

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**BOR MİNERALLERİNDEN PEM YAKIT PİLİ
UYGULAMALARI İÇİN SODYUM BORHİDRÜR SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

JIBRİL ERKISSO FEYİSO

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BOR MİNERALLERİNDEN PEM YAKIT PİLİ
UYGULAMALARI İÇİN SODYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

JIBRİL ERKISSO FEYİSO

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SAMSUN

2019

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

JIBRİL ERKISSO FEYİSO tarafından hazırlanan ‘‘Bor Minerallerinden PEM Yakıt Pili Uygulamaları için Sodyum Bor hidrür Sentezi ve Karakterizasyonu’’ adlı tez çalışması 12/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı’nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Danışman Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri

Başkan Doç. Dr. FEZA GEYİKÇİ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi İLKNUR ŞENTÜRK
Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Çevre Teknolojisi Anabilim Dalı

Üye Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım. 12/07/2019

Prof. Dr. Bahtiyar ÖZTÜRK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

12/07/2019

JIBRIL ERKISSO FEYISO



ÖZET

Yüksek lisans tezi

BOR MİNERALLERİNDEN PEM YAKIT PİLİ UYGULAMALARI İÇİN SODYUM BORHİDRÜR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Jibril Erkisso Feyiso

Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Berker Fıçıcılar

Bu çalışmada PEM yakıt pillerinde hidrojen kaynağı olarak kullanılan Sodyum Borhidrür'ün (NaBH_4) bir bor minerali olan Kolemanit'ten sentezi gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür, önemli bir enerji kaynağı olan hidrojen gazını yapısında depolama özelliğinden ötürü PEM yakıt pili uygulamalarında yaygın kullanıma ulaşmıştır. Sodyum borhidrür yapısında ağırlıkça %10.6 hidrojen barındırır ve su ile etkileşime girdiğinde büyük miktarda H_2 salınmasına sebep olur. Ayrıca güvenli ve pratik bir hidrojen kaynağıdır. Bu nedenle başlıca yakıt pilleri olmak üzere hidrojen enerjisinden faydalanılan birçok alanda tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında kolemanitten başlanarak sırasıyla borik asit, trimetil borat ve sodyum borhidrür sentezlenmiştir. Çalışmada önce kolemanitten borik asit farklı sıcaklıklarda (75°C , 80°C ve 85°C) sentezlenmiştir. Analitik yöntemler ile yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen borik asitlerin sırasıyla kütlece %91,50, %95,20 ve %97,67 saflığa sahip oldukları gözlemlenmiştir. İkinci aşamada, sentezlenen borik asit ve ticari borik asit kullanarak trimetil borat sentezi gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise ikinci aşamada üretilen trimetil borat ve ticari trimetil borat kullanılarak sodyum borhidrür sentezlenmiştir. Sodyum borhidrür sentezinde deneyler, farklı sıcaklıklarda (220°C , 250°C ve 280°C), 2 bar basınçta ve argon atmosferinde yürütülmüştür. Her aşama sonunda elde edilen numunenin yapısal karakterizasyonu X-ışını kırınımı (XRD) analizi ve içerdiği fonksiyonel gruplar Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) analizi ile incelenmiştir. Elde edilen sodyum borhidrürün ayrıca Doğrusal Tarama Voltametri (LSV) analizleri yapılmıştır. Elde edilen sodyum borhidrür ticari sodyum borhidrür ile karşılaştırılarak ürünün özellikleri değerlendirilmiştir.

Temmuz 2019, 76 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, Borik asit, Trimetil borat, Sodyum borhidrür

ABSTRACT

Master's Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SODIUM BOROHYDRIDE FROM BORON MINERALS FOR USE IN PEM FUEL CELL APPLICATIONS

JIBRIL ERKISSO FEYISO

Ondokuz Mayıs University

Graduate School of Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. BERKER FIÇICILAR

In this study, it is thought that colemanite, which is one of the boron minerals, is a new fuel cell used for PEM fuel cell applications that provides at low temperature hydrogen in sodium borohydride (NaBH_4). Sodium hydride is very reactive with water, which causes large amounts of H_2 to be released. Sodium borohydride (NaBH_4) is a safe and practical source of hydrogen. Therefore, boric acid, trimethyl borate and sodium borohydride have been synthesized starting from colemanite, one of the boron minerals. Sodium borohydride, which is an important energy source of hydrogen gas in the structure of the storage feature PEM fuel cell applications have reached widespread use. In the thesis, boric acid was first synthesized from colemanite. The structural properties of 75°C , 80°C and 85°C were changed by X-ray diffraction (XRD) analysis and functional groups were analyzed by Fourier transformed Infrared spectroscopy (FT-IR). Boric acid changes obtained by analytical methods were calculated as 91.5%, 95.20% and 97.67% by mass respectively. In the second step, trimethyl borate was synthesized using boric acid and standard boric acid produced in the first step. During the synthesis of trimethyl borate, the molar amounts of methyl alcohol were changed to 4,6 and 8. Functional groups of the sample obtained by FT-IR analysis were observed. In the third step, sodium borohydride was synthesized using trimethyl borate and standard trimethyl borate produced in the second step. In sodium boron hydride synthesis, experiments were carried out by changing the temperature values (220°C , 250°C and 280°C) under argon gas at 2 bar pressure. XRD, FT-IR and Linear Scanning Voltammetry (LSV) analyzes of the obtained product were performed. The properties of the product were evaluated by comparing the obtained sodium boron hydride with commercial sodium borohydride.

July 2019, 76 pages

Key Words: colemanite, boric acid, TMB, Sodium borohydride

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, Bor minerallerinden PEM yakıt pili uygulamaları için sodyum borhidrür sentezi ve karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca; her aşamasında engin bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, birikimini esirgemeyen değerli hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Berker FIÇICILAR'a en derin şükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmalarımın, deneysel yürütülmesi ve analizleri sırasında laboratuvarlarını bana kullanıma açarak yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Selim CEYLAN, Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ, Prof. Dr. Yıldray TOPCU'ya teşekkür ederim. Ayrıca her konuda bana yardımcı olan Arş. Gör. Buğçe ÖZOĞUL, Arş. Gör. M.Candan KARAEYVAZ, Arş. Gör. Agah YILDIZ, Kimya Yüksek Mühendisi Bilal GENEZ, Büşranur DUMAN, Berkay İLYAS ve Zeynep YILDIZ'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca her anında sevgilerini ve anlayışlarını bende esirgemeyen en değerlilerim annem Kemadı IBSA, babam Erkişso FEYISO ve değerli kardeşlerimle birlikte tüm aileme destekleriyle her anında yanımda olduklarını hissettiren arkadaşlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Temmuz 2019,Samsun

JIBRIL ERKISSO FEYISO

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR İNCELEMESİ.....	5
2.1. Bor Mineralleri.....	5
2.1.1. Kolemanit mineral.....	6
2.1.2. Üleksit mineral.....	7
2.1.3 Pandemit mineral.....	7
2.2 Borik Asit Üretimi.....	8
2.3. Trimetil Borat Üretimi.....	13
2.4. Trimetil Borattan Sodyum Borhidrür Üretimi.....	16
3. MATERYAL YÖNTEM.....	23
3.1. Kimyasal Maddeler.....	23
3.1.2. Trimetil borat sentezi için kullanılan kimyasal maddeler.....	23
3.1.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan kimyasal maddeler.....	23
3.1.4. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler.....	23
3.2. Cihazlar ve Malzemeler.....	23
3.2.1. Borik asit sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	23
3.2.2. Trimetil borat sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	24
3.2.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler.....	25
3.3. Borik Asit Sentezi.....	26
3.4. Trimetil Borat Sentezi.....	28
3.5. Sodyum Borhidrür Sentezi.....	30
3.6. Karakterizasyon Çalışmaları.....	31

3.6.1 X-ışın difraktometresi (XRD).....	31
3.6.2. FT-IR spektrometre.....	32
3.6.3.Titrimetrik analiz	33
3.6.4. Doğrusal tarama voltametri (LSV).....	33
3.6.5. Bet yüzey Alanı	35
3.6.6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Borik Asitin XRD Analiz Sonuçları	38
4.2. Borik Asitin FT-IR Analiz Sonuçları	42
4.3. Borik Asitin Titrasyon Analiz Sonuçları	45
4.4. Trimetil Borat FT-IR Analiz Sonuçları	46
4.5. Sodyum Borhidrür XRD Analiz Sonuçları	49
4.6. Sodyum Borhidrür FT-IR Analiz Sonuçları	53
4.7. Sodyum Borhidrür LSV Analiz Sonuçları	56
4.8. Kolemanitin Azot Adsorpsiyon İso term Analiz Sonuçları.....	58
4.9. Kolemanitin Bet Sonuçları	59
4.10. Kolemanitin Gözenek Boyut Dağılımı Sonuçları.....	59
4.11. Sodyum Borhidrür Azot Adsorpsiyon İso term Analiz Sonuçları	60
4.12. Sodyum Borhidrür Bet Sonuçları	61
4.13. Sodyum Borhidrür Gözenek Boyut Dağılım Sonuçları	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	68
EKLER.....	72
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

I	Şiddet
T	Sıcaklık
% transmittans	Yüzde geçirgenlik

KISALTMALAR

BA	Borik asit
FT-IR	Fourier transform infrared spektrometresi
LSV	Doğrusal tarama voltametre
KBR	Potasyum bromür
SBH	Sodyum borhidrür
TMB	Trimetil borat
TMB-M	Trimetil borat-Metanol
XRD	X-Işını difraktometresi
TMB-4	Trimetil borat 4 mol
TMB-6	Trimetil borat 6 mol
TMB-8	Trimetil borat 8 mol

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. NaBH ₄ sentezi için brown-schlesinger süreci	3
Şekil 1.2. Hidrojen üretimi için önerilen toplam yaşam döngüsü	4
Şekil 2.1. Kolemanit mineral	6
Şekil 2.2. Üleksit mineral.....	7
Şekil 2.3. Pandemit mineral.....	8
Şekil 2.4. Üretim sürecinin basitleştirilmiş blok diyagramı.....	11
Şekil 2.5. Borik asit üretimi	12
Şekil 2.6. Borik asit üretim prosedürü	14
Şekil 2.7. Trimetil borat üretimi.....	16
Şekil 2.8. Sodyum borhidrür üretimi.....	22
Şekil 3.1. Borik asit sentezi için deney düzeneği.....	24
Şekil 3.2. Trimetil borat sentezi için deney düzeneği	25
Şekil 3.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan deney düzeneği	26
Şekil 3.4. Borik asit sentez basmakları	27
Şekil 3.5. Trimetil borat sentez basmakları.....	28
Şekil 3.6. Sodyum borhidrür sentez basmakları.....	29
Şekil 3.7. X-ışını difraktometresi cihazı (XRD)	32
Şekil 3.8. Fourier transform infrared spektrometre cihazı (FT-IR)	32
Şekil 3.9. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	34
Şekil 3.10. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi.....	36
Şekil 3.11. Gözenek şekli ve adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki	37
Şekil 4.1. Ticari borik asit ile çekilen XRD grafiği	38
Şekil 4.2. 75°C'de sentezlenen borik asit ile XRD grafiği	39
Şekil 4.3. 80°C'de sentezlenen borik asit ile XRD grafiği	40
Şekil 4.4. 85°C'de sentezlenen borik asit ile XRD grafiği	40
Şekil 4.5. 75°C, 80°C, 85°C ve ticari borik asit XRD grafiği	41
Şekil 4.6. Ticari borik asit ile çekilen FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.7. 75°C'de sentezlenen borik asit ile çekilen FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.8. 80°C'de sentezlenen borik asit ile çekilen FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.9. 85°C'de sentezlenen borik asit ile çekilen FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.10. 75 °C'de, 80 °C'de, 85°C'de ve ticari borik asitin FT-IR spektrumları ..	45
Şekil 4.11. Ticari TMB ile çekilen FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.12. TMB-6 mol metanol ile sentezlenen FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.13. TMB-4 mol metanol ile sentezlenen FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.14. TMB-8 mol metanol ile sentezlenen FT-IR spektrumu.....	49
Şekil 4.15. Ticari sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği.....	49
Şekil 4.16. 220°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği.....	50
Şekil 4.17. 250°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği.....	51
Şekil 4.18. 220°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği.....	52
Şekil 4.19. SBH-220°C, SBH-250°C, SBH-280°C ve ticari sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği	52
Şekil 4.20. Ticari TMB ile yapılmış SBH-220°C, SBH-250°C, SBH-280°C ve ticari sodyum borhidrür ile çekilen XRD grafiği	53
Şekil 4.21. Ticari sodyum borhidrür ile çekilen FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.22. 220°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen FT-IR spektrumu ..	54
Şekil 4.23. 250°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen FT-IR spektrumu ..	55
Şekil 4.24. 280°C'de sentezlenen sodyum borhidrür ile çekilen FT-IR spektrumu ..	55

Şekil 4.25. SBH-220°C, SBH-250°C, SBH-280°C ve ticari SBH FT-IR spektrumları	56
Şekil 4.26. Ticari SBH, SBH- 220°C, SBH- 250°C ve SBH- 280°C aralığındaki numuneleri LSV grafiği	57
Şekil 4.27. Kolemanit numunesinin azot adsorpsiyon izoterm grafiği	58
Şekil 4.28. Kolemanit Bet yüzey alanı grafiği	49
Şekil 4.29. Kolemanit gözenek boyut dağılımı grafiği	60
Şekil 4.30. Sodyum borhidrür numunesinin azot adsorpsiyon izoterm grafiği.....	60
Şekil 4.31. Sodyum borhidrür Bet yüzey alanı grafiği.....	61
Şekil 4.32. Sodyum borhidrür gözenek boyut dağılımı grafiği.....	62



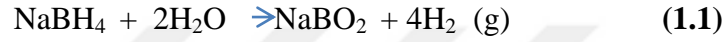
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Önemli olan bor minerallerinin özellikleri	5
Çizelge 2.2. Borik asit, trimetil borat ve sodyum borhidrür'ün bazı fiziksel özellikleri	22
Çizelge 3.1. Borik asit için yapılan deneysel çalışmanın sonuçlar	27
Çizelge 3.2. Dört mol metanolla çalışılan deney sonuçlar.....	29
Çizelge 3.3. Altı mol metanolla çalışılan deney sonuçlar	29
Çizelge 3.4. Sekiz mol metanolla çalışılan deney sonuçlar	29
Çizelge 3.5. Sodyum borhidrür için yapılan deneysel çalışmanın verileri	31
Çizelge 4.1. Elde edilen numunenin FT-IR spektrumu.....	47
Çizelge 4.2. Literatürden bulunan FT-IR ile çekilen numunenin spektrumu karşılaştırma sonuçlar.....	47
Çizelge 4.3. Borik asit sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet.....	63
Çizelge 4.4. Trimetil borat sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet	63
Çizelge 4.3. Sodyum borhidrür sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet.....	64

1.GİRİŞ

Hidrojen, gelecekte büyük ölçüde kullanılan yenilenebilir bir enerji kaynağı olacaktır. Son zamanlarda, çeşitli endüstrilerin yaptığı araştırma-geliştirme çalışmaları ile hidrojen enerjisi kullanımı artmaktadır. Bu nedenle, hidrojen çeşitli enerji kaynaklarından üretilerek farklı formlarda depolanmaktadır. Depolanan hidrojen enerjisi, elektrik üretiminde, endüstride, evlerde, otomobillerde ve uçaklarda kullanılmaktadır. Özellikle PEM yakıt hücreleri, bir yenilenebilir enerji sistemi olması açısından temiz enerji üretmek için dikkat çekici ve alternatif bir seçenektir. Bununla birlikte, PEM yakıt pili sistemlerinin ticarileşmesi için en büyük problem hidrojen gazını doğrudan üretilip tedarik etmektir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, metan, propan, metanol, hidrazin ve amonyak gibi hidrojen içeren bir hidrokarbon bileşiği kullanan tipte yakıt hücreleri geliştirilmiştir. Bununla birlikte, bu yakıt hücrelerinde, yükseltgenme ve indirgeme reaksiyonları yüksek sıcaklıkta (örneğin 100-300°C) gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının yavaş olması bu yakıt hücreleri için büyük bir dezavantajdır. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon verimliliği yüksek olmasına rağmen hidrojen içeren hidrokarbon bileşikleri bu sıcaklıklarda bozulur. Önümüzdeki yıllarda düşük veya karbon emisyon içermeyen birincil enerji kaynaklarına dayanan yeni bir sürdürülebilir enerji ekonomisi için ortak bir vizyon hedeflenmiştir. Hidrojen, 140,9 MJ/Kg'lık yüksek enerji yoğunluğu, toksik olmayan reaksiyon ürünleri ve bol doğal kaynaklar gibi aktif bir anodik malzeme olarak çok sayıda avantaja sahiptir. Hidrojen; rüzgar, su, güneş vb. gibi birincil ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen ikincil bir enerjidir. Özellikle otomotiv uygulamaları gibi ulaşımda kullanılmak üzere gelecekte enerji taşıyıcısı olarak hidrojen enerjisi düşünülmektedir. Ayrıca, hidrojenin hem mobil hem de sabit uygulamalarda kullanılan mevcut enerji taşıyıcılarının yerini almasıyla çevre için zararlı etkilerin ve ülkelerin enerji açısından dışa bağımlılığının azalması beklenmektedir (Pinto, 2005, Kim, 2004, Fernandez-Valverde, 2007 ve Sankintu, 2007).

Hidrojen, basınçlı gaz olarak veya bir metal hidrit ile kombine katı olarak saklanabilir. Bununla birlikte, hidrojen depolama ve güvenlik sorununun düşük hacimsel ve gravimetrik verimi nedeniyle yukarıdaki yöntemlerin hiçbiri taşınabilir uygulamalar için uygun değildir. Bunun yerine taşınabilir PEMFC için hidrojen kaynağı olarak sıvı hidrokarbonlar (propan, metanol, benzin, vb.) ve kimyasal hidrürler (NaBH_4 , KBH_4 , LiBH_4 vb.) kullanılabilir. Bu kimyasallar arasında, sodyum borhidrür (NaBH_4), yüksek hidrojen kaynak kapasitesi nedeniyle (%10,8) potansiyel bir hidrojen üretim malzemesi olarak kullanılması araştırılmaktadır. Ayrıca, yan ürün olan sodyum metaborat (NaBO_2), çevre dostu olup, NaBH_4 'e geri dönüştürülebilmektedir (Jeong, 2005 ve Huang, 2015).



Sodyum borhidrür (NaBH_4) kuru havada kararlıdır ve diğer hidrojen kaynak malzemeleriyle karşılaştırıldığında kolaylıkla reaksiyona girerek hidrojen üretir. H_2 'nin katalitik olarak NaBH_4 solüsyonlarından üretilmesi birçok avantaja sahiptir. Bunlar;

- NaBH_4 solüsyonları yanıcı değildir.
- Reaksiyon ürünleri çevreye zarar vermez.
- H_2 üretimi hızı kolayca kontrol edilebilir.
- Reaksiyon ürünü NaBO_2 tekrar kullanılabilir.
- Düşük sıcaklıklarda dahi üretim yapılabilir.

NaBH_4 'ün gravimetrik kapasitesi metal hidrürlerden daha yüksektir ve NaBH_4 'ün hacimsel kapasitesi, sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış hidrojenden daha yüksektir. NaBH_4 hidrolizinden yakıt olarak hidrojen kullanan proton değişimli membranlı yakıt hücresine (PEMFC) dayanan bir güç üretim sistemi için, PEMFC'den alınan su NaBH_4 hidrolizi için yeniden kullanılabilir. Yukarıda bahsedilen bu özelliklerden dolayı, NaBH_4 hidrolizinden hidrojen oluşumu dikkat çekmektedir (Bideci, 2008).

NaBH₄ üretimini gösteren yedi aşamalı Brown-Schlesinger yöntemi Şekil 1.1' verilmiştir. Brown-Schlesinger yönteminin aşamaları aşağıda tanımlanmıştır.

Aşama 1. Metan buhar reformasyonundan hidrojen üretilmiştir.

Aşama 2. Sodyum klorürün elektrolizi ile metalik sodyum elde edilmiştir.

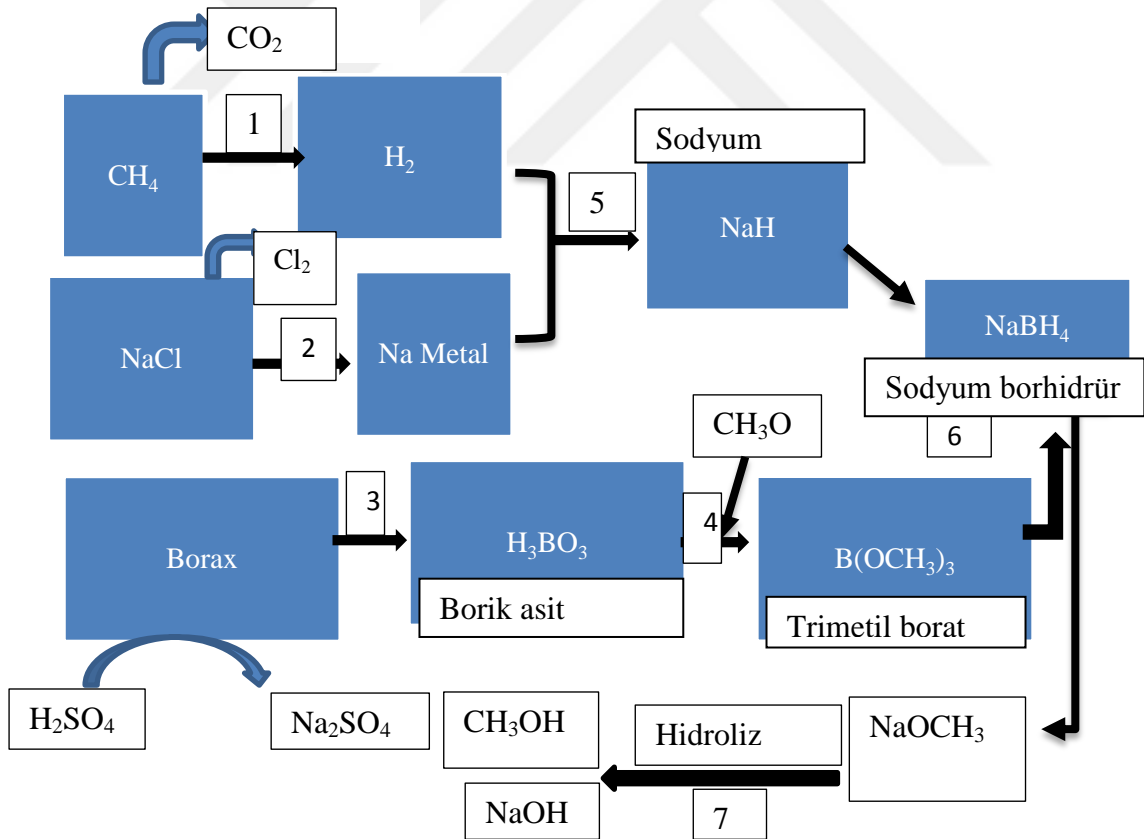
Aşama 3. Boraks borik asite dönüştürülmüştür.

Aşama 4. Trimetil borat borik asidin metanol içinde esterifikasyonundan sentezlenmiştir.

Aşama 5. Sodyum hidrit hidrojen ile reaksiyona giren metalik sodyumdan üretilmiştir.

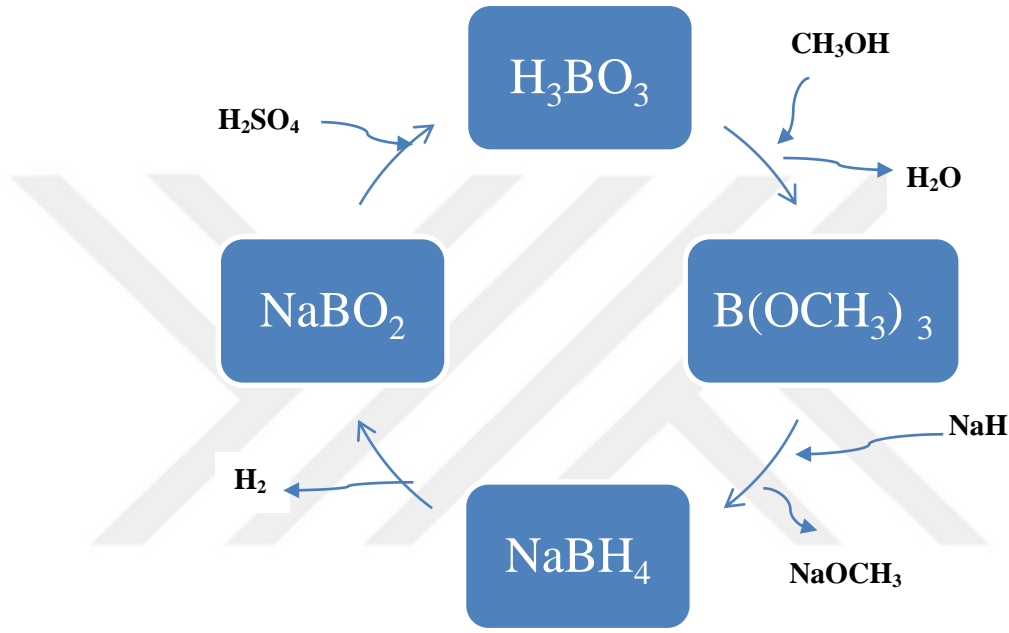
Aşama 6. Trimetil boratın sodyum hidrür ile reaksiyonu ile NaBH₄ sentezlenmiştir.

Aşama 7. Metanol, sodyum metoksitin hidrolizinden geri dönüştürülmüştür.



Şekil 1.1. NaBH₄ sentezi için brown-schlesinger süreci (Liu, 2012 ve Wu, 2004)

Borik asit genellikle H_2SO_4 varlığında veya asidik koşullarda sodyum metaborat'ın ($NaBO_2$) asit ile hızlı reaksiyonundan kaynaklanır. Borik asit, $NaBH_4$ 'ün bir öncüsü olan trimetil borat ($B(OCH_3)_3$) üretiminde kullanılan tepkenlerden biridir. Daha sonra, trimetil borat, 220-250°C'de yağ banyosunda sodyum hidrür (NaH) ile reaksiyona sokulur sodyum borhidrür üretilmektedir(Liu, 2010). Şekil 1.2' de Hidrojen üretimi için önerilen toplam yaşam döngüsü şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1.2. Hidrojen üretimi için önerilen toplam yaşam döngüsü (Liu, 2010)

Bu çalışmada, yerleşik sistem ve temiz enerji üretmek için çekici ve alternatif bir seçenek olan PEM yakıt hücreleri kullanılmıştır. Kimyasal hidrürlerin ($NaBH_4$, KBH_4 , LiH , NaH , vb.) normal sıcaklıkta hidrojen sağlayan yeni bir yakıt ortamı olduğu düşünülmektedir. Kimyasal hidrürler su ile çok reaktiftir. Bu nedenle büyük miktarda H_2 salınımına neden olur. Bu kimyasal hidrürler arasında, sodyum borhidrür ($NaBH_4$), güvenli ve pratik bir hidrojen depolama aracıdır. Türkiye'de yüksek oranda bulunan değerli bor minerallerinden biri olan kolemanitten başlayarak borik asit, trimetil borat ve hidrojen gazı üretiminde büyük katkı sağlayan PEM yakıt pili uygulamaları için sodyum borhidrür sentezlenmiştir.

2. GENEL BİLGİ VE LİTERATÜR İNCELEMESİ

2.1. Bor Mineralleri

Boratlar; önemli ölçüde B_2O_3 içeren borik asitlerin tuzları veya esterleri olarak tanımlanır ve endüstri tarafından borik asit sağlayan bileşikler olarak bilinir. Çok sayıda mineral boroksitler içerir, ancak ticari anlamda bunlardan ancak üç tanesi dünya’da önemli sayılmaktadır, bunlar; boraks (tinkal), üleksit ve kolemanit’tir. Bu mineraller ise çok sınırlı sayıdaki ülkelerde üretilmektedir. Çizelge 2.1’ de Bazı önemli bor minerallerinin özellikleri verilmiştir. Daha açık bir ifade ile, A.B.D. ile Türkiye dünya bor üretiminin yaklaşık %90’nı gerçekleştirmektedir. Türkiye’de bor üretimi ise tamamen, bir kamu kuruluşu olan ETİBOR A.Ş. tarafından kontrol edilmektedir(Ediz ve Özdağ, 2011).

