



**NaBH₄'ÜN SENTETİK Ni-Co AKTİF MERKEZ MOF DESTEKLİ
KATALİZÖRLE DEHİDROJENASYONU VE KİNETİK İNCELENMESİ**

Aybüke Ayşe ERTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

OCAK 2023

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.

Aybüke Ayşe ERTÜRK

26/01/2023

NaBH₄'ÜN SENTETİK Ni-Co AKTİF MERKEZ MOF DESTEKLİ KATALİZÖRLE DEHİDROJENASYONU VE KİNETİK İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Aybüke Ayşe ERTÜRK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ocak 2023

ÖZET

Alternatif enerji arayışının küresel ölçekte arttığı bu dönemde hidrojen üretimine yönelik olarak bu çalışmada, hidrojen taşıyıcı özelliğiyle ön plana çıkan sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonları için heterojen katalizör sentezlenmiş ve katalitik dehidrojenasyon gerçekleştirilmiştir. Aktif merkez olarak Co ve Ni metal kaynakları olarak CoF₂ ve NiF₂ bileşikleri seçilmiştir. Destek malzeme olarak ise aktif karbon, γ -Al₂O₃ vb. malzemelerden daha geniş spesifik yüzey alanına sahip olması sebebiyle (2504 m²g⁻¹) metal organik çerçeve (MOF), MIL-101 (Cr), seçilmiştir. Katalizörler farklı oranlarda aktif merkez içerecek şekilde hazırlanmış ve maksimum hidrojen üretimi sağlayan katalizör belirlenmiştir. Bu doğrultuda, % 20 oranında aktif merkez içeren katalizör ile çalışmalara devam edilmiştir. Bağlayıcı olarak naftalin yanında bağlayıcılığını artırmak için epoksi reçine ve sertleştirici madde kullanılmıştır. Ayrıca NaBH₄'ün dehidrojenasyon indeksi sulu çözeltideki NaBH₄ miktarına göre 2150 mL H₂/g NaBH₄ olarak hesaplanmıştır. Kinetik çalışmalar 5 farklı sıcaklıkta, 2 saat boyunca 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel metot kullanılarak reaksiyon derecesinin sıfırcı mertebeden olduğu hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda Arrhenius eşitliğinden ve lnk'ya karşı çizilen 1/T grafiğinden alınan değerlerle yapılan hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjisi 51.06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Bilim Kodu	: 91209
Anahtar Kelimeler	: Sodyum bor hidrür, metal organik çerçeve, katalitik dehidrojenasyon, aktivasyon enerjisi, heterojen katalizör
Sayfa Adedi	: 91
Danışman	: Prof. Dr. Metin GÜRÜ
İkinci Danışman	: Dr. Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

DEHYDROGENATION OF NaBH_4 WITH SYNTHETIC Ni-Co ACTIVE CENTER
MOF SUPPORTED CATALYST AND KINETIC PARAMETERS

(M. Sc. Thesis)

Aybüke Ayşe ERTÜRK

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

January 2023

ABSTRACT

In this study, for hydrogen production in this period when the search for alternative energy has increased on a global scale, a heterogeneous catalyst was synthesized and catalytic dehydrogenation was carried out for the hydrolysis reactions of sodium borohydride, which stands out with its hydrogen carrier feature. CoF_2 and NiF_2 compounds were chosen as active center, Co and Ni metal sources. As support material, activated carbon, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ etc. metal organic framework (MOF), MIL-101 (Cr), was chosen because it has a larger specific surface area than other materials ($2504 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). The catalysts were prepared to contain different ratios of active centers and the catalyst providing maximum hydrogen production was determined. In this direction, studies continued with a catalyst containing 20 % active center. In addition to naphthalene as binder, epoxy resin and hardener were used to increase its binding. In addition, the dehydrogenation index of NaBH_4 was calculated as $2150 \text{ mL H}_2/\text{g NaBH}_4$ according to the amount of NaBH_4 in the aqueous solution. Kinetic studies were carried out at 5 different temperatures, at a stirring speed of 250 rpm for 2 hours. By using the differential method, the reaction degree was calculated to be of the zero order. As a result of the experiments, the activation energy was calculated as 51.06 kJ/mol as a result of the calculations made with the values taken from the Arrhenius equation and the $1/T$ graph drawn against $\ln k$.

Science Code	: 91209
Key Words	: Sodium borohydride, metal organic frameworks, catalytic dehydrogenation, activation energy, heterogeneous catalyst
Page Number	: 91
Supervisor	: Prof. Dr. Metin GÜRÜ
Co-Supervisor	: Dr. Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ

TEŞEKKÜR

Engin bilgisi ve desteğiyle yanımda olan, katkılarıyla beni lisans ve yüksek lisans hayatımda yönlendiren, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimleri ve bilgisi ile bana yol gösteren, yalnızca akademik hayatta da değil ahlaki anlamda da yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Metin GÜRÜ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tezimin fikir aşamasından deneyleri tamamlayana kadar geçen sürede yanımda olan bilgilerini ve desteğini benden esirgemeyen çok değerli danışmanım Dr. Tuğba AKKAŞ BOYNUEĞRİ'ye teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm eğitim hayatımda beni destekleyen ve yanımda olan canım ailem Melek, Tuncay ve Mustafa ERTÜRK'e sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans hayatımda hep yanımda olan, desteğini benden esirgemeyen, deneylerimde bana destek olan canım arkadaşım Şeyma OLGUN'a ve yüksek lisans dönem arkadaşım Kübra OLGUN'a teşekkürlerimi ve sevgimi iletirim.

Çalışmalarımın karakterizasyon analizlerinde ve deneysel aşamasında bana destek olup yardımlarını esirgemeyen Resul BİBEROĞLU'na, deney düzeneği hazırlarken elinden gelen yardımı esirgemeyen Fahrettin ŞAHİN'e, teşekkürü borç bilirim.

Tez yazım aşamasında beni hep motive edip yanımda olan arkadaşlarım Kübra GÜVEN, Esra EKİZ, Eylül EVRAN, Zeyneb GÜNEYSU, Banu SEZER, Mustafa ELDENİZ, Gökçe TOP ve kuzenim Kübra TAYYARCAN'a teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN	5
1.1. Hidrojenin Genel Özellikleri	5
2.2. Hidrojen Enerjisi.....	6
2.3. Hidrojen Üretimi.....	9
2.4. Hidrojenin Taşınması	11
2.5. Hidrojenin Depolama Yöntemleri	11
2.5.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri	13
2.5.2. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri.....	14
2.5.3. Hibrit hidrojen depolama yöntemleri.....	15
3. METAL HİDRÜRLER.....	17
3.1. Metal Bor Hidrürler	18
3.1.1. Metal bor hidrürlerden hidrojen üretimi	21
4. HİDROJEN TAŞIYICISI SODYUM BOR HİDRÜR	25
4.1. Sodyum Bor Hidrürün Genel Özellikleri.....	25
4.2. Sodyum Bor Hidrürün Kullanım Alanları	26
4.3. Sodyum Bor Hidrür Üretim Prosesleri	27

	Sayfa
4.4. Bor Esaslı Hidrojen Depolama (NaBH_4).....	30
4.5. Sodyum Bor Hidr�rl� Yakıt Pilleri	33
5. KATALİZÖRLER	35
5.1. Homojen Katalizörler	35
5.2. Heterojen Katalizörler	36
5.3. Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler	36
5.4. Metal Organik �er�evesler	37
6. BOR	39
6.1. Bor Elementi �in Genel Bilgiler	39
6.2. Bor �r�n �e�itleri	40
6.3. Kullanım Alanları	41
6.4. Bor Rezerv Durumu ve �lke Potansiyelleri	42
6.5. Türkiye’de Bor	43
7. NaBH_4 DEHİDROJENASYONU VE KATALİZÖRLER İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	45
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
8.1. Cihaz ve Malzemeler	49
8.2. Destek Malzemesi Olarak MOF'un Sentezi.....	51
8.2.1. MOF analizi	52
8.3. Co-Ni Ko-Katalizörünün Hazırlanması.....	53
8.4. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu	56
8.5. Kinetik �alı�ma	58
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
9.1. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu �in Geli�tirilmi� Katalizör	61
9.2. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu	62

	Sayfa
9.3. Kinetik Çalışma Sonuçları.....	70
10. SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR	77
EKLER.....	85
EK-1. Stearik asitle bağlanan katalizörün dehidrojenasyon sonucu çözeltinin görünümü	86
EK-2. Katalizör sentezi için kullanılan demir bilyeler ve reaktör	87
EK-3. Agat havan ve pellet kalıbı cihazı	88
EK-4. Tez döneminde katılınan kongreler – Uluslararası Hidrojen Kongresi (IHTEC-2021).....	89
EK-5. Tez döneminde katılınan kongreler – Uluslararası Hidrojen Kongresi (IHTEC-2022).....	90
ÖZGEÇMİŞ	91

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen elementinin fiziksel özellikleri ve yakıt özellikleri.....	6
Çizelge 2.2. Hidrojen enerjisinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	7
Çizelge 2.3. Hidrojen enerjisinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	8
Çizelge 2.4. Hidrojen depolama teknolojilerin güncel durumları	12
Çizelge 3.1. Bazı metal bor hidrürlerin ve ihtiva ettikleri H ₂ yoğunlukları	19
Çizelge 3.2. Belirli hidrürlere ait hidroliz ısı değerleri	21
Çizelge 3.3. Başlangıç sodyum bor hidrür çözeltisine bağlı hidrojen üretim kapasiteleri	23
Çizelge 4.1. Sodyum bor hidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri	25
Çizelge 4.2. Sodyum bor hidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü	26
Çizelge 6.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	39
Çizelge 6.2. Ticari bor mineralleri	40
Çizelge 6.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı	42
Çizelge 6.4. Eti Maden rezerv miktarları	43
Çizelge 8.1. MOF (MIL-101 Cr) reaktantları.....	52
Çizelge 8.2. Hazırlanan katalizörlerin reaktöre yüklenen girdi miktarları.....	54
Çizelge 8.3. Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyonu için kullanılan kimyasallar ve miktarları.....	58
Çizelge 8.4. Kinetik çalışma için kullanılan kimyasallar ve miktarları	58
Çizelge 9.1. lnk -1/T grafiği için veriler.....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketimi basit şeması.....	9
Şekil 6.1. Rafine bor ürün üretimi şeması	41
Şekil 6.2. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı	42
Şekil 8.1. Spex (8000-D Mixer Mill) tipi öğütücü	49
Şekil 8.2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box	50
Şekil 8.3. Graseby Specac marka pres cihazı	51
Şekil 8.4. Sentezlenen MIL-101 Cr'nin XRD sonucu (XRD, RIGAKU, Cu(40 kV, 30mA))	52
Şekil 8.5. a) Sentezlenmiş olan MOF(MIL-101) b) CoF ₂ c) NiF ₂	55
Şekil 8.6. a) Spekse girmeden önceki kimyasal karışım b) Spekten çıkan kimyasal karışım	55
Şekil 8.7. 200 °C 'de 2 saat etüvde bırakılmış % 40 oranında aktif merkeze sahip stearik asit bağlayıcılı parçalanmış katalizör.....	56
Şekil 8.8. Deney düzeneği	57
Şekil 9.1. % 10 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği.....	63
Şekil 9.2. % 20 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği.....	63
Şekil 9.3. % 30 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği ...	64
Şekil 9.4. % 10, 20 ve 30 oranlarında aktif merkez içeren katalizörlerin oluşturduğu H ₂ miktarları	64
Şekil 9.5. 25 °C'de üç farklı metal içerikli katalizörün dehidrojenasyon grafiği	65
Şekil 9.6. 1 ve 2 numaralı fotoğrafta parçalanmış katalizörler 3 ve 4 numaralı katalizörler ise erimiş katalizörler	66
Şekil 9.7. % 20 oranında aktif merkez içeren ve bağlayıcı olarak naftalin kullanılmış katalizörün dehidrojenasyon grafiği	67
Şekil 9.8. a) Epoksi reçine ve sertleştirici ile karıştırılmış b) Oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış c) Etüvden çıkmış hali.....	68
Şekil 9.9. Naftalin ve epoksi reçine ile sentezlenmiş katalizör	68

Şekil	Sayfa
Şekil 9.10. BWSA (stearik asit içerikli), BWN (naftalin içerikli), BWEN (naftalin ve epoksi reçine içerikli) katalizörlerinin dehidrojenasyon grafikleri	69
Şekil 9.11. 25, 30, 35, 40 ve 45 °C'de katalizör varlığında NaBH ₄ 'ten H ₂ üretme hacmi	70
Şekil 9.12. NaBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi	71
Şekil 9.13. 35°C'de $\ln(dC_A/dt)-\ln(C_A)$ grafiği.....	71
Şekil 9.14. NaBH ₄ dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

°C	Sıcaklık, Celcius
A	Arrhenius sabiti
Ea	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
k	Reaksiyon hız sabiti
ml	Mililitre
n	Reaksiyon mertebesi

Kısaltmalar

Açıklamalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller Analizi
CAS	Kimyasal Özetler Servisi
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
EIA	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bilgilendirme İdaresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrumu
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji; insana yönelik olan tüm faaliyetlerin ve üretim basamaklarının gerçekleşmesi için gerekli temel kaynak olarak tanımlanmasının yanı sıra, insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Bu gereksinim günümüze kadar son 100-150 yıllık bir periyoda bakıldığında kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kaynaklardan karşılanmıştır. 2007 yılında dünyada birincil enerji kaynağının % 86,4 oranında fosil yakıtlardan sağlandığı Energy Information Administration (EIA) tarafından ifade edilmiştir. Yapılan bir çalışmaya göre 1973 yılında dünyanın yıllık enerji tüketimi 6131 Terawattsaat/yıl olarak ölçülmüşken, bu tüketim değeri 2000’li yılların başlarına gelindiğinde 18368 Terawattsaat/yıl seviyesine yükselmiştir (Smil, 2000). 2019 yılına gelindiğinde ise 26942 Terawattsaat/yıl olarak kayda geçmiştir. Bu değer 2020’li yıllara geldiğimiz bu dönemde daha da artmış ve artacağı ön görülmektedir. Son yüzyılda insan popülasyonunun 4 kat arttığı göz önünde bulundurulursa, yıllık enerji tüketimindeki bu 4 kat artış hayli dikkat çekicidir. British Petroleum'un 2007 yılında sağladığı verilere göre halihazırda bulunmuş olan fosil yakıt rezervlerimizin 40 yıl içinde tükeneceği öngörülmektedir.

Gittikçe artan dünya nüfusu ve ihtiyaç çeşitliliği, enerjiye duyulan gereksinimde artışa neden olmaktadır. Günümüzde de kullandığımız kaynakların bir sonunun olması ve çevre açısından kirlilik gibi sakıncalarının ortaya çıkması sebebiyle yeni kaynakların araştırılması zaruri olmuştur. Sahip olduğumuz yaşam şartlarının sürülebilir olması için modern ve çevre dostu enerji üretim sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Güneş, dalga, rüzgâr ve jeotermal enerji gibi birçok çeşit alternatif enerji kaynağı üzerine çalışmalar sürdürülmektedir. Bu tür alternatif yakıtlar hem çevre dostu olmaları hem de fosil yakıtlar gibi doğaya zarar vermemeleri bakımından tercih edilmelidir. Ancak bu tür enerji kaynaklarının sağladıkları güç miktarlarının yanında süreklilikleri konusunda da çözülmesi gerekli olan belirsizlikler bulunmaktadır. Bütün bu olumsuzlukları gidermek, en azından hafifletebilmek için temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen karşımıza çıkmaktadır. Hidrojen, sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğuna bakılarak gelecek için çevre dostu bir enerji taşıyıcısı olarak kabul görmektedir. Hidrojen enerjisine “21. yüzyılın enerjisi” olarak bakılmasından dolayı hidrojen enerjisi üzerinde çalışmalar yoğun bir şekilde yürütülmektedir. Hidrojen elde etmek adına da göze çarpan en önemli bileşikler hidrürlerdir.

Bu kapsamda, çeşitli hidrür bileşiklerinden kimyasal yöntemlerle hidrojen eldesi adına çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar yoğun olarak sodyum bor hidrürden hidrojen eldesi üzerinedir. Sodyum bor hidrür taşınabilir proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri için uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmektedir (Liang ve ark., 2008).

Hidrojenin üretimi konusunda sorun yaşanmamasının aksine, depolanması ve üretildikten sonra kullanılacağı yere taşınması konusunda sorunlar olduğu bilinmektedir. Hali hazırda kullanılan sistemler arasında; basınçlı gaz halinde ve/veya çok düşük sıcaklıkta sıvı fazda tanklarda, aktif karbon üzerine adsorpsiyon yöntemiyle, karbon nano tüplerde ve metal hidrürler şeklinde depolama gibi listelenebilecek yöntemler mevcut olmasına karşı depolamayı fiziksel, kimyasal ve hibrit olmak üzere 3 ana başlıkta toplamak mümkündür. Gerek hidrojenin yapısı gerekse termodinamik zorunluluklar hidrojenin kimyasal yapılar içerisinde saklanmasını avantajlı kılmaktadır. Bu kimyasal bileşikler arasında metal bor hidrürler büyük öneme sahiptir. Metal bor hidrürler arasında en çok tercih edilen ise sodyum bor hidrürdür.

Sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon çalışmaları ve hidrojen üretiminin yanında reaksiyon hızının kontrolü için bir katalizöre ihtiyaç duyulduğu açıktır. Bu sebeple hidroliz çalışmaları için çok çeşitli katalizörler sentezlenmiş olup en yaygın olan katalizör destek maddeleri arasında; aktif karbon, γ -Al₂O₃, kil, silika, yüzey aktif maddeler, alümina, hidrojeller, zeolitler, polimerik malzemeler yer almaktadır. Literatürde daha önce hidroliz reaksiyonu için geliştirilmiş katalizörler arasında destek malzeme olarak denenmemiş olan MOF (MIL-101) bu çalışmada kullanılmak üzere sentezlenmiştir. MIL-101 (Cr), aktif karbon, γ -Al₂O₃ gibi katalizör sentezinde tercih edilen destek malzemelerinden daha geniş spesifik yüzey alanına (2504 m²g⁻¹) sahip olması nedeniyle seçilmiştir. Katalizörün aktif merkezi için kullanılabilecek en uygun malzeme arayışında ise geçiş metalleri göze çarpmaktadır. Geçiş metalleri arasında ise Co, Ni, ve Cu için literatürde potansiyellerinin yüksek oluşundan bahsedilmiştir. Bor hidrürlerin hidroliz reaksiyonunda Co için ayrı bir parantez açılarak Co ve B arasındaki etkileşim sayesinde saf Co metaliyle karşılaştırıldığında katalitik performansının arttığını ortaya konulmuştur (Patel & Miotello, 2015).

Bu çalışmada; öncelikle NaBH₄'ten hidrojen elde etmek amacıyla heterojen katalizör hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak dehidrojenasyon reaksiyonları için daha önceden kullanılmamış olan metal organik çerçeve (MOF), MIL-101 (Cr), Co ve Ni metal kaynakları

için ise CoF_2 ve NiF_2 beraber kullanılarak aktif merkez tercih edilmiştir. Katalizörler farklı oranlarda aktif merkez içerecek şekilde sentezlenip dehidrojenasyon reaksiyonunu gerçekleştirme adına deney düzeneği kurulmuş (ters büret yöntemi) maksimum hidrojen üretimi sağlayan katalizör seçilmiştir. Katalizör sentezlenirken kullanılmak üzere düşünülen bağlayıcı katalizör dayanımı adına olumsuz sonuç verirken başka bağlayıcı arayışına gidilmiş ve katalizör mukavemetini arttırmak üzere denemeler yapılmıştır. Sonuç olarak hidrojen üretimi açısından maksimum üretim eldesi sağlayan katalizör seçilmiş ve dehidrojenasyon değerleri kaydedilmiştir. Çalışma kapsamında, seçilen katalizör ile katalizörle sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon reaksiyonu farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilip kinetik inceleme yapılmıştır.

2. HİDROJEN

2.1. Hidrojenin Genel Özellikleri

Hidrojenin, Yunanca su yapan anlamı taşıyan “İdrogono” kelimesinden türediği bilinmektedir. Sembölü H'dir. Yalnızca 2 hidrojen atomunun birleşmesiyle oluşarak doğada H_2 olarak kararlı bulunan bir gazdır. Ayrıca ametal grubuna giren hidrojenin atom sayısı izotoplarının karışımlarını da göz önünde bulundurarak 1,008'dir. İzotopları ise; protonyum (kütlesi 1), döteryum (kütlesi 2), radyoaktif trityumdur (kütlesi 3). 2,016 g molekül ağırlığına sahip olmasıyla en hafif madde olma özelliğini taşır. Hidrojen periyodik tablonun ilk elementidir ve çekirdeğinde bir proton, orbitalinde de bir elektron bulundurarak en basit yapıda diatomik molekül formunda bulunur. Standart basınç altında ve standart sıcaklık koşullarında renksiz, tatsız, kokusuz, metalik olmayan ve oldukça yanıcı bir gazdır. Hidrojen, bilinen evren kütlesinin % 75'ini oluşturur ve evrende en çok bulunan element olmasının yanı sıra enerji verimliliği de oldukça yüksektir. Hidrojen, su, metan ya da kömür bileşiminde ağırlıkça % 2 ile % 6 oranında bulunur. Ayrıca havadan 14,4 kat daha hafiftir ve tamamen zehirsiz bir gaz olma özelliği taşıyan doğa dostu bir yakıt kaynağıdır (Koşar, 2021).

Hidrojenin yakıt olarak özellikleri ve genel fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Hidrojenin birim ağırlık başına karşılık gelen enerji yoğunluğu elektrokimyasal tepkimeyle oksijen yanması için hidrojenin üst ısı değeri 141,9 MJ/kg olmasına rağmen, birim hacim başına değerlendirildiğinde 11,89 MJ/m³ değeriyle diğer yakıtlara göre çok düşüktür. Hidrojenin hacim başına sahip olduğu enerji yoğunluğu 20 K değerindeki kriyojenik sıcaklıklarda atmosfer basıncında sıvılaştırılması ya da 340 ile 680 atm aralığında yüksek basınçlarda sıkıştırılması ile yükseltilebilir. Bu durumlarda bile hem kriyojenik sıvı hidrojenin hem de yüksek basınçlardaki gaz hidrojenin dizel ya da benzin gibi yakıtlara göre kıyaslandığında hacimsel olarak enerji yoğunluğu düşüktür. Bu sebeple hidrojenin bir yerden bir diğer yere taşınması ve depolanması oldukça zordur. Ayrıca, hidrojenin gözle görünmeyecek bir alevle tutuşup yanması güvenlik açısından özel önlemler gerektirmektedir (Hoşgün, 2018). Hidrojen evrende en çok bulunan element olması yanında çevreye de uyumludur ancak dünyamızda gaz halinde bulunmaz, diğer elementlerle bileşik yapıda bulunur. Yapısında hidrojen barındıran birleşikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Suyun % 11,2'sini oluşturur.
- Kömür ve ham petrolün içinde karbonla birleşmiş halde bulunur.
- Kil ve minerallerde genellikle oksijenle birleşmiş halde bulunur.
- Bitkisel ve hayvansal maddelerin içerisinde karbon, kükürt, azot ve oksijenle birleşik halde bulunur (Öztürk, 2010).

Çizelge 2.1. Hidrojen elementinin fiziksel özellikleri ve yakıt özellikleri (Demirbas, 2009)

<i>Özellik</i>	<i>Değer</i>
Enerji değeri	1 kg Hidrojen = 2,8 kg Petrol
Yoğunluğu	0,0838 kg/m ³
Kaynama noktası	20,41 K
Donma noktası	13,97 K
Yoğunluk (sıvı)	70,8 kg/m ³
Kritik noktada yoğunluk	31,4 kg/m ³
Kritik noktada sıcaklık	32,94 K
Kritik noktada basınç	12,84 bar
Özgül ısı (sabit basınçta)	14,89 kJ/kg.K
Difüzyon katsayısı	0,61 cm ² /s
Sudaki hidrojen oranı	% 11,2 (kütlece)
Havadaki patlama sınırları	% 4-75 (hacimsel)
Ateşleme sıcaklığı	585 K
Havadaki alev sıcaklığı	2318 K
Alev yayıcılığı	% 17-25
Havada stokiyometrik karışım	% 29,53
Stokiyometrik hava/yakıt	34,3/1 kg/kg
Alev hızı	2,75 cm/s
HHV ve LHV*	141,9 - 119,9
HHV ve LHV	11,89 - 10,05
Üst ısı değeri (kütlesele)	141,9 MJ/kg
Alt ısı değeri (kütlesele)	119,9 MJ/kg
Üst ısı değeri (hacimsel)	11,89 MJ/m ³
Alt ısı değeri (hacimsel)	10,05 MJ/m ³

2.2. Hidrojen Enerjisi

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından 1977 yılında hidrojen, ilk sistemli programla enerji kaynağı olarak görülmüş ve çalışmalarına başlanılmıştır. IEA, hidrojenin üretimi,

depolanması ve ürün olarak hidrojenin kullanılmasına yönelik teknolojilerin geliştirilmesi üzerine yönelmiştir (Elam ve ark., 2003). Hidrojen enerjisi sistemlerinden beklentiler Çizelge 2.2’de yıllara göre gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Hidrojen enerjisinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Marrero-Alfonso ve ark., 2007)

<i>Hedef</i>	<i>2007</i>	<i>2010</i>	<i>2015</i>
kWh/kg sistem (özgül enerji)	1,5	2,0	3,0
kWh/L sistem (enerji yoğunluğu)	1,2	1,5	2,7
kg H ₂ /kg sistem (enerji yoğunluğu)	0,045	0,06	0,09
kg H ₂ /L sistem (enerji yoğunluğu)	0,036	0,045	0,081

Küresel ısınmayla beraber çevre kirliliği gibi dünyanın karşı karşıya olduğu birçok problem dünya nüfusunun da giderek artmasıyla beraber hız kazanmıştır. Kirliliğe ve küresel ısınmaya ana sebep olarak dünya nüfusunun artmasıyla beraber karşılanmak zorunda olunan enerji ihtiyacı için kullanılan fosil yakıtlar gösterilebilir. Bu sebeple fosil yakıt kullanımının en aza indirilmesi hatta sonlandırılması gerekmektedir. Fosil yakıtların yerine çevreyi kirlilemeyecek temiz enerji kaynaklarına-yönelim gösterilmelidir (Momirlan & Veziroglu, 2005). Araştırmacılar fosil yakıtların yerine nükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroelektrik, jeotermal enerji, okyanus akımları, dalgalar ve gel-git hareketleri gibi enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Bu enerji kaynaklarının faydalanılabilir olması için aşağıdaki özellikleri sağlaması beklenir.

