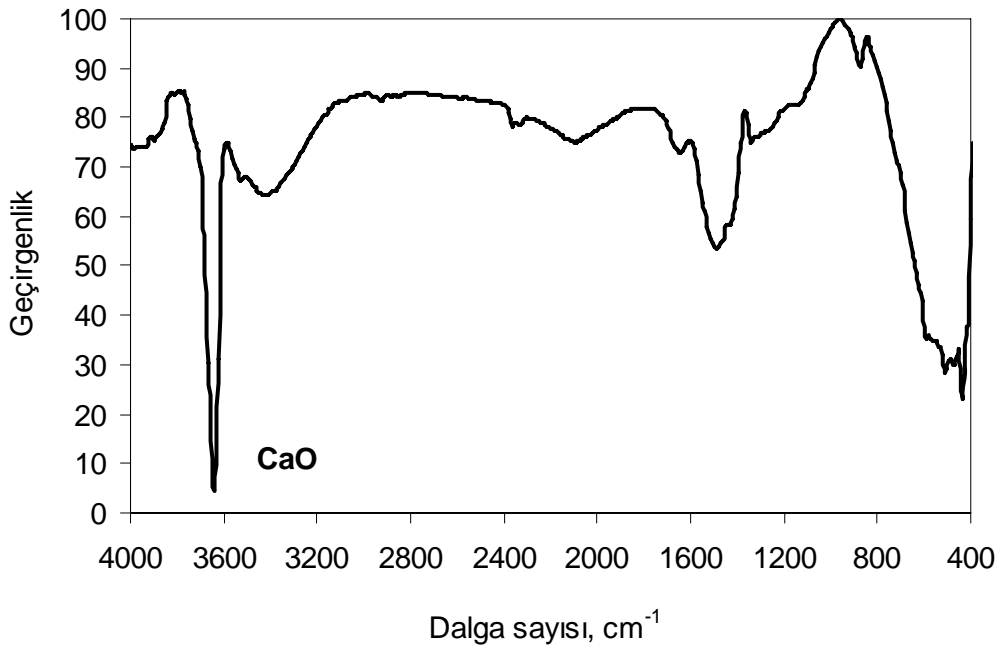
## EK- 5. (Devam) Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin FTIR spektrumu

Şekil 5.3. Deneyleerde kullanılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'in FTIR spektrumuŞekil 5.4. Deneyleerde kullanılan  $\text{SiO}_2$ 'in FTIR spektrumu

EK- 5. (Devam) Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin FTIR spektrumu

