



**SODYUM BORHİDRÜR VE SODYUM AMİDOBORANDAN HİDROJEN
ÜRETİMİ KOŞULLARI**

Meryem Sena AKKUŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MART 2017

Meryem Sena AKKUŞ tarafından hazırlanan “SODYUM BORHİDRÜR VE SODYUM AMİDOBORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ KOŞULLARI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Atilla MURATHAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Mükerrerem ŞAHİN

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Doç. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI AKGÜL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Doktora Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 20/03/2017

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

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'a ...

ETİK BEYAN

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

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Meryem Sena AKKUŞ

20/03/2017

SODYUM BORHİDRÜR VE SODYUM AMİDOBORANDAN HİDROJEN ÜRETİMİ KOŞULLARI

(Doktora Tezi)

Meryem Sena AKKUŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mart 2017

ÖZET

Son yıllarda kimyasal hidrojen depolama malzemeleri içinde mükemmel özelliklerinden dolayı bor içeren malzemeler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bunlardan biri metal bor hidrürlerden sodyum borhidrür (NaBH_4 , kütlece % 10,8 H_2) ve diğeri metal amin boranlardan sodyum amidoborandır (NaNH_2BH_3 , kütlece %9,6 H_2). Çalışmanın ilk kısmında sodyum borhidrür çözeltilerinden H_2 üretim amaçlanmış ve buhar fazı sıcaklıklarında hidrolizi incelenmiştir. NaOH içeren sodyum borhidrür çözeltilerinin HCl çözeltisi ve CO_2 gazı varlığında buhar fazı hidroliz deneylerinde NaBH_4 , NaOH , HCl çözeltilerinin derişimleri değışken seçilerek farklı sıcaklıklarda (90°C - 150°C) parametrik buhar fazı hidroliz deneyleri yapılmıştır. Sodyum borhidrür'ün buhar fazı hidroliz deneylerinde en yüksek hidrojen üretim verimine (%99) 150°C 'de 2M ve 3M HCl ortamında ulaşılmıştır. Tezin ikinci aşamasında amonyak boran ve NaH 'ün reaksiyonu ile farklı reaktif mol oranında sentezi yapılmış ve bu ürünlerin 110°C , 200°C ve 300°C 'deki termoliz deneyleri yürütülmüştür. Sodyum amidoboranın sentezinde en yüksek dönüşüm oranına (%87) başlangıç reaktan mol oranı 1,5 ile ulaşılmıştır. Termoliz çalışmalarında en yüksek H_2 üretim verimine (%97) 300°C 'de 1,25 reaktif mol oranı ile gerçekleşmiştir. Sentezlenen sodyum amidoboran malzemelerinin ve termoliz reaksiyonu ürünlerinin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FTIR, XRD, GCMS ve kantitatif analiz teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca sodyum amidoboranın termoliz verilerinden reaksiyon kinetik parametreleri de belirlenmiştir. SAB'ın termoliz reaksiyonu birinci mertebe olarak belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi, $E_a=17,2$ kJ/mol ve frekans sabiti, $k_0=1,018$ s⁻¹ olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Amonyak boran, sodyum amidoboran, sodyum borhidrür, hidrojen üretimi
Sayfa Adedi : 163
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

HYDROGEN PRODUCTION CONDITIONS FROM SODIUM BOROHYDRIDE AND SODIUM AMIDOBORANE

(Ph. D. Thesis)

Meryem Sena AKKUŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

March 2017

ABSTRACT

In recent years, studies are focused on boron containing materials due to its excellent properties in chemical hydrogen storage materials. One of these studies concentrated on sodium borohydride (NaBH_4 , SBH, 10,8% H_2 by weight) from metal borohydrides and sodium amidoborane (NaNH_2BH_3 , SAB, 9,6% H_2 by weight) from other metal amine boranes. In the first part of the study, it is aimed to produce H_2 from SBH solutions and its hydrolysis was investigated at steam phase temperatures. The concentrations of SBH, NaOH and HCl solutions assigned as variable in the steam phase hydrolysis experiments of NaOH containing SBH solutions with HCl solution and CO_2 gas and vapor phase hydrolysis experiments were performed at different temperatures (90°C - 150°C). The highest efficiency of hydrogen production (99%) was reached at 150°C in 2M and 3M HCl environments in steam hydrolysis experiments of SBH. In the second part of the thesis, the reactants in synthesis of SAB were synthesized by the reaction of ammonia borane and NaH at different initial molar ratios. Thermolysis experiments were carried out at different temperatures (110°C , 200°C and 300°C) in order to produce hydrogen from these synthesized products. In the synthesis of SAB, the highest conversion rate (87%) was reached with an initial reactant molar ratio of 1,5. The highest H_2 production efficiency (97%) in the thermolysis studies was achieved with a molar ratio of 1,25 at 300°C . In order to characterize the synthesized SAB materials and thermolysis reaction products, FTIR, XRD, GCMS and quantitative analysis techniques were utilized. In addition, the parameters of thermolysis reaction kinetics from SAB thermolysis data were also determined. The thermolysis reaction of SAB was determined as the first order, and activation energy and frequency constant were found as $E_a=17,2 \text{ kJ/mol}$, $k_o=1,018 \text{ s}^{-1}$ respectively.

Science Code : 91206

Key Words : Ammonia borane, sodium amidoborane, sodium borohydride,
hydrogen production

Page Number : 163

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca çok değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, teorik ve laboratuvar çalışmalarım boyunca bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve her türlü yardımlarını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca yaptıkları katkılardan dolayı hocalarım Sayın Prof. Dr. Atilla MURATHAN ve Doç.Dr. Mükerrerem ŞAHİN'e çok teşekkür ederim.

Gerek yüksek lisansta gerek doktoramın ilk kısmında bana her türlü desteği veren, üzerimde emeği çok olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ahmet ALICILAR'a Allah'tan rahmet diliyorum.

Çalışmalarıma ve günlük hayata farklı bir bakış açısıyla bakma fırsatını gösterip fikir veren Sayın Hocam Prof. Dr. Ayşe MURATHAN'a, Sayın Hocam Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a ve Dr. Haydar Dişbudak'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım sırasında bana destek olan Hatice Begüm MURATHAN'a, Arş. Grv. Duygu YILMAZ AYDIN'a ve Arş. Grv. Dr. Derya ÖNCEL ÖZGÜR'e büyük bir içtenlikle teşekkür ederim.

Bütün eğitim dönemimde maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli aileme teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen, eşim İslam AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmaları sırasında doğan, moral ve neşe kaynağım canım oğlum Muhammed Enes AKKUŞ'a çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	5
2.1. Hidrojen.....	5
2.1.1. Hidrojen enerji sistemi	6
2.1.2. Hidrojen üretimi	6
2.1.3. Hidrojenin taşınması	9
2.1.4. Hidrojenin depolanması	10
2.2. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	12
2.2.1. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi	13
2.2.2. Sodyum Borhidrürün Buharla ve Asitle Hidrolizi İle İlgili Literatür Taraması	16
2.3. Sodyum Amidoboran (NaNH_2NH_3).....	21
2.3.1. Sodyum amidoborandan hidrojen üretimi.....	23
2.3.2. Metal amidoborandan hidrojen üretimi kaynak araştırması	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31

Sayfa

3.1. Sodyum Borhidrürün Hidrolizi Çalışmaları	31
3.1.1. Saf sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidrolizi.....	31
3.1.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin dehidrojenasyonu.....	35
3.1.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin HCl çözeltisi ile dehidrojenasyonu.....	36
3.1.4. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin CO ₂ gazının hidrojen üretimine etkisi.....	37
3.1.5. Sodyum borhidrür dehidrojenasyon ürünleri karakterizasyon çalışmaları.....	38
3.2. Sodyum Amidoboranın Deneysel Çalışması	38
3.2.1. Sodyum amidoboranın sentezi	38
3.2.2. Sodyum amidoboranın termolizi	40
3.2.3. Sodyum amidoboran sentez ve termolizi ürünlerinin karakterizasyonu...	41
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Sodyum Borhidrürün Dehidrojenasyonu	43
4.1.1. Saf sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidroliz sonuçları	43
4.1.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin dehidrojenasyonu sonucu	53
4.1.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin HCl çözeltisi ile dehidrojenasyonu.....	60
4.1.4. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin CO ₂ gazının hidrojen üretimine etkisi.....	67
4.1.5. Sodyum borhidrürün buhar fazı hidroliz ürünlerinin karakterizasyonu....	68
4.2. Sodyum Amidoboranın Deneysel Sonuçları	72
4.2.1. Sodyum amidoboranın sentezi	72
4.2.2. Sodyum amidoboranın termolizi.....	77
4.2.3. SAB'ın termoliz reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi.....	83

	Sayfa
4.2.4. Sodyum amidoboranın karakterizasyon çalışmaları	88
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	97
5.1. Sodyum Borhidrürün Buhar Fazı Hidrolizi	97
5.2. Sodyum Amidoboran Sentezi ve Termolizi	103
6.ÖNERİLER.....	107
KAYNAKLAR	108
EKLER.....	115
EK-1. Çözelti hazırlama ve SBH'den hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama ..	116
EK-2. Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri	119
EK-3. Bazık SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri	127
EK-4. Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri	137
EK-5. 150 °C'deki bazık SBH çözeltisinin CO ₂ gazı ortamında gerçekleşen hidroliz verileri	143
EK-6. SAB'ın sentezi ve hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama	144
EK-7. SAB'ın sentez ve termoliz verileri	145
EK-8. SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri	151
EK-9. Başlangıç rekatan oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ın sentez ve termoliz ürünlerinin FTIR spektrumları	156
ÖZGEÇMİŞ	160

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Çizelge 4.1. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltisinin ölçülen hidrojen hacimleri	51
Çizelge 4.2. SBH çözeltisinin üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim	52
Çizelge 4.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltilerinin buhar faz hidrolizi H ₂ üretim verimleri	60
Çizelge 4.4. Bazik SBH çözeltisinin HCl ortamındaki dehidrojenasyon reaksiyonun katı ürününün FT-IR tablosu	70
Çizelge 4.5. Farklı reaktan oranlarında yapılan SAB sentezinin Hidrojen üretim verimi ve sentez reaksiyon süreleri	77
Çizelge 4.6. Regrasyon katsayıları R ² değerleri	85
Çizelge 4.7. SAB'ın üç farklı sıcaklıkta hesaplanan hız sabitleri (k)	86
Çizelge 4.8. SAB'ın FTIR pikleri	90
Çizelge 4.9. SAB'ın termoliz ürünlerinin FTIR pikleri	92
Çizelge 5.1. Sodyum borhidrür çözeltisinin farklı sıcaklıklarda buharla hidrolizi % H ₂ üretim verimleri	98
Çizelge 5.2. Farklı derişimdeki bazik sodyum borhidrür çözeltisinin H ₂ üretim verimleri.....	101
Çizelge 5.3. Bazik SBH çözeltisinin asidik ortamdaki dehidrojenasyon verimleri	102
Çizelge 5.4. Sentez reaktanlarının başlangıç mol oranının hidrojen kapasitesine etkisi	105

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen enerji sistemi.....	6
Şekil 2.2. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler.....	7
Şekil 2.3. NaBH ₄ 'ün geçmişinin dönemleri.....	13
Şekil 2.4. 1 molar sodyum borhidrür sulu çözeltisinin kararlılığının pH ile değişimi....	15
Şekil 2.5. Seçilen temsili hidrojen depolama malzemelerin kütlece hidrojen yoğunluğuna (% w/w) karşı volumetrik hidrojen yoğunluğu (kg H ₂ /m ³) grafiği	22
Şekil 2.6. Sodyum amidoboranın yapısı	23
Şekil 2.7. Sodyum amidoboranın termoliz sistemi	24
Şekil 3.1. Sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidroliz düzeneği	32
Şekil 3.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidroliz deney düzeneği	37
Şekil 4.1. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 110°C'deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri	45
Şekil 4.2. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 130°C'deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri mekanizması	46
Şekil 4.3. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 150°C'deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri	47
Şekil 4.4. %3 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği.....	48
Şekil 4.5. %5 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği.....	49
Şekil 4.6. %7 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği	50
Şekil 4.7. Sodyum borhidrürün hidroliz mekanizması	51
Şekil 4.8. SBH çözeltilerinin 16°C'deki hidrolizinde zamana karşı % H ₂ üretim verimleri	53
Şekil 4.9. 90°C'deki bazik SBH çözeltilerinin H ₂ üretim verimleri	54
Şekil 4.10. 130°C'deki bazik SBH çözeltilerinin H ₂ üretim verimleri	55

Sayfa

Şekil 4.11. 150 °C'deki bazik SBH çözeltilerinin H ₂ üretim verimleri	56
Şekil 4.12. Kütlece % 0,5 NaOH, %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki H ₂ üretim verimleri.....	57
Şekil 4.13. Kütlece % 1 NaOH, %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki H ₂ üretim verimleri.....	58
Şekil 4.14. Kütlece % 7 NaOH, %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki H ₂ üretim verimleri.....	59
Şekil 4.15. 2 M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'ün zamana karşı H ₂ üretim verimleri	62
Şekil 4.16. 3 M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'ün zamana karşı H ₂ üretim verimleri	63
Şekil 4.17. 4 M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'ün zamana karşı H ₂ üretim verimleri	64
Şekil 4.18. Farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 110°C'deki H ₂ üretim verimleri	65
Şekil 4.19. Farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 130°C'deki H ₂ üretim verimleri	66
Şekil 4.20. Farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 150°C'deki H ₂ üretim verimleri	66
Şekil 4.21. CO ₂ 'li ve CO ₂ 'siz bazik SBH çözeltisinin zamana karşı hidrojen üretim verimleri	68
Şekil 4.22. Sodyum metaboratın HCl çözeltisi ile reaksiyon ürünü ile sodyum metaboratın FT-IR karşılaştırması	69
Şekil 4.23. Bazik SBH çözeltisinin HCl ilavesi ile gerçekleştirilen buharla hidroliz reaksiyonu ürününün numunesinin FT-IR grafiği	70
Şekil 4.24. Bazik SBH çözeltisini HCl ile katalizledikten sonra elde edilen numunenin XRD difraktogramı	71
Şekil 4.25. SAB'ın sentezinde zamana karşı % dönüşüm değişimi	73
Şekil 4.26. SAB'ın sentezinde zamana karşı hidroje üretim verimi grafiği	74
Şekil 4.27. 1,25 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı % dönüşüm grafiği	75
Şekil 4.28. 1,25 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı hidrojen üretim değişimi	75

Sayfa

Şekil 4.29. 1,5 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı % dönüşüm grafiği	76
Şekil 4.30. 1,5 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı hidrojen üretim değişimi	76
Şekil 4.31. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ oranlı SAB'ın termoliz veriminin zamana karşı grafiği	78
Şekil 4.32. $n_{AB}/n_{NaH} = 1,25$ oranlı SAB'ın hidrojen üretim veriminin zamana karşı grafiği	80
Şekil 4.33. $n_{AB}/n_{NaH} = 1,5$ oranlı SAB'ın hidrojen üretim veriminin zamana karşı grafiği	81
Şekil 4.34. 110 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde % H ₂ üretim verimi -zaman grafiği	82
Şekil 4.35. 200 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde % H ₂ üretim verimi -zaman grafiği	82
Şekil 4.36. 300 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde % H ₂ üretim verimi -zaman grafiği	83
Şekil 4.37. SAB'ın (a) 110°C'deki, (b) 200°C'deki, ve (c) 300°C'deki termoliz reaksiyonu için 1. mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln 1/(1 - X)$ değerlerinin grafiği	86
Şekil 4.38. $\ln k - 1/T$ grafiği.....	87
Şekil 4.39. GC-MS kromatogramı	89
Şekil 4.40. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ ve 20°C'de sentezlenen SAB'ın ve reaktanların FTIR spektrumu	90
Şekil 4.41. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ olan SAB örneğinin termoliz ürünlerinin FTIR grafiği	91
Şekil 4.42. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1 olan SAB'ın XRD difraktometresi	93
Şekil 4.43. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,25 olan SAB'ın XRD difraktometresi	94
Şekil 4.44. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,5 olan SAB'ın XRD difraktometresi	94
Şekil 5.1. SBH çözeltisinin 110°C, 130 °C ve 150 °C'deki hidrolizinin %H ₂ üretim verimleri	99
Şekil 5.2. Farklı derişimdeki bazik sodyum borhidrür çözeltisinin 90°C, 130°C ve 150°C'deki H ₂ üretim verimleri	101
Şekil 5.3. Bazik SBH çözeltisinin asidik ortamdaki hidrojen üretim verimleri	102

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. SBH'ın buharla hidroliz deney düzeneği	32
Resim 3.2. SBH çözeltisinin oda sıcaklığındaki hidroliz deney sistemi	35
Resim 3.3. Sodyum amidoboranın sentez deney sistemi	39
Resim 3.4. Termoliz deney sistemi	41



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

E_a	Aktivasyon Enerjisi, kJ.mol^{-1}
r_A	Reaksiyon hızı
% w/w	Kütlece yüzde
T	Sıcaklık, °C veya K
λ	X-ışını dalga boyu, Å

Kısaltmalar

Açıklamalar

AB	Amonyak boran
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
SAB	Sodyum amidoboran
SBH	Sodyum borhidrür
THF	Tetrahidrofuran
XRD	X Işını Kırınımı

1.GİRİŞ

Ülkelerin ekonomik ve sosyal kalkınması açısından enerji ve enerji kaynakları oldukça önemlidir. Hidrokarbon kökenli fosil yakıtlar (kömür, fuel oil, doğal gaz) enerji ihtiyaçlarını karşılamada birincil enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. 1973 ve 1979 Petrol Krizleri sonrasında bu enerji kaynaklarına karşı güven sorunu ortaya çıkmıştır. Güvensizlik ortamına bir de çevre bilincinin eklenmesiyle tüm dünyada başta gelişmiş ülkeler olmak üzere enerji kaynakları konusunda yeni arayışlar içine girilmiştir. Çünkü fosil kaynaklı yakıtların doğrudan veya dolaylı olarak atmosfere olumsuz etkisi olduğu anlaşılmıştır. Bu durum zararlı emisyon oluşturmayan yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili arayışların artmasına yol açmıştır.

Hidrojen, günümüzde kullanılan sistemler ile maliyet, çevresel etkiler ve kullanım verimliliği açısından karşılaştırıldığında 21. yüzyılın sonunda fosil yakıt sistemlerinin yerini alacak en önemli alternatif enerji taşıyıcısı olarak dikkat çekmektedir.

Günümüze kadar özellikle uzay araçlarındaki motorlarda yakıt olarak kullanılan hidrojen, bugün aynı niteliğini diğer ulaşım araçlarına da taşıma yolundadır. Bu amaçla özellikle otomotiv sektörünün önde gelen kuruluşların, hidrojenin araçlarda yakıt olarak kullanımı konusunda AR-GE çalışmaları yürütülmektedir. Bu çerçevede geleneksel (içten yanmalı) motorlar, taşıtlar ve daha da ötesinde modern (yakıt pilli) motorlu taşıtlar üzerinde yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Yani çalışmaların geleneksel ayağı; hidrojenin içten yanmalı motorlarda tıpkı benzin, dizel yakıtı, LPG, CNG gibi yakılmasıdır. Modern ayağı ise; yanma olmaksızın doğrudan elektrik enerjisi üreten yakıt hücresi sistemleri oluşturmaktadır. Hidrojenden enerji dönüşümü çalışmaları; hidrojenin elde edilmesi (üretimi) ve depolanması üzerine yapılan çalışmalarla bağlantılı yürütülmektedir (Veziroğlu, 1998; Şenaktaş, 2005).

Alternatif enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin kullanılabilmesi için güvenli ve etkili depolama yöntemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ancak, bu yöntemlerin geliştirilmesi oldukça zordur. Hidrojenin düşük yoğunluklu olması bu zorlukların temelini oluşturmaktadır. Basınçlı tanklarda saklamak ya da sıvılaştırmak güvenlik açısından sakıncası olan ve pahalı saklama yöntemleridir. Son zamanlarda yapılan araştırmalar doğrultusunda hidrojenin karbon nanotüplerde ve kimyasal olarak kararlı hidrür bileşiklerinden sodyum bor hidrür ve

amonyak boran gibi malzemelerde kimyasal bileşigi şeklinde depolanması yöntemleri yoğunluk kazanmıştır.

Hidrojen üretimi için, kimyasal hidrürlerin kullanıldığı sistemlerin en büyük avantajı hidrojenin depolanmayıp ihtiyaç duyulduğunda üretilmesidir. Bu sistemle hidrojen depolamanın tüm risk ve zorlukları ortadan kaldırılmaktadır. Kimyasal hidrürlerden, sodyum bor hidrür ve amonyak boran katı hidrojen depolama malzemeleri olarak taşıtlarda hidrojen enerjisinin kullanılması konusunda ümit vadeden potansiyele sahiplerdir.

Sodyum bor hidrür (SBH) kimyasal hidrürler arasında en çok araştırılan ve yaygın kullanım alanına sahip malzemedir. Saf SBH kütlece % 10,6 hidrojen içermektedir. Literatürde hidrojenin katalitik olarak bazik SBH'nin sulu çözeltisinden elde edildiği çalışmalar çoğunluktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı hidroliz yan ürünü olan sodyum metaboratın (NaBO_2) katalizör yüzeyini kaplaması ve katalizörün deaktivasyonuna neden olmasıdır (Sim ve Kim, 2015). Katalitik olmayan sistemlerde buharla 110 °C -150 °C'de SBH'den hidrolizi mümkündür (Beaird ve diğerleri, 2010; Marrero- Alfonso ve diğerleri, 2007). Bu yöntemle yüksek verimde hidrojen eldesi mümkün olabilmektedir (Aiello, 1999).

Bor-azot bileşikleri, yüksek miktardaki hidrojen içeriklerinden dolayı, katı hidrojen depolama malzemesi olarak son zamanlarda giderek artan bir ilgiye sahiptir (Keaton ve diğerleri, 2007). Katı hidrojen depolama malzemeleri olarak sınanmış bor-azot bileşikleri arasından amonyak boran (NH_3BH_3 , AB), yüksek hidrojen kapasitesi (kütlece % 19,6), katı halde veya çözücü içerisindeki yüksek kararlılığı nedeniyle dikkat çekmektedir (Ramachandran ve diğerleri, 2007). Ancak amonyak boranın termolizi sonucu borazın, diboran gibi zehirleyici yan ürünler oluşmaktadır. Bunlar da yakıt hücresi uygulamaları için sakıncalıdır. Hidrolizinde ise nispeten pahalı katalizörler kullanılması maliyet açısından dezavantaj olmaktadır. Dehidrojenasyon sonucu oluşan ürünlerin geri kazanımı pahalı yöntemler gerektirmektedir. Bu dezavantajlarından dolayı amonyak boranın yeni türevleri üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

Özellikle alkali veya toprak alkali bir elementin, amonyak borandaki azot atomuna bağlı hidrojen atomlarından biriyle yer değiştirmesiyle metal amidoboran (MAB) diye adlandırılan yeni bir malzeme elde edilebilmektedir. Oldukça yüksek hidrojen içeriği, cazip dehidrojenasyon özellikleri, dehidrojenasyon sonucu oluşan ürünlerin geri kazanımının

mümkün olması nedeniyle, bu yeni gelişmiş malzemeye ilgi artmış ve hidrojen depolama için umut vaat eden adaylardan biri olarak kabul görmüştür (Chua ve diğerleri, 2011). Amidoboranolardan sodyum amido boran (NaNH_2BH_3 , SAB, hidrojen kapasitesi kütlece % 9,6) en çok araştırılan malzemelerden birisidir.

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde sodyum borhidrürün farklı sıcaklıklarda sulu, değişik NaOH derişimlerdeki çözeltilerinin doğrudan buharla hidrolizi ve bazik SBH çözeltilisinin HCl ilavesiyle hidroliz ederek kontrollü hidrojen üretimi ve üretilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Tezin ikinci bölümde ise sodyum amidoboranolun farklı başlangıç reaktan mol oranlarında sentezi ve sentezlenen ürünün hidrojen kapasitesini ölçmek için farklı sıcaklıklarda termolizi incelenmiştir. Ayrıca termoliz reaksiyon kineği belirlenerek SAB'ın dehidrojenasyon özelliği irdelenip üretilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Fosil kaynak rezervlerinin azalması, bu kaynaklara olan güvenin azalmasına karşın artan enerji ihtiyacı nedeniyle, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi yönünde araştırmalar yapılmasına yol açmaktadır. Temiz enerji olarak hidrojen, fosil yakıtlara cazip bir alternatif olarak kabul edilmektedir.

2.1. Hidrojen

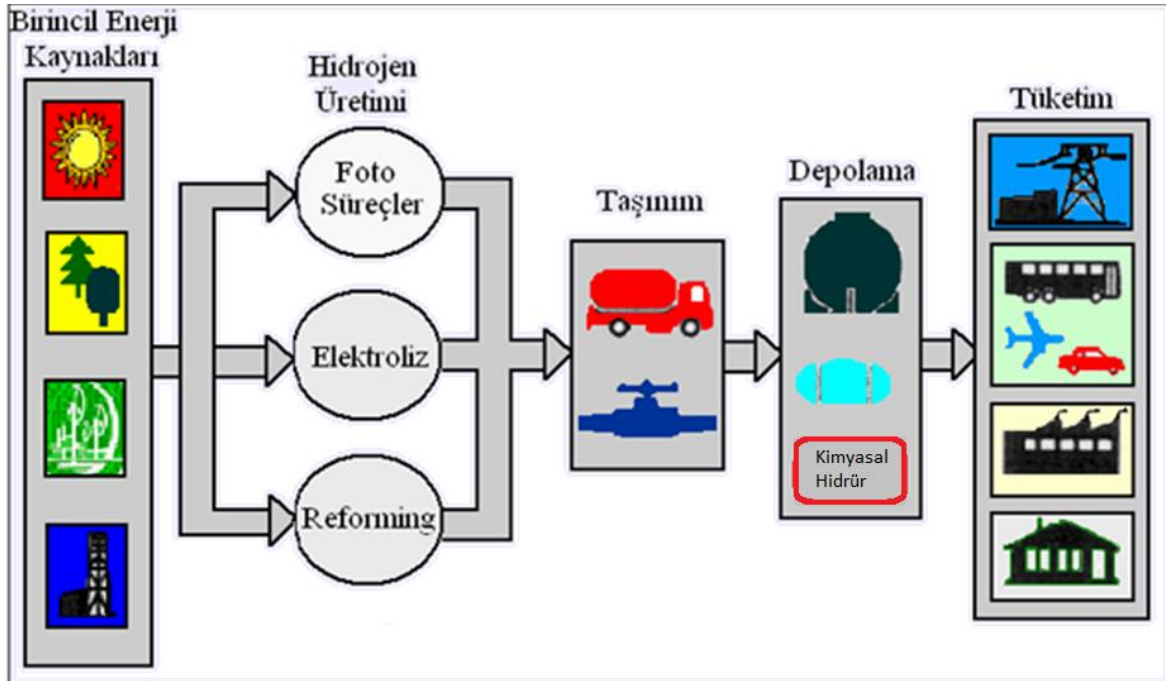
Periyodik sistemin ilk elementi olan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron bulunur. Hidrojen, evrenin kütlelerinin % 75'ni oluşturan ve evrende en çok bulunan elementtir. Yıldızların çoğunluğu plazma halinde olan hidrojenden oluşur. Dünyamızda ise elementel hidrojen olarak az bulunur. Çoğunlukla su molekülünde, canlılarda ve fosil maddelerin yapısında bulunur. Hidrojen renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafiftir. Hidrojen, yaklaşık olarak 20 K sıcaklık ve 2 bar basınçta sıvı faza geçer. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de (Usta, 2011) verilmiştir.

Çizelge 2.1. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül kütlesi	2,016 kg/kmol
Yoğunluğu	0,0838 kg/m ³
Üst ısı değeri (kütlesel)	141,9 MJ/kg
Alt ısı değeri (kütlesel)	119,9 MJ/kg
Kaynama sıcaklığı	20,3 K
Sıvı yoğunluğu	70,8 kg/m ³
Kritik noktadaki sıcaklık	32,94 K
Kritik noktadaki basınç	12,84 bar
Kritik noktadaki yoğunluk	31,40 kg/m ³
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	858 K
Havada tutuşma limitleri	4-75 (hacimsel %)
Havadaki alev sıcaklığı	2045 K
Difüzyon katsayısı	0,61 cm ² /s
Özgül ısı (Cp)	14,89 kJ/kg.K

2.1.1. Hidrojen enerji sistemi

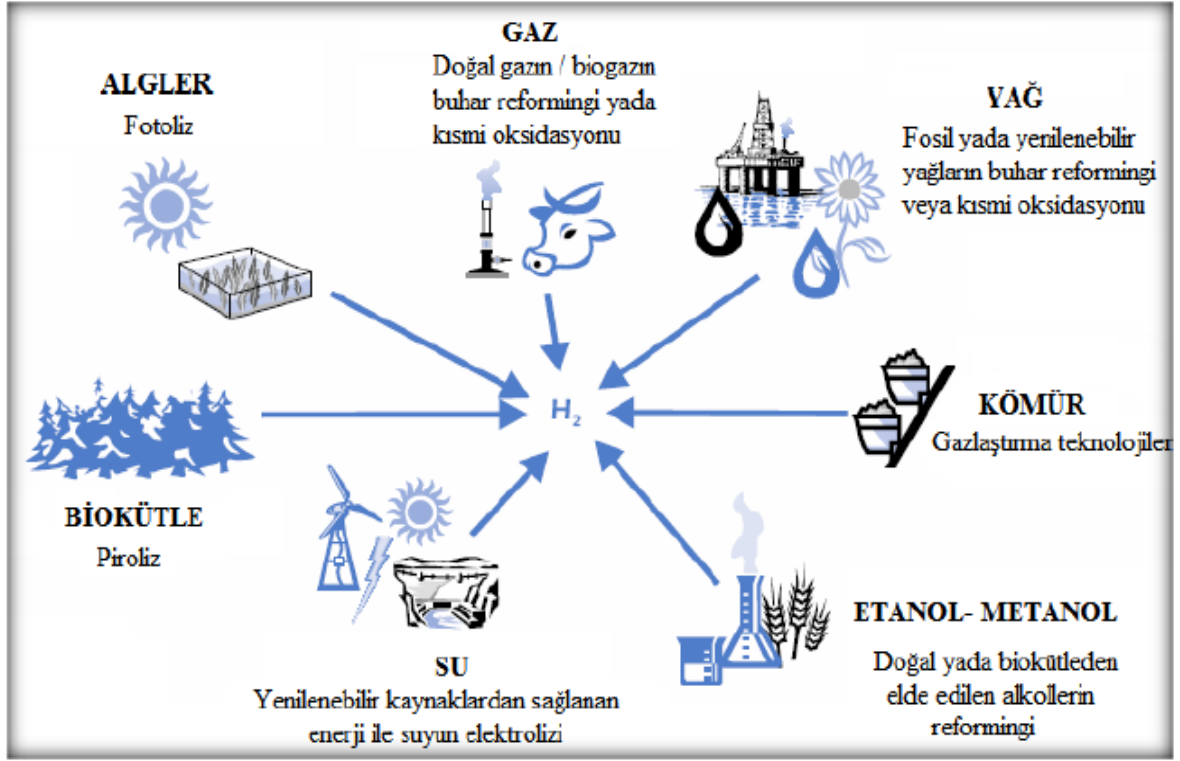
Hidrojen enerji sistemi; hidrojenin üretilmesi, taşınması, depolanması ve tüketimi aşamalarından oluşmaktadır. Hidrojen birincil enerji kaynaklarından üretildikten sonra enerji taşıyıcı olarak öncelikle boru hatlarıyla, tanker ya da gemiyle taşınmaktadır (Şekil 2.1). Gaz/sıvı olarak tanklarda ya da kimyasal olarak hidrürlerde depolanan hidrojen, enerji tüketimi sektörlerinde kullanılmaktadır (Momirlan, 2005).



Şekil 2.1. Hidrojen enerji sistemi

2.1.2. Hidrojen üretimi

Hidrojen birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilen bir yakıttır. Hidrojen üretiminde birçok enerji kaynağı kullanılabilir. Örneğin; petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil yakıtlardan üretilbildiği gibi, yenilebilir enerji kaynaklarından su ve biyokütleden de elde edilebilir. Hidrojen üretiminde; kimyasal, biyolojik, elektrolitik, fotokatalitik ve termo-kimyasal prosesleri içeren çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Hidrojen, enerji kaynağından öte, bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir (Dincer, 2002). Günümüzde hidrojen üretimine yönelik kullanılan kaynak ve prosesler Şekil 2.2 de görülmekte olup bunların %40'ı doğal gazdan, %30'u ağır yağlar ve naftadan, %18'i kömürden, %4'ü elektrolizden ve yaklaşık %1'i biyokütleden üretilmektedir (Genç, 2009).



Şekil 2.2. Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler

Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Kömürden hidrojen üretiminde en çok tercih edilen yöntem gazlaştırma ve buharla yeniden oluşturma (reforming) prosesleridir. Bu proseste karbonun, karbon monoksit ve hidrojene dönüştüğü reaksiyon Eş. (2.1) ve Eş. (2.2)'de görüldüğü gibidir (Kılınç, 2008).



Kömürden hidrojen üretimi, ticari olarak gelişmiş olmasına rağmen, doğalgazdan hidrojen üretimi prosesinden daha karmaşık yapıdadır. Üretilen hidrojenin maliyeti de doğalgaz proseslerine göre daha fazladır. Bu dezavantajlara rağmen kömür, dünyanın birçok bölgesinde bol miktarda bulunduğu için enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edilmektedir (Nuralın, 2008).

Günümüzde petrol ve doğalgazdan hidrojen üretimi; buharla yeniden oluşturma, kısmi oksidasyon ve ototermal reformasyon prosesleri vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Hidrojen üretim metotları içerisinde başlıca ve yaygın olarak kullanılan buharla yeniden oluşturma uygulamasıdır. Bu metot hidrokarbonlardan yakıt olarak genelde nafta, doğalgaz ve diğer hafif hidrokarbonlara uygulanır. Hidrojen üretim verimi yüksektir. Hidrojen üretiminde en çok kullanılan ikinci üretim metodu olan kısmi oksidasyon teknolojisi olup genellikle ağır yağlar, petrol kalıntıları ve asfalt gibi ağır hidrokarbon yakıtlar üzerine uygulanabilen bir yöntemdir. Katalitik kısmi oksidasyonun en önemli avantajı ise bu metodun her çeşit hidrokarbon beslemesi ile çalışabilen bir proses olmasıdır. Ototermal reformasyon, buharla yeniden oluşturma ile kısmi oksidasyonun bileşimidir. Hem kömür hem petrol hem de doğal gaz gibi yakıtlardan üretilen hidrojen zengin gazlarının saflaştırılması gerekir ve bu gereklilik de tesis ve üretim maliyetini artırırken, toplam verimliliği azaltır (Şimşek, 2013; Şenaktaş, 2005).

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi

Doğru akım kullanılan bir sistemde hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine *elektroliz* olarak adlanmaktadır. Dünya hidrojen üretiminin %20 sini oluşturan bu yöntemle yüksek saflıkta hidrojen elde edilir. Hidrojen üretimi için en basit ve temiz yöntem olarak bilinmektedir. Su elektroliz edildiğinde gaz fazında katottan hidrojen ve anottan oksijene ayrışır (Usta, 2011). Yüksek saflıkta hidrojen üretimini sağlayan bu yöntemde üretim metodu olarak suyun doğru akım ile bileşenlerine ayrılmasında saf suyun iletkenliğinin çok düşük olması nedeni ile elektrolitik ortam sağlaması amacıyla KOH, NaOH gibi kimyasallar ilave olarak kullanılır (İzgi, 2006; Şenaktaş, 2005).

Elektroliz işlemi kendi halinde yavaş gerçekleşir. Hızlandırmak için daha yüksek gerilimlerde sistem çalıştırılır. Bu prosesin en büyük sınırlayıcısı elektrik maliyetidir. Elektroliz yöntemi gelişmiş ülkelerde hidrojen üretimi için nükleer enerji santrallerinde bulunan tesislerde gerçekleştirilmektedir (Nuralın, 2008).

Biyokütleden hidrojen üretimi

Biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemelerin genel adıdır. Odun, saman, tarım ürünleri, evsel ve hayvansal atıklar

biyokütleyle örnek verilebilir. Biyokütleden piroliz ve gazlaştırma ile elde edilen ürünlerden hidrojen elde edilebilir. Biyokütledeki hidrojen yaklaşık kütlece % 6 - 6,5 kadardır. Biyokütle en çok bulunan yenilebilir enerji kaynaklarından birisidir.

Piroliz işleminde 650- 800 K sıcaklıkta 0,1- 0,5 MPa basınçta havasız ortamda biyokütle ısıtılarak sıvı yağ, kömür ve gaz bileşiklere dönüşür. Hızlı ve yavaş piroliz olarak ikiye ayrılır. Ürünlerde ağırlıklı olarak kömür olduğu durumda hidrojen üretimi için özellikle hızlı piroliz tercih edilir. Yüksek sıcaklık prosesi olan hızlı piroliz işleminde biyokütle havasız ortamda hızlıca ısıtılarak buhar ardından yoğunlaştırılarak kahverengi yoğun biyoyakıtı dönüşür. Piroliz ürünleri katı, sıvı ve gaz halindedir. Gaz ürünlerinde; H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ve biyokütlenin yapısına bağlı olarak diğer gazlar bulunur (Ni ve diğerleri, 2006; Kan ve diğerleri, 2001)

Biyokütlenin gazlaştırma işleminde ise yüksek sıcaklıkta (1000 K üstü) gerçekleştirilir ve çoğunlukla biyokütle kısmi oksidasyon ile birlikte yürütülür. Reaksiyon ürünleri karbon, H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 gibi katı ve gazlardır. Gazlaştırmanın pirolizden farkı reaksiyon ortamında oksijen varlığıdır. Her iki prosesten çıkan gazlar buharla yeniden yapılandırarak hidrojen verimi artırılabilir (Demirbaş, 2002; Chua ve diğerleri, 2001).

2.1.3. Hidrojenin taşınması

Hidrojen taşınmasındaki en büyük zorluk hidrojenin düşük yoğunluklu olmasından kaynaklanan yüksek difüzyon hızına sahip olmasıdır. Bu eşsiz özellik üreticiden tüketiciye taşınırken her bir aşamasında maliyet ve güvenlik engeli çıkmaktadır. Hidrojenin taşınmasında en kritik durum budur. Hidrojen basınçlı gaz, kriyojenik sıvı ya da metalik alaşım matriks veya metal hidrür gibi malzemelerde adsorplanarak taşınabilmektedir (National Research Council, 2004).

Doğal gaz için kurulan yer altı boru dağıtım ağının ileride çok az bir değişikliklerle hidrojen içinde kullanılması olanaklıdır. Hidrojenin boru ile taşınmasına, Texas da petrol endüstrisi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi ile Almanya da Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve bu gün 15 atmosfer basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204 km'lik boru hatları örnek olarak gösterilebilir (www.eie.gov.tr, 2016).

2.1.4. Hidrojenin depolanması

Hidrojenin depolanabilir olması en önemli özelliklerinden birisidir. Gerek sabit, gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir şekilde depolanabilmesi gereklidir. Hidrojen sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür bileşikleri şeklinde depolanabilmektedir (Nuralın, 2008).

Pratik uygulamalar esas alındığında hidrojen depolamada amaçlanan özellikler belirlidir. Bu özellikler;

- 1) Olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- 2) Olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı
- 3) Zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolum sayısı

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve A.B.D. Enerji Bakanlığı hidrojenle çalışan otomotiv uygulamaları için hedef değerleri kapasite değeri; kütlece % 6' dan fazla olması, hidrojen geri bırakma sıcaklığı; 150 °C' nin altında ve kullanım ömrü ise 1000 dolumdan fazla olarak tespit etmişlerdir (Schulz ve diğerleri, 1999).

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanması

Hidrojen konusunda en bilinen depolama yöntemi, gaz olarak basınçlı tanklarda depolamaktır. Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolandığında, hidrojenin düşük yoğunluklu olmasından dolayı hacimsel enerji yoğunluğu düşüktür. Ayrıca yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmaktadır (Kılınç, 2008).

Sıkıştırılmış gaz olarak depolamada tankın ağırlığına ve tankın tipine bağlı olarak kütlece % 1 ile 7 arasında hidrojen depolanmaktadır. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için, yakıtın enerji içeriğinin yaklaşık % 20 'si harcanmaktadır (Dinçer, 2002).

Hidrojenin kriyojenik sıvı olarak depolanması

Hidrojen yaklaşık 20 K ve 2 bar basınç altında sıvılaşmaktadır. Bu düşük sıcaklık için süper izoleli çift cidarlı tasarlanmış kaplar ile depolama yapılmaktadır (Usta, 2011). Tank ve izolasyon dahil toplam ağırlığın en fazla %16'sı kadar hidrojen depolanabilir. Sıvılaştırma için yakıt enerji içeriğinin %40'ı kadarı harcanmaktadır (Dinçer, 2002).

Kriyojenik sıvı depolama, basınçlı gaz halde depolama ile karşılaştırıldığında daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Günümüzde birçok yerde kriyojenik sıvı hidrojen dolum istasyonları bulunmaktadır. Bunun yanında, maliyetin ön planda tutulmadığı uzay uygulamalarında (NASA) ve otomobillerde de (BMW) hidrojen depolamada bu yöntem kullanılmaktadır (Gaşan, 2006).

Nanotüplerde Depolama

Hidrojenin depolama malzemelerinden birisi karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler, uzunluğu çapının 100 milyon katı olan, karbon atomlarının yan yana dizilmesiyle oluşan, sadece birkaç nanometre çapındaki silindirik yapılardır. Karbon nanotüpler tek katmanlı veya çok katmanlı olabilirler (Kamiloğlu, 2011).

Hidrojen, karbon nanotüplerde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde depolanabilmektedir. Fiziksel depolamada Van der Waals bağ etkileşimi mevcuttur. Nanotüpe depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kimyasal depolama kovalent bağların oluşumu ile hidrojen depolanabilir. Kimyasal depolanan hidrojen ancak yüksek sıcaklıkta geri alınabilir. Bu yüzden karbon nanotüpün faydalı hidrojen kapasitesinin dışında tutulur (Atkinson ve diğerleri, 2001).

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine/katkısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Darkrim ve diğerleri, 2002). Tek duvarlı karbon nanotüpler için geri dönüşümlü olarak hidrojen depolama kapasitesi ağırlıkça yüzde 1 olarak belirlenmiştir (Şenaktaş, 2005).

Hidrojenin metal hidrürlerde depolanması

Hidrojen, kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Metal hidrür sistemleri güvenilir ve az yer kaplar; ancak ağır ve pahalıdır. Araştırma safhasında olan bu uygulamalarda ağırlıkça %5 - %8 hidrojen depolanabilmektedir. Hidrojenin metal hidrürlerden salınımı için enerji harcanır. Bu enerji hidrojenin sıkıştırılmış gaz veya kriyojenik sıvı halde depolama için gerekli olan enerjiden daha azdır (Dinçer, 2002). En çok kullanılan metaller Demir, Magnezyum, Nikel, Manganez ve Titanyumdur (Nuralın, 2008).

Son zamanlarda bor ya da azot içerikli kimyasal hidrürler, mükemmel bir hidrojen depolama malzemesi olarak büyük ilgi çekmektedir. Bu malzemeler yanmama, kolay taşınabilme, çevreyi kirletmeme ve farklı formlara dönüştürülebilen yüksek miktarda enerji verimine sahip olma gibi özellikleri nedeniyle en iyi hidrojen depolama maddeleridir (Şimşek, 2013; Usta, 2011). En çok araştırılan metal bor hidrürler NaBH_4 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, H_3BNH_3 , LiBH_4 , NaAlBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 'dir (Lim ve diğerleri, 2010; Fakihoğlu, 2004).

2.2. Sodyum Borhidrür (NaBH_4)

Sodyum borhidrür (NaBH_4 , SBH), atmosfer koşullarında kübik yapıda, beyaz renkli kristal yapıda, molekül kütlesi 37,84 g/mol olan ve polar çözücülerde çözünebilen bir maddedir. Saf sodyum borhidrürün yoğunluğu 1.07 g/cm^3 , erime noktası 400°C 'dir.

Sodyum borhidrür ilk olarak 1942'de H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoeckstra ve L.R. Rapp tarafından bulunmuştur (Adams, 1964). SBH' nin enerji taşıyıcısı ve hidrojen taşıyıcısı olarak yapılan çalışmalar üç döneme ayrılabilir (Şekil 2.3):

- keşfini takip eden parlak 20 yıllık dönem,
- daha durgun 30 yıllık dönem,
- enerji araştırmalarının yoğunlaştığı ve prototiplerin geliştirildiği mevcut dönem.



Şekil 2.3 NaBH₄'ün geçmişinin dönemleri (Demirci, 2009)

NaBH₄'ün keşfini takip eden yirmi yıl boyunca bu alanda birçok araştırma yapılmıştır. Daha sonra SBH'nin indirgeyici bir madde olarak kullanımı ön plana çıkmış ve enerji/hidrojen taşıyıcı olarak araştırmaları neredeyse durma aşamasına gelmiştir. Bu dönemde ortaya çıkan petrol krizi bugün yaşanan enerji krizinin bir anlamda başlangıcı olmuştur. Bilim insanları fosil yakıtlara alternatif olabilecek enerji kaynakları arayışına yönelmişlerdir. Bunun bir sonucu olarak 1990'ların sonlarında, SBH yeniden bilim insanlarının dikkatini çekmiş ve bu konudaki araştırmalar günümüze kadar yoğun bir şekilde çalışılan 3. dönemin başlangıcı olmuştur (Demirci ve Miele, 2008).

Sodyum borhidrür, yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, reaksiyonu sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlı durumdadır. Sodyum borhidrür, gelecek yıllarda hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının yaygınlaşması ile birlikte enerji alanında önemli bir ürün haline gelecektir. Hidrojeni depolama özelliğinin yanı sıra, yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir (Efe ve Yiğiterol, 2016).

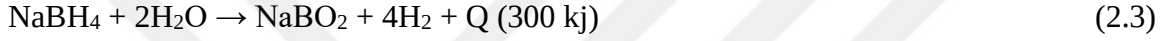
2.2.1. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi

Sodyum borhidrürün hidrojen kapasitesi kütleye % 10,8'dir (Kim ve diğerleri, 2004). Literatürde genel olarak SBH'dan hidrojen üretimi için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır:

- Yüksek sıcaklıkta termal dehidrojenasyon (termoliz),
- Katalitik hidroliz
- Buharla hidroliz
- Metanoliz

NaBH_4 500 °C'nin üstünde termoliz metoduyla hidrojen salınımı gerçekleşir. Bu teknikte gerçekleşen reaksiyonlar çok komplekstir ve NaH , $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, B_2H_6 gazı gibi birçok ara faz ürünleri içerir (Mao ve Gregory, 2015). Yapıdan bütün hidrojeni almak için (550 °C –700 °C ve 30 – 150 bar) çok zor şartlar gereklidir. Dolayısıyla bu yöntemle hidrojen üretimi çok elverişli değildir (Urgani ve diğerleri, 2008).

Literatürde en çok kullanılan yöntem olan katalitik hidroliz yönteminde; NaBH_4 suyla reaksiyonundan hem kendi hem suyun hidrojenlerinin de ayrılmasıyla toplam 4 mol H_2 gazı elde edilir. (Eş 2.3). SBH çözeltisi hem H_2 taşıyıcısı hem de depolayıcısıdır (Akın ve diğerleri, 2008).

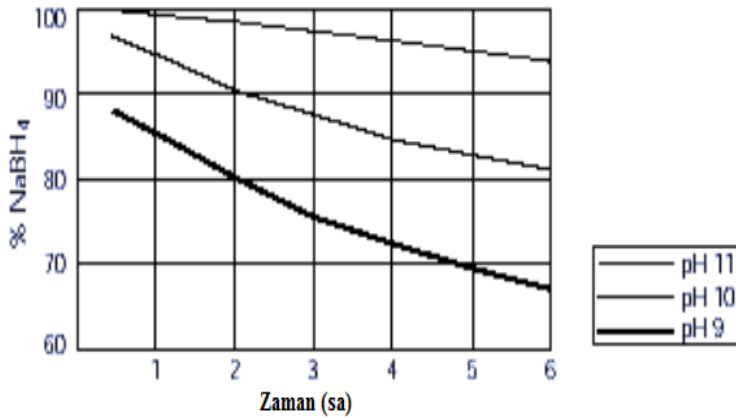


SBH'nin hidroliz reaksiyonu düşük sıcaklıklarda katalizör kullanmak kaydıyla katalitik olarak ya da sıcaklık ve pH'ın etkisini kullanarak katalizörsüz olarak gerçekleştirilebilir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda hidrojenle birlikte sodyum metaborat oluşur. Sodyum metaborat tekrar sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.

Katalitik hidrolizin avantajı oda sıcaklığı civarında gerçekleşmesi, sodyum borhidrürün yaklaşık kütlece % 6'sının hidrojene dönüştürülebilmesi ve kontrollü bir şekilde hidrojen salınımının gerçekleştirilebilmesidir (Matsunaga ve diğerleri, 2008). Bu metodu sınırlayan ve en önemli dezavantajı; hidroliz ürünlerinden sodyum metaboratın katalizör yüzeyini kaplaması ve aktif merkezlerin deaktivasyonunun gerçekleşmesidir. Sonuç olarak reaksiyon kontrolünün yitirilmesine neden olmaktadır (Akdim ve diğerleri, 2011; Kojima ve diğerleri, 2002). Diğer bir dezavantaj da nispeten pahalı katalizörlerin (Pt, Ru, Pd gibi) kullanılmasıdır.

NaBH_4 'ün raf ömrünü arttırmak ve hidrolizde ani hidrojen salınımını önlemek için kuvvetli bir alkali çözeltisi şeklinde tutulması gereklidir. Çözeltiye NaOH ilavesiyle çözelti pH'ı genellikle 14'e çıkartılır. Oda sıcaklığında ve pH 14'te SBH çözeltinin yarılanma süresi 430 gün gibi çok uzun bir süredir ve H_2 salınımı ihmal edilebilir (Amendola, 2000a; Usta, 2010). Su ve NaOH ilavesiyle sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça % 20 – 35 arasında olabilmektedir. Dolayısıyla sistemin ağırlıkça % 4,4 – 7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir (Amendola ve diğerleri, 2000).

Sulu çözeltideki sodyum borhidrür derişimi arttıkça çözeltinin kararlılığı artar; bir saatte 24 °C’ de 0,01 M çözeltisi (pH = 9,56) % 15 bozunurken, 0,1 M çözeltisi (pH = 10,05) sadece % 5 oranında bozunmaktadır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. 1 molar sodyum borhidrür sulu çözeltisinin kararlılığının pH ile değişimi (Hydrifin, 2005)

SBH’ nin hidrojen üretim yöntemlerinden birisi de metanoliz yöntemidir. SBH metanol ile reaksiyonu (metanoliz) Eş. 2.4’de gösterilmiştir.



Metanoliz reaksiyonu yüksek verimli ama oldukça yavaş gerçekleşmektedir. Çeşitli katkılarla, asit ilavesi gibi, reaksiyon hızını artırmaya yönelik çalışmalar sürdürülmektedir (Demirci ve Miele, 2008; Davis ve Gottbrath, 1962).

SBH’nin buharla hidroliz yönteminde katalizör kullanmadan sadece sıcaklığın etkisiyle yüksek verimli, % 100’e yakın ve kısa sürede hidrojen üretimi mümkündür. Reaksiyon mekanizması Eş.2.5’te verilmiştir.



Literatürde bu yöntemle ilgili çalışmalarda genel olarak reaktör sıcaklığı 110 °C ile 150 °C arasında olup, katı SBH’nin üzerine su buharı göndererek hidroliz gerçekleşir. Bu yöntemin avantajları;

- doygun buhar sıcaklık seviyelerinde reaksiyonun gerçekleşmesi,
- yüksek verimle hidrojen üretimi,
- reaksiyon süresinin kısa olması,
- katı besleme olduğu için SBH'nin sudaki çözünürlük kısıtlamasının olmaması,
- reaksiyon ürünleri hidrojen ve sodyum metaborat olduğundan ürün geri dönüşümünün mümkün olması

sayılabilir (Marrero-Alfonso ve diğerleri, 2007; Aiello ve diğerleri, 1999; Beaird ve diğerleri, 2010).

Katı beslemeli buhar hidroliz sisteminin tek dezavantajı pilot uygulamalarda katı SBH'nin reaktöre/motora besleme işleminin zor olduğudur. Bu tez çalışmasında sodyum borhidrür çözeltisinin saf, NaOH ilaveli ve NaOH-HCl çözeltisi ilaveli buharla dehidrojenasyonu incelenmiştir. Reaksiyon mekanizması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Asidik ortamda SBH'nin dehidrojenasyon ürününün yapısını belirlemek için XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır.

2.2.2. Sodyum borhidrürün buhar ve asidik hidrolizi ile ilgili literatür taraması

Alfonso ve diğerleri (2007), yaptıkları çalışmada buharla sodyum borhidrür hidrolizini gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla tübüler reaktördeki katı sodyum borhidrür üzerinden buhar geçirmişler ve reaktör çıkışındaki hidrojen miktarını ölçmüşlerdir. 110°C ve 140°C aralığında çalışmış ve aktifleştirici olarak asetik asit ve metanol kullanmışlardır. Çalışmalarında suyun sınırlayıcı bileşen olduğu ve reaksiyonun ani olduğu varsayımları yapılmıştır. SBH'nin buharla hidroliz verimi 110°C'de %89, 140°C'de %72 olarak bulunmuştur. Hidroliz reaksiyon mekanizması olarak suyun önce SBH tarafından absorplandığı sonrasında hidrolizin gerçekleştiği şeklinde yorumlamışlardır. Sıcaklık arttıkça suyun SBH'a absorplanması az olacağı için hidroliz veriminin de düşük çıkmakta olduğunu belirtmişlerdir. 110°C'de SBH hidrolizinde 0,01 mol metanol ilave edildiğinde dehidrojenasyon verimi %89 iken aynı sıcaklıkta 0,01 mol asetik asit ilave edildiğinde dehidrojenasyon verimi %98 çıkmıştır. Bu çalışma neticesine asidik ortamda dehidrojenasyon veriminin yüksek olduğunu vurgulamışlardır.

Alfonso ve diğerleri (2007), yaptıkları çalışmada buharla sodyum borhidrür hidrolizinde su miktarını değiştirerek sodyum metaborattaki rolünü araştırmışlardır. Kimyasal hidrürlerin hidrolizinden elde edilebilen gravimetrik ve hacimsel enerji yoğunlukları, proses için gerekli olan su miktarına büyük ölçüde bağlıdır. Bu durumu sodyum borhidrürün buhar hidroliz için araştırmışlardır. Ayrıca ticari olan $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ termal stabilitelerini araştırmışlardır. TGA 'da standart dihidrat metaborat 100 °C kadar kararlı olmakla beraber, 350 °C'ye kadar üç basamakta yapısındaki tüm kristal suyunu bırakmıştır. $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ise 40 °C'den itibaren sürekli olarak bozunmaya başlamasına karşın 400 °C'nin üzerinde yapısındaki kristal suyun hepsini bırakmıştır.

Aiello ve diğerleri (1999), elle taşınabilir yakıt hücrelerinde H_2 üretmek için bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Katı SBH'ın buharla hidrolizinde hiçbir katalizöre ihtiyaç duyulmadan hidrojen üretilebileceğini vurgulamışlardır. Yarı kesikli izotermal reaktör sistemi kullanmışlardır. SBH'ın hidroliz deneylerini 110 °C, 135 °C ve 140 °C sıcaklıklarda yürütülmüştür. Reaksiyon ürünü gaz kromatografisinde analiz ettiklerinde hidrojen ve su buharı tespit etmişlerdir. 110 °C, 135 ve 140 °C 'deki dehidrojenasyon verimleri sırasıyla %99, % 82 ve %42 olarak bulmuşlardır. Hidrojen verimi kuvvetli şekilde sıcaklığa bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Beaird ve diğerleri (2010), NaBH_4 'ün buharla hidrolizini 110 °C'de %40 bağıl nem altındaki nemliklerde taşıyıcı gaz olarak N_2 kullanılarak cam bir reaktör üzerine baroskop kamerası yerleştirerek görsel teknikle incelemişler. % 19 - % 40 bağıl nem aralığında yürüttükleri çalışmalarda hidroliz reaksiyonunun %21,7 nem değerinin üzerinde başlamadığını tespit etmişlerdir. Çalışmada katı SBH'ın düşük nem değerinde önce nemi adsorpladığı daha sonra doygun (viskos) sıvı faza geçtiği ve tamamının sıvı faza geçmesinden sonra hidroliz reaksiyonunun köpürme şeklinde başladığını gözlemlemişlerdir. 110 °C sıcaklıkta H_2 çıkışının 22 dakikada sonlandığını, %90 dönüşüme %32 nem ile ulaşılabildiğini rapor etmişlerdir. Reaksiyon süresinde köpürme ile oluşan metaboratın reaktör duvarlarına ince film şeklinde kaplandığını da gözlemlemişlerdir.

Akdim ve diğerleri (2009), asetik asitle hidroklorik asidin SBH'nin dehidrojenasyon etkisini incelemişlerdir. SBH reaktöre eklenmiş ardından asit çözeltisi reaktöre enjekte edilmiştir. Reaktör sıcaklığı 20 - 80°C arasında çalışılmıştır. HCl çözeltisi ile yapılan deney CH_3COOH çözeltisi deneye göre daha kısa sürede bitmiştir. Hidroklorik asit/SBH mol oranı 1 ve 2 olan

tüm sıcaklıklarda hidrojen üretim verimi %100 olarak gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Asetik asit/SBH mol oranı 2 olan tüm sıcaklıklarda da dehidrojenasyon veriminin %100 olduğu görülmüştür.

Javed ve Subramanian (2008), yarı kesikli reaktör sisteminde SBH'nin asit çözeltisiyle hidrolizinin fizikokimyasal parametrelerin hidrojen üretimindeki etkisini incelemişlerdir. İçi teflon olan reaktörde gerçekleşen deneylerde; sıcaklığın (0-60 °C), asit konsantrasyonunun, SBH miktarının ve akış hızının hidrojen üretimindeki etkisi araştırılmıştır. Tasarlanan sistemde en verimli koşullar 60°C' de 2 mg (0.053 mM) SBH ve akış hızı 1 µL/dk olan 6 N HCl çözeltisiyle teorik hidrojenin % 80'i üretilmiştir. Hidroliz yan ürünlerinin sodyum metaborat ve NaCl olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmanın kritik önemlerinden birisi yan ürünlerin bileşiminde asit/SBH/H₂O oranlarının etkili olduğu vurgulanmıştır. Karakterizasyon işlemlerini XRD ve SEM' de yapmışlardır.

Prosini ve Gislou (2006), yakıt hücresine hidrojen sağlamak için bir prototip reaktör yapmışlardır. Cihaz oda sıcaklığında ve basınçlı ortamda (8 bara kadar) katı NaBH₄ ve hidroklorik asit çözeltisinin kimyasal reaksiyonu ile hidrojen üretilmektedir. Sistemden asit çözeltisi uzaklaştığında reaksiyon durmaktadır. Yapılan deneylerin sonucunda HCl/H₂O oranı 1,6/1(ml/ml) olarak bulunmuştur. Sistemin hidrojen kapasitesi kütlece % 2,5 olup, teorik hidrojen üretiminin % 92'si kadar hidrojen üretilmiştir.

Murugesan ve diğerleri (2009), küçük ölçekli taşınabilir uygulamalar için heterojen kimyasal sistem kullanarak hidrojen üretimi çalışmışlardır. Hidrojen üretimi katı SBH ile hidroklorik asit çözeltisi reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. 5 mm³ hacimli reaktörün yatay ve düşey konumlu iken hidrojen üretimine etkisi tartışılmıştır. SBH hidrolizinde çeşitli mineral ve organik zayıf asitler kullanarak hidrojen verimine etkisi incelenmiştir. Maksimum hidrojen üretim verimi düşey konumdaki reaktörde 3M HCl çözeltisinde %97 olarak bulunmuştur. Formik asit 12 M konsantrasyonda %87 hidrojen üretim verimiyle ölçmüşlerdir. Reaksiyon ürünlerinin karakterizasyonu SEM ve XRD' de yapılmıştır.

Liu ve diğerleri (2011) NaBH₄'ün buhar ile hidrolizinde yüksek sıcaklıkta (150, 180 ve 200 °C) ve basınçta (30 psi) reaksiyon verimini etkileyen parametreleri incelemişlerdir. Yarı kesikli iki bölmeli teflon reaktör tasarlanmıştır. Reaktörün içteki bölmeye katı NaBH₄ ilave edilip, dıştaki bölmeye ise su konulmuştur. Karakterizasyon işlemlerinde TGA, XRD ve ¹¹B

NMR analizleri yapılmıştır. NaBH_4 'ün dönüşümünü artırmak için düşük sıcaklık ya da beslenen su miktarının artırılması sonucuna ulaşmışlardır.