Çizelge 2.1. Önemli olan bor minerallerinin özellikleri (Ediz ve Özdağ, 2011)

Tip(cins)	Mineral	Formülü	% B_2O_3	Notlar
Hidrojen Boratı	Sasolite	H_3BO_3	56,3	Doğal borik asittir ve ilk kez İtalya’da üretilmiştir.
	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	Türkiye, ABD, ve Arjantinde bulunur.
Sodyum Boratlar	Tıncalconite	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	48,8	Genellikle bir aksesuar olarak kullanılır.
	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0	Arjantin, Türkiye, ABD ve Çin’de bulunur.
Kalsiyum Borat	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	Türkiye, ABD, Meksika
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Şili, ABD, Peru, Sirbia, Bolivya, Çin ve Türkiye’de

				bulunur.
	Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49,6	ABD bulunur.
Magnezyum	Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50,5	Türkiye(Emet)
borat	Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{17}\text{Cl}$	62,2	Emet, Kirka, Bigadik borat
Kalsiyum	Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49,6	Türkiye
Borat				
Kalsiyum	Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,6	Kazakistan, Rusya
Borosilikat				

2.1.1. Kolemanit mineral

Kolemanit, dünyadaki önemli bor minerallerinden biridir. Diğer boratlar gibi, çöl boraks yataklarında ve eski göl yataklarında tersiyer killerde bulunan karmaşık bir mineraldir. Kolemanit, ikincil bir mineraldir. Mineral boraks, koşullar nedeniyle suyun buharlaşmasına bağlı bölgelerde doğrudan çöker. Dağlık alanların içinden akan yeraltı suyu boraks çökeltilerinin boraks ile reaksiyona girdiği ve üleksit gibi diğer mineralleri oluşturduğu düşünülmektedir. Kesin oluşum araçları halen iyi anlaşılabilmiştir. Kolemanitin temel yapısı, birbirine kenetlenen $\text{BO}_2(\text{OH})$ üçgenlerinin ve $\text{BO}_3(\text{OH})$ tetrahedronların kalsiyum, su molekülleri ve zincirlerin arasında serpiştirilmiş ekstra hidroksitler içeren sonsuz zincirleri içerir (Roskill, 2002 ve Brown, 2000). Şekil 2.1' de kolemanit mineralinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. Kolemanit mineral

Kolemanit, teorik olarak, %50,8 B_2O_3 içeren bir kristal yapısı olan ve bir kalsiyum borat mineralidir. Kimyasal formül $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 'dir. Doğada bulunan en çok boron minerali Kolemanit, Üleksit ve Tinkaldir. Bunlar Türkiye'de açık ocak madenciliği ile ticari olarak üretilmektedir. Kolemanit cevheri Balıkesir'in Bigadiç ilçesinde açık ocaklarda üretilmektedir. Bigadiç'teki kolemanit cevheri %32 B_2O_3 'e sahiptir. Zenginleştirilmiş kaba farklı hububat ebatlarında ve kimyasal kompozisyonlarda bulunan ürün, konsantre kolemanit olarak satılmaktadır. Konsantre kolemanitin büyük kısmı ihraç edilmektedir. Kolemanitin birçok önemli kullanımı vardır. Kolemanit borik asit üretiminde hammadde olarak ve ısıya dayanıklı cam imalatında kullanılmaktadır. Aynı zamanda, bir temizlik maddesi olarak kullanılır ve diğer endüstriyel, tıbbi ve kozmetik alanlarında da kullanımı vardır (Bayca, 2009).

2.1.2. Üleksit mineral

Üleksit'in kimyasal formülü $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$ 'dur. Üleksit, sodyum, su ve hidroksit oktahedranın zincirlerini içeren temel bir yapıya sahip yapısal olarak kompleks bir mineraldir. Zincirler, kalsiyum, su, hidroksit ve oksijen polihedra ve bor birimleri ile birbirine bağlanır. Şekil 2.2'de üleksit mineralinin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2. Üleksit mineral

2.1.3 Pandermit mineral

Pandermit'in kimyasal formülü $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 'dur. Türk Boraks Madencilik A.Ş.'nin mevduatlarından toplanan tamamen saf kristallerdir. Batı Anadolu'da

Susurluk ilçesi yakınlarında Sultan çayırı mevkiinde bulunmaktadır (Kompozisyon: %30.48 CaO, % 52.34 B₂O₃, % 17,18 H₂O). Şekil 2.3' de pandemit mineralinin yapısı görülmektedir.



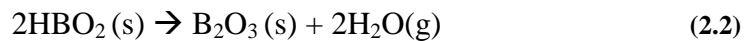
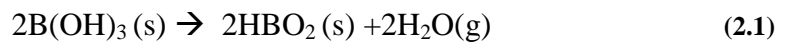
Şekil 2.3. Pandemit mineral

2.2 Borik Asit Üretimi

Borik asit, beyaz renkli granül veya toz formunda bulunmaktadır. Yoğunluğu 1,435 g/cm³ tür. 20°C' de suda çözünürlüğü 4,7 g borik asit/g solüsyonudur. 160°C' den yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında diboron trioksit'e dönüşmektedir. Normal şartlarda erime noktası 170°C' dir ancak yavaşça ısıtıldığında, 100-130°C aralığında su kaybederek metaborik asit (HBO₂) haline dönüşür. Borik asit ayrıca doğada sassolit minerali olarak küçük bir yüzdede bulunur. Borik asit, borik oksidin bir hidratı olarak görülebilir ve her ikisi de Trihidrat, ortoborik asit (B₂O₃·3H₂O veya H₃BO₃) ve bir monohidrat, metaborik asit (B₂O₃ ·H₂O veya HBO₂) olarak bulunur. Sadece daha kararlı ortoborik asit formu ticari olarak önemlidir ve genellikle basitçe borik asit olarak anılır. Literatürde "piroborik asit" ve "tetraborik asit" terimleri olarak da adlandırılmaktadır. Ancak bu asitler aslında katı fazlı bileşikler olarak mevcut değildir. B(OR)₃ genel formülüne sahip borik asit esterlerin metil, etil, fenil borat esterleri gibi düşük moleküler ağırlıklı esterler çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu esterler arasında metil borat en çok üretilen, kullanılan saf bileşik (B(OCH₃)₃) veya metanol azeotropudur (B(OCH₃)₃ CH₃OH) (Weiheim, 2003; Patnaik, 2002).

Borik asit, $B(OH)_3$, Şu anda Türkiye'de ayrıştırma süreci ile üretilmektedir. Bu süreçte, kolemanit konsantresi sıcak sülfürik asit solüsyonu ile lilenerek kalsiyum iyonlarını oluŐturur. Kalsiyum iyonları, bir yan ürün olarak sülfat iyonları ve jips formları ile reaksiyona girer. Yüksek saflıkta borik asit oluşturmak için, alçıtaŐı süzme işlemi ile reaksiyon çözeltisinden ayrılır. Kolemanit'in yoŐuŐma reaksiyonu çok hızlıdır ve tamamlanması için sadece 30 dakika gereklidir. Bununla birlikte, alıtaŐının kristalleşmesi için 30 dakika yeterli bir zaman deŐildir. Alçı taŐı en az 120 dakika kristalleŐmektedir. Oluşan jipsin kristalleŐmesinin 2-8 saat süreyle işlemi uzattıŐı bildirmiŐtir (Bayca, 2012).

Borik asit (H_3BO_3), kolemanit (kalsiyum borat), tinkal, kernit (sodyum boratlar), üleksit (sodyum ve kalsiyum borat) ve asarikit (magnezyum borat) gibi farklı bor minerallerinden üretilen bir bor kimyasalıdır. Dünyada 200'den fazla bor bileŐiŐi tanımlanmasına raŐmen, sadece kalsiyum boratlar ve sodyum boratlar ticari açıdan önemlidir ve mevcut rezervlerin %90'ını oluŐtururlar. Dünyadaki ikinci en büyük üretici olan Eti Maden (Türkiye), borik asiti tungsten veya kolemanit yem stoklarından üretmektedir. Kolemanit rezervleri Türkiye'de diŐer bor minerallerinden daha büyük olduŐu için, borik asit oŐunlukla kolemanit mineralinden üretilmektedir. Borik asit, çinko borat, borat esterleri, bor karbid ve bor nitrit gibi farklı bor bileşiklerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Borik asit ayrıca doŐada sassolit minerali olarak küçük bir yüzdede bulunur. Normal erime noktası $170^{\circ}C$, ancak yavaŐa ısıtıldıŐında $100-130^{\circ}C$ aralıŐında su kaybettirerek metaborik asit (HBO_2) haline dönüştürülür. $160^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklara ısıtılmasının bir sonucu olarak diboron trioksit haline dönüşür (Services, 2010 ve Smith, 2000). Borik asitin ayrışma reaksiyonları, denk. (2.1) ve (2.2) gösterilmiştir.



Kolemanit cevherinden konvansiyonel borik asit üretimi, aŐaŐıdaki adımlardan oluşur:

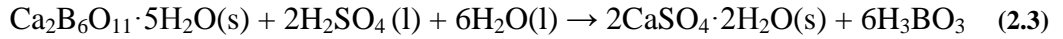
- 1) Kolemanit cevherinin Őtlmesi

2) Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyona girmesiyle sulu fazda borik asitin çözünmesi

3) Yan ürün kalsiyum sülfat (CaSO₄.2H₂O) kristalleştirilmesi ve filtrelenmesi

4) Borik asidin kristalleşmesi ve filtrelenmesi.

Kolemanit ile sülfürik asit arasındaki reaksiyon, denklem (2.3)'de gösterilmiştir. Atmosferik basınç altında 3-3.5 saat boyunca 90-98°C'de gerçekleştirilir.

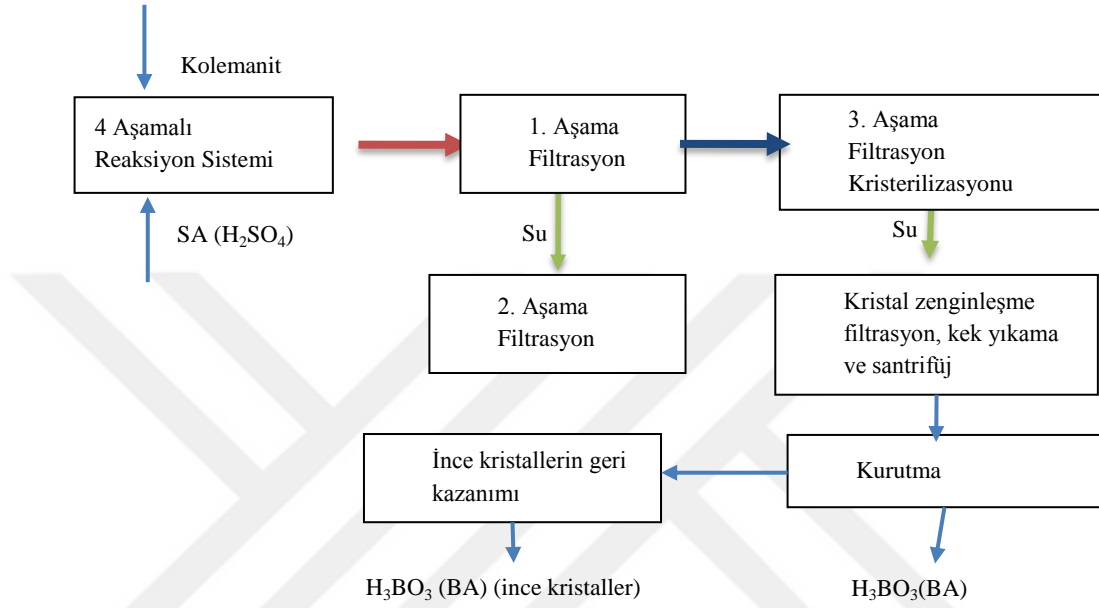


Bor mineralinden borik asit üretiminde, çevreyle ilgili birçok sorun bulunmaktadır. Bunlar; daha yüksek bor içeriği ile katı yan ürünlerin artan miktarı, büyük miktarda su tüketimi ve üründeki MgSO₄ gibi yabancı maddelerin varlığıdır. Diğer yandan, işlemden konsantre sülfürik asit kullanıldığından, özellikle reaktörde kullanılan ekipman için korozyon problemleri ortaya çıkar.

Yukarıdaki problemlere bir çözüm bulmak için, bor minerallerinin çözünmesi için farklı organik ve inorganik asitler çalışılmıştır. Örneğin, oksalik asit kullanarak tıncalın sıvılaştırma kinetiği, oksalik asitte kolemanitin çözünme kinetiği, nitrik asit çözeltisi ile kolemanit cevherinden borik asit ekstraksiyonu ve asetik asit çözeltisinde üleksitin çözünme kinetiği araştırılmıştır. Bununla birlikte, bu yöntemlerin hiçbiri sülfürik asidin ticari olarak yerini alamamıştır çünkü bu asitler kullanıldığında ana çözeltiden yan ürünlerin ayrıştırılmasında güçlük çekilir. Kullanılan bu asitlerin çoğu büyük miktarlarda kullanılmaya yetecek kadar ucuz değildir ve çözünme oranı çok düşüktür. Diğer taraftan, kolemanit ve sülfürik asidin katı-sıvı heterojen reaksiyonunda ultrason kullanımı da araştırılmıştır. Ultrasonik muamele, kolemanitin çözünmesini arttırsa da, bu yöntemin geniş çapta ticarileştirilmesi zor görünmektedir. Halen H₂SO₄, bor içeren katı ve sıvı atıkların önemli bir kısmını oluşturan bor cevherlerinden borik asit üretmek için endüstriyel olarak en çok kullanılan mineral asittir.

Borik asit çeşitli borların reaksiyonlarından üretilebilir çeşitli asit çözeltileri (hidroklorik asit, fosforik asit, sülfürik asit, propionik asit, asetik asit ve nitrik asit gibi) ile mineraller (kolemanit, üleksit ve boraks gibi) ve bu reaksiyonlar çoğunlukla

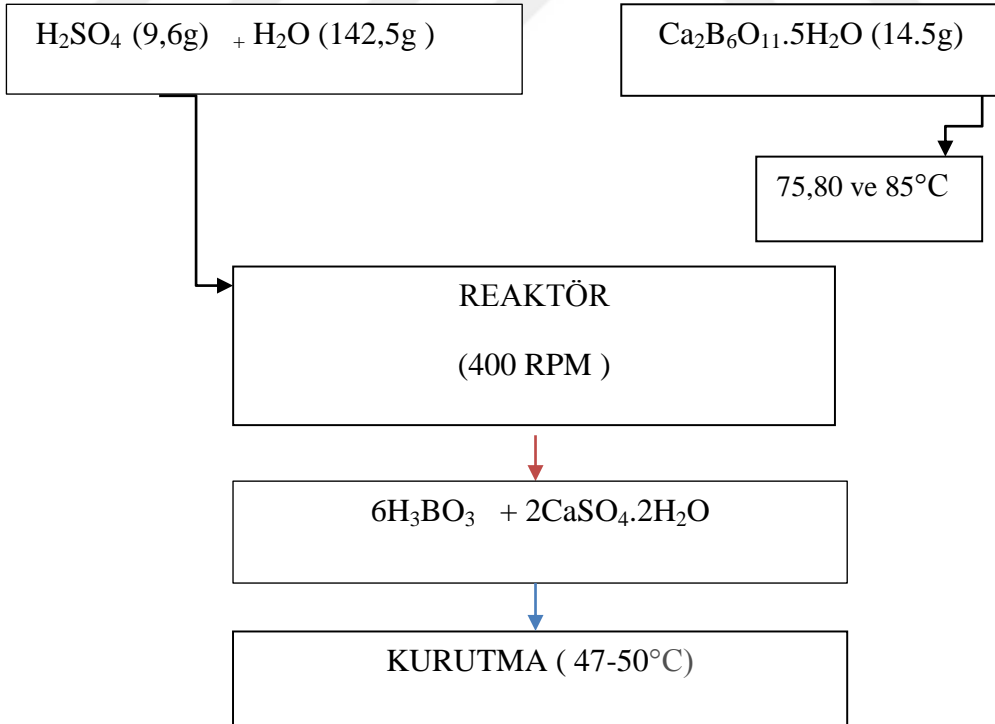
reaksiyon kinetiğini ve reaksiyon sıcaklığının, karıştırma hızına, kolemanit cevheri parçacık boyutunun ve asit konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkilerinin belirlenmesine odaklanmıştır (Kuskay, 2011; Abali, 2006; Alkan, 2004; Ekmek yapar, 2008; Taylan, 2007 ve Yeşilyurt, 2004).



Şekil 2.4. Üretim sürecinin basitleştirilmiş blok diyagramı (Kuskay, 2011)

Borik asit, endüstriyel olarak, kolemanit ve sülfürik asit ile (denklem (2.3)) 88-90°C' de Avrupa'da üretilmektedir. Üretim sürecinin basitleştirilmiş blok diyagramı Şekil 2.4' de ayrıntılı olarak verilmiştir. Reaksiyon, 4 aşamalı bir kaskad reaksiyon sisteminde gerçekleştirilir. Jipsin (2CaSO₄·2H₂O) aşırı doyumunu gidermek ve borik asit kristalleşmesi sırasında çökmesini önlemek için toplam tutma süresi 3-3,5 saattir. İnert katılar, kolemanit cevherindeki (çoğunlukla kil ve feldspat mineralleri) yan minerallerden oluşur ve reaksiyona girmeden kalırlar. Reaksiyon adımından sonra, çökelen jips ve atıl katılar filtrelenir. Islak kekten borik asidi geri kazanmak için karıştırılır ve ikinci filtrasyona tabi tutulur. İkinci filtrasyonda elde edilen kek yıkanır ve filtre reaksiyon basamağına geri dönüştürülür. Üretim sıvısı (borik asit içeriği yaklaşık %18'dir) nihai sıcaklığın 35°C olduğu 3 aşamalı bir kristalleştirme

ünitesinde (adyabatik vakum kristalleştiriciler içinde) kristalleştirilir. Kristal bileşimi %40'a kadar bir hidrosiklonda zenginleştirilir, filtrelenir ve yıkanır. Sonuç olarak, bir santrifüjde nem içeriği yaklaşık %7'ye düşürülür. %7 nem içeren kristaller kemik kuruyana kadar bir akışkan yataklı kurutucuda kurutulur. Hava ile akışkan yataklı kurutucudan çıkan ince kristaller sırasıyla bir siklon ve gaz yıkayıcı ile toplanır. Gaz yıkayıcıdan alınan solüsyon, ile karıştırılır ve ana likör olarak yaklaşık %10 borik asit içeren reaksiyon ünitesine geri döndürülür. Bu süreçteki problemler, kolemanit cevherindeki yan minerallerin parçalanmasından kaynaklanmaktadır. Bu mineraller, kil ve feldspat mineralleri, bazı borat mineralleri (üleksit, veatchit-A ve tunelit gibi), arsenik (realgar ve orpiment gibi), kalsit ve dolomit, celestin kalsiyum sülfat mineralleridir (anhidrit, hemihidrat gibi mineraller ve jypsum) (Çolak,2000; Çelikoyan,2008a ve Çelikoyan, 2008b).



Şekil 2.5. Borik asit üretimi (Çelikoyan,2008a)

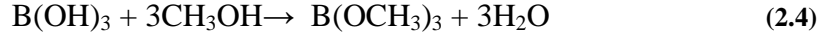
2.3. Trimetil Borat Üretimi

Trimetil borat, bir ortoborat olup metil borat veya trimetoksi boran denilen $B(OCH_3)_3$ 'ün bir kimyasal bor esteridir. Genel olarak asetonda çözülmüş halde, ağırlıkça %98 ve üstündeki saflıklarda ve yaklaşık %30 metanol içeren azeotropu olarak mevcuttur. Endüstride sayısız kullanım alanı olan trimetil boratın üretim yöntemleri hakkında ülkemizde yapılmış çok az sayıda araştırma mevcuttur. Dünyanın en büyük bor rezervine sahip olan ülkemizde trimetil borat endüstriyel ölçekte üretilmemekte ve yurt dışından ithal edilmektedir. TMB ve TMB-M azeotropları, esas olarak alkali metal borhidrür ($NaBH_4$, KBH_4 vb.) bileşiklerinin üretiminde de kullanılır. TMB ve TMB-M azeotropları ayrıca akı, polimer katkı maddeleri, yağlayıcılarda hidrolik sıvılar ve katkı maddeleri, ahşap ve ahşap malzemelerin korunması ve kaynak işlemlerinde hidrokarbon oksidasyonu olarak da kullanılmaktadır (BALOĞLU, 2007).

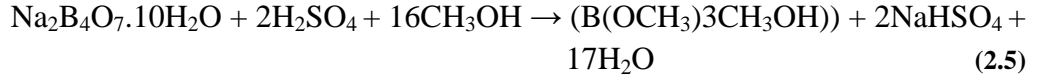
Trimetil borat; kaplama çözeltilerinden fluoborat tuzlarının ve metal bor hidrürlerin (sodyum borhidrür gibi) eldesinde kullanılmaktadır. Buna ek olarak TMB; pamuklu dokuma sanayinde yanma geciktirici olarak, hidrokarbonların oksidasyonlarında modifiye edici olarak, hidrolik sıvılarda yağlayıcı olarak, bazı malzemelerde (ağaçürünleri gibi) yüzey koruyucu kaplama yapımında, alkoksitlerden silikat camlarının ve poliboratlardan eldesinde kullanılmaktadır. Azeotrop çözeltisi ise gazlarla yapılanoldukça yüksek ergime noktalı maddelerle (Altın, gümüş gibi) hızlı yürütülmesi gereken kaynak işlemlerinde ergime noktasını düşürücü madde (flaks) olarak kullanılmaktadır (Girgin ve Obut, 2003).

Birkaç on yıl önce trimetil borat sentezi ayrıntılı olarak araştırılmış ve bu çalışmaların çoğu patent olarak yayınlanmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmalar çoğunlukla yan ürünler ve azeotrop ayırımında dikkate alınmıştır. Dehidrant etkisi, kısaca adı (kalsiyum nitrat, alüminyum nitrat veya çinko, kalsiyum, sodyum ve lityum klorürleri) vererek tartışılmış ve LiCl kullanımında olan darbe ve sıçrama gibi bazı teknik problemleri bulunmaktadır. Alternatif olarak, dehidratasyon işlemi için zeolitler sunulmaktadır. Bu nedenle, çeşitli tuzların su giderici etkisi hakkında kapsamlı çalışmalar yapmak gereklidir.

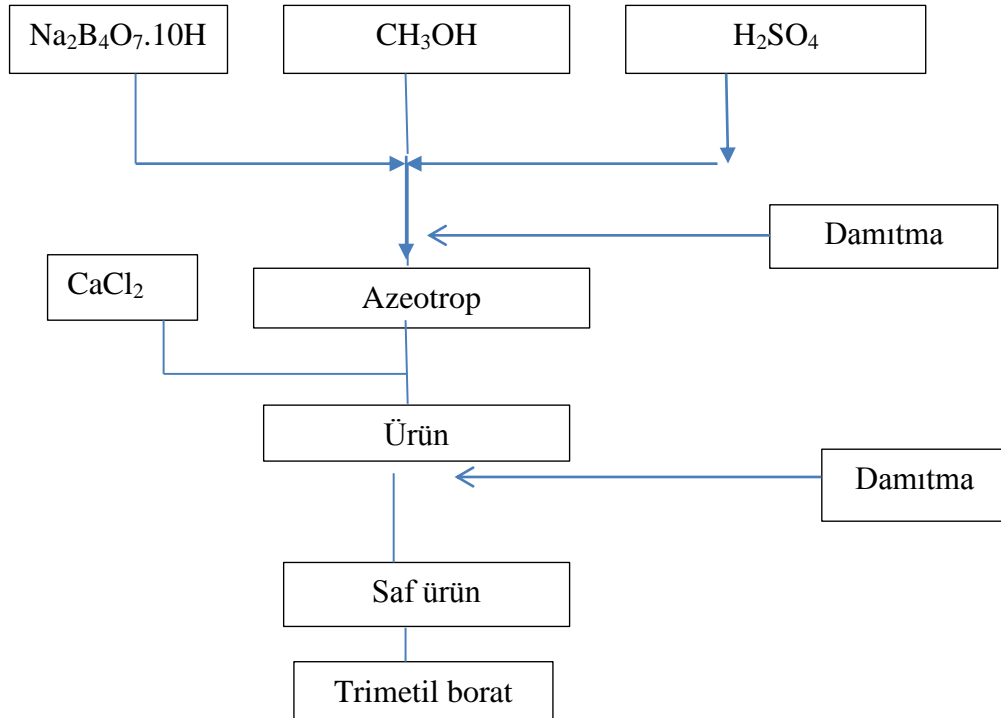
Denklem (2.4)'te, sodyum bor hidrür oluşturmak için gerekli olan trimetil borat bileşiği, borik asidin metil alkol ile dehidrat varlığında esterifikasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Baloğlu, 2007).



Metil borat bir esterleşme reaksiyonunda boraks, metanol ve sülfürik asidin tepkimesiyle sentezlenir (Denklem (2.5)). Genel tepkime aşağıdaki gibidir:



Metil borat üretiminde kullanılan cihaz yüksek sıcaklığa dayanıklı kapaklı bir kap, bir ısıtma plakası ile bir manyetik karıştırıcı ve bir kondansatörden oluşur. Boraks, sülfürik asit ve metanol karışımı ve azeotropun kaynama noktalarına göre sıcaklığa ayarlanabilir hazırlanmıştır. Karışım fraksiyonel damıtma ile damıtıldı daha sonra ve ısıtmanın etkisi ile metil borat-metanol azeotropik karışımı elde edildi. Daha sonra bu metil borat elde etmek için kalsiyum klorür ile muamelesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen ürün saflığını artırmak için yeniden damıtılmıştır. Üretim süreci tamamlandıktan sonra elde edilen ürün, GC/MS ile analiz edilmiştir. Analiz sonucuna göre, ürün metil borat ($\text{B(OCH}_3)_3$) olarak tanımlanmıştır (Piskin, 2011). Üretim prosedürü, Şekil 2.6' de verilmiştir.

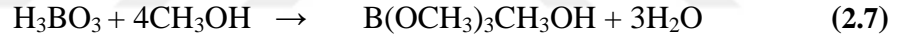


Şekil 2.6. Borik asit üretim prosedürü (Piskin, 2011)

Trimetil borat, trimetil borat-metanol azeotrop veya diğer alkil borat esterlerin üretimi ile ilgili patent literatüründe başka bir çok çalışma vardır. Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3) veya bor oksit (B_2O_3), TMB veya TMB-M azeotropu eldesi için normal veya otoklav koşullarında metanol ile reaksiyona girer . Tinkal bor kaynağı olarak kullanıldığında, bir anorganik asit (örneğin, H_2SO_4) veya metanol ile birlikte başka bir asidik bileşik kullanmak gereklidir. Borik asit veya bor oksit metanol ile reaksiyona girdiğinde reaksiyon gerçekleşmektedir.

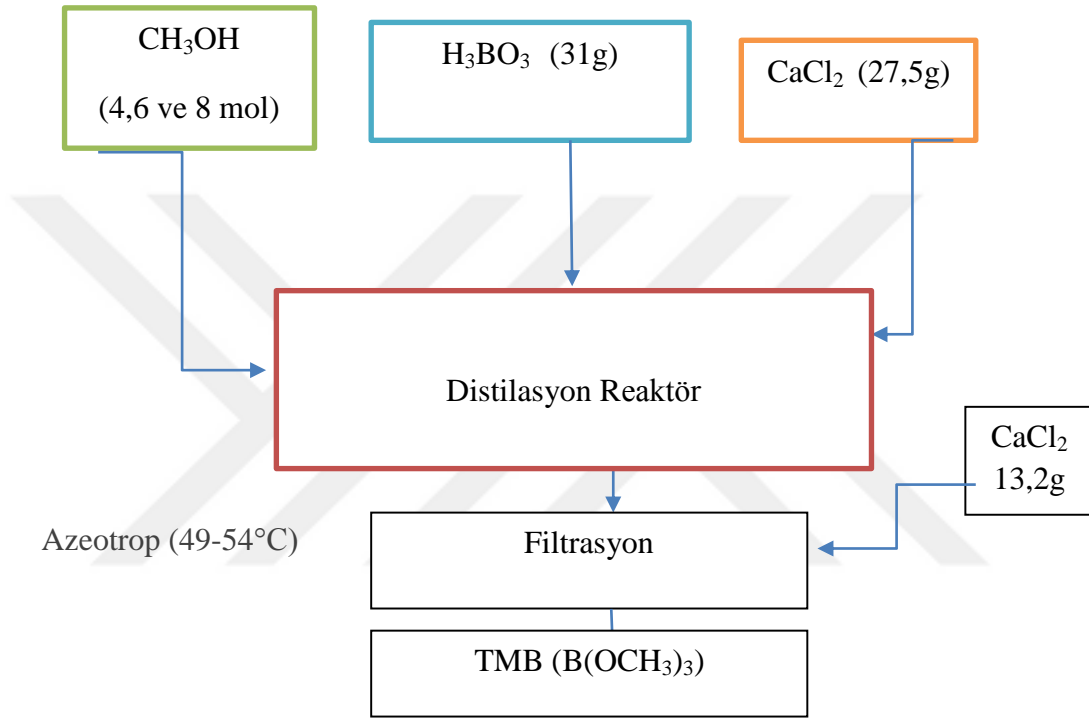


Bununla birlikte, reaksiyon (2.6) sonucunda saf TMB yerine TMB-Mazeotropunu % 71,6 verimle oluşmaktadır. Denklem (2.7), reaksiyon (2.6)'de metanol/B molarının 4/1'e yükseltilmesi ve TMB-Mazeotropik verimi% 80'e yükseldiğinde görülmüştür.