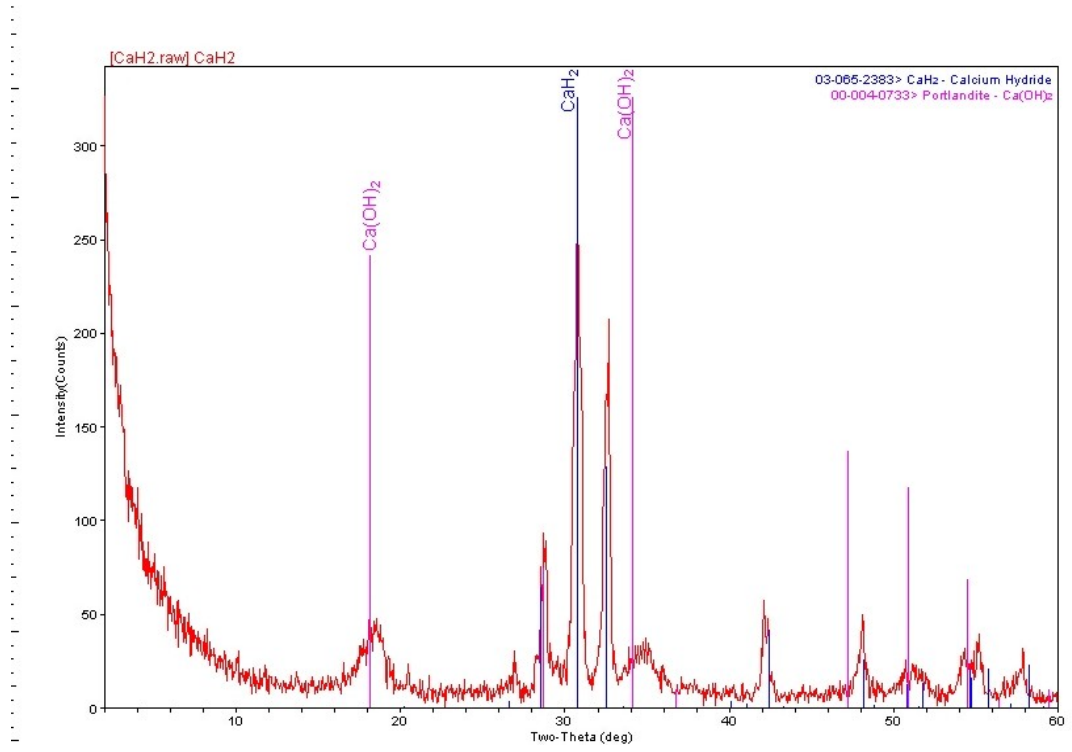


Şekil 5.5. Deneyleerde kullanılan  $\text{NaBH}_4$ 'ün FTIR spektrumu,

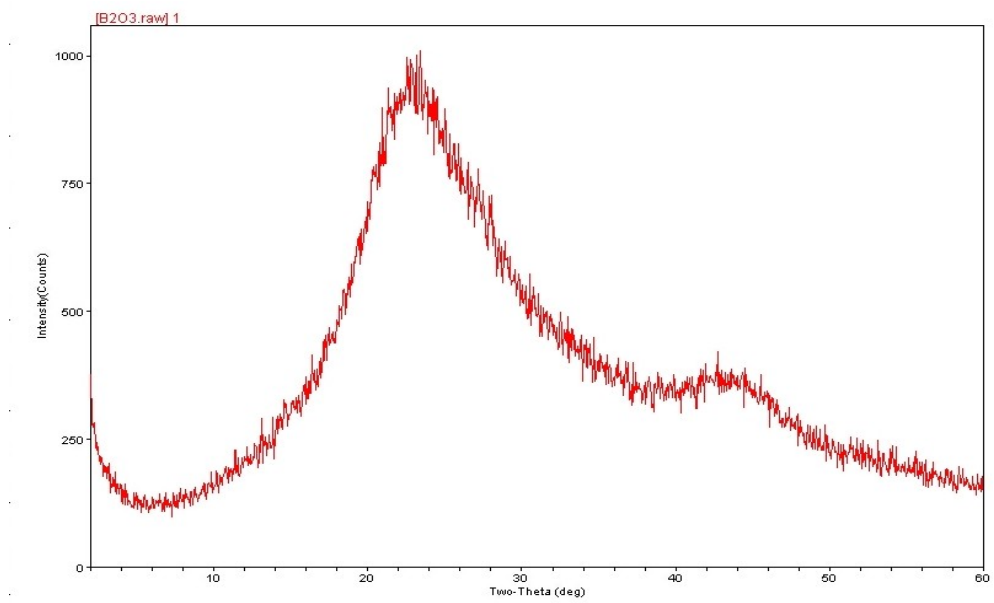


Şekil 5.6. Deneyleerde kullanılan  $\text{CaO}$ 'in FTIR spektrumu

EK- 6. Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin XRD görünümü

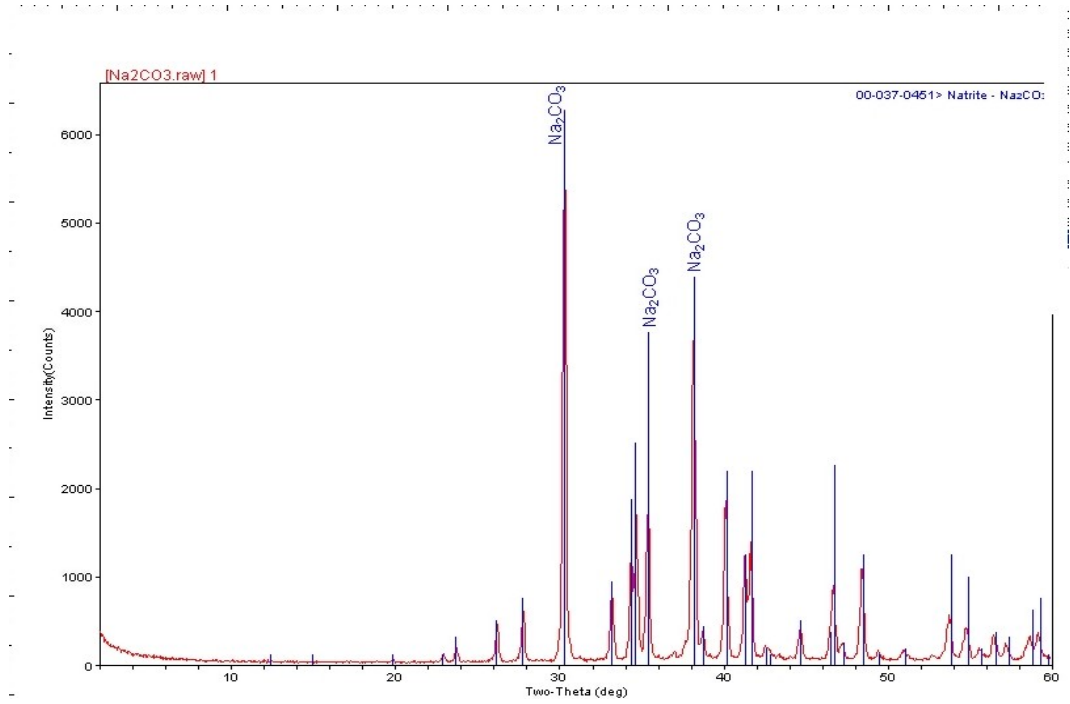


Şekil 6.1. Deneylede kullanılan  $\text{CaH}_2$ 'ün XRD görünümü

