

BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN YENİ YÖNTEMLERLE UYGUN
KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Ömer ÖDEMİŞ

ŞUBAT 2016

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN YENİ YÖNTEMLERLE UYGUN
KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Hazırlayan
Ömer ÖDEMİŞ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Jüri Üyeleri
Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ
Yrd. Doç. Dr. Feride AKMAN

ŞUBAT 2016

Ömer ÖDEMİŞ tarafından hazırlanan “Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretimi İçin Yeni Yöntemlerle Uygun Katalizörlerin Üretimi Ve Geliştirilmesi” adlı tez çalışması 12./02./2016 tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ömer ŞAHİN

(Başkan)

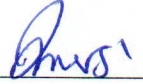
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

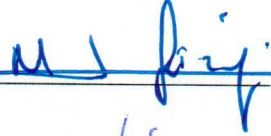
(Danışman)

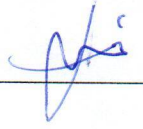
Yrd. Doç. Dr. Feride AKMAN

(Üye)

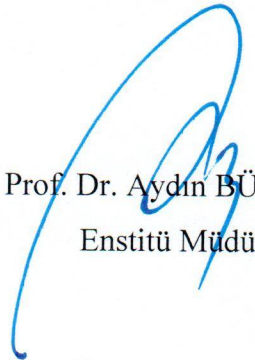
İmza







Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 17/03./2016gün ve 02./01 Sayılı kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Aydın BÜYÜKSARAÇ
Enstitü Müdürü

ÖZET

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ İÇİN YENİ YÖNTEMLERLE UYGUN KATALİZÖRLERİN ÜRETİMİ VE GELİŞTİRİLMESİ

Ömer ÖDEMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ

Şubat 2016, 86 sayfa

Kimya endüstrisinde üretilen ürünlerin gerçekleştirildiği reaksiyonlarda genellikle katalizör kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni katalizörün reaksiyonları daha kısa sürede, daha yüksek verimle ve daha az enerji harcayarak gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Bulduğumuz yüzyılın en önemli sorunlarından biriside enerji olup fosil yakıtların bitmesiyle birlikte dünyada daha temiz enerji kaynaklarına yönelik çalışmalar gerek bilim çevreleriyle ve gerekse de ülkelerin politikalarında büyük ilgi toplamaktadır. Bulduğumuz yüzyılda gelecekte kullanılacak ve çevre dostu olan bu kaynaklardan biriside hidrojenidir. Hidrojenin kullanılmasındaki temel sorun depolanmasıdır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda depolamadaki sorunu ortadan kaldıran ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan kimyasal bileşiklerden birisi de sodyum bor hidrürdür. Sodyum bor hidrürün hidrolizi ile hidrojen üretiminin verimini ve reaksiyon yürüyüşünü belirleyen temel parametrelerden birisi de katalizör cinsidir. Bu reaksiyon, katalitik bir reaksiyon olup elde edilen hidrojen üretim hızı katalizörün miktarına, sıcaklığına ve çözelti ortamında bulunan NaOH konsantrasyonuna bağlı olduğundan bu parametrelerin ayrı ayrı incelenmesi yerinde olacaktır. Burada kullanılacak çok pahalı katalizörler(Pt, Ru) yerine daha ucuz katalizörlerin tercih edilmesi yerinde bir karar olacaktır.

Bu çalışma sodyum bor hidrürden hidrojen üretimine yönelik yeni sentezlenen Co-B-F ve Co-B-P katalizörleri kullanılarak gerçekleştirildi. Bu katalizörlerin katalitik aktivitesini, pahalı katalizörlerin seviyesine yaklaştırmak amacıyla söz konusu katalizörler normal literatür bilgileri

ışığında sentezlendikten sonra mikrodalga ve plazma ortamına tabi tutularak katalitik aktivitelerinin artırılması sağlandı. Ayrıca bu katalizörlerin, BET yüzey analizi, SEM, EDS, X-ışını ve IR analizleri ile karakteristik yapıları incelendi. İlk olarak üretimi yapılan Co-B-F katalizörünün %10 NaOH varlığında 750 W 10 dakika mikrodalgaya tabi tutulduğunda hidrojen üretim hızı 3400 mL/dak.g.kat. aktivasyon enerjisi de 18.407 kJ/mol olarak bulunmuştur. Co-B-P katalizöründe ise 3022 mL/dak.g.kat. aktivasyon enerjisi de 16.2 kJ/mol olarak bulunmuştur

Anahtar Kelimeler: SEM, Hidrojen, Mikro dalga, Sodyum Borhidrür, Katalizör



ABSTRACT

PRODUCTION AND DEVELOPMENT OF HYDROGEN OF SODIUM BOROHYDRIDE ACCORDANCE WITH THE NEW METHOD FOR THE PRODUCTION OF CATALYST

Ömer ÖDEMİŞ

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

February 2016, 86 pages

Catalyzers are generally used in reactions which are operated to manufacture products in chemical industry as they process these reactions in shorter time, with higher efficiency and less energy consumption. 21st century faces with a serious energy problem and as fossil sources rapidly diminish, researches in finding solutions in clean energy field have gained much importance both in scientific studies and in local politics and all around the world. Today, one of the environment-friendly sources is hydrogen and main problem in using hydrogen is its storing. As a result of the studies made in recent years, one of the chemical compounds which solve the storing problem and has high energy density found out to be sodium boron hydride. One of the parameters that determine the efficiency of hydrogen production and reaction-run during sodium boron hydride hydrolysis is catalyzer type. This reaction is a catalytic reaction and as production rate of hydrogen gained depends on amount and temperature of catalyzer and NaOH concentration in solution setting, all these parameters need to be examined separately. However, here, instead of very expensive catalyzers (Pt, Ru), cheaper catalyzers are preferable.

This study has been made using Co-B-F and Co-B-P catalyzers newly synthesized for sodium boron hydride production. Though, in order to approximate catalytic activity of available catalyzers to expensive catalyzers, these catalyzers have been exposed to microwave and plasm media after being synthesized according to general knowledge and technique. Besides, BET surface analysis, SEM, EDS, X-ray and IR analyses and characterization of these catalyzers have been made. When Co-B-F catalyzer is exposed to microwave with 750 W for 10 minutes in the

presence of 10% NaOH, hydrogen production rate is calculated to be 3400 mL/min.g.cat., and activation energy is calculated to be 18.407 kJ/mol. On the other hand, these values are 3022 mL/min.g.cat., and 16.2 kJ/mol in Co-B-P, respectively.

Keywords: SEM, Hydrogen, Sodium Borohydride, Catalyst



TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmamın her aşamasında beni yönlendiren, her türlü bilgi birikimini benimle paylaŐan ve hiçbir zaman desteğini esirgemeyen değerli tez danıŐmanım Sn. Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sait İZGİ'ye ve Siirt Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarını kullanımıma sunduğu ve deneylerin her aşamasında yol gösterdiği için teŐekkürü bir borç biliyorum.. Hayatımın her alanında bana yardımcı olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen kıymetli aileme Őükranlarımı sunarım. Bu tez çalıŐmasını Bitlis Eren Üniversitesi Rektörlüğü tarafından desteklenen BEBAP 2014-17 nolu proje kapsamında bitirdim

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER DİZİNİ	xvi
KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Hidrojen.....	2
1.1.1.1. Hidrojen Enerjisi	4
1.1.1.2. Hidrojen Üretimi	4
1.1.1.3. Hidrojenin Depolanması.....	5
1.1.2. Sodyum Borhidrür	6
1.1.2.1. Sodyum Borhidrür Hakkında Genel Bilgiler.....	6
1.1.2.2. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	8
1.1.2.3. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları	13
1.1.2.4. Hidrojen Tüketen Sistemlerde Sodyum Borhidrürün Kullanılması	13
1.1.2.5. Kimyasal Reaksiyonları.....	16
1.1.2.6. NaBH ₄ Üretim Yöntemleri	19
1.1.3. Katalizörler	25
1.1.3.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması	27
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	30
2.1. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi İçin Yapılan Çalışmalar	30
2.1.1. Grup 1 – Millenium Cell LLC Firması.....	30
2.1.2. Grup 2 – Wuham Üniversitesi	32
2.1.3. Grup 3 – Kore İleri Bilim ve Teknoloji Merkezi	33
2.1.4. Grup 4 – TOYOTA Araştırma Geliştirme Laboratuvarları Merkezi	34
2.1.5. Diğer Çalışmalar.....	36

3. MATERYAL VE YÖNTEM	37
3.1. Co-B-F Katalizörünün Sentezlenmesi	38
3.2. Co-B-P Katalizörünün Sentezlenmesi	39
3.3. Deneysel Çalışma Prosedürleri.....	39
4. BULGULAR	41
4.1. Co-B-F Katalizörü ile ilgili Çalışmalar	41
4.1.1. NaOH Derişiminin Etkisi	42
4.1.2. Mikrodalga ve Plazma Ortamının Co-B-F Katalizörüne Etkisi.....	43
4.1.3. Farklı Gazların Etkisi	44
4.1.4. Farklı Mikrodalga Bekletme Sürelerinin Etkisi.....	45
4.1.5. Farklı Mikrodalga Güçlerinin Etkisi	46
4.1.6. Farklı Katalizör Miktarlarının Etkisi	47
4.1.7. NaBH ₄ Derişiminin Etkisi	49
4.1.8. Sıcaklık Etkisi.....	49
4.1.9. Co-B-F Katalizörünün Karakterizasyonu.....	56
4.1.9.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı.....	56
4.1.9.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	56
4.1.9.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS).....	58
4.1.9.4. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD).....	60
4.1.9.5. FT-IR Spektroskopisi.....	61
4.2. Co-B-P Katalizörünün Çalışmaları	62
4.2.1. NaOH Derişiminin Etkisi	62
4.2.2. Farklı Gazların Etkisi.....	64
4.2.3. Farklı Mikrodalga Bekletme Sürelerinin Etkisi.....	64
4.2.4. Farklı Mikrodalga Güçlerinin Etkisi	65
4.2.5. Farklı Katalizör Miktarlarının Etkisi	66
4.2.6. Sıcaklık Etkisi.....	67
4.2.7. Co-B-P Katalizörünün Karakterizasyonu.....	73
4.2.7.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı.....	73
4.2.7.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	74
4.2.7.3. Enerji Dağılımlı X-Işınları Analizi (EDS).....	74
4.2.7.4. X Işını Kırınım Yöntemi(XRD).....	76
4.2.7.5. FT-IR Spektroskopisi.....	77

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	86



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. NaBH ₄ yapısı	8
1.2. Sodyum borhidrürün glikol eterlerde çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi [34].....	10
1.3. NaBH ₄ -H ₂ O sistemi [36]	10
1.4. NaBH ₄ -NaOH-H ₂ O sistemi [36]	11
1.5. Bir molar sodyum borhidrür sulu çözeltisinin kararlılığının pH ile değişimi [37].....	12
1.6. % 12/40 NaBH ₄ -NaOH çözeltisinin bozunmasının sıcaklıkla değişimi [37].....	12
1.7. Yakıt sistemlerinde sodyum borhidrürün kullanımı.....	15
1.8. Schlesinger Prosesi akım şeması [41]	20
1.9. Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme.....	27
2.1. NaBH ₄ ve NaOH derişiminin H ₂ üretim hızına etkisi	31
2.2. Sıcaklığın H ₂ üretim hızına etkisi [59]	31
2.3. NaOH derişiminin H ₂ üretim hızına etkisi	32
2.4. Co katalizörüne eklenen ipliksi Ni yüzdesinin H ₂ üretim hızına etkisi.....	34
2.5. Pt/LiCoO ₂ ve Ru/IRA-400 katalizörü ile elde edilen H ₂ üretim hızları	35
3.1. Co-B-F ve Co-B-P katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek.....	38
4.1. Deney sisteminin açık şeması.....	41
4.2. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi(30oC, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 10 dk, 750 Watt, 25 mg katalizör).....	42
4.3. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ 'ün hidrolizine etkisiyle zamanla açığa çıkan hidrojen miktarları.(30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 25 mg katalizör, 10 dk,750 Watt).....	43
4.4. 25 mg katalizörün, soğuk plazma ve mikrodalgadaki NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30oC, %2.5 NaBH ₄ , %2.5 NaOH, 10 mL çözelti, 10 dk,750 Watt)	44
4.5. Farklı gazların, Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30oC, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 10 dk. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ortamında).....	45
4.6. Farklı bekletme sürelerinin, Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30oC, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 10dk. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı varlığında).....	46

4.7. Farklı mikrodalga güçlerinin, Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30oC, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 10 dak. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 10 dakika).	47
4.8. Farklı katalizör miktarlarının Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi 30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti, 750 Watt, %2,5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 10 dakika, 750 W).....	47
4.9. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30oC, %2,5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti %2,5NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 10 dakika, 750 W).....	48
4.10. Farklı NaBH ₄ miktarlarının, Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30oC, 10 mL çözelti %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 10 dakika, 750 W, 0.25 mg Katalizör).	49
4.11. Farklı sıcaklıklarda Co-B-F katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH ₄ ,10 mL çözelti %2.5 NaOH'in mikrodalga, 25 mg Katalizör N ₂ gazı varlığında 10dakika, 750W)50	
4.12. Co-B-F katalizörünün, 30 ⁰ C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği	51
4.13. Co-B-F katalizörünün, 40 ⁰ C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği	51
4.14. Co-B-F katalizörünün, 50 ⁰ C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği	52
4.15. Co-B-F katalizörünün, 60 ⁰ C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği	52
4.16. Farklı sıcaklıklardaki Co-B-F katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği.....	53
4.17. Co-B-F katalizörünün, farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında ve normal ortamda hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması	54
4.18. Co-B-F katalizörünün n dereceye göre Arrhenius eşitliği	54
4.19. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün SEM görüntüleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	57
4.20. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün EDS grafiği (a), Normal Ortam.....	58
4.21. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün EDS grafiği (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	59
4.22. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün X-ışını grafikleri (a), Normal ortam (b), Mikrodalga ortamına tutulmuş hali	60
4.23. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri	60
4.24. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün FT-IR Spectrum grafikleri (a) Normal Ortam, (b) Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	61

4.25. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün çakıştırılmış FT-IR Spectrumu.....	62
4.26. Farklı NaOH konsantrasyonlarındaki Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (300°C, %2,5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti 25 mg katalizör 500 W, N ₂ Gazı varlığında)	63
4.27. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisinin hidrojen üretim hızları (30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti 25 mg katalizör 500 W, N ₂ varlığında).	64
4.28. Farklı gazların, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ortamında).	65
4.29. Farklı bekletme sürelerinin, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti 25 mg katalizör, 500 W, %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı varlığında)	65
4.30. Farklı mikrodalga güçlerinin, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 20 dakika bekletme süresi)	66
4.31. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti %2.5NaOH'in mikrodalga ve N ₂ gazı 20 dakika, 500 W).	67
4.32. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (300C, %2,5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti %2,5NaOH'in ve N ₂ gazı 20 dakika, 500W mikrodalga).....	68
4.33. Farklı sıcaklıklardaki, Co-B-P katalizörünün NaBH ₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH ₄ , 10 mL çözelti %2.5NaOH'in 25 mg katalizör mikrodalga ve N ₂ gazı 20 dakika, 500 W).....	69
4.34. Co-B-P katalizörünün, farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında ve normal ortamda Hidrojen Üretim Hızlarının Farklı Sıcaklıklarda Karşılaştırılması	69
4.35. Co-B-P katalizörünün, 30 ⁰ C 1. derece dayalı reaksiyon.....	69
4.36. Co-B-P katalizörünün, 40 ⁰ C 1. derece dayalı reaksiyon.....	70
4.37. Co-B-P katalizörünün, 50 ⁰ C 1. derece dayalı reaksiyon.....	70
4.38. Co-B-P katalizörünün, 60°C 1. derece dayalı reaksiyon	71
4.39. Farklı sıcaklıklardaki Co-B-P katalizörünün, 1. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği.	72
4.40. Co-B-P katalizörünün 1. dereceye göre Arrhenius eşitliği	73
4.41. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün SEM görüntüleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	73
4.42. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün EDS grafiği (a), Normal Ortam.....	75

4.43. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün EDS grafiği (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	75
4.44. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün X-ışını grafikleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali	76
4.45. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün çakıştırılmış X-ışını grafikleri	77
4.46. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün IR grafikleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali.....	77
4.47. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün çakıştırılmış IR grafikleri	78



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri	3
1.2. Dünya Boron Rezervleri (Milyon Ton)	3
1.3. Alkali Metal Bor hidrürlerin Özellikleri	7
1.4. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri	8
1.5. Sodyum borhidrürün termodinamik özellikleri [11]	9
1.6. Sodyum borhidrürün bazı çözücülerdeki çözünürlüğü [12]	9
1.7. Bazı Bileşiklerin Hidrojen Depolama Kapasiteleri [18].....	14
1.8. Sodyum borhidrürün pirolizi	16
1.9. Sulu NaBH ₄ çözeltilerindeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzlarının etkisi	17
1.10. Değişik bor hidrürlerin indirgeme güçleri [34]*.	19
1.11. Homojen katalizörlerle heterojen katalizörler arasındaki farklar	29
2.1. Farklı katalizörlerle elde edilen H ₂ üretim hızları [48].....	33
2.2. Bazı katalizörlerle elde edilen H ₂ üretim hızları	29
3.1. Katalizör üretimi ve hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesi için kurulan düzenekte kullanılan ekipmanların marka ve modelleri.....	40
3.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları	40
4.1. Hidrojen Üretim Hızlarının Farklı Sıcaklıklarda Karşılaştırılması.	55
5.1. Co-B-F ve Co-B-P katalizörlerinin NaBH ₄ hidrolizine Etkisinin Çeşitli katalizörle, Katalitik Aktifliklerinin karşılaştırılması.	778

SİMGELER DİZİNİ

Mpa	Mega Pascal
ΔG	Standart serbest enerji
ΔH	Entalpi
Ee	Etkinleşme Enerjisi
T _C	Kritik Sıcaklık

KISALTMALAR DİZİNİ

ID	Isı Değeri
PEM	Proton Exchange Membrane(Proton Değişim Zarı)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
BET	Yüzey ve Gözenek Karakterizasyon analiz ve ölçüm cihazı
THF	Tetrahidrofur
DMF	Dimetilformamid
HPMC	Hidroksi Propil Metil Selüloz
SBR	Styrene-Butadiene Rubber

1. GİRİŞ

Hidrojen çok çeşitli teknikler kullanılarak, kirletici madde ve sera gazları emisyonu yapmadan üretilmekte ve teknolojisi geliştikçe, üretim maliyetinin de diğer kaynaklarla rekabet edebilir seviyelere ulaşması hedeflenmektedir. Günümüzde hidrojen daha çok doğal gazdan katalitik dönüştürme yapılarak veya suyun hidroliz edilmesiyle üretilmektedir. Fakat bu yöntemler taşınabilir PEM yakıt hücreleri için yeterince hızlı ve esnek olamamaktadır. Bu sebeple, hızlı bir biçimde saf hidrojen sağlayabilen küçük ölçekli hidrojen üretici sistemleri önem kazanmaktadır.

Yeni bir bin yıla girerken hidrojenin yakın gelecekte ana enerji kaynağı olacağı tahmin edilmekte olup son zamanlarda çeşitli sanayi alanlarında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde hidrojen, çeşitli kaynaklardan üretilmekte ve farklı yöntemlerle depolanmaktadır. Enerji stoklarının muhafaza edilmesi, ekosistemin korunması ve yaşam kalitesinin yükseltilmesi ve enerji gereksinimlerinin karşılanması için teknolojiye en üst düzeyde faydalanmak gereklidir. Kullanılan motorlu taşıtlar, evde kullandığımız aletler ve enerji santralleri için yeterli ve çok yönlü bir teknolojiye ihtiyaç vardır. Ekosistemin degesine zarar vermeyecek ve zararları tersine çevirecek yeterince temiz bir teknoloji gereklidir. Bunlardan birisi de sodyum bor hidrürden hidrojen üretimidir. Bunun içinde ucuz ve kullanışlı katalizörlere ihtiyaç vardır.

Bor hidrürlerden en güvenilir ve kullanım açısından en kolay olanı NaBH_4 olup, H_2 'nin muhafaza edilmesi konusunda uygun bir kullanıma sahiptir. Buna rağmen ortamdaki neme karşı hassas ve kararsız olduğu bilinmektedir. Sodyum bor hidrür çözeltisi yüksek hidrojen (% 10.8) depolama kapasitesinden dolayı bir çok avantaja sahiptir [1,2]. Hidroliz süreci kararlı ve çevrecidir [3]. Daha da önemlisi elde edilen hidrojenin yarısının sodyum bor hidrürden diğer yarısının da sudan gelmesi oldukça önem arz etmektedir. Sodyum bor hidrürün hidrolizinden hidrojen üretimi Schlesinger [4] tarafından gerçekleştirildi. Reaksiyon aşağıda verildiği gibi gerçekleşmektedir.



Reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir. Ancak bazı katalizörlerin varlığında ya da elektriksel alan oluşturarak [5] reaksiyonun gerçekleşmesini hızlandırmak gerekir. Sodyum bor hidrürün hidrolizinde elde edilen hidrojen katalizörler önemli rol oynamaktadır. Co-B-TiO₂ [6], Ru [7-9], Pt [10,11], Pd [11,12], Ni-B [13], Co-B [15-19], Ni-Co-B [20], Co-Ni-P [20,21],

Co-Cu-B [22], Fe-B [20] gibi katalizörler sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılan katalizörlerdir. Ancak bunlardan bazılarının pahalı olması sebebiyle bunların arasında en iyi katalitik aktiviteye ve düşük maliyete sahip olan Co-B katalizörleri daha çok dikkat çekmektedir [16, 21, 23]. Bunun için bizim sentezleyeceğimiz katalizörlerin Co bazlı olması oldukça önem arz etmektedir. Bunun yanında bu katalizörleri sentezledikten sonra, son yıllarda kullanılmaya başlanılan mikrodalga sistemiyle de katalizörlerin katalitik etkisi artırılarak sodyum bor hidrürün hidrolizi gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmamızda bor rezervleri bakımından dünyanın sayılı ülkelerinden olan ülkemizde sodyum bor hidrürden hidrojen üretilmesi için ucuz katalizörlerin aktivitelerinin artırılarak hidrojen üretiminin daha ucuza mal edilmesi amaçlanmıştır. Sodyum bor hidrürden elde edilecek hidrojenin verimini ve kapasitesini etkileyen sıcaklık, Co-B-P ve Co-B-F gibi sodyum borhidrür üretiminde daha önce denenmemiş katalizör miktarları, sodyum bor hidrür konsantrasyonu gibi parametrelerin hidrojen üretimine etkileri belirlenip, yakıt pilleri için optimum şartların belirlenmesi ve diğer taraftan söz konusu katalizörlerin aktivitelerinin artırılması için mikrodalga ve soğuk plazma ortamına tabi tutulması da planlanmıştır.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Hidrojen

Atomik yapısı en basit olan hidrojen, evrenin oluşumu kuramında da belirtildiği üzere temel teşkil eder. Evrendeki hidrojen miktarı diğer maddelere göre kıyaslarsak %90'dan fazla olduğunu söylemek mümkündür. Yıldız ve güneşteki patlamalar ve oluşan tepkimelerle açığa çıkan enerji veya tepkime için gerekli enerjinin yakıtı da hidrojen olup evrenin temel enerji kaynağıdır. Periyodik cetvelde birinci element olan hidrojen H sembolüyle gösterilir. Hidrojen atomu +1 değerliklidir. Atom kütlesi 1.008 olan hidrojenin 1 elektronu bulunmaktadır. Buna da protyum denir. İki izotopu daha olan hidrojenin Hidrojenin iki izotopu daha vardır. Bunlar çok az miktarda bulunan deuteriyum (bir proton ve bir nötron) ve yapay yollarla elde edilen radyoaktif bir izotop olan trityumdur (bir proton ve iki nötron).

Hidrojen molekülü, birbirinden 0,75 Å uzaklıktaki iki hidrojen atomunun birleşmesinden oluşur. İki elektronunun da ortaklaşa kullanılmasıyla oluşan aradaki kimyasal bağın enerjisi çok yüksektir ve bu yüzden karlı bir yapıya sahiptir. Hidrojen, renksiz, kokusuz ve zehirli olmayan bir gazdır. Havaya göre en yoğun madde olup cisimler içerisinde en hafif olanıdır (Çizelge 1.1).

Bildiğimiz gibi metal hidratlar hidrojen kaynaklarını barındırır. Bunlar arasında hidrojen kaynakları bakımından muhafaza konusunda en güvenli olanları Boron bileşikleri olup depolama konusunda suyla birliğe %50’den fazla konsantrasyonlardaki çözeltilerine “sodyum borohidrür” denir. Bu konsantrasyonlarda alevlenmediği için yakıt deposu olarak kullanılabilir. Borohidrür zehirli değildir, toksin içermez, yanarken çevreye zarar vermez. Yandığında boraksa dönüşür. Dünyada en çok boronun üretildiği ülkemizde(Çizelge 1.2). en çok tinkal, kolemanit ve üleksit boron mineralleri üretilmektedir.

Çizelge 1.1. Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

	Hali	ρ , g/cm ³	AA	KN, K	Tc, K	DN, K	M, Kg/mol	ID, MJ/Nm ³
Hidrojen, NŞA	Ga	0.08 9	1.0	20.2	33.	14.	0.00	10.7 12.71
Deuteryum, 20.3 K	Sıv	70.8	2.0					
Trityum, 11 K	Kat	76.0	3.0					

Çizelge 1.2. Dünya Boron Rezervleri (Milyon Ton)

	Tespitli Rezerv	Tahmini Rezerv	Toplam Rezerv	Toplamdaki %	Yeterlilik, yıl
Türkiye	224	375	563	64	389
ABD	40	40	80	9	55
Kazakistan	14	1	15	2	10
Rusya	40	60	100	11	69
Çin	27	9	36	4	25
Şili	8	33	41	5	28
Bolivya	4	15	19	2	13
Peru	4	18	22	2	15
Arjantin	2	7	9	1	6

B₂O₃ miktarının yüksek olduğu mineraller endüstriyel bakımında en önemli minerallerdir. Ülkemizdeki mineraller bu yönden oldukça zengindir.

Hidrojen sülfürde de hidrojen miktarı oldukça fazladır. Karadeniz’de 60 m derinlikte 2.5-3.0 milyon tona yakın H₂S ‘ün varlığı tespit edilmiş olup bu büyük potansiyel, hidrojen yakıtı kaynağı olarak değerlendirilmeyi beklemektedir [24].

1.1.1.1. Hidrojen Enerjisi

Her ne kadar hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1820’lere kadar inmekte ise de bu düşüncenin gerçekleşmesi çok uzun yıllar almıştır. 1970’li yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı olarak düşünülmekte olup sadece roket yakıtı olarak kullanılmaktaydı. 1974 yılında hidrojen konusunda Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından “Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME)” düzenlenerek önemi vurgulanmıştır. Bu ve benzeri konferans ve toplantıların yayılması ve hidrojen enerjisi kullanımına ivme kazandırması açısından önem arz etmiştir. Bu toplantıda Uluslararası Hidrojen Enerji Birliği (IHEA) kurularak, çeşitli ülkelerden de ona yakın hidrojen enerjisi örgütünün kurulmasına katkı sağlamıştır [25].

Hidrojeni alternatif enerji olarak çekici kılan, kütle başına, metana göre 2.4 kat, petrole göre 2,8 kat ve kömüre göre 4,0 kat daha fazla enerjiyi yanma tepkimesiyle ortaya çıkarmasındandır. Hidrojenin en çok bilinen bileşiği sudur.

Hidrojen, uçak yakıtı olarak ilk defa ABD’de 1956 yılında denenmiştir. Ardından Sovyetler Birliği de 1988 yılında benzer denemeler yapmıştır. Son yıllarda hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otomobillere ve otobüslere de uygulanmıştır. Araçlarda hidrojenin yakıt olarak kullanılması sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hibrit şeklinde uygulanmaktadır. Halen uzay araştırmalarında yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır [25].

1.1.1.2. Hidrojen Üretimi

Geleceğin enerji taşıyıcısı olarak tanımlanan hidrojen birçok yöntemle üretilmektedir. Bu yöntemlerden biri enerji kaynağı olan NaBH₄’de hidrojeni depolama ve katalizör varlığında hızlı bir hidroliz tepkimesi gerçekleştirmesidir. Kaynaklarda katalizör geliştirilmesine yönelik çok fazla çalışma olmasına rağmen parametrik sistem çalışmaları oldukça azdır. NaBH₄’ün hidrolizinde katalizörlerin geliştirilmesi hidrojen üretim sistemleri üzerinde denenmesini gerekli kılmıştır. Prosini ve Gison cep telefonlarına güç sağlamak amacıyla geliştirdikleri yakıt pili için küçük bir hidrojen üretim sistemi tasarlamışlardır. Katı NaBH₄, su ve hidroklorik asit çözeltisi ile

gerçekleştirilen tepkimede 10 ml/dak hızında hidrojen üretilmiş, yakıt pilinde 720 Wh/kg performans sağlanmıştır. 2007’de yapılan çalışmada ise NaBH₄’ten H₂ üretim sisteminde %50 verimle çalışan 1 KW elektrik üretimi amaçlanmıştır. Reaktör olarak dolgulu yatak reaktör kullanılmıştır [26].

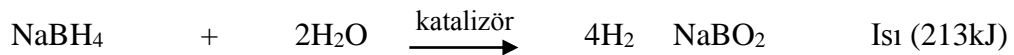
Kim ve arkadaşları , 400 W PEM yakıt pilini çalıştırmak için bir hidrojen üretim sistemi kurmuşlardır. Katalizör olarak Co_xB/Ni köpüğü kullanılmıştır. Hazırlanan sistemle hidrojen üretimi sağlanmıştır [27].

Reaktör tasarımındaki farklı arayışların son ürünleri ise kararlı NaBH₄ çözeltisi yerine katı NaBH₄ kullanan reaktörlerdir. Daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine stokiyometrik oranlarda su ve katı NaBH₄ kullanılarak ulaşılabileceği fikrinden yola çıkarak Gislou ve arkadaşları 3 farklı reaktör kullanarak en iyi reaktör geometrisi ve hidroliz süreci tasarlamışlardır. Toplam açığa çıkan hidrojen 20 saatte 0.1-0.3 L/dak olarak ölçülmüş ve yakıt pilinde 10-20 W enerji üretilmiştir [28].

1.1.1.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt hücrelerinin geliştirilmesine paralel olarak H₂ depolama ve üretim teknolojileri gelişmektedir. Yakıt hücrelerinin ihtiyaç duyduğu hidrojen, depolanabilir veya ihtiyaç duyulduğunda başka bir kaynaktan üretilebilir. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde depolanabileceği gibi fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrürler şeklinde de depolanmaya müsaittir.

Sodyum bor hidrürün hidrojen depolamada kullanılması, hidrür şeklinde depolama ile katı hallerde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi sodyum borhidrür bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir [7, 29, 30, 31, 32]. Bu sistemin en büyük avantajı H₂’nin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Bu sistemle hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırılmış olur. Yanıcı veya patlayıcı olmayan, reaktörde birikmesi durumunda dahi bir patlama riski olmayan NaBH₄ çözeltisinin uygun bir katalizör varlığında hidrolizi sonucunda suyun hidrojenlerinin de ayrılmasıyla toplam 4 mol H₂ gazı elde edilir.



Tepkime, ortamın sıcaklığına ve pH’ına bağlı olarak gerçekleşir. Ağırlık bazında tepkime çok verimlidir, çünkü yarısı NaBH₄’den ve yarısı sudan olmak üzere 4 mol H₂ açığa çıkar. Diğer bir deyişle, NaBH₄ kadar su da hidrojen için bir kaynaktır. Borohidrat çözeltisi hem H₂ taşıyıcısı

hem de depolayıcısıdır. Kullanma anında hidrojen üretmek için, NaBH_4 çözeltisinin katalizörle temasını sağlamak yeterlidir. Böylece çabuk ve kontrol edilebilir H_2 üretimi sağlanır. Katalitik sistemlerde hidrolizle hidrojen üretimi doğrudan olarak katalizörün yüzey alanına bağlıdır. Bu yöntemin en büyük avantajı kontrollü olarak hızla ve normal sıcaklıklarda (0°C 'de bile) mekanik bir sıkıştırma olmadan, su, asit veya ısı eklenmesine gerek olmadan hidrojen üretilebilmesidir. Tepkimenin hızının artırılması için kullanılan katalizörün cinsi ve yapısı bu teknoloji üzerine yapılan çalışmaların odak noktasını oluşturmaktadır. Bu konuda farklı gruplar çalışmalar sürdürmektedir. Bu grupların yaptığı çalışmalarda ve yayınlarda farklı katalizörler geliştirilmiş ve tepkime parametreleri incelenmiştir.

NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10.6 hidrojen içermektedir. H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça % 4.4-7.7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir. Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli engel, oluşan metaboratın tekrar NaBH_4 'e dönüştürülmesidir.

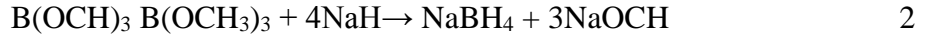
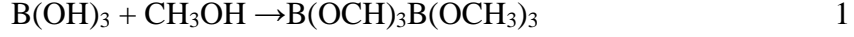
1.1.2. Sodyum Borhidrür

1.1.2.1. Sodyum Borhidrür Hakkında Genel Bilgiler

Borhidrürler hidrojen kaynağı olarak bilinir. Aynı zamanda birçok reaksiyonun cereyan etmesi borhidrürlü bileşiklerin sayesinde olmaktadır. En çok kullanım alanına sahip olan sodyum borhidrürdür (NaH_4B). İndirgeyici özelliğinden dolayı sodyum borhidrür, birçok bileşik ile reaksiyona girerek etken bir madde olarak bilinmektedir.

Sodyum bor hidrürün endüstride rutin olarak eldesi süreçlerinde boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), metalik sodyum ve hidrojen ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak elde edilen bir molekül sodyum bor hidrüre karşılık dört molekül sodyuma ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı üreticileri, sodyum borhidrürün üretim maliyetinin metalik sodyumun fiyatına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. U.S. Geological Survey izlenimlerine göre, ABD'de sodyum borhidrür üretiminde metalik sodyumun tamamına yakınının kullanıldığı bildirilmektedir [33].