Reaksiyon (2.8) doğada ekzotermiktir ve reaksiyon sonucunda sıcaklığı 70°C 'yi aşmaktadır. Reaksiyon ürünlerinin kaynama sıcaklıklarının aşılması için (TMB = 68°C , metanol = 64°C , TMB-M azeotropisi = $54,3^\circ\text{C}$) reaksiyon sırasında ortam sıcaklığını yaklaşık olarak 50°C 'ye ayarlanması gerekmektedir. Metanol/B mol oranı 4/1 olduğu zaman, trimetoksi boroksin [$\text{B}(\text{OCH}_3)_3 \text{B}_2\text{O}_3$] oluşumu reaksiyon verimliliğini düşürme etkisine sahiptir, pratikte metanol / B molar oranı 6/1 veya 8/1 olarak ayarlanır, böylece reaksiyon daha kısa sürede ve daha yüksek bir TMB-Mazeotropi verimi ile gerçekleşir. Bununla birlikte, trimetoksi boraksin tek başına TMB-Mazeotropia reaksiyonuna dahil edilirse, saf TMB ve borik asit oluşumu Hansen ve Hughes tarafından ortaya çıkarılmıştır. Daha kısa sürede reaksiyonu (2.7) elde etmek için, sıcaklık 54°C 'nin üzerine çıkarılmış ve TMB-M azototropu ortamdan uzaklaştırılmalıdır veya oluşan suyu sürekli ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Reaksiyonun tamamlanmasına bağlı olarak yüksek tükenmeyi sağlamak için 3 mol suyun uzaklaştırılması en etkili çözüm olarak görülmüştür. Ortaya çıkan azeotrop, ortamdan sürekli olarak çıkarıldığında, reaksiyon sonucunda üretilen suyun miktarı

nispeten (göreceli) artmakta ve TMB-Mazeotrope oluşum hızı ile hidroliz hızı birbirine eşit olduktan sonra, azeotrop reaksiyon teknesinden alınmamakta ve reaksiyon sona ermemektedir. Ortamdan suyu çıkarmak için magnezyum sülfat veya çinko sülfat kullanılmış ve su Zeo-Kab H adlı asidik karakteristik katyonik reçineyle çıkarılarak %98 verim TMB-Mazeotropi elde edilmiştir (OBUT ve GİRGIN, 2003).



Şekil 2.7. Trimetil borat üretimi (OBUT ve GİRGIN, 2003)

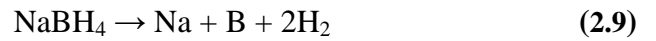
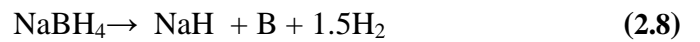
2.4. Trimetil Borattan Sodyum Borhidrür Üretimi

Sodyum bor hidrür (NaBH₄) etkin bir hidrojen depolama malzemesi olarak gösterilmiştir. Hidrolizi, PEM yakıt hücrelerinde kullanıma uygun yüksek saflıkta nemlendirilmiş hidrojen gaz üretilmektedir. Teknoloji, çok küçük taşınabilir güçten yakıt hücresi araçlarına kadar pek çok farklı uygulama için ölçeklendirilebilir ve uyarlanabilir olmasına rağmen, NaBH₄'ün yüksek maliyeti, teknolojinin prim güç uygulamalarına erken adapte edilmesini sınırlamaktadır. NaBH₄'ün yüksek talep, sürekli enerji üretimi ve yakıt hücresi araçlarında kullanılması NaBH₄'ün üretim maliyeti önemli ölçüde azaltılamayana kadar ekonomik olarak mümkün

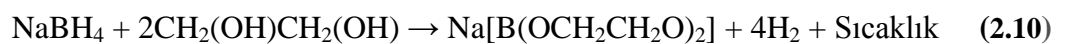
olmayacaktır. Son zamanlarda, etkin ve düşük maliyetli yakıt hücreleri için hidrojenin depolanması ve beslenmesi için yöntem, kimyasal hidrürler biçimindedir. Kimyasal hidrürler çok çevre sıcaklığında büyük miktarda saf H₂ üreten suyla reaktiftir. Bu kimyasallar arasında, NaBH₄, yüksek teorik hidrojen verimi nedeniyle ağırlıkça %10,6'dır. NaBH₄, H₂ gazın kullanıldığı uygulamalarda, örneğin Proton Değiştirme Membranı (PEM) yakıt pilleri olarak kullanılabilir. Özellikle PEM yakıt pilleri, temiz enerji tüketen yerleşik sistemler üretmek için alternatif olarak kullanılmaktadır (Dincer,1999; Kojima, 2003; Kim, 2004 ve Schlesinger, 1953d).

Tüm metal bor hidrürleri arasında, sodyum borohidrür (SBH), fizikokimyasal özelliklerinden dolayı en önemlisidir. SBH çok etkili bir indirgeyici ajandır ve tekstil, cam, seramik ve porselen gibi çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır; ilaç ve parfüm endüstrisinde; hücresel plastiğin üretiminde; roket katı yakıtlarda katkı maddesi olarak. SBH ayrıca ağır metallerin atık sudan kurşun, cıva ve kadmiyum gibi toksik metallerin giderilmesi için endüstriyel atıklardan ve ıslah işleminde ayrılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sodyum borohidrür'ün en önemli özelliklerinden biri, 1 mol SBH'nin, çoğu hidrojen depolama bileşiğinden çok daha fazla olan, ağırlıkça %10,8 hidrojen içermesidir. Termal ayrışma, çözelti hidroliz, buhar hidrolizi, yanma yardımlı hidroliz ve alkoliz gibi NaBH₄'ten hidrojen üretmek için çeşitli uygulamalar mevcuttur (Drozd, 2007; Urgnanai, 2008).

SBH'nin termal bozunumu göz önüne alındığında, hidrojen aşağıdaki basit reaksiyonlara göre salınmaktadır:



Hidrojen gelişimi yaklaşık 240°C'de başlar, ancak hidrojenin büyük kısmı yaklaşık 450°C'de serbest bırakılır ve daha yüksek sıcaklıklarda devam eder. Hidrojen, NaBH₄'ün termal ayrışmasıyla kolaylıkla elde edilebilirse de, geri dönüşümlü reaksiyon yüksek sıcaklık (550-700°C) ve yüksek hidrojen basıncı (30-150 bar) gerektirmektedir. Olası bir başka yaklaşım da alkolik özoledir. Etilen glikol kullanan SBH alkolizesi, sulu sisteme kıyasla bazı avantajlar sağlayabilmektedir:



Etilen glikol kullanılması suyla ilgili donma sorununu ortadan kaldırır. Ayrıca, siklik şelat yapılarının oluşması (formation of cyclic chelate structures), oda sıcaklığında, hatta bir katalizör olmadan hızlı reaksiyonlara izin verir. Reaksiyon ürünleri bir aşamada sodyum borohidriti yeniden üretmek üzere sodyum hidrür ile işlenebilmektedir. SBH alkolizinin başlıca dezavantajı, nispeten düşük hidrojen ağırlık yüzdesi olarak %4,9' dur.

Buhar hidrolizi, saf hidrojen gazı açığa çıkaran buhar ve sodyum borohidrid arasındaki gaz / katı kimyasal tepkidir:



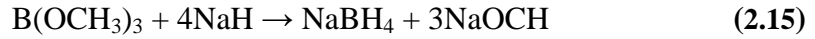
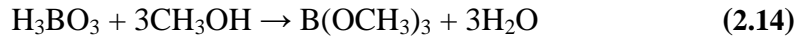
NaBH_4 'ün buhar hidrolizi (saf su ile) teorik H_2 veriminin %80'inden fazlasını serbest bırakmıştır. NaBH_4 'ün yüksek hidrojen kapasitesini kullanmak için şu ana kadardaki hidroliz reaksiyonu en cazip yaklaşımdır. Tüm metal hidrürler arasında, NaBH_4 , kontrollü bir şekilde katalitik hidroliz ile hidrojen üreten tek malzemedir. NaBH_4 sulu NaOH çözeltisinde stabilize edilebilir, burada hidroliz reaksiyonu homojen veya heterojen katalizörlerle temas halinde gerçekleşmektedir (Amendola, 2000; Hua, 2003; Marrero- alfonso, 2007; Masjedi, 2010 ve Zhang, 2006). NaBH_4 'ün hidrolizi sırasında 2 mol hidrojen hidrojeni de serbest bırakır. Sonuç olarak, 1 mol SBH' den 4 mol hidrojen üretilmektedir. Denk. (2.12):



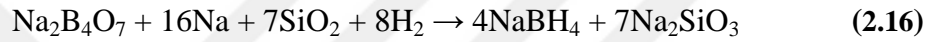
Hidrojen üretimi için katalitik hidroliz reaksiyonu geri döndürülemez, heterojen ve son derece ekzotermiktir. SBH hidrolizinin ekzotermik reaksiyon tepkisi 210 kJ mol^{-1} 'dir. Bu yöntem aşağıdaki avantajlara sahiptir:

- (i) Çok basit bir işlemdir ve ek kimyasallara ihtiyaç duymaz,
- (ii) Ortam sıcaklığında bile hidrojen üretilebilir,
- (iii) Yüksek hidrojen verimi ($\sim\%10$ ağırlık) ve (iv) hidrojen üretme oranı katalizörler tarafından kolayca kontrol edilebilir.

NaBH_4 'ün hazırlanması için birçok sentez yöntemi tarif edilmiş olsa da, ağırlıklı olarak endüstriyel ölçekte iki yöntemle üretilmiştir. Schlesinger prosesi olarak bilinen endüstriyel yöntemlerden biri borik asit, metil alkol, sodyum metali ve hidrojen sodyum borhidrür aşağıdaki gibi üç aşamalı bir yöntemle üretilmesinden oluşur:



Bu işlemde Eşitlik Sayısı; trimetil borat 220-300°C'de hidrokarbon yağı içerisinde NaH ile birlikte kaynatılır. Su ilavesi NaOCH₃'ü sodyum hidroksit ve metanol'e hidrolize eder ve hidrokarbon yağından ayrılmaya yol açar. Metanol, damıtılmasıyla geri kazanılır ve trimetil borat oluşturmak üzere yeniden dönüştürülür. NaOH solüsyonunda kalan NaBH₄, izopropil amin ile ekstre edilir. 'Bayer' yöntemi olarak bilinen ikinci endüstriyel yöntemde, susuz boraks, sodyum metal, kuvars kumu ve hidrojen kullanılır (Morigazaki, 2003; Kong, 2009)



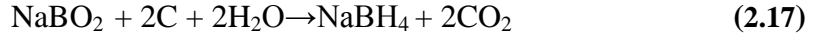
Bayer prosesi, boraks ve silisin yüksek sıcaklıkta kaynaştırılmasıyla üretilen borosilikat Na₂B₄O₇·7SiO₂'yi temel alır. Borosilikat 3 bar hidrojen ve 450-500°C basınçta Na metal ile reaksiyona sokulur. Basınç altında sıvı amonyak ile ekstraksiyon NaBH₄ verir. Reaksiyon oranını gerekli seviyeye ulaştırmak için yöntem iki aşamalı olarak uygulanır. 'Schlesinger' ve 'Bayer' yöntemleri kritik dezavantajlara sahiptir:

- (i) mol SBH için 4 mol pahalı Na metal kullanılır,
- (ii) Kullanılan Na metalin %70'inden fazlası gereksiz yan ürünler NaOCH₃ veya 7Na₂SiO₃'e dönüştürülür,
- (iii) Süreç çok kademeli ve
- (iii) Belirgin olarak yüksek SBH üretim maliyetlerine sahiptir.

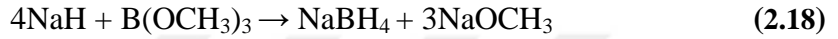
Sodyum borohidrid, yüksek üretim maliyetleri (yaklaşık 50-55 \$ / kg) nedeniyle enerji ve diğer endüstriyel alanlarda beklenen yaygın kullanımını sağlamamıştır. Son zamanlarda, mekanokimyasal ve termal sentez yöntemleri kullanılarak daha verimli üretim yolu elde etmek için çeşitli bor bileşiklerinin sodyum borohidrid sentezi üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu önerilen işlemlerde, sodyum borohidrid ağırlıklı olarak susuz Na₂B₄O₇ veya NaBO₂ kullanılarak sentezlenmiştir. Bununla birlikte, günümüzde, endüstriyel ölçekli sodyum borohidridin üretimi için uygun maliyetli teknik bulunmamaktadır. Bu nedenle, üretim maliyetini düşürmek için yeni

teknolojilerin geliştirilmesi ve yenilikçi üretim yöntemleri hakkında ilave çalışmalar yapılmamaktadır.

Sulu alkalin çözeltisindeki NaBH_4 , ürüne göre hidrojen gazı ve sodyum borat (NaBO_2) üretilmektedir. NaBO_2 'nin aşağıda verilen tüm denklemlerle kok veya metan kullanılarak NaBH_4 'e geri dönüştürüldüğü kaydedilmiştir (Hsueh,2009; Kojima, 2003; Kanturk, 2007; Liu, 2009; Suda, 2009; Liu, 2007 ve Zhang, 2009).

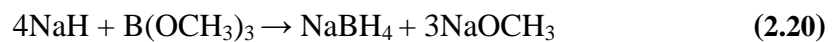


NaBH_4 , bor bileşiklerinden, örneğin trimetil borat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) ve sodyum metaborat (NaBO_2) üretilmektedir.

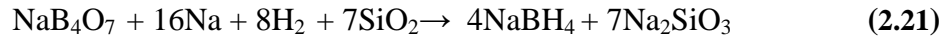


Boratlardan elektrolitik bir üretimde NaBH_4 'ü hazırlamak için kullanılan diğer yöntemler açıklanmaktadır. Cooper, NaBO_2 'den borat iyonlarının, anot ve katot bölmelerini ayıran katyonik seçici membrana sahip olan elektrolitik hücredeki borohidrür iyonlarına indirgenebileceğini sonucuna varmıştır. Ayrıca, A.B.D Patent No. 4331154, bir sulu sülfürik asit çözeltisi içeren bir anot bölgesini içeren bir elektrolitik hücrede NaBH_4 hazırlamayı ve katolit bölgesine %25 tetrametilamonyum borat çözeltisi yüklemesini açıklamaktadır. Anot ve katot bölmeleri, katyonik membran Nafion vasıtasıyla ayrılmıştır. NaBH_4 'ün birçok elektrolitik üretim tekniği olmasına rağmen, deneylerden hiçbiri, füzyon sıcaklığına herhangi bir saptanabilir miktarda NaBH_4 vermemiştir. Bu nedenle, NaBH_4 ile ergimiş tuz sistemleri detaylı olarak açıklanmıştır. Calabretta ve Davis, NaBO_2 'nin elektrolitik hidratasyonu için gerekli koşulları belirlemek için PDTA, XRD ve GEA'nın analitik teknikleri kullanılarak erimiş NaBO_2 , 4NaH ve NaBH_4 bileşimini araştırmıştır. NaBH_4 'ü sentezlemek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. NaBH_4 'ün ticari olarak üretilmesine uygulanan geleneksel imalat prosedürleri Brown-Schlesinger Prosesi ve Bayer Prosesidir (Calabretta, 2007; Eom, 2013 ve Haga, 2003). İlgili işlemlerin denklemleri aşağıdaki gibidir:

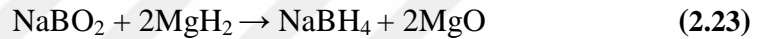
Brown Schlesinger Process:



Bayer Process:



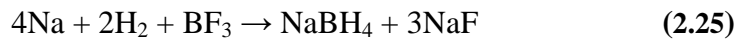
Bununla birlikte, bu iki yöntemin üretim süreçleri çok karmaşıktır ve reaksiyon koşulları çok serttir. Eşzamanlı olarak, önemli miktarda metal (sodyum) kullanılmıştır. Sözü edilen bu faktörlerin hepsi yüksek bir NaBH_4 fiyatına neden olmuştur. Halen, sodyum borohidürün piyasa fiyatı, benzine kıyasla çok yüksek olan 55 \$ / kg'dır. Bu nedenle, sodyum kullanımını azaltmak için NaBH_4 'ü sentezlemek için alternatif yöntemler keşfetmek son derece arzu edilmektedir. Daha sonra, NaBH_4 'ün harcanmış (NaBO_2) 'ten NaBH_4 yeniden üretilmesi için daha ucuz bir indirgeyici madde olan magnezyum (Mg) (veya hidrür) kullanılmıştır.



Bundan sonra, NaBH_4 rejenerasyonunun verimini arttırmak ve maliyetini düşürmek için büyük çaba gösterilmektedir. Bununla birlikte, indirgeyici ajan olarak Mg veya MgH_2 bu işlemin, Mg / MgH_2 ve NaBO_2 arasındaki katı-kat reaksiyona ilham vermek için yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında yürütülmesi gerekmekte ve böylece önemli miktarda enerji kullanılmaktadır. Buna ek olarak, sert reaksiyon koşulları, büyük ölçekli endüstriyel üretim için bir engel olan ekipman için daha yüksek gereksinimleri ortaya koymaktadır. NaBH_4 , diboran (B_2H_6) sodyum amalgam ile dietil eter varlığında 24 saat boyunca gerçekleşen reaksiyonu sonucunda üretimi gerçekleştirmektedir (Li, 2007; Liu, 2008 ve Liu, 2009).

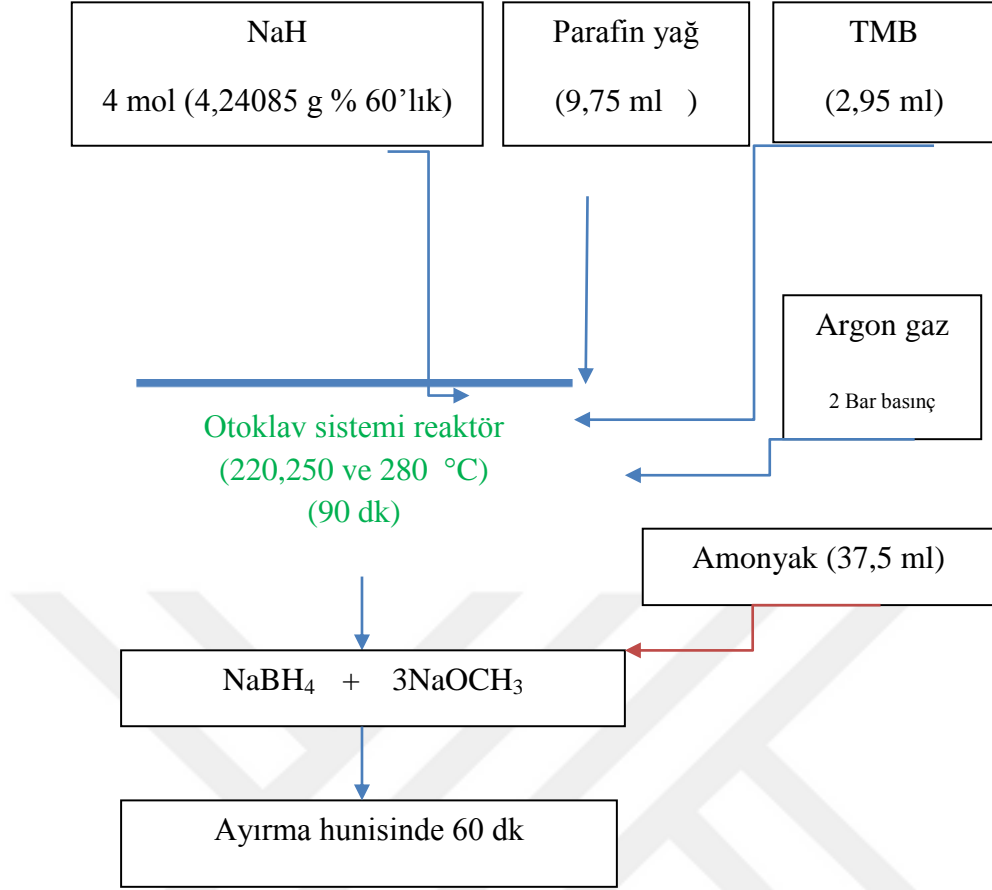


Buna ek olarak, NaBH_4 üretimi için bor halojenür kullanılmaktadır. NaBH_4 metalik Na'nın hidrojen ve bor trifluorür (BF_3) içine atomizasyonu ile üretimi gerçekleştirmektedir.



Bor fosfat (BPO_4), aşağıdaki tepkime ile NaBH_4 üretmek için NaH ile reaksiyonu sonucunda üretimi gerçekleştirmektedir.





Şekil 2.8. Sodyum borhidrür üretimi (Liu, 2009)

Çizelge 2.2. Borik asit, Trimetil borat ve sodyum borhidrür'ün bazı fiziksel özellikleri (Eom, 2013)

	Borik Asit	Trimetil Borat	Sodyum Borhidrür
Kimyasal formülü	H_3BO_3	$B(OCH_3)_3$	$NaBH_4$
Molekül ağırlığı, (g/mol)	61,83	103,92	33,8
Kaynama noktası, (°C)	300	68,0°C-68,5°C	500
Erime noktası, (°C)	170,9	-29°C	>300

3. MATERYAL YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve malzemeler aşağıda sıralanmıştır.

3.1. Kimyasal Maddeler

3.1.1. Borik asit sentezi için kullanılan kimyasal maddeler

- Kolemanit minerali ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$): Bursa'nın Mustafa Kemal Paşa ilçesinden alınmıştır.
- Sülfürik asit (H_2SO_4): Tekkim firmasından alınmıştır. Saflığı % 96-98,5'dür.

3.1.2. Trimetil borat sentezi için kullanılan kimyasal maddeler

- Metanol (CH_3OH): Tekkim firmasından alınmıştır.
- Kalsiyum klorür (CaCl_2): Tekkim firmasından alınmıştır. Saflığı % 99,8 dir.

3.1.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan kimyasal maddeler

- Sodyum hidrür (NaH): Merck markadır. Parafin yağ içerisinde süspansiyon halinde bulunmaktadır ve NaH /süspansiyon oranı kütlece % 60'tır. Saflığı % 60 ve molekül ağırlığı 24,0 g/mol'dür.
- Vazelin likit (yağ): Tekkim'den temin edilmiştir. Özgül yoğunluğu 0,88 g/ml (25°C), kaynama noktası $300\text{-}500^\circ\text{C}$ ve alevlenme noktası $\sim 230^\circ\text{C}$ 'dir.

3.1.4. Analizlerde kullanılan kimyasal maddeler

- Sodyum hidroksit (NaOH): Sığma aldrich marka, Saflığı % 98-100 ve molekül ağırlığı 39,997 g/mol'dür.
- Amonyak çözeltisi: VWR Prolabo chemicals markadır. Hacimce % 25'lidir (amonyak/çözelti oranı hacimce % 25). Saflığı minimum % 25 ve yoğunluğu 0,91 g/ml'dir.

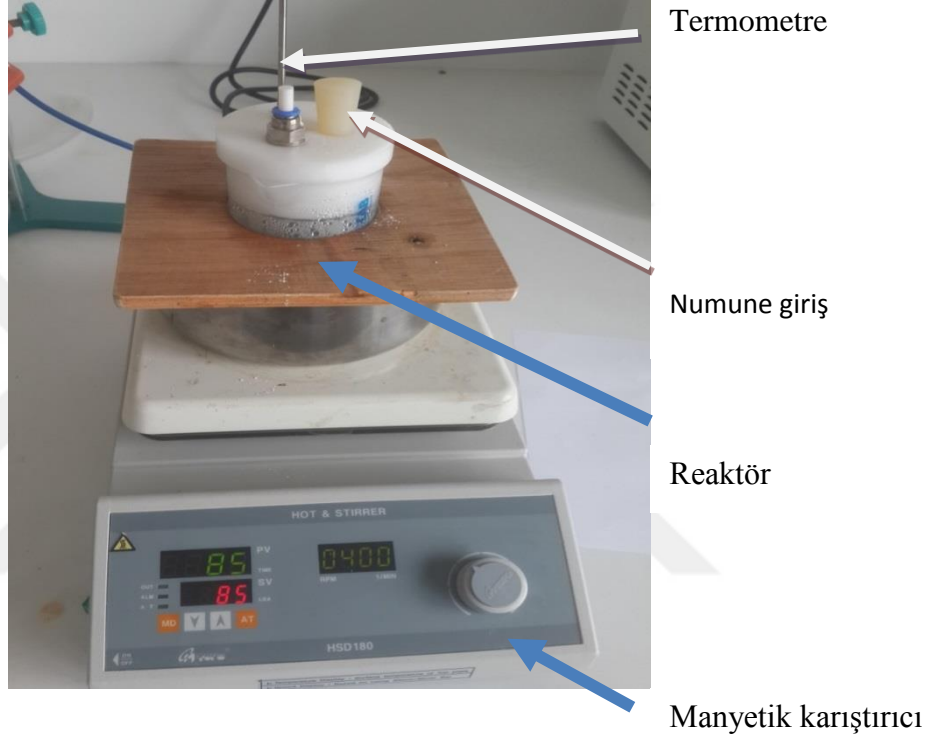
3.2. Cihazlar ve Malzemeler

3.2.1. Borik asit sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Deney düzeneği

Borik asit sentezinde kullanılan deney düzeneği aşağıdaki malzemeler kullanılarak oluşturulmuş ve şekil 3.1.a’da deney düzeneğinin verilmiştir.

- Reaktör: 250 ml lik polipropilen (isolab®)
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı; (MS300HS)
- Termometre; 110°C’lik (ttx 100 type T ebro)
- Vakum pompası



Şekil 3.1. Borik asit sentezi için deney düzeneği

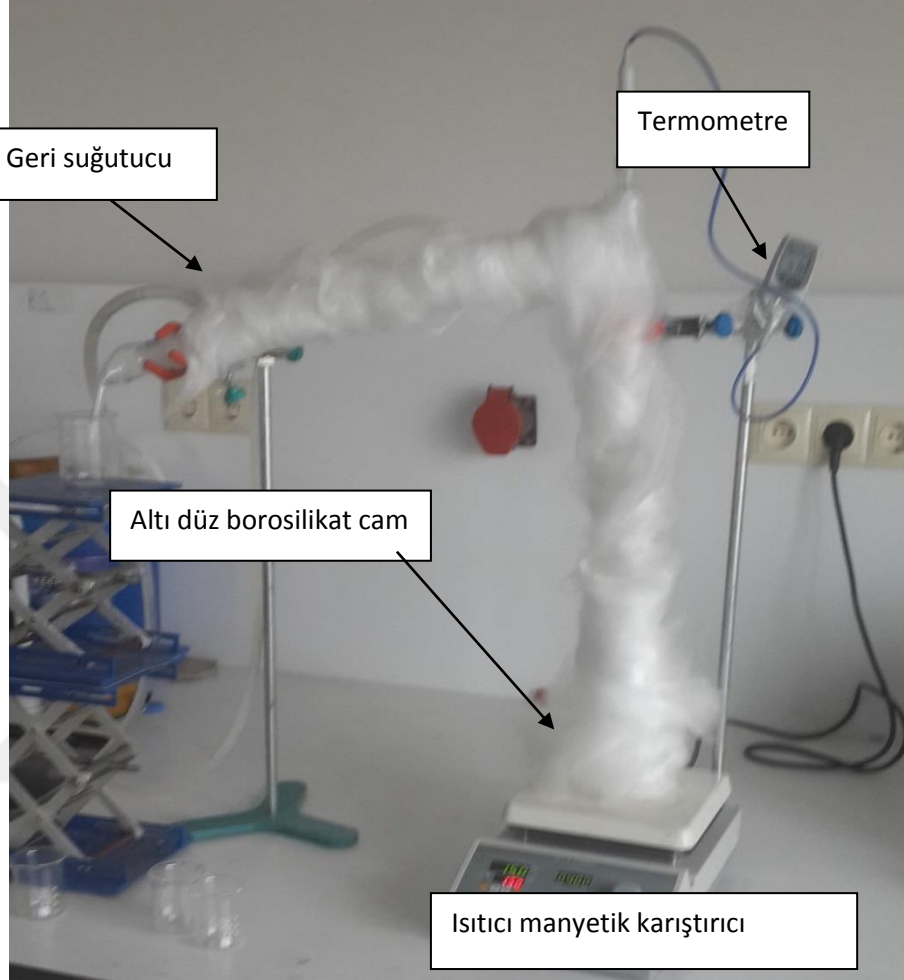
3.2.2. Trimetil borat sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Deney düzeneği

Trimetil borat sentezinde kullanılan deney düzeneği aşağıdaki malzemeler kullanılarak oluşturulmuş ve şekil 3.2.’da deney düzeneğinin verilmiştir.