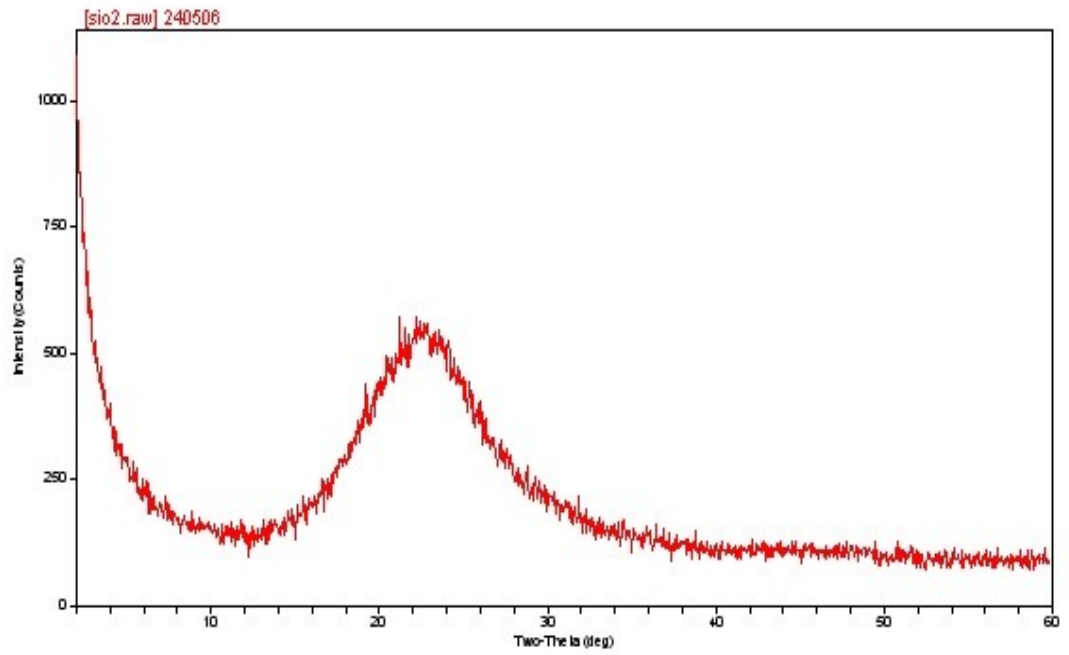


Şekil 6.2. Deneylede kullanılan  $\text{B}_2\text{O}_3$ 'ün XRD görünümü

EK- 6. (Devam) Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin XRD görünümü

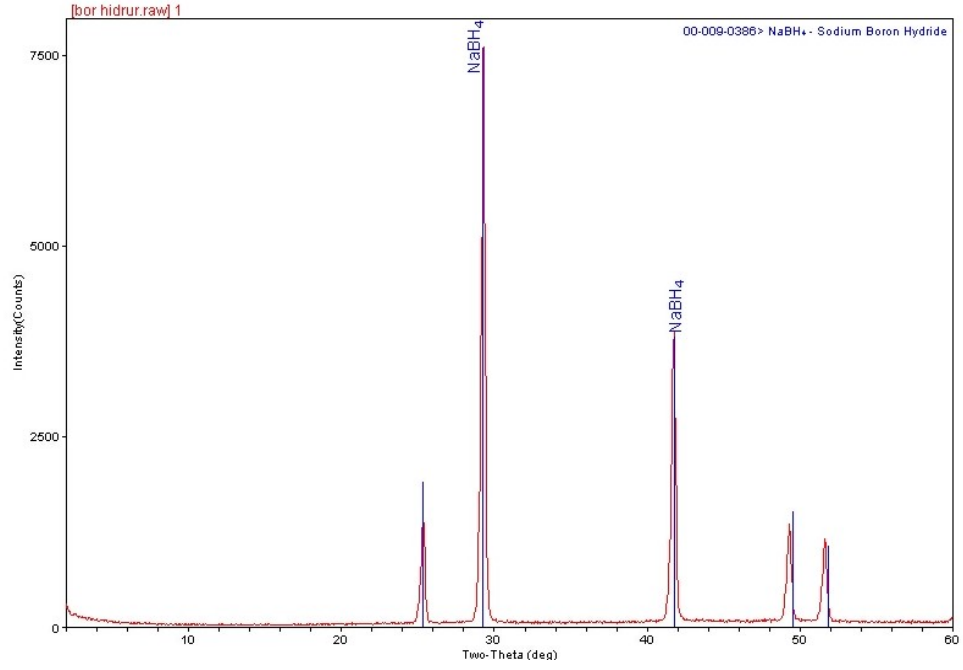


Şekil 6.3. Deneyleerde kullanılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'in XRD görünümü

