



**T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**AMONYAK BORAN SENTEZİ VE
KATALİTİK OLMAYAN DEHİDROJENASYONU**

RAGIP KIZILTAŞ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

EYLÜL 2019



**AMONYAK BORAN SENTEZİ VE KATALİTİK OLMAYAN
DEHİDROJENASYONU**

Ragıp KIZILTAŞ

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

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

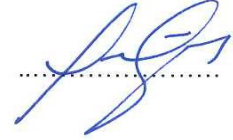
EYLÜL 2019

Ragıp KIZILTAŞ tarafından hazırlanan “AMONYAK BORAN SENTEZİ VE KATALİTİK OLMAYAN DEHİDROJENASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



İkinci Danışman: Dr. Sedat SÜRDEM

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü

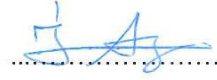
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Prof. Dr. İrfan AR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Zehra ZEYBEK

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

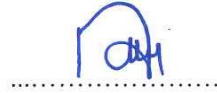
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Nihan KAYA

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Hitit Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 25/09/2019

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

.....
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

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

- 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 çalışmada 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.


Ragıp KIZILTAŞ
25/09/2019

AMONYAK BORAN SENTEZİ VE KATALİTİK OLMAYAN DEHİDROJENASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Ragıp KIZILTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2019

ÖZET

Günümüzde, tüm dünyada alternatif kaynaklardan enerji elde etmek amacıyla birçok çalışma yürütülmektedir. Hidrojen en hafif elementtir, evrende bol miktarda bulunur, çevre dostudur ve temiz bir enerji kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır. Hidrojenin etkin ve güvenli bir şekilde depolanması önem arz etmektedir. Hidrojeni kimyasal olarak depolayabilen önemli bileşiklerden biri olan amonyak boran (NH_3BH_3), yüksek hidrojen depolama kapasitesine (teorik olarak kütlece %19,6) sahip, oda koşullarında oldukça kararlı ve dehidrojenasyonu ile yüksek saflıkta hidrojen üretimine olanak sağlayan bir bileşiktir. Bu çalışmada; amonyak boranın, amonyum format (NH_4HCO_2) ve sodyum borhidrürden (NaBH_4) sentezlenme koşulları ve yapısal özellikleri araştırılmıştır. Amonyak boran sentez koşulları için sodyum borhidrür derişimi (0,15-0,20 M), reaksiyon sıcaklığı (25-45 °C), reaksiyon süresi (90-210 min) ve reaktif mol oranının (0,5-1,0) üretim verimine ve ürün saflığına etkisi istatistiksel deney tasarımı yaklaşımı kullanılarak parametrik olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, amonyak boran sentezine pH ve çözücü tipi etkisi araştırılmıştır. Yürütülen parametrik çalışmalar neticesinde, %95,43 üretim verimi ile amonyak boran bileşiği sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında; X-ışınları Kırınımı (XRD) analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi ile sentezlenen amonyak boran bileşiğinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve yüksek saflıkta elde edilebildiği görülmüştür. Amonyak boran çözeltilerinin katalitik olmayan dehidrojenasyon deneyleri kapsamında ise, amonyak borandan termohidroliz yöntemi ile 120 °C’de %85,41 verimle hidrojen üretilmiştir.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Enerji, hidrojen, kimyasal hidrojen depolama, amonyak boran
Sayfa Adedi : 117
Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN
İkinci Danışman : Dr. Sedat SÜRDEM

SYNTHESIS AND NON-CATALYTIC DEHYDROGENATION OF AMMONIA

BORANE

(M. Sc. Thesis)

Ragıp KIZILTAŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2019

ABSTRACT

Nowadays, many studies are being carried out to obtain energy from alternative sources all over the world. Hydrogen the lightest element, is abundant in the universe, environmentally friendly and therefore it stands out as a clean source of energy. Efficient and safe storage of hydrogen is important. Ammonia borane (NH_3BH_3), which is one of the important compounds that can store hydrogen chemically, has high hydrogen storage capacity (19.6% of theoretical mass); it is very stable under room conditions and enables high purity hydrogen production with its dehydrogenation. In this study, the synthesis conditions and structural properties of ammonia borane from ammonium formate (NH_4HCO_2) and sodium borohydride (NaBH_4) were investigated. The effect of sodium borohydride concentration (0,15-0,20 M), reaction temperature (25-45 °C), reaction time (90-210 min), and reactive molar ratio (0,5-1,0) on the production efficiency and product purity were investigated with design of experiment approach for ammonia borane synthesis conditions parametrically. Besides, the effect of pH and solvent type on the synthesis of ammonia borane were investigated. As a result of the parametric studies conducted, ammonia borane compound was synthesized with 95.43% production yield. In the scope of this work, X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy were used to characterize the ammonia borane compound and it is realised that the ammonia borane compound can be obtained with high purity. In the extent of non-catalytic dehydrogenation experiments of ammonia borane solutions, hydrogen was produced by thermohydrolysis method with 85.41% yield at 120 °C.

Science Code : 91206

Key Words : Energy, hydrogen, chemical hydrogen storage, ammonia borane

Page Number : 117

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

Co-Supervisor : Dr. Sedat SÜRDEM

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a ve bu günlere gelmemde büyük emekleri bulunan tüm hocalarıma teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Tez çalışmalarım boyunca yaptığı katkılardan dolayı hem yöneticim hem de eş danışmanım olan Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) Endüstriyel İlişkiler Koordinatörü Sayın Dr. Sedat SÜRDEM'e çok teşekkür ederim. Kıymetli zamanını ayırıp yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a ve yine çalışmamda bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok daha başarılı olacağına inandığım kıymetli hocam Arş. Gör. Dr. Derya ÖNCEL ÖZGÜR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu tezde desteklerini benden esirgemeyen Mustafa ACAR, M. Nasuh ARIK, Sezgin ÖZKASAPOĞLU, Sevban DOĞAN, Cansu Tuğba KARAMAN, Dr. Sinem KARAKAŞ, Dr. Zeynep TOPSAKAL ve Gökhan ÖZGENÇ başta olmak üzere tüm BOREN personeli çalışma arkadaşlarıma teker teker teşekkürü bir borç bilirim. Bu tezin deneysel ve karakterizasyon aşamalarında; gerekli malzeme, teçhizat ve analiz vb. giderlerin karşılanmasında 2018-31-06-30-004 kodlu "Amonyak Boran Sentezi ve Dehidrojenasyonu" başlıklı proje ile destek veren Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederim. Beni bu günlere büyük fedakârlıklarla getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme, annem Ayşe KIZILTAŞ ve babam Ömer KIZILTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN	5
2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri	6
2.2. Hidrojen Kullanım Alanları	7
2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri	7
2.4. Kimyasal Hidrojen Depolama	9
3. AMONYAK BORAN.....	11
3.1. Amonyak Boran Özellikleri.....	11
3.2. Amonyak Boran Sentezi	12
3.3. Amonyak Boran Dehidrojenasyonu	14
3.3.1. Amonyak boranın hidrolizi	15
3.3.2. Amonyak boranın termolizi.....	15
3.3.3. Amonyak boranın metanolizi	16
3.4. Amonyak Boran Kullanım Alanları	16
3.5. Amonyak Boran Karakterizasyon Yöntemleri	17

Sayfa

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	19
4.1. Amonyak Boran Sentezi	19
4.2. Amonyak Boranın Dehidrojenasyonu	24
5. MATERYAL VE METOT	31
5.1. Amonyak Boran Sentezi	31
5.2. Amonyak Boran Karakterizasyonu	33
5.2.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizi.....	34
5.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	35
5.2.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi.....	36
5.3. İstatistiksel Deney Tasarımı.....	37
5.4. Amonyak Boran Dehidrojenasyonu Deneyleri.....	38
6. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
6.1. Amonyak Boran Sentez Çalışmaları	43
6.1.1. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin AB üretim verimine etkisi	43
6.1.2. İstatistiksel deney tasarımı ile sentez koşullarının belirlenmesi	47
6.1.3. pH etkisi.....	54
6.1.4. Çözücü tipi etkisi	56
6.2. Amonyak Boran Karakterizasyon Sonuçları	58
6.2.1. XRD analizi sonuçları.....	59
6.2.2. FTIR analizi sonuçları	64
6.2.3. NMR analizi sonuçları.....	69
6.3. Amonyak Boran Dehidrojenasyon Deneyleri.....	74
6.3.1. Termohidroliz sıcaklığının hidrojen üretimine etkisi	75
6.3.2. Amonyak boran derişiminin hidrojen üretimine etkisi	78

	Sayfa
6.3.3. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması	81
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	89
EKLER	93
EK-1. XRD analizi sonuçları	94
EK-2. FTIR analizi sonuçları	98
EK-3. NMR analizi sonuçları	102
EK-4. n_{H_2}/n_{AB} değerlerinin zamana karşı hesaplanması	106
EK-5. Termohidroliz deney sonuçları	108
ÖZGEÇMİŞ	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Depolama türüne göre hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları	8
Çizelge 4.1. Amonyak boran sentez yöntemleri	19
Çizelge 4.2. Amonyak boran hidrolizi için katalizör sistemlerinin karşılaştırılması	27
Çizelge 6.1. Sıcaklık ve süre etkisi için kullanılan reaktif miktarları	44
Çizelge 6.2. 25 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları	44
Çizelge 6.3. 35 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları	45
Çizelge 6.4. 45 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları	46
Çizelge 6.5. Sıcaklık ve süre etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri	46
Çizelge 6.6. Parametrelere ilişkin kabul edilen sınır değerler	48
Çizelge 6.7. AB sentez deneyleri sonucunda elde edilen üretim verimleri	50
Çizelge 6.8. AB sentezi için varyans analizi (ANOVA)	51
Çizelge 6.9. Model özeti	51
Çizelge 6.10. AB sentezi için hesaplanan regresyon sabitleri ve p-değerleri	51
Çizelge 6.11. pH etkisi deneyleri için kullanılan reaktif miktarları	55
Çizelge 6.12. pH etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri	55
Çizelge 6.13. Çözücü tipi etkisi deneyleri için kullanılan reaktif miktarları	57
Çizelge 6.14. 2-MeTHF çözücüsü ortamında elde edilen deney sonuçları	57
Çizelge 6.15. Çözücü tipi etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri	57
Çizelge 6.16. AB dalga sayıları ve titreşim türleri	64
Çizelge 6.17. Teorik olarak oluşması gereken hidrojen miktarları ve mol sayıları	75
Çizelge 6.18. Termohidroliz sıcaklıkları için zamana karşı üretilen H ₂ miktarları ve n _{H2} /n _{AB} değerleri	75
Çizelge 6.19. Termohidroliz sıcaklıkları için üretilen H ₂ miktarları ve H ₂ üretim verimleri	77

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.20. AB derişimleri için zamana karşı üretilen H ₂ miktarları ve n _{H2} /n _{AB} değerleri	79
Çizelge 6.21. AB derişimleri için üretilen H ₂ miktarları ve H ₂ üretim verimleri	81
Çizelge 6.22. SBH ve AB için zamana karşı üretilen H ₂ miktarları ve n _{H2} /n _{AB} değerleri	82
Çizelge 6.23. SBH ve AB için üretilen H ₂ miktarları ve H ₂ üretim verimleri.....	84



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Dünya hidrojen kaynak dağılımı	6
Şekil 2.2. Hidrojenden elektrik üretimi.....	7
Şekil 2.3. Hidrojen depolama yöntemleri	8
Şekil 2.4. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması.....	10
Şekil 2.5. Bor esaslı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması.....	10
Şekil 3.1. Amonyak boran bileşiği kristal yapısı	12
Şekil 3.2. Amonyak boran metatez yöntemi ile sentezi genel akım şeması	14
Şekil 3.3. Amonyak boran dehidrojenasyon yöntemleri.....	14
Şekil 3.4. Amonyak boran termoliz aşamaları.....	16
Şekil 3.5. Amonyak boran hidrojen üretim sistemi	17
Şekil 5.1. Sentez reaksiyonu deney düzeneği	32
Şekil 5.2. Amonyak boran sentezi akış şeması	33
Şekil 5.3. Termohidroliz deney düzeneği	40
Şekil 6.1. 25 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri	44
Şekil 6.2. 35 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri	45
Şekil 6.3. 45 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri	46
Şekil 6.4. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin AB üretim verimine etkisi.....	47
Şekil 6.5. Standardize edilmiş etkilerin Pareto çizelgesi	52
Şekil 6.6. Üretim verimi için ana parametre etkileri.....	52
Şekil 6.7. A ve B parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği.....	53
Şekil 6.8. A ve D parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği	54
Şekil 6.9. Örnek optimizasyon grafiği	54

Şekil	Sayfa
Şekil 6.10. pH etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimlerinin kıyaslaması	56
Şekil 6.11. Çözücü tipi etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimlerinin kıyaslaması.....	57
Şekil 6.12. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB XRD pikleri	59
Şekil 6.13. Sodyum format XRD pikleri	60
Şekil 6.14. AB sentezinin reaktif ve ürünlerine ait XRD pikleri	61
Şekil 6.15. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB XRD pikleri.....	61
Şekil 6.16. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB XRD pikleri.....	63
Şekil 6.17. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB XRD pikleri	63
Şekil 6.18. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB FTIR pikleri	65
Şekil 6.19. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB FTIR pikleri	66
Şekil 6.20. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB FTIR pikleri	67
Şekil 6.21. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB FTIR pikleri	68
Şekil 6.22. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB ¹¹ B NMR pikleri	70
Şekil 6.23. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB ¹¹ B NMR pikleri.....	71
Şekil 6.24. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB ¹¹ B NMR pikleri.....	72
Şekil 6.25. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB ¹¹ B NMR pikleri	73
Şekil 6.26. Termohidroliz sıcaklıkları için 1. döngü hidrojen üretim hızlarının kıyaslaması.....	76
Şekil 6.27. Termohidroliz sıcaklıkları için 1. döngü n _{H2} /n _{AB} oranlarının kıyaslaması ...	77
Şekil 6.28. Termohidroliz sıcaklıkları için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması .	78
Şekil 6.29. AB derişimleri için 1. döngü hidrojen üretim hızlarının kıyaslaması	80

Şekil	Sayfa
Şekil 6.30. AB derişimleri için 1. döngü n_{H_2}/n_{AB} oranlarının kıyaslaması	80
Şekil 6.31. AB derişimleri için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması	81
Şekil 6.32. SBH ve AB için 1. döngü hidrojen üretim verimlerinin kıyaslaması	83
Şekil 6.33. SBH ve AB için 1. döngü n_{H_2}/n_{AB} oranlarının kıyaslaması.....	83
Şekil 6.34. SBH ve AB için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması.....	84



RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Hidrojen depolama türleri	9
Resim 3.1. Amonyak boran.....	12
Resim 5.1. Sentez reaksiyonu deney düzeneği görünümü.....	32
Resim 5.2. Termohidroliz deney düzeneği görünümü.....	39
Resim 6.1. Amonyak boran bileşikleri	62



SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

θ

Kırınım açısı

λ

X-ışını dalga boyu, Å

Kısaltmalar

Açıklamalar

2-MeTHF

İkimetiltetrahidrofuran

AB

Amonyak Boran

AF

Amonyum Format

ANOVA

Varyans Analizi

BOREN

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

SBH

Sodyum Borhidrür

THF

Tetrahidrofuran

TOF

Devir Frekansı Sayısı

X

Cl, Br, F, SO₄²⁻, HCO₂⁻

XRD

X-ışınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji, günümüzde dünya üzerindeki tüm toplumları yakından ilgilendiren en önemli konulardan biridir. Büyük bir ivme ile artan enerji ihtiyacı ve geleneksel enerji kaynaklarının çevreye verdikleri olumsuz etkiler sebebi ile yeni, temiz ve sürdürülebilir enerjiye olan talep her geçen gün artmaktadır. Hidrojen; bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel açıdan zararlı olmaması nedeniyle artan enerji talebini karşılamak için en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından biri olarak düşünülmektedir.

Fosil kaynaklı yakıt türleri geçtiğimiz son iki yüzyıl boyunca, üretim teknolojilerinde sağlanan ilerlemeler ve yeni nesil yakıt türlerine kıyasla daha ucuz olmaları nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuşlar, dolayısıyla da yenilenebilir teknolojilere göre daha çok tercih edilmişlerdir. Fosil yakıtlara dayanan bu enerji çağı, 1973 yılında meydana gelen petrol krizi sonucunda bir güvensizlik algısı oluşturmaya başlamıştır. Bunun sonucunda tüm dünyada yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı yoğun bir ilgi ortaya çıkmıştır. Böylece petrol krizi sonrasında yaşanan süreçte “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” kavramları enerji politikalarının belirleyici unsurlarını oluşturmuşlardır [1].

Enerji üretimi ve kullanımı sırasında ortaya çıkan büyük çevre sorunları, eski teknolojilerin ve çözümlerin terk edilmesinin temel sebebidir. Kömür, petrol ve doğalgaz santrallerinin kuruldukları bölgede yerel olarak verdikleri zararların yanı sıra küresel olarak tüm dünyayı tehdit eden etkileri de bulunmaktadır. Fosil yakıtlar yakıldığında atmosfere yayılan karbon dioksit, kükürt dioksit, azot oksit, toz ve kurum yakın çevrelerini kirletip ölümlere yol açarken, karbon dioksit ve benzeri sera gazları küresel iklim değişikliğine yol açmakta ve tüm dünyada yaşamı tehdit etmektedir [2]. Hidrojen ile bu zararlı emisyonlar azaltılabilecek ve yeni enerji teknolojileri gelişebilecektir.

Amonyak boran (NH_3BH_3), bir kimyasal hidrojen depolama maddesinin başarısını belirleyen tüm özelliklere sahip; hidrojen kaybı olmadan güvenli bir şekilde taşınabilen, oda sıcaklığında katı, toksik olmayan, çevre dostu, hava ve su ortamında kararlı bir bileşiktir.

Türkiye’de bor ürünleri üretim kapasitesi sürekli artmaktadır. Dünya fiili bor üretimi 2017 yılında yaklaşık 4,3 milyon ton (2,1 milyon ton B_2O_3) civarında gerçekleşmiştir. Fiili bor üretiminde (B_2O_3 bazında); Türkiye (Eti Maden) %55 pay ile ilk sırada yer almaktadır. Bu sebeple, bu çalışmada sentezlenen amonyak boran gibi bor uç ürünlerinin ülkemizde üretilmesi ekonomik, bilimsel ve teknolojik açıdan büyük önem taşımaktadır [3].

Dünyada bor ürün ve teknolojilerinin geniş bir şekilde kullanımı, yeni bor ürünlerinin üretimi ve geliştirilmesi hedeflenmektedir. Çalışma sonucunda sentezlenen bor uç ürünü olan amonyak boranın yüksek teknoloji gerektiren sektörlerdeki uygulama alanları düşünüldüğünde, çalışmanın bu amacı gerçekleştirmeye doğrudan katkı sağlaması beklenmektedir.

Çalışmanın stratejik iki boyutu bulunmaktadır; birincisi bir bor bileşiği olan ve çok yüksek kapasitede hidrojen depolama kabiliyeti olan amonyak boranın sentezinin gerçekleştirilmesi ile Türkiye’de ve dünyada bor kullanımını artıracak teknolojik gelişmelere girdi sağlayacak bir kimyasal hidrojen depolama malzemesi elde edilmesidir. İkincisi ise amonyak boranın dehidrojenasyonu çalışmalarıyla taşınabilir ve hafif bir yakıt pili sistemine imkân sağlanması ile stratejik savunma sanayi uygulamalarında bor esaslı bir hidrojen kaynağı olarak amonyak boranın kullanılabilmesidir.

Amonyak boran, yakıt pili ve savunma sanayi uygulamalarında kullanılmasının yanı sıra, yüksek saflıkta ve istenilen kristal yapıda bor nitrür (BN) sentezinde, sentetik organik kimya uygulamalarında ve aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesinde kullanılmaktadır.

Bu çalışma, özellikle taşınabilir yakıt pillerinin en önemli problemi olan hidrojen depolama problemine çözüm sağlamaya yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. Hâlihazırda piyasada ve literatürde bulunan hidrojen depolama sistemleri bir insan tarafından taşınmak ya da insansız hava aracında kullanılmak için çok ağırdır. Bir bor bileşiği olan amonyak boran, hidrojen depolamak için oldukça elverişli bir kimyasaldır. Dünya hidrojen enerjisine dayalı bir ekonomiye doğru ilerlemektedir. Hidrojene dayalı bir enerji düzeninde depolama işleminin amonyak boran ile yapılması durumunda dünya bor tüketimi artacaktır.

Bu çalışmanın amacı; teorik olarak kütlece %19,6 hidrojen içeriğine sahip bir kimyasal hidrojen depolama malzemesi olan amonyak boranı, sodyum borhidrür ve amonyum format bileşiklerinden laboratuvar ölçeğinde sentezlemek, amonyak boran ürününün karakteristik özelliklerini belirlemek ve katalitik olmayan bir dehidrojenasyon yöntemi olan termohidroliz ile amonyak borandan hidrojen üretimini gerçekleştirmektir.





2. HİDROJEN

Hidrojen; bolluğu, yüksek enerji yoğunluğu ve çevresel açıdan zararlı olmaması nedeniyle artan verimli ve temiz enerji talebini karşılamak için en iyi alternatif enerji taşıyıcılarından birisi olarak tanımlanmaktadır. Fosil yakıtlardan dolayı ortaya çıkan zararlı emisyonların oluşturduğu çevre kirliliği ve azalan enerji kaynakları, bunun yanında elektrik enerjisinin depolanamaması gibi problemler enerji kaynaklarında sistemli bir değişimi zorunlu kılarak hidrojenin önem kazanmasına olanak sağlamıştır.

Hidrojen, evren kütlesinin %75'ini oluşturan renksiz, kokusuz bir gazdır. Dünyada yalnızca oksijen, karbon ve azot gibi diğer elementlerle birlikte bulunur. Hidrojenin kullanılabilmesi için diğer elementlerden ayrıştırılması gerekmektedir. Günümüzde hidrojen, esas olarak amonyak üretiminde, petrol arıtma ve metanol sentezinde kullanılmaktadır. Amerikan Ulusal Havacılık ve Uzay Araştırmaları Merkezi (NASA)'nin uzay programında uzay mekikleri için yakıt olarak ve astronotlar için ısı, elektrik ve içme suyu sağlayan yakıt hücrelerinde de kullanılmaktadır. Yakın bir gelecekte hidrojenin, araçlarda ve uçaklarda yakıt olarak, evlerimiz ve ofislerimiz için ise güç sağlayıcı olarak kullanılabileceği düşünülmektedir [4].

Hidrojen; taşıma, depolama ve kullanımı esnasında en az diğer yakıtlar kadar güvenlidir. Bununla birlikte, hidrojen enerjisinin tüm süreçlerinde öncelikli olarak güvenlik ön planda tutulmaktadır. Bu noktada, depolama ve taşıma türleri test edilerek her tür hidrojenle ilgili ekipman için kodlar ve standartlar geliştirilmekte ve uygulanmaktadır [4].

Hidrojenin yanma enerjisi aynı ağırlıktaki benzine oranla 2,75 kat daha fazladır. Hidrojen, zehirli olmayan, tükenmez ve temiz bir enerji kaynağıdır. Hidrojen, depolanabilen, taşınabilen ve diğer enerji türlerine dönüştürülebilen bir gazdır. Yüksek alevlenme hızı ile geniş tutuşma aralığına sahip olan hidrojenden yüksek verimde enerji elde edilebilmektedir.

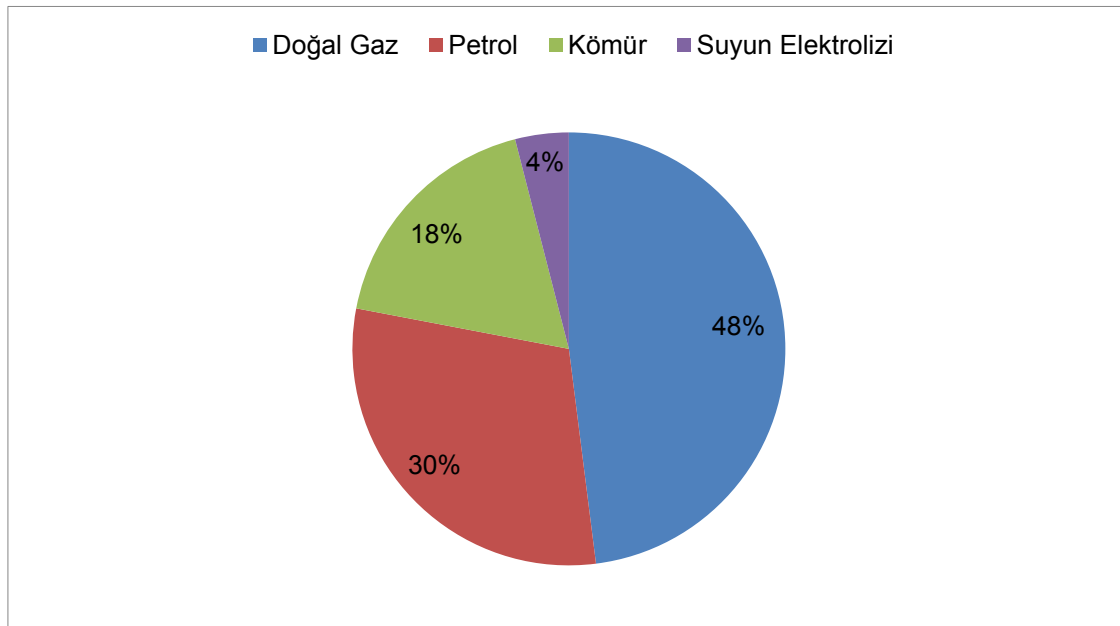
Hidrojenin temel bir özelliği, birincil enerji kaynağı olmaması, ancak elektrik gibi üretilerek kullanılması gerekliliğidir. Hidrojen, güneş, doğal gaz, metan ve benzin gibi alternatif enerji kaynakları kullanılarak birkaç farklı yöntemle üretilir. Gaz olarak hidrojen, uzun mesafeler boyunca elektrik kadar ucuz bir şekilde boru hatları üzerinden

taşınabilir ve alıcı uçta isteğe bağlı elektriğe dönüştürülebilir veya doğrudan kullanılabilir [5].