- Cam balon; borosilikat cam, 250 ml hacimli, altı düz ve rodajlı (29/32),
- Vigreux tipi distilasyon kolonu; borosilikat cam,
- Düz soğutucu; borosilikat cam, rodajlı (14,5/23),

- Termometre; 110°C'lik;
- Isıtıcı manyetik karıştırıcı; (MS300HS)



Şekil 3.2. Trimetil borat sentezi için deney düzeneği

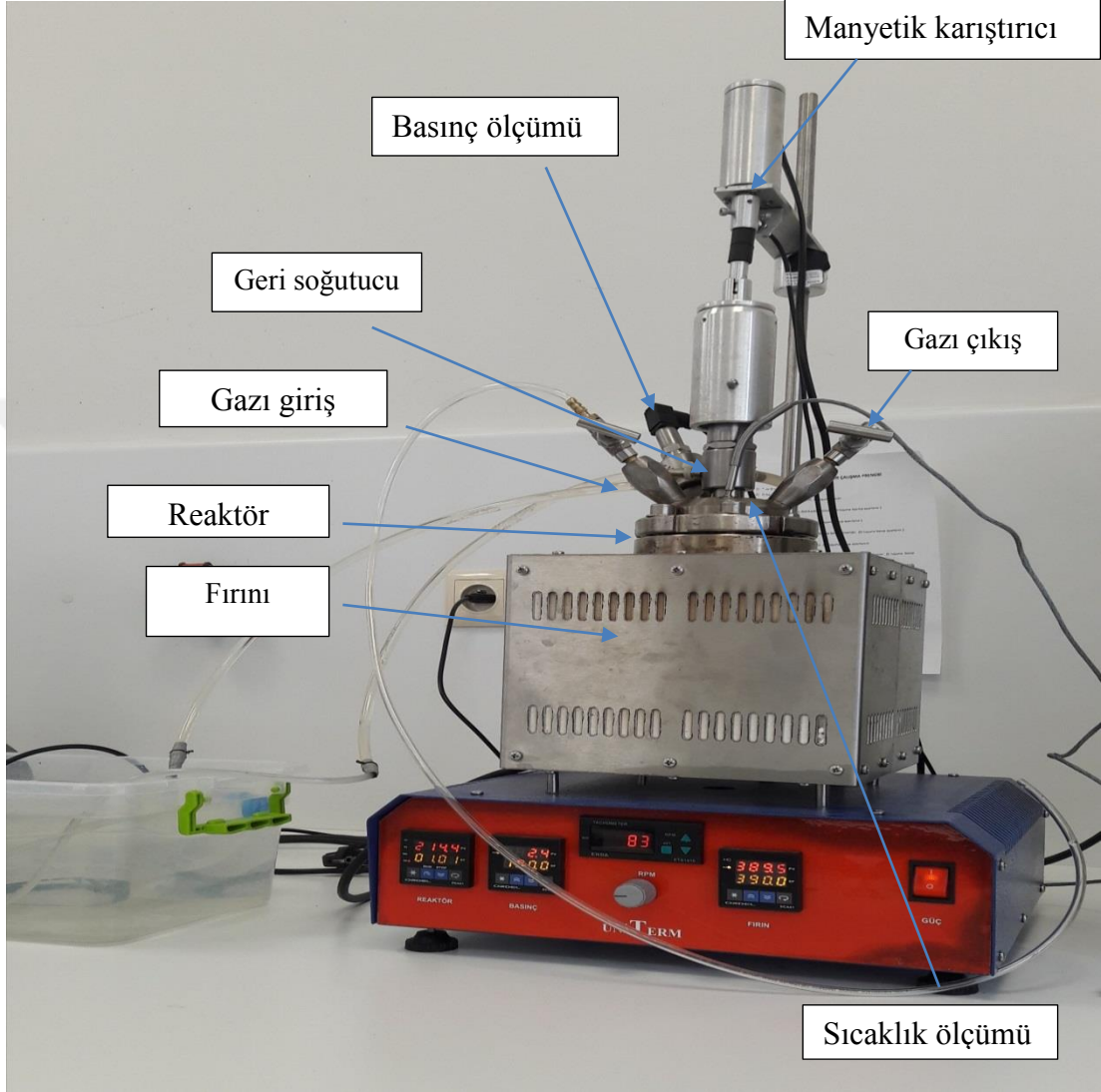
3.2.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan cihazlar ve malzemeler

Deney düzeneği

SBH sentezinde kullanılan düzenek (otoklav sistemi), aşağıda belirtilen kısımlardan oluşmaktadır. Bu düzenek şekil 3.3'de verilmiştir.

- Reaktör sistemi; Parr Instrument Company 4590 Micro Bench Top Reactors,

- Reaktör; 316 paslanmaz çelik, 100 ml hacimli, maksimum çalışma sıcaklığı 350°C ve maksimum çalışma basıncı 3000 psig,
- Kontrol paneli; Parr Instrument Company 4843 Controllers.

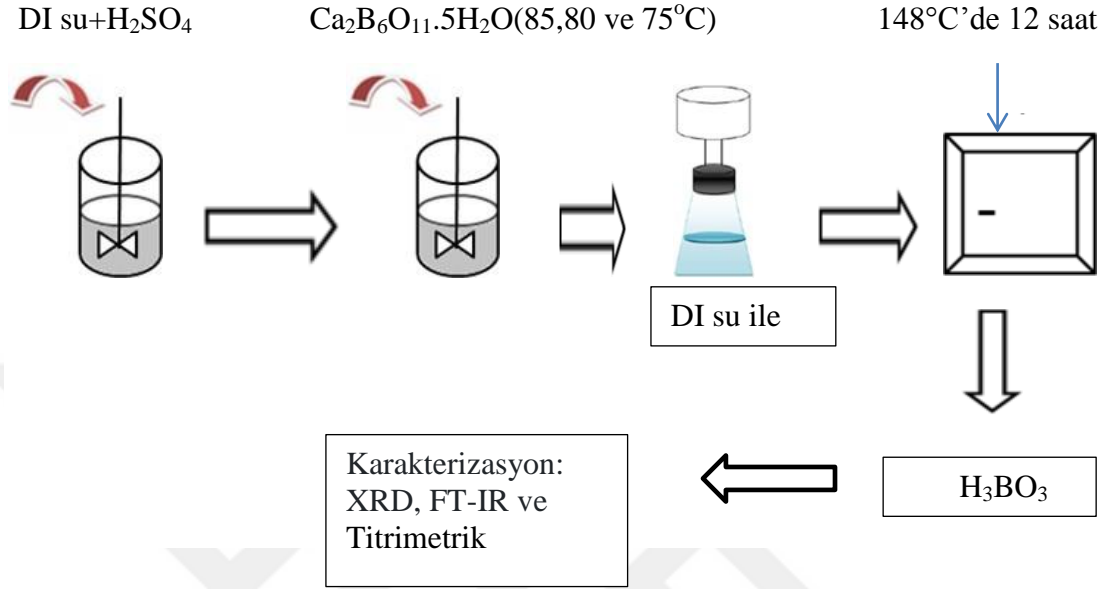


Şekil 3.3. Sodyum borhidrür sentezi için kullanılan deney düzeneği

3.3. Borik Asit Sentezi

Borik asit sentez reaktörü, 250 ml lik reaktör yağ banyosunda 75°C, 80°C ve 85°C'de çalıştırılmıştır. Reaktörün iki girişi vardır. Bir girişten, kolemanit verilirken diğer girişten termometreyle sıcaklık ölçüldü. Reaktöre 142,5 g saf su, 9,6 g sülfürik asit (H₂SO₄) ilave edilmiştir. İlk denemede reaktör 85°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sülfürik asit (H₂SO₄) içeren çözeltiliye, 14,5g kolemanit mineralleri ilave edildi (bu zaman reaksiyonun başlangıç noktası olarak düşünülmüştür). Isıtıcı Manyetik karıştırıcı kullanılarak deney boyunca sürekli karıştırma 400 rpm yapılmıştır.

Numuneler, bir vakum pompası kullanılarak hemen 150mL'lik bir Erlene filtrelenmiştir. 150mL'lik şişe borik asit çözeltisinin kristalleşmesini önlemek için sıcak suya yerleştirilmiştir. Katı partiküller ve sıvı, vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve 148°C 'deki etüvde kurutulmuştur (Çelikoyan,2008a).



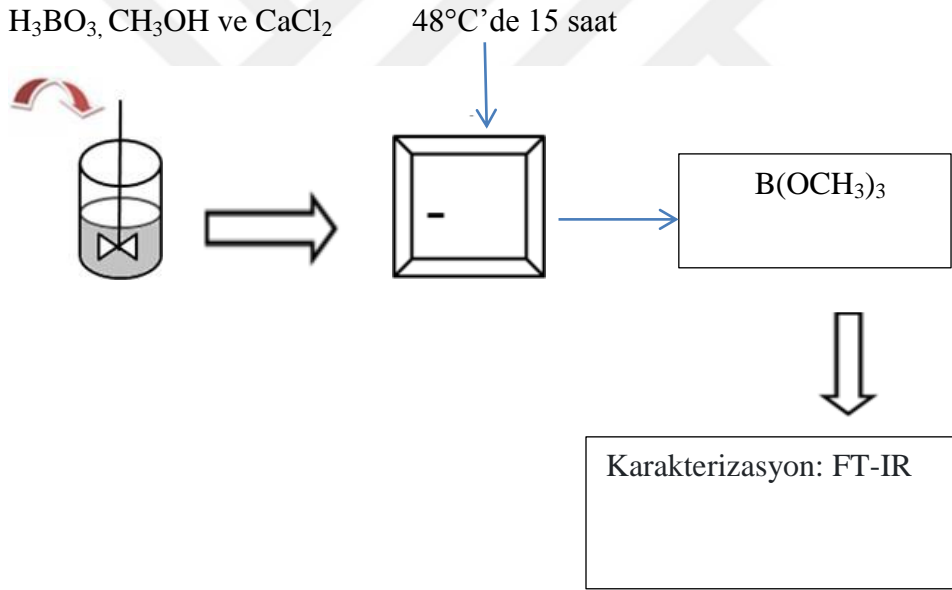
Şekil 3.4. Borik asit sentez basamakları

Çizelge 3.1. Borik asit için yapılan deneysel çalışmanın verileri

Deneysel çalışma sıcaklığı		75 °C	80 °C	85 °C
Hammadde	Kolemanit, g	14,5	14,5	14,5
	H ₂ SO ₄ , g	9,6	9,6	9,6
	Saf su, g	142,5	142,5	142,5
	Filtrasyon, süresi, dk	60	60	60
Kurutma	Sıcaklık, °C	148	148	148
	Süre, saat	12	12	12
Sentezlenen katı	Miktar, g	11,92	12,43	12,743

3.4. Trimetil Borat Sentezi

Trimetil borat sentezi, borik asit (H_3BO_3) ve metanol (CH_3OH) ile başlatılmıştır. Borik asit/metil alkol mol oranı 1: 4, 1: 6 ve 1: 8 olacak şekilde ayarlanmıştır. Borik asit: metanolün 1: 6 mol oranı için 31 g borik asit, yaklaşık 120 ml metanol ve katalizör olarak 27,5 g kalsiyum klorür, 250 ml'lik hacimli, borosilikat cam içerisine konulmuştur. Isıtıcı manyetik karıştırıcı bir yardımıyla $65^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılmıştır. Reaksiyon sonucu oluşan su da ortama ilave edilen kalsiyum klorür ile tutulmuştur. $49^{\circ}C$ - $65^{\circ}C$ arasındaki ürünler alınmıştır. Bu çalışmada azeotrop ilk damlanın geldiği sıcaklıktan $54^{\circ}C$ ' ye, $54^{\circ}C$ - $58^{\circ}C$, $58^{\circ}C$ - $62^{\circ}C$ ve $62^{\circ}C$ - $65^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında ayrı ayrı numuneler toplanmıştır. Her bir sıcaklık aralığında toplanan numunelerin yoğunluğu 10 ml piknometre ile belirlenmiştir(OBUT ve GİRGIN, 2003).



3.5. Trimetil borat sentez basamakları

Yukarıda anlatılan deneysel çalışma sonucunda kaydedilen veriler dört mol, alt mol ve sekiz metanol ile yapılan çalışmanın verileri aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.2. Dört mol metanolle çalışılan deney sonuçlar

Hammaddelerin karıştırılma zamanı : 14:00 Ortam sıcaklığı: 23°C İlk damlanın alındığı zaman: 14:35 İlk damlanın alındığı sıcaklık: 51°C Deneyin bitiş zamanı: 18:10				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, (dk)	Sıcaklık Aralığı, (°C)	Hacim, (ml)	Yoğunluk, (g/ml)
1	45	51 - 54	43,4621	0,8749
2	105	54 - 58	18,9037	0,8621
3	85	58 - 62	14,6092	0,8411
4	40	62 - 65	10,9022	0,8069

Çizelge 3.3. Altı mol metanolle çalışılan deney sonuçlar

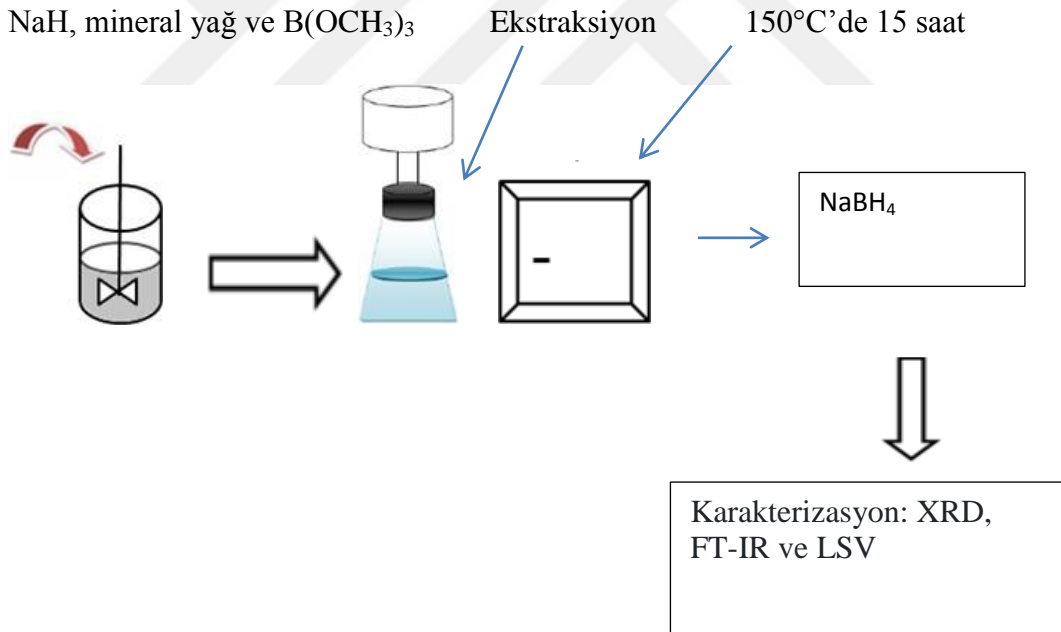
Hammaddelerin karıştırılma zamanı: 08:30 Ortam sıcaklığı: 19°C İlk damlanın alındığı zaman: 09:29 İlk damlanın alındığı sıcaklık: 51°C Deneyin bitiş zamanı: 16:05				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, (dk)	Sıcaklık Aralığı, (°C)	Hacim, (ml)	Yoğunluk, (g/ml)
1	65	51 - 54	31,0694	0,8748
2	75	54 - 58	24,7838	0,8570
3	75	58 - 62	18,8438	0,8280
4	180	62 - 64,9	19,5001	0,8021

Çizelge 3.4. Sekiz mol metanolle çalışılan deney sonuçlar

Hammaddelerin karıştırılma zamanı: 08:45 Ortam sıcaklığı: 22,5°C İlk damlanın alındığı zaman: 09:25 İlk damlanın alındığı sıcaklık: 51,5°C Deneyin bitiş zamanı: 14:00				
Numune	Numunenin Toplandığı Zaman, (dk)	Sıcaklık Aralığı, (°C)	Hacim, (ml)	Yoğunluk, (g/ml)
1	35	51 - 54	20,0694	0,8737
2	30	54 - 58	24,1642	0,8626
3	65	58 - 62	40,1899	0,8406
4	145	62 - 65	56,6634	0,8052

3.5. Sodyum Borhidrür Sentezi

Sodyum borhidrür sentezi için yapılan deneylerde 4,286 g NaH ve 9,5 ml mineral yağ reaktör içerisine konarak üzerine yavaş yavaş 2,9 ml trimetil borat eklenmiştir. Eklenen trimetil boratın buharlaşarak uzaklaşmaması için reaktörün ağzı sıkıca kapatılıp otoklav sistemine uygun yerleştirilmiştir. Sisteme 2 bar basınçtaki argon gazı besleyecek ve sıcaklık 220°C, 250°C ve 280°C'ye ayarlanmıştır. Deney boyunca sürekli karıştırma yapılmıştır. Sistem reaktör hızı 2,5/dk ayarlanan sıcaklık değerine ulaştıktan sonra belirlenen reaksiyon 90 dk boyunca deneye devam edilmiştir. Süre sona erdiğinde deneye son verilmiştir. Ekstraksiyonunun yapılabilmesi için sistem oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur ve reaktör içerisindeki gaz, vana ile tahliye edilmiştir. Oda sıcaklığına soğutulan ürünler 37,5 ml amonyak çözeltisi ile 60 dk karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda oluşan karışım faz ayrımı için 240 dk ayırma hunisinde bekletilmiştir. Ayırma hunisinde oluşan fazlar birbirinden ayrılmış (üst ve alt faz) alt faz 150°C'deki etüvde kuruyana kadar bekletilmiştir (Liu, 2009).



3.6. Sodyum borhidrür sentez basamakları

Çizelge 3.5. Sodyum borhidrür için yapılan deneysel çalışmanın sonuçlar

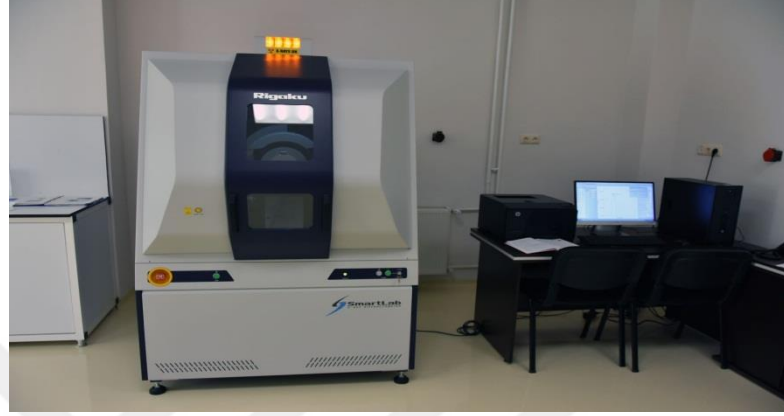
Deneysel çalışma sıcaklık		220°C	250°C	280°C
Hammadde	NaH, g	4,286	4,286	,4,286
	TMB, ml	2,9	2,9	2,9
	Mineral yağ, ml	9,5	9,5	9,5
Ekstraksiyon	Amonyak çözültisi, ml	37,5	37,5	37,5
	Ekstraksiyon süresi, dk	60	60	60
	Ayırma hunisinde bekletme süresi, saat	2,40	2,40	2,40
kurutma	Sıcaklık, °C	150	150	150
	Süre, saat	15	15	15
Sentezlenen katı	Miktar, g	3.5238	4,08865	3.8

3.6. Karakterizasyon Çalışmaları

3.6.1 X-ışın difraktometresi (XRD)

Deneysel çalışmalarda X-ışını kırımı kristal yapısı elde edilen ürünlerin X-ışını Kırınım yöntemi (XRD) analizleri üniversitemizde bulunan Karadeniz İleri Teknolojiler Araştırma Merkezinde (KİTAM) kristalografik özellikleri ve faz analizleri Rigaku Smartlab X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı ile incelenmiştir. İlgili deneysel düzeneği şekil 3.7' de verilmiştir. Numuneler önce öğütülüp toz haline getirildikten sonra XRD cihazına yerleştirilerek oda sıcaklığında analiz edilmiştir.

CuK α radyasyonunda, 45 kV ve 40 mA değerlerinde, 10-90°C arasında değişen difraksiyon aırlarında X-ışınları numune üzerine gönderilerek kristal düzlemler arasındaki “d” mesafeleri kaydedilmiştir ve sonuçlar cihaza bağlı bilgisayarından alınmıştır.



şekil 3.7. X-ışını difraktometresi cihazı (XRD)

3.6.2. FT-IR spektrometre

Deneysel çalışmalarda alınan numunelerin Fourier Transform infrared spektrometresi ile malzemelerin fonksiyonel grup zellikleri Perkin Elmer Spectrum two marka FT-IR Spektrometresinde incelenmiştir. İlgili deneysel düzeneği şekil 3.8’ de verilmiştir. Malzemelerin FT-IR spektrumları 650-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.



şekil 3.8. Fourier transform infrared spektrometre cihazı (FT-IR)

3.6.3. Titrimetrik analiz

Borik Asit Tayini

Borik asit çok zayıf bir asit olduğu için ($K_a=5 \times 10^{-10}$) bazlarla doğrudan titre edilemez. Birden çok alkol grubu içeren maddelerle meydana getirdiği kompleks, orta kuvvette bir asit gibi davranır ve açığa çıkan bir proton NaOH ile titre edilir.

- ✚ Balon jöje içerisindeki numune saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.
- ✚ İçerisinden 25 mL'lik kısmı erlene aktarılır.
- ✚ Erlene 1:1 oranında seyretilmiş ve nötralize edilmiş 10 mL gliserol ilave edilir.
- ✚ 1-2 damla fenolftalein indikatörü damlatılarak ayarlı NaOH ile pembe renk elde edilinceye kadar titre edilir.

3.6.4. Doğrusal tarama voltametri (LSV)

Sodyum bor hidrür numunelerin doğrusal tarama voltametri (LSV) ölçümleri için bölümümüzde mevcut olan elektrokimyasal analiz (İvium stat, potentiostat ve galvano stat) cihazı kullanılmıştır. LSV'de iki önemli parametre pik potansiyeli (E_p) ve pik akımı (I_p)dır. Bu cihaz özellikle redoks sisteminin çalışmaları için çok etkili ve verimli birer elektroanalitik tekniktir. Bu yöntem de karıştırılmayan çözeltilerde uygulanabilir. Ölçülen anodik ve katodik akım tarama hızına bağlı olarak değişmektedir. Bir hücrede potansiyel doğrusal olarak artarken veya azalırken akımın ölçülmesine dayanan yöntemdir. Voltametri yönteminde hücreye alanı çok küçük olan bir mikro çalışma elektrodu ile bir karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı hücrede çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasındaki akım ölçülür. Genellikle $10-100 \text{ mVs}^{-1}$ potansiyel aralığında doğrusal potansiyel taraması gerçekleştirilir. Voltametik hücre reaktif olmayan elektrolitin aşırısını ve analiti içeren destek elektrolit içine daldırılmış üç elektrotlu sistemden oluşur. Üç elektrotlu sistemi oluşturan birimler: Referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşı elektrottur.

- **Referans Elektrot**

Referans elektrot sabit potansiyel değerine sahiptir, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek için kullanılır. Ag/AgCl elektrot, doymuş kalomel elektrot

(DKE), standart hidrojen elektrot (SHE) referans olarak kullanılabilir. Çalışma elektrodu yüzeyinde reaksiyonların gerçekleştiği elektrottur.

- **Çalışma elektodu**

Çalışma ve karşı elektrot arasında akım ölçülürken, referans elektrodunkıyla kıyaslanarak çalışma elektrodunun potansiyeli ölçülür. Üç elektrotlu elektroanaliz hücresinin elemanlarından biri olan çalışma elektrodunda, hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Modifikasyona tabi tutularak seçiciliği ve hassaslığı artırılabilir. Çalışma elektrodu olarak inert metaller (Pt, Au, Pd gibi), kalayoksit veya indiyumoksit gibi yarı iletken film kaplı elektrotlar, civa elektrotlar ve karbon bazlı elektrotlar kullanılabilir. Analizlerde bu tür elektrotlar doğrudan kullanılabilceği gibi; aşırı gerilimi azaltma, tayin limitini düşürme gibi analiz sonuçlarını iyileştiren koşullar elde etmek için çeşitli bileşiklerle modifiye edilen elektrotlar da kullanılabilir. Karbon elektrotlarla yapılan voltametri ise hem yükseltgenme, hem de indirgenme bölgesinde sulu ortamda geniş bir çalışma aralığına imkân tanımaktadır. (~ -1.8V - +1.8V)

- **Karşı Elektrot**

Karşı elektrot devreyi tamamlayarak akımın elektrokimyasal hücre içerisine homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. Platin tel gibi inert iletkenler karşı elektrot olarak kullanılır. Kullanılma amacı, akımın homojen bir şekilde hücre içine dağılmasıdır.



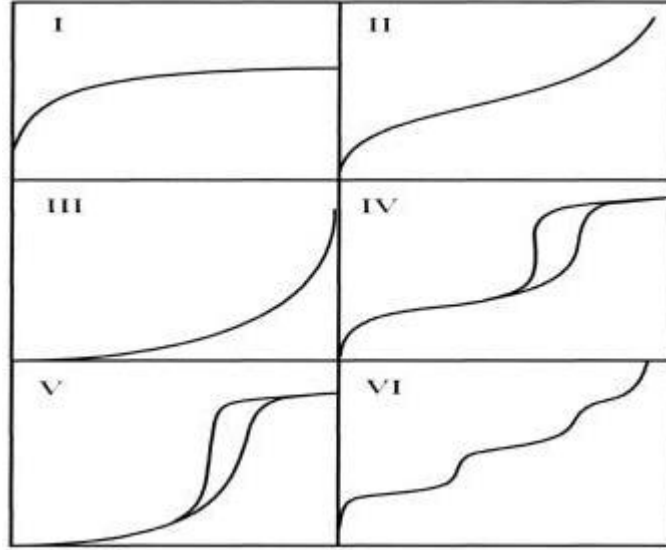
Şekil 3.9. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre.

3.6.5. Bet yüzey alanı

BET yüzey alanı tayin cihazı, katı (toz) maddelerin çok hızlı, doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımı bilgilerini elde etmeyi sağlar. Yüzey gözenekliliği, malzeme biliminde birçok araştırmacının ilgilendiği önemli bir özelliktir. Analizler statik volumetrik metotla yada dengelenmiş adsorpsiyon tekniği ile analiz tüpü ve boş denge tüpü kullanılarak, adsorplayıcı azot gazı yardımıyla Langmuir ve BET adsorpsiyon izotermine göre gerçekleştirilir. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabakayla kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin ederek yüzey alanını hesaplamakta ve sonucu, m^2 /g veya cm^2 /g cinsinden vermektedir. Yüzey alan belirlenmesinde en çok kullanılan model izotermi Brunaur-Emmet- Teller (BET)'dir. BET eşitliğinde kayma değerinin sıfır olduğu varsayımı yapılarak $P/P_0=0,30$ kısmi basınç değerinde adsorblanan gaz hacim değerini kullanarak tek nokta BET yüzey alanı, $0,05 < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç aralığındaki değerler kullanılarak da çok nokta BET yüzey alanı hesaplanır. Gözenek boyut dağılım grafikleri, $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç bölgesindeki desorpsiyon verisi kullanılarak mezogözenek bölgesini tanımlayan Barrett-Joyner-Halenda (BJH-desorpsiyon) metodu ile ve $10^{-7} < P/P_0 < 0,30$ kısmi basınç bölgesindeki adsorbsiyon verisi kullanılarak mikrogözenek bölgesini tanımlayan Saito-Foley metodu (SF-metot) yöntemi ile oluşturulmuştur (Lachegurabi, 2014).

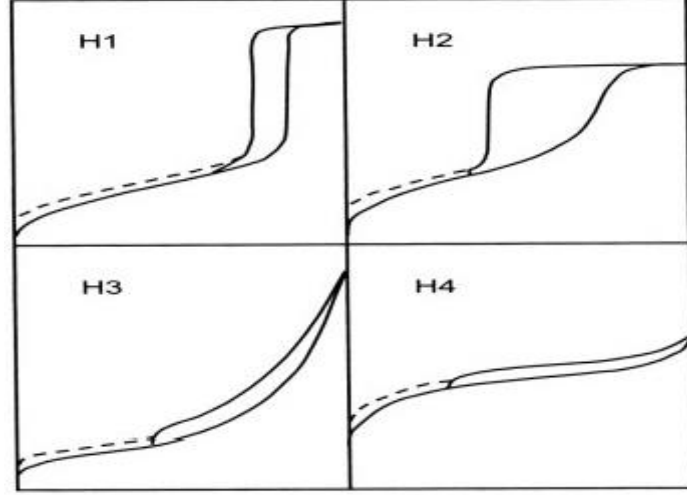
3.6.6. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Azot adsorpsiyon yöntemi, çoğunlukla katı malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyutuna ilişkin verileri belirlemek için kullanılır. Azot adsorpsiyon ölçümleri sıvı azot sıcaklığında azotun gaz miktarı artırılarak yürütülür. Elde edilen adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi malzemenin gözenek dağılımı hakkında bilgi verir. Bu karakterizasyon yöntemi ile yüzey alanları, ortalama gözenek boyutları ve gözenek hacim değerleri hesaplanabilir.