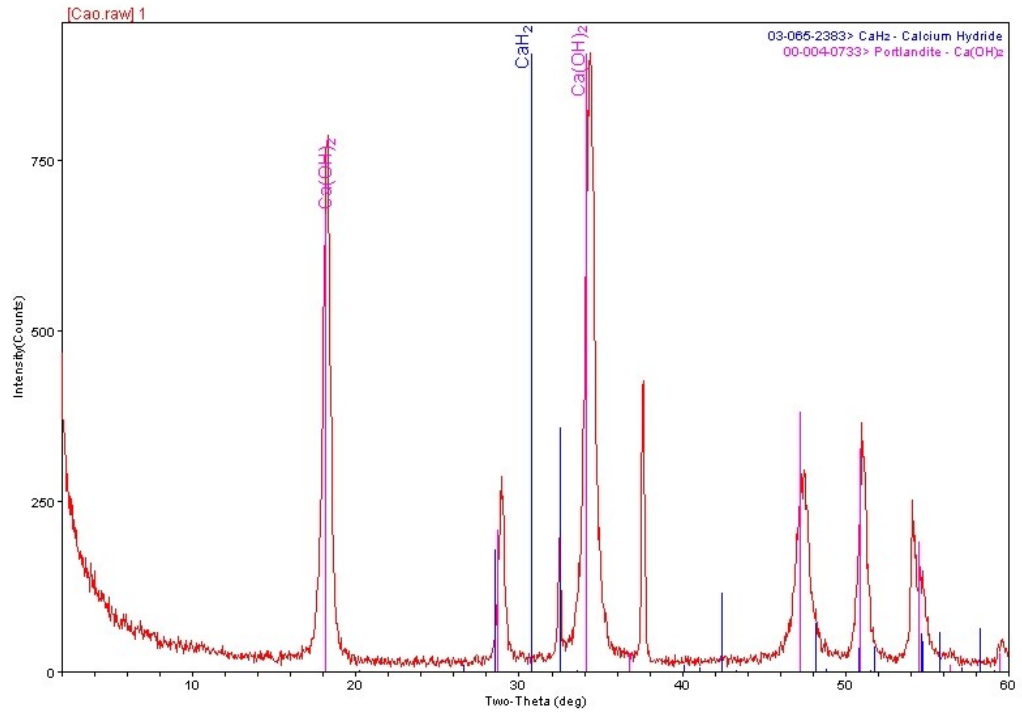


Şekil 6.4. Deneyleerde kullanılan  $\text{SiO}_2$ 'in XRD görünümü

EK- 6. (Devam) Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin XRD görünümü