Sodyum bor hidrür üretiminde en sık kullanılan ve üretim şartları yönünden en uygun olan yöntemler “Schlesinger Prosesi” ve Alman Bayer AG şirketinin uyguladığı yöntemlerdir. Schlesinger prosesine göre, aşağıdaki reaksiyonlar sonucu NaBH₄ üretimi yapılmaktadır.



(B(OH) ₃)	Borik Asit
(CH ₃ OH)	Metanol
(B(OCH ₃) ₃)	Trimetil Borat

Sodyumun büyük bir kısmı yan ürüne yani metokside dönüşmekte olup yöntemin uygulanabilirliğini düşürmektedir. Söz konusu kayıp ise yaklaşık olarak %75'tir [7]. Bu durumda maliyetin artması sodyum bor hidrürün bu yöntemle eldesini imkânsız kılmaktadır. 1 mol sodyum bor hidrüre karşılık 4 mol Na metali ihtiyacı duyulmaktadır. Metalik sodyum endüstride en çok sodyum bor hidrürün üretilmesinde kullanılmaktadır. Sodyum metali elektroliz yoluyla elde edilmektedir. ABD ve Avrupa'da üretilip satılmaktadır.

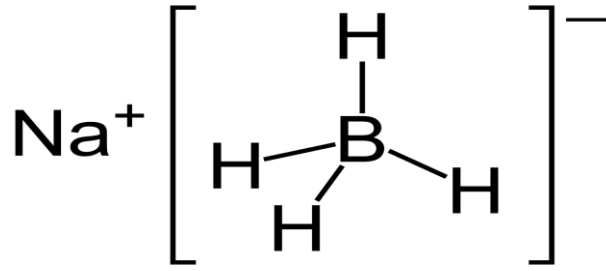
Hidrürler, kimya sanayinin geliştiği ülkelerde indirgeyiciler olarak kullanılmaktadır. Bunlardan sodyumborhidrür diğer hidrürlere göre daha ucuz olması, kirli suların temizlenmesinde ve ağartmada indirgeyici olarak kullanılması gibi özelliklerinden dolayı öne çıkmaktadır. Alkali metal borhidrürlerin özellikleri Çizelge 1.3'te gösterilmiştir. Borhidrürlerin en karalı olanları alkali metal bor hidrürler olup çizelgede verilmiştir. Sodyum borhidrür çok yüksek sıcaklıklarda bile oldukça karalı olup çok az bir bozunma göstermektedir.

Çizelge 1.3. Alkali Metal Bor hidrürlerin Özellikleri

Özellik	LiBH ₄	NaBH ₄	KBH ₄	RbBH ₄	CsBH ₄
Kaynama Noktası (°C)	268	505	585	-	-
Bozunma Sıcaklığı (°C)	380	315	584	600	600
Yoğunluk (g/cm ³)	0,68	1,03	1,17	1,71	1,71
Refraktif İndeks	-	1,547	1,490	1,487	1,498
Kristal Enerjisi (kJ/mol)	792,0	697,5	657	648	630,1
AH ⁰ (kJ/mol)	-184	-183	-243	-246	-264

1.1.2.2. Sodyum Borhidrürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alkali borhidrürler metal iyonlarının tetrahedral borhidrür iyonlarıyla çevrili olduğu kristal yapıda katılardır. LiBH₄ hariç NaCl tipi bir kafes yapısına sahiptir. Titreşim spektrumu çalışmaları sodyum bor hidrürün CH₄ veya NH₄⁺'dan daha zayıf bağlandığını göstermektedir. NMR spektrumu çalışmaları, BH₄⁻ iyonunun simetrik yapısına işaret etmektedir (Şekil 1.1). Sulu çözeltilerde BH₄⁻ iyonunun oluşum ısısı 12.4 kkal/mol olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. NaBH₄ yapısı

Kuru havada kararlı olan ve nemle yavaş bir şekilde reaksiyona giren sodyum borhidrür (sodyum tetrahidroborat, NaBH₄), kristal yapıda beyaz bir katıdır. Yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri Çizelge 1.4'te, termodinamik özellikleri ise Çizelge 1.5'te verilmektedir [34].

Çizelge 1.4. Sodyum borhidrürün bazı fiziksel özellikleri

Özellik	
Molekül ağırlığı, g/mol	37.89
Yoğunluk, g/cm ³	1.074
Na-B mesafesi, Å	3.082
Lattice enerjisi, kkal/mol	168
Ergime noktası, °C	400 (bozunur) 505 (1 MPa H ₂ atmosferinde)
Kırılma indisi	1.547

Çizelge 1.5. Sodyum borhidrürün termodinamik özellikleri [34]

Özellik	NaBH ₄ kristal	NaBH ₄ .2H ₂ O kristal
AHf, kkal/mol	-45,65	-188,23
AFf, kkal/mol	-30,22	-145,19
So, kal/mol-deg	24,26	43,1
Cpo, kal/mol-K	20,72	

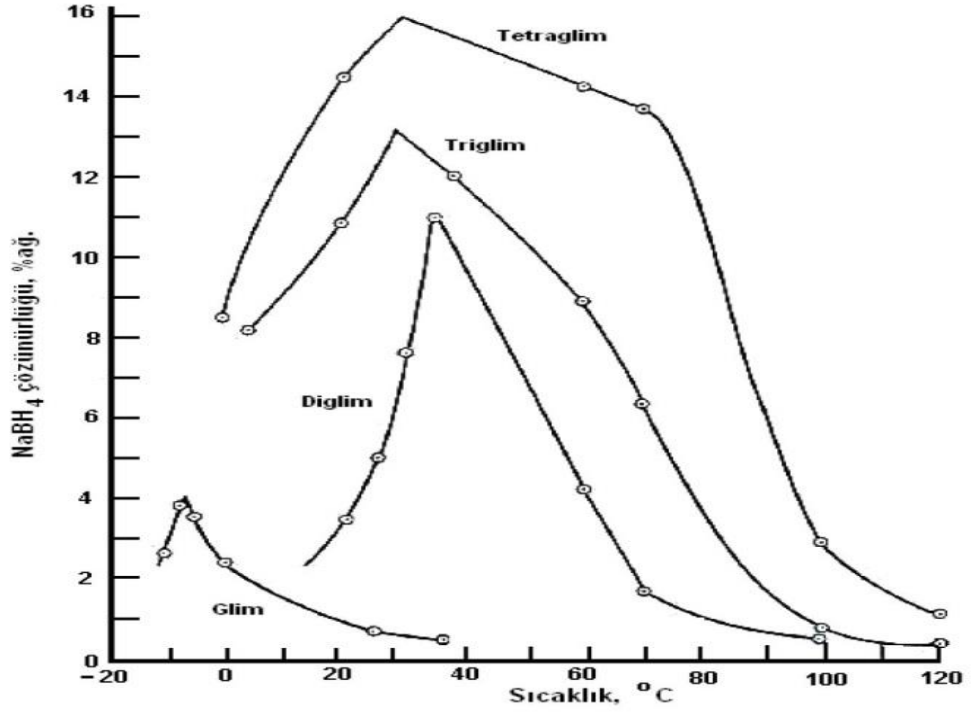
İyonik yapıdaki sodyum borhidrür polar çözücülerde kolay çözünür. Sodyum bor hidrürün glikol eterler içindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Şekil 1.2’de verilmektedir. Bu çözeltiler elektriksel olarak iletkenidir. Çözünürlüğün sıcaklıkla hız değişimi bu çözeltilerin yeniden kristallendirmede kullanılmasıyla sodyum borhidrürün saflaştırılabileceğini göstermektedir.

Çizelge 1.6. Sodyum borhidrürün bazı çözücülerdeki çözünürlüğü [35]

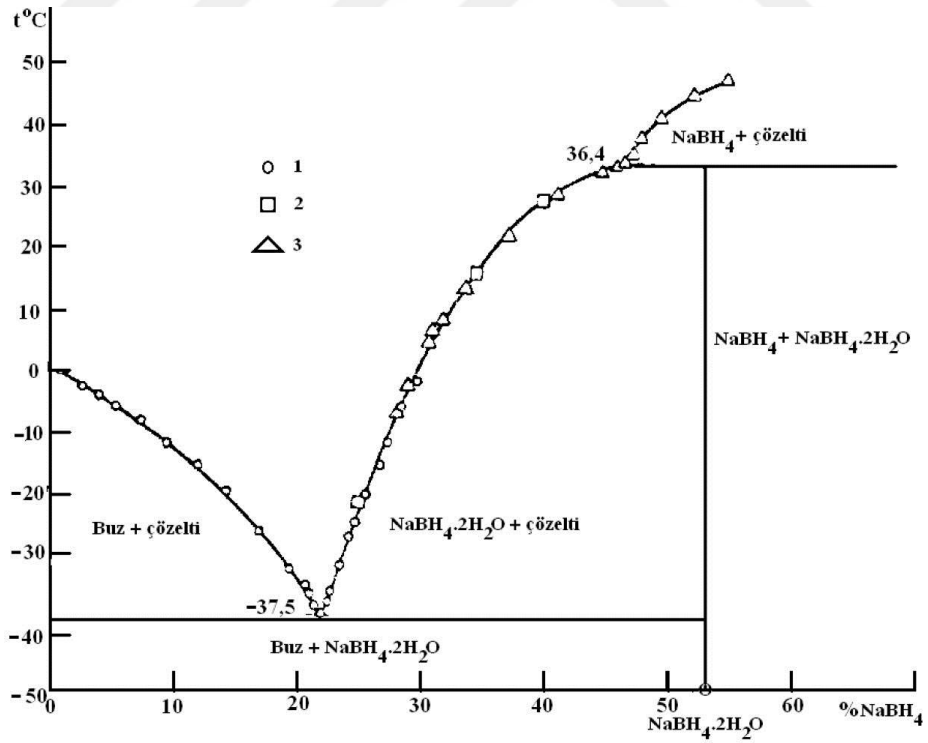
Çözücü	Çözücünün kaynama noktası [°C]	Çözünme sıcaklığı [°C]	Çözünürlük [g/100 g çözücü]
Su	100.0	25	55
Metanol	67.7	20*	16.4
Etanol	78.5	20*	4.0
İzopropil amin	34.0	28	6.0
Dietileter	36.0		Çözünmez
THF	65.0	20	0.1
Diglim	162	25	5.5
Toluen	111		Çözünmez
Amonyak	-33.3	25	104
DMF	153	25**	18.0

* Bozunur ** Otokatalitik patlayıcı bozunma

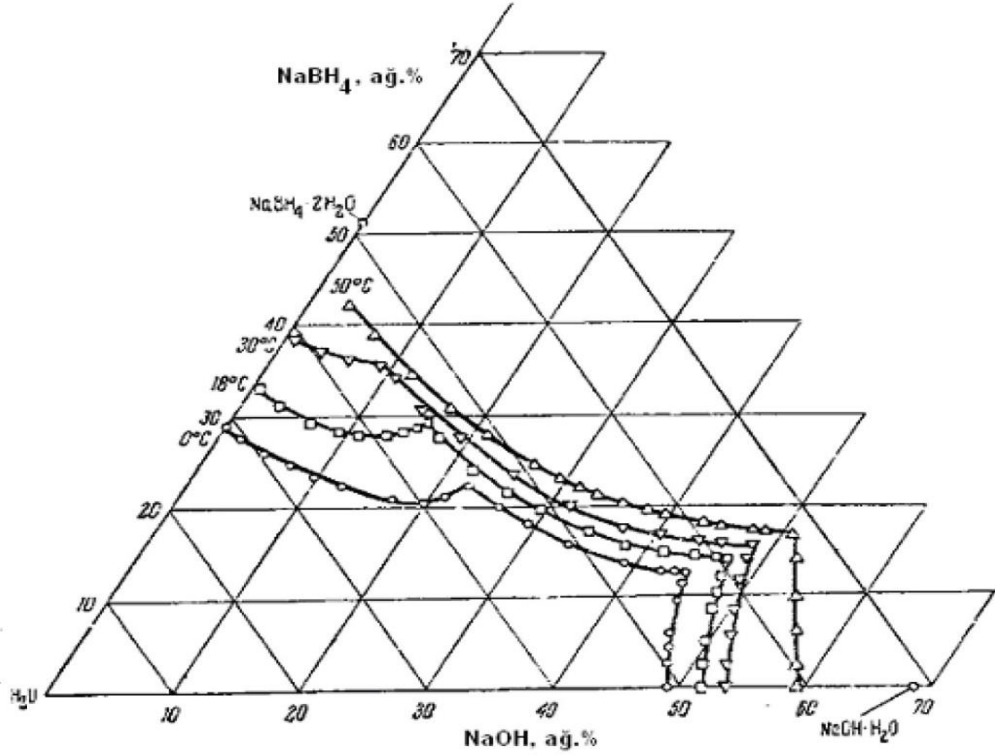
Sodyum borhidrür sulu çözeltilerinden dihidrat ve susuz olarak kristallenir. Dihidratın çözünme ısısı -4.07 kkal/mol, susuz sodyum borhidrürün ise -775 kal/mol olarak ölçülmüştür. Sodyum bor hidrürün sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Şekil 1.3’te, NaBH₄-NaOH-H₂O üçlü sisteminde çözünürlük izotermi Şekil 1.4’te verilmektedir.



Şekil 1.2. Sodyum borhidrürün glkol eterlerde çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi [34]



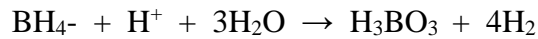
Şekil 1.3. NaBH₄-H₂O sistemi [36]



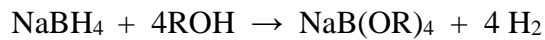
Şekil 1.4. NaBH₄-NaOH-H₂O sistemi [36]

Katı dihidrat üzerindeki su buharı basıncından dihidrat serbest oluşum enerjisi - 145.18 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Dihidrat 23°C'de 5.3 mm su buharı basıncına sahiptir. Suyun 23°C'de su buharı basıncı 21 mm Hg olduğundan eğer havanın bağıl nemi % 25'in üstünde ise sodyum borhidrür havadan nem çeker.

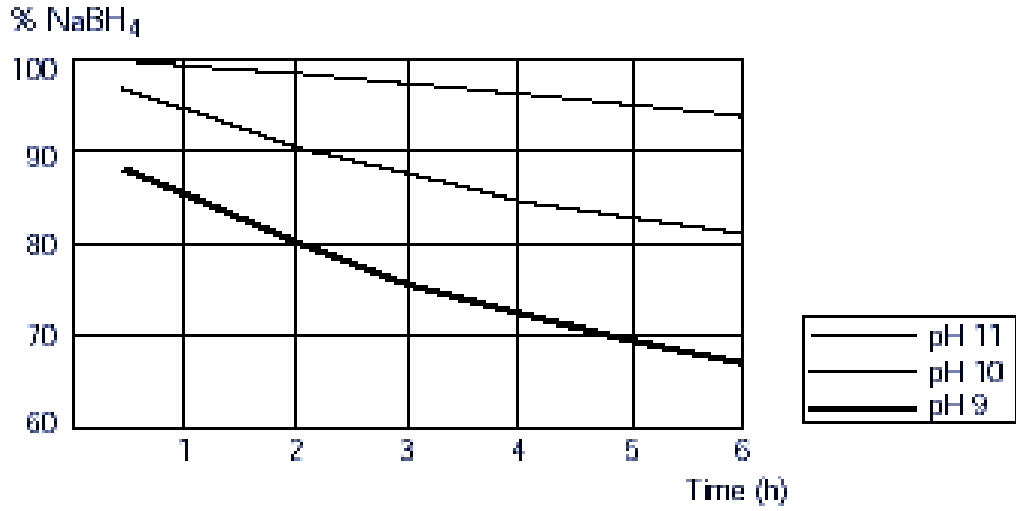
Susuz sodyum borhidrür çıplak alevle yakıldığında yanar. Kapalı ve hava sızdırmaz kaplarda yıllarca bozunmadan saklanır. Havanın nemini çeken susuz sodyum borhidrür önce sodyum borhidrür dihidrat NaBH₄·2H₂O oluşturur ki bu metaborat ve hidrojene bozunur. Bozunma asitle, sıcaklıkla ve katalizör varlığında hızlanır (Şekil 1.5, 1.6).



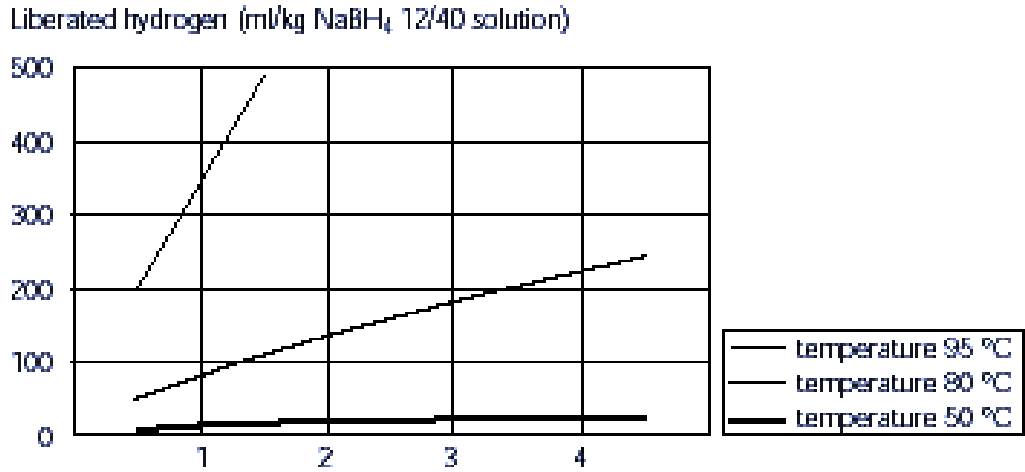
Düşük alkoller ve aminler gibi protik çözücülerde çözücü ile reaksiyona girer ve hidrojen açığa çıkar.



Bir saatte metanolde 0°C’ de % 80, etanolde 60°C’ de % 6 bozunur, ancak 2- propanol ve tert-bütanolde oda sıcaklığında kararlıdır. Sulu çözeltideki sodyum borhidrür derişimi arttıkça çözeltinin kararlılığı artar; bir saatte 24°C’ de 0.01 M çözeltisi (pH = 9.56) % 15 bozunurken, 0.1 M çözeltisi (pH = 10.05) sadece % 5 oranında bozunur. Kuvvetli bazların (NaOH gibi) ilavesi çözeltilerini kararlı hale getirir ve bozunmadan saklanmasına olanak sağlar (Şekil 1.5, 1.6).



Şekil 1.5. Bir molar sodyum borhidrür sulu çözeltisinin kararlılığının pH ile değişimi [37]



Şekil 1.6. % 12/40 NaBH₄-NaOH çözeltisinin bozunmasının sıcaklıkla değişimi [37]

1.1.2.3. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları

Sodyum bor hidrürün en önemli kullanım avantajlarından birisi fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından zararlı olmamasıdır. İtten yanmalı hidrojenle çalışan araçlarda depolama ve suyu kullanarak hidrojenini açığa çıkarma gibi özelliklerinin yanı sıra yakıt pilleri için dehidrojen kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hidrojeni depolama özelliğinden dolayı taşınmasını da kolaylaştırmaktadır. Kimyasal uygulamalarda iyi bir indirgeyici olarak da kullanılmaktadır. Endüstriyel atıkların temizlenmesi ve zararlı peroksit ve karbonillerin atılması için de kullanılmaktadır. Sodyum Bor Hidrürün genel olarak başlıca kullanım alanları:

- ✓ Füze yakıtlarında katkı malzemesi olarak,
- ✓ Roketlerde ve Jet motorlarında yüksek saflıkta hidrojen kaynağı olarak,
- ✓ Katı roket yakıtlarında vb.
- ✓ Kâğıt, tekstil ve deri sanayilerinde,
- ✓ Seramik, porselen ve cam sanayilerinde,
- ✓ İlaç ve kozmetik sanayilerinde,
- ✓ Yüksek saflıkla organik bileşiklerin üretiminde vb.
- ✓ Hidrojen ve yakıt pilleri teknolojilerinin hızla gelişmesi nedeniyle Sodyum Bor Hidrürün yakın bir zamanda enerji depolayıcı yakıt olarak en geniş kullanım alanına kavuşma potansiyeli yüksektir.

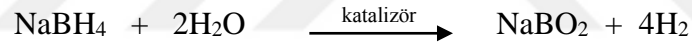
1.1.2.4. Hidrojen Tüketen Sistemlerde Sodyum Borhidrürün Kullanılması

Sodyum bor hidrür bileşiği hidrojeni depolama özelliğinden dolayı hidrojeni kolay yoldan bir yerden başka bir yere taşımayı kolaylaştırdığı gibi yakıt olarak kullanmayı kolaylaştırmıştır. Kimyada önemli indirgeyicilerden biri olarak kullanılması, sodyum bor hidrürün özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olmasını sağlamıştır. Örneğin, hidrojen depolayan bir çok bileşiğe göre NaBH_4 ağırlıkça daha fazla (%10.6) hidrojen içermektedir (Çizelge 1.7).

Çizelge 1.7. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri [38]

Malzeme	Hidrojen(atom*1022/ cm ³) Hj tom*1022/cm3)	Hidrojen Miktarı (%Ağırlıkça)
Gaz H ₂ (200 bar)	0,99	100
Sıvı H ₂ (-253°C)	4,2	100
Katı H ₂ (-269°C)	5,3	100
MgH ₂	6,5	7,6
Mg ₂ NiH ₄	5,9	3,6
FeTiH ₂	6,0	1,89
LaNi ₅ H ₆	5,5	1,37
NaBH ₄	6,8	10,60

Sodyum borhidrür ile suyun reaksiyonu ekzotermik olup açığa çıkan hidrojen miktarı ağırlıkça %10,6'dır.



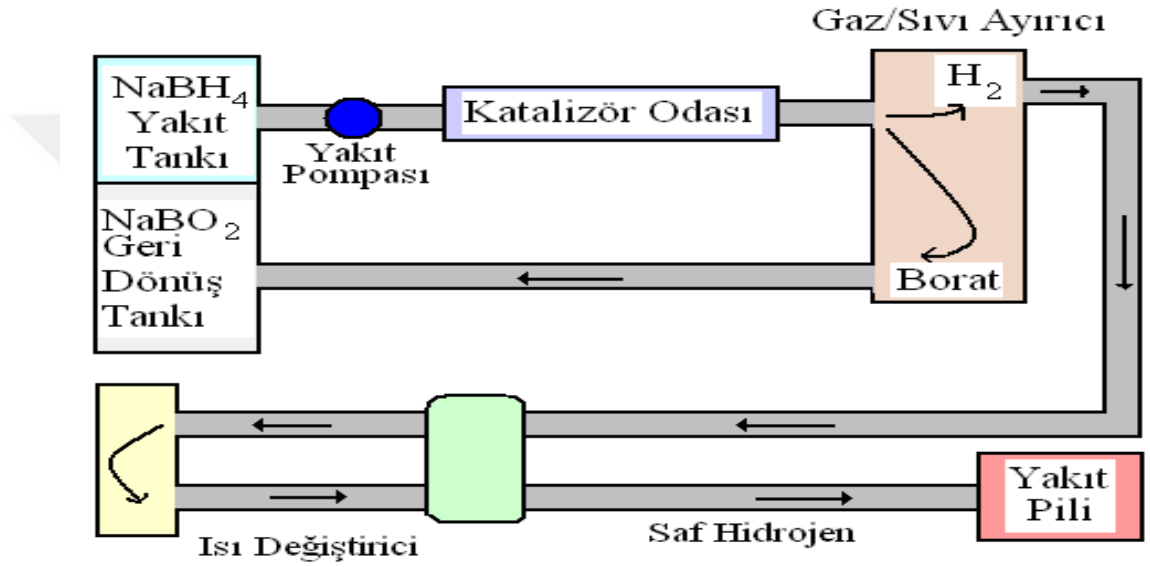
Oda sıcaklığında sodyum bor hidrürün çözeltisine, bir katalizör (rutenyum, cobalt, platin vb.) ilave edildiğinde tepkimede olduğu gibi toplam 4 mol hidrojen gazının açığa çıktığı ve ekzotermik bir reaksiyonun meydana geldiği görülmektedir. Tepkimede 4 mol hidrojen sodyum bor hidrürden 4 mol Hidrojen ise sudan gelmektedir. Açığa çıkan hidrojenin nemlidir, bir dönüştürücü sayesinde nem oranı düşürülebilir. Hidrojenin tüketildiği sistemlerde sodyum borhidrür kullanmanın faydaları ve bazı avantajları vardır, bunlar;

- ✓ Tepkimenin kontrol kolay ve masrafsızdır. İçinden katalizör alındığında tepkime çok yavaş ilerler.
- ✓ Tepkime normal şartlar altında cereyan eder. Dışarıdan enerjiye ihtiyaç duymaz.
- ✓ Hidrojen eldesi için diğer yöntemleri kullanmaya gerek yok çünkü işlemi basit ve maliyeti düşüktür.
- ✓ Yakıt pillerinde gaz basıncının düşük olması gerekmekte, bunun için sodyum bor hidrür kullanılarak hidrojen üretmek diğer yöntemlere göre daha uygundur.

- ✓ Sistemin sıcaklığı artırılırsa meydana gelen su buharı hidrojenle karıştığından PEM yakıt pillerine pozitif katkı sağlamaktadır.
- ✓ Tepkimede hidrojen üretim işlemi yavaştır ve sistem kararlıdır.

NaBO_2 yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir. Bu döngü için ufak bir değişiklik yapmak yeterlidir. Böylece içten yanmalı motorlarda üretilecek hidrojen gazı kullanılabilir.

Yakıt sistemleri için(içten yanmalı motorlarda) sodyum borhidrür kullanarak hidrojen üretimini gösteren döngü Şekil 1.7'de açıklayıcı bir biçimde gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Yakıt sistemlerinde sodyum borhidrürün kullanımı

Millenium Cell şirketince “Hydrogen on Demand” olarak kabul edilen düzenekte, Şekil 1.7’de de gösterildiği gibi yakıt tankındaki NaBH_4 çözeltisi, katalizör(rutenyum, platin, kobalt vb.) yardımıyla hidrojeni gaz fazına geçirerek pompa yardımıyla başka bir tanka itilen nemli H_2 gazı ve metaborat yakıt olarak kullanılacak bölmeye itilmektedir. Tepkime sonucu açığa çıkan ancak ve NaBO_2 çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı bölmeye gönderilmektedir. Sodyum metaborat çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf hidrojen gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, sodyum metaborat çözeltisi ise yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır. Buradan da anlaşılacağı gibi sodyum borhidrür bileşiğindeki bor, hiçbir şekilde tepkimeye girmemekte bundan dolayı da

miktarında herhangi bir azalma olmamakta sadece yapıda bulunan hidrojen gaz fazına geçmektedir.

1.1.2.5. Kimyasal Reaksiyonları

a) **Piroliz:** Sodyum borhidrürün farklı ortamlardaki pirolizi Çizelge 1.8’de verilmektedir. Moleküler hidrojenle değişim sadece yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Piroliz ortamına %1-2 borik asit ilavesi 400°C’deki bozunma üzerine ihmal edilebilir etki gösterirken, %50 bor oksit ilavesi hızı yavaşça artırır [34].

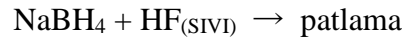
Çizelge 1.8. Sodyum borhidrürün pirolizi

Ortam	Ağırlık değişimi sıcaklıkları, °C		Uçucu olmayan ürün
	İlk sıcaklık	Tamamlanma	
Hava	294	420	NaBO ₂
N ₂	503	-	Na, B*
H ₂	512	620	Na, B

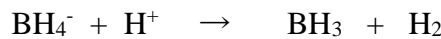
* Değişik bileşimlerde siyah, suda kısmen çözülen ve gaz çıkışı olan katı.

b) **Hidrojenle Değişim:** Sodyum borhidrürün 350°C’de döteryumla reaksiyona girip dötroboraat oluşturduğu bulunmuştur.

c) **Protoliz:** Hidrojen halojenürlerle, hidrojen halkojenür’lerle bunların türevleriyle ve diğer proton donörlerle oluşur. Hidrojen, halojenürlerle

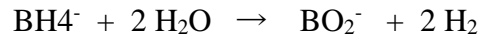


Bilyeli değirmende kuru olarak veya diglim içinde HCl ile öğütülerek, klorbenzen süspansiyonundaki sodyum borhidrüre dikkatli sülfürik asit ilavesiyle, eteral çözücünde hidrojen klorür veya sülfürik asit işlemleriyle diboran oluşur.



Asitlerle olan bu reaksiyon olefinler varlığında olefin hidroboranlanır ve trialkil boran oluşur. Kuvvetli asitlerle (derişik sülfürik asit, fosforik asit veya metasülfonik asit) veya Lewis asitleriyle çok toksik ve yanıcı olan diboran (B₂H₆) açığa çıkar.

d) Hidroliz: Sodyum borhidrür pH>9 olan sulu çözeltilerinde kararlıdır. Daha az alkali çözeltilerde hidrolizlenir. NaBD₄ normal sodyum borhidrüre göre daha hızlı hidrolizlenir [34].



pH = 3.8⁻¹⁴'de hidroliz hızı:

$$-d[\text{BH}_4^-]/dt = k_1 [\text{H}^+][\text{BH}_4^-] + k_2 [\text{BH}_4^-]$$

$$k_1 = 2,18 \times 10^{11} T [\exp(-4000/T)] \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$$

$$k_2 = 1,72 \times 10^7 T [\exp(-10380/T)] \text{ dak}^{-1}$$

Pek çok geçiş metali tozu (Ni, Co, Fe, Cu vb.) sodyum borhidrür hidrolizine katalizör etkisi gösterir. Schlesinger ve arkadaşları [34] bazı metal tuzlarının sodyum borhidrür hidrolizini katalizlediğini bulmuşlardır (Çizelge 1.9).

Çizelge 1.9. Sulu NaBH₄ çözeltilerindeki kullanılabilir hidrojenin yarılanma ömrüne çeşitli metal tuzlarının etkisi

Bileşik	Yarılanma ömrü, dakika
FeCl ₂	38
CoCl ₂	9
NiCl ₂	18
RuCl ₂	0,3
RhCl ₂	0,3
PdCl ₂	180
OsO ₄	18,5
IrCl ₄	28
H ₂ PtCl ₆	1

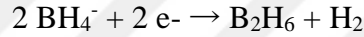
Kobalt ve nikel tuzları özellikle önemlidir. Bu bileşiklerin borürlerinin (Co₂B ve Ni₂B) oluşumunun etkili olduğu düşünülmektedir. Bor oksit, metal tuzlarına göre daha düşük hızda etkiler dolayısıyla köpürme daha azdır. Platin grubu metaller ince toz halinde hidrolizi hızlı bir şekilde katalizler.

e) Alkol ve merkaptanlarla reaksiyonları: Alkollerle alkoksiborat (merkaptanlarla alkiltiyoborat) ve hidrojen verirler. Reaksiyon hızı borhidrüre bağlı ana katyonun yani sodyumun asitlik derecesine bağlıdır. Değiştirilen hidrojen sayısı alkolün ana gövdesine bağlıdır. Metanol ile sıcaklık artınca bozunur. Alkali ilavesi kararlılığı artırır. 25°C’de reaksiyon hızı aşağıdaki gibi verilmiştir [34].

$$-d[\text{BH}_4]/dt = 1,67 \times 10^7 [\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{BH}_4^-] + 1,1 \times 10^{-7} [\text{BH}_4^-][\text{CH}_3\text{OH}] \text{ mol litre s}^{-1}$$

Dietilen glikol dimetileter içinde fenolle, H₂ ve sodyum fenoksitrihidroborat verir.

f) Oksidasyon: Alkali metal borhidrürün anodik oksidasyonu sonucu aşağıdaki bağıntı uyarınca diborani verir.

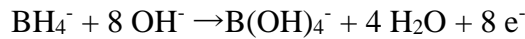


g) Metatez:



Bu özellikten yararlanılarak pek çok metal hidrür sodyum borhidrürden başlayarak hazırlanabilir.

h) Organik bileşiklerin indirgenmesi: Sodyum borhidrür çok kuvvetli bir indirgendir ve redoks potansiyeli pH = 14’de 1.24 V’ dur.



Çok sayıda katyon ve anyonu indirger, iyonun karakterine ve koşullara bağlı olarak çeşitli ürünler verir:

- ✓ Metal iyonunun değerliğini düşürür (Fe(III)→Fe(II)).
- ✓ Metal iyonunu metale indirger (platin grubu metallerin tamamı, kadmiyum, cıva, kurşun, gümüş ve altın).
- ✓ Metalik borür oluşturur (CrB₂, Co₂B, Ni₂B).
- ✓ Hidrür oluşturur (GeH₄, SnH₄, AsH₃, BiH₃).
- ✓ Kükürt dioksit veya sodyum hidrojen sülfiti ditiyonite dönüştürür.

- ✓ Aldehitleri, ketonları, asit klorürleri ve iminleri ester, epoksi, amid, nitril ve nitro grupları varlığında indirger (Çizelge 2.8).

Bu özelliğiyle, soy metallerin geri kazanılmasında, sudan toksik metallerin giderilmesinde, çok ince metal tozlarının hazırlanmasında, metal veya metal olmayan taşıyıcılara elektriksiz metal ve metal borür kaplamada ve ditiyonit oluşturarak kağıt hamurunun ağartılmasında kullanılır. Çeşitli katkılarla indirgeme gücünün değiştirilmesiyle ilgili pek çok çalışma yapılmaktadır. Sodyum borhidrür diğer borhidrürlerin üretiminde (Li, K, Ca, Zn, NR4 vb.) başlangıç maddesidir [39].