Şekil 3.10. IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon izotermi (Inagaki vd, 2014)

IUPAC tarafından sınıflandırılan adsorpsiyon izotermi Şekil 3.10’de verilmiştir. Adsorbentlerin mikrogözenek (tip I), makro gözenek veya gözeneksiz (tip II, III, ve VI) ya da mezogözenek (tip IV ve V) olarak 6 tip karakteristik izotermi olabilir (Alothman, 2012). Mikro gözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon aynı mekanizma ile meydana gelirken, mezo gözeneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon mekanizması farklı yolları takip etmektedir ve bu histerisis adı verilen bir açıklığa neden olmaktadır. Histerisis, mezo gözenekli yapılarda, tek tabaka oluşumunun tamamlandığı bağıl basınç değerlerinde başlar. Histerisis davranışı gözenek şekilleriyle doğrudan ilişkilidir (Lachegurabi, 2014).



Şekil 3.11. Gözenek şekli ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi arasındaki ilişki

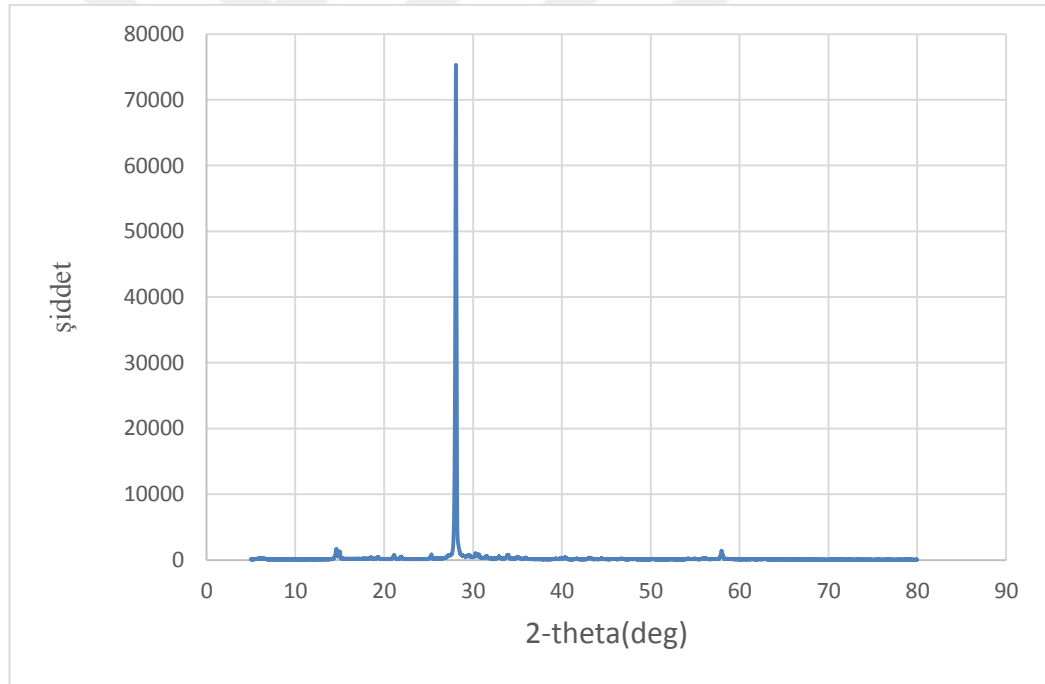
Şekil 3.11 IUPAC sınıflandırmasını göstermektedir ve IUPAC'a göre, tip H1 genellikle iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenekli kanalları ya da yaklaşık olarak aynı kürelerin topakları ile oluşan gözenekli malzemeler ile bağlantılıdır. Tip H2 genellikle gözenek büyüklüğü dağılımı ve şekli düzensiz olan malzemeleri temsil eder. H3 histerisisinin ortaya çıkmasına neden olan malzemeler yarık şeklindeki gözeneklere sahiptir. Diğer taraftan H4 histerisisi de genellikle dar bir yarık gözenekler ile ilişkilidir (Alothman, 2012).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalar üç aşamada gerçekleşmiştir. İlk aşamada kolemanitten borik asit sentezlenmesi; ikinci aşamada ise ilk aşamada üretilen Borik asit ve standart borik asit ile Trimetil borat sentezlenmesi; üçüncü aşamada ise ikinci aşamada üretilen trimetil borat ve standart trimetil borattan SBH sentezlenmesi deney yapılmıştır.

4.1. Borik Asitin XRD Analiz Sonuçları

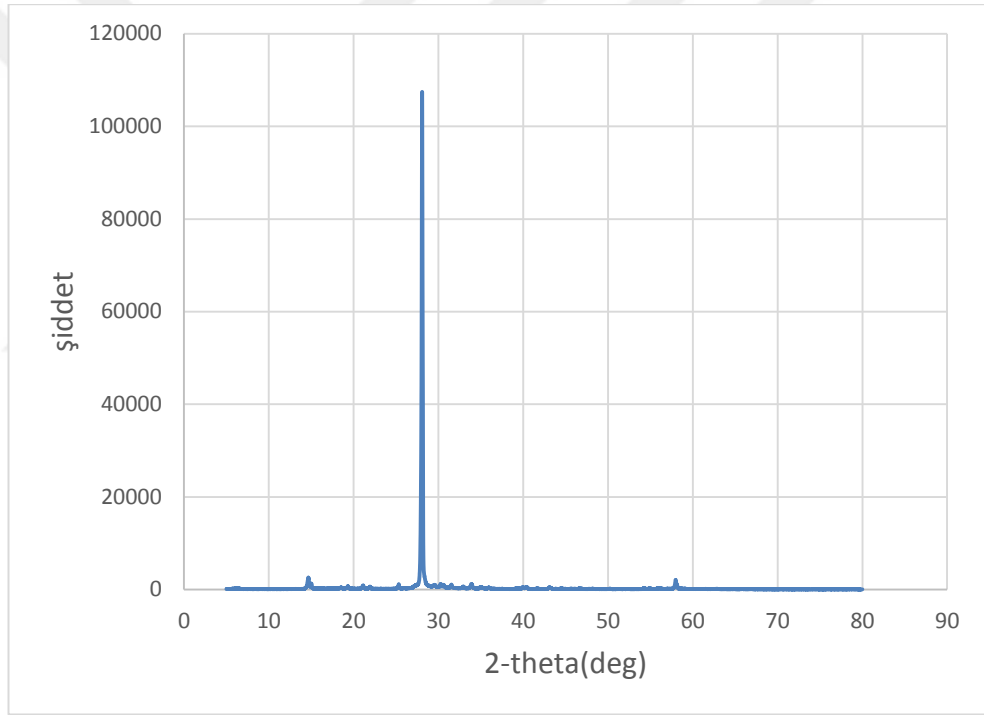
Borik asit kristal yapısını ve fonksiyonel grup tespit edebilmek amacı ile X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) ve Fourier Transform infrared spektrometresi (FT-IR) analizinden yararlanılmaktadır. Ticari borik asit için XRD şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. ticari borik asit ile çekilen XRD grafiği

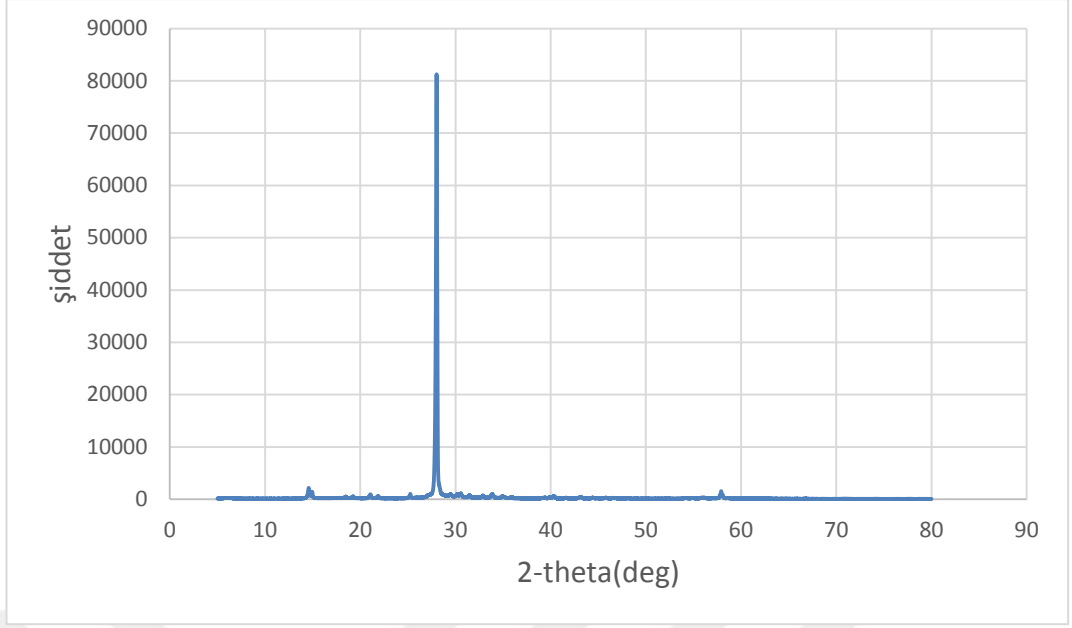
Ticari borik asit 45Kv VE 40 mA değerlerinde 2 θ 10-90 derece aralığında değişen difraksiyon açılarında X-ışını difraksiyonu üzerine numune gönderilerek arasındaki kristal yapısı şekil 4.1' de verilmiştir. Şekil 4.1' deki X-ışını difraksiyonuna göre ticari borik asit içerisinde B(OH)₃ ve B₂O₃ pikleri gibi gözlemlenmiştir. Sonra XRD leri alınmış olduğundan amorf bor oksidin higroskopik olması nedeniyle yüzeyde

tutulan su $B(OH)_3$ kristallerinin oluşmasına neden olmuş olabilir. $B(OH)_3$ kristallerinin oluşması ve büyümesinin oda sıcaklığında kolayca gelişebilen reaksiyonla olduğu belirtilmektedir (McCalla ve ark. 2002). Böylece Şekil 4.1 de görülen sasolit pikinin varlığı açıklanabilmektedir. Literatüre göre $7,14^\circ$, $11,3^\circ$, $14,7^\circ$, $21,3^\circ$ ve $34,4^\circ$ değerindeki pikler borik asit özgü piklerdir (Küçük vd, 2003). $33,7^\circ$ 2θ açısına sahip pik, borik asit karakteristik ve en güçlü pikidir. 30° ile 60° arasında görülen pikler zayıf şiddete sahiptir. XRD paterninde geniş pikler $24,3^\circ$ ve $44,1^\circ$ 2θ açısındaki piklerde görülmüştür. 27° - 34° aralığındaki bölge, piklerin en yoğun olduğu kısımdır. Çünkü bu bölgedeki X-ışınları daha etkili bir şekilde parçalanmıştır. Deneysel olarak analiz edilen sonuçlar ile literatürdeki sonuçların karşılaştırılması yapıldığında sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.



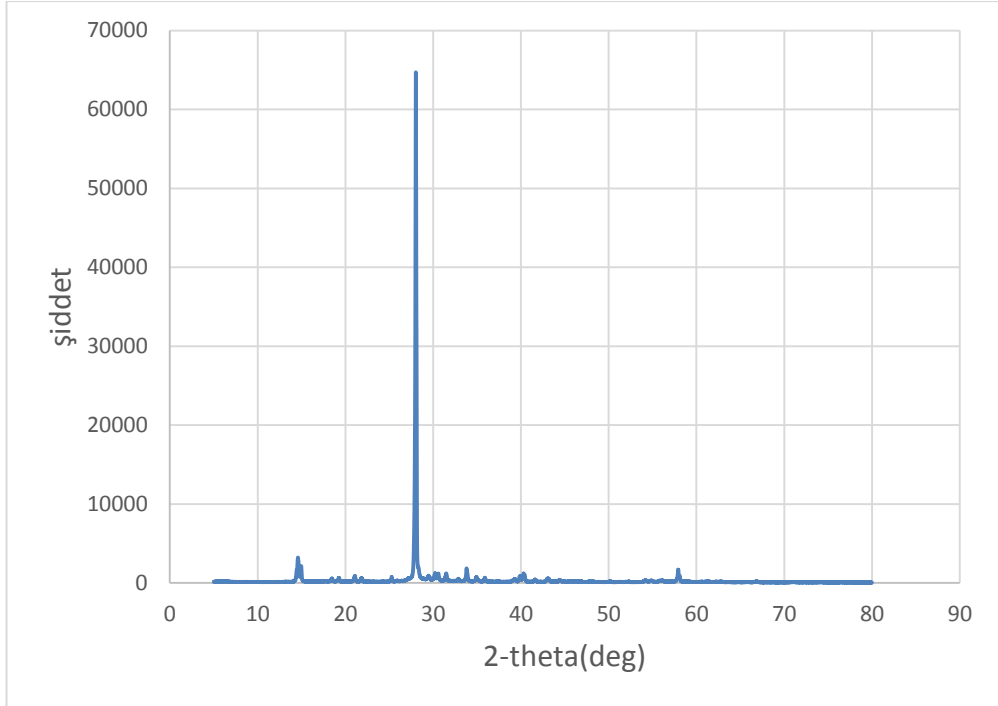
Şekil 4.2. $75^\circ C$ 'de sentezlenen borik asit ile çekilen XRD grafiği

Elde edilen ürünlerin XRD analizleri 2θ 10 - 90° aralığında yapılmıştır. Şekil 4.2, şekik 4.3 ve Şekil 4.4'de borik asit $75^\circ C$, $80^\circ C$ ve $85^\circ C$ elde edilen numunenin X-ışını difraktometresi diyagramı verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre numuneler gösterdiği pikler $14,55^\circ$ ve $27,96^\circ$ değerindedir. Literatürde referans borik asidin gösterdiği pikler ise $14,64^\circ$ ve $28,05^\circ$ değerindedir (Küçük vd, 2003). Deneysel sonuçlar ile literatürdeki sonuçlar karşılaştırıldığında piklerin uyumlu olduğu görülmüştür.



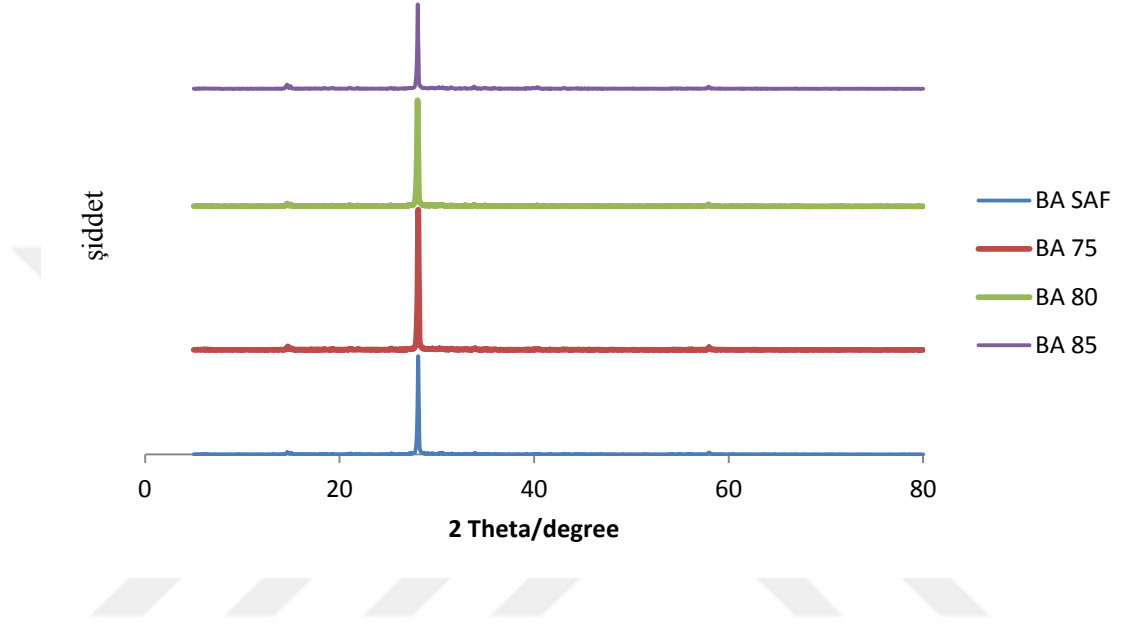
Şekil 4.3. 80°C’de sentezlenen borik asit ile çekilen XRD grafiği

Şekil 4.3’de 27,96° tepe değerine karşılık gelen borik asit piki maksimum şiddete sahiptir. Akgül vd. (2014), ise borik asidin karakteristik piklerinin 15,07°, 28,30° ve 40,39° değerinde olduğunu belirtmişlerdir. Literatürdeki bu sonuçlar, deneysel sonuçlarla benzerlik göstermiştir. Elde edilen bu bulgular, sentezi edilen numuneler içinde borik asit olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 4.4. 85°C’de sentezlenen borik asit ile çekilen XRD grafiği

Şekil 4.1’ de ticari borik asit XRD verileri görülmektedir. Ticari borik asit verileri şekil 4.4’ deki sentezlenen borik asit XRD verileri ile karşılaştırıldığında sıcaklığının artışıyla borik asit piklerinin ticari borik asit piklerinde de olduğu gibi ve sentezlenen borik asit ile ticari borik asit benzer olduğu görülmektedir.

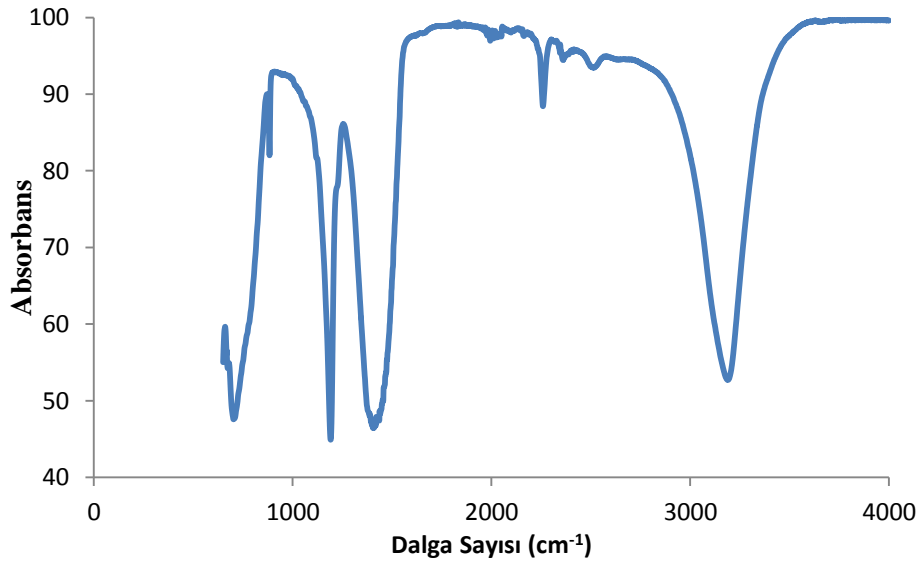


Şekil 4.5. 75°C, 80°C, 85°C ve ticari borik asit XRD grafiği

Farklı sıcaklık oranları (75°C, 80°C, 85°C) ile yapılan ayrı deneyde kolemanit ve sülfürik asit miktarı sabit tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda elde edilen veriler yukarıda incelenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklık oranları ile yapılan deneysel çalışmaların sonucunda kaydedilen veriler kullanılarak elde edilen XRD grafikler yukarıda verilmiştir. Sülfürik asit-kolemanit reaksiyonunun sonunda elde edilen borik asit XRD verileri, Şekil 4,1 'da gösterilmektedir. Şekil 4,5'deki 75, 80, 85°C ve ticari borik asit için XRD verileri (Şekil 4,1) ile karşılaştırıldığı zaman, borik asit ana doruklara göre sulu fazda kolemanit ve sülfürik asit reaksiyonundan oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 4,1'deki 2θ 29.60'da maksimum yoğunluktaki pik, düzleminden gelen yansımalarla görülmüştür.

4.2. Borik Asitin FT-IR Analiz Sonuçları

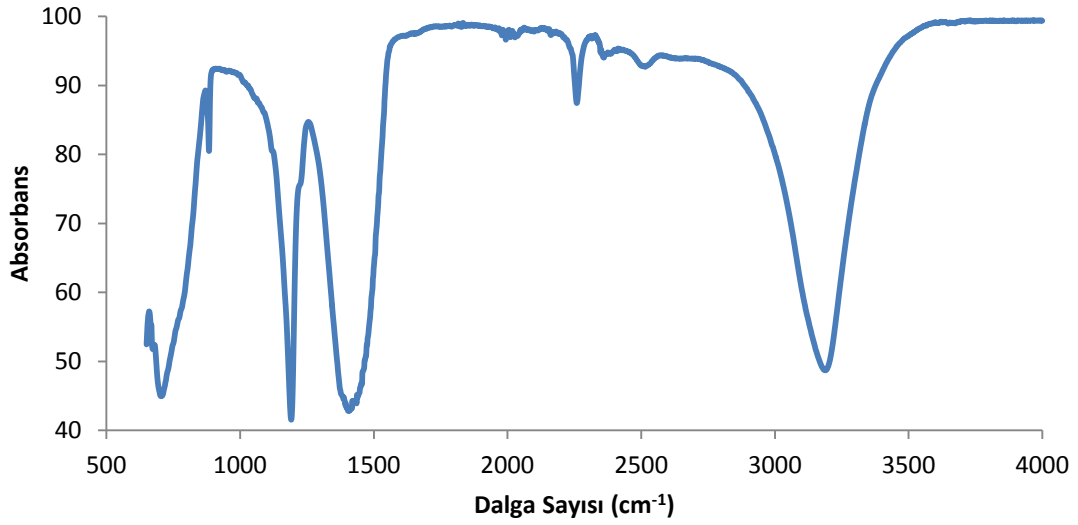
Deney sonucunda borik asit numunelerin FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.7 şekil 4.8 ve şekil 4.9'de elde edilen numunenin, Şekil 4.6'te ise ticari borik asidin FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.7 şekil 4,8 ve şekil 4,9'de görülen pikler 3358, 3201, 2355, 2252, 1423, 1355, 1190, 781 ve 543 cm^{-1} 'dir. Şekil 4.6'deki borik asidin referans FT-IR spektrumundaki pik değerleri ise 3200, 2355, 1437, 1190, 785, 543 cm^{-1} değerindedir. Borik asit dışında geri kalan 3452, 1357, 1071 ve 1035 cm^{-1} değerindeki pikler sodyum boratı temsil etmektedir. Sodyum borat, yapısında su molekülünü içermekte ve 1650 cm^{-1} dalga sayısındaki pik H-O-H yapısına aittir(Gönen vd. 2011).



Şekil 4.6.Ticari borik asit ile çekelin FT-IR grafik

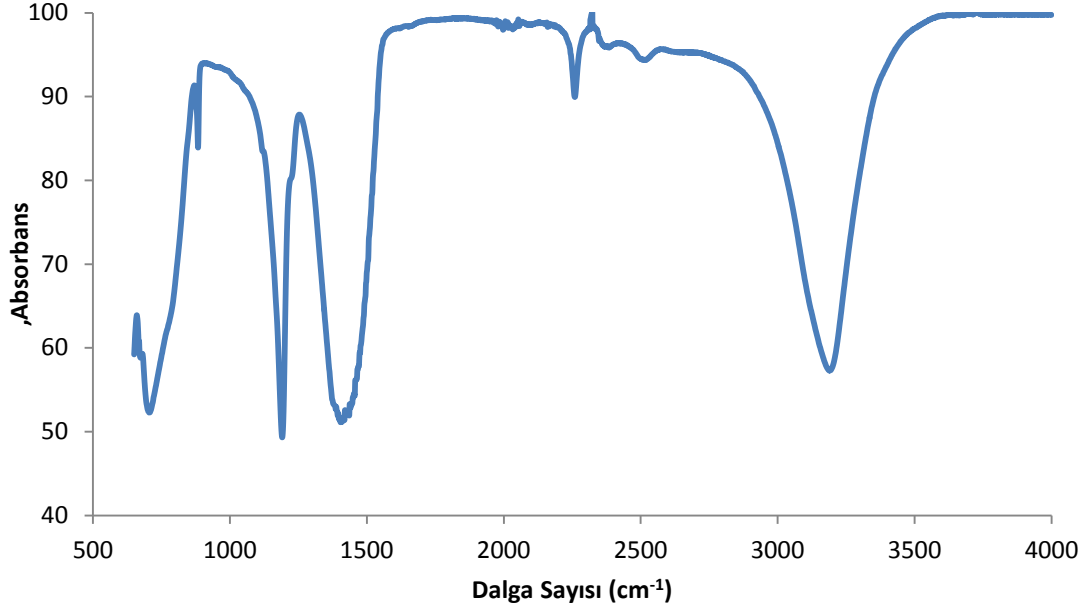
3500 ile 3200 cm^{-1} aralığında borik aside ait O-H gerilme titreşimi ve 1430 ile 1355 cm^{-1} aralığında B-O bağının özgün pikleri bulunmaktadır (Zhang vd., 2016). 700-1000 cm^{-1} aralığındaki piklerde B-O-H bükülmesi, tetrahedral B-O ve trigonal B-O gerilmesi vardır. 1000-1300 cm^{-1} de B-O-H'in düzlemde bükülmesi, 700-850 cm^{-1} 'de B-O-H'in düzlem dışı bükülmesi, 1300-1500 cm^{-1} 'de B-O'nun asimetrik trigonal

gerilmesi bulunmaktadır (peak vd, 2003). 3

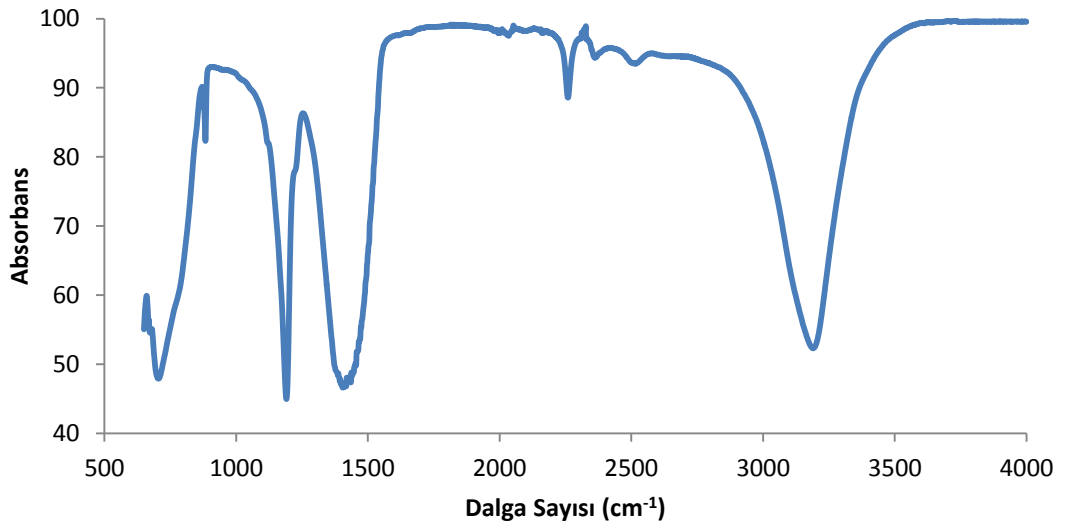


Şekil 4.7. 75 °C’de sentezilenen borik asit FT-IR spektrumu

Deneyden elde edilen borik asit ve standart borik asit KBr kompresyon yöntemi kullanılarak FT-IR spektrumları için analiz edilmiştir. Şekil 4.6’ da saf BA’nın FT-IR spektrumları görülmektedir. Moleküller arası hidrojen bağının (O-H) gerginlik titreşimi 3500 ila 3200 cm^{-1} arasındadır, B-O bağının karakteristik zirveleri 1430 ile 1355 cm^{-1} arasındadır, C-O’nun gerdirme titreşimi 1300 ile 1000 cm^{-1} arasındadır ve O-H’nin yüzey eğriliği 769 ile 659 cm^{-1} arasındadır. Kapsamlı analiz ve standart spektrumlarla kıyaslama sonucunda elde edilen ürün borik asit olduğunun göstermektedir.