Davis ve Matthews (2011) eğik döner silindir reaktörde sodyum borhidrür ile su buharının hidrolizinden hidrojen üretmişlerdir. Reaksiyon koşulları 100-150 °C sıcaklık aralığında ve % 20-50 bağıl nem oranında çalışmışlardır. Ard adra iki reaktörden oluşan sistemde birinci reaktörde NaBH_4 buharla hidrolizi gerçekleştirilir. Birinci reaktörden çıkan katı üründe reaksiyona girmemiş NaBH_4 ve hidratlanmış NaBO_2 bulunmaktadır. İkinci reaktöre bu karışım gönderilmiştir. Burada yine sisteme buhar yüklenerek hidroliz işlemi gerçekleşir. Hidrojen üretiminde % 20 nem ve 100 °C' de maksimum verime (%99) ulaşmışlardır.

Amendola ve diğerleri (2000) IRA-400 anyon iyon değiştirici reçine destekli Ru katalizörünü kullanarak bazik SBH çözeltisinin katalitik hidroliz deneylerini yürütmüşlerdir. NaOH ve SBH konsantrasyonunun ve sıcaklığın hidrojen üretim hızındaki etkisini incelemişlerdir. 25 °C'de ağırlıkça % 1, 5 ve 10 NaOH ve % 1 SBH içeren 30 ml SBH çözeltisinin kütlece % 5 Ru içeren IRA-400 anyon iyon değiştirici reçine ile katalitik hidroliz deneyi gerçekleştirilmiştir. SBH çözeltisinin NaOH konsantrasyonu azaldıkça hidroliz reaksiyonu hızının arttığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedenini şöyle açıklamışlar; ortamda bulunan serbest OH^- iyonları su ile kompleks yapmaktadır. Hidroliz için gerekli olan su miktarı az olduğu için reaksiyon hızı düşmektedir. Ayrıca sodyum metaboratın farklı konsantrasyondaki NaOH çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemişlerdir. NaOH derişimi arttıkça sodyum metaboratın çözünürlüğünün azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu durumda hidrojen üretiminin düşmesinde etkili olduğunu vurgulamışlardır.

Hua ve diğerleri (2003) hazırladıkları nikel borid katalizörünü (Ni_xB) bazik NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizinde denemişlerdir. Değişken parametre olarak sıcaklık ve NaOH konsantrasyonunu seçmişlerdir. Oda sıcaklığında (25°C) 0,1 g katalizörün kullanıldığı w/w %0, %10 ve %20 NaOH konsantrasyonlarında olan 20 ml NaBH_4 çözeltisinin (kütlece %1,5) hidrolizi gerçekleştirilmiştir. NaOH konsantrasyonu arttıkça hidroliz reaksiyonunun süresinin arttığını gözlemlemişlerdir. Hidroliz reaksiyon prosesinde su stokiyometrik olarak tüketilmektedir. NaOH miktarının artması suyun miktarının azalmasından dolayı reaksiyon süresi uzamaktadır. Bu durum işlevsel hidrojen üretim verimini de düşürmektedir. Ağırlıkça % 0, % 10 ve % 20 NaOH içeren SBH çözeltilerinin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla ağırlıkça % 7,1, % 6,75 ve % 6 olarak bulmuşlardır.

Ye ve diğerleri (2007) γ - Al_2O_3 destekli Co katalizörünü bazik NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizinde test etmişlerdir. 303 K'de farklı NaBH_4 (kütlece % 1-25) ve NaOH (kütlece % 1-15) konsantrasyonlarında hidroliz deneyleri yürütülmüştür. Ağırlıkça %5 SBH ve %1, 5, 10 ve 15 NaOH çözeltisinin 50 mg katalizör kullanarak hidroliz deneyleri yapılmıştır. Hidroliz reaksiyonu boyunca reaksiyon hızında dalgalanma gözlenmiştir. NaOH konsantrasyonu azaldıkça reaksiyon hızı artmıştır. En verimli olan ağırlıkça %5 SBH ve ağırlıkça % 5 NaOH içeren çözeltinin hidroliz verimi % 85 olarak bulunmuştur. Reaksiyon mekanizması için daha çok araştırma yapılmasının gerektiği vurgulanmıştır.

Ingersoll ve diğerleri (2007) hazırladıkları Ni-Co-B katalizörünü bazik NaBH_4 çözeltisinin katalitik hidrolizinde test etmişlerdir. Alkali SBH çözeltisinin Ni-Co-B katalizörüyle hidrolizinde NaOH ve SBH konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerin hidrojen üretimine etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça % 1, 5, 8, 10, 15, 20 ve 25 NaOH ve 0,16 g SBH içeren 5 ml bazik SBH çözeltisini 0,1 g katalizör kullanarak 28°C'de katalitik hidroliz gerçekleştirilmiştir. %15 NaOH içeren SBH çözeltisinin hidrojen üretimi en yüksek ve bu derişimin altında ve üstünde katalizörden kaynaklı anormallik gözlemlenmiştir. Bunun sebebini ise Ni-Co karışımı katalizörler OH^- iyonlarıyla etkileşime girmesiyle açıklamışlardır. Yüksek konsantrasyondaki NaOH içeren SBH çözeltilerin hidroliz reaksiyonunda sodyum metaboratın sudaki çözünürlüğünün düşük olması ve suyun aktifliğinin az olmasından dolayı hidrojen üretim verimi düşük çıktığını vurgulamışlardır.

Walter ve diğerleri (2008), Ni_3B , Co_3B ve Ru katalizörlerinin 60 °C'de bazik SBH çözeltisinin katalitik hidrolizi deneylerini yürütmüşlerdir. Değişken parametre olarak SBH derişimi (w/w %2,5 -30) ve NaOH derişimini (w/w %2,5 -30) seçmişlerdir. 60 °C'de ağırlıkça % 20 SBH ve farklı NaOH derişimlerdeki 15 ml çözeltilerin hidrolizinde 0,05 g herbir katalizör için ayrı ayrı deneyleri gerçekleştirmişlerdir. NaOH derişimi arttıkça Ru katalizörünün reaksiyon hızı düşmekte iken, borlu katalizörlerin reaksiyon hızını artırdığı belirtilmiştir. Katalizörlerin hidrojenle kuvvetli bir bağ oluşturduğu vurgulanmıştır. Hidroksil derişimi artınca bazı katalizörler (Ni_3B , Co_3B gibi) tuttıkları hidrojeni hızlı bir şekilde serbest bırakmışlardır. Bu durum hidrojen üretim hızına artış olarak yansımıştır. 60°C'de kütlece % 5 NaOH ve % 5 SBH çözeltisinin hidrolizinde maksimum hidrojen üretim hızı Ru, Co_3B ve Ni_3B katalizörleri için sırasıyla 18,6; 6 ve 1,3 L/min g katalizör olarak bulunmuştur.

2.3 Sodyum Amidoboran (NaNH_2NH_3)

Amonyak boran (AB , NH_3BH_3) ilk defa 1950'li yıllarda yüksek enerjili yakıt geliştirilmek için sentezlenmiştir. Teorik olarak, kütlece %19,6 hidrojen içerir ve molekül kütlesi (30,7 g/mol) düşüktür.

AB 'nin termal dehidrojenasyonu yüksek sıcaklıkta, yavaş reaksiyon hızında gerçekleşmekte ve termoliz sonucu hidrojenin yanında monomerik amino boran (BH_2NH_2), borazin (BHNH)₃, NH_3 ve diboran (B_2H_6) gibi bazı yan ürünler oluşmaktadır. Oluşan bu yan ürünler de yakıt hücresi uygulamalarında gereken hidrojen saflığını olumsuz yönde etkilemektedir (Diwan ve diğerleri, 2010; Basu ve diğerleri 2011; Weismiller ve diğerleri 2013). Ayrıca termal dehidrojenasyon sonucu oluşan ürünlerin geri kazanımı zor ve pahalı yöntemler gerektirmektedir (Sandra ve diğerleri, 2011).

AB 'nin katalitik hidroliz yönteminde, katalizör eşliğinde AB ve suyun reaksiyona girmesi sağlanır. AB 'nin katalitik hidrolizinde, hidrojen miktarı kütlece % 9,1 teorik verimle sınırlıdır ve akışkan yöntemlerle karşılaştırıldığında nispeten pahalı katalizörlere (Pt, Pd, Rh ve Ir gibi) ihtiyaç duymaktadır (Mohajeri ve diğerleri 2007; Chua ve diğerleri 2011).

AB 'nin dehidrojenasyonunda karşılaşılan problemlere çözüm olarak AB 'nin bir türevi olan metal amidoboran alternatif olarak düşünülmektedir. Metal amidoboranlar, alkali veya toprak alkali bir elementin, amonyak borandaki N atomuna bağlı hidrojen atomlarından birisiyle yer değiştirmesi ile oluşmaktadır. Eş. 2.6'da metal amidoboran reaksiyonu verilmiştir.

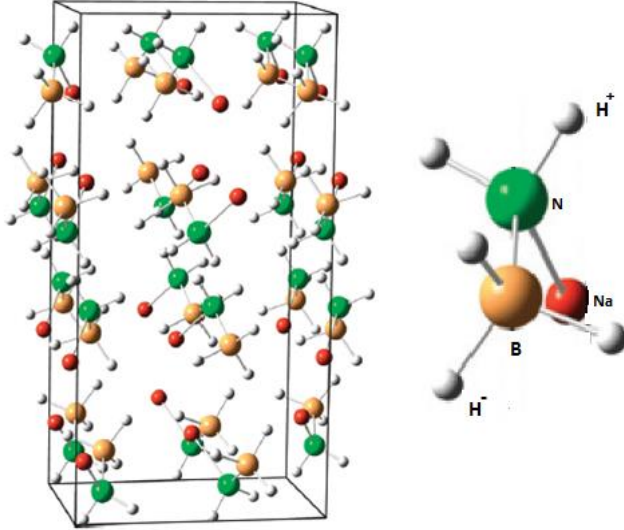


Hidrojen depolama malzemelerinde gravimetrik hidrojen yoğunluğu (%w/w) ve volumetrik hidrojen yoğunluğu dikkate alındığında metal amidoboranlar birçok malzemeye göre daha yüksek hidrojen kapasitesine sahiptir. Bu malzemelerin gravimetrik yoğunluğu kütlece % 10-15 ve hacimsel yoğunlukları 60-160 jg/m³ arasındadır (Şekil 2.5). Metal amidoboranlar hidrojen depolama malzemesi olarak güvenli ve ekonomiktir.

1. Bilyeli değirmende NaH ve AB'nin katı hal reaksiyonu Eş 2.7,
2. NaH ve AB karışımının THF çözücüsü ortamında sıvı hal reaksiyonu Eş 2.7,
3. NaNH₂ ve AB'nin THF ortamında sıvı hal reaksiyonuyla Eş 2.8 sentezlenebilir.



Sodyum amidoboran 25 °C'de katı fazda, pseudo-tetrahedral yapılı ve beyaz renkli bir maddedir (Şekil 2.6). Teorik olarak, kütlece % 9,6 hidrojen içerir ve molekül kütlesi (52,84 g/mol) düşüktür. SAB'ın dehidrojenasyonu 80 °C'de başlamaktadır.



Şekil 2.6. Sodyum amidoboranın yapısı

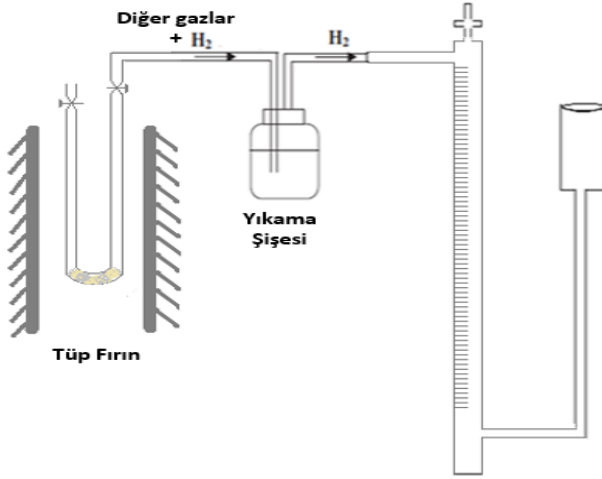
2.3.1. Sodyum amidoborandan hidrojen üretimi

Literatürde sodyum amidoborandan hidrojen üretimi için iki farklı yöntem uygulanmıştır:

- Termal Dehidrojenasyon (Termoliz)
- Hidroliz ile Dehidrojenasyon

Termal Dehidrojenasyon (Termoliz)

Katı MNH_2BH_3 veya diğer yakıtların sıcaklık etkisiyle parçalanması olayı termoliz olarak adlandırılır. Tipik bir örnek olarak sodyum amidoboranı ısıttığımızda katalizörsüz olarak bozunma reaksiyonu ile hidrojen salınımı gerçekleşmektedir. Tarafımızdan oluşturulan tipik bir dehidrojenasyon sistemi Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bu sistemde daha önce sentezlenen sodyum amidoboran pyreks camlı bir tüp reaktöre konarak önceden istenilen sıcaklığa set edilmiş tüp fırınına yerleştirilir. Çıkan H_2 ve diğer gazlar gaz büret sisteminde volumetrik olarak ölçülür. SAB’ın termoliz reaksiyonu ise Eş. 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.7. Sodyum amidoboranın termoliz sistemi

Metal amidoboranların termolizinde borazin emisyonu olmadan yüksek saflıkta hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Sodyum amidoboranın avantajı yapısında bulunan negatif yüklenmiş ($-\text{BH}_3$) ile pozitif yüklenmiş ($-\text{NH}_2$) hidrojen atomlarının bulunmasıdır. Yapıdaki bu $\text{H}^{\delta+}$ ve $\text{H}^{\delta-}$ lokal bileşimi ile nispeten daha kolay ve düşük enerji yolu ile H_2 üretilir (Şekil 2.5) (Hosmane, 2011). Ayrıca SAB yapısındaki Na-N iyonik bağının olması ve $[\text{NH}_2\text{BH}_3]^-$ grubundaki B-N bağının bulunması sonucu SAB’ın dehidrojenasyon özelliklerini iyileştirir.

Sodyum amidoboranın termal dehidrojenasyonu iki aşamalı bir prosestir. Birinci aşamada hızlı ve kısa sürede H_2 salınımı söz konusuysen, ikinci aşamada daha düşük hızda ve uzun sürede H_2 salınım gerçekleşmektedir (Xiong ve diğerleri, 2008).

SAB 80 °C’de hidrojen salınımına başlar. Termoliz sırasında sadece 85- 90 °C arasında hidrojenin yanında az miktarda amonyak gazının da salınımı olmaktadır. Dehidrojenasyon sonrasında katı ürünün amorf yapıda, çok az miktarda kristalik yapıda, olduğu görülmüştür. 300°C’den sonra reaksiyon ürünü NaNBH₄; NaH ve BN olarak XRD’de tespit edilmiştir (Liu, 2015).

Hidroliz ile dehidrojenasyon

Sodyum amidoboran 25 °C’ de normal atmosfer basıncında ve katalizör gerekmeden suyla reaksiyona girerek 3 mol H₂ açığa çıkarır. Reaksiyon denklemi Eşitlik 2.10’da verilmiştir. Hidroliz termolize göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesine rağmen hidrojenin yanında oluşan diğer yapılar kararsız yapıdadır. Bu sebepten dolayı; SAB’dan hidrolizle hidrojen üretimi tercih edilmemektedir (Weng ve diğerleri, 2012). 70-100 °C arasında SAB’ın hidrolizi deneyinde açığa çıkan hidroliz ürünleri kütle spektroskopisinde (MS) incelendiğinde; az miktarda NH₃ gazının salınımının da olduğu görülmüştür (Weng ve diğerleri, 2012).



2.3.2. Metal amidoborandan hidrojen üretimi kaynak araştırması

Xiong ve diğerleri (2008) düşük sıcaklıkta (-3°C’de) THF ortamında NaH ve AB’nin reaksiyonundan ve oda koşullarında THF ortamında NaNH₂ ve AB’nin reaksiyonundan SAB sentezlemişlerdir. SAB’ın termolizinden oluşan ürün karakterizasyonu TPD sistemi, volumetrik ölçüm, XRD ve GC-MS’de yapılmıştır. NaH-AB reaksiyonundan sadece H₂, NaNH₂-AB reaksiyonundan ise H₂’ nin yanında NH₃ gazı da açığa çıkmıştır.

Fijalkowski ve Grochala (2009) NaH ve AB’dan 1:1 mol oranında diskli öğütücüde SAB’ı sentezlemişlerdir. Sentezlenen SAB’ın termal bozunma ürünlerini TGA/DSC/EGA, XRD, ¹¹B ve ¹H NMR, FTIR, mass spektrofotometrede karakterize etmişler. Analiz sonucu düşük sıcaklıklarda (55-90 °C) yakıt pili uygulamalarında uygun olmayacak kadar yüksek miktarda NH₃ gözlemlemişlerdir. Sonuçları doğrultusunda reaksiyon mekanizması önermişlerdir. Önerilen mekanizmada SAB dimerleşerek [NH₃Na]⁺ [BH₃(NHNa)BH₃]⁻ iyonik forma dönüşmektedir. Bu iyonik tuzdan da kolayca NH₃ vererek diboran diamonyak

($[\text{NH}_3(\text{BH}_2)\text{NH}_3]^+[\text{BH}_4]^-$) olduğu belirtilmiştir. SAB'ın atmosferik oksijen ve nem direncini incelediklerinde üç günün sonunda % 48,7 kütle artışı meydana gelmiştir. Numunelerin XRD'leri incelendiğinde Na_2CO_3 ve AB varlığı tespit edilmiştir. Sentezlenen malzemeler nemsiz ve Ar atmosferinde saklanması gerektiği vurgulanmıştır.

Weng ve diğerleri (2012) LiNH_2BH_3 , NaNH_2BH_3 , $\text{LiH-NH}_3\text{BH}_3$ ve $\text{NaH-NH}_3\text{BH}_3$ hidrolizinden hidrojen üretimini incelemiştir. 70-100 °C arasında açığa çıkan hidroliz ürünleri MS'de inceliklerinde az miktarda NH_3 açığa çıktığını belirlemiştir. Saf hidrojen üretmek için reaktörün çıkışına metil silikon yağ filtresi ve gözenekli karbon filtresi kullanılmıştır. Çıkan hidrojen miktarını gaz büret sisteminde volumetrik olarak ölçülmüştür. Deney sonucunda LiNH_2BH_3 ve NaNH_2BH_3 'ten oda sıcaklığında 3 eşdeğer H_2 , $\text{LiH-NH}_3\text{BH}_3$ ve $\text{NaH-NH}_3\text{BH}_3$ sırasıyla 1,8 ve 1,7 eşdeğer H_2 açığa çıkmıştır. Amidoboranların hidroliz kinetiği THF- LiNH_2BH_3 süspansiyonuna göre çok hızlı olduğu görülmüştür. Amido boranlar ve alkali metal hidrür/AB sistemlerinin hızlı kinetikleri ve yüksek H_2 kapasitelerinden dolayı yakıt pili uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Genova ve diğerleri (2010) kristal yitriyum amidoboranı, $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$, stokiyometrik oranda kuru mekanokimyasal metodla ve THF ortamında sıvı metodla YCl_3 ve LiNH_2BH_3 reaksiyonundan üretmişlerdir. Yitriyum amidoboran grimsi beyaz renkli, higroskopik yapıda olup oda koşullarında kararsız bir bileşiktir. Termal bozunan yitriyum amidoboranın TGA/DSC/EGA, ^{11}B NMR, XRD ve FTIR'da incelemiştir. $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ ısıtıldığında (50°C -250 °C) ekzotermik tersinmez olarak yan ürünü NH_3 olan yüksek miktarda hidrojen açığa çıkarmaktadır. 130 °C ve üzerinde kütlece % 4 saf H_2 üretilmiştir. $\text{Y}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_3$ hidrojen yakıtlı arabalar için uygun olmadığını uygulama öncesi kimyasal modifikasyona ihtiyaç olduğunu vurgulamışlardır.

Sandra ve diğerleri (2011) NaH , NH_3BH_3 üç farklı yolla; bilyeli öğütme, havanda dövme ve spatula ile basit karıştırarak NaNH_2BH_3 'ü (SAB) sentezlemiştir. Sentezlenen malzemelerin TGA, DSC, XRD, FTIR ve GCMS analizleri yapılmıştır. Ayrıca bu malzemeler 95-240 °C arasında termoliz yapmışlardır. Bilyeli öğütücüden elde edilen örneklerden 1,2, havandan elde edilen örneklerden 2,0 ve spatula ile karıştırılarak elde edilen örneklerden 2,1 eş değer hidrojen salınımı gerçekleşmiştir. 240 °C 'de toplam kütle kaybı dikkate alındığında kütlece $\text{SAB}_{\text{Bilyeli}}$ için %7,7, $\text{SAB}_{\text{Havan}}$ için %9,3 ve $\text{SAB}_{\text{Spatula}}$ için %10,9 olarak bulmuşlardır. 9,3 ve 10,9 değerleri yan ürünlerin gaz olduğunu göstermektedir.

Ayrıca farklı koşullarında sentezlenen SAB'ın farklı aktivasyon bariyerlerine sahip olduğu vurgulanmıştır.

Luo ve diğerleri (2012) aynı molar konsantrasyonda amonyak boran ve lityum borhidrürün mekanik öğütme metoduyla $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$ kompleksini elde etmişlerdir. Sentezlenen malzemenin $\text{LiBH}_4 \cdot \text{NH}_3\text{BH}_3$ yapısı XRD'de incelenmiştir. Bu kompleksin hidrojen üretme ve bu deney sonucunda ürünün 10 MPa basınç altında hidrojen absorplama miktarı çalışılmıştır. Reaksiyon prosesinde bağ yapısı değişimi ve faz gelişimini gözlemlemek için XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. Argon atmosferi altında 3 saat farklı molar oranlarda ($x = 0,5-2$) $x\text{LiBH}_4/\text{AB}$ mekanik öğütülmüştür. Aynı koşullar altındaki 1:1 NaBH_4/AB ile deney kontrol edilmiştir. Öğütme sonrası $x\text{LiBH}_4/\text{AB}$ örneklerinin bozunma davranışı TG, DSC, MS ve volumetrik methodlarla incelenmiştir. Argon atmosferi altında numunelerde 2 mg alınarak $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hızla 450°C 'ye kadar ısıtılmıştır. 450°C 'de hidrojen desorpsiyonunun tamamlandığı; toplamda kütlece yaklaşık % 15,7 hidrojen salınımı gerçekleştiği rapor edilmiştir. Geri kalan katı numunenin rehidrojenizasyonu ise 400°C 'nin altında 10 MPa basınç altında 12 saat sürmüştür. Deney sonucunda katı numunenin kütlece % 3,4'ü kadar hidrojen absorpladığı görülmüştür.

Yu ve diğerleri (2011) $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiNH}_2$ sisteminin termal bozunma parametresini incelemişlerdir. Farklı mol oranlarında 1:1, 1:2, 1:3 ve 1:4 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiNH}_2$ bilyeli öğütme işlemi uygulanarak hazırlanmıştır. Hidrojen ölçümü MS ile bağlantılı TG'de ölçülmüştür. Kompozitten hidrojen 250°C civarında açığa çıkmış ama amonyak emisyonu daha düşük sıcaklıkta ($150-250^\circ\text{C}$) elde edilmiştir. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiNH}_2$ karışım bilyeli öğütme işleminden kısa süre sonra XRD analizinden tanımlanmamış yeni fazlar ve bozunmuş üründe çoğunlukla $\text{LiCa}_4(\text{BN}_2)_3$ bulunduğu ortaya çıkmıştır. İlgili malzemelerin FTIR analizi de yapılmıştır. Karışımlar arasında dehidrojenasyonu en iyi olan (1:3) oranlı $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{LiNH}_2$ örneğinde amonyak ve hidrojen yüzdeleri sırasıyla kütlece 11,85 ve 6,1 olarak rapor edilmiştir.

Cao ve diğerleri (2012) hidrojen depolamada kullanılan amid bazlı kompozitler hakkında literatür derlemesi hazırlamışlardır. Amid bazlı kompozit sistemi nispeten yüksek hidrojen kapasitesine ve ayarlanabilir termodinamiğe sahip olduğundan yakıt hücresi için hidrojen depolama ihtiyaçlarını karşılama potansiyeline sahiptir. Metal borohidrürler yüksek gravimetrik ve hacimsel hidrojen kapasitesinden dolayı hidrojen depolama potansiyeli

bulunmaktadır. Örneğin, hidrojen içeren LiBH_4 kütlece % 18,5, NaBH_4 kütlece % 10,8, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ kütlece % 14,9 ve $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ kütlece % 11,6 H_2 depolamaktadır.

Yapılan metal borohidrid makale taramasında; Pinkerton ve diğerleri 2:1 oranındaki LiNH_2 ve LiBH_4 kombinasyonunu içeren $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ bileşiği 250°C 'ye kadar ısıtılmış ve toplamda kütlece % 11,9 hidrojen açığa çıkarmıştır. Yu ve diğerleri $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ - LiNH_2 sırasıyla 1:1.5, 1:2 ve 1:3 molar oranlarda araştırmışlardır. (1:1) oranındaki $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ - LiNH_2 dehidrojenasyonu 160°C 'de başlamış, 300°C 'ye kadar toplamda yaklaşık kütlece % 7,2 H_2 açığa çıkmıştır. Zeng ve diğerleri LiH-Co katalizörü ile LiBH_4 - 3LiNH_2 karışımını modifiye etmişlerdir. Sistem yaklaşık 250°C 'de kütlece % 9,6 H_2 açığa çıkarırken, aynı koşullarda katalizörsüz sistemde kütlece % 8 H_2 açığa çıkmıştır.

Chen ve diğerleri (2013) hidrojen depolama malzemesi olarak $\text{LiAB}/0,5\text{LiBH}_4$ kompleksini incelemişlerdir. Bilyeli değirmende sentezlenen kompleks, 500°C 'de toplam kütlece % 11,5 H_2 açığa çıkmıştır. Reaksiyon yolu ve geri kalan malzemenin yapısını belirlemek için XRD, FTIR ve ^{11}B NMR yapılmıştır. Kompleksin aktivasyon enerjisi (61 ± 4 kJ/mol H_2) LiAB 'den (75 ± 5 kJ/mol H_2) daha düşük olduğu görülmüştür. Hidrojen üretim performansı göz önüne alındığında LiBH_4 üzerine çalışmalar artırılması gerektiği düşünülmektedir.

Luo ve diğerleri (2013) lityum amidoborohidrid kompleksini ($\text{Li}_2(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{BH}_4)$) mekanokimyasal metod kullanarak sentezlemişlerdir. Kompleksin kristal yapısı XRD analizi ile yapılmıştır. 1:1 oranındaki $\text{Li}_2(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{BH}_4)/\text{LiAB}$ kompozitin yapısı, özelliği ve dehidrojenizasyon mekanizması da incelenmiştir. Bu kompozit 90 dakikada 100°C 'de kütlece yaklaşık % 8 hidrojen açığa çıkmıştır. Kompozit ve dehidrojenizasyon ürünleri XRD, FTIR ve ^{11}B NMR tekniğiyle karakterize edilmiştir. $\text{Li}_2(\text{NH}_2\text{BH}_3)(\text{BH}_4)/\text{LiAB}$ kompozitin bozunma davranışı TG, DSC ve MS ve volumetrik metotlarla incelenmiştir.

Luo ve diğerleri (2013) çok bileşenli $\text{AB}/\text{LiNH}_2/\text{LiBH}_4$ kompozit sistem çalışmışlardır. 1:1:1 oranındaki $\text{AB}/\text{LiNH}_2/\text{LiBH}_4$ karışımı mekanik öğütme metodu uygulanarak LiNH_2BH_3 (LiAB) ve yeni kristal faz(lar)ın oluşumunu gözlemlemişlerdir. Bu yeni faz(lar) ammoniate(ler) ile $\text{Li}_{2-x}(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{BH}_3)_{1-x}(\text{BH}_4)$ ($0 < x < 1$) olarak belirlemişlerdir. Öğütme işleminde hidridlerin ayrışma süresini azaltmak için örnek yüklü kavanoz bilyeli öğütmeden yarım saat önce ve sonra buzdolabının buzluk kısmında soğutulmuştur. Öğütme kavanozunun dışı soğutma sonrası 7°C iken öğütme işleminden yarım saat sonra 18°C

olarak dijital termometre ile ölçülmüştür. 1:1:1 oranlarda öğütülmüş AB/LiNH₂/LiBH₄, AB/LiNH₂/LiBD₄ örneklerinin bozunma davranışı TG/DSC/MS’de ve volumetrik metodla da incelenmiştir. Numunelerden 3 mg alınarak 5 °C/min hızla 500 °C’ye kadar argon atmosferi altında termal analiz yapılmıştır. Hidrojen salınım ölçümleri 100 Pa’ nın altında elde edilmiştir. Bozunum ürünlerinin rehidrojenizasyonu 300 °C’de 12 saat 10 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş AB/LiNH₂/LiBH₄, AB/LiNH₂/LiBD₄ ve ilgili örnekler XRD ve FTIR’da karakterize edilmiştir. Li_{2-x}(NH₃)(NH₂BH₃)_{1-x}(BH₄)/xLiAB kompoziti ile saf LiAB’nin izotermal dehidrojenasyon özellikleri karşılaştırılmıştır. Li_{2-x}(NH₃)(NH₂BH₃)_{1-x}(BH₄)/xLiAB kompozitinin hidrojen üretim kinetiği LiAB’ den daha iyi olduğu görülmüştür. Kompozit 20 dakika içinde 60 °C’de yaklaşık kütlece % 7,1 H₂ açığa çıkarırken LiAB 100 dakikada 100 °C’de aynı miktarda hidrojen üretmiştir. Kompozitte amonyak ve LiAB bileşenlerinin varlığı reaksiyon kinetiğine büyük katkı sağlamıştır. Ama kompozitin termal stabilitesini zayıflatmaktadır. Oda sıcaklığında kompozitin yavaşça ayrıştığı gözlenmiştir. Bu bozunmayı azaltmak için kompozitin kriyojenik şartlarda saklanması önerilmiştir..

Jepsen ve diğerleri (2014) bor hidrojen temelli hidrürler ve hidrojen depolamak için reaktif kompozitler hakkında derleme makale hazırlamışlardır. Metal borohidrid amidler (M-BH₄-NH₂) bölümünde; alkali ve bazik toprak alkali metal amidler ve borohidrürlerin çeşitli kombinasyonlarını incelemişleridir. LiBH₄-2LiNH₂ dihidrojen bağlanma ile reaktif hidrid kompozit örneğidir. LiBH₄-LiNH₂ reaktan oranlarının değişimi (1:1 veya 1:3) farklı kimyasal kompozitlerin, Li₂(BH₄)(NH₂) ya da Li₄(BH₄)(NH₂)₃, oluşmasına sebep olduğu belirtilmiştir. LiBH₄-LiNH₂ kompleksinin diğer metal borohidrür amid sistemleriyle karşılaştırıldığında mekanokimyasal işlemle kolaylıkla hazırlanabildiği rapor edilmiştir.

Yang ve diğerleri (2014) Mg(BH₄)₂.2NH₃-xMgH₂ (x= 0, 0.5, 1, 2)kombine sistemlerin hidrojen depolama özellikleri ve mekanizmasını sistematik olarak incelemişlerdir. Bilyeli öğütme ile sentezlenen karışımların faz belirlenmesi XRD’de, B-H ve N-H bağlarının titreşimsel karakteristiği ise FTIR spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Mg(BH₄)₂.2NH₃-xMgH₂ kompozitlerin hidrojen salınım özellikleri TPD-MS ve volumetrik metodlarla incelenmiştir. (1:1) oranındaki Mg(BH₄)₂.2NH₃-MgH₂ malzemesinden 70 °C’de başlamış 510 °C’ye kadar üç basamakta kütlece yaklaşık % 13,9 H₂ açığa çıkmıştır. (1:1) oranındaki malzeme 450 °C’de 100 bar basınçta kütlece % 3,7 hidrojen absorbe etmiş, hidrojen depolamada kısmi tersinirlik göstermiştir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama farklı derişimlerde hazırlanan sodyum borhidrür çözeltilerin (saf, bazik, asitle ilave edilmiş bazik çözelti) farklı sıcaklıklarda buhar fazı dehidrojenasyon ile hidrojen üretimi ve dehidrojenasyon ürününün karakterizasyonu FTIR, XRD ve hacimsel (volumetrik) ölçüm yöntemleri ile yapılmıştır.

İkinci aşamada ise sodyum amidoboranın oda sıcaklığında reaktanların farklı başlangıç mol oranlarında sentezi, sentezlenen ürünün farklı sıcaklıklarda termolizle hidrojen üretimi ve termoliz kinetiği belirlenmiştir. Sentezlenen malzmenin ve termoliz ürünlerinin karakterizasyonu FTIR, XRD, GCMS ve hacimsel (volumetrik) ölçüm yöntemleri ile yapılmıştır.

3.1. Sodyum Borhidrürün Hidrolizi Çalışmaları

3.1.1. Saf sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidrolizi

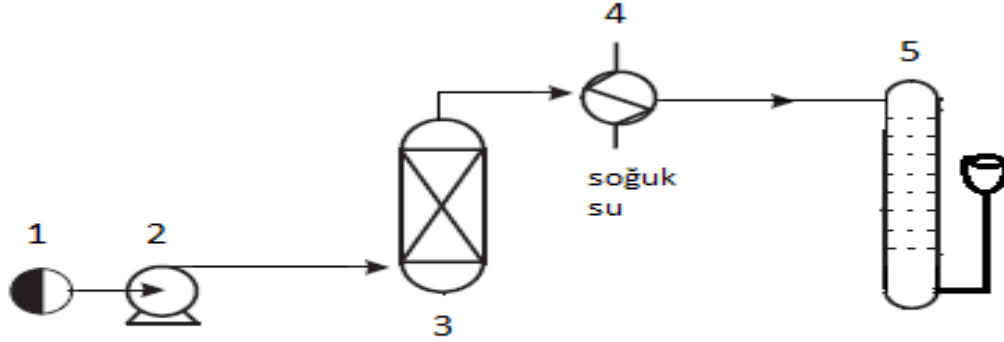
Sodyum borhidrürün buhar fazı hidrolizinde sıcaklık ve besleme derişiminin etkisi incelendi. Kütlece % 3, % 5 ve % 7 sodyum borhidrür içeren (Fluka-16940662-%99 saflıkta) SBH ‘nin sulu çözeltileri herbir deney için taze hazırlanarak deneysel çalışmalar yürütüldü. Buhar fazı hidroliz deneyleri laboratuvar ölçekli camdan tasarlanan bir reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir.

Deney sistemi

Hazırlanan SBH çözeltilerinin buhar fazı dehidrojenasyonu deneyleri temel olarak üç kısımdan oluşmaktadır. Deney sisteminin ilk kısmını stok çözeltinin istenilen hızda beslenebilmesi amacıyla oluşturulan enjeksiyon pompa sistemi, ikinci kısım ise küresel cam dolgu dolgulu iki boyunlu reaktör sistemi, üçüncü kısım ise hidrojen gazının hacimce ölçüldüğü gaz büret sistemidir. SBH buharla hidroliz deney düzeneği Resim 3.1’de, şematik gösterimi ise Şekil 3.1’de verilmiştir.



Resim 3.1. SBH'ın buharla hidroliz deney düzeneği



Şekil 3.1. Sodyum borhidrür çözeltisinin hidroliz düzeneği. Şekildeki (1) Sodyum borhidrür stok çözeltisi, (2) enjeksiyon pompası, (3) dolgulu kolon, (4) geri soğutucu, (5) gaz büret sistemini göstermektedir

Reaktör sisteminde kapak kısmı rodajlı bir kapak şeklinde tasarlanıp bu kapak üzerinde çözelti girişi için bir silikon septumlu bir giriş portu, bir de 8 mm çaplı gaz çıkış ucu yerleştirilmiştir. Bu uç 20 cm uzunluğunda bir geri soğutucuya soğutucunun çıkışı da 8 mm'lik hortum bağlantılarıyla birleştirilmiştir. Reaktör içerisine diğer septumlu uçtan SBH çözeltisi 1/16" çaplı çelik bir enjektör ile enjekte edilmiştir. 50 ml hacimli iki boyunlu reaktörün içerisine çapı 1 mm olan küresel cam dolgu konulmuştur. Küresel cam dolgu olarak kullanılması SBH'ın buharla hidrolizinde SBH'ın köpürmeden dolayı reaktörden çıkışını engellemek ve reaksiyon verimini artırmak için düşünülmüştür. Yine SBH kaçışını

önlemek için cam balonun boyun kısmı uzun tutulmuştur. Reaktörün sıcaklığını sabit tutabilmek için yağ banyosu kullanılmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığını ayarlamak için de IKA-RCT markalı kontak termometreli bir ısıtıcı karıştırıcı kullanılmıştır.

Reaksiyonun düzgün bir şekilde ilerlemesi için çözelti/çözeltilerin reaktöre beslenmesi istenen ve sabit hızda gerçekleşmesi gereklidir. Bu yüzden besleme için enjeksiyon pompasına ihtiyaç vardır. Az miktarlarda reaktanlarla ve düşük hacimli reaktörde deney yapıldığı için beslemenin enjeksiyon pompası gibi çalışan bir sistem geliştirilmiştir. Reaktöre beslemenin olabilmesi için gerekli olan basınç azot gazından sağlanmıştır. Azot tüpünün çıkışı, 4 bar basınca ayarlanmış ve besleme büretinin üst kısmına 8 mm'lik hortumla bağlanmıştır. Bu kısımdan inert gaz olan azot çözeltiye basınç yaparak reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. Beslemenin reaktöre giriş hızı ise büretin vanasından ayarlanmıştır.

Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojeni ölçmek için gaz büret sistemi tasarlandı. Bu sistem 250 ml hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için 250 ml hacimli damlatma hunisinden oluşmaktadır. Gaz büret sistemi ile damlatma hunisi 8 mm'lik plastik bir hortum ile birbirine bağlanmıştır. Damlatma hunisinden su beslemesi yapılarak gaz büret sisteminin içerisine istenen seviyeye kadar su doldurularak sistem hazır hale getirilmiştir.

SBH çözeltisi enjeksiyon pompa sistemi ile düşük hızda reaktöre gönderilir. Reaktörün ara elemanı olan besleme enjektörü, düşük hacimli ve metal olduğu için reaksiyon alanının sıcaklığındadır. SBH çözeltisi enjektör bölgesine geldiğinde (100 °C'nin üstü); çözeltideki su önce doygun sıvı, sonra buhar faza geçmektedir. Bu yüzden SBH su ile değil su buharı ile reaksiyona girmektedir. Çözelti şeklinde SBH'ı beslemenin avantajı katı beslemedeki zorluğunun yaşanmaması ve reaktöre su buharı beslemesine de gerek kalmamasıdır.

Deneylerin yapılışı

Üç farklı derişimde (kütlece % 3, % 5 ve % 7 SBH çözeltileri) ve üç farklı sıcaklıkta (110°C, 130°C ve 150°C'de) yürütülen buharla SBH'nin hidrolizi deneylerinde önce sistem çalışma koşullarına (özellikle sıcaklık) gelince ye kadar beklenmiştir. Daha sonra 50 ml taze SBH çözeltisi hazırlanarak stok çözeltisi deposuna konulmuştur. Stok çözeltisi besleme vanası kapalı iken diğer giriş kısmındaki vana açılarak 4 bar basıncına kadar N₂ gazı ile

basınçlandırılmıştır. Daha sonra iki yönlü vana ile N_2 vanası dışarı alınıp besleme çözelti vanadan geçirilerek ayarlı bir bürete beslenerek çözelti hızı ayarlanmıştır. 0,66 ml/min hızında ayarlanan çözelti vana yönü değiştirilerek ayarlanan sıcaklıktaki reaktöre beslenmiştir. Enjektör çıkışında buharlaşan çözelti dolgular arasında önce köpürerek dolgu boyunca durağanlaşarak H_2 gazı çıkışı başlamıştır. Geri soğutucuda hidrojenle birlikte reaktörden çıkan su/çözelti ayrılmıştır. Su/çözelti reaktöre geri beslenmiştir. Geri soğutucudan çıkan hidrojen gazı ise gaz büret sisteminde ölçülmüştür. Beslemenin başlatıldığı an reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırılmıştır. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedilmiştir. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlanmıştır.

Çözelti hazırlanırken saf SBH'ın suda kararlı olmadığı gözlenmiştir. Oda sıcaklığında SBH yapısındaki hidrojeni bırakmaya başlamıştır. Bu yüzden SBH çözeltisi hazırlanıp reaktöre girene kadarki sürede açığa çıkan kayıp hidrojen miktarını ölçmek için kör deney yapıldı. Bu kör deneyde pyrex camlı tüp reaktör direk gaz büret sistemine bağlandı. SBH ve saf su tüp reaktöre eklenmiştir. Sistem kurulup gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı. Reaktörde homojen çözelti olması sağlandı. Çözünme işleminin bittiği anı, reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. 90 dk süresince oda sıcaklığında herbir çözeltinin dehidrojenasyon miktarı belirlendi. Deney sistemi Resim 3.2'de verilmiştir.



Resim 3.2. SBH çözeltisinin oda sıcaklığındaki hidroliz deney sistemi

3.1.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin dehidrojenasyonu

NaBH_4 çözeltilerinin bozunma zamanı, pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilebilmektedir. Sulu çözeltilerin dengesi alkali eklenerek sağlanabilmektedir. Bu set deneyde sodyum borhidrür çözeltisinin buharla dehidrojenasyonuna sıcaklık ve NaOH derişiminin etkisi incelenmiştir.

Farklı derişimlerde hazırlanan SBH'nın bazik (NaOH) çözeltilerinin farklı sıcaklıktaki buharlarla hidrolizinde derişimin etkisini daha net görmek için bu deneylerde kütlece % 7 SBH çözeltisi içeren standart çözelti hazırlanarak bu çözeltiye NaOH ilavesiyle hazırlanan çözeltiler deneylerde kullanıldı. Kütlece % 0,5, % 1 ve % 7 NaOH (Kimetsan markalı %99 saflıkta-109999) içeren üç farklı SBH'nın bazik çözeltisi hazırlandı.

Şekil 3.1'de verilen deney sisteminde yürütülen deneylerde reaksiyon kolonun sıcaklığı ayarlanarak sabitlenmesi beklendi. Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapılmıştır. Sistemin yatışkın hale gelmesi beklendi. Sonra hazırlanan çözelti enjeksiyon pompasıyla yatışkın haldeki geri soğutuculu küresel cam dolgulu kolonun tabanından besleme yapıldı. Beslemenin başlatıldığı anı, reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin

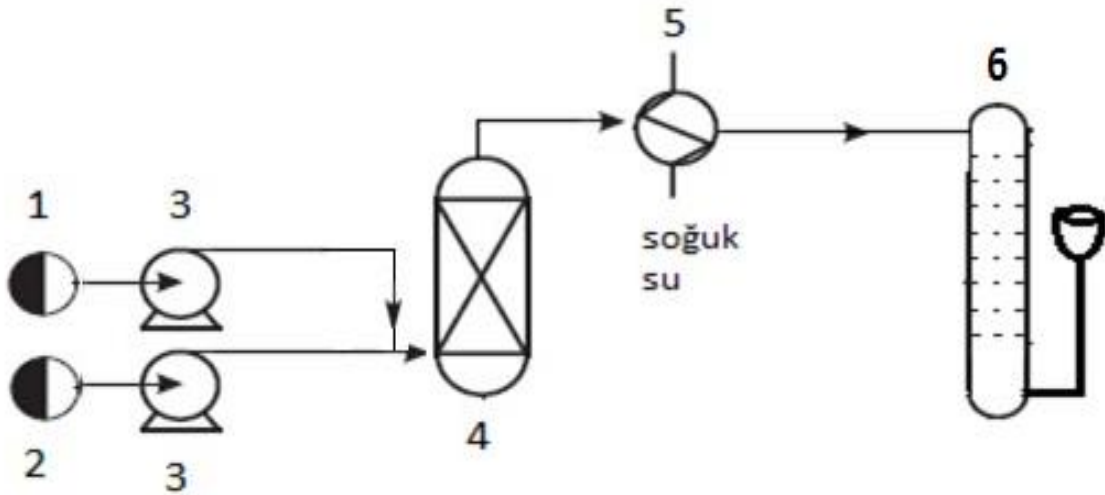
sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı. Hazırlanan her bir çözelti için 90 °C, 130 °C ve 150 °C’de bu deney tekrarlandı.

3.1.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin HCl çözeltisi ile dehidrojenasyonu

Yürütülen bu deneylerde ise kütlece %5 NaBH₄ ve % 7 NaOH içeren bazik SBH çözeltisinin buhar fazı hidrolizinde HCl çözeltisi kullanıldı. Bazik sodyum borhidrürün HCl katkılı hidrolizinde sıcaklık ve HCl çözeltisinin derişiminin etkisi incelendi. 2M, 3M ve 4M (sırasıyla ağırlıkça % 7, %10,4 ve %13,7) HCl (Merck-%37’lik-100317) çözeltileri kullanıldı.

Deney sisteminde kullanılan enjeksiyon hattına ikinci çözeltinin beslemesi için bir T bağlantı elemanı bağlanarak ikinci bir büret yerleştirildi. Her iki hatta enjeksiyon sistemine bağlı çalıştırıldı (Şekil 3.1).

Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı. Kolonun sıcaklığı ayarlanıp sabitlenmesi beklendi. Sistemin yatışkın hale gelmesi beklendi. Sonra HCl çözeltisi enjeksiyon pompasıyla 0,66 ml/min hızla yatışkın haldeki geri soğutuculu küresel cam dolgulu kolonun tabanından besleme yapıldı. Reaktörün içi asidik olduktan sonra bazik SBH çözeltisi enjeksiyon pompasıyla 0,66 ml/min hızla dolgulu kolonun tabanından besleme yapıldı ve kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı. Bu deney planı her bir asit çözeltisi için 110 °C, 130 °C ve 150 °C’de tekrarlandı. Deney düzeneği şematik gösterimi Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidroliz deney düzeneği. Şekildeki (1) Sodyum borhidrür - NaOH stok çözeltisi, (2) HCl çözeltisi, (3) enjeksiyon pompası, (4) dolgulu kolon, (5) geri soğutucu, (6) gaz büret sistemini gösterir

3.1.4. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin CO₂ gazının hidrojen üretimine etkisi

Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin 150 °C'deki dehidrojenasyonuna CO₂ gazının etkisi incelendi. Kütlece % 7 NaOH ve % 7 NaBH₄ içeren çözeltisi hazırlandı.

Deney sisteminde kullanılan enjeksiyon hattındaki HCl besleme kısmı çıkarılarak yerine CO₂ doğrudan CO₂ tüpünden alınarak reaktöre beslendi. CO₂ gazını hızı iğne vanayla 2,06 ml/min hıza ayarlandı. Deney düzeneğindeki gaz büret sisteminde kaçak kontrolleri yapıldıktan sonra kolona CO₂ gazı verildi. Sonra bazik SBH çözeltisi enjeksiyon pompasıyla 0,66 ml/min hızla dolgulu kolonun tabanından beslendi ve kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin CO₂ gazının hızında sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı. Deney süresince CO₂ gazı sisteme sabit hızda devamlı olarak verildi.

Sodyum metaborat hidratın HCl çözeltisiyle reaksiyonu

Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki HCl çözelti ile belirli sıcaklıklarda hidrojen salınımı gerçekleşmiştir. Reaksiyon mekanizmasını belirlemek ve oluşan ürünü tanımlayabilmek için 130 °C'de sodyum metaborat hidratın HCl çözeltisiyle reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

130 °C’de yatışkın hale getirilmiş olan Şekil 3.1’deki dolgulu kolon reaktörüne % 99 saflıktaki Aldrich marka sodyum metaborat hidrattan (CAS: 15293773) 1 g konuldu. Sonra hazırlanan 2M HCl çözeltisi enjeksiyon pompasıyla 1 ml/min hızla dolgulu kolonun tabanından beslendi. 1 saat sonra oluşan ürün soğutuldu. Ürün kurutulduktan sonra ürünün FTIR ve XRD analizi yapıldı.

3.1.5. Sodyum borhidrür dehidrojenasyon ürünleri karakterizasyon çalışmaları

SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon sonucu elde edilen katı malzemenin karakterizasyonu XRD ve FT-IR analizleri ile yapılmıştır.

FT-IR analizi

Farklı koşullarda gerçekleştirilen SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon sonrası oluşan katı ürünün bağ yapısının belirlenebilmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla bölümümüz laboratuvarında bulunan Jasco FT-IR 480+ marka FT-IR cihazı kullanıldı. Analizden önce numuneler, %99,5 saflıkta CAS numarası: 7758023Sigma-Aldrich marka KBr ile agat havanda karıştırıldı ve kalıba yüklenerek pellet haline getirildi. Ölçümler 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirildi.

XRD analizi

SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon sonrası oluşan katı ürünün kristal yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi, Türkiye atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma Merkezinde (SANAEM) bulunan Bruker Marka D8 Advance model XRD cihazında yaptırılmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı $\text{CuK}\alpha$ ’dır ($\lambda = 1,5406$ angstrom).

3.2. Sodyum Amidoboranın Deneysel Çalışması

3.2.1. Sodyum amidoboranın sentezi

Hidrojen depolama maddesi olarak seçilen sodyum amioboran ticari olarak temin edilemediği için uygun bir yöntemle sentezlenerek kullanılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla literatürde yoğun olarak kullanılan katı hal mekanokimyasal yöntem yerine sıvı hal

kimyasal sentezi seçilmiştir. Yönteme göre çözücü olarak THF (tetrahidrafuran), reaktif olarak AB (amonyak boran) ve NaH (sodyum hidrür) seçilmiştir. 20°C sıcaklıkta üç farklı reaktif başlangıç mol oranında (n_{AB}/n_{NaH}) 1; 1,25 ve 1,5 olarak yürütülen deneysel çalışmalarda Eş. 2.7'deki reaksiyon gerçekleşmiştir.

Deney sistemi

Sodyum amidoboran sentez sistemi temel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Deney sisteminin ilk kısmı pyrex camdan imal ettirilen reaktör sistemi, ikinci kısmı ise açığa çıkan gazın ölçülmesi için gaz büret sistemidir. Resim 3.3'de SAB'ın sentez sistemi verilmektedir.



Resim 3.3. Sodyum amidoboranın sentez deney sistemi

Reaktör sisteminde karıştırmalı balon reaktör ve besleme büretinden oluşmaktadır. Reaktörde iki boyun bulunmaktadır. Birisinden AB çözeltisi beslemesi yapılırken diğerinden hidrojen gazı çıkmaktadır. Besleme büreti ile reaktör arasında iğne vana ve teflon conta ara ekipmanları bulunmaktadır. Besleme büretinin kapağı da teflon conta olarak imal ettirilmiştir. Reaktörün gaz çıkış kısmı ile gaz büret 8 mm'lik hortum bağlantı elemanı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için su banyosu kullanıldı. Su banyosunun sıcaklığı IKA-RCT klasik model kontak termometreli bir ısıtıcı karıştırıcı ile ayarlandı.

Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojeni ölçmek için bölüm 3.1.1' de verilen gaz büret sistemi kullanıldı. Gaz büret sistemi ile damlatma hunisi 8 mm'lik plastik bir hortum ile

birbirine bağlandı. Damlatma hunisinden su beslemesi yapılarak gaz büret sisteminin içerisine istenen seviyeye kadar su doldurularak sistem hazır hale getirildi.

Deneylerin yapılışı

20°C sıcaklıkta üç farklı reaktif başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1; 1,25 ve 1,5 alınarak yürütülen deneysel çalışmalarda öncelikle çözeltiler azot atmosferinde glove boxda hazırlandı. İstenilen reaktif başlangıç mol oranında % 95 saflıkta NaH (Aldrich marka - 7646697) ve % 97 saflıkta NH_3BH_3 (Aldrich marka -13774817) tartımları yapılarak % 99,8 saflıkta Sigma-Aldrich markalı THF (109999) çözücüsü içinde çözeltileri hazırlandı. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi karıştırılmalı balon reaktöre THF-NaH karışımı, besleme borusuna da THF- NH_3BH_3 karışımı konuldu. Deneylerde IKA-RCT classic model kontak termometreli bir ısıtıcılı karıştırıcı kullanıldı ve tüm deneylerde karıştırıcının hızı 250 rpm'de sabit tutuldu. Su banyosunun sıcaklığı ise 20 °C'de sabitlendi.

Deney düzeneğindeki gaz büret sistemine su doldurulup damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı. Daha sonra AB çözeltilisinin reaktöre besleme anı reaksiyonun başlama anı olarak kaydederek kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı.

Sentezlenen sodyum amidoboran selülozik süzgeç kağıdı ve huni yardımıyla çözücünden (THF) ayrıldı. Reaksiyona girmeyen AB ve safsızlıkları sodyum amidoborandan ayırmak için süzgeçteki ürün birkaç kez THF ile yıkandı. Sentezlenen malzeme 40 °C'de 36 saat vakumlu kurutucuda tutularak çözücü uzaklaştırıldı.

3.2.2. Sodyum amidoboranın termolizi

Sodyum amidoboranı 80°C'nin üzerinde ısıtıldığında Eş. 2.9'da verilen reaksiyon stokiometrisine göre bozunarak katalizörsüz olarak hidrojen salınımı incelenmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalarda daha önce sentezlenerek karakteristik özellikleri belirlenen sodyum amidoboran bileşiğinin termoliz ile dehidrojenasyonu deneyleri farklı sıcaklıklarda (110 °C, 200 °C ve 300 °C) yürütülmüştür.

Dehidrojenasyon deneyleri için tasarlanan deney sistemi yatay tüp fırın (Protherm) içerisine 30 cm uzunluğunda 6 mm iç çapında pyrex camdan yapılmış tüp reaktör kullanılmıştır. Reaktörün çıkış ucu 8 mm çaplı şeffaf hortum ile gaz büret sistemine bağlanarak Resim 3.4 verilen deney sistemi oluşturulmuştur.

Deneylere önce tüp fırının sıcaklığı istenilen değere ayarlanıp fırın sıcaklığı sabitlendikten sonra başlanmıştır. Glove box da inert ortamda sodyum amidoboran numunelerinden 6 mg civarında tartılarak tüp reaktöre konuldu. Tüp reaktör gaz büret sistemine bağlandı. Gaz büret sistemindeki damlatma hunisi aşağı çekilerek kaçak kontrolleri yapıldı. Reaktör önceden ısıtılmış olan tüp fırınına yerleştirildi ve o anı reaksiyonun başlama anı olarak alınıp kronometre çalıştırıldı. Gaz büret sistemindeki hacim değişikliğine karşılık gelen süre okunarak kaydedildi. Gaz büret sistemindeki su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler tamamlandı.



Resim 3.4. Termoliz deney sistemi

3.2.3. Sodyum amidoboran sentez ve termolizi ürünlerinin karakterizasyonu

Farklı başlangıç mol oranlarında sentezlenen SAB'ın reaksiyon sürecinde H_2 ölçümü ile elde edilen sentez verimleri hesaplandı. Deneylerin ikinci basamağı olan termoliz deneylerinde ise hem H_2 ölçümleri hem de kalan ürünün analizleri yapılarak dönüşüm ve verimler karşılaştırıldı. Bu amaçla sentezlenen ürünün ve termoliz ürünlerinin karakterizasyonu için XRD, GCMS ve FTIR analizleri yapılmıştır.

FT-IR analizi

Sentezlenen SAB ve farklı sıcaklıklarda termoliz sonrası oluşan katı ürünün bağ yapısının belirlenebilmesi amacıyla FT-IR analizi gerçekleştirildi. Bu amaçla bölümümüz laboratuvarında bulunan Jasco FT-IR 480+ marka FT-IR cihazı kullanıldı. Analizden önce numuneler, %99,5 saflıkta KBr (Sigma-Aldrich - 7758023) ile agat havanda karıştırıldı ve kalıba yüklenerek pellet haline getirildi. Ölçümler $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında, 16 cm^{-1} çözünürlükte gerçekleştirildi.

XRD analizi

Farklı stokiyometrik oranlarda sentezlenen SAB ve bu malzemelerin dehidrojenasyon ürünlerinin kristal yapısını belirlemek üzere XRD analizi, Türkiye atom Enerjisi Kurumu, Sarayköy Nükleer Araştırma Merkezinde (SANAEM) bulunan Bruker Marka D8 Advance model XRD cihazında yaptırılmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı $\text{CuK}\alpha$ 'dır ($\lambda = 1,5406$ angstrom).

GC-MS Analizi

Sodyum amidoboranın $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de termoliz sırasında açığa çıkan gazların tespiti bölümümüzde bulunan tek kolonlu Thermo Finnigan marka GC-MS'de yapılmıştır. Analiz yapılan ayırma kolonu Agilent Tech. marka katalog numarası: 19091N-213, HPINNCEAX, $30\text{ m} \times 0,320\text{ mm}$ ebatlarında SN: US7132667H kodludur. Cihaz set ayarları; ramp hızı $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sıcaklık artışı olacak şekilde $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında, sabit akış ve 3 MPa basınçta çalışılmıştır. m/z aralığı $10 - 85\text{ amu}$ olarak belirlenmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasının ilk kısmında sodyum borhidrürün katalitik hidrolizi yerine herhangi bir katalizör kullanmaksızın buharla hidrolizi çalışmalarında SBH'nin sulu çözeltisi, NaOH ile stabilize edilmiş çözeltisi ve bu bazik çözeltiye HCl çözeltisinin ilavesiyle yürütülmüştür. Bu çalışmalarda temel amaç H_2 üretim verimliliği olup çözelti derişimi ve sıcaklık değişken olarak seçilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise sodyum amidoboranın farklı başlangıç reaktan mol oranlarında (n_{AB}/n_{NaH}) sentezi ve sentezlenen ürünün hidrojen kapasitesini ölçmek için farklı sıcaklıklarda termolizi incelenmiştir. Ayrıca SAB'ın termoliz reaksiyon kineği belirlenerek SAB'dan hidrojen üretim özelliği irdelenmiştir.

4.1. Sodyum Borhidrürün Dehidrojenasyonu

Yapılan araştırmalarda SBH'ün genellikle %3-10'luk NaOH çözeltisi içerisinde bozunmadan uzun süre saklanabildiği ve hidroliz reaksiyonlarında da daha çok bu çözeltilerinin kullanıldığı görülmüştür. 20 °C'de %14 SBH ve % 3 NaOH içeren çözeltisi yaklaşık 50 cm³ hidrojeni 225 saatte üretmiştir (Vilarinho-Franco ve diğerleri, 2013). 24°C'de, %12'lik NaOH'teki NaBH₄ çözeltisinin yıllık hidrojen üretim verimi % 0,1'den daha az olmaktadır (Tabakoğlu ve diğerleri, 2006). Bu çalışmada ise SBH'nin iki farklı çözelti ortamında farklı derişimlerde Eş. 2.3'de stokiyometrik ifadesi verilen buharla hidrolizi (reformasyonu) araştırılmıştır.

4.1.1. Saf sodyum borhidrür çözeltisinin buharla hidroliz sonuçları

SBH'nin buharla hidroliz yönteminde katalizör kullanmadan sadece sıcaklığın etkisiyle hidrojen üretimi mümkün olmaktadır. Bu bölümde yürütülen deneylerde reaktör sıcaklığı ve SBH derişiminin hidrojen üretimine etkisi incelenmiştir.

Deneysel olarak ölçülen hidrojen miktarından Eş. 1.6'da verilen reaksiyon stokiyometrisine göre oluşması beklenen H_2 hacminin oranından Eş. 4.1'de verilen hidrojen üretim verim hesabı Ek 1'de verilmiştir.

$$\% \text{ Hidrojen üretim verimi} = \frac{\text{Deneysel ölçülen H}_2 \text{ hacmi}}{\text{Stokiyometrik (Teorik) H}_2 \text{ Hacmi}} \times 100 \quad (4.1)$$

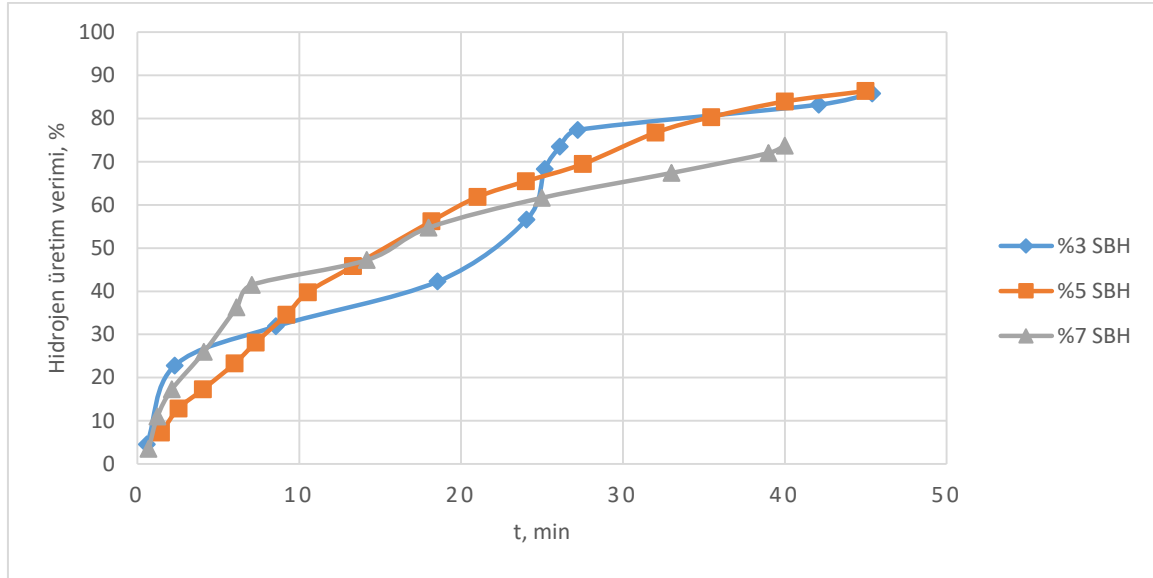
SBH derişiminin hidrojen üretimine etkisi

Kütlece % 3, % 5 ve % 7 sodyum borhidrür içeren çözeltiler 110 °C, 130 °C ve 150 °C’ de buharla hidroliz edilmiştir. Reaktöre 1 ile 2 ml arası besleme yapılmıştır. Reaksiyonun başlamasıyla birlikte herbir deneyde zamana karşı açığa çıkan H₂ gaz büret sistemiyle ölçülmüş ve ölçülen hidrojen hacimleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Hidrojen üretim verimleri ise Eş. 4.1’ de verilen denkleme göre hesaplanmış ve Çizelge 5.1’de verilmiştir.