Çizelge 1.10. Değişik bor hidrürlerin indirgeme güçleri [34]*

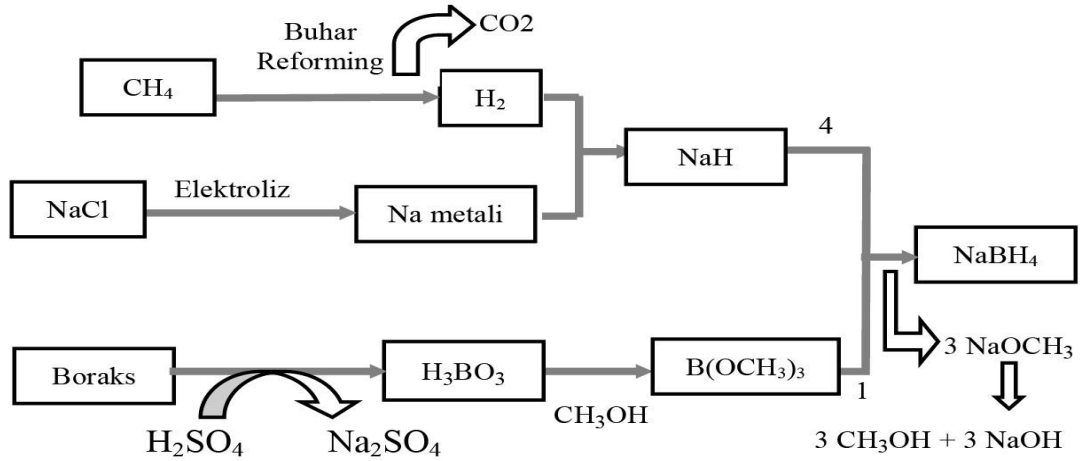
Bileşik	NaBH ₄	NaBH ₄ +AlCl ₃	NaBH ₄ +LiBr	B ₂ H ₆
Asitler	-	++	-	++
Asit klorürler	++	++	++	-
Anhidritler		++		
Disülfürler		++		
Epoksiler	++	++		
Esterler	-	++	+	+
Ketonlar	++	++	++	++
Nitriller		++		++
Nitro bileşikleri	-	-	-	-
Olefinler	-	++		
Tuzlar	-	-	-	-
Sulfonil klorürler		++		

* 25-75°C. ++ hızlı reaksiyon, + orta hızda reaksiyon, - çok yavaş veya ihmal edilebilir reaksiyon.

1.1.2.6. NaBH₄ Üretim Yöntemleri

a) Schlesinger Prosesi: Sodyum Bor Hidrür sentezi için ilk defa, bor kaynağı olarak trimetil borat (B(OCH₃)₃) bileşiği bu yöntemde kullanılmıştır [4]. Şekil 1.8'de de görüldüğü üzere sodyum bor hidrür birçok basamaktan geçerek elde edilmektedir. Bu prosesin birinci ve ikinci aşamalarında Sodyum metaliyle hidrojen gazı da üretilmektedir. Sodyum metali hidrojenle reaksiyona girerek sodyum hidrür bileşiği oluşmaktadır. Borakstan trimetil borat eldesi ise bir sonraki adımda gerçekleşmektedir [40]. Sürecin en son adımında ise 4 molekül sodyum hidrür, 1

molekül trimetil boratla reaksiyona girerek Sodyum Bor Hidrür ve sodyum metoksit (NaOCH_3) meydana gelmektedir. Schlesinger Prosesi'nde, verim %25'e kadar düşmektedir. Reaksiyona 4 mol sodyum metali girdiği halde 1 mol sodyum bor hidrür oluşmaktadır. Schlesinger Prosesi'nde hem verim düşük hem de basamak sayısı fazla olan reaksiyonların olması uygulamayı sınırlı ve pahalı hale getirmektedir [33].



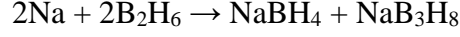
Şekil 1.8. Schlesinger Prosesi akım şeması [41]

b) Bayer Prosesi: Hidrojen ortamında boraks, kuvars ve metalik Na ile NaBH_4 üretimi Bayer Süreci olarak nitelendirilmektedir. Sodyum Bor Hidrür üretim maliyetini düşürmek amacıyla Schlesinger Prosesi'ne alternatif olarak geliştirilen bu proste bor kaynağı olarak susuz boraks kullanılmaktadır. Bayer Prosesinin birinci basamağında sodyum borosilikat camı üretilmekte olup; yüksek sıcaklıkta susuz boraks ve kuvarsın tepkimesiyle oluşmaktadır. Soğutulup öğütülen sodyum borosilikat, 3 atmosfer hidrojen basıncında sıvı hidrokarbon ortamında ve 723-773 °K sıcaklıkta sodyum ile tepkimeye girerek bir karışım elde edilmektedir. Reaksiyonlar sonucu meydana gelen karışımdaki sodyum bor hidrür amonyak çözeltisine konulmaktadır [42].

Bu proste de 1 molekül sodyum bor hidrür üretmek için 4 molekül sodyum metaline ihtiyaç duyulması Bayer Prosesi'nin ekonomik olmaktan uzak olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın çok yüksek olması ayrı bir dezavantaj teşkil etmekte olup ayırma işlemini masraflı ve zor kılmaktadır [33].

c) Diğer Üretim Yöntemleri

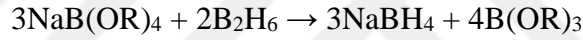
1) Borlu ve Hidrojenli Bileşiklerin Kullanıldığı Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri: Sodyum bor hidrür aşağıda belirtilen reaksiyona göre B₂H₆ (diboran) ve sodyum metalinin dietileter içinde bir gün süreyle bekletilmesi sonucu oluşmaktadır.



B₂H₆ ve NaOH çözeltisi reaksiyonuyla sodyum borhidrür ve sodyum metaborat elde edilebilmektedir, açığa bir miktar da su çıkar [34].



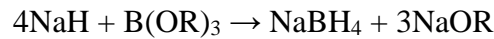
Sodyum bor hidrür aşağıdaki reaksiyon zincirinde de elde edilmektedir.



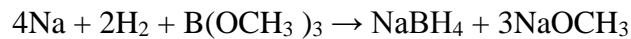
NaOR: Sodyum alkoksit

3NaB(OR)₄: tetrametoksiborat

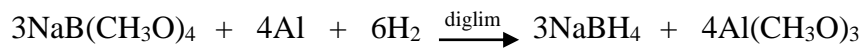
2) Bor Trimetil Esterleri ve Alkoxi Bor Bileşikleri Kullanılarak Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri: Basınçlı su buharı ile doymuş bir ortamda 121 santigrat derece sıcaklıkta 15-20 dakikada sterilizasyon ile sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



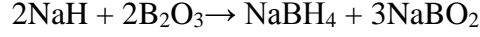
Metil boratın (B(OCH₃)₃) kullanılması borhidrürlerin alkali metal hidrürlerden ve alkali boratlardan üretiminde verimi çok düşürür. Bu nedenle avantajlı bir yöntem değildir [34].



Aktif alüminyum metali üzerinde sodyum tetrametoksi borat (3NaB(OCH₃)₄) hidrojen ile indirgenerek sodyum borhidrür üretilebilmektedir.



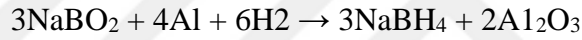
3) Boksit ve Borlu Bileşiklerin Kullanıldığı Yöntemler: Tanecik hacmi 45 mikron olan bor oksit, sodyum metali ve hidrojen bilyalı değirmende aşağıda belirtilen reaksiyona göre sodyum bor hidrür elde edilmiştir [43].



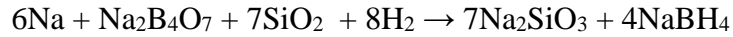
Toprak alkali hidrürler sodyum metaborat veya boroksiti etkileyerek indirgemesiyle metal oksitler ve sodyumborhidrür elde edilmektedir.



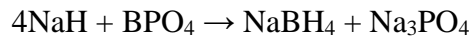
100 atmosferlik hidrojen basıncında Sodyum metaborat, alüminyum veya silis kullanılarak sodyum borhidrüre dönüştürülebilmektedir.



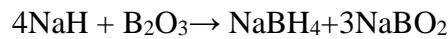
Silisyumdioksit varlığında borakstan yüksek sıcaklıklarda(100°C) sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



Sodyum hidrür ve bor fosfat kullanılarak sodyum borhidrür elde edilebilmektedir [34].

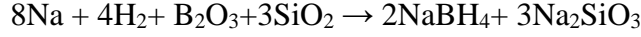


Sodyum hidrür ve boroksit yüksek sıcaklıklarda(300-350°C) 1 ile 2 gün süre ile bilyalı değirmende öğütülerek aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi sodyum borhidrür elde edilebilmektedir.



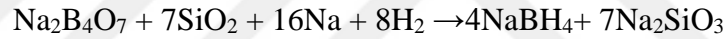
Bu yöntemde verim %60 gibi düşük bir değerdir. Ortamın yüksek sıcaklık gerektirmesi ve reaksiyonun tamamen havadan arındırılmış steril ortamda yapılması ayrı bir maliyeti de beraberinde getirmektedir [44].

350-450°C arasında yüksek sıcaklıkta üretimi yapılan başka bir sodyum bor hidrür eldesi yöntemi, yüksek hidrojen basıncı(100 atm) altında karıştırılarak yapılır.



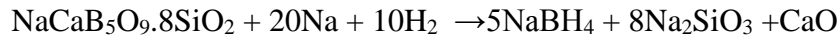
Bu tepkime mekanizması iki adımdan oluşmaktadır. Birinci basamakta, sodyum (Na) ve bor oksit (B_2O_3) bir otoklavda 300°C'lik sıcaklıkta 4 atm hidrojen basıncında 2.5 saat süre ile karıştırılarak, NaH - B_2O_3 karışımı elde edilir. İkinci basamakta bu karışım deniz kumu ile önceki basamaktaki sıcaklıktan daha yüksek olan 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süreyle yine bir otoklavda reaksiyonda sokularak sodyum borhidrür elde edilmektedir [45].

Bu proste susuz boraks($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanılmakta olup reaksiyon, sıvı hidrokarbon ortamında gerçekleşmektedir. Hidrokarbon ortamı reaksiyon sırasında oluşabilecek kekleşmeyi önlemektedir. Ayrıca sabit sıcaklıkta kalmasını sağlayarak daha iyi kontrolü sağlamaktadır.



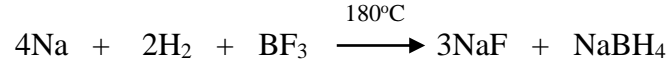
Reaksiyon, 400-500°C sıcaklık arasında, 3-40 atm basınç arasında ve 2-4 saat süre ile yapılmaktadır. Reaksiyon verimi Na (veya NaH), susuz boraks ve SiO_2 'nin toz boyutlarda öğütülmesine bağlı olarak artmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda verim yaklaşık %88 olmakta iken, yaklaşık %96 saflıkta NaBH_4 elde edilmektedir. Bu yöntemin, Almanya'da Bayer firması tarafından kullanıldığı bildirilmektedir [34].

Susuz boraks deniz kumu ile 1000-1100°C aralığındaki sıcaklıkta bir refrakter pota içerisinde 6 saat süre ile reaksiyona sokulup soğutulmaktadır.

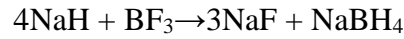


Elde edilen borosilikat camı sodyum ile 450-500°C arasında 4 atm hidrojen basıncı altında ve 4 saat süre ile bir otoklavda tepkimeye sokulmakta, elde edilen NaBH_4 sıvı amonyakla ayrılmaktadır [46].

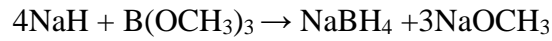
4) Borhalojenürler kullanılarak Sodyum Borhidrür Üretimi: Metalik sodyumu atomlarına ayırarak hidrojen ve bortriflorür içine püskürtülür. Bu sonucunda sodyum bor hidrür elde edilebilmektedir [47].



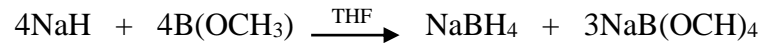
Bilyalı bir değirmene kekleşmeyi önlemek için sodyum hidrür ve gaz halde bortriflorür ilave edilerek meydana gelen reaksiyon sonucunda sodyum borhidrür elde edilebilmektedir [48].



5) Bor Kaynağı Olarak Metil Borat'ın Kullanıldığı Yöntemler: Reaktör olarak otoklavın kullanıldığı bu yöntemde, otoklav kuru nitrojenle iyice temizlenmekte ve toz halindeki sodyum hidrür hava veya nemle temas etmeden reaktöre konulmaktadır. NaH, 200-275°C arasına ısıtılırken metil borat [B(OCH₃)₃] yaklaşık 40-60 dakika içerisinde ortama eklenmektedir. Reaksiyona giren NaH katı, metil borat ise sıvı veya buhar fazındadır. Metil borat eklenmesi bittikten sonra sıcaklığa, karıştırma hızına, sodyum hidrürün tane boyutuna bağlı olarak 10 dakika ile 2 saat arasında reaksiyon devam ettirilmektedir.



Reaksiyon tamamlandıktan sonra oluşan NaBH₄ ve NaOCH₃ karışımı soğutulup uygun bir çözücü ile ayrılmaktadır. NaBH₄ içeren çözelti kaynatılıp çözücü uçurulduktan sonra NaBH₄ çöktürülmektedir. %15 NaBH₄ ve %85 sodyum trimetoksi borhidrit içermektedir [49].



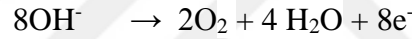
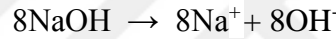
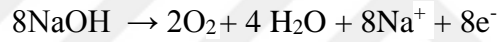
Hidrojen basıncının yüksek olduğu bir ortamda yapılması gereken bu sodyum bor hidrür elde etme yöntemi uygun görülmemekle beraber sodyum bor hidrür verimi de çok düşüktür. Organik bir ortamda halojenler ile trimetil boratın farklı sıcaklıklarda reaksiyona sokulmasıyla da sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmektedir. Organik ortam içerisindeki organik çözücünün etkisiyle katı ya da çözelti olarak sodyum bor hidrürü ayırmak mümkündür. [50].

6) Sodyum Borhidrürün Elektroliz Yoluyla Eldesi: Metalik sodyumun pahalı olması Sodyum borhidrürün elektroliz yoluyla üretimini gündeme getirmiştir. Bu yöntem kullanılarak, elektroliz hücresi içerisinde alkali borhidrür içeren bir çözeltinin üretimi amaçlanmaktadır. Katot kısmında Borat iyonlarını barındıran çözelti, anot bölümünde ise alkali metal katyonlarını içeren çözelti yer alır. Katyonlar, zardan geçerek borat anyonlarının borhidrür iyonlarına indirgendiği katot bölümüne doğru ilerlemektedirler. Bu sürecin ana hedefi, katot bölümünde alkali koşulları sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektir.

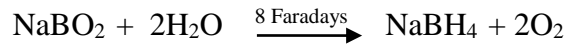
Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Reaksiyon: Sodyum hidroksit varlığında



1.1.3. Katalizörler

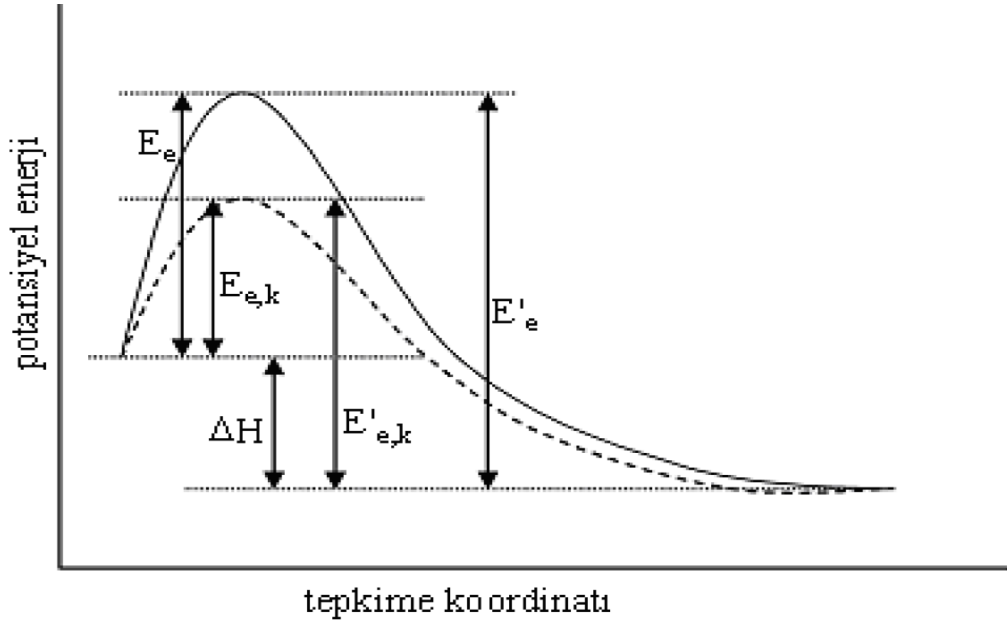
Bir kimyasal reaksiyonun kısa zamanda dengeye ulaşmasını sağlayan maddelere katalizör, bu işleme de kataliz denir. Bir tepkimenin hızlı cereyan etmesini sağlamak için sıcaklığının yükseltilmesi hem tepkimeye girenleri hem de oluşan ürünler bozabilir. Bu nedenle katalizör kullanıldığında tepkimenin hızını artırarak sıcaklığını yükseltmeye gereksinim duyulmaz. Bir kimyasal reaksiyonda tepkime sonunda değişmeden kalan katalizör, reaksiyonun daha hızlı meydana gelmesini sağlar.

Katalizör, reaksiyonun termodinamiğinde değişikliğe sebep olmaz. Katalizörler kendiliğinden yürümeyen bir tepkimenin yürümesini sağlamaz. Yürümekte olan bir reaksiyonda, aktifleşme enerjisini düşürdüğü için tepkimeyi hızlandırır [51].

Bir terim olarak katalizörü, ilk olarak 1835 yılında İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius kullanmıştır. Jöns Jakob Berzelius, bir katalizörün reaksiyonun daha hızlı bir şekilde cereyan etmesine; reaksiyona giren maddelere tesir etmesinden ve bağlarını çözmesinden kaynaklandığını belirtmektedir. Katalizörler bazı reaksiyonların hızına da negatif yönde tesir ettiğinden bu katalizörlere negatif katalizörler denilmektedir. Pozitif katalizörler olarak bilinen katalizörler de reaksiyonların hızını artırır. Reaksiyonun hızını arttıran katalizörler kısa zamanda reaksiyonun dengeye gelmesini sağlamaktadır. Katalizörler madde miktarına etki etmez. Yani katalizörsüz dengeye ulaşan bir reaksiyonun madde miktarı ne ise katalizörle dengeye ulaşan reaksiyondaki madde miktarı aynıdır.

Katalizörler; reaksiyona spesifik olarak katılırsa reaksiyondaki verimliliği yüksek oranda artırır. Aynı zamanda kimyasal reaksiyonlarda kullanılan hammadde miktarının azaltılmasını ve enerji ihtiyacını en az seviyede tutmasını sağlar. Katalizörler aktivite yönünden, spesifik özellikte olmaları yönünden ve kullanılma süreleri yönünden yeterli olmalıdır. Katalizörler, endüstride son derece önem arz eden reaksiyonların başarıya ulaşması için gereklidir. Sanayideki gelişmelerin çoğunu katalizör teknolojisine bağlamak mümkündür [52].

Her tepkimenin spesifik bir veya birden fazla katalizörle yürütüldüğünü düşünürsek; reaksiyon sistemlerinde katalizörler bir tepkime için iyi bir sonuca ulaştırırken, başka bir reaksiyonda olumsuz bir sonuç verebilir.



Şekil 1.9. Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme

Şekil 1.9'da Görüldüğü gibi, katalizör kullanıldığında reaksiyon daha düşük enerjili aktif kompleks içeren, değişik bir gidiş yolu ile gerçekleşmektedir. Bu durumda düşük sıcaklıklarda bile, reaksiyona giren taneciklerin çok büyük bir kısmı yeni enerji engelini (E_a) aşabileceğinden ürünlerin oluşumu çok daha hızlıdır. Bundan da katalizör kullanılması reaksiyon ısısını (ΔH) etkilememekte, her iki durumda da ΔH aynı değerde olmaktadır.

Şekil 1.9 incelenirse iki sonuca ulaşmak mümkündür. Birincisi, her zaman tepkime entalpisinin değişmeyeceği ve katalizörle yürüyen bir tepkime ile katalizörsüz bir ortamda yürüyen bir tepkimenin enerjilerinin aynı olması, ikincisi ise, ilerleyen bir reaksiyon ile geri yürüyen reaksiyonun etkinleşme enerjilerinin katalizle aynı ölçüde düşmesidir. Bu durumda katalizörler iki yönde yürüyen tepkimelere de aynı oranda etkiler [53].

1.1.3.1. Katalizörlerin Sınıflandırılması

Katalizörler kimya endüstrisindeki kullanım alanlarına göre katı, sıvı ve gaz halde bulunabilirler. Genel olarak katalizörler heterojen, homojen ve biyokatalizörler olmak üzere üçe ayrılır.

1) Homojen Katalizörler: Reaksiyona girenler ve reaksiyondan çıkan ürünler ile aynı fazda olan katalizörler homojen katalizörlerdir. Reaksiyon esnasında girenler ile ürünlerin içinde homojen olarak çözülmüş vaziyettedirler. Yani her iki durumda da reaksiyondaki maddelere aynı fazda bulunurlar. Homojen katalizörleri, reaksiyonda tepkimeye giren ve tepkime sonrası

oluşan ürünlerden ayırt etmek oldukça zordur. Bundan dolayı geri dönüştürmek, reaksiyon sonrası geri kazandırmak oldukça pahalı bir işlemdir. Homojen katalizörler, ısı ve sıcaklık yönünden hassas maddeler olup çabucak bozunurlar. Genellikle 150°C'nin üzerinde bir sıcaklığa çıktığında kimyasal bozunmaya uğrayabilirler. Reaksiyon sonrası oluşan maddenin içinden ayırmak için geliştirilen yöntemlerden distilasyona ayırma işlemi katalizörlerin bozunmasına neden olduğundan kullanılamamaktadır. Kromatografi ve ekstraksiyon gibi ayırma metodlarıyla da katalizör için madde kaybı demektir. Bu nedenle tercih edilememektedir. Zehirli etkiye sahip organik çözücülerde homojen katalizörlerin kullanılması zordur, çünkü katalizörün bozunmasını kolaylaştırmaktadır. Homojen katalizörler, oksidasyon, hidrojenasyon, çifte bozunma, izomerizasyon, polimerizasyon tepkimelerinde kullanılmaktadır.

Yine de homojen katalizörlerin kullanım alanları her geçen gün endüstrideki gelişmelere bağlı olarak artmakta olup, heterojen katalizörlerin tahtını sallamaktadır. [54,55].

Organometalik bileşikler birçok maddenin sentezlenmesinde katalizör olarak kullanıldığından oldukça önem arz etmektedirler. Endüstride birçok organik ve anorganik madde, homojen katalitik tepkimeyle sentezlenebilmektedir. Örneğin taraftalık asidin sentezinde mangan bileşikleri, homojen katalizörler olarak kullanılmaktadır [56].

2) Heterojen Katalizörler: Heterojen katalizde katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlarda bulunurlar. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde emilir ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Absorpsiyon, bir katı yüzeyinde moleküllerin tutulması işlemidir. Kimyasal absorpsiyonda moleküller yüzeyde kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal absorpsiyon ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak absorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon sonucunda maddenin içinden katalizör kolaylıkla alınabilir. Heterojen katalizörler genellikle metallere ve metal oksitlerden oluşur. Co, Ni, Ti, Mn, Pt, Ag, W, Fe, Pd, Cr ve Cu gibi metaller en çok kullanılan katalizörlerdir. Bunlarla beraber metal oksitler olan Fe₂O₃, NiO, ZnO, V₂O₅, Cr₂O₃, Al₂O₃ gibi bileşiklerde kullanılabilir. En çok kullanılan diğer bir heterojen katalizör türü olarak asitlerdir. Fosforik asit ve Sülfürik asit, asit katalizörleri olarak bilinirler.

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon mekanizmasını tespit etmek, aktif bölgeyi tanımlamak oldukça zor görünmektedir. Bunun nedeni heterojen katalizörün moleküller yapısıdır [57]. Heterojen katalizörlerde tepkime esnasındaki davranışları tam olarak açıklanamazsa bile; katı yüzeyindeki atomlarının d orbitallerindeki elektronların

fonksiyonlarından ve davranışlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tepkenler hangi fazda olursa olsun heterojen kataliz esnasında katalizörün yüzeyine tutunurlar. Tutunan tüm atomların katalizör gibi bir görevi olmayabilir. Bu görevi üstlenen katalizörlerin olduğu bölgelere etkin bölgeler denilmektedir. Heterojen katalizörlerin ticari olarak kullanılması daha uygundur. Heterojen katalizörlerde ürün kalitesi yüksek olup kontrolü iyidir. Heterojen katalitik reaksiyonlarda akışkan fazdaki reaktan katı katalizör üzerinden geçmektedir. Bu tip katalizörler günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır [58].

Homojen katalizörlerle heterojen katalizörler arasındaki farklar Çizelge 1.11’de verilmiştir. Buna göre heterojen katalizörlerin kullanılması daha iyi sonuçlar vermektedir.

Çizelge 1.11. Homojen katalizörlerle heterojen katalizörler arasındaki farklar

Özellik	Homojen Katalizör	Heterojen Katalizör
Katalizör Aktivitesi	Yüksektir	Değişkendir
Katalizör Seçiciliği	Yüksektir	Değişkendir
Reaksiyon Koşullarına Etkisi	Yumuşak	Oldukça Zor
Katalizörün Ömrü	Değişkendir, Kolayca Zehirlenir	Oldukça Uzun
Kararlılık	Bazen Kararsız olabilir	Çok kararlı
Katalizörün Geri Kazanımı	Güç ve pahalı	Kolay
Kullanılan Atomlar	Bütün Atomlar	Sadece yüzey atomları
Hazırlanması	Zor	Kolay
Çözücü Sınırlaması	Yok	Var

3) Biokatalizörler: Endüstriyel işlemlerin çoğu katalitik işlemlerdir. Bugün özellikle heterojen katalizlerin geliştirilmesi ve yeni tür katalizörlerin hazırlanması üzerine yoğun bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Ancak enzimler olarak bilinen doğal katalizörler yaşam için çok daha büyük bir öneme sahiptir. Son derece karmaşık yapılara sahip olan enzimler, sindirim, solunum ve hücre sentezi gibi oldukça önemli yaşam proseslerini katalizlerler. Canlı bünyesinde oluşan ve yaşam için gerekli olan çok sayıda karmaşık kimyasal tepkime, enzimlerin etkisiyle oldukça düşük vücut sıcaklığında oluşabilmektedir. Bilinen binlerce enzimin herbiri kendine özgü bir fonksiyonu yerine getirir. Diğer bir deyişle her karmaşık tepkime spesifik bir enzim tarafından katalizlenmektedir. Enzimlerin etkileri ve yapıları üzerine yapılan oldukça yoğun araştırmalar hastalık nedenlerini ve büyüme mekanizmasının anlaşılabilmesine yardımcı olabilecektir.

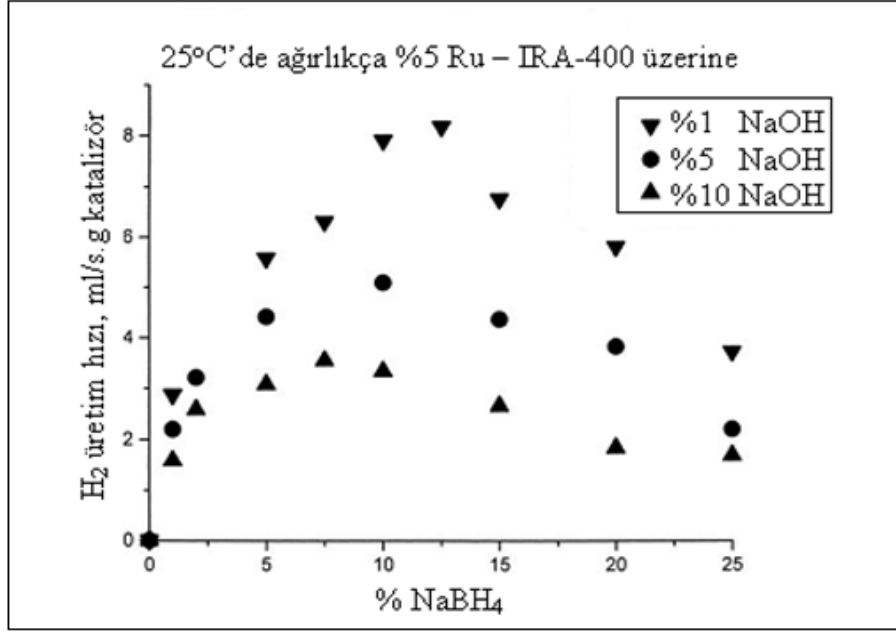
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi İçin Yapılan Çalışmalar

Sodyum bor hidrürden hidrojen eldesi konusunda yapılan çalışmalar genel olarak en verimli tepkime koşullarının belirlenmesi ve tepkime hızındaki en büyük etken olan katalizörün geliştirilmesi üzerine odaklanmıştır. Bu konuda farklı gruplar çalışmalar sürdürmektedir. Bu grupların yaptığı çalışmalarda ve yayınlarda farklı katalizörler geliştirilmiş ve tepkime parametreleri incelenmiştir. Kaynaklarda tepkimenin sıfırıncı mertebeden olduğu yani tepkimeye giren maddelerin kompozisyonlarına bağlı olmadığı görülmektedir.

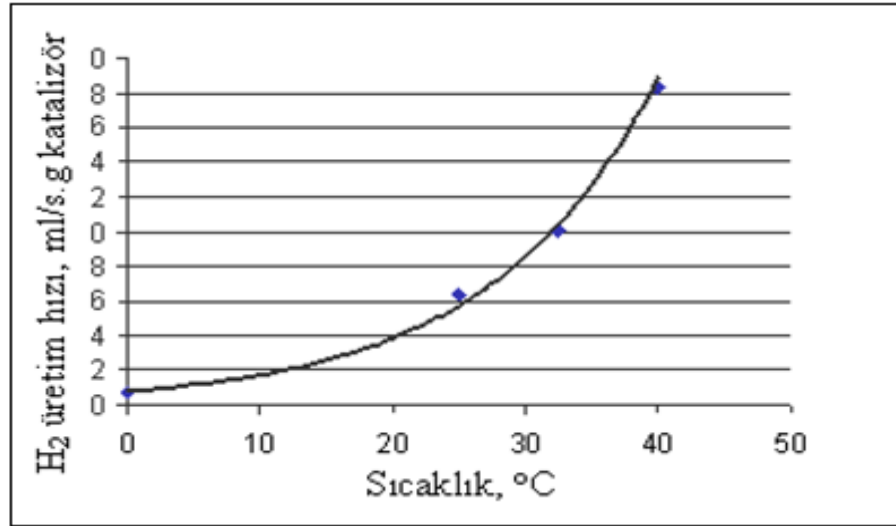
2.1.1. Grup 1 – Millenium Cell LLC Firması

Temiz, emisyonuz enerji kaynakları konusunda teknolojiler üretmek için ABD’li resmi makamlar, üniversiteler ve bazı özel kuruluşların kurduğu bir şirket olan Millenium Cell LLC firması, katalizör olarak Ruthenyum (Ru) ve Rodyum (Rh) metallerini kullanmış ve bu katalizörleri çeşitli reçineler üzerine desteklemiştir. Yapılan çalışmalar sonunda ideal katalizörün Ru metalinin IRA-400 reçinesi üzerine desteklenmesiyle oluşturulan katalizör ideal katalizör olarak seçilmiştir. Paslanmaz çelik, delikli bir kutu içine yerleştirilen katalizör, ağırlıkça %1-25 NaBH₄, %1-10 NaOH içeren çözeltiye daldırılarak tepkime gerçekleştirilmiştir ve üretilen H₂ bir kaptan toplanmıştır. Çıkan H₂’nin miktarının zamana karşı değişimi kaydedilmiştir. Bu deney sistemiyle değişkenler değiştirilerek tepkimenin mekanizması, verimi ve hızı üzerinde etkili olan parametreler incelenmiştir. İdeal çözelti bileşimini belirlemek için yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 2.1’de gösterilmiştir [59].



Şekil 2.1. NaBH₄ ve NaOH derişiminin H₂ üretim hızına etkisi

Ağırlıkça %7,5 NaBH₄ ve %1 NaOH içeren çözeltinin %5 Ru/IRA-400 katalizörü varlığında hidrolizi ile farklı sıcaklıklarda ölçülen H₂ üretim hızları incelendiğinde de sıcaklığın tepkime hızını parabolik olarak arttırdığı gözlenmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Sıcaklığın H₂ üretim hızına etkisi [59]

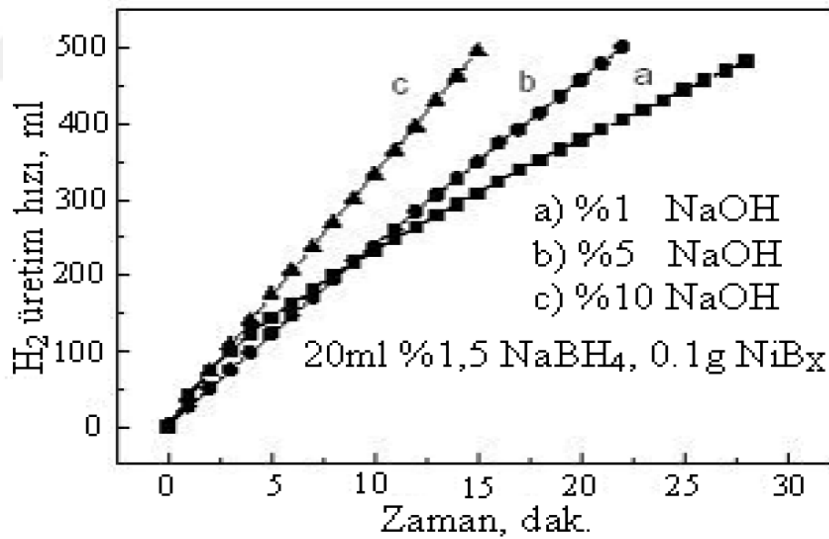
Buradan çıkan en önemli sonuç ise 0°C 'da bile H₂ üretilebildiğinin (0,76 ml/s.g katalizör) gözlenmiş olmasıdır. Oda koşullarında yapılan deneyler sonucunda H₂ üretim hızı 6,3

ml/s.g katalizör ve tepkime verimi %93 olarak ölçülmüştür. Ayrıca bu değerler yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

2.1.2. Grup 2 – Wuham Üniversitesi

NaBH₄ den H₂ üretmek için diğer bir katalizör denemesi Wuham Üniversitesinde yapılmış, kolay hazırlanabildiği ve ucuz olmasından dolayı Nikel Borid (NiB_x, X=4-5) katalizörü kullanılmıştır. [47] Çalışmada farklı katalizör hazırlama teknikleriyle hazırlanan nikel borid katalizörlerin H₂ üretim hızına etkileri incelenmiştir. 80°C ve atmosfer basıncında hazırlanan katalizör ile 150°C ve vakumda hazırlanan katalizör karşılaştırıldığında 20 ml/dakika ve 70ml/dakika gibi çok farklı H₂ üretim hızları ölçülmüştür. Böylece katalizör hazırlama tekniğinin hız üzerindeki etkisi de ispatlanmıştır.