2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Çevresel açıdan sürdürülebilir enerji sistemlerine geçiş ve hidrojenin geleceğin (elektrikle birlikte) başlıca enerji taşıyıcılarından biri olma potansiyeli ile, önümüzdeki yıllarda hidrojen talebinin büyük oranda artacağı tahmin edilmektedir. Kullanılabilirliği, depolama ve dağıtım kolaylığı, çevresel açıdan zararlı olmama gibi hidrojene özgü avantajlar göz önüne alındığında, yakın ve orta vadeli gelecek için hidrojen üretiminin yüksek oranda artması beklenmektedir.

Rafinerilerde yan ürün olarak büyük miktarlarda hidrojen üretilmektedir ve bir kısmı çeşitli hidro-işlem süreçlerinde rafinerilerin kendi bünyelerinde tüketilmektedir. Hidrojen üretimi için dünyanın mevcut kaynak dağılımı Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Hidrokarbonların (doğal gaz ve petrol) dünya hidrojen üretiminin %78’ini (sırasıyla %48 ve %30) oluşturduğu görülmektedir. Bununla birlikte, petrol bazlı hammaddelerden (rafine gazlar ve artık yağ) üretilen hemen hemen tüm hidrojenin rafinerilerde dâhili olarak tüketildiği bilinmektedir. Günümüzde hidrojen %18 oranında kömürden, küçük bir kısmı da (yaklaşık %4) suyun elektrolizinden üretilmektedir [6].



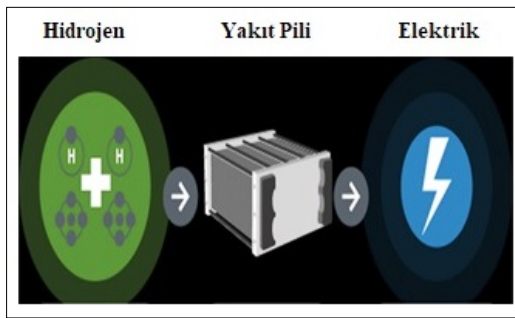
Şekil 2.1. Dünya hidrojen kaynak dağılımı [6]

Hidrojen, doğal gazdan buhar reformasyonu, suyun elektrolizi, kömürün gazlaştırılması, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, suyun termal bozunması, fotovoltaiik yöntemler, biyokütle ve Kvaerner yöntemlerinden biri ile üretilmektedir.

2.2. Hidrojen Kullanım Alanları

Hidrojen, kimya, petrol, metalurji, ilaç, elektronik ve gıda endüstrilerinde önemli bir hammaddedir. Dünyada üretilen hidrojenin, %62,4'ü amonyak üretim tesislerinde, %24,3'ü petrol rafinerilerinde ve %8,7'si metanol üretim tesislerinde tüketilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde hidrojen, %73,9 oranında kimyasal işlemlerde, %8,1 oranında elektronik sektöründe, %3,6 oranında gıda işlemede, %2,7 oranında metal üretiminde ve %11,7 oranında ise diğer pazarlarda kullanılmaktadır [6].

Hidrojenin; diğer yakıtlara nazaran bugün için daha pahalı bir alternatif olmasına rağmen gerçekleştirilen AR-GE faaliyetleri ile sağlanacak teknolojik gelişmeler sayesinde uzun dönemde enerji üretiminde önemli bir rol oynayacağı öngörülmektedir. Günümüzde hidrojen konusunda gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir kısmı yakıt pilleri ve otomotiv sektörüne yöneliktir. Hidrojen; kara, deniz ve hava ulaşımında kullanılan yakıtlarda, ısı enerji üretiminde, elektrik üretiminde ve içten yanmalı motorlar gibi fosil yakıtların kullanıldığı tüm alanlarda kullanılabilir. Hidrojenden Şekil 2.2'de verilen sistem ile yakıt pili kullanılarak elektrik enerjisi üretilebilir.



Şekil 2.2. Hidrojenden elektrik üretimi

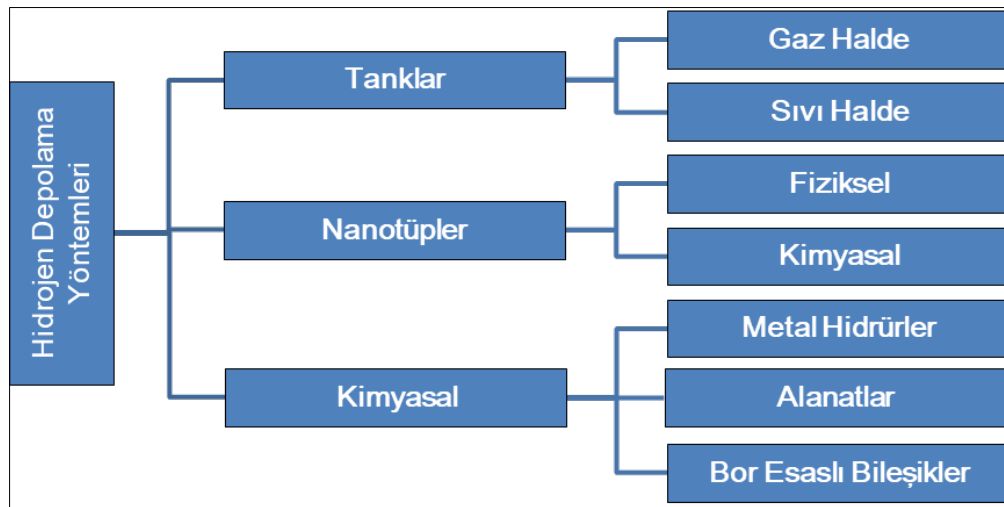
2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Sabit ve taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir bir şekilde depolanabilmesi önemlidir. Taşınabilir uygulamalar için hafiflik büyük avantaj

sağlamaktadır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, bor esaslı bileşiklerde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir (Şekil 2.3). Depolamada elde edilebilecek hacimsel ve kütleli hidrojen yoğunluk değerleri her depolama türünde farklılık arz etmektedir. Farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir [7].

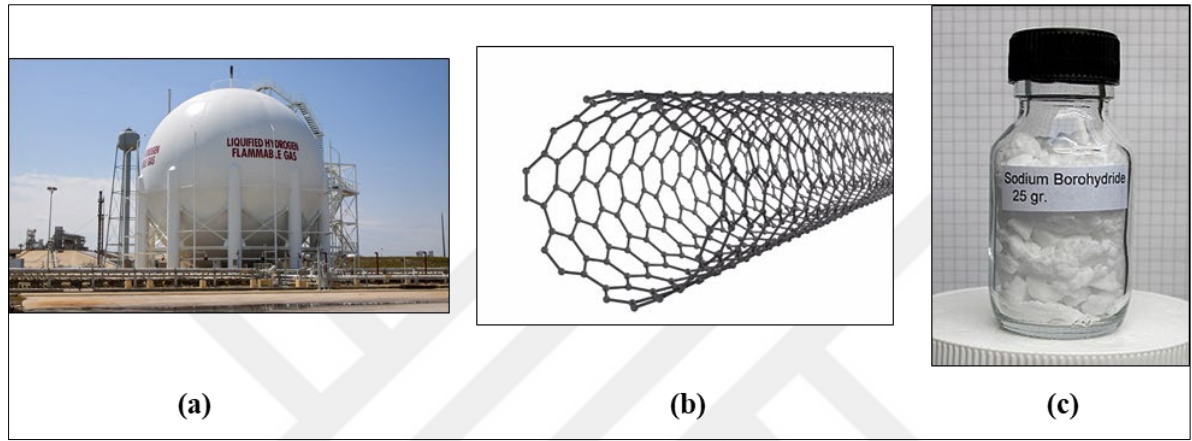
Çizelge 2.1. Depolama türüne göre hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları [7]

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (ağ.%)	Hacimce Yoğunluk (H atomu L ⁻¹) (x10 ²⁵)	Enerji Yoğunluğu	
			MJ kg ⁻¹	MJ L ⁻¹
Gaz halde H ₂ (150 atm)	100,00	0,5	141,90	1,20
Sıvı H ₂ (-253 °C)	100,00	4,2	141,90	9,92
MgH ₂	7,65	6,7	9,92	14,32
VH ₂	2,10	11,4	-	-
Mg ₂ NiH ₄	3,60	5,9	4,48	11,49
TiFeH _{1,95}	1,95	5,5	2,47	13,56
LaNi ₅ H _{6,7}	1,50	7,6	1,94	12,77
NaAlH ₄	7,40	-	-	8,25
NaBH ₄ (katı)	10,60	6,8	-	-
NaBH ₄ (%20'lik çöz.)	4,40	-	44,00	-
NaBH ₄ (%35'lik çöz.)	7,70	-	77,00	-
Nanotüpler	1,00-10,00	-	-	-
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9



Şekil 2.3. Hidrojen depolama yöntemleri

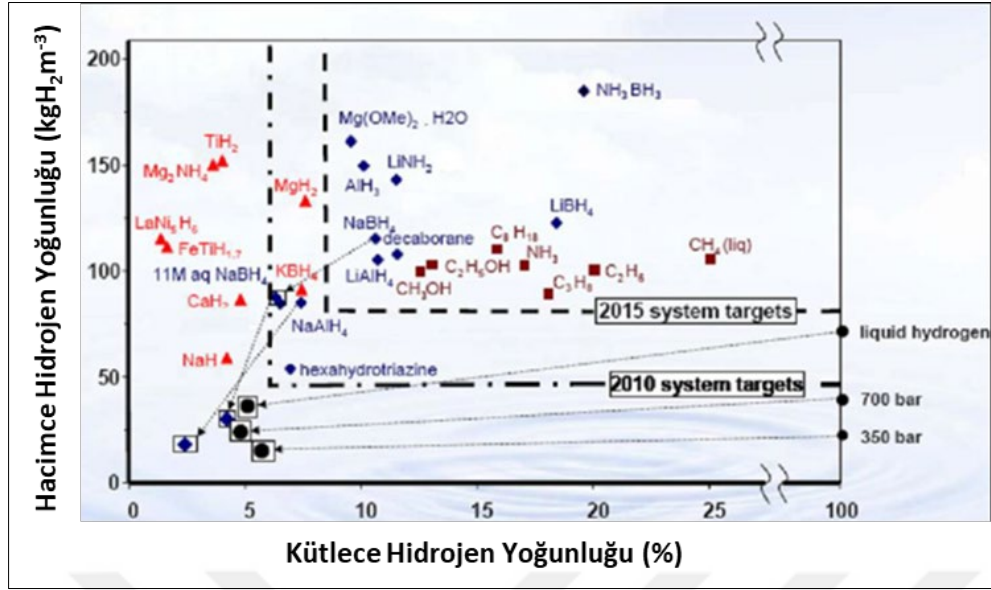
ABD Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından 2015 yılı için hidrojen depolama konusunda kütleli olarak $90 \text{ g H}_2.\text{kg}^{-1}$ (%9,0 H_2) ve hacimsel olarak $82 \text{ g H}_2.\text{L}^{-1}$ yoğunluğa sahip bir hidrojen depolama hedefi konulmuştur. Bu hedef kapsamında sadece hidrojen depolama ortamını değil aynı zamanda tanklar, pompalar, ısıtıcılar, valfler ve hidrojeni yakıt hücrelerine ileten diğer bileşenler de dâhil olmak üzere tüm sistemi kapsayan çalışmalar yürütülmektedir [8].



Resim 2.1. Hidrojen depolama türleri a) Tanklar b) Nanotüpler c) Kimyasal

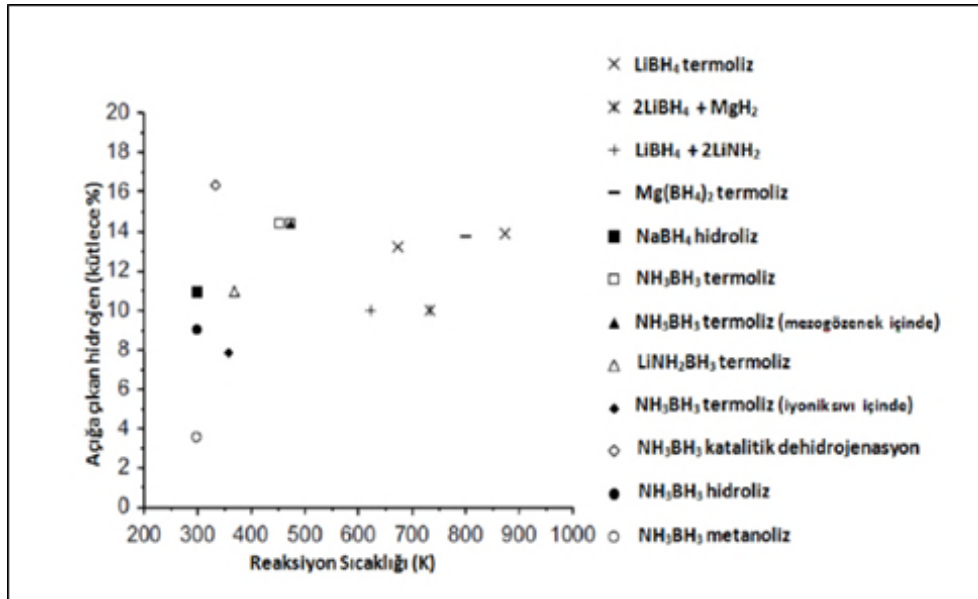
2.4. Kimyasal Hidrojen Depolama

Kimyasal hidrojen depolama; hidrojenin kimyasal bir bileşikte hidrür şeklinde depolanması ve gerektiğinde kimyasal reaksiyon ile salıverilmesi olarak tanımlanır. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin; tercihen %10'dan fazla kütlece ve hacimce hidrojen içermesi, kinetik açıdan hızlı, termodinamik olarak uygun, geri dönüşümlü, güvenilir ve düşük maliyetli olması istenilmektedir. Şekil 2.4'te kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin kütlece ve hacimce içerdikleri hidrojen miktarlarına göre karşılaştırılması verilmiştir. Şekil 2.4'ten de görüldüğü gibi amonyak boran (NH_3BH_3) bileşiği, diğer kimyasal hidrojen depolama malzemelerine kıyasla kütlece ve hacimce oldukça yüksek bir hidrojen içeriğine sahiptir.



Şekil 2.4. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması [9]

Bor esaslı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin dehidrojenasyonu için gereken reaksiyon sıcaklıkları ve açığa çıkan hidrojen miktarları karşılaştırılması Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Şekil 2.5'teki verilere göre, amonyak boranın katalitik dehidrojenasyonu ile düşük sıcaklıklarda (350 K'in altındaki sıcaklıklarda) yüksek verimde hidrojen üretilmektedir. Bu özelliğinden dolayı amonyak boran, diğer borlu kimyasal hidrojen depolama malzemelerine iyi bir alternatif olarak görülmektedir.



Şekil 2.5. Bor esaslı kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması [10]

3. AMONYAK BORAN

Amonyak boran, hidrojen kaybı olmadan güvenli bir şekilde taşınabilen, toksik olmayan, çevre dostu ve kimyasal olarak kararlı bir kimyasal hidrojen depolama malzemesi olarak tanımlanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı amonyak boranın sentetik yöntemlerle üretimine yönelik araştırma çabaları ve strateji geliştirme süreci son yıllarda artarak devam etmektedir. Hava ve suda kararlı olmasından dolayı hidrojen depolama konusunda son derece önemli alternatif bir hidrojen depolama malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır.

Bor içeren hidrojenli bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri ve boran esaslı yakıt hücresi uygulamaları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Amonyak boran düşük molekül ağırlığı ($30,7 \text{ g.mol}^{-1}$) ve yüksek kütleli hidrojen depolama kapasitesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Alternatif diğer hidrojen depolama malzemelerinin bir kısmının toksik ve bir kısmının da güvenli olmaması sebebiyle kullanımları sınırlıdır [8, 11]. Amonyak borandan hidrojen, kriyojenik işlemler ve yüksek basınçlı sıkıştırma tankları gibi özel yöntemlere ve ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan hidroliz veya termoliz ile kolaylıkla alınabilir. Bu sebeple yakıt hücresi uygulamaları için çok etkili bir hidrojen kaynağı olup maliyetine rağmen aktif olarak takip edilmektedir.

Amonyak boranın kimyasal hidrojen depolama malzemesi olarak öne çıkan en önemli özelliği yüksek kütleli hidrojen içeriğine ($190 \text{ g H}_2.\text{kg}^{-1}$) ve yüksek hacimsel hidrojen içeriğine ($100\text{-}140 \text{ g H}_2.\text{L}^{-1}$) sahip olmasıdır. Bunun yanında, düşük molekül ağırlığı ($30,9 \text{ g.mol}^{-1}$) ve hidrojen depolama ortamında kararlı, oda sıcaklığında katı, hava ve suda kararlı olması büyük avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle, amonyak boran tabanlı enerji sistemleri kimyasal hidrojen depolama konusunda konulan hedeflere ulaşmak için büyük bir potansiyele sahiptir [8].

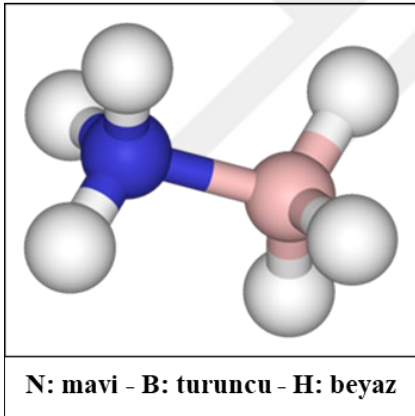
3.1. Amonyak Boran Özellikleri

Amonyak boran, katı halde beyaz polikristalin toz (Resim 3.1) şeklinde olup polarite ve molekül içi kuvvetler nedeniyle ortam koşullarında kararlı halde bulunur.



Resim 3.1. Amonyak boran

Amonyak boran, NH_3 'ün yalnız çift elektronunun BH_3 'teki borun boş p_z -orbitali ile etkileşime girip bir nokta bağ yapması ile oluşturulur. Hidridik B-H, protik N-H ve güçlü bir B-N kovalent bağı içerir [12]. Amonyak boran bileşiğinin kristal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.

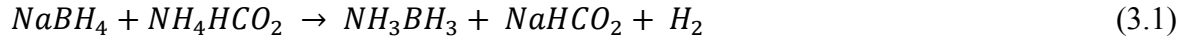


Şekil 3.1. Amonyak boran bileşiği kristal yapısı

3.2. Amonyak Boran Sentezi

Amonyak boran sentezine yönelik ilk teşebbüsler, dihidridodiamin boron (III) bor hidrür ($(\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2)\text{BH}_4$) oluşması, amonyak boran ve dihidridodiamin boron (III) bor hidrürün birbirinden ayırt edilememesinden dolayı başarısız olmuştur. Bazı araştırmacılar bu dönemde yaşanan problemleri amonyak boranın dengesiz olduğunun kanıtı olarak yorumlamıştır. 1939 yılından 1948 yılına kadar, birkaç argüman dihidridodiamin boron (III) bor hidrür yapısının NH_3BH_3 olduğu hipotezini desteklemiştir. Dihidridodiamin boron (III) bor hidrürün yapısı 1958'de Parry ve arkadaşları tarafından sunulan bir dizi bildiride $[\text{NH}_3\text{BH}_2\text{NH}_3][\text{BH}_4]$ olarak verilmiştir. Diboran diamonyum yapısını teyit etme süreci

boyunca Shore ve Parry 1955 yılında uzun aranan monomerik bileşik olan amonyak boranı izole etmiş ve amonyak boranın sentezlerine ilişkin çalışmalar o zamandan beri üç genel reaksiyon türünden biri kullanılarak devam etmiştir [13]. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanı, uygun çözücü ortamında amonyum tuzları ve metal borhidrürlerin karşılıklı yer değiştirme reaksiyonu (metatez)'dir ve Eş. 3.1'de bir örneği verilmiştir [14].



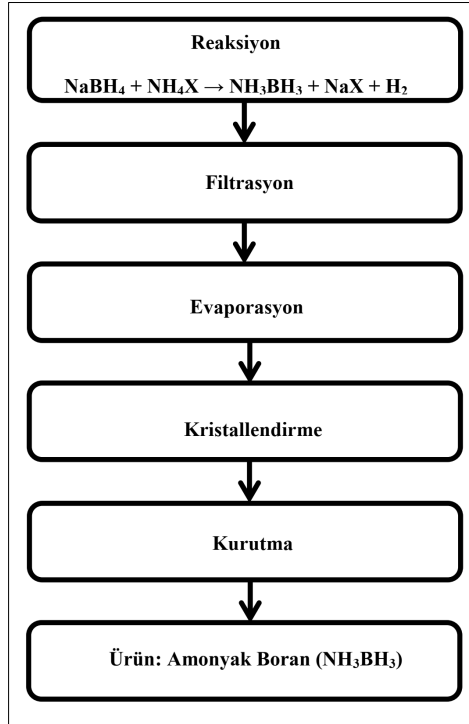
Bir diğer amonyak boran sentez yöntemi ise, yine uygun bir çözücü ortamında boran molekülünün daha kararlı bir forma ulaşmak için tetrahidrofuran, dimetil sülfid, dimetil amin gibi bir organik yapıdan koparak amonyak (NH_3) ile tekli yer değiştirme reaksiyonu (süstitüsyon)'dir ve Eş. 3.2'de bir örneği gösterilmiştir [14].



Üçüncü bir amonyak boran sentez yöntemi ise, dihidridodiamin boron (III) bor hidrürün ayrışma reaksiyonudur ve Eş. 3.3'de verilmiştir [14].



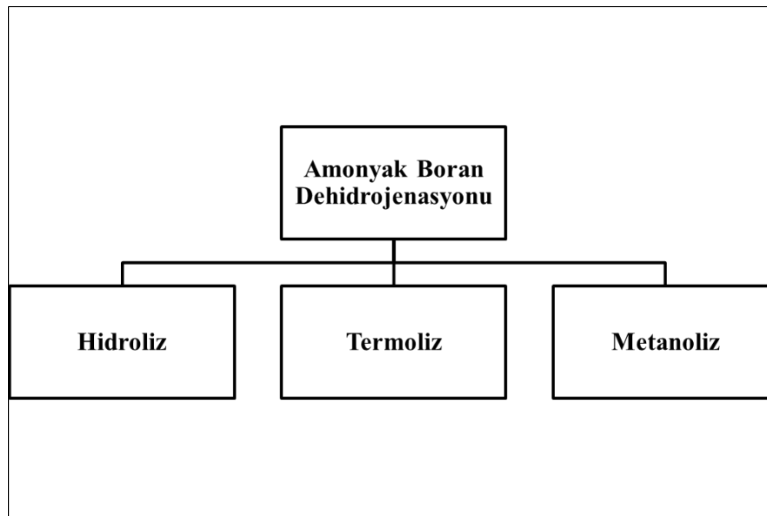
Yüksek saflıkta amonyak boranın güvenli, kullanışlı ve geniş ölçekli sentezi genel akım şeması Şekil 3.2'de verildiği üzere, THF gibi bir organik çözücü ortamında metal borhidrür bileşiklerinden sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve amonyum tuzlarının reaksiyonu ile gerçekleştirilmektedir [14].



Şekil 3.2. Amonyak boran metatez yöntemi ile sentezi genel akım şeması

3.3. Amonyak Boranın Dehidrojenasyonu

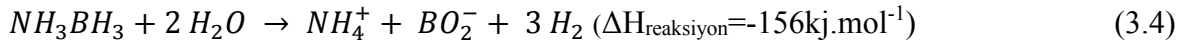
Amonyak borandan hidrojen salınımı hidroliz, termoliz ve metanoliz olmak üzere 3 farklı reaksiyon ile gerçekleştirilebilmektedir. Hidrojen; özellikle hidroliz veya termoliz ile amonyak borandan yüksek saflıkta üretilebilmektedir. Amonyak boran dehidrojenasyon yöntemleri Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



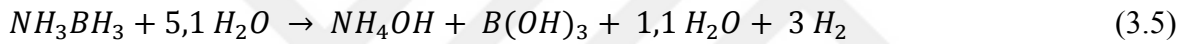
Şekil 3.3. Amonyak boran dehidrojenasyon yöntemleri

3.3.1. Amonyak boranın hidrolizi

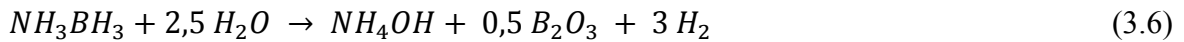
Amonyak boranın su ortamında hidroliz reaksiyonu sonucunda hidrojen üretilmektedir. Amonyak boranın sudaki çözünürlüğü oldukça yüksektir (33,6 g/100 mL). Amonyak boranın oda sıcaklığında ve atmosferik koşullarda, katı asit veya metal katalizör ortamında hidroliz reaksiyonu Eş. 3.4'te gösterilmiştir.