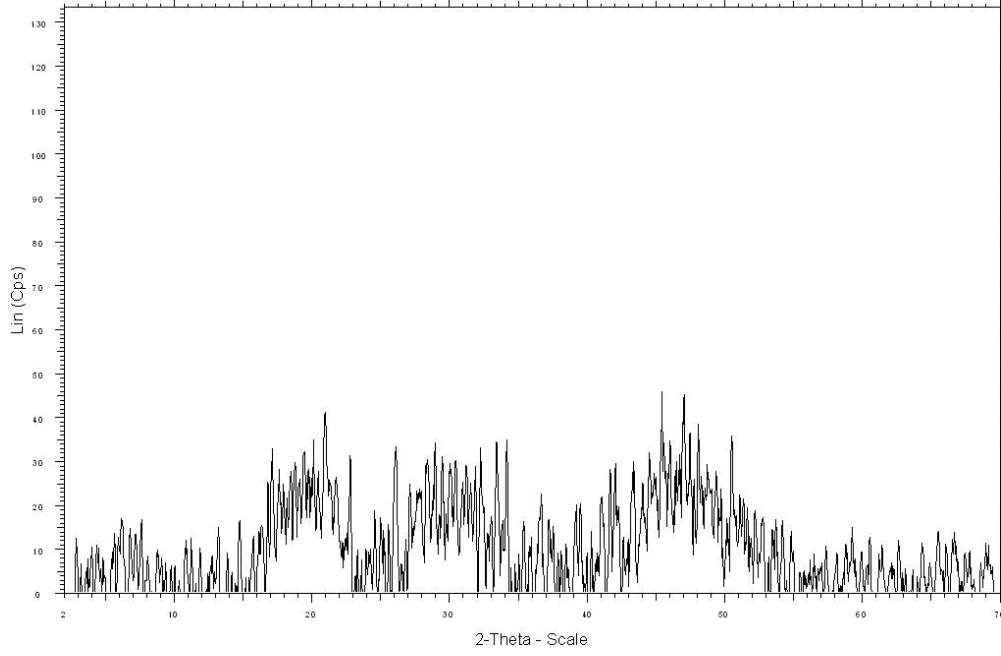


Şekil 6.5. Deneylerde kullanılan NaBH<sub>4</sub>'ün XRD görünümü



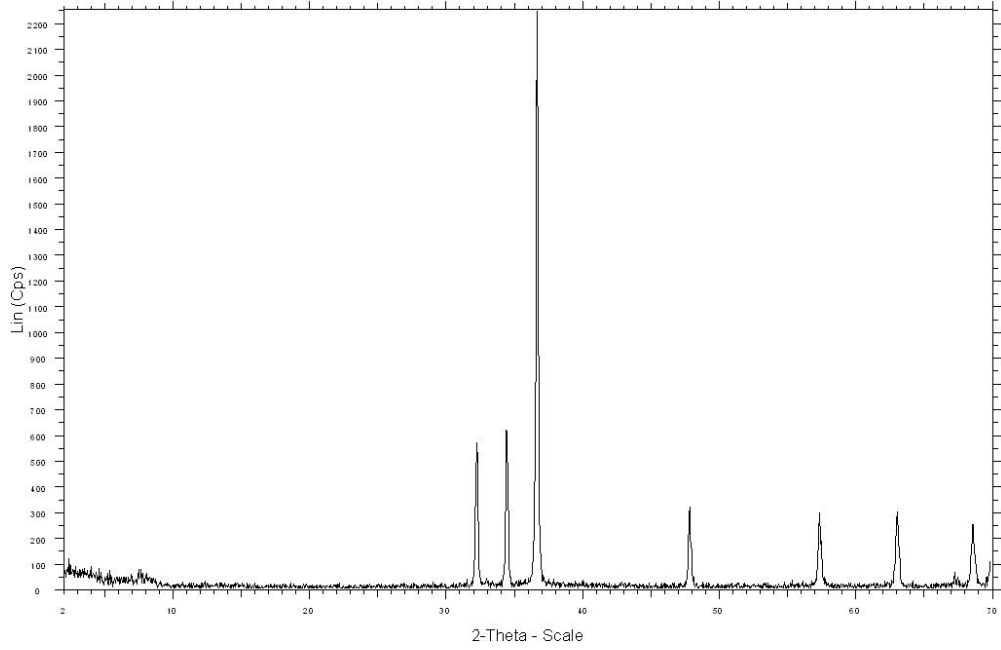
Şekil 6.6. Deneylerde kullanılan CaO'in XRD görünümü

EK- 6. (Devam) Tepkimeye giren ve çıkan bazı bileşiklerin XRD görünümü  
NaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Şekil 6.7. Deneyleerde kullanılan Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>'ın XRD görünümü

Mg



Şekil 6.8. Deneyleerde kullanılan Mg'un XRD görünümü



## EK- 7. Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları

Çizelge 7.1. Standart NaBH<sub>4</sub> kullanılarak ekstraksiyon sıvısından yapılan iyodometrik analiz ön deney sonuçları

Ekstraksiyon sıvısından alınan numune	alınan NaBH <sub>4</sub> , m g	harcanan V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ml	m <sub>SBH</sub> hesap, mg	m <sub>SBH</sub> hesap, mg	% Hata
10 ml	22,2	13,4	35,171	0,03517	58
2 ml	5,2	74,5	6,785	0,00678	30
	11	57,4	14,729	0,01473	34
	15,1	53,4	16,587	0,01659	10
	22,7	36,2	24,578	0,02458	8
	24,2	36,7	24,346	0,02435	1

Çizelge 7. 2. İyodometrik yöntem ile % 100 fazla Mg ile tepkime ürünü için NaBH<sub>4</sub> miktarı tayini (Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH<sub>4</sub>=2,5 g )

	harcanan V Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	2 ml'de	40 ml'de	m <sub>toplam</sub> , g	% verim NaBH <sub>4</sub>
		m <sub>SBH</sub> hesap g	m <sub>SBH</sub> hesap g		
NaOH ile					
1.ekstraksiyon	75	0,04735	0,9471	1,9187	76
2.ekstraksiyon	11,1	0,03615	0,7230		
3.ekstraksiyon	61,3	0,01243	0,2486		
NaOH'suz					
1.ekstraksiyon	77,2	0,04631	0,9263	1,9291	76
2.ekstraksiyon	8,5	0,03738	0,7476		
3.ekstraksiyon	60,6	0,01276	0,2552		