Nikel borid kullanılmasının diğer katalizörlere göre avantajı ve farklılığı çözeltideki NaOH miktarının tepkimeye etkisinde ortaya çıkmıştır. Diğer katalizörler kullanıldığında artan NaOH konsantrasyonu hızı düşürürken, NiB_x kullanıldığında hız artmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. NaOH derişiminin H₂ üretim hızına etkisi

NiB_x katalizörünün hız üzerinde arttırıcı etkisi tepkime veriminde aynı etkiyi yapamamıştır ve %10'dan daha yüksek NaOH konsantrasyonlarında NaBO₂'nin çözünürlüğünün artan NaOH miktarıyla düşmesinden dolayı H₂ üretim miktarı artan hıza rağmen düşmeye başlamıştır.

Sıcaklığın tepkime hızını arttırıcı etkisi bu çalışmada da gözlenmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. NiB_x kullanımında elde edilen değerler ucuz katalizör maliyetiyle öne çıkmış olup tepkime verimi olarak diğer katalizörlere yakın veriler elde edilirken (25°C’de %91.78), hızın Ru ve Pt gibi katalizörlere karşın çok yavaş kaldığı gözlenmiştir.

2.1.3. Grup 3 – Kore İleri Bilim ve Teknoloji Merkezi

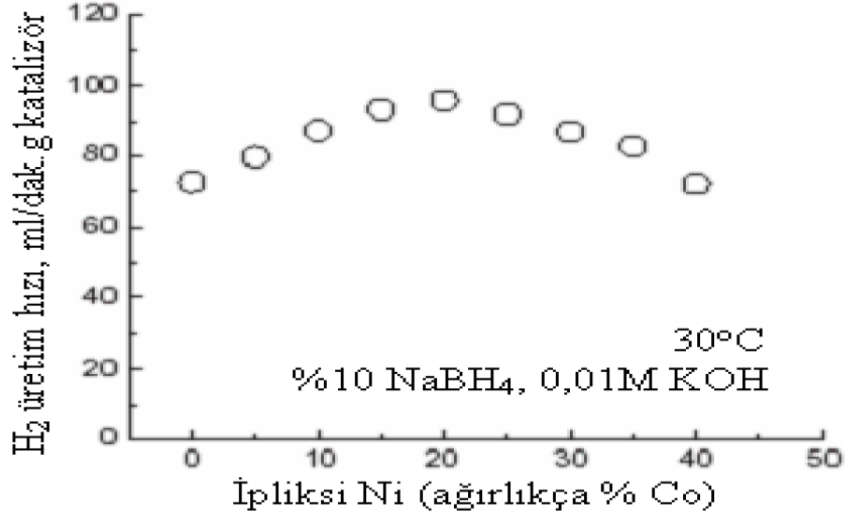
Stiren bütadien kauçuğunun(SBR) bağlayıcı malzeme olarak kullanıldığı bu çalışmada nikel ve kobalt metalleri katalizör olarak denenmiştir [60]. Hazırlanan katalizör karışımı %75 toz katalizör ve %25 SBR’dır. Ayrıca karışımın viskozitesi hidroksi propil metil selüloz (HPMC) maddesinin ilavesiyle kontrol edilmiştir. Hız üzerinde hiçbir etkisi bulunmayan SBR daha az konulduğunda tepkimenin daha hızlı olduğu fakat katalizör tutunma problemlerinin yaşandığı gözlemlenmiştir. %20-25 optimum değer olarak belirlenmiştir. Hazırlanan karışıma üç boyutlu bir ağ yapıya sahip olan ve katalizör ile SBR’nin sağlam bir şekilde bağlanmasına yarayan Nikel-köpük ilave edilmiştir. İnce bir tabaka haline getirildikten sonra parçalar ayrılarak kullanılmış ve daha önce Ru/IRA-400 katalizöründe yapılarına benzer olarak paslanmaz çelik bir ağ ile kaplanmıştır. Nikel, ipliksi nikel ve kobalt kullanılarak hazırlanan katalizörler hidroliz tepkimesinde denendiğinde elde edilen H₂ üretim hızları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

En etkili katalizör olarak Co öne çıkmaktadır. Ayrıca yüksek yüzey alanı ve yüksek etkin merkez site sayısına sahip ipliksi nikelin de iyi sonuçlar vermesinin ardından ikisi karıştırılarak daha etkin bir katalizör geliştirilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı katalizörlerle elde edilen H₂ üretim hızları [60]

Katalizör (%10 NaBH₄, 0,01 M KOH)	H₂ Üretim Hızı (mL / dak.g katalizör)
Nikel	32
İpliksi nikel	58
Kobalt	74

Bu çalışmada katalizördeki Co miktarının %20 si kadar ipliksi nikel eklendiğinde en yüksek H₂ üretimine ulaşıldığı gözlenmiştir (Şekil 2.4). Ancak elde edilen ucuz katalizör ile ulaşılan hız (1,115mL/s.g) ve dönüşüm değerleri (%59.3) alternatif katalizörlerin altında kalmıştır [31].



Şekil 2.4. Co katalizörüne eklenen ipliksi Ni yüzdesinin H₂ üretim hızına etkisi

2.1.4. Grup 4 – TOYOTA Araştırma Geliştirme Laboratuvarları Merkezi

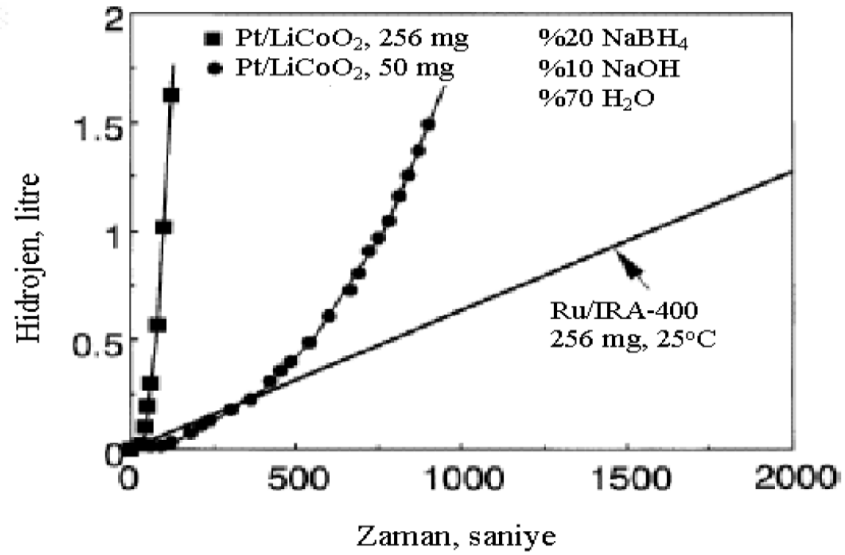
Şu ana kadar incelenen katalizörlerin aksine Toyota firması katalitik olarak aktif metal oksitler üzerine yine katalitik aktifliği olan metalleri desteklemek suretiyle yeni katalizörler geliştirmiştir. En aktif metal katalizörü bulmak için tüm metaller (Fe, Ni, Pd, Ru, Rh, Pt) aynı destek malzemesi TiO₂ ile desteklenmiştir. Elde edilen H₂ üretim hızları incelendiğinde Pt metali kullanıldığında hızın farklı bir şekilde yüksek olduğu gözlenmiştir. En aktif destek malzemesini bulmak için yapılan çalışmalarda metal oksitler tepkimeye sokulmuş ve en yüksek H₂ üretim hızına LiCoO₂ kullanıldığında erişildiği gözlenmiştir. Elde edilen H₂ üretim hızları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Sonuç olarak en etkin katalizörün, LiCoO₂ üzerine desteklenmiş Pt katalizörü olduğu belirlenmiştir. Pt/LiCoO₂ katalizörü kullanılarak %100 dönüşme gerçekleştirilebilmiştir. Ayrıca H₂ üretim hızı tüm çalışmalarda elde edilen en yüksek değerlere ulaşmıştır (7.9 x10⁻⁶ g/s; 50 mg NaBH₄, 5g H₂O, 3.8 mg katalizör).

Bir diğer çalışmada ise geliştirilen Pt/LiCoO₂ katalizörü kaynaklardaki en hızlı hidrojen üretim hızına sahip ve Millennium Cell firmasının geliştirdiği Ru/IRA-400 katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen H₂ üretim hızları Şekil 2.5’te karşılaştırılmaktadır. Pt/LiCoO₂ katalizörünün Ru/IRA-400 ‘den 10 kat daha hızlı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarla ortam basıncının Pt/Metal Oksit katalizörlerinin aktivitesini arttırdığı ve 0.6MP ideal basınç olarak ölçüldüğü bulunmuştur [34].

Çizelge 2.2. Bazı katalizörlerle elde edilen H₂ üretim hızları

Metal / TiO ₂	H ₂ Üretim Hızı / 10 ⁻⁶ g . s ⁻¹		Pt / Metal Oksit Destek
Fe	1,7	1,2	Cu ₃ O ₄
Ni	1,7	1,5	TiO ₂
Pd	2,3	1,53	SiO ₂
Ru	2,4	1,6	NiO
Rh	3,45	1,75	LiMn ₂ O ₄
Pt	5,6	1,8	TiO
		1,9	CoO
		2,35	Ti ₂ O ₃
		3,4	LiNiO ₂
		3,7	LiCoO ₂



Şekil 2.5. Pt/LiCoO₂ ve Ru/IRA-400 katalizörü ile elde edilen H₂ üretim hızları

2.1.5. Diğer Çalışmalar

Co-B katalizörlerinin tepkimede etkinliğini araştıran Jeong ve diğerleri kimyasal indirgenme metodu ile elde ettiği katalizörün karakteristik özelliklerini, bu katalizörü kullanarak elde ettiği H₂ üretim hızlarının sıcaklık, katalizör miktarı, NaBH₄ derişimi ve NaOH derişimiyle olan ilişkilerini araştırmıştır [61]. Elde edilen sonuçlar;

- ✓ NaBH₄ derişimi arttıkça H₂ üretim hızı artmıştır,
- ✓ NaOH derişimiyle H₂ üretim hızı artma eğilimindedir. %-10 aralığında artan hız, %10'dan sonra artan derişimle ilk hızı artmış fakat daha sonra aynı hidrojen üretim hızında sabitlenmiştir.
- ✓ Artan katalizör miktarı H₂ üretim hızını ilk anda arttırmış, daha sonra hız sabit kalmıştır.

Başka çalışmalarda kullanılan katalizörleri karşılaştırmalar yapmak için tekrar hazırlayan ve deneyen Krishnan ve diğerleri Pt ve Ru metallerini ayrı ayrı IRA-400 ve LiCoO₂ üzerine desteklendiği ve metallerin birlikte emdirildiği PtRu-LiCoO₂ katalizörlerini kullanmıştır [62]. Diğer çalışmalara göre daha fazla miktarda katalizör ve yüksek platin yüzdesi (%1.3-1.5 yerine %10) kullanılmasına rağmen ulaşılan değerler daha önce denenmiş katalizörlere göre biraz daha yüksektir. Farklı NaBH₄ derişimlerinin H₂ üretim hızı üzerine etkilerinin farklı katalizörler varlığında araştırıldığı deneyler sonucunda elde edilen derişim profilleri kaynaklardaki diğer çalışmalardan farklılıklar göstermektedir. Çalışmalar sonucunda PtRu/LiCoO₂ katalizörü etkin katalizör olarak önerilmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada son yıllarda hidrojen depolama kaynağı olarak görülen bor hidrür çözeltilerinden hidrojen elde edilmesine yönelik farklı katalizörler sentezlenerek hidrojen elde edilmesine bağlı parametreler incelendi. Burada katalizörler sentezlendikten sonra son yıllarda yeni bir metot olan mikrodalgaya tabi tutulup katalitik etkileri artırılıp, daha sonra bunların Sodyum bor hidrür varlığındaki hidrojen üretimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada Co bazlı katalizörler, Co-F-B ve Co-P- B katalizörleri normal şartlarda sentezlenerek mikrodalgada katalitik aktiviteleri artırılarak sodyum borhidrürden hidrojen üretim performansları incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin ayrıca FT-IR ve SEM analizi, X-Ray ve BET analizleri de yapılmıştır.

Bu çalışmada saf olarak herhangi bir işleme tabi tutulmamış Co-F-B, Co-P -B katalizörleri mikrodalga ortamında katalitik aktiviteleri artırılarak; Sodyum Bor hidrür de hidrojen üretim şartlarının ve kinetiğinin incelenmesinde optimum şartlar belirlenmiştir. Kimyasal hidrürler arasında sodyum bor hidrür kararlı ve sulu çözeltilerinde kontrol edilebilmesi ve hidrolizi çok yavaş olduğundan dolayı uygun bir katalizör kullanımını gerektirir. Sonuç olarak mikrodalgada sentezlenen katalizörlerin sodyum bor hidrürün, hidrojen üretimi üzerine etkisi, farklı sıcaklıkta, farklı NaOH konsantrasyonları, farklı bor hidrür konsantrasyonları, en iyi mikrodalga gücünün etkinliği, süresi ve katalizör miktarları ayrı ayrı incelenmiştir.

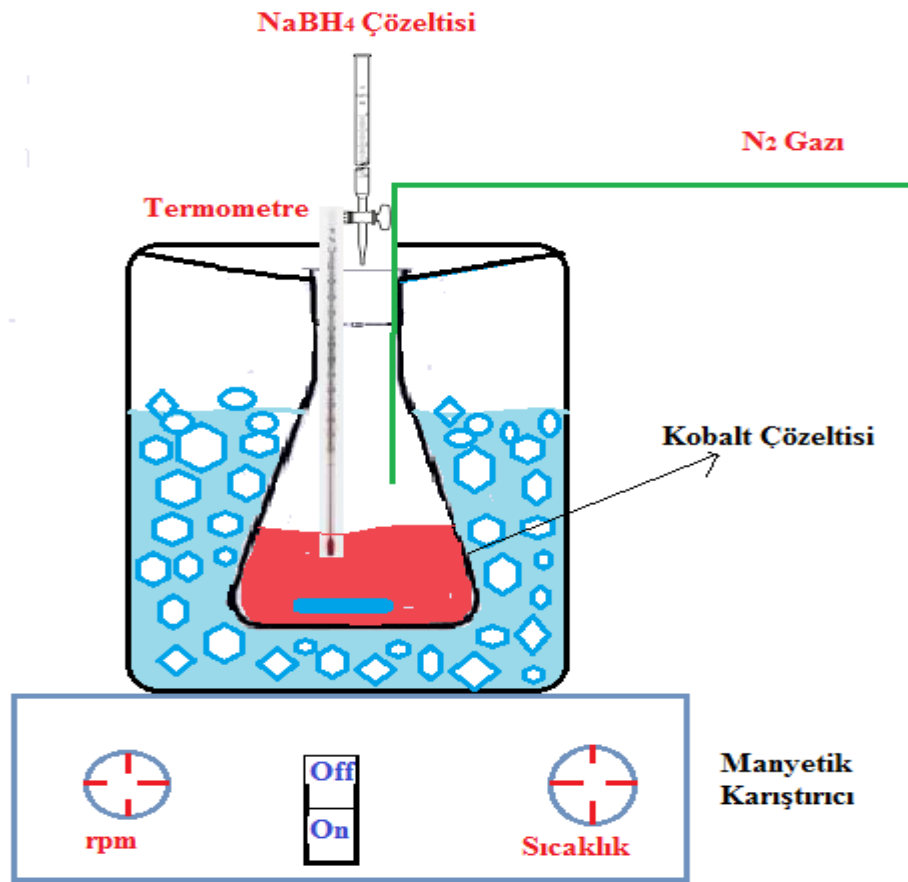
Söz konusu katalizörlerin üretiminde çeşitli metal oranlarının katalizör aktifliğine etkisi ve çözelti ortamında sodyum bor hidrürün kendiliğinden bozunmaması için optimum NaOH'ın konsantrasyonu belirlendi

Çözelti ortamların indirgenmesi ile elde edilen katalizörlerin mikrodalga ortamında aktivitesinin artırılması için mikrodalga gaz ortamının etkinliği en az 3 farklı gaz(N₂,Ar,CO₂) için araştırıldı. Elde edilen katalizörlere mikrodalga ortamında en etkin gaz belirledikten sonra ortamda bekletme sürelerinin etkinliği belirlendi.

Bu çalışmada sodyum bor hidrürden hidrojen üretiminde daha önce kullanılmayan aşağıdaki katalizörlerin üretilmesi ve ayrıca söz konusu katalizörlerin plazma ve mikrodalga ortamında aktivitelerinin artırılarak kullanılması için önerilen üretim yöntemleri literatür ışığında denenmiştir.

3.1. Co-B-F Katalizörünün Sentezlenmesi

Co-B-F katalizörünün sentezi için 50 mL $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi 250 mL'lik üç boyunlu bir balona konulan bu çözelti yaklaşık $2-4^\circ\text{C}$ 'ye soğutularak sodyum bor hidrür çözeltisi kuvvetli karıştırma ile yavaşça damlatılır. Siyah bir çökelti elde edildikten sonra bu çökeltideki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için mutlak etanol ile birkaç kez yıkanır. Son olarak elde edilen ürün 8 saat boyunca 110°C de N_2 ortamında kurutulularak Co-B katalizörü elde edildi. Daha sonra 0.6mL HF ve 6 gr KF, 1L sudaki çözeltisi hazırlandıktan sonra karıştırılarak florlu çözeltisi hazırlandı [63].



Şekil 3.1. Co-B-F ve Co-B-P katalizörlerinin sentezlenmesinde kullanılan düzenek

Bu florlu çözülden 40 mL alınarak içine 1 gr Co-B katalizörü atılıp 30°C 'de 500 rpm de karıştırıldı. Elde edilen çözelti daha sonra süzülerek birkaç defa saf suyla yıkandıktan sonra kurutulup Co-B-F katalizörü elde edildi.

3.2. Co-B-P Katalizörünün sentezlenmesi

50 mL $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve NaHPO_4 çözeltisi hazırlandıktan sonra 250 mL'lik üç boyunlu bir balona konulan bu çözelti yaklaşık 2-4 °C'ye soğutularak sodyum bor hidrür çözeltisi kuvvetli karıştırma ile yavaşça damlatılır. Siyah bir çökelti elde edildikten sonra bu çökeltideki yabancı maddeleri uzaklaştırmak için mutlak etanol ile birkaç kez yıkanır. Son olarak elde edilen ürün 8 saat boyunca 110 °C de N_2 ortamında kurutularak Co-B-P katalizörü elde edildi.

3.3. Deneysel Çalışma Prosedürleri

Bu çalışmada sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için Co-B-P ve Co-B-F katalizörleri sentezlenmiştir. Sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde stabiliteyi sağlamak amacıyla kullanılan sodyum hidroksit konsantrasyonu oldukça önem arz etmektedir. Sodyum hidroksitin fazla kullanılması durumunda katalizörün katalitik aktivitesini azaltırken, az kullanılması ya da hiç kullanılmaması durumunda ise sodyum borhidrürün kendiliğinden bozunması gerçekleşmektedir. Bu amaçla çözeltide %1-10 arasında en az 3 farklı sodyum hidroksit varlığında sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonu yapıp optimum sodyum hidroksit konsantrasyonu belirlendi. Farklı sodyum hidroksit konsantrasyonları varlığında yapılan deneylerde reaksiyon hızlarına etkileri ve reaksiyon hız sabitlerine etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Elde edilen her bir katalizör için farklı sodyum borhidrür konsantrasyonu, farklı katalizör miktarları ve farklı sıcaklıklara ait deneysel çalışmalar yapılarak katalizörlerin modifiye edilmeden sodyum bor hidrürü hidrolizi her bir parametre için 3 farklı değer alınarak kinetiksel parametreleri hesaplandı.

Aynı durumda yukarıda verildiği şekilde elde edilen katalizörlerin, bu sefer en az 3 farklı gaz varlığında (N_2 , CO_2 , Ar) mikrodalga ortamında modifiye edilmesiyle sodyum borhidrür konsantrasyonu, farklı katalizör miktarları ve farklı sıcaklıklara ait deneysel çalışmalar yapılarak katalizörlerin modifiye edilmeden sodyum bor hidrürü hidrolizi her bir parametre için 3 farklı değer alınarak kinetiksel parametreleri hesaplandı. Daha sonra en iyi H_2 enerjisi üretimi yapan katalizörler belirlenerek deneyler gerçekleştirildi.

Çizelge 3.1. Katalizör üretimi ve hidrojen üretim miktarlarının ölçülmesi için kurulan düzenekte kullanılan ekipmanların marka ve modelleri

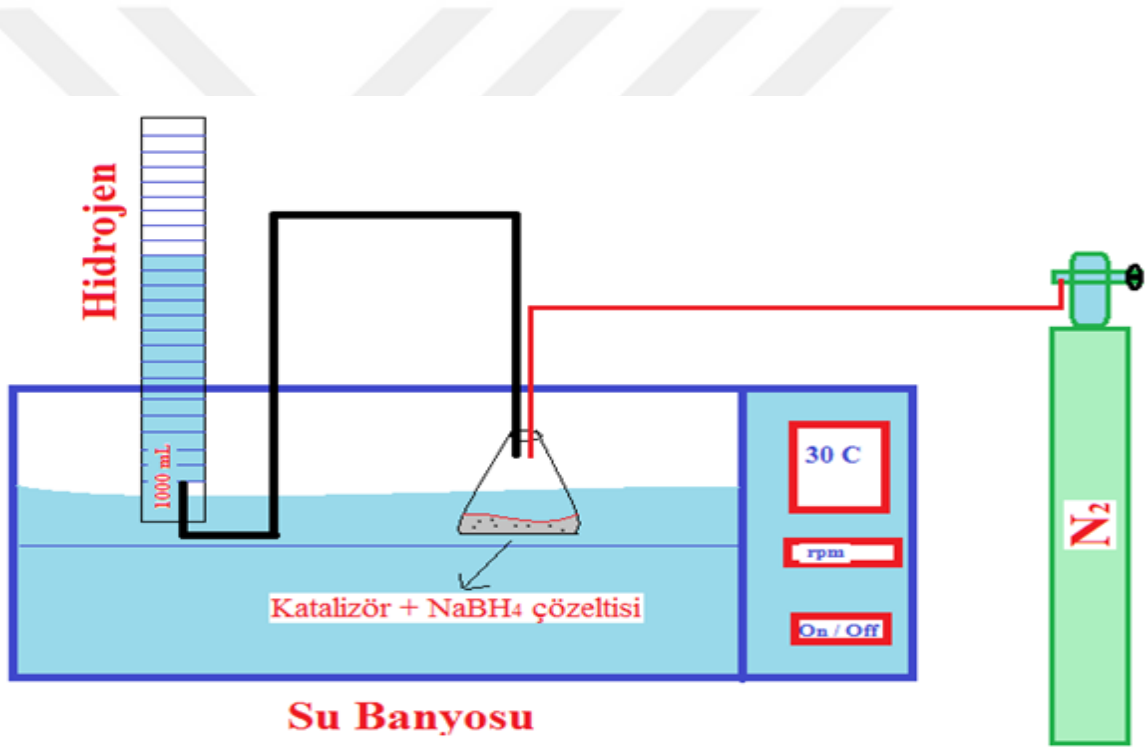
Kullanılan Cihaz Adı	Marka ve Modeli
Kriyostat	Thermo Haake Pc200
Termostat	Thermo
Hassas Terazı	Shimadzu
pH Metre	Mettler Toledo
Manyetik Karıştırıcı	İka
Etüv	Nüve
Mikrodalga	Antoon Paar
Soğuk Plazma Cihazı	

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve markaları

Kullanılan Kimyasal ve Tüpler	Markası
KF	Merck-104994
HF	Merck -101513
Sodyum Hidroksit	Merck -106462
Sodyum Bor Hidrür	Merck -806373
Cobalt Klorür	Merck -102539
Sodyum Hidrojen Fosfat	Merck-106580
Etanol	Merck -100983
Yüksek Saflıkta Azot Gazı	HABAŞ
Argon Gazı	HABAŞ
CO ₂ Gazı	HABAŞ

4. BULGULAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemin açık şeması Şekil 4.1’de verilmiştir. Sistem, kapaklı bir erlen, bir gaz büreti ve bir adet termostatlı çalkalayıcıdan oluşmaktadır. Kapaklı erlene konan belirli miktar ve konsantrasyona sahip sodyum bor hidrür çözeltisine, daha önceden hazırlanmış olan katalizörler eklenerek hidroliz olayı gerçekleştirildi. Sodyum bor hidrürün hidrolizine katalizör miktarı, sodyum hidroksit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi ayrı ayrı incelendi ve bu parametreler uygulanırken açığa çıkan hidrojen gazı su tuzağı kullanılarak gaz büretinde toplatıldı. Reaksiyonun yürüyüşü su dolu bürettteki suyun hidrojen gazıyla yer değiştirmesi sonucu hacim değerleri zamanla okunarak takip edildi.



Şekil 4.1. Deneysel sisteminin açık şeması

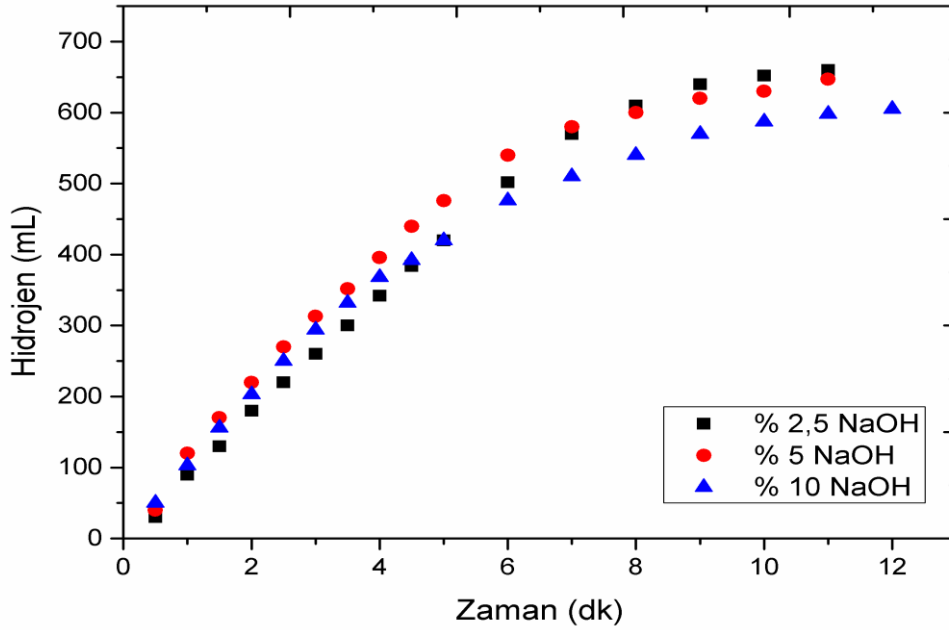
4.1. Co-B-F Katalizör İle İlgili Çalışmalar

Literatürde belirtildiği gibi Co-B-F katalizörünün belirlenen şartlarda üretimi yapılmış olup, katalitik aktifliklerinin artırılması amacıyla soğuk plazma ve mikrodalgaya tabi tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. NaOH Derişiminin Etkisi

Öncelikle üretilmiş olan Co-B-F katalizörünün farklı konsantrasyonlardaki NaOH'in NaBH₄ hidrolizine etkisi incelendi. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi Co-B-F katalizörünün, sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerinde en etkin NaOH konsantrasyonu %2.5 olarak belirlenmiştir. Bunun muhtemel sebebi, çözeltildeki sodyum hidroksitin varlığında birbiri ile yarışan iki mekanizmanın olmasıdır. Birincisi, artan NaOH konsantrasyonu aktif faz olan Co-B-F katalizörünün oluşumunu artırmaktadır. Bu da aktiviteye olumlu etki yapmaktadır. İkincisi ise artan NaOH derişimi ile çözeltilinin pH'sı arttığandan; hidroliz tepkimesinde OH⁻ iyonlarının inhibitör rolü oynamasıyla proton derişimi azalmaktadır. Sodyum bor hidrürün bu şekilde yavaş iyonlaşması katalizörün katalitik aktifliğini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle sodyum bor hidrürün Co-B-F katalizörü varlığındaki hidrolizinde optimum NaOH konsantrasyonlarının belirlenmesi önem arz etmektedir.

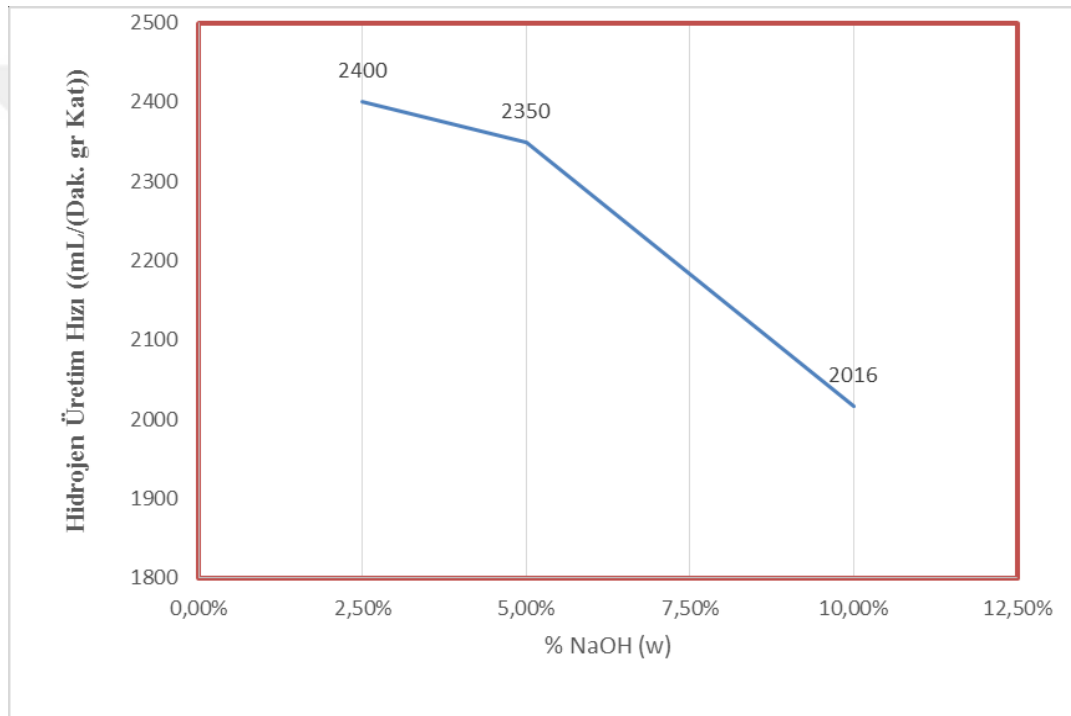
Şekil 4.2'den de görüleceği gibi hidrojen verimi %10 NaOH varlığında düşük bir şekilde gerçekleşirken %2.5 NaOH varlığında ise maksimum verim elde edilmektedir.



Şekil 4.2. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, 10 dk, 750 Watt, 25 mg katalizör)

Co-B-F katalizörü varlığında farklı NaOH konsantrasyonlarının çözelti ortamında bulunması durumunda hidrojen üretim hızlarının değişimi Şekil 4.3' de verilmiştir.

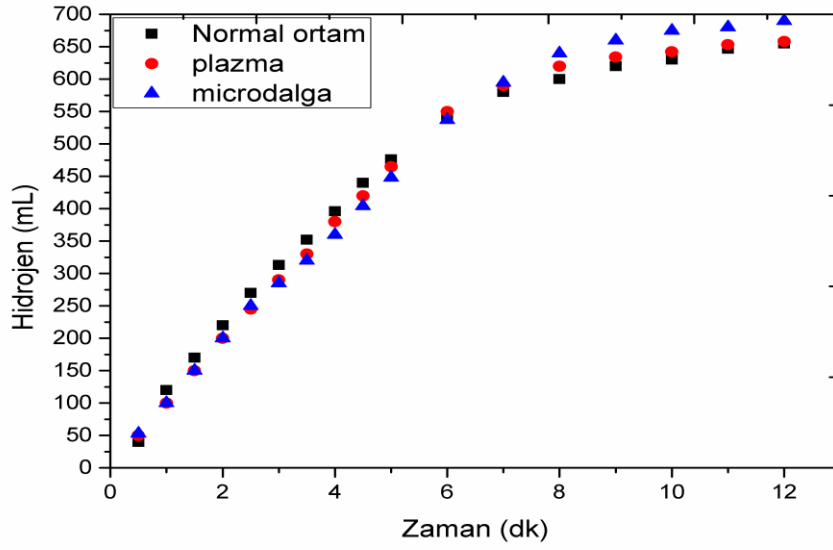
Şekilde 4.3'te görüleceği üzere % 0 NaOH değeri verilmemiştir. Bunun nedeni sodyum bor hidrür çözeltisi ortamında NaOH olmadığı durumlarda çözeltinin kendi kendine bozunarak hidroliz olmasından dolayı denemeye gerek görülmemiştir. Yani çözelti ortamına NaOH koymamızın temel nedeni NaBH_4 kendiliğinden bozunmasını engelleyerek çözeltinin kararlılığını arttırmaktır. Şekil 4.3'te %2.5 NaOH varlığında hidrojen üretim hızı 2400 (mL/dak.kat) iken %10 NaOH varlığında ise bu oran 2016 (mL/dak.grKat)'ya kadar düşmüştür. Bu sonuçlardan elde edeceğimiz yaklaşımla sodyum bor hidrürün hidrolizin Co-B-F katalizörünün kullanılması amaçlanıyorsa çözeltinin stabilitesi için ortamda %2.5 NaOH bulunması yeterlidir [64].