Reaksiyona giren su ve amonyak boran baz alındığında hidrojen verimi kütlece %9,1 olmaktadır. Amonyak boran ve başlangıçtaki tüm su miktarı baz alındığında (33,6:100 kütlece çözünürlük limiti) baz alındığında ise Eş. 3.5'te gösterilen reaksiyon ile maksimum hidrojen verimi kütlece %4,9 olmaktadır.



Ürün çözeltisindeki suyun sisteme verilmesi ile Eş. 3.6'da gösterilen reaksiyon sonucunda kütlece %8'lik bir hidrojen verimi sağlanabilmektedir [10].



3.3.2. Amonyak boranın termolizi

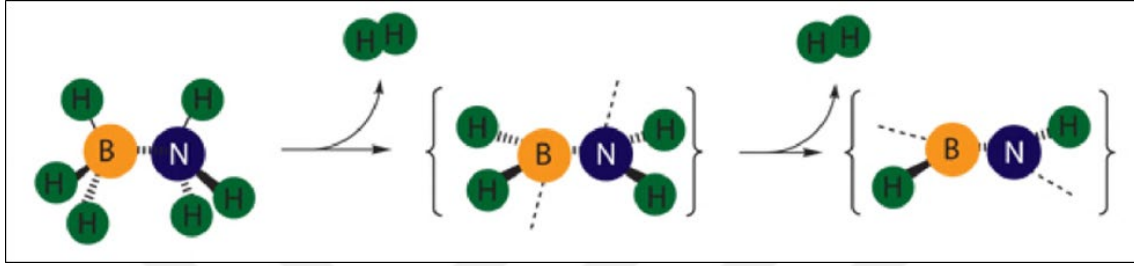
Amonyak boranın sıcaklıkla gerçekleştirilen termal bozunma reaksiyonlarıyla yapısındaki bileşenleri (hidrojen) alma işlemi amonyak boran termolizi olarak tanımlanmaktadır. Amonyak boranın termolizine yönelik çalışmalarda üç farklı sıcaklık bölgesinde hidrojenin açığa çıktığı gösterilmiştir. Birinci basamakta birinci hidrojen molekülünün kopması Eş. 3.7'de gösterilen reaksiyon ile 100 °C civarında başlamakta 107-117 °C aralığına kadar ulaşabilmektedir. Amonyak boran termoliz aşamaları ve kopan hidrojenlerin yapıdan uzaklaşma şekli Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



İkinci basamakta ikinci hidrojen molekülünün kopması Eş. 3.8'de gösterilen reaksiyon ile yaklaşık 150 °C merkez sıcaklığında ve ± 40 °C aralığında gerçekleşmektedir.



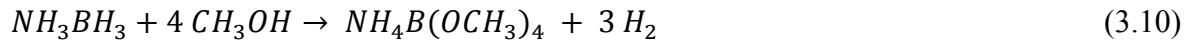
Üçüncü basamakta son hidrojen molekülünün kopması için Eş. 3.9'da verilen reaksiyon ile 500 °C üzerindeki sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir [10].



Şekil 3.4. Amonyak boran termoliz aşamaları [10]

3.3.3. Amonyak boranın metanolizi

Amonyak borandan hidrojen üretiminde diğer bir seçenek ise metanoliz olarak adlandırılan amonyak boranın metanol ile reaksiyona girmesidir. Amonyak boranın metanolizi, yüksek amonyak boran derişimlerinde bile amonyak oluşmaması ve reaksiyon ürünlerinden amonyum tetrametoksiboratin ($NH_4B(OCH_3)_4$) geri kazanımının kolay olması sebebi ile yakıt pillerinde kullanımında avantaj sağlamaktadır [10].

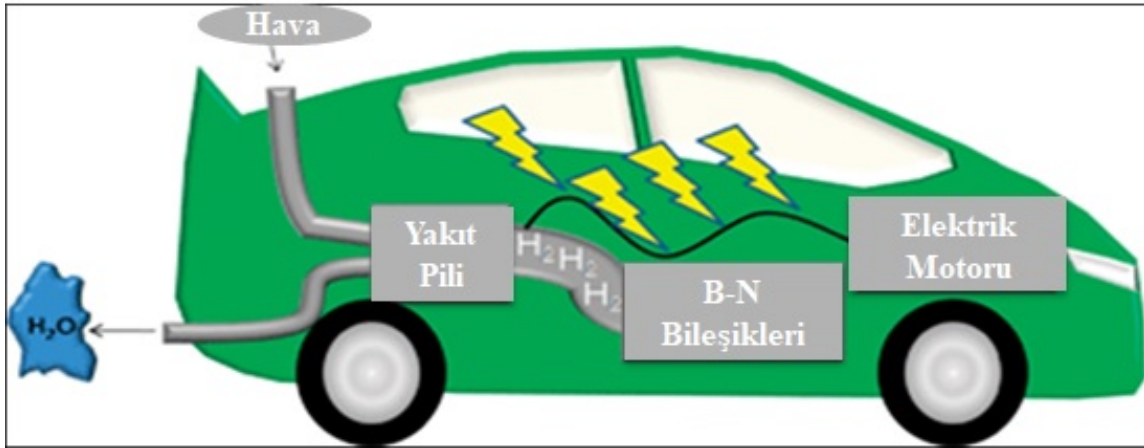


3.4. Amonyak Boran Kullanım Alanları

Boran esaslı hidrojen depolama ortamlarının teknik ve ekonomik analizlerine göre amonyak boran, yakıt pili uygulamaları için oldukça uygun olarak değerlendirilmektedir. Amonyak boran temelli yakıt pilli taşıt temsili olarak Şekil 3.5'te verilmektedir. Alternatif boran esaslı malzemelerden olan diboran (B_2H_6) toksiktir ve kendiliğinden yanıcı olduğu için havada güvenli olmadığından kullanımı büyük sorun teşkil etmektedir. Hâlbuki amonyak boran toksik değildir, çevre dostudur, kimyasal olarak kararlıdır ve havada daha güvenlidir [8].

Amonyak boran, aynı zamanda sentetik organik kimya uygulamaları için de önemli bir kullanım alanına sahiptir [15]. Yüksek hidrojen içeriğinden dolayı lazerle indüklenen nükleer füzyon çalışmalarında olası kullanımı için araştırılmaktadır [16]. Amonyak boran, aldehitleri veya ketonları alkollere indirgemek için etkili bir indirgeyici ajandır. Bir metal tuzunu metal nanopartikülüne indirgeyerek parçacık boyutunu kontrol etmek için indirgeyici ve yüzey etkin madde olarak da görev yapabilmektedir [13]. Amonyak boranın başlıca kullanım alanları;

- Kimyasal hidrojen depolama malzemesi olarak yakıt pili uygulamaları,
- Savunma sanayi uygulamaları,
- Yüksek saflıkta ve istenilen kristal yapıda bor nitrür (BN) sentezi,
- Sentetik organik kimya uygulamaları,
- Aldehitleri veya ketonları alkollere indirgeme olarak sıralanabilir.



Şekil 3.5. Amonyak boran hidrojen üretim sistemi

3.5. Amonyak Boran Karakterizasyon Yöntemleri

Amonyak boran; Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi, Kızılötesi (IR) spektroskopisi, Raman spektroskopisi ve X-ışınları Kırınımı (XRD) veya İnelastik Nötron Saçılımı gibi kırınım veya saçılmayı içeren olası her spektroskopi yöntemi ile analiz edilebilmektedir. Malzeme özellikleri ise, anelastik spektroskopi ve dipol ölçümleri, termogravimetrik ve kalorimetrik ölçümlerle ortaya konulabilmektedir [17].

1955 yılında Shore ve Parry tarafından amonyak boran ilk kez sentezlediğinde, amonyak boranın bir monomer olduğunu gösteren moleküler ağırlık ölçümleri amonyak boranın

yapısını doğrulamak için çok önemliydi. Oda sıcaklığında röntgen deneylerinden Hughes ve Lipscomb, amonyak boranın hacim merkezli tetragonal yapısına sahip olduğu sonucuna varırken Sorokin ve arkadaşları yüzey merkezli bir ortorombik birim hücre olduğu görüşünde birleşmişlerdir. Son olarak 1983'te Hoon ve Reynhardt'ın detaylı toz X-ışını kırınımı çalışması oda sıcaklığında hacim merkezli tetragonal yapıyı doğrulamıştır [13].



4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1. Amonyak Boran Sentezi

Literatürde genellikle amonyak boranın sentezine yönelik çalışmalar üç genel reaksiyon türünden biri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bunlar; uygun çözücü ortamında amonyum tuzları ve metal borhidrürlerin karşılıklı yer değiştirme reaksiyonu, tekli yer değiştirme reaksiyonu ve ayrışma reaksiyonu olarak sıralanabilir. Amonyak boran sentezine ilişkin literatürde yapılmış olan ve bu üç genel reaksiyon türünü içeren çeşitli çalışmalarda elde edilen verim ve saflık değerleri Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

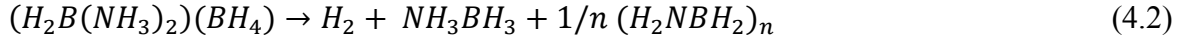
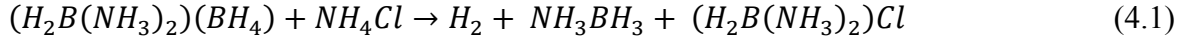
Çizelge 4.1. Amonyak boran sentez yöntemleri [13]

Reaksiyon Tipi	Reaktif	Reaksiyon Koşulları	%Verim (%Saflık)
Karşılıklı Yer Değiştirme (Metatez)	$\text{LiBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	Oda Sıcaklığı, dietil eter	45
	$\text{LiBH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	45
	$[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2][\text{BH}_4] + \text{NH}_4\text{Cl}$	Oda Sıcaklığı, dietil eter, az miktarda NH_3	-
	$\text{NaBH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40 °C, THF, 2 saat	96 (>98)
	$\text{NaBH}_4 + \text{NH}_4\text{HCO}_2$	40 °C, dioksan, 2 saat	95 (>98)
	$\text{NaBH}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$	-78 °C, sıvı NH_3 , susuz THF, 3,5 saat	99 (>99)
	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2 + 2\text{NaBH}_4$	Oda Sıcaklığı, THF, 10 saat	(>99)
	$\text{B}(\text{OMe})_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{LiAlH}_4$	0 °C, THF, 3 saat	90 (>99)
Tekli Yer Değiştirme (Süstitüsyon)	$(\text{CH}_3)_2\text{OBH}_3 + \text{NH}_3$	-78 °C, dimetil eter	70
	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3$	-44 °C, dimetil eter	45
	$\text{THF.BH}_3 + \text{NH}_3$	-78 °C, THF, amonyak falzası	50
	$\text{SMe}_2.\text{BH}_3 + \text{NH}_3$	-20 °C, 25 °C, Et ₂ O	86
	$\text{DMS.BH}_3 + \text{NH}_3$	Oda Sıcaklığı, susuz toluen	94 (>93)
	$\text{DMA.BH}_3 + \text{NH}_3$	Oda Sıcaklığı, susuz toluen	91 (>95)
Ayrışma	$[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4$	25 °C, diglyme, az miktarda B_2H_6	80-91

Amonyak boran, Shore ve Parry tarafından ilk kez 1955 yılında monomerik bileşik olarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmada amonyak boranın X-ışını toz modeli veren beyaz, eter ile çözünen bir katı madde olduğu ortaya konmuştur [18].

Shore ve Parry 1958 yılında yayınladıkları diğer bir çalışmada, amonyak boranın dihidridodiamin boron (III) bor hidrür ($(\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2)\text{BH}_4$) ve amonyum klorür ile Eş. 4.1

ile gösterilen reaksiyonla sentezlenebildiğini göstermişlerdir. Aynı çalışmada amonyak boranın dietil eter ve amonyak ortamında Eş. 4.2 ile gösterilen reaksiyonla da sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir [19].

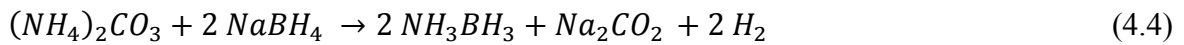


Shore ve Parry geçmiş yıllarda gerçekleştirdikleri çalışmalardan elde ettikleri veriler ve tecrübeler yardımı ile borhidrürlerin eter ortamında amonyum tuzları ile amonyak boran sentezi için Eş. 4.3 ile gösterilen reaksiyonu vereceğini öngörmüşlerdir [19]. Metal borhidrürler ile amonyum tuzlarının metatezi ile amonyak boran sentezinin gerçekleştirildiği bu temel reaksiyon türü sonraki yıllarda amonyak boran sentezi için yaygın olarak kullanılmıştır.



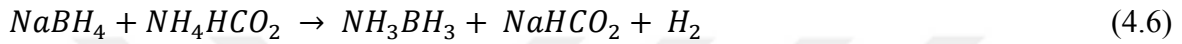
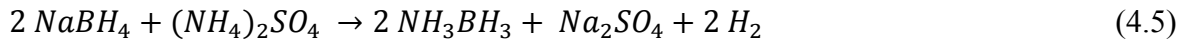
Bu kapsamda, bor kaynağı olarak lityum borhidrür ($LiBH_4$) kullanarak bir dizi deneysel çalışmalar yürütmüşlerdir. Amonyak boran sentezi için dietil eter içerisinde hazırlanan çözeltide lityum borhidrür ve amonyum tuzlarından amonyum klorür ve amonyum sülfat ayrı ayrı oda sıcaklığında reaksiyona sokulmuş ve amonyum sülfat ile yüksek saflıkta amonyak boran elde edilebilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, lityum borhidrür ile amonyum sülfatın 7 saat reaksiyon süresi sonunda en yüksek %47 verimle sentezlenebildiği bildirilmiştir [19].

Hu ve arkadaşları 1977 yılında yaptıkları çalışmada, amonyak boranı tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içerisinde sodyum borhidrür ($NaBH_4$) ve amonyum karbonatın ($(NH_4)_2CO_3$) manyetik karıştırma işlemi ve Eş. 4.4 ile gösterilen reaksiyonu ile 40-45 °C reaksiyon sıcaklığı ve 24 saat reaksiyon süresinde %80 verimde ve kabul edilebilir saflık değerlerinde sentezlemişlerdir [16].

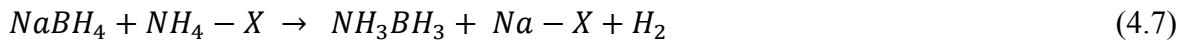


Ramachandran ve Gagare tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada, amonyak boranın farklı amonyum tuzlarından sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, sodyum borhidrür

(NaBH₄) ve amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄) kullanılarak 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve 2 saat reaksiyon süresinde iyi bir karıştırma ile THF ortamında Eş. 4.5 ile gösterilen reaksiyonla %98'in üzerinde bir saflık değerinde ve %96 verim ile amonyak boran sentezlenmiştir. Aynı çalışmada, bu kez amonyum tuzlarından amonyum format (NH₄HCO₂) ve sodyum borhidrür (NaBH₄) ile Eş. 4.6 ile gösterilen reaksiyon ile dioksan (C₄H₈O) çözücü ortamında reaksiyona sokulmuş, 40 °C reaksiyon sıcaklığında, 2 saat reaksiyon süresi sonunda %95 verimle %98 saflıkta amonyak boran sentezlenmiştir [15].

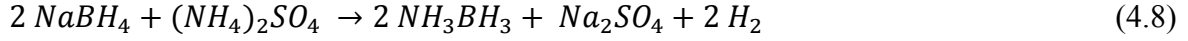


Figen ve arkadaşları tarafından yapılan 2013 yılındaki bir çalışmada ise sodyum borhidrür ve farklı amonyum tuzları (NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃) kullanılarak THF ortamında Eş. 4.7 ile gösterilen reaksiyon tipinde amonyak boran sentezlenmiş ve uygun sentez koşulları belirlenmiştir. Gerçekleştirilen karakterizasyon testleri ve verim hesapları sonucunda, amonyak boranın %98 saflıkta ve %92'nin üzerinde verim ile başarıyla elde edilebildiği görülmüştür. Çalışma kapsamında; amonyum tuz kaynağı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, THF miktarı ve reaktif mol oranı (NaBH₄/(NH₄)₂SO₄) parametrik olarak incelenmiştir. Amonyum tuzu kaynağı olarak amonyum sülfat kullanıldığında ((NH₄)₂SO₄) en yüksek verim değeri elde edildiği bildirilmiştir. Uygun sentez koşulları; reaksiyon sıcaklığı 40 °C, reaksiyon süresi 120 dakika, reaktif mol oranı (NaBH₄/(NH₄)₂SO₄) 0,47 ve THF miktarı 200 ml olarak raporlanmıştır [8].



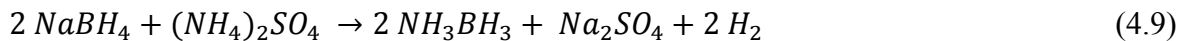
Ramachandran ve Kulkarni tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada, yükseltgen olarak su kullanılarak yüksek saflıkta ve büyük ölçekte amonyak boran sentezlenmiştir. Çalışma kapsamında daha önceki çalışmalarda da çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF)'a alternatif, daha güvenli ve daha zararsız bir çözücü olan 2-metiltetrahidrofuran (2-MeTHF) kullanılmıştır. Bu çalışmada, 1 mol sodyum borhidrür (NaBH₄) ve 1 mol amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄) alınarak 3 L hacminde 3 boyunlu bir reaktörün içerisine konulmuş ve buz banyosunda soğutulduktan sonra 1 L 2-MeTHF reaktör içerisine eklenmiştir. Ardından etkin bir karıştırma altında, reaktiflerin çözünürlüğünü çözücü içerisinde geliştirmek ve metatez reaksiyonunu hızlandırmak amacıyla 0,75 eşdeğeri su

karişımının üzerine 15-30 dakikalık bir süre ile damla damla eklenmiştir. Karişım oda sıcaklığına ısıtılıp Eş. 4.8 ile gösterilen reaksiyon için 4 saatlik reaksiyon süresi sonunda % 99'un üzerinde bir saflıkta ve %65 verim ile amonyak boranın sentezlendiği bildirilmiştir. Çözücü olarak 2-MeTHF kullanılmasının verim ve saflık değerlerinde belirgin bir düşüşe neden olmadığı belirtilmiştir [14].



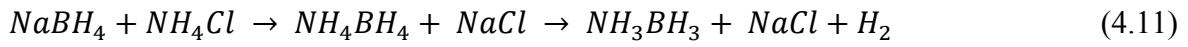
Ramachandran ve arkadaşları tarafından 2014 yılında amonyak boranın pilot ölçekte üretimine yönelik yapılan çalışmada; 10 mol (378,3 g) sodyum borhidrür (NaBH_4) ve 10 mol (1,32 kg) amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 22 L kapasitedeki soğuk buz banyosu içerisindeki cam balon içerisinde reaksiyona sokulmuştur. Çözücü olarak, 500 ml yoğunlaştırılmış sıvı amonyak ile 10 L THF kullanılmıştır. Hazırlanan karişım önce 2 saat boyunca 0 C'de kariştırılmış ve ardından oda sıcaklığında 8 saat boyunca kariştırma işlemine devam edilmiştir. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, reaksiyon karişımına 1 mol.L⁻¹ amonyaklanmış 5 L THF zeltisi ilave edilerek 30 dakika kariştırıldıktan sonra szlmş ve THF ile yıkanmıştır. Bu işlemlerinin ardından 283,9 g amonyak boran, %92 verim ve %98 saflıkta elde edilmiştir [20].

Özgür ve zkan tarafından 2017 yılında yapılan bir çalışmada, reaktant olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ve amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) kullanılarak THF ortamında gerçekleştirilen amonyak boran sentezinin ilk kez kinetik modeli incelenmiştir. Çalışma kapsamında; 25-50 C arasında değişen farklı reaksiyon sıcaklıkları, 1-4 arasında değişen reaktif mol oranları ($\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), 0,11-0,67 mol.L⁻¹ arasında değişen sodyum borhidrür (NaBH_4) derişimleri parametrik olarak incelenmiştir. Eş. 4.9 ile gösterilen sentez reaksiyonu için görünür reaksiyon hız ifadesi Eş. 4.10'da verilmiş ve reaksiyon hız sabitindeki üstel katsayı (k_0) değeri 2,02x10⁶ saat⁻¹, aktivasyon enerjisi (E_a) değeri ise 37,8 kJ.mol⁻¹ olarak raporlanmıştır [21].



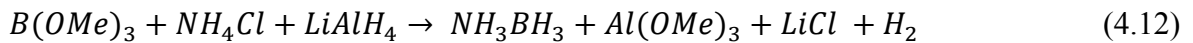
$$r = k_0 \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \times [\text{C}_{\text{NaBH}_4}]^{0,7} \times [\text{C}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}]^{0,03} \quad (4.10)$$

Heldebrant ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada, amonyak boran amonyum borhidrürden (NH_4BH_4) sentezlenmiştir. Bu çalışmada, sodyum borhidrür (NaBH_4) ve amonyum klorür (NH_4Cl) sıvı amonyak içerisine alınarak $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süresince karıştırılmış ve amonyak uzaklaştırıldıktan sonra Eş. 4.11'de gösterilen reaksiyon sonunda amonyum borhidrür (NH_4BH_4) ve sodyum klorür (NaCl) elde edilmiştir. Bu iki bileşiğin üzerine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de THF eklenerek 30 dakika boyunca karıştırılmış ve oda sıcaklığına kadar yavaşça ısıtılmıştır. Bu işlemler sonucunda amonyak boranın %99'un üzerinde bir dönüşümle elde edildiği raporlanmıştır [22].



Choi ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, amonyak boran, diboran (B_2H_6) ve amonyak (NH_3) kullanılarak düşük sıcaklıklarda otoklav tipi reaktörlerde sentezlenmiştir. Diboran ve susuz THF bir reaktörde $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulmuş ve diğer bir reaktörde bulunan susuz amonyak ile reaksiyona sokulmuş ve ardından çeşitli sıcaklık ve basınçlarda kuvvetlice karıştırılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında, reaksiyon karışımı yavaşça oda sıcaklığına ısıtılmış ve ürün toplanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen en yüksek verim değeri; 1,6 bar basınç altında $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat boyunca karıştırma ve $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'den oda sıcaklığına 20 saat ısıtma süresi ile %92,2 olarak raporlanmıştır [12].

Ramachandran ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada ise amonyak boranın endüstriyel ölçekte üretimi için bir sentez yöntemi geliştirilmiştir. Amonyak boran bu yöntemde, trimetil borat ($\text{B}(\text{OMe})_3$)'ın amonyum klorür (NH_4Cl) ile lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ve THF ortamında $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 3 saat reaksiyon süresinde Eş. 4.12'de verilen reaksiyonu ile %90 verim ve %99 saflıkta sentezlenmiştir [23].



Mayer tarafından 1973 yılında yapılan çalışmada, amonyak boranın polieter ve az miktarda diboran (B_2H_6) ortamında $50\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı ve 13 gün reaksiyon süresi sonunda dihidridodiamin boron (III) bor hidrür ($(\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2)\text{BH}_4$)'den Eş. 4.13 ile gösterilen ayrışma reaksiyonu ile yüksek saflıkta sentezlendiği bildirilmiştir [24].



Ramachandran ve arkadaşlarına ait patentte, %80 ile %96 metal borhidrür dönüşümünün tercih edildiği belirtilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı için oda sıcaklığından 40 °C sıcaklığa çıkılması ve metal borhidrür olarak sodyum borhidrür, amonyum tuzu olarak amonyum sülfat kullanılmasının tercih edildiği belirtilmiştir. Reaksiyon THF ortamında, reaktiflerin mol oranı 1:1 olarak ve reaksiyon 1 saat ile 4 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilmiştir [25].

Autrey ve arkadaşlarına ait olan patentte, amonyak boran eter bazlı bir çözücünde amonyum borhidrürün (NH_4BH_4) hidrojenini kaybederek ayrıştırılması ile %99 verim ve %99 saflıkta elde edilmiştir. Reaksiyonda kullanılan amonyum borhidrür; borhidrür ve amonyum tuzlarının sıvı amonyak içerisinde tercihen 0-25 °C sıcaklıkları arasında 100-300 psi basınç altında reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Endüstriyel ölçekte amonyak boran üretimi için önerilen yöntemin yakıt hücresi uygulamaları için uygulanabilir olduğu bildirilmiştir [26].