% 3 ve 5 derişimli SBH çözeltileri reaktöre 2 ml beslenirken % 7’lik SBH çözeltisi 1 ml beslenmiştir. Bunun sebebi ise %7 SBH çözeltisinin üreteceği teorik hidrojen hacminin gaz büret sistemi hacminden fazla olmasından kaynaklanmıştır. Reaksiyon süresi SBH çözeltisinin reaktöre beslediği andan itibaren gaz büretteki su seviyesinin (20 dakika boyunca) sabitlenmesi arasındaki zaman dilimidir. Bu zaman zarfında SBH’ın buharla hidrolizinde üretilen hidrojen miktarı maksimum miktardadır.

Şekil 4.1’ de farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 110°C’deki buharla hirolizinde zamana karşı üretilen hidrojen verimi grafiği, grafiğin verileri ise Çizelge E. 2.1-2.3’de verilmiştir. Her üç derişimin üretilen hidrojen hacmi grafikleri Şekil E. 2.1-2.3’de verilmiştir. %3, %5 ve %7 SBH çözeltilerinin hidrojen üretim verimleri sırasıyla %85,8; %85 ve %73 olarak bulunmuştur. Reaksiyon süreleri ise yine aynı derişim sırasına göre 45,4; 45 ve 40 dakika sürmüştür. %3 ve %7 derişimli çözeltilerin özellikle ilk 10 dakikasında hidrojen üretiminde dalgalanma olmuştur. Bunun sebebi hidrojen üretimiyle hızlı buharlaşmayla beslenen çözelti kondensere gitmektedir. Yoğunlaşan çözelti kondenserden reaktöre geri dönerken sistem sanki vakum yapar gibi davranmaktadır. Saf SBH çözeltisi kullanılığı için bu durum çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu buharlaşma ve yoğunlaşma durumu üretilen hidrojen miktarında dalgalanmalara sebep olmuştur.

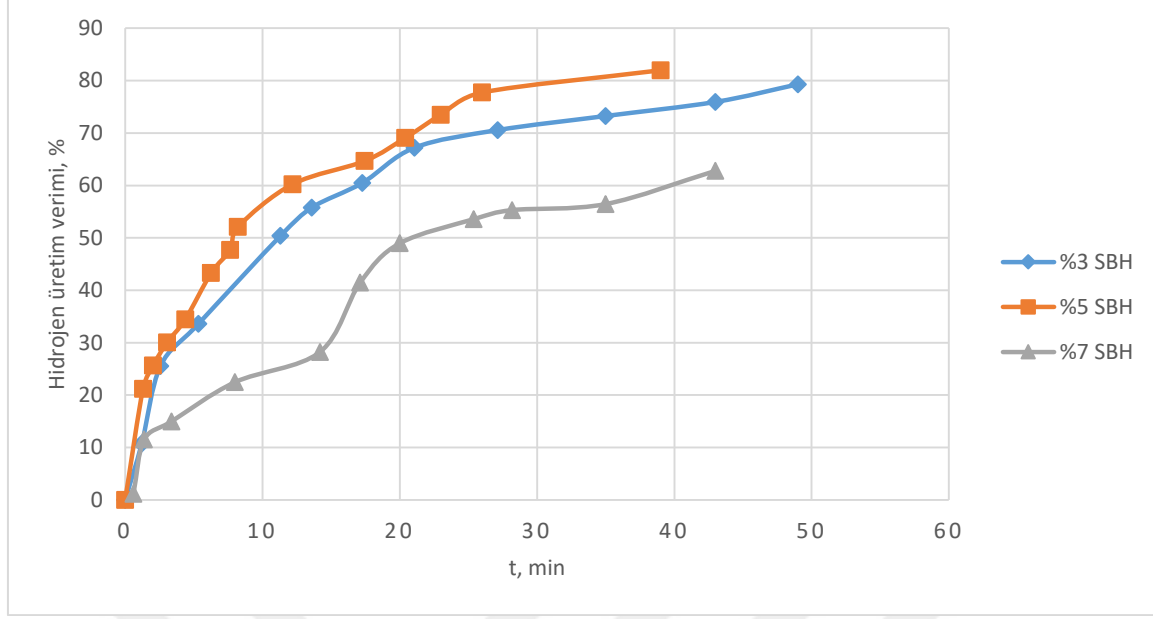
SBH derişimi %3 ile %5 olan çözeltilerin 110°C’de gerçekleştirilen buharla hidrolizinde hidrojen üretim verimleri ve reaksiyon süreleri oldukça yakındır. %7 derişimli SBH çözeltisinin buharla hidrolizinde reaksiyon daha kısa sürede tamamlanmasına karşın %15 civarında hidrojen üretiminde bir düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.1. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 110°C’deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri

Üç farklı derişimdeki SBH çözeltilerinin 130°C’deki buharla hirolizinde zamana karşı üretilen hidrojen üretim verim grafiğı Şekil 4.2’de, grafiğın verileri ise Çizelge E. 2.1-2.3’de verilmiştir. Her üç derişimin üretilen hidrojen hacmi grafikleri Şekil E. 2.1 - 2.3’de gösterilmiştir. SBH derişimleri %3, %5 ve %7 olan çözeltilerin 130°C’deki hidrojen üretim verimleri sırasıyla %79, %81 ve %62 iken reaksiyon süreleri 49, 39 ve 43 dakika sürmüştür.

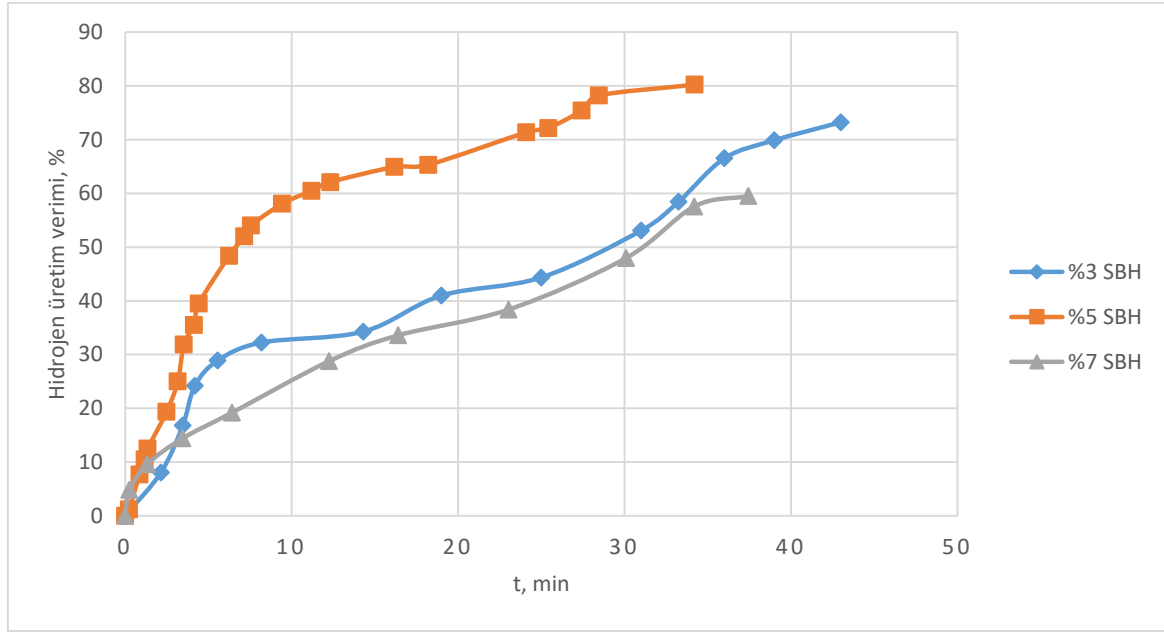
Her üç derişimdeki çözeltilerin hidrojen üretim verimleri karşılaştırıldığında %3 ve %5 SBH derişimdeki çözeltilerin hidrojen üretim verimlerinin birbirlerine yakın olduğı, %7 derişimli çözeltilinin ise %5’lik SBH’a göre %25’lik bir düşüş görölmüştür. İlk 30 dakika boyunca her üç çözeltilde de hidrojen üretiminde bir dalgalanma gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 130°C’deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri

150°C’de yürütölen deneyde üç farklı derişimdeki SBH çözeltilerinin buharla hirolizinde zamana karşı üretilen hidrojen üretim verim grafiğı Şekil 4.3’te, grafiğın verileri ise Çizelge E. 2.1-2.3’de verilmiştir. Her üç derişimin üretilen hidrojen hacmi grafikleri Şekil E. 2.1-2.’te verilmiştir. SBH derişimleri %3, %5 ve %7 olan çözeltilerin 150°C’deki hidrojen üretim verimleri sırasıyla %73, %80 ve %59 iken reaksiyon süreleri 43, 34 ve 37 dakika sürmüştür.

Hidrojen üretim veriminde SBH derişimi %3’ten %5’e doğru gidilince yaklaşık %10’luk bir artış gözlenirken, SBH derişimi %5’ten %7’e gidildiğinde ise %26’lık bir düşüş gözlemlenmiştir. %3 ve %5 derişimli SBH çözeltileri ilk 10 dakikada üretilen hidrojenin yarısını üretmiştir. %7’lik SBH çözeltisi ise ilk 15 dakika hızlı 15 dakikadan sonra daha yavaş hidrojen üretmiş, reaksiyon süresince hidrojen üretiminde dalgalanma daha az gözlenmiştir.



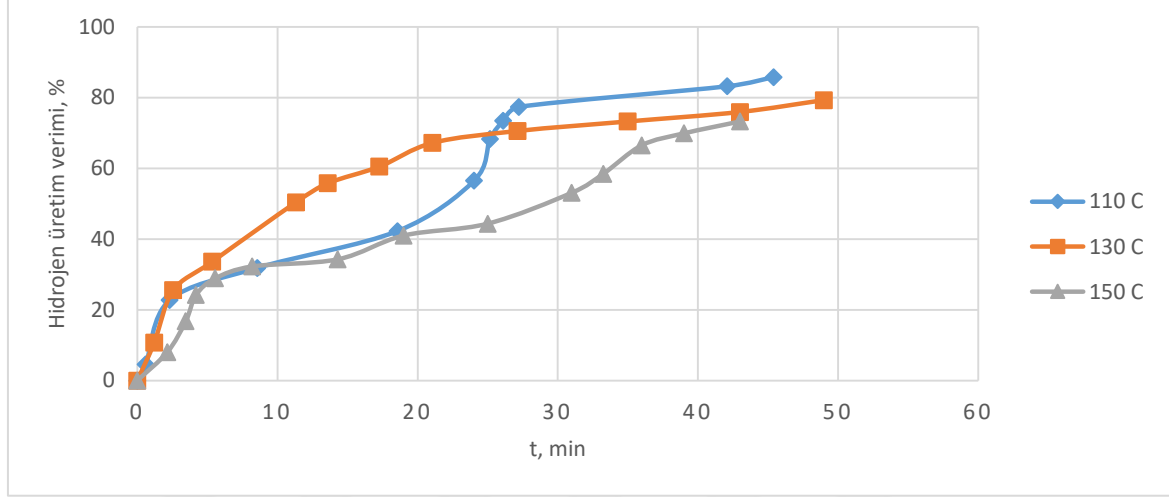
Şekil 4.3. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltilerinin 150°C’deki zamana karşı hidrojen üretim verimleri

Sıcaklığın Hidrojen Üretimine Etkisi

SBH’nin hidrolizinde katalizör kullanmadan sadece sıcaklığın etkisiyle reaksiyon gerçekleşmektedir. Yapılan buharla hidroliz çalışmalarında sıcaklığın hidrojen verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, çözeltilerin SBH derişimleri sabit tutularak zamana karşı üretilen H₂ miktarları ölçülmüş ve Çizege 5.1’ de verilmiştir. Hidrojen üretim verim eğrileri Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de grafiğe geçirilmiştir.

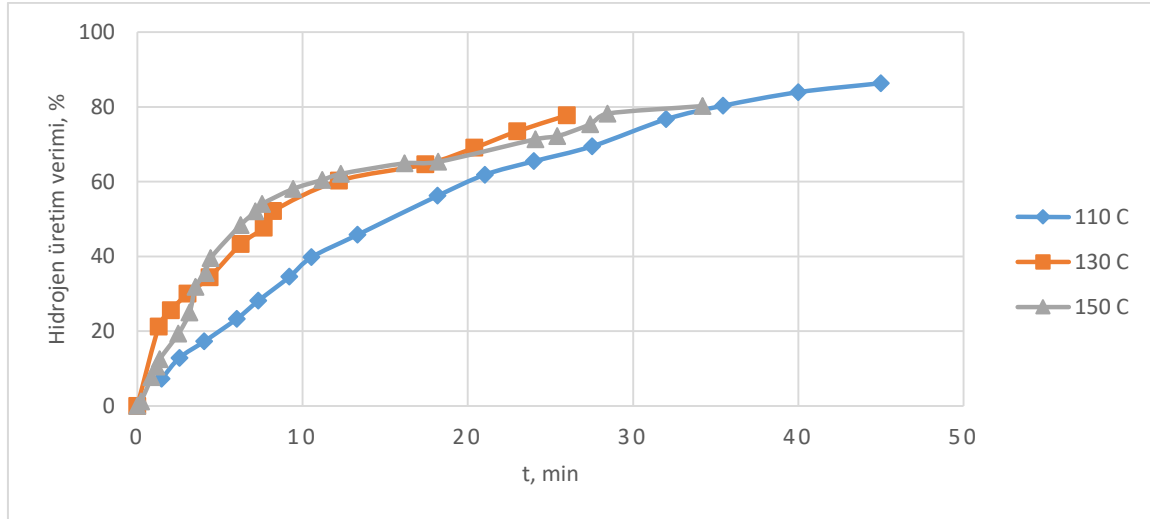
%3 SBH çözeltilisinin 110, 130 ve 150 °C’de gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği Şekil 4.6’da, verileri ise Çizelge E. 2.1’de verilmiştir. 110, 130 ve 150 °C’de yürütülen deneyde hidrojen üretim verimleri sırasıyla %85, %79 ve %73 olarak bulunmuştur. 110 ve 150°C’de gerçekleştirilen deneylerde hidrojen üretim davranışı ve verimleri yakınlık göstermektedir. İlk 10 dakika hızlı bir artış iken 10 dakikadan sonra hidrojen üretim hızı azalarak artış göstermiştir. 130°C’de yürütülen deneyde ise ilk 20 dakika hızlı artış olup 20 dakikadan sonra reaksiyon hızı düşmüş ve reaksiyon tamamlanmaya başlamıştır. 150 °C’de yürütülen hidroliz deneyinde 40 dakika boyunca hidrojen üretiminde dalgalanma gözlenmiştir. Bunun sebebi ise hidrojen üretimi ile birlikte beslemenin bir kısmının kondensere gitmesi ardından buradan çözeltilerin tekrar

reaktöre beslenmesi söz konusudur. Bu iki durum reaktördeki SBH miktarının sürekli değişmesine neden olduğundan hidrojen üretim hızı da değişmiştir.



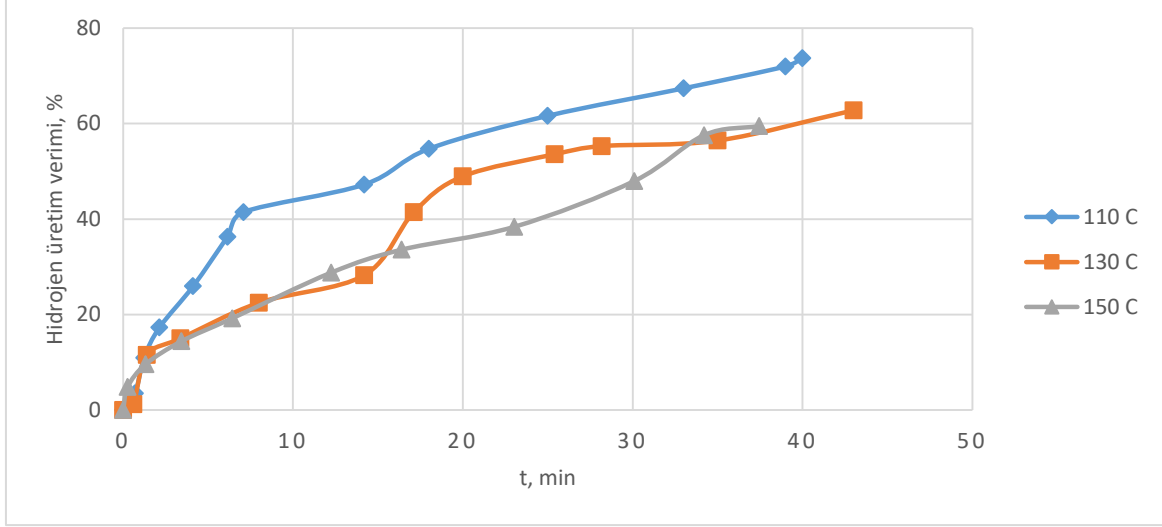
Şekil 4.4. %3 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği

%5 SBH çözeltisinin 110, 130 ve 150 °C’de gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği Şekil 4.7’de, verileri ise Çizelge E. 2.2’de verilmiştir. Her üç sıcaklıkta da verimlerin yakın olmasıyla birlikte en yüksek hidrojen üretim verimi %86 ile 110 °C’de iken 130 ve 150 °C’nin hidrojen üretim verimleri ise %81 ve %80 olarak gerçekleşmiştir. İlk 10 dakikada 130 ve 150 °C’de üretebileceği maksimum hidrojenin yarısını üretmiştir. 110 °C’de yürütülen hidroliz deneyinde hidrojen üretimi daha uzun sürede ve yüksek verimde gerçekleşmiştir.



Şekil 4.5. %5 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği

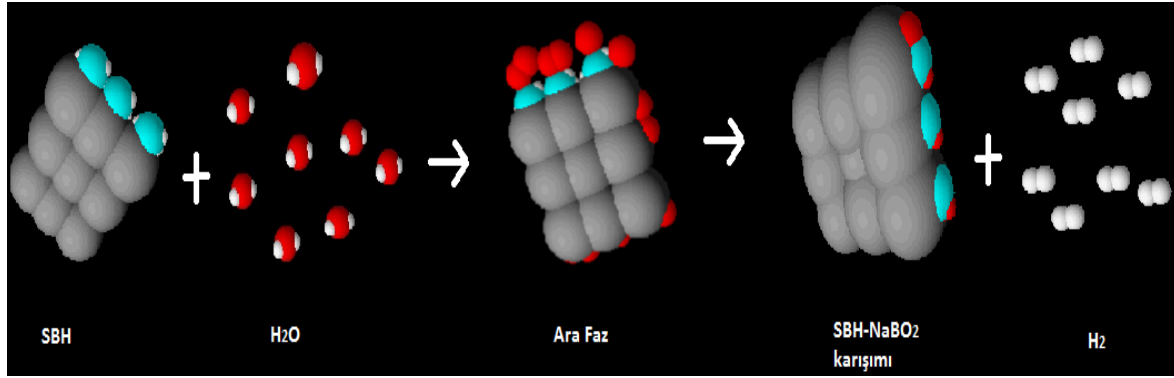
SBH derişimi %7 olan çözeltinin 110, 130 ve 150 °C’de yürütölen buharla hidroliz araştırmasında zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği Şekil 4.6’da, verileri ise Çizelge E. 2.2’de verilmiştir. Hidrojen üretim verimleri aynı sıcaklık sırasına göre %73, %62 ve %59 olarak bulunmuştur. Hidrojen üretim verimi 110 °C’den 130 °C’ye ilerlediğinde %15’lik bir düşüş gözlenirken 130 °C’den 150 °C’ye gidildiğinde %4’lük bir düşüş olmuştur. 110 °C’de ilk 10 dakika çok hızlı bir üretim gözlenirken 10 dakikadan sonra hidrojen üretim hızı azalarak artış göstermiştir. 130 ve 150 °C’de ilk 15 dakika düzenli artış gözlenirken 15 dakikadan sonra 130 °C’de artarak artan hidrojen üretimi gerçekleşirken 150 °C’de azalarak artan hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Hidroliz reaksiyon süreleri her üç sıcaklık için birbirlerine çok yakındır. 110, 130 ve 150 °C’de yürütölen hidroliz deneylerinin süreleri sırasıyla 40, 43 ve 37 dakika sürmüştür.



Şekil 4.6. %7 SBH çözeltisinin üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen buharla hidroliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verim grafiği

Sıcaklık arttıkça SBH çözeltisinin hidrojen üretim veriminin düştüğü görülmüştür. Bu durumu Alfonso ve diğerleri (2007); reaksiyon mekanizmasında suyun önce SBH tarafından absorplanmasıyla dolayısıyla sıcaklığın artmasıyla absorpsiyonun düşmesiyle açıklamıştır. Oysa bu çalışmada SBH'ün katı değil sulu çözeltisinin kullanımı bu öneriyi tamamen çürütmüş olup reaksiyonun sıcaklıkla azalma sebebi oluşan NaBO_2 'nin katı kabuk oluşturup kabuktaki kütle iletim dirençlerinin artmasına bağlanmıştır.

SBH çözeltilerinden % 5'ten % 7'ye konsantrasyonun artmasıyla verim düşüşü yukarıda belirtilen kabuk oluşum yorumumuzu destekler nitelikte olmuş ve reaksiyon mekanizması şöyle yorumlanmıştır; SBH, Na^+ ve BH_4^- iyonları su molekülleriyle ilk itibaren küresel bir yapı oluşturarak hidroliz reaksiyonu gerçekleşir. Reaksiyon yan ürünü olan sodyum metaboratın, 120°C nin üzerinde çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle bu küre etrafında katılaşmaya başladığı ve sodyum borhidrürün yüzeyinde kabuk yapı oluşturduğu düşünülmüştür. Sodyum metaboratın sudaki çözünürlüğü SBH'e göre daha düşüktür. Bu yüzden sıcaklık arttıkça suyun sodyum metaborat tabakasından oluşan kürecik merkezlerinde kalan SBH'ye taşınımı veya tersi yöndeki kütle aktarım dirençleri arttığı için reaksiyon veriminin düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Bu yorumun görsel olarak açıklamasını ACD 3D viewer programı kullanılarak SBH'in 3D hidroliz mekanizması hazırlanmıştır (Şekil 4.7.).



Şekil 4.7. Sodyum borhidrürün hidroliz mekanizması (Gri= sodyum atomu, beyaz=H atomu, turkuaz= Bor atomunu simgelemektedir)

Herbir derişim için hazırlanan stok çözeltiden üç farklı sıcaklıkta (110 °C, 130 °C ve 150 °C) buharla hidroliz deneyi gerçekleştirilmiştir. Her üç sıcaklıkta yürütülen buhar fazı hidroliz deneylerinde zamana karşı ölçülen H₂ miktarları, çözelti beslemesi ve reaksiyon süreleri Çizelge 4.1’de, verimleri ise Çizelge 5.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Farklı derişimlerdeki SBH çözeltisinin hidrolizi sonucu ölçülen hidrojen hacimleri

Çözelti SBH derişimi kütlece,%	Ölçülen toplam H ₂ miktarları (ml)			Çözelti Besleme miktarı (ml)			Reaksiyon Süresi (min)		
	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C	110°C	130°C	150°C
3	132	118	109	2	2	2	45	49	43
5	215	232	199	2	2	2	45	47	35
7	128	109	155	1	1	1	39	40	37

SBH’ın 16°C’de hidrolizi

Seçilen SBH çözelti derişimlerinin kararlılığı üzerine yapılan deneysel çalışmalarda (kör deneyler) ise aynı derişimlerde oda sıcaklığında çözeltiler bekletilerek üretilen hidrojen miktarları ölçülmüştür. Her üç derişimde de (%3, %5 ve %7) hazırlanan numunelerden 1’er ml alınarak tüp reaktöre konulmuş ve 90 dakika bekletilmiştir. Bu süre sonunda gaz büret sisteminde zamana karşı H₂ miktarları okunmuştur. Deneylerde her üç derişimdeki SBH çözeltilerinden oda sıcaklığında (16 °C) Eş. 4.1’ de verilen hidrojen üretim verimi Çizelge 4.3’te eğrileri ise Şekil 4.10’da verilmiştir.

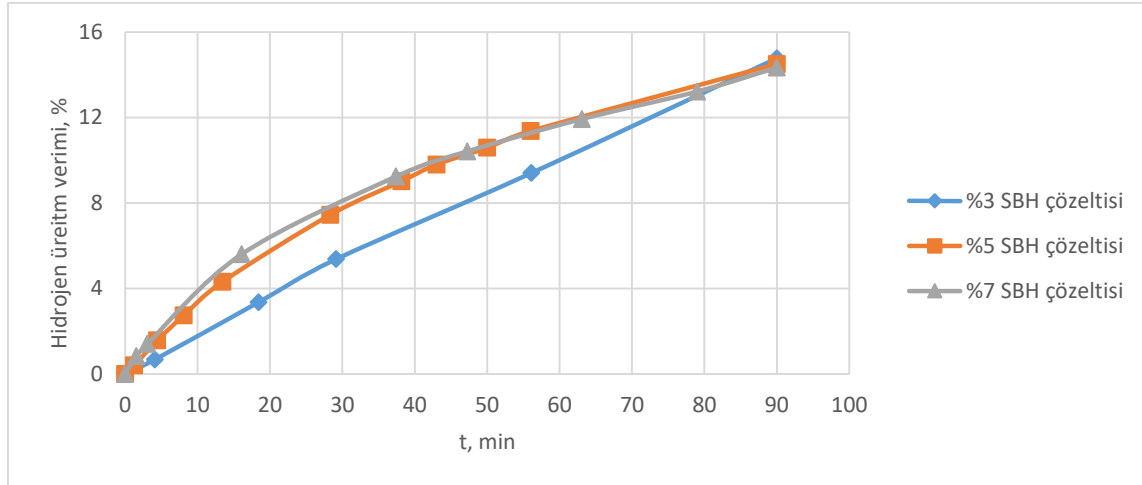
Hazırlanan her üç derişimdeki stok SBH çözeltileri üç farklı sıcaklıkta (110°C, 130°C ve 150°C) buhar hiroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Stok besleme çözeltisi hazırlanarak büretine konulmuştur. Bu çözelti hiroliz reaksiyonuna girdikten sonra ikinci deney için sistemin dengeye gelmesi için beklenmiştir. Birinci hidroliz deneyi için gerekli süre ve kolon sıcaklığının istenilen değere gelmesi için gerekli süre 90 dakika sürmüştür. Bu süre zarfında besleme büretindeki SBH derişimi azalmıştır. Yapılan ilk hidroliz deneyleri tekrarlanarak aynı bekleme süresinde hidroliz gerçekleştirilmiştir. Sadece %5'lik SBH çözeltisinin 130 °C'de yürütülen deneyde bekleme süresi 15 dakika sürmüş ve bu bekleme süresince kayıp olan hidrojen miktarı tespit edilip derişim düzeltmesi ona göre yapılmıştır.

Çizelge 4.2'de 16 °C' de SBH çözeltisinin üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi özetlenmiştir. Genel olarak her üç derişimdeki SBH çözeltisinin bu sıcaklıktaki hidrolizinde bariz bir farklılık yoktur. Çok az miktarda derişim arttıkça hidrojen üretim veriminin düştüğü görülmektedir.

Çizelge 4.2. SBH çözeltisinin üretilen hidrojen hacmi ve hidrojen üretim verimi

Çözelti derişmi kütlece %	Çözelti besleme (ml)	Açığa çıkan H ₂ hacmi (ml)	% H ₂ üretim verimi
3	1	10,3	14,7
5	1	18,5	14,5
7	1	25,6	14,3

Şekil 4.10'da SBH çözeltilerinin 16°C'deki hidrolizinde zamana karşı % H₂ üretim verimi grafiği verilmektedir. Bu sıcaklıkta %5 ve %7 SBH çözeltisi benzer hidroliz davranışı göstermektedir. 40 dakikaya kadar hidrojen üretim hızı artmakta sonra hafif azalan şekilde artış göstermektedir. %3 SBH çözeltisi ise diğer derişimlere göre daha düşük hızda ama lineer denilebilecek şekilde hidrojen üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.8. SBH çözeltilerinin 16°C'deki hidrolizinde zamana karşı % H₂ üretim verimleri

16°C'de gerçekleştirilen her üç derişimdeki SBH çözeltisi 90 dakikada % 14 verimle H₂ üretmiştir. Buna göre çözelti hazırlanıp dolgu kolona gönderene kadarki bekleme süresinde (90 dakika) hidrojen kapasitesinin % 14'ü kayıp olmaktadır (Şekil 4.8).

4.1.2. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin dehidrojenasyonu sonucu

NaBH₄'ün raf ömrünü arttırmak ve hidrolizde ani hidrojen salınımını önlemek için kuvvetli bir alkali çözeltisi şeklinde tutulması gereklidir. Bu çözelti genellikle NaOH çözeltisi olmaktadır. Bu bölümde yürütülen deneylerde sodyum borhidrür çözeltisinin buharla dehidrojenasyonuna sıcaklık ve NaOH derişiminin etkisi incelendi.

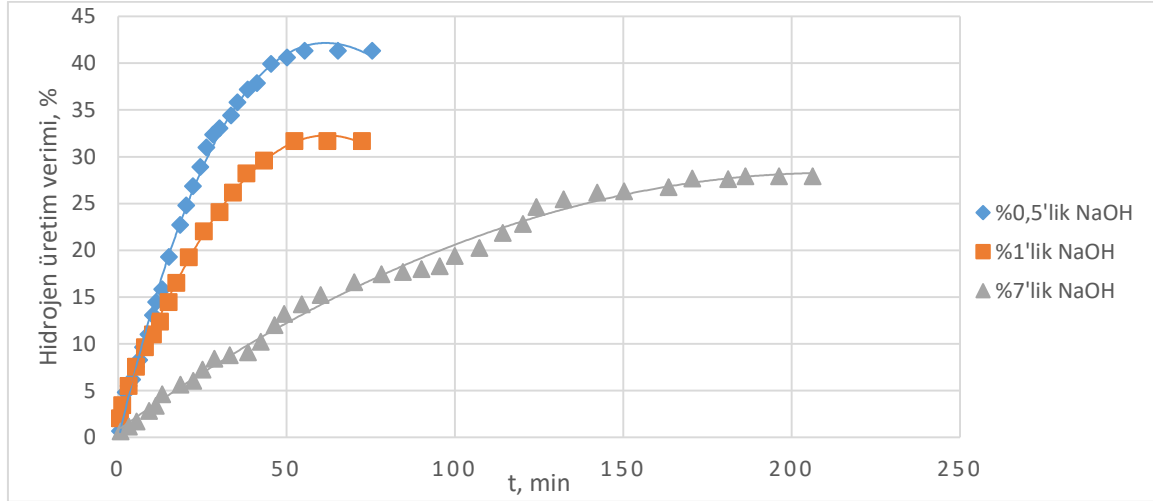
NaOH derişiminin hidrojen üretimine etkisi

NaBH₄ çözeltilerinin bozunma zamanı, çözeltinin pH'ı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilebilmektedir. Sulu çözeltilerin kararlılığı alkali (NaOH, KOH vb) eklenerek sağlanabilmektedir. % 0,5, %1 ve % 7 NaOH çözeltilerine SBH ilave ederek % 7 SBH içeren stok çözelti hazırlanarak 90°C, 130°C ve 150°C'de buharla hidroliz reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Hidroliz ürünü olan hidrojen gaz büret sisteminde zamana karşı ölçülmüştür.

Reaksiyon süresi SBH çözeltisinin reaktöre beslediği andan gaz büretteki su seviyesinin (20 dakika boyunca) sabitlenmesiyle arasındaki zaman dilimi olarak seçildi. Bu aralıkta SBH

buharla hidrolizinde üretilen hidrojen miktarı zamana karşı kaydedildi ve ölçülen hacimler Eş. 4.1 uygulanarak hidrojen üretim verimleri hesaplanmış, verim verileri Çizelge E. 3.1-3.3'te verilmiştir.

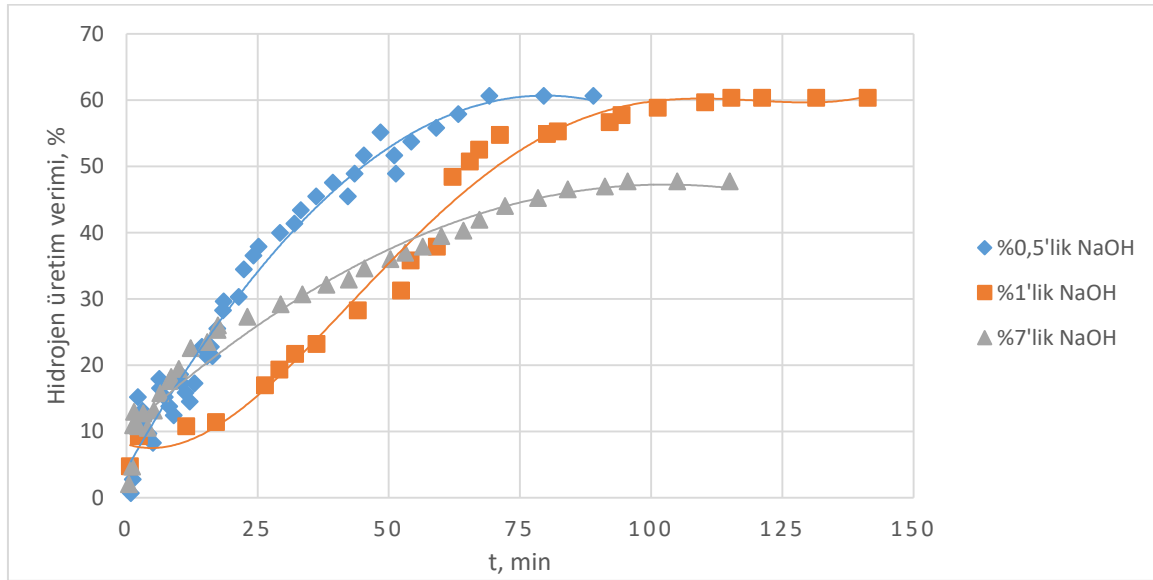
Şekil 4.9'da 90°C'de üç farklı derişimdeki bazik SBH çözeltilerinin buhar fazı hidrolizi verilerinden hesaplanan hidrojen üretim verimi eğrileri görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi % 0,5 ve % 1 NaOH içeren SBH çözeltilerinin hidrolizi %7'lik çözeltiye göre oldukça hızlı arttığı ve yaklaşık 50. dakikadan sonra sabitlendiği görülmüştür. Yine aynı eğrilerden NaOH konsantrasyonu fazla olan % 7'lik bazik çözelti ile maksimum H₂ üretimi 170 dakika gibi daha uzun sürede ve düşük verimde (%27,9) hidrojen gerçekleşmiştir. Toplam üretilen hidrojen miktarlarından hesaplanan H₂ üretim verimleri, incelendiğinde NaOH derişiminin artmasıyla verimin %41'den %27,9'a kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Genel olarak verimin düşük olması 90°C'de buhar faza geçişten ziyade doygun sıvı ortamının oluşması dolayısıyla bu ortama reaksiyon kısıtlamalarının artmasına bağlanmıştır. Derişimin artmasıyla olan H₂ üretim veriminin düşüşü ise literatürde belirtilen sodyum metaborat fazının artmasıyla açıklanmıştır. Her üç çözeltide de hidrojen üretimi stabil ve sürekli artan davranış sergilemiştir.



Şekil 4.9. 90°C'deki bazik SBH çözeltilerinin farklı derişimlerinde H₂ üretim verimleri

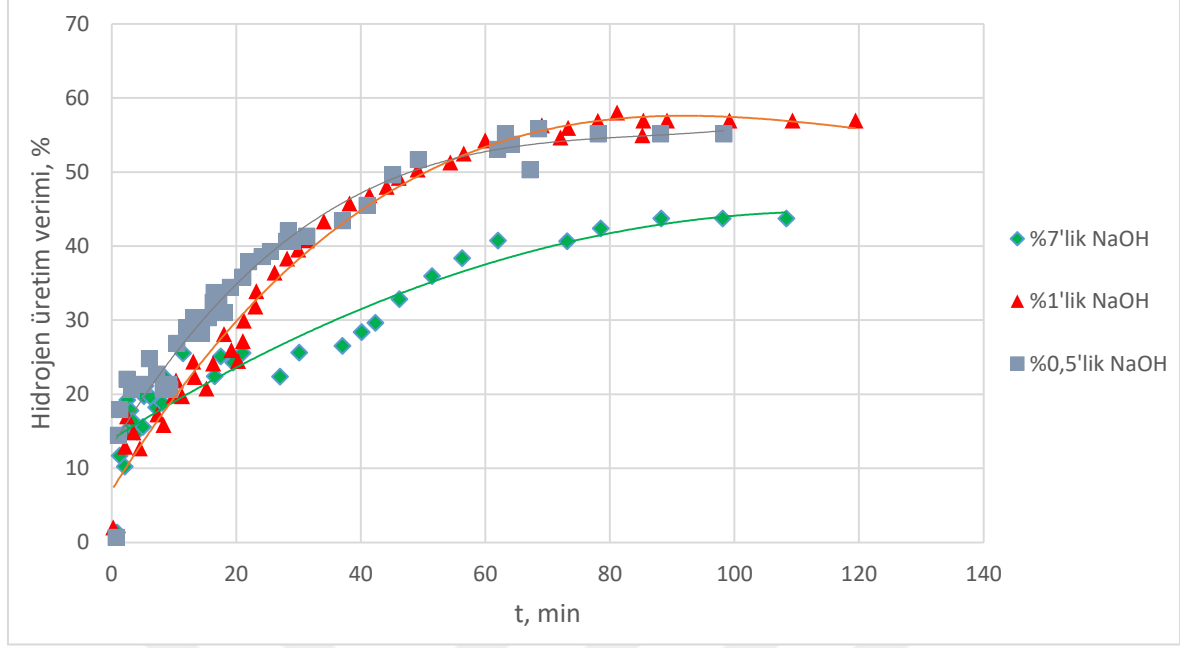
Şekil 4.10'da 130°C'deki bazik SBH çözeltilerinin zamana karşı hidrojen üretim verimleri grafiğe geçirilmiştir. Yine bu grafikte de NaOH derişimi arttıkça hidrojen üretiminin azaldığı ve reaksiyon süresinin uzadığı görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi düşük derişimde (%0,5 NaOH) reaksiyon başlangıcından itibaren ilk 10 dakikda sürede sonunda hızlı bir artış

ile H_2 üretilmiş ve yaklaşık üretim %60,6 verimde ve 69 dakikada sonlanmıştır. %1 NaOH içeren çözeltide ise bu artış önce (20 min kadar) çok yavaş sonra hızlı bir şekilde artarak hemen hemen aynı hidrojen üretim verimine (%60,3) 120 dakikada ulaşılmıştır. Derişik çözeltide ise ilk besleme anındaki kısa süreli bir salınımdan sonra sürekli bir artışla % 47 verimle 95 dakikada ulaşılmıştır. Her üç derişimde de özellikle verimle %10-20 seviyesinde artarken reaksiyon sonlanma süreleri düşük derişimlerde 10-20 dakika civarına artarken yüksek derimde 85 min bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.10. 130°C'deki bazik SBH çözeltilerinin farklı derişimlerinde H_2 üretim verimleri

150 °C'de her üç derişimdeki bazik SBH çözeltilerin hidrolizde nerdeyse reaksiyon süresi boyunca hidrojen üretimi dalgalanma göstermiştir (Şekil 4.11). Özellikle %0,5 ve %1 NaOH çözeltilerinin hidroliz reaksiyonunda hidrojen üretiminde sürekli bir dalgalanma gözlenmiştir. Her üç derişimde de ilk 25 dakika bu dalgalanma gözlemlenmiş olup bunun sebebi sıcaklığın yüksek olması nedeniyle sisteme beslenen çözeltinin hızla buhar faza geçip sistemden uzaklaşması ve yoğuşturucudan tekrar yoğuşarak sisteme geri dönmesine bağlanmıştır. Bu süreçte gaz büret sisteminde buharlaşma ile ani artış, yoğuşma ile ani düşüş gözlenmiştir. Öte yandan %0,5 ve %1'lik NaOH içeren çözeltilerde oldukça benzer bir davranışla sırasıyla % 78 ve %85 hidrojen üretim verimlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.11. 150 °C'deki bazik SBH çözeltilerinin farklı derişimlerde H₂ üretim verimleri

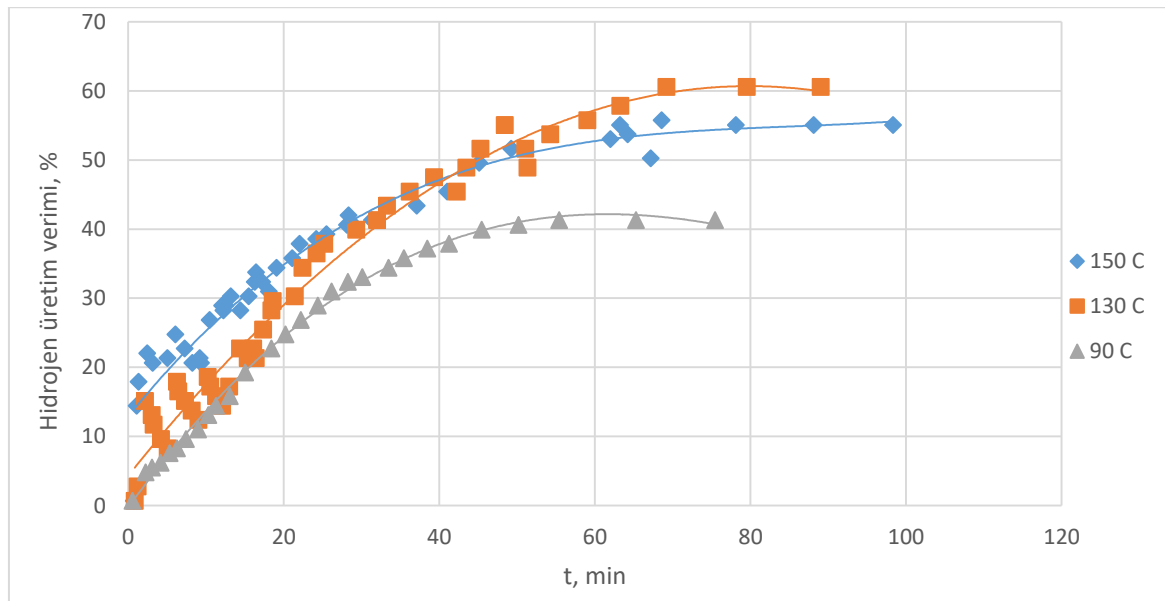
Her üç sıcaklıkta yürütülen deneyler sonucu ulaşılan maksimum H₂ üretim verimleri ve süreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde NaOH konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü görülmüştür. Bu durum bekleneneği üzere pH'ın artması kendisi asidik yapılı olan SBH'nin NaOH ile daha kararlı olan yapısının oluşturduğu bunun da hidrojen üretimini zorlaştırdığı gerçeğinden kaynaklanmıştır. Ayrıca ortamda NaOH bulunması hem reaksiyon süresini uzatmış hem de çok hızlı reaksiyon ile gerçekleşen hidrojen üretimini baskılamıştır. Bu baskılama ile daha yavaş ve kontrollü hidrojen üretimi sağlamıştır. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Hua ve diğerleri (2003) bu durumu şöyle açıklamışlardır; hidroliz reaksiyonunda su stokiyometrik olarak tüketilmektedir. NaOH miktarının artması su miktarının azalmasına neden olmakta, dolayısıyla hidrojen üretim verimini düşürmekte ve reaksiyon süresinin de uzamasına neden olmaktadır. Amendola ve diğerleri (2000), NaOH derişimi arttıkça sodyum metaboratın su geçirgenliği / çözünürlüğünün azalmasına bağlamışlardır. Bu durumun da hidrojen üretiminin düşmesinde etkili olduğunu vurgulamışlardır.

Sıcaklığın Hidrojen Üretimine Etkisi

SBH'nin hidrolizinde katalizör kullanmaması sadece sıcaklığın etkisiyle reaksiyon gerçekleşmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklığın ve reaksiyonun gerçekleştiği sıvı veya buhar fazın hidrolizinin hidrojen verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla,

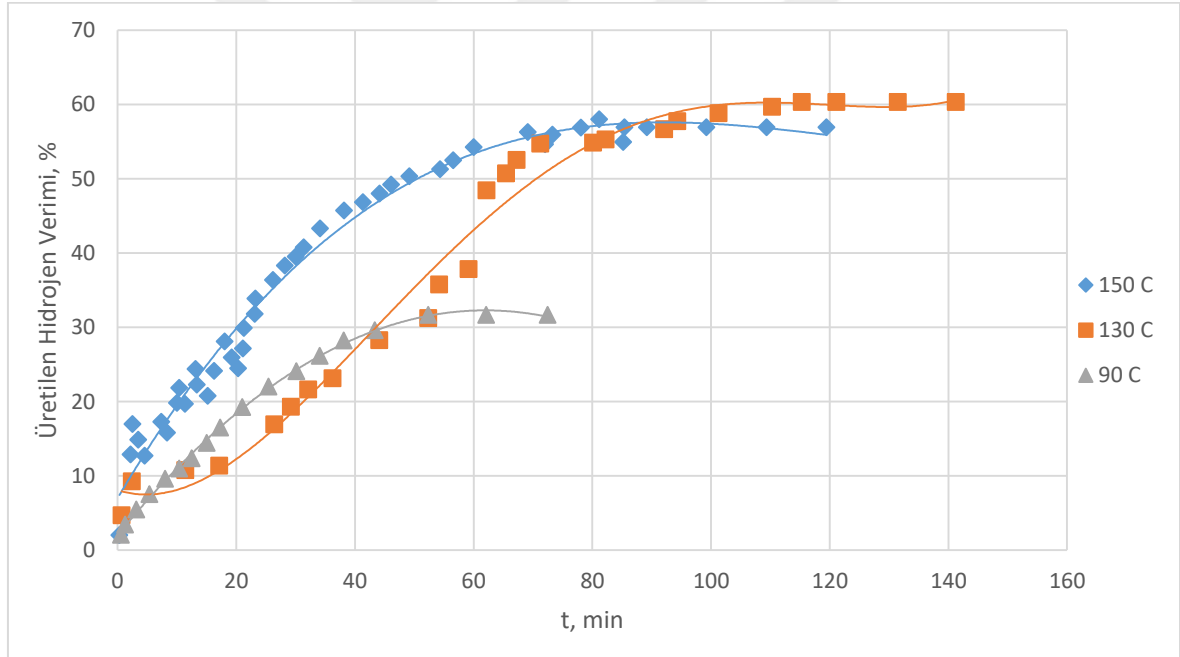
çözeltilerin NaOH derişimleri sabit tutularak üç farklı sıcaklıkta zamana karşı üretilen H₂ miktarları ölçölmüş ve Çizege 4.3'te verilmiştir. Hidrojen üretim verim hesapları Eş. 4.1'e göre yapılmıştır. Hidrojen üretim verim eğrileri ise Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de grafiğe geçirilmiştir.

Kütlece % 0,5 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle yürütölen deneylerde zamana karşı üretilen H₂ miktarları Şekil E 10.1'de üretim verimleri ise Şekil 4.12'de verilmiştir. Şekilden de göröldüğü gibi 90 °C' de daha düşük seviyelerde (%41), 130 ve 150 °C' de ise daha hızlı bir artış göstererek sırasıyla % 60,9 ve % 55 seviyelerinde gerçekleşmiştir. Daha önceden de açıklandığı üzere sıcaklıkla 90-130 °C arasında önemli bir artış, 130 °C' den 150 °C' ye geçildiğinde yaklaşık % 10 düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüşün sebebi reaksiyon ürünlerinden sodyum metaboratın SBH yüzeyinde kabuk bir yapı oluşturması ve bu kabuk yapı 120 °C nin üzerinde katılaşımaya başladığı düşünölmüştür. Sodyum metaboratın sudaki çözünürlüğü SBH'e göre daha düşük olduğundan sıcaklık arttıkça suyun metaborat tabakasından oluşın kürecik merkezinde kalan SBH'ye taşınımı zorlaşmış veya tersi yöndeki kütle aktarım dirençleri arttığı için reaksiyon veriminin düştüğü şeklinde yorumlanmıştır. En düşük verimin 90 °C'de gözlenmesinin sebebi reaksiyonun sıvı faz hiroliz şeklinde geliştiğı dolayısıyla katalitik bir ortam olmadığı için verimin düşük çıktığı düşünölmüştür.



Şekil 4.12. Kütlece % 0,5 NaOH, %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki H₂ üretim verimleri

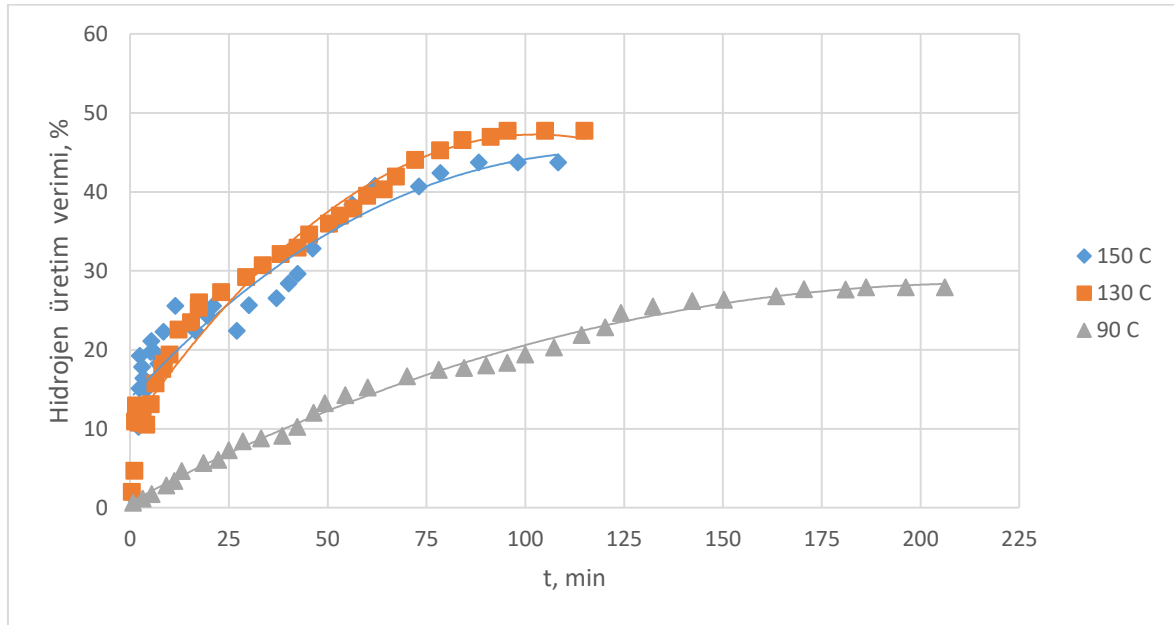
Kütlece % 1 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle yürütülen deneylerde zamana karşı üretilen H_2 miktarları Şekil E 10.2’de üretim verimleri ise Şekil 4.13’te verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 90°C’ de gerçekleşen sıvı hidrolizinde hidrojen üretim verimi düşük seviyelerde (%31,6) iken 130 ve 150 °C’ de ise gerçekleşen buhar hidrolizinde hidrojen üretim verimi daha yüksek olup sırasıyla %60,3 ve % 56 olarak gerçekleşmiştir. Daha önceden de açıklandığı üzere sıcaklıkla 90-130 °C arasında önemli bir verim artışı, 130°C’ den 150°C’ ye geçildiğinde % 4 civarında bir düşüş gözlemlenmiştir. Yine ağırlıkça %0,5 NaOH içeren çözeltide olduğu gibi hidroliz yan ürününü olan $NaBO_2$ ’nin SBH küreciğinin üstünde bir katman oluşturması ve bu katmanın su geçişinde kütle direcinin artırdığından dolayı H_2 üretim veriminin düştüğü düşünülmüştür. 100°C’nin altında ve üstünde yürütülen hidroliz deneylerinde H_2 üretim verimlerinin farklı olmasının sebebi reaktiflerden suyun doygun sıvı veya doygun buhar fazda olmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 4.13. Kütlece %1 NaOH, %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki H_2 üretim verimleri

Kütlece % 7 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle yürütülen deneylerde zamana karşı üretilen H_2 miktarları Şekil E 10.3’de üretim verimleri ise Şekil 4.14’de verilmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi 90°C’ de gerçekleşen sıvı hidrolizinde hidrojen üretim verimi düşük seviyelerde (%27,9) iken 130 ve 150 °C’ de ise gerçekleşen buhar hidrolizinde hidrojen üretim verimi daha yüksek olup sırasıyla %47 ve % 43,7 olarak gerçekleşmiştir.

Daha önceden de açıklandığı üzere hidrojen üretim verimlerinde 90-130 °C arasında önemli bir artış (yaklaşık %19), 130 °C' den 150 °C' ye geçildiğinde % 8 civarında bir düşüş gözlemlenmiştir. Düşüşün sebebi SBH üzerindeki sodyum metaborat kabuğunun suyun SBH'ye iletilmesinde direnç oluşturması verimin düşmesine sebep olduğu düşünülmüştür. 90 °C'de SBH çözeltisinin reaksiyonu sıvı faz hidroliz reaksiyonu gerçekleşirken 130°C ve 150 °C'de ise buhar fazı hidrolizi şeklinde geliştiği dolayısıyla hidrojen üretim veriminin reaksiyonun fazının etkisinin fazla olduğu görülmüştür.



Şekil 4.14. Kütlece % 7 NaOH ve %7 SBH içeren çözeltisinin farklı sıcaklıklardaki hidrojen üretim verimleri

Seçilen üç sıcaklıkta en yüksek hidrojen üretim verimine her üç NaOH derişiminde de 130°C'de ulaşıldığı belirlenmiştir. Bu verimlerin %0,5-1 NaOH içeren çözeltilerde hemen hemen aynı seviyelerde gerçekleştiği, %7'lik NaOH çözeltisinde ise yaklaşık %13'lük bir düşüşle %60'lardan %47'lere kadar düştüğü görülmüştür. Buhar fazı hidrolizinin gerçekleştiği deneylerde (130 ve 150°C) hidrojen üretim verimleri ile toplam reaksiyon sürelerinin de birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. 150 °C'de verimin düşük çıkması SBH üzerinde kabuklaşan sodyum metaboratın, yapısında tuttuğu hidratı bu sıcaklıkta bırakmadığı dolayısıyla suyun SBH'ye ulaşmasında kütle transferi direnci oluşturduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Bu durum 130 °C'ye göre verimin düşmesine sebep olmuştur.

130°C ve 150°C’de yürütülen deneylerde özellikle ilk 10 dakikada H₂ üretim verimlerinde hızlı bir şekilde artış ve azalış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise beslenen çözeltinin ani buharlaşması sonucu gaz fazına hızlı geçişlerin olmasıyla gaz bürette ani artış, buharlaşan çözeltinin yoğunlaştırucuda yoğunlaşarak sıvı faza geçtiğinde ise gaz bürette azalış göstermesi şeklinde açıklanmıştır. 90°C’de ise hidrojen üretimi, stabil ve sürekli artan hızda davranış sergilemektedir. Besleme çözeltisinin ani buharlaşması olmadığı için hidrojen üretiminde ani iniş çıkışlar gözlenmemiştir. Bu sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyon katalitik olmayan sıvı faz hidrolizi olarak değerlendirilmiştir.

Farklı derişimlerdeki (kütlece % 0,5, % 1 ve % 7) NaOH ve (kütlece %7) SBH içeren çözeltilerin üç farklı sıcaklıkta (110°C, 130°C ve 150°C) hidroliz deneyleri yürütülerek oluşan H₂ hacimleri ölçüldü. Yürütülen deneyler sonucunda her bir çözeltinin maksimum H₂ üretim verimleri ve reaksiyon süreleri Çizelge 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltilerinin buhar faz hidrolizi H₂ üretim verimleri

Sıcaklık (°C)	NaOH (%)	Çözelti miktarı (ml)	Süre (min)	Hidrojen üretim verimi (%)
90	0,5	0,8	55	36
90	1	0,8	52	31,6
90	7	0,8	170	27,9
130	0,5	0,8	69	60,6
130	1	0,8	115	60,3
130	7	0,8	95	47
150	0,5	0,8	78	55
150	1	0,8	85	56
150	7	0,8	88	43,7

4.1.3. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin HCl çözeltisi ile dehidrojenasyonu

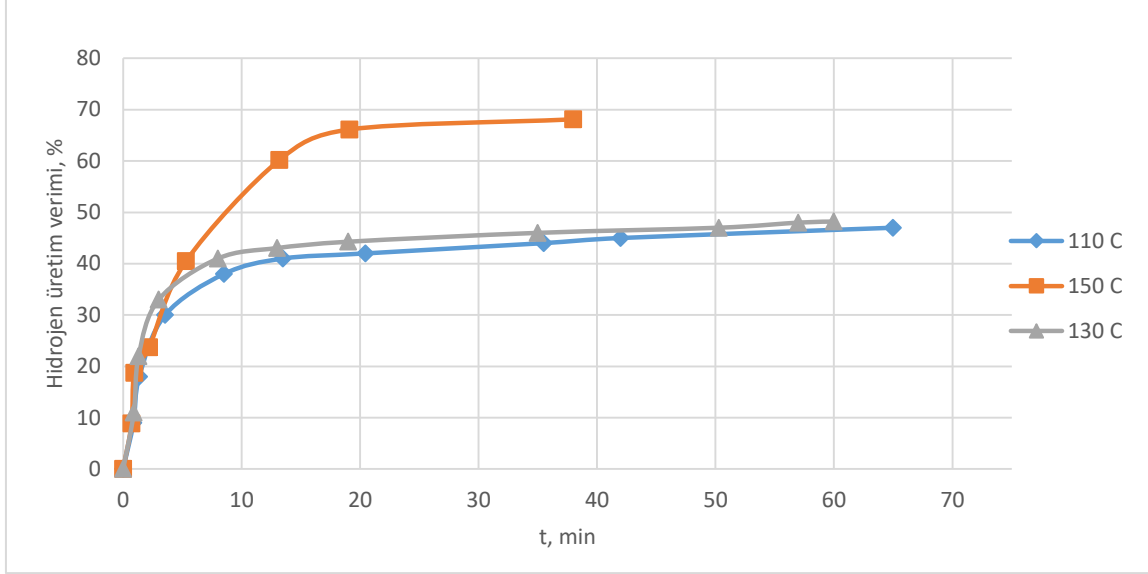
SBH çözeltisinin kullanıldığı alanlarda raf ömrünü uzatmak için NaOH gibi bir baz ilave ederek çözeltinin pH’ı artırılması gereği Bölüm 4.1.2’de de test edilmiştir. Dolayısıyla bu tip bazik bir çözeltilerden hidrojen üretim verimini artırmak için çözeltinin pH değerinin HCl gibi bir asit çözeltisi ile düşürülmesiyle de H₂ üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Yapılan diğer bir grup deneysel çalışma da bazik sodyum borhidrürün HCl katkılı buhar hidrolizinde sıcaklık ve HCl çözeltisi ilavesinde derişiminin hidrojen üretim verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

Sıcaklığın dehidrojenasyon verimine etkisi

Bazik SBH çözeltisinin hidrojen üretim verimini artırmak için bir asit çözeltisi ilave edilerek SBH çözeltisinin pH değeri düşmektedir. Bu durumda çözeltinin kararlılığı azaldığından hidrojen üretimi daha kolay olmaktadır.