## EK- 7. (Devam) Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları

Çizelge 7. 3. Tepkimeye eklenen bazı kimyasalların iyodometrik analizi

Tepkimeye eklenen kimyasal	Alınan miktar, g	harcanan $V_{Na_2S_2O_3}$ ml	2 ml'de	40 ml'de	İyodometrik yöntemle belirlenen %
			$m_{SBH}$ hesap, g	$m_{SBH}$ hesap, g	
$Na_2CO_3$	2,120	85,5	0,00158	0,0316	1
$Na_2CO_3$ -NaOH'suz		86,5	0,00112	0,0223	1
NaOH	1,600	86,7	0,00102	0,0205	1
NaOH- NaOH'suz		86,5	0,00112	0,0223	1
$Na_2O$	0,826	85	0,00181	0,0363	4
$Na_2O$ - NaOH'suz		85,1	0,00177	0,0354	4
$Na_2O_2$	1,032	80,7	0,00382	0,0763	7
$Na_2O_2$ - NaOH'suz		82,6	0,00293	0,0586	6

Çizelge 7. 4. Kütlece  $Na_2B_4O_7$ :Mg= 1:1 oranında fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C'de reaktöre verilmesi

Deney No	$H_2$ @ °C	$T_{reaktör}$ , °C	$m_{toplam}$ ürün, g (2,5 g üzerinden)	*Gravimetrik % Verim
YSBKR12	25	550	2,0696	69
YSBKR34	25	600	1,8953	62
YSBKR37	25	650	1,7395	56
YSBKR35	400	550	2,4648	85
YSBKR38	400	600	1,3102	39
YSBKR36	400	650	2,0585	69

\*Gravimetrik verim, tepkimenin % 100 verimle olması durumunda, yani stokiometrik olarak 2,5 g  $NaBH_4$  üretilmesi baz alınarak hesaplanan verim değeridir.

## EK-7. (Devam) Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları

Çizelge 7.5. Stokiyometrik oranda ve fazla Mg kullanılarak hidrojen gazının 25 ve 400°C'de reaktöre verilmesiyle yapılan kademeli ısıtma işleminin NaBH<sub>4</sub> verimine etkisi  
(Kuramsal olarak üretilmesi gereken miktar = 2,5 g NaBH<sub>4</sub>)

	Deney No	H <sub>2</sub> @ °C	400°C'de 2 saat ısıtma	Treaktör, °C, 2 saat	m <sub>toplam ürün</sub> , g	*Gravimetrik % Verim NaBH <sub>4</sub>
Fazla Mg ile	YSBKR39	25		550	1,9478	64
	YSBKR40	25		600	1,2491	36
	YSBKR53, 53T	25		650	1,6638	53
	YSBKR44	400		550	1,3948	42
	YSBKR47	400		600	2,1577	73
	YSBKR41, 49	400		650	1,9400	64
Stokiyomet.	YSBKR46	25		550	0,6812	14
	YSBKR51	25		600	0,5191	7
	YSBKR45	400		550	0,5454	8
	YSBKR48	400		600	0,5437	8
	YSBKR50	400		650	0,4761	6

Çizelge 7.6. Mg eklenmesinin NaBH<sub>4</sub> üretim verimine etkisi

Eklenen Mg	m <sub>Mg</sub> , g	m <sub>Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub></sub> , g	Kuramsal olarak üretilmesi gereken NaBH <sub>4</sub> , g	% verim NaBH <sub>4</sub>
Stokiyometrik	3,242	6,709	2,5	9
% 50 fazla	4,863			31
% 100 fazla	6,484			76
% 200 fazla	12,968			93

## EK-7. (Devam) Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları

Çizelge 7.7. Stokiyometrik miktarda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve farklı Mg eklenmesi ile yapılan tepkime ürünlerinin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları (Kuramsal olarak üretilmesi gereken miktar = 3 g  $\text{NaBH}_4$ )

Eklenen Mg	Ekstraksiyon kademesi	Harcanan $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ml	2 ml'de	40 ml'de	$m_{\text{toplam NaBH}_4}$ , g	% verim $\text{NaBH}_4$
			m $\text{NaBH}_4$ hesap, g	m $\text{NaBH}_4$ hesap, g		
Stokiyometrik	1	101,6	0,03431	0,6861	0,8884	29
	2	69,1	0,00842	0,1684		
	3	83,2	0,00169	0,0338		
Stokiyometrik NaOH'suz	1	105,9	0,03226	0,6451	0,8225	27
	2	72	0,00704	0,1407		
	3	82,9	0,00183	0,0367		
% 25 fazla	1	82,1	0,04361	0,8723	1,4219	47
	2	41,7	0,02150	0,4299		
	3	74,2	0,00599	0,1197		
% 25 fazla NaOH'suz	1	79,9	0,04466	0,8933	1,3961	46
	2	44,8	0,02002	0,4003		
	3	76	0,00513	0,1026		
% 75 fazla	1	83	0,04328	0,8656	1,7735	59
	2	14,1	0,03468	0,6937		
	3	64,3	0,01071	0,2142		
% 75 fazla NaOH'suz	1	85,5	0,04209	0,8418	1,7321	57
	2	16,1	0,03373	0,6746		
	3	64,3	0,01079	0,2157		