Şekil 4.3. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-F katalizörünün NaBH_4 'ün hidrolizine etkisiyle zamanla açığa çıkan hidrojen miktarları.(30°C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 25 mg katalizör, 10 dk,750 Watt)

4.1.2. Mikrodalga ve Plazma Ortamının Co-B-F Katalizörüne Etkisi

Literatürde verilen şekliyle [63] sentezlenen Co-B-F katalizörünün mikrodalga ve plazma ortamlarına farklı güçlerde ve farklı zaman aralıklarında bırakıldıktan sonra katalitik etkilerinde herhangi bir değişimin olup olmadığını, sodyum bor hidrür hidroliz edilirken açığa çıkan hidrojen miktarlarındaki verimden anlamak mümkündür.

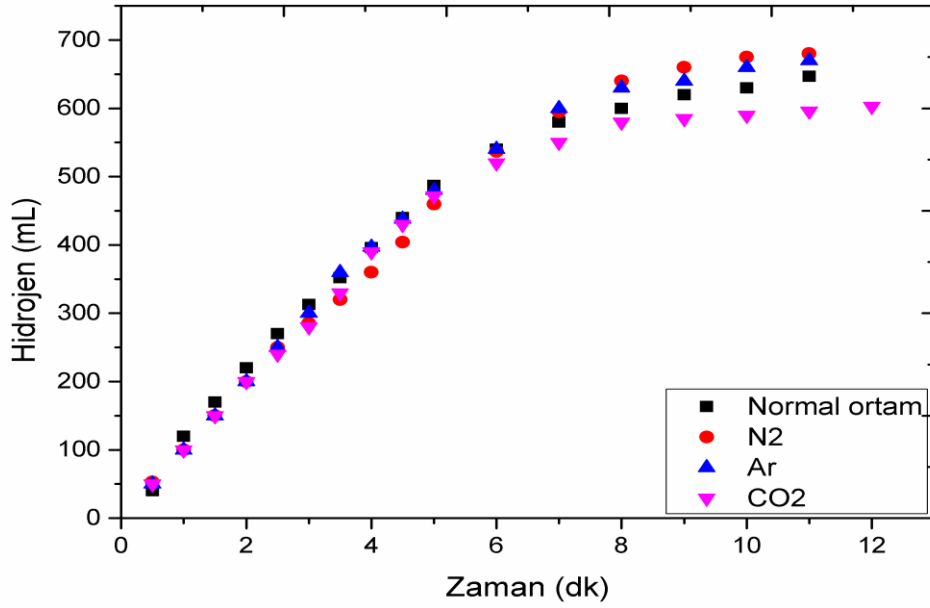


Şekil 4.4. 25 mg katalizörün, soğuk plazma ve mikrodalgadaki NaBH_4 hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH_4 , %2.5 NaOH , 10 mL çözelti, 10 dk, 750 Watt)

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere normal indirgenme durumundaki plazma ortamında ve mikrodalga altında katalitik aktiflikleri artırılan Co-B-F katalizörünün, oluşan hidrojen miktarının, zamanla değişim grafiği lineer olmayıp, reaksiyon hızının sadece katalizör kontrollü olan sıfıncı derecede olmadığını söyleyebiliriz. Şekil 4.4'te mikrodalga ortamına bırakılan Co-B-F katalizörünün plazma uygulanmadan elde edilen Co-B-F katalizörüne göre daha etkili olduğu görülmektedir. Fakat hem mikrodalga ve hem de soğuk plazmadan elde edilen sonuçlar arasında saf ortama göre büyük farklılıkların da olmadığını söyleyebiliriz. Buna rağmen mikrodalga ile irrite edilmiş katalizörün verimini etkileyen diğer parametrelerin etkinliğini de görmek için bundan sonraki çalışmalarda mikrodalga ortamındaki farklı gazların, farklı bekleme sürelerinin ve farklı mikrodalga güçlerinin etkisi incelendi.

4.1.3. Farklı Gazların Etkisi

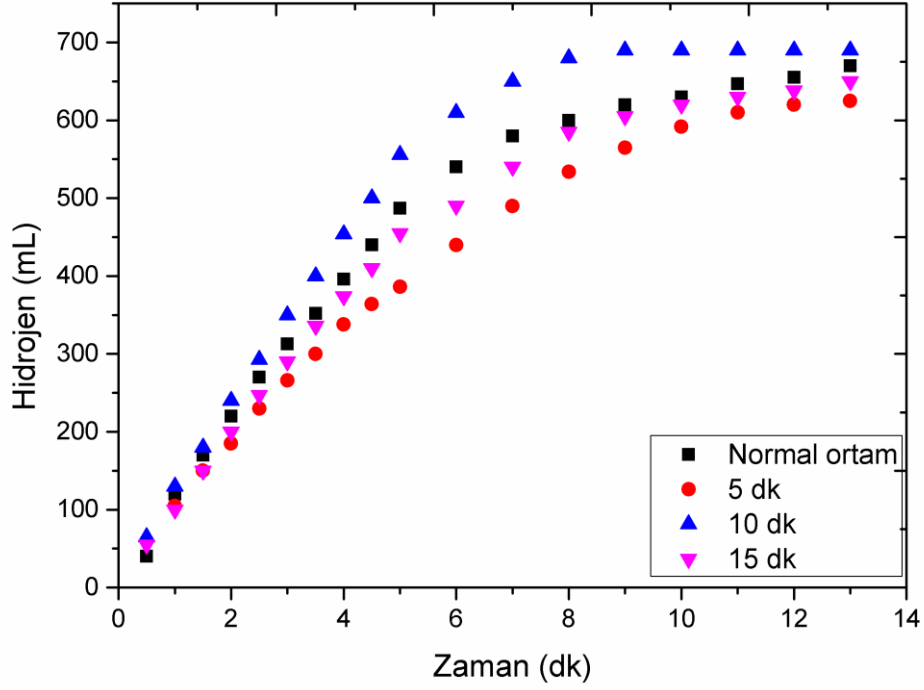
Çalışmanın bu aşamasında ise Co-B-F katalizörünün mikrodalga ortamında katalitik aktivitesini artırmak amacıyla farklı gazların etkisi incelendi, elde edilen sonuçlar Şekil 4.5'te verilmiştir. Şekilde de görüleceği üzere en etkin gazın azot gazı olduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 4.5. Farklı gazların, Co-B-F katalizörünün NaBH_4 hidrolizine Etkisi (30°C , %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 10 dk. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH 'in mikrodalga ortamında)

4.1.4. Farklı Mikrodalga Bekletme Sürelerinin Etkisi

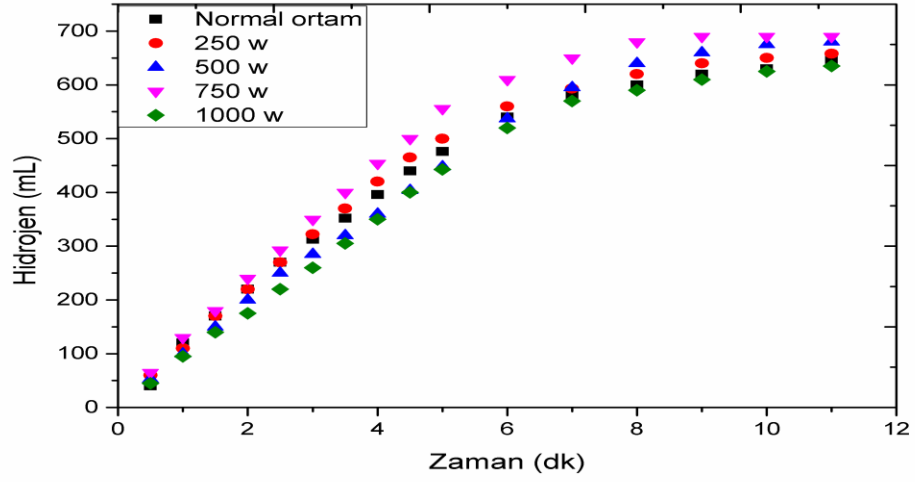
Mikrodalga ortamında farklı sürelerde bekletilerek, katalitik aktivitesi artırılan Co-B-F katalizörünün, sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi incelendi. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere en etkin bekletme süresinin 10 dk olduğu tespit edildi. Mikrodalga etkisi saf ortama göre kıyaslandığında; mikrodalgada azot ortamı varlığında 10 dk bekletme süresinde elde edilen katalizör, hidrolizi yaklaşık 8 dakikada tamamlarken, saf ortam ve diğer bekletme sürelerinde ise ancak 16.dakikada tamamlayabildiğini görmekteyiz. Bu nedenle katalizörümüz için en etkin bekletme süresinin 10 dakika olması gerekir.



Şekil 4.6. Farklı bekleme sürelerinin, Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti, 10dk. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N₂ gazı varlığında)

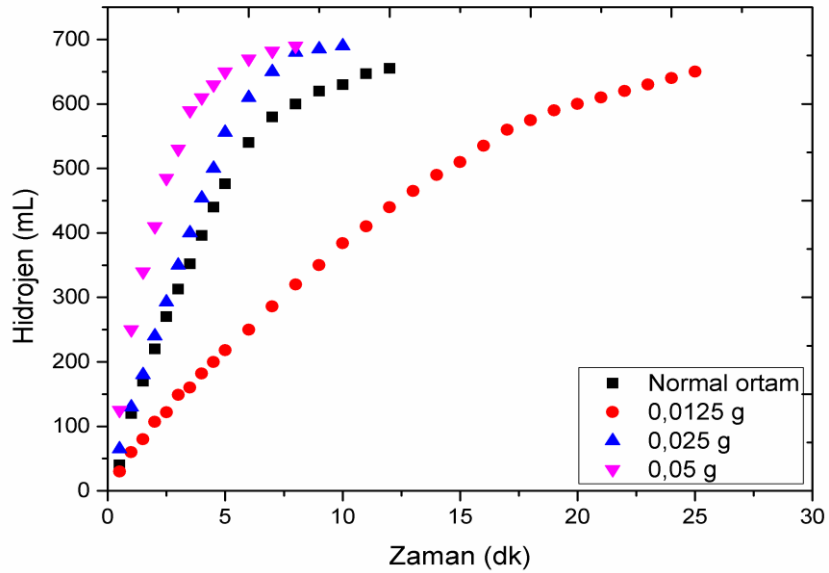
4.1.5. Farklı Mikrodalga Güçlerinin Etkisi

Şekil 4.7'de görüleceği üzere Co-B-F katalizörüne, farklı mikrodalga güçlerinin sodyum bor hidrür hidrolizine etkisini incelediğimizde en etkin gücün 750 W olduğu görülmektedir. Daha düşük ve yüksek güçlerde katalizörün etkisinin azaldığı görülmektedir. Burada katalizör 750 W gücünde maruz bırakıldığı zaman, 6 dakikada 600 mL H₂ gazı elde edilirken, saf ortam ve diğer güçlerde ise ancak 13. dakikada hidroliz tamamlanmaktadır. Bu da bize optimum gücün 750 W olduğunu göstermektedir.



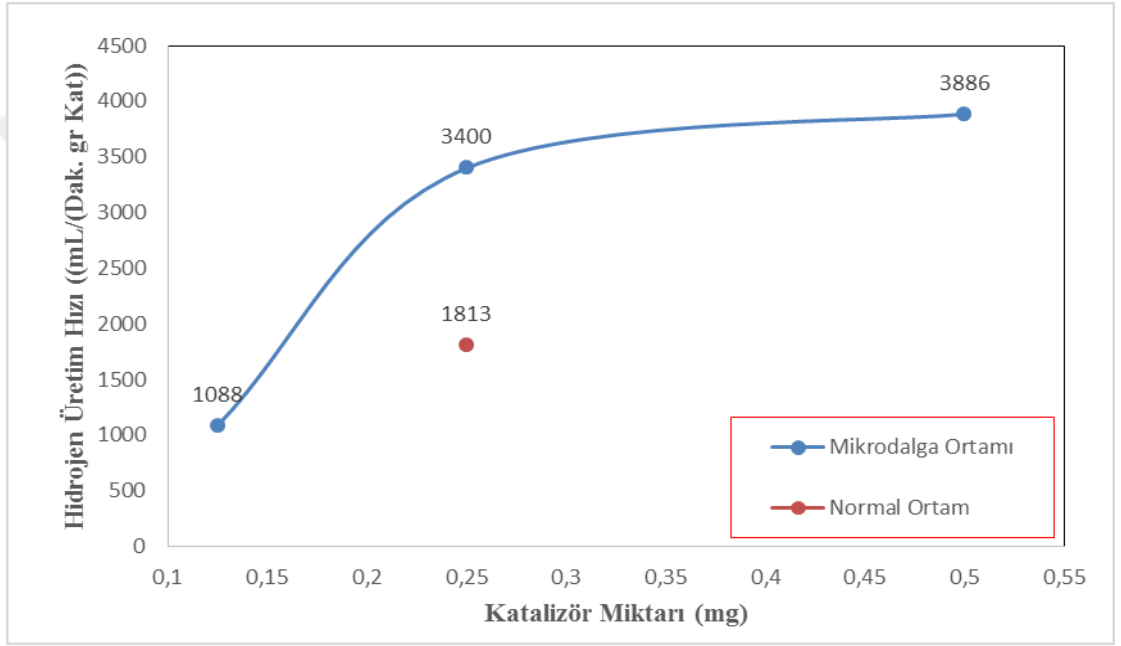
Şekil 4.7. Farklı mikrodalga güçlerinin, Co-B-F katalizörünün NaBH_4 hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 10 dak. 750 Watt, 25 mg katalizör %2.5 NaOH 'in mikrodalga ve N_2 gazı 10 dakika)

4.1.6. Farklı Katalizör Miktarlarının Etkisi



Şekil 4.8. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-F katalizörünün NaBH_4 hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti, 750 Watt, %2,5 NaOH 'in mikrodalga ve N_2 gazı 10 dakika, 750 W)

Katalizör miktarının, hidrojen üretimine etkisi deneyleri, 303 °K sıcaklığında ve 10 mL çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak NaBH₄ başlangıç derişimi % 2.5 NaOH derişimi olan bir çözelti kullanılırken, katalizör miktarları 12.5mg- 0.75 mg aralığında değiştirilmiştir. Co-B-F bazlı katalizörlerin farklı katalizör miktarlarındaki hidrojen üretim miktarlarının zamanla değişiminin verildiği Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi artan katalizör miktarı ile hidrojen üretimi daha kısa sürede tamamlanmıştır. Bu sonuç katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında aslında bir bağlantı olmadığı, sadece birim katalizör başına düşen NaBH₄ miktarının artan katalizör miktarıyla düşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

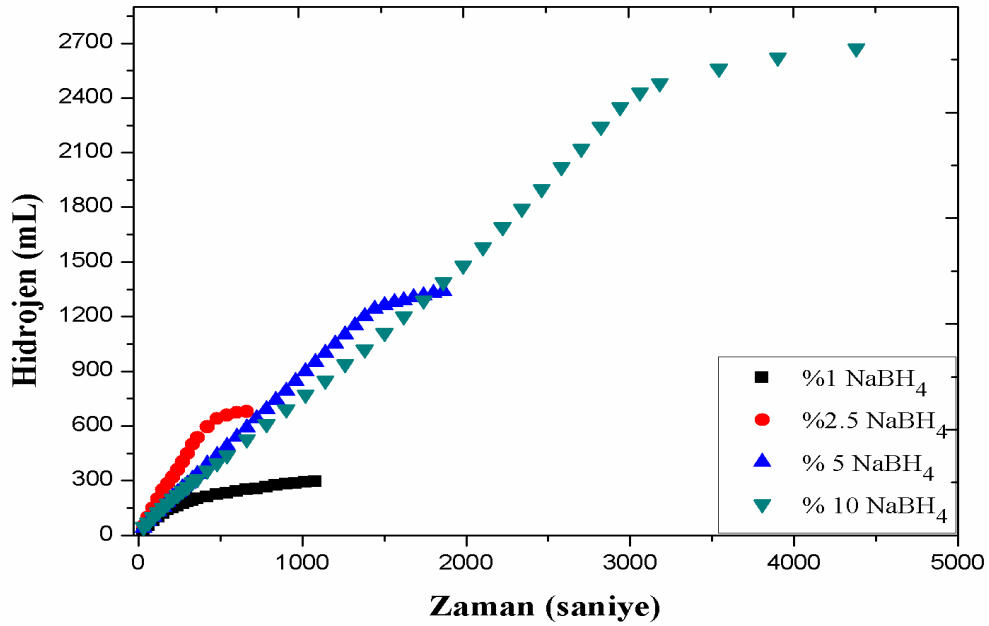


Şekil 4.9. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2,5 NaBH₄, 10 mL çözelti %2,5NaOH'in mikrodalga ve N₂ gazı 10 dakika, 750 W)

Hidrojen üretim hızlarının, (mL H₂/[g kat. Dak.]) katalizör miktarı ile değişimlerinin gösterildiği Şekil 4.9'da ise artan katalizör miktarı ile hız değerlerinin de arttığı görülmektedir. Diğer taraftan aynı miktarda mikrodalgaya tabi tutulan 0.25 mg katalizörün hızı 3400 mL/(dak.g.Kat) iken mikrodalga işleme tabi tutulmayan 0.25 mg katalizörde ise bu değer 1813 (mL H₂/[g kat. Dak.]) olduğu görülmektedir. Buda bize mikrodalğanın katalizör üzerinde aktive edici özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

4.1.7. NaBH₄ Derişiminin Etkisi

Şekil 4.10'da farklı NaBH₄ konsantrasyonlarının sodyum bor hidrür hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça hidrojen üretim hızının giderek azaldığı görülmektedir. Bilindiği gibi NaBH₄ derişimi arttıkça enerji yoğunluğu da artmaktadır. Bunun nedeni ise Sodyum bor hidrür miktarının artması ile çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Viskozite artışı sodyum bor hidrürün çözeltilerden katalizör yüzeyine transferini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, % 10 NaBH₄ başlangıç derişimine sahip çözelti ile çalışıldığında deney sonuna doğru, reaksiyonun yan ürünü olarak oluşan ve NaBH₄'e göre molekül ağırlığı daha büyük olan NaBO₂ nedeniyle çözeltinin fazla doygun hale geldiği söylenebilir.

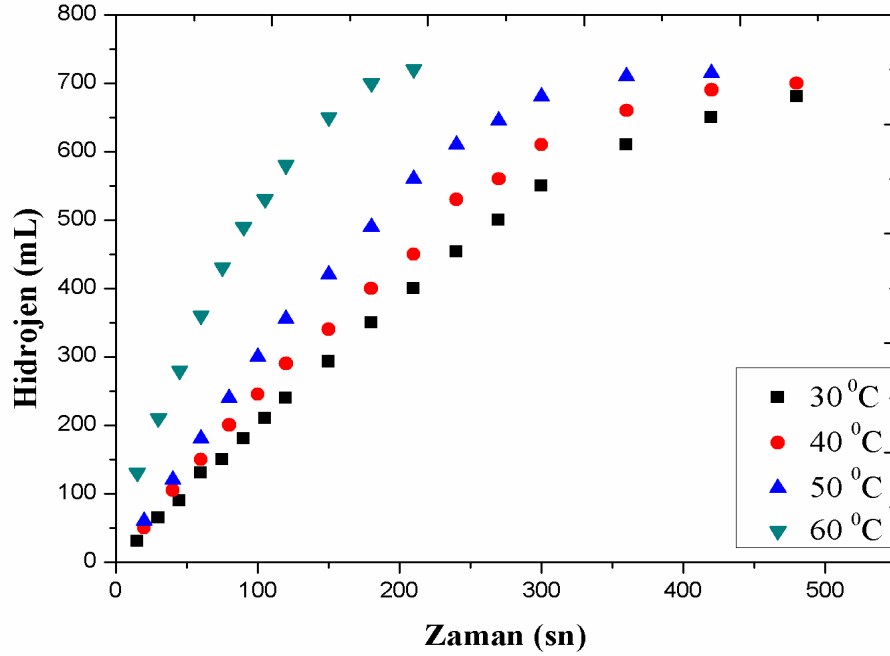


Şekil 4.10. Farklı NaBH₄ miktarlarının, Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (30°C, 10 mL çözelti %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N₂ gazı 10 dakika, 750 W, 0.25 mg Katalizör)

4.1.8. Sıcaklık Etkisi

Şekil 4.11'den de görüleceği üzere, Co-B-F katalizörünün farklı sıcaklıklardaki, aynı katalizör miktarı ve aynı NaBH₄ konsantrasyonu varlığında, çözelti ortamının sıcaklığı arttıkça sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun da hızının arttığı görülmektedir. Şekilde görüleceği gibi elde

edilen hidrojen gazının hacimlerinin zamanla değişimi lineer olmayıp sadece katalizör kontrollü olmadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda, Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti %2.5 NaOH'in mikrodalga, 25 mg Katalizör N₂ gazı varlığında 10 dakika, 750 W)

Bu çalışmada n. derece kinetik modeli uygulanarak Co-B-F katalizörünün mikrodalga altındaki davranışının NaBH₄ hidrolizi üzerine etkisi integrasyon metodu uygulanarak reaksiyon derecesi belirlendi.

$$-\frac{d[C_A]}{dt} = k_n[A]^n \quad (1)$$

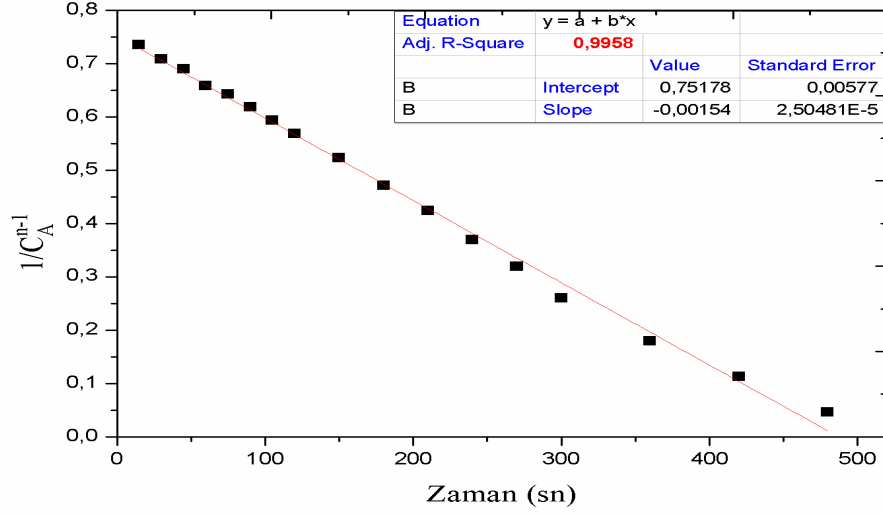
Genel hız denklemini yazılarak, integre edilirse

$$\int_{[A_0]}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^n} = k_n \int_0^t dt \quad (2)$$

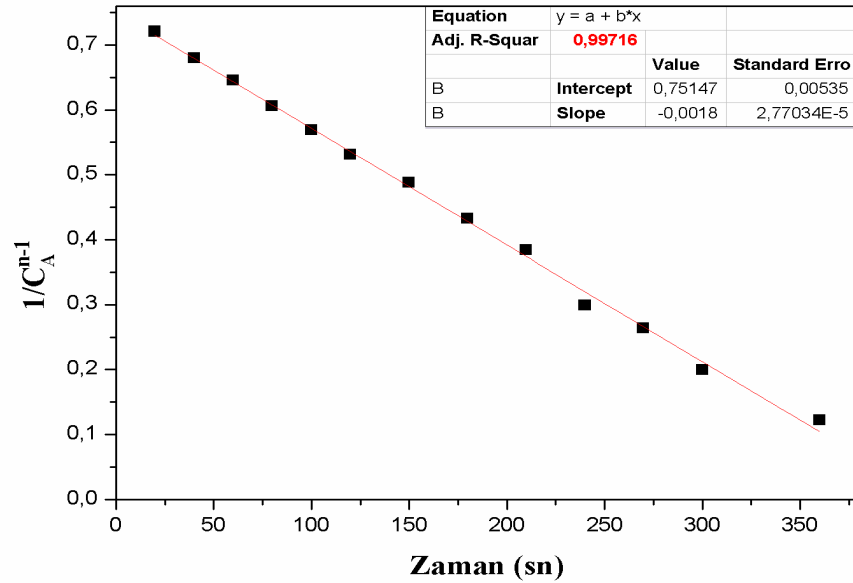
$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{[C_A]^{n-1}} - \frac{1}{[C_A]_0^{n-1}} \right] = k_n t \quad (3)$$

Şeklinde integral hız denklemi elde edilir. Buradan her sıcaklığa ait kinetik değerlendirme yapılmıştır.

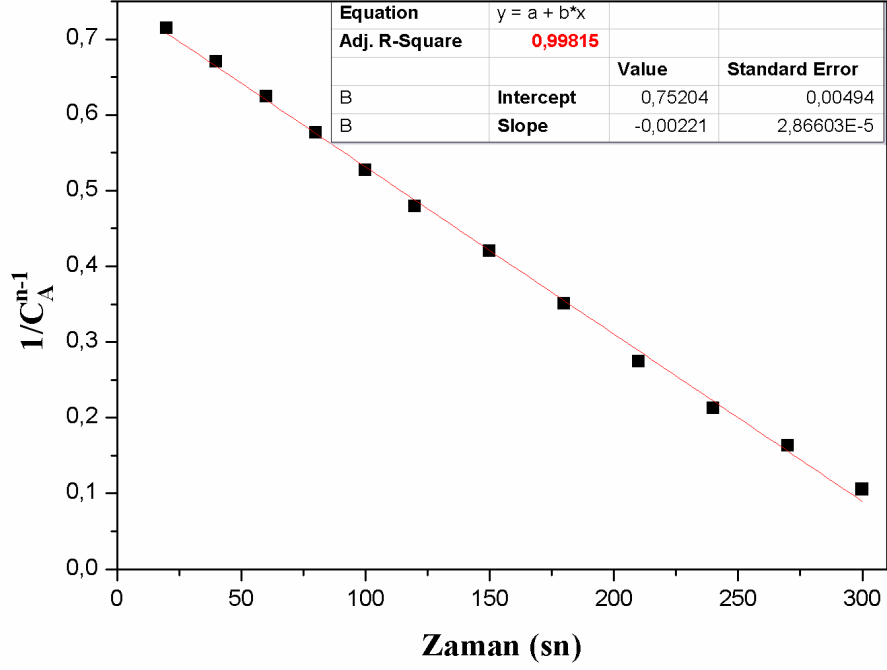
Eşitliğe göre t 'ye karşı $(1/1-n)(C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n})$ grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi, n -inci dereceden hız sabiti olan k_n 'nin hesaplanmasında kullanılabilir.



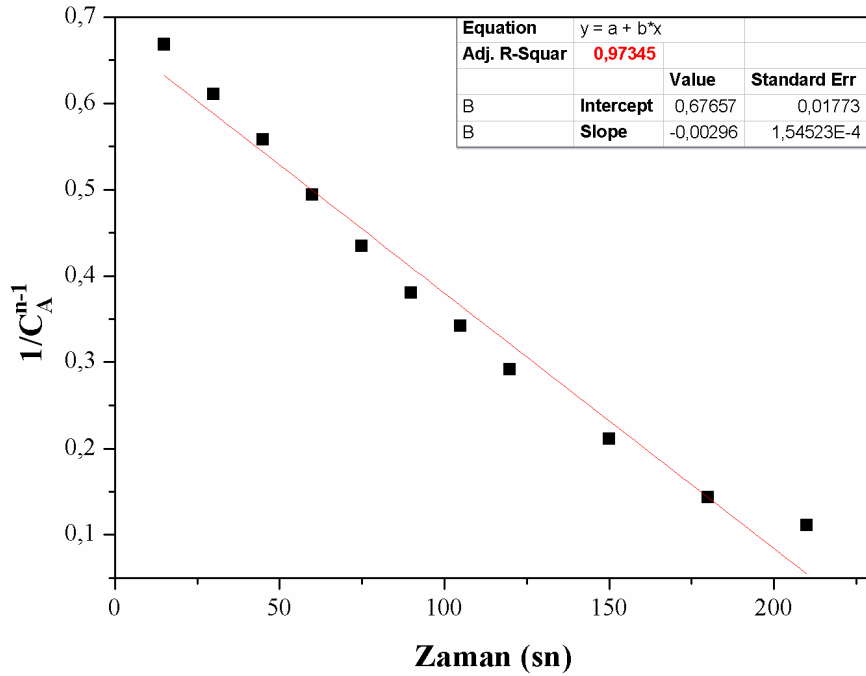
Şekil 4.12. Co-B-F katalizörünün, 30°C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği



Şekil 4.13. Co-B-F katalizörünün, 40°C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

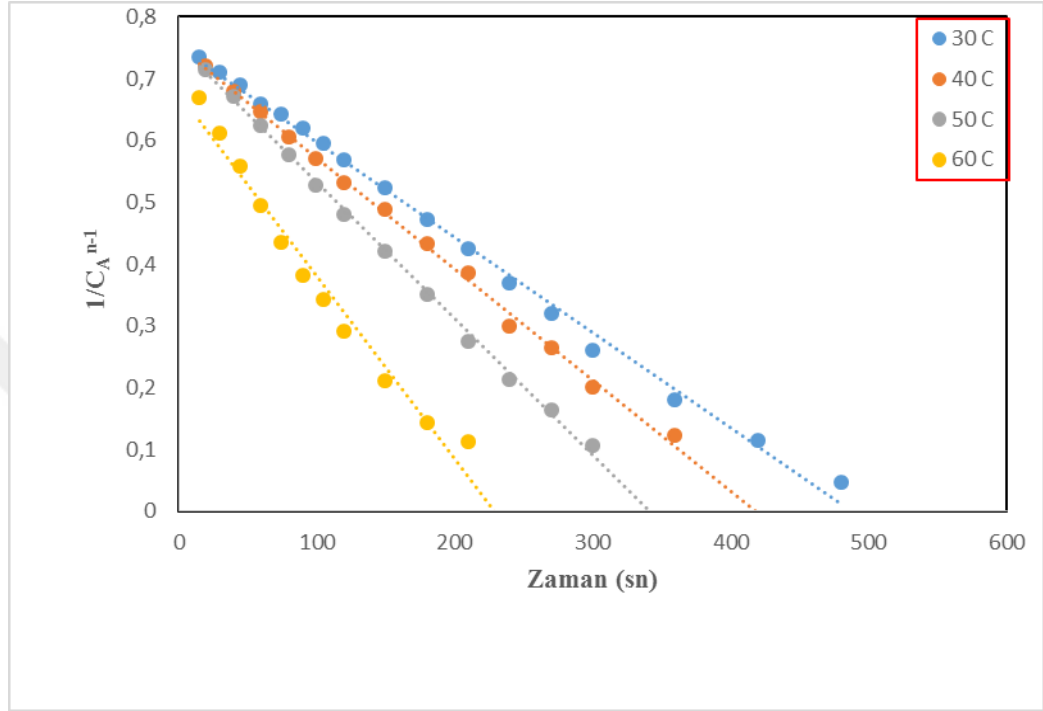


Şekil 4.14. Co-B-F katalizörünün, 50°C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

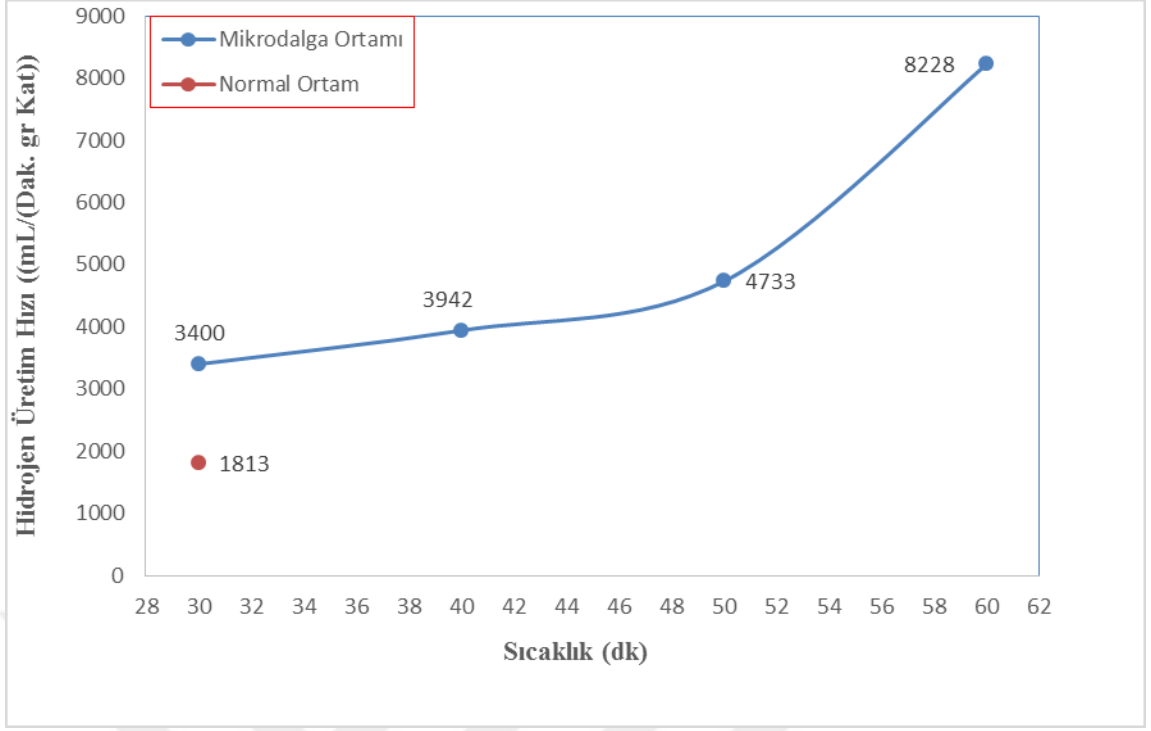


Şekil 4.15. Co-B-F katalizörünün, 60 °C n- derece dayalı reaksiyon kinetiği

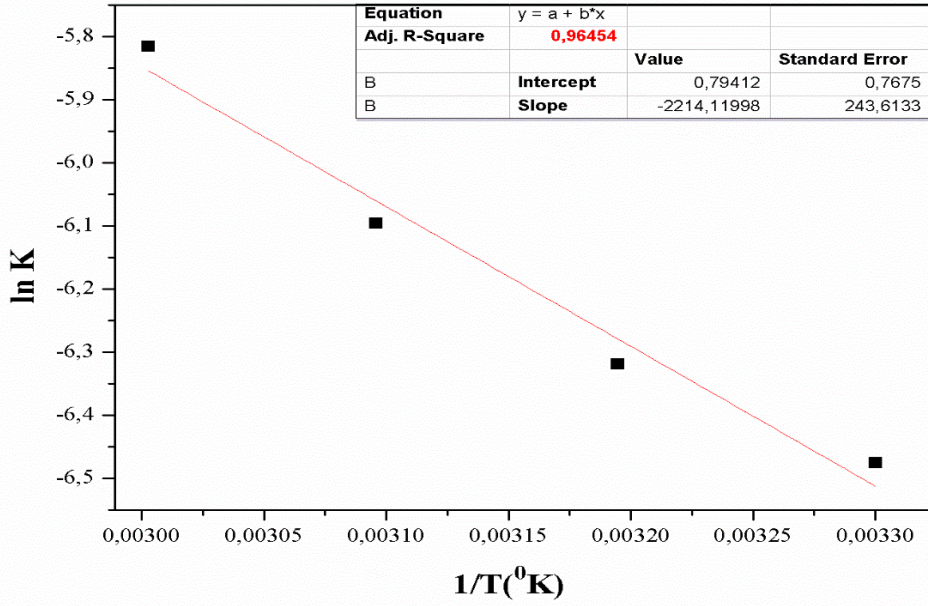
Şekil 4.16'da n.'derecede bir reaksiyon bulunan en uygun reaksiyon mertebesi olan 0.75'in uygulanması ile konsatrasyon değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Reaksiyon mertebesinin 0 veya birinci dereceden değilde 0.75. dereceden olması katalitik reaksiyonun tek adım üzerinde yürümediği yani alt basamaklar altında yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.16. Farklı sıcaklıklardaki Co-B-F katalizörünün, n- derece dayalı reaksiyon kinetiği



Şekil 4.17. Co-B-F katalizörünün, farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında ve normal ortamda hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması



Şekil 4.18. Co-B-F katalizörünün n dereceye göre Arrhenius eşitliği

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{E_a}{RT}$$

Burada k_0 , hız sabitini ($\text{mol. min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisini (kJ mol^{-1}), R gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T ise reaksiyon sıcaklığını göstermektedir. $\ln k$ ya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) grafiğinde, lineer doğru $\ln k = -2214,11 1/T + 0,7941$ ($R^2 = 0,96454$) olarak bulunmuş, aktivasyon enerjisi bu doğrunun eğiminden $18,407 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.