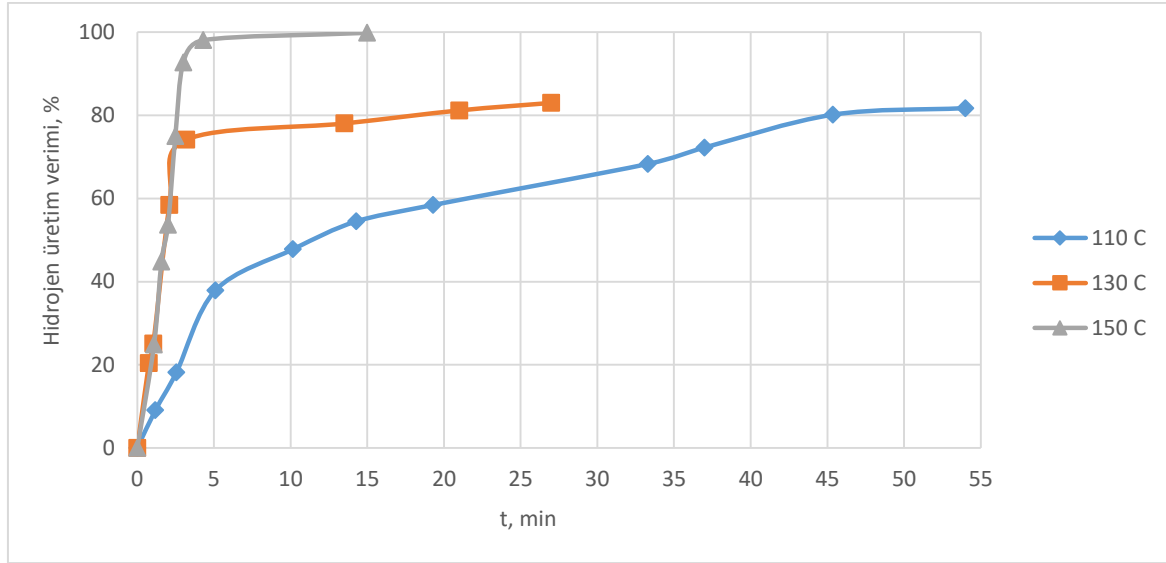
Yürütülen deneylerde 2M, 3M ve 4M HCl (sırasıyla ağırlıkça %7, %10,4 ve %13,7 HCl) çözeltileri ve kütlege % 7 NaOH ve % 5 NaBH₄ içeren stok bazik SBH çözeltisi hazırlandı. Reaktöre önce asit çözeltisi sonra bazik SBH çözeltisi beslendi. Önceden ayarlanan 110°C, 130°C ve 150°C’de SBH çözeltisinin buharla hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Hidroliz ürünü olan hidrojen gaz büret sisteminde zamana karşı ölçüldü. Gaz büret sisteminde su seviyesinin sabitlenmesiyle deneyler sonlandırıldı.

2 M HCl çözeltisi ile yürütülen deneyler sonucunda zamana karşı ölçülen H₂ hacimleri Çizelge E. 4.1’de, eğrileri Şekil E. 4.1- 4.3’te verilmiştir. Bu verilerden Eş. 4.1’e göre hesaplanan H₂ üretim verimleri ise Şekil 4.15’de grafiğe geçirilmiştir. Asidik ortamda gerçekleşen buharla hidroliz reaksiyonunda toplam hidrojen üretim verimi 110°C’de %49, 130°C’de %51 ve 150°C’de ise % 68 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık 110°C’den 130°C’ye artırıldığında toplam hidrojen üretim veriminde %6 kadar bir artış görülmüştür. Reaksiyon süreleri de birbirlerine çok yakın (sırasıyla 65 ve 60 min) olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık 130°C’den 150°C’ye artırılığında hidrojen üretim veriminde yaklaşık %17 artış olmuştur. Reaksiyonun sonlanma süresi deney süresi ise 150°C’de yürütülen deneyde (38 min) 110°C’dekinin yaklaşık yarısı kadar olmuştur.



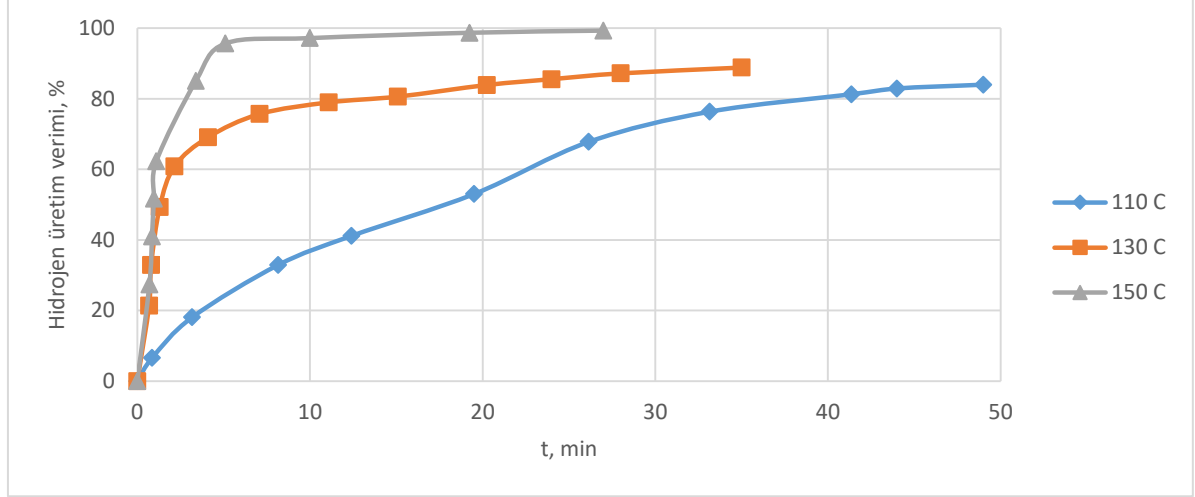
Şekil 4.15. 2M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'ün zamana karşı H₂ üretim verimleri

3 M HCl çözeltisi ile yürütülen deneyler sonucunda zamana karşı ölçülen H₂ hacimleri Çizelge E. 4.2'de, eğrileri Şekil E. 4.4-4.7'de verilmiştir. Bu verilerden Eş. 4.1'e göre hesaplanan H₂ üretim verimleri ise Şekil 4.16'da verilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta (110°C, 130°C ve 150°C) yürütülen deneyler sonucu her üç sıcaklıkta da ilk 5 dakika verimin önemli bir artış gösterdiği 5 dakikadan sonra hidrojen üretim hızının neredeyse sabitlendiği gözlenmiştir. En düşük verim 110°C'de %81 iken 130°C ve 150°C'de sırasıyla %89 ve %99 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 110°C'den 130°C'ye artışı hidrojen üretim veriminde çok farklılık yok iken reaksiyonun tamamlanma süresi 110°C'deki sürenin 130°C'dekisinin yaklaşık 2 katı olduğu görülmüştür. 130°C ile 150°C'de yürütülen hidroliz deneyleri karşılaştırıldığında 150°C'de yapılan deneyin kısa sürede (sırasıyla 27 ve 15 min) yüksek verimde hidrojen üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.16. 3M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'ün zamana karşı H₂ üretim verimleri

Kütlece % 7 NaOH ve % 5 NaBH₄ içeren çözeltisinin 4 M HCl çözeltisinin ile 110°C, 130°C ve 150°C'de buharla hidrolizi gerçekleşmiştir. Yürütülen deneyler sonucunda zamana karşı ölçülen H₂ verilerinden Eş. 4.1'e göre hesaplanan H₂ üretim verimleri Şekil 4.17'de, hidrojen üretim hacimleri Şekil E. 4.10-4.13'te ve çizilen grafiklerin verileri ise Çizelge E. 4.3'te verilmiştir. 130°C ve 150°C'de yürütülen deneyler sonucunda ilk 5 dakikada verimin önemli bir artış gösterdiği 5 dakikadan sonra hidrojen üretim hızının neredeyse sabitlendiği gözlenmiştir. Hidrojen üretim verimleri her iki sıcaklıkta da oldukça yüksek çıkmıştır. 130°C'de H₂ üretim verimi %90 iken 150°C'de ise %99 olmuştur. 110°C'de yapılan deneyde ise daha uzun sürede ve daha düşük hidrojen üretim verimi (%85) ile sonuçlanmıştır.



Şekil 4.17. 4M HCl çözeltisi ile farklı sıcaklıklarda SBH'nin zamana karşı H₂ üretim verimleri

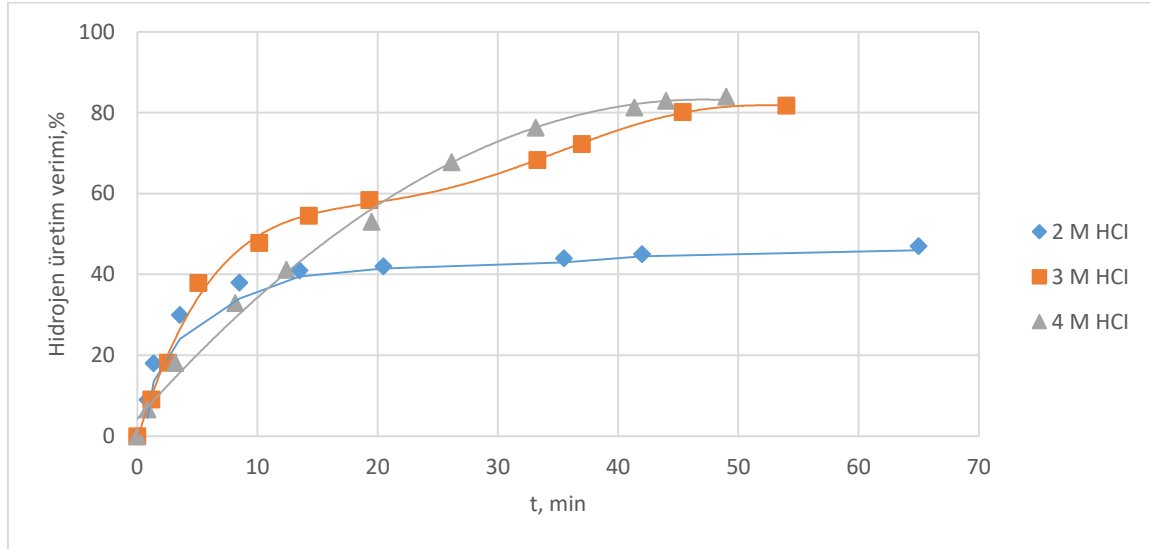
HCl derişiminin dehidrojenasyon verimine etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda sıcaklığın hidrojen verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, çözeltilerin NaOH derişimleri ve HCl derişimi sabit tutularak zamana karşı üretilen H₂ miktarları ölçülmüş Şekil E. 4.1, 4.4 ve 4.7'de grafiğe geçirilmiş ve zamana karşı üretilen H₂ üretim hacim ve verim verileri Çizege E. 4.1 - 4.3'te verilmiştir. Hidrojen üretim verim hesapları Eş. 4.1' den hesaplanmıştır. Hidrojen üretim verim eğrileri Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de grafiğe geçirilmiştir.

2M, 3M ve 4M HCl çözeltileri ile yürütülen reaktöre önce asit çözeltisi sonra bazik SBH çözeltisi beslendi. Reaktör sıcaklığı önceden ayarlanan 110°C, 130°C ve 150°C'de SBH çözeltisinin buharla hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Hidroliz ürünü olan hidrojen gaz büret sisteminde zamana karşı ölçüldü. Gaz büret sisteminde su seviyesinin sabitlenmesiyle deney sonlandırıldı.

110°C'de üç farklı derişimdeki HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin buharla hidrolizinin 2M, 3M ve 4M derişimdeki HCl çözeltileri ile yürütülen deneylerde zamana karşı H₂ üretim verimleri sırasıyla %49, %51 ve %68 olarak bulunmuştur. HCl derişimi arttıkça hem reaksiyon süresi kısalmış hem de hidrojen verimi artmıştır. Eğrilerden de görüldüğü gibi 3M HCl çözeltisinde H₂ üretimi sanki iki aşamada gerçekleşmiştir. Önce (ilk 20 dakika) hızlı bir H₂ üretimi ile verim %60 civarında çıkmış ve daha sonra bu bölgede yaklaşık 5-10 dakika

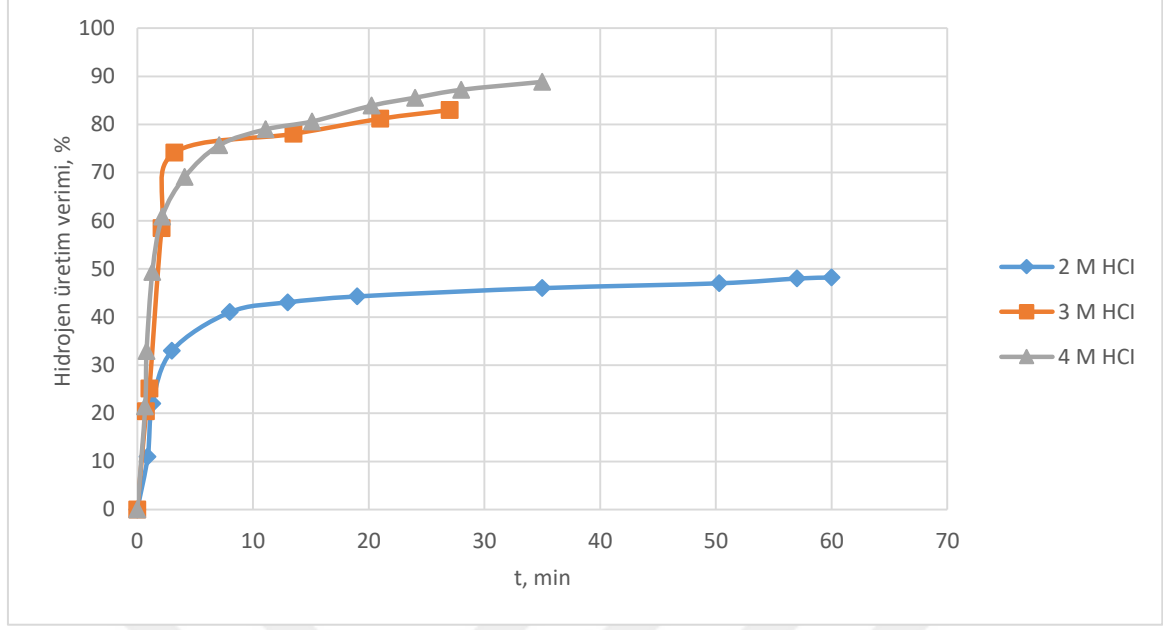
yavaş artarken tekrar hızlı artışla %80'lere ulaşmıştır. Düşük ve yüksek derişimlerde bu durum gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.18. Farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 110°C'deki H₂ üretim verimleri

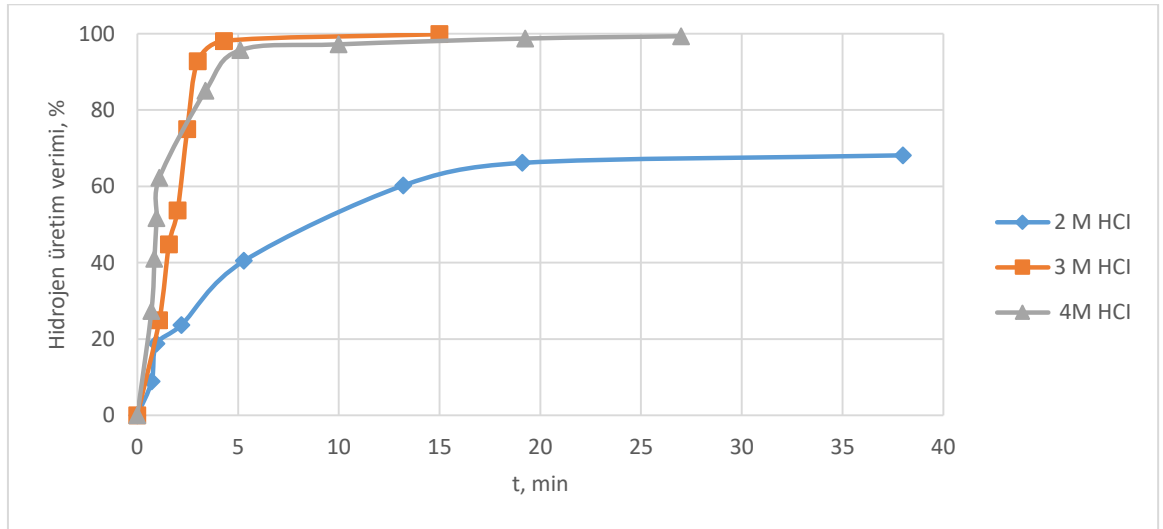
130°C'de gerçekleştirilen buharla hidroliz reaksiyonundan elde edilen H₂ üretim hacimleri Şekil E. 4.2, 4.5 ve 4.8'de verimleri ise Şekil 4.19'da verilmiştir. Çizilen grafiklerin verileri Çizelge E. 4.1-4.3'te verilmiştir. Bu sıcaklıkta yürütülen deneylerde en yüksek H₂ üretim verimi % 90 ile 4 M HCl ile ortamı olurken 3M ve 2M derişimlerde toplam H₂ üretim verimleri sırasıyla %89 ve %51 olarak bulunmuştur.

130°C'de yürütülen deneylerde her üç HCl derişimde de ilk 5 dakika H₂ üretiminde hızlı bir artış olmuştur. 5 dakikadan sonra reaksiyon hızı düşmüş ve artış miktarı daha az seviyelerde (%5-7) daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Dolayısıyla ilk 5-10 dakikada her üç derişim için dönüşümün önemli bir kısmı tamamlanmıştır.



Şekil 4.19. Farklı derişimlerde HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 130°C'deki H₂ üretim verimleri

2M, 3M ve 4M HCl çözeltileri ile kütlece % 7 NaOH ve % 5 NaBH₄ içeren SBH çözeltisinin 150°C'deki buharla hidroliz reaksiyonunun H₂ üretim hacimleri Şekil E. 4.3, 4.6 ve 4.9'da verimleri Şekil 4.20'de, verileri ise Çizelge E. 4.1-4.3'te verilmiştir. 3 M ve 4 M derişimli HCl çözeltisi ile ortamı asitleştirdiği SBH çözeltilerinin hidroliz reaksiyonunda hidrojen üretim verimleri % 99'a ulaşmıştır. 150°C'de 2 M derişimli HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen SBH buharla hidrolizinde H₂ üretim verimi ise %68 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.20. Farklı derişimlerde HCl katalizlediği bazık SBH çözeltisinin 150°C'deki dehidrojenasyonu

Sonuç olarak HCl çözeltisinin bazik SBH çözeltisine ilavesi ile yürütülen tüm deneysel çalışmalarda buharla hidroliz deneylerinde reaksiyonun hem daha kısa sürede tamamlanmış hem de H₂ üretim verimi de daha yüksek çıkmıştır. Sıcaklık ve HCl konsantrasyonu arttıkça SBH çözeltisinin dehidrojenasyon miktarı artmıştır. 3 M ve 4 M HCl çözeltisi ile 150 °C’de %99 verime ulaşılmıştır. En düşük verim % 49 ile 110 °C ve 2 M HCl derişiminin dehidrojenasyonunda görülmüştür.

SBH’nin hidrolizinde NaOH inhibitör gibi davranmaktadır. SBH’nin hidrojen üretim hızını yavaşlatmaktadır. Hidroklorik asit ise SBH çözeltisi üzerinde reaksiyon hızlandırıcı bir etkisi vardır. Bazik SBH çözeltisine HCl ilave edildiğinde çözeltinin pH’ını aşağı çekmektedir. Fazla miktarda ilave edilen HCl, çözelti ortamını asidik hale getirmiş ve SBH’nin hidrojen üretim hızı oldukça artmıştır.

Verimlerin yüksek çıkması ortamda fazla olan HCl moleküllerinin kabuk oluşturan sodyum metaborat ile reaksiyon vererek çözelti fazında borik asit oluşturduğu dolayısıyla kütle aktarım dirençlerinin ortadan kalktığı şeklinde yorumlanmıştır. Reaktördeki ortamın sıcaklığının artışı borik asit reaksiyonunu olumlu yönde ilerletmiştir. Ortamda HCl moleküllerinin fazla olması reaksiyonun gerçekleşme ihtimalini arttırdığından borik asit daha çok oluşmuştur. Bu yüzden sıcaklık ve HCl derişimi arttıkça sodyum metaborat miktarı azalarak SBH’nin dehidrojenasyon verimi artmıştır.

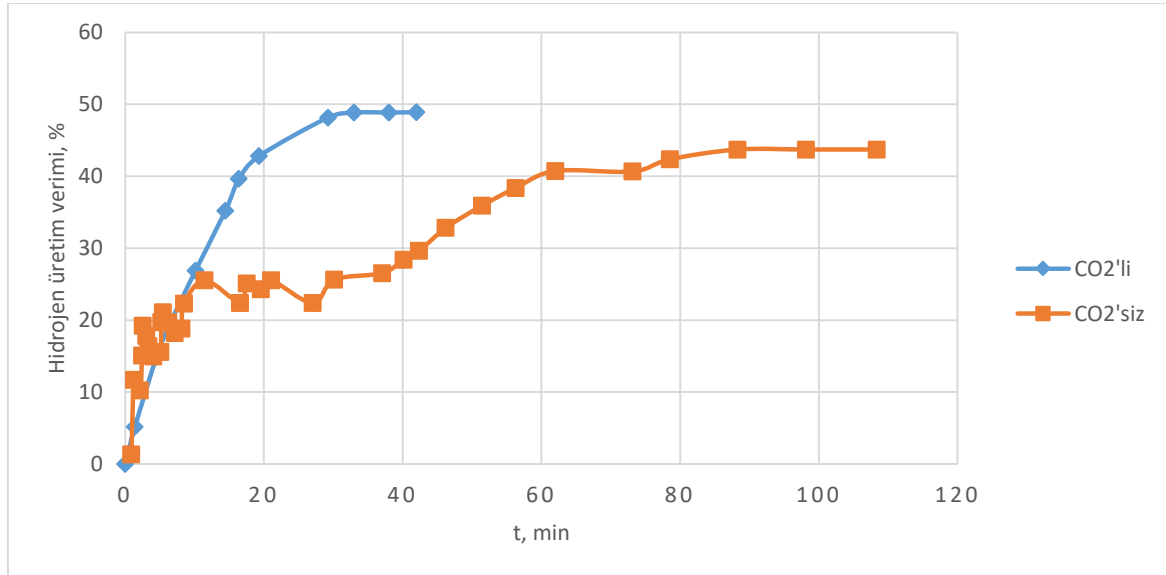
4.1.4. Bazik sodyum borhidrür çözeltisinin CO₂ gazının hidrojen üretimine etkisi

Bazik yapıda saklanabilen SBH çözeltisinin (kütlece % 7 NaOH ve % 7 NaBH₄) buhar fazında hidrolizine HCl’nin etkisi incelendikten sonra yine sulu fazında zayıf asit özelliği gösteren CO₂ gazının etkisi de incelenmiştir. Bu amaçla 150 °C reaktör sıcaklığı seçilmiş ve bu sıcaklıkta aynı çözelti için aynı koşullarda CO₂ gazı beslemesi yapılmaksızın ve yapılarak iki deney yapılmıştır. Bu deneylerde sisteme CO₂ gazı 2,06 ml/min hızında beslenmiş ve yine gaz büret sisteminde H₂ gazı hacimleri ölçüldü. Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Şekil E. 5.1 ve Şekil E.3.12 verilmiştir. Eş 4.1’de verilen denkleme göre H₂ üretim verimleri verileri hesaplanmış ve Şekil 4.21’de verilen grafiğe geçirilmiştir.

CO₂’li ve CO₂’siz bazik SBH çözeltilerinin hidroliz sonucu maksimum H₂ üretim verimleri sırasıyla % 48,9 ve % 43,7 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.24’den de görüldüğü gibi CO₂

olmadan yapılan hidroliz deneyinde reaksiyonun ilk 10 dakikasinda hidrojen üretim veriminde hızlı bir şekilde iniş ve çıkışların olduğu gözlemlenmektedir. Bunun sebebi beslenen çözeltinin ani buharlaşması sonucu hızlı gaz fazına geçişlerin olması ve yoğunlaştırucuda yoğunlaşarak sıvı faza geçmesine bağlı olduğu düşünülmektedir. SBH çözeltisinin buharlaşması gaz bürette hızlı bir yükseliş, çözeltinin yoğunlaşması ile de düşüş eğilimi görülmüştür. Reaksiyon başladıktan 10 dakika sonra hidrojen üretim hızındaki düşüşle 35 dakikaya kadar verimde önce sabit (%35 seviyelerde) sonra artış eğilimi göstermiştir. Bu süreçteki durum grafiğe dalgalanmanın daha az olması şeklinde yansımıştır. Bu iki aşamalı artış durumu önce NaBO_2 fazının hızlı oluşup difüzyon barieriyerini oluşturmuş sonra buhar etkisiyle bu direncin kırılması şeklinde yorumlanmıştır.

Bazık SBH çözeltisinin buharla hidrolizinde CO_2 gazının ilave olması H_2 üretim veriminde çok az bir artış sağlamıştır. Çözeltideki NaOH miktarını nötrleştirmede CO_2 ve karbonik asidin yeterli olmadığı görülmektedir. Ancak SBH çözeltisinin ani buharlaşmasını ve hızlı hidrojen üretmesini baskılamıştır. CO_2 'li sistemde reaksiyon süresi 42 dakika iken CO_2 'siz sistemde 75 dakika sürmüştür. Ortamda gazın olması çözeltinin daha homojen dağılmasına ve reaksiyonun daha geniş alana yayılmasını sağlamıştır. Bu durumda reaksiyon süresinin kısalmasına neden olmuştur.

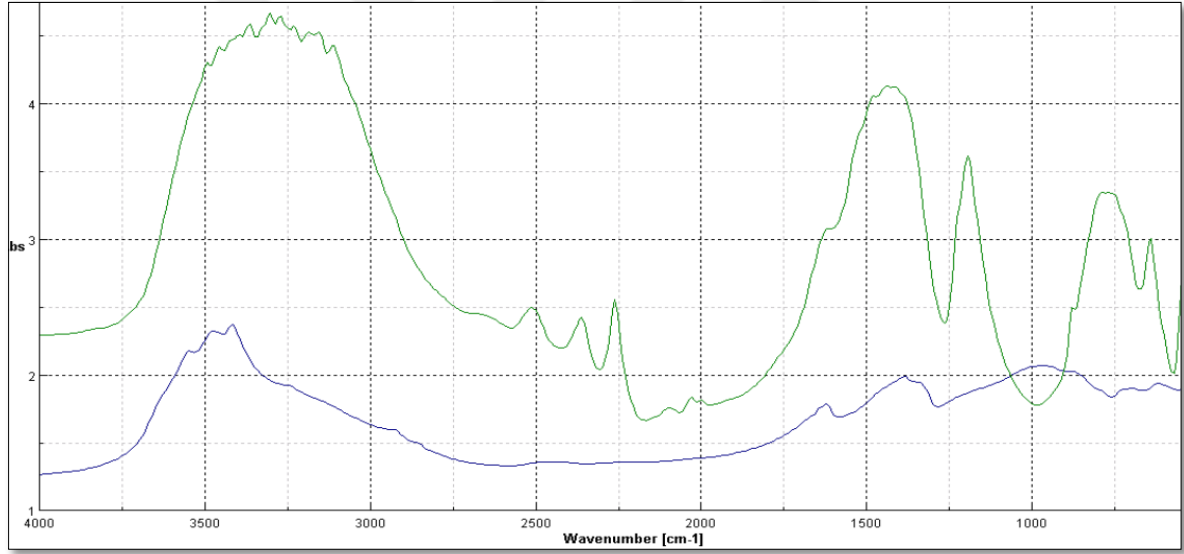


Şekil 4.21. CO_2 'li ve CO_2 'siz bazık SBH çözeltisinin zamana karşı hidrojen üretim verimleri

4.1.5. Sodyum borhidrürün buhar fazı hidroliz ürünlerinin karakterizasyonu

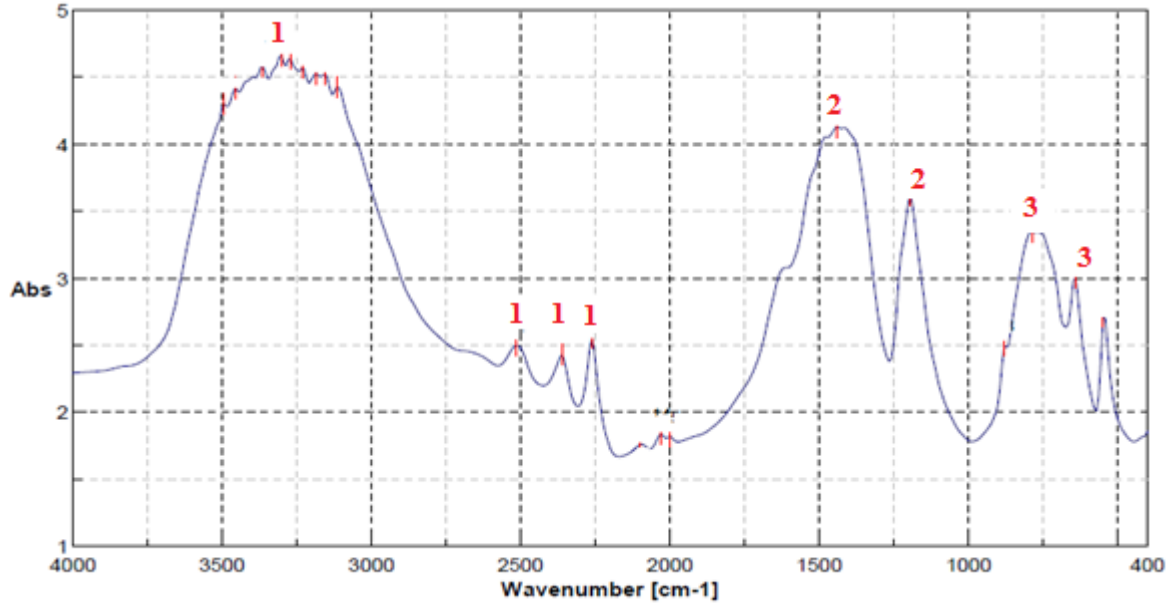
SBH çözeltisinin saf ve NaOH'li ortamda dehidrojenasyonu (hidrojen üretim reaksiyonu) sonucu yan ürün olarak NaBO_2 oluşmaktadır (Davis ve Matthews, (2011); Liu ve diğerleri, (2011); Beaird ve diğerleri, (2010); Alfonso ve diğerleri., (2007)). Yüksek sıcaklıkta asidik ortamda gerçekleşen reaksiyon yan ürünleri hakkında bilgi edinek amacıyla dehidrojenasyon sonrası kalan katı ürünün FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.13'te Sodyum metaboratın HCl çözeltisi ile reaksiyonunun ürününü ile sodyum metaboratın FT-IR karşılaştırması yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi tek ortak pikleri B-O gerilmesinin olduğu piktir (1442 cm^{-1}). Sodyum metaboratın yapısı HCl'li ortamda değiştiği gözlenmektedir.



Şekil 4.22. Sodyum metaboratın HCl çözeltisi ile reaksiyon ürünü ile sodyum metaboratın FT-IR karşılaştırması (Yeşil eğriler borik asidi, mavi eğriler sodyum metaboratı göstermektedir)

Şekil 4.22'de dehidrojenasyon yan ürünü olan katı malzemenin FT-IR spektrumu, Çizelge 4.4'te de FT-IR spektrumdaki piklere göre bağ türleri verilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen yan ürünün FTIR pikleri ile Jun ve diğerlerinin, (1995) çalıştığı borik asidin FTIR pikleri ile karşılaştırılarak değerlendirme yapılmıştır.



Şekil 4.23. Bazık SBH çözeltisinin HCl ilavesi ile gerçekleştirilen buharla hidroliz reaksiyonu ürününün numunesinin FT-IR grafiği

Çizelge 4.4. Bazık SBH çözeltisinin HCl ortamındaki dehidrojenasyon reaksiyonun katı ürününün FT-IR tablosu (Tablodaki b =geniş, m = orta, s = güçlü, v=çok, w=zayıf, B₍₃₎-O = borun üçlü koordinasyonunu göstermektedir)

Borik asidin dalga sayıları (cm ⁻¹) (Jun ve diğerleri, 1995)	Deneysel ölçülen dalgasayıları (cm ⁻¹)	Bağ türü
3302 b	3301 b	} v (O-H) gerilme (1)
2515 m	2515 m	
2362 m	2360 m	
2262 s	2260 s	
2030 vw	2098 vw	
1423 bs	1442 bs	$\nu_{as}(B_{(3)} - O)$ (2)
1193 vs	1193 vs	$\nu_{as}(B_{(3)} - O)$ (2)
644 s	640 s	(B ₍₃₎ - O) Eğilme (3)
546 vs	546 vs	(B ₍₃₎ -O) Bükülme (3)

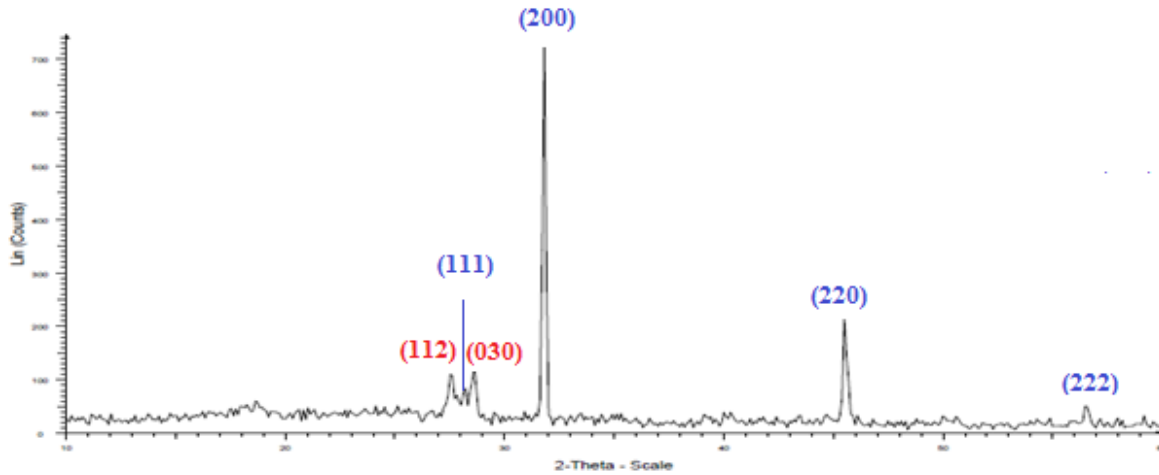
Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi yapılan FTIR analizi sonucunda yan ürünün spektrumları ile literatürdeki borik asitten elde edilen spektrumlarla karşılaştırıldığında önemli bir kısmının aynı dalga sayılarında (cm⁻¹) çıktığı görülmüştür. Yan ürün olan borik asitte 3301 ile 2098 cm⁻¹'de çıkan O-H gerilme piki, 1442 ile 1193 cm⁻¹'de çıkan B-O gerilme piki ve 640 ile 546 cm⁻¹'de çıkan B-O bükülme piki görülmüştür.

SBH'nin su veya buhar ile hidrolizinde yan ürün NaBO_2 'dir (Eş. 4.2). Reaktör ortamındaki hidroklorik asit gazı ve su buharı, NaBO_2 ile reaksiyon verir. Reaksiyon sonucu borik asit ve sodyum klorür oluşur (Eş. 4.3).



Yapılan FTIR analizinde seçilen dalgaboyu aralığında FTIR'da reaksiyon ürünlerinden NaCl'e ait herhangi bir pikin olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi ise NaCl'nin karakterisitik pikinin parmak izi bölgesinde kalmasından dolayı olmaktadır.

Şekil 4.24'de HCl ortamında bazik SBH çözeltisinin buhar faz hidroliz yan ürünün/lerin XRD difraktogramı verilmektedir. Burada piklerde kristalite ve kübik yapıda NaCl ve borik asit elde edildiği görülmektedir. Buradan elde edilen sonuç da FTIR analizini destekler niteliktedir. XRD difraktogramında bulunan 28° , 32° , 46° ve 57° 'deki pikler NaCl'ye 27° ve 29° 'daki pikler borik aside aittir. NaCl kübik kristallerinden (200) dizilimli olanlar diğer dizilimdeki kristallere göre daha baskın olduğu görülmektedir. Borik asidin sadece (112) ve (003) dizilimli kristalleri görülmüştür.



Şekil 4.24. Bazik SBH çözeltisini HCl ortamındaki buhar faz hidroliz reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün XRD difraktogramı

4.2. Sodyum Amidoboranın Deneysel Sonuçları

Hidrojen depolama malzemelerinde gravimetrik hidrojen yoğunluğu ve volumetrik hidrojen yoğunluğu dikkate alındığında metal amidoboranlar bir çok malzemeye göre daha yüksek hidrojen kapasitesine sahiptir (Şekil 2.6). Bunlardan sodyum amidoboran teorik olarak, kütlece % 9,6 hidrojen içermektedir.

Tezin ikinci kısmı olan sodyum amidoboranın farklı başlangıç reaktan mol oranlarında sentezi ve sentezlenen ürünlerin hidrojen kapasitesini ölçmek için farklı sıcaklıklarda termolizi incelenmiştir. Termoliz reaksiyon kineği belirlenerek SAB'ın dehidrojenasyon özelliği irdelenip üretilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

4.2.1. Sodyum amidoboranın sentezi

Hidrojen depolama maddesi olarak seçilen sodyum amidoboran ticari olarak temin edilemediği için uygun bir yöntemle sentezlenmiştir. Bu amaçla literatürde yoğun olarak kullanılan katı hal mekano kimyasal yöntem yerine daha saf ürün elde edilebilen sıvı hal kimyasal sentezi seçilmiştir. Yönteme göre çözücü olarak THF (tetrahidrafuran), reaktif olarak AB (amonyak boran) ve NaH (sodyum hidrür) seçilmiştir.

20°C sıcaklıkta üç farklı reaktif başlangıç mol oranında (n_{AB}/n_{NaH}) 1; 1,25 ve 1,5 alınarak yürütülen deneysel çalışmalarda Eş. 2.7'deki reaksiyon gerçekleşmiştir. Sodyum amidoboran sentez sistemi temel olarak iki kısımdan oluşturulmuştur. Deney sisteminin ilk kısmı reaktör sistemi, ikinci kısmı ise açığa çıkan gazın ölçülmesi için gaz büret sistemidir. Reaktör sisteminde iki boyunlu balonun birinci çıkışına AB çözeltisinin besleme büreti, diğer çıkışına ise 8 mm çaplı hortum bağlantısıyla gaz büret sistemi bağlanmıştır. AB çözeltisinin reaktöre beslendiği an ile gaz büret sisteminde su seviyesinin sabitleninceye kadarki sürede SAB'ın sentez reaksiyonu gerçekleşmiştir. Sentezlenen ürününün dönüşümü için öncelikle üretilen hidrojenin molünden Eş. 2.7'de verilen stokiyometriye göre limit reaktif olan NaH'ün molü hesaplanmıştır. NaH'ün dönüşümü Eş. 4.4'te, SAB'ın dönüşümü ise Eş. 4.5'te verilmiştir.



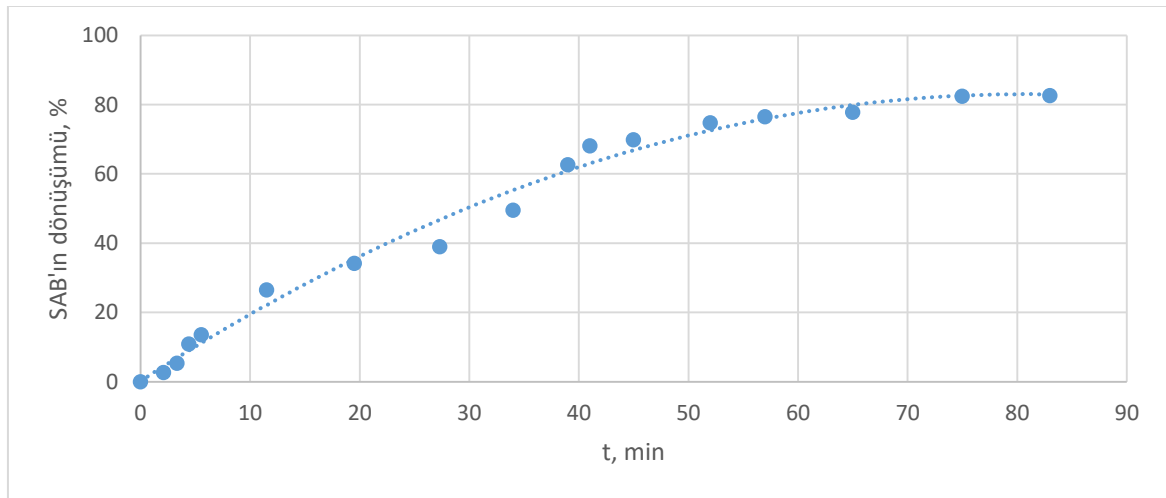
$$X_{NaH} = \frac{n_{NaH0} - n_{NaH}}{n_{NaH0}} \quad (4.4)$$

$$X_{SAB} = 1 - X_{NaH} \quad (4.5)$$

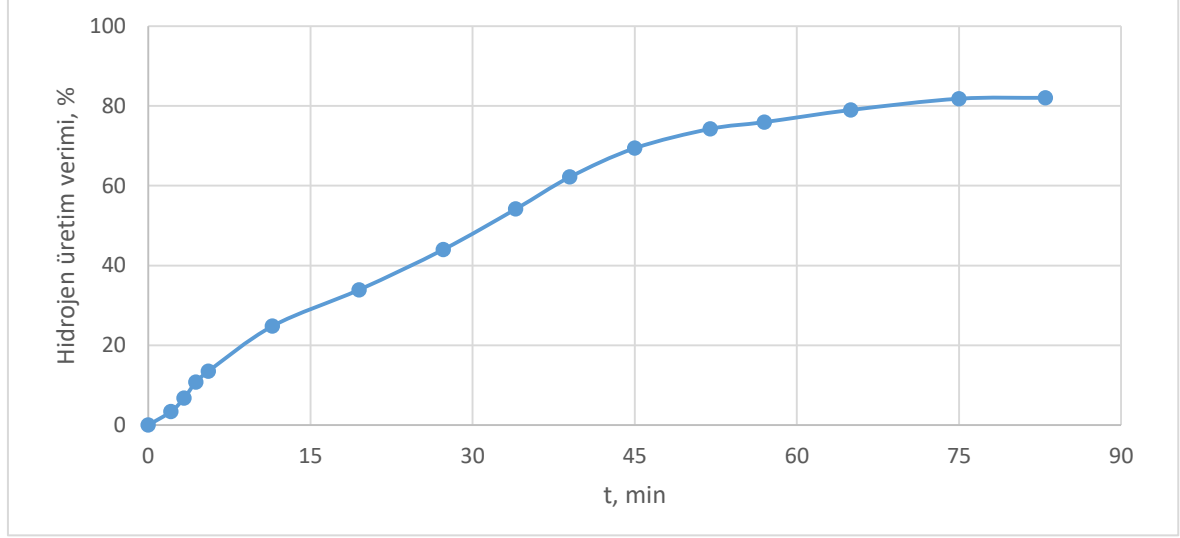
Reaktanların başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) =1 olan SAB'ın sentezi

20 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın sentezinde reaktanların stokiyometrik mol oranı bir olacak şekilde deney yapıldı. Reaksiyonun Eş. 2.7'de verilen denkleme göre ilerlediği kabul edilmiştir. Bu denkleme göre 1 mol SAB için 1 mol H₂ üretildiği ve bu değerlendirmeye göre Eş. 4.1'e göre SAB'ın sentezinden üretilen H₂ verimi hesaplanmıştır. Sentezlenen SAB'ın dönüşüm oranı Eş. 4.5' e göre hesaplanmıştır. Örnek hesaplama EK-6'da verilmiştir.

Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1 olarak sentezlenen SAB'ın zamana karşı hesaplanan % dönüşüm oranı Şekil 4.25'de, sentezden üretilen H₂ verimi Şekil 4.26'da, ölçülen hidrojen hacmi eğrisi Şekil E. 7.1'de verileri Çizelge E. 7.3'te verilmiştir. Stokiyometrik oranda sentezlenen SAB'ın dönüşüm oranı %82,5 ve üretilen hidrojen verimi %82 çıkmıştır. Şekil 4.26'dan da görüldüğü gibi ilk 45 dakikasında yaklaşık doğrusal bir artış olmuştur. Bu sürede reaktörde yoğun köpürme gözlenmiştir. 45 dakikadan sonra reaksiyon bölgesinde köpürme azalmakta ve daha yavaş hidrojen üretimi olmuştur. 75-83 dakikadan sonra H₂ üretimi tamamlanmış ve bu süre reaksiyon süresi olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4.25. SAB'ın sentezinde zamana karşı % dönüşüm değişimi

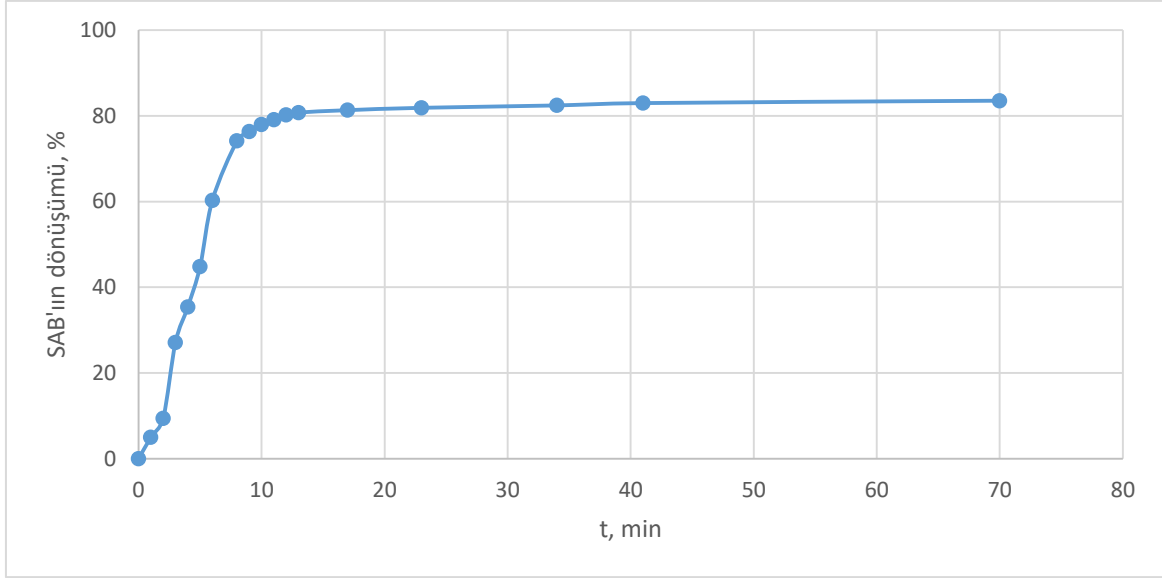


Şekil 4.26. SAB'ın sentezinde zamana karşı hidrojen üretim verim değişimi

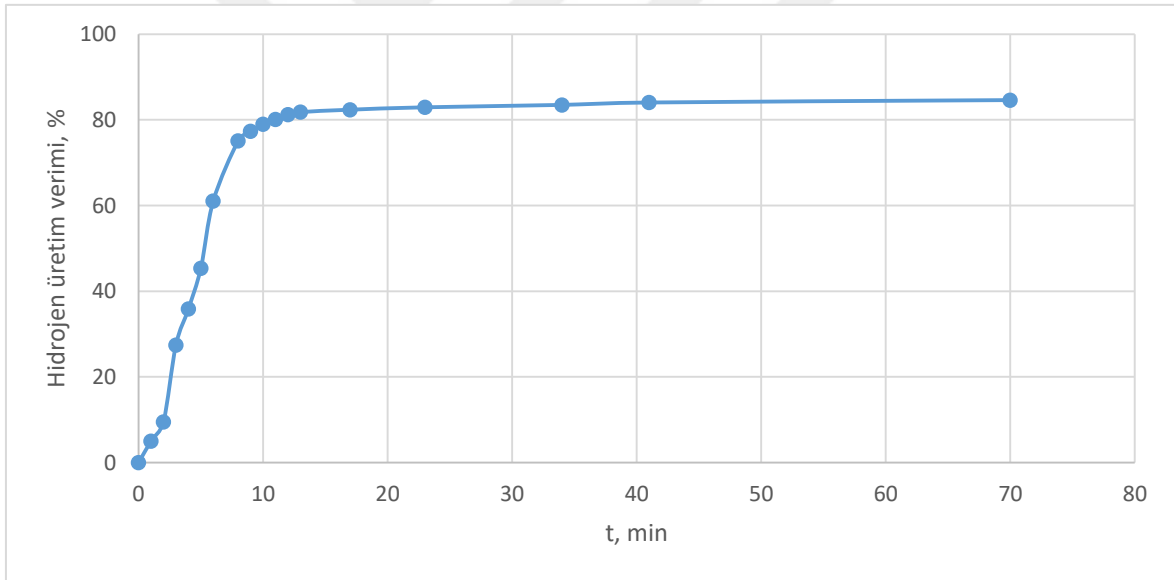
Reaktanların başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) = 1,25 olan SAB'ın sentezi

20 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın sentezinde reaktanların stokiyometrik mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) = 1,25 olacak şekilde deney yapıldı. Sentezlenen SAB'ın dönüşüm oranı Eş. 4.5' e göre SAB'ın sentezinden üretilen H_2 verimi ise Eş. 4.1'e göre hesaplanmıştır. Şekil 4.27'de SAB'ın dönüşüm, Şekil 4.28'de üretilen H_2 verimi, üretilen hidrojen hacim eğrisi Şekil E. 7.2'de grafiğe geçirilmiştir.

Reaktan mol oranı 1,25 olan SAB'ın dönüşüm oranı % 83,5 ve sentez reaksiyonuna göre hidrojen üretim verimi %85 çıkmıştır. Deney süresi 70 dakika sürmesine rağmen ilk 15 dakikada sentezin büyük bir kısmı tamamlanmıştır.



Şekil 4.27. 1,25 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı % dönüşüm grafiği

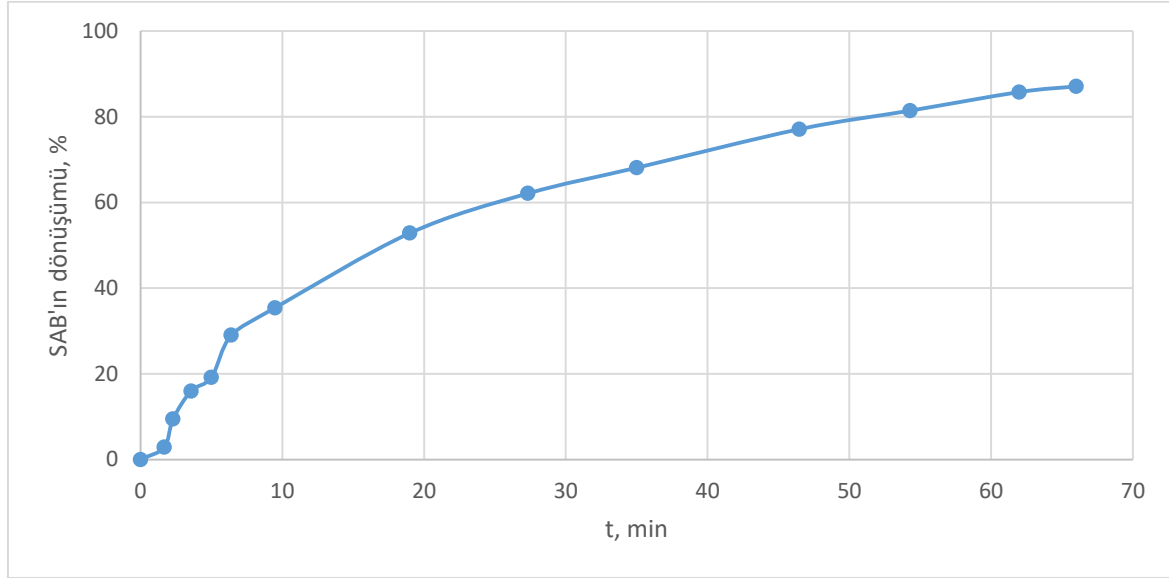


Şekil 4.28. 1,25 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı hidrojen üretim verim değişimi

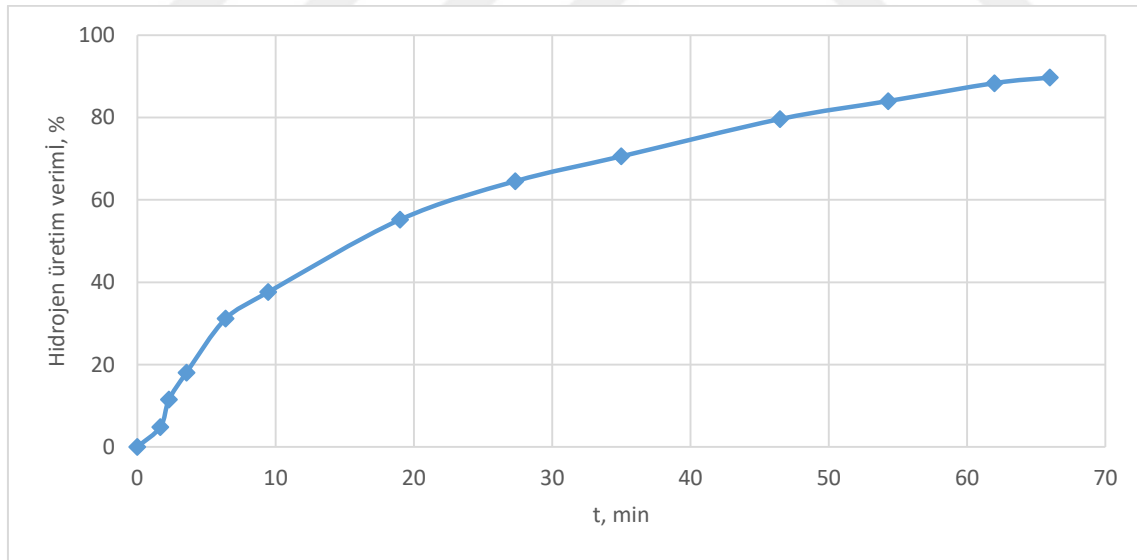
Reaktanların başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) =1,5 olan SAB'ın sentezi

SAB'ın sentezinde reaktanların stokiyometrik mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) =1,5 olacak şekilde 20°C'de deney yürütülmüştür. Sentezlenen ürünün dönüşüm oranı Eş. 4.5' e göre sentez reaksiyonundan üretilen H₂ verimi ise Eş. 4.1'e göre hesaplanmıştır. Şekil 4.29'da SAB'ın dönüşüm, Şekil 4.30'da üretilen H₂ verimi, üretilen hidrojen hacim eğrisi Şekil E. 7.3'te verilmiştir.

Sentezlenen ürününün dönüşüm oranı %87 ve sentez reaksiyonuna göre üretilen hidrojen verimi ise %89,6 çıkmıştır. Deney süresi 68 dakika sürmüştür. İlk 10 dakikada hidrojen üretiminde dalgalanma gözlenmiş, sonrasında hidrojen üretim hızı lineer artmıştır.



Şekil 4.29. 1,5 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı % dönüşüm grafiği



Şekil 4.30. 1,5 reaktan mol oranlı sentezin zamana karşı hidrojen üretim verim değişimi

20°C sıcaklıkta üç farklı reaktif başlangıç mol oranında (n_{AB}/n_{NaH}) 1; 1,25 ve 1,5 olarak yürütülen sentez çalışmalarında Eş. 2.7'deki reaksiyon gerçekleşmiştir. Yapılan deneylerde hesaplanan SAB'in dönüşüm oranları, toplam hidrojen üretim verimleri ve reaksiyonun sonlanma süreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı reaktan oranlarında yapılan SAB sentezinin hidrojen üretim verimi ve sentez reaksiyon süreleri

Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH})	SAB'ın dönüşümü, %	Hidrojen üretim verimi, %	Reaksiyon süresi, min
1	82,5	82	83
1,25	83,5	85	70
1,5	87	89,6	68

Çizelge 4.5’de de görüldüğü gibi reaktan oranı (n_{AB}/n_{NaH}) arttıkça SAB’ın dönüşüm oranının, sentez reaksiyonuna göre hidrojen üretim veriminin arttığı ve reaksiyon sonlanma süresinin de kısaldığı görülmektedir. Bunun sebebi THF ortamındaki AB’nin miktarı arttıkça NaH ile reaksiyon girme olasılığının da arttığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu durum reaksiyon süresine ve hidrojen üretim verimine olumlu olarak yansımıştır.

4.2.2. Sodyum amidoboranın termolizi

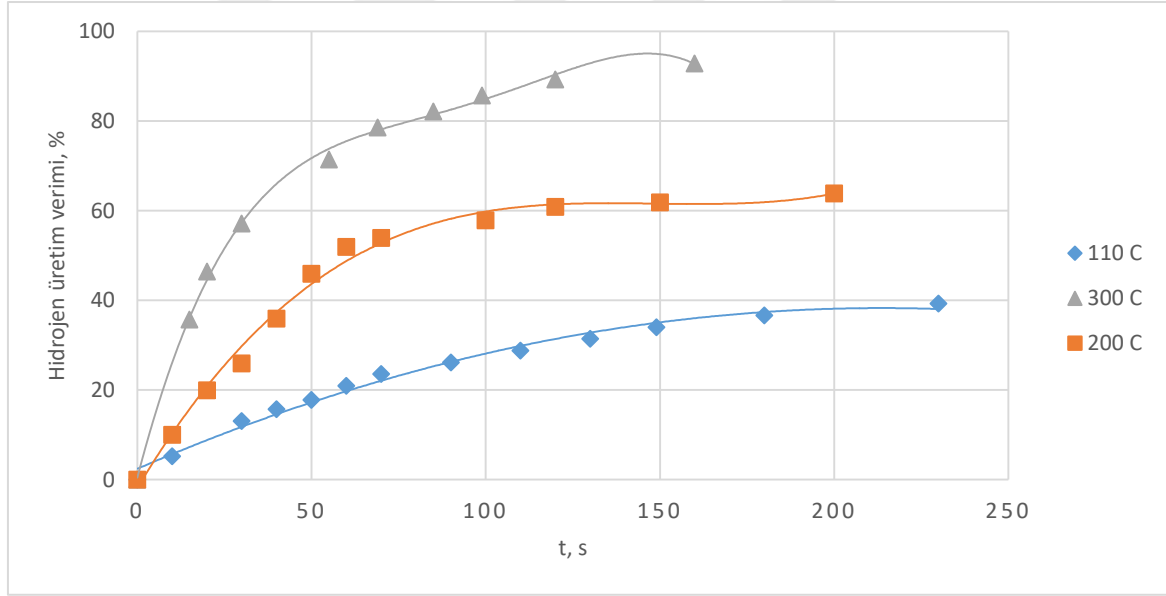
Metal amidoboraların termolizinde borazin emisyonu olmadan yüksek saflıkta hidrojen üretimi gerçekleşmektedir. Metal amidoboralarından sodyum amidoborayı 80°C’nin üzerinde ısıtılığında Eşitlik 2.9’da verilen reaksiyon stokiometrisine göre bozunarak katalizörsüz hidrojen salınımı gerçekleşir. Yürütülen deneysel çalışmalarda daha önce farklı reaktan oranlarda sentezlenen SAB’ın termoliz ile dehidrojenasyonu deneyleri farklı sıcaklıklarda (110 °C, 200 °C ve 300 °C) yürütülmüştür. Açığa çıkan hidrojen gaz büret sisteminde zamana karşı ölçülmüştür.

Deneylerde 0,06 g SAB borusal reaktöre konularak reaktör çıkışı gaz büret sistemine bağlanmıştır. Önceden set edilen tüp fırına reaktörün konulmasıyla kronometre çalıştırılmış ve açığa çıkan hidrojen gazı büret sisteminde zamana karşı ölçülmüştür. Gaz büretteki su seviyesinin sabitlenmesiyle deney tamamlanmıştır.

Sıcaklığın termoliz reaksiyonuna etkisi

- Stokiyometrik oranda sentezlenen ($n_{AB}/n_{NaH} = 1$) SAB'ın termolizi

Sentezlenen SAB pyrex camlı tüpe konarak tüp fırında üç farklı sıcaklıkta (110 °C, 200 °C ve 300 °C'de) termoliz işlemine tabi tutuldu. Bu sıcaklıklarda gerçekleşen termoliz deneyleri sonucunda açığa çıkan zamana karşı hidrojeni miktarları ve Eş. 4.1 kullanılarak % hidrojen üretim verimleri hesaplanmış Çizelge E. 7.10-7.13'te verilmiştir. Şekil 4.31'de üç farklı sıcaklıkta (110 °C, 200 °C ve 300 °C) için zamana karşı maksimum H₂ üretim verimleri grafiğe geçirilmiştir. 110 °C, 200 °C ve 300 °C'de yürütülen deneyler sonucunda toplam hidrojen üretim verimi sırasıyla % 39, % 63 ve % 88 çıkmıştır. Deney süresi ise aynı sıcaklık sırasıyla 230 saniye, 200 saniye ve 160 saniye olarak gözlemlenmiştir.