## EK-7. (Devam) Ayrıntılı İyodometrik Analiz Sonuçları

Çizelge 7.8. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesi ile yapılan tepkimelerin bazı ürünlerinin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları (Kuramsal olarak üretilmesi gereken miktar = 3 g NaBH<sub>4</sub>)

Eklenen Mg	Ekstraksiyon	Harcanan V <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> ml	2 ml'de	40 ml'de	mtoplam NaBH <sub>4</sub> g	% verim NaBH <sub>4</sub>
			m NaBH <sub>4</sub> hesap, g	m NaBH <sub>4</sub> hesap, g		
% 25 fazla	1	82,2	0,04366	0,8732	2,0726	68
	2	85,4	0,04214	0,8427		
	3	49,5	0,01783	0,3566		
% 75 fazla	1	86,25	0,04272	0,8544	1,5188	50
	2	38,7	0,02342	0,4683		
	3	68	0,00980	0,1961		
% 100 fazla	1	89,7	0,04041	0,8082	1,2591	42
	2	52,3	0,01668	0,3337		
	3	75,2	0,00586	0,1173		

Çizelge 7.9. Molce % 100 Fazla Mg varlığında NaOH eklenmesi ile yapılan tepkimelerin ayrıntılı iyodometrik analiz sonuçları (Kuramsal olarak üretilmesi gereken miktar = 3 g NaBH<sub>4</sub>)

NaOH miktarı	Ekstraksiyon	Harcanan V <sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub> ml	2 ml'de	40 ml'de	mtoplam NaBH <sub>4</sub> , g	% verim NaBH <sub>4</sub>
			m NaBH <sub>4</sub> hesap, g	m NaBH <sub>4</sub> hesap, g		
stokiyometrik	1	81,3	0,04434	0,8868	1,9061	63
	2	13,3	0,03511	0,7021		
	3	54	0,01586	0,3171		
% 50 fazla	1	85,3	0,04249	0,8497	2,0265	67
	2	86,8	0,04178	0,8356		
	3	51,5	0,01706	0,3412		
% 100 fazla	1	84,8	0,04272	0,8545	1,7326	57
	2	21,7	0,03114	0,6229		
	3	60,6	0,01276	0,2552		

EK- 8. Farklı tepkimeler için deneysel NaBH<sub>4</sub> üretim maliyetiÇizelge 8.1. Deneysel NaBH<sub>4</sub> üretim maliyeti

Kullanılan kimyasallar	miktar g	Fiyatı TL	Birim Fiyatı TL/g , TL/cm <sup>3</sup>	A	B	C	D	E
				Kullanılan miktar				
Mg	250	97,35	0,39	6,48	12,97	7,78	5,186	3,242
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1000	1,97	0,0020	6,71	6,709	4,025	2,684	2,684
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1000	4,72	0,0047	-	-	2,265	-	-
NaOH	1000	3,54	0,0035	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	153,39	1,53	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	50	201,54	4,03	-	-	-	0,826	1,652
Al	250	93,22	0,37	-	-	-	-	0,720
H <sub>2</sub> gazı, cm <sup>3</sup>	50000	592,36	0,0118	160	160	160	160	160
Ar gazı, cm <sup>3</sup>	50000	237,18	0,0047	200	200	200	200	200
Toplam kimyasal maliyeti, TL				2,54	5,06	3,05	5,35	8,20
Ar + H <sub>2</sub> gazı maliyeti, TL				2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
Ekstraksiyon işlemi maliyeti, TL				2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
*Elektrik maliyeti, TL/kWsaat				0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Toplam maliyet, TL/g üretilen NaBH <sub>4</sub>				8,33	10,85	8,84	11,14	13,98
Üretilen NaBH <sub>4</sub> miktarı, g				2,5	2,5	3	2	2
Ürün maliyeti, TL/g NaBH <sub>4</sub>				3,33	4,34	2,92	5,57	6,93

A: % 100 fazla Mg ile sadece susuz boraks ile yapılan tepkime, verim % 76

B: % 200 fazla Mg ile sadece susuz boraks ile yapılan tepkime, verim % 76

C: % 100 fazla Mg ve % 25 fazla Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile yapılan tepkime, verim % 68

D: % 100 fazla Mg ve stokiometrik Na<sub>2</sub>O ile yapılan tepkime, verim % 72

E: % 100 fazla Mg ve (Na<sub>2</sub>O+Al) ile yapılan tepkime, verim % 85

\* Elektrik maliyeti=(0,21 TL/kWsaat)x1saatx4,5kW

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : İlknur KAYACAN  
 Uyuğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 07.06.1977 Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : 0 (312) 582 35 14  
 Faks : 0 (312) 230 84 34  
 e-mail : ikayacan@gazi.edu.tr.