Mikrodalga ortamında optimum şartlarda aktivitesi artırılan katalizörün sodyum borhidrürün hidrolizine etkisi çeşitli sıcaklıklarda elde edilen hidrojen gazının hacimlerinin zamanla değişim değerlerinde yararlanılarak bulunan hız sabitlerinin Arrhenius eşitliğinde kullanılması ile aktivitesi artırılmış katalizörümüzün aktivasyon enerjisi bulunarak literatürde daha önceden aynı reaksiyonda kullanılan çeşitli katalizörleri için bulunan aktivasyon enerjileri ile kıyaslanmıştır.

Aşağıda Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi 750 Watt , 10 dakika mikrodalgada Azot ortamında irrite edilen, Co-B-F katalizörünün reaksiyon hızı, literatürde daha önce elde edilen çoğu katalizörden çok daha yüksek ve aktivasyon enerjisinin de daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. Hidrojen üretim hızlarının farklı sıcaklıklarda karşılaştırılması

Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)	Hidrojen Üretim Hızı ($\text{mL. min}^{-1} \cdot \text{gr}^{-1}$)	Hız Sabiti (mol. min. gr^{-1})
303	3066	0,00154
313	3350	0,0018
323	4085	0,00221
333	8228	0,00296

4.1.9. Co-B-F Katalizörünün Karakterizasyonu

4.1.9.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı(BET Analizi)

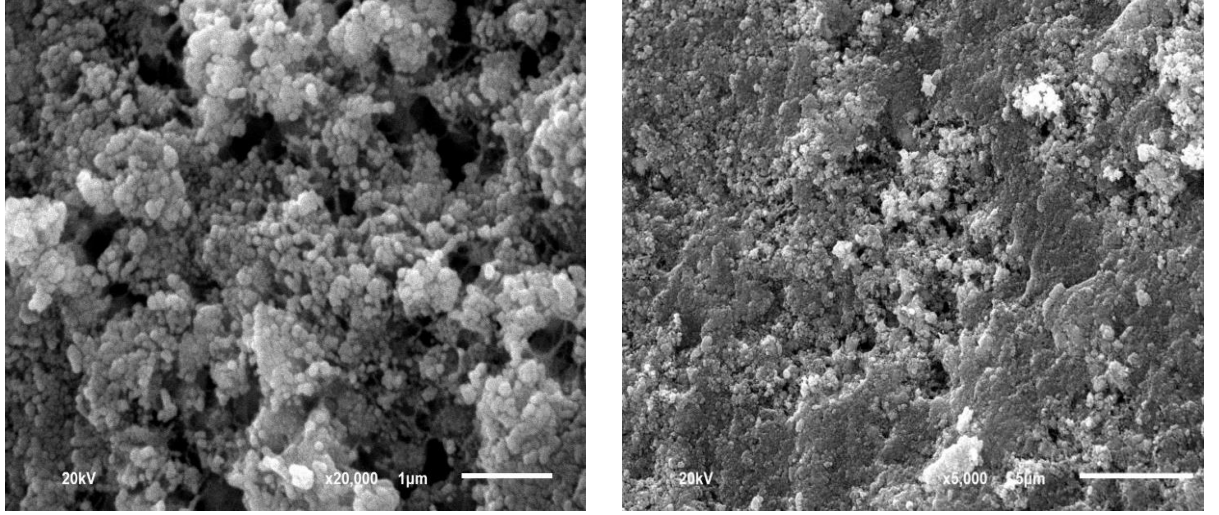
Bilindiği gibi BET cihazı, mikro, mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle gözenek boyutunun ve gözenek dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır.

Katalizörün performansını etkileyen en önemli faktörlerden biri de katalizörün yüzey alanıdır. Sentezlenen katalizörlerin fiziksel adsorpsiyon ve desorpsiyon analizleri Quantachrome Nova Automated Gas Sorption model cihaz ile sıvı azot ortamında yapılmıştır. Elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri incelenerek numunelerin; BET yüzey alanına, gözenek büyüklüğüne ve dağılımına, gözenek hacmine, ortalama gözenek boyutuna bakılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

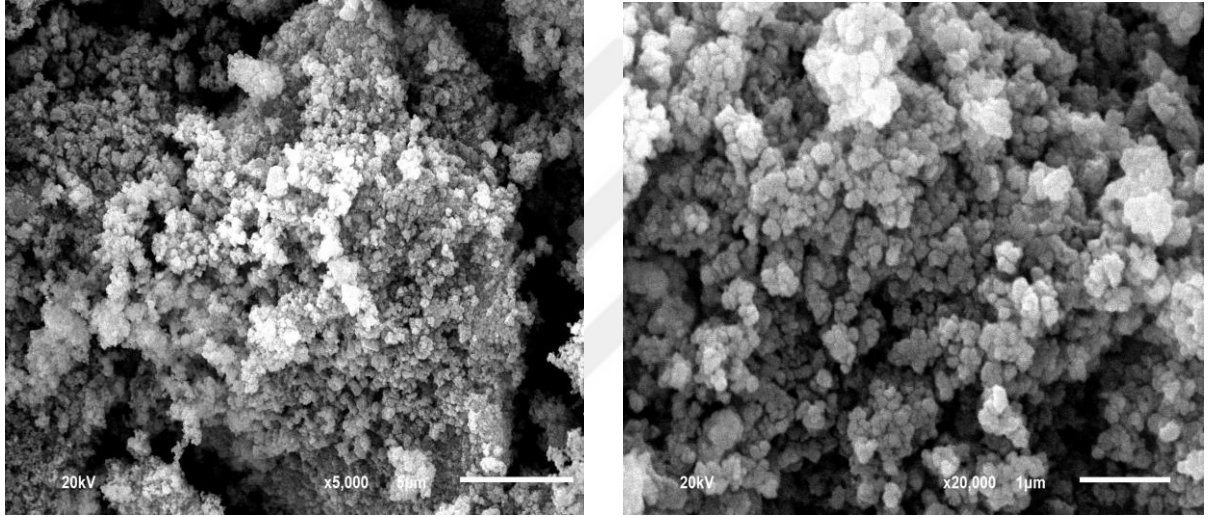
Burada Co-B-F katalizörünün yüzey alanı ölçümlerinde mikrodalga uygulanmadan önceki yüzey alan büyüklüğü $7.4964 \text{ m}^2 / \text{g}$ iken, aynı katalizörün mikrodalga ortamında 750 Watt gücünde 10 dakika Azot ortamı altında irrite edildiğinde $16.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ yükseldiği görülmektedir. Bunun da mikrodalga'nın, katalizör yüzey alanını arttırmasıyla katalizörün katalitik aktivitesini de arttırdığını söyleyebiliriz. Aynı zamanda bu durumu SEM görüntülerinde de rahatlıkla görebiliriz.

4.1.9.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM ile seramik, metal, polimer, ince film, jeolojik malzemeler ve biyolojik numunelerin topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristallografik yapıları hakkında bilgiler elde edilir.



(a) Normal Ortam



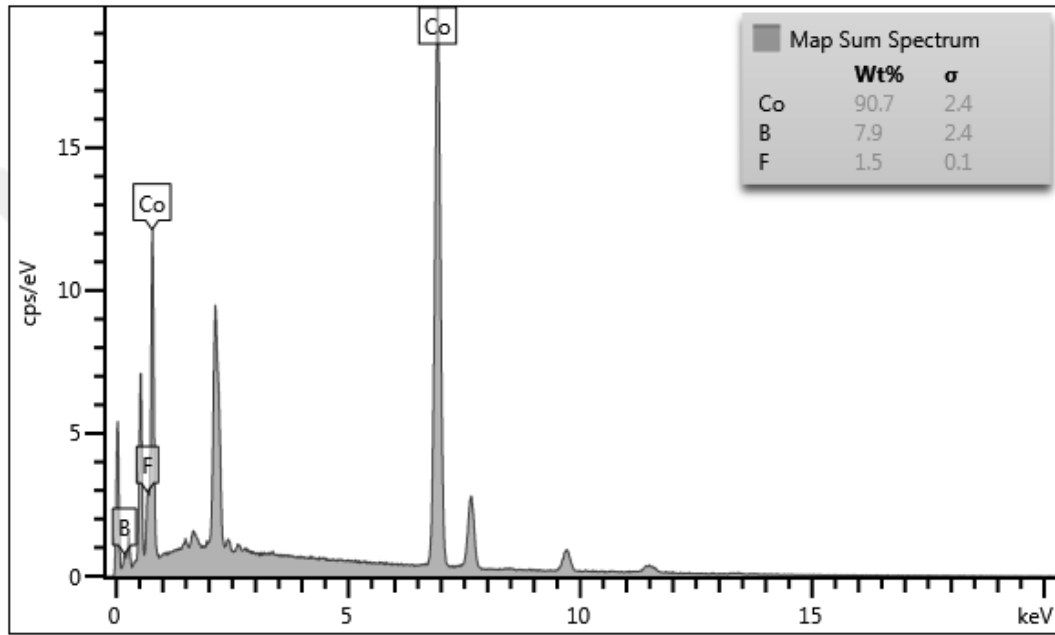
(b) Mikrodalga Ortamı

Şekil 4.19. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün SEM görüntüleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali

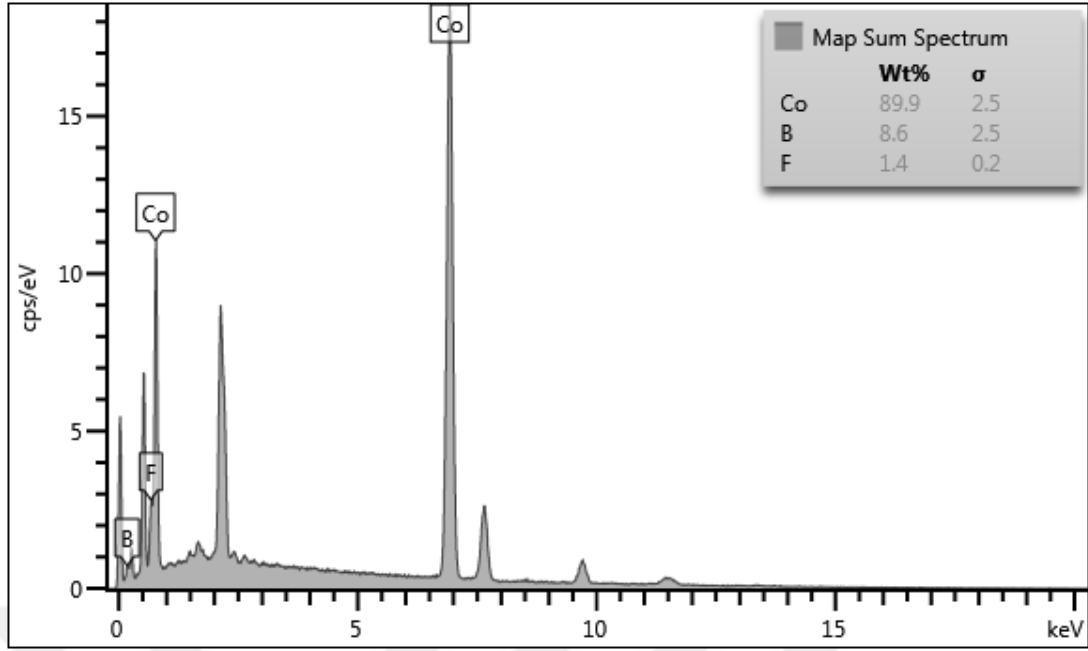
Şekil 4.18 (a)'da Mikrodalga uygulanmamış SEM görüntüleri, Şekil 4.18 (b)'de ise mikrodalga uygulanmış SEM görüntüleri verilmiştir. Mikrodalga uygulanmamış ve uygulanmış Co-B-F katalizörlerin 50 kV 5X görüntülerinde görüleceği gibi mikrodalga'nın etkisiyle gözeneklerin arasının açıldığını ve bu açılma sonucunda da BET yüzey alanının arttığı ve buna bağlı olarak da katalizörün katalitik aktivitesinin arttığını söyleyebiliriz.

4.1.9.3. Enerji Dağılımlı X-Işınlari Analizi (EDS)

Herhangi bir örnek veya örnek üzerindeki ilgili küçük bir alanda elementel kompozisyonu tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 deneysel çalışmalarda sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılan Co-B-F'ün mikrodalgaya tabi tutulmamış ve tutulmuş hallerinin EDS analiz sonuçlarını göstermektedir.



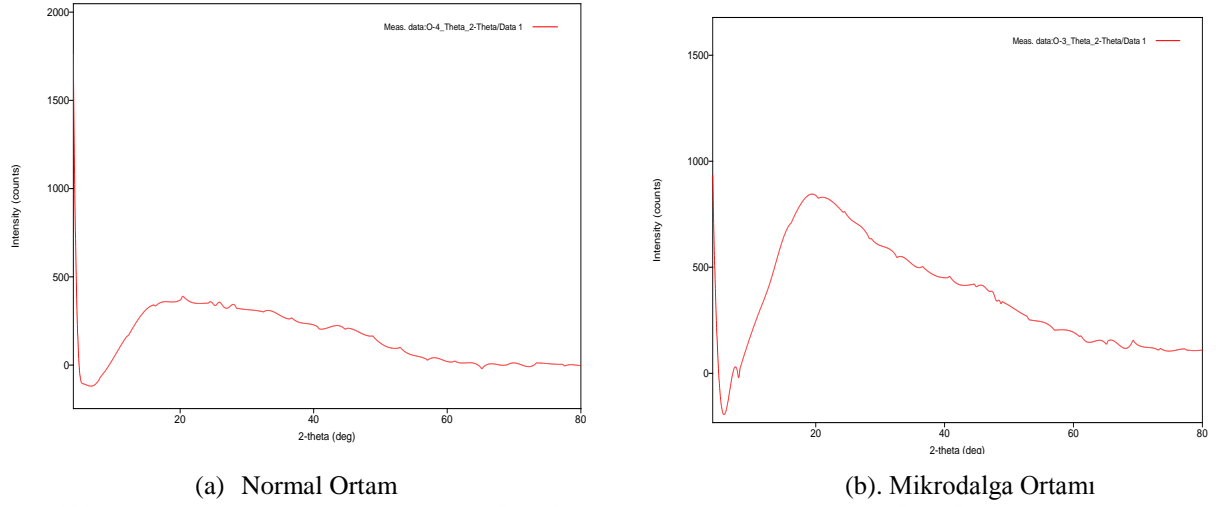
Şekil 4.20. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün EDS grafiği (a), normal ortam



Şekil 4.21. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün EDS grafiği (b), mikrodalga ortamına tutulmuş hali

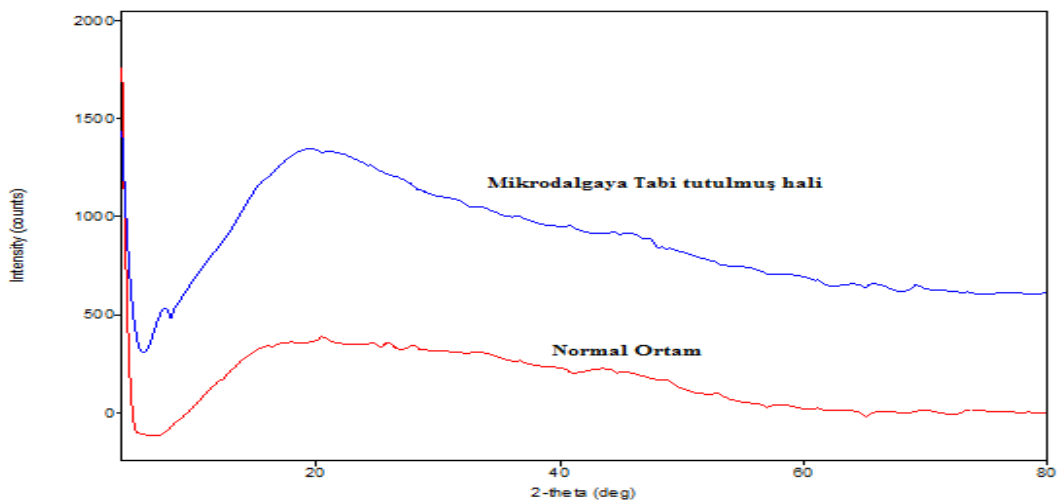
Şekil 4.19'a göre literatür dahilindeki bilgiler ışığında üretilen Co-B-F katalizörü EDS cihazıyla ağırlık yüzdesine göre verilen bileşimde kullanılan katalizörün yapılan hesaplamalar sonucunda $Co_{1.5}B_{0.73}F_{0.079}$ yapısında olduğu belirlendi. Benzer şekilde mikrodalgaya tabi tutulan aynı katalizörü Şekil 4.20'ye göre EDS grafiğinde kullanılan katalizörün $Co_{1.52}B_{0.8}F_{0.079}$ yapısında olduğu belirlendi. Bu sonuçlara göre mikrodalgaya tabi tutulan Co-B-F katalizörü ile tutulmayan arasında fazla bir kimyasal değişimin olmadığını söyleyebiliriz. Aynı şekilde elde edilen katalizörün yapısında Co, B ve F bileşiklerinin de yer aldığını bu analizlerde de belirlemiş olduk.

4.1.9.4. X-Işını Kırınım yöntemi (XRD)



Şekil 4.22. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün X-ışını grafikleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali

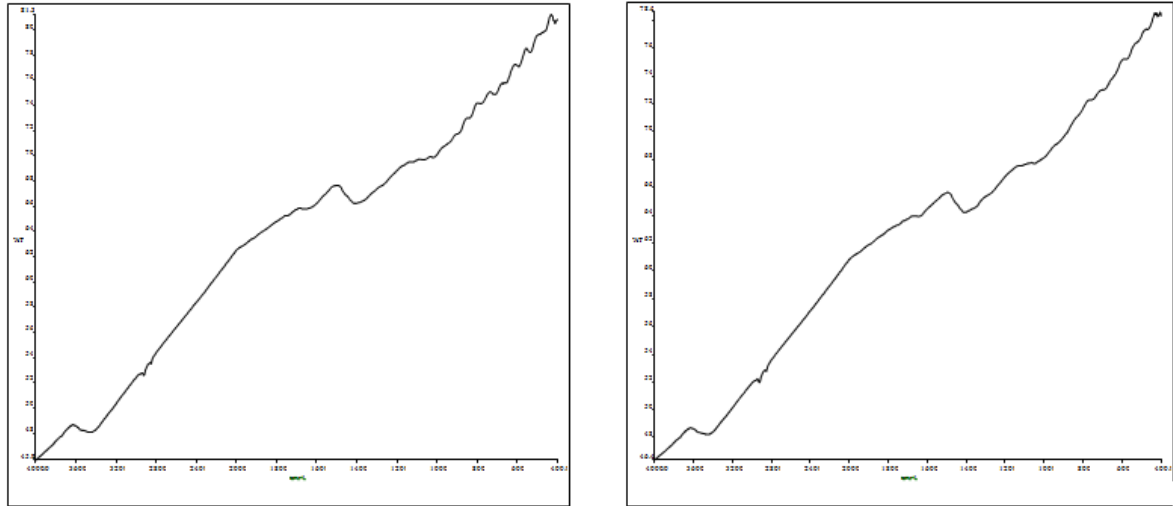
Bu yöntem her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Şekil 4.21.(a) ve Şekil 4.21.(b) deneysel çalışmalarda sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılan Co-B-F'ün mikrodalgaya tabi tutulmamış ve tutulmuş hallerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi mikrodalgaya tabi tutulan ile tutulmayan Co-B-F katalizörüne ait olan piklerin tamamen kaybolduğu ve yapının amorf bir hale geldiği görülmektedir.



Şekil 4.23. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün karşılaştırılmış X-ışını grafikleri

4.1.9.5. FT-IR Spektroskopisi

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Analizler PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR cihazında yapılmıştır. Şekil 4.23 (a) ve Şekil 4.23 (b) Co-B-F'ün mikrodalgaya tabi tutulmamış ve tutulmuş hallerinin IR sonuçlarını göstermektedir.



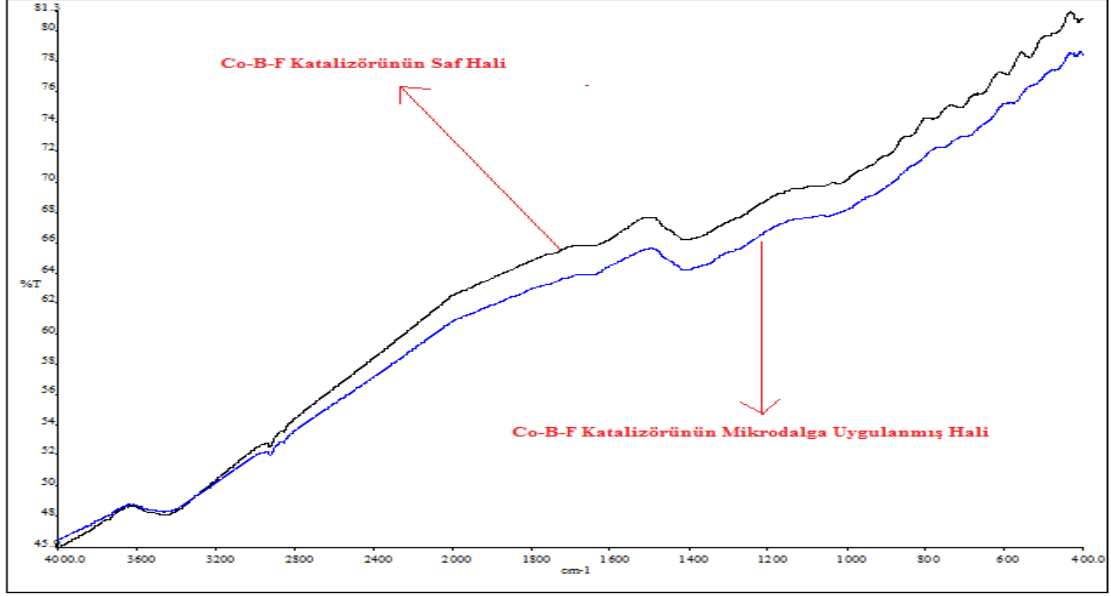
a) Normal Ortam

b) Mikrodalga Ortam

Şekil 4.24. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün FT-IR Spectrum grafikleri (a) Normal Ortam, (b) Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali

Şekil 4.24'te görüleceği gibi Co-B-F katalizöründe yapısal bir değişim olmadığı mikrodalga katalizöre uygulanmış olmakla kimyasal yapısında herhangi bir değişme söz konusu olmadığını bize göstermekle birlikte bu grafiklerle elde edilen sonuçlar EDS'de elde edilen sonuçlarla desteklediğini bize göstermektedir.

Sonuç olarak şunu diyebiliriz ki Co-B-F katalizörünün katalitik aktivitesini artırmak amacıyla mikrodalga işlemine tabi tutulduğunda kimyasal yapısının bozulmadığı sadece katalizörün gözenek sayısını artırdığı sonucuna varabiliriz.



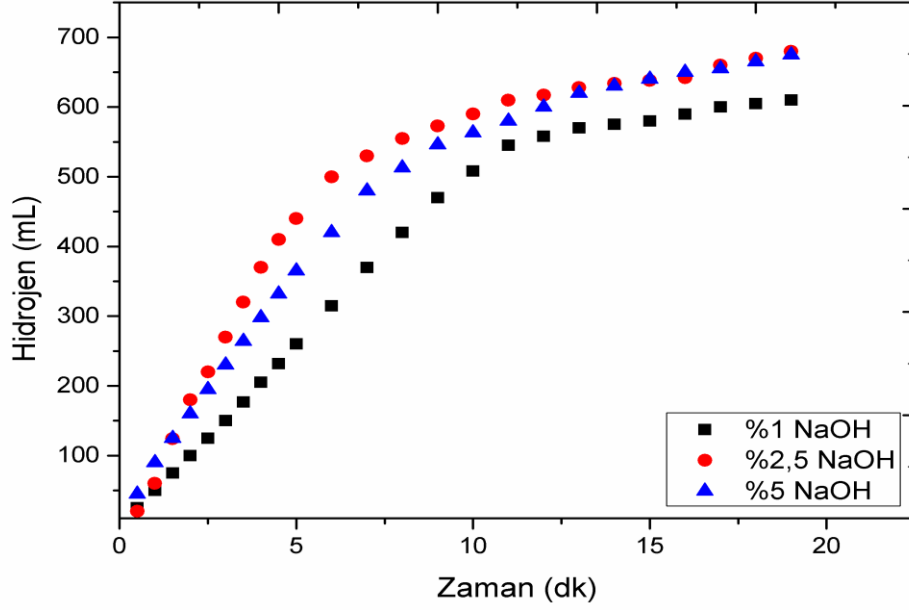
Şekil 4.25. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün karşılaştırılmış FT-IR Spectrumları

4.2. Co-B-P Katalizörüyle İlgili Çalışmalar

Literatürde sentezlendiği gibi Co-B-P katalizörünün belirlenen şartlarda üretimi yapılmış olup, katalitik aktifliklerinin artırılması amacıyla mikrodalgaya tabi tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir.

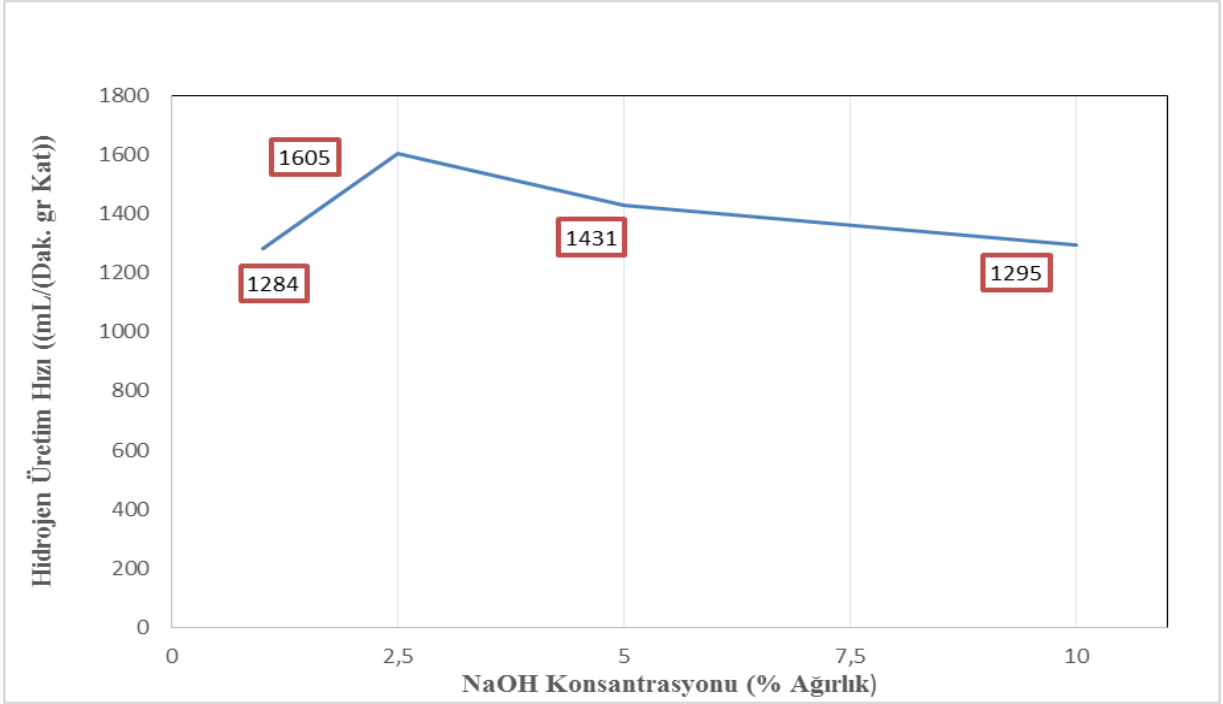
4.2.1. NaOH Derişiminin Etkisi

Co-B-P katalizörünün farklı NaOH konsantrasyonlarda NaBH₄'ün hidrolizine etkisi incelendi.. Hidrojen üretiminin farklı NaOH derişimleri ile değişimi Şekil 4.26'da gösterilmiştir. NaOH başlangıç derişimlerinin artmasıyla, hidrojen üretim hızlarının da arttığı ve en yüksek hız değerine %2.5 NaOH derişimi ile çalışılan deneyde ulaşıldığı ve NaOH başlangıç derişiminin daha fazla artırılmasıyla hidrojen üretim hızının azaldığı görülmektedir. Şekil 4.26'da görüldüğü gibi Co-B-P katalizörünün, sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerindeki en etkin NaOH konsantrasyonu %2,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.26. Farklı NaOH konsantrasyonlarındaki Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine Etkisi(30⁰C, %2,5 NaBH₄, 10 mL çözelti 25 mg katalizör 500 W, N₂ Gazı varlığında)

Şekil 4.27’de Co-B-P katalizörünün daha açık bir şekilde en etkin farklı sodyum hidroksit konsantrasyonlarını görmek amacıyla, reaksiyon hızlarına bağlı yüzde sodyum hidroksit konsantrasyonlarını gösterilmiştir. Şekilde görüleceği gibi en etkin sodyum hidroksit konsantrasyonu %2,5 olarak görülmektedir. %2,5 NaOH konsantrasyonundan sonra reaksiyon hızının gittikçe azaldığı görülmektedir. Bunun muhtemel sebeplerinden biri, artan NaOH derişimi ile çözeltinin pH’sı artmakta, hidroliz tepkimesinde OH⁻ iyonlarının inhibitör rolü oynamasına bağlı olarak proton derişiminin azalması gösterilebilir.

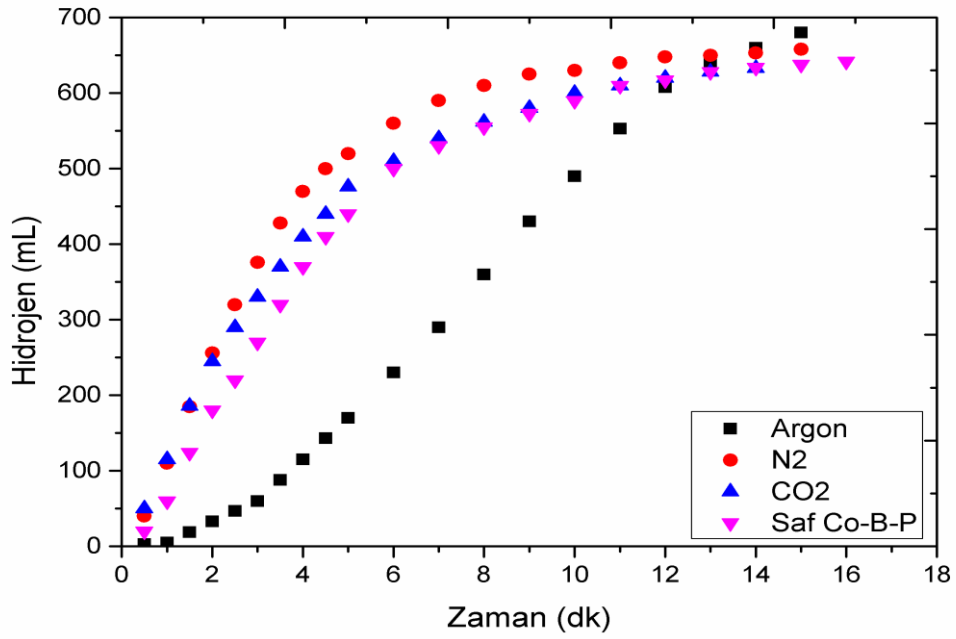


Şekil 4.27. Farklı NaOH konsantrasyonlardaki Co-B-P katalizörünün NaBH_4 hidrolizine etkisinin hidrojen üretim hızları (30°C , %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti 25 mg katalizör 500 W, N_2 varlığında)

Şekil 4.26’da verilen değerler yardımıyla hidrojen üretim hızlarının NaOH konsantrasyonuyla değişimi Şekil 4.27’de verilmiştir. %1 NaOH varlığında hidrojen üretim hızı %2,5 NaOH varlığında 1605 (mL/dak.gr.kat) iken %10 varlığında ise 1295 (mL/dak.gr.kat) değerine düşmektedir [64].