Özkan ve Özgür'e ait patentte ise, iki aşamalı olarak yüksek saflıkta amonyak boran üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada trimetoksi borat sodyum hidrür ile katalizörlü (AlCl_3) ve katalizörsüz 0-80 °C sıcaklık aralığında THF çözücülüğünde ve inert ortamda reaksiyona sokulmuş açığa çıkan diboranın ortamda bulunan trifenil fosfine tutturulması sağlanarak trifenil fosfin-boran ($\text{PPh}_3\cdot\text{BH}_3$) kompleksinin üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise elde edilen boran kompleksi amonyak ile 40-60 °C sıcaklık aralığında ve 1-1,5 bar amonyak basıncında reaksiyona sokularak amonyak boran elde edilmiştir [27].

Drost tarafından yayınlanan patentte, organik bazlı bir çözücü içerisinde bulunan ham amonyak boran çözeltisi üzerine iki fazlı bir sistem oluşturmak için bazik bir sulu çözelti eklenmiştir. Ham amonyak boran çözeltisinden ayrılan safsızlıklar, çözelti fazından ayrıştırılmış ve çözünmüş amonyak boran organik çözücü fraksiyonundan izole edilerek yüksek saflıkta amonyak boran elde edilebildiği bildirilmiştir [28].

4.2. Amonyak Boranın Dehidrojenasyonu

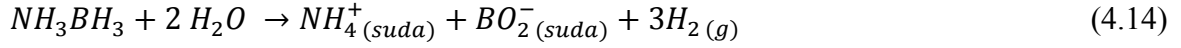
Umegaki ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları bir derleme çalışması sonucunda bor ve azot bazlı kimyasal hidritlerin yüksek hidrojen içeriklerinden dolayı PEM yakıt pilleri için potansiyel kimyasal hidrojen depolama malzemeleri olduklarını ve bu hidritlerden biri olan

amonyak boranın %19,6'lık kütlesele hidrojen kapasitesi ile en cazip adaylardan biri olduğunu bildirmişlerdir [29].

Diwan ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, iki farklı metot kullanarak amonyak boranın katalitik olmayan hidrotermolizini incelemişlerdir. İlk metotta, nano boyuttaki alüminyum tozları, amonyak boran ve jelleştirilmiş su içeren karışımın termolizi gerçekleştirilmiş ve kütlece %7,7 hidrojen üretim verimi ($\text{NaBH}_4/\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ sistemi için verim %6,7, $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ sistemi için ise verim %5,6) ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. İkinci metotta ise; sulu amonyak boran çözeltisi harici ısıtma ve suyun kaynamasını engellemek için argon gazı ortamında 120 °C ve üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmıştır. Reaksiyon mekanizmasını açıklayabilmek için izotropik deneylerde H_2O yerine D_2O kullanılmıştır. Amonyak boran/ D_2O çözeltisinin 117-170 °C sıcaklık aralığına ısıtılmasıyla 1 mol amonyak boran başına 3 eşdeğer hidrojen başarı ile elde edilmiştir. Burada açığa çıkan toplam üç eşdeğer mol hidrojenin 2-2,1 eşdeğer molü amonyak borandan, 0,9-1,0 eşdeğer molün ise sudan elde edildiği bildirilmiştir [30].

Baitalow ve arkadaşları, 500 K sıcaklığa kadar amonyak boranın termolizini incelemiştir. Sıcaklığın artmasıyla 340 K sıcaklık üzerinde amonyak boranın aşamalar halinde ayrıştığı ve ekzotermik ayrışma ile ısıtma hızından bağımsız olarak 473 K sıcaklığa kadar 1 mol amonyak boran başına yaklaşık 2,2 mol hidrojenin (kütlece %14,3) açığa çıktığı raporlanmıştır. Hidrojen gazı yanında; monomerik aminoboran (BH_2NH_2), borazin (BHNH)₃ ve eser miktarda diboran (B_2H_6) gazı açığa çıktığı belirtilmiştir. Çalışma sonucunda; (BNH)_x türevlerinin, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile kübik bor nitrür (c-BN) üretiminde önemli bir rol oynayabileceği belirtilmiştir [31].

Chandra ve Xu tarafından yapılan çalışmada, amonyak boranın katı asit ve karbondioksit (CO_2) ile ayrışması ve hidrolizi incelenmiştir. Soy metal katalizörler yerine pratik uygulamalar için maliyeti düşük olan zeolitler ve katyon yüklü iyon değiştirici reçineler gibi katı asitler (Dowex, Amberlyst, Nafion ve H-zeolit) kullanılmış ve oda sıcaklığında Eş. 4.14 ve Eş. 4.15 ile verilen reaksiyonlarla $\text{H}_2/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranının 3'e kadar çıktığı belirlenmiştir. Karbondioksitin de bu reaksiyon için asit olarak aktif olduğu bildirilmiştir. Kullanılan katı asit çeşidine göre $\text{H}_2/\text{NH}_3\text{BH}_3$ mol oranı değişmekte olup en iyi verim ve en hızlı kinetik 25 °C'de Dowex ürününde gözlemlenmiştir [32].



Chandra ve Xu tarafından bir başka çalışmada ise, yüksek aktifliğe sahip soy metal nanopartiküllerin amonyak boran hidrolizinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışma kapsamında; γ -Al₂O₃, C ve SiO₂ destekli rutenyum (Ru), rodyum (Rh), paladyum (Pd), platin (Pt) ve altın (Au) nanopartiküllerin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Bu katalizörler arasından Ru, Rh ve Pt katalizörlerin hızlı bir kinetik ile stokiyometrik oranda hidrojen üreterek yüksek aktifliğe sahip olduğu gözlenirken, Pd ve Au katalizörlerin daha az aktif olduğu görülmüştür. Bunun yanında, destek malzemesi etkisinin araştırılması için γ -Al₂O₃, Vulcan® karbon ve SiO₂ destekli Pt metali denenmiş ve en küçük partikül boyutuna sahip (1,5 nm) Pt/ γ -Al₂O₃ katalizörün en yüksek aktiviteyi gösterdiği bildirilmiştir. Amonyak boran derişiminin hidrojen üretim hızı üzerinde (ml H₂.min⁻¹) önemli bir etkisi olmadığı raporlanmıştır. Ru/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃ ve Pt/ γ -Al₂O₃ katalizörler için aktivasyon enerjisi sırasıyla 23, 21 ve 21 kJ.mol⁻¹ olarak ölçülmüştür [33].

Metin ve arkadaşları tarafından amonyak boran bileşiğinin oda sıcaklığında hidrolizi, suda çözünebilen ve aynı zamanda yerinde üretilen (in-situ) poli(4-sitren sülfonik asit-co-maleik asit), PSSA-co-MA, ile stabilize edilmiş rutenyum(0) ve paladyum(0) katalizörler için incelenmiştir. Amonyak boranın düşük sıcaklıklarda hidrolizi için önerilen ve reaksiyon esnasında yüksek aktifliği bildirilen PSSA-co-MA ile stabilize edilmiş rutenyum(0) ve paladyum(0) nanopartiküllerin partikül boyutu, sırasıyla 1,9 ± 0,5 nm ve 3,5 ± 1,6 nm olarak verilmiştir. PSSA-co-MA ile stabilize edilmiş rutenyum(0) ve paladyum(0) nanopartiküllerin aktifliğini yitirmeden sırasıyla 51720 ve 8720 kez kullanılabileceği bildirilmiştir. Yapılan çalışma neticesinde, PSSA-co-MA ile stabilize edilmiş rutenyum(0) ve paladyum(0) nanopartiküllerin aktivasyon enerjisi sırasıyla 54 ± 2 kJ.mol⁻¹ ve 44 ± 2 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmış ve farklı destek/aktif madde içeren sistemlerin karşılaştırması Çizelge 4.2’de verilmiştir [34].

Çizelge 4.2. Amonyak boran hidrolizi için katalizör sistemlerinin karşılaştırılması [34]

Katalizör Sistemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	21
Pd/PSSA-co-MA	44
Ru/PSSA-co-MA	54
Ni _{0,97} -Pt _{0,03}	57
Co/Al ₂ O ₃	62
Rh/Zeolit	67
Nikel	70
Ru/C	76

Basu ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, seyreltik sulu amonyak boran çözeltisinin karbon destekli rutenyum katalizörü varlığında Eş. 4.16'da gösterilen reaksiyon ile hidrolizi incelenmiştir. Karbon destekli rutenyum katalizör için aktivasyon enerjisi $76 \pm 0,1$ kJ/mol olarak ölçülürken, adsorpsiyon enerjisi $-42,3 \pm 0,33$ kJ/mol olarak ölçülmüştür. Hidrojen üretim hızı; 25 °C sıcaklıkta $843 \text{ ml H}_2 \text{ min}^{-1} (\text{g katalizör})^{-1}$, 55 °C sıcaklıkta $8327 \text{ ml H}_2 \text{ min}^{-1} (\text{g katalizör})^{-1}$ olarak raporlanmıştır. Çalışma sonucunda; amonyak borandan hidrojen üretiminde karbon destekli rutenyum katalizörlerin alümina destekli kobalt katalizörlerden 25 °C'de yaklaşık 13 kat daha hızlı hidrojen açığa çıkardığı bildirilmiştir. Hidrojen üretim kinetikleri incelendiğinde aynı koşullarda ve düşük pH değerlerinde, amonyak boran hidrolizinin sodyum borhidrürün hidrolizinden 25 °C'de yaklaşık 4, 55 °C'de yaklaşık 6 kat daha hızlı bir kinetiğe sahip olduğu bildirilmiştir [35].



Yang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, amonyak boranın nikel (Ni) köpük üzerine destekli nano-gözenekli kobalt (Co), tungsten (W), bor (B), fosfor (P) katalizörler varlığında hidrolizi incelenmiştir. Çalışmada sentezlenen Co-B/Ni ve Co-W-B/Ni katalizör sistemlerine kıyasla Co-W-B-P/Ni katalizör sisteminin hidrojen üretim hızının daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Katalizör ve amonyak boran derişimine bağlı olarak birinci dereceden bulunan reaksiyon kinetiği ile 30 °C'de kütlece % 0,5'lik amonyak boran derişiminde ve Co-W-B-P/Ni katalizör varlığında gerçekleşen hidroliz reaksiyonu için hidrojen üretim hızı $4,0 \text{ L min}^{-1}\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bunun yanında, Co-W-B-P/Ni katalizör sistemi için aktivasyon enerjisi $29,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmış ve bu değerin soy metal katalizör sistemlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri ile kıyaslanabilecek seviyede olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda, Co-W-B-P/Ni katalizör sisteminin, amonyak

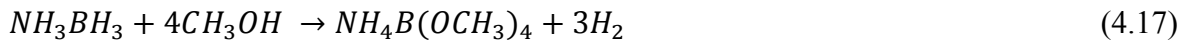
boran hidrolizi için gelecek vadeden uygun maliyetli bir katalizör sistemi olduğu raporlanmıştır [36].

Wu ve arkadaşları, manyetik olarak geri dönüştürülebilir hegzagonal bor nitrür (h-BN) destekli nikel (Ni) katalizör sisteminin amonyak boran hidrolizinde kullanımını araştırmıştır. Manyetik Ni/h-BN kompozitler, uniform Ni nanopartiküllerin h-BN nanotabakalar üzerine basit solvotermal yöntemle desteklenmesiyle oluşturulmuştur. Özellikle %25 Ni içeriğine sahip Ni/h-BN kompozitlerin sulu amonyaktan hidrojen üretiminde etkin bir performans gösterdiği belirtilmiştir. Ni/h-BN kompozitlerin iyi ferro-manyetik özellik gösterdiği ve daha zahmetli olan filtrasyon, santrifüj vb. yöntemler yerine kullanılan oda sıcaklığında manyetik ayırma yöntemi ile hızlı bir şekilde geri dönüştürülebildiği belirtilmiştir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda, hidrojen üretiminin katalizör miktarına ve reaksiyon sıcaklığına büyük ölçüde bağımlı olduğu bildirilmiştir. Ni/h-BN kompozitlerin kullanılmasıyla gerçekleştirilen amonyak boran hidrolizinde ağırlıkça %25 Ni içeren katalizör sisteminin aktivasyon enerjisi (E_a) $47,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Hidrojen salınımı için elde edilen iyi aktivite sonuçları neticesinde Ni/h-BN kompozitlerin yakıt hücreleri ve ilgili alanlarda uygulanabileceği bildirilmiştir [37].

Liang ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan bir çalışmada, metal-organik yapılarca desteklenmiş soy metal olmayan üç metalli Cu-Ni-Co katalizör sisteminin amonyak boran hidrolizinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan katalizör sistemi, yüksek oranda disperse edilmiş soy metal olmayan üç metalli Cu-Ni-Co nanopartiküllerinin, basit bir çözücü buharlaştırma yöntemiyle metal-organik yapıdaki desteğin (MIL-101) gözenekleri üzerine sabitlenmesiyle oluşturulmuştur. Oluşturulan Cu-Ni-Co/MIL-101 katalizör sisteminin, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de amonyak boranın hidrolizinde tek metalli ve iki metalli alternatiflerine kıyasla yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,1}/\text{MIL-101}$ (Cu:Ni:Co atomsal oranı=8:1:1) katalizör sisteminin devir frekansı değerinin (TOF) $70,1 \text{ mol}_{\text{H}_2}.\text{mol}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ile soy metal olmayan katalizörler içerisinde en yüksek değere sahip olduğu bildirilmiştir. Bunun yanında, bu TOF değerinin bazı soy metal katalizörlerlerin (Au, Pt ve Pd) TOF değerinden de yüksek olduğu bildirilmiştir. $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,1}/\text{MIL-101}$ katalizörünün görünür aktivasyon enerjisi değeri $29,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen verilerin yakıt hücresi teknolojilerinde amonyak boran kullanımına katkı sağlayabileceği bildirilmiştir [38].

Chen ve arkadaşları tarafından, kitosan destekli paladyum nanopartiküllerin amonyak borandan hidroliz yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanılması araştırılmıştır. Pd/Kitosan katalizör sisteminin paladyum klorürün (PdCl_2) yerinde (in-situ) indirgenmesi yöntemiyle hazırlandığı, paladyum partiküllerinin kitosan üzerinde eşit olarak dağıtıldığı ve partikül boyutunun 4-8 nm aralığında olduğu raporlanmıştır. Elde edilen Pd/Kitosan katalizör sistemi amonyak boranın katalitik hidrolizinde yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi (E_a) $36,25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Maksimum devir frekansı değeri (TOF) ise 30°C 'de $24,76 \text{ mol}_{\text{H}_2}.\text{mol}_{\text{Pd}}^{-1}.\text{min}^{-1}$ olarak raporlanmış ve 11 kullanımdan sonra bile Pd/Kitosan katalizör sisteminin katalitik aktivitesini koruduğu bildirilmiştir [39].

Erdoğan ve arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan bir çalışmada ise amonyak boranın poli(N-vinil-2-pirolidon)(PVP) ile stabilize edilmiş rutenyum(0) nanopartikül katalizörü varlığında metanolizi incelenmiştir. PVP-rutenyum(0) nanopartikülleri ortalama $2,4 \pm 1,2$ nm boyutunda olup oda sıcaklığında PVP ortamında amonyak boranın metanolizi esnasında rutenyum(III) klorürün indirgemesi ile elde edilmiştir. Amonyak boranın metanolizinde kullanılan PVP-rutenyum(0) nanopartiküllerinin oldukça aktif ve kararlı olduğu, bunun yanında TOF değerinin 4017 saat^{-1} ve 25 saat üzerinde aktifliğini kaybetmeden 71500 devir yapılabildiği bildirilmiştir. Amonyak boranın bileşiğinin metanolizinde Eş. 4.17 ile gösterilen reaksiyon sonucunda yan ürün olarak ortaya çıkan amonyum tetrametoksiboratın ($\text{NH}_4\text{B}(\text{OCH}_3)_4$), hidroliz reaksiyonu ürünlerine göre daha kolay bir şekilde geri dönüştürülebildiği bildirilmiştir [40].



Özgür ve arkadaşları tarafından, alümina (Al_2O_3) ve bir reçine türü olan Amberlyst-15 destekli rutenyum metal katalizörler hidroliz yöntemiyle amonyak borandan hidrojen üretiminde kullanılarak destek maddelerinin dehidrojenasyona etkileri karşılaştırılmıştır. Amberlyst-15 destekli rutenyum nanopartikülleri ile $343,3 \text{ min}^{-1}$ TOF değerine ulaşıırken, alümina destekli rutenyum katalizör sisteminde aynı şartlar altında bu değer $87,5 \text{ min}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Amberlyst-15 destekli rutenyum katalizör sisteminin amonyak boran dehidrojenasyonu için hidrojen üretim hızını artırdığı sonucuna ulaşılmıştır [41].



5. MATERİYAL VE METOT

5.1. Amonyak Boran Sentezi

Amonyak boran sentezinde bor kaynağı olarak sodyum borhidrür (Sigma-Aldrich, powder, $\geq 98.0\%$), amonyum kaynağı olarak amonyum format (Sigma-Aldrich, reagent grade, 97%) ve çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) (Merck, Reag. Ph Eur) kullanılmıştır. İstatistiksel deney tasarımı kullanılarak amonyak boran için uygun sentez koşullarının belirlenmesi kapsamında; sodyum borhidrür (NaBH_4) ve amonyum format (NH_4HCO_2) kullanılarak tetrahidrofuran (THF) çözücü ortamında Eş. 5.1’de gösterilen reaksiyona göre amonyak boran (NH_3BH_3) sentezleri gerçekleştirilmiştir.

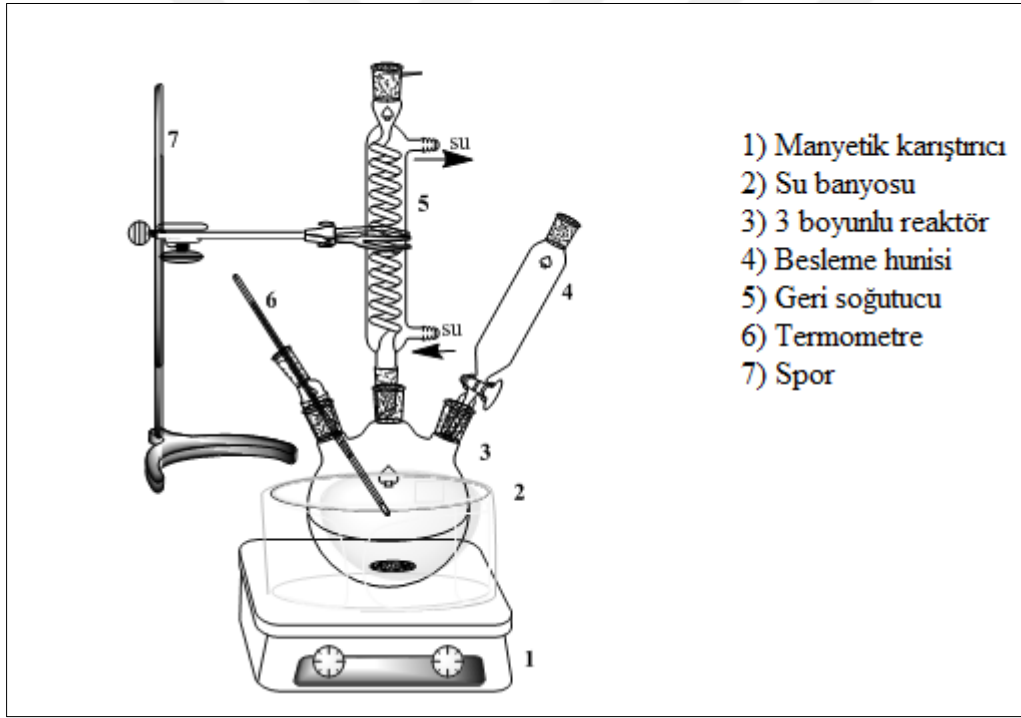


Çalışma kapsamında, farklı reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, sodyum borhidrür derişim değerleri ve reaktif mol oranlarında manyetik karıştırıcı kullanılarak dakikada 1200 devir karıştırma hızında amonyak boran sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Sentez reaksiyonları Resim 5.1’de görülen ve şematik çizimi Şekil 5.1’de verilen düzenele, su banyosu içerisinde bulunan 3 boyunlu 500 mL hacimli cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör boyunlarından ilkine sıcaklığı kontrol etmek amacıyla termometre, ikincisine çözücü geri kazanımı için geri soğutucu, üçüncüsüne de 20 mL hacimli reaktif besleme ünitesi bağlanmıştır. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çözelti, vakumlu filtrasyon işlemi ile süzülerek süzüntü ve filtrat birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen süzüntü, Buchi marka R-100 model döner buharlaştırıcı sisteminde $30\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta buharlaştırılarak çözücü ile ürün birbirinden ayrılmıştır. Döner buharlaştırma işlemi sonunda reaksiyon için kullanılan çözücünün geri kazanımı sağlanmıştır. Elde edilen ürün ve filtrasyon işlemi sonucunda oluşan filtrat $40\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığındaki etüvde sabit tartıma ulaşana kadar kurutulmuştur.

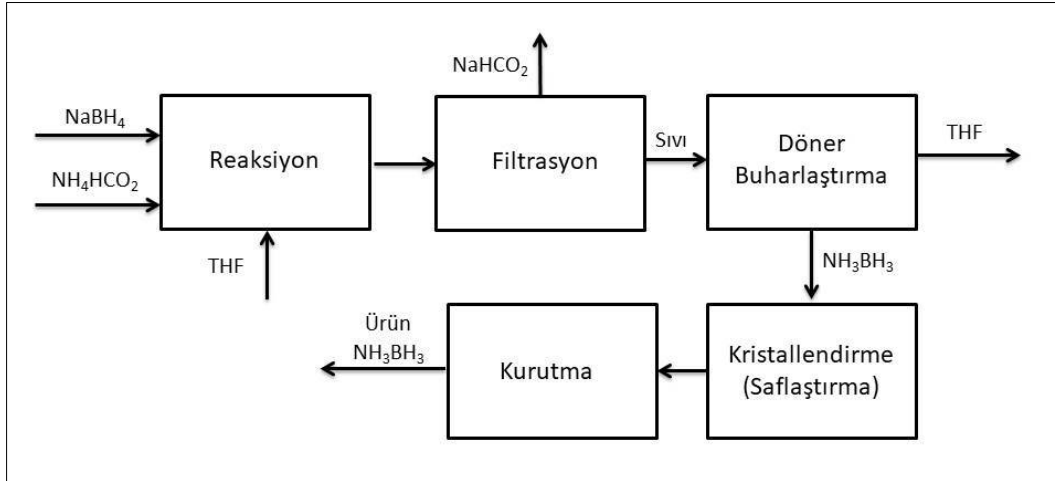


Resim 5.1. Sentez reaksiyonu deney düzeneği görünümü



Şekil 5.1. Sentez reaksiyonu deney düzeneği

İstenilen durumlarda amonyak boranın saflaştırılması (kristallendirilme) için elde edilen ürün üzerine 20 mL dietil eter eklenerek 0 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işleminin ardından dietel eter içerisinde çözünmeyen safsızlıklar filtrasyon işlemi ile uzaklaştırılarak amonyak boran kurumaya bırakılmıştır. Amonyak boran sentezine ilişkin akış şeması Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. Amonyak boran sentezi akış şeması

Amonyak boran sentez çalışmaları kapsamında çözücü tipi etkisinin incelenmesi amacıyla, deney tasarımı deneylerinde kullanılan tetrahidrofuran (THF) çözücüsü yerine çok daha az zararlı bir alternatifi olan ikimetiltetrahidrofuran (2-MeTHF) kullanılarak amonyak boran sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, amonyak boran sentezine pH etkisini incelemek için yapılan deneylerde reaksiyon başlangıcında reaktör içerisine pH değerini düşürmek için 1 mL formik asit, pH değerini yükseltmek için ise 1 mL sulu amonyak eklenerek sentezler gerçekleştirilmiştir.

Amonyak boran sentezlerinin gerçekleştirilmesinin ardından, elde edilen üretim verimi (%) değerleri hesaplanmış, uygun sentez koşulları belirlenmiş ve amonyak boranın yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir.

5.2. Amonyak Boran Karakterizasyonu

Yapılan literatür araştırması sonucunda amonyak boranın yapısal özelliklerinin genel olarak X-ışınları Kırınımı (XRD) analizi, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi ile belirlendiği görülmüştür. Bu çalışma kapsamında da bu yöntemler kullanılarak sentezlenen amonyak boran bileşikler karakterize edilmiştir.

5.2.1. X-ışınları kırınımı (XRD) analizi

X-ışınları kırınımının bir kimyasal analiz metodu olarak kullanılabileceği ilk kez 1912 yılında Von Laue tarafından öne sürülmüş ve kristal yapıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklıkların belirlenmesinde günümüze dek yaygın olarak kullanılan bir metot olarak gelmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD, X-Ray Diffraction) analizi, X-ışınları tarafından oluşturulan kırınım deseninden atomik düzeyde, kristale zarar vermeksizin yapısı hakkında bilgi veren güçlü bir metottur. X-ışınlarının dalga boylarının atom çapı büyüklüğünde olması sonucu madde üzerine düşerek girişim yapmasına dayanarak Bragg bağıntısı yardımı ile kristal yapı tayinleri gerçekleştirilir. X-ışınları kırınımı, günümüzde malzemelerin yapısal özelliklerini belirleyebilmek için endüstriyel ve Ar-Ge çalışmalarında; fizik, kimya, biyoloji, biyokimya, malzeme, metalürji, madencilik gibi farklı disiplinlerde metallerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin incelenmesi için kullanılmaktadır.