- Ulaşım için güvenilir olmalı,
- Diğer enerji formlarına kolayca dönüştürülebilmeli,
- Yüksek kullanım verimliliğine sahip olmalı,
- Kullanımı güvenli olmalı,
- Çevreye uygun olmalı,
- Ekonomik olmalıdır.

Hidrojen, bu kriterleri sağlayarak bir enerji sistemi için en uygun yakıt olarak öne çıkmaktadır. Çünkü hidrojen, diğer tüm alternatif enerjilerden elde edilmesi yanında bu enerjinin depolanmasını, taşınmasını hatta istenilen türden bir enerjiye çevrilmesine imkan sağlar (Veziroglu, 1999).

Hidrojen birincil enerji kaynağı değil, bir enerji taşıyıcısıdır. Enerji taşıyıcıları içerisindeki hidrojen; kolay ve güvenli yollarla taşınabilen, taşınırken de az seviyede enerji kaybı yaratan, her alanda kullanılabilen, tükenmeyen, temiz, kolaylıkla diğer enerjilere dönüşebilen, yapısında karbon bulundurmeyen, ekonomik ve hafif bir maddedir (Eral, 1998).

Hidrojen enerjisinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Hidrojen enerjisinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması

<i>Özellik</i>	<i>Hidrojen</i>	<i>Metan</i>	<i>Benzin</i>
Yoğunluk (kg/m ³)	0,0838	0,65	4,4
Hava içindeki difüzyon (cm ² /s)(normal basınç ve sıcaklıkta)	0,61	0,16	0,05
Sabit basınçtaki özgül ısısı (kJ/kg.K)(normal basınç ve sıcaklıkta)	14,89	2,22	1,2
Havada hacimsel ateşleme sınırı	4-75	5,3-15	1-7,6
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,02	0,29	0,24
Ateşleme sıcaklığı (°C)	585	540	228-471
Havada alev sıcaklığı (°C)	2045	1875	2197
Alev yayılması	17-25	25-33	34-43
Patlama enerjisi (gTNT/kJ) (maksimum teorik)	0,17	0,19	0,25

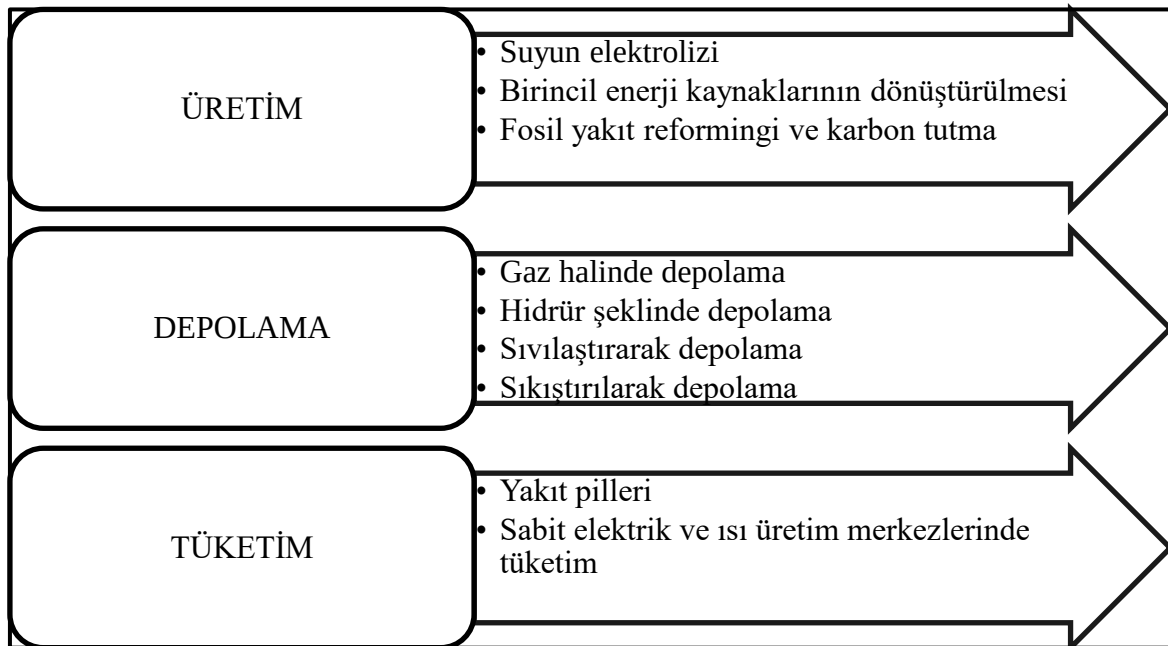
Hidrojen yeryüzünde çok miktarda bulunmaktadır. Tüm sanayi kollarında enerji sağlayıcı olarak kullanılabilme potansiyeli vardır. Sanayi sektörlerinin yanı sıra daha da önemlisi ve üstünlük sağlayan tarafı ise yakıt pilleri olarak söylenebilir. Yakılıp direkt olarak ya da yakıt piline enerji kaynağı olarak kullanılabilir (Ergül ve ark., 1997; Han ve ark., 2000; Yazaydin ve ark., 2003). Alternatif yakıtlar içerisinde enerji taşıyıcı özelliğiyle hidrojen enerjisi en

verimli ve en kullanışlı olanıdır. Hidrojen enerjisi teknolojisi; üretimi, taşınması, depolanması ve kullanımı olarak sınıflandırılabilir.

2.3. Hidrojen Üretimi

Hidrojen sentetik bir yakıttır ve üretim kaynakları oldukça çeşitlidir. Bu kaynaklar; su, hava, kömür ve doğalgaz olarak sıralanabilir. Ancak saydığımız bu üretim kaynakları doğada giderek azalmakta ve rezervlerinin sınırlı miktarda olduğu bilinmektedir. Uzun vadede düşünüldüğünde tükenmesi muhtemel olarak görülmektedir. Fosil yakıtların sayılan bu dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, hidrojen üretiminde geniş kaynaklara sahip olan malzemelere yönelmek daha avantajlı hale gelmektedir.

Hidrojen, dünyada direkt olarak kullanılabilir halde bulunmadığı için alternatif enerji kaynakları kullanılarak biyolojik ve kimyasal olarak iki farklı biçimde üretilebilir. Kimyasal yöntemler maliyeti yüksek olması sebebiyle çok tercih edilmez. Biyolojik yöntemler ise düşük maliyeti ve sürdürülebilir çevre dostu yöntemler olmasından kaynaklı daha çok tercih edilirler. Hidrojenin anahtar özelliği birincil enerji kaynağı olması değildir. Ancak, bir enerji taşıyıcısıdır ve elektrik enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir (Johnston ve ark., 2005).



Şekil 2.1. Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketimi basit şeması (Mat, 2003)

Hidrojen, yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürünün yalnızca su veya su buharı olması sebebiyle enerji taşıyıcısı olarak kullanımı oldukça uygundur. Hidrojeni ideal bir enerji taşıyıcısı yapan bir diğer özellik ise yüksek enerji içeriğine sahip olmasıdır (Wendler ve ark., 2010).

Hidrojen, fosil yakıtlar yardımıyla üretilmesinin yanında, güneş, jeotermal enerji, rüzgar enerjisi, dalga enerjisi veya biyokütle gibi birincil enerji kaynaklarından da üretilbilir. Genel olarak hidrojen üretim yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

1. Suyun elektrolizi
2. Fosil yakıtlardan üretim
3. Yüksek sıcaklıkta buhar elektrolizi ile üretim
4. Fotoelektrokimyasal su ayrışması ile üretim
5. Katalizör kullanımı yöntemi ile üretim
6. Biyofotokatalizör ile üretim
7. Anaerobik çürütme ile üretim
8. Termoliz ile üretim
9. Termokimyasal su ayrışması ile üretim
10. Gazlaştırma yöntemi ile üretim
11. Reformasyon ile üretim

Hidrojen üretimi için 2 temel yöntem aşağıda tanımlanmıştır.

Hidrojenin elektroliz yöntemiyle üretimi

Elektroliz, suyun doğru akımla hidrojen ve oksijeninden ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Hidrojen üretimi için en kolay yöntem olarak suyun elektrolizi yöntemi gösterilebilir. Bu yöntemde, bir elektroliz hücresi içerisinde iki elektrot ve akım ileten bir sıvı bulunmaktadır. İlkesi ise, elektrotlara akım bağlandığında iletken sıvının içerisinde akım pozitif elektrottan negatif elektrota doğru akacaktır. Akımın akması sonucunda ise; elektrolit içerisindeki su, anot tarafından çıkan oksijene ve katot tarafından çıkan hidrojene ayrılmış olur (Ültanır, 1997).

Hidrojenin fosil yakıtlardan üretimi

Sanayi alanında hidrojen gereksinimi çoğunlukla kömür, petrol türevleri ya da doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu fosil kaynaklar arasında da en yaygın kullanılanı doğal gazın katalitik buhar reformasyonu ve kömürün gazlaştırılması yöntemleridir. Sanayinin diğer alanlarında da hidrojen yan ürün olarak üretilmektedir (Soruşbay & Arslan, 1988; Ültanır, 1997).

2.4. Hidrojenin Taşınması

Hidrojen, günümüzde boru hatlarıyla taşınmanın yanı sıra tüp römorklar, kriyojenik tanklar veya silindirler kullanılarak da taşınmaktadır. Kısa mesafeye taşınacak hidrojen genellikle yüksek basınçlı silindirlerin içinde taşınır. 150-300 km mesafeye kadar olan yerlerde hidrojen tüp römorklarında taşınabilir. Ancak 1500 km'ye kadar olan daha uzak mesafeler için ise sıvı hidrojen tankı veya gaz hidrojen boru hatları daha yaygın kullanılır. Uzun mesafeye taşınması gereken hidrojeni de çoğunlukla süper yalıtılmış tanklarda kriyojenik sıvı halinde taşımak uygun olur. Kullanılacağı zaman ise hidrojen serbest hale getirilip ve kullanıma hazırlanmış olunur (Pudukudy ve ark., 2014).

Hidrojen, -253 °C'ye kadar soğutulmuş sıvı formda, gaz forma göre atmosferik basınçta 800 kat daha yoğundur. Bu nedenle kriyojenik tank kamyonları, sıkıştırılmış hidrojen gazı tüp römorkundan yaklaşık 10 kat daha fazla sıvı hidrojen taşıyabilmektedirler.

Taşıma ve dağıtma işlemi hidrojenin fosil veya fosil olmayan hammadde olup olmasına göre üretim proseslerine ve üretim yerine bağlı olarak değişmektedir. Günümüzde hidrojeni taşımak ve dağıtmak için kullanılan iki temel proses vardır. Bunlar; sıkıştırılmış hidrojen gazı ve sıvılaştırılmış hidrojen olarak taşıma ve dağıtmadır (Ural & Karaca, 2016).

2.5. Hidrojenin Depolama Yöntemleri

Hidrojen üretildikten sonra uygun araçlarla taşınan hidrojenin depolanması gerekmektedir. Günümüzde kullanılan yakıtlar içerisinde enerjisi en yüksek olanı hidrojendir. Ancak hidrojen çok hafif bir elementtir. Bu da hidrojenin depolamasını zorlaştırmaktadır. Normal şartlarda 22,4 litrelik bir hacimde 2 gramlık hidrojen gazı muhafaza edilebilir. Bu sebepten depolama işlemi için hidrojenin sıvılaştırılması ya da basınç altında hacminin küçültülmesi

gerekmektedir. Günümüzde yüksek miktarlarda hidrojen depolamak için uygun bir yöntem hala bulunamamıştır. Bu sebeple hidrojen depolama çalışmalarının önemi daha da artmıştır (Yang ve ark., 2010).

Hidrojen depolama teknolojilerini;

- Fiziksel,
- Kimyasal,
- Hibrit yöntemler olmak üzere üç ana kısma ayırmak mümkündür.

Hidrojenin depolama yöntemlerine göre enerji yoğunlukları farklılık göstermektedir. Farklı depolama şekillerine göre depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları Çizelge 2.4’ te verilmiştir. Görüldüğü üzere birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hibrit depolama yöntemi diğer yöntemlere oranla oldukça üstündür.

Çizelge 2.4. Hidrojen depolama teknolojilerin güncel durumları (Koşar, 2021)

<i>Depolama Türü</i>	<i>Depolama Şekli</i>	<i>Gravimetrik Kapasite (wt. %)</i>	<i>Volumetrik Kapasite (g/L)</i>
Fiziksel	Sıkıştırılmış (350 bar)	2,8 - 3,8	16 - 18
	Sıkıştırılmış (700 bar)	2,6 - 4,4	19 - 25
	Sıvı	4,8 - 6,8	31 - 39
Kimyasal	Kompleks hibrit	1,9 - 2,5	16 - 28
	Karbon (poroz)	2,9 - 3,1	13 - 15
	Kimyasal hibrit	2,6 - 3,5	22 - 29
Hibrit	Kriyojenik sıkıştırılmış	5,0 - 5,8	28 - 38
Hedef	2020	5,2	40
	Nihai	7	70

2.5.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri

Sıkıştırılmış gaz halinde depolama

Atmosferik basınç altında hidrojen gazının 1 gramının 11 litre hacim kaplaması, hidrojenin depolanması konusunda büyük zorluklar doğurmaktadır. Hidrojeni bu şartlarda depolayabilmek için çok büyük hacimlerin yanında çok büyük basınçlar kullanılmalıdır. Hidrojen, genellikle 50 litrelik silindirik tanklarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır. Bu basınç değeri bazı proseslerde 600-700 bara kadar çıkabilmektedir. Hidrojenin çok hafif olması nedeniyle hacimsel enerji yoğunluğu da oldukça düşüktür. Bunun dışında bir diğer dezavantaj ise yüksek basınca ihtiyaç duyulması sebebiyle depolama tanklarının oldukça ağır olması gerekliliğidir. Bu durumun hidrojenden alınacak verimi düşürmesinin yanında hidrojenin taşınmasını da olumsuz etkilemektedir (Koşar, 2021; Mat, 2003). Çelik tanklar kullanıldığında elde edilen gravimetrik yoğunluk yaklaşık % 1,5 ve hacimsel yoğunluk $10 - 12 \text{ kg/m}^3$ 'tür (Tarasov ve ark., 2007). Kompozit tanklar ile bu oranlar Çizelge 2.4'te belirtilen seviyelere çıkarılmaktadır.

Günümüzde otomotiv sektöründe benimsenebilen tek yöntem sıkıştırılmış gaz halinde hidrojen depolama yöntemidir. Benzinli ve dizel motorlu araçlarda menzil 500 km'dir. Hidrojen yakıtlı araçlarda da bu menzile ulaşabilmek için araç boyutuna da bağlı olarak hidrojen tankının içerisine 4 kg ile 7 kg aralığında hidrojen depolayabilmek gerekmektedir (Hamilton ve ark., 2009).

Sıkıştırma işlemi için harcanan enerjinin büyük boyutlara ulaşması bu yöntemin dezavantajıdır. Hidrojeni 35 MPa'da depolamak için hidrojenin % 12'si harcamak gerekmektedir. 70 MPa'lık tanklarda depolamak istenirse bu oran % 15'e kadar çıkmaktadır. Bu yöntemde daha fazla hidrojen depolayabilmenin yanında sıcaklık ve basıncı da güvenli seviyelerde tutmak gerektiğinden hidrojen tankını soğutma işlemleri yapılmalıdır. Soğutma işlemi de ekstra enerji harcayan bir süreçtir. Sıkıştırma işlemine soğutma işlemi de eklenince enerji sarfıyatı yükselmektedir. Bu sarfıyatlar ve harcanması gereken maliyetler göz önünde bulundurulduğunda hidrojen sıvılaştırmanın yanında hidrojen sıkıştırma daha pahalı bir yöntemdir (Demirocak, 2017; Zhou, 2005).

Sıvılaştırılmış halde depolama

Hidrojenin sıvılaştırılarak depo edilmesi uzun olduğu kadar zor bir süreçtir. Bu işlemler için gereken enerji hidrojenin sahip olduğu enerjinin 1/3'ü kadardır. Sıvılaştırma işleminin gerçekleşebilmesi için yüksek basınçlara gereksinim duyulur. Bu işlem için ayrıca soğutma sistemleri de gereklidir. Sıvı hidrojen 71 kg/m³ yoğunluğa sahiptir. Hidrojeni sıvı hale getirip depolayabilmek için -253°C' ye soğutmak gerekir.

Sıvılaştırılmış hidrojen, yüksek depolama yoğunluğu gereken uzay çalışmaları ve yüksek enerjili nükleer fizik uygulamaları gibi alanlarda daha çok tercih edilmektedir. Teknolojinin de gelişmesiyle, hidrojen yakıtıyla çalışan otomobillerde özel olarak tasarlanmış hidrojen tankları bulunmaktadır. Petrol yerine tercih edilen hidrojeni sıvılaştırarak depo etmek gerekmektedir. Hidrojen petrole göre daha fazla hacim kaplamaktadır (Shi ve ark., 2019). Bu da sıkıştırılmış hidrojen depolamada kullanılan karbon fiber takviyeli kompozit tank maliyetini ortadan kaldırır. Öte yandan, sıvılaştırma için gerekli enerji ve kaynama kayıpları bu depolama yönteminin dezavantajlarıdır. Sıvılaştırılmış hidrojenin depolama tankının basıncı, sıkıştırılmış hidrojenin depolanmasına göre kıyaslandığında çok daha düşük seviyededir (<1 MPa). Bu sebeple de göz önünde bulundurulduğunda sıvı depolama yöntemi gaz sıkıştırmaya göre daha güvenilir bir metottur (Demirocak, 2017).

Kriyojenik sıkıştırma ile hidrojen depolama (Cryo-compressed)

Bu depolama yönteminde hidrojen yüksek basınçlara ek -140°C ve daha düşük sıcaklıklar olan kriyojenik sıcaklıklarda depolanır. Bu yöntem diğer fiziksel depolama yöntemlerinin olumsuz özelliklerinin üstesinden gelir. Örneğin; sıkıştırılmış hidrojen depolama yönteminin eksik yanlarından biri de yüksek basınçlara çıkılması halinde bile hidrojenin düşük hacimsel ve gravimetrik yoğunluğa sahip olarak kalmasıdır (Aceves ve ark., 2010).

2.5.2. Kimyasal hidrojen depolama yöntemleri

Hidrojen kimyasal olarak depolanması adsorpsiyon, katılarda absorpsiyon ve kimyasal etkileşim yöntemleri ile gerçekleştirilebilir.

Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon yöntemi kimi kaynaklara göre karbon nano tüplerde depolama olarak söylenmektedir. Poroz malzemeler, zeolit gibi düzenli yapıya sahip malzemeler, aktif karbon gibi amorf yapıya sahip malzemeler, karbon nano malzemeler, metal organik adsorbentler bu yöntem için kullanılabilirler. Bu malzemelerin arasında özellikle poroz malzemelerin üzerinde çok yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi olarak, poroz malzemelerin yüksek gravimetrik depolama kapasiteleri, hızlı bir şekilde soğurma yetenekleri ve tersinirlik özellikleri gösterilebilir. Hidrojenin fiziksel adsorpsiyon ile depolanması yapısındaki zayıf van der Waals kuvvetlerine dayanır. Van der Waals kuvvetleri poroz malzeme yüzeyiyle etkileşir ve bu şekilde depolanma gerçekleşmiş olur. Yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve adsorpsiyon entalpisi bir gözenekli malzemenin hidrojen depolama kapasitesini belirleyen en önemli özellikler olarak gösterilebilir (Demirocak, 2017).

Katılarda absorpsiyon

Bu yöntemde granüler şekle sahip metallerin atomları arasında bulunan boşlukta hidrojen depolanır ve bu bağlamda birçok metal kullanılmaktadır. Metal hidrürlerin, nispeten düşük maliyete sahip olması, prosesinin kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi, işletme basıncının düşük seviyelerde de sağlanabilmesi ve geniş miktarlarda tersinir hidrojen desorpsiyonu gibi avantajları bulunmaktadır. Bir diğer avantajı olan yüksek hidrojen kapasiteleri ile DOE hedeflerini karşılayacak potansiyelinin olduğu düşünülmektedir. Bu da kompleks metal bor hidrürlere ($M(BH_4)_n$) olan ilgiyi artırmaktadır.

2.5.3. Hibrit hidrojen depolama yöntemleri

Kriyojenik adsorpsiyon

Hem fiziksel hem kimyasal bir yöntem olan kriyojenik adsorpsiyon yöntemi ile hidrojen depolamada hidrojen, poroz bir malzeme ile kriyojenik sıcaklıklarda ve yüksek basınç altında depolama ilkesine dayanır. Gözenekli malzemenin adsorpsiyon yeteneği o sistemin hidrojen depolama kapasitesiyle orantılıdır. Depolama kapasitesini artıran başka etkileyici faktörler ise, yüzey alanı, gözenek hacmi ve adsorpsiyon ısıdır (Frost ve ark., 2006).

3. METAL HİDRÜRLER

Alaşımlar ve belirli metaller hidrojenle metal hidrürleri oluşturarak uygun bir basınç ve sıcaklık koşulunda katı faz depolamayı sağlarlar. Katı fazda depolama güvenlik açısından gaz veya sıvı depolamaya kıyasla daha avantajlıdır. Sıvılaştırılmış ya da gaz halindeki hidrojene göre metal hidrürler daha çok miktarda hidrojen depolama yoğunluğuna sahiptirler (Sakintuna ve ark., 2007). Magnezyum hidrür $6,5 \text{ H atom/cm}^3$ hidrojen yoğunluğuna sahipken, hidrojen gazı $0,99 \text{ H atom/cm}^3$, sıvılaştırılmış hidrojen $4,2 \text{ H atom/cm}^3$ hidrojen yoğunluğuna sahiptir (DeLand, 1984). Araçlarda yakıt olarak kullanılmak üzere hidrojen düşünüldüğünde hacimsel olarak kaplayacağı yer büyük bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple de hacim başına karşılaştırma yapıldığında metal hidrürler daha kullanışlı olacaklardır. Özellikle magnezyum ve alaşımları, düşük maliyet ve yüksek hidrojen kapasiteleri ile araca monte hidrojen projesi için öne çıkmaktadır. Bu bağlamda magnezyum hidrür ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Grochala & Edwards, 2004). İntermetalikler, magnezyum metali ve magnezyum içeren bazı alaşımlar, yüksek sıcaklık hidrürleri grubunda yer almaktadırlar. Bu grubun özelliği, düşük sıcaklık hidrürlerine göre daha fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip olmalarıdır. Diğer sistemlere göre bir başka avantajı da ucuz olmalarıdır (Kantürk Figen, 2011). Dezavantajı olarak ise; yüksek sıcaklıklara çıkıldığında hidrojen deşarjı, hava ve oksijenle yüksek reaktivite göstermeleri ve yavaş desorpsiyon kinetiği gösterilebilir (Barkhordarian ve ark., 2004).

Hidrürlerin kullanımlarını kolaylaştırmak adına sıvı veya katı fazda olmaları gerekmektedir. Hidrojen üretimi için hacim önemli bir parametredir. Bu sebeple hidrürlerin katı fazda olmaları ve üretilen birim hidrojen başına düşük hacim kaplamaları tercih sebebi olmaktadır.

Hidrürlerin çevresel etkiler altındaki kararlılığı kullanım açısından dikkat edilmesi gereken bir başka konudur. Hidrürleri taşıırken ve depolarken istenilen fiziksel yapıda olması, yapısının bozulmaması, kütleli kayıplarının olmaması, higroskopik özelliğinin düşük seviyede olması hatta hiç olmaması önemli hususlardır.

Kompleks hidrürlerin sulu çözeltilerindeki reaksiyon sonucu yapılarındaki hidrojeni serbest bırakmaları sebebiyle one-pass olarak isimlendirilmişlerdir. Alanatlar ve bor hidrürler, yapılarındaki hidrojen miktarına ek düşük ağırlıkları bakımından kompleks hidrürler arasında dikkate değer bulunmaktadır. Ancak kompleks hidrürlerin hidrojen depolama

bakımından kullanımları termodinamik ve kinetik özellikleri sebebiyle sınırlanmıştır (DeLand, 1984).

Günümüzde, özellikle son yıllarda, yapısında alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler üzerine fazlaca çalışma yapılmıştır. Yapısında bor içeren kompleks hidrürlerin sıvı koşullarda kullanımı da bu malzemeleri ön plana çıkaran etken olarak gösterilebilir. Metal bor hidrür halinde hidrojen depolamada, yapıdaki kütlece % 18,5'a varan oranda hidrojeni açığa çıkarabilirken, hidroliz sürecinde sudan gelen hidrojenin de elde edilmesine istinaden bu oran % 37 seviyelerine çıkabilmektedir.

3.1. Metal Bor Hidrürler

Halihazırda gereken enerji talebimiz ağırlıklı olarak fosil yakıtlar kullanılarak karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıtların yakılması başta CO₂ ve SO₂ olmak üzere istenmeyen sera gazlarının kontrolsüz olarak salınımına neden olur. Sera gazlarının çevreye sürekli salınımı nedeniyle 2100'den önce küresel sıcaklığın yaklaşık ortalama olarak 1 ila 4 °C artacağı tahmin edilmektedir. Alternatif enerji kaynaklarının bulunmasına ve etkin kullanımına yönelik araştırma çalışmaları, yirmi yıldır hidrojenle ilgili araştırma faaliyetlerini hızlandırmıştır. Üretim, depolama, dağıtım, son kullanım ve maliyet kısımlarını da kapsayan hidrojen zincirinin tamamı pratik ve güvenli kullanımı konusunda hala giderilmesi gereken birçok olumsuzluğa sahiptir. Bunlar arasında güvenlik kaçınılmaz bir konudur, bu nedenle hidrojenin, özellikle bor bazlı hidrürlerle kimyasal olarak depolanması ön plana çıkmıştır. Hidrojenin 21. Yüzyılın enerji kaynağı olarak kabul edilmesini de göz önünde bulundurursak; metal bor hidrürler, enerji sorununu ve bunun istenmeyen sonucu olan küresel ısınmayı çözmek için hidrojen taşıyıcısı olarak umut verici bir aday olmuştur.