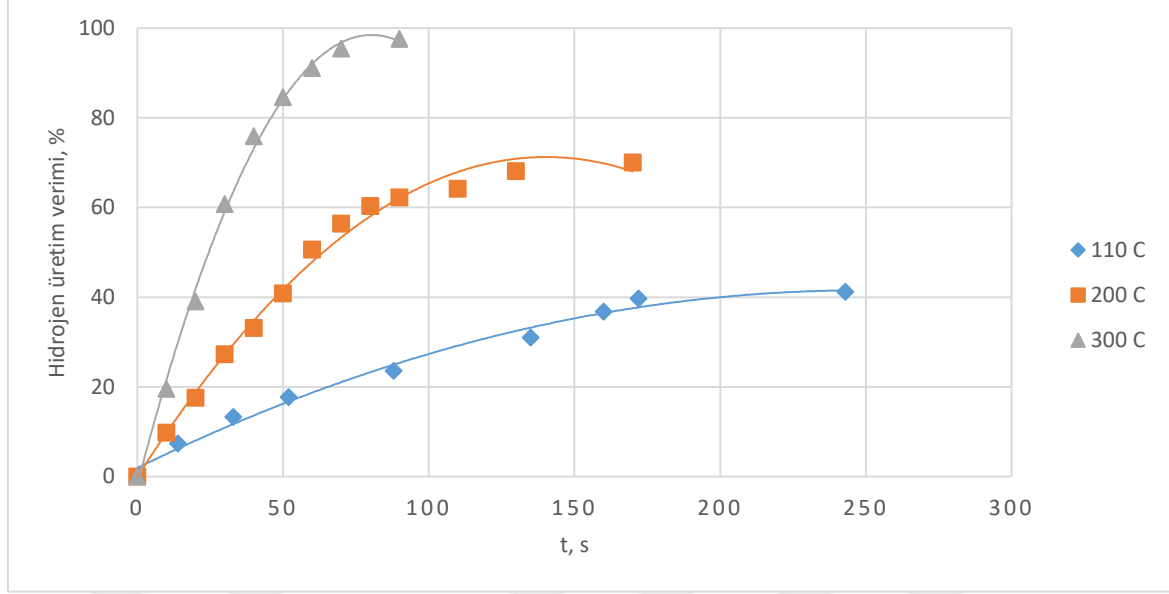
Şekil 4.31. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ oranlı SAB'ın termoliz veriminin zamana karşı değişimi

110 °C'deki termoliz daha düşük verimli ve daha uzun sürede gerçekleşmiştir. 200 °C ve 300 °C'deki SAB'ın termolizinde hidrojen salınımı benzer davranış göstermektedir (Şekil 4.27). Termolizde H₂ üretim veriminin yavaş ve artan eğimle artması SAB'ın önce 55 °C'de polimerleşmeye başlaması sonrasında polimerleşmeyle paralel H₂ salınımının kontrollü yürütmesine bağlanmıştır. Bu polimerleşme 200 °C'ye kadar devam ettiği tespit edilmiştir (Fijałkowski ve Grochala, 2008).

$n_{AB}/n_{NaH} = 1$ oranlı SAB öreğinin 110 °C'deki termolizinde hem polimerleşme reaksiyonu hem de dehidrojenasyon reaksiyonu gerçekleşmiştir. Polimerleşme hızı termoliz reaksiyonundan daha hızlı gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla bu sıcaklıkta termoliz verimi düşük çıkmıştır. 200 °C'deki SAB termolizinde ise termoliz reaksiyonu ile polimerleşme reaksiyonuna göre daha hızlı gerçekleşmiştir. 200 °C'deki hidrojen üretim veriminin 110 °C'deki verimine göre %24 artış gözlenmiştir. Bu durumda polimerleşme devam etse de oluşan polimerin de termoliz olduğu düşünülmüştür. Bu yüzden hidrojen üretim veriminde artış gözlenmiştir. 300°C'deki SAB termolizinde ise, diğer sıcaklıklarda gerçekleşen hidrojen üretim veriminden daha yüksek ve daha kısa sürede gerçekleşmiştir. 300°C'deki SAB termolizi ile 200 °C'deki termoliz kıyaslandığında %25 artış olmuştur. 300°C'de polimerleşme reaksiyonunun yavaşladığı termolizin baskın olduğu düşünülmüştür.

- Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,25 ile sentezlenen SAB'ın termolizi

Reaktan mol oranı 1,25 ile sentezlenen SAB'ın üç farklı sıcaklıkta (110 °C, 200 °C ve 300 °C'de) termoliz edilmiştir. Bu sıcaklıklarda gerçekleşen termoliz deneyleri sonucunda açığa çıkan zamana karşı hidrojeni miktarları ve Eş. 4.1 kullanılarak % hidrojen üretim verimleri hesaplanmış Çizelge E. 7.10-7.13'te verilmiştir. Şekil 4.32' de üç farklı sıcaklık için zamana karşı hidrojen üretim verimleri grafiğe geçirilmiştir. 110 °C, 200 °C ve 300 °C için maksimum hidrojen üretim verimleri eğrilerden de görüldüğü gibi sırasıyla % 41, % 70 ve % 97 çıkmıştır. Termoliz süresi ise aynı sıcaklık sırasıyla 254 saniye, 170 saniye ve 90 saniye sürmüştür. $n_{AB}/n_{NaH} = 1,25$ oranlı SAB'ın hidrojen üretim veriminin zamana karşı grafiği Şekil 4.32'de verilmiştir.



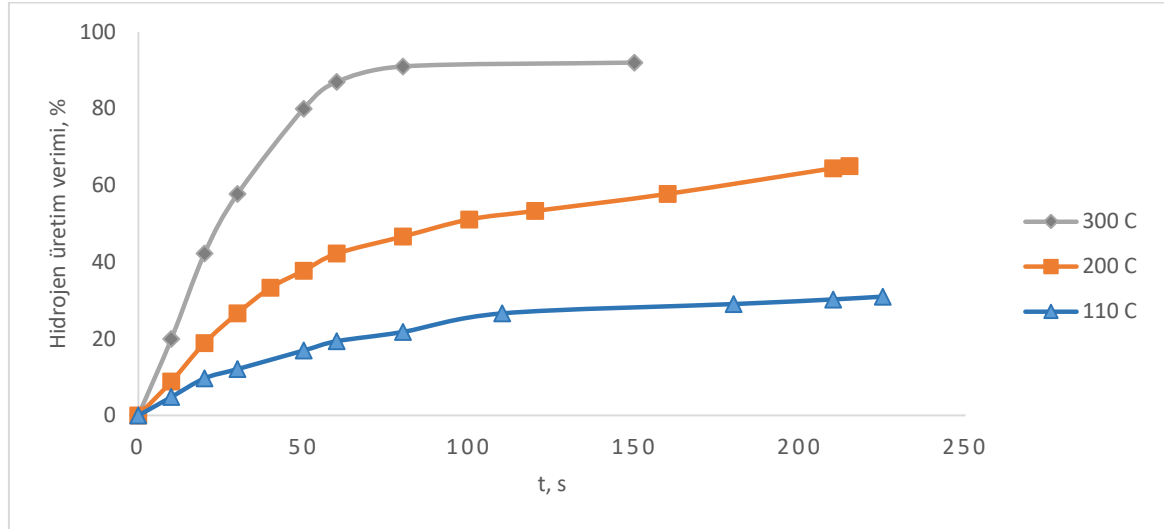
Şekil 4.32. $n_{AB}/n_{NaH} = 1,25$ oranlı SAB'ın hidrojen üretim veriminin zamana karşı değişimi

Şekil 4.32'den de görüldüğü gibi kısa sürede en yüksek verim 300°C'de sonra 200°C ve 110°C olarak devam etmektedir. Termoliz reaksiyonunda 110°C'den 200°C'ye çıkarken %29 oranında hidrojen üretim veriminde artış olmuştur. 200°C'den 300°C'ye ilerlendiğinde ise hemen hemen aynı seviyede bir artış (%27) gözlenmiştir. Daha önce de bahsedildiği üzere 110 °C ve 200 °C'de polimerleşme reaksiyonu yoğun olarak gerçekleşirken 300 °C'de ise polimerleşme reaksiyonunun yavaşladığı termoliz reaksiyonunun baskın olduğu düşünülmüştür.

- Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,5 ile sentezlenen SAB'ın termolizi

Başlangıç reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,5 ile sentezlenen SAB'ın üç farklı sıcaklıkta (110 °C, 200 °C ve 300 °C'de) termolizi reaksiyonu süresince açığa çıkan hidrojen gaz büret sisteminde ölçüldü. Ölçülen hidrojen hacim miktarları ve Eş. 4.1 kullanılarak her bir sıcaklık için hidrojen üretim verimleri Çizelge E. 7.10-7.13'te verilmiş olup hidrojen üretim eğrisi Şekil 4.33'te grafiğe geçirilmiştir. Diğer reaktif mol oranlarında olduğu gibi bu deneyler sonucunda da sıcaklıkla termolizde H_2 üretim veriminin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. Eğrilerden de görüldüğü gibi 110°C ve 200 °C'de yavaş bir artış hızında üretim gerçekleşirken 300 °C'de ilk 80 saniyede oldukça hızlı bir artışla H_2 üretilmiş ve hemen hemen bu sürede reaksiyon sonlanmıştır. Üç sıcaklık (110 °C, 200 °C ve 300 °C) için belirlenen maksimum hidrojen üretim verimleri sırasıyla % 31, % 60 ve % 92 çıkmıştır.

Reaksiyon süreleri ise aynı sıcaklık sırasına göre 225 saniye, 215 saniye ve 80 saniye olarak gözlenmiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. $n_{AB}/n_{NaH} = 1,5$ oranlı SAB'ın hidrojen üretim veriminin zamana karşı grafiği

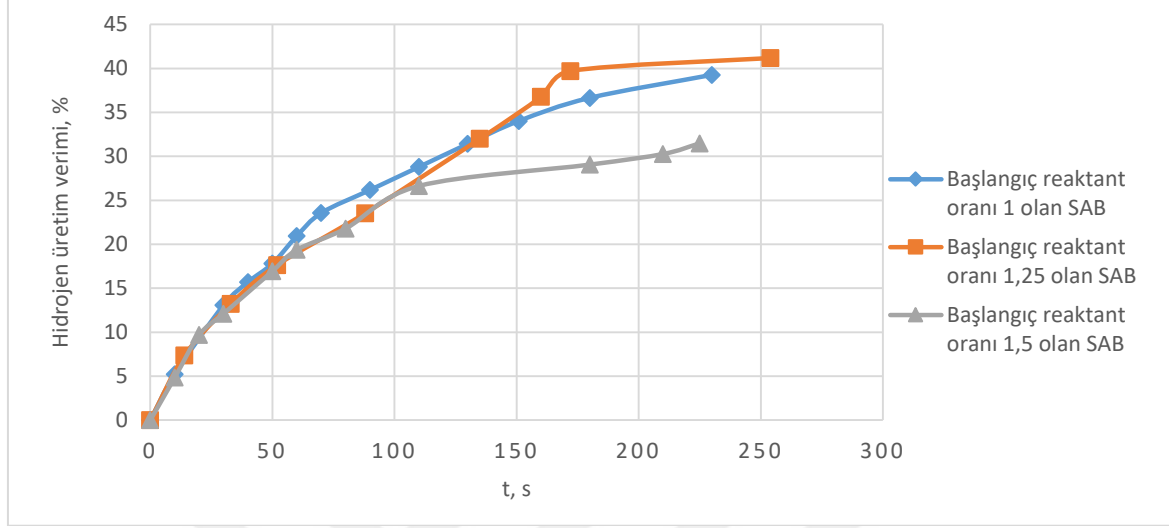
En yüksek verim %92 ile 150 saniye 300 °C'de gerçekleşmiştir. 200 °C'de üretilen hidrojen üretim verimine göre %43'lük bir artış olmuştur. 110 °C'den 200 °C'ye çıkıldığında hidrojen üretim veriminde yaklaşık iki katı bir artış olmuştur.

Başlangıç reaktif mol oranının termolize etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda başlangıç reaktif mol oranının ($n_{AB}/n_{NaH} = 1; 1,25$ ve $1,5$) hidrojen üretim verimi üzerine etkisini daha iyi incelemek amacıyla, sentezlenen SAB'ların üç farklı sıcaklıkta (110, 200 ve 300 °C) zamana karşı hesaplanan maksimum H_2 üretim verimleri Çizelge E. 7.10-7.13'te toplu sonucu Çizege 5.4'te verilmiş ve hidrojen üretim verim eğrileri ise Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de grafiğe geçirilmiştir.

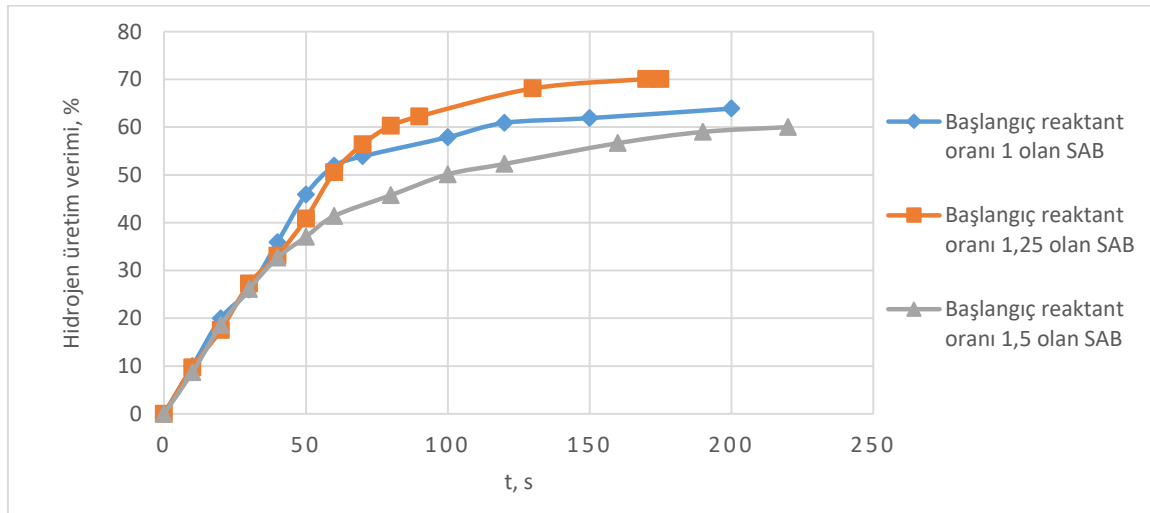
110 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde zamana karşı % hidrojen üretim verim değişimi Şekil 4.34'te verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum H_2 üretim verimleri düşüktür. Her üç mol oranında da eğrilerden görüldüğü gibi ilk 60 saniyelik süreçte benzer bir artış görülmüştür. Bu süreçte yukarda önerdiğimiz polimerleşme ile hidrojen üretiminin birlikte gerçekleştiği ön görülmüştür. Polimerleşme reaksiyonunun daha baskın olduğu için hidrojen üretim veriminin daha düşük olduğu düşünülmüştür. En yüksek hidrojen üretim verimi %41 ile 1,25 oranlı SAB'ın termolizinde (254 saniye)

gerçekleşmiştir. Sentez reaktan oranı 1 ve 1,5 olan SAB'ın hidrojen üretim verimleri sırasıyla %39 ve %41'dir.



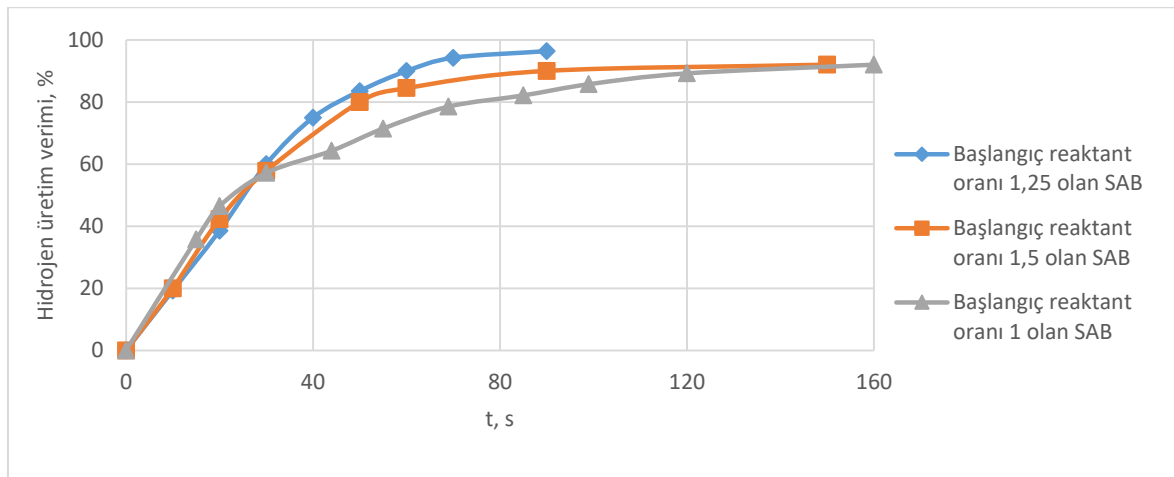
Şekil 4.34. 110 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde H₂ üretim verimi-zaman grafiği

Farklı başlangıç reaktif oranlarında sentezlenen SAB'ların 200 °C'de yürütülen termoliz deneyinde zamana karşı hidrojen üretim verimi Şekil 4.35'de verilmiştir. Sentezlenen ürünlerin bu termolizinde ilk 50 saniye benzer davranış göstermiştir. Yapılan termoliz sonucunda en yüksek verim %70 ile 170 saniyede 1,25 reaktif mol oranında gerçekleşirken stokiyometrik olarak sentezlenen SAB'ın termolizinde ise 200 saniyede %63 hidrojen üretim verimine ulaşmıştır. En düşük hidrojen üretim verimine (%60) sahip olan 1,5 başlangıç reaktan mol oranına sahip SAB'ın reaksiyon süresi de en uzun sürmüştür (215 saniye).



Şekil 4.35. 200 °C'de gerçekleştirilen SAB'ın termolizinde H₂ üretim verimi-zaman grafiği

300 °C’de gerçekleştirilen SAB’ın termolizinde % hidrojen üretim verimi-zaman grafiği Şekil 4.36’da görüldüğü gibi maksimum H₂ üretim verimleri oldukça yüksektir. Her üç mol oranında da eğrilerden görüldüğü gibi ilk 40 saniyelik süreçte benzer bir artış görülmüştür. Bu süreçte yukarıda önerdiğimiz polimerleşme ile hidrojen üretiminin birlikte gerçekleştiği ön görülmüştür. Daha sonraki süreçte ise hidrojen üretimi öne çıkmıştır. 1,25 oranlı SAB’ın hem hidrojen üretim verimi yüksek hem de reaksiyon süresi daha kısa (%97 verim, 90 saniye) olmuştur. Oluşan polimerin de dehidrojenasyonu gerçekleşmiştir. Sentez reaktan oranı 1 ve 1,5 olan SAB’ın hidrojen üretim verimleri sırasıyla %88 ve %92’dir.



Şekil 4.36. 300 °C’de gerçekleştirilen SAB’ın termolizinde % H₂ üretim verimi -zaman grafiği

4.2.3. SAB’ın termoliz reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi

Farklı reaktif mol oranlarında sentezlenen SAB örnekleri 110 °C, 200 °C ve 300 °C’deki sıcaklıklarda termoliz edilmiştir. Reaksiyon stokiyometrik ifadesi Eş.2.10’da verilen termoliz reaksiyonunun kinetik parametreleri ve gözlenen reaksiyon hız ifadesi geliştirilmiştir. Reaksiyon sistemi kesikli reaktör kabul edilerek zamana karşı ölçülen gaz ürün H₂ miktarları verilerinden yararlanılarak gözlenen hız ifadesi belirlenmiştir. Bu amaçla gözlenen reaksiyon hızı için Eş. 4.5’de verilen üstel kinetik kabul edilmiştir. Reaksiyon sistemi sabit hacimli kabul edilerek madde denkliği yazılmış (Eş. 4.6) ve integral metotla kinetik parametrelerden reaksiyon mertebesi ve kinetik hız sabitleri belirlenmiştir.



Eş. 2.9' da $n=1$ alınarak reaksiyon stokiyometrisi Eş. 4.4 şeklinde simgelenmiştir.



Reaksiyonun sadece SAB derişimine bağı olduğu kabul edilerek hız ifadesi Eş. 4.5'de yazılmıştır.

$$r_{Agözlenen} = kC_A^n \quad (4.5)$$

İntegral metoduna göre Eş.4.5'te verilen diferansiyel denklem çözülmüş ve deneysel verilerle hesaplanan bağımlı bağımsız değişkenlerin grafiğe geçirilmesiyle doğrusal olup olmadığına bakılmıştır. Doğrusal ilişkiyi veren n değeri reaksiyonun mertebesi olarak belirlenmiş ve eğimden hız sabiti (k) belirlenmiştir. Sabit hacimli kesikli reaktörde A maddesi için madde denkliği (Eş. 4.6) yazılmış ve $n=0$, $n=1$ ve $n=2$ kabul edilerek Eş (4.5) ve Eş (4.7)'nin analitik çözümleri yapılarak elde edilen doğrusal çözüm denklemleri

$$r_A V = \frac{d(N_A)}{dt} \quad (4.6)$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad (4.7)$$

Eş. 4.6 dönüşüm cinsinden yazarsak kesikli reaktör tasarım eşitliği (Eş 4.8) elde edilir.

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = - r_A V \quad (4.8)$$

$$C_{A0} = N_{A0}/V \quad (4.9)$$

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A) \quad (4.10)$$

Eş (4.8)'de Eş.(4.5), Eş.(4.9) ve Eş (4.10) n 'in derecesine göre yerleştirilirse aşağıda verilen Eş (4.11), Eş (4.12) ve Eş (4.13) elde edilir.

$$n=0, \quad t = X_A C_{A0}/k \quad (4.11)$$

$$n=1, \quad t = \frac{1}{k} \ln 1/(1 - X_A) \quad (4.12)$$

$$n=2, \quad t = \frac{1}{k C_{A0}} \left(\frac{X_A}{1-X_A} \right) \quad (4.13)$$

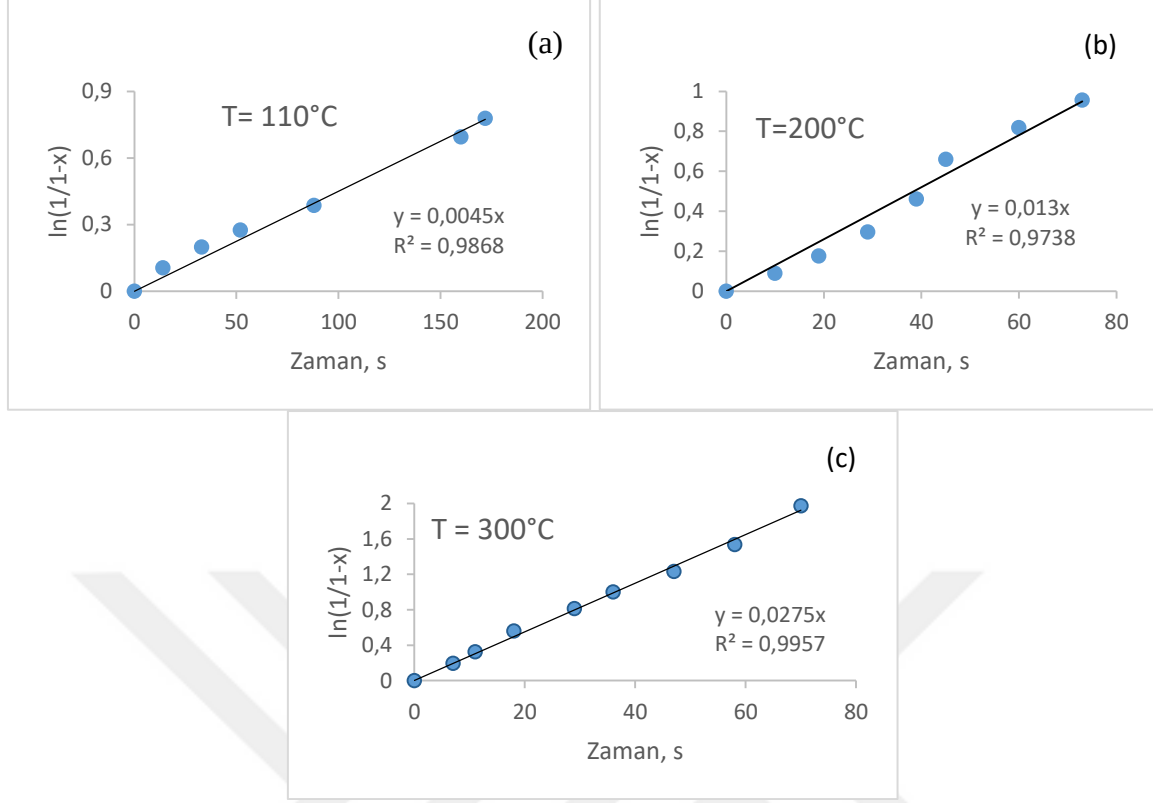
Farklı sıcaklıklarda zamana karşı H_2 mol sayılarından yararlanılarak SAB'ın mol sayısı ve dönüşüm oranı hesaplanmıştır. Örnek hesaplama Ek-6'da verilmiştir. Elde edilen derişim değerleri kullanılarak $n=1$ kabulü için Eş. 4.12'de verildiği üzere, zamana karşı $\ln \frac{1}{1-X_A}$ verileri hesaplanarak grafiğe geçirilmiş ve doğrusal olup olmadığına bakılmıştır (Şekil 4.37). Grafiğe geçirilen verilerden doğrusal regrasyon ile doğrular çizilip R^2 değerine bakılmıştır. Bir regrasyon değişkeni olan R^2 'nin ≈ 1 olması durumuna göre mertebenin doğru seçilip seçilmediğine karar verilmiştir. Şekil 4.25'ten de görüldüğü gibi üç sıcaklık için hesaplanan R^2 değerleri 110°C ve 200°C sıcaklıklarda sırasıyla 0,98 ve 0,97 çıkmış ve küçük sapmalar göstermiştir. 300°C 'de ise $R^2=0,99$ gibi oldukça iyi bir yaklaşım göstermiştir.

Reaksiyon mertebesine doğru karar verebilmek için $n=0$, ve $n=2$ kabulüne göre de benzer eğriler çizilmiş Şekil E 6.1 ve Şekil E 6.2'de verilmiştir. Üç durum için hesaplanan R^2 değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Regrasyon katsayıları R^2 değerleri

Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	$n=0$ R^2	$n=1$ R^2	$n=2$ R^2
110	0,977	0,9868	0,985
200	0,977	0,9738	0,931
300	0,926	0,9957	0,871

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi $n=2$ ve $n=0$ için R^2 değerleri düşmekte ve doğrusal kabulünü sağlamamakta olduğu görülmüş ve gözlenen reaksiyon mertebesinin 1 olduğuna karar verilmiştir. Yapılan kaynak araştırmasında SAB termoliz kinetiğine yönelik bir çalışmaya rastlanmamış olup bir kıyas yapılamamıştır. Dolayısıyla bu çalışma sodyum amidoboranın termoliz kinetiğine farklı bir bakış açısı kazandıracaktır.



Şekil 4.37. SAB'ın (a) 110 °C'deki, (b) 200 °C'deki, ve (c) 300 °C'deki termoliz reaksiyonu için 1. mertebe kabulüne göre zamana karşı $\ln 1/(1 - X)$ değerlerinin grafikleri (Noktalar deneysel verileri, düz çizgiler simülasyonu göstermektedir)

SAB'ın termolizinde reaksiyon mertebesi belirlendikten sonra reaksiyon hız sabitleri (k) ve bu verilerden de aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Bu amaçla 110 °C, 200 °C ve 300 °C'lerde $n=1$ için çizilen similasyon eğrilerinin eğimleri okunarak (Şekil 4.37) bu eğimlerden k değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

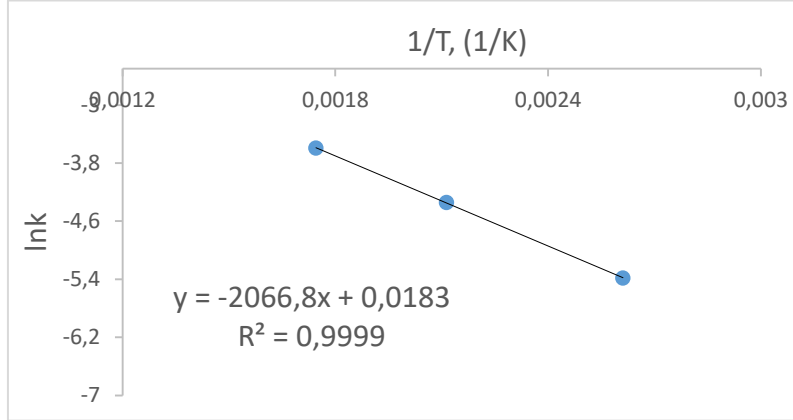
Çizelge 4.7. SAB'ın üç farklı sıcaklıkta hesaplanan hız sabitleri (k)

T, (K)	k, (s ⁻¹)	1/T	Lnk
383	0,0046	0,002611	-5,40368
473	0,013	0,002114	-4,34281
573	0,0275	0,001745	-3,59357

Aynı çizelgede aktivasyon enerjisi hesabı için lnnk ve 1/T değerleri de hesaplanarak verilmiştir. Aktivasyon enerjisi hesabında ise Arrhenius bağıntısı kullanılmış (Eş. 4.14) ve bu bağıntının doğrusal ifadesi Eş. 4.15'te verilmiştir. Eş. 4.15'e göre 1/T'ye karşı lnnk grafiğe geçirilerek belirlenmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden k, kaymasından ise frekans değeri (k_0) hesaplanmıştır.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.14)$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (4.15)$$



Şekil 4.38. Lnk – 1/T grafiği

Eş. 4.15'e göre 1/T'ye karşı lnk değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kayma ve eğim değerinden aktivasyon enerjisi, $E_a=17,2$ kJ/mol, frekans sabiti, $k_0=1,018$ s⁻¹ olarak bulunmuş (Şekil 4.38) ve hız ifadesi Eş. 4.16'da yeniden yazılmıştır. Ayrıca yine aynı şekilde verilen grafikte çizilen doğrunun regrasyon değeri $R^2=0,9999$ olarak bulunmuştur.

$$r_{SABgöz} = 1,018 \cdot e^{-17183/RT} \cdot C_{SAB} \quad (4.16)$$

SAB'ın termoliz aktivasyon enerjisi çok yüksek değildir. Bu sonuç SAB'ın az bir enerji ile katalizör kullanımına ihtiyaç olmadan dehidrojenizasyonu mümkündür. Ayrıca sentez reaktanı olan amonyak boranın oluşum aktivasyon enerjisinden de oldukça düşüktür (37800 J/mol) (Özgür, 2014). SAB'ın yapısında bulunan negatif yüklenmiş (-BH₃) ile pozitif yüklenmiş (-NH₂) hidrojen atomlarının bulunmasıdır. Yapıdaki bu H^{δ+} ve H^{δ-} lokal bileşimi ile nispeten daha kolay ve düşük enerji yolu ile H₂ üretilir (Hosmane, 2011). Ayrıca SAB yapısındaki Na-N iyonik bağının olması ve [NH₂BH₃]⁻ grubundaki B-N bağının bulunması sonucu SAB'ın dehidrojenasyon özelliklerini iyileştirir. Bu durum dehidrojenasyon reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisinin düşmesine neden olmaktadır.

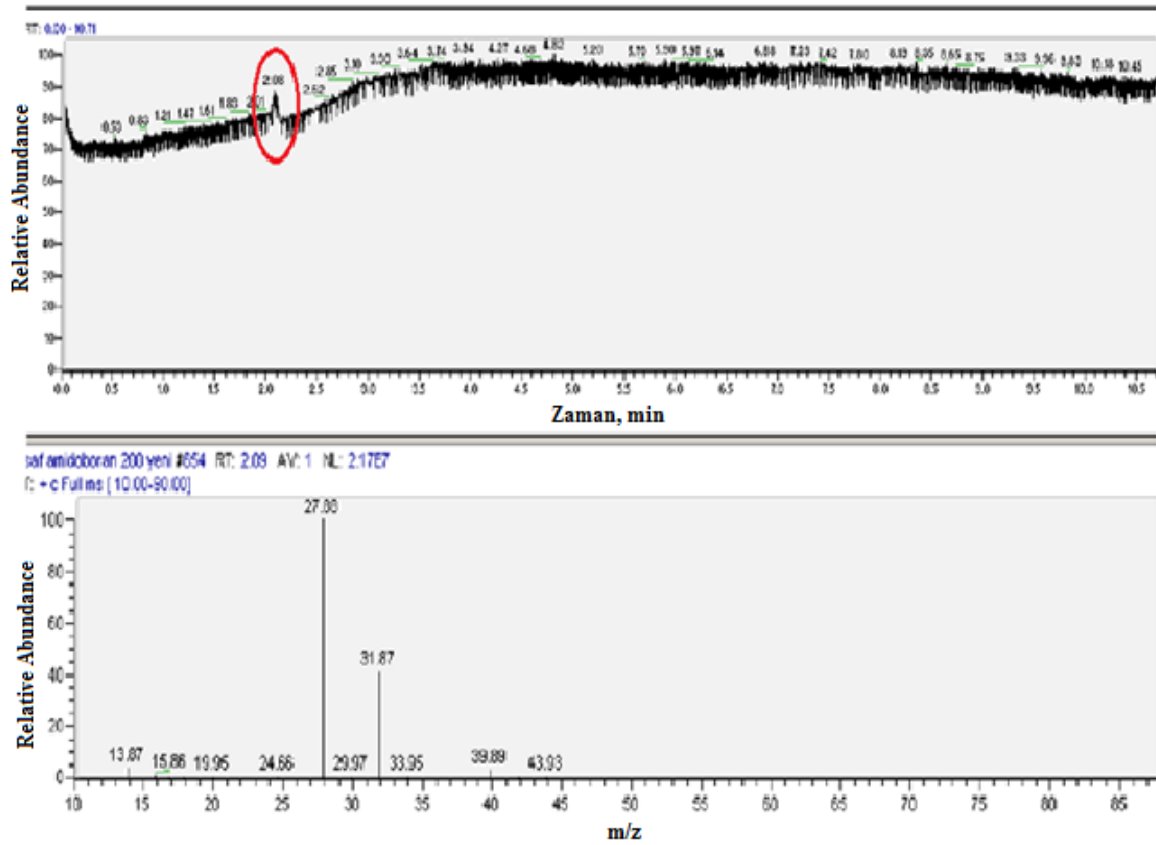
SAB'ın termoliz kinetiği hesabında sadece sentezlenen örneklerden reaktan oranı 1 (stokiyometrik) olan SAB'ın termoliz kinetiği hesaplanmıştır. Diğer reaktif oranlarında

sentezlenen SAB'ın sentezinden kaynaklı yan ürünler bulunduğu tespit edilmiştir. 1,25 ve 1,5 mol reaktan oranına sentezlenen ürünlerde SAB'ın yanında NaNH_2 'in de olduğu dolayısıyla bu ürünün bir karışım olduğu düşünülmüştür. Her ne kadar termoliz edilen sıcaklıklarda NaNH_2 kararlı bir madde olsa da bu karışımın termoliz verimleri stokiometrik olarak sentezlenen SAB'ın termoliz veriminden yüksek çıkmıştır. Bu sonuç sodyum amitin SAB'ın polimerleşme reaksiyonuna kısmen de olsa katıldığı, ardından bu polimerin termolizinin olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bu yüzden 1,25 ve 1,5 reaktan mol oranlarında sentezlenen SAB'ların içerdiği NaNH_2 miktarları ölçülemediği için bu örneklerin termoliz kinetiği belirlenmemiştir.

4.2.4. Sodyum amidoboranın karakterizasyon çalışmaları

- GC-MS analiz sonuçları

Üç farklı sıcaklıkta (110°C , 200°C ve 300°C) yürütülen SAB örneklerinin termolizi deneylerinde açığa çıkan gaz ürünler içerisinde H_2 dışında yan ürün olup olmadığını belirlemek amacıyla ürünlerden alınan gaz numunelerinin GC-MS cihazında analizleri yapılmıştır. Analizinde 22 dakika sonra yan ürün olan çözücü olarak kullanılan THF'ten kaynaklı furan piki görülmüştür (Şekil 4.39). Her üç sıcaklıkta da yapılan termoliz sırasında alınan numunelerin gaz analizinde de aynı sonuç görülmüştür.



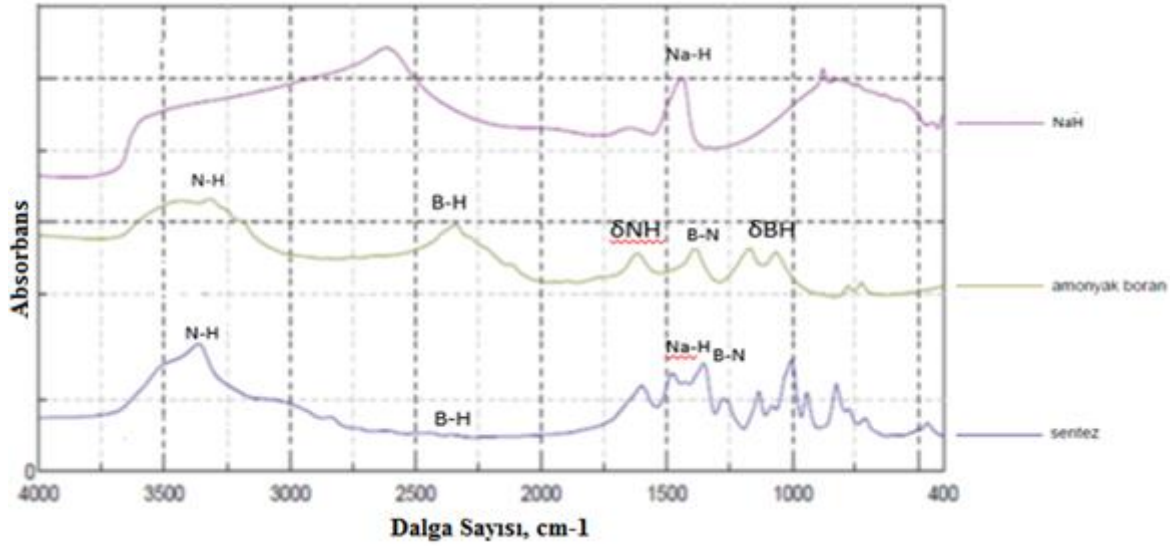
Şekil 4.39. GC-MS kromatogramı

Şekil 4.39’da verilen GC-MS kromatogramında birinci grafikte kırmızı daire içire alınan piki oluşturan gazların birleşimi ikinci grafikte verilmiştir. Burada furanın molekül kütlesi düşük olduğu için havadaki gaz birleşimi ile birlikte gösterilmiştir. İkinci grafikte yüksek pik veren gazlar sırasıyla azot ve oksijendir. Furanın miktarı havada bulunan azot ile kıyaslandığında, furan miktarı çok az olduğundan kromatogramda küçük pikler şeklinde gözükmemektedir.

- FTIR analiz sonuçları

Reaktiflerden amonyak boran ve NaH’ün farklı mol oranlarında ($n_{AB}/n_{NaH} = 1, 1,25$ ve $1,5$) sentezlenen SAB numunelerinin yapısal analizlerinden birisi olan FTIR analizleri reaktifleriyle birlikte yapılarak karşılaştırılmıştır. SAB yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlendiği için reaktanlardaki karakteristik bağlar ürünün FTIR’ında da bulunacağı ön görülmüştür. Başlangıç reaktan oranı bir alınarak sentezlenen SAB’ın ve reaktanların FTIR spektrumları Şekil 4.40’da verilmiştir. Başlangıç reaktan oranı $1,25$ ve $1,5$ olan SAB’ın

FTIR spektrumları EK-7’de verilmiştir. Spektrumda görülen pik değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.40. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ ve 20°C ’de sentezlenen SAB’ın ve reaktanların FTIR spektrumu

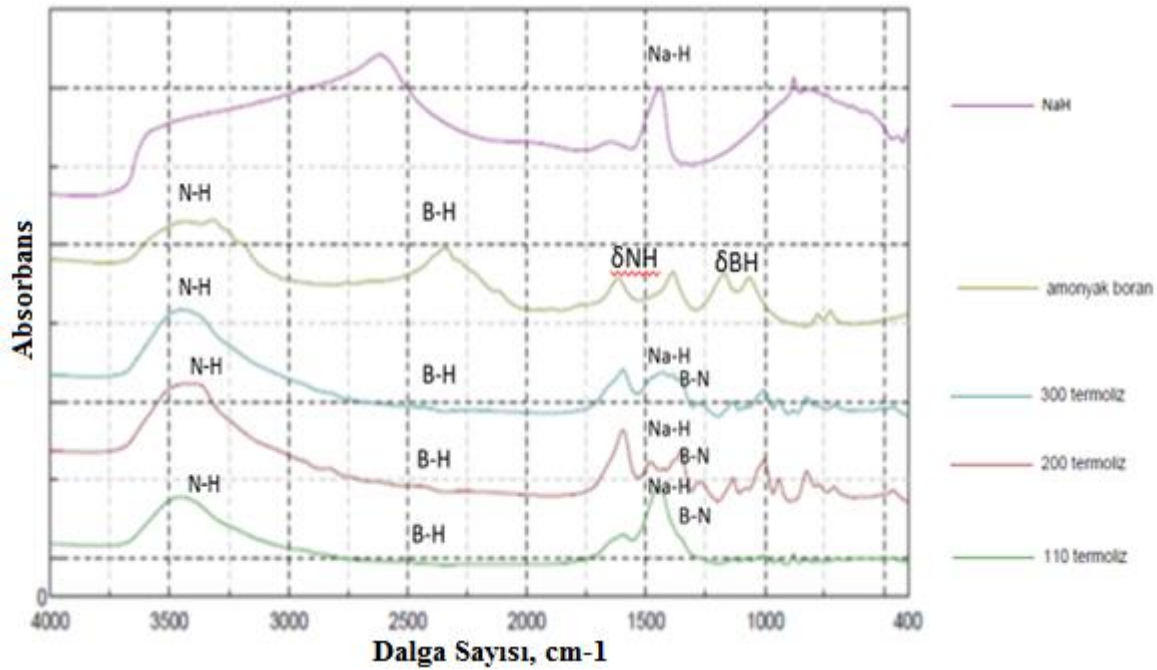
Çizelge 4.8. SAB’ın FTIR pikleri

Bağlar	NaNH_2BH_3
$\nu(\text{NH})$	3363
$\nu(\text{BH})$	2360
$\nu(\text{BN})$	1349
$\nu(\text{NaH})$	1427
Diğer	779

Şekil 4.40’da verilen FTIR spektrumlarından da görüldüğü gibi NaH’ün karakteristik piki 1427 cm^{-1} ’de iken amonyak boranın karakteristik pikleri 3313 cm^{-1} ’de çıkan N-H pikini, 2334 cm^{-1} ’de çıkan B-H pikini ve B-N piki 1381 , diğer N-H ve B-H’a ait olan pikleri ise 1604 , 1165 , 1065 cm^{-1} ’de görülmüştür. $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ ve 20°C ’de sentezlenen SAB’ın FTIR pikleri ise 3363 cm^{-1} ’de N-H pikini, 2360 cm^{-1} ’de B-H pikini, 1349 cm^{-1} ’de B-N, Na-H ise 1427 cm^{-1} ’de görülmüştür (Çizelge 4.8). SAB’ın sentez reaksiyonundan da (Eş. 2.7) görüldüğü üzere reaktanların yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir. SAB’ın FTIR

spektrumu reaktanların FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında Na-H karakteristik pikinin aynı dalga boyunda gerçekleşirken amonyak boranın karakteristik piklerinde azda olsa kayma (%1-3) gerçekleşmiştir. Bu durum yapının değişmesi yani yeni bir birleşimin oluşumundan kaynaklanmıştır. SAB’da amonyak borandan farklı olarak yapıda hidrojenin yerine Na atomunun olması bağların esneme, gerilme özelliklerini değiştirmiştir.

$n_{AB}/n_{NaH}=1$ alınarak ssentezlenen SAB numunelerinin farklı sıcaklıklarda (110°C, 200 °C ve 300 °C) termoliz deneyleri sonucu kalan katı ürünlerin FTIR spektrumları Şekil 4.3’de toplu olarak verilmiştir. Her üç sıcaklıkta yürütülen termoliz ürünlerinin FTIR spektrumlarındaki karakteristik pikleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. 110°C’de yapılan SAB’ın termolizindeki katı ürünün FTIR pikleri 3455 cm^{-1} ’de N-H gerilmesi, 2499 cm^{-1} ’de B-H gerilmesi, 1133 cm^{-1} ’de B-N gerilmesi ve 1442 cm^{-1} ’de de NaH gerilmesi görülmüştür. 200°C’deki termoliz katısının FTIR pikleri ise 3432 cm^{-1} ’de N-H gerilmesi, 2480 cm^{-1} ’de B-H gerilmesi, 1133 cm^{-1} ’de B-N gerilmesi ve son olarak 1481 cm^{-1} ’de de NaH gerilmesi görülmüştür. 300°C’de gerçekleştirilen SAB’ın termoliz katısının FTIR analizindeki karakteristik pikleri ise 3448 cm^{-1} ’de N-H gerilmesi, 2490 cm^{-1} ’de B-H gerilmesi, 1133 cm^{-1} ’de B-N gerilmesi ve 1427 cm^{-1} ’de de NaH gerilmesi görülmüştür.



Şekil 4.41. $n_{AB}/n_{NaH}=1$ olan SAB örneğinin termoliz ürünlerinin FTIR grafiği

Çizelge 4.9. SAB'ın termoliz ürünlerinin FTIR pikleri

Bağlar	110°C termoliz ürünü	200°C termoliz ürünü	300°C termoliz ürünü
v(NH)	3455	3432	3448
v(BH)	2499	2480	2490
v(BN)	1133	1133	1133
v(NaH)	1442	1481	1427
Diğer	771	771	771

Termoliz edilen sıcaklık aralığında hidrojen üretiminin yanında polimerleşme reaksiyonu da gerçekleşmektedir. SAB'ın polimerleşme reaksiyonunda yapıdan NaH ayrılmaktadır. Çizelge 4.9 incelendiğinde en çok kaymanın 200 °C'de NaH gerilmesinde görülmüştür. Bu sıcaklıkta SAB'ın polimerleşmesi daha çok olduğundan SAB'ın yapısındaki NaH miktarı değişiminin ile açıklanabilmiştir.

110°C, 200 °C ve 300 °C termoliz ürünlerinin N-H pikleri sırasıyla 3455, 3432 ve 3448 cm⁻¹'dir. SAB'ın termoliz ürünlerinin FTIR piklerinin ikinci en çok kayma bu bağda görülmüştür. Bunun sebebi olarak hidrojen üretiminde yapıdan hidrojenin daha çok N-H bağlarından kopmasıyla gerçekleştiği şeklinde düşünülmesine sebep olmuştur. 110°C, 200 °C ve 300 °C'de SAB'ın termoliz ürünlerinin B-H pikleri 2499, 2480 ve 2490 cm⁻¹'dir. Bu kaymalar hidrojen üretiminden kaynaklanmakla birlikte N-H gerilmesine göre nispeten daha az gerçekleşmiştir.

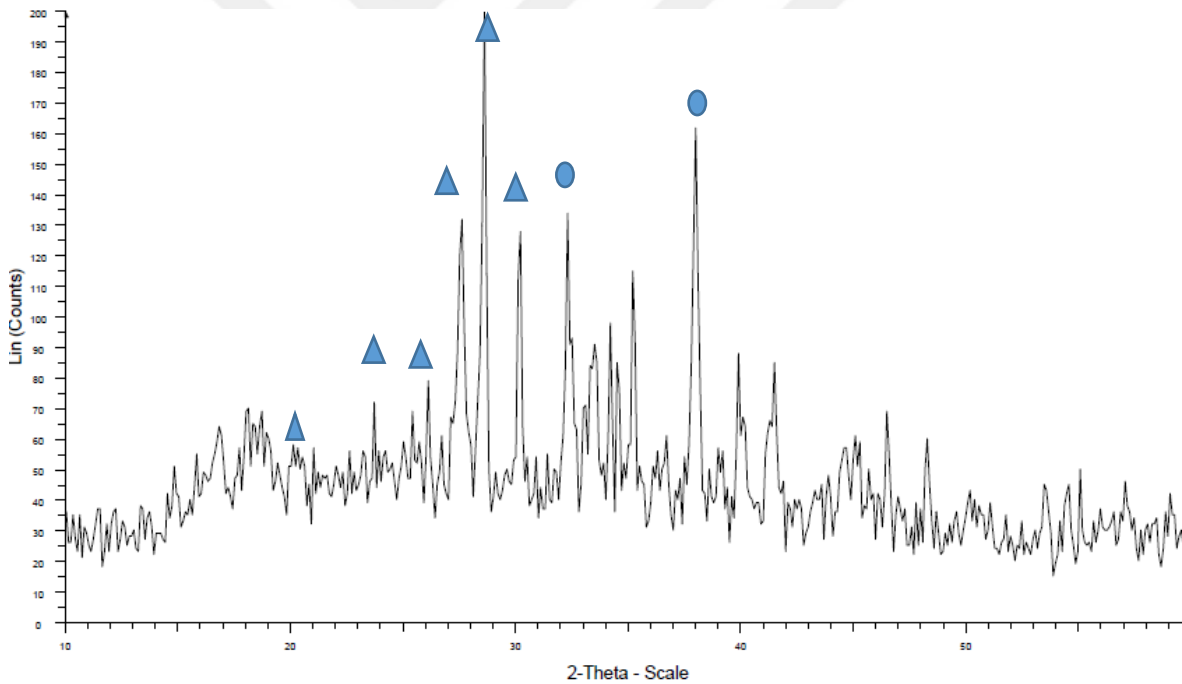
SAB'ın sentez ve termoliz FTIR spektrumlarında bağların gerilme pikleri görünmekle birlikte bu bağların esneme ve bükülme pikleri çok belirgin değildir. Bunun sebebi SAB'ın sentezinin THF ortamında olmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Ürünler uzun süre (36 saat) vakumlu kurutucuda kalmasına rağmen yapıda hala THF olduğu görülmüştür. FTIR, kırmızı ötesi ışıması, maddenin infrared ışınlarını absorblaması üzerine kurulmuş bir spektroskopik yöntemdir. Araştırılacak malzemenin üzerine ışın gönderilir. Işığın absorbe edilme düzeyine göre pikleri keskin veya geniş olarak verir. SAB ürünüde yapıda THF

kaldığı için ışığı absorbe / yansıtma daha az olduğundan spektrumda geniş pikler gözlemlenmiştir.

- XRD analizi

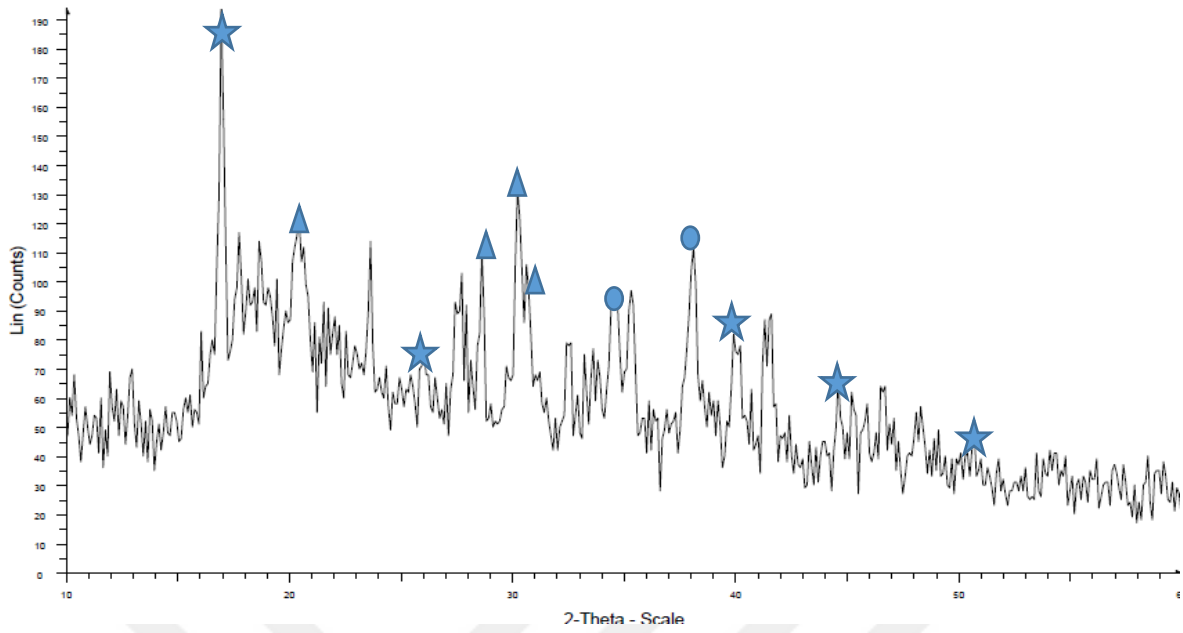
Sodyum amidoboranın 20°C sıcaklıkta farklı reaktan mol oranlarında (n_{AB}/n_{NaH} = 1; 1,25 ve 1,5) elde edilen ürünlerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44’de verilmiştir. Numunelerin XRD difraktometreleri 2θ açısında 10°’den 60°’ye tarama yapılmıştır. Cihazın X-ışını kaynağı $CuK\alpha$ ’dır ($\lambda = 1,5406$ angstrom).

Şekil 4.42’de reaktif mol oranı 1 olan SAB’ın XRD difraktometresi verilmiştir. Analiz sonucunda SAB ve reaksiyona girmemiş NaH tespit edilmiştir.



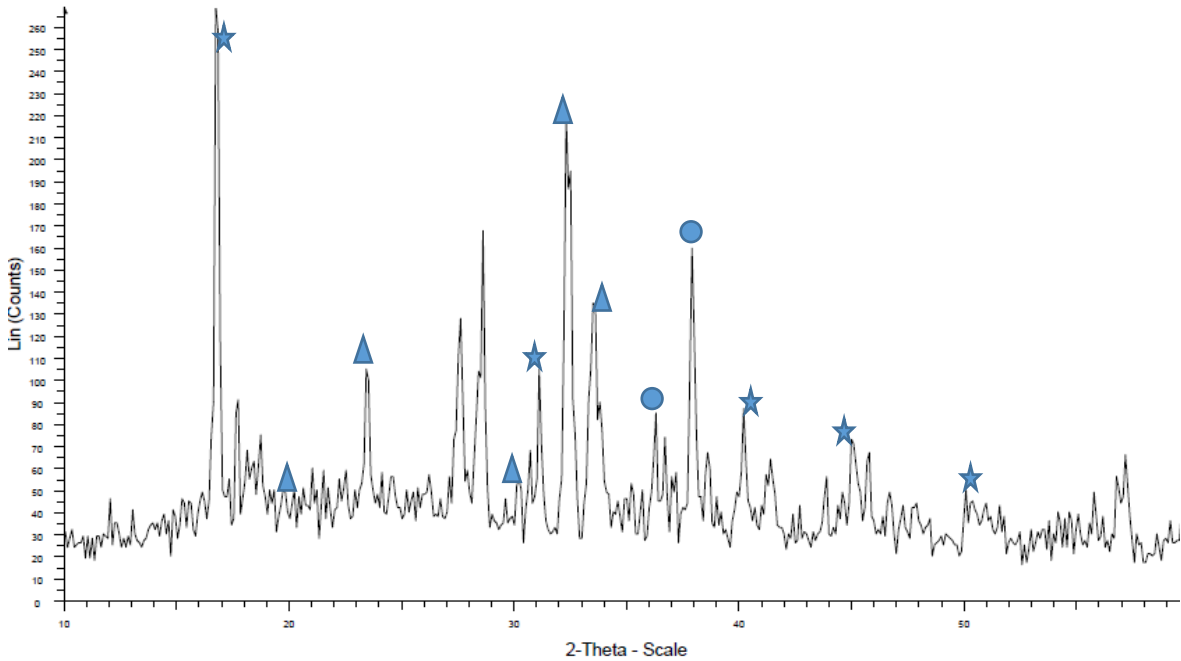
Şekil 4.42. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1 olan SAB’ın XRD difraktometresi (▲ SAB’ı, ● NaH’ü göstermektedir)

SAB’ın reaktif mol oranı 1,25 olan sentezinin XRD difraktometresi Şekil 4.42’de verilmiştir. Analiz sonucunda SAB’ın yanında reaksiyona girmemiş NaH ve $NaNH_2$ tespit edilmiştir.



Şekil 4.43. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,25 olan SAB'ın XRD difraktometresi (▲ SAB'ı, ● NaH'ü ve ★ $NaNH_2$ 'yi göstermektedir)

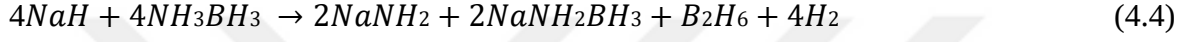
SAB'ın reaktif mol oranı 1,5 olan sentezinin XRD difraktometresi Şekil 4.44'te verilmiştir. Analiz sonucunda SAB'ın yanında reaksiyona girmemiş NaH ve $NaNH_2$ tespit edilmiştir.



Şekil 4.44. Reaktan mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) 1,5 olan SAB'ın XRD difraktometresi (▲ SAB'ı, ● NaH'ü ve ★ $NaNH_2$ 'yi göstermektedir)

Her üç sentezde elde edilen ürün yapısının yansıma piklerinin keskin ve düşey olmasından kristalite olduğu görülmüştür. SAB'ın XRD difraktometre dereceleri 20°, 24°, 26°, 30° ve 32°, NaH dereceleri 36° ve 38°'de şiddetli pik verirken NaNH₂'in XRD dereceleri ise 17°'de çok şiddetli bir pik ve 40°, 45° ve 50°'de pikler görülmüştür.

Başlangıç reaktan mol oranları 1,25 ve 1,5 SAB sentez ürününün XRD analizinde SAB'ın yanında yan ürün olarak sodyum amit olduğu görülmüştür. Bu oranlarda gerçekleşen sentez reaksiyonu Eş.4.4'te gibi olduğu düşünülmüştür. Bu reaksiyona göre diboran gaz olduğu için XRD analizinde görülmemiştir.



Stokiyometrik olarak sentezlenen SAB'ın diğer reaktan oranlarına sentezlenen SAB'larla karşılaştırıldığında reaktif mol oranı bir olan sentezin SAB ve NaH piklerinin daha şiddetli olduğu görülmüştür. Reaktif mol oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ların XRD analizleri karşılaştırıldığında 1,5 mol reaktif mol oranlı SAB'ın NaH ve NaNH₂ pikleri daha şiddetli olduğu görülmüştür. Sonuç olarak SAB'ın sentezinde AB miktarı arttıkça yan ürünlerin miktarı daha çok olduğu düşünülmüştür.



5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri, yüksek hidrojen içeriğine sahip olmaları başta olmak üzere yanmama, kolay taşınabilme, çevreyi kirletmeme, farklı formlara dönüştürülme ve yüksek verimde dehidrojenasyon gerçekleştirme gibi özellikleri nedeniyle yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağı olarak ön görülmektedir. Bu alandaki en önemli bileşikler arasında borhidridler, amin boranlar gibi yapısında bor içeren kimyasal bileşikler başta gelmektedir.

Bu çalışmada temel olarak sodyum borhidrür ve sodyum amidoborandan H_2 üretimi amaçlanmıştır. Bu iki kimyasal depolama malzemesinden sodyum borhidrür için katalitik olmayan buhar fazı hidroliz yöntemi, sodyum amidoboran için önce sentezi daha sonra termolizi çalışmaları parametrik olarak incelenmiştir.

5.1. Sodyum Borhidrürün Buhar Fazı Hidrolizi

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri içinde en çok çalışılan bileşik olan sodyum borhidrürün hidrojen kapasitesi kütlece % 10,8'dir (Kim ve diğerleri, 2004). Literatürde SBH'dan hidrojen üretiminde en çok kullanılan yöntem katalitik hidroliz metodudur (Akın ve diğerleri, 2008). Katalitik hidrolizin avantajı oda sıcaklığında bile gerçekleşmesi, sodyum borhidrürün yaklaşık kütlece % 6'sının hidrojene dönüştürülebilmesi ve kontrollü bir şekilde hidrojen salınımının gerçekleştirilebilmesidir. Bu metodu sınırlayan en önemli dezavantajı; hidroliz ürünlerinden sodyum metaboratın katalizör yüzeyini kaplaması ve aktif merkezlerin deaktivasyonunun gerçekleşmesidir. Diğer bir dezavantaj da nispeten pahalı katalizörlerin (Pt, Ru, Pd gibi) kullanılmasıdır (Matsunaga ve diğerleri, 2008).