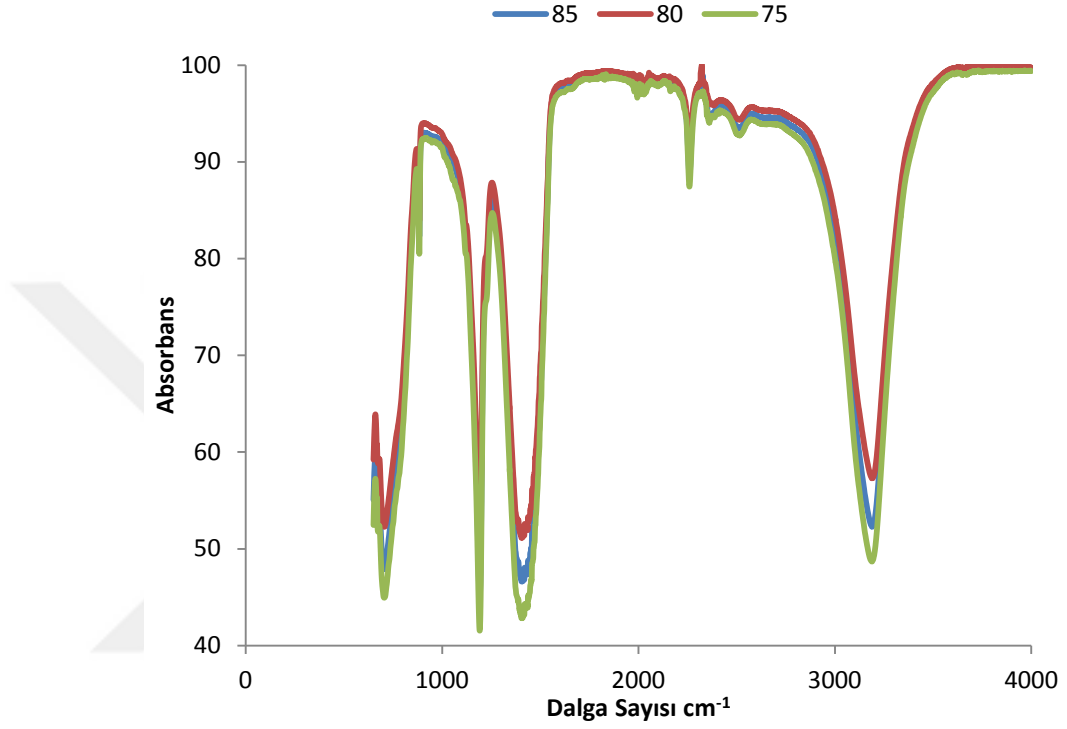
Şekil 4.8. 80°C’de sentezilenen borik asit FT-IR spektrumu



Şekil 4.9. 85°C’de sentezilenen borik asit FT-IR spektrumu

Şekil 4,10’de borik asit farklı sıcaklıklarında (75, 80, 85 °C) sentezlenen ve ticari borik asit FTIR analiz spektrumları görülmektedir. FT-IR analizlerinde, farklı sıcaklıkta sentezlenen ürünlerin hepsinin borik asit yapısındaki (O-H) , B-O ve C-O

gruplarına karşılık gelen bantları içerdiği görülmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde, farklı sıcaklıkta sentezlenen borik asit yaklaşık 3500 ila 3200 cm^{-1} aralığında (O-H) piki, yaklaşık 1430 ile 1355 cm^{-1} aralığında B-O piki, yaklaşık 1300 ile 1000 cm^{-1} aralığında C-O piki ve O-H'nin yüzey eğriliği 769 ile 659 cm^{-1} aralığında piki görülmektedir.



Şekil 4.10. BA -75 BA-80 BA-85 ve ticari BA'nın FT-IR spektrumları

Farklı sıcaklıkla çalışılan deneylerde elde edilen numunelerin aralığındaki FT-IR spektrumları bir arada şekil 4.10'da görülmektedir. Ancak, bu deneysel çalışmadan alınan verimler FT-IR spektrumları incelendiğinde, FT-IR analiz yönteminin araştırmalar göre daha sağlıklı sonuçlar görüldü belirlenmiştir.

4.3. Borik Asitin Titrasyon Sonuçları

Kolemanittin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda katı ve sıvı fazlar filtrasyon ile ayrılmıştır. Alt fazda kalan çözelti titrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Alt fazda bulunması beklenen borik asidin, miktarının belirlenebilmesi için ilk olarak borik asit içerisinde bulunan B_2O_3 içeriği volumetrik yöntem (titrasyon) ile belirlenmiştir. B_2O_3 içeriğinin hesabı yapıldıktan sonra B_2O_3 üzerinden borik asit miktarı hesaplanmıştır. Borik asit verimi de aşağıda verilen Denklem'deki formül ile bulunmuştur.

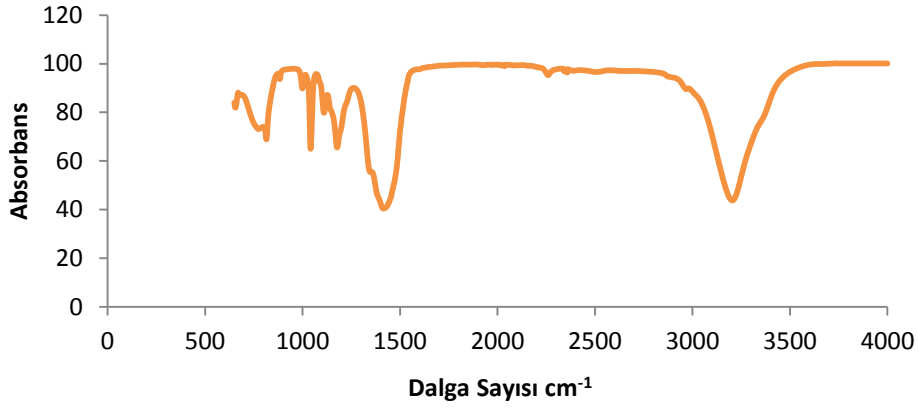
% H₃BO₃ Verimi = $\frac{\text{Deneysel olarak hesaplanan H}_3\text{BO}_3 \text{ miktarı, gram}}{\text{Teorik olarak hesaplanan H}_3\text{BO}_3 \text{ miktarı, gram}}$

Teorik olarak hesaplanan H₃BO₃ miktarı, gram

Kolemanit sulu ortamda H₂SO₄ ile reaksiyonu verilen reaksiyon şartları baz alınarak gerçekleştirilmiştir. 75°C sıcaklık ve 2,5 saatlik reaksiyon süresinde elde edilen en yüksek borik asit verimi %91.5 olarak hesaplanmıştır. Hesaplama işleminin detayları Ek 1 ' de verilmiştir.

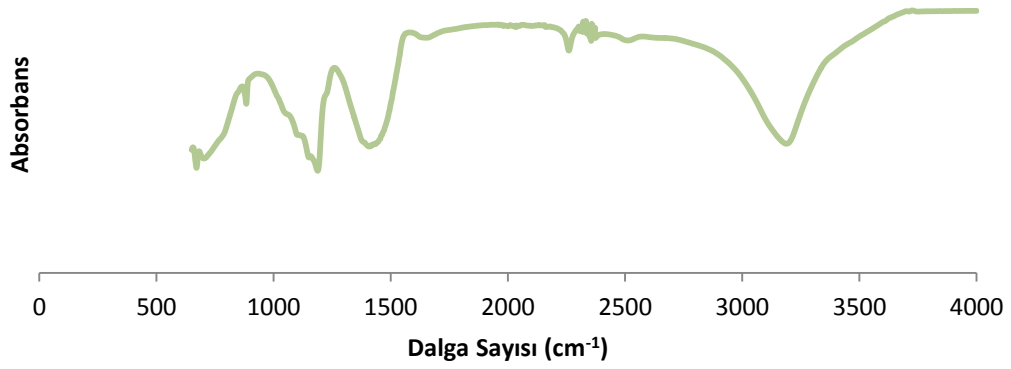
4.4. Trimetil Borat FT-IR Analiz Sonuçları

Deney sonucunda borik asit numunelerin FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 4.12, şekil 4.13 ve şekil 4.14'te elde edilen numunenin, Şekil 4.11'de ise ticari borik asidin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.11.Ticari TMB FT-IR spektrumu

Şekil 4.11'a göre, TMB'ı karakterize eden en önemli yapı bor ile oksijen arasındaki bağ (B-O) ve trialkil borat [B(RO)₃] grubudur. Bu nedenle numunelerin FT-IR spektrumları incelenirken, özellikle bu bağ ve grubun bulunup bulunmadığı araştırılmış, ayrıca diğer piklerin hangi fonksiyonel gruplara ait olduğu incelenmiştir.



Şekil 4.12.TMB-6 mol metanol sentezilenen FT-IR spektrumu

Çizelge 4.1. Elde edilen numunenin FT-IR spektrumu

Dalga boyu, (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup
3211,7	O-H ve primer (birincil) alkol
2967,0	C-H veya metil grubu (CH ₃)
2876,4	C-H veya metil grubu (CH ₃)
2843,2	C-H veya metil grubu (CH ₃)
1481,2	Metil grubu (CH ₃)
1367,0	Trialkil borat [B(RO) ₃] veya bor-oksijen grubu (B-O)
1194,0	Alkol (C-O) grubu
1033,0	Primer (birincil) alkol

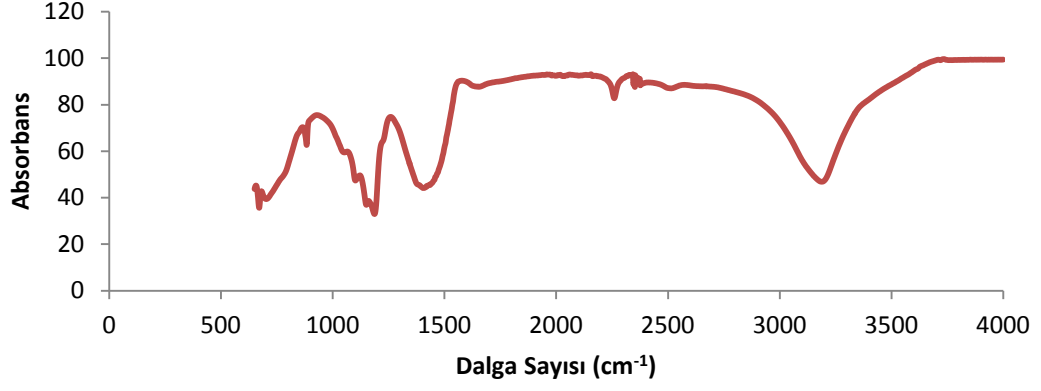
Çizelge 4.1'e göre, bu numune içerisinde 1349 cm⁻¹ dalga sayısında ya B-O bağı ya da [B(RO)₃] grubu bulunmaktadır. Bu durum ise, numune içerisinde TMB'in var olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.2.Literatürden bulunan FT-IR spektrumu ile çekilen numunenin spektrumu karşılaştırma(Bidece. 2008)

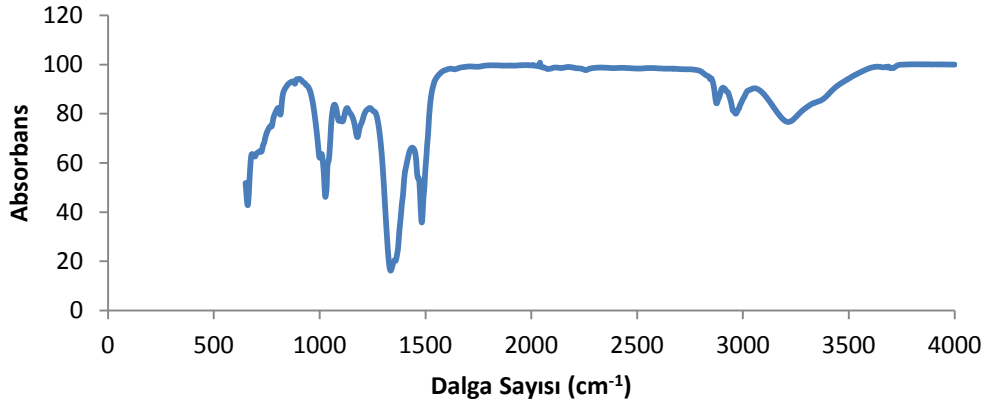
Deneysel FTIR Spektrumu		Literatür FTIR Spektrumu	
Dalga boyu, (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Grup	Dalga boyu, (cm ⁻¹)	Dalga boyu, (cm ⁻¹)

3211,7	O-H ve primer (birincil) alkol	3214	3355
2967	C-H veya metil grubu (CH ₃)	2957	2969
2876,4	C-H veya metil grubu (CH ₃)	2886	2885
2843,2	C-H veya metil grubu (CH ₃)	-	2831
1481,2	Metil grubu (CH ₃)	1491	1448
1367	Trialkil borat [B(RO) ₃] veya bor-oksijen grubu (B-O)	1350	1349
1194	Alkol (C-O) grubu	1191	1187
1033	Primer (birincil) alkol	1036	1025

Çizelge 4.2' ye göre iki spektrum karşılaştırılmış, şu benzerlik ve farklılıklar gözlemlenmiştir. Literatürden elde edilen spektrum ile numunenin spektrumu dalga sayılarına bakıldığında neredeyse birebir örtüşmektedir. Bu durum ise, üretilen ürünün TMB olduğunu göstermektedir. Bu iki spektrum arasındaki farklılıklar ise; metanolden kaynaklı O-H transmittansı numune spektrumunda daha azdır. Transmittans değeri azaldıkça, o transmittans değerine sahip fonksiyonel grubun miktarı artmaktadır.



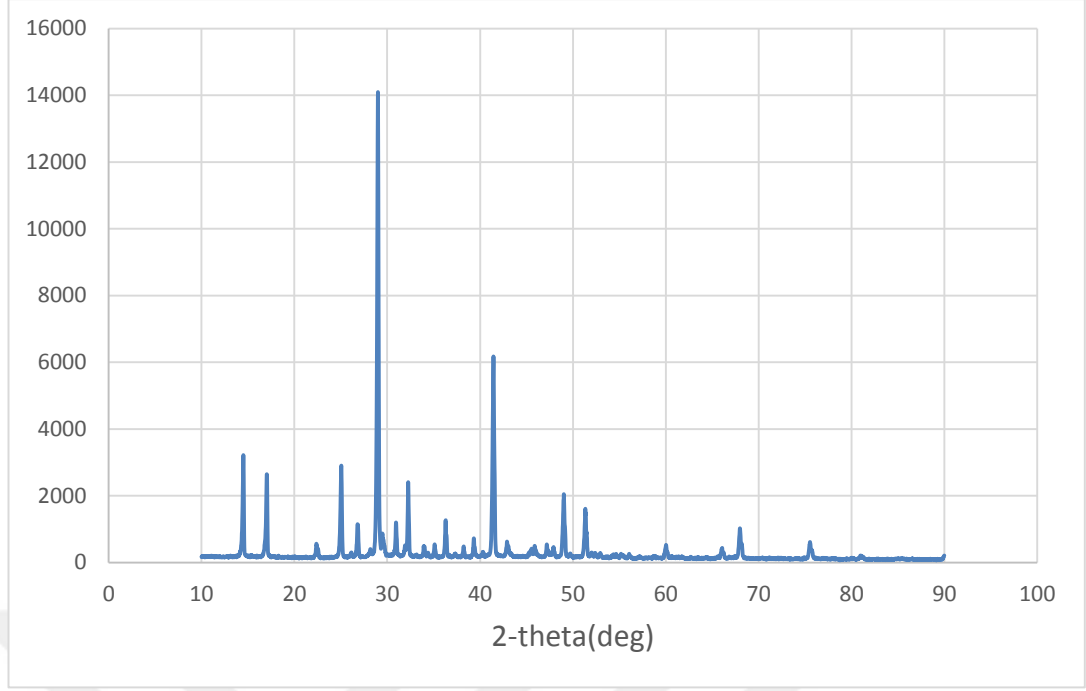
Şekil 4.13.TMB-4 mol metanol sentezilenen FT-IR spektrumu



Şekil 4.14. TMB-8 mol metanol sentezilenen FT-IR spektrumu

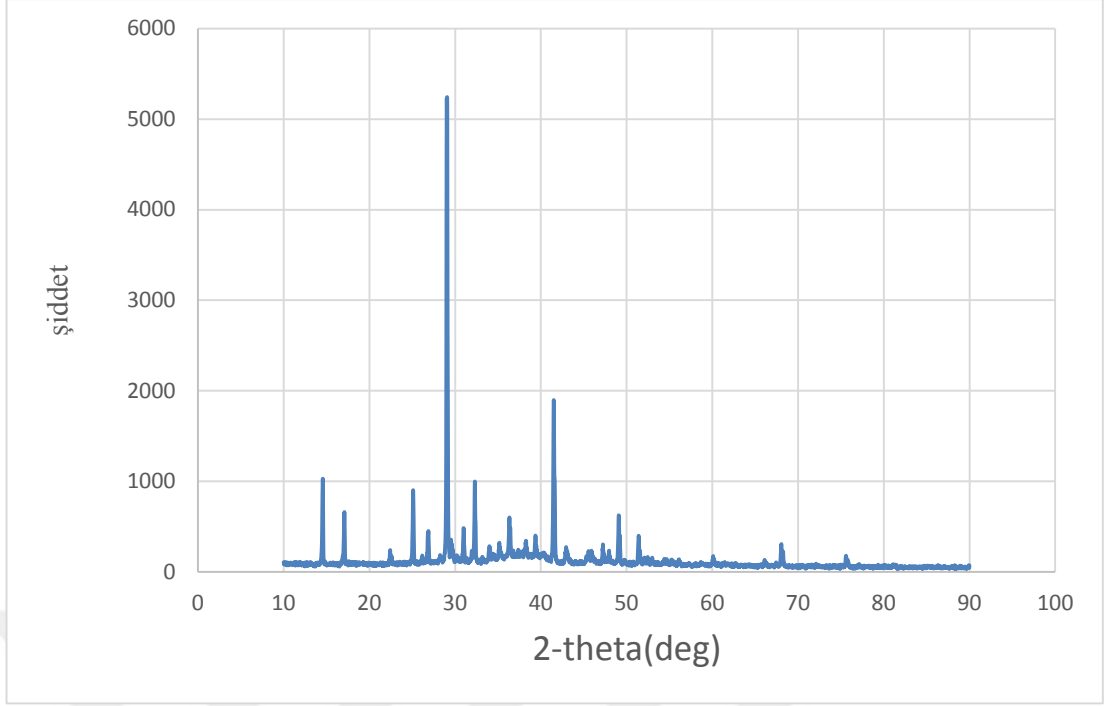
4.5. Sodyum Borhidrür XRD Analiz Sonuçları

Ticari sodyum borhidrür 45Kv VE 40 mA değerlerinde 2θ 10-90 derece aralığında değişen difraksiyon açılarında X-ışını difraksiyonu üzerine numune gönderilerek arasındaki kristal yapısı şekil 4.15’de verilmiştir. Şekil 4.15’deki X-ışını difraksiyonuna göre ticari sodyum borhidrür içerisinde silisyum dioksit, dolomit, kalsit, alüminyum oksit gibi safsızlıklar gözlemlenmiştir (Küçük vd., 2003).



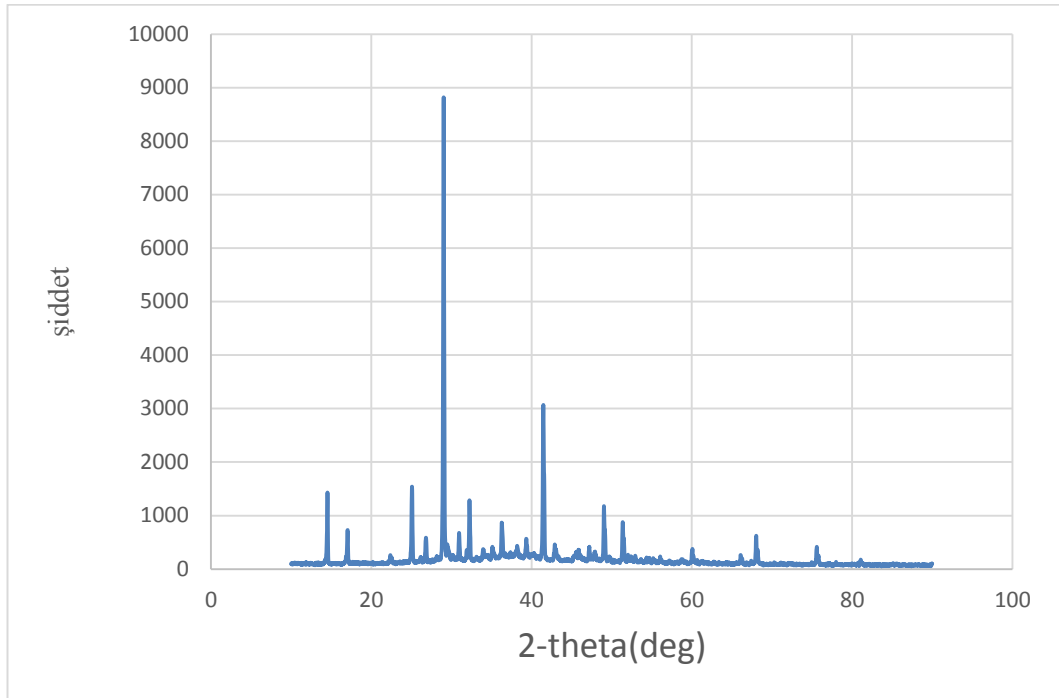
Şekil 4.15. Ticari sodyum borhidrür XRD grafiği

Literatüre göre $25,04^\circ$, $28,99^\circ$, $41,01^\circ$, $49,01^\circ$, $51,34^\circ$, $60,06^\circ$, $67,99^\circ$ ve $75,54^\circ$ değerindeki pikler sodyum borhidrür özgü piklerdir (kantürk. A 2008). $28,99^\circ$ 2θ açısına sahip pik, borik asit karakteristik ve en güçlü pikidir. 50° ile 80° arasında görülen pikler zayıf şiddete sahiptir. XRD paterninde geniş pikler $24,3^\circ$ ve $44,1^\circ$ 2θ açısındaki piklerde görülmüştür. 27° - 34° aralığındaki bölge, piklerin en yoğun olduğu kısımdır. Çünkü bu bölgedeki X-ışınları daha etkili bir şekilde parçalanmıştır. Deneysel olarak analiz edilen sonuçlar ile literatürdeki sonuçların karşılaştırılması yapıldığında sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

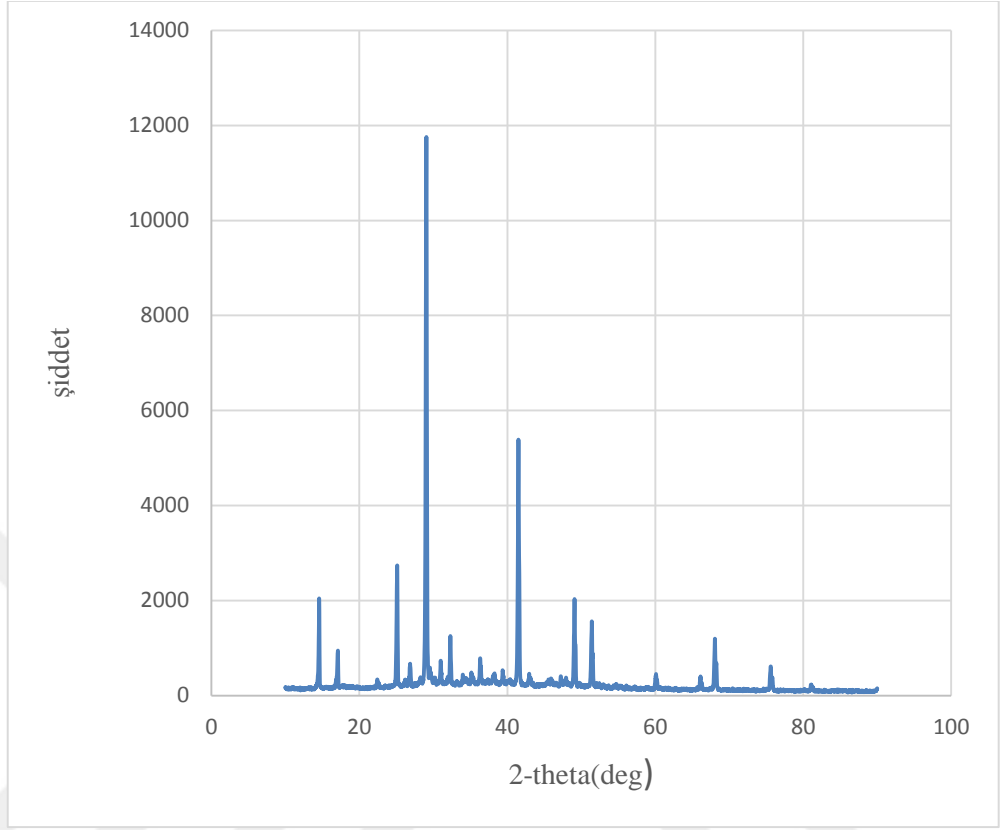


Şekil 4.16. 220°C'de sentezlenen sodyum borhidrür XRD grafiği

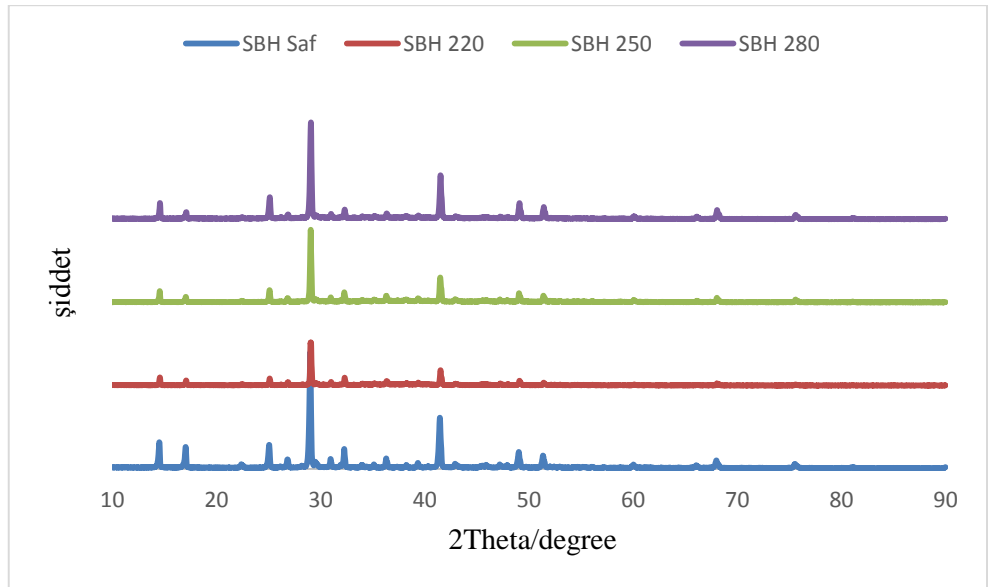
Standart NaBH_4 ' ün XRD verileri, oda sıcaklığında 10-90° arasında değişen difraksiyon açılarında görülmektedir. Standart SBH verileri şekil 4,16'deki ait difraksiyon incelendiğinde, karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 25.06°, 29.06° ve 41.51° difraksiyon açılarında olduğu kaydedilmiştir.