Kimyasal analiz ve kristal yapı tayininde; X-ışınları emisyonu (yayımı), absorpsiyonu (soğurulması) ve difraksiyonuna (saçılması) dayanan analiz teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Her tip elektromanyetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonucunda saçılma meydana gelir. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar; nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırılması ile sonuçlanır. Bir X-ışınları kırınım deseninden ise; bilinmeyen bir malzemenin kristal yapısı, tek kristalin veya taneciğin yönelimi, tanecik boyutu ve şekli, bir katıdaki düzlemler arasındaki mesafe hakkında bilgi edinilebilmektedir.

XRD uygulamaları; kristal bir malzemenin yapısal özelliklerini ve kimyasal kompozisyonu belirlemede, malzemenin içerdiği fazları belirlemede, nicel faz analizinde, sıcaklık, basınç vb. fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde, tanecik boyutu belirlemede, tanecik yönelimi belirlemede ve örgü sabitlerini bulmak için kullanılabilir [10].

Yürütülen deneyler sonucunda elde edilen amonyak boran örneklerinin XRD analizleri, BOREN laboratuvar altyapısında mevcut PANalytical marka Empyrean model cihaz ile 5-

70 derece arasında 45 mA ve 40 kV'da gerçekleştirilerek yapıları hakkında bilgi edinilmiştir.

5.2.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier dönüşümlü (FT, Fourier transform) cihazlar birden çok sinyali tek bir sinyal olarak algılayıp analiz gerçekleştirdiği için genel olarak çok katlı (multipleks) cihazlar olarak tanımlanır. Kızılötesi (IR, infrared) bölge için iki tip çok katlı (multipleks) cihaz bilinmektedir. Bunlardan ilki olan FT spektrometrede kodlama, kaynaktan gelen ışını, ışın yolu uzunluğunun girişim deseni vermek üzere periyodik olarak değiştirilebilen iki ayrı ışın demetine ayırarak yapılır ve verilerin işlenmesinde Fourier dönüşümü kullanılır. İkinci tip cihaz olan Hadamard dönüşümlü spektrometrede ise, spektral verileri kodlamak için monokromatörün odak düzleminde hareketli bir maske kullanılır ve dispersif bir cihazdır. Hadamard dönüşümlü kızılötesi cihazların geliştirilme süreci devam etmektedir.

Fourier dönüşümlü spektroskopi ilk defa 1950'li yıllarda astronomlar tarafından uzak yıldızların kızılötesi spektrumlarını incelemek için geliştirilmiştir. Bu sayede çevresel gürültülerin örttüğü zayıf sinyallerin tespit edilmesi başarılmıştır. Fourier dönüşümlü spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, yaklaşık olarak on sene sonra uzak-kızılötesi bölgede verilmiştir. 1960'ların sonlarında ise normal ve uzak-kızılötesi ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) bölgedeki kimyasal çalışmalar için ticari amaçlı cihazlar üreilmeye başlanmıştır. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometreleri piyasaya ilk çıktığında hantal ve pahalı ($>100\ 000\ \$$) olarak görülmüş ve sık sık mekanik ayarlama gerektirdiğinden yeteri kadar ilgi görmemiştir. Bu nedenle; hız, yüksek ayırma gücü, duyarlık ve mükemmel olmayan dalga boyu kesinliği ve doğruluğu gerektiren özel uygulamalarla kullanımı sınırlı kalmıştır. Günümüzde ise, FTIR cihazları çok küçülmüş, fiyatı düşmüş, bakımı ve kullanımı çok kolaylaşmıştır.

Fourier dönüşümlü cihazların kullanılmasının birçok üstünlüğü vardır. Birincisi, veri hacmi Jaquinot üstünlüğü olup Fourier dönüşümlü cihazlarda çok az optik elemanın kullanılmış olması ve ışın azaltımı için silitlerin bulunmamasıdır. Bunun sonucunda detektöre ulaşan ışınların gücü dispersif cihazlara oranla çok daha büyük olmaktadır ve daha büyük sinyal/gürültü oranı gözlenebilmektedir. Fourier dönüşümlü cihazların ikinci üstünlüğü, ayırım güçlerinin oldukça büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirliğinin iyi

olmasıdır. Bu da birbirleri ile örtüşerek tekil spektral özelliklerin belirlenmesini zorlaştıran karmaşık spektrumlardaki çizgilerin analizini mümkün kılmaktadır. Fourier dönüşümlü cihazların üçüncü üstünlüğü, numunedeki bütün elementlerin sinyallerinin detektöre aynı zamanda gelmesinden kaynaklanır. Bu özellik spektrumun tümünü bir saniye veya daha az bir süre içinde almayı mümkün kılmaktadır.

FTIR spektrofotometreleri tek ışınlı veya çift ışınlı olabilir. Tek ışınlı bir cihazda geçirgenlik veya absorbansı tayin etmek için, önce bir referansı (genellikle hava) 20-30 defa tarayarak bir referans interferogram elde edilir; veriler yeniden yüklenir ve sonuçların cihazın bilgisayarında (bunları genellikle spektruma çevirdikten sonra) muhafaza edilir. Sonra, numune ışın yoluna konularak aynı işlem tekrarlanır. Numune ve referans spektrum verilerinin oranı, çeşitli frekanslarda geçirgenlik elde etmek için hesaplanır. Bu oranlardan, dalga sayısına karşı absorbans verileri elde edilir. Genellikle modern IR ışın kaynakları ve detektörleri, referans spektrumuna sadece ara sıra gerek duyacak kadar kararlıdır [42].

Deneysel çalışmalarda üretilen amonyak boran numunelerinin fonksiyonel grupları ve bağ yapıları Varian marka 660 IR model FTIR cihazı ile $550-4000\text{ cm}^{-1}$ çekim aralığında her bir numune için 100 ölçüm alınarak analiz edilmiştir.

5.2.3. Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi maddede bulunan iki seviye arasındaki enerji farkını ölçmek için geliştirilmiş bir analiz yöntemidir. Bu yöntemle ölçülen enerji farkı diğer yöntemler ile ölçülen enerji farklarından çok daha küçüktür. Küçük enerji farklarını ölçmek zor olduğundan NMR spektroskopisi cihazları diğer spektroskopi cihazlarından daha ayrıntılı, kompleks ve pahalıdır.

NMR spektroskopisi metodu madde yapısının aydınlatılmasında kullanılan yöntemlerin en güçlülerinden birisidir. Bundan dolayı yöntem organik, inorganik ve biyokimyacılar tarafından kullanılmaktadır. Bu spektroskopinin teorisi ilk defa 1924 yılında W. Pauli tarafından ortaya atılmıştır. Pauli tarafından “bazı atom çekirdeklerinin spin ve manyetik momentleri olmalı ve bu atomlar manyetik alana konulunca bunlarda farklı enerji seviyeleri ortaya çıkmalı” denilmiştir. NMR spektroskopisinin gelişme sürecinde bir keşif daha yapılarak, uzun dalga boylu ışınların veya radyo-frekanslarının manyetik alanlarda

absorblanmasının büyük ölçüde çekirdeğin içinde bulunduğu molekülün yapısına bağlı olduğu gösterilmiştir. Bu sayede, sadece çekirdek hakkında değil aynı zamanda çekirdeğin yakın çevresi hakkında da bilgi almak mümkün hale gelmiştir. Bu gelişim sürecinin ardından 1953 yılında Varian tarafından ilk ticari NMR cihazı piyasaya arz edilmiştir. Bunun ardından, NMR spektroskopisi konusunda yapılan çalışmalar ile bu alanda önemli aşamalar kaydedilmiştir.

Bu yöntemi diğer spektroskopi yöntemlerinden ayıran iki temel farklılık vardır. Bunlardan birincisi, ışın enerjisinin diğer yöntemlerde olduğu gibi elektronlar tarafından değil, çekirdekler tarafından absorblanmasıdır. İkincisi, aralarındaki enerji farkı ölçülecek seviyelerin maddede normal olarak hazır olmaması ancak madde üzerine dışarıdan uygulanan şiddetli bir manyetik alan tarafından ortaya çıkarılmasıdır [43].

5.3. İstatistiksel Deney Tasarımı

Deneyler, bir sistemi ya da belirli bir süreci tanımlamak ve anlamak için araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalardır. Deney, bir süreç ya da sistemin girdilerinde değişiklik yapılarak çıktıların gözlemlenmesi ve analiz edilmesi olarak tanımlanır. Mühendislik uygulamalarında, ürün ve süreç geliştirmede deneysel çalışmalar önemli bir rol oynamaktadır. Deney tasarımı ilk olarak 1920'li yıllarda İngiliz istatistikçi R. A. Fisher ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Aynı zamanda Fisher, gözlemlenen veri gruplarının ortalamaları arasında önemli farklılıklarının olup olmadığının ölçülmesinde kullanılan varyans analizi (ANOVA) tekniğini de geliştirmiştir.

Deney tasarımı, diğer bilimsel disiplinlere benzer ve kendine has bir terminoloji ve yöntem bilime sahiptir. Laboratuvar ortamında, pilot uygulamalarda, tam uygulamalarda ya da klinik olarak çok sayıda deney gerçekleştirilmektedir ve deneysel çalışmalar bilimin merkezinde bulunmaktadır. Deney tasarımının en temel amaçlarından biri deney hatalarını minimuma indirmektir. Bu sebeple, deneyin planlaması sırasında bir kontrol listesinin oluşturulması gereklidir ve bir deneyin tasarımında kontrol listesinde oluşturulan adımların hiçbirisi bir birinden bağımsız olarak düşünülmemelidir. Bazen listedeki bir önceki adıma dönülüp gerekirse revize edilebilir ve tekrar uygulamaya geçilir. Deney tasarımı sebep ve etki ilişkisini belirlemek için planlanmış bir yaklaşımdır. Deney tasarımı, toplam deney sayısının azaltılmasına, tasarımcının formüle ettiği etkinliği eş zamanlı olarak

değiştirebilmesine ve doğru bir deney stratejisi belirlenebilmesine olanak sağlar. Deney doğru bir şekilde tasarlanırsa, en iyi sonuç için verilerin doğru bir şekilde toplanması mümkün olmaktadır.

İstatistiksel deney tasarımının amacı minimum zaman, kaynak ve harcama ile maksimum anlamlı verileri toplamaktır. Bundan dolayı deney tasarımı geleneksel yöntemlerden uzak ve araştırmalara yeni bir yaklaşım getirir. Geleneksel deney tasarım yöntemleri yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman ve kaynak gerektiren yöntemlerdir ve bu yöntemlerde her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutularak her seferinde bir parametre denenir. İstatistiksel olmayan deney tasarım yöntemleri kullanıldığında varyasyon ve regresyon analizi sonuçları bazen etkin süreci ya da işlemi belirlemeyebilir. Deney tasarımında klasik yöntemlerin yetersizliği istatistiksel deney tasarım yöntemleri ile giderilmiştir. İstatistiksel deney tasarımında tam faktöriyel, kesirli faktöriyel ve Taguchi metodu gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır.

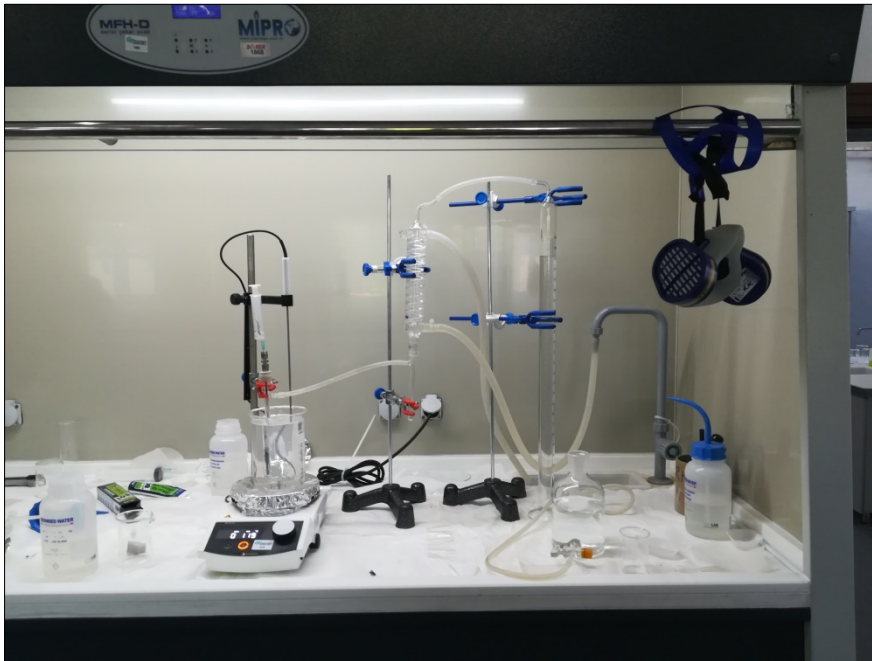
Tam faktöriyel deney tasarımı, en az iki veya daha fazla parametre ve bu parametrelere ait en az iki veya daha fazla seviyelerin bulunduğu deneylerde seviyelerin birbirleri ile çarpımları ile oluşan kombinasyondur. Tam faktöriyel deneylerin analizinde varyasyon analizi (ANOVA) ve regresyon analizi kullanılmaktadır. Bu yöntemler ile bir parametrenin deney üzerindeki etkisi hesaplanabilir. Varyasyon ve regresyon analizi teknikleri işlem sırasınca bir değişiklik yapmadan farklılıkların kaynağının belirlenmesine yardımcı olur. Tam faktöriyel deney tasarımı istatistiksel metotlar ile birleştirildiğinde analiz aşamasında araştırmacılara büyük kolaylıklar sağlamaktadır [44].

Yürütülen deneysel çalışmada seçilen değişken sayısı (reaktif mol oranı (n_{SBH}/n_{AF}), THF ortamındaki sodyum borhidrür derişimi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri) fazla olduğu için iki seviyeli bir istatistiksel deney tasarımı kullanımına karar verilmiştir.

5.4. Amonyak Boran Dehidrojenasyonu Deneyleri

Bu çalışmada amonyak borandan hidrojen üretimi için kullanılan yöntem olan termohidroliz, bir kimyasal hidrojen depolama malzemesinin sulu çözeltisinin suyun kaynama noktası üzerindeki sıcaklıklarda malzemedan hidrojenlerinin koparılmasına

dayanan bir dehidrojenasyon yöntemi olarak tanımlanabilir. Termohidroliz yöntemi katalitik olmayan bir dehidrojenasyon yöntemidir ve literatürde tanımlanan hidroliz ve termoliz yöntemlerinin bileşimi olarak değerlendirilebilir. Termohidroliz yöntemi ile amonyak boranın dehidrojenasyon koşullarının belirlenmesi çalışmaları kapsamında Resim 5.2’de bir görünümü verilen ve Şekil 5.3’te gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Amonyak boran (NH_3BH_3) ve su (H_2O)’yun aşağıda gösterilen reaksiyonu (Eş. 5.2) ile hidrojen üretimleri gerçekleştirilmiştir.

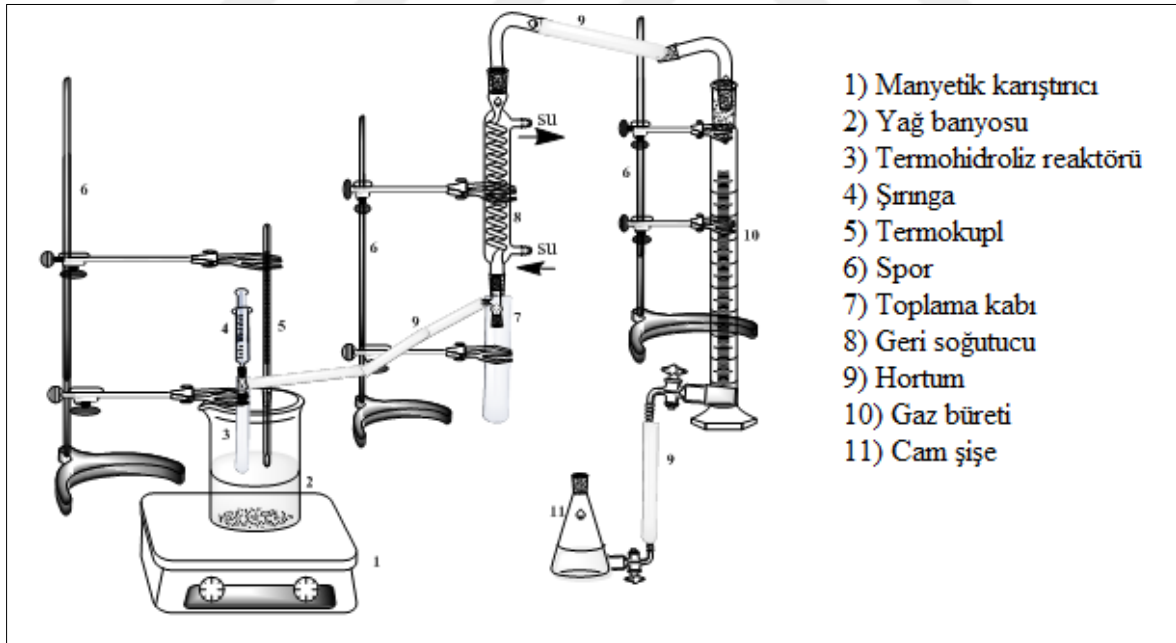


Resim 5.2. Termohidroliz deney düzeneği görünümü

Deney öncesinde farklı kütleli oranlarda hazırlanan amonyak boran çözeltileri, şırınga ile yağ banyosu içerisine daldırılmış halde olan termohidroliz reaktörüne belirli sürelerde beslenmiş ve hidrojen üretimi sonlanana kadar bekletilmiştir. Termohidroliz reaktöründe su buharı fazında hidrojen elde edilmiş ve su buharı ve hidrojen gazı, toplama kabı bağlı geri soğutucuya iletilmiştir. Geri soğutucu ile reaksiyona girmeyen amonyak boran içeren su buharı yoğunlaştırılarak hidrojen ile birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Ayrışan hidrojen ölçülü gaz büret sisteminde ölçülerek hidrojen üretimleri zamana bağlı olarak kayda geçirilmiştir. Toplama kabında biriken amonyak boran çözeltisi, içerisindeki amonyak boran tükenene kadar döngüler halinde termohidroliz işlemine devam edilmiştir. Dehidrojenasyon çalışmaları kapsamında, hazırlanan amonyak boran çözeltisi ile

gerçekleştirilen ilk termohidroliz işlemi 1. döngü, toplama kabından alınan çözeltiler ile devam edilen termohidroliz işlemleri ise 2. ve 3. döngüler olarak adlandırılmıştır. Termohidroliz işlemi boyunca tüm sistem vakum altında tutulmuştur. Termohidroliz deneylerinde %97 saflıkta (Sigma-Aldrich, %97) ve %98'in üzerinde saflıkta sodyum borhidrür (Sigma-Aldrich, powder, $\geq$ %98.0) kullanılmıştır.

Dehidrojenasyon koşullarını belirlemek amacıyla; farklı sıcaklık (110-120-130 °C) ve amonyak boran derişimi (% 0,1-0,3-0,5) değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiş, hidrojen üretim verimleri ile hidrojen üretim hızları belirlenmiş ve birbirleri arasında kıyaslanmıştır. Tüm deneylerde başlangıç (1. döngü) çözelti miktarı 3 mL'dir. 1. döngüler için çözelti ekleme süresi tüm deneyler için 10 dakika, 2. ve 3. döngüler için 5 dakika olarak seçilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ise, gerekli miktarda amonyak boranın ya da sodyum borhidrürün tartılıp bir behere alınarak üzerine gerekli miktarda saf su eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Örneğin; 3 mL kütlece %0,3'lük amonyak boran çözeltisi için 0,009 g amonyak boran tartılarak bir behere alınmış ve üzerine 3 mL saf su eklenmiştir.



Şekil 5.3. Termohidroliz deney düzeneği

Resim 5.2'de görülen ve Şekil 5.3'te şematik gösterimi verilen deney sistemi iki ayrı bölümden oluşturulmuştur. İlk bölüm termohidroliz reaksiyonu için geliştirilen, 0,7 cm iç çap ve 13 cm uzunluğundaki 10 mL hacimli dolgulu cam reaktör şeklinde tasarlanmıştır. Bu reaktörün içine 4 cm yüksekliğine kadar, 2,5 g ağırlığında ve tane boyutu 1 mm altında

olan cam boncuklar (SiO_2) yerleştirilmiştir. Üst kısmına ise besleme için 1/8 " çaplı reaktör tabanına kadar uzanan bir besleme borusu ve bu borunun ucuna bağlanan conta sistemi ile 10 mL'lik enjeksiyon (pompa) bağlanmıştır. Yine reaktör çıkışında bir T bağlantı ile oluşan buharlı hidrojen ile çözeltinin yoğunlaştırulması amacıyla geri soğutucu ve çözelti biriktirme haznesi bağlanmıştır. İkinci bölüm ise 250 mL hacimli bir büretten yapılmış olan ve gaz hacmini ölçme amacıyla oluşturulan gaz büret sistemi olarak isimlendirilmiştir. Reaktör kısmı bir yağ banyosu ve manyetik karıştırıcılı bir sıcak plakalı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir.





6. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada öncelikle amonyak boran bileşiğinin (AB) sentezi gerçekleştirilmiş, sentezlenen amonyak boran bileşiklerinin karakterizasyon testleri yapıldıktan sonra amonyak borandan dehidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan deney ve analizlere ilişkin elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

6.1. Amonyak Boran Sentez Çalışmaları

Amonyak boran (AB) sentezinde etkinliğinin çok yüksek olduğu bilinen bazı parametreler yüksek verim ve yüksek saflık elde edilebilmesi amacıyla incelenmiştir. Bu kapsamda; reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin amonyak boran sentezine etkisi, istatistiksel deney tasarımı yöntemi ile uygun sentez koşullarının belirlenmesi, pH ve çözücü tipinin amonyak boran sentezi üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

6.1.1. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin AB üretim verimine etkisi

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin amonyak boran sentezine etkisinin incelenmesi amacıyla; 25-35-45 °C reaksiyon sıcaklığı ve 90-150-210 dakika reaksiyon sürelerinde sodyum borhidrür ve amonyum format kullanılarak Eş. 5.1’de verilmiş olan reaksiyon ile sentezler gerçekleştirilmiştir. Amonyum tuzlarından reaktif olarak literatürde yeterince yer verilmeyen amonyum formatın seçilmesine karar verilmiştir.



Bu amaçla yapılan tüm deneylerde çözücü olarak 324 mL tetrahidrofuran (THF) kullanılmış olup, sodyum borhidrürün THF içerisindeki derişimi 0,15 M değerinde sabit tutulmuştur. Aynı şekilde, tüm deneylerde sodyum borhidrür ve amonyum formattan aynı mol miktarında kullanılarak reaktif mol oranı (n_{SBH}/n_{AF}) 1 değerinde yani stokiyometrik oranda sabit tutulmuştur. Yapılan sentez reaksiyonları sonucunda 1,5 g amonyak boran elde edilmesi hedeflenmiş ve kullanılan reaktif miktarları Çizelge 6.1’de verilmiştir. Elde edilen ürün (amonyak boran) ağırlığı üzerinden Eş. 6.1 ile gösterilen denklem yardımıyla üretim verimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Üretim Verimi} = \frac{\text{Üretilen Ürün Miktarı}}{\text{Stokiyometrik Ürün Miktarı}} \times 100 \quad (6.1)$$

Çizelge 6.1. Sıcaklık ve süre etkisi için kullanılan reaktif miktarları

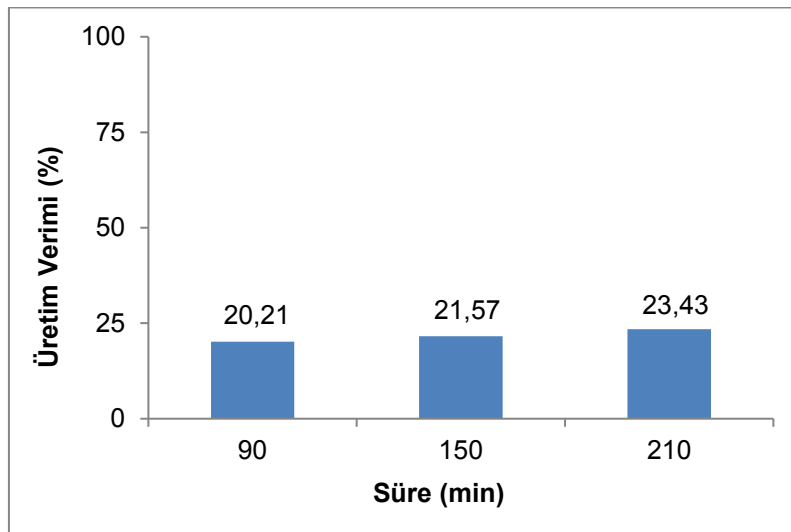
Reaktif	Miktar (mol)	Miktar (g)
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	0,0486	1,84
Amonyum Format (NH_4HCO_2)	0,0486	3,06

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin amonyak boran sentezine etkisinin araştırılması için yapılan sentez deneyleri kapsamında, en düşük sıcaklık değeri olarak seçilen 25 °C’de ve 90-150-210 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ilişkin elde edilen ürün (amonyak boran), filtrat (sodyum format) miktarları ve üretim verimleri Çizelge 6.2’de, bunlara karşılık oluşturulan üretim verimleri grafiği Şekil 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. 25 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları

Süre (min)	Ürün Miktarı (g)	Filtrat Miktarı (g)	Üretim Verimi (%)
90	0,3032	4,6074	20,21
150	0,3235	4,4077	21,57
210	0,3515	4,7802	23,43

Şekil 6.1’e göre 25 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sentez deneyleri sonucunda seçilen tüm reaksiyon sürelerinde üretim verimleri %25’in altında kalmıştır. 25 °C reaksiyon sıcaklığında, reaksiyon süresinin üretim verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.