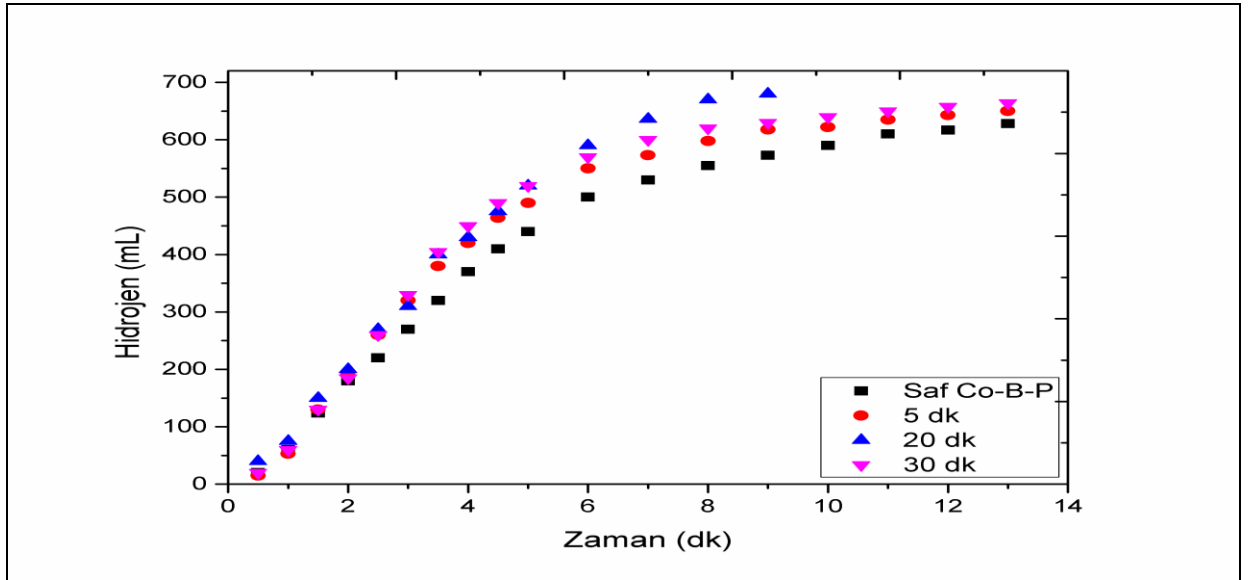
4.2.2. Farklı Gazların Etkisi

Mikrodalga ortamında bekletilen katalizörler üzerinde gazların etkisi değişkenlik gösterebilmektedir. Bunun için Argon, Azot ve CO_2 gazlarının katalizör üzerinde etkisini incelendi. Şekil 4.28’de görüleceği üzere Co-B-P katalizörünün NaBH_4 hidrolizine etkisi N_2 gazı varlığında, hidrolizi yaklaşık 9 dakikada bitirirken diğer gazlarda ise bu durum ancak 15 dakikada tamamlanmaktadır. En etkin gazın azot gazı olduğu belirlendikten sonra çalışmanın bundan sonraki aşamalarında N_2 varlığında deneyler gerçekleştirildi.



Şekil 4.28. Farklı gazların, Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ortamında)

4.2.3. Farklı Mikrodalga Bekletme Sürelerinin Etkisi

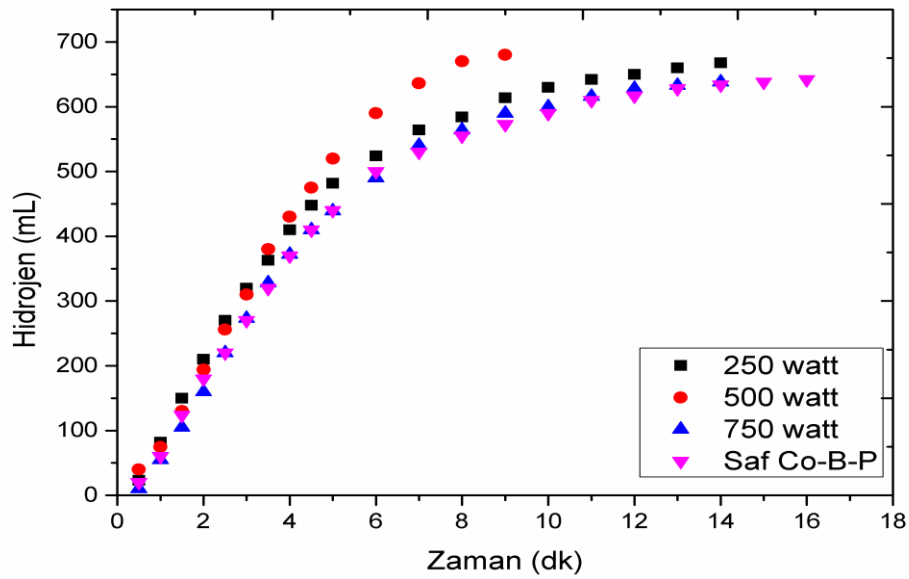


Şekil 4.29. Farklı bekletme sürelerinin, Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti 25 mg katalizör, 500 W, %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N₂ gazı varlığında)

Yukarıdaki şekilde ise mikrodalga ortamında bırakılan Co-B-P katalizörünün, farklı bekleme sürelerinin sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi incelendi. Şekilden görüldüğü üzere en etkin bekleme süresinin 20 dk olduğu belirlendi. Burada, mikrodalga etkisinin saf ortama göre kıyaslırsak; mikrodalgada azot ortamı varlığında 10 dk bekleme süresinde aktif hale getirilen katalizörle hidrolizi yaklaşık 7. dakikada 650 mL H₂ gazı elde edilirken, saf ortam ve diğer bekleme sürelerinde ise ancak 14. dakikada hidrolizi tamamlayabilmektedirler. Bunun için katalizörümüz için en etkin bekleme süresi 20 dakika olarak belirlendi.

4.2.4. Farklı Mikrodalga Güçlerinin Etkisi

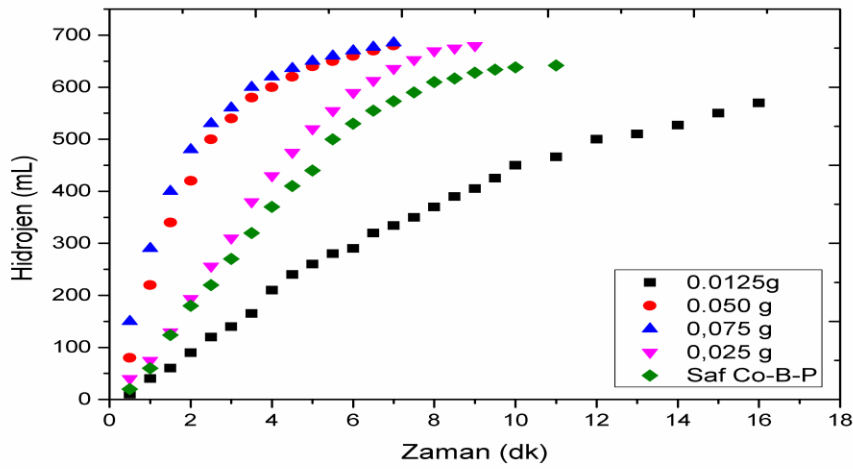
Şekil 4.29.'da görüleceği üzere Co-B-P katalizörüne, farklı mikrodalga güçlerinin sodyum bor hidrür hidrolizine etkisini incelediğimizde en etkin gücün 500 W olduğu görülmektedir. Mikrodalga uygulanmadan elde edilen katalizör, hidrolizi 15 dakikada bitirirken, en uygun mikrodalga gücünde ise bu 7 dakikaya kadar inmektedir. Bu da bize mikrodalga'nın Co-B-P katalizörü üzerinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.30. Farklı mikrodalga güçlerinin, Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine Etkisi (30°C, %2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti 25 mg katalizör %2.5 NaOH'in mikrodalga ve N₂ gazı 20 dakika bekleme süresi)

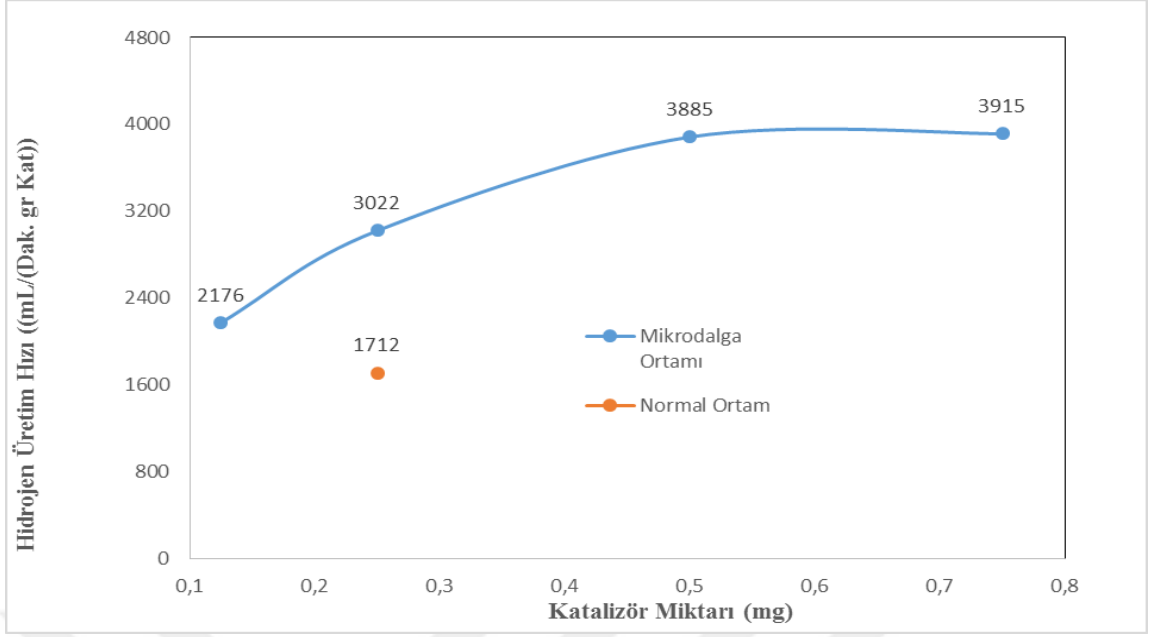
4.2.5. Farklı Katalizör Miktarlarının Etkisi

Şekil 4.31’de ise farklı katalizör miktarlarının sodyum bor hidrür hidrolizi üzerine etkisi incelenmiştir. Burada 12.5mg – 75 mg katalizör 10mL çözelti kullanılmıştır. Şekilde görüleceği üzere katalizör miktarı arttıkça hidroliz olayı daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, hidrojen üretim hızlarının katalizör miktarı ile değişimini gösteren grafikten anlaşıldığı üzere katalizör miktarı ile hidrojen üretim hızları arasında bir bağlantı olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi ise birim katalizör başına düşen NaBH_4 miktarının artan katalizör miktarıyla düşmesidir.



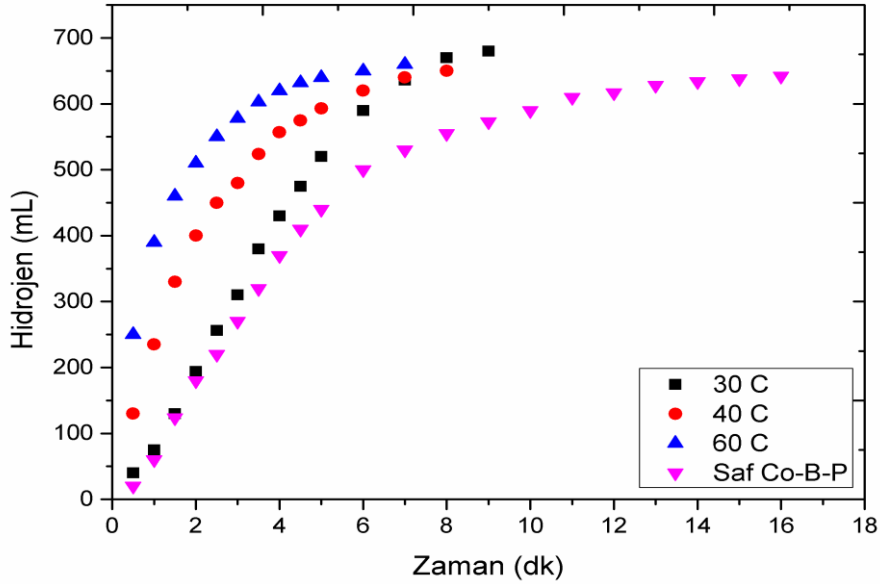
Şekil 4.31. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-P katalizörünün NaBH_4 hidrolizine etkisi (30°C, %2.5 NaBH_4 , 10 mL çözelti %2.5 NaOH 'in mikrodalga ve N_2 gazı 20 dakika, 500 W)

Şekil 4.32’de belirtildiği gibi en yüksek hidrojen üretim miktarına 50 mg’da ulaşılmış bunun üzerindeki miktarlarda reaksiyon hızı hemen hemen sabitlenmiştir. Diğer taraftan mikrodalga ortamında 25 mg katalizör varlığında hidrojen üretim hızı 3022 (mL/dak.gr.kat) iken, normal ortamda bu değer 1712 (mL/dak.gr.kat) olduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışmayla mikrodalga ortamının Co-B-P katalizörünün katalitik aktivitesini artırarak reaksiyon hızını yaklaşık %75 artırdığını görmekteyiz.



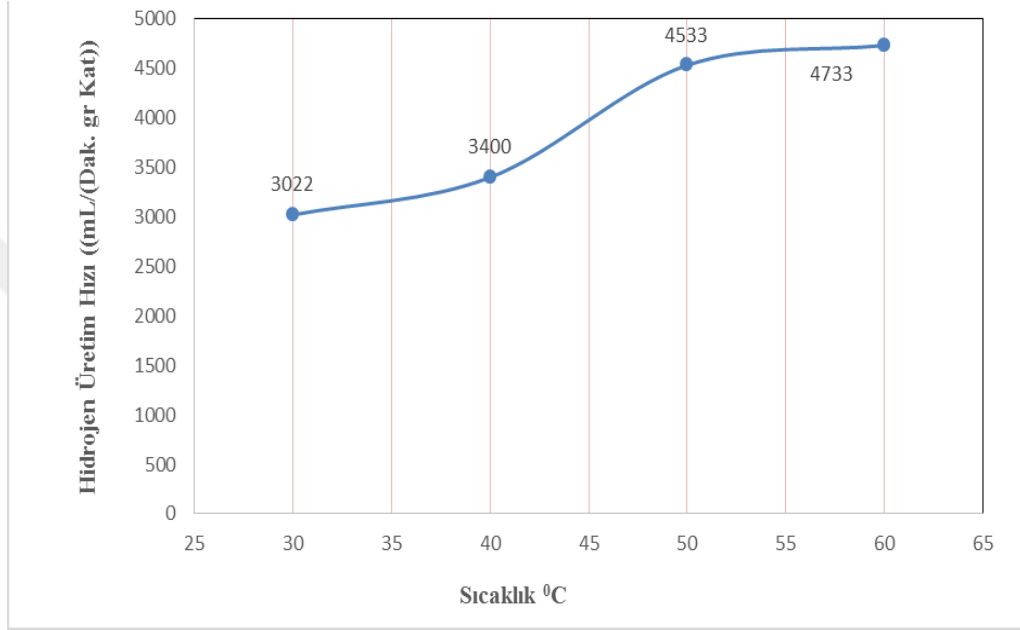
Şekil 4.32. Farklı katalizör miktarlarının, Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (30⁰C, %2,5 NaBH₄, 10 mL çözelti %2,5 NaOH'in ve N₂ gazı 20 dakika, 500W mikrodalga)

4.2.6. Sıcaklık Etkisi

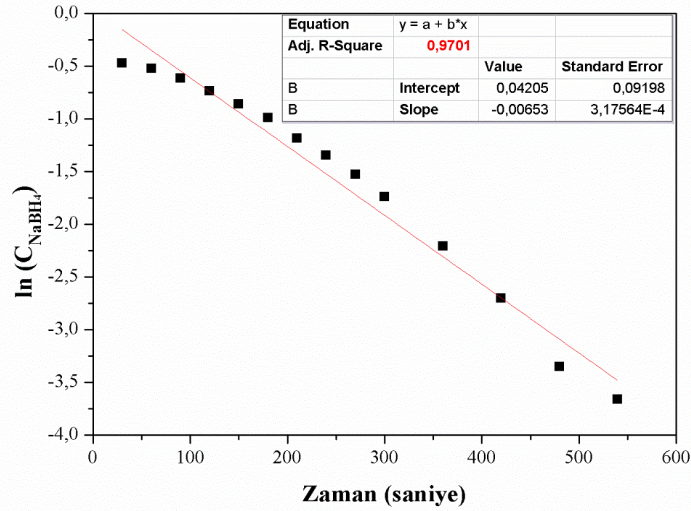


Şekil 4.33. Farklı sıcaklıklardaki, Co-B-P katalizörünün NaBH₄ hidrolizine etkisi (%2.5 NaBH₄, 10 mL çözelti %2.5 NaOH'in 25 mg katalizör mikrodalga ve N₂ gazı 20 dakika, 500 W)

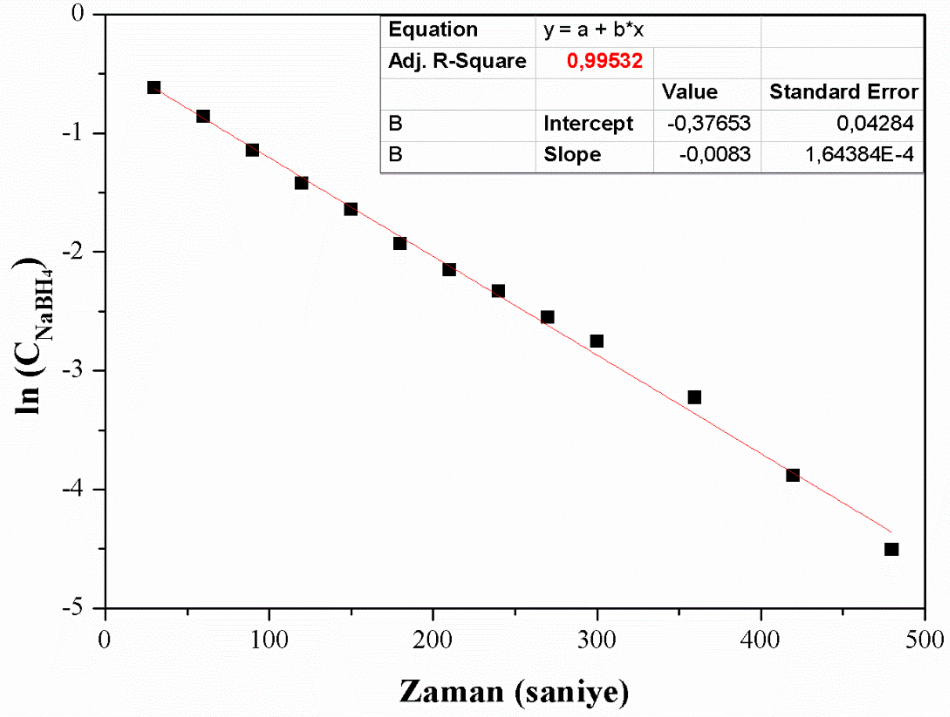
Şekil 4.34'ten de görüleceği üzere Co-B-P katalizörünün farklı sıcaklıklardaki, aynı katalizör miktarı ve aynı NaBH_4 konsantrasyonu varlığında, sıcaklık arttıkça bozunmanın hızlı bir şekilde gerçekleşerek hidrojen üretimini arttırdığı ve sodyum bor hidrürün hidrolizini de arttırdığı gözlemlenmiştir. Yani sıcaklık artması reaksiyon sürelerini kısaltmış ve buna bağlı olarak hidrojen üretim hızları artmıştır. Mikrodalga altında katalitik aktifliği artırılan Co-B-P katalizörüne ait reaksiyon hızları aşağıdaki grafikte de açıkça görülmektedir.



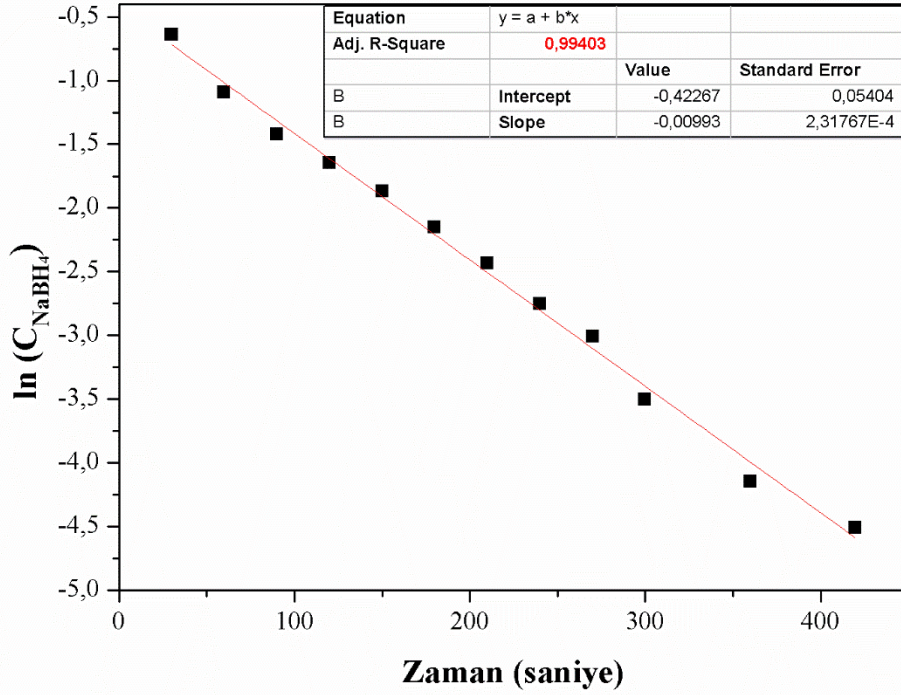
Şekil 4.34. Co-B-P katalizörünün, farklı sıcaklıklarda mikrodalga ortamında ve normal ortamda Hidrojen Üretim Hızlarının Farklı Sıcaklıklarda Karşılaştırılması



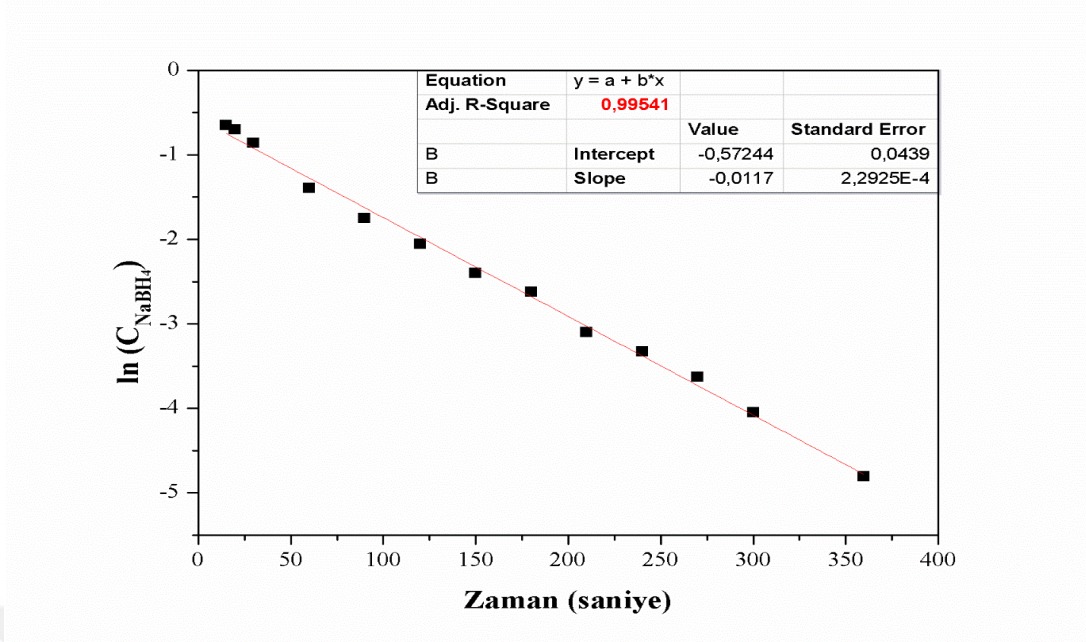
Şekil 4.35. Co-B-P katalizörünün, 30 °C 1. derece dayalı reaksiyon



Şekil 4.36. Co-B-P katalizörünün, 40°C 1. derece dayalı reaksiyon

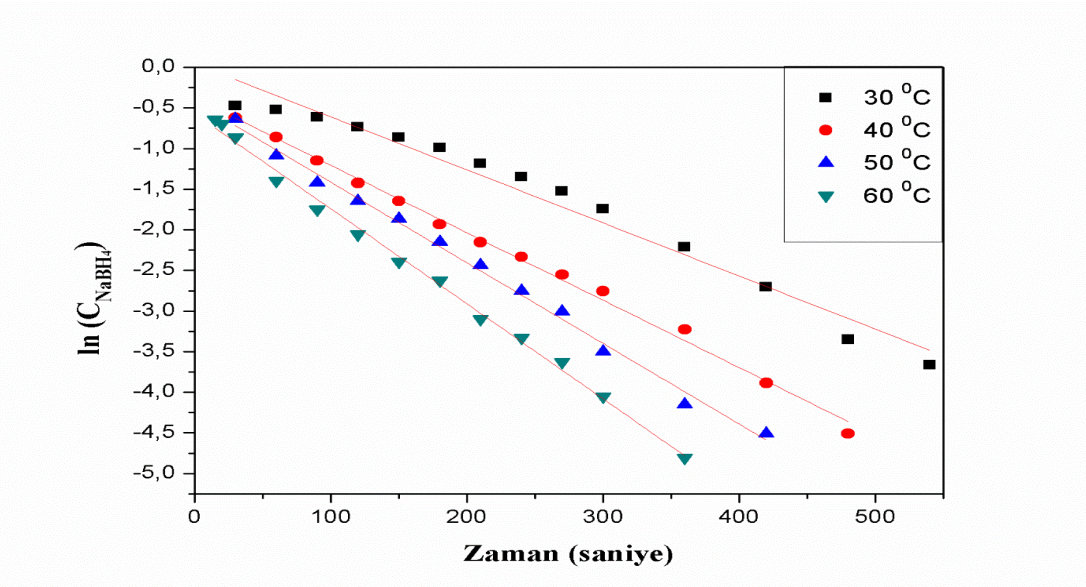


Şekil 4.37. Co-B-P katalizörünün, 50°C 1. derece dayalı reaksiyon



Şekil 4.38. Co-B-P katalizörünün, 60°C 1. derece dayalı reaksiyon

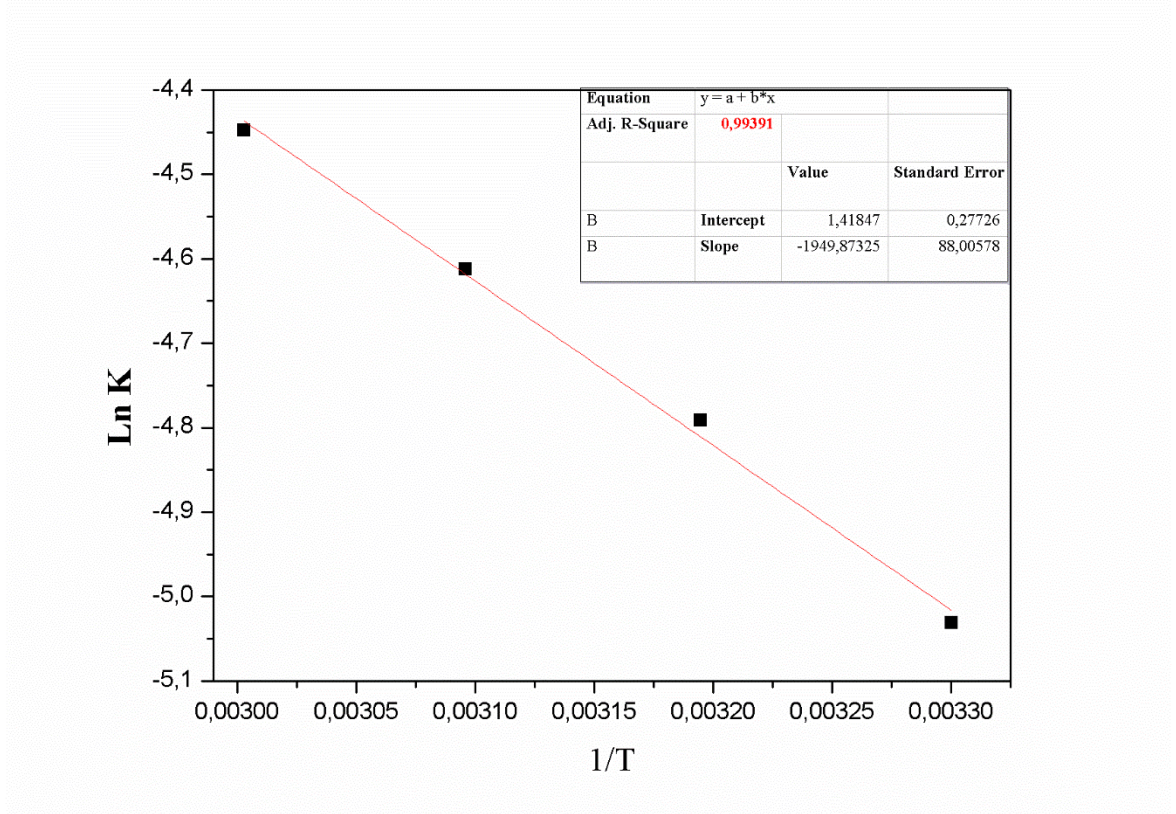
Şekil 4.38.'de n.'derecede bir reaksiyon bulunan en uygun reaksiyon mertebesi olan 0.75'in uygulanması ile konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi verilmiştir. Reaksiyon mertebesinin 0 veya birinci dereceden değilde 0.75. dereceden olması katalitik reaksiyonun tek adım üzerinde yürümediği yani alt basamaklar altında yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklardaki Co-B-P katalizörünün, 1. dereceye dayalı reaksiyon kinetiği

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{E_a}{RT}$$

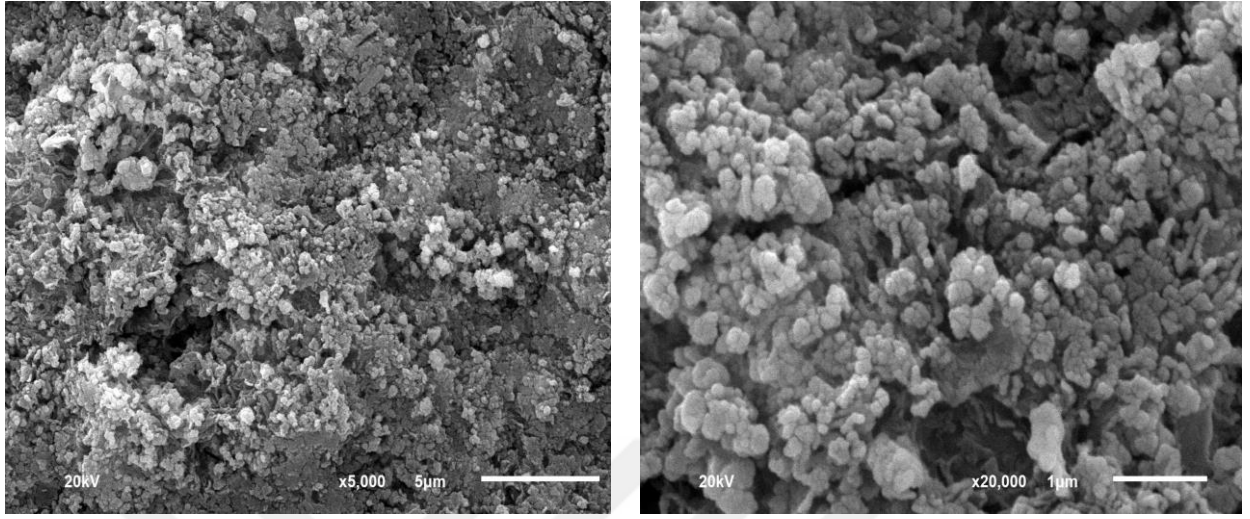
Burada k_0 , hız sabitini ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisini (kJ mol^{-1}), R gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T ise reaksiyon sıcaklığını göstermektedir. $\ln k$ ya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) grafiğinde, lineer doğru $\ln k = -1949,87 \cdot 1/T + 1,41847$ ($R^2 = 0,99341$) olarak bulunmuş, aktivasyon enerjisi bu doğrunun eğiminden $16,211 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır.



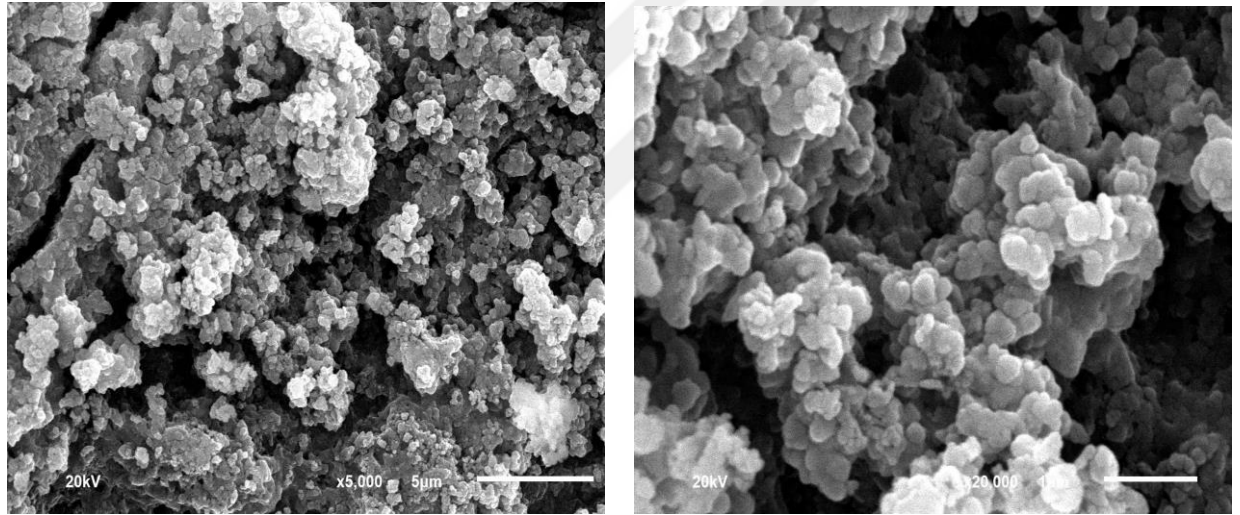
Şekil 4.40. Co-B-P katalizörünün 1. dereceye göre Arhenius eşitliği

4.2.7. Co-B-P Katalizörünün Karakterizasyonu

4.2.7.1. Yüzey Alanı ve Gözenek Büyüklüğü Dağılımı (BET Analizi)



(a). Co-B-P Katalizörü, Mikrodalga uygulanmamış hali



(b). Co-B-P Katalizörü, Mikrodalga ortamında (20 dk. 500 Watt N₂ Gazı Ortamında)

Şekil 4.41. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-F katalizörünün SEM görüntüleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali

Buradaki BET analizinde Mikrodalga uygulanmamış ve uygulanmış Co-B-P katalizöründe; mikrodalga uygulanmış katalizörde, yüzey alan büyüklüğü 78.6673 m²/g iken Mikrodalgaya tabi tutulan Co-B-P katalizöründe ise yüzey alanı büyüklüğü 43.7722 m²/g olarak bulunmuştur.