Şekil 4.17. 250°C'de sentezlenen sodyum borhidrür XRD grafiği

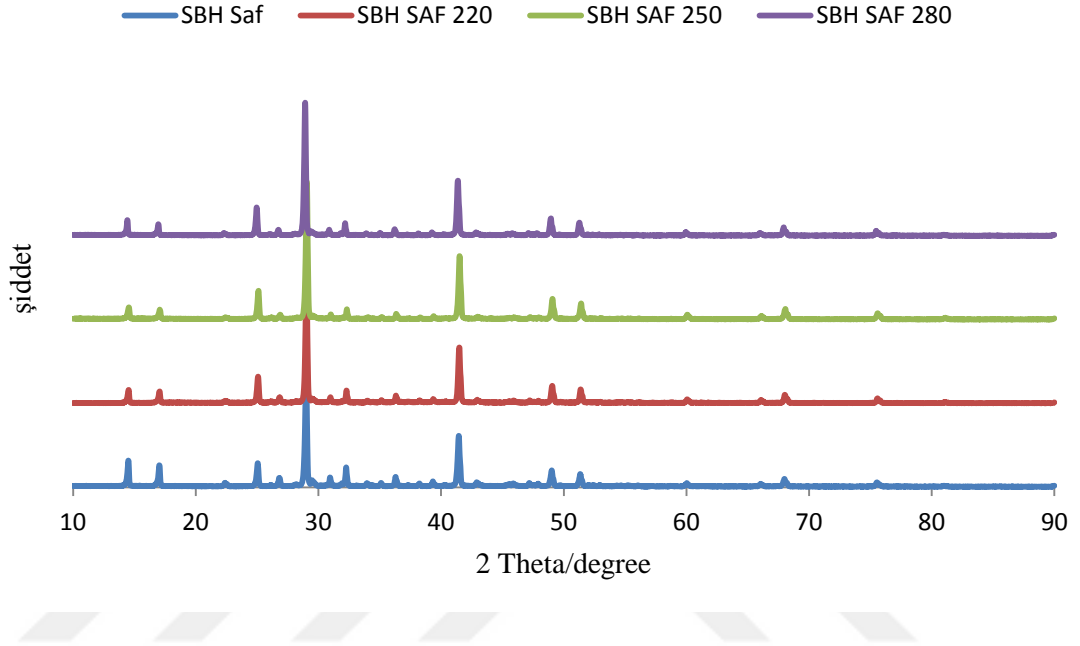


Şekil 4.18. 280°C’de sentezlenen sodyum borhidrür XRD grafiği



Şekil 4.19. SBH-220, SBH-250, SBH-280 ve ticari SBH’nin XRD grafiği

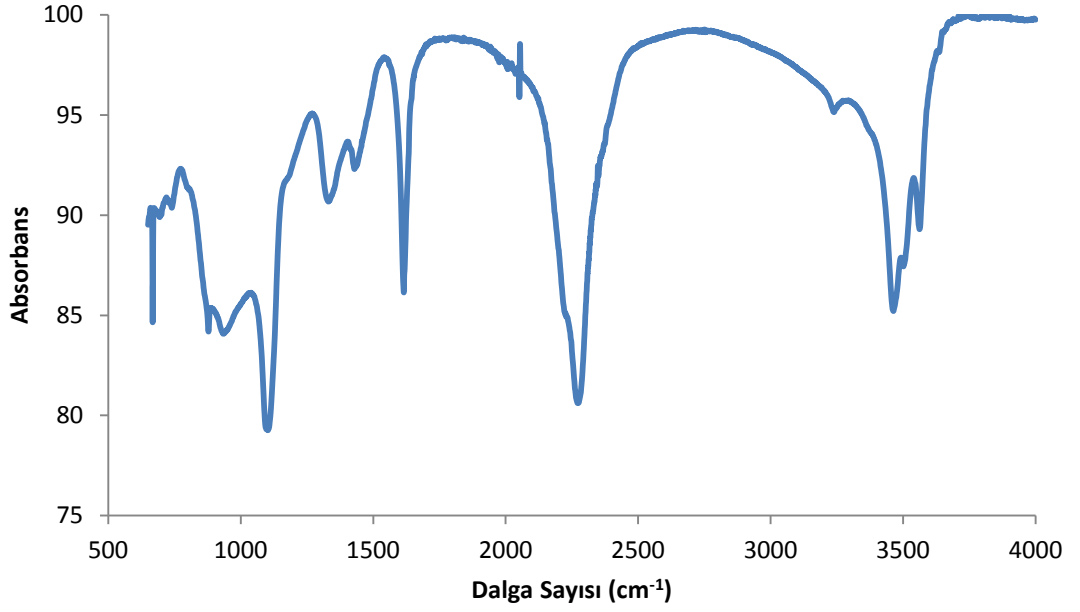
Şekil 4,19 'deki ticari trimetil boratla sentezlenen SBH XRD verileri ve Şekil 4,18'deki sentezlenen trimetil borat numuneyle karşılaştırıldığında SBH piklerinin standart SBH piklerinde de olduğu gibi keskinleştiği ve sentezlenen SBH benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20. Ticari TMB ile yapılmış; SBH-220, SBH-250, SBH-280 ve Ticari SBH'nin XRD grafiği

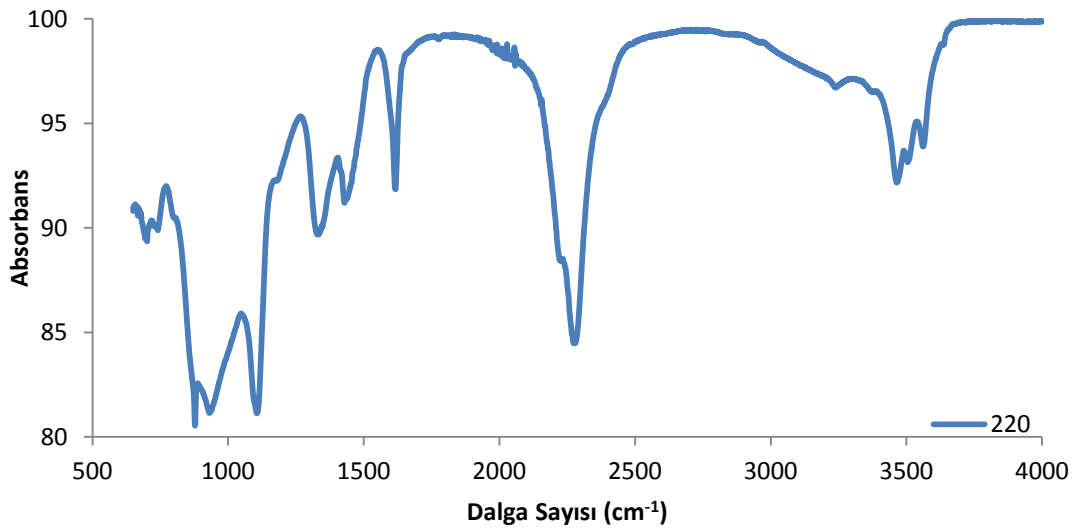
4.6. Sodyum Borhidrür'ün FT-IR Analiz Sonuçları

Deney sonucunda sodyum borhidrür numunelerin FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 4.22, şekil 4.23 ve şekil 4.24'deki elde edilen numunenin, Şekil 4.21'deki ise ticari sodyum borhidrür 'ün FT-IR spektrumu verilmiştir. Şekil 4.22, şekil 4.23 ve şekil 4.24'deki görülen pikler 3411, 3236, 2613, 2387, 2225, 1776, 1638, 1617, 1432, 1347 ve 1120 cm^{-1} 'dir.

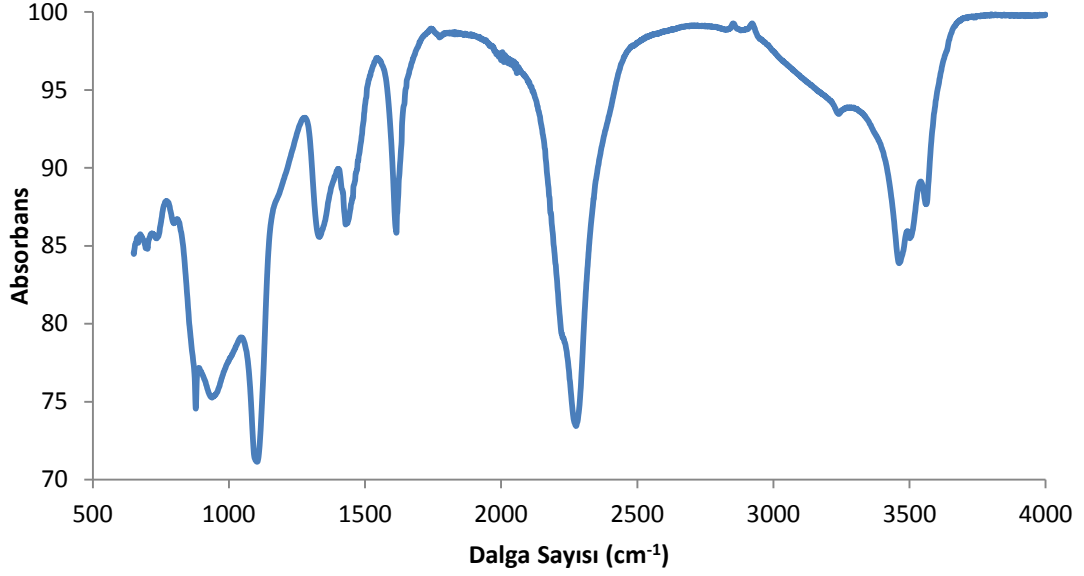


Şekil 4.21. Ticari SBH ile çekilen FT-IR spektrumu

Şekil 4.21'deki ticari sodyum borhidrür FT-IR spektrumundaki pik değerleri ise 3235, 2355, 2613, 2225, 1776, 1437, 1130 cm^{-1} değerindedir (Gönen vd., 2011). 3500 ile 3200 cm^{-1} aralığında ait O-H gerilme titreşimi ve 1430 ile 1355 cm^{-1} aralığında B-O bağının özgün pikleri bulunmaktadır (Zhang vd., 2016). 700-1000 cm^{-1} aralığındaki piklerde B-O-H bükülmesi, tetrahedral B-O ve trigonal B-O gerilmesi vardır. 1000-1300 cm^{-1} 'de B-O-H'ın düzlemde bükülmesi, 700-850 cm^{-1} 'de B-O-H' ın düzlem dışı bükülmesi, 1300-1500 cm^{-1} 'de B-O'nun asimetrik trigonal gerilmesi bulunmaktadır (Peak vd., 2003).

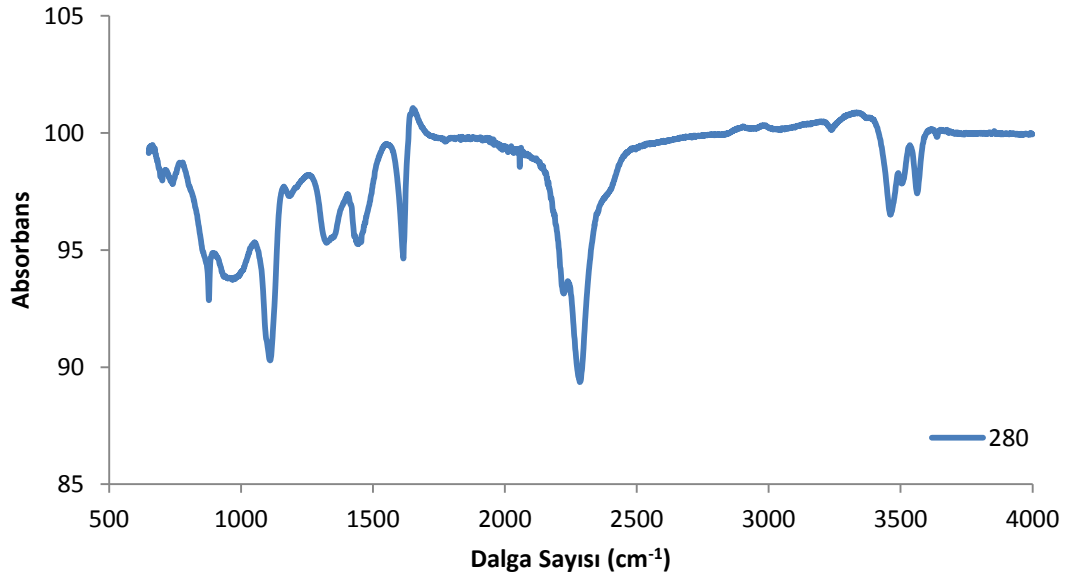


Şekil 4.22. 220°C'de sentezlenen SBH' ün FT-IR spektrumu



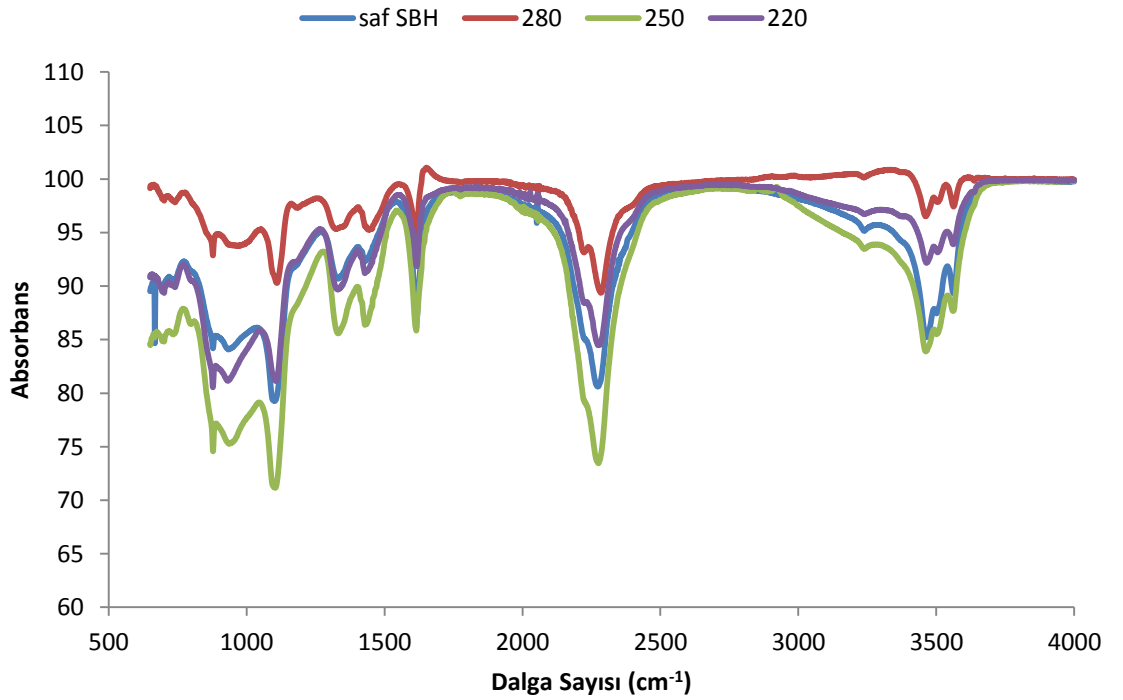
Şekil 4.23. 250°C’de sentezlenen SBH’ ün FT-IR spektrumu

Şekil 4,21’deki standart SBH’nın FT-IR spektrumları görülmektedir. Spektruma bakıldığında 3411-3236 cm^{-1} arasında (OH)uzama ve serbest su bandı pik görülmektedir. Yaklaşık 2613-2225 cm^{-1} arasında görülen pik ise B-H titreşim gerilmeleri grubunu olduğu göstermektedir. 1638 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik B=O titreşim gerilmeleri ve 1126 civarında gözlemlenen pik B-O titreşim gerilmeleri grubunun varlığını göstermektedir.



Şekil 4.24. 280°C’de sentezlenen SBH’ ün FT-IR spektrumu

Şekil 4.24’de sodyum bor hidrür farklı sıcaklıklarında (220, 250, 280°C) ile sentezlenen ve ticari sodyum bor hidrür FT-IR analiz spektrumları görülmektedir. FT-IR analizlerinde farklı sıcaklıkla sentezlenen ürünler hepsinin yapısındaki (OH), B-H, B=O ve B-O gruplarına karşılık gelen bantları içerdiği görülmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, farklı sıcaklıkta sentezlenen sodyum bor hidrür yaklaşık 3411–3236 cm^{-1} aralığında (O-H) piki, yaklaşık 2613–2225 cm^{-1} aralığında B-H piki, yaklaşık 1638 cm^{-1} B=O piki ve 1126 B-O piki görülmektedir.

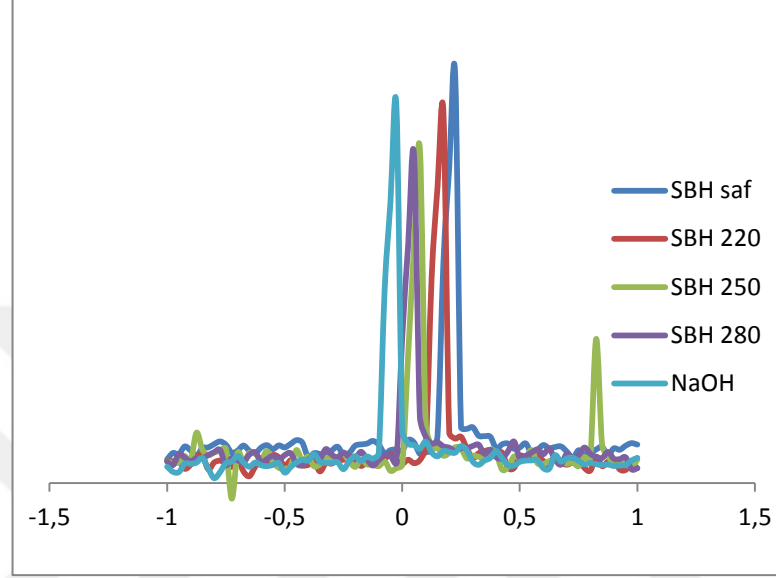


Şekil 4.25. SBH-220, SBH-250, SBH-280 ve Ticari SBH’ün FT-IR spektrumları

4.7. Sodyum Borhidrür LSV Analiz Sonuçlar

Sodyum bor hidrür numunenin içindeki miktar belirlemek için elektrokimyasal kullanılmıştır. Sistemik deneyler sonucunda elde edilen numuneler içerisindeki SBH’ün miktar tayininde kullanılan bir diğer yöntem ise elektrokimyasal analiz yöntemidir. Bu yöntemin en büyük avantajı, konsantrasyonundaki SBH’ün bile analizinin hızlı bir şekilde yapılabilmesidir. Bu yöntemle göre analizi yapılan numunelerin oluşturulan LSV grafikleri Şekil 4.26 verilmiştir.

- Analizi yapılmak istenen numune, uygun destek elektrolit çözeltisi kullanılarak çözelti haline getirilir.
- Hazırlanan çözeltiden 10 ml alınarak numune hücrelerine konur.
- Hücre, cihaza yerleştirilerek elektrotların bağlantıları yapılır.
- Bilgisayar programından doğrusal tarama voltmetresi (LSV) tekniği seçilir.

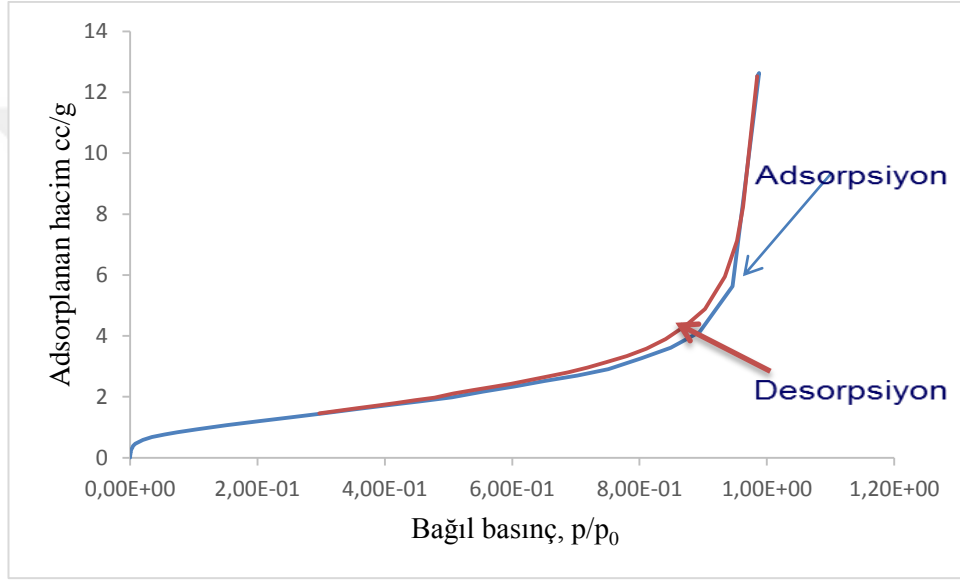


Şekil 4.25. Ticari SBH, 220°C, 250°C ve 280°C aralığındaki numunelerin LSV grafik

Deneysel çalışmada çalışma elektrotu olarak cam karbon, referans ve karşıt elektrot olarak sırasıyla Ag/AgCl ve Pt tel kullanılmıştır. Tarama aralığı -1 V , $+1\text{ V}$; tarama hızı $0,05\text{ V/s}$ ve tarama hassasiyeti 10^{-4} A/V olarak ayarlanır. Şekil 4.23 incelendiğinde sistematik deneylerde üretilen SBH numunelerinin pik akım değerlerinin $\sim (-) 0,6 - (-) 0,2\text{ V}$ aralığında yer aldığı gözlemlenmiştir; bu akım değerlerinin kaynak araştırmasında belirlenen SBH pikleri ile aynı aralıkta yer aldığı, dolayısıyla yapılan deneysel çalışmalarda üretilen ürünün SBH olduğu belirlenmiştir (Girgin, I and Obut, A. 2003).

4.8. Kolemanitin Azot Adsorpsiyon İso term Analiz

N₂ Adsorpsiyonu/desorpsiyonu: kolemanit yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerlerinin bulunması amacı ile N₂ adsorpsiyonu/desorpsiyonu tekniği kullanılmıştır. Analiz Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan Quantachrome marka Autosorb IQ2 model cihaz ile yapılmıştır. Numunelerin 77 K'de sıvı azot kullanılarak yüzey alan değerleri, gözenek boyut ve gözenek boyut dağılımları ile gözenek hacim değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden faydalanılarak belirlenmiştir.

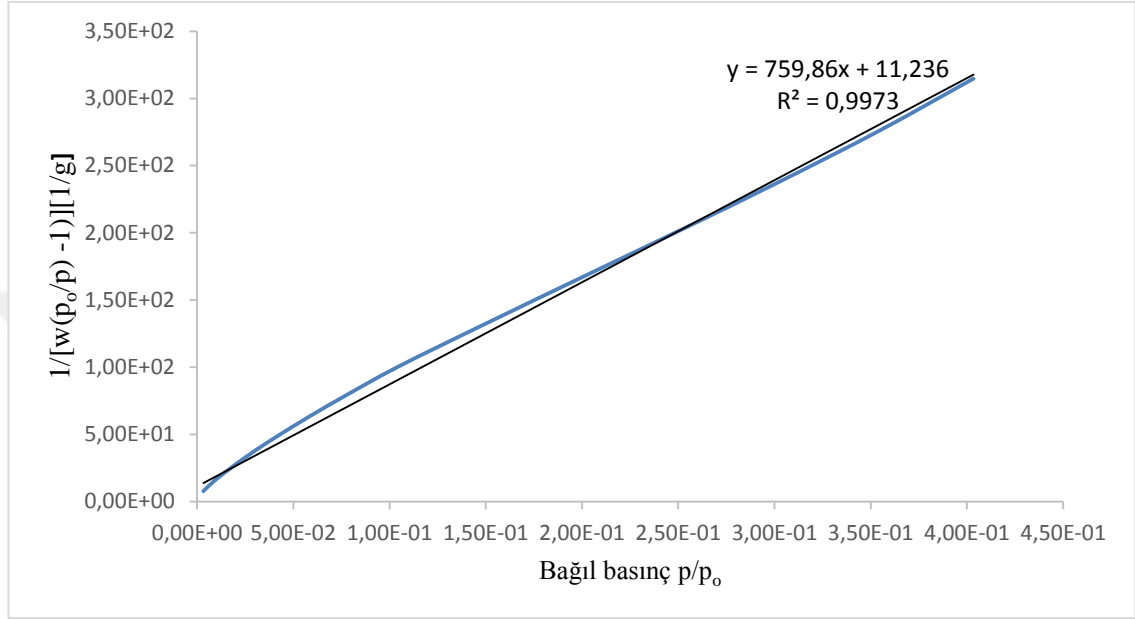


Şekil 4.27. kolemanit numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm

Sentezlenen numunelere ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 4.27'de verilmiştir. Sentezlenen kolemanit'in literatürde olduğu gibi (Tang vd, 2017; Araújo vd, 2016) BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde Tip V izoterm davranışı sergilediği görülmüştür. Şekil 4.27'deki göre kolemanit numunesinin mezogözenek yapısına sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, yapıda mezogözenekliliğin yanısıra mikrogözenekliliğin de olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden kolemanit numunesi için histerisis açıklığı P/P₀'ın 0,60-0,90 olduğu aralıktaki kısmi basınç değerlerinde gözlenmiştir. Bu histerisis tipi, yapının yarık şekilde bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

4.9. Kolemanitin Bet grafik Sonuçlar

Numunelere ait çok noktalı BET yüzey alan değeri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında adsorplanan hacim değerinden belirlenmiştir. Kolemanit numunene ait yüzey alanları ve gözenek çap değerleri verilmiştir. kolemanit numunenin yüzey alan değerleri $753,7-562,9 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir.

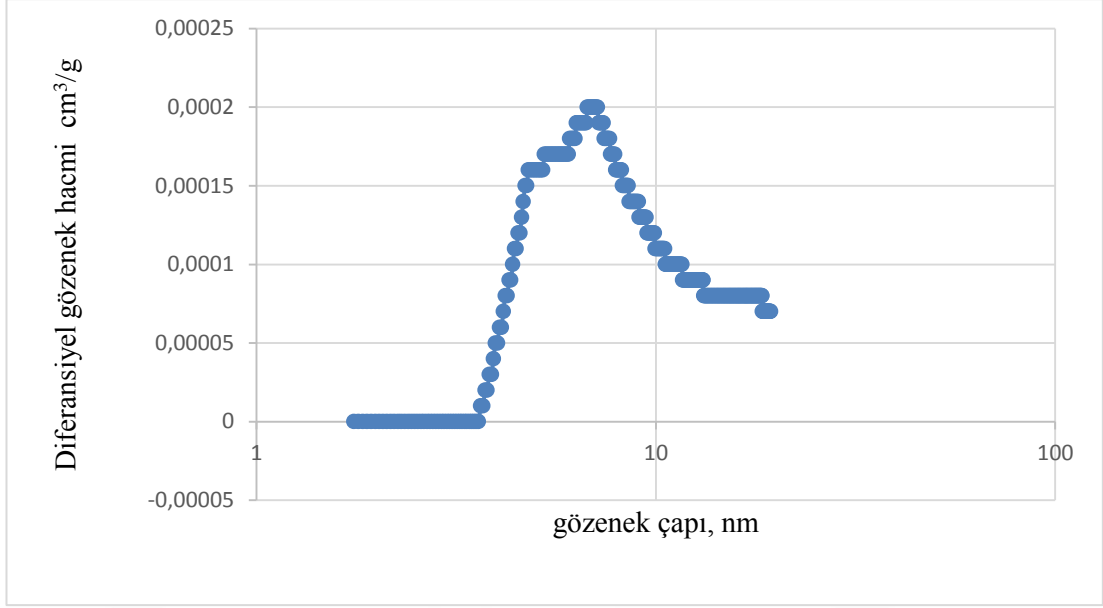


şekil 4.28. bet yüzey alanı değerler grafiği

Yüzey alanı değeri P/P_0 değerinin $0,3$ olduğu kısmı basınçta adsorplanan azot miktarı yardımıyla BET izotermi ile bulunmuştur. Toplam gözenek hacmi kısmı basınç değerinin $0,99$ olduğu noktadan hesaplanmıştır.

4.10. Kolemanitin Gözenek Boyut Dağılım Sonuçlar

Mikro ve mezogözenek hacimleri ve boyut dağılımları P/P_0 aralığındaki adsorpsiyon verisi kullanılarak $0,35 < P/P_0 < 0,99$ kısmı basınç bölgesinde desorpsiyon verisi kullanılarak PSD yöntemleri ile belirlenmiştir. Numunenin ortalama gözenek çapını veren gözenek boyut dağılımları şekil 4.29'de verilmiştir.

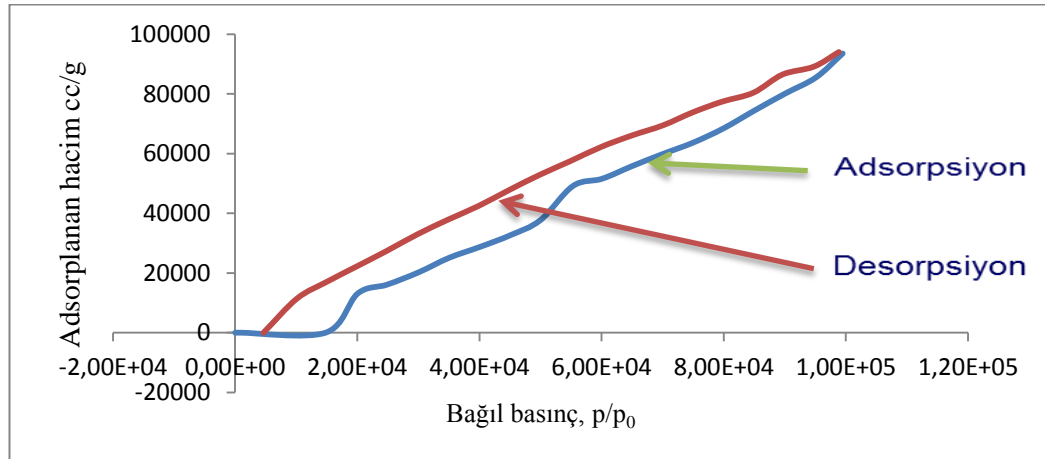


Şekil 4.29. Kolemanit gözenek boyut dağılımı grafiği

Kolemanit mezogözenek hacmi ve çapı desorpsiyon verileri kullanılarak PDS yöntemi ile bulunmuştur. Kolemanit numunenin metoduyla hesaplanan gözenek çap değerleri 4,39- 8,02 nm arasında değişmektedir.