Hidrojenin yakıt hücresi olarak araçlarda kullanımı üzerine geçmişten günümüze süren birçok çalışma mevcuttur. Araçlarda yakıt olarak kullanılacak hidrojen depolama malzemelerinin özellikleri arasında; yüksek miktarda hidrojen yoğunluğu, uygun bir hidrojenasyon-dehidrojenasyon sıcaklığı, hızı, çevrim kararlılığı ve düşük maliyet gibi özelliklerine sahip olmak gösterilebilir. Bu özellikler göz önünde bulundurulduğunda metal bor hidrürler, (M(BH₄)_n) yüksek gravimetrik hidrojen yoğunluğuna sahip olmaları sebebiyle

hidrojen depolama için çok uygun adaylardır. Bazı metal bor hidrürlerin yapılarında sahip oldukları H_2 yoğunlukları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir (Li ve ark., 2011).

Periyodik tabloda aktinitler hariç bütün elemanlarının bor hidrürleri bulunurken, ticari önem taşıyanları alkali metallerin bor hidrürleridir. Pek çok kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinde hidrojen kaynağı olarak tercih edilen ve indirgen maddeler olarak adlandırılan bor hidrürler arasında en çok bilineni ve kullanılanı sodyum bor hidrürdür.

Çizelge 3.1. Bazı metal bor hidrürlerin ve ihtiva ettikleri H_2 yoğunlukları (Li ve ark., 2011)

$M (BH_4)_n$	Yoğunluk (g/mol)	H_2 Yoğunluğu (% ağırlık)	H_2 Yoğunluğu (kg/m ³)
NaBH ₄	37,83	10,7	114,5
KBH ₄	53,94	7,5	87,8
LiBH ₄	21,78	18,5	122,1
Ca(BH ₄) ₂	69,76	11,6	124,1
Mg(BH ₄) ₂	53,99	14,9	147,4
Be(BH ₄) ₂	38,70	20,8	146,0
Al(BH ₄) ₃	71,51	16,9	133,5
CsBH ₄	147,75	2,7	65,3
Mn(BH ₄) ₂	84,62	9,5	117,8
Zr(BH ₄) ₄	150,6	10,7	126,2
Hf(BH ₄) ₄	237,6	6,8	112,2
RbBH ₄	100,31	4,0	76,8

Çizelge 3.1’de de görüldüğü üzere, Be(BH₄)₂ hidrojen yoğunluğu (kg/m³) bakımından en yüksek değere sahip olarak göze çarparsa da, LiBH₄ diğer metal bor hidrürler arasında yüksek miktarda hidrojen depolayabilme yeteneğine sahiptir ve bu metal bor hidrürün katalitik dehidrojenasyonuna yönelik birçok çalışma mevcuttur (Çakanyıldırım & Gürü, 2008b). Bu avantajının yanında doğada cevher oluşturmaması sebebiyle nadir bulunur. Nadir bulunması da LiBH₄’ü pahalı bir ürün yapmaktadır. LiBH₄’ten sonra gelen en yüksek verime sahip metal bor hidrür çalışmamıza konu olan sodyum bor hidrürdür. NaBH₄’ün temiz ve doğa dostu bir yakıt olması avantajı da çalışma konusunda seçilmesinin bir diğer sebebi olarak

gösterilebilir. Deney planında kullanılan NaBH_4 , Çizelge 3.1’de görüldüğü ve Eş. 3.1’de hesaplandığı üzere katı halde ağırlıkça % 10,7 hidrojen içermektedir.

$$\frac{8g \text{ H}_2}{37,83 g \text{ NaBH}_4 + (2 \times 18)g \text{ H}_2\text{O}} \times 100 \quad (3.1)$$

Metal bor hidrürler, kolay taşınabilme, çevre dostu olma, farklı formlara çevrilip enerjiyi verimli olarak kullanabilme, yanıcı olmama gibi avantajları sebebiyle en kullanışlı hidrojen depolama malzemeleri olarak ilgi çekici bulunmaktadır.

Çizelge 3.1’de sıralanan bor hidrürler içerisinde özellikle Na, Mg, Ca ve Li bor hidrürleri hidrojen taşıyıcı özellikleri göz önünde bulundurulduğunda en çok tercih edilenlerdir. Tercih edilme sebeplerine bakıldığında bazı kriteri karşılamaları gelmektedir. Bu kriterleri sıralamak gerekirse;

- Reaksiyon ısısı,
- Depolanabilirliği,
- Standart şartlar altında yoğunluğu ve fazı,
- Geri kazanımı,
- Çevresel etkisi,
- Hidroliz reaksiyonlarının kontrol edilebilir olması,
- Hidrojen içeriğinin fazla olması gösterilebilir.

Birim hidrojen başına düşük seviyede hacim kaplayan hidrürler avantajlıdır. Bor hidrürler bu bağlamda hidrürlere bakılacak olursa tercih sebebi olmuşlardır.

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında kullanılacak hidrürlerin spesifik ya da molar tepkime ısılarının düşük olması önemli bir konudur. Hidroliz reaksiyonu sonucu yüksek ısıların çıkması reaksiyonun kontrol edilebilirliği açısından olumsuzluklar doğuracaktır. Açığa çıkması muhtemel ısılar reaksiyon kontrol edilebilirliği dışında kullanılan hidrürlerin yapısına da zarar verebilirler. Hidrojen üretme adına kullanılan bazı hidrürlerin hidroliz sonucu ısı değerleri Çizelge 3.2’de gösterildiği gibidir.

Çizelge 3.2. Belirli hidrürlerle ait hidroliz ısı değerleri (Kong ve ark., 2003)

<i>Hidrür</i>	<i>Birim kütle başına hidroliz ısı (kJ/kg)</i>
NaBH ₄	40,3
LiBH ₄	54,7
LiH	92,2
LiAlH ₄	8,6
MgH ₂	20,2
CaH ₂	34,6

Çizelge 3.2’de görüldüğü gibi bor hidrürlerle bakılarak sodyum bor hidrür birim kütle başına hidroliz ısısı açısından da diğerlerine göre daha avantajlıdır. Oda sıcaklığında bile sodyum bor hidrürün hidrojenini alabilmek ve geri kazanımını sağlayabilmek sodyum bor hidrürü tercih sebebi yapmaktadır.

3.1.1. Metal bor hidrürlerden hidrojen üretimi

Metal bor hidrürler elementel bordan, boroksitlerden ve bor türevi bileşiklerden üretilir. Ülkemiz bor rezervi açısından zengin bir ülkedir. Bor oksit de ülkemizde bol miktarda doğal olarak bulunmaktadır. Saf hidrojen elde edebilmenin en çevre dostu yöntemlerinden biri olarak metal bor hidrürlerin kullanılması gösterilebilir. Metal bor hidrürler sıkıştırma ya da sıvılaştırılma proseslerine ihtiyaç duyulmadan saf hidrojen temin edebilme yeteneğine sahip bileşikleridir. Alkali bor hidrür çözelti hazırlandıktan sonra metal katalizör varlığında bir odadan geçirmek suretiyle hidrojen üretimi sağlanabilir. Bu tepkime şu şekilde gerçekleşir:



Tepkime sonucu oluşan MBO₂ olarak gösterilmiş ürün suda çözülebilen metal metaboratlardır. Ürün olarak çıkan bu metaboratlar tekrar metal hidrür eldesi için tepkimeye katılabilir. Bilen ve Gürü’nün yaptığı bir çalışmada amaç, tuzların MgH₂ ile speks tipi yüksek enerjili öğütücüde öğütüldükten sonra uygun çözücü (etilen diamin) ile çözülerek saflaştırılıp metal bor hidrürlerin üretilmesi ve sonra da hidrojenin geri kazanılmasıdır (Bilen ve ark., 2013).

Termal bozunma ve katalitik desorpsiyon metal bor hidrürlerden hidrojen üretimi için iki alternatif yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Katalitik desorpsiyon, bor hidrürlerden hidrojen elde ederken daha çok tercih edilir. Buna sebep olarak termal bozunmada verim hesaplarken depolama ortamındaki kütlece hidrojenin yalnızca % 10'u olması gösterilir. Ayrıca termal bozunma yönteminin kullanımının yaygın olmamasının bir diğer sebebi de yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekliliğidir. Yüksek sıcaklıklara çıkılması hem maliyet açısından olumsuz bir parametre olurken hem de çıkılması gereken sıcaklıklar kullanılan malzemenin erime noktasından daha yüksek olabilir. Ancak olumsuz olarak gösterilen bu yüksek sıcaklık gerekliliğinin önüne geçmek adına yardımcı özel malzemeler kullanılabilir. Bu malzemeler, termal bozunma sıcaklığının 150 K kadar düşülmesini sağlayabilir. Termal bozunmada sıcaklık dezavantajının önüne geçilmesine karşı hidrojenin yalnızca %1'i kadarının elde edilebilir olması bu yöntemle ilginin azalmasına sebep olmuştur (Cho & Kwon, 2007; Pena-Alonso ve ark., 2007). Termal bozunmanın saydığımız bu dezavantajları yanında, metal bor hidrürlerden hidrojen üretimi için bir başka yöntem olan katalitik desorpsiyonun avantajı olarak ise bor hidrürün yapısındaki hidrojenin iki katı kadar hidrojen elde edilebilmesi gösterilebilir. Hidrojenin iki katı kadar elde edilmesinin sebebi ise suyun da hidrojeninin kullanılmasıdır (Çakanyıldırım & Gürü, 2009).

Katalitik reaksiyonlarla hidrojen gazı salınımı gerçekleştirebilmek, hidrojen enerjinin kullanılabilirliği için günümüzde ve gelecekte önemli bir konu olarak kabul edilmelidir. Hidrojen depolama maddelerinin kullanılabilir olarak görülebilmesi için bazı koşullar vardır. Bunlar; düşük molekül ağırlığına sahip olmak ve yaklaşık kütlece %9 hidrojen ağırlık seviyesine sahip olmaktır (Keaton ve ark., 2007).

Metal bor hidrürlerin dehidrojenasyon reaksiyonunda ortama aynı metalin metal hidroksiti ilave edilip alkali bir çözelti oluşturulur. Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda ortama NaOH eklenir. Elde edilen alkali çözelti, aniden gerçekleşecek hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek adınadır. Sodyum bor hidrür kullanılarak yapılan deneysel çalışmalarda ortama eklenecek NaOH derişiminin etkisinin, literatürde incelendiği görülmektedir. Ortama eklenecek metal hidroksit miktarı pH değerine göre ayarlanmalıdır. Hidrojen üretim hızı; düşük NaOH derişiminde yüksek olurken, ağırlıkça % 15 NaOH miktarına ulaştığında ise düşmektedir. Bu sebeple NaOH miktarı % 3-5'lik çözelti hazırlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Dehidrojenasyon reaksiyonlarında amaç pH değerini 12-14 aralığında tutabilmektir.

Dehidrojenasyon reaksiyonlarında hidrojen üretim hızını etkileyen bir diğer faktör ise çözeltinin (BH_4^-) derişimidir. BH_4^- 'ün dehidrojenasyon davranışlarını incelemek için Co ve Ni heterojen katalizörler kullanılmıştır (Kaufman & Sen, 1985). Eş. 1.3'te BH_4^- dehidrojenasyon reaksiyonu görölmektedir.



Literatüre bakıldığında katalizör yüzeyine adsorplanan türlerin reaksiyonu ve katalizör yüzeyine BH_4^- adsorpsiyonu iki önemli parametre olarak karşımıza çıkmaktadır. Metalik katalizörler, hidrojen üretmek amacıyla elektronlarını ortamdaki su moleküllerine transfer ederler (Liu & Li, 2009). Sodyum bor hidrürün dehidrojenason reaksiyonunda % 10,8 oranında hidrojen açığa çıktığı bilinmektedir. Burada açığa çıkan hidrojenin yarısı sudan gelmektedir.

Bor hidrür derişimini arttırmak enerji yoğunluğunu yükseltecektir. Ancak bununla beraber oluşan metaboratların ortamdaki yoğunluğunu da aynı şekilde artmış olacaktır. Sodyum bor hidrürün derişiminin hidrojen üretim kapasitesinin üzerindeki etkilerini araştırmak adına Liu ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada sonuçlar Çizelge 3.3'te göröldüğü gibidir (Liu & Li, 2009).

Çizelge 3.3. Başlangıç sodyum bor hidrür çözeltisine bağlı hidrojen üretim kapasiteleri

<i>Kütlece sodyum bor hidrür (%)</i>	<i>Kütlece hidrojen gazı üretim kapasitesi (%)</i>
0 – 12,3	0 – 2,6
12,3 – 25,9	2,6 – 5,5
25,9 – 34,4	5,5 – 7,3
34,4 – 51,2	7,3 – 10,8
51,2 - 100	10,8 - 0

4. HİDROJEN TAŞIYICISI SODYUM BOR HİDRÜR

4.1. Sodyum Bor Hidrürün Genel Özellikleri

NaBH_4 kimyasal formülüne ve 16940-66-2 CAS numarasına sahip bir hidrür olan sodyum bor hidrür sodyum tetrahidroborat olarak da adlandırılmaktadır. Genelde toz ya da granül halde bulunan ve beyaz renkli olan bir kimyasal maddedir. Sodyum bor hidrür, alkali metal bor hidrürler arasında en dengelisi olup aşırı nem çekici özelliğe sahip olması sebebiyle nemli havada çok yavaş reaksiyon vermektedir. Ancak kuru havada kararlı bir yapı sergilemektedir. Yapısındaki hidrojen suyla reaksiyona girdiğinde serbest kalmaktadır (Schlesinger & Brown, 1950). Sodyum bor hidrürün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sodyum bor hidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri (Bilici, 2004)

IUPAC adı	Sodyum tetraborat
Sistematik adı	Sodyum bor hidrür
Molekül ağırlığı	37,83 g/mol
Yoğunluk	1,03 g/cm ³
Teorik H ₂ içeriği	10,8 (kütlece %)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Erime sıcaklığı	400 °C
Bozunma sıcaklığı	315 °C
Oluşum entalpisi (25 °C)	-188,6 kJ/mol
Oluşum Gibbs enerjisi (25 °C)	-123,9 kJ/mol
Entropi	101,3 J/mol.K
Isı kapasitesi (25 °C)	86,8 J/mol.K
Yanma ısısı	7723 kcal/kg

Hidrojen depolama malzemesi arayışı doğrultusunda yapılan çalışmalar sodyum bor hidrürün yüksek miktarda H₂ içermesi sebebiyle kullanım potansiyeline sahip olmasını sağlamıştır. % 10,8 oranında hidrojen içeriğiyle diğer hidrojen depolayıcılara kıyasla daha üst sıralarda yer almaktadır (Amendola ve ark., 2000; Kim ve ark., 2004; Schlesinger ve ark., 1953). NaBH_4 ’ün hacimsel kapasitesi sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış hidrojenden daha

yüksekken, gravimetrik kapasitesi de diğer metal hidrürlerden daha yüksektir (Liu & Li, 2009).

Sodyum bor hidrürden hidrojen üretimi için uygulanan proste sodyum bor hidrürün çözeltisi hazırlanmaktadır. Normal şartlarda katı halde bulunan NaBH_4 , saf su ile çözölmektedir. Su sodyum bor hidrürün çözönlörlöğü için en çok tercih edilen çözöcüdür. Su kullanılmayan bir ortamda çözölmek istenilirse de en çok tercih edilen maddeler olan hidroksil ve amin grubu içeren polar bileşikler seçilebilir. Diğer çözöcülerin aksine, glikol eter içeren çözöcüler içeresindeki çözönlörlöğü sıcaklıkla düşmektedir.

Sodyum bor hidrürün bazı çözöcüler içeresindeki çözönlörlöğü Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sodyum bor hidrürün çeşitli çözöcülerdeki çözönlörlöğü (Yamamoto, 2003)

<i>Çözöcü</i>	<i>Çözöcü Kaynama Sıcaklığı (°C)</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Çözönlörlök (g/100 g çözöcü)</i>
Su	100	0	25
Su	100	25	55
Amonyak	-33,3	25	104
Toluen	111	25	Çözönmeyiz
Tetrahidrofuran	65	25	0,1
Dietil eter	36	25	Çözönmeyiz
Etanol	78,5	20	4
Metanol	37,7	25	16,4
Dimetil sülfoksit	189	25	5,8
Etilendiamin	118	75	22
n-Bütilamin	77,8	28	4,9

4.2. Sodyum Bor Hidrürün Kullanım Alanları

Türkiye’nin sahip olduğı bor madenlerinin çokluğu ve çeşitliliğinin ölke ekonomisine katkı sağlayacak şekilde değeriendirmek ve bunu dünya pazarına açmak gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan bor bileşikleri üretilmeli ve bu ürünler pazara sunulmalıdır. Bu amaçla

sodyum bor hidrürün kullanımı arttırılmalıdır. Sodyum bor hidrürün mevcut kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir:

- Özellikli arıtım kimyasalları,
- Kağıt endüstrilerinde selüloz ağartma,
- Metal yüzeylerin temizlenmesi,
- Fotoğrafçılık,
- Metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma,
- Atık sulardan ağır metalleri giderme,
- Hidrojen taşıma ve depolama,
- Endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak,
- Yakıt pilleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için bir hidrojen kaynağı olarak,
- Yakıt pilinde bir anot yakıtı olarak doğrudan kullanılabilir,
- Hidrojen depolayan bir ortam olarak da görev yapabilmektedir
- Sulu çözeltisi sodyum hidrosülfür elde etmek için kullanılır (Li ve ark., 2017).

4.3. Sodyum Bor Hidrür Üretim Prosesleri

İkinci Dünya Savaşı'nda uranyumun uçucu bileşiğini üretmek gayesiyle uranyum bor hidrür formunda ilk kez bor hidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk kez üretim yönteminde, ark prosesi sonucu elde edilen diborandan metal bor hidrürler üretilmiştir. Daha uygun ve kullanımı daha kolay yöntemler ilerleyen zamanlardaki çalışmalarda geliştirilmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (boraks), hidrojen ve metalik sodyum sodyum bor hidrürün klasik üretim prosesinde ana maddelerdir. 1 mol sodyum bor hidrür üretebilmek için 4 mol sodyuma ihtiyaç vardır. Sodyum bor hidrürün üretim prosesinde ana maliyeti oluşturan kısım, metalik sodyumun fiyatıdır. Amerika'da metalik sodyumun tamamı U.S. Geological Survey raporlarına göre sodyum bor hidrürün üretimi için kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür üretimi ile ilgili birçok yöntem bulunmakla birlikte, "Schlesinger Prosesi", Alman Bayer AG firması tarafından uygulanan yöntemler ve yüksek basınç yöntemi ile üretimi uygulama alanı bulmuş ve en çok bilinen yöntemler olarak kabul edilmektedirler (Amendola ve ark., 2003).

Schlesinger prosesi

Sodyum bor hidrür eldesi için tercih edilen bir prosestir. Bu prosesin ana hattını sodyum hidrit (NaH) ve trimetilborat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) arasındaki reaksiyon oluşturur. Sodyum bor hidrürün üretim prosesi işlenmemiş materyallerin de üretim adımları göz önünde bulundurulduğunda toplamda 7 adımdan ibarettir. Bu adımlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Metandan hidrojen elde etmek amacıyla buharın işlenmesi
2. Sodyum metali elde etmek adına sodyum klorürün elektrolizi
3. Borik asit elde etmek adına boraksın arıtılması
4. Borik asidin metanol yardımıyla trimetilborata dönüştürülmesi
5. Sodyum metaliyle hidrojenin sodyum hidrit eldesi amacıyla reaksiyonu
6. Sodyum bor hidrür elde etmek amacıyla sodyum hidrit ve trimetilboratın birleştirilmesi
7. Yan ürün olarak sodyum methoksitin metanole geri dönüştürülmesi (Thompson, 1981).

Schleinger prosesi maliyetli bir prosestir. Bu prosesin maliyetindeki olumsuzluğun büyük bir kısmı verimsiz ya da pahalı proseslerin ürünleri olan hammaddelerin kullanılmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple prosesin başından başlayarak son adımına kadar olan kısımda bütün adımların entegrasyonu sağlanarak sonuçtaki maliyet iyileştirilebilir. Bu prosesin kullanılması önündeki bir diğer engel de enerji sarfiyatı ve bunun sebep olduğu maliyettir. Bu maliyet, sodyum metal üretimindeki elektrik enerjisinin % 50'sinden fazlasının ısı olarak kaybedilmesidir. Sodyum prosesinin iyileştirilmesi bu enerji sarfiyatını ve maliyeti olumlu etkileyecektir. Sodyum bor hidritin elementlerinden üretilmesi bor hidrit üretimi adımı olduğu gibi ekzotermik bazı ilave enerji kayıplarına neden olur. Bu verimsizlikler eğer temelini oluşturan kimya değiştirilemezse ortadan kaldırılamaz. Ancak sodyum üretimi adımıdaki enerji kaybıyla kıyaslandığında küçük bir pay olarak kabul edilebilir (Wu ve ark., 2004).

Bayer prosesi

Ticari ölçekte sodyum bor hidrür eldesi için kullanılan ikinci prosestir. Bayer Corp. şirketin sodyum bor hidrür ihtiyacını karşılamak adına bu prosesi bir kez uygulamıştır. Ancak sodyum bor hidriti dışarıya satmamaktadır. Bayer prosesinde; boraks, metalik sodyum ve hidrojeni silis birleştirilerek sodyum bor hidrür üretimi gerçekleştirilmektedir.



Eş.1.4'te, reaksiyon 700 °C civarında gerçekleşir. Boraks, 740 °C civarında erir ve sodyum metali, reaksiyon sıcaklığında sıvıdır, bu yüzden reaksiyonun sıvı fazda gerçekleştiği muhtemeldir. Bu sentezin çalışması oldukça şaşırtıcıdır çünkü, sodyum bor hidrürün seri bozunma sıcaklığı 500 °C'nin üzerinde gerçekleşmesine karşın, bozunma sıcaklığı literatürde 400 °C olarak belirtilir. Reaksiyon perspektifi açısından düşünüldüğünde bu çekici bir prosestir. Eğer sodyumun fiyatı yeteri kadar düşürülebilirse, proses için gerekli diğer tüm hammaddeler ucuz malzemeler olduğundan bor hidrürün çok ucuzca üretilbileceği açıktır.

Her ne kadar büyük miktarda üretimdeyse de Bayer Prosesinin kullanımında eksiklikler vardır. İlk noksanlık proseste çok da istenilmeyen bir mineral olan sodyum silikat birikmesidir. Eğer bor hidrit, nakliye şirketlerinin ihtiyaç duyduğu miktarlarda üretilbilirse, sodyum silikatın elden çıkarılması ciddi olarak göz önünde bulundurulmalıdır. Bu durumdan daha da önemlisi, sodyum bor hidritin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışması durumunda Bayer reaksiyonu patlama riskleri ortaya çıkarabilir. Sonuç olarak bu proses hammaddelerin bir reaktöre konulduğu ve ürün olarak işlendiği daha sonrasında parçalar halinde satıldığı bir batch-wise modda çalışır. Daha çok tercih edilen ise hammaddelerin bir reaktöre devamlı olarak beslendiği ve ürünlerin devamlı olarak reaktörden alındığı sürekli bir akıştır. Sürekli akış proseslerindeki yüksek ürün oranları, nihai ürün maliyetinin düşük seviyelere çekilmesinde önemli bir etkidir (Wu ve ark., 2004). Maliyeti düşürmek adına yapılan bir başka hamle ise; yüksek maliyete sebep olan sodyum metali yerine görece daha ucuz olan magnezyum indirgen metalini kullanmaktır. Bu çalışmayı Japonya'daki Toyota firması ve bir araştırma grubu yürütmektedir.

Yüksek basınç yöntemi ile NaBH₄ üretimi

Kantürk ve arkadaşlarının 2007'de yaptıkları bir çalışmada borosilikat camının yaklaşık 22 atm'lik bir yüksek basınç altında 400-500 °C sıcaklığında sodyum metaliyle reaksiyonu sonucu sodyum bor hidrür üretilbileceğini ortaya koymuşlardır (Kantürk & Pişkin, 2007).

Bu yöntem Bayer prosesine benzemekle beraber üretimin gerçekleştiği basınç yönünden Bayer prosesinden ayrılmaktadır.

Sodyum bor hidrür üretimi için bu yöntemde kullanılacak olan borosilikat camı standart üretim prosesinde üretilmiştir. Boraks, kuvars ile beraber 1300 °C sıcaklıkla 30 dakika karıştırılmanın ardından muamele edilmiştir. 1300 °C sıcaklıktan çıkmış eriyik akışkan malzeme suyun içine dökülüp şok soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Şok etkisi malzemede yüksek kırılma ve ince taneli cam yapısını almasına sebep olmuştur. İstenilen yapı bu şekilde elde edilmiştir. Şok etkisi yerine daha yavaş bir soğutma işlemi gerçekleştirilseydi, cam amorf yapıya bürüneceğinden öğütme işleminde zorluklarla karşılaşılacaktı.

Borosilikat cam ve sodyum metali, su soğutmalı otoklav içerisinde 22 atm hidrojen basıncında 450-550 °C sıcaklığa 70 dakika boyunca tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonucu sodyum bor hidrür ve Na_2SiO_3 üretilmiş olup ürünleri izopropil yardımıyla ekstraksiyon işlemine sokulmuştur. Bu işlemten sonra sodyum bor hidrür filtrasyon işlemi ile ayrılmıştır.

Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Kolaylıkla uygulanabilir ve basit bir yöntem olması,
- Elde edilen son ürünün % 97'sinin sodyum bor hidrür olması,
- Reaksiyon süresinin kısa olması

4.4. Bor Esaslı Hidrojen Depolama (NaBH_4)

Bor mineralinin enerji hammaddesi olarak kullanılabilir olması hakkında 1900'lü yılların ikinci çeyreğinden günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bor mineralinin en yaygın kullanıldığı ve çalışmalara konu olduğu alanlar şu şekilde sıralanabilir:

- Doğrudan enerji hammaddesi olarak kullanımı
- Füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanımı
- Hidrojen taşıyıcısı olarak kullanımı

Bor mineralleri, yakıt pillerinde kullanılabilirliğiyle ön plana çıkmıştır (Kalafatoğlu & Örs, 2003).

2001 yılında yaptığı çalışmalarda Cowan, borun hidrojenden daha iyi bir enerji taşıyıcısı olduğunu söylemiştir. Bor mineralinin bütün yönlerini diğer alternatif enerji yakıt sistemleri

ile karşılaştırmıştır. Benzin, hidrojen, magnezyum, alüminyum gibi alternatif yakıt sistemlerinden daha üstün özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bor kullanarak çalışan yakıt hücrelerinde sistemde esas olarak bir yakma hücresi, piston kolu, yakıt besleme ünitesi, saf hidrojen üretme, besleme filtreleri ve yakma sonucu açığa çıkan atık oluşturur. Benzinle çalışan bir motordan farklı olduğu gibi, bor ve hidrojenden oluşan yakıt sistemlerinden de farklıdır (Cowan, 2001).

Bor ve bor hidratlar, yanma sıcaklığı en fazla olan maddeler arasında gösterilebilir. Bu sebeple de uzay ve hava araçlarında yakıt olarak düşünülebilmektedirler. ABD ordusu tarafından tasarlanıp yapılan, Zip ve Hermes olarak adlandırılan bir teknoloji projesiyle savunma ya da saldırı silahları bor ve hidratlardan yapılmış ileri teknoloji ürünleridir. Zip projesi kapsamında üretilmiş olan U-2, SR-71 Blackbird, F-22, F-117 Stealth Fighter, B-52 savaş uçakları yüksek teknolojiyle üretilmiştir. Bu savaş uçakları için geliştirilmiş olan yakıtlar, pentaboran ve etilboran olarak adlandırılan bor katkılı yakıtlardır. Bu yakıtların kullanılması uçakların hem hızlarını hem de uçuş mesafelerini artırmıştır. Bor ve borlu yakıtlar üzerine yürütülen araştırmalar ve çalışmalar Amerika Birleşik Devletleri ile sınırlı kalmamıştır. Aynı zamanda Avrupa Uzay Ajansı'nda da çalışmalar yürütülmektedir. Ajans aynı zamanda geliştirmiş olduğu 3 farklı tip borlu yakıtın patentini de almıştır (TMMOB, 2003; Yenmez, 2009).

Yakıt elde etmek için kullanılan yöntemde sodyum hidrürün su ile karıştırılması sonucu elde edilen sıvıya yakıt denir.

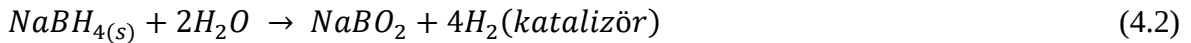
Hidrojenin gaz halini üretmek için günümüze kadar birçok proses üzerinde çalışılmıştır ve çalışmaya devam edilmektedir. Yakıt pilleri ya da enerji dönüşüm sistemleri bu proseslere örnek olarak gösterilebilir. Bu prosesler için hidrürler ve bor hidrürler sıklıkla kullanılmaktadır. Bor hidrürler içerisinde göze en çok çarpanı ise sodyum bor hidrürdür (Ortega ve ark., 2003).

Sodyum bor hidrür aşağıda maddelenmiş avantajlarıyla diğer depolama malzemeleri arasında daha çok tercih edilmektedir;

- Hidroliz tepkimesi sonucu yan ürün olarak açığa çıkan sodyum metaboratın çevreye zarar vermemesi, yanıcı olmaması,

- Metaboratın geri kazanılabilir olması,
- Metaboratın geri kazanımının basit ve ekonomik olması,
- Tepkimenin düşük sıcaklıklarda bile gerçekleşebilir olması,
- Uygun katalizörlerle tepkimenin kolaylıkla kontrol edilebilmesi,
- Katalizörün sürekli kullanılabilir olması,
- Elde edilen hidrojenin yarısının sudan yarısının da sodyum bor hidrürden gelmesi,
- Reaksiyon gerçekleştikten sonra ortamdaki sodyum bor tuzlarının kolay bir prosesle yeniden sodyum bor hidrürün üretiminde kullanılabilir olması,
- Sodyum bor hidrürün ağırlık/enerji oranı benzine yakındır ancak sodyum bor hidrürün temiz bir enerji kaynağı olması onu bir adım öteye taşımaktadır.

Çözelti halinde sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre;



hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. Reaksiyon uygun bir katalizör kullanımı halinde gerçekleşmektedir (Co, Ni, Pt-TiO₂, Pt-CoO, Pt-LiCoO₂ gibi metal oksit katalizörleri kullanılabilir). Amendola ve arkadaşlarının çalışmasına göre, bu reaksiyonunun gerçekleşmesinde solusyonun pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, solusyonun nispeten asidik olması durumunda reaksiyonun çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik solusyonlarda gaz çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir (Amendola ve ark., 2000). Verilen reaksiyon ekzotermiktir. Bunun sonucu ise sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır.

NaBH₄'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak gerekse hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla solusyona bazikleştirici (NaBH₄ için NaOH) kimyasal ilavesi gereklidir. Amendola ve diğerlerine göre H₂O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça % 4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak sağlamaktadır. Burada oluşan bir sınırlayıcı, reaksiyon sırasında oluşan sodyum metaboratın çökmesidir. Çökme durumunda NaBO₂, katalizör aktif yüzeyini kapatabilmekte ve bu da reaksiyonda kontrolün yitirilmesine neden olmaktadır (Amendola ve ark., 2003).

Depolanan hidrojeni oda sıcaklığında bile geri kazanabilmek ve bunu uygun bir katalizör varlığında gerçekleştirebilmek sodyum bor hidrürle hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğüdür. Sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon çalışmaları ve araştırmaları göz önünde bulundurulduğunda; öncelikle sodyum bor hidrürün üretimi daha sonrasında da uygun katalizör sentezlenebilmesi ve bunların sonucunda da reaksiyon sonucu oluşan metaboratın geri kazanımı en önemli konulardır.

Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum bor hidrür çokça tercih edilmektedir. Bu kullanımın avantajları ise aşağıdaki gibi maddelenebilir:

- Hidroliz reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir.
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmakta ve ekzotermik olması nedeniyle hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim duyulmamaktadır.
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Tepkime ürünleri çevreye zararsızdır. Yan ürün olarak su buharı ve NaBO_2 oluşmaktadır.
- NaBO_2 , yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir.
- NaBH_4 çözeltisi yanıcı değildir.
- NaBH_4 çözeltisi açık havada bile bozunmadan aylarca bekleyebilir.
- Geri dönüşümü nispeten basit, ekonomik ve tercihen ayrıştırma gerektirmeyen yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

Sodyum bor hidrürün kullanımına ilişkin dezavantajlar ise şu şekildedir:

- Sistemin en büyük dezavantajı açığa çıkan NaBO_2 'nin başka bir ortamda NaBH_4 'e geri dönüştürülmesi gerekliliğidir. Bunun için de ek bir kaynak kullanımına ihtiyaç vardır.
- NaBO_2 ve NaBH_4 düşük çözünürlükleri ve aşırı su kullanımı enerji yoğunluğunu düşürmektedir.

4.5. Sodyum Bor Hidrürlü Yakıt Pilleri

Sodyum bor hidrürün kütlece % 44'lük çözeltisi hazırlanırsa bu çözeltinin 1 litresinden 5,11 kW/h enerji elde edilebilir. Bu enerji değeri bir litrelik benzin çözeltisinden elde edilebilecek miktarın % 56'sı kadardır. Ancak hali hazırda kullanılan yakıt tankları için gelinen durum

sodyum bor hidrür için de aynıdır. Bu durumun sebebi olarak yakıt pilinin elektrik motorundaki enerji dönüşümündeki verimin içten yanmalı motorlara oranla 2,5 ile 3 kat fazla olması gösterilebilir.

Günümüzde araçlarda yakıt olarak hidrojen enerjisinin kullanılması 20 milyon ton bor ihtiyacı demektir. Sodyum bor hidrürün geri dönüşüm ve tekrardan kullanılabilirliği düşünüldüğünde gerekli olduğu ön görülen bu değer 20 milyon tondan daha fazla olacaktır. “Hydrogen on Demand” sistemi referans gösterilerek yazılan bir raporda; % 30 oranında sodyum bor hidrür içeren sıvı bir çözelti hazırlandığında katalizör eşliğinde reaksiyon koşulları sağlandığında, ürün olarak hidrojen ve sodyum borat üretilmiş ve hidrojen enerjisi elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan atığın ise çevreye zarar vermeyen, kirlilik oluşturmeyen beyaz bir sıvı olduğu raporlanmıştır. Ayrıca bu tepkime sonucu litre başına 63 gram hidrojen üretilmiştir. Bu oranın sıvılaştırılmış hidrojenle rekabet edecek durumda olduğu ortaya konulmuştur (Öztürk & Saygın, 2017).

5. KATALİZÖRLER

Katalizör, tepkimenin stokiyometrisine bakıldığında gerekli görülmemesine karşın, tepkime hızını değiştirebilen maddeler olarak tanımlanabilir. Katalizör, istenilen bir ürünü verecek şekilde tepkimenin hızını arttırıp azaltacak şekilde yönlendirir. Ayrıca istenmeyen yan tepkimeleri engelleyerek tepkimeyi etkileyebilme özelliğine de sahiptir.

Bir başka tanım olarak katalizör, kimyasal bir reaksiyonu başlatıp reaksiyon hızına etki eden ve reaksiyon sonunda harcanmadan kalan madde olarak tanımlanabilir. Bir reaksiyonda katalizör, bir ya da daha çok reaktanla kimyasal bağ kurup gerçekleşen reaksiyonun dönüşümünü etkiler. Ancak reaksiyonun dengesine kayda değer bir etki yapmamaktadır (Gates, 1991).

Katalizörler, üretimde verimliliği artırıp sistemin tasarruflu çalışmasını sağlayabilmekte ve kimya sanayisinde oldukça yaygın alanlarda kullanılmaktadırlar. Endüstride birçok sentez ve neredeyse bütün biyolojik reaksiyonlar katalizöre gereksinim duymaktadır. Katalizörler, hammaddenin korunmasını sağlayarak hammadde ihtiyacını azaltmakla beraber safsızlıkları da azaltarak yüksek seçicilikle verimi yükseltir. Bir katalizörün etkili sayılması için aktivitesinin, seçicilik özelliğinin ve kullanım süresinin gerçekleşecek kimyasal reaksiyona uygun olması gerekmektedir.

İdeal bir katalizör teoride tükenmez olarak kabul edilse de pratikte bu bilgi doğru değildir. Reaksiyonlar gerçekleşirken, katalizörler de birtakım kimyasal değişime uğramaktadırlar. Bu da katalizörün katalitik aktivitesinde olumsuz etkilere sebep olur. Katalizörlerin kullanılabilirliklerine göre katalizör ya çeşitli kimyasallarla temizlenmeli ya da değiştirilmelidir.

Katalizörleri genel olarak homojen katalizörler ve heterojen katalizörler olmak üzere ikiye ayırabiliriz (Saçak, 2011).

5.1. Homojen Katalizörler

Katalizörler ve reaktifler aynı fazda yer aldığı tepkimelere homojen katalitik tepkimeler ve bu katalizörlere homojen katalizörler denir. Homojen katalizörler asidik veya bazik

olabilirler. Ürünün katalizörden ayrılması özelliği sebebiyle homojen katalizörler sınırlı bir endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Balıkçı, 2007; Hoşgün, 2018)

5.2. Heterojen Katalizörler

Heterojen katalizörler, yüzeylerinde katalitik özellik barındıran aktif uçlara sahiptirler ve bu uçlar sayesinde reaksiyona gireceği maddelere yüzeyden temas ederek aktivite göstermektedirler. Katı heterojen katalizörlerin gözenekli yüzey yapıları sayesinde dayanıklılık göstermektedirler (Christoffel & Paál, 1989).

Heterojen katalizörler bor hidrür dehidrojenasyon reaksiyonunu kontrol etmek için çok sık kullanılan bir metottur. Literatürde de bor hidrürlerden hidrojen eldesinde üretim hızını heterojen katalizörler yardımıyla kontrol edildiği raporlanmıştır (Kaufman & Sen, 1985).

Daha önce de belirtildiği gibi reaksiyon uygun bir katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Katalitik aktiviteyi hızlandırıcı özellik gösteren katalizörlerde aranan bazı özellikler; yüksek yüzey alanına sahip olması, reaksiyon şartlarından etkilenmemesi ve tekrarlanabilirliğinin olması olarak sıralanabilir. Ancak bu katalizörün heterojen olmasının homojen olmasına karşı belirli avantajları vardır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Katalizörün daha uzun süre etkinlik göstermesi,
- Hidroliz tepkimesinde yan ürün olarak oluşan sodyum metaborat çözeltisinden katalizörün kolayca ayrılabilmesi,
- Hidroliz tepkimesi sürecinde, sodyum metaboratın dışında, diğer yan ürünlerin, özellikle de üretilen hidrojeni kirletebilecek gazların oluşmamasıdır.

Metal aktif merkezli çeşitli katalizörlerin kullanıldığı dehidrojenasyon çalışmaları 7. bölüm olan literatür araştırmaları kısmında verilmiştir.

5.3. Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Kullanılan Katalizörler

Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan sodyum metaborat iyonları ortamın bazikliğini yükseltmektedir. Bu sebeple hidroliz reaksiyonu zamanla yavaşlamaktadır. Hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak amaçlı belirli asitler kullanılır.

Sodyum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak maksatlı metal tuzlar tercih edilmektedir. Literatürde NaBH_4 hidroliz reaksiyonu için çok çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler arasında en çok kullanılanları ise; nikel, kobalt, platin, rutenyum olarak sıralanabilir (Hoşgün, 2018).

Reaksiyon hızını arttırıcı özellik gösteren katalizörlerde aranan özellikler şunlardır:

- Yüksek yüzey alanına sahip olması,
- Tepkime şartlarından etkilenmemesi,
- Tekrarlanabilir olmasıdır.

Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyon reaksiyonunda geçiş metalleri sıklıkla tercih edilmektedir. Kullanılan geçiş metalleri, genellikle aynı metalin tuzlarından elde edilmektedir. Bu tuzların suda çözünebilen nitratl ve klorlu bileşikleri kullanılmaktadır. Suda çözünebilir olması dehidrojenasyon tepkimesi için gerekli olan alkali çözeltiyi hazırlamada da önem arz etmektedir. CoCl_2 , CoF_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , NiF_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 , PdCl_2 sıklıkla kullanılan metal tuzlarıdır (Baydaroglu ve ark., 2014).

5.4. Metal Organik Çerçeveler

Metal organik çerçeveler (MOF) endüstride uygulama alanları olan organik ve inorganik gözenekli malzemelerdir (Lin ve ark., 2012). Üzerinde özellikle son 20 yıldır çok çalışılan ve uygulama alanlarının çeşitliliği sebebiyle araştırmacılar tarafından oldukça tercih edilen bir malzeme çeşididir (Zhao ve ark., 2004). Kimyasal endüstride hızlıca büyümelerinin sebebi olarak;

1. Yüksek gözenekli yapıya sahip olmaları,
2. Yüksek yüzey alanına sahip olmaları,
3. Ayarlanabilir gözenek boyutları,
4. Metal ve fonksiyonel gruplardaki çeşitliliği,
5. Kataliz için yüksek hidrotermal kimyasal kararlılık göstermeleri sıralanabilir.

Metal organik çerçeveler (MOF), yukarıda sıralanan özellikleri de göz önünde bulundurulduğunda heterojen katalizör hazırlama işlemleri sırasında destek malzemeleri olarak potansiyel adaylardır.

6. BOR

6.1. Bor Elementi İçin Genel Bilgiler

Bor elementi, tabiatta B^{10} ve B^{11} olarak isimlendirilen iki farklı kararlı izotop olarak bulunmaktadır. B^{10} izotopunun tabiatta bulunma oranı % 19,1-20,3 aralığındayken B^{11} izotopunun bulunma oranı % 79,7-80,9 civarındadır.

Yarı iletken özellikte bir element olan Bor, oldukça çok çeşitte bileşik oluşturma kabiliyeti ve nötronları absorbe etmesi özelliği sayesinde sanayinin elzem hammaddeleri arasında büyük bir öneme sahiptir.

Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Bor elementinin fiziksel özellikleri

<i>Fiziksel özellikler</i>	<i>Değeri</i>
Atom kütlesi	10,811 (g/mol)
Kaynama noktası	3 727 (°C)
Termal genleşme katsayısı	8,3 $\mu\text{m}/(\text{m.K})$, (0 °C’ de)
Elektriksel iletkenlik	1,0 E-12 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Isıl iletkenlik	0,274 W/cm.K
Yoğunluğu	2,34 g/cm ³ , (25 °C’ de)
Görünüşü	Sarı-Kahverengi ametal kristal
Elastik modülü	Kütle: 320/GPa
Atomizasyon entalpisi	573,2 kJ/mol, (25 °C’ de)
Füzyon entalpisi	22,18 kJ/mol
Buharlaşma entalpisi	480 kJ/mol
Sertliği	Mohs: 9,3 Vickers: 49 000 MN.m ⁻²
Buharlaşma ısısı	489,7 kJ/mol
Ergime noktası	2075 °C
Molar hacmi	4,68 cm ³ /mol
Fiziksel durumu	Katı, (20 °C ve 1 atm’ de)
Spesifik ısısı	1,02 J/g.K
Buhar basıncı	0,348 Pa (300 °C’ de)

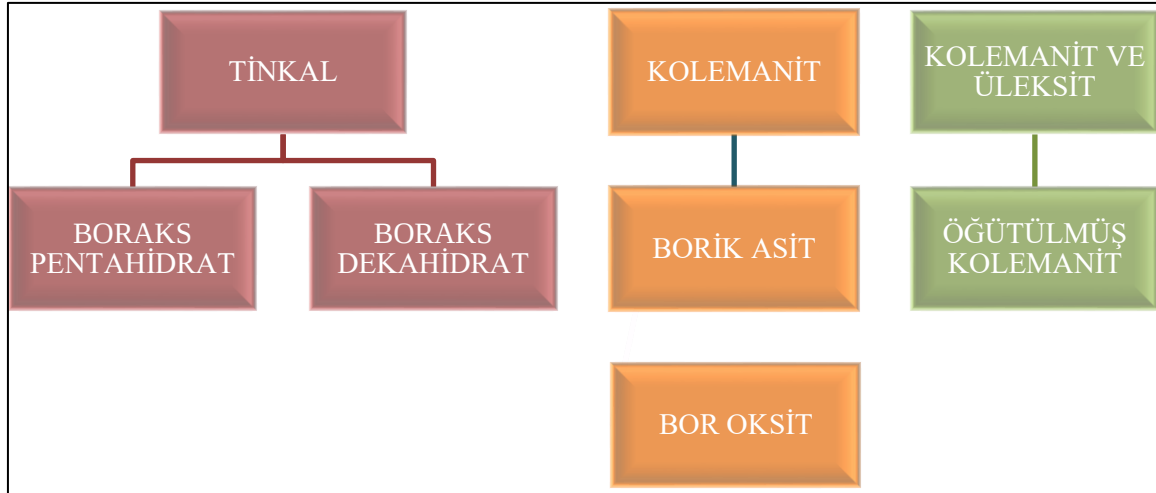
Yapılarında çeşitli oranlarda bor oksit (B_2O_3) bulunduran doğal bileşiklere bor mineralleri denmektedir ve tabiatta 230'un üzerinde bor minerali mevcuttur. Kolemanit, kernit, tinkal ve üleksit mineralleri ticari bakımdan en yaygın olanlardır. Türkiye'de ise kalsiyum içerikli kolemanit, sodyum içerikli tinkal ve sodyum ile kalsiyum içerikli üleksit yaygın bir şekilde bulunan bor mineralleridir. Çizelge 6.2'de bazı bor minerallerinin formülleri ve B_2O_3 içerikleri (ağırlıkça) verilmiştir.

Çizelge 6.2. Ticari bor mineralleri (Eti Maden İşletmeleri, 2021)

<i>Mineral</i>	<i>Formül</i>	<i>B_2O_3 İçeriği (ağırlıkça %)</i>
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36,5
Kernit	$Na_2B_{14}O_{17}.4H_2O$	51,0
Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2
Sassolit	H_3BO_3	56,3

6.2. Bor Ürün Çeşitleri

Farklı madencilik yöntemleri ile elde edilen bor mineralleri, fiziksel işlemlerle zenginleştirilerek konsantre bor olarak isimlendirilen ürünler elde edilir. Konsantre/tüvenan cevher kimyasal süreçlerle rafine edilerek farklı rafine bor ürünleri elde edilmiş olur. Şekil 6.1'de bor mineralleri ve rafine bor ürünleri üretim ilişkisi gösterilmektedir (Eti Maden İşletmeleri, 2021)



Şekil 6.1. Rafine bor ürün üretimi şeması (Eti Maden İşletmeleri, 2021)

6.3. Kullanım Alanları

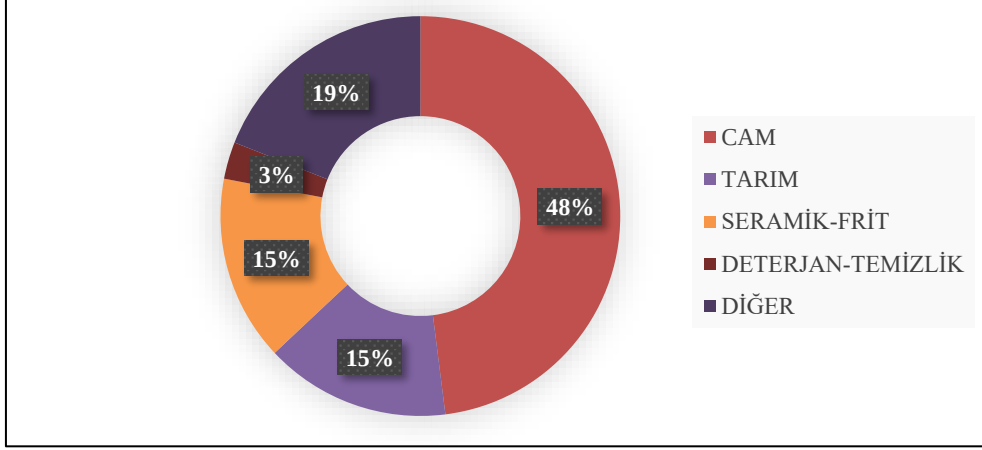
Sektörde başlıca rafine bor ürünleri olarak tüketilen Bor, konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir.

Bor minerallerinin en fazla kullanıldığı alan cam sanayidir. Ergimiş durumdaki cam ara ürününe eklenen Bor; viskoziteyi, ürünün son halinde yüzey sertliğini ve mukavemetini artırmaktadır. Borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında bor oksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Seramik sanayinde ise genellikle sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Çimento üretiminde ise % 8 değerinde kolemanit olarak kullanılan bor, klinker pişirme sıcaklığını azaltarak çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Su-gaz geçirgenliği, dayanım, hidrasyon ısısı gibi ölçütler açısından borlu çimento, portland çimentosuna kıyasla daha iyi özellikler göstermektedir.

Borlu bileşikler yüksek sıcaklık şartlarında yapışkan, koruyucu, düzgün ve çapaksız sıvı oluşturdıklarından demir dışı metal sanayi sektöründe koruyucu cüruf oluşturmada ve ergitmeyi hızlandırmada tercih edilmektedirler. Son zamanlarda kaya gazı sektöründe de sıklıkla kullanılmaktadır.

Bor ürünlerinin % 48'i cam, % 15'i seramik-frit, % 15'i tarım ve % 3'ü deterjan-temizlik sektörlerinde kullanılmakta olup bu alanlar toplam bor kullanımının % 81'lik kısmını oluşturmaktadır. Metalürji, kimya, bor bileşikleri, tutkal, böceklere karşı koruyucu, alçıpan, çatı kaplama, selülozik izolasyon, madeni yağ gibi sektörler ise geri kalan tüketim payını

oluşturmaktadır. Şekil 6.2’de bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı verilmiştir (Eti Maden İşletmeleri, 2021).



Şekil 6.2. Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (Eti Maden İşletmeleri, 2021)

6.4. Bor Rezerv Durumu ve Ülke Potansiyelleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve ABD’dedir. ABD’de yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika’daki “And Kemer”, Türkiye’nin de bulunduğu “Güney-Orta Asya Orojenik Kemer” ve Doğu Rusya olmak üzere dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Ükelere göre dünya bor rezervlerinin dağılımı Çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (Eti Maden İşletmeleri, 2020)

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B_2O_3)	Dağılım (%)
Türkiye	956.000	73,6
Rusya	100.000	7,7
A.B.D	80.000	6,2
Peru	22.000	1,7
Arjantin	9.000	0,7
Çin	36.000	2,8
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	21.000	1,6
Toplam	1.299.000	100

6.5. Türkiye’de Bor

Türkiye’nin en bilinen bor yatakları Kırka (Eskişehir), Kestelek (Bursa), Bigadiç (Balıkesir), ve Emet (Kütahya)’te yer almaktadır.