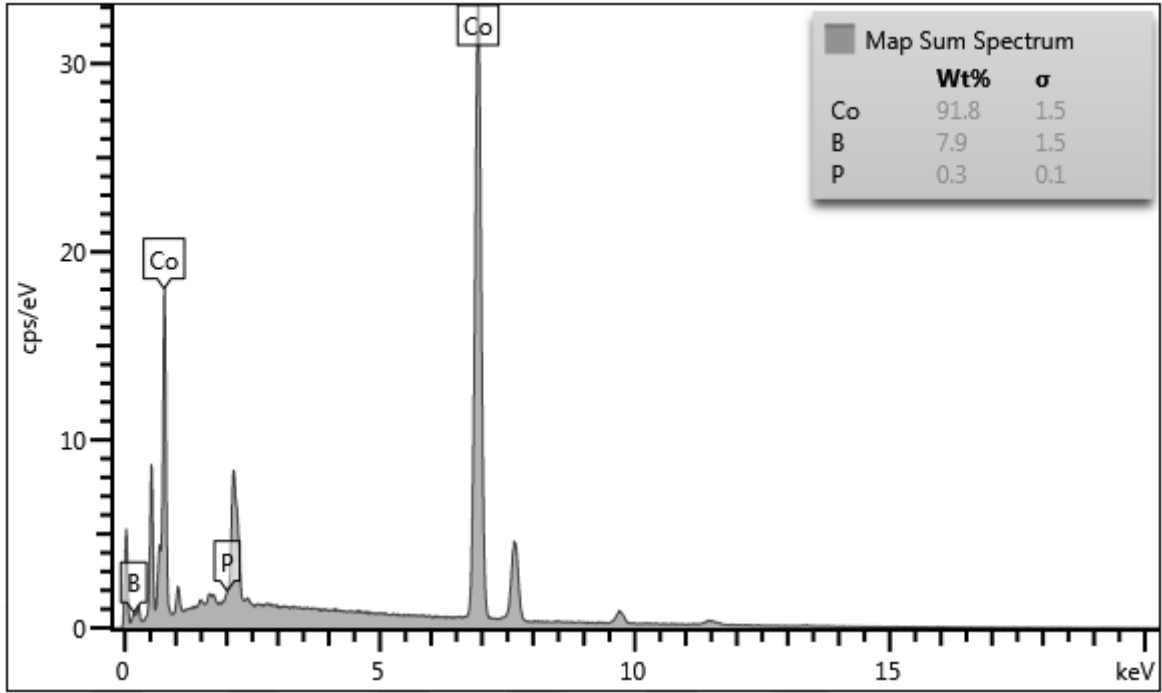
4.2.7.2. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

BET'e bağılı olarak katalizörün SEM analizleride JEOL JSM 6610LV Scanning Electron Microscope yapılmıştır. Şekil 4.41(a)'da Co-B-P katalizörüne mikrodalga uygulanmamış hali Şekil 4.41(b)'de ise mikrodalga altında aktifliğı artırılan Co-B-P katalizörünün görüntüsü görölmektedir.

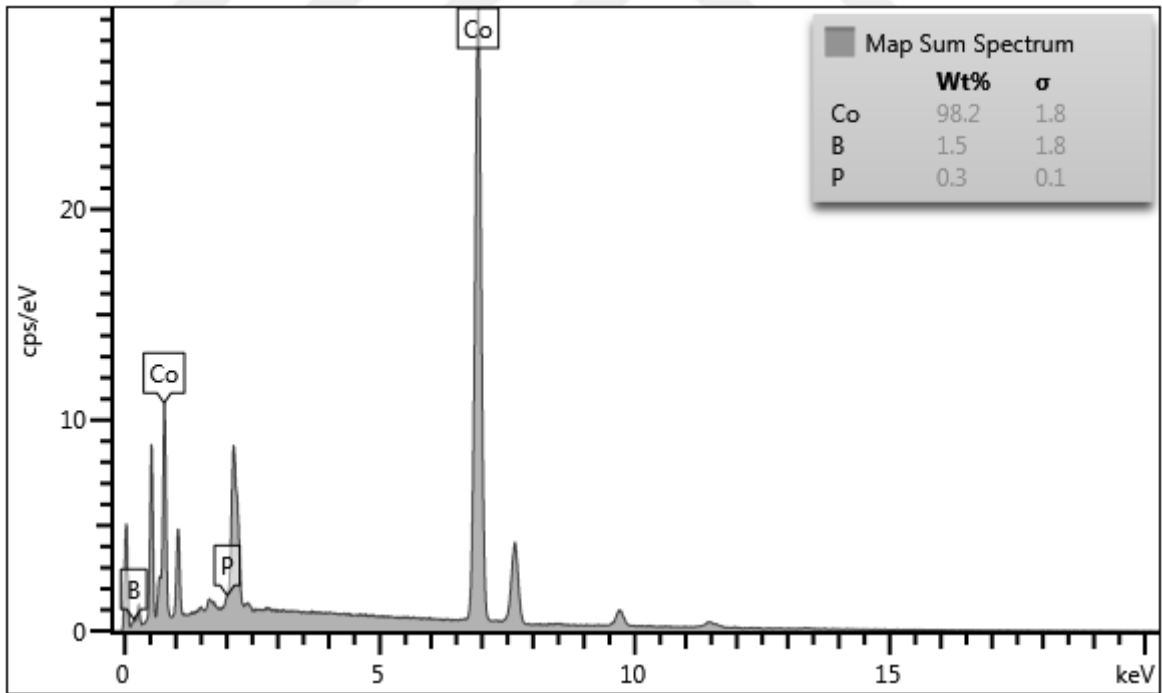
Şekil Şekil 4.41(a) ve Şekil 4.41(b)'de Mikrodalga uygulanmamış ve uygulanmış Co-B-P katalizörlerinin 50 kV 5X görüntülerinde göröleceğı gibi mikrodalğanın etkisiyle tanecikler arasındaki boşluğun arttığı ve bunun sonucu olarak mikro gözeneklerin parçalanarak makro gözeneklere dönüştüğünü ve bu nedenle BET yüzey alanının azaldığını söyleyebiliriz. Fakat mikrodalğanın etkisiyle her ne kadar yüzey alanı azalsa da mikrodalga etkisiyle aktif yüzey alanlarının arttığı yapılan deney sonuçlarında elde edilen hidrojen gaz hacimlerinde zamanla değışiminde görölebilir. Yapısının büyüdüğünü göstermektedir. Bu sonuç BET analizi ile uyum göstermekle birlikte, BET yüzey alanı ile taneciklerin büyümesi sebebiyle düşerken ortalama gözenek çapı artmıştır.

4.2.7.3. Enerji dağılımlı X-Işımları analizi (EDS)

Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te deneysel çalışmalarda sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılan Co-B-P'ın mikrodalgaya tabi tutulmamış ve tutulmuş hallerinin EDS analiz sonuçlarını göstermektedir.



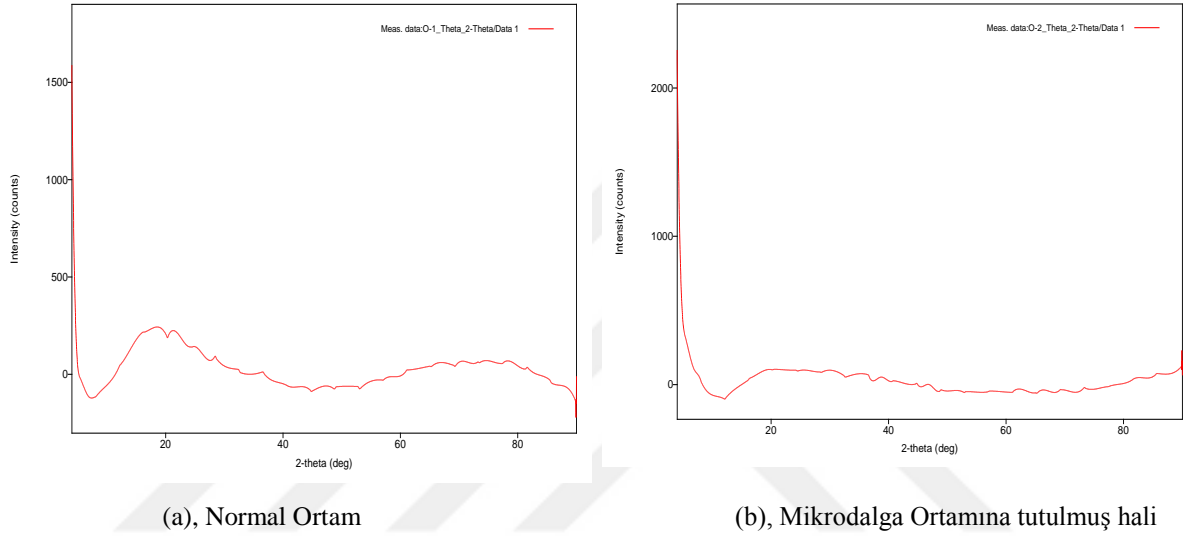
Şekil 4.42. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün EDS grafiği (a), Normal Ortam



Şekil 4.43. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün EDS grafiği (b), Mikrodalga ortamına tutulmuş hali

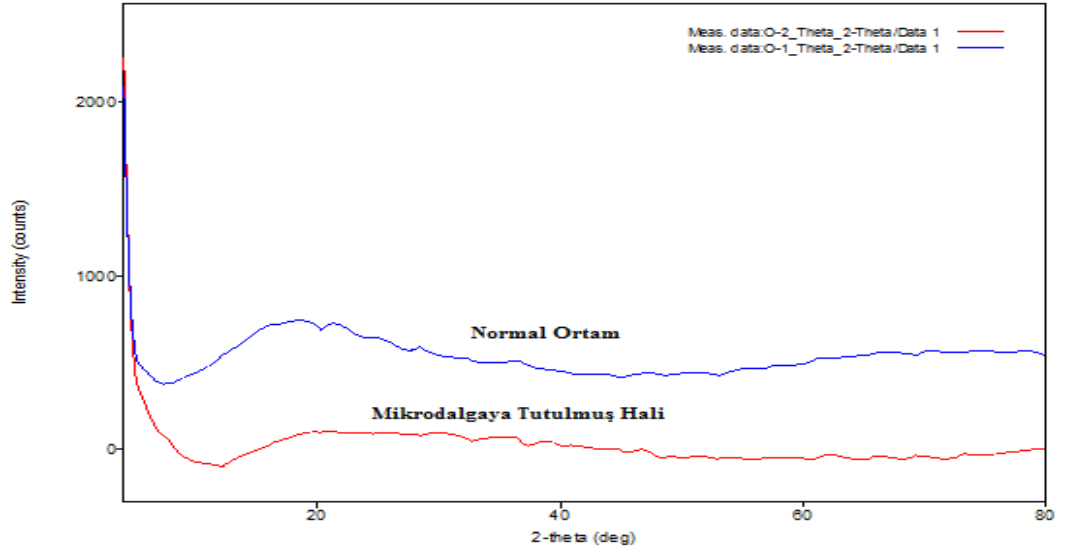
Şekil 4.43 ve Şekil 4.42'ye göre elde edilen katalizör yapılarında bileşimlerinin az da olsa birbirinden farklı olduğu görülmekte olup bu yapı farklılığının, üretilen Co-B-P katalizörünün bazı bölgelerinde farklı bileşimlerinin oluşabileceğini yani yapının tamamen homojen olmadığını göstermektedir. Fakat her iki durum içinde Co-B-F katalizörünün oluştuğunu rahatlıkla görebiliriz.

4.2.7.4. X Işını Kırınım Yöntemi(XRD)



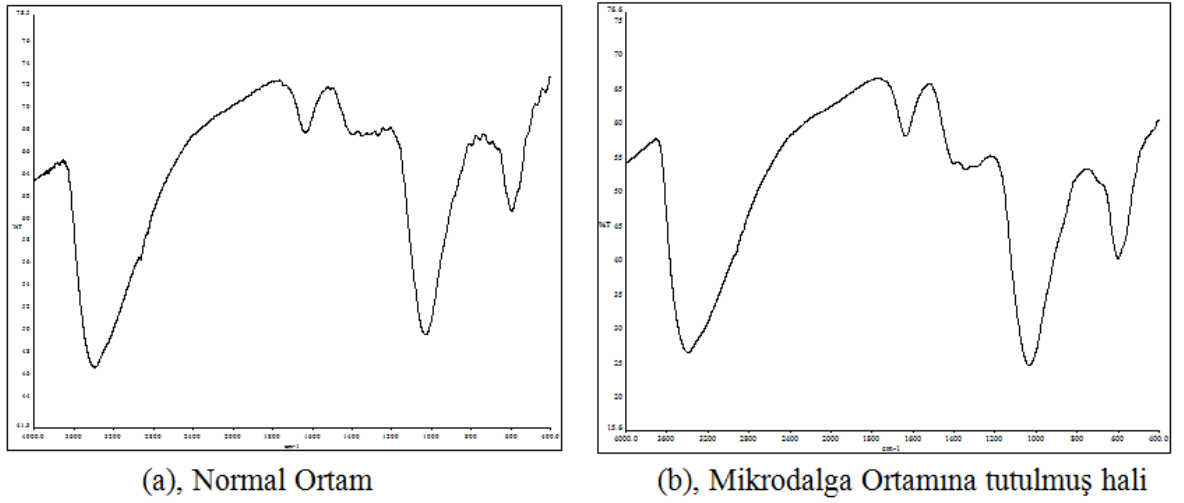
Şekil 4.44. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün X-ışını grafikleri (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali

Şekil 4.44 (a) ve Şekil 4.44 (b) deneysel çalışmalarda sodyum bor hidrürün hidrolizinde kullanılan Co-B-P'ün mikrodalgaya tabi tutulmamış ve tutulmuş hallerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi mikrodalgaya tabi tutulan katalizör ile tutulmayan Co-B-P katalizörüne ait olan piklerin tamamen kaybolduğu ve yapının amorf bir hale geldiği görülmektedir.

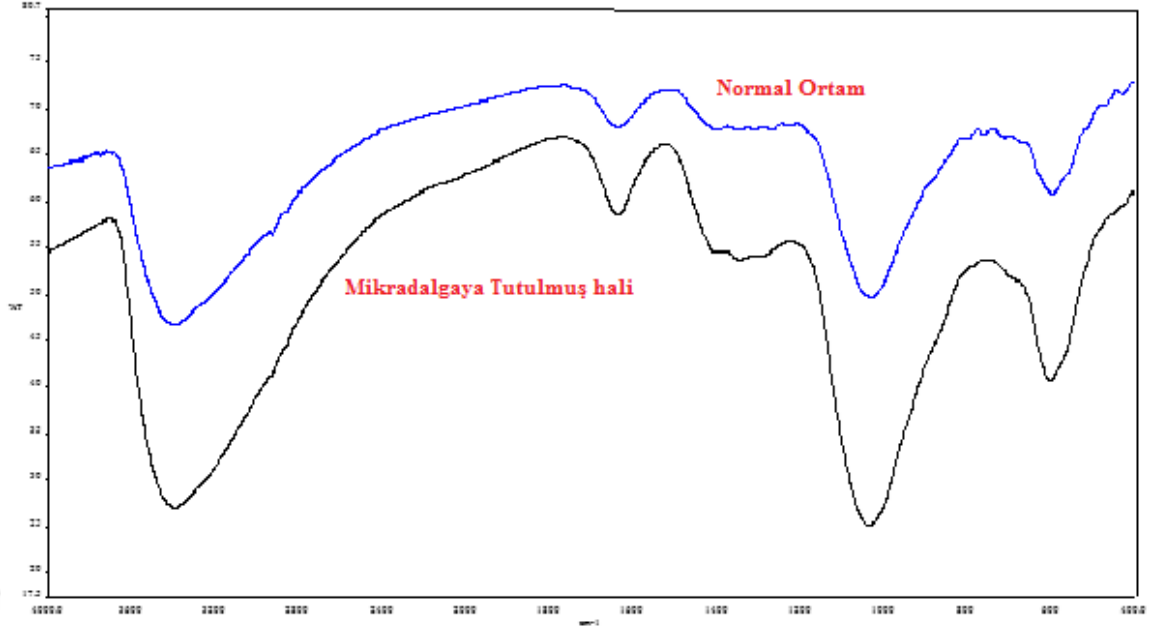


Şekil 4.45. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün çakıştırılmış X-ışını spectrumu

4.2.7.5. FT-IR Spektroskopisi



Şekil 4.46. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün FT-IR Spectrumu (a), Normal Ortam (b), Mikrodalga Ortamına tutulmuş hali



Şekil 4.47. Sodyum borhidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi için sentezlenen Co-B-P katalizörünün karşılaştırılmış FT-IR Spektrumları

Şekil 4.47’de görüleceği gibi Co-B-P katalizörünün mikrodalga uygulanmış hali ile uygulanmamış hali arasında yapısal bir değişim olmadığı mikrodalga katalizöre uygulanmış olmakla kimyasal yapısında herhangi bir değişme söz konusu olmadığını bize göstermektedir.

Çizelge 5.1. Co-B-F ve Co-B-P katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizine Etkisinin Çeşitli katalizörle, Katalitik Aktifliklerinin karşılaştırılması

Katalizör	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)	Hidrojen Üretim Hızı (30 °C) mL/(Dak. gr.Kat)	Referans
Co-B	45	850	[65]
Co-Ni-B	34	1175	[65]
Co-Fe-B	31	1300	[65]
Co-Cu-B	30	2210	[65]
Co-Cr-B	37	3400	[65]
Co-Mo-B	39	2875	[65]
Co-W-B	41	2570	[65]
Co-B-P	41	2570	[66]
Co-B-P	16,2	3022	Bu Tezde
Co-B-F	18,4	3400	Bu Tezde

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sodyum bor hidrürden hidrojen üretiminde kullanılmak üzere daha önce literatürde üretim prosedürü verilen Co-B-F ve Co-B-P katalizörlerinin üretimi gerçekleştirildi. Elde edilen bu katalizörlerin katalitik etkisini artırmak üzere mikrodalga ve plazma cihazlarından faydalandı. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Co-B-F katalizörünün sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanılması durumunda çözelti ortamında %2.5 NaOH kullanılması hidroliz için optimum şart olarak belirlenmiştir.
2. Co-B-F katalizörünün sodyum borhidrürün hidrolizinde katalitik etkisini artırmak amacıyla mikrodalga ve plazmaya tabi tutulmuştur. Plazmanın katalitik etkiyi değiştirmeye yönelik fazla bir etkisinin olmadığı görülmüş, mikrodalganın 750 W, 10 dakika ve Azot gazı varlığında elde edilen sonuçlarında normal şartlarda 12 dakikada biten sodyum borhidrürün hidrolizi reaksiyonu, aynı şartlarda mikrodalga ortamında ise 7 dakikada bitişi belirlendi.
3. Mikrodalgada optimum Co-B-F katalizörünün üretim şartlarının belirlendikten sonra aynı şartlarda üretilen katalizörün maksimum hidrojen üretim hızının 3400 ml/dak.g.kat olduğu belirlendi ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarının sonucunda reaksiyon hız mertebesinin 0.75 dereceden olduğu belirlendi. Farklı sıcaklıklarda elde edilen hız sabitlerine Arrhenius eşitliğinin uygulanmasıyla aktivasyon enerjisi 18,407 kJ/mol olduğu belirlendi.
4. Literatür bilgileri ışığında üretilen Co-B-F katalizörünün NaBH₄ hidrolizinde kullanılması durumunda maksimum hidrojen üretim hızı 1813 mL/dak.gkat. İken optimum şartlarda belirlenmiş mikrodalgaya tabi tutulması durumunda ise aynı sıcaklıkta 3400 mL/dak.g. kat. 60°C de ise 8228 ml/dak.g.kat'a kadar ulaştığı belirlendi.
5. Mikrodalganın katalizör yüzeyine etkinliğinin aydınlatılması amacıyla BET yüzey alanı SEM görüntüleri çekildi. Bu iki cihazdan elde edilen sonuçlarda literatür dahilinde üretilen Co-B-F katalizörünün BET yüzey alanı 7,4964 m²/g iken, aynı katalizörün mikrodalga ortamında 750 Watt gücünde 10 dakika Azot ortamı altında irrite edildiğinde 16,7 m²/g çıktığı belirlendi. Yüzey alanındaki bu artış SEM görüntüleriyle de teyit edildi. Elde edilen katalizörün stokiyometrik yapısı EDS cihazında elde edilen grafikler ışığında Co_{1.52}B_{0.8}F_{0.079} yapısında olduğu belirlendi. Aynı zamanda mikrodalgaya tabi tutulan Co-B-F katalizörü ile tutulmayan arasında fazla bir kimyasal değişimin olmadığını

söyleyebiliriz.

6. Aynı şekilde Co-B-P katalizörünün sodyum bor hidrür hidrolizinde kullanılması durumunda sulu çözeltide %2.5 NaOH olarak belirlenmiş ayrıca katalizörün katalitik aktivitesini artırmak amacıyla mikrodalga ortamında 500 W 20 dakika bekleme süresi ve azot gazı varlığında elde edilen sonuçlarda normal şartlarda 17 dakikada biten hidroliz reaksiyonu, aynı şartlarda mikrodalga ortamında 9 dakika da bittiği gözlemlendi.
7. Co-B-P katalizörünü mikrodalga ortamında üretim parametrelerini belirledikten sonra aynı şartlarda sentezlenen katalizörün hidrojen üretim hızının 3022 mL/dak.g.kat olduğu ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonlarının sonucunda da reaksiyon hız mertebesinin 1. dereceden olduğu belirlendi. Elde edilen sonuçlar doğrultusundaki verilere Arrhenius eşitliğinin uygulanmasıyla da Co-B-P katalizörüne ait aktivasyon enerjisi de de 16.2 kJ/mol olarak belirlenmiştir.
8. Co-B-P katalizörü literatürde verilen bilgiler ışığındaki hidrojen üretim hızı 2120 iken, mikrodalgayla katalitik aktivitesi artırılan katalizörün aynı şartlardaki 30 °C de hidrojen üretim hızı 3022 ml/dak.g.kat 60°C’de ise 4733 mL/dak.g.kat kadar ulaştığı görülmüştür.
9. Co-B-P katalizörünün karakterizasyonu için yapılan BET yüzey analizinde katalizörün yüzey alanı 43.7722 m²/g olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizörün kimyasal yapısında herhangi bir değişimin olmadığını EDS ve IR analizlerinde de belirlenmiştir.
10. Bor hidrürlerden en güvenilir ve hidrojen kapasitesi yüksek olan sodyum borhidrürün önemi giderek artmaktadır. Bu bağlamda dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan ülkemizde özellikle enerji sektöründe söz sahibi olması için bu tür katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi yerinde olur. Bu tez çalışması sodyum bor hidrürden hidrojen eldesinde kullanılan ucuz, kullanışlı ve katalitik aktivitesi arttırılan katalizörlere yönelik bir araştırma olarak yapılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Schlapbach L, Zuttel A, 2001. Hydrogen-storage materials for mobile application. *Nature*, 414: 353-358.
- [2] Liu BH, Li Q, 2008. Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int. J Hydrogen Energy*, 33: 7385-7391.
- [3] Biniwale RB, Rayalu S, Devotta S, Ichikawa M, 2008. Chemical hydrides: a solution to high capacity hydrogen storage and supply. *Int J Hydrogen Energy*, 33: 360-365.
- [4] Schlesinger HI, Brown HC, Finholt, AE, Gilbreath, JR, Hoekstra, HR, Hyde EK, 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. *American Chemical Society Journal*, 75: 215-219.
- [5] Ö Şahin, MS İzgi, H Dolaş, M Kaya, H Demir, 2010. "Hydrogen Production from Sodium Borohydride for Fuel Cells in Presence of Electrical Field", 34: 557 – 567.
- [6] Ö Şahin, MS İzgi, E Onat, C Saka, 2016. Influence of the using of methanol instead of water in the preparation of Co-B-TiO₂ catalyst for hydrogen production by NaBH₄ hydrolysis and plasma treatment effect on the Co-B-TiO₂ catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 2539-2546
- [7] Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Spencer NC, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M, 2000. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solutions and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975.
- [8] Özkar S, Zahmakiran M, 2005. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 11: 404-406, 11: 728-731.
- [9] Park JH, Shakkthivel P, Kim HJ, Han MK, Jang JH, Kim YR, 2008 Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 1845-1852.
- [10] Patel N, Patton B, Zanchetta C, Fernades R, Guella G, Kale A, 2008. Pd-C powder and thin film catalysts for hydrogen production by hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 287-292.
- [11] Yin SF, Zhang QH, Xu BQ, Zhu WX, Ng CF, Au CT, Catal J, 2004. Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using attapulgite clay-supported Co-B catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 224: 384-389.

- [12] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto T, Kawai Y, 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- [13] Dong H, Yang H, Ai X, Cha C, 2003. Hydrogen Production From Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Nickel Boride Catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (10): 1095-1100.
- [14] Jeong S U, Kim R.K, Cho E A, Kim H J, Nam S W, Oh I H, Hong S A, Kim S H, 2005. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst. *Journal of Power Sources*, 144 (1): 129-134.
- [15] Wu C, Wu F, Bai Y, Yi B L, Zhang H.M, 2005. Cobalt boride catalyst for hydrogen from alkaline NaBH₄ Solution. *Material Letters*, 59 (14-15): 1748-1751.
- [16] Xu D, Dai P, Liu X, Cao C, Guo Q, 2008. Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 182 (2): 616-620.
- [17] Ö Şahin, M S İzgi, M Kaya, C Saka, 2015. Effect of Microwave Irradiation on a Co-B Based Catalyst for Hydrogen Generation by Hydrolysis of NaBH₄ Solution, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 37: 5.
- [18] Ingersoll J C, Mani N, Thenmozhiyal J C, Muthaiah A, 2007. Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173: 450-457.
- [19] Lee J, Kong K Y, Jung C R, Cho E, Yoon S P, Han J, Lee T G, Nam S W, 2007. A structured Co–B catalyst for hydrogen extraction from NaBH₄ solution. *Catalysis Today*, 120: 305-310.
- [20] Kim D R, Cho K W, Choi Y I, Park C J, 2009. Fabrication of porous Co–Ni–P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2622-2630.
- [21] R. Fernades, N. Patel, A. Miotello, 2009. Efficient catalytic properties of Co–Ni–P–B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2893-2900.
- [22] M S İzgi, Ö Şahin, C Saka, 2016. Hydrogen production from NaBH₄ using Co–Cu–B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 1600-1608.

- [23] MS İzgi, 2015. Effect of microwave irradiated Co-B-Cr catalyst on the hydrolysis of sodium borohydride, *Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects*, UESO, 0562: 1-16.
- [24] MÖ Ültanır, 1998. 21. Yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi, *Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği*, s: 214.
- [25] MÖ Ültanır, 1998. 21. Yüzyıla girerken Türkiye'nin enerji stratejisinin değerlendirilmesi, *Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği*, s: 203-204.
- [26] Prosini PP, Gislou P, 2006. A hydrogen refill for cellular phone. *Journal of Power Sources*, 161: 290-293.
- [27] Kim SJ, Lee J, Kong KY, Jung CR, 2007. Hydrogen generation system using sodium borohydride for operation of 400 W scale polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 170: 412-418.
- [28] Gislou P, Montelene G, Prosini PP, 2009. Hydrogen production from solid sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 929-937.
- [29] Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M, 2000a. An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst. *Journal of Power Sources*, 85: 186-189.
- [30] Hua D, Hanxi Y, Xinping A, Chuansin C, 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100.
- [31] Kim JH, Kim KT, Kang YM, Kim HS, Song MS, Lee YJ, Lee PS, Lee JY, 2004a. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 379: 222-227.
- [32] Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto T, Kawai Y, Hayashi H, 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- [33] Ortega, 2003. Processes For Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds, Patent No: US 6.586.563B1,
- [34] Adams RM, 1964. Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, Herausgeg. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, 23: 765.
- [35] Rittmeyer P, Wietelmann U, 1989. Hydrogen, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Fifth, Completely Revised Edition, 13: 199-226.

- [36] Mikheeva VI, Breytsis VB, 1960. Isotherm of solubility of the sodium borohydride and sodium hydroxide in water at 0 °C. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 131:1349–1350.
- [37] HydriFin, 2005. Finnish Chemicals OY, Ürün Tanıtım Broşürü.
- [38] Becker L, 2001. Hydrogen Storage, <http://www.csa.com/contactus/index.php?SID=dfb3n7fonco01bf9s2vqobi03> (Erişim Tarihi: 01.02.2016).
- [39] Örs N, Bahar T, Kalafatoğlu E, Baloğlu H, Koral M, Köroğlu HJ, Öz PH, Sarıoğlu Ş, Türdü S, 2006. Sodyum borhidrür sentezi ve üretimi, Proje I. Ara raporu.
- [40] Schlesinger HI, Brown HC, Mayfield DL, Gilbreath JR, 1952. Procedures for the preparation of methyl borate. Journal of American Chemical Society, 75: 213-215.
- [41] Wu Y, 2003. Hydrogen storage via sodium borohydride, <http://www.gcep.stanford.edu/pdfs/hydrogenworkshop>. (Erişim Tarihi: 22.01.2016)
- [42] Bilici MS, 2004. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri. 2. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, s:119-125.
- [43] Schechter WH, 1954. Production of Trimethyl Borate. US Patent No: 2689259.
- [44] Schlesinger HI, Brown HC, 1950. Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides. US2534533.
- [45] Waldemar B, 1953. GB Patent No: 9614671964.
- [46] Schubert F, 1963. US Patent No: 3077306.
- [47] Jackson CB, Hills F, 1956. Production of Compounds Containing Boron And Hydrogen. US Patent No: 2744810.
- [48] Hansley LV, Everett HP, 1952. Preparation of sodium borohydride. US Patent No: 2934401
- [49] Schlesinger HI, Brown HC, Finholt AE, Gilbreath JR, Hoekstra HR, Hyde EK, 1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. American Chemical Society Journal, 75: 215-219.
- [50] Tetsuya L, 1990. Japan Patent No:2217303.
- [51] Erdemir S, 2007. Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [52] Gürel Z, 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [53] Erdik E, 1993. Temel Üniversite Kimyası. Gazi Büro Yayınları, Ankara, I: 1-352.
- [54] Spessard GO, Miessler GL. 1997. Organometallic Chemistry PrenticeHall, New Jersey s: 246-298.

- [55] Crabtree RH, 1990. The Organometallic Chemistry of The Transition Metals. New York, s:185-208.
- [56] Özkar S, Tunalı NK, 1999. Anorganik Kimya Kitabı. Marmara Kitabevi Ankara, Türkiye.
- [57] Spessard GO, Miessler GL, 1997. Organometallic Chemistry. PrenticeHall, New Jersey, s: 246-298
- [58] Petrucci RH, Harwood WS, 1995. Genel Kimya 2 (ed: Uyar, T). 6. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara, s:541.
- [59] Amendola SC, Sharp-Goldman SL, Janjua MS, Kelly MT, Petillo PJ, Binder M, 2000a. An Ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst. Journal of Power Sources. 85: 186–189.
- [60] Kim JH, Kim KT, Kang YM, Kim HS, Song MS, Lee YJ, Lee PS, 2004a, Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, Journal of Alloys and Compounds. 379: 222-227.
- [61] Jeong SU, Kim RK, Cho EA, Kim HJ, Nam SW, Oh IH, Hong SA, Kim SH, 2005. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst, Journal of Power Sources, 144: 129-134.
- [62] Krishnan P, Yang T, Lee W, Kim C, 2005. PtRu-LiCoO₂-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions. Journal of Power Sources, 143: 17-23.
- [63] Suda S, Sun YM, Liu BH, Zhou Y, Morimitsu S, Arai K, Tsukamoto N, Uchida M, Candra Y, Li ZP, 2001. Catalytic generation of hydrogen by applying fluorinated-metal hydrides as catalysts. Appl. Phys., A 72: 209–212.
- [64] MS İzgi, Ö Ödemiş, Ö Şahin, C Saka, 2016. Co-B-F ve Co-B-P Katalizörleri Kullanılarak NaBH₄'den Hidrojen Üretimine NaOH'in Etkisi. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi, 337 (2): 1160
- [65] Patel N, Fernandes R, Miotello A, 2010. Promoting effect of transition metal-doped Co–B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. Journal of Catalysis, 271 (2): 315–324.
- [66] Patel N, Fernandes R, Miotello A, 2009. Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co–P–B catalyst: A kinetic study. Journal of Power Surces, 188: 411–420.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bitlis'in Hizan ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Hizan Y.İ.B.O.'nda orta öğrenimini Nevşehir/Ürgüp Lisesi'nde ve lise öğrenimini Bitlis Anadolu Öğretmen Lisesinde tamamladı.1997-2001 yılları arasında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü'nde okudu. 2002-2012 yılları arasında Milli Eğitim Bakanlığı'nda çeşitli okullarda Kimya Öğretmenliği yaptı. 2012 yılında Bitlis Eren Üniversitesi'nde Strateji Geliştirme Daire Başkanlığı'nda Şube Müdürü olarak çalıştı.

2014 yılından itibaren Bitlis Eren Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi'nde Fakülte Sekreteri olarak görev yapmaktadır.

Ömer ÖDEMİŞ