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2003
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	1999
Lise	Ankara Atatürk Lisesi	1994

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000-	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### Yabancı Dil

İngilizce, İtalyanca

### Yayınlar

#### A. Uluslar Arası Hakemli Dergilerdeki Makaleler :

1. **Kayacan, İ.** and Ö.M. Doğan, “Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics”, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 30:385-391, 2008.
2. **Kayacan, İ.** and Ö.M. Doğan, “Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part II: Analysis of Liquid Products using FTIR and NMR Spectroscopy”, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 30: 392-400, 2008.

## **B. Kongre ve Sempozyum Bildirileri :**

### **B1 Uluslararası Tam Metni Basılmış :**

1. **Kayacan, İ.**, S. Baş, Ö.M. Doğan and B.Z. Uysal, "Thermal Degradation of Polystyrene", Presented in ISWA 2002 World Environment Congress and Exhibition, Ed. G. Kocasoy, T. Atabarut and İ. Nuhoglu, 1, 631-638, İstanbul, July 2002.
2. **Kayacan, İ.**, Ö.M. Doğan and B.Z. Uysal, "Co-pyrolysis of Polyethylene plastic waste and Turkish Oil Shale", CHISA-2006, 17th International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic, 27-31 August 2006.
3. Cento, C., Szczesna, B., **Kayacan, İ.**, Gislou, P. and Prosini, P. P., "Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Using Nickel (II) Acetate Tetrahydrate Catalyst", Presented in IHEC 2007, 2nd International Hydrogen Congress, İstanbul, TURKEY, 13-15 July 2007.

### **B2 Uluslararası Özet Basılmış :**

1. **Kayacan, İ.**, Ö. M. Doğan and B. Z. Uysal, "Production of Sodium Borohydride from Anhydrous Borax", EMCC5-2008, 5th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Cetraro, Italy, 24-29 May 2008.
2. **Kayacan, İ.**, Ö. M. Doğan and B. Z. Uysal, "Production of Sodium Borohydride by Hydrogenation of Anhydrous Borax at High Temperature and Pressure", Gordon Research Conference-GRC, Hydrogen-Metal Systems, Lucca, Barga, Italy, 12-17 July 2009.

### **B3 Ulusal Tam Metni Basılmış :**

1. **Kayacan, İ.**, F. Özkan, Ş. Altaş, Ö.M. Doğan ve B.Z. Uysal, " Propilen Atıkların Pirolyzi", 5. Ulusal Kimya Muh. Kongresi Bildiri CD'si, Ankara Üniv., Ankara, 2002.
2. **Kayacan, İ.**, Ö.M. Doğan, B.Z. Uysal, "Polietilen Atıkların Pirolyzi", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi CD'si, Ege Üniversitesi, İzmir, 7-10 Eylül 2004.
3. Altaş, Ş., **İ. Kayacan**, Ö.M. Doğan, "Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Atıkların Akışkan Yatakta Pirolyzi", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi CD'si, Ege Üniversitesi, İzmir, 7-10 Eylül 2004.
4. **Kayacan, İ.**, Ö.M. Doğan, B.Z. Uysal, "Hidrojen Atmosferinde Susuz Boraks ve Mg Kullanılarak Sodyum Borhidrür Sentezi", 2. Ulusal Bor Çalıştayı, MTA, Ankara, 17-18 Nisan 2008.
5. **Kayacan, İ.**, Ö.M. Doğan, B.Z. Uysal, "Susuz Boraks Kullanarak Sodyum Borhidrür Üretimi", 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 26-29 Ağustos 2008.
6. Karaaslan, S. , **Kayacan, İ.** Ve Nuri Yücel, "Yüksek Hızlı Gaz Örnekleme Teknolojisi Kullanılarak Silindir-İçi Anlık Emisyon Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi", ULIBTK'09 17. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, SİVAS, 24-27 Haziran 2009.



**C. Tezler :**

1. **Kayacan, İ.**, “Alçak ve Yüksek Yoğunluklu Polietilen Atıkların Pirolyzisi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002.

**D. Projeler :**

1. Doğan, Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Plastik Atıkların Pirolyzisi”, Gazi Üniversitesi Araştırma Fonu Proje No: 06/2001-35, Ankara, 2002.
2. Doğan, Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Plastik Atıkların Akışkan Yatakta Pirolyzisi”, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi No: 06/2002-28, Ankara, 2004.
3. Doğan Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Plastik Atıkların Pirolyz Yöntemiyle Değerlendirilmesi”, TUBİTAK Proje No: MİSAG-243, Ankara, 2005.
4. Doğan, Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Plastik Atıkların Değerlendirilmesi ve Ürünlerin Analizi”, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi No: 06/2003-50, Ankara, 2006.
5. Doğan, Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Bitümlü Şistlerin ve Plastik Atıkların Birlikte Pirolyzisi ile Değerlendirilmesi”, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi No: 06/2005-40, Ankara, 2008.
6. Doğan, Ö.M., **Kayacan, İ.**, “Taşkın Yataklarda Sürüklenme Kanalıının Sistemin Hidrodinamiğine Etkisi”, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi No: 06/2006-21, Ankara, (2009).