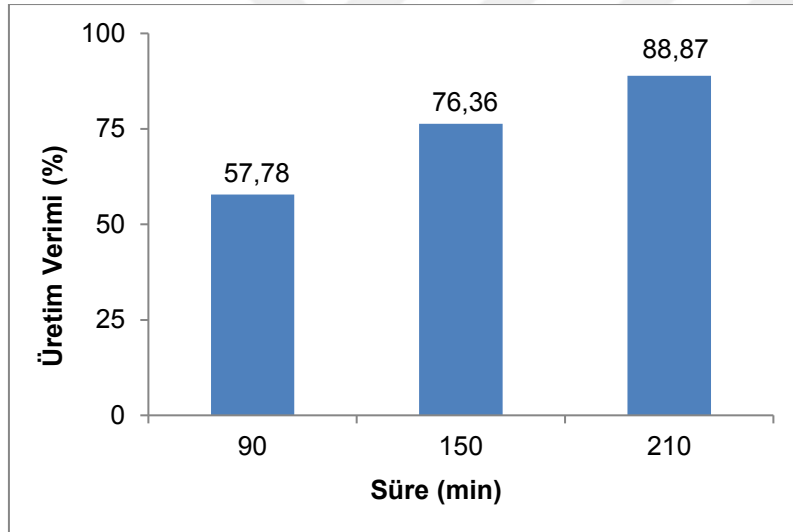
Şekil 6.1. 25 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri

Bir diğer reaksiyon sıcaklık değeri olan 35 °C’de ve 90-150-210 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ilişkin elde edilen ürün (amonyak boran), filtrat (sodyum format) miktarları ve üretim verimleri Çizelge 6.3’te, elde edilen veriler ile oluşturulan üretim verimleri grafiği ise Şekil 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. 35 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları

Süre (min)	Ürün Miktarı (g)	Filtrat Miktarı (g)	Üretim Verimi (%)
90	0,8667	4,6239	57,78
150	1,1454	4,5480	76,36
210	1,3330	3,3991	88,57

Amonyak boran sentezi için 35 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen sentez deneylerinde, Şekil 6.2’de de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artması ile üretim verimlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir.

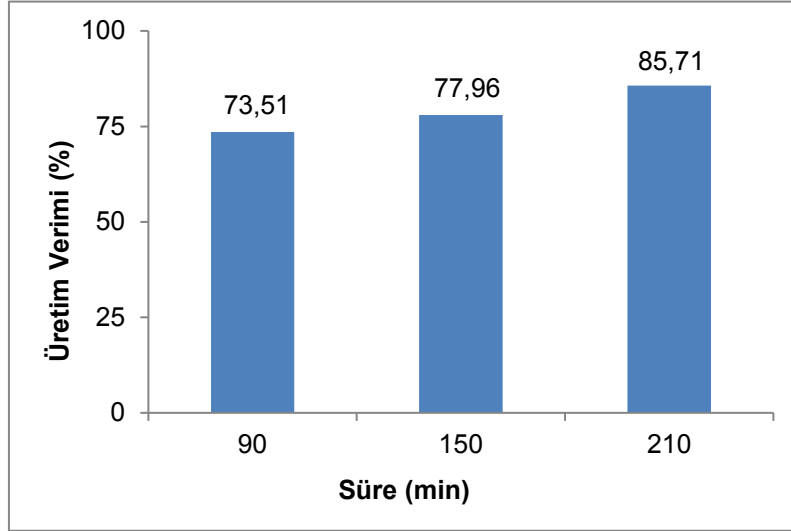


Şekil 6.2. 35 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri

En yüksek reaksiyon sıcaklık değeri olan 45 °C’de ve 90-150-210 dakika reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylere ilişkin elde edilen ürün (amonyak boran), filtrat (sodyum format) miktarları ve üretim verimleri Çizelge 6.4’te, çizelgede yer alan veriler kullanılarak hazırlanan üretim verimleri grafiği ise Şekil 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.4. 45 °C reaksiyon sıcaklığı deney sonuçları

Süre (min)	Ürün Miktarı (g)	Filtrat Miktarı (g)	Üretim Verimi (%)
90	1,1026	3,7359	73,51
150	1,1694	3,6986	77,96
210	1,2857	3,4907	85,71



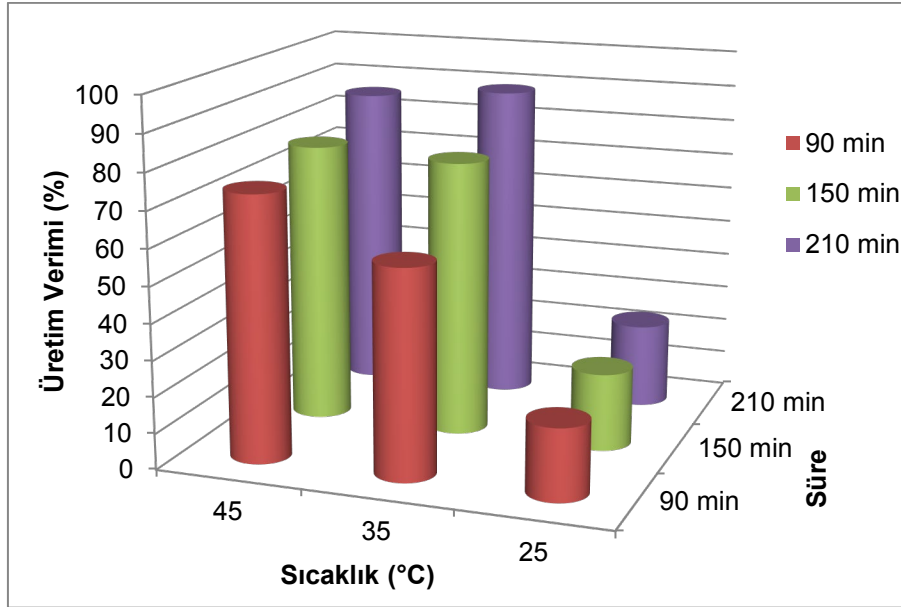
Şekil 6.3. 45 °C reaksiyon sıcaklığında AB üretim verimleri

Şekil 6.3'teki verilere göre 45 °C reaksiyon sıcaklığında amonyak boran sentezinde reaksiyon süresi arttıkça, amonyak boran üretim verimlerinde artış gözlemlenmiştir. En yüksek üretim verimi değeri %85,71 ile 210 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilen deneyde görülmüştür.

Reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin amonyak boran sentezine etkisinin araştırılması için yapılan sentez deneyleri sonucunda, elde edilen tüm üretim verimi değerleri Çizelge 6.5'te, tüm deneylere ait üretim verimi değerleri kullanılarak hazırlanan karşılaştırma grafiği ise Şekil 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.5. Sıcaklık ve süre etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri

Süre (min)	AB Üretim Verimi, 25 °C (%)	AB Üretim Verimi, 35 °C (%)	AB Üretim Verimi, 45 °C (%)
90	20,21	57,78	73,51
150	21,57	76,36	77,96
210	23,43	88,57	85,71



Şekil 6.4. Sıcaklık ve reaksiyon süresinin AB üretim verimine etkisi

Amonyak boran sentezi için farklı reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon sürelerinde elde edilen ve Şekil 6.4'te gösterilen üretim verimi sonuçları ile literatürde farklı amonyum tuzları (amonyum sülfat) kullanılarak gerçekleştirilen amonyak boran sentezi çalışmalarında elde edilen üretim verimi sonuçlarıyla uyumlu bulunmuştur [8]. Beklenildiği gibi reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi arttıkça, genel olarak üretim verimi değerlerinde artış görülmüştür. 25 °C reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilen amonyak boran sentezlerinde ise, reaksiyon hızı çok yavaş olduğundan reaksiyon süresinde 90 dakikadan 210 dakikaya olan iki saatlik artış, üretim verimi değerlerinde belirgin bir artışa neden olamamıştır ve üretim veriminin oldukça düşük kalarak %25 oranını aşamadığı saptanmıştır.

6.1.2. İstatistiksel deney tasarımı ile sentez koşullarının belirlenmesi

Amonyak boran sentez koşullarının istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılarak seçilen değişken aralıklarında belirlenmesi için Minitab paket programı kullanılmıştır. Optimizasyon çalışmaları kapsamında, amonyak boran sentezine etki eden reaktif mol oranı (n_{SBH}/n_{AF}), THF ortamındaki sodyum borhidrür derişimi, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı değişkenleri incelenmiştir. Bu değişkenlere ilişkin kabul edilen minimum ve maksimum sınır değerler Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Uygun sentez koşullarının belirlenmesi kapsamında incelenen parametrelere ait minimum ve maksimum sınır değerler belirlenirken literatürde amonyak boran sentezine ilişkin

yapılan çalışmalardan yararlanılmıştır. Reaktif mol oranı parametresi için maksimum sınır değer olarak literatürde diğer amonyum tuzları ve sodyum borhidrür ile gerçekleştirilen sentezler sonucunda yüksek üretim verimlerinin elde edilebildiği stokiometrik oran ($n_{SBH}/n_{AF}=1,0$) seçilmiştir [15]. Reaktif mol oranı parametresinin minimum sınır değeri olarak ise, literatürde amonyum format ve sodyum borhidrür kullanılarak gerçekleştirilen sentez çalışmaları incelenerek sodyum borhidrürün maliyetinden dolayı sınırlayıcı reaktif olarak kullanıldığı 0,50 ($n_{SBH}/n_{AF}=0,5$) oranı seçilmiştir [15]. Sodyum borhidrürün THF ortamındaki derişimi için minimum sınır değer olarak 0,15 M seçilmiştir. Bunun sebebi, literatürde yer alan çalışmalarda sodyum borhidrür derişimi için 0,165 M veya daha seyreltik çözeltilerde yüksek üretim verimlerinin elde edilmesidir [14]. Maksimum sınır değer olarak da üretim maliyetlerine doğrudan etki eden çözücü miktarının azaltılması amacıyla, 0,20 M sodyum borhidrür derişim değeri seçilmiştir. Amonyak boran sentezi için gerekli reaksiyon süresi literatürde genel olarak 120 dakika olarak verilmiştir [13]. Deney tasarımı çalışmaları kapsamında; reaksiyon süresinin üretim maliyetlerine etkisi de göz önünde bulundurularak bu parametre için minimum sınır değer 90 dakika, maksimum sınır değer ise 210 dakika olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı parametresi için sınır değerlerin belirlenmesi aşamasında da bu çalışma kapsamında yapılan ön deneyler ve literatür verilerinden yararlanılmıştır [10]. Çözücü olarak kullanılan THF'in kaynama noktası 66 °C'dir ancak kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda (>50 °C) gerçekleştirilen sentez reaksiyonlarında amonyak boranın yapısının bozularak polimerleştiği ve yüksek miktarda çözücü kaybının olduğu görülmüştür. Bu yüzden, reaksiyon sıcaklığı parametresi için maksimum sınır değer olarak 45 °C, minimum sınır değer olarak ise 25 °C seçilmiştir.

Çizelge 6.6. Parametrelere ilişkin kabul edilen sınır değerler

Parametre	Minimum Sınır Değer (-)	Maksimum Sınır Değer (+)
A, reaktif mol oranı	0,5	1,0
B, SBH derişimi (M)	0,15	0,20
C, reaksiyon süresi (min)	90	210
D, reaksiyon sıcaklığı (°C)	25	45

Sentez koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler, Eş. 5.1'de verilen reaksiyon ile THF çözücü ortamında sodyum borhidrür ve amonyum format kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentez reaksiyonları sonucunda 1,5 g amonyak boran elde

edilmesi hedeflenmiş ve elde edilen ürün (amonyak boran) ağırlığı üzerinden Eş. 6.1 kullanılarak üretim verimleri hesaplanmıştır.

Kabul edilen sınır değerlerde faktöriyel deney tasarımı (2^4) metodu kullanılarak parametrelerin ana etkileri ve birbirleri arasında olan etkileşim etkileri incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan 16 sentez deneyine ilişkin elde edilen amonyak boran üretim verimi değerleri kodlanmamış olarak Çizelge 6.7’de verilmiştir. Program bu verileri kodlama yaparak kullanır [45] . Çizelge 6.7 de yer alan ve verime etki eden parametreler kodlanmış olarak programa girilmiştir. Kodlanmış veri (X_i) ile gerçek değer (U_i) arasındaki ilişki Eş. 6.2, Eş. 6.3 ve Eş. 6.4 ile verilmiştir.

$$X_i = \frac{U_i - U_{iav}}{\Delta U_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.2)$$

$$U_{iav} = \frac{U_i^{maks.} + U_i^{min.}}{2} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.3)$$

$$\Delta U_i = \frac{U_i^{maks.} - U_i^{min.}}{2} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (6.4)$$

Burada;

$i = 1, 2, 3, \dots, n$

X_i : kodlanmış değer

U_i : gerçek değer

$U_i^{maks.}$: maksimum gerçek değer

$U_i^{min.}$: minimum gerçek değer

U_{iav} : ortalama gerçek değer

Çizelge 6.7. AB sentez deneyleri sonucunda elde edilen üretim verimleri

Deney No	Reaktif Mol Oranı	SBH Derişimi (M)	Reaksiyon Süresi (min)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Üretim Verimi (%)
1	1,0	0,20	210	45	95,43
2	0,5	0,20	210	45	93,24
3	1,0	0,15	210	45	85,71
4	0,5	0,15	210	45	90,45
5	1,0	0,20	90	45	88,69
6	0,5	0,20	90	45	86,85
7	1,0	0,15	90	45	73,51
8	0,5	0,15	90	45	90,75
9	1,0	0,20	210	25	29,85
10	0,5	0,20	210	25	57,89
11	1,0	0,15	210	25	23,43
12	0,5	0,15	210	25	59,91
13	1,0	0,20	90	25	28,94
14	0,5	0,20	90	25	50,19
15	1,0	0,15	90	25	20,21
16	0,5	0,15	90	25	52,69

Yapılan sentez deneyleri 2 tekrarlı olup, elde edilen üretim verimleri Minitab programına işlenmiş, 2. mertebeden Eş. 6.5 ile gösterilen bir model üzerinde durulmuştur. Minitab programı, belirtilen kriterlere en iyi uyum gösteren polinom modelini Çizlge 6.8’de verilen “p” değerinin 0,05’ten küçük olması ile ölçer.

$$\%Üretim Verimi = g + axA + bxB + cxC + dxD + exAxB + fxAxD \quad (6.5)$$

Eş. 6.6 ile verilen iki faktör etkileşimli doğrusal eşitlik katsayıları Minitab paket programı vasıtasıyla hesaplanmıştır.

$$\%Üretim Verimi = 64,234 + 8,513xA - 2,151xB + 2,755xC + 23,845xD + 2,855xAxB - 6,269xAxD \quad (6.6)$$

Ayrıca Minitab programının oluşturduğu ANOVA çizelgesi Çizelge 6.8, 6.9 ve 6.10 ile verilmiştir.

Çizelge 6.8. AB sentezi için varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Düzenlenmiş Toplam Kareler (SS)	Düzenlenmiş Ortalama Kareler (MS)	F-değeri	p-değeri
Regresyon	6	11211,4	1868,57	237,54	0,000
Doğrusal	4	10452,2	2613,07	332,18	0,000
Etkileşim	2	759,2	379,59	48,25	0,000
Hata	9	70,8	7,87		
Toplam	15	11282,2			

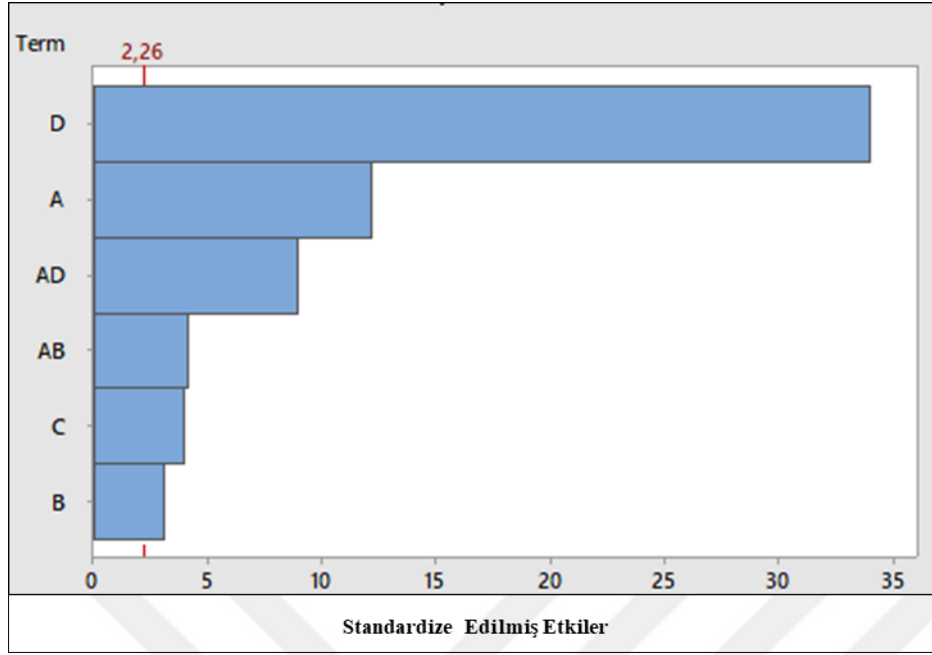
Çizelge 6.9. Model özeti

S	R ²	R ² (düzenlenmiş)	R ² (tahmin edilen)
2,80472	% 99,37	98,95	98,02

Çizelge 6.10. Amonyak boran sentezi için hesaplanan regresyon sabitleri ve p-değerleri

Değişken	Katsayı	p-değerleri
Sabit (g)	64,234	0,000
A, reaktif mol oranı (a)	8,513	0,000
B, SBH derişimi (b)	-2,151	0,013
C, reaksiyon süresi (c)	2,755	0,003
D, reaksiyon sıcaklığı (d)	23,845	0,000
A*B (e)	2,855	0,003
A*D (f)	-6,269	0,000

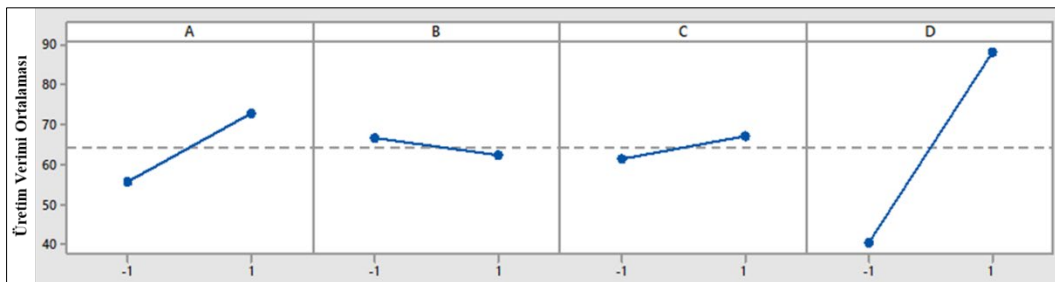
Üretim verimi denklemi (Eş. 6.6) Çizelge 6.10 da verilen p değerlerinin 0.05 den küçük olması nedeniyle model geçerli varsayımı yapılmıştır. Bağımsız parametrelerin bağımlı parametreler üzerine etkisini belirlemek üzere, elde edilen model kullanılarak, yazılıma %95 önem düzeyinde Şekil 6.5 ile verilen Pareto dağılım grafiği çizdirilmiştir.



Şekil 6.5. Standardize edilmiş etkilerin Pareto çizelgesi (cevap; üretim verimi, $\alpha=0,05$)

Şekilden de anlaşılacağı üzere, A,B,C ve D ile gösterilen bağımsız parametreler, üretim verimine program tarafından belirlenen eşik değerinden (2,26) daha yüksek oranda etki etmektedir.

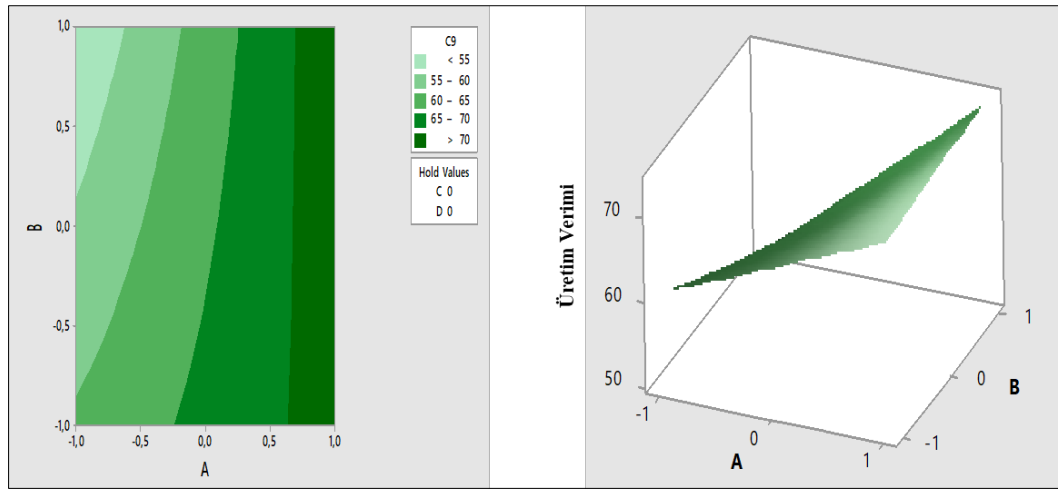
Tasarımda belirlenen bağımsız parametrelerin (reaktif mol oranı (A), SBH derişimi (B), reaksiyon süresi (C) ve reaksiyon sıcaklığı (D)) hangisinin daha etkili olduğunu anlamak için verim ana etki grafiğı çizdirilmiştir. Bu grafik Şekil 6.6 ile gösterilmiştir. Üretim verimi üzerinde en etkili ana parametrelerin, reaksiyon sıcaklığı (D) ve reaktif mol oranı (A) olduğu görülmüştür ve bu iki parametreye ait değerlerin artmasıyla üretim veriminin arttığı saptanmıştır. Bunların yanında diğer ana parametrelerden olan reaksiyon süresinin (C) artmasıyla üretim veriminin olumlu yönde, SBH derişimi (B) değerinin artmasıyla üretim veriminin olumsuz yönde etkilendiğı görülmüştür.



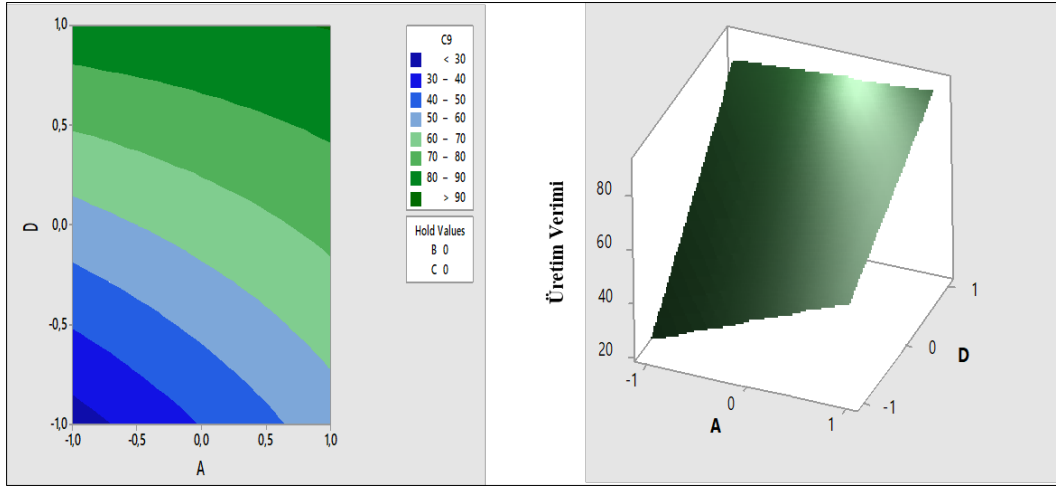
Şekil 6.6. Üretim verimi için ana parametre etkileri (modellenmiş ortalamalar)

İstatistiksel deney tasarımı yöntemi ile amonyak boran uygun sentez koşullarının belirlenmesi için gerçekleştirilen sentez deneylerinde elde edilen sonuçlar literatür verileri ile kıyaslanmıştır. Reaktif mol oranı, stokiyometrik orana ($n_{SBH}/n_{AF}=1,0$) yaklaştıkça üretim veriminin arttığı Şekil 6.6'da görülmektedir. Amonyak boran sentezi için stokiyometrik oranda sodyum borhidrür ve amonyum format kullanılarak, 45 °C reaksiyon sıcaklığı ve 210 min reaksiyon süresi sonunda elde edilen %95,43 üretim verimi değeri, aynı reaktifler kullanılarak benzer sentez koşullarında elde edilen literatür değerleri ile uyumlu bulunmuştur [15]. Üretim verimini düşürmesinden ve ürün maliyetini artırmasından dolayı stokiyometrik orandan fazla amonyum format kullanımına amonyak boran sentezi için gerek olmadığı saptanmıştır. Literatürde farklı amonyum tuzları kullanılarak gerçekleştirilen amonyak boran sentezleri ile paralel olarak, reaksiyon süresinin ve sodyum borhidrür derişimi değişkenlerinin amonyak boran sentezi için reaktif mol oranı ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerine oranla daha az etkili olduğu tespit edilmiştir [8,10]. Reaksiyon sıcaklığının Şekil 6.6'dan da görüldüğü üzere, amonyak boran sentezinde en etkili parametre olduğu ve artmasıyla beklenen şekilde üretim verimi değerlerinin yükseldiği görülmüştür.