Türkiye’de rezervi en fazla bulunan bor mineralleri tinkal ve kolemanittir. Tinkal yatakları Kırka’da, kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek’te bulunmaktadır. Ayrıca Bigadiç’te üleksit rezervi, Kestelek’te ise kolemanite ek olarak bazen üleksit de yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında Çizelge 6.4’te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Eti Maden rezerv miktarları (Eti Maden İşletmeleri, 2020)

<i>Havza Adı</i>	<i>Miktar (Ton)</i>
Emet (Kolemanit-Üleksit-Probertit)	1.804.886.171
Kırka (Tinkal)	815.398.134
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	618.761.479
Kestelek (Kolemanit)	5.254.923
Toplam	3.244.300.707

7. NaBH₄ DEHİDROJENASYONU VE KATALİZÖRLER İLE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Tamamlanmış olan bu tez çalışmasında; sodyum bor hidrürle, sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon çalışmaları ve bu hidrolizde sentezlenmiş katalizörlerle ilgili literatür araştırmasına yer verilmiştir.

Literatürde sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon çalışmaları araştırıldığında sentezlenmiş katalizörlerden bazılarının hidrojen üretimlerine bakıldığında iyi sonuç verdiği göze çarpmaktadır. Ancak bu katalizör malzemelerinden daha yüksek yüzey alanına sahip olan ve daha iyi sonuçlar vermesi beklenen MOF'la çalışılmıştır.

Ar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, sodyum bor hidrürün hidrolizi için geliştirilmiş katalizörün destek malzemesi için aktif karbon kullanılırken aktif merkezinde CoCl₂-NiCl₂ ko-aktif merkez olarak seçilmiştir. Katalizörler kütlece % 10, 20, 30 aktif merkez içerecek şekilde sentezlenmiş olup, elde edilen hidrojen miktarı ve kullanım ömrü açısından en verimli katalizörün %30 oranında aktif merkez içeren katalizör olduğu tespit edilmiştir (Ar ve ark., 2018).

Zhang ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, aktif karbon destek malzemesi olarak kullanılırken, Ru aktif merkez olarak kullanılmıştır. Farklı karıştırma hızlarında ve sıcaklık aralığında yapılan denemelerde 750 rpm karıştırma hızı en uygun olarak raporlanırken sıcaklık artışıyla beraber reaksiyon hızının da arttığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple de katalizör miktarında azaltılmaya gidilmiştir (Zhang ve ark., 2007).

Xu ve arkadaşlarının çalışmasında, destek malzemeler arasındaki farkı gözlemek için aktif karbon, γ -Al₂O₃ ve karbon siyahı; aktif merkez olarak platinle deney çizelgesi oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalar aktif karbon destekli platin katalizör ile elde edilen hidrojen üretim hızının, γ -Al₂O₃ ve karbon siyahı destekli katalizörlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Xu ve ark., 2007).

Çakanyıldırım ve Gürü'nün yaptığı çalışmada ağırlıkça % 10, 25 ve 55 CoCl₂ içeren katalizörler hazırlanmıştır. CoCl₂ ile γ -Al₂O₃, montmorillonit, bentonit ve diatomit toprağı kullanılarak karışımlar hazırlanmış ve diatomit ve γ -Al₂O₃ mükemmel kararlılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında 3000 dakika süren deneysel çalışmalarda dağılarak

parçalanmamıştır ve 250 saat kesintisiz olarak kullanılabilmiştir. Yapılan kinetik incelemeler neticesinde dehidrojenasyon reaksiyonunun düşük sıcaklıklar için sıfırıncı mertebeden ve yüksek sıcaklıklar için birinci dereceden olduğu belirlenmiştir (Çakanyıldırım & Gürü, 2010a).

Çakanyıldırım ve Gürü'nün yaptığı bir diğer çalışmada ise hidrojen döngü sisteminde reaksiyon parametreleri üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu reaksiyon 0,5 – 7 MPa basınç altında ve 350 - 750°C'de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun optimal koşulları 7 MPa basınç ve 550°C olarak belirlenmiştir. Ürünler gaz fazında olmadığı için basınç arttıkça reaksiyonun daha fazla ürün vermesi beklenmiştir. Yüksek sıcaklıkta katı-katı reaksiyonlarda verimi düşüren yaygın bir sorun olan aglomerasyonun üstesinden gelmek için, reaksiyon ortamına magnezyum silisit ($MgSi_2$) veya benzer malzemeler eklenebileceği ortaya konulmuştur (Çakanyıldırım & Gürü, 2008a).

Çakanyıldırım ve Gürü'nün yaptıkları bir başka çalışmada ise, sodyum bor hidrür sentezi akabinde üretilen ürünün hidrojen depolama kapasitesi araştırılmıştır. Bu çalışmada sentez Schlesinger prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Argon atmosferinde sodyum hidrür ve trimetil borat reaktöre yüklendikten sonra 225, 250, 275 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ve 45, 90, 150 dakika olmak üzere 3 farklı süre parametresi uygulanarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen sodyum bor hidrürler FT-IR ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, optimum zamanın 90 dakika ve optimum sıcaklığın da 250 °C olduğu literatüre geçmiştir. Daha sonrasında ürün saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Nihai ürün ile dehidrojenasyon deneyleri yapılmıştır. Bu bağlamda üçüncü periyot geçiş metallerinin klorürlerinin ($CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$) ve süksinik asidin iyi sonuç verdikleri gözlemlenmiştir (Çakanyıldırım & Gürü, 2009).

Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyon reaksiyonunda yan ürün olarak oluşan metaboratlardan metal bor hidrür üretilerek tekrardan hidrojen döngüsüne katılmasına yönelik Bilen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada destek malzemesi olarak aktif karbon seçilirken, kütlece % 20, 30, 40 ve 45 oranında aktif grup (CoI_2) içeren 4 farklı katalizör hazırlanmıştır. % 20 CoI_2 28 deneme sonra deaktive olmuşken % 30 CoI_2 ve % 40 CoI_2 katalizörleri aktivasyonu devam ederken analizler için 300 deneme sonunda çalışmalar sonlandırılmıştır. % 45 CoI_2 katalizörü ise çalışmaların ilk başında bazik çözelti içinde çatlayarak dağılmıştır. H_2 çıkış hızı en yüksek % 40 CoI_2 katalizöründe gerçekleştiği tespit

edilmiştir. Çalışmalarda NaBH_4 için 20-70 °C aralığında 0. derece reaksiyon derecesi ve literatürde 50 kJ/mol makul sayılan aktivasyon enerjisinden daha düşük oranda 36,63 kJ/mol aktivasyon enerjisi elde edilmiştir (Bilen ve ark., 2013).

Bilen ve arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada ise aktif karbon destekli CoI_2 katalizör ile LiBH_4 'ün dehidrojenasyon reaksiyonu ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu deney için sentezlenen katalizör için aktif karbon ve CoI_2 % 25 oranında stearik asitle beraber 1 saat boyunca bilyeli öğütücüde homojen olana kadar çalıştırılmıştır. Katalizör için aktif merkezin hidrojen üretimi için en iyi sonucu verecek miktarını tayin etmek adına deneyler yapılmış ve % 40 oranında aktif merkez içeren katalizörün en iyi sonucu verdiği literatüre geçmiştir. Metal bor hidrürlerin katalitik dehidrojenasyon reaksiyonları için kendisinin metal hidroksitlerinin kullanıldığı bilinmektedir. Bu sebeple alkali çözelti hazırlamak adına da LiOH kullanılmıştır. Ters büret yöntemi kullanılarak hidrojen üretimi gözlenmiştir. Bu çalışma kapsamında katalizörün kinetik davranışını gözlemlemek adına 20, 30, 40, 50, 55, 60, 65 ve 70 °C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Böylece LiBH_4 dehidrojenasyon reaksiyonunun sıfırıncı mertebeden olduğu görülmüş ve aktivasyon enerjisi 33,12 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Bilen ve ark., 2015).

Patel ve Miotello'nun ortaya koydukları çalışmada bor hidrürlerin hidroliz reaksiyonları akabinde hidrojen üretim hızının artırılması ve reaksiyonun kontrol edilebilmesi için dehidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör kullanımının elzem olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu bağlamda, dayanıklı, düşük maliyetli olup aynı zamanda etkili olan geçiş metallerinden Co, Ni, ve Cu için potansiyellerinin yüksek oluşundan bahsedilmiştir. Geçiş metalleri arasında özellikle Co için ayrı bir parantez açılarak Co ve B arasındaki etkileşim sayesinde saf Co metaliyle karşılaştırıldığında katalitik performansının arttığını ortaya konulmuştur (Patel & Miotello, 2015).

Li ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı, hidrojen basıncı ve geçiş metali katkısının sodyum bor hidrür üretimine etkisini araştırmak amacıyla sodyum metaborat, Mg ve H_2 'den sodyum bor hidrür sentezi yapmışlardır. Katalizör olarak kobalt, demir, bakır ve nikel kullanmışlardır. Yüksek hidrojen basıncının, sodyum bor hidrür üretiminde olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığındaki artışın, ilk başlarda sodyum bor hidrür oluşum kinetiğini desteklediği gözlenmiştir. Ancak daha sonrasında özellikle 650 °C'da magnezyumun erime noktasına yaklaşıldığında ve yüksek

sıcaklıklara çıkıldığında negatif bir etki olduğu anlaşılmıştır. Magnezyumun erime sıcaklığının 650 °C olması sebebiyle, eriyen kimyasallar reaktör yatağındaki mikro gözeneklere etki etmiştir. Ayrıca geçiş metali katkılarından nikel, demir ve kobaltın sodyum bor hidrür üretimini desteklediği ancak bakır katkısının çok az etki gösterdiği belirtilmiş ve en iyi sonucu nikel katkısı vermiştir (Liu ve ark., 2008).

Marrero ve arkadaşları; hidrojen depolamada yaygın kullanılması, kolay ulaşılabilir olması, görece olarak diğer kimyasallara göre ucuz olması ve yapı olarak kararlı olması sebebiyle sodyum bor hidrürün buhar ile arasındaki katı/gaz kimyasal reaksiyonları üzerine bir çalışma yürütmüşlerdir. Bu çalışmada yapılan deneyler sonucu buhar sayesinde herhangi bir katalizöre gereksinim duymadan sodyum bor hidrürden % 80'den fazla verimle hidrojen üretilbileceği ortaya konulmuştur. Dehidrojenasyon reaksiyonunda su yerine buhar kullanıldığında, katı reaksiyon ürünleri daha az hidrasyon suyu içermekte olup, uzun vadede düşünüldüğünde hidrür geri dönüşümünü ve yenilenmesini kolaylaştıracağı öngörülmektedir (Marrero-Alfonso ve ark., 2007).

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada öncelikle dehidrojenasyon amaçlı heterojen katalizörde destek malzemesi olarak kullanılmak üzere MOF sentezlendikten sonra farklı oranlarda Co-Ni ko-aktif merkezli katalizör hazırlanmıştır. Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyon deneyleri farklı parametrelerde yapılmıştır. Maksimum hidrojen salınımını sağlayan katalizör ile yapılan dehidrojenasyon sonuçları elde ettiğimiz oranla da kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

8.1. Cihaz ve Malzemeler

Yapılmış olan deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz ve malzemeler aşağıda listelenmiştir.

Speks 8000-D Mixer Mill marka değirmen

Katalizör, mekanokimyasal yolla sentezleneceği için buna uygun öğütme sağlayacak bir cihaza ihtiyaç vardır. Speks 8000, mekanokimyasal proseslerde en çok tercih edilen öğütücü tipidir (Lee & Komarneni, 2005).

Katalizör sentezi için kullanılan bu değirmen 2 adet reaktör haznesine sahiptir. Karşılıklı olarak eşit ağırlıklarda çalışması gereken bilyeli bu iki değirmene özdeş bilyeler ve madde miktarlarında girdi konulmuştur.



Şekil 8.1. Spex (8000-D Mixer Mill) tipi öğütücü

LABstar, MBRAUN Marka Glove-Box

Kullanılan kimyasalların neme ve oksijene duyarlı olmaları sebebiyle inert atmosfer ortamı sağlaması yönüyle tartım için bu cihaz tercih edilmiştir.



Şekil 8.2. LABstar, MBRAUN marka Glove-Box

Graseby Specac Marka Pres Cihazı

Bu cihaz reaktörden toz halinde çıkan homojen karışımı belirli bir basınç altında sıkıştırıp pellet haline getirmek amacıyla kullanılmıştır.



Şekil 8.3. Graseby Specac marka pres cihazı

8.2. Destek Malzemesi Olarak MOF'un Sentezi

Katalizörün destek malzemesi için gerekli reaktifler, sodyum asetat (CH_3COONa , Susuz %99), tereftalik asit (%98) ve krom (III) nitrat nonahidrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, %99), MIL-101 (Cr) sentezi için Sigma Aldrich'ten satın alınmıştır. Sentez için kullanılan reaktanlar Çizelge 8.1'de listelenmiştir. Öncelikle 0.05 mol/L konsantrasyonunda sulu CH_3COONa çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiye sırasıyla tereftalik asit ve $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ilave edilmiştir. Bu çözelti oda sıcaklığında 200 rpm ile 30 dakika karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti hidrotermal reaktör kabına döküldükten sonra kapağı kapatılmıştır. Hidrotermal reaktör, 12 saat boyunca 200 °C'ye ayarlanmış bir fırına yerleştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri literatürde bulunan önceki yayına göre belirlenmiştir (Liu ve ark., 2018; Zhao ve ark., 2020). Doğal olarak soğutulan numune dört santrifüj tüpüne bölünmüş ve akabinde sulu kısmı 7.500 dev/dak'da santrifüj edilerek uzaklaştırılmıştır. Bundan sonra sentezde elde edilen yeşil renkteki MIL-101 (Cr) toz numunesine saflaştırma prosedürü uygulanmıştır. Bu amaçla numuneyi yıkamak için deiyonize su, N,N-dimetilformamid (DMF, %99 Alfa-aesar)

ve etanol kullanılmıştır. Numune iki kez yeterli suyla yıkanmış ve 150 °C'de 5 saat kurutulmuştur. Aynı prosedür, reaksiyona girmemiş reaktantları uzaklaştırmak için DMF ve etanol ile uygulanmıştır. Son olarak, katalizörün destek malzemesi olarak kullanılmak üzere saflaştırılmış MIL-101 (Cr) tozu elde edilmiştir.

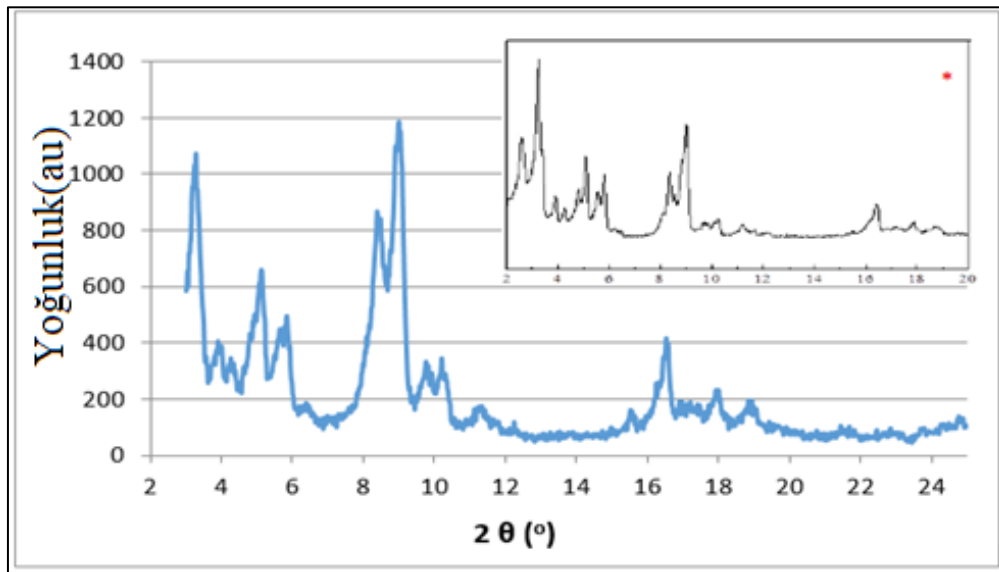
Çizelge 8.1. MOF (MIL-101 Cr) reaktantları

<i>MOF (MIL-101 Cr)</i>	
<i>Reaktantlar</i>	Sodium acetate (CH ₃ COONa, Anhydrous %99)
	Terephthalic acid (%98)
	Chromium (III) nitrate nonahydrate (Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, %99)

8.2.1. MOF analizi

(Cr) MIL-101'in XRD analizi

Sentezlenen MIL-101 (Cr) numunesi, doğrulama için XRD ile analiz edilmiştir. X-ışını kırınım (XRD) modeli, 40 kV ve 30 mA'da çalışan bir Cu Ka anodu ($\lambda = 0.1542$ nm) ile RIGAKU X-ışını difraktometresi ile kaydedilmiştir.



*Literatürde verilen MIL-101 (Cr) XRD modeli (Liu ve ark., 2020)

Şekil 8.4. Sentezlenen MIL-101 Cr'nin XRD sonucu (XRD, RIGAKU, Cu(40 kV, 30mA))

Brunauer - Emmett - Teller (BET) analizi

Brunauer - Emmett - Teller (BET) analizi, metal organik çerçevenin, MIL-101 (Cr) spesifik yüzey alanını belirlemek için Quantachrome Instruments, Autosorb-1 kullanılarak uygulanmıştır. Bu çalışmada gazlı adsorbat olarak azot kullanılmıştır.

8.3. Co-Ni Ko-Katalizörünün Hazırlanması

Katalizör kullanımıyla NaBH_4 'ten hidrojen çıkışının hızlanabildiği bilinmektedir. Katalizörde kullanılacak malzemelerde destek malzemesi ve aktif merkez olarak 2 bölüm oluşturulacaktır. Moleküllerin etkileşebileceği aktif sitelerin sayısı önemli olduğundan destek malzemesinin yüzey alanı oldukça önemlidir. Aynı zamanda aktif siteleri destek malzeme üzerine homojen şekilde yayılmalıdır. Literatür araştırması yapıldığında en çok karşımıza çıkan ve hidrojen çıkışı bakımından iyi sonuç veren destek maddeler gama alümina, silika ve aktif karbondur (Ar ve ark., 2018; Çakanyıldırım & Gürü, 2010b; Hung ve ark., 2008; Li ve ark., 2007; Piskin, 2009; Xu ve ark., 2008; Ye ve ark., 2007). Bu çalışmadaki farklılık ise literatürde yer almayan bir destek malzemesi olan MOF (MIL-101 Cr)'u sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyonunda test edilmesidir. Aktif merkez olarak ise Co ve Ni elementinin bileşikleriyle olan çalışmalar iyi sonuç vermiştir ve yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ar ve ark., 2018; Çakanyıldırım & Gürü, 2010a; Hua ve ark., 2003; Ingersoll ve ark., 2007; Kim ve ark., 2004; Liu ve ark., 2006; Xu ve ark., 2008; Xu ve ark., 2007; Ye ve ark., 2007). Katalitik aktivitesi yüksek olan metalleri Co, Ni, Pt ve Ru olarak sayabiliriz. Bu metaller tek başlarına da kullanılabilir. İkili alaşımlar halinde ya da geçiş metallerinin tuzlarıyla da kullanılabilir. Geçiş metallerinin tuzlarının tercih edilmesinin sebebi olarak; uygun fiyatlara temin edilebilmeleri ve d orbitalleri sebebiyle katalitik etkinlik sergileyebilmeleri gösterilebilir. Bu çalışmada ise birbirleriyle oluşturacakları verimli etkileşimlerini gözlemlemek için Co ve Ni ko-aktif merkezli katalizör tercih edilmiştir. Bunun için CoF_2 ve NiF_2 kullanılmıştır.

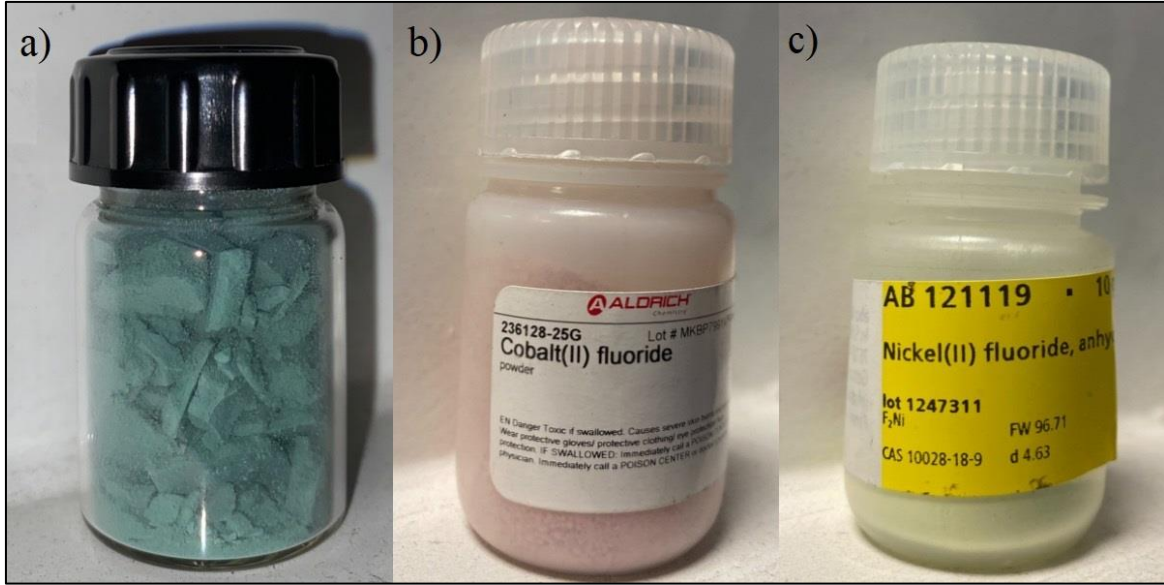
CoF_2 (Sigma-Aldrich), NiF_2 (Sigma-Aldrich), stearik asit, naftalin ve sentezlenen MIL-101 (Cr) Çizelge 8.2'deki miktarlara göre hazırlanmıştır (Co/Ni oranları %85/%15 olarak ayarlanmıştır) ve Spex (8000-D Mixer Mill) tipi 2 reaktör hazneli öğütücüye karşılıklı reaktörlerin içerisine eşit sayıda ve ağırlıkta paslanmaz çelik bilyeler homojen bir karışım yapmak üzere konulmuştur. Bu konuda daha evvel yapılmış çalışmalar incelendiğinde

bilyelerin ağırlığı reaktör içerisine konulmuş toz karışımın 15 katı olacak şekilde hazırlanmıştır (Ar ve ark., 2018). Bu işlem için 3 küçük 1 orta 1 büyük bilye kullanılmıştır. Kontrollü atmosfer cihazı (LABstar, MBRAUN marka Glove-Box) kullanılarak argon atmosferinde eşit kütlelerde tartılıp konulan katalizör karışımları karşılıklı iki reaktöre konulup ağızları glove box içerisinde sıkıca kapatılmış ve 60 dakika çalıştırılmak üzere reaktör haznelerine yerleştirilmiştir (Ar ve ark., 2018). Reaktöre girmesi için tartılan karışım ve çıktıktan sonra reaktör içerisindeki bilyelerle beraber olan homojen karışım Şekil 8.6’da görülmektedir. Reaktör yüzeyinden hiç toz kalmayacak şekilde sıyrılan karışım 11 ton hidrolik pres kullanılarak (CrushIR™, PIKE TECHNOLOGIES) pelet haline getirilmiştir. Bu işlem % 10, % 20 % 30 ve % 40 metal kaynağına sahip olan katalizörler için tekrarlanmıştır. Bu sayede en yüksek hidrojen çıkışı olan katalizörün hangi oranda aktif grup içerdiği gözlemlenmiştir.

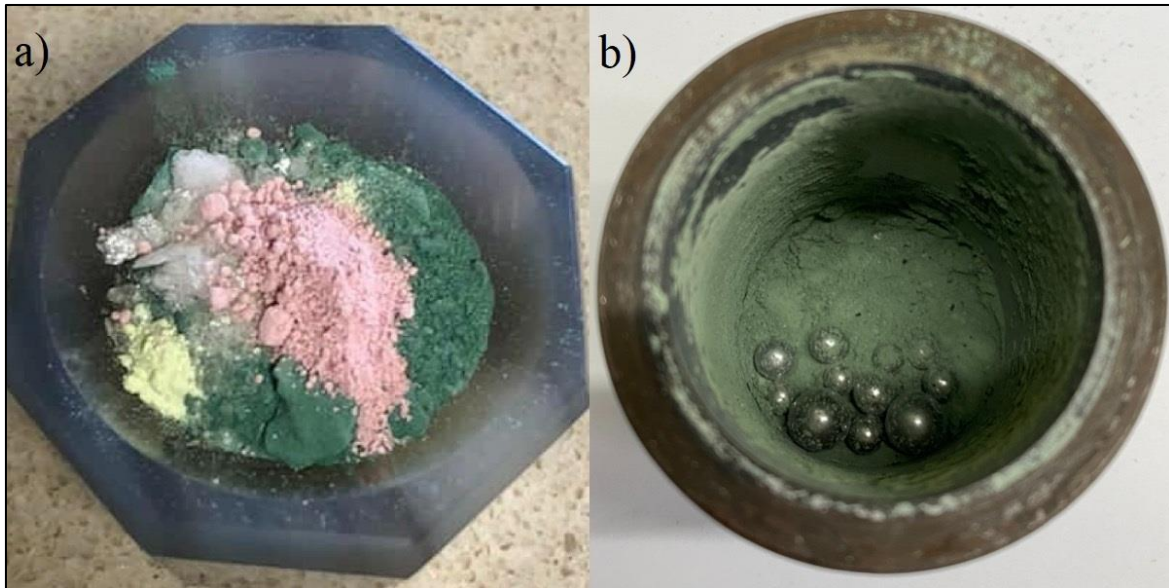
Çizelge 8.2. Hazırlanan katalizörlerin reaktöre yüklenen girdi miktarları

No	Aktif grup % (kütlece)	MIL-101 (Cr)	Co(g)	CoF ₂	Ni(g)	NiF ₂	Stearik asit veya Naftalin
1	10%	0,45952	0,04675	0,07689	0,00825	0,01359	0,1375
2	20%	0,36904	0,0935	0,15378	0,0165	0,02718	0,1375
3	30%	0,27856	0,14025	0,23067	0,02475	0,04077	0,1375
4	40%	0,18700	0,187	0,30756	0,033	0,05436	0,1375

Katalizör sentezinde kullanılan kimyasalların ve sentezlenen MIL-101 (Cr)’in görüntüsü Şekil 8.5’te görülmektedir.