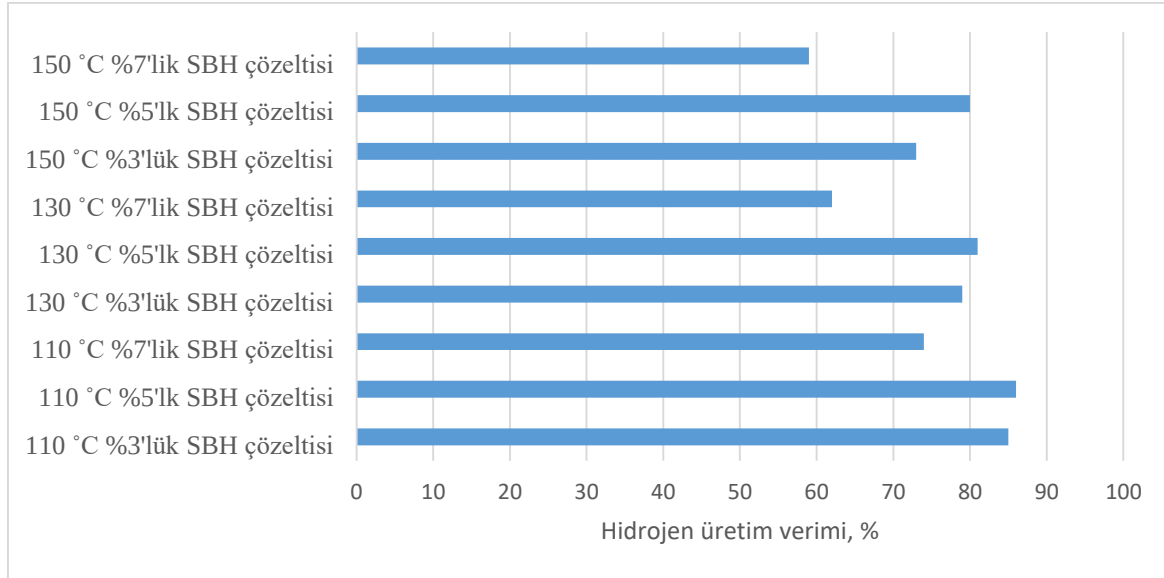
SBH'nin hidroliz reaksiyonu sıcaklık ve/veya pH'ın etkisini kullanarak katalizörsüz olarak da gerçekleşebilmektedir. Bu alanda yapılan son çalışmalarda katı SBH'nin $100^\circ C$ 'nin üstünde buharla hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin avantajları yüksek sıcaklığa gerek olmaması, yüksek verimle hidrojen üretimi ve kısa surede hidroliz reaksiyonun gerçekleşmesidir. En önemli avantajı ise katalizör kullanılmaması, reaksiyon ürünlerinin hidrojen ve sodyum metaborat olması ve katı ürünün geri dönüşümünün mümkün olması sayılabilir (Marrero-Alfonso ve diğerleri, 2007; Aiello ve diğerleri, 1999;

Beaird ve diğerleri, 2010). Katı beslemeli buhar hidroliz sisteminin tek dezavantajı pilot uygulamalarda katı beslemenin zor olmasıdır. Bu dezavantajı gidermek için farklı konsantrasyonlarda SBH çözeltisi hazırlanarak 100°C'nin üzerindeki sıcaklıkta reaktörde buhar fazı dehidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi yoluna gidilebilmektedir.

Bu çalışmanın ilk kısmında saf NaBH_4 'den hazırlanan çözelti, farklı derişimde NaOH içeren NaBH_4 çözeltisi ve NaOH içerikli çözeltisinin HCl çözeltisi ile buhar fazı hidroliz reaksiyonları parametrik olarak incelenmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalarda sodyum borhidrürün sadece su buharı ile hidrolizinde sıcaklık ve SBH çözeltisinin derişiminin etkisi incelendi. Kütlece % 3, % 5 ve % 7 içeren SBH çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 110°C, 130°C ve 150°C'de Eş. 2.3'te verilen hidroliz reaksiyonu gerçekleştirildi. Yapılan deneylerin farklı sıcaklıklarda hesaplanan maksimum hidrojen üretim verimleri Çizelge 5.1'de, sütun grafiği Şekil 5.1'de, eğrileri ise (bkz) Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sodyum borhidrür çözeltisinin farklı sıcaklıklarda buharla hidrolizi % H_2 üretim verimleri

Çözelti SBH derişimi kütlece, %	110 °C	130 °C	150 °C
3	85	79	73
5	86	81	80
7	74	62	59
Derişim düzeltmeli H_2 üretim verimleri			
3	100	92	85
5	100	98	92
7	86	73	69



Şekil 5.1. SBH çözeltisinin 110 °C, 130 °C ve 150 °C’deki hidrolizinin %H₂ üretim verimleri

Çizelge 5.1 ve Şekil 5.1 birlikte değerlendirildiğinde seçilen üç farklı derişimde de sıcaklığın artmasıyla H₂ üretim veriminin azaldığı, sabit sıcaklıkta ise derişim artmasıyla verimin önce (% 5’lik çözeltide) arttığı daha sonra % 10-16 arasında önemli bir düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. En yüksek hidrojen verimi % 5’lik SBH çözeltisi ile 110 °C’de ulaşılmıştır. Literatürde de katı SBH’nin buharla hidrolizi deneyinde de maksimum verim sıcaklığının 110 °C’de olduğu görülmüştür (Alfonso ve diğerleri, 2007; Aiello ve diğerleri, 1999; Beaird ve diğerleri, 2010). Yapılan çalışmada literatürle uyumlu sonuç elde edilmiştir ve literatürden farkı bu çalışmada katı-buhar besleme yerine SBH çözeltisinin kullanılmasıdır.

Sıcaklığın 110°C’den 150°C’ye artırılmasıyla SBH çözeltisinin hidrojen üretim verimi düşmüştür. Benzer düşüşü gözleyen Alfonso ve diğerleri (2007) bu durumu; reaksiyon mekanizmasında suyun önce SBH tarafından absorplanmasına dolayısıyla sıcaklığın artmasıyla absorpsiyonun düşmesiyle açıklamıştır. Oysa bu çalışmada SBH’nin katı değil sulu çözeltisinin kullanımı bu öneriyi tamamen çürütmüş olup reaksiyonun sıcaklıkla azalma sebebi oluşan NaBO₂’nin katı kabuk oluşturup kabuktaki kütle iletim dirençlerinin artmasına bağlanmıştır.

SBH çözeltilerinden % 5’ten % 7’ye konsantrasyon arttıkça hidrojen üretim verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum yukarıda belirtilen kabuk oluşum yorumumuzu destekler nitelikte olmuş ve reaksiyon mekanizması şöyle yorumlanmıştır. SBH Na⁺ ve BH⁴⁻ iyonları su molekülleriyle ilk temasından (suyu adsorpsiyonundan) itibaren buhar fazına geçerken

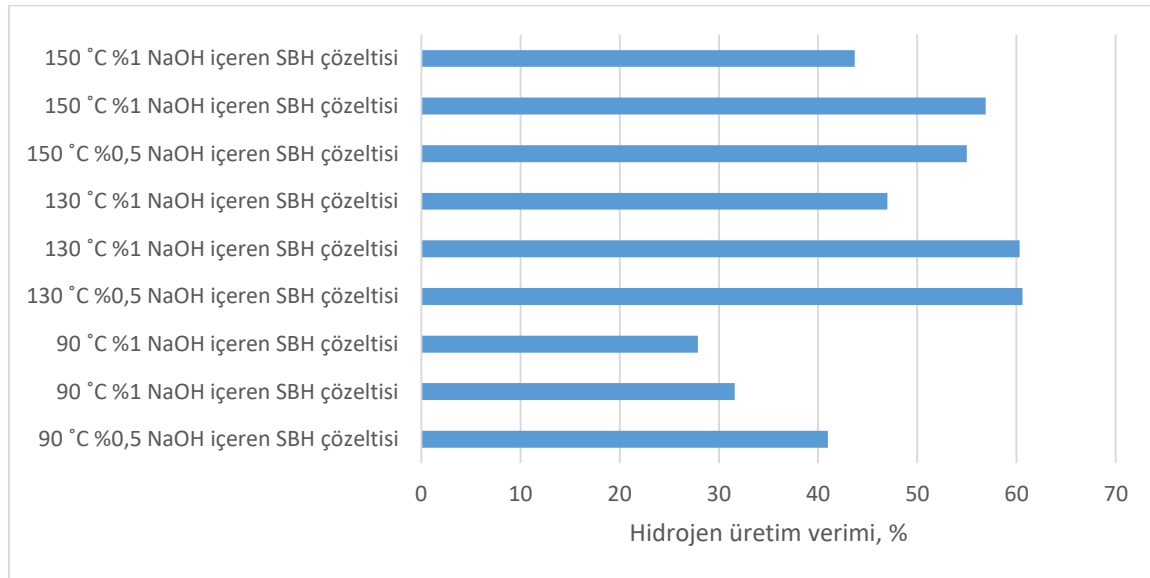
küresel bir yapı oluşturarak hidroliz gerçekleşmiştir. Reaksiyon yan ürünü olan sodyum metaboratın, 120 °C ‘nin üzerinde çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle bu küre etrafında katılaşmaya başladığı ve sodyum borhidrürün yüzeyinde kabuk yapı oluşturduğu düşünülmüştür. Sodyum metaboratın sudaki çözünürlüğü SBH’ye göre daha düşüktür. Bu yüzden suyun sodyum metaborat tabakasından difüzyon direnci artmakta dolayısıyla merkezdeki SBH moleküllerine ulaşamamamaktadır şeklinde yorumlanmış ve reaksiyon verimi düşük çıkmıştır.

16°C’de gerçekleştirilen her üç derişimdeki (%3, %5 ve %7) SBH çözeltisi 90 dakikada %14 verimle H₂ üretmiştir. Buna göre çözelti hazırlanıp dolgulu kolona gönderene kadarki bekleme süresinde (90 dakika) hidrojen kapasitesinin % 14’ü kayıp olmaktadır (Şekil 4.8). Bu derişim düzeltmeleri yapılarak hidrojen üretim verimleri tekrar hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Her bir derişim için gerekli düzenlemeler yapıldığında 110°C’de kütlece % 3 ve % 5 SBH içeren çözeltilerin hidrojen üretim verimleri %100’e ulaşmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda SBH çözeltisinin hızlı bir şekilde hazırlanıp reaktöre beslenirse daha yüksek verimde hidrojen üretimi mümkün olmaktadır.

SBH’ın sulu çözeltisinin kararlı yapıda olmaması nedeniyle kararlı bir çözelti hazırlamak için NaOH ile çözelti pH’ının arttırılması ile daha uzun süre saklanabilen bir çözelti elde edilebilmektedir (Amendola, 2000a; Usta, 2010; Amendola ve diğerleri, 2000). Bu sebeple yürütülen parametrik çalışmaların ilk kısmında kütlece % 0,5 % 1 ve % 7 NaOH ve yine kütlece % 7 SBH içeren çözeltilerin 90 °C, 130 °C ve 150 °C’deki dehidrojenasyon reaksiyonu incelenmiştir. Maksimum hidrojen üretim verimleri Çizelge 5.2’de, eğrileri ise (bkz) Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Farklı derişimdeki bazik sodyum borhidrür çözeltisinin H₂ üretim verimleri

Sıcaklık (°C)	NaOH (%)	Süre (min)	Hidrojen üretim verimi (%)
90	0,5	55	41
90	1	52	31,6
90	7	170	27,9
130	0,5	69	60,6
130	1	115	60,3
130	7	95	47
150	0,5	78	55
150	1	85	56,9
150	7	88	43,7

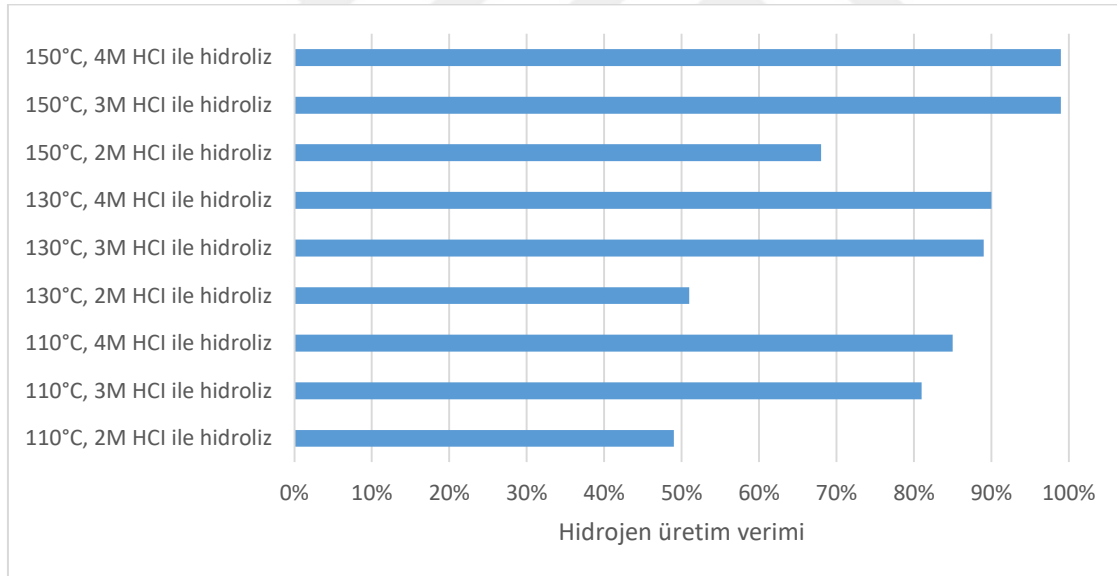
Şekil 5.2. Farklı derişimdeki bazik sodyum borhidrür çözeltisinin 90°C, 130°C ve 150°C'deki H₂ üretim verimleri

Çizelge 5.2 ve Şekil 5.2'den de görüldüğü gibi en yüksek hidrojen üretim verimi 130 °C'de ve kütlece %0,5 NaOH içeren deney koşullarında ulaşılmıştır. NaOH konsantrasyonu arttıkça dehidrojenasyon veriminin düştüğü ve reaksiyon süresinin uzadığı görülmüştür. Bu durum literatürle uyumlu sonuçlanmıştır. Sebebi ise pH arttıkça SBH'nin hidrojen salınımı zorlaşır ve daha kararlı bir yapıya sahip olmaktadır (Amendola, 2000a). Ayrıca NaOH varlığı deneyin ilk kısmında gerçekleşen yüksek hızlı reaksiyon ile hidrojen üretimini de baskılamış ve daha uzun sürede reaksiyon tamamlanmıştır. SBH çözeltisine NaOH ilavesi daha yavaş ve kontrollü hidrojen üretimi sağlamıştır.

NaOH ile bazık yapıdaki SBH çözeltisinin dehidrojenasyonu yavaş kontrollü bir sistemdir. Yakıt pili sistemlerinde hem hızlı hem de kontrollü olan H_2 beslemesi gereklidir. Bu yüzden bazık SBH çözeltisinin dehidrojenasyon verimi üzerine HCl çözeltisi ilavesi ve konsantrasyonunun etkisi ile sıcaklık parametreleri incelenmiştir. 2M, 3M ve 4M HCl çözeltileri ve kütlece % 7 NaOH ve % 5 $NaBH_4$ içeren stok bazık SBH çözeltisi hazırlanmıştır. Bazık SBH çözeltisini HCl ile asidikleştirerek $110^\circ C$, $130^\circ C$ ve $150^\circ C$ 'de hidroliz gerçekleştirilmiş, H_2 üretim verimleri Çizelge 5.3'te, eğrileri ise Şekil 4.18, 4.19 ve 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Bazık SBH çözeltisinin asidik ortamdaki dehidrojenasyon verimleri

Sıcaklık	2M HCl	3M HCl	4 M HCl
$110^\circ C$	%49	%81	%85
$130^\circ C$	%51	%89	%90
$150^\circ C$	%68	%99	%99



Şekil 5.3. Bazık SBH çözeltisinin asidik ortamdaki hidrojen üretim verimleri

En düşük verim % 49 ile bazık SBH çözeltisinin 2M HCl derişimli ve $110^\circ C$ 'de gerçekleşmiştir. En yüksek verim ise % 99 olup bazık SBH çözeltisinin $150^\circ C$ 'de 3M HCl ve $150^\circ C$ 'de 4M HCl derişiminde gerçekleşen dehidrojenasyondur (Çizelge 5.3). Bu deneylerde sıcaklık artııkça H_2 üretim veriminin de arttığı görülmüştür (Şekil 5.3). Bu artışın sebebi oluşan sodyum metaboratın ortamda bulunan HCl ile borik aside dönüşmesi dolayısıyla kabuk oluşumunun engellenmesi olarak yorumlanmıştır. SBH üzerindeki kabuk

kalınlığı azalır/olmadığı için dehidrojenasyon verimi artmaktadır. Bu sonuç da düşünülen SBH üzerindeki sodyum metaborat kabuk oluşumu önerimizi doğrulamıştır.

Yürütülen diğer bir deneysel çalışmada ise bazik sodyum borhidrür çözeltisinin içten yanmalı motorlarda kullanıldığında hidrojen üretim verimini artırmak için CO₂ gazının etkisi araştırıldı. 150 °C’de kütlece % 7 NaOH ve % 5 NaBH₄ çözeltisinin içinden 2,06 ml/min hızdaki CO₂ gazı iğecirilerek SBH’nın hidrojen üretimine etkisi incelendi. CO₂’li ve CO₂’siz bazik SBH çözeltisinin H₂ üretim verimleri sırasıyla % 48,9 ve % 43,7 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.24). Bu sonuçlardan görüldüğü gibi CO₂’in SBH çözeltisinin dehidrojenasyonunda NaOH’un etkisini kısmen azaltmıştır. Bu durum hidrojen üretimde dalgalanma olmaksızın sürekli bir üretim gerçekleşmiş ve reaksiyon süresini (108 dakikadan 42 dakikaya) azaltmıştır.

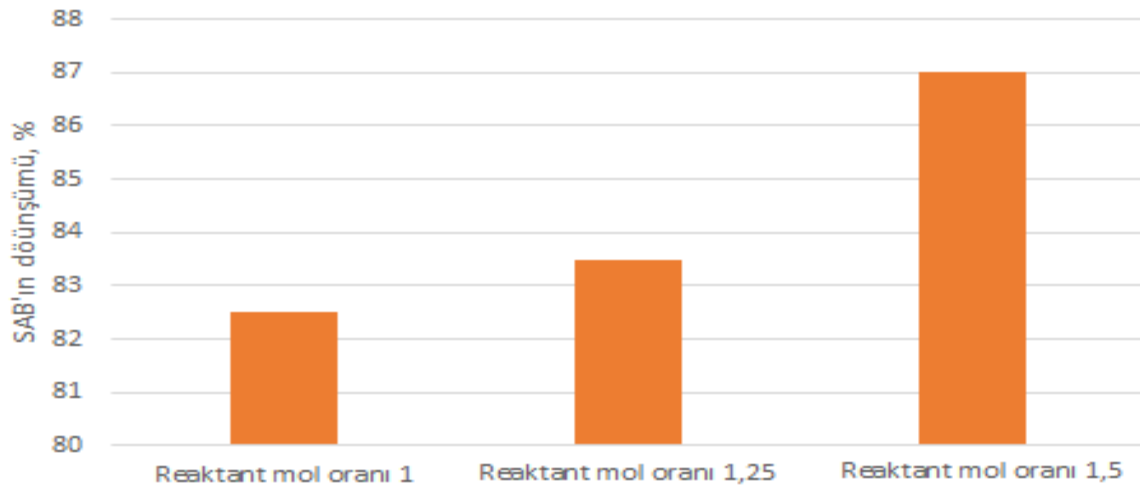
Buhar fazı sıcaklıklarında SBH çözeltisinin NaOH ilaveli, NaOH-HCl ilaveli ve NaOH-CO₂ ortamında dehidrojenasyonu çalışmasına benzer bir çalışmaya literatürde rastlanamamıştır. Otomotiv uygulamalarında SBH sistemi uygulandığında istenildiği zaman hidrojen hızını artırmak için reaksiyon ortamının pH’ı aşağı çekilir yani reaktöre HCl çözeltisi ilave edilir. Eğer hidrojen üretimi durdurulmak isteniyorsa reaksiyon ortamının pH yukarı çekilir. Bunun için de ortama NaOH çözeltisi ilave edilir. Bu sistem prototip uygulamalar için oldukça elverişlidir.

5.2. Sodyum Amidoboran Sentezi ve Termolizi

Yüksek hidrojen içeriğinden dolayı üzerinde çokça araştırılan AB’nin dehidrojenasyonunda karşılaşılan problemlere çözüm olarak AB’nin bir türevi olan metal amidoboran alternatif olarak düşünülmektedir. Metal amidoboranların düşük molekül kütleli olması, yüksek hidrojen kapasitesine sahip olmaları, düşük sıcaklıkta termolize uğramaları, termoliz kinetik hızının yüksek olması, termoliz ürününün amonyak boranın termolizinde karşılaşılan köpürme ve istenmeyen diboran, borazin gibi zehirli yan ürünlerinin çıkması durumunun olmaması, yüksek saflıkta hidrojen salınımının gerçekleşmesi ve termoliz ürünü MNBH’nın ya da BN’nin kolayca geri dönüşümünün mümkün olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır.

Tezin ikinci kısmı olan sodyum amidoboran çalışmasında sentez ve termoliz reaksiyonları yürütülmüştür. Sodyum amidoboranın ticari olarak satılmaması nedeniyle önce labaratuvar ölçeğinde sentezi yapılmıştır. Bunun için literatürde Xiong ve diğerleri (2008) tarafından verilen prosedür uygulanmıştır. Literatürden farklı olarak SAB'ın sentezinde 20 °C' de reaktanların başlangıç mol oranları (n_{AB}/n_{NaH}) 1; 1,25 ve 1,5 olan SAB sentezi yapılarak SAB'ın dönüşümü hesaplanmıştır. Sonrasında sentezlenen ürünlerin termoliz yolu ile hidrojen üretim kapasitesi araştırılmıştır.

SAB'ın sentezinde reaktanların başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) arttıkça SAB'ın dönüşümünün arttığı ve en yüksek dönüşümün (%87) 1,5 reaktif oranlı sentezde görülmüştür (Şekil 5.4). En düşük dönüşüm %82,5 ile stokiyometrik sentezde gerçekleşmiştir. Ayrıca reaktiflerin başlangıç mol oranı (n_{AB}/n_{NaH}) arttıkça hem sentez reaksiyonuna göre hesaplanan hidrojen üretim veriminin arttığı hem de reaksiyon süresinin kısaldığı görülmüştür (Çizelge 4.8). Bunun sebebi ise çözeltideki AB miktarının fazla olması NaH ile reaksiyona girme olasılığını artırmış olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.4. Farklı reaktif mol oranlarındaki sentezlerin SAB dönüşüm yüzdeleri

Sentezlenen SAB örneklerinin karakteristik özelliklerini belirlemek için XRD ve FTIR analizleri yapılmıştır. XRD analizinde sentezlenen SAB'ın başlangıç reaktan mol oranı 1 olarak seçilen SAB'ın literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Ancak, sentez başlangıç reaktan oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'da SAB'ın karakterisitik XRD piklerinin dışında başka farklı kristal örüntüsünden kaynaklı pik de görülmüştür. Yan ürün sodyum amite ait olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç mol oranının artması durumunda AB mol miktarı artınca SAB ve

hidrojenden başka sodyum amit yanında Eş. 4.4'te verilen olası reaksiyon gereği diboran gazının da açığa çıktığı düşünülmüştür. Dolayısı ile 1,25 ve 1,5 başlangıç reaktan mol oranlı sentezlerde temel ürün olarak SAB ve sodyum amitten oluşan katı ürün karışımı elde edilmiştir. 1,25 ve 1,5 başlangıç reaktan mol oranlı sentezler karşılaştırıldığında 1,5 başlangıç reaktan mol oranlı SAB numunesinin hem XRD'de NaNH_2 'ten kaynaklanan karakteristik pikinin hem de FTIR'da NaNH_2 'ten kaynaklı NaH 'ün şiddetli bir pik verildiği görülmüştür. Dolayısıyla AB miktarı stokiometrik miktardan ne kadar fazla ise sentezde yan ürünün miktarı da artmaktadır. Bu ürün karışımının sodyum amit miktarını tespit etmek için ^{11}B NMR analizinin yapılması gerekmektedir.

Farklı başlangıç reaktan mol oranlarında sentezlenen SAB'larla yapılan tüm termoliz deneylerinin toplu bir karşılaştırılması Çizelge 5.4'te, maksimum hidrojen üretim verim eğrileri ise (bkz) Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sentez reaktanlarının başlangıç mol oranının hidrojen kapasitesine etkisi

$n_{\text{AB}}/n_{\text{NaH}}$	Termoliz Sıcaklığı	Hidrojen üretimi verimi %	Üretilen eşdeğer H_2 sayısı	Süre (s)
1	110 °C	39	1,56	230
1	200 °C	63	2,52	200
1	300 °C	88	3,52	160
1,25	110 °C	41	1,64	254
1,25	200 °C	70	2,8	170
1,25	300 °C	97	3,88	90
1,5	110 °C	31	1,2	225
1,5	200 °C	60	2,48	215
1,5	300 °C	92	3,64	150

Farklı sıcaklıklarda yürütülen termoliz deneyleri sonucunda kısa sürede en yüksek H_2 üretim verimine başlangıç mol oranı 1,25 ile sentezlenen SAB'da (300 °C'de % 97 verim 90 s) iken en düşük hidrojen üretim verimi ise 1,5 reaktan mol oranlı SAB'ın (110°C'de %30 verim 225 s) termolizinde gerçekleşmiştir (Çizelge 5.4). Başlangıç reaktif mol oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ların termoliz verimleri 1 oranlıya göre daha yüksek çıkması az miktarda sodyum amitin SAB'ın polimerizasyon reaksiyonuna katıldığı sonrasında polimerin termolizinde hidrojen üretim verimini artırdığı şeklinde yorumlanmıştır.

1; 1,25 ve 1,5 başlangıç reaktan mol oranlarında sentezlenen SAB'ların termoliz deneylerinde sıcaklık arttıkça hidrojen üretim veriminin arttığı ve reaksiyon sürelerinin kısaldığı görülmüştür (Çizelge 5.4). Polimerleşme reaksiyonunun yoğun olduğu sıcaklıklar 110°C ve 200 °C de gerçekleşmiştir. Literatürde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. SAB 55°C'de polimerleşmeye başladığı ve bu polimerleşmenin 200 °C'ye kadar devam ettiği tespit edilmiştir (Fijałkowski ve Grochala, 2008; Shimoda ve diğerleri, 2011).

SAB'ın termolizi sırasında çıkan gazların tespiti için GC-MS analizi yapılmıştır. Burada THF'in SAB ile kovalent bağ yaptığı dolayısıyla hidrojenin yanı sıra THF'in parçalanma ürünü olan furan gazı tespit edilmiştir. Literatürde bahsedilen NH₃ gazı gözlenmemiş ve ilk defa furan gazı tespit edilmiştir.

Literatüre katkı olarak SAB'ın termoliz reaksiyonu hız ifadesinin geliştirilmesine yönelik çalışma yapılmış ve gözlenen reaksiyon hız ifadesi $r_{\text{gözlenen}} = 1,018 \cdot e^{-17183/RT} \cdot C_{\text{SAB}}$ ($R=8,314$ J/mol.K) olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin ($E_a=17,2$ kJ/mol) düşük seviyede çıkması şöyle açıklanmıştır; SAB'ın yapısında bulunan negatif yüklenmiş (-BH₃) ile pozitif yüklenmiş (-NH₂) hidrojen atomlarının bulunmaktadır. Yapıdaki bu H^{δ+} ve H^{δ-} lokal bileşimi ile nispeten daha kolay ve düşük enerji yolu ile H₂ üretilmiştir (Hosmane, 2011). Ayrıca SAB yapısındaki Na-N iyonik bağının olması ve [NH₂BH₃]⁻ grubundaki B-N bağının bulunması sonucu SAB'ın dehidrojenasyon özelliklerini iyileştirmiştir. Bu durum dehidrojenasyon aktivasyon enerjini de düşürmesine neden olmuştur.

6. ÖNERİLER

SBH'nin hidroliz reaksiyonu sıcaklık ve/veya pH'ın etkisini kullanarak katalizörsüz olarak da gerçekleşebilmektedir. Bu tez çalışmasının SBH kısmında öneri olarak bazik SBH çözeltisinin HCl ilave edilerek yapılan hidrolizde HCl yerine farklı organik asit veya mineral asitler kullanılabilir. Bazik SBH çözeltisinin CO₂ gazı ile yapılan dehidrojenasyonda reaktör olarak yüksek basınçlı kapta hidroliz deneyi gerçekleştirilebilir. Yapılan SBH çözeltilerinin buhar hidroliz deneyleri derişik SBH çözeltisi ile tekrarlanabilir. İki bölmeli, atomizer, karıştırılmalı gibi farklı reaktör sistemleri denenebilir. Sodyum metaboratın sistem içinde geri dönüşümü çalışılabilir.

SAB'ın düşük aktivasyon enerjisine sahip olması ve katalizöre gerek olmadan az enerji ile yüksek verimli hidrojen üretimi mümkün olması hidrojen depolama malzemelerinde dikkat çeken özelliklerin başında gelmektedir. Hızlı ve verimli hidrojen üretimi gerçekleştirilen prototip uygulamalar için mükemmel bir malzemedir. Ancak SAB'ın yakıt olarak kullanılabilmesi için reaktiflerin maliyetlerinin biraz daha düşürülmesi için çalışmalar yapılmalıdır. Bu tez çalışmasının sodyum amidoboran kısmında öneri olarak, sentez ve termoliz reaksiyon ürünlerinin B¹¹ NMR analizi yapılabilir. Ayrıca 1,25 ve 1,5 başlangıç reaktan oranlı sentezlenen SAB'ın TGA ve DSC analizleri de yapılarak stokiyometrik sentezlenen SAB ile aralarındaki fark incelenebilir. Magnezyum, kalsiyum gibi iki değerlikli amidoboranlar THF ortamında sentezlenbilir. Termoliz ürünlerinden başlangıç ürüne dönüşüm çalışılabilir. Farklı reaktör tasarımları yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Adams, R. M. (1964). *Boron, metallo-boron compounds, and boranes*. Interscience Publishers, 301.
- Aiello, R., Sharp, J. H., Matthews, M. A. (1999). Production of hydrogen from chemical hydrides via hydrolysis with steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(12), 1123-1130.
- Akdim, O., Demirci, U. B., Miele, P. (2009). Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(17), 7231-7238.
- Akdim, O., Demirci, U. B., Miele, P. (2011). Deactivation and reactivation of cobalt in hydrolysis of sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21), 13669-13675.
- Akın, A. N., Yıldırım, R., Ersöz, Y. (2008). Sodyum bor hidrürden hidrojen eldesi için katı katalizör tasarımı ve geliştirilmesi. *TÜBİTAK Destekli Projeler Veri Tabanı*, Proje numarası: 2008-493.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P., and Jbinder, M. (2000a). An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25, 969-975.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., and Binder, M. (2000). A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(10), 969-975.
- Atkinson, K., Roth S., Hirscher, M., and Grünwald, W., (2001). Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells. *Fuel Cells Bulletin*, 4(38), 9-12.
- Basu, S., Zheng, Y., Gore, J. P. (2011). An experimental study of neat and ionic liquid-aided ammonia borane thermolysis. *Journal of Power Sources*, 196, 734-740.
- Beaird, A. M., Davis, T. A., Matthews, M. A. (2010). Deliquescence in the hydrolysis of sodium borohydride by water vapor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9596-9599.
- Bellham, P. (2014). *Amine Borane Dehydrocoupling with d0 Complexes*, the degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemistry University of Bath, 16-20.
- Çakanyıldırım, Ç. ve Gürü, M. (2008). Processing of LiBH₄ from its elements by ball milling method, *Renewable Energy*, 33, 2388–2392.
- Çakanyıldırım, Ç. ve Gürü, M. (2009). Production of NaBH₄ and hydrogen release with catalyst, *Renewable Energy*, 34, 2362–2365.

- Chang, A. C., Chang, H. F., Lin, F. J., Lin, K. H., Chen, C. H. (2011). Biomass gasification for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21), 14252-14260.
- Chen, J., He, T., Wu, G., Xiong, Z., Chen, P. (2013). Synthesis and hydrogen storage properties of lithium borohydride amidoborane complex. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10944-10949.
- Chua, Y., Yong, P., Wu, G., Xiong, Z. (2011). Development of amidoboranes for hydrogen storage. *Chemical Communications*, 47(18), 5116-5129.
- Darkrim, F. L., Malbrunot, P., and Tartaglia, G. P. (2002). Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes. *Int. J Hydrogen Energy*, 27, 193-202.
- David, W. I. (2011). Effective hydrogen storage: a strategic chemistry challenge. *Faraday discussions*, 151, 399-414.
- Davis, R. E., Gottbrath, J. A. (1962). Boron hydrides. V. Methanolysis of sodium borohydride. *Journal of the American Chemical Society*, 84(6), 895-898.
- Davis, T., Matthews M. (2012). Hydrolysis reactor for hydrogen production. *US Patent*, patent numarası: US 2011/0052487 A1.
- Demirbas, A., (2002). Hydrogen production from biomass by the gasification process. *Energy Sources*, 24, 59.
- Demirci, U. B., Miele, P. (2008). Sodium Tetrahydroborate as Energy/hydrogen Carrier, Its History. *C. R. Chimie*, 1-8.
- Dincer, I. (2002). Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy Systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 265-285.
- Diwan, M., Hanna, D., Varma, A. (2010). Method to release hydrogen from ammonia borane for portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 577-584.
- Fakioğlu, E., Yürüm, Y., & Veziroğlu, T. N. (2004). A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International journal of hydrogen energy*, 29(13), 1371-1376.
- Fijałkowski, K. J., Grochala, W. (2009). Substantial emission of NH₃ during thermal decomposition of sodium amidoborane, NaNH₂BH₃. *Journal of Materials Chemistry*, 19(14), 2043-2050.
- Gaşan, H. (2006), Hidrojenin Depolanması ve Taşınması, *Hidrojen Eğitim Konferansı*, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul, 111-114.
- Genç, N. (2009). Biyolojik hidrojen üretim prosesleri. *BAÜ FBE Dergisi*, 11(2), 17-36.

- Genova, R. V., Fijalkowski, K. J., Budzianowski, A., and Grochala, W. (2010). Towards Y (NH₂BH₃)₃: Probing hydrogen storage properties of YX₃/MNH₂BH₃ (X= F, Cl; M= Li, Na) and YH_x~3/NH₃BH₃ composites. **Journal of Alloys and Compounds**, 499(2), 144-148.
- Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., and Choi Y. M. (2002). Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes. **J Alloys and Compounds**, 330-332.
- Hosmane, N. S. (2011). *Boron science: new technologies and applications*. CRC press. 405-406.
- Hydrifin, (2005). Finnish Chemicals OY. *Ürün Tanıtım Broşürü*, 5-10.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C. (2003). Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 28(10), 1095-1100.
- Ingersoll, J. C., Mani, N., Thenmozhiyal, J. C., Muthaiah, A. (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. **Journal of Power Sources**, 173(1), 450-457.
- İnternet: Güvendirren, M., Öztürk T., (2003). Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama. URL: http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2003/agustos/makale_enerji.htm, Son erişim tarihi: 7.4.2016.
- İnternet: Hidrojenin taşınması. URL: http://www.eie.gov.tr/teknoloji/h_tasinmasi.aspx, Son erişim tarihi: 5.4.2016.
- İnternet: Efe, Y., Yiğiterol, Y., (2016) Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi. URL: teknoloji.aku.edu.tr/wp.../SODYUM-BOR-HİDRÜRDEN-HİDROJEN-ÜRETİMİ.ppsx, Son erişim tarihi: 5.4.2016.
- İnternet: YukarıTsugi, K., Fujii, H., Ichikawa, T., Chie, O., (2010) Metal hidrit üretim yöntemleri. URL: <http://astamuse.com/ja/published/JP/No/WO2008111318>, Son erişim tarihi: 15.10.2016.
- İzgi, M., (2006). *Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 15-37.
- Javed, U. ve Subramanian, V. (2008). Hydrogen generation using a borohydride-based semi-continuous milli-scale reactor: effects of physicochemical parameters on hydrogen yield. **Energy & Fuels**, 23(1), 408-413.
- Jepsen, L. H., Ley, M. B., Lee, Y. S., Cho, Y. W., Dornheim, M., Jensen, J. O., and Jensen, T. R. (2014). Boron–nitrogen based hydrides and reactive composites for hydrogen storage. **Materials Today**, 17(3), 129-135.

- Jun, L., Shuping, X., Shiyang, G. (1995). FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 51(4), 519-532.
- Kamiloğlu, B. (2011). Karbon Nanotüp: Daha Küçük. *Bilim ve Teknik*, Ocak, 20-23.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 57, 1126-1140.
- Keaton, R., Richard, J., Blacquiere, M., and Baker, R. T. (2007). Base metal catalyzed dehydrogenation of ammonia-borane for chemical hydrogen storage. ***Journal of the American Chemical Society***, 129(7), 1844-1845.
- Kojima, Y., Suzuki, K. I., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., and Hayashi, H. (2002). Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 27(10), 1029-1034.
- Kılınç, N. (2008). *Hidrojen enerjisinin ve hidrojen teknolojilerinin ekonomideki yeri ve pazar gelişimi ve pazar payı üzerine araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Sakarya, 6-31.
- Kim, J. H., Lee, H., Han, S. C., Kim, H. S., Sang, M. S., and Lee, J. Y. (2004). Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. ***J Hydrogen Energy***, 29, 263-267.
- Lim, K. L., Kazemian, H., Yaakob, Z., and Daud, W. W. (2010). Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review. ***Chemical engineering & technology***, 33(2), 213-226.
- Liu, H., Boyd, C. M., Beaird, A. M., Matthews, M. A. (2011). Vapor phase batch hydrolysis of NaBH₄ at elevated temperature and pressure. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 36(11), 6472-6477.
- Liu, J. (2015). *Advanced Materials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization*, InTech., 53-93.
- Luo, J., Wu, H., Zhou, W., Kang, X., Wang, P. (2013). Li₂(NH₂BH₃)(BH₄)/LiNH₂BH₃: The first metal amidoborane borohydride complex with inseparable amidoborane precursor for hydrogen storage. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 38(1), 197-204.
- Luo, J., Kang, X., Wang, P. (2013). Superior low-temperature hydrogen release from the ball-milled NH₃BH₃-LiNH₂-LiBH₄ composite. ***International Journal of Hydrogen Energy***, 38(11), 4648-4653.
- Mao, J., and Gregory, D. H. (2015). Recent advances in the use of sodium borohydride as a solid state hydrogen store. ***Energies***, 8(1), 430-453.

- Marrero-Alfonso, E. Y., Gray, J. R., Davis, T. A., and Matthews, M. A. (2007). Hydrolysis of sodium borohydride with steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4717-4722.
- Marrero-Alfonso, E. Y., Gray, J. R., Davis, T. A., and Matthews, M. A. (2007). Minimizing water utilization in hydrolysis of sodium borohydride: the role of sodium metaborate hydrates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4723-4730.
- Matsunaga, T., Buchter, F., Miwa, K., Towata, S., Orimo, S., and Züttel, A. (2008). Magnesium borohydride: A new hydrogen storage material. *Renewable Energy*, 33(2), 193-196.
- Mohajeri, N., T-Raissi, A., and Adebisi, O. (2007). Hydrolytic cleavage of ammonia borane complex for hydrogen production. *Journal of Power Sources*, 167, 482-485.
- Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N. (2005). The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Clean Planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 795-802.
- Murugesan, S. ve Subramanian, V. R. (2009). Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices. *Journal of Power Sources*, 187(1), 216-223.
- National Research Council, (2004). The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, *National Academies Press*, 37-84.
- Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., & Sumathy, K. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel processing technology*, 87(5), 461-472.
- Nuralın, L. (2008). *Kontrollü hidrojen üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9-48.
- Öz, P. (2010). *Sodyum Borhidrürden Hidrojen Üretimi İçin Katalizör Geliştirilmesi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-15.
- Öztürk, A. (2010). *Sodyum Bor Hidrür Yakıt Pili Atığının Geri Kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4-45.
- Prosini, P. P. and Gislón, P. (2006). A hydrogen refill for cellular phone. *Journal of Power Sources*, 161(1), 290-293.
- Ramachandran, P., Veeraraghavan, P., and Gagare P. (2007). Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration. *Inorganic chemistry*, 46(19), 7810-7817.
- Sandra, F. P. R., Demirci, U. B., Chiriac, R., Moury, R., and Miele, P. (2011). A simple preparation method of sodium amidoborane, highly efficient derivative of ammonia borane dehydrogenating at low temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(13), 7423-7430.

- Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M. C., and Dodelet J. P. (1999). Recent Developments in the Application of Nanocrystalline Materials to Hydrogen Technologies. **Materials Science and Engineering**, A267, 240-245.
- Shimoda, K., Zhang, Y., Ichikawa, T., Miyaoka, H., and Kojima, Y. (2011). Solid state NMR study on the thermal decomposition pathway of sodium amidoborane NaNH_2BH_3 . **Journal of Materials Chemistry**, 21(8), 2609-2615.
- Sim, J., and Kim, T. (2015). Accelerated hydrolysis of solid-state NaBH_4 by injecting NaHCO_3 solution for hydrogen generation. **Applied Energy**, 160, 999–1006.
- Suib, S. L. (2013). New and future developments in catalysis: batteries, hydrogen storage and fuel cells. **Newnes**, 127-130.
- Şenaktaş, B. (2005). *Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları*, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 17-92.
- Şimşek, T. (2013). *Amonyum Borandan Sıvı Fazda Hidrojen Üretimi İçin Stiren Divinil Benzen ve Alümina Destekli Katalizör Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-22.
- Tabakoğlu, Ö., Kurtuluş, G., Türe, E. (2006). Hidrojen enerjisi ve Türkiye için sodyum borhidrürün önemi. *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*. 467-474.
- Urgnani, J., Torres, F. J., Palumbo, M., Baricco, M. (2008). Hydrogen release from solid state NaBH_4 . **International Journal of Hydrogen Energy**, 33(12), 3111-3115.
- Usta, Ö. (2011). *Mekanokimyasal Yöntemle Sodyum Amitten Sodyum Bor Hidrür Sentezi, Katalitik Dehidrojenasyonu ve Yakıt Hücrelerinde Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-49.
- Walter, J. C., Zurawski, A., Montgomery, D., Thornburg, M., & Revankar, S. (2008). Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts. **Journal of Power Sources**, 179(1), 335-339.
- Weismiller, M. R., Wang, S. Q., Chowdhury, A., Thynell, S. T., and Yetter, R. A. (2013). Confined rapid thermolysis studies of ammonia borane. **Thermochimica Acta**, 551, 110-117.
- Weng, B., Wu, Z., Li, Z., and Yang, H. (2012). Hydrogen generation from hydrolysis of $\text{NH}_3\text{BH}_3/\text{MH}$ (M= Li, Na) binary hydrides. **International journal of hydrogen energy**, 37(6), 5152-5160.
- Xiong, Z., Wu, G., Chua, Y. S., Hu, J., He, T., Xu, W., and Chen, P. (2008). Synthesis of sodium amidoborane (NaNH_2BH_3) for hydrogen production. **Energy & Environmental Science**, 1(3), 360-363.

- Xiong, Z., Yong, C. K., Wu, G., Chen, P., Shaw, W., Karkamkar, A., and David, W. I. (2008). High-capacity hydrogen storage in lithium and sodium amidoboranes. *Nature materials*, 7(2), 138-141.
- Yang, Y., Liu, Y., Zhang, Y., Li, Y., Gao, M., and Pan, H. (2014). Hydrogen storage properties and mechanisms of $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3 - x\text{MgH}_2$ combination systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 674-680.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L. ve Yi, B. (2007). Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*, 164(2), 544-548.
- Yu, L., Pellechia, P. ve Matthews, M. A. (2014). Kinetic models of concentrated NaBH_4 hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 442-448.
- Veziroğlu, T. (1998). Hydrogen Energy Technologies. *UNIDO*, A1400, Emerging Technologies Series, Vienne, Austrai, 252- 256.
- Vilarinho-Franco, T., Tenu, R., Delmas, J., Heitzmann, M., Capron, P. ve Goutaudier, C. (2013). Lifetime analysis of a hydrogen generator by hydrolysis of sodium borohydride. *Energy Procedia*, 36, 1192-1201.





EKLER

EK-1. Çözelti hazırlama ve SBH'den hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

Kütlece % 3'lük SBH çözeltisinin hazırlanması

10 ml % 3 SBH'lük çözelti için

$$10 \times \frac{3}{100} = 0,3 \text{ g SBH} \quad (1)$$

Hassas terazide 0,3 g SBH tartılmış ve ardından 10 ml saf su ile karıştırılarak SBH çözeltisi hazırlanmıştır. NaBH_4 'ün buharla hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyona 1 mol SBH'dan 4 mol H_2 açığa çıkmaktadır. Teorik olarak hacimce üretilmesi gereken hidrojen miktarı ideal gaz yasasından hesaplanmıştır. Reaktöre 2 ml % 3 lük çözelti eklendiğinde teorik hidrojen hacmi aşağıda verilmiştir.

$$P = 1,011202 \text{ atm} \quad T = 289,15 \text{ K} \quad (3)$$

$$n_{\text{SBH}} = 0,06 \text{ g SBH} / 37,83 \text{ g/mol SBH} = 0,001639 \text{ mol} \quad (4)$$

$$n_{\text{H}_2} = 4 \times n_{\text{SBH}} = 4 \times 0,00163 = 0,006556 \quad (5)$$

$$V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times R \times T / P = 0,006556 \times 0,082 \times 289,15 / 1,011 = 0,1538 \text{ L} = 153,8 \text{ ml} \quad (6)$$

EK-1.(devam) Çözelti hazırlama ve SBH'den hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

Kütlece % 1 NaOH ve % 7 SBH içeren çözelti hazırlaması

5 ml bazik SBH çözeltisi için

$$5 \times \frac{1}{100} = 0,05 \text{ g NaOH}$$

$$X / (X + 5,05) = 0,07$$

X = 0,3801 g SBH NaOH çözeltisine ilave edilmelidir.

4 M HCl çözeltisi hazırlama

10 ml 4 M HCl çözeltisi hazırlamak için ($d_{HCl\text{ der}} = 1,19 \text{ g/cm}^3$, % 37'lik HCl stok çözeltiden hazırlanıyor)

$$n_{HCl} = M \times V = 0,01 \times 4 = 0,04 \text{ mol}$$

$$m_{HCl} = 36,5 \times 0,04 = 1,46 \text{ g HCl}$$

37 g HCl 100 g derişik çözelti

1,46 g HCl x g derişik çözelti

$$x = 3,945 \text{ g derişik çözelti}$$

EK-1.(devam) Çözelti hazırlama ve SBH'den hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

$$V_{\text{der HCl çöz}} = m_{\text{der HCl çöz}} / d_{\text{der HCl çöz}}$$

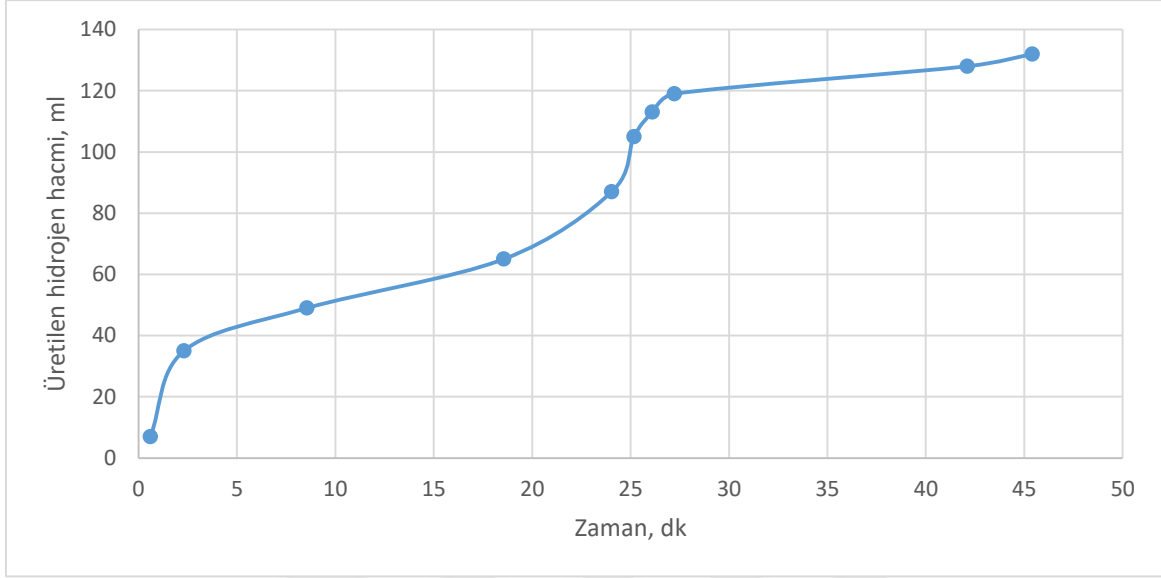
$$V_{\text{der HCl}} = 3,945 / 1,19 = 3,315 \text{ cm}^3 = 3,315 \text{ ml}$$

3,315 ml derişik HCl çözeltisinden alınır ve saf su ile 10 ml' ye tamamlanır.

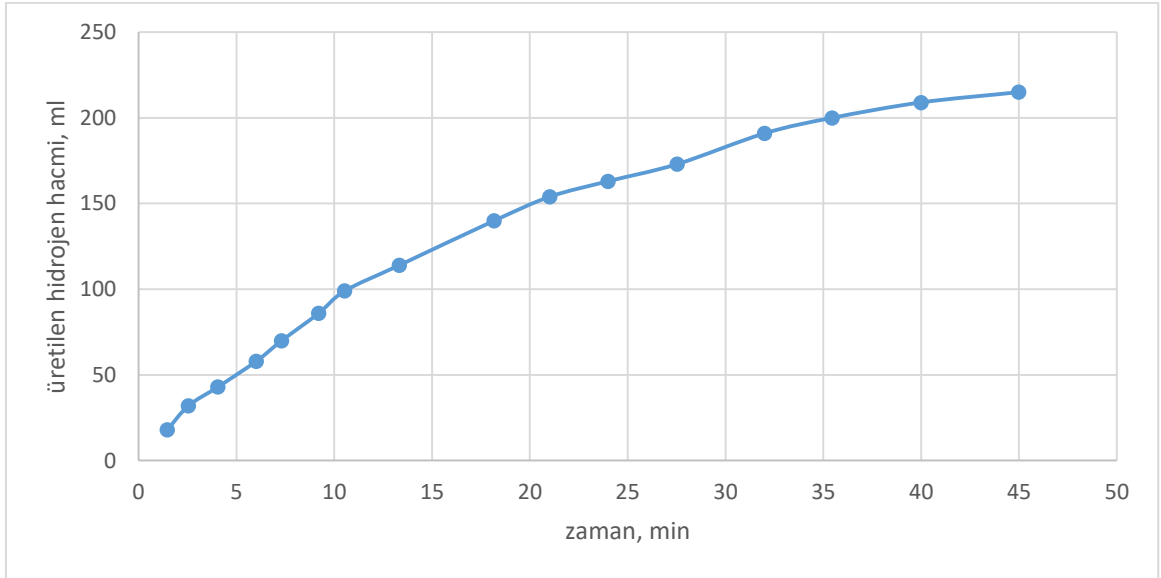
$$m_{\text{top}} = 10,63 \text{ g}$$

$$\% \text{ HCl}_{4M} = 100 \times (1,46/10,63) = \%13,7$$

EK-2. Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

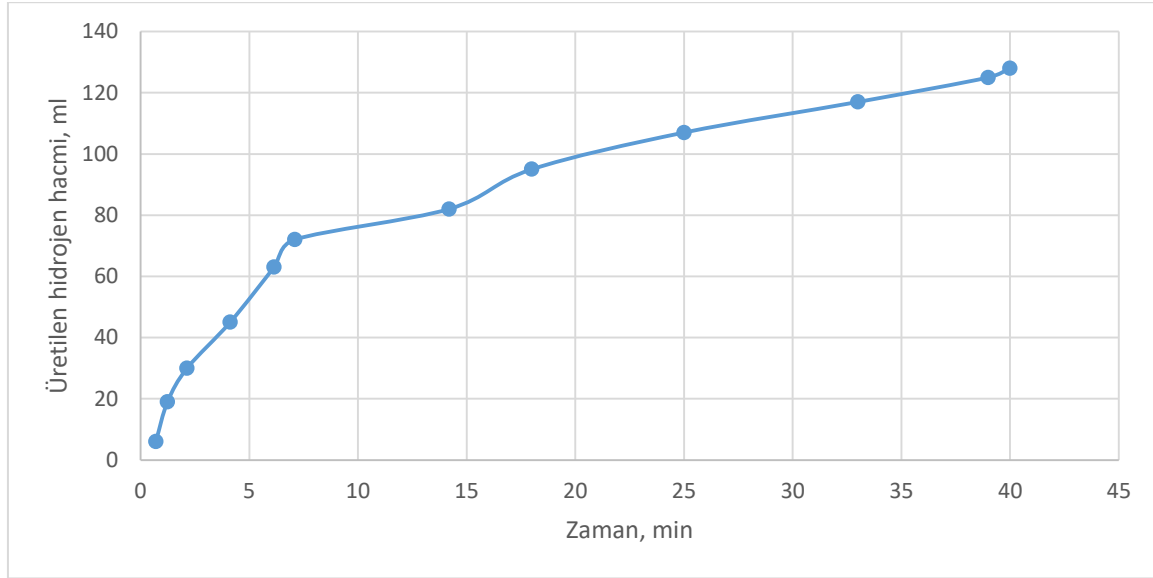


Şekil 2.1. %3 SBH çözeltisinin 110°C’de üretilen hidrojen hacmi

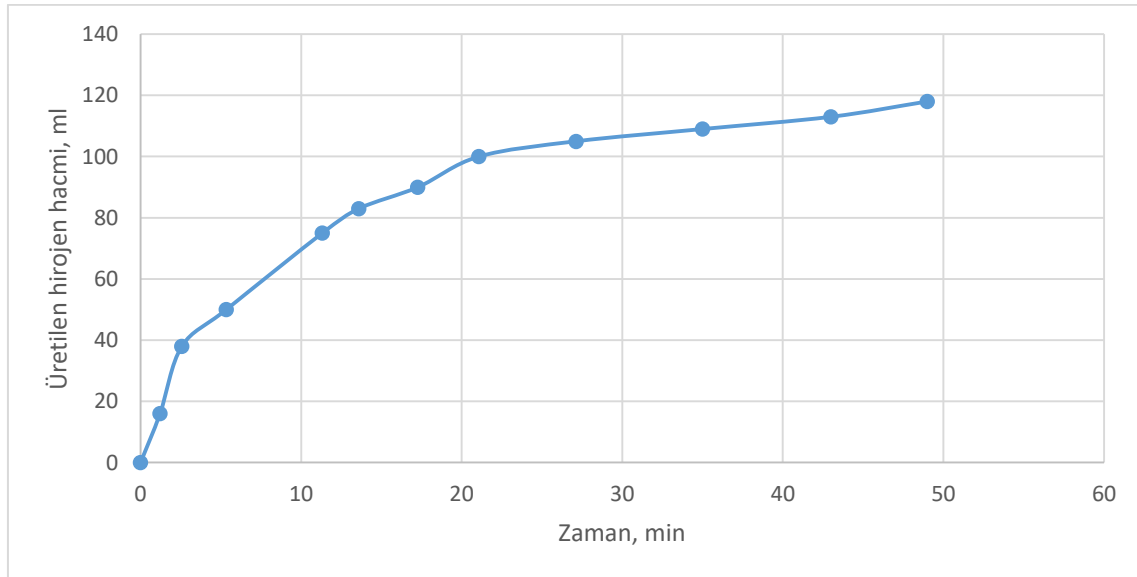


Şekil 2.2. %5 SBH çözeltisinin 110°C’de üretilen hidrojen hacmi

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

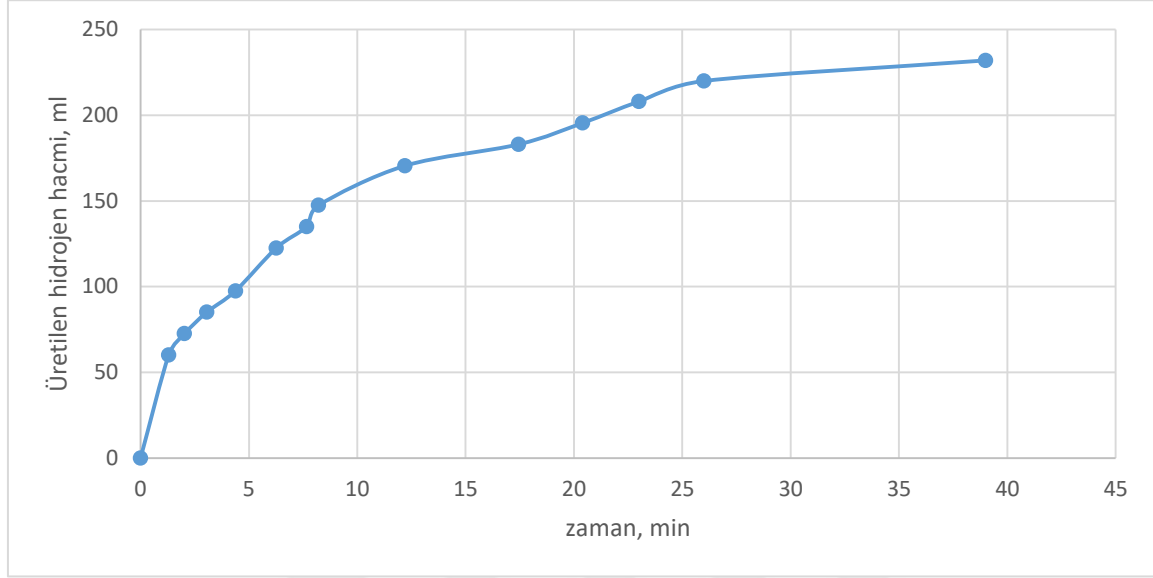


Şekil 2.3. %7 SBH çözeltisinin 110°C’de üretilen hidrojen hacmi

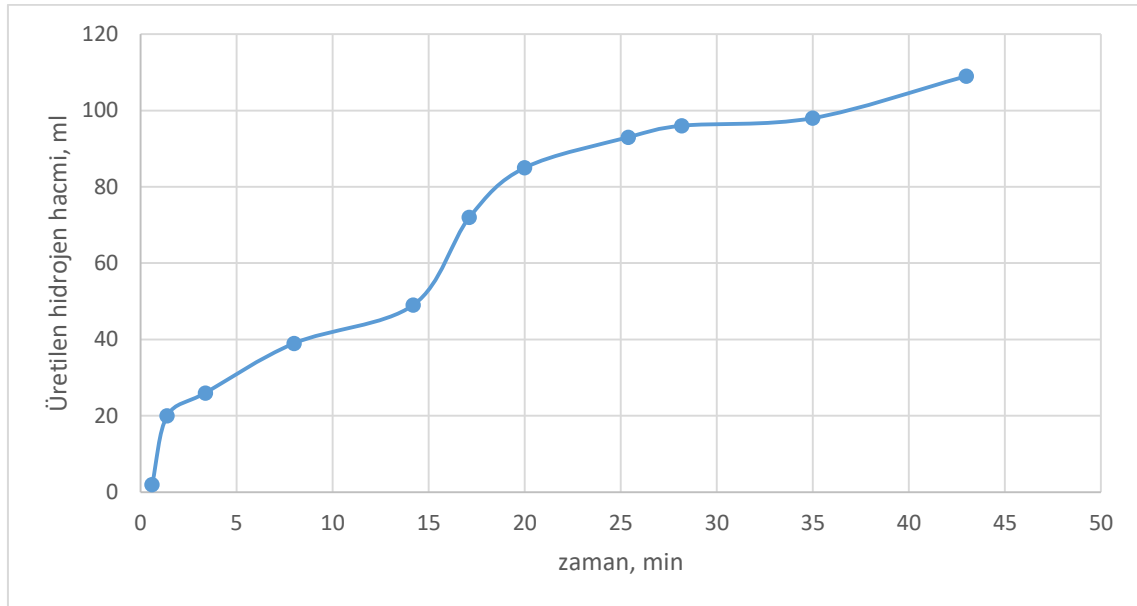


Şekil 2.4. %3 SBH çözeltisinin 130°C’de üretilen hidrojen hacmi

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

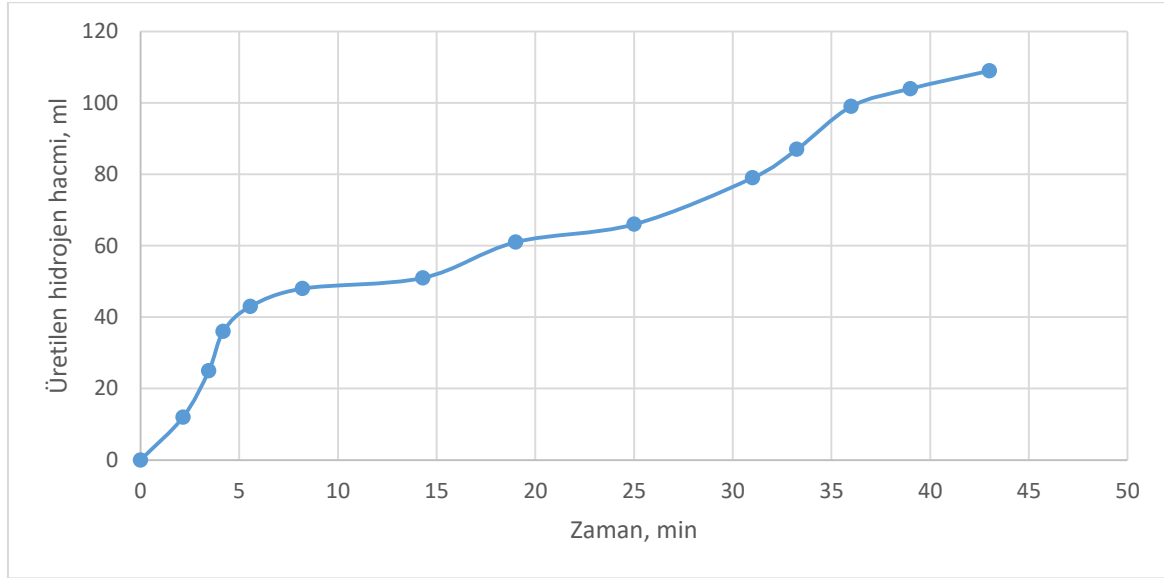


Şekil 2.5. %5 SBH çözeltisinin 130°C’de üretilen hidrojen hacmi

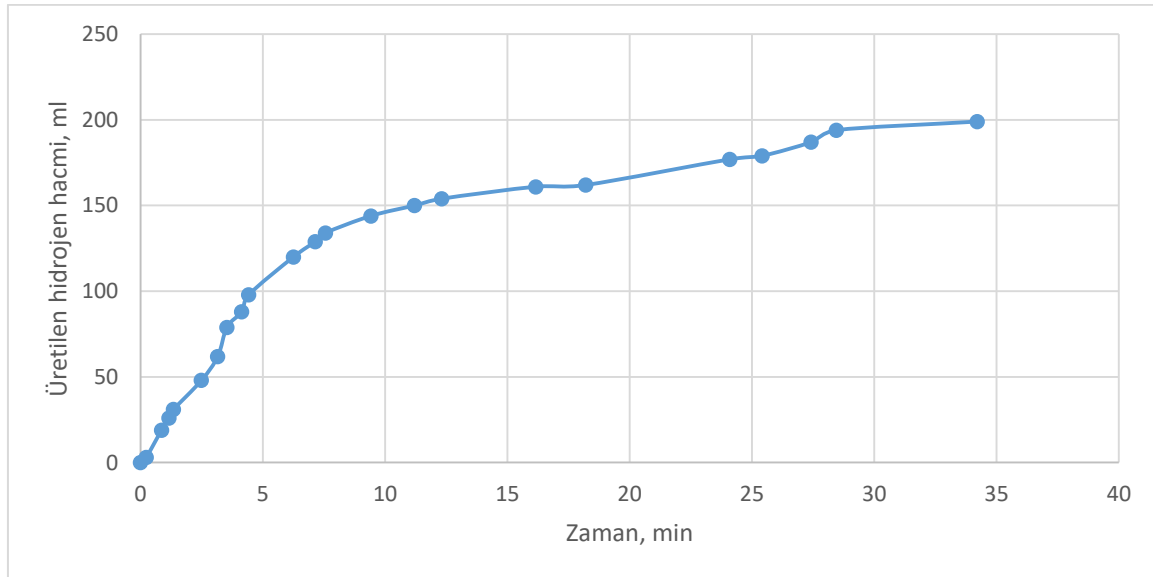


Şekil 2.6. %7 SBH çözeltisinin 130°C’de üretilen hidrojen hacmi

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hırolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