Uygulanan model sonucunda, reaktif mol oranı (A) ve sodyum borhidrür derişimi (B) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği Şekil 6.7'de, üretim verimine en çok etki eden reaktif mol oranı (A) ve reaksiyon sıcaklığı (D) parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir.

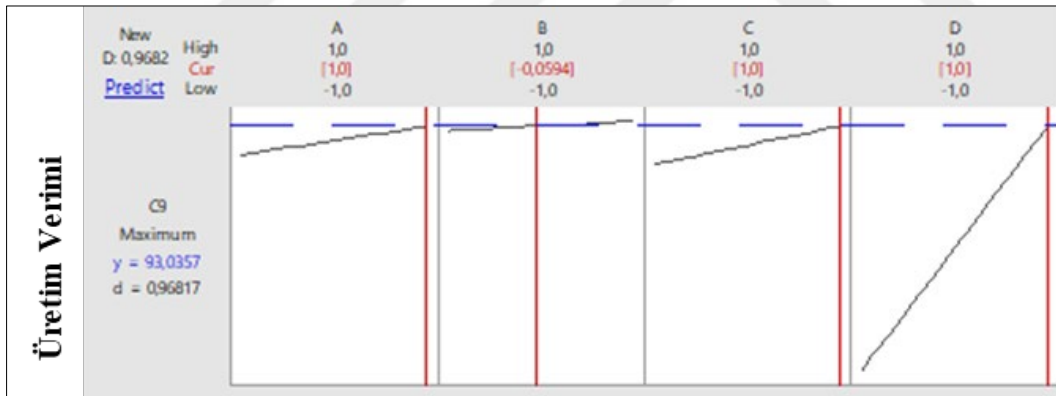


Şekil 6.7. A ve B parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği



Şekil 6.8. A ve D parametrelerinin etkileşimine ilişkin kontur ve yüzey grafiği

Şekil 6.7 ve Şekil 6.8 karşılaştırıldığında; üretim verimi üzerinde en etkili iki ana parametre olan reaktif mol oranı (A) ve reaksiyon sıcaklığı (D) parametrelerinin etkileşimi, reaktif mol oranı (A) ve sodyum borhidrür derişimi (B) parametrelerinin etkileşimine kıyasla beklenen şekilde üretim verimi üzerinde daha etkili olmuştur.



Şekil 6.9. Örnek optimizasyon grafiği

Minitab programının örnek optimizasyon grafiği Şekil 6.9’da verilmiştir. Buna göre %93 üretim verimi değerine, reaktif mol oranı (A), reaksiyon süresi (C), reaksiyon sıcaklığı (D) parametrelerinin kodlanmış 1,0000 değerinde, sodyum borhidrür derişimi (B) parametresinin ise -0,0594 değerinde ulaşılmaktadır.

6.1.3. pH etkisi

Amonyak boran sentezine pH’ın etkisini incelemek amacıyla, 35 °C reaksiyon sıcaklığı, 90 dakika reaksiyon süresi, 0,15 M sodyum borhidrür derişimi ve 1,0 reaktif mol oranı

değerinde sodyum borhidrür ve amonyum format kullanılarak Eş. 5.1’de verilen reaksiyon ile THF çözücü ortamında asit ve baz destekli sentez reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentez reaksiyonları sonucunda 1,5 g amonyak boran elde edilmesi hedeflenmiş ve kullanılan reaktif miktarları Çizelge 6.11’de verilmiştir. Elde edilen ürün ağırlığı üzerinden Eş. 6.1 kullanılarak üretim verimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.11. pH etkisi deneyleri için kullanılan reaktif miktarları

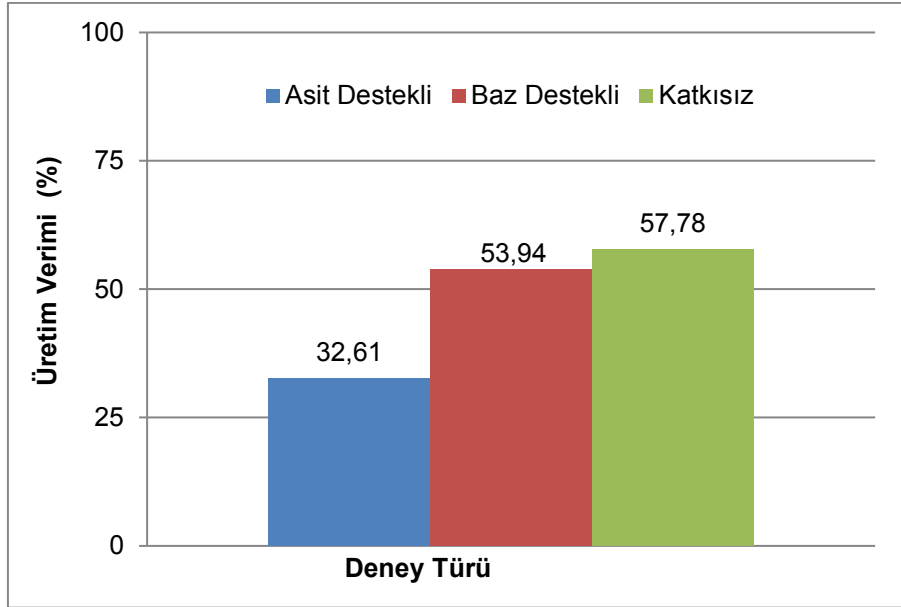
Reaktif	Miktar (mol)	Miktar (g)
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	0,0486	1,84
Amonyum Format (NH_4HCO_2)	0,0486	3,06

Asit etkisini incelemek için reaksiyon başlangıcında reaksiyon ortamına %95 saflıkta 1 mL formik asit, baz etkisini incelemek için ise %25’lik 1 mL sulu amonyak eklenmiştir. Katkısız gerçekleştirilen reaksiyonda ise ortamının pH’ı 8,05 olarak ölçülmüştür. Asit ilavesi ile reaksiyon ortamının pH’ı 6,55’e düşürülürken, baz ilavesi ile de pH 8,60’a yükseltilmiştir. Asit-baz destekli ve katkısız yapılan amonyak boran sentezlerine ilişkin elde edilen üretim verimleri Çizelge 6.12’de, kıyaslamaları ise Şekil 6.10’da verilmiştir.

Çizelge 6.12. pH etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri

Deney Adı	pH	Ürün Miktarı (g)	Filtrat Miktarı (g)	Üretim Verimi (%)
Asit Destekli	6,55	0,4891	4,9472	32,61
Baz Destekli	8,60	0,8091	3,9087	53,94
Katkısız	8,05	0,8667	4,6239	57,78

Şekil 6.10’a göre amonyak boran sentezinde hem asit hem de baz katkısının üretim verimini düşürdüğü, asit katkısının üretim verimini önemli ölçüde (yaklaşık %25) düşürürken, baz katkısının ise üretim verimi üzerinde daha az (yaklaşık %4) etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 6.10. pH etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimlerinin kıyaslaması

Asit ve baz destekli gerçekleştirilen amonyak boran sentezlerinde görülen üretim verimi düşüşlerinin, eklenen katkı maddeleri (formik asit ve sulu amonyak) ile reaktifler arasındaki olası tepkimelerin molar oranı değiştirmesinden ve reaktiflerin bu tepkimelerde tüketilmesi sonucu amonyak boran sentezi için reaktiflerin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanında, asit ve baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşikleri için yapılan karakterizasyon testleri ile elde edilen yapıların bir takım safsızlıklar içerdiği görülmüştür. Bu safsızlıkların tanımlanmasına ilişkin yapılan çalışmalar karakterizasyon kısmında detaylı olarak verilmiştir.

6.1.4. Çözücü tipi etkisi

Amonyak boran sentezinde yaygın bir çözücü olarak kullanılan THF'in insan sağlığına olan zararlarını elimine etmek için benzer kimyasal özellikler gösteren ve çok daha az zararlı olan 2-MeTHF çözücüsü kullanılarak sentez deneyleri yapılmıştır. Çözücü olarak THF kullanıldığında %90,45 üretim verimi değeri elde edilen şartlarda (45 °C reaksiyon sıcaklığı, 210 dakika reaksiyon süresi, 0,15 M sodyum borhidrür derişimi ve 0,5 reaktif mol oranı) sodyum borhidrür ve amonyum format kullanılarak Eş. 5.1'de verilen reaksiyon ile 2-MeTHF çözücüsü ortamında sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan sentez reaksiyonları sonucunda 1,5 g amonyak boran elde edilmesi hedeflenmiş ve kullanılan reaktif miktarları Çizelge 6.13'te verilmiştir. Elde edilen amonyak boran (ürün) ağırlığı üzerinden Eş. 6.1 yardımıyla üretim verimleri hesaplanmıştır.

Çizelge 6.13. Çözücü tipi etkisi deneyleri için kullanılan reaktif miktarları

Reaktif	Miktar (mol)	Miktar (g)
Sodyum Borhidrür (NaBH_4)	0,0486	1,84
Amonyum Format (NH_4HCO_2)	0,0972	6,12

Çözücü (2-MeTHF) tipi etkisinin araştırılması kapsamında elde edilen deney sonuçları Çizelge 6.14’te verilmiştir.

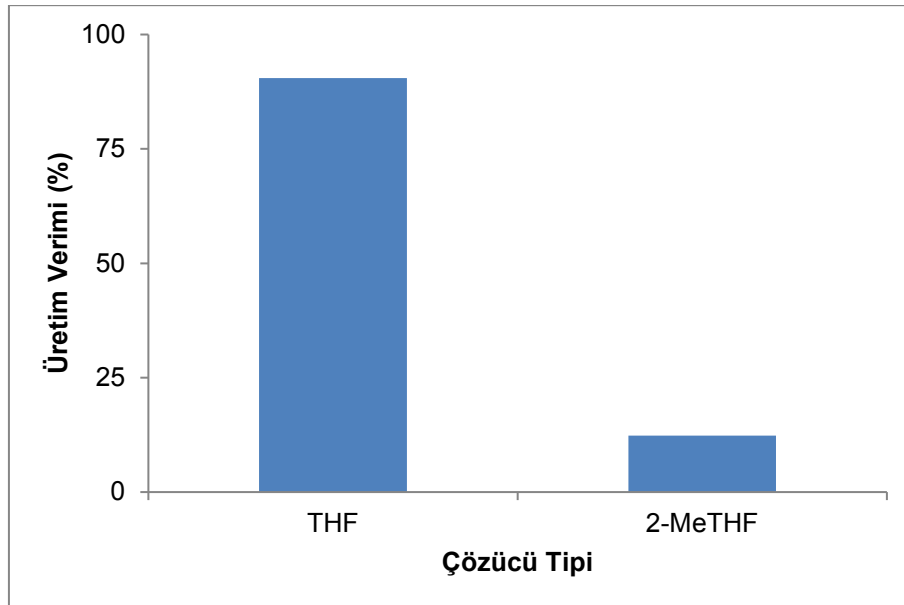
Çizelge 6.14. 2-MeTHF çözücü ortamında elde edilen deney sonuçları

Deney Adı	Ürün Miktarı (g)	Filtrat Miktarı (g)	Üretim Verimi (%)
2-MeTHF	0,1856	8,1772	12,37

Çalışma kapsamında kullanılan THF ve 2-MeTHF çözücülerinden elde edilen üretim verimi değerleri Çizelge 6.15’de, karşılaştırmaları Şekil 6.11’de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Çözücü tipi etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimleri

Çözücü Tipi	Üretim Verimi (%)
THF	90,45
2-MeTHF	12,37



Şekil 6.11. Çözücü tipi etkisi deneylerinde elde edilen AB üretim verimlerinin kıyaslaması

Şekil 6.11’e göre aynı şartlarda yapılan deneyler sonucunda, çözücü olarak 2-MeTHF kullanıldığında elde edilen üretim veriminin THF çözücüsü ile gerçekleştirilen senteze kıyasla %86 oranında azaldığı görülmüştür. Amonyak boran sentezinin reaksiyon

mekanizmasını inceleyen literatürde yer alan çalışmalarda, çözücü olarak THF kullanıldığında öncelikle THF ile boranın (BH_3), THF.BH_3 kompleks yapısını oluşturduğu daha sonra amonyum tuzlarından gelen amonyak (NH_3) ile oluşturulan kompleks yapıdaki THF'in yer değiştirmesi sonucunda amonyak boran (NH_3BH_3) yapısının oluştuğu görülmüştür. Çözücü olarak 2-MeTHF kullanıldığında görülen üretim verimi düşüşünün, 2-MeTHF yapısında THF'e bağlı metil gruplarının mekanizmanın ilk adımındaki THF.BH_3 kompleks yapısının oluşumu esnasında bağlanma güçlükleri ortaya çıkarmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları gerektiren veya ayırma işlemlerinin daha kolay olmasının istenildiği özel durumlarda THF yerine kullanılan ve THF'e göre daha az zararlı olan 2-MeTHF çözücüsü ile THF arasında önemli bir kaynama noktası farkı da (THF: 66 °C, 2-MeTHF: 80 °C) mevcuttur. Bunun yanında, yapılan karakterizasyon testleri sonucunda 2-MeTHF ile yapılan sentez sonucunda elde edilen ürün yapısının amonyak boran bileşiğinin yapısı ile uyumlu olmadığı tespit edilmiştir.

6.2. Amonyak Boran Karakterizasyon Sonuçları

Amonyak boranın yapısal özelliklerinin belirlenmesi için X-ışınları Kırınımı (XRD) analizi, Fourier Dönüştümlü Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

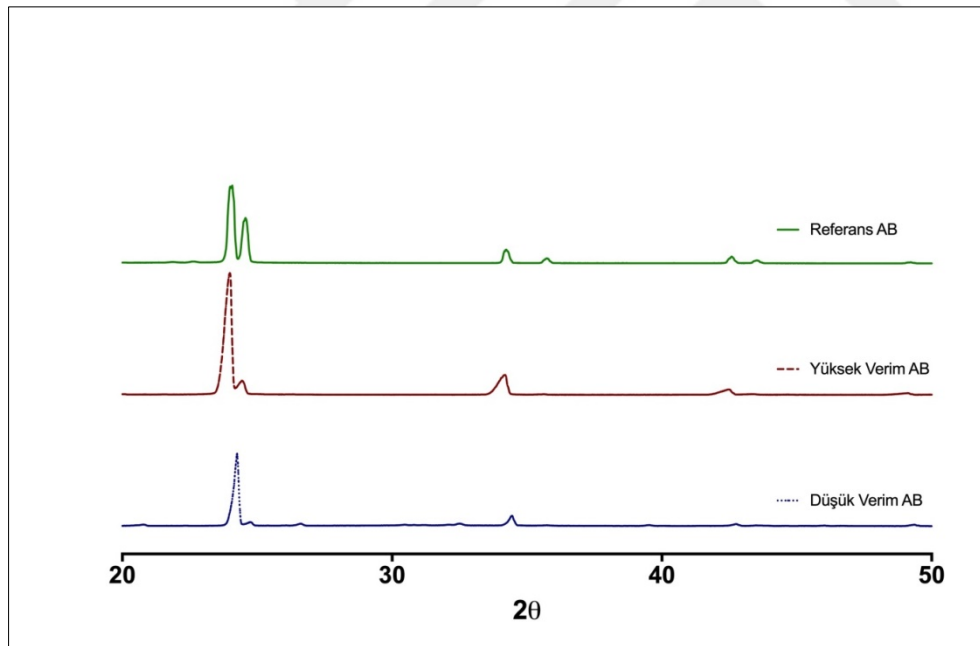
Çalışma kapsamında üretilen amonyak boran bileşiklerinin kıyaslanması amacıyla, %97 saflıkta ticari amonyak boran (Sigma-Aldrich, %97) referans olarak seçilmiştir. İstatistiksel deney tasarımı yöntemi ile uygun sentez koşullarının belirlenmesi çalışmaları kapsamında yapılan deneylerde en yüksek üretim verimi değerini (%95,43) veren amonyak boran bileşiği ile en düşük üretim verimi değerini (%20,21) veren amonyak boran bileşiği örnek olarak seçilmiştir. Bunların yanında, saflaştırma basamağının amonyak boran yapısına etkisini belirleyebilmek amacıyla saflaştırılmış amonyak boran bileşiğinin karakterizasyon testleri yapılmıştır. Yine, amonyak boran sentezine pH etkisinin incelenmesi amacıyla asit ve baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşikler karakterize edilmiştir. Son olarak, amonyak boran sentezine çözücü tipi etkisinin araştırılması amacıyla sentezlenen amonyak boran bileşiklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma kapsamında kıyaslaması yapılan tüm numunelere ilişkin XRD sonuçları EK-1'de, FTIR sonuçları EK-2'de, NMR sonuçları ise EK-3'te verilmiştir.

6.2.1. XRD analizi sonuçları

Çalışma kapsamında farklı sentez koşullarında ve verimlerde sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ilişkin kristal yapılar, BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi laboratuvar altyapısında bulunan X-ışınları Kırınımı (XRD) cihazı ile belirlenmiştir. Cihaz, PANalytical marka Empyrean model olup, X-ışını kaynağı $\text{CuK}\alpha$ 'dır ($\lambda=1,5406$ angstrom). X-ışınları Kırınımı (XRD) analizi, 5-70 derece arasında 45 mA ve 40 kV'da gerçekleştirilmiştir.

Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB'nin XRD analizi sonuçları

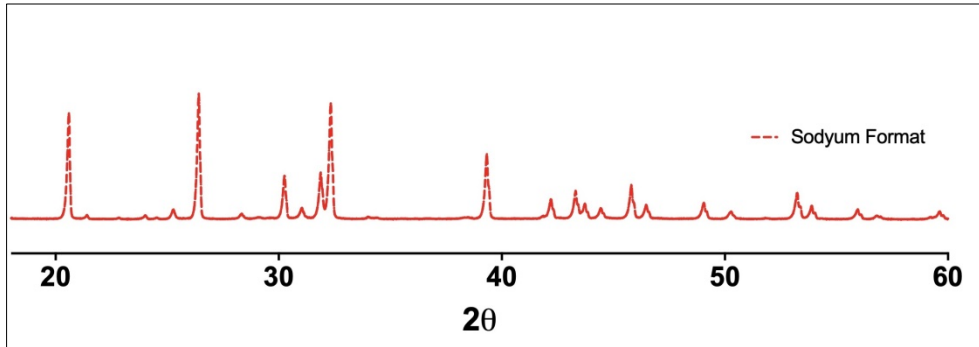
Amonyak boran sentez çalışmalarında yüksek üretim verimi ve düşük üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşikleri ile referans olarak seçilmiş ticari amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı XRD analizleri Şekil 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.12. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB XRD pikleri

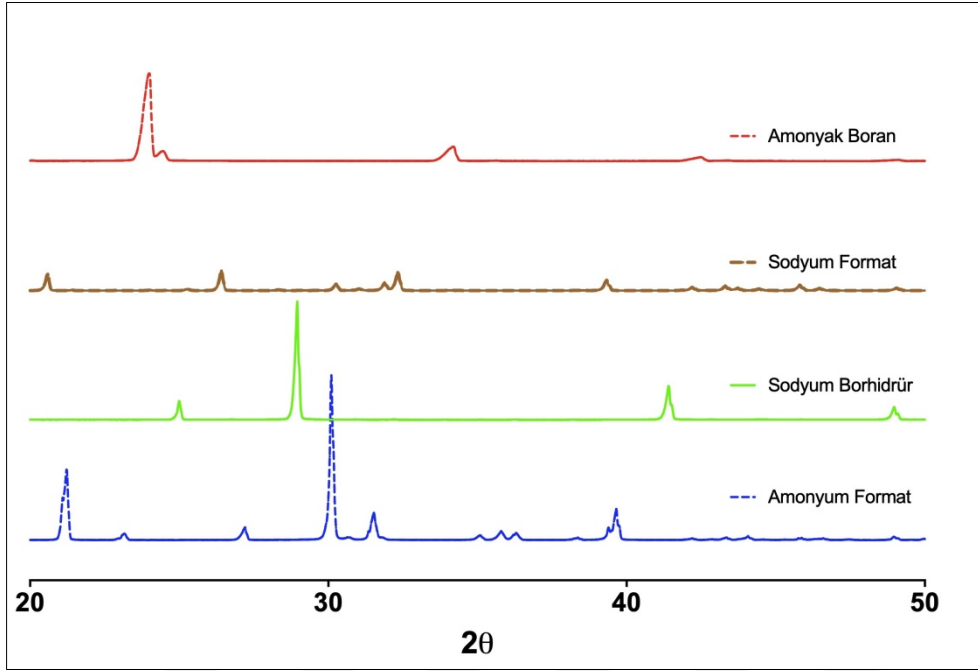
Şekil 6.12'de sunulan XRD analizi verilerine göre, yüksek ve düşük verimde sentezlenen amonyak boran bileşikleri ile referans amonyak boran bileşiği arasında 23-25, 33-36 ve 41-44 aralıklarındaki 2θ açısı değerlerindeki ana piklerde yüksek oranda benzerlik bulunmuştur. Bunun yanında; 20-21, 25-33 ve 38-41 aralıklarındaki 2θ açısı değerlerinde tanımlanamayan bazı pikler görülmüştür.

Bunun yanında, amonyak boran sentez reaksiyonunun bir diğ er ürünü olan ve yüksek verimde gerçekleştirilen deneyin süzme işlemi basamağında katı olarak elde edilen sodyum format (NaHCO_2) için XRD analizi gerçekleştirilmiş ve şekil 6.13'te verilmiştir. Yapılan analiz sonucunda elde edilen pikler, cihazın kütüphanesinde yer alan sodyum format bileşiğine ait pikler ile karşılaştırıldığında kristal yapılarının yüksek oranda birbirlerine benzediğ i g r lm ştir. Bu benzerlik, şekil 6.12'de gösterilen analiz sonuçlarını da desteklemektedir.



şekil 6.13. Sodyum format XRD pikleri

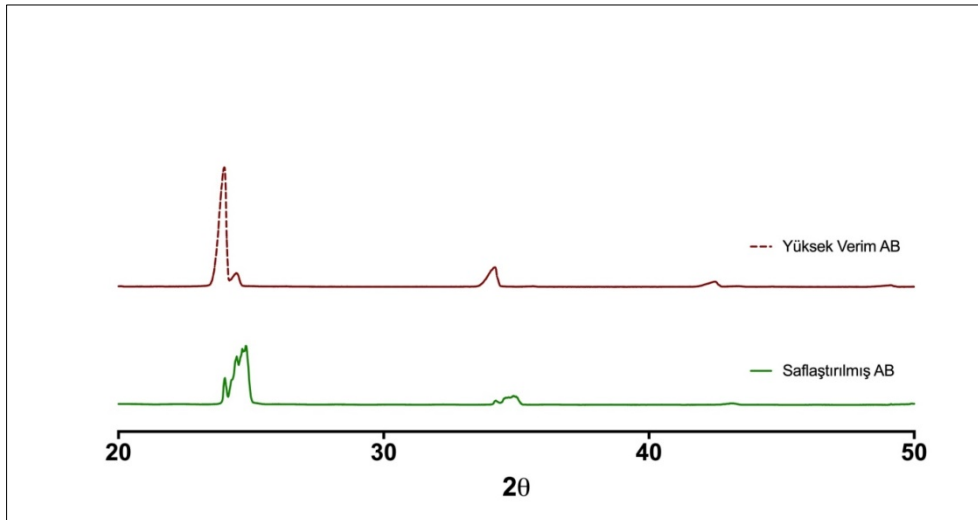
Sentez reaksiyonu sonucunda elde edilen üründe (amonyak boran), reaktiflerin (amonyum format ve sodyum borhidrür) ve yan ürünün (sodyum format) yapıda kalarak herhangi bir safsızlık oluşturmadığ n  anlayabilmek için bu 4 bileşiğ n XRD analizi gerçekleştirilerek şekil 6.14'te verilmiştir. şekil 6.14 incelendiğ nde, ürün olarak alınan amonyak boran bileşiğ nde reaktif ve yan ürünlerden kaynaklı herhangi bir safsızlığ n oluşmadığ ı g r lm ştir.