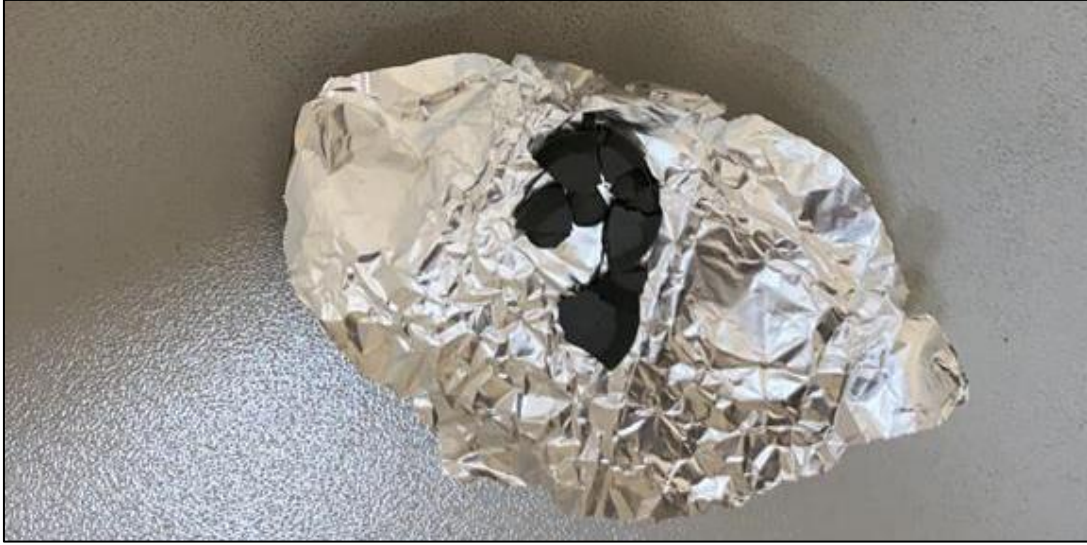


Şekil 8.5. a) Sentezlenmiş olan MOF(MIL-101) b) CoF_2 c) NiF_2



Şekil 8.6. a) Spekse girmeden önceki kimyasal karışım b) Spekten çıkan kimyasal karışım

Literatüre bakıldığında katalizörün içine kütlece % 25'i kadar bağlayıcı eklenilmesine karar verilmiştir (Ar ve ark., 2018). İlk denemelerde bağlayıcı olarak stearik asidin kullanılması planlanmıştır ancak stearik asidi katalizörden uzaklaştırmak için gerekli sıcaklık katalizörün dayanımını düşürmüştür ve Şekil 8.7'de de görüldüğü üzere parçalanıp tekrar kullanılamamasına sebep olmuştur. Bu sebeple stearik asit yerine bağlayıcı olarak naftalin kullanılmıştır bunun yanında dayanımını artırmak için epoksi reçineyle sertleştirici madde kullanılmıştır.



Şekil 8.7. 200 °C 'de 2 saat etüvde bırakılmış % 40 oranında aktif merkeze sahip stearik asit bağlayıcılı parçalanmış katalizör

Sonuçlar kısmında da belirtilip, grafiksel olarak görüleceği üzere farklı oranlarda aktif merkez içeren katalizörlerle dehidrojenasyon deneyleri yapılmış ve % 20 oranında aktif merkez içeren katalizörün diğer katalizörlere göre daha yüksek miktarda hidrojen çıkışı gözlemlenmiştir. Bu sebeple kinetik çalışmalar da dahil olmak üzere bundan sonra yapılacak tüm deneylerde % 20 oranında aktif merkez içeren katalizör kullanılmıştır. Bu katalizörde bağlayıcı olarak naftalin seçilirken dayanımını arttırmaya ek olarak epoksi reçine ve sertleştirici kullanılmıştır. Bu sayede dayanımı yüksek ve dağılmayan bir katalizör elde edilmiştir. Çalışma esnasında reaksiyon haznelerinin sıcaklığının yaklaşık 70 °C'a kadar yükselmesi sebebiyle naftalin speksten çıkan toz halindeki katalizörün içerisine sonradan eklenmiştir ve speksten çıkan homojen karışımın yanında nispeten büyük parçalara sahip olduğu için havanda el ile öğütülmüştür. Daha sonra ise epoksi reçine ve sertleştirici eklenmiştir.

8.4. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu

Dehidrojenasyon çalışmaları için literatür araştırmaları ışığında genellikle tercih edilen sodyum bor hidrür seçilmiştir. Bu seçimde hidrojen hızının kolay kontrol edilebilir olması, alkali çözeltiler içerisindeki kararlılığının iyi olması aynı zamanda da yanıcı ve zehirli bir madde olmaması etkili olmuştur.

Çizelge 8.3. Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyonu için kullanılan kimyasallar ve miktarları

<i>Kimyasal Adı</i>	<i>Miktar</i>
Katalizör	0,55 g
Sodyum bor hidrür (NaBH ₄)	0,1 g
Sodyum hidroksit (NaOH)	0,5 g
Saf su	50 mL
pH	12-13

8.5. Kinetik Çalışma

Sodyum bor hidrürün katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu elde edilen veriler incelenmiştir ve maksimum hidrojen salınımı gerçekleştiren katalizör içeriği denemeler sonucunda belirlenmiştir. En iyi sonucu vermiş olan katalizör kullanılarak sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon reaksiyonuna ait kinetik özellikler belirlenmiştir. Dehidrojenasyon deneyleri su banyosu ve manyetik balık kullanmak suretiyle sabit hızda karıştırılarak beş farklı sıcaklıkta (25, 30, 35, 40, 45 °C) gerçekleştirilmiştir.

Kinetik çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve miktarları Çizelge 8.4’te verilmiştir.

Çizelge 8.4. Kinetik çalışma için kullanılan kimyasallar ve miktarları

Sodyum Bor Hidrür (NaBH ₄)	0,1 gram
Sodyum Hidroksit (NaOH)	1,0 gram
Saf su	100 mL
Sentezlenen Katalizör	0,65 gram

Her sıcaklık için Çizelge 8.4’deki gibi alkali çözelti hazırlamak adına ilk adım olarak 1 gram sodyum hidroksit tartılmış ve 100 mL saf suyun içine ilave edilmiştir. Homojen bir karışım elde edene kadar bir spatül yardımı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 0,1 gram tartılmış sodyum bor hidrür çözelti içerisine ilave edilip yine aynı şekilde parçacık kalmayana kadar karıştırılmıştır. Dehidrojenasyon deneyleri sonucu en iyi sonucu vermiş olan, % 20 oranında aktif merkez içeren, katalizör yavaş ve dikkatli bir şekilde reaktör içerisindeki hazırlanan

Çözelti içerisine bırakılmıştır. Katalizör hazırlanan çözelti ile buluştuğu anda reaksiyon başlamış olacağından reaktörün kapağı hızlıca kapatılmıştır. Her sıcaklık için 2 saat süre ile eşit aralıklarda olacak şekilde ölçüm alınıp kaydedilmiştir.

Bu denemelerle edilen bilgiler ışığında reaksiyon hız sabitlerini de kullanarak katalizör destekli reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

9.1. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu İçin Geliştirilmiş Katalizör

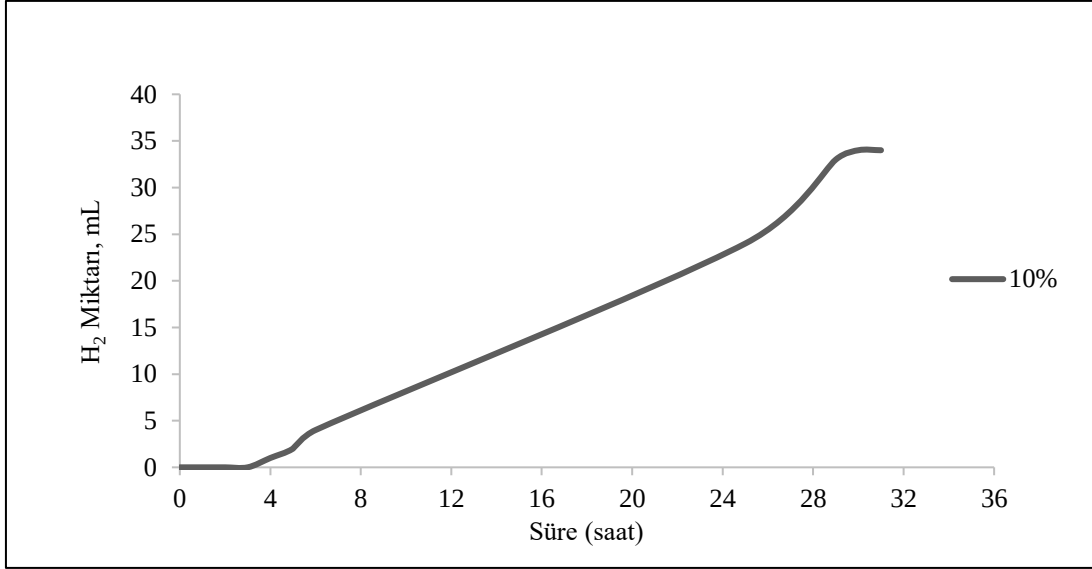
Katalizör sentezlenirken, homojen bir karışım elde edebilmek için Spex (8000-D Mixer Mill) tipi 2 reaktör hazneli öğütücü kullanılmıştır. Bu öğütücüde karşılıklı olan 2 reaktöre eşit kütlelerde malzeme koymak gerektiği için tartımlar hassas yapılmıştır. Katalizör için gerekli kimyasallar tartıldıktan sonra literatürde daha önceden yapılmış olan çalışmalara paralel olarak toz karışımın yaklaşık 15 katı kadar bilye tartılmıştır (Ar ve ark., 2018). Toplamda eşit kütlelere sahip olacak 3 küçük 1 orta 1 büyük bilye her iki reaktöre de konulmuştur. Bilyeler reaktör haznesinin içerisine konulduktan sonra ağızları kapalı bir şekilde kontrollü atmosfer cihazı (LABstar, MBRAUN marka Glove-Box) içerisine CoF_2 (Sigma-Aldrich), NiF_2 (Sigma-Aldrich), stearik asit ve sentezlenen MIL-101 (Cr) ile birlikte konulmuş ve farklı oranlarda (% 20, 30, 40) aktif merkez içerecek şekilde tartılıp hazırlanmıştır. Glove box içerisinde ağızları kapatılıp spekse yerleştirilmek üzere hazırlanmıştır. 2 reaktör de speks içerisine karşılıklı olarak konumlandırılıp yerlerine sabitlenmişlerdir ve 60 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Bu süre sonunda elde ettiğimiz toz karışım reaktör çeperlerinden güzelce sıyrılmıştır ve toz halinde preslenmiştir. İlk denemelerde 6 ton hidrolik pres kullanılmıştır (CrushIR™, PIKE TECHNOLOGIES) ancak katalizörlerin dağıldığı gözlemlendiği için 11 tonluk güce kadar çıkılarak pelletler elde edilmiştir. Tartımdan başlayıp prese kadar olan süreç % 10, 20,30 ve 40 oranında aktif merkez içeren katalizörler için de gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında sentezlenen bütün katalizörler için dehidrojenasyon düzeneği kurulup aynı prosedürde hidroliz deneyleri yapılmıştır. En yüksek hidrojen salınımını gerçekleştiren katalizör tespit edildikten sonra katalizörün kinetik parametreleri incelenmiştir.

Katalizör sentezinde bağlayıcı olarak ilk başta literatüre bakıldığında daha çok tercih edilen stearik asit seçilmiştir. Stearik asidi uzaklaştırmak ve katalizörü gözenekli hale getirmek için etüve koyarak sinterleme işlemi yapılmıştır. Etüvde durma süresi ve katalizörün maruz kalacağı sıcaklık katalizör içindeki malzemelerin erime, kaynama, süblimleşme gibi sıcaklık noktalarına göre seçilmiştir. Sentezlediğimiz MOF ve stearik asit bu noktada kritik malzemeler olmuştur. Bu bağlamda sinterleme işlemi için MOF sentezinde de kullanılan sıcaklık olan 200 °C seçilmiştir ve sentezlenen 4 farklı oranda aktif gruba sahip olan katalizörler 1 saat boyunca etüvde bırakılmıştır (Ar ve ark., 2018). Ancak yapılan deneyler

sonucunda sentezlenen katalizör için bu sıcaklığın uygun olmadığı anlaşılmıştır. Çünkü etüvden çıkan katalizörler oda sıcaklığına alındıklarında Şekil 8.7.'de de görüldüğü üzere çatlamış ve parçalanmıştır. Bu sonuç da bize daha düşük sıcaklıklarda sinterleme işlemi yapmamız gerektiğini göstermiştir. Ancak seçeceğimiz sıcaklık stearik asidi uzaklaştırmak için yeterince yüksek, katalizörün dayanımını bozmayacak kadar düşük olmalıdır. Bu sebeple yavaş yavaş ısınıp 150 °C'ye kadar çıkıp, katalizörün etüvde kalma süresini uzatma yöntemi denenmiştir. Ancak katalizörlerin dayanımı arttırılamamış, dağılması önlenememiştir. Bu sebeple başka bir bağlayıcı arayışına gidilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda buharlaşacak hatta süblimleşebilecek bir madde olan naftalin tercih edilmiştir. Bundan sonra yapılan çalışmalarda naftalinle devam edilmiştir. Stearik asit kullanılarak sentezlenen katalizörler ne kadar dağılıp parçalansa da sisteme eklediğimiz sodyum bor hidrürün içerisindeki hidrojeni açığa çıkarabilmiş ve bize ilerleyen deneyler için ışık tutmuştur. Yapılan çalışmalarda en iyi sonucu % 20 oranında aktif merkez içeren katalizör vermiştir (Bakınız Şekil 9.2.). Bu sebeple naftalinle sentezlenen katalizörde sadece % 20 oranında metal içeren katalizör sentezlenmiştir. Stearik asit yerine naftalin kullanılması beklenen kadar katalizöre bir dayanım vermezken naftalinin yanında katalizöre epoksi reçine ve sertleştirici madde eklenmesi katalizörü daha dayanıklı hale getirmiştir.

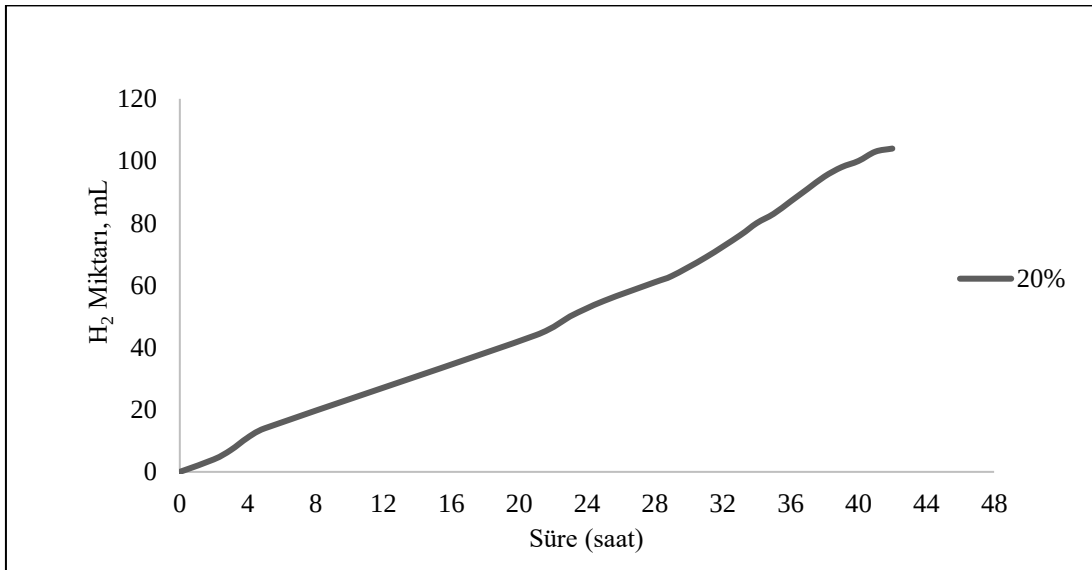
9.2. Sodyum Bor Hidrürün Katalitik Dehidrojenasyonu

Sodyum bor hidrürün dehidrojenasyon deneylerini gerçekleştirmek için ilk adım alkali bir çözelti hazırlamaktır. Bunun için 50 mL saf suyun içerisine 0,5 gram NaOH tartılıp eklenmiştir ve tamamen çözünmesi için iyice karıştırılmıştır. Kendiliğinden hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmeyeceği yaklaşık 12-13 pH'lık bir çözelti elde ettiğimizde toz halindeki 0,1 gram NaBH₄ hazırlanmış olan çözeltinin içerisine eklenir. Stearik asitle sentezlenmiş olan katalizörlerden ilk başta % 10 oranında metal içeren katalizör çözeltinin içine dikkatli bir şekilde bırakılmış ve katalizörün çözeltiyle bulunduğu andan itibaren reaksiyon başlamıştır. Bu sebeple reaktörün kapağı sıkıca kapatılmıştır. Bu deney ve aynı koşullarda farklı metal içeriğine sahip katalizörlerle yapılmış deneyler de oda sıcaklığında yaklaşık 25-30 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresi sona erdiğinde (31 saatin sonunda) ters büret sisteminde 34 mL'lik bir düşüş gözlemlenmiştir.



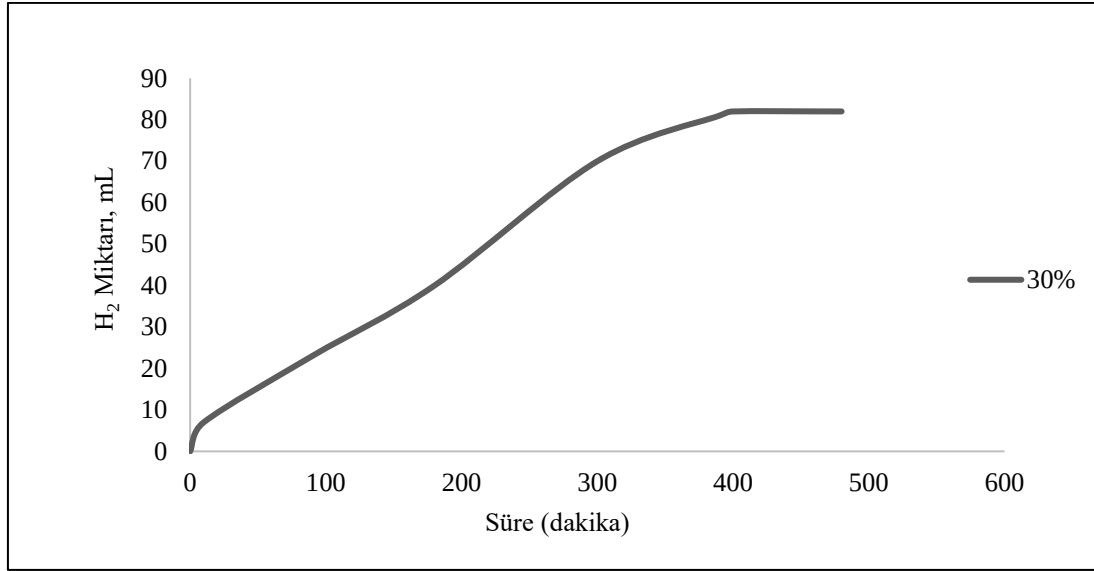
Şekil 9.1. % 10 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği

% 20'lik aktif merkez içeren katalizör için de aynı prosedür yapılırken 42 saatin sonunda 104 ml H₂ üretiminin gerçekleştiği görülmüştür.

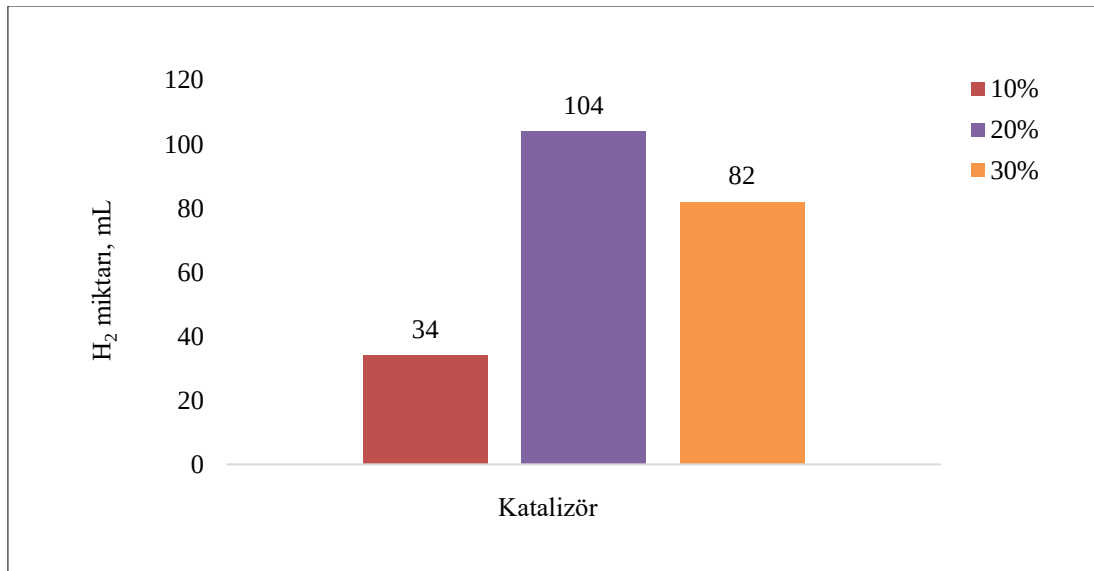


Şekil 9.2. % 20 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği

% 30'da ise 6 saatin sonunda 82 mL'lik bir düşüş olmuştur. 3 oran için de mL cinsinden H₂ düşüş grafiği Şekil 9.4'te görüldüğü gibidir.



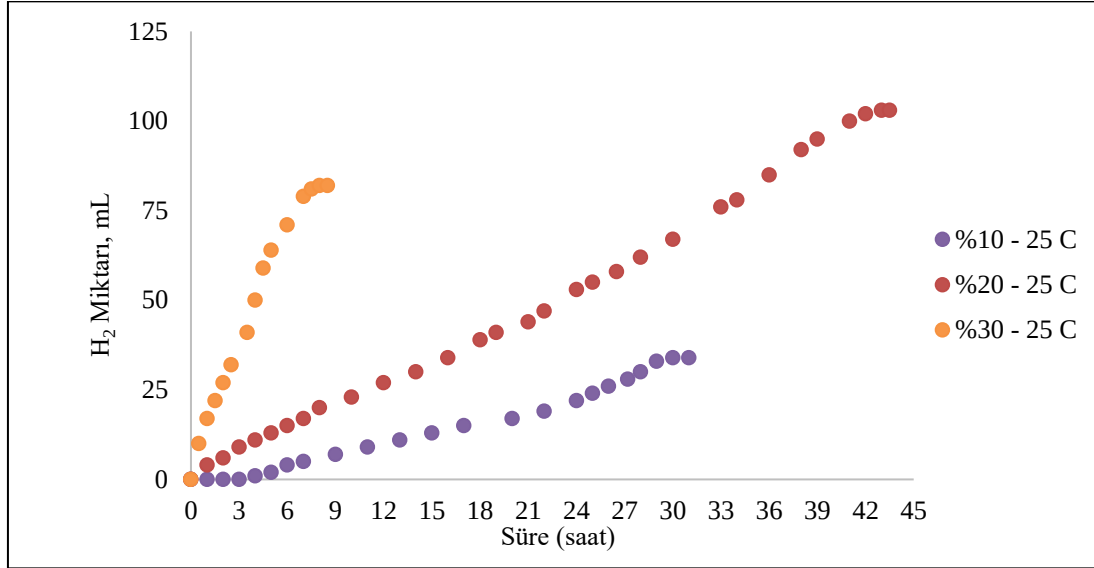
Şekil 9.3. % 30 oranında aktif merkez içeren katalizörün dehidrojenasyon grafiği



Şekil 9.4. % 10, 20 ve 30 oranlarında aktif merkez içeren katalizörlerin oluşturduğu H₂ miktarları

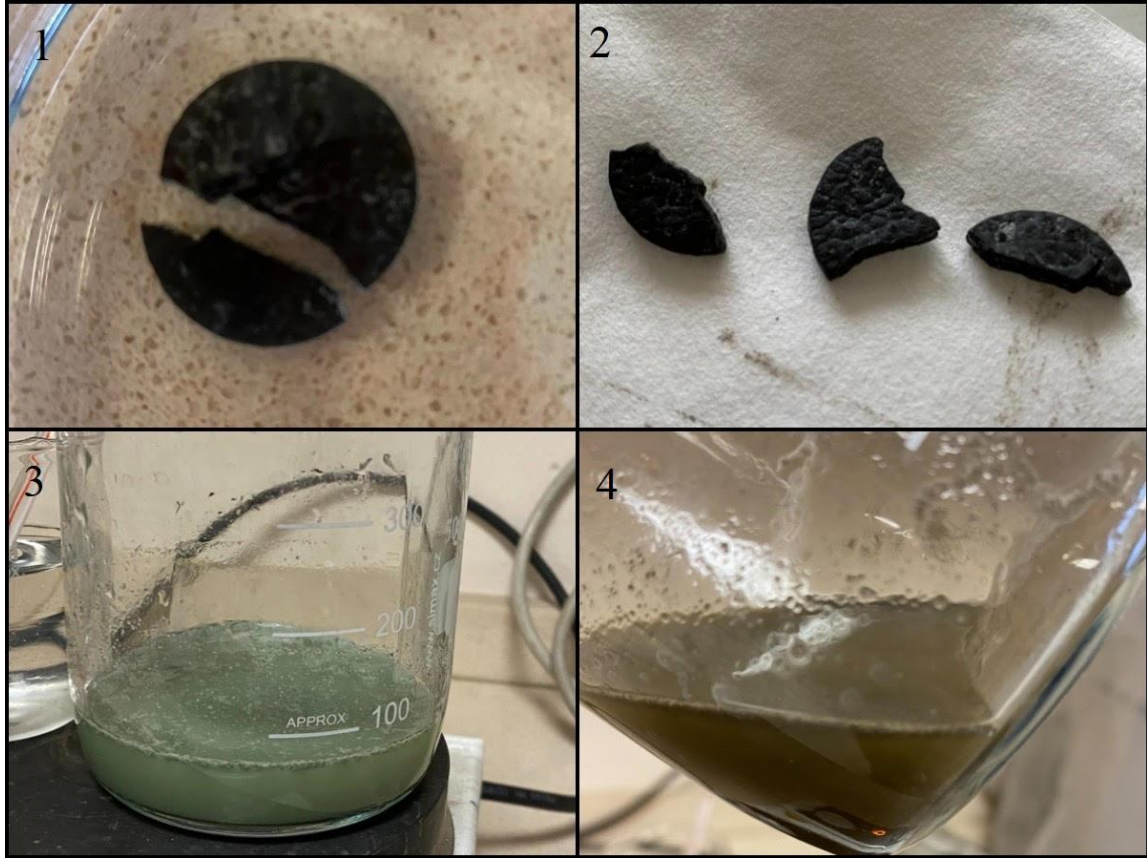
Stearik asit içeren farklı oranda metal içeren katalizörlerin dehidrojenasyon deneyleri Şekil 9.4'te görüldüğü gibi rapor edilmiştir. Şekil 9.5'te ise, NaBH₄'ün katalitik dehidrojenasyonunu gerçekleştirmek için 25 °C'de katalizörlerden oluşan % 10, % 20 ve % 30 Co-Ni kullanıldığında sırasıyla 34 mL, 104 mL ve 82 mL hidrojenin salındığını göstermektedir. Ayrıca reaksiyon süreleri sırasıyla 30 saat, 42 saat ve 7 saat olarak kaydedilmiştir. Bu sonuçlar, tüm katalizörlerin ilk denemesinin karşılaştırılmasıdır. % 30 Co-Ni içeren katalizör ile yapılan çalışmaya bakılırsa reaksiyon süresinin diğerlerine göre daha kısa olduğu görülmektedir. Bunun, % 30 Co-Ni içerikli ve stearik asit ile bağlanmış

katalizörün dağılması sonucu meydana geldiğine şüphe yoktur. Bu nedenle katalizörün dayanıklılığını sağlamak adına % 30 metal kaynağı seçeneği ortadan kaldırılmıştır.



Şekil 9.5. 25 °C’de üç farklı metal içerikli katalizörün dehidrojenasyon grafiği

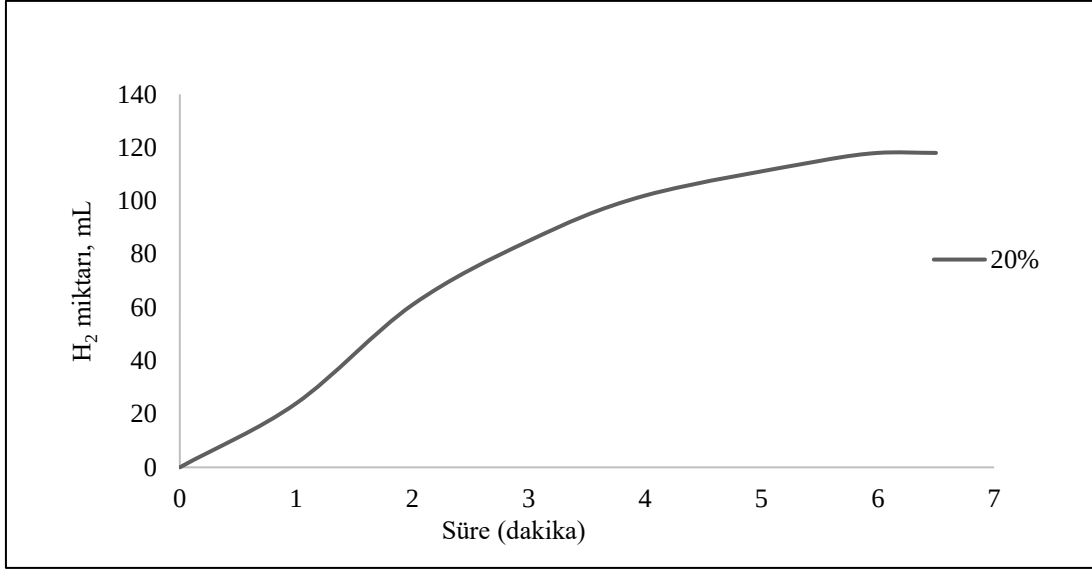
Birinci deneme dehidrojenasyon deneyleri sonucunda katalizörler Şekil 9.6’da da görüldüğü gibi ya parçalanmış ya da tamamen çözünmüştür.



Şekil 9.6. 1 ve 2 numaralı fotoğrafta parçalanmış katalizörler 3 ve 4 numaralı katalizörler ise erimiş katalizörler

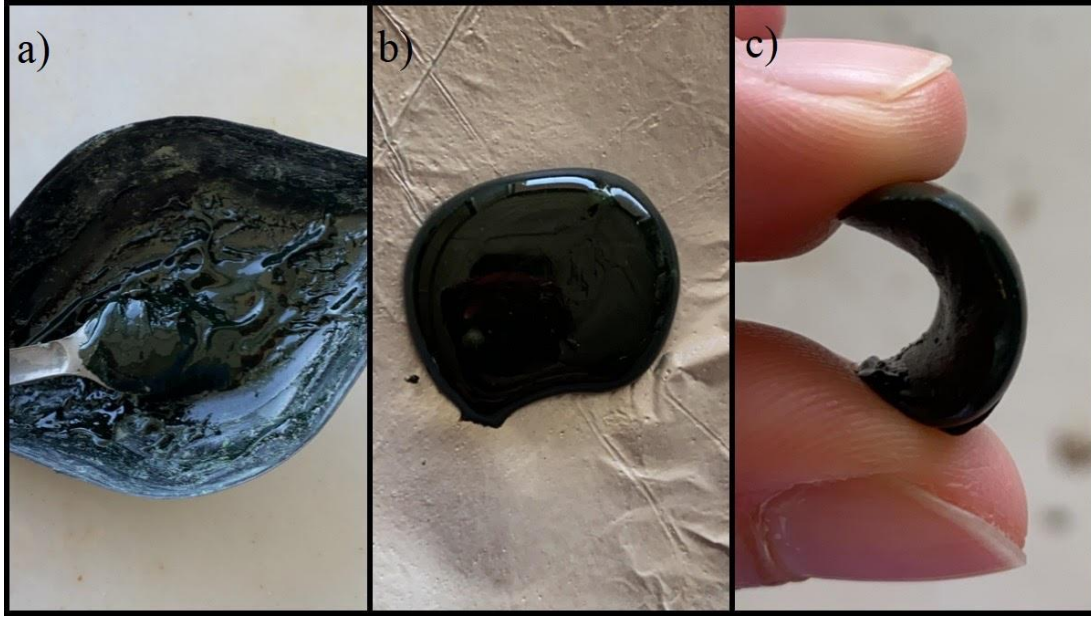
Sentezlenen katalizörler her ne kadar çözünmüş ya da parçalanmış olsalar da ilerleyen deneyler için yol gösterici olmuşlardır. % 20 oranında metal içeren katalizörün en iyi sonucu verdiği gözlemlenmiştir. Katalizörü daha dayanıklı hale getirmek için yapılan çalışmalara bu oranda aktif merkez içeren katalizörlerle devam edilmiştir.

Bağlayıcı olarak stearik asit yerine geçebilecek ihtimaller üzerine düşünülmüştür. Stearik asit gibi uçması için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmayacak ve sinterleme işlemini gerçekleştirebilecek bir malzeme olan naftaline yönelinmiştir. Çizelge 8.2'deki oranlar tekrardan dikkate alınarak ancak bu sefer bağlayıcı olarak naftalin kullanılarak sentezleme işlemleri tekrar edilmiştir. Bu katalizörün dehidrojenasyon grafiği Şekil 9.7'de görüldüğü gibidir.



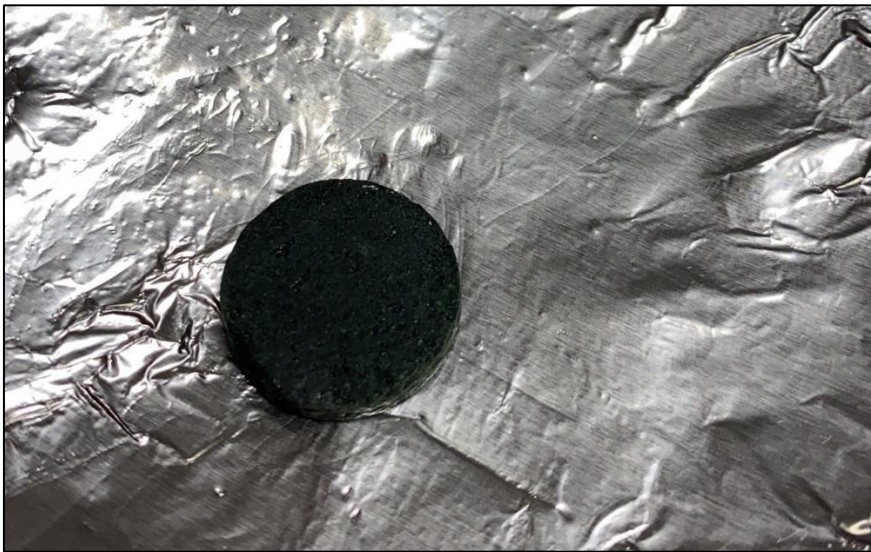
Şekil 9.7. % 20 oranında aktif merkez içeren ve bağlayıcı olarak naftalin kullanılmış katalizörün dehidrojenasyon grafiği

Naftalinle hazırlanmış katalizör (118 ml) stearik asitle hazırlanmış katalizöre göre (104 ml) nispeten daha yüksek miktarda hidrojen çıkışına sebep olmuştur. Bu sebeple katalizörün dayanıklılığını iyileştirme çalışmalarına naftalin bağlayıcısıyla devam edilmiştir. Buna ek olarak dağılma işlemini tamamen ortadan kaldıracağı düşünülen epoksi reçine ve sertleştirici sıvı kullanılmıştır. CoF₂, NiF₂, stearik ve sentezlenen MIL-101 Çizelge 8.2'deki % 20 oranında metal kaynak içerecek şekilde tartılmış ve speks cihazında 60 dakika boyunca homojen bir karışım elde edene kadar öğütülmüştür. 60 dakika sonunda reaktörden çıkan karışım reaktörlerin çeperlerinden güzelce sıyrıldıktan sonra bir kaba alınmıştır ve yine aynı oran için gerekli miktarda bağlayıcı olan naftalin tartılmış ve havanda elle öğütülmüştür. Naftalinin bu aşamada sonradan eklenmesinin sebebi ise spekte öğütülme işlemi sırasında oluşacak sıcaklık sebebiyle eklediğimiz naftalinin uçup katalizör için gerekli etkiyi gösterememesidir. Naftalini bir sonraki aşama olan etüvleme işleminde uçurmak sentezlenen katalizöre gözenekli bir yapı kazandıracaktır. Naftalini de ekleyip öğüttükten sonra elde ettiğimiz homojen karışıma seyreltilmemiş 5 damla (yaklaşık 0,25 ml) epoksi reçine ve 3 damla (yaklaşık 0,15 ml) da sertleştirici eklenmiştir. Pres cihazına giremeyecek bir kıvama sahip olan bu katalizör oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılmış ve 5 saat boyunca 80 °C de etüvde bırakılmıştır. Ancak etüvden çıktığında katalizör özelliğinin kaybolduğu hem plastik bir görsele sahip olmasından hem de dehidrojenasyon deney düzeneği hazırlanıp deney şartlarının sağlanmasına karşın herhangi bir gaz çıkışı gözlemlenmemesinden anlaşılmıştır.



Şekil 9.8. a) Epoksi reçine ve sertleştirici ile karıştırılmış b) Oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış c) Etüvden çıkmış hali

Bu sebeple epoksi reçine miktarları değiştirilmemiştir ancak etanolle seyreltilerek eklenmiştir. Aynı miktar ve aynı prosedür tekrar uygulanmıştır. Yapısı kuru olduğundan dolayı 11 ton ile preslenmiştir. Oda sıcaklığında bir gece kurumaya bırakılmıştır. Daha sonraki gün 80 °C’de 8 saat boyunca etüvde bırakıldıktan sonra tartılmış ve madde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Daha sonra bir kez daha 80 °C’de 8 saat boyunca etüvde kalıp tartıldıktan ve yapısındaki bütün naftalinin uçtuğu hesaplandıktan sonra dehidrojenasyon işlemi için hazır olduğu anlaşılmıştır.

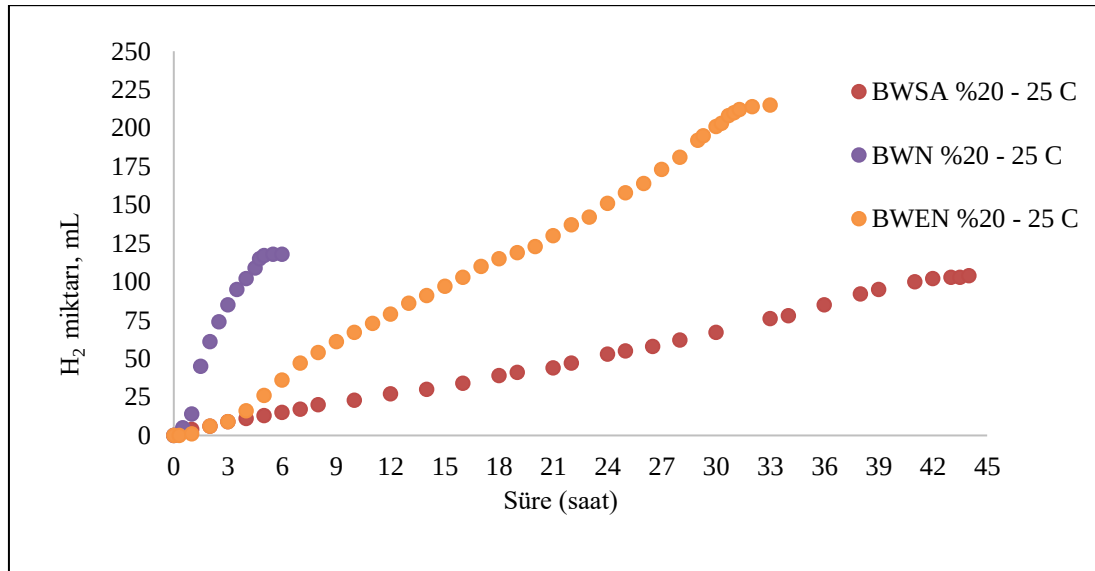


Şekil 9.9. Naftalin ve epoksi reçine ile sentezlenmiş katalizör

Dehidrojenasyon deneyleri bu aşamadan sonra hep sentezlenen Şekil 9.9'daki katalizörle devam etmiştir. Sentez işlemi tamamlandıktan sonra bu katalizör için aktifleştirme deneylerine başlanmıştır. Birinci aktifleştirmede 31 mL sıvı düşüşü elde edilirken daha sonraki dehidrojenasyon deneylerinde 7. Aktifleştirmeye gelene kadar sırasıyla sıvı seviyesindeki düşüş; 21, 41, 52, 39, 63 mL olarak kaydedilmiştir. Yedinci aktifleştirmeye geldiğinde ise 215 mL sıvı düşüşü kaydedilmiştir. Kaydedilen bu değer bu katalizör için açığa çıkan en yüksek H₂ değeri olarak bulunmuştur. En iyi hidrojen gazı salınımını sağlayan metal oranının % 20 olduğunu önceki çalışmalarda ortaya konulmuştur. Bağlayıcı olarak stearik asit, naftalin ve naftaline ek olarak epoksi reçine kullanılan katalizörlerle yapılmış denemelerin karşılaştırması Şekil 9.10'da gösterilmiştir.

0,1 gram sodyum bor hidrürden dehidrojenasyon sonucu elde edilebilecek hidrojen miktarı teorik olarak 250 mL'dir. Yapılmış olan bu çalışmada ise 215 mL hidrojen salınımı kaydedilerek deneysel verim % 86 olarak hesaplanmıştır.

Kullanılan bu katalizörün dehidrojenasyon deneylerine göre gram sodyum bor hidrür başına üretilen hidrojen miktarı hesaplanmış ve 2150 mL H₂/g NaBH₄ olarak hesaplanmıştır.

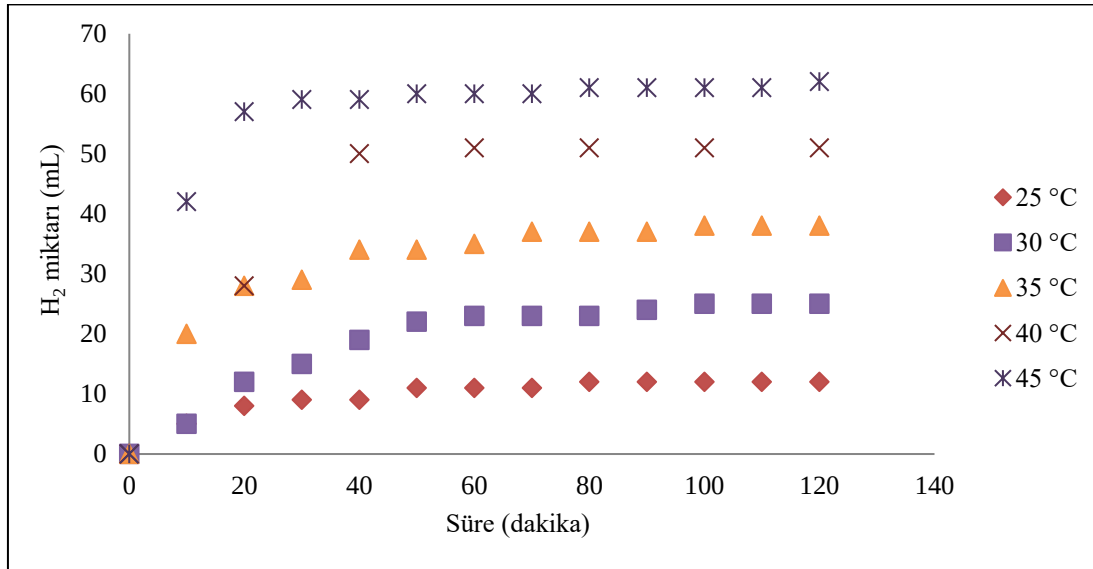


Şekil 9.10. BWSA (stearik asit içerikli), BWN (naftalin içerikli), BWEN (naftalin ve epoksi reçine içerikli) katalizörlerinin dehidrojenasyon grafikleri

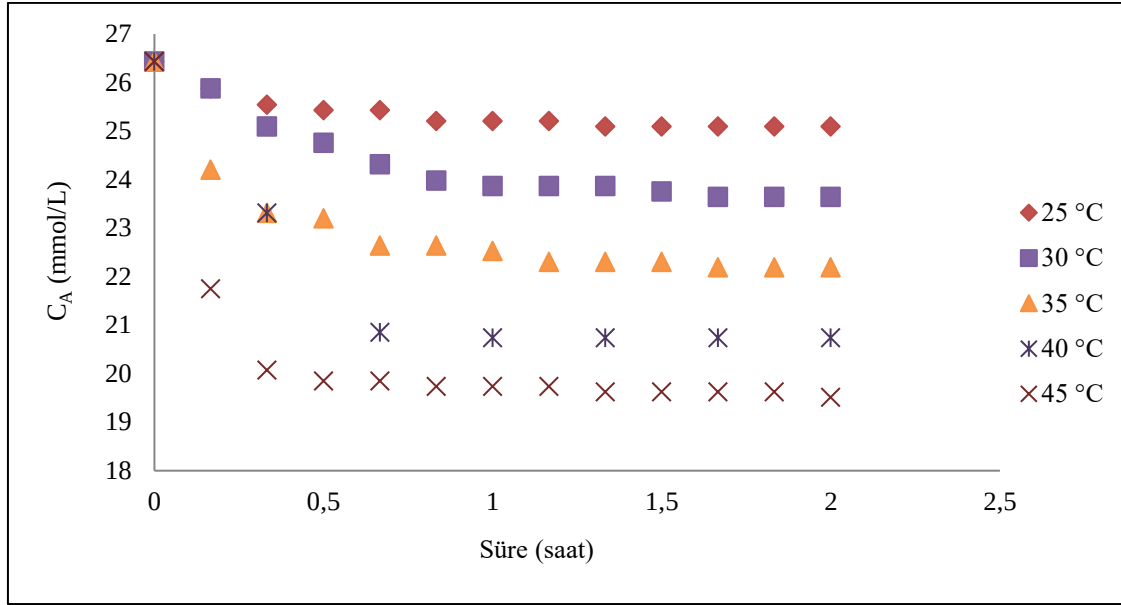
9.3. Kinetik Çalışma Sonuçları

Sentezlenmiş olan katalizörün katalitik aktivitesini gözlemek için kinetik çalışmalar maksimum hidrojen üretimi olan % 20 Co-Ni içeren katalizörler kullanılmıştır. Buna ek olarak dehidrojenasyon reaksiyonu naftalin ve epoksi reçine ile hazırlanmış pelet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. NaBH_4 'ün hidrojen giderme reaksiyonları, katalizörün kinetik özelliklerini belirlemek için 25, 30, 35, 40 ve 45 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta, 2 saat (10 dakika aralıklarla ölçüm alınmıştır) ve 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş olan katalizör hazırlanmış alkali sodyum bor hidrür çözeltisi içerisine atıldığında dibe batmaktadır. Bir diğer yandan kinetik çalışmaların daha doğru sonuç vermesi açısından manyetik balık yardımıyla karıştırma işlemi yapılmalıdır. Bu sebeple katalizörün manyetik balığa çarpmaması için bir düzenek yardımıyla sıvı üst seviyesinde tutulmuştur. Böylelikle hem çözelti içerisinde kalıp dehidrojenasyon reaksiyonunu hızlandırmış hem de manyetik balığa çarpıp dağılması önlenmiştir.

5 farklı sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda açığa çıkan H_2 miktarları Şekil 9.11'deki gibidir. Ayrıca, sıcaklığın zamanla sodyum bor hidrürün konsantrasyonuna etkisini gösteren grafik, Şekil 9.12'de görüldüğü gibidir.

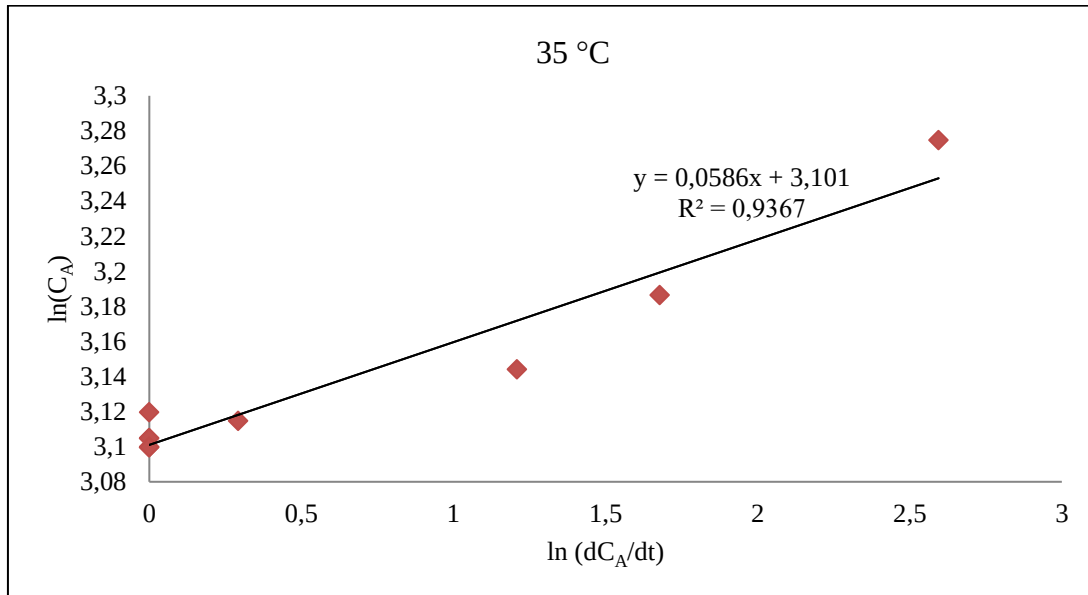


Şekil 9.11. 25, 30, 35, 40 ve 45 °C'de katalizör varlığında NaBH_4 'ten H_2 üretme hacmi



Şekil 9.12. NaBH₄ konsantrasyonunun hidroliz reaksiyonuna sıcaklığın etkisi

Beş farklı sıcaklıkta yapılan kinetik çalışmalarla elde edilen sonuçlara göre ortaya çıkarılan grafiklerde (Şekil 9.13) reaksiyon derecesinin (n) sıfır olduğu görülmüştür. Bu sebeple diferansiyel metodu ile işlemler yapılmıştır.



Şekil 9.13. 35°C'de ln(dC_A/dt)-ln(C_A) grafiği

$$\frac{C_A}{dt} = k \cdot (C_A)^n \quad (9.1)$$

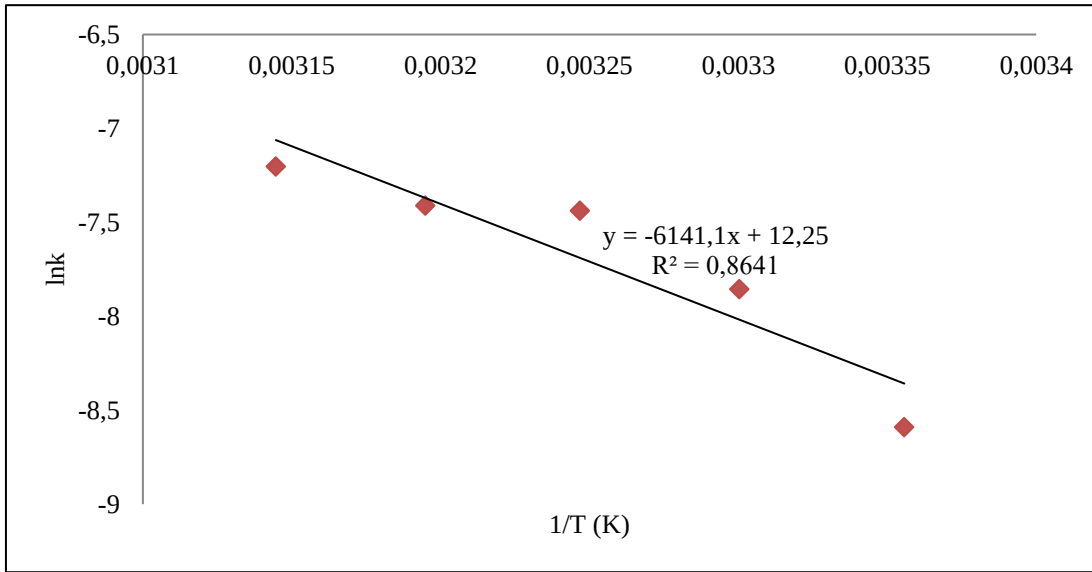
(n=0) için;

$$C_{A0} - C_A = kt \quad (9.2)$$

Reaksiyon hızı sabitleri seçilen 5 farklı sıcaklıkta Eş. 1.6 kullanılarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin bulunmasını takiben $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ grafiği Çizelge 9.1'deki değerler kullanılarak çizilmiştir.

Çizelge 9.1. $\ln k - 1/T$ grafiği için veriler

$T (^{\circ}C)$	$T(K)$	$1/T$	k	$\ln k$
25	298	0,003355705	0,000186	-8,5897
30	303	0,00330033	0,000388	-7,85573
35	308	0,003246753	0,000589	-7,43702
40	313	0,003194888	0,000605	-7,41104
45	318	0,003144654	0,000744	-7,20341



Şekil 9.14. $NaBH_4$ dehidrojenasyon reaksiyonu için $\ln k - 1/T$ grafiği

Şekil 9.14'teki grafiğe göre;

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad (9.3)$$

Eş. 1.8 düzenlendiğinde aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R.T} \quad (9.4)$$

Aktivasyon enerjisi, Şekil 9.14'te çizilen grafiğin eğimi ile hesaplanmıştır. Grafiğin eğimi olan 6141,1 olan değer $(-E_a/RT)$ 'ye eşitlenmiştir. Bu yöntemle hesaplanan aktivasyon enerjisi 51.06 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer, literatürde daha önce bildirilenlerden nispeten daha azdır (Boynuegri ve ark., 2016; Çakanyıldırım & Gürü, 2010b). Bununla birlikte, Co-Co metal kaynakları içeren farklı tipte katalizörler kullanılırken NaBH_4 'ten hidrojen üretimi için daha düşük aktivasyon enerjisi, 28.6 kJ/mol rapor edilmiştir (Tuan ve ark., 2021).

10. SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada hidrojen üretimi için bor ve hidrojen kaynağı olan sodyum bor hidrür kullanılmış olup dehidrojenasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için de heterojen katalizör sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör literatürde katalitik dehidrojenasyon için daha önce destek malzemesi olarak denenmemiş olan MOF (MIL- 101 Cr) olarak seçilmiştir. Aktif merkez olarak ise literatürde ayrı ayrı da iyi sonuçlar verdiği gözlemlenen Co ve Ni bileşikleri ko-aktif merkez olarak seçilmiş olup deneysel çalışmalar sürdürülmüştür. Deneyler sonucu elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir:

1. Katalizörün sentezi için öncelikle destek malzeme olarak kullanılacak MOF sentezi yapılmıştır. Sentez sonrası MIL-101(Cr) 'in XRD ve Brunauer - Emmett - Teller (BET) analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucu katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilirliği tespit edildikten sonra katalizör sentezi için deneylere başlanılmıştır.
2. Katalitik dehidrojenasyon deneylerinin gerçekleştirilmesi için literatür taraması sonucu daha önce kullanılmadığı gözlemlenen MOF destekli $\text{CoF}_2\text{-NiF}_2$ ko-aktif merkezli katalizör sentezlenmiştir. Farklı oranlarda (% 10, 20, 30, 40) aktif merkez içeren katalizörler sentezlenmiş ve dehidrojenasyon için en yüksek H_2 çıkışının gözlemlendiği oran % 20 oranında aktif merkez içeren katalizör olduğu tespit edilmiştir.
3. Katalitik dehidrojenasyon için sentezlenecek olan katalizörün en iyi sonucu veren oranı hesaplanmıştır ancak bağlayıcı olarak kullanılan stearik asidin bu katalizör için uygun olmadığı katalizörlerin dağılmasına sebep olması sonucu gözlemlenmiştir. Bu sebeple katalizörlerin dayanımını arttırabilmek adına stearik asit yerine daha düşük sıcaklıklarda etüve konulduğunda katalizör yapısından uçabilecek bir madde olan naftalinin kullanılmasına karar verilmiştir. Naftalinin kullanılmasına ek olarak dağılmasının önüne geçmek için kullanılan bir diğer kimyasal madde ise epoksi reçine ile sertleştirici olmuştur. Naftalin, epoksi reçine ve sertleştirici kullanılan katalizörün diğer bileşenlerle sentezlenmiş katalizörlerden daha yüksek hidrojen çıkışı sağladığı ortaya konulmuştur.
4. En iyi sonucu veren katalizörle kinetik çalışmalar yapılmıştır. NaBH_4 'ün hidrojen giderme reaksiyonları, katalizörün kinetik özelliklerini belirlemek için 25, 30, 35, 40 ve 45 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta, 10 dakika aralıklarla ölçüm almak suretiyle 2 saat boyunca sürmüş olup 250 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

5. Deneyler sonucunda elde edilen değerlerle çizilen $\ln k$ 'ya karşılık $1/T$ grafiğinden yararlanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Grafiğin eğimi olan 6141,1 olarak bulunmuştur. Bu değer $-E_a/RT$ değerine eşit olduğundan bilinmeyen tek değer E_a olarak kalmıştır Böylelikle aktivasyon enerjisi 51.06 kJ/mol olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Aceves, S. M., Espinosa-Loza, F., Ledesma-Orozco, E., Ross, T. O., Weisberg, A. H., Brunner, T. C., & Kircher, O. (2010). High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(3), 1219-1226.
- Amendola, S. C., Kelly, M. T., & Wu, Y. (2003). *Processes for synthesizing borohydride compounds*. M. C. Inc.
- Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Spencer, N. C., Kelly, M. T., Petillo, P. J., & 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.
- Ar, İ., Güler, Ö. U., & Gürü, M. (2018). Synthesis and characterization of sodium borohydride and a novel catalyst for its dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(44), 20214-20233.
- Balıkçı, F. (2007). *Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi* Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Barkhordarian, G., Klassen, T., & Bormann, R. (2004). Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg. *Journal of alloys and compounds*, 364(1-2), 242-246.
- Baydaroglu, F., Özdemir, E., & Hasimoglu, A. (2014). An effective synthesis route for improving the catalytic activity of carbon-supported Co-B catalyst for hydrogen generation through hydrolysis of NaBH₄. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1516-1522.
- Bilen, M., Gürü, M., & Çakanyıldırım, Ç. (2013). Role of NaCl in NaBH₄ production and its hydrolysis. *Energy conversion and management*, 72, 134-140.
- Bilen, M., Yılmaz, O., & Gürü, M. (2015). Synthesis of LiBH₄ from LiBO₂ as hydrogen carrier and its catalytic dehydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(44), 15213-15217.
- Bilici, M. (2004). *Sodyum borhidrür üretim yöntemleri Sodium borohydride production methods II*. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, 119-125.
- Boynuegri, T. A., Karabulut, A. F., & Guru, M. (2016). Synthesis of borohydride and catalytic dehydrogenation by hydrogel based catalyst. *Journal of Electronic Materials*, 45(8), 3949-3956.
- Cho, K. W., & Kwon, H. S. (2007). Effects of electrodeposited Co and Co-P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution. *Catalysis Today*, 120(3-4), 298-304.

- Christoffel, E. G., & Paál, Z. (1989). *Laboratory studies of heterogeneous catalytic processes*. Elsevier.
- Cowan, G. (2001). *Boron: a better energy carrier than hydrogen?* The 11. Canadian hydrogen conference : Building the hydrogen economy, Victoria, BC (Canada), Canada.
- Çakanyıldırım, Ç., & Gürü, M. (2008a). Hydrogen cycle with sodium borohydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4634-4639.
- Çakanyıldırım, Ç., & Gürü, M. (2008b). Processing of LiBH_4 from its elements by ball milling method. *Renewable Energy*, 33(11), 2388-2392.
- Çakanyıldırım, Ç., & Gürü, M. (2009). Production of NaBH_4 and hydrogen release with catalyst. *Renewable Energy*, 34(11), 2362-2365.
- Çakanyıldırım, Ç., & Gürü, M. (2010a). Supported CoCl_2 catalyst for NaBH_4 dehydrogenation. *Renewable Energy*, 35(4), 839-844.
- Çakanyıldırım, Ç., & Gürü, M. (2010b). Processing of NaBH_4 from NaBO_2 with MgH_2 by ball milling and usage as hydrogen carrier. *Renewable Energy*, 35(9), 1895-1899.
- DeLand, F. H. (1984). *CRC Handbook of Chemistry and Physics: RC West, MJ Astle, WH Beyer, Eds. Boca Raton, Florida, 1983, 2386 pp.* CRC Press, Inc.
- Demirbas, A. (2009). *Biohydrogen*. Springer.
- Demirocak, D. E. (2017). Hydrogen storage technologies. In *Nanostructured materials for next-generation energy storage and conversion* (pp. 117-142). Springer.
- Elam, C. C., Padró, C. E. G., Sandrock, G., Luzzi, A., Lindblad, P., & Hagen, E. F. (2003). Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(6), 601-607.
- Eral, M. (1998). Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu. *Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara*.
- Ergül, M., Türker, L., & Eroğlu, I. (1997). An investigation on the performance optimization of an alkaline fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 22(10-11), 1039-1045.
- Eti Maden İşletmeleri. (2020). *Bor sektör raporu*. E. M. İ. Genel & Başkanlığı.
- Eti Maden İşletmeleri. (2021). *Bor sektör raporu*. E. M. İ. Genel & Başkanlığı.
- Frost, H., Düren, T., & Snurr, R. Q. (2006). Effects of surface area, free volume, and heat of adsorption on hydrogen uptake in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(19), 9565-9570.
- Gates, B. C. (1991). *Catalytic chemistry*. Springer.

- Grochala, W., & Edwards, P. P. (2004). Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen. *Chemical reviews*, 104(3), 1283-1316.
- Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., & Manners, I. (2009). B–N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 279-293.
- Han, E., Eroğlu, İ., & Türker, L. (2000). Performance of an alkaline fuel cell with single or double layer electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(2), 157-165.
- Hoşgün, S. (2018). *Kobalt ve nikel içerikli destekli katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve sodyum borhidrürden hidroliz tepkimesi ile hidrojen üretiminde kullanılması* Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- 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.
- Hung, A.-J., Tsai, S.-F., Hsu, Y.-Y., Ku, J.-R., Chen, Y.-H., & Yu, C.-C. (2008). Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(21), 6205-6215.
- Ingersoll, J., Mani, N., Thenmozhiyal, J., & Muthaiah, A. (2007). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride by a novel nickel–cobalt–boride catalyst. *Journal of Power Sources*, 173(1), 450-457.
- Johnston, B., Mayo, M. C., & Khare, A. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25(6), 569-585.
- Kalafatoğlu, İ. E., & Örs, S. N. (2003). 21. yüzyılda bor teknolojileri ve uygulamaları. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 59-71.
- Kantürk, A., & Pişkin, S. (2007). *Alternatif enerji taşıyıcısı: hidrojen ve yıldız teknik üniversitesinde gerçekleştirilen çalışmalar IV*. Yenilenebilir enerji kaynakları sempozyumu, 35, 82-89.,
- Kantürk Figen, A. (2011). *Farklı kompozisyonlardaki borat bileşiklerinden, hidrojen depolama ortamı olarak metal borhidrür üretimi ve üretim mekanizmasının incelenmesi* Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kaufman, C. M., & Sen, B. (1985). Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: effects of acids and transition metals and their salts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*(2), 307-313.
- Keaton, R. J., Blacquiére, J. M., & 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.
- Kim, J.-H., Lee, H., Han, S.-C., Kim, H.-S., Song, M.-S., & Lee, J.-Y. (2004). Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(3), 263-267.

- Kong, V., Kirk, D., Foulkes, F., & Hinatsu, J. (2003). Development of hydrogen storage for fuel cell generators II: utilization of calcium hydride and lithium hydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(2), 205-214.
- Koşar, C. (2021). Hidrojen Depolama Yöntemleri. *Open Journal of Nano*, 6(1), 1-10.
- Lee, B., & Komarneni, S. (2005). *Chemical processing of ceramics*. CRC press.
- Li, H.-W., Yan, Y., Orimo, S.-i., Züttel, A., & Jensen, C. M. (2011). Recent progress in metal borohydrides for hydrogen storage. *Energies*, 4(1), 185-214.
- Li, Z., Liu, B., Zhu, J., Morigasaki, N., & Suda, S. (2007). NaBH₄ formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H₂. *Journal of alloys and compounds*, 437(1-2), 311-316.
- Li, Z., Wang, L., Zhang, Y., & Xie, G. (2017). Properties of CuCoP/ γ -Al₂O₃ catalysts for efficient hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH₄ solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 5749-5757.
- Liang, J., Li, Y., Huang, Y., Yang, J., Tang, H., Wei, Z., & Shen, P. K. (2008). Sodium borohydride hydrolysis on highly efficient Co–B/Pd catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15), 4048-4054.
- Lin, Z.-J., Yang, Z., Liu, T.-F., Huang, Y.-B., & Cao, R. (2012). Microwave-assisted synthesis of a series of lanthanide metal–organic frameworks and gas sorption properties. *Inorganic Chemistry*, 51(3), 1813-1820.
- Liu, B., Li, Z., Morigasaki, N., & Suda, S. (2008). Kinetic characteristics of sodium borohydride formation when sodium meta-borate reacts with magnesium and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1323-1328.
- Liu, B. H., & Li, Z. P. (2009). A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources*, 187(2), 527-534.
- Liu, B. H., Li, Z. P., & Suda, S. (2006). Nickel-and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. *Journal of alloys and compounds*, 415(1-2), 288-293.
- Liu, F., Song, S., Cheng, G., Xiong, W., Shi, L., & Zhang, Y. (2018). MIL-101 (Cr) metal–organic framework functionalized with tetraethylenepentamine for potential removal of Uranium (VI) from waste water. *Adsorption Science & Technology*, 36(7-8), 1550-1567.
- Liu, Z., Zhao, B., Zhu, L., Lou, F., & Yan, J. (2020). Performance of MIL-101 (Cr)/water working pair adsorption refrigeration system based on a new type of adsorbent filling method. *Materials*, 13(1), 195.
- Marrero-Alfonso, E. Y., Gray, J. R., Davis, T. A., & Matthews, M. A. (2007). Hydrolysis of sodium borohydride with steam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(18), 4717-4722.
- Mat, M. (2003). Hidrojen depolama teknikleri. II. *Ulusal Hidrojen Kongresi*, 9, 123-155.

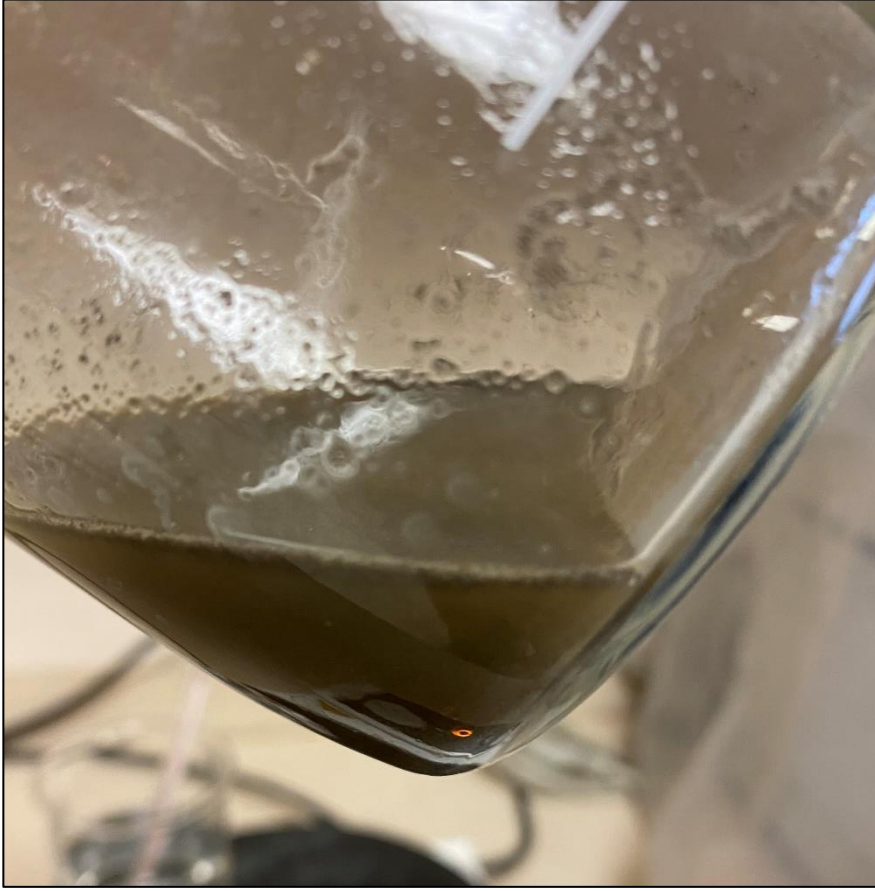
- Momirlan, M., & Veziroglu, T. N. (2005). The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(7), 795-802.
- Ortega, J. V., Wu, Y., Amendola, S. C., & Kelly, M. T. (2003). *Processes for synthesizing alkali metal borohydride compounds*. M. C. Inc.
- Öztürk, A. (2010). *Sodyum bor hidrür yakıt pili atığının geri kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öztürk, S., & Saygın, S. (2017). Türkiye’de yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji tüketiminin ekonomik büyüme üzerindeki etkisi. *Al Farabi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi*, 5(1), 104-114.
- Patel, N., & Miotello, A. (2015). Progress in Co–B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and the perspectives to substitute noble metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1429-1464.
- Pena-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G., & Raj, R. (2007). A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 165(1), 315-323.
- Piskin, M. B. (2009). Investigation of sodium borohydride production process:“Ulexite mineral as a boron source”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(11), 4773-4779.
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., & Sopian, K. (2014). Renewable hydrogen economy in Asia – Opportunities and challenges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, 743-757.
- Saçak, M. (2011). *Kimyasal kinetik*. Gazi kitabevi.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.
- Schlesinger, H., Brown, H. C., Hoekstra, H. R., & Rapp, L. R. (1953). Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New syntheses of borohydrides. Sodium and potassium borohydrides1. *Journal of the American Chemical Society*, 75(1), 199-204.
- Schlesinger, H. I., & Brown, H. C. (1950). *Methods of preparing alkali metal borohydrides*.
- Shi, L., Qi, S., Qu, J., Che, T., Yi, C., & Yang, B. (2019). Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5345-5354.
- Smil, V. (2000). Energy in the twentieth century: resources, conversions, costs, uses, and consequences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25(1), 21-51.
- Soruşbay, C., & Arslan, E. (1988). Hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlarda yanma performansı. *Mühendis ve Makine Dergisi*, 29(339).

- Tarasov, B. P., Lototskii, M. V., & Yartys', V. A. (2007). Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation. *Russian Journal of General Chemistry*, 77(4), 694-711.
- Thompson, R. (1981). Industrial inorganic chemistry. *Annual Reports Section" A"(Inorganic Chemistry)*, 78, 333-360.
- TMMOB, M. M. (2003). *Bor Raporu* (TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Issue.
- Tuan, D. D., Kwon, E., Lin, J.-Y., Duan, X., Lin, Y.-F., & Lin, K.-Y. A. (2021). Prussian blue analogues as heterogeneous catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride: a comparative study. *Chemical Papers*, 75(2), 779-788.
- Ural, T., & Karaca, G. (2016). Hidrojen Ekonomisi. *Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi*, 3(2), 145-154.
- Ültanır, M. Ö. (1997). Temiz enerji olarak hidrojen yakıtı ve teknolojisi, Türkiye 7. *Enerji kongresi, teknik oturum tebliğleri*, 3.
- Veziroglu, T. N. (1999). Hydrogen energy system: a permanent solution to global problems. *Clean energy research Institute, University of Miami, Coral Gables, FL*, 33124.
- Wendler, K., Thar, J., Zahn, S., & Kirchner, B. (2010). Estimating the hydrogen bond energy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(35), 9529-9536.
- Wu, Y., Kelly, M. T., & Ortega, J. V. (2004). Review of chemical processes for the synthesis of sodium borohydride. *Millennium Cell Inc*.
- Xu, D., Dai, P., Liu, X., Cao, C., & Guo, Q. (2008). Carbon-supported cobalt catalyst for hydrogen generation from alkaline sodium borohydride solution. *Journal of Power Sources*, 182(2), 616-620.
- Xu, D., Zhang, H., & Ye, W. (2007). Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst. *Catalysis Communications*, 8(11), 1767-1771.
- Yamamoto, J. (2003). *Sodium borohydride digest*, . Rohm, H., Ed.
- Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., & Siegel, D. J. (2010). High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 656-675.
- Yazaydin, A. Ö., Eroğlu, İ., Han, E., & Türker, L. (2003). Scanning electron microscopic studies of porous carbon electrodes used in alkaline fuel cells. *Chemical Engineering Communications*, 190(5-8), 976-985.
- Ye, W., Zhang, H., Xu, D., Ma, L., & Yi, B. (2007). Hydrogen generation utilizing alkaline sodium borohydride solution and supported cobalt catalyst. *Journal of Power Sources*, 164(2), 544-548.

- Yenmez, N. (2009). Stratejik bir maden olarak bor minerallerin Türkiye için önemi. *Coğrafya Dergisi*, (19), 59-94.
- Zhang, J., Delgass, W., Fisher, T., & Gore, J. (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 164(2), 772-781.
- Zhao, B., Chen, X.-Y., Cheng, P., Liao, D.-Z., Yan, S.-P., & Jiang, Z.-H. (2004). Coordination polymers containing 1D channels as selective luminescent probes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(47), 15394-15395.
- Zhao, H., Li, Q., Wang, Z., Wu, T., & Zhang, M. (2020). Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, 110044.
- Zhou, L. (2005). Progress and problems in hydrogen storage methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 395-408.

EKLER

EK-1. Stearik asitle bağlanan katalizörün dehidrojenasyon sonucu çözeltinin görünümü



EK-2. Katalizör sentezi için kullanılan demir bilyeler ve reaktör



EK-3. Agat havan ve pellet kalıbı cihazı



EK-4. Tez döneminde katılan kongreler – Uluslararası Hidrojen Kongresi (IHTEC-2021)

5th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2021), May 26-28, 2021, Online

H₂ Release from NaBH₄ with Novel Catalyst

^{1*} Aybüke Ayşe Ertürk, ² Tugba Akkas Boynuegri, ³ Metin Gürü
^{1,3} Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Maltepe, Ankara, Turkey
² Eti Maden, Technology Development Department, Ankara, Turkey

* E-mail:

Abstract

In this paper, the dehydrogenation reaction of NaBH₄ was performed in the presence of the co-catalyst involving Co and Ni metal sources. For this purpose, heterogenous catalyst was prepared by using a supporter material and metal sources, MIL-101 (Cr), CoF₂ and NiF₂, respectively. This metal organic framework (MOF), MIL-101 (Cr), was selected to obtain higher catalytic activity because of its larger specific surface area, 2 504 m² g⁻¹, than that of active carbon, γ-Al₂O₃ etc. For four different catalyst pellets consisting of %10, 20, 20*, 30 metal cites, volumes of released hydrogen from NaBH₄ were found as 34, 104, 118 and 82 mL, respectively. Dehydrogenation reactions of NaBH₄ were carried at room temperature and optimal catalyst recipe was determined according to this produced hydrogen amount and also its endurance. The study is original as for prepared and used catalyst in the hydrogen release reactions of borohydrides. It is known that MOFs are promising novel materials synthesized various aims. Here, we tried to indicate its different usage area in catalytic reactions.

Keywords: Catalyst, metal organic frameworks, sodium borohydride.

EK-5. Tez döneminde katılan kongreler – Uluslararası Hidrojen Kongresi (IHTEC-2022)

6th International Hydrogen Technologies Congress (IHTEC-2022), January 23-26, 2022, Canakkale, Turkey

Determination of Kinetic Parameters on the Catalytic Dehydrogenation of NaBH₄ by Synthetic MOFs supported Catalyst

^{1*} Aybüke Ayşe Ertürk, ²Tugba Akkas Boynuegri, ³Metin Gürü

^{1*,3} Gazi University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Maltepe, Ankara, Turkey

²Eti Maden, Ankara, Turkey

* E-mail:

Abstract

This paper deals with the determination of kinetic parameters on the catalytic dehydrogenation reaction of NaBH₄ performed in the presence of the co-catalyst involving Co and Ni metal sources. For this purpose, heterogenous catalyst was prepared by using a metal organic frameworks (MOFs) as support material and metal active sources, CoF₂ and NiF₂, respectively. Differential method was used to determine reaction rate constants and rate order. Hence, zero-order-kinetics was proved by using experimental datum. After that, the activation energy was calculated as 51.06 kJ/mol by means of the slope of the graph of lnk versus 1/T for the dehydrogenation reaction. Dehydrogenation index of NaBH₄ was calculated as 2150 mL H₂/g NaBH₄ according to the amount of NaBH₄ in the aqueous solution. It is known that MOFs are promising novel materials synthesized various aims. Here, we tried to indicate its different usage area in catalytic reactions.

Keywords: Catalytic dehydrogenation, metal organic frameworks, sodium borohydride, activation energy, kinetic.



Gazili olmak ayrıcalıktır