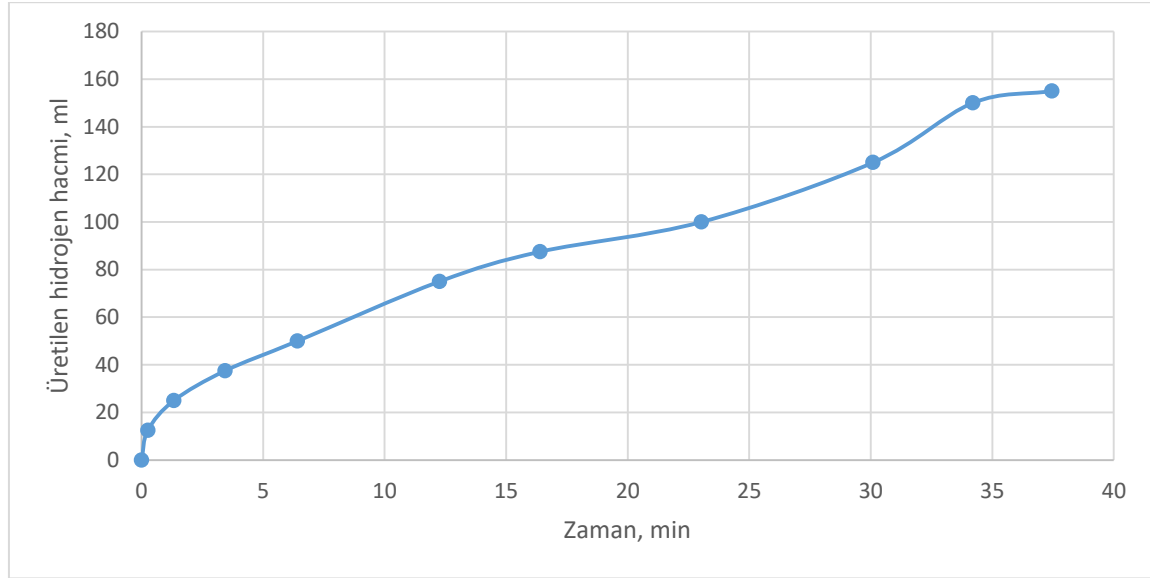


Şekil 2.7. %3 SBH çözeltisinin 150°C’de üretilen hidrojen hacmi



Şekil 2.8. %5 SBH çözeltisinin 150°C’de üretilen hidrojen hacmi

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri



Şekil 2.9. %7 SBH çözeltisinin 150°C’de üretilen hidrojen hacmi

Çizelge 2.1. %3 SBH çözeltisi hidrolizinin zamana karşı üretilen H₂ hacimleri ve verimleri verileri

% 3 SBH								
110			130			150		
t(min)	Vtop (ml)	% H ₂ verim	t(min)	Vtop (ml)	% H ₂ verim	t(min)	Vtop (ml)	% H ₂ verim
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,6	7	4,550774	1,21	16	10,75269	2,15	12	8,064516
2,31	35	22,75387	2,57	38	25,53763	3,46	25	16,80108
8,56	49	31,85542	5,34	50	33,60215	4,19	36	24,19355
18,56	65	42,25718	11,32	75	50,40323	5,56	43	28,89785
24,04	87	56,55962	13,59	83	55,77957	8,2	48	32,25806
25,17	105	68,2616	17,27	90	60,48387	14,3	51	34,27419
26,11	113	73,46249	21,07	100	67,2043	19	61	40,99462
27,22	119	77,36315	27,13	105	70,56452	25	66	44,35484
42,1	128	83,21415	35	109	73,25269	31	79	53,0914
45,41	132	85,81459	43	113	75,94086	33,25	87	58,46774
			49	118	79,30108	36	99	66,53226
						39	104	69,89247
						43	109	73,25269

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

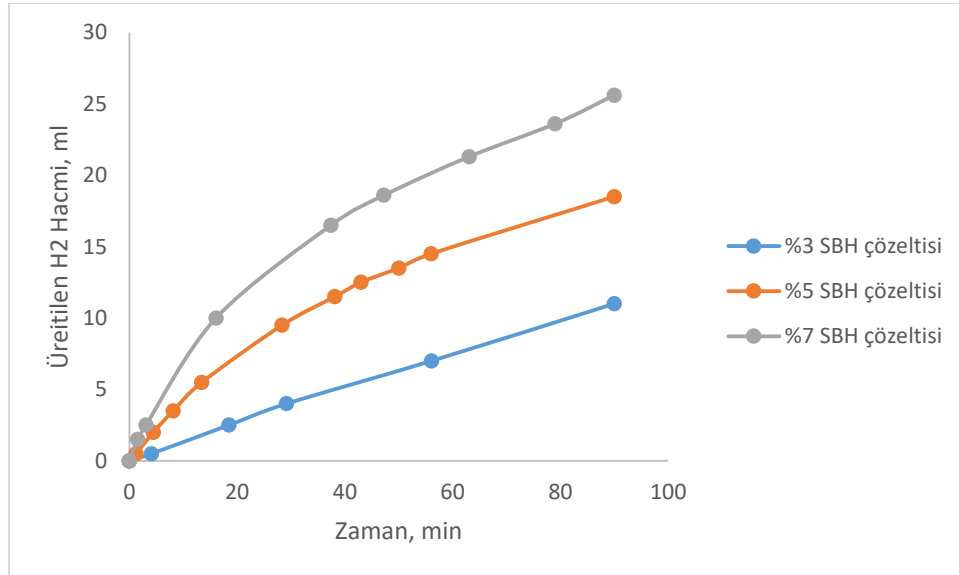
Çizelge 2.2. %5 SBH çözeltisi hidrolizinin zamana karşı üretilen H₂ hacimleri ve verimleri verileri

%5 SBH								
110			130			150 C		
t(min)	V _{top} (ml)	% H ₂ verim	t(min)	V _{top} (ml)	% H ₂ verim	t(min)	V _{top} (ml)	% H ₂ verim
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,47	18	7,230368	1,3	60	21,20141	0,23	3	1,209677
2,55	32	12,85399	2,03	72,5	25,61837	0,86	19	7,66129
4,06	43	17,27254	3,05	85	30,03534	1,17	26	10,48387
6,02	58	23,29785	4,38	97,5	34,4523	1,35	31	12,5
7,32	70	28,1181	6,26	122,5	43,28622	2,49	48	19,35484
9,21	86	34,54509	7,66	135	47,70318	3,16	62	25
10,54	99	39,76702	8,22	147,5	52,12014	3,53	79	31,85484
13,33	114	45,79233	12,2	170,5	60,24735	4,14	88	35,48387
18,18	140	56,23619	17,44	183	64,66431	4,43	98	39,51613
21,03	154	61,85981	20,4	195,5	69,08127	6,25	120	48,3871
24	163	65,47499	23	208	73,49823	7,15	129	52,01613
27,53	173	69,49187	26	220	77,73852	7,56	134	54,03226
32,01	191	76,72223	39	232	81,9788	9,43	144	58,06452
35,45	200	80,33742				11,2	150	60,48387
40	209	83,9526				12,32	154	62,09677
45	215	86,36272				16,17	161	64,91935
						18,21	162	65,32258
						24,1	177	71,37097
						25,42	179	72,17742
						27,42	187	75,40323
						28,46	194	78,22581
						34,21	199	80,24194

EK-2. (devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hırolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

Çizelge 2.3. %7 SBH çözeltisi hidrolizinin zamana karşı üretilen H₂ hacimleri ve verimleri verileri

%7 SBH								
110			130			150		
t	Vtop (ml)	%verim	t	Vtop (ml)	%verim	t	Vtop (ml)	%verim
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	6	3,456221	0,6	2	1,152074	0,26	12,5	4,798464
1,24	19	10,9447	1,39	20	11,52074	1,33	25	9,596929
2,14	30	17,28111	3,38	26	14,97696	3,44	37,5	14,39539
4,12	45	25,92166	8	39	22,46544	6,42	50	19,19386
6,14	63	36,29032	14,19	49	28,22581	12,26	75	28,79079
7,09	72	41,47465	17,12	72	41,47465	16,4	87,5	33,58925
14,19	82	47,23502	20	85	48,96313	23,04	100	38,38772
18	95	54,7235	25,4	93	53,57143	30,1	125	47,98464
25	107	61,63594	28,18	96	55,29954	34,2	150	57,58157
33	117	67,39631	35	98	56,45161	37,45	155	59,50096
39	125	72,00461	43	109	62,78802			
40	128	73,73272						



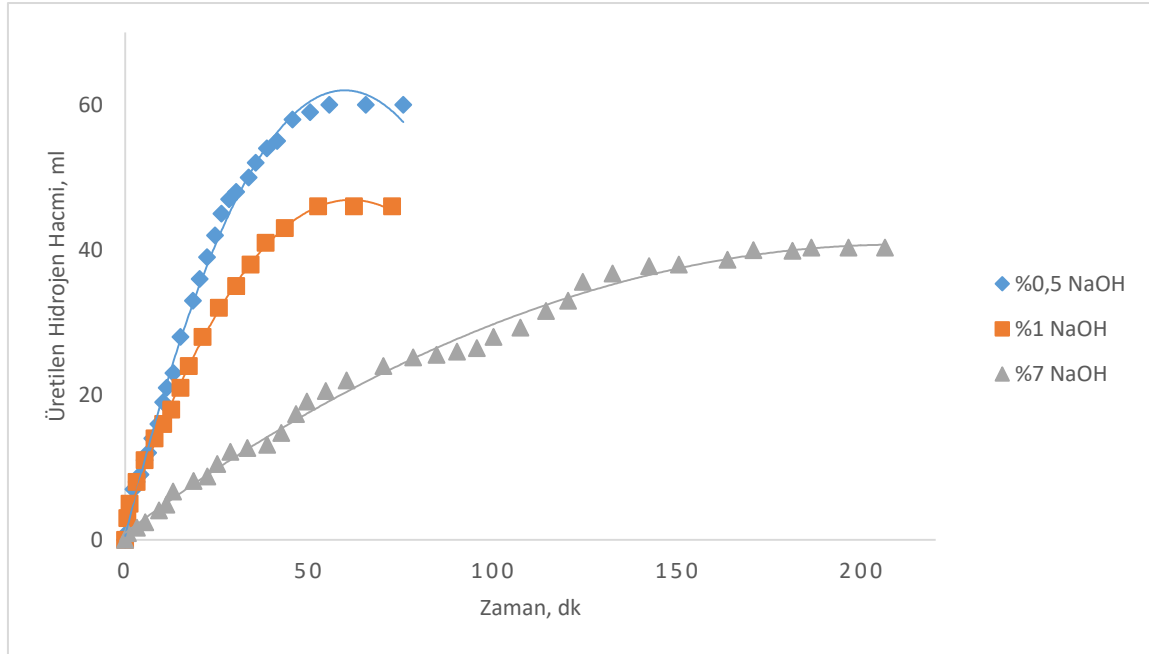
Şekil 2.10. SBH çözeltisinin 16°C'deki hidrolizinde zamana karşı üretilen H₂ hacmi

EK-2.(devam) Saf SBH çözeltisinin buhar hirolizinde üretilen hidrojen hacim grafikleri ve verim verileri

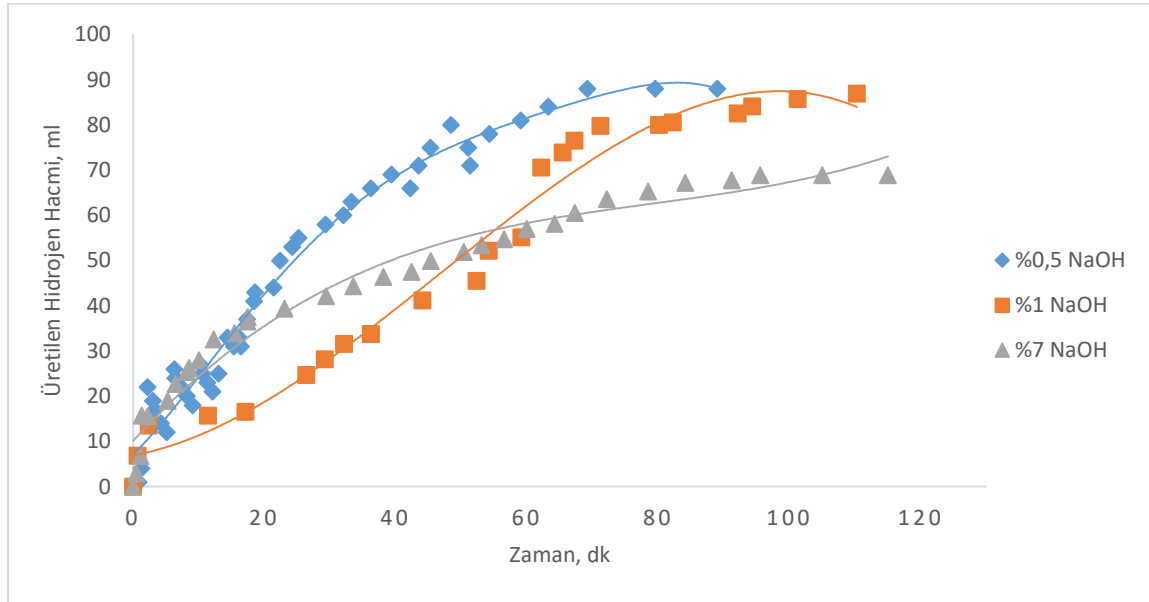
Çizelge 2.4. Oda sıcaklığındaki (16°C) SBH çözeltisinin hidroliz verileri

%3 SBH		%5 SBH		%7 SBH	
t	ΔV	t	ΔV	t	ΔV
4,1	1	1,24	0,5	1,54	1,5
18,45	4	4,44	1,5	3,06	1
29,15	3	8,11	1,5	16,08	7,5
56,1	6	13,45	2	37,42	6,5
90	8	15	0,85	47,26	2,1
		28,35	3,25	63,07	2,7
		38,15	2	79	2,3
		43	1	90	2
		50	1		
		56	1		
		90	4		

EK-3. Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

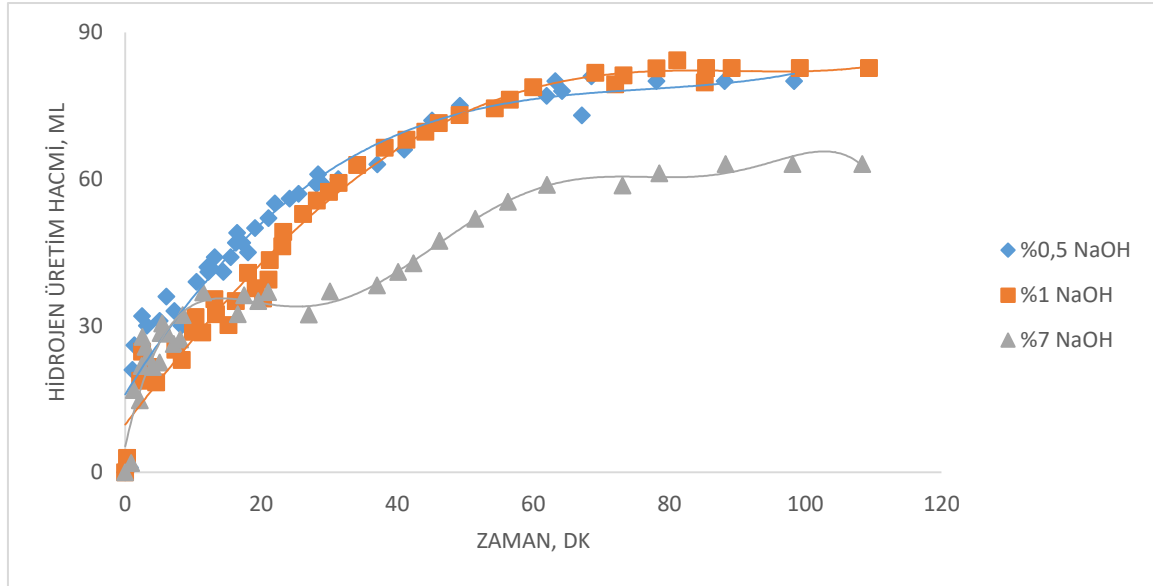


Şekil 3.1. 90°C'deki bazik SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon grafiği

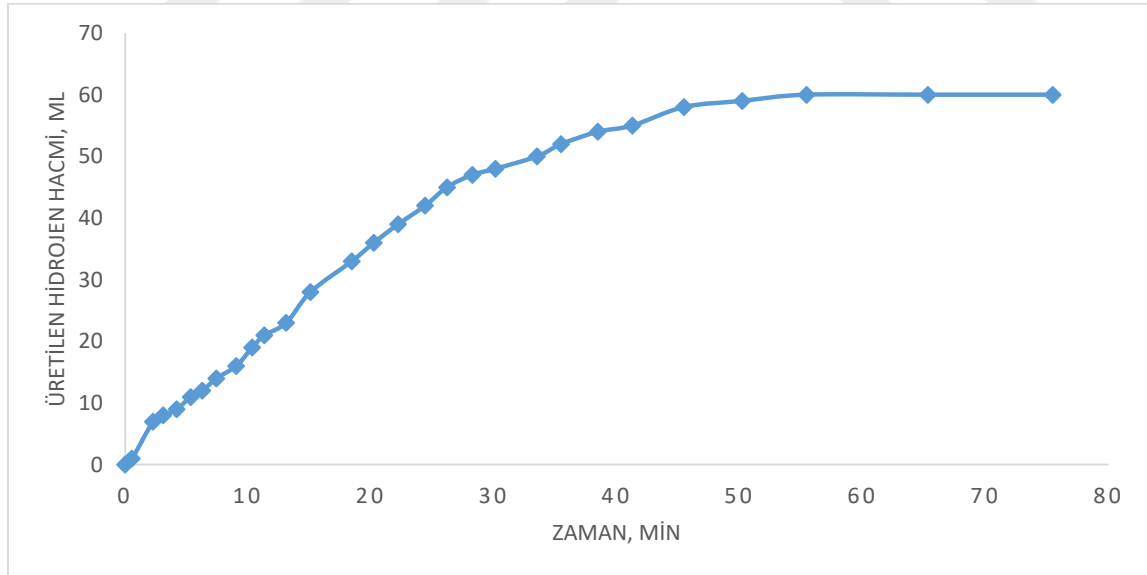


Şekil 3.2. 130°C'deki bazik SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon grafiği

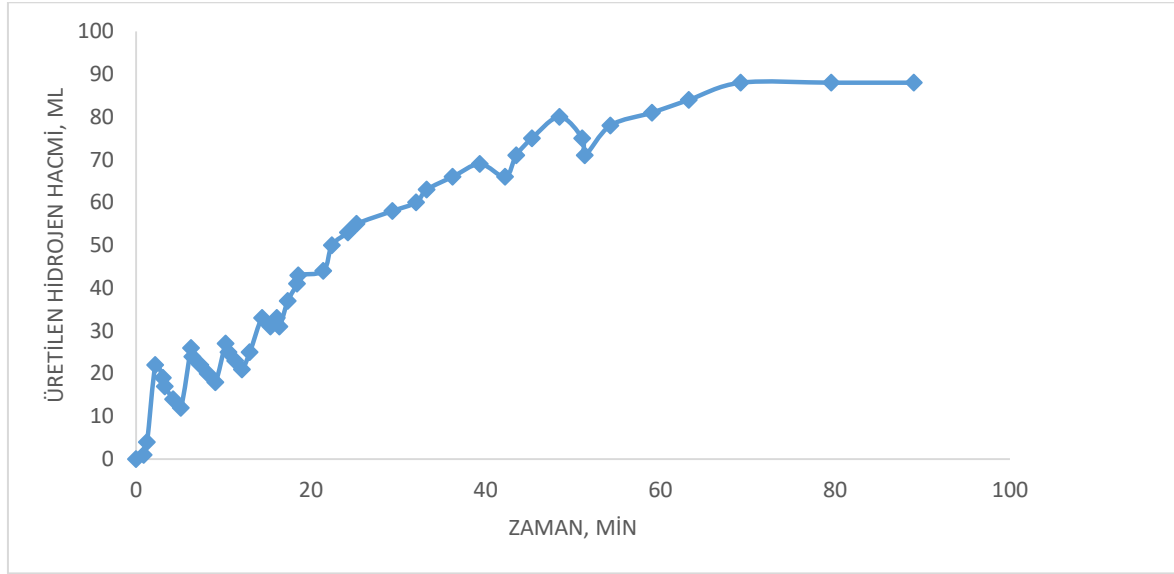
EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri



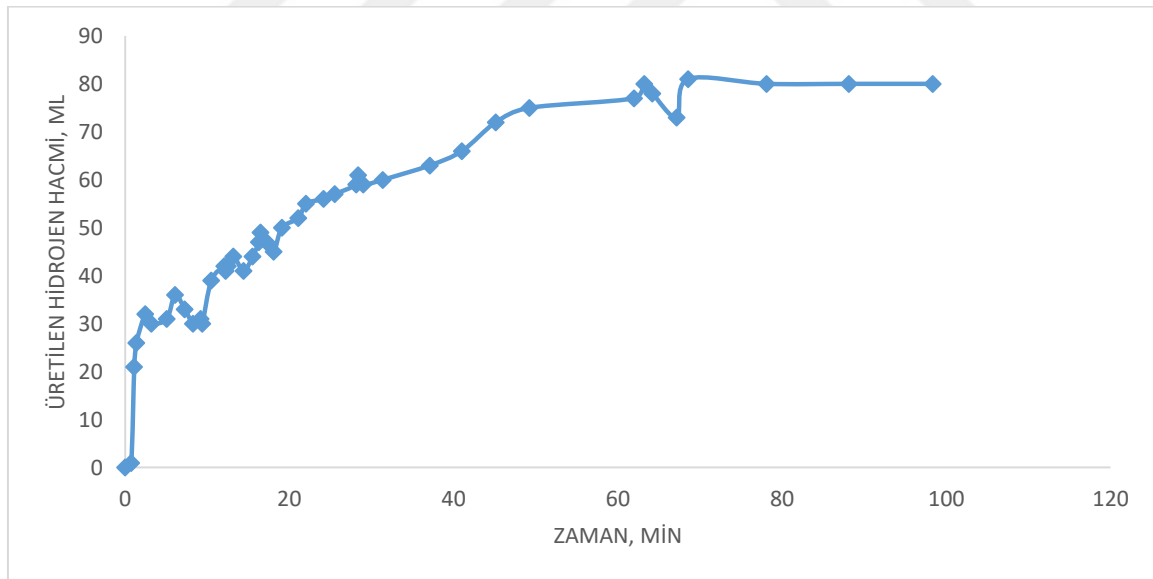
Şekil 3.3. 150 °C'deki bazik SBH çözeltilerinin dehidrojenasyon grafiği

Şekil 3.4. Kütlece % 0,5 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle 90°C'de üretilen H₂ miktarı

EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

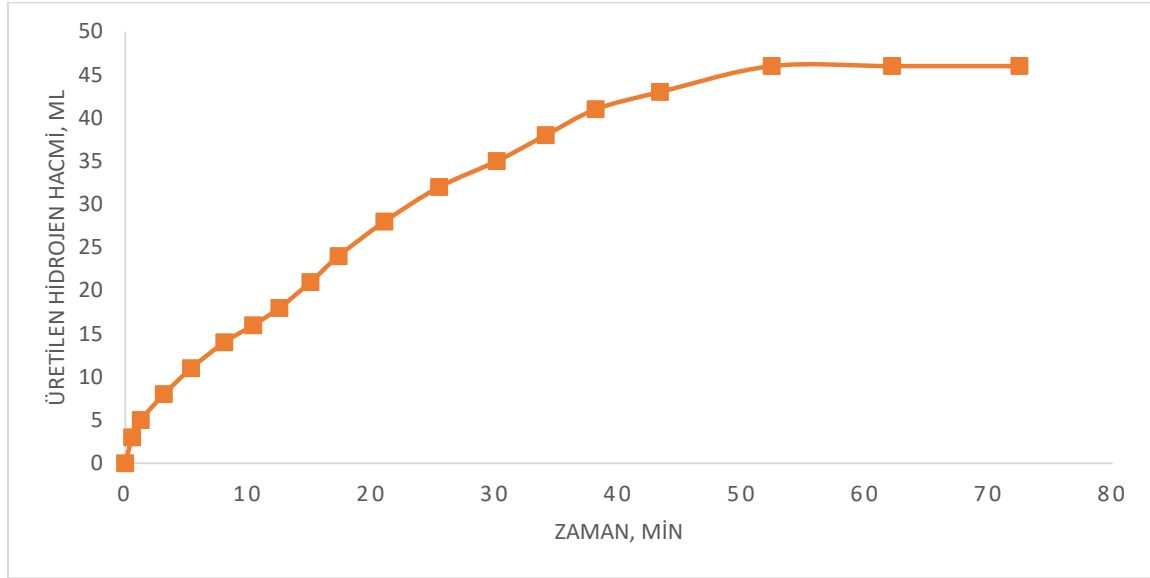


Şekil 3.5. Kütlece % 0,5 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle 130°C’de üretilen H₂ miktarı

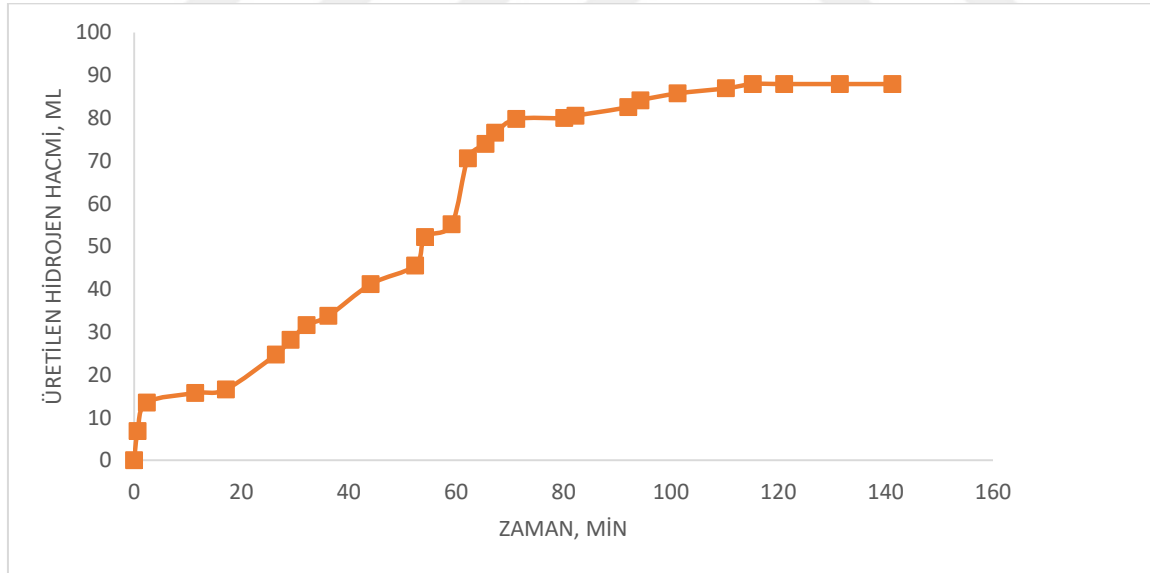


Şekil 3.6. Kütlece % 0,5 NaOH içeren SBH (kütlece %7) çözeltisiyle 150°C’de üretilen H₂ miktarı

EK-3.(devam) Bazık SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

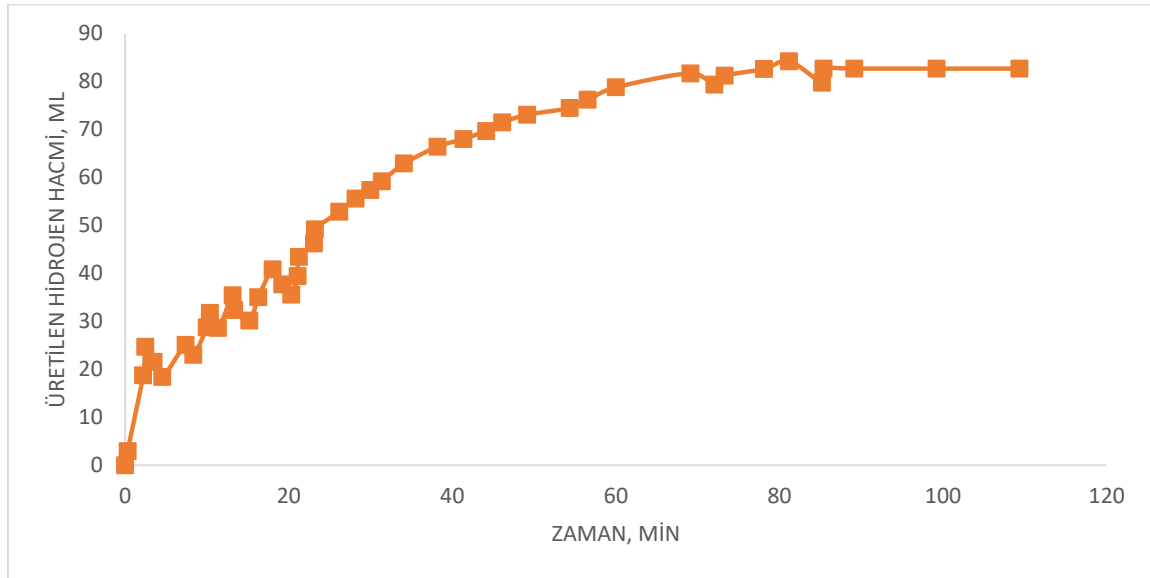
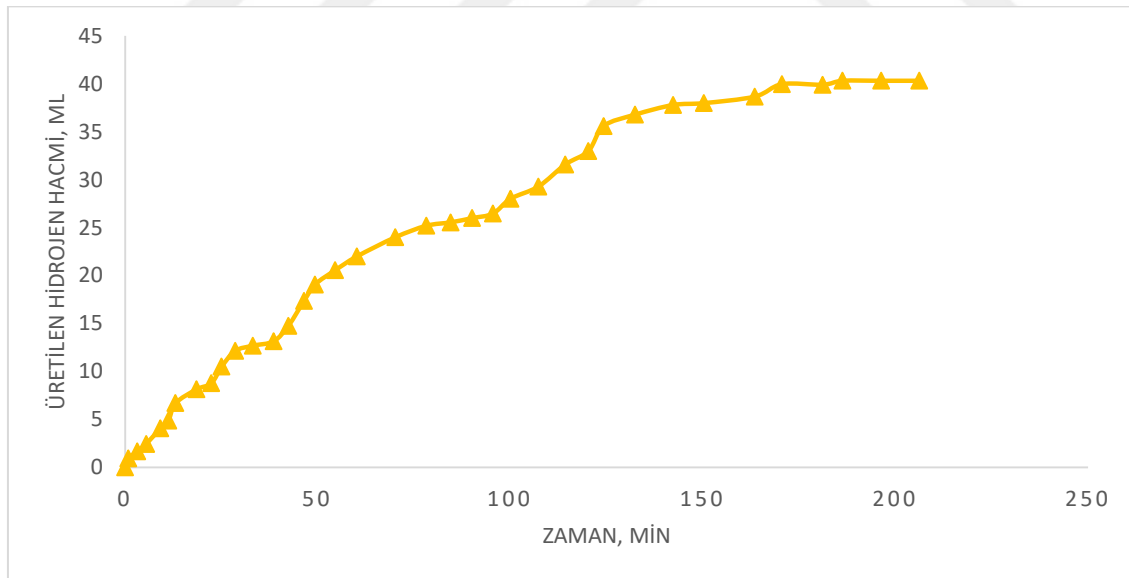


Şekil 3.7. Ağırlıkça % 1 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 90°C’de üretilen H₂ miktarı

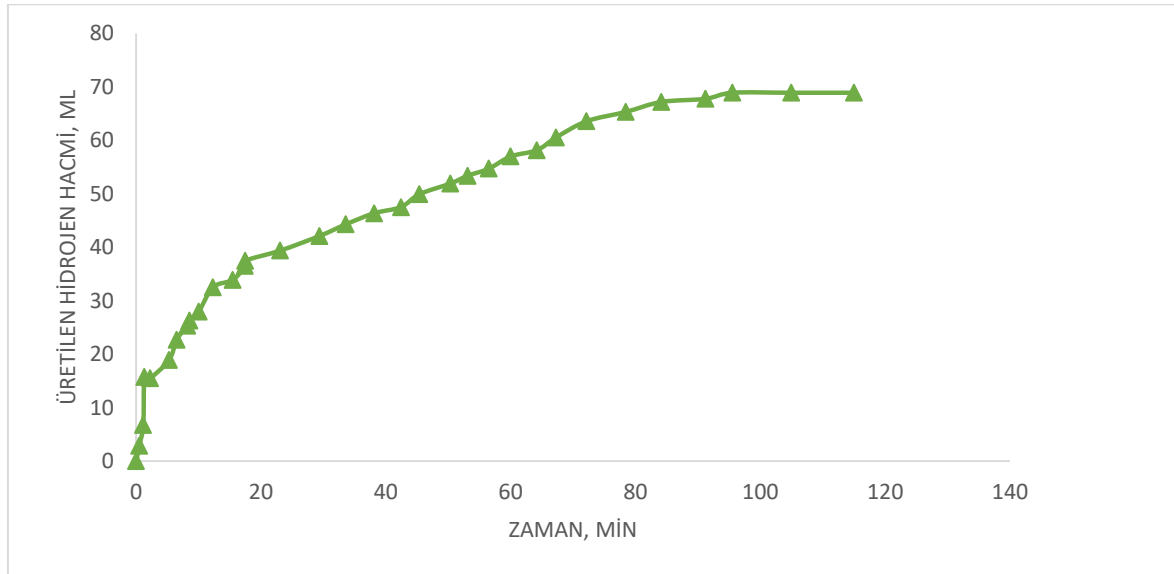


Şekil 3.8. Ağırlıkça % 1 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 130°C’de üretilen H₂ miktarı

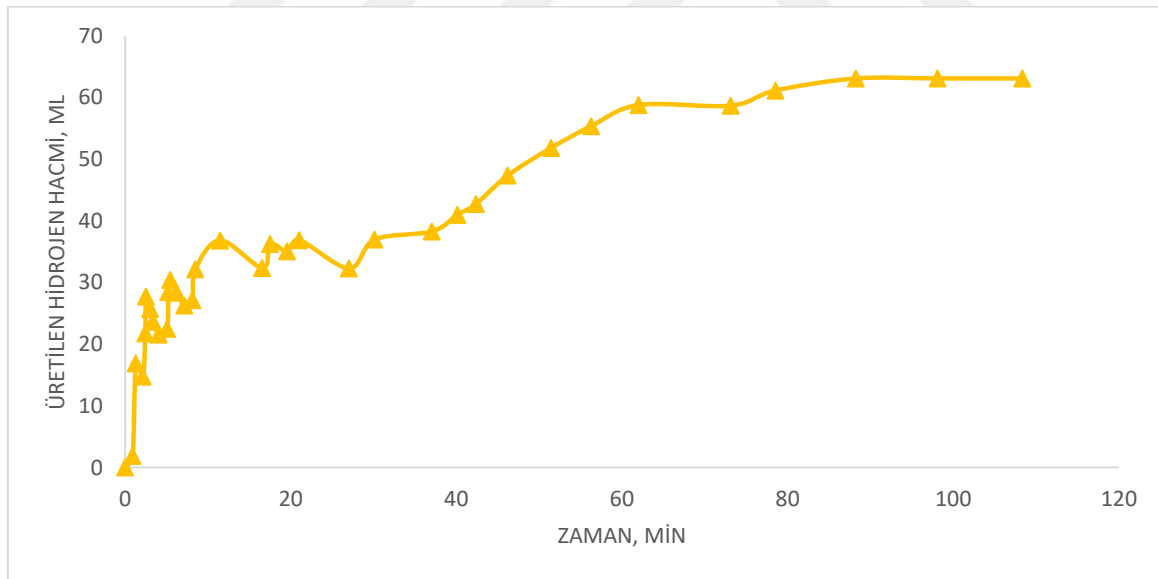
EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

Şekil 3.9. Ağırlıkça % 1 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 150°C'de üretilen H₂ hacmiŞekil 3.10 Ağırlıkça % 7 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 90°C'de üretilen H₂ hacmi

EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri



Şekil 3.11. Ağırlıkça % 7 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 130°C'de üretilen H₂ miktarı



Şekil 3.12. Ağırlıkça % 7 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisiyle 150°C'de üretilen H₂ miktarı

EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

Çizelge 3.1. Ağırlıkça % 0,5 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisinin 90, 130 ve 150°C’de zamana karşı üretilen H₂ verimleri verileri

%0,5 NaOH içeren SBH					
90°C		130°C		150°C	
t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)
0,56	0,68889313	0,85	0,68889313	0,73	0,6888931
2,28	4,82225193	1,25	2,75557253	1,11	14,466756
3,1	5,51114506	2,2	15,1556489	1,37	17,911221
4,2	6,20003819	3,05	13,0889695	2,48	22,04458
5,34	7,57782446	3,3	11,7111833	3,19	20,666794
6,28	8,26671759	4,23	9,64450386	5,07	21,355687
7,43	9,64450386	5,11	8,26671759	6,08	24,800153
9,03	11,0222901	6,28	17,9112215	7,27	22,733473
10,34	13,0889695	6,45	16,5334352	8,28	20,666794
11,33	14,4667558	7,34	15,1556489	9,2	21,355687
13,1	15,8445421	8,2	13,7778627	9,4	20,666794
15,08	19,2890077	9,07	12,4000764	10,49	26,866832
18,44	22,7334734	10,24	18,6001146	12,08	28,933512
20,24	24,8001528	10,58	17,2223283	12,26	28,244618
22,22	26,8668322	11,33	15,8445421	12,5	28,933512
24,4	28,9335116	12,1	14,4667558	13,2	30,311298
26,19	31,000191	13,01	17,2223283	14,44	28,244618
28,25	32,3779772	14,41	22,7334734	15,53	30,311298
30,14	33,0668704	15,38	21,3556871	16,29	32,377977
33,51	34,4446566	16,1	22,7334734	16,48	33,755764
35,48	35,8224429	16,42	21,3556871	17,23	32,377977
38,47	37,2002292	17,36	25,4890459	18,1	31,000191
41,28	37,8891223	18,43	28,2446184	19,09	34,444657
45,46	39,9558017	18,58	29,6224047	21,1	35,822443
50,2	40,6446948	21,42	30,3112978	22,04	37,889122
55,44	41,333588	22,41	34,4446566	24,19	38,578015
65,31	41,333588	24,25	36,511336	25,52	39,266909
75,48	41,333588	25,23	37,8891223	28,14	40,644695
		29,32	39,9558017	28,37	42,022481
		32,03	41,333588	29,01	40,644695
		33,27	43,4002674	31,37	41,333588
		36,22	45,4669468	37,1	43,400267
		39,35	47,5336262	41,02	45,466947
		42,24	45,4669468	45,14	49,600306
		43,5	48,9114124	49,25	51,666985
		45,3	51,666985	62	53,044771

EK-3.(devam) Bazık SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

		48,45	55,1114506	63,23	55,111451
		51,07	51,666985	64,22	53,733664
		51,37	48,9114124	67,18	50,289199
		54,28	53,7336644	68,58	55,800344
		59,05	55,8003437	78,14	55,111451
		63,28	57,8670231		
		69,2	60,6225957		
		79,56	60,6225957		

Çizelge 3.2. Ağırlıkça % 1 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisinin 90, 130 ve 150°C’de zamana karşı üretilen H₂ verimleri verileri

%1 NaOH içeren SBH					
90°C		130°C		150°C	
t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)
0,58	2,066113	0,68	4,711197	0,3	2,04132
1,27	3,443522	2,4	9,27963	2,2	12,90357
3,15	5,509636	11,4	10,78963	2,49	17,01183
5,35	7,575749	17,11	11,37853	3,5	14,86224
8,03	9,641863	26,41	16,96552	4,55	12,70935
10,38	11,01927	29,2	19,32799	7,39	17,29557
12,5	12,39668	32,15	21,66848	8,35	15,83883
15,02	14,46279	36,23	23,1675	10	19,83469
17,3	16,52891	44,11	28,26306	10,37	21,87022
21,02	19,28373	52,36	31,24874	11,35	19,72312
25,45	22,03854	54,21	35,79933	13,14	24,39612
30,12	24,10466	59,18	37,86254	13,35	22,31265
34,08	26,17077	62,2	48,42978	15,21	20,78152
38,12	28,23688	65,48	50,72498	16,29	24,13579
43,34	29,61429	67,26	52,53973	18,06	28,12173
52,38	31,68041	71,22	54,74158	19,22	25,95975
62,15	31,68041	80,14	54,88983	20,3	24,49309
72,46	31,68041	82,25	55,28655	21,11	27,18096
		92,12	56,67712	21,27	29,92256
		94,35	57,74373	23,1	31,83743
		101,27	58,8529	23,23	33,8928
		110,29	59,67379	26,18	36,40382
		115,31	60,3574	28,19	38,30382
		121,13	60,3574	30	39,53164
		131,48	60,3574	31,39	40,79417
				34,11	43,3242

EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

				38,19	45,74182
				41,38	46,8556
				44,16	48,00325
				46,12	49,21868
				49,18	50,3432
				54,38	51,29085
				56,58	52,48645
				60,02	54,26826
				69,12	56,27101
				72,07	54,6498
				73,3	55,92556
				78,11	56,90545
				81,19	58,02831
				85,22	54,94044
				85,41	56,95586
				89,18	56,95586
				99,23	56,95586

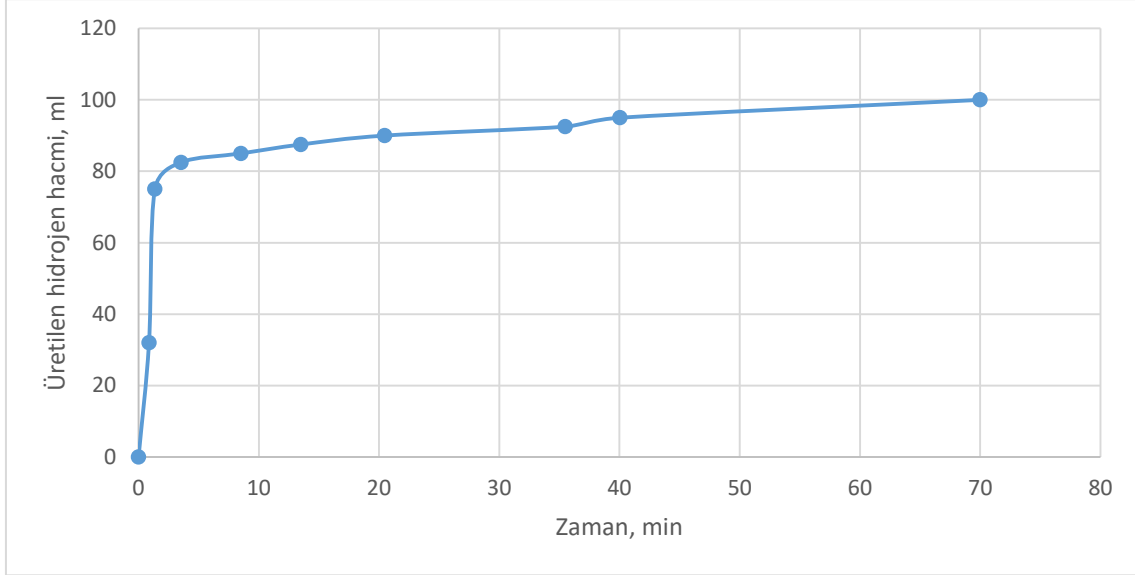
Çizelge 3.3. Ağırlıkça % 1 NaOH içeren SBH (ağırlıkça %7) çözeltisinin 90, 130 ve 150°C’de zamana karşı üretilen H₂ verimleri verileri

%7 NaOH içeren SBH					
90°C		130°C		150°C	
t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)	t(dk)	H ₂ verim(%)
0,81	0,636696	0,5	2,00916	0,9	1,323274
3,2	1,163927	1,13	4,693121	1,29	11,68846
5,49	1,698087	1,32	10,90212	2,15	10,24325
9,18	2,828066	1,49	12,957	2,43	15,07355
11,24	3,37816	2,25	10,77325	2,53	19,22351
13,08	4,63631	3,24	12,71452	3,04	17,80254
18,58	5,64089	4,12	10,51414	3,38	16,39336
22,37	6,071127	5,29	13,12328	4,08	14,95924
25,05	7,271081	6,49	15,72826	5,07	15,58346
28,57	8,412838	8,19	17,57114	5,22	19,72995
33,18	8,786265	8,55	18,21408	5,45	21,09964
38,55	9,107038	10,04	19,39324	6,24	19,65928
42,38	10,22732	12,31	22,54278	7,16	18,20992
46,44	12,02448	15,48	23,48916	8,12	18,83622
49,32	13,21057	17,43	25,2974	8,48	22,27535
54,52	14,23594	17,47	25,98468	11,47	25,53227
60,15	15,23151	23,08	27,28578	16,57	22,40768

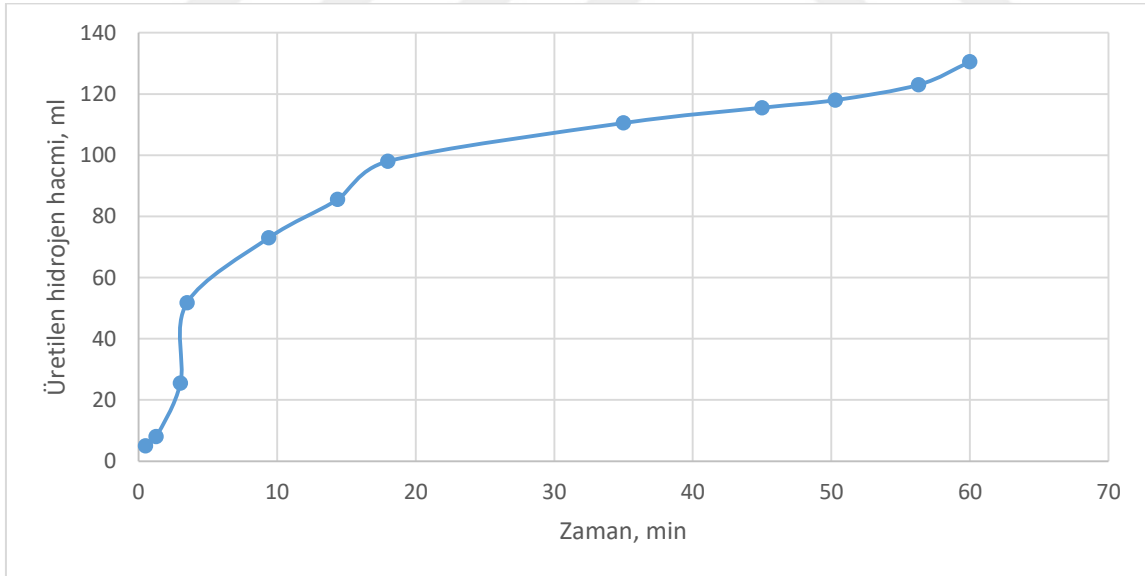
EK-3.(devam) Bazik SBH çözeltisinin dehidrojenasyon grafikleri ve verileri

70,14	16,61783	29,4	29,18132	17,53	25,11242
78,18	17,44644	33,58	30,68057	19,57	24,27827
84,56	17,69724	38,14	32,12716	21,03	25,56275
90,12	18,00485	42,43	32,91836	27,04	22,37512
95,48	18,32631	45,38	34,58804	30,14	25,62441
100,03	19,39671	50,37	35,97505	37,06	26,53061
107,28	20,28005	53,12	36,97963	40,14	28,39567
114,25	21,8756	56,51	37,89553	42,39	29,62541
120,25	22,84554	60,02	39,48762	46,22	32,82413
124,23	24,64824	64,23	40,28989	51,47	35,92447
132,35	25,4713	67,29	41,94433	56,28	38,36249
142,26	26,17035	72,18	44,03802	62,03	40,73537
150,29	26,30683	78,46	45,24628	73,14	40,65847
163,47	26,77933	84,15	46,5363	78,55	42,3621
170,53	27,67583	91,23	46,94091	88,29	43,71655
181,11	27,63565	95,54	47,72933	98,14	43,71655
186,27	27,9204	105	47,72933		
196,3	27,9204				

EK-4. Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri

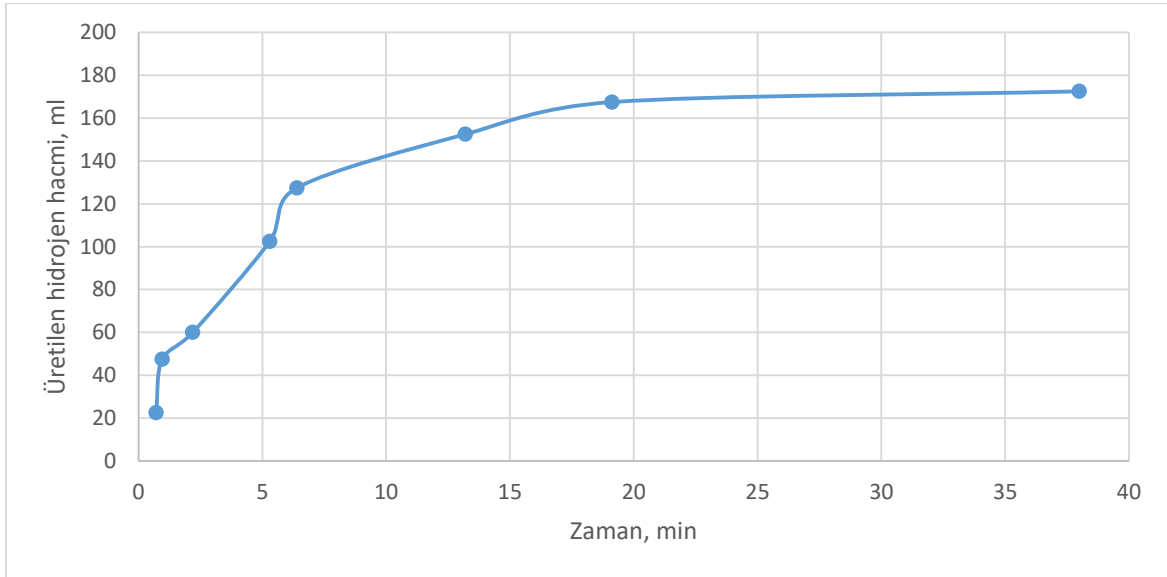


Şekil 4.1. 2M HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 110°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

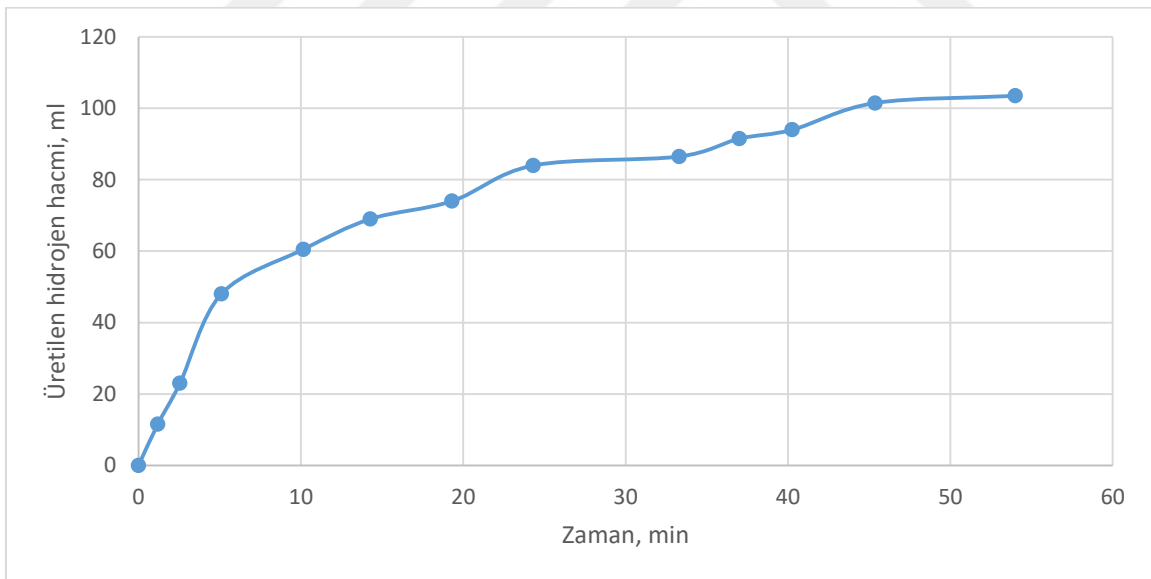


Şekil 4.2. 2M HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin 130°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

EK-4.(devam) Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri

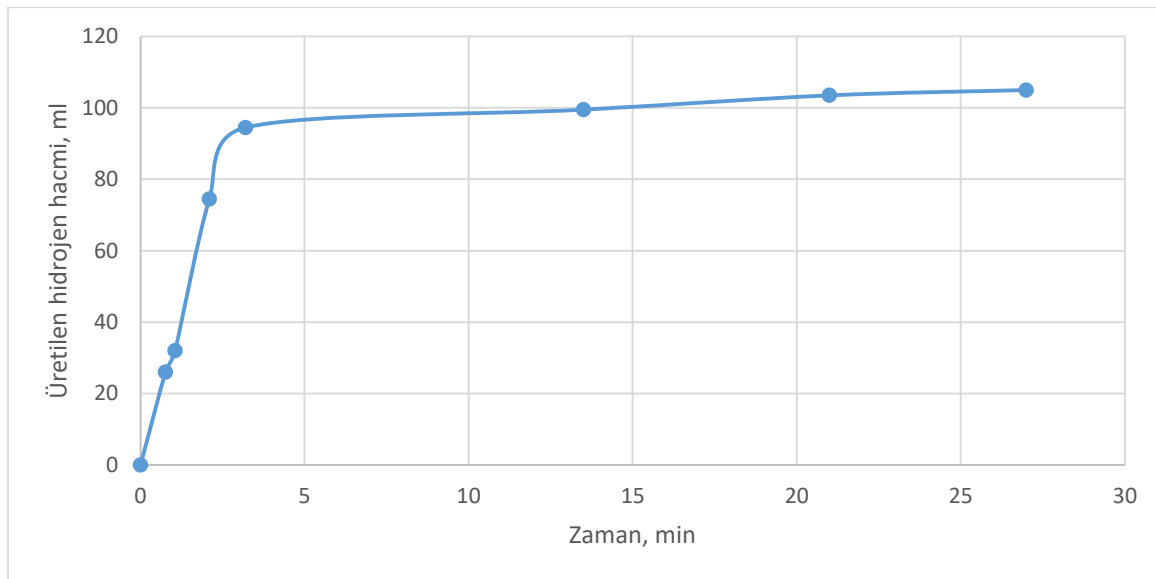


Şekil 4.3. 2M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 150°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

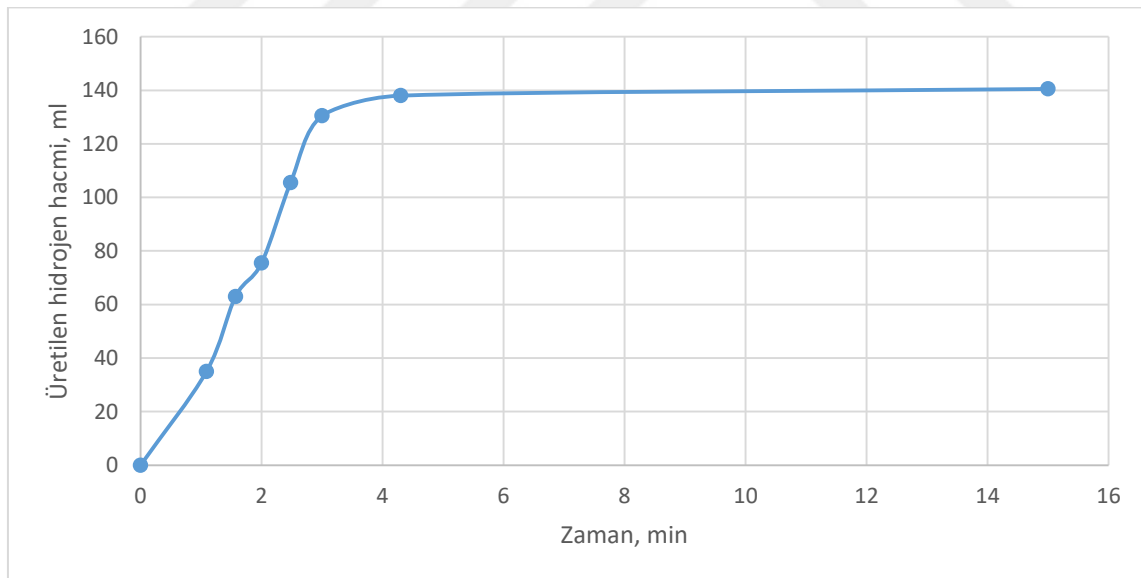


Şekil 4.4. 3M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 110°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

EK-4.(devam) Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri

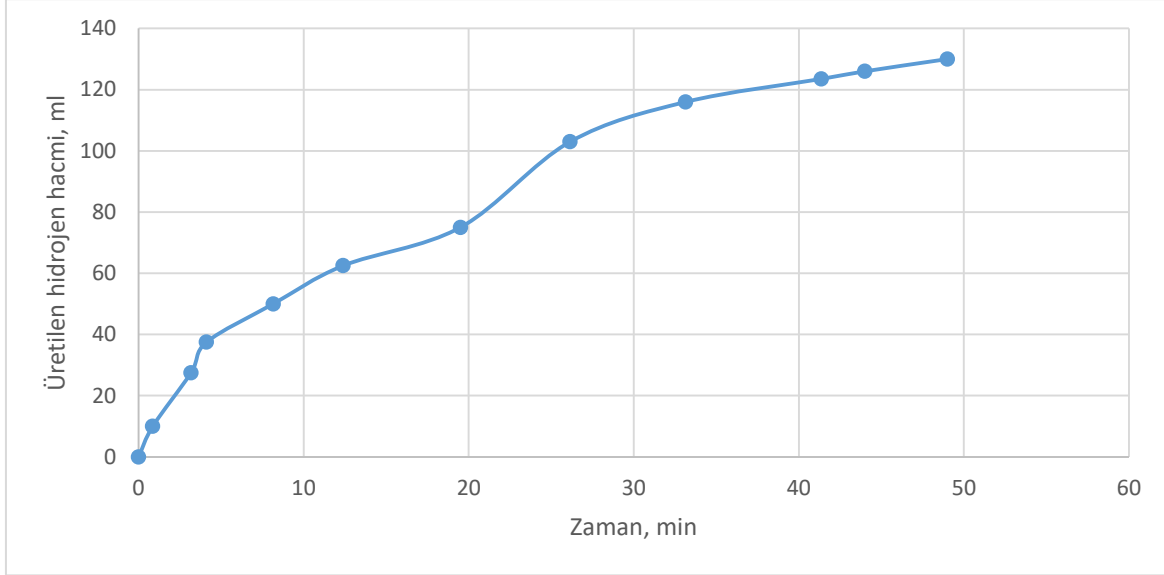


Şekil 4.5. 3M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 130°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

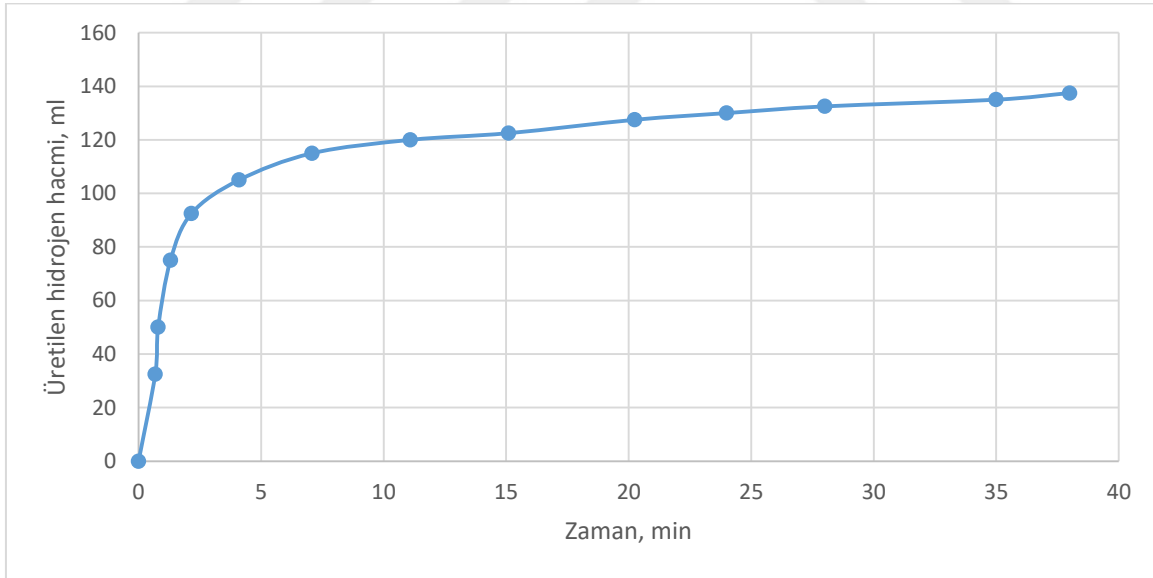


Şekil 4.6. 3M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 150°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

EK-4.(devam) Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri

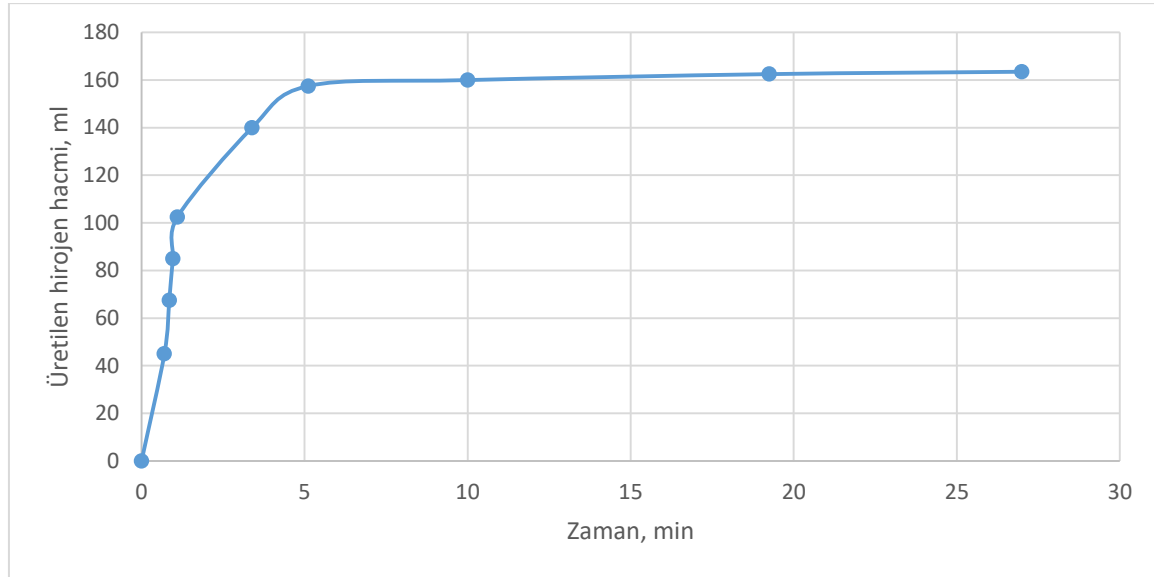


Şekil 4.7. 4M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 110°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi



Şekil 4.8. 4M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 130°C'de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

EK-4.(devam) Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri



Şekil 4.9. 4M HCl çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin 150°C’de zamana karşı üretilen H₂ hacmi

Çizelge 4.1. 2 M çözeltisi ile bazık SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacim ve verimlerinin zamana karşı verileri

110 C			130 C			150 C		
t	v _{top}	% verim	t	v _{top}	% verim	t	v _{top}	% verim
0	0	0	0,5	5	1,974412	0,71	22,5	8,884852
0,866667	32	15,74183	1,27	8	3,159059	0,95	47,5	18,75691
1,36	75	36,89492	3,02	25,5	10,0695	2,19	60	23,69294
3,54	82,5	40,58442	3,5	51,75	20,43516	5,3	102,5	40,47544
8,51	85	41,81425	9,4	73	28,82641	6,4	127,5	50,3475
13,5	87,5	43,04408	14,36	85,5	33,76244	13,2	152,5	60,21955
20,47	90	44,27391	18	98	38,69847	19,12	167,5	66,14279
35,5	92,5	45,50374	35	110,5	43,6345	38	172,5	68,1172
40,04	95	46,73357	45	115,5	45,60891			
65	100	49,19323	50,3	118	46,59611			
			56,3	123	48,57053			
			60	130,5	51,53214			

EK-4.(devam) Farklı derişimlerdeki HCl çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacimleri eğrileri ve verileri

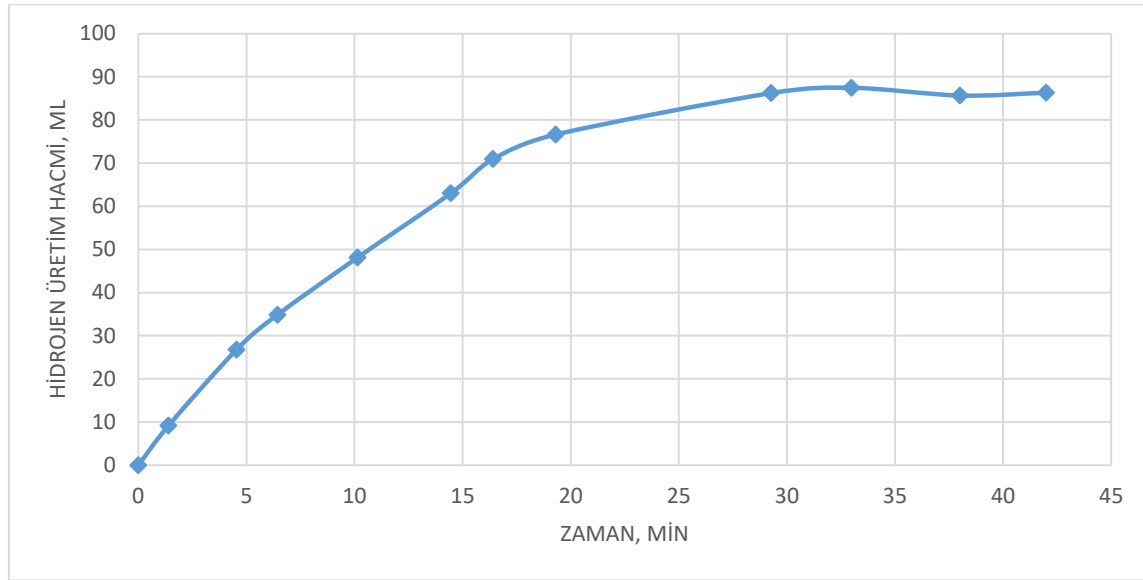
Çizelge 4.2. 3 M çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacim ve verimlerinin zamana karşı verileri

110 C			130 C			150 C		
t	V _{top}	%verim	t	V _{top}	%verim	t	V _{top}	%verim
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,18	11,5	9,082293	0,76	26	20,39536	1,09	35	24,87562
2,55	23	18,16459	1,05	32	25,10198	1,57	63	44,77612
5,1	48	37,9087	2,1	74,5	58,44054	2	75,5	53,66027
10,15	60,5	47,78076	3,2	94,5	74,12928	2,48	105,5	74,98223
14,28	69	54,49376	13,5	99,5	78,05146	3	130,5	92,75053
19,3	74	58,44258	21	103,5	81,18921	4,3	138	98,08102
24,32	84	66,34023	27	113,5	89,03357	15	140,5	99,85785
33,3	86,5	68,31464						
37	91,5	72,26347						
40,27	94	74,23788						
45,37	101,5	80,16111						
54	103,5	81,74064						

Çizelge 4.3. 4 M çözeltisi ile bazik SBH çözeltisinin farklı sıcaklıklarda üretilen hidrojen hacim ve verimlerinin zamana karşı verileri

110 C			130 C			150 C		
t (min)	V _{top}	% verim	t(min)	V _{top}	% verim	t(min)	V _{top}	% verim
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,86	10	6,581545	0,68	32,5	21,39002	0,7	45	27,33734
3,18	27,5	18,09925	0,8	50	32,90773	0,85	67,5	41,00601
4,12	37,5	24,6808	1,3	75	49,36159	0,96	85	51,6372
8,16	50	32,90773	2,16	92,5	60,87929	1,1	102,5	62,26839
12,4	62,5	41,13466	4,1	105	69,10623	3,39	140	85,04951
19,5	75	49,36159	7,08	115	75,68777	5,11	157,5	95,6807
26,15	103	67,78992	11,09	120	78,97854	10	160	97,19944
33,15	116	76,34593	15,1	122,5	80,62393	19,25	162,5	98,71818
41,36	123,5	81,28209	20,25	127,5	83,9147	27	163,5	99,32568
44	126	82,92747	24	130	85,56009			
49	130	85,56009	28	132,5	87,20548			
			35	135	88,85086			
			38	137,5	90,49625			

EK-5. 150 °C'deki bazık SBH çözeltisinin CO₂ gazı ortamında gerçekleşen hidroliz verileri



Şekil 5.1. 150 °C'deki bazık SBH çözeltisinin CO₂ gazı ortamında gerçekleşen hidrolizde zamana karşı H₂ hacim grafiği

Çizelge 5.1. 150 °C'deki bazık SBH çözeltisinin CO₂ gazı ortamında hidrolizinde zamana karşı üretilen H₂ hacmi ve verim verileri

t (min)	V _{top}	% verim
1,4	9,21	5,145251
4,55	26,8075	14,97626
6,44	34,866	19,47821
10,15	48,1475	26,89804
14,46	63,019	35,20615
16,41	70,9365	39,62933
19,31	76,6215	42,80531
29,27	86,2155	48,16508
33	87,45	48,85475
38,02	85,653	48,86
42	86,3	48,9

EK-6. SAB'ın sentezi ve hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

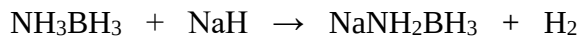
Reaktan oranı (n_{AB}/n_{NaH}) = 1 olan SAB'ın sentezinde gerekli olan reaktif miktarları belirlenirken mol miktarının esas alınarak belirlenir.

$$n_{AB} = m_{AB} / M_{AB} \times \text{saflık}$$

$$n_{AB} = m_{NaH} / M_{NaH} \times \text{saflık}$$

Reaktanlar	Moleküler ağırlık (g/mol)	Saflık	mol	g
NH ₃ BH ₃	30,86534	0,97	0,0037	0,12
NaH	23,99771	0,95	0,0037	0,095

AB'nin NaH ile reaksiyonu aşağıda verilmiştir. 1 mol AB'nin reaksiyona girmesiyle 1 mol SAB üretilir.

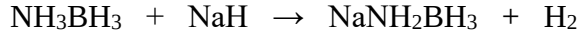


SAB'ın sentezinde 1 mol H₂ açığa çıkmaktadır. Teorik olarak hacimce üretilmesi gereken hidrojen miktarı ideal gaz yasasından hesaplanmıştır.

$$V_{H_2} = 0,0037 \times 0,082 \times 293,15 / 1,0112$$

$$V_{H_2} = 0,088 \text{ L} = 88,01 \text{ ml}$$

EK-7. SAB sentez ve termoliz verileri

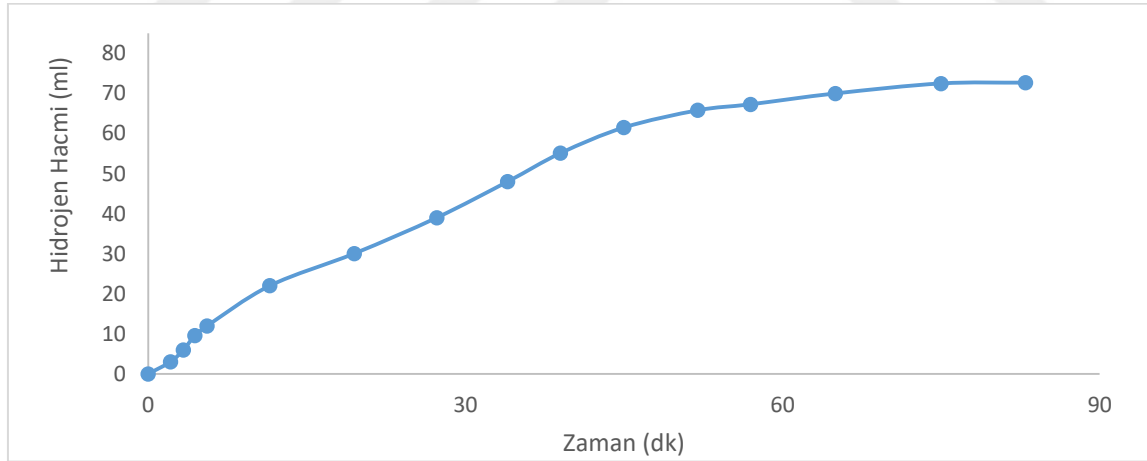
 $n_{AB}/n_{NaH} = 1$ oranlı SAB sentezi

Çizelge 7.1. Başlangıç reaktan mol oranı 1 olan SAB'ın sentezinde reaktanların tablosu

Reaktifler	M_A (g/mol)	Saflık	mmol	g
NH_3BH_3	30,86534	0,97	3,7	0,12
NaH	23,99771	0,95	3,7	0,095

Çizelge 7.2. Başlangıç reaktan mol oranı 1 olan SAB'ın sentez verimi

	Hidrojen Hacmi (mL)	Verim
Teorik	88,61	82,04
Deneyisel	72,7	



Şekil 7.1. Başlangıç reaktan oranı 1 olan SAB'ın sentezde açığa çıkan hidrojen hacmine karşı zaman grafiği

EK-7.(devam) SAB sentez ve termoliz verileri

Çizelge 7.3. Başlangıç reaktan mol oranı 1 olan SAB'ın sentezinin zamana karşı hacim verileri

t (min)	Vtop
0	0
2,1	2,29
3,32	4,668
4,4	9,56
5,55	11,945
11,5	23,35
19,5	30,05
27,3	34,27
34	43,6
39	55,1
41	59,9
45	61,5
52	65,8
57	67,3
65	68,5
75	72,5
83	72,7

 $n_{AB}/n_{NaH} = 1,25$ oranlı SAB sentezi

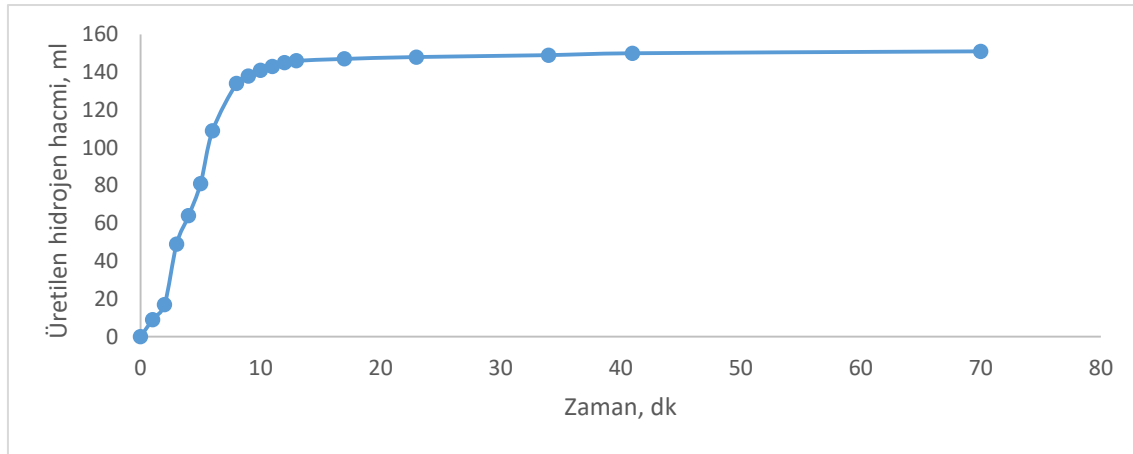
Çizelge 7.4. Başlangıç reaktan mol oranı 1,25 olan SAB'ın sentezinde reaktanların tablosu

Reaktifler	M_A (g/mol)	Saflık	mmol	g
NH_3BH_3	30,86534	0,97	9,4	0,3
NaH	23,99771	0,95	7,5	0,19

Çizelge 7.5. Başlangıç reaktan mol oranı 1 olan SAB'ın sentez verimi

	H_2 (mL)	% verim
Teorik	178,4150526	85
Deneyssel	151	

EK-7.(devam) SAB sentez ve termoliz verileri



Şekil 7.2. Başlangıç reaktan oranı 1,25 olan SAB'ın sentezde açığa çıkan hidrojen hacmine karşı zaman grafiği

Çizelge 7.6. Başlangıç reaktan mol oranı 1,25 olan SAB'ın sentezinin zamana karşı hacim verileri

T (min)	ΔV	Vtop
0	0	0
1	9	9
2	8	17
3	32	49
4	15	64
5	17	81
6	28	109
8	25	134
9	4	138
10	3	141
11	2	143
12	2	145
13	1	146
17	1	147
23	1	148
34	1	149
41	1	150
70	1	151

EK-7.(devam) SAB sentez ve termoliz verileri

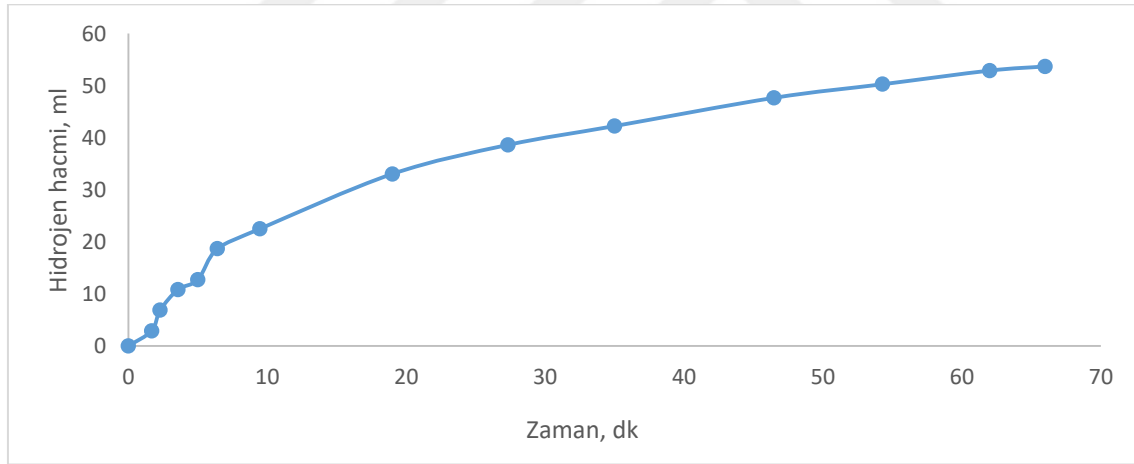
$n_{AB}/n_{NaH} = 1,5$ oranlı SAB sentezi

Çizelge 7.7. Başlangıç reaktan mol oranı 1,5 olan SAB'ın sentezinde reaktanların tablosu

Reaktifler	M_A (g/mol)	Safılık	mmol	g
NH_3BH_3	30,86534	0,97	3,8	0,124
NaH	23,99771	0,95	2,5	0,064

Çizelge 7.8. Başlangıç reaktan mol oranı 1 olan SAB'ın sentez verimi

	H_2 (mL)	% verim
Teorik	59,87743	89,6
Deneyisel	53,7	



Şekil 7.3. Başlangıç reaktan oranı 1,5 olan SAB'ın sentezde açığa çıkan hidrojen hacmine karşı zaman grafiği

EK-7. (devam) SAB sentez ve termoliz verileri

Çizelge 7.9. Başlangıç reaktan mol oranı 1,5 olan SAB'ın sentezinin zamana karşı hacim verileri

t (min)	Vtop
0	0
1,67	2,9165
2,29	6,8855
3,56	10,822
5	12,75
6,4	18,68
9,48	22,526
19	33,05
27,33	38,6335
35	42,25
46,48	47,676
54,3	50,285
62	52,9
66	53,7

Çizelge 7.10. 110 °C'de farklı mol oranlarında sentezlenen SAB'ların termolizinde üretilen %H₂ verimlerinin zamana karşı verileri

110 °C termoliz					
1 oranlı SAB		1,25 oranlı SAB		1,5 oranlı SAB	
t (s)	%verim	t (s)	%verim	t (s)	%verim
0	0	0	0	0	0
10	5,235602	14	7,352941	10	4,842615
30	13,08901	33	13,23529	20	9,68523
40	15,70681	52	17,64706	30	12,10654
50	17,80105	88	23,52941	50	16,94915
60	20,94241	135	32	60	19,37046
70	23,56021	160	36,76471	80	21,79177
90	26,17801	172	39,70588	110	26,63438
110	28,79581	254	41,17647	180	29,05569
130	31,41361			210	30,26634
151	34,03141			225	31,477
180	36,64921				
230	39,26702				

EK-7. (devam) SAB sentez ve termoliz verileri

Çizelge 7.11. 200 °C’de farklı mol oranlarında sentezlenen SAB’ların termolizinde üretilen %H₂ verimlerinin zamana karşı verileri

200°C termoliz					
1 oranlı SAB		1,25 oranlı SAB		1,5 oranlı SAB	
t (s)	%verim	t (s)	%verim	t (s)	%verim
0	0	0	0	0	0
10	9,98004	10	9,727626	10	8,714597
20	19,96008	20	17,50973	20	18,51852
30	25,9481	30	27,23735	30	26,14379
40	35,92814	40	33,07393	40	32,67974
50	45,90818	50	40,85603	50	37,03704
60	51,89621	60	50,58366	60	41,39434
70	53,89222	70	56,42023	80	45,75163
100	57,88423	80	60,31128	100	50,10893
120	60,87824	90	62,25681	120	52,28758
150	61,87625	130	68,09339	160	56,64488
200	63,87226	160	70,03891	190	59
		170	70,1	215	60

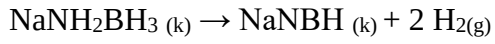
Çizelge 7.12. 300 °C’de farklı mol oranlarında sentezlenen SAB’ların termolizinde üretilen %H₂ verimlerinin zamana karşı verileri

300°C termoliz					
1 oranlı SAB		1,25 oranlı SAB		1,5 oranlı SAB	
t (s)	%verim	t (s)	%verim	t (s)	%verim
0	0	0	0	0	0
15	35,71429	10	19,27195	10	20
20	46,42857	20	38,5439	20	42,22222
30	57,14286	30	59,95717	30	57,77778
44	64,28571	40	74,94647	50	80
55	71,42857	50	83,51178	60	84,44444
69	78,5	60	89,93576	90	90
85	82,1	70	94,21842	150	92
99	85,7	90	96,98568		
120	87				
160	88				

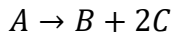
EK-8. SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri

Reaksiyon mertebesinin belirlenmesi

SAB'ın termoliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Denklem aşağıdaki şekilde simgelenmiştir.



Reaksiyon hız ifadesini üstel kinetik kabul ederek aşağıdaki şekilde yazabiliriz.

$$r = kC_A^n$$

A maddesine göre reaksiyon hızı;

$$r = \frac{r_A}{\gamma_A}$$

$$\gamma_A = -1$$

A reaktivite göre hız yasası,

$$r_A = -kC_A^n$$

Kesikli reaktörde 'A'ya göre madde denkliği yazılırsa;

EK-8.(devam) SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri

$$r_A V = \frac{d(N_A)}{dt}$$

N_A dönüşüm cinsinden de yazılabilir.

$$N_A = N_{A0}(1 - X) \quad (4.7)$$

Eş. 4.6 dönüşüm cinsinden yazarsak kesikli reaktör mol denkliği (Eş 4.8) elde edilir.

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (4.8)$$

Sabit hacimli kesikli reaktörün stokiyometrisinden

$$C_A = C_{A0} (1 - X) \quad (4.10)$$

Hız yasası, mol denkliği ve stokiyometriyi birleştirirsek

$$-\frac{dX}{dt} = k C_{A0} (1 - X)^n$$

$t = 0$ iken $C_A = C_{A0}$ olur. Tepkime izotermal olarak gerçekleştiğinden k sabittir.

$n = 0$ kabul edilirse;

EK-8.(devam) SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri

$$t = X / k C_{A0}$$

Zamana karşı X/C_{A0} 'ın değişim grafiğe geçirildiğinde elde edilen denklemin eğiminden $1/k$ değeri bulunur. Eğer grafikteki eğimin R^2 değeri bire yaklaşık olarak eşit ise $n=0$ kabulü doğrudur.

$n = 1$ kabul edilirse;

$$t = 1/k \ln (1/1-X)$$

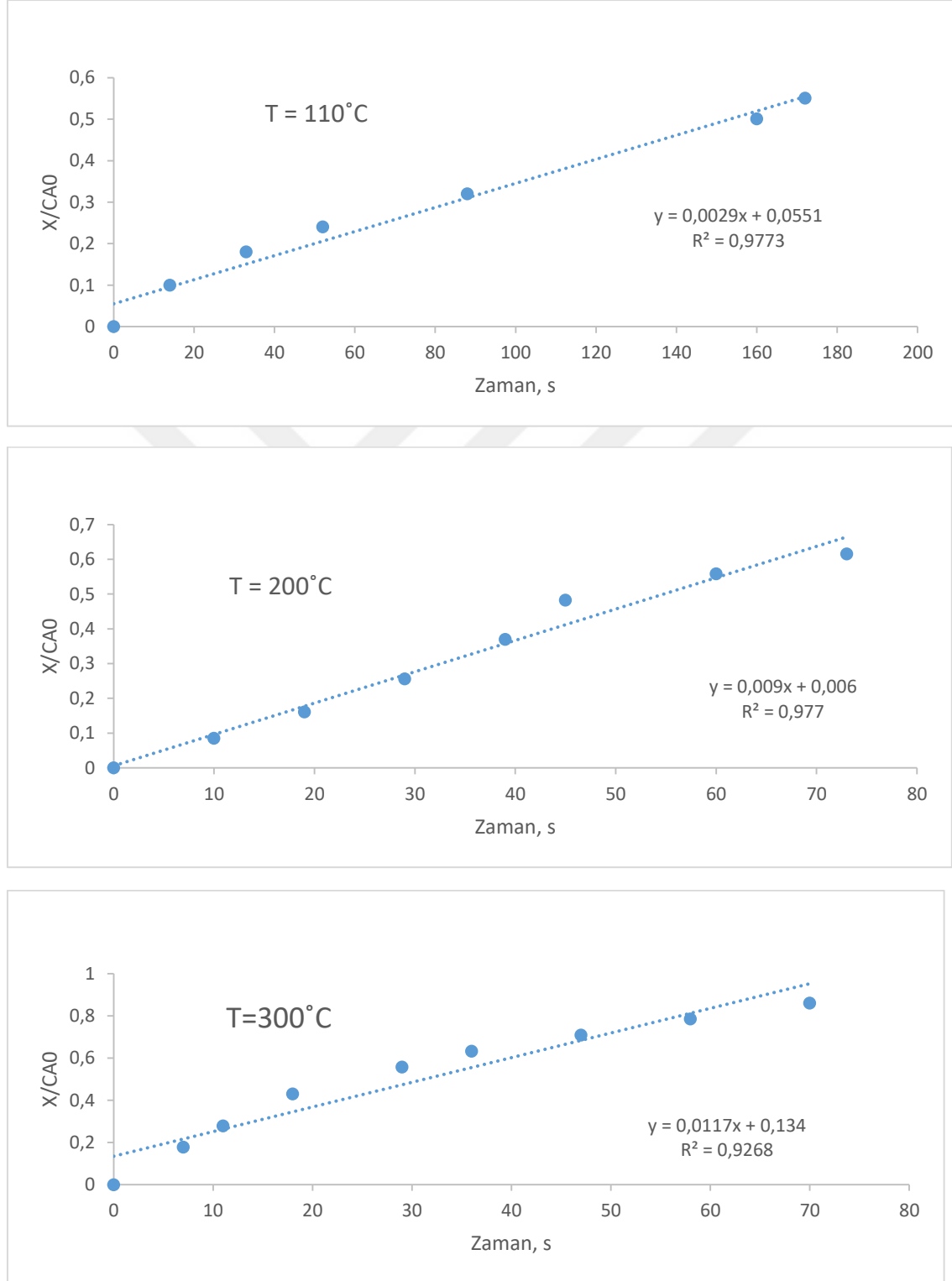
Zamana karşı $\ln (1/1-X)$ 'ın değişim grafiğe geçirildiğinde elde edilen denklemin eğiminden $1/k$ değeri bulunur. Eğer grafikteki eğimin R^2 değeri bire yaklaşık olarak eşit ise $n=1$ kabulü doğrudur.

$n = 2$ kabul edilirse;

$$t = \frac{X}{k C_{A0} (1 - X)}$$

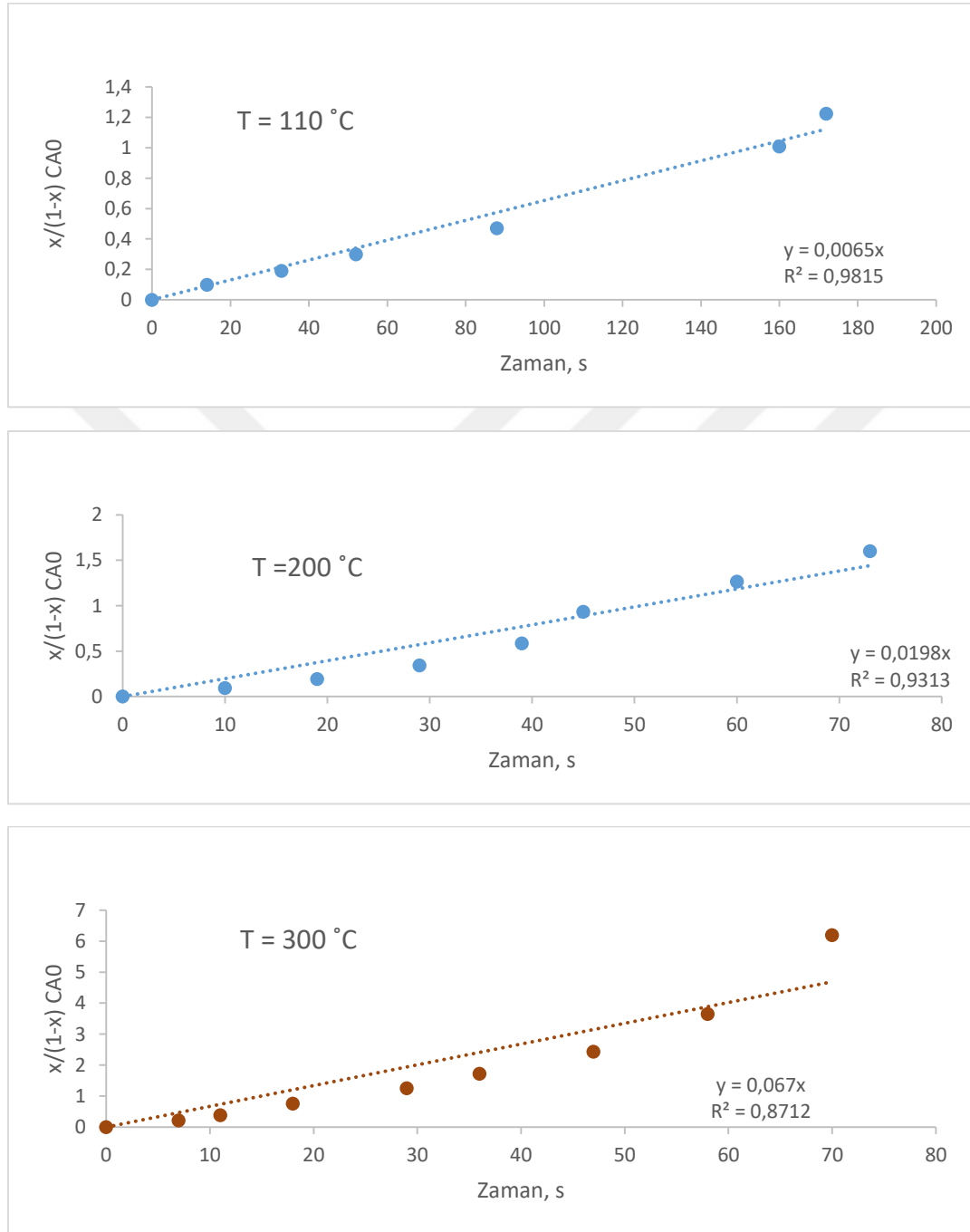
Zamana karşı $\ln (X/C_{A0} (1-X))$ 'ın değişim grafiğe geçirildiğinde elde edilen denklemin eğiminden $1/k$ değeri bulunur. Eğer grafikteki eğimin R^2 değeri bire yaklaşık olarak eşit ise $n=2$ kabulü doğrudur.

EK-8.(devam) SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri



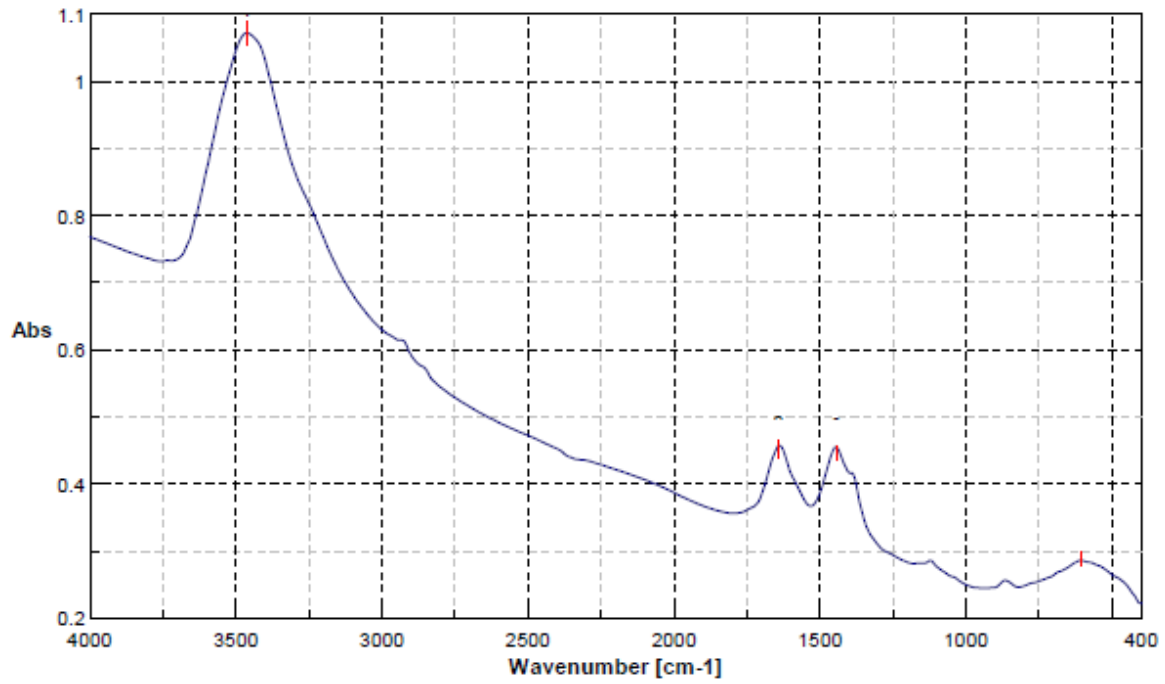
Şekil 8.1. SAB'ın farklı sıcaklıklarda sıfırıncı mertebe kabulüne göre X/CA_0 'ın zamana karşı grafikleri

EK-8.(devam) SAB'ın termoliz reaksiyonun mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama ve grafikleri

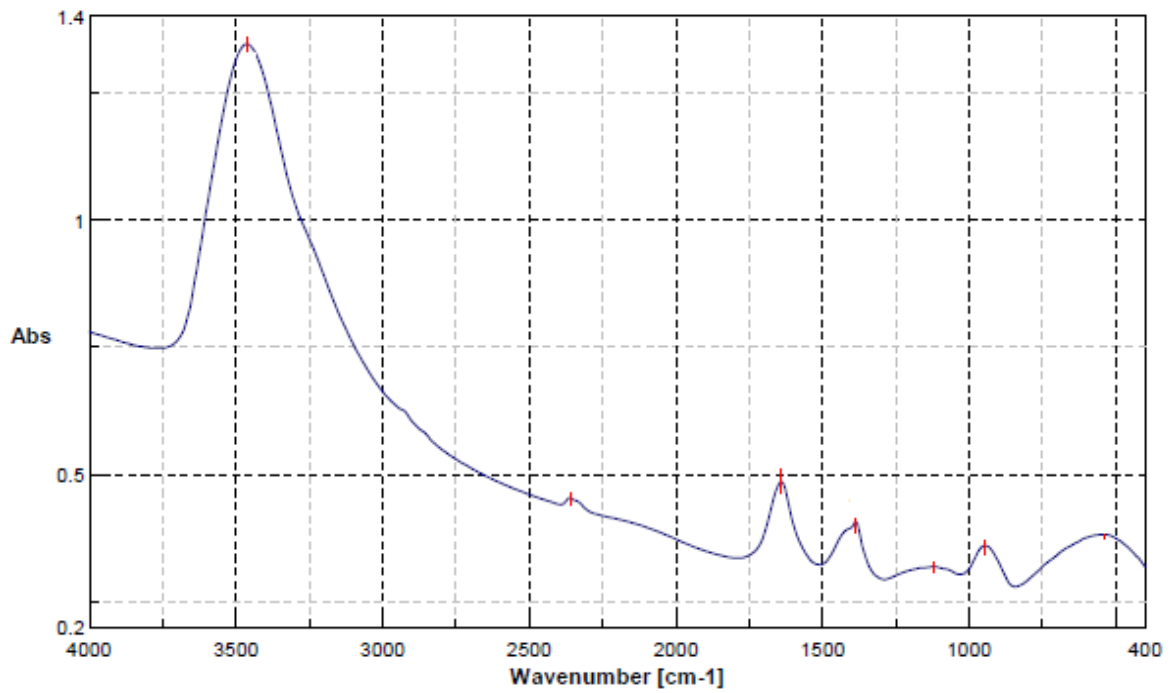


Şekil 8.2. SAB'ın farklı sıcaklıklarda ikinci mertebe kabulüne göre $X/(1-X)CA_0$ 'ın zamana karşı grafikleri

EK-9. Başlangıç reaktan oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ın sentez ve termoliz ürünlerinin FTIR spektrumları

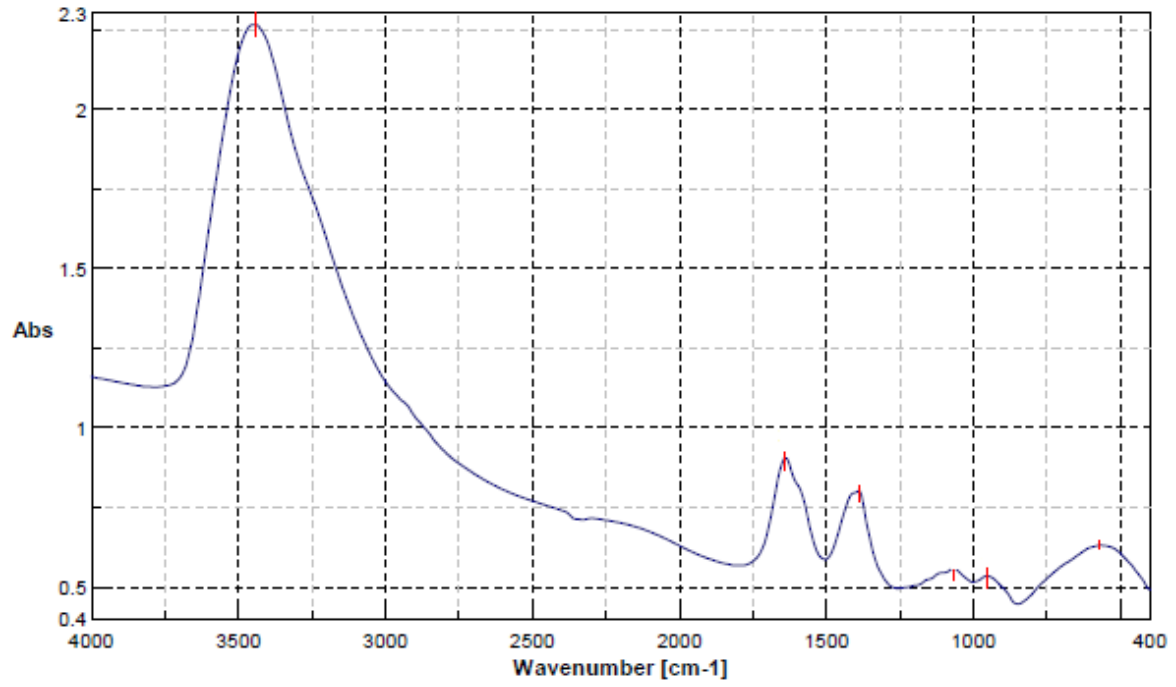


Şekil 9.1. 1,25 reaktan oranlı SAB'ın sentez ürününün FTIR spektrumu

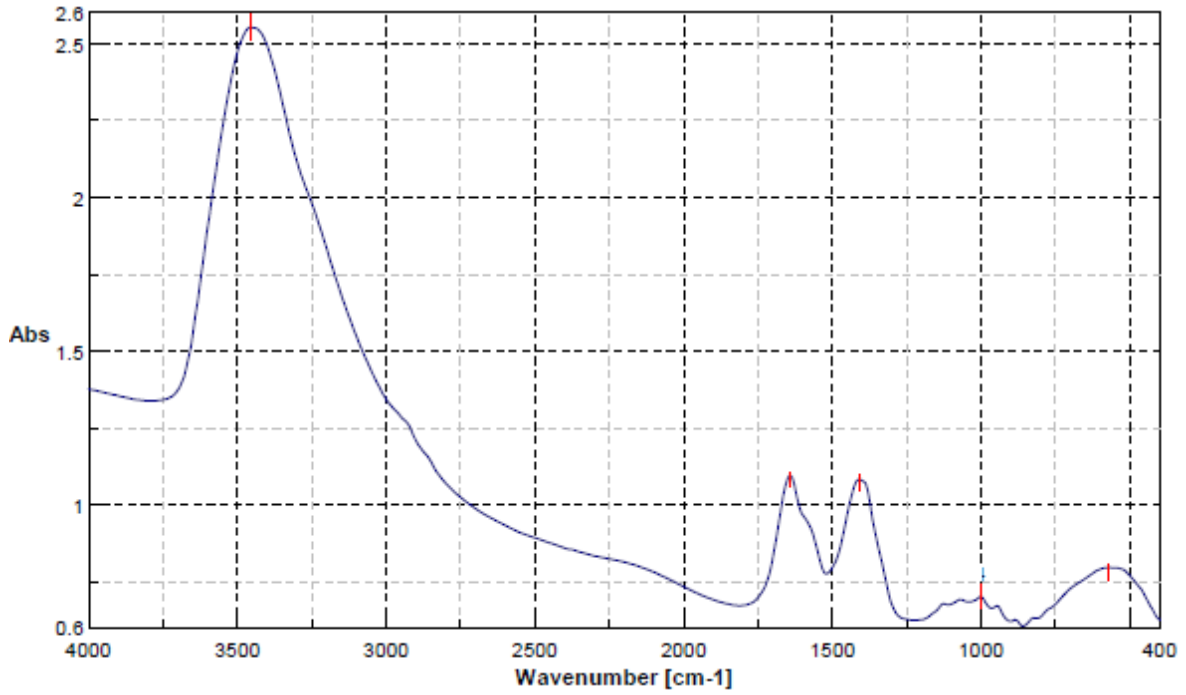


Şekil 9.2. 1,25 reaktan oranlı SAB'ın 110 °C'deki termoliz ürününün FTIR spektrumu

EK-9.(devam) Başlangıç rekatant oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ın sentez ve termoliz ürünlerinin FTIR spektrumları

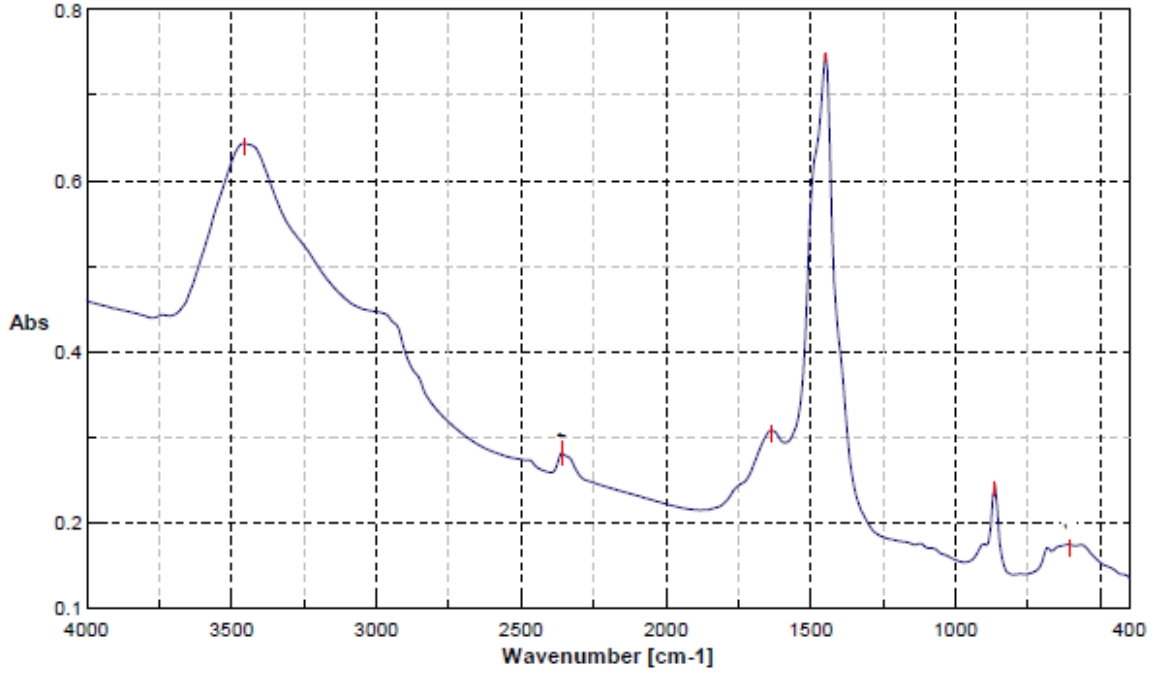


Şekil 9.3. 1,25 reaktan oranlı SAB'ın 200 °C'deki termoliz ürününün FTIR spektrumu

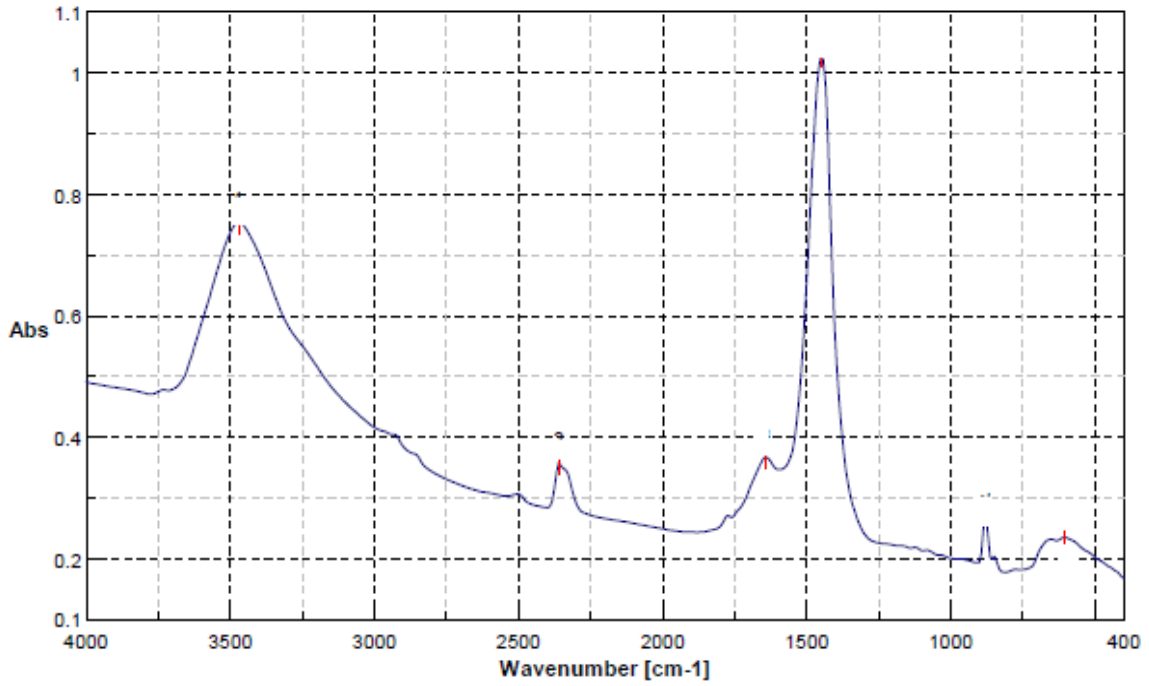


Şekil 9.4. 1,25 reaktan oranlı SAB'ın 300 °C'deki termoliz ürününün FTIR spektrumu

EK-9.(devam) Başlangıç rekatant oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ın sentez ve termoliz ürünlerinin FTIR spektrumları

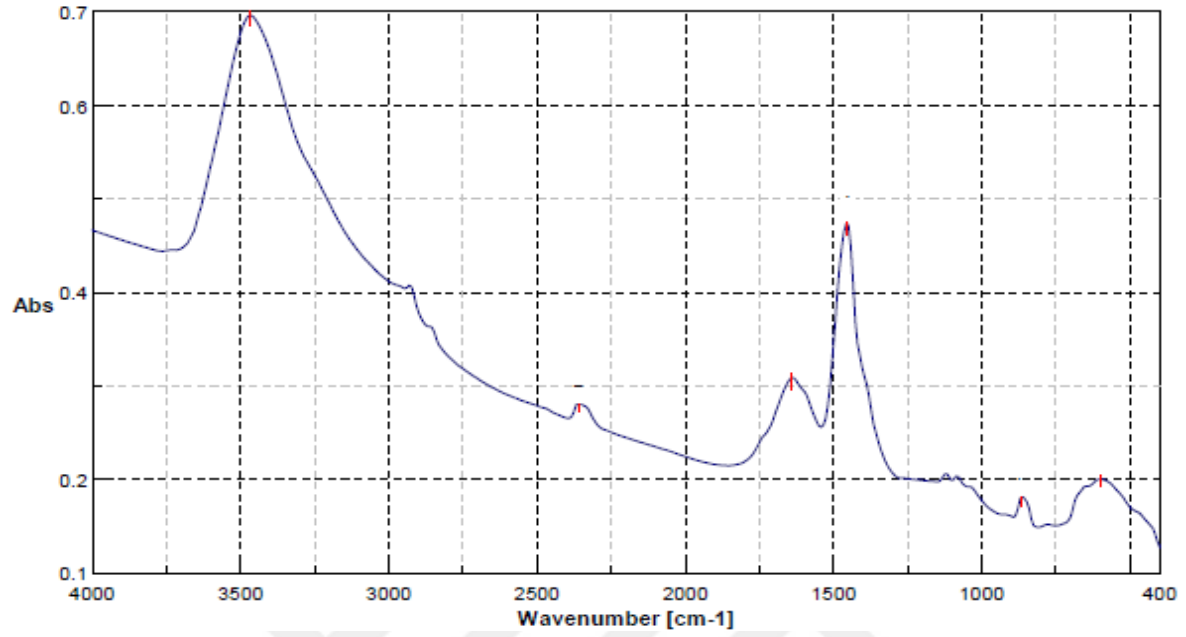


Şekil 9.5 1,5 reaktan oranlı SAB'ın sentez ürününün FTIR spektrumu

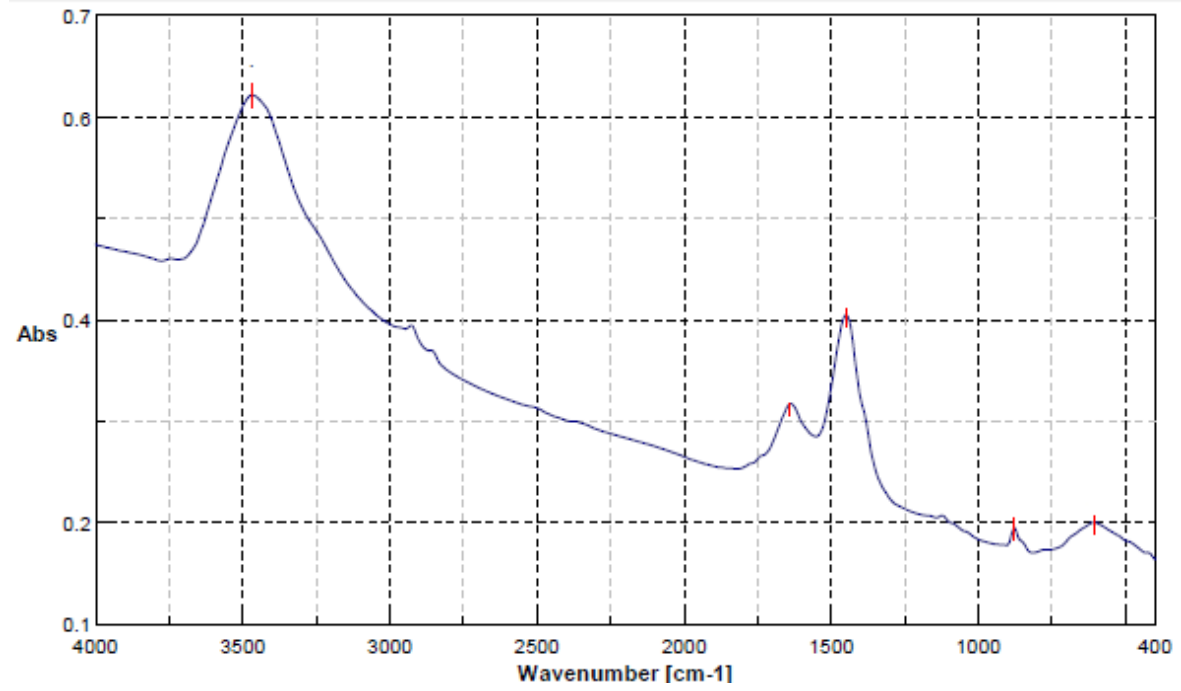


Şekil 9.6 1,5 reaktan oranlı SAB'ın 110 °C'deki termoliz ürününün FTIR spektrumu

EK-9.(devam) Başlangıç rekatant oranı 1,25 ve 1,5 olan SAB'ın sentez ve termoliz ürünlerinin FTIR spektrumları



Şekil 9.7 1,5 reaktan oranlı SAB'ın 200 °C'deki termoliz ürünün FTIR spektrumu



Şekil 9.8 1,5 reaktan oranlı SAB'ın 300 °C'deki termoliz ürünün FTIR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : AKKUŞ, Meryem Sena
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.11.1988, Ankara
 Medeni hali : Evli
 e-mail : msenaakkus@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Doktora	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Mühendisliği	2012
Lisans	Selçuk Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2010
Lise	Murat Anadolu Lisesi	2005

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Erel, Ö., Koç A., Ayçiçek, A., Polat, A., Yılmaz, F., Koca, C., Engin, M. ve Akkuş M. S. (2013-2015). Deferasiroksun bağladığı demir miktarı ile doymamış demir bağlama kapasitesinin otomatik analizör ile ölçümü, *TÜBİTAK*, Program kodu: 1001 Proje no: 113S886.

Gürlük, M., Altındış, H., Akkuş, M. S., Akkurt, F. ve Alıcılar, A. Comparison of guest-host liquid crystal systems doped with azo or anthraquinone dyes, **Springer**, (baskıda).

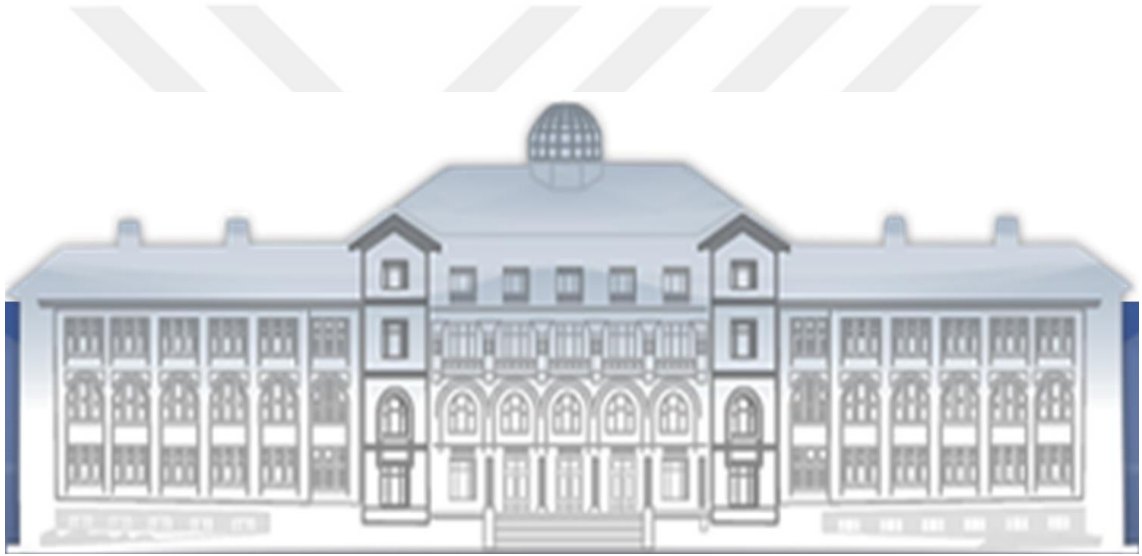
Kongreler

1. Akkuş, M. S., Vural, M. ve Özkan, G. (2015). Hidrojen depolama maddesi olarak sodyum amido boran sentezi ve depolama verimliliği, 27. *Ulusal Kimya Kongresi*, Çanakkale.
2. Akkuş, M. S., Özkan, G. ve Özkan, G. (2016). Hidrojen depolama maddesi olarak sodyum amido boranın sentez koşullarının belirlenmesi, 12. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir.

3. Murathan, H. B., Akkuş, M. S., Özkan, G. ve Özkan, G.(2016). Amonyak boranın Pd-Co/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde katalitik metanolizi ile hidrojen üretimi ve kinetiği, 12. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir.
4. Akkuş, M. S., Özkan G., Murathan, H. B. ve Özkan, G. (2016). Sodyum bor hidrürün buhar fazı hidrolizinde sıcaklık ve derişimin hidrojen verimine etkisi, 12. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İzmir.
5. Erel, Ö., Polat, A., Ergin, M., Akkuş, M. S., Yılmaz, F., Biçer, C., Ayçiçek, A. (2015). Demir şelasyon tedavisinin etkinliğinin saptanmasında, izlenmesinde ve tedavinin düzenlenmesinde yeni testler(imiz):UIBCC, TIBCC, FeC ve %FeC, 41. *Ulusal Hematoloji Kongresi*, Antalya.
6. Özkan, Ö., Şimşek, T., Özgür, D., Akkuş, M. S., Özkan, G. (2016). Energy storage key component ammonia borane: catalytic kinetic parameters, 19th *Conference of Process Integration*, Prague, Chzeck Republic.
7. Akkuş, M. S., Murathan, H. B., Özgür, D., Özkan, G., Özkan, G. (2017). High Yield Hydrogen Production From Sodium Borohydride By NonCatalytic Steam Reforming: A Parametric Study, 2. *International Hydrogen Technologies Congress*, Adana.
8. Murathan, H. B., Özkan, G., Akkuş, M. S., Özgür, D., Özkan, G. (2017). Hydrogen Productionfrom the Methanolysis Ofammonia Borane BY Pd-Co/Al₂O₃ Coated Monolithic Catalyst, 2. *International Hydrogen Technologies Congress*, Adana.
9. Özgür, D., Şimşek, T., Özkan, G., Akkuş, M. S., Özkan, G. (2017). Hydrogen Generation From the Dehydrogenation of Ammonia Borane By Using Amberlyst-15 Supported Catalysts, 2. *International Hydrogen Technologies Congress*, Adana.

Hobiler

Yüzme, Kitap okumak



GAZİ GELECEKTİR..