Şekil 6.14. AB sentezinin reaktif ve ürünlerine ait XRD pikleri

Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB'nin XRD analizi sonuçları

Yüksek üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşiği ile saflaştırılmış amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı XRD analizi Şekil 6.15'te gösterilmiştir.



Şekil 6.15. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB XRD pikleri

Şekil 6.15'te sunulan XRD analiz sonucuna göre her iki numunenin de amonyak borana ait spesifik 2θ açı değerlerinde pik verdiği görülmüştür. Ancak, saflaştırma işleminden sonra

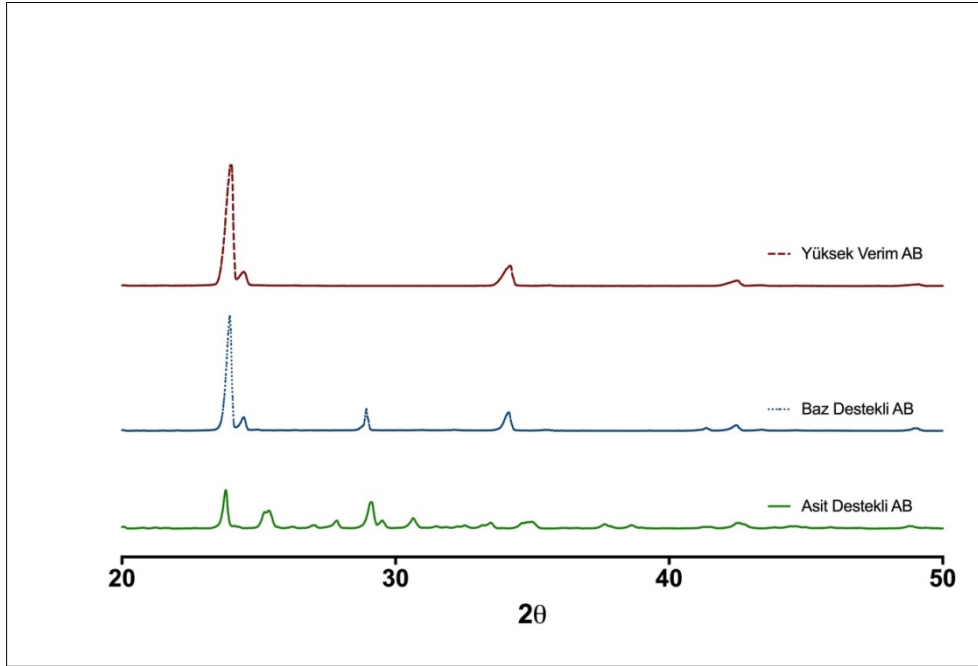
numunenin XRD analiz verisinde görülen kayma ve çatallanmaların numunenin saflaştırma işleminden sonra Resim 6.1’de de görüldüğü gibi fiziksel yapısında meydana gelen toz yapısından ipliksi yapıya geçmesi sebebiyle meydana geldiği öngörülmüştür. Saflaştırılmış amonyak boran numunesinin karakterizasyonu FTIR ve NMR analizleri ile daha net ortaya koyulmuştur.



Resim 6.1. Amonyak boran bileşikler a) yüksek verimde sentezlenen b) saflaştırılmış

Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB’nin XRD analizi sonuçları

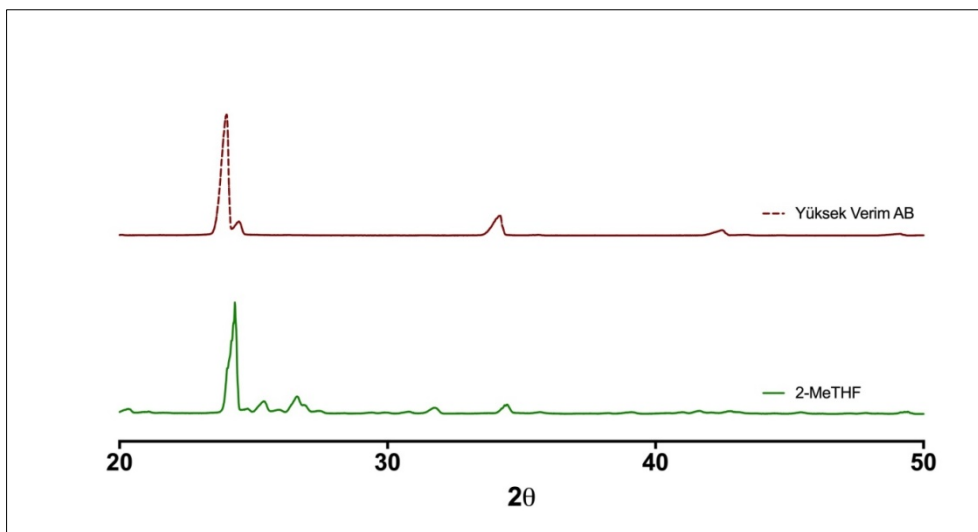
Yüksek verimde ve asit ve baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ait kıyaslamalı XRD analizi Şekil 6.16’da gösterilmiştir. Şekil 6.16’da sunulan verilere göre baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşiğinde spesifik amonyak boran pikleri görülmüştür. Bu piklerin yanında, baz destekli numunede özellikle 28-30 ve 40-42 aralığındaki 2θ açısı değerlerinde tanımlanamayan pikler de gözlemlenmiştir. Tespit edilen bu safsızlıklar FTIR ve NMR analizleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 6.16’ya göre asit destekli gerçekleştirilen sentezde elde edilen yapı ile yüksek verimde sentezlenen yapı karşılaştırıldığında, asit destekli sentezin amonyak boran yapısını oluşturmadığı ve tanımlanamayan birçok safsızlık içerdiği görülmüştür. Sonuç olarak asit destekli sentez reaksiyonu yöntemi ile amonyak boran bileşiğine ulaşamayarak, ürünün tamamen farklı bir yapıda kristallendiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.16. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB XRD pikleri

Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsü ortamında sentezlenen AB'nin XRD analizi sonuçları

Amonyak boran sentezine çözücü tipi etkisinin araştırılması için yüksek verimde (THF çözücüsü) ve 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran bileşiklerinin spektralarının karşılaştırıldığı kıyaslamalı XRD analizi Şekil 6.17'de gösterilmiştir.



Şekil 6.17. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB XRD pikleri

Çalışma kapsamında çözücü olarak kullanılan THF ile sentezlenen amonyak boran numunesi ile THF yerine kullanılan 2-MeTHF çözücüsü kullanılarak sentezlenen numune karşılaştırıldığında; 2-MeTHF ortamında amonyak boran bileşiğinin sentezlenebildiği ancak 25-33 aralığındaki 2θ açısı değerlerinde görülen pikler dolayısıyla ürünün safsızlıklar içerdiği tespit edilmiştir. 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen amonyak boran bileşiği ve içerdiği safsızlıkların yapısal özelliklerinin belirlenebilmesi için FTIR ve NMR analizleri ile daha detaylı karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

6.2.2. FTIR analizi sonuçları

Çalışma kapsamında farklı sentez koşullarında sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ait bağ yapıları, BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi laboratuvar altyapısında bulunan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) cihazı ile belirlenmiştir. Cihaz, Varian marka 660 IR model olup, analiz 550-4000 cm^{-1} çekim aralığında her bir numune için 100 ölçüm alınarak tamamlanmıştır.

Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB'nin FTIR analizi sonuçları

Referans olarak seçilen %97 saflık değerindeki ticari amonyak boran bileşiği ve yüksek üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşiği için FTIR analizi yapılmış, belirlenen dalga sayıları ve titreşim türleri Çizelge 6.16'da verilmiştir.

Çizelge 6.16. AB dalga sayıları ve titreşim türleri

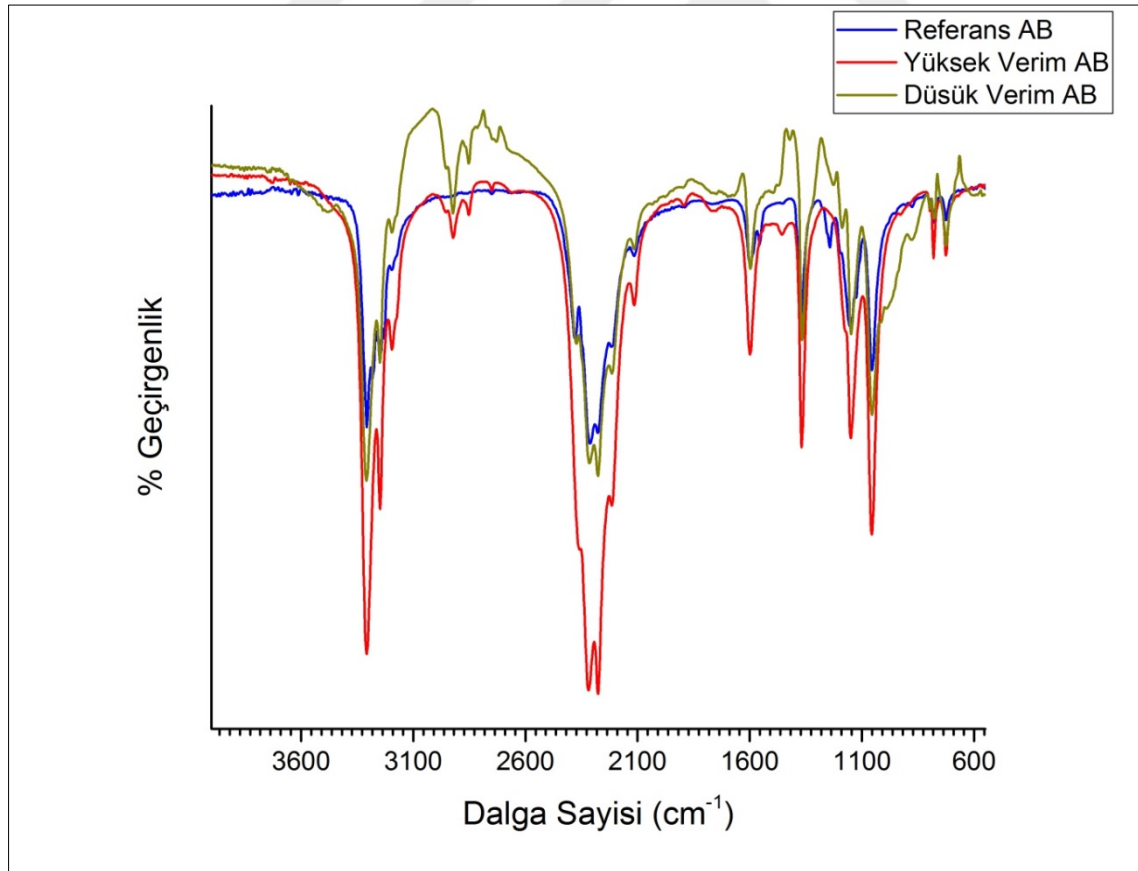
Referans AB Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü	Yüksek Verim AB Dalga Sayısı (cm^{-1})
725	B-N Gerilme	725
781	B-H Bükülme	781
1054	B-H Eğilme	1056
1153		1151
1371	N-H Bükülme	1369
1598	N-H Eğilme	1598
2312	B-H Gerilme	2275
3307	N-H Gerilme	3307

Çizelge 6.16'da verilen; yüksek üretim verimi ile sentezlenen amonyak boran bileşiği için 725 cm^{-1} dalga sayısı değerinde B-N gerilmesi, 781 cm^{-1} dalga sayısı değerinde B-H bükülmesi, 1056 cm^{-1} ve 1151 cm^{-1} dalga sayısı değerlerinde B-H eğilmesi, 1370 cm^{-1}

dalga sayısı değeri civarında N-H bükülmesi, 1600 cm^{-1} dalga sayısı değeri civarında N-H eğilmesi, 2270 cm^{-1} ile 2315 cm^{-1} dalga sayısı değerleri aralığında B-H gerilmesi ve 3300 cm^{-1} dalga sayısı değeri civarında N-H gerilmesi pikleri literatür ve referans malzeme ile kıyaslandığında tamamen uyumlu bulunmuştur.

Amonyak boran sentez çalışmalarında yüksek üretim verimi ve düşük üretim verimi ile sentezi gerçekleştirilen amonyak boran bileşikler ile referans olarak seçilmiş ticari amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı FTIR analizi Şekil 6.18’de verilmiştir.

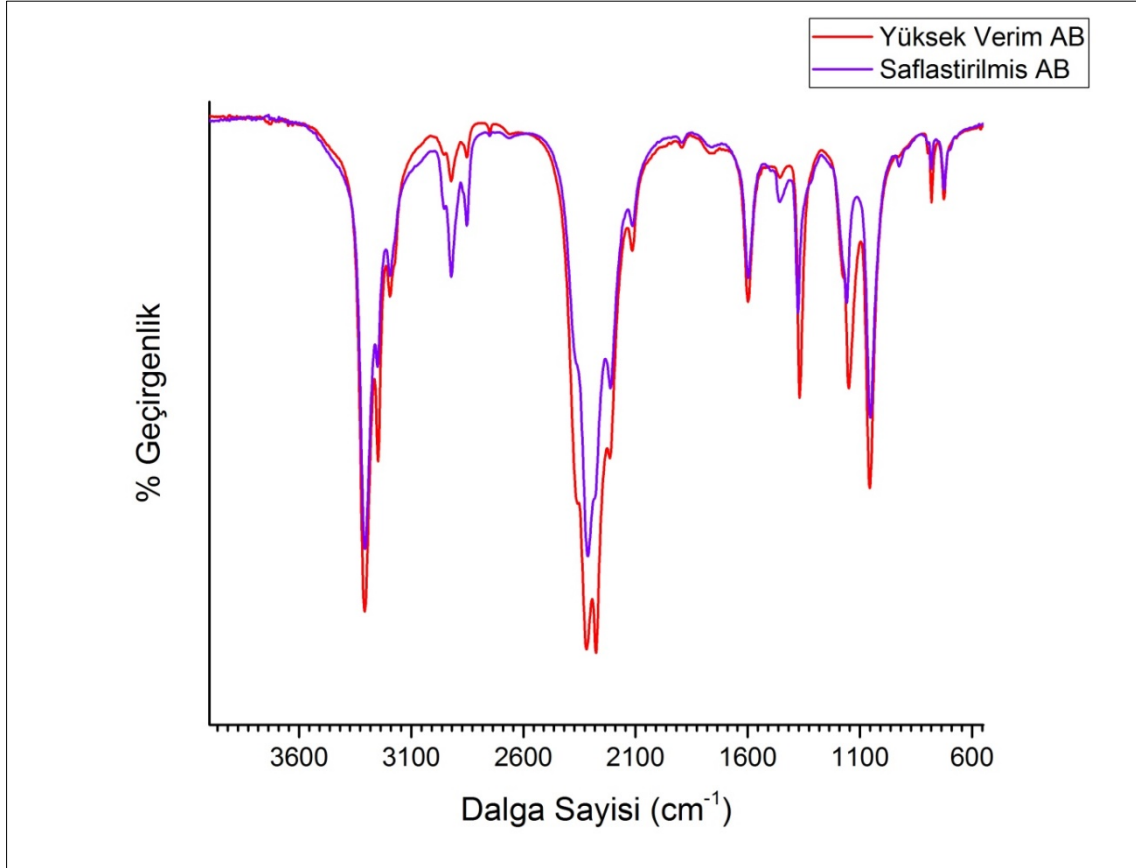
Şekil 6.18’e göre düşük verimde sentezlenen amonyak boran bileşiğine ait kimyasal bağların benzer şekilde referans amonyak boran bileşiği ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yüksek ve düşük üretim verimlerinde sentezlenen amonyak boran bileşiklerinde fazladan görülen 2680 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görülen pik gruplarının B-H düzlem içi ve düzlem dışı gerilmelerine ait oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 6.18. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB FTIR pikleri

Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB'nin FTIR analizi sonuçları

Yüksek üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşiği ile saflaştırılmış amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı FTIR analizi Şekil 6.19'da gösterilmiştir.

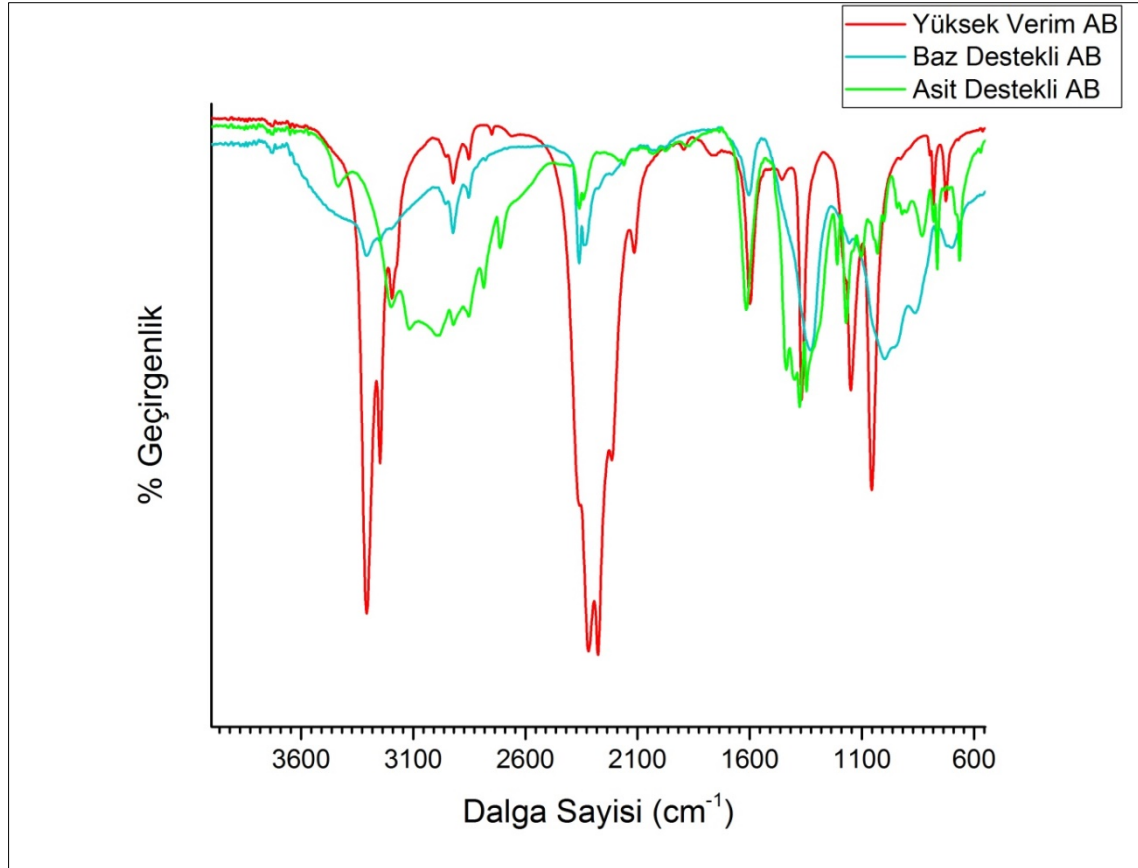


Şekil 6.19. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB FTIR pikleri

Şekil 6.19'da görülen spektruma göre her iki numunenin de Çizelge 6.16'da verilen referans amonyak boran bileşiği ile doğrulanan tüm pikler ile uyumlu olduğu görülmüştür. Yüksek ve düşük üretim verimlerinde sentezlenen amonyak boran bileşiklerinde olduğu gibi saflaştırılmış amonyak boran bileşiğinde de 2680 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} dalga sayısı değerleri aralığında görülen ve B-H düzlem içi ve düzlem dışı gerilmelerine karşılık gelen pik grubu görülmüştür. Yüksek üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşiği ve saflaştırılmış amonyak boran bileşiği için beklenmedik bir kimyasal bağ yapısına rastlanmamıştır.

Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB'nin FTIR analizi sonuçları

Yüksek verimde ve asit ve baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ait kıyaslamalı FTIR analizi Şekil 6.20'de gösterilmiştir.



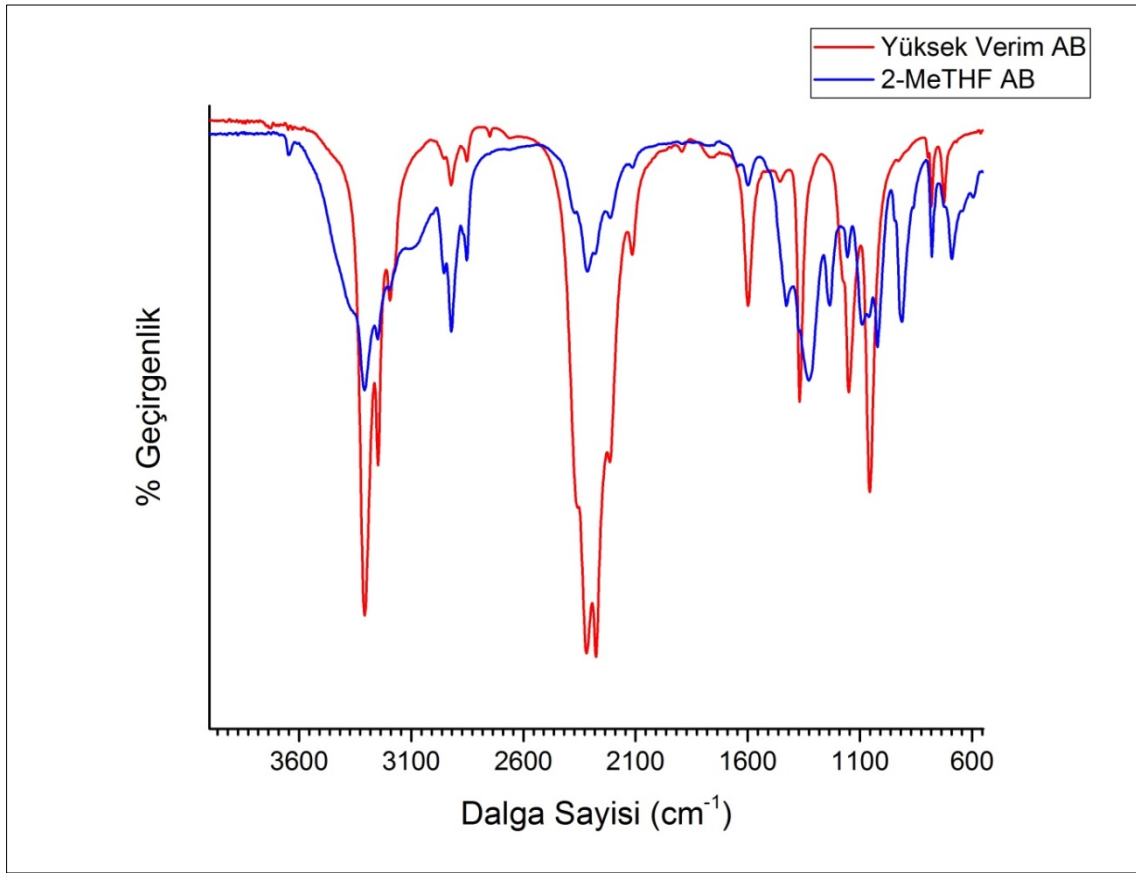
Şekil 6.20. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB FTIR pikleri

Şekil 6.20'de verilen kimyasal bağ yapılarının karşılaştırıldığı FTIR spektrumuna göre yüksek üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşiği ile asit destekli sentezlenen amonyak boran bileşiği kıyaslandığında, amonyak boran yapısının bozulduğu gözlemlenmiştir. Özellikle 1290 cm^{-1} ile 1450 cm^{-1} dalga sayısı değerleri aralığında B-O-B bağları, 1172 cm^{-1} dalga sayısı değerinde gözlenen B-O gerilmesi yapının borat yapısına dönüştüğünü desteklemektedir. Asit destekli sentezlenen amonyak boran yapısının aksine baz destekli sentezlenen amonyak boran numunesinin ise kısmen boratlaştığı görülmüştür. 1300 cm^{-1} - 1490 cm^{-1} aralığında görülen tek bir yayvan pik grubu ve 910 - 1070 cm^{-1} aralığında görülen yayvan pik gruplarının oluşumu kısmen boratlaşmayı desteklemektedir. Kısmen boratlaşan yapının 3050 cm^{-1} - 3650 cm^{-1} aralığında B-O-H bağlarına dönüştüğü

görülmektedir. Kalan diğer pik grupları ise yapının asit destekli gerçekleştirilen senteze göre daha yüksek oranda amonyak boran yapısına benzediğini göstermiştir.

Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsü ortamında sentezlenen AB'nin FTIR analizi sonuçları

Yüksek verimde (THF çözücüsü) ve 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran bileşiklerinin spektralarının karşılaştırıldığı kıyaslamalı FTIR analizi Şekil 6.21'de gösterilmiştir.



Şekil 6.21. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB FTIR pikleri

Şekil 6.21'de verilen FTIR spektrumuna göre; 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran bileşiğinin kimyasal bağ yapısının Çizelge 6.16'da verilen kimyasal bağ yapısından tamamen uzaklaştığı ve kompleks bir borat yapısına dönüştüğü görülmüştür. 1290 cm^{-1} ile 1450 cm^{-1} dalga sayısı değerleri aralığında görülen yayvan pik gruplarına ek