4.11. Sodyum Borhidrür Azot Adsorpsiyon İso term Analiz

N_2 Adsorpsiyonu/desorpsiyonu: kolemanit yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek çapı değerlerinin bulunması amacı ile N_2 adsorpsiyonu/desorpsiyonu tekniği kullanılmıştır. Analiz Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkez laboratuvarında bulunan Quantachrome marka Autosorb IQ2 model cihaz ile yapılmıştır. Sentezlenen numunelerin 77 K'de sıvı azot kullanılarak yüzey alan değerleri, gözenek boyut ve gözenek boyut dağılımları ile gözenek hacim değerleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden faydalanılarak belirlenmiştir.

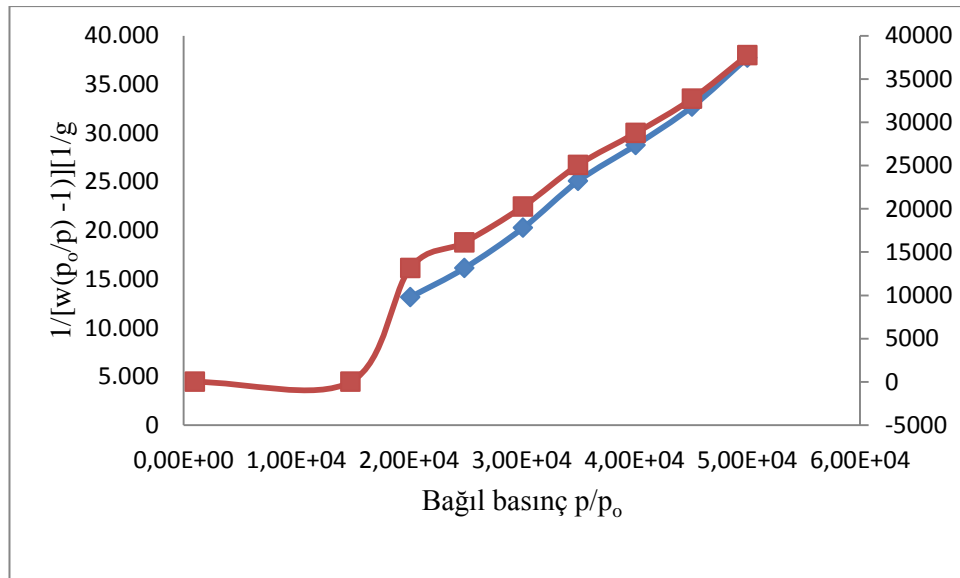


Şekil 4.30. Sodyum borhidrür numunesinin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm

Sentezlenen numune ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 4.30'de verilmiştir. Sentezlenen sodyum borhidrür'ün literatürde olduğu gibi (Tang vd, 2017) BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) sınıflandırması içerisinde Tip IV izoterm davranışı sergilediği görülmüştür. Şekil 4.30'de göre sentezlenen sodyum borhidrür numunesinin mezogözenek yapısına sahip olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca, yapıda mezogözenekliliğin yanısıra mikrogözenekliliğin de olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminden kolemanit numunesi için histerisis açıklığı P/P_0 'ın 0,20-0,40 olduğu aralıktaki kısmi basınç değerlerinde gözlenmiştir. Bu histerisis tipi, yapının yarık şekilde bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

4.12. Sodyum Borhidrür Bet Sonuçlar

Numune ait çok noktalı BET yüzey alan değeri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi için $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında adsorplanan hacim değerinden belirlenmiştir. Sodyum borhidrür numunene ait yüzey alanları ve gözenek çap değerleri verilmiştir. Sodyum borhidrür numunesinin yüzey alan değerleri $150-300 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir.



Şekil 4.31. bet yüzey alanı değerler grafiği

Sodyum borhidrür ilişki yapılan ekonomik analiz

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1kg hidrojen 2.1kg doğal gaz veya 2.8kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Hidrojen üretimde yüksek katkı salınanı sodyum borhidrür sentezine ilişkin yapılan ekonomik analiz çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Borik asit sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet

	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	H ₂ SO ₄	Karıştırıcı gücü
Birim fiyat	3,57 USD/1kg	5,5 USD/1lt	0,54 Kwh
Kullanılan miktar	14.5g	9.6g	680 w × 2,5 saat
Maliyet	0,052 USD	0,0582 USD	0,16524 USD
Toplam	0,27544 USD		

Borik asit yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre bir ekonomik değerlendirme yapıldığında en az sentezi, sülfürik asit varlığında sentezlenmiş olup, çizelge 4.3'teki verilere göre tahmin maliyeti hesaplandığında 0.275 USD olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Trimetil borat sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet

	CH ₃ OH	Katalizör	Karıştırıcı gücü
Birim fiyat	7,52 USD/2,5 lt	CaCl ₂ 3,75USD/1Kg	0.54 Kwh
Kullanılan miktar	120 ml	27,5 g	680w*4,10 saat
Maliyet	0,103 USD	0.360 USD	0.270 USD
Toplam	0,733 USD		

Trimetil borat yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere gör bir ekonomik değerlendirme yapıldığında en az sentezi, metanol ve CaCl_2 varlığında sentezlenmiş olup, çizelge 4.4'deki verilere göre tahmin maliyeti hesaplandığında 0.733 USD olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.5. sodyum borhidrür sentezine ilişkin veriler ve toplam maliyet

	NaH	Katalizör	Karıştırıcı gücü
Birim fiyat	70 USD/1Kg	Amonyak 2,56 USD/1lt ve parafin likit 34,23 USD/5lt	0.54 Kwh
Kullanılan miktar	4,286 g	37,5 ml ve 9.5 ml	680w*3 saat
Maliyet	0,3 USD	0,161 USD	0,3672 USD
Toplam	0,8282 USD		

Sodyum borhidrür yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere gör bir ekonomik değerlendirme yapıldığında en az sentezi, NaH, parafin likit ve amonyak varlığında sentezlenmiş olup, çizelge 4.3'teki verilere göre tahmin maliyeti hesaplandığında 0.8282 USD olarak bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmada yer alan reaksiyon şemaları, sodyum bor hidrürün sentezlenmesi için metodolojileri kapsamaktadır. Yürütülen deneylerden ve literatür araştırmalarından elde edilen sonuçlarla, PEM yakıt uygulamaları ve hidrojenin alternatif enerji kaynaklarından depolanmasında avantaj sağladığı incelenmiştir. Borik asit, trimetil borat ve sodyum borhidrür, sentezi gerçekleştirilmiştir. Borik asit sentezlemek için kolemanit ve sülfürik asit kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucu şunlardır: 75,80 ve 85°C'de kolemanitin %96-98,5 saflıkta sülfürik asitle reaksiyonu gerçekleştirilerek Borik Asit (H_3BO_3) sentezlenmiştir. Sentezleme işlemi 150dk ve 400 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak (%91,5, %95,20 ve %97,67) B.A bulmuştur. Borik asit başka yoldan sentezlenmektedir. üleksit mineralinden hidroklorik asit ortamda, sülfürik asit varlığı ortamda boraks den, HNO_3 kullanılarak boraks varlığında kolemanitten borik asit elde edildi. Kolemanit ve sülfür asit ile yürütülen deneylerden borik asit üretimini mümkün olduğu ve reaksiyonların iki buçuk saat içerisinde tamamlandığı görülmüştür. Genelde borik asit üretim teknikler içerisinde kolemanitten borik asit elde edilmesi daha avantaj yöntemi olduğu belirlenmiştir.

Trimetil borat sentezinde, metanol ve borik asit kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonucunda elde edilen önemli hususlar şunlardır:

Farklı metanol miktarlarıyla yapılan deneyler sonucunda elde edilen tüm numunelerin berrak olması, su tutucu özelliğinden dolayı kullanılan kalsiyum klorürün reaksiyon sonucu oluşan suyu tuttuğu belirlenmiştir. Çünkü, su ile TMB-M azeotropu reaksiyona girdiği zaman borik aside dönüşmekte ve dolayısıyla beyaz renkli çözelti oluşmaktadır. TMB analizi için kullanılan yaş analiz metoduna göre, saflaştırma işlemi uygulanan numune içerisindeki TMB miktarının % 100'den daha fazla bulunması, bu yöntemin TMB miktarının tayin edilmesinde uygun bir metot olmadığını göstermiştir. TMB miktarının belirlenmesi için uygulanan bir diğer metot ise FT-IR spektrumlarının oluşturulmasıdır. Bu spektrumlar kullanılarak sadece numuneler içerisindeki fonksiyonel grupların belirlenebilmesinden dolayı, FT-IR analiz Yönteminin kantitatif olarak değil kalitatif olarak daha sağlıklı sonuçlar vereceği belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda üretilen numunelerin FT-IR spektrumları ile kaynak araştırması sonucunda elde edilen ticari TMB FT-IR spektrumu kıyaslandığında; altı mol metanol ile çalışılan deneyde elde edilen

spektrum ile kaynak spektrumunun neredeyse birebir örtüştüğü gözlemlenmiş, dolayısıyla, yapılan deneysel çalışmanın doğru olduğu tespit edilmiştir. Numune içerisinde bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılacak en uygun yöntemde FT-IR spektrumlarının oluşturulması olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, farklı metanol miktarlarıyla yapılan deneyler sonucunda en verimli deneyin altı mol metanol ile çalışılan deney olduğu belirlenmiştir. Çünkü, bu deneyde hem de numunenin FT-IR spektrumu literatür FT-IR spektrumu ile neredeyse örtüşmektedir. Yapılan çalışmaların sonucunda dikkat edilmesi ve alınması gereken önlemler ise aşağıda sıralanmıştır.

- Soğuk ortam koşullarında çalışılması durumunda, TMB üretimi için kullanılan deney düzeneği mutlaka izole edilmelidir.
- Deneyde kullanılan malzemeler mutlaka kuru olmalıdır.
- Hiçbir koşulda numuneler içerisine su kaçırılmamalıdır. Aksi halde, TMB hidrolize uğrayarak, borik asite dönüşmektedir.
- TMB üretim reaksiyonu ekzotermik olduğu için, deneyler boyunca sıcaklık sürekli kontrol edilmelidir.
- TMB, su ve nemli hava ile reaksiyona girerek patlayıcı ya da zehirleyici gazlar oluşturmaktadır. Bu nedenle, sudan uzak tutulmalı ve havanın nemi ile temas etmemesi için ağzı sıkıca kapatılmış kaplarda, serin ve kuru ortamlarda saklanmalıdır(B.Fethiye. 2008).
- TMB, çok çabuk parlayıp, patlamalara yol açtığı için ateş, kıvılcım gibi yanıcı etkiye neden olan kaynaklardan uzak tutulmalıdır (B.Fethiye. 2008).

NaBH₄'ün NaH ve trimetil borat ile hidrojen kaynak malzemesi olarak üretimi Farklı reaksiyon sıcaklıkları FT-IR ve XRD analizleri ile belirlenen en iyi kombinasyonun, 250°C'de 90 dakika boyunca NaH üzerinde (mol / mol) TMB olduğu gözlenmiştir. NaBH₄ saflığını arttırmak için 120°C'de çözücü olarak amonyak kullanıldı. Ekstraksiyon ve kristalizasyon işlemlerinden sonra %87 NaBH₄ saflığı elde edildi. Sunulan bu tez çalışması amaca yönelik olarak, ilk etapta literatür de verilen yöntemi ve bu yöntemin sıcaklık ve mol oranının gibi çeşitli parametrelerinin değiştirilmesiyle metot prensibini göre başta borik asit olmak üzere trimetil borat ve sodyum borhidrür sentezlenmesi; ardında sentezlenen ürünlerin XRD, FT-IR ve LSV analizleri ile karakterizasyonlarının gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak ürün tanımlamasının yapılabilmesi için XRD spektroskopisi ile gerçekleştirilen karakterizasyonda elde edilen BA ve SBH numunelerinin XRD verileri incelenmiş ve numuneler saf ürün olarak sentezlendiği beklenen karakteristik piklerin gözlenmesi ile teyit edilmiştir. Bu çalışma analizde kullanılan numune miktarının, sentez parametrelerindeki değişikliklerin, ürün saflaştırma ve kristallendirme (kurutma) aşamalarının XRD verilerindeki pik şiddetleri olumsuzluk yaratmaksızın yalnızca ufak farklılıklara neden olduğu gözlenmiştir. SBH üretim reaksiyonunda ısı iletimini ve sıvı ortamın oluşumunu sağlayan mineral yağın üretilen SBH'den uzaklaştırılması için uygun bir çözücüyle ekstraksiyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Yapılan kaynak araştırmasında yaygın olarak kullanılan çözücülerin sıvı amonyak olduğu belirlenmiştir. TMB'ın reaksiyon boyunca sıvı halde kalabilmesi için, mutlaka yüksek basıncın gerekli olduğu ve bu basıncın sağlanması için SBH ile reaksiyona girmeyen bir inert gazın kullanılmasının gerektiği belirlenmiştir. Bu reaksiyonun ise, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı otoklav sisteminde gerçekleştirilmesinin uygun olduğuna karar verilmiştir. SBH üretiminde alınması gereken bazı önlemler şunlardır:

- Reaktöre önce NaH, daha sonra mineral yağ eklenmeli ve mutlaka seri bir şekilde TMB ortama eklenerek sistem kapatılmalıdır. Aksi halde, TMB buharlaşarak uzaklaşmakta ve reaksiyon gerçekleştirilememektedir.
- Reaksiyon boyunca ve sistemin soğutulması sırasında sürekli karıştırma işlemi uygulanmalıdır. Aksi halde, reaktör içerisinde karışım donmaktadır.
- Reaksiyon ürünlerinin ekstraksiyonunda kullanılan amonyak çözeltisi ortama yavaş yavaş eklenmelidir. Aksi halde, reaksiyona girmeden ortamda kalan NaH hidrolize uğrayarak sıcaklık artışına neden olmakta ve karışım köpürerek taşmaktadır.
- Ekstraksiyon sonrasında alınan amonyak + SBH fazı, en fazla 120°C sıcaklığında kurutulmalıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan kurutma işlemlerinde, SBH çok fazla kuruyarak sertleşmekte ve kurutma kabından alınamamaktadır.
- Kurutulan SBH ağzı kapaklı kaplarda ve desikatör içerisinde muhafaza edilmeli; ürünün nem ve su ile teması kesinlikle engellenmelidir.

KAYNAKLAR

- Abali, Y., Bayca, S.U and Misticik, E. 2006. Kinetics of oxalic acid leaching of tincal, *Chemical Engineering Journal*, 123, 25–30.
- Alkan, M. and Doğan, M. 2004. Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43, 867–872.
- Amendola, S.C., SharpGoldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T. and Petillo, P.J.A. 2000. safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, , 25, 969-975.
- Baloğlu H. 2007. Trimetil borat üretim prosesi geliştirilmesi, MS Thesis, İTÜ İstanbul, Türkiye.
- Bayca, S.U. 2000. Effects of the addition of ulexite to the sintering behavior of aceramic body, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10, 162–166.
- Bayca, S.U. 2012. The extraction of boric acid from colemanite process waste by attrition scrubbing and leaching, (unpublished).
- Calabretta, D.L and Davis, B.R. 2007. Investigation of the anhydrous molten Na–B–O–H system and the concept: Electrolytic hydriding of sodium boron oxide species. *Journal Power sources*, 164, 782–91.
- Ceyhan, A.A., Kuskay, M.B., Celikoyan Ozdemir, E. and Bulutcu, A.N. 2006. The design of continuous boric acid production process from colemanite ore, in: 17th *International Congress of Chemical and Process Engineering – CHISA*, 27–31 August 2006, Prague, Czech Republic.
- Colak, M., Helvaci, C. and Maggetti, M. 2000. Saponite from the Emet colemanite mines, *Clay Clay Miner.* 48 (4), 409–423.
- Cooper, B.H. 2007. Electrolytic process for the production of alkaline metal borohydrides, *US Patent 3734842*, 1973.
- Chuck Brown. 2000. "Minerals-n-More",
http://www.minerals-n-more.com/Colemanite_Info.html (Erişim Tarihi 12.12.2017).
- Drozd, V., Saxena, S., Garimella, S.V. and Durygin, A. 2007. Hydrogen release from a mixture of NaBH₄ and Mg(OH)₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3370-3375.
- Ekmekyapar, A., Demirkıran, N. and Künkül, A. 2008. Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions, *Chemical Engineering Research and Design* 86 (2008) 1011–1016.
- Enerji portalı <https://www.enerji> portalı.com/elektrik-fiyatlari 27.06.2019 tarihinde yayınladığı 18. 07. 2019

- Eom, K., Cho, E., Kim, M., Oh, S., Nam, S.W. and Kwon, H. 2013. Thermochemical production of sodium borohydride from sodium metaborate in a scaled-up reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38:2804e9.
- Fernández-Valverde, S. 2007. Hydrogen: The Ecological Fuel for Mexican Future. *Towards a Cleaner Planet*, Springer Berlin Heidelberg, 389-404, Mexico.
- Girgin, I and Obut, A. 2003. Trimetil Borat [B(OCH₃)₃] Üretim Yöntemleri. *Madencilik*, 42: 37-42.
- Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A. and Kim, S.H.J. 2005. A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst. *Power Sources*. 144: 129-1341.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. And Chuansin, C. 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1095-1100.
- Huang, M., Ouyang, L., Wang, H., Liu, J. and Zhu, M. 2015. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH₂ and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing. *International Journal Hydrogen Energy*, 40, pp. 6145-6150.
- Hsueh, C., Liu, C., Chen, B., Chen, C., Kuo, Y. and Hwang, K. 2009. Regeneration of spent-NaBH₄ back to NaBH₄ by using high-energy ball milling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 1717-1725.
- Kantürk, A. and Pişkin, S. 2007. Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: “High pressure process” *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3981-3986.
- Kim, J., Lee H., Han, S., Kim, H., Song M. and Lee, J. 2004. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *International Journal Hydrogen Energy*, 29, 263-267.
- Kojima, Y. and Haga, T. 2003. Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*;28(9):989e93.
- Kong, L., Cui, X., Jin, H., Wu, J., Du, H. and Xiong, T. 2009. Mechanochemical synthesis of sodium borohydride by recycling sodium metaborate. *Energy Fuels*, 23, 5049-5054.
- Kuskay, B. and Bulutcu, A.N. 2011. Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50, 377–383.
- Kuskay Celikoyan, B. and Bulutcu, A.N. 2008b. Development of a Novel Boric Acid Production Process From Colemanite Ore, BOREN (National Boron Research Institute of Turkey) Project Final Report (Project No: BOREN-2006-44-C, 43-28), Istanbul, Turkey.

- Kuskay Celikoyan, M.B. 2008a. Development of Boric Acid Production Process in the Presence of Propionic Acid, Ph. D. Thesis, ITU Institute of Science and Technology, Istanbul, Turkey.
- Liu, B.H., Li, Z.P. Morigasaki, N. and Suda S. 2008. Kinetic characteristics of sodium borohydride formation when sodium meta-borate reacts with magnesium and hydrogen. *Internatinal Journal of Hydrogen Energy*33:1323-1328.
- Liu, B.H., Li, Z.P. and Suda, S. 2009. Improving MgH_2 formation kinetics and its effect on $NaBH_4$ synthesis. *Journal Alloys Compound*, 474, 321-325.
- Liu, B.H., Li, Z.P. and Zhu, J.K. 2009. Sodium borohydride formation when Mg reacts with hydrous sodium borates under hydrogen *Journal Alloys Compound*, 476, L16-L20.
- Liu, B.H., Li, Z.P., Zhu, J.K., Morigasaki, N. and Suda, S. 2007. Sodium borohydride synthesis by reaction of Na_2O contained sodium borate with Al and hydrogen, *Energy Fuels*, 21, 1707-1711.
- Liu, B.H., Li, Z.P and Zhu, J.K. 2009. Sodium borohydride formation when Mg reacts with hydrous sodium borates under hydrogen. *journal Alloys Compound*, 476(1e2):L16e20.
- Liu, C.H., Chen, B.H., Lee, D.J., Ku, J.R. and Tsau, F.H. 2010. Trimethyl borate regenerated from spent sodium borohydride after hydrogen production. *Industrial and Chemical Engineering Research*, 49, 9864–9869.
- Liu, C.H., Wu, Y.C., Chou, C.C., Chen, B.H., Hsueh, C.L., Ku, J.R. and Tsau, F.H. 2012. Hydrogen generated from hydrolysis of ammonia borane using cobalt and ruthenium based catalysts. *International Journal Hydrogen Energy*, 37, 2950–2959.
- Li, Z.P., Morigazaki N., Liu, BH. and Suda, S. 2003. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrate borax through ball milling at room temperature. *Journal Alloys Compound*, 349, 232–6.
- Li, Z.P., Liu, B.H., Zhu, J.K., Morigasaki, N. And Suda S. 2007. $NaBH_4$ formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H_2 . *Journal Alloy Compound*, 437:311-316.
- Marrero-Alfonso, E.Y., Gray, J.R., Davis, T.A. and Matthews, M.A. 2007. Hydrolysis of sodium borohydride with steam. *Internatinal Journal f Hydrogen Energy*, 32, 4717-4722
- Masjedi, M., Yildirim, Y.T. and Özkar S. 2010. Crystal structure of trans-and cis-bis (acetylacetonato) bis(trimethylphosphite)-ruthenium(II) complexes and testing their catalytic activity in hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride *Inorg Chim Acta*, 363, 1713-1718.
- Morigazaki, N., Liu, B.H. and Suda, S. 2003. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room temperature. *Journal Alloys Compound*, 349, 232-235.

- Patnaik P. 2002. “ Handbook of Inorganic Chemicals”, *Mc. Graw-hill Handbooks*, New York, 119-120.
- Pinto, A. M. F. R., Falcão, D. S., Silva, R. A. and Rangelb, C. M. 2006. Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors. *International Journal Hydrogen Energy*, 1341-1347.
- Roskill, 2002. *The Economics of Boron*, 10th Ed. 11-20.
- Sabriye Piskin and Muge Sari Yilmaz Production of Methyl Borate for Sodium Borohydride (NaBH₄): Hydrogen Storage Medium Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Yildiz Technical University, Turkey.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., Hirscher, M. and Dogan B. 2007. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal Hydrogen Energy*, 32 (9): 1121-1140.
- Services, R.I. 2010. Boron: Global Industry Markets and Outlook, *Roskill Information Services Limited*, London.
- Smith, R. A. 2000. Boric oxide, boric acid, and borates, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA.
- Taylan, N., Gürbüz, H. and Bulutcu, A. N. 2007. Effects of ultrasound on the reaction step of boric acid production process from colemanite, *Ultrasonics Sonochemistry* 14, 633–638.
- Ullmann, 2002. “Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, 6th Ed. USA.
- Urganai, J., Torres, F.T., Palumbo, M. and Baricco, M. 2008. Hydrogen release from solid state NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 3111-3115
- Wu, Y., Kelly, M.T. and Ortega, J.V. 2004. Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride; Department of Energy Cooperative Agreement DE-FC36-04GO14008; *U.S. Department of Energy*: Washington, DC, USA, 1–24.
- Yeşilyurt, M. 2004. Determination of the optimum conditions for the boric acid extraction from colemanite ore in HNO₃ solutions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43, 1189–1194.
- Zhang, J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra, D. and Ramachandran, P.V. 2006. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 2292-2298.
- Zhang, H., Zheng, S., Fang, F., Chen, G., Sang, G. and Sun, d. 2009. Synthesis of NaBH₄ based on a solid-state reaction under Ar atmosphere *Journal Alloys Compound*, 484, 352-355.

EKLER

EK 1. Borik asit konsantrasyon hesaplamalar

EK 2. Sentezlenen SBH numune LSV analiz için hesaplama



EK- 1 Borik asit konsantrasyon hesaplamalar

$$\text{meq H}_3\text{BO}_3 = \text{meq NaOH}$$

$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$ eşitliğinden borik asitin normalitesi bulunduktan sonra asetik asitin eşdeğer ağırlığı ile çarpılarak g/L cinsinden konsantrasyonu hesaplanır:

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times \text{Eşd. Ağ. H}_3\text{BO}_3$$

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 61,82$$

$$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 10\text{ml}$$

Borik asit tayini 75⁰C

$$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$10\text{ml} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 7,5 \text{ ml} \times 0,2\text{N}$$

$$N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,5\text{N}$$

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 61,82$$

$$C \text{ (g/L)} = 1,5 \times 61,82 = 91,5$$

Borik asit tayini 80⁰C

$$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$10\text{ml} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 7,7 \text{ ml} \times 0,2\text{N}$$

$$N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,54\text{N}$$

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 61,82$$

$$C \text{ (g/L)} = 1,5 \times 61,82 = 95,2028$$

Borik asit tayini 85⁰C

$$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$10\text{ml} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 7,9 \text{ ml} \times 0,2\text{N}$$

$$N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,58\text{N}$$

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 61,82$$

$$C \text{ (g/L)} = 1,5 \times 61,82 = 97,6756$$

Saf borik asit

$$V_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}$$

$$10\text{ml} \times N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 8,1 \text{ ml} \times 0,2\text{N}$$

$$N_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 1,62\text{N}$$

$$C \text{ (g/L)} = N_{\text{H}_3\text{BO}_3} \times 61,82$$

$$C \text{ (g/L)} = 1,62 \times 61,82 = 98,82$$



EK 2. Sentezlenen SBH numune LSV analiz için hesaplama

SBH Sentezi verilen reaksiyona göre yapılmıştır. Bu reaksiyonun yapılması için 4,286 g NaH, 2,9 ml (saf TMB (0,905 g/ml) ve standart TMB (0,9387 g/ml)) ve 9,5 ml paraffin likit vazelin; sentezlene numuneleri ekstraksiyonu için 37,5ml amonyak çözeltisi kullanılmıştır.



$$n_{\text{TMB}(\text{mol})} = V_{\text{TMB}} \times \rho_{\text{TMB}} / M_{\text{ATMB}}$$

$$= 2,9 \text{ ml} \times 0,905 \text{ g/ml} / 103,91 \text{ g/mol}$$

$$= 0,0253 \text{ mol}$$

Burada V_{TMB} , kullanılan TMB'ın hacmi, ml

ρ_{TMB} , kullanılan TMB'ın yoğunluğu, g/ml

M_{ATMB} , TMB'ın molekül ağırlığı, g/mol

$$m_{\text{TMB}}(\text{g}) = n_{\text{TMB}} \times M_{\text{ATMB}} = 0,0253 \text{ mol} \times 103,91 \text{ g/mol} = 2,6245 \text{ g}$$

Reaksiyon sonucu sentezlene SBH:

$$n_{\text{SBH}(\text{mol})} = n_{\text{TMB}} \times 1 \text{ mol SBH} / 1 \text{ mol TMB}$$

$$= 0,0253 \text{ mol}$$

$$m_{\text{SBH}}(\text{g}) = n_{\text{TMB}} \times M_{\text{ASBH}}$$

$$= 0,0253 \text{ mol} \times 37,83 \text{ g/mol}$$

$$= 0,957 \text{ g Teorik SBH miktarı}$$

Sentezlenen SBH numune LSV analiz için hesaplamalar 0,5 M'lık NaOH çözeltisi hazırlamak için 10 g NaOH ölçülmüş saf su ile çözülerek 0,5 L'ye tamamlanır. Sonra 0,1 M'lık stok SBH çözeltisinin hazırlanması için gerekli standart SBH miktarı denk. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$m_{\text{SBH}} = M_{\text{SBH}} \times V_{\text{SBH}} \times M_{\text{ASBH}}$$

$$= 0,1 \text{ mol/L} \times 100 \text{ ml} \times 37,83 \text{ g/mol}$$

= 0,3783 g

Böylelikle 0,3783 g standart SBH miktarı alınarak 100 ml'lik balon jöjeye ekilerek üzerine 100 ml 0,5 M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan standart çözeltiden ayrı bir numune hücreesine 0,1 ml alınıp, üzerine 9,9 ml 0,5 M'lık NaOH çözeltisi eklenir ve karışımın LSV grafiği oluşturulur. 7 g NaOH 250 ml saf suda çözülerek 0,7 M'lık NaOH çözeltisi elde edilmiş. Elde edilen çözeltiden 50 ml alınarak 0,1901 g SBH katısı üzerine eklenmiş ve 0,1 M'lık standart SBH çözeltisi hazırlanmıştır. Buna göre Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında elde edilen sonuçlar şekil 4.26'de verilmiştir



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Jibril Erkisso FEYISO

Doğum Yeri: Arsi assela /ETİYOPYA

Doğum Tarihi: 19.07.1989

e-mail: jibrilfeyiso@gmail.com

Yabancı Dili: Türkçe ve İngilizce

Tel No: 0545 734 31 59

Eğitim durumu

Lise: Awelia Muslim Mission Lisesi (2009)

Lisans: Bahar Dar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2012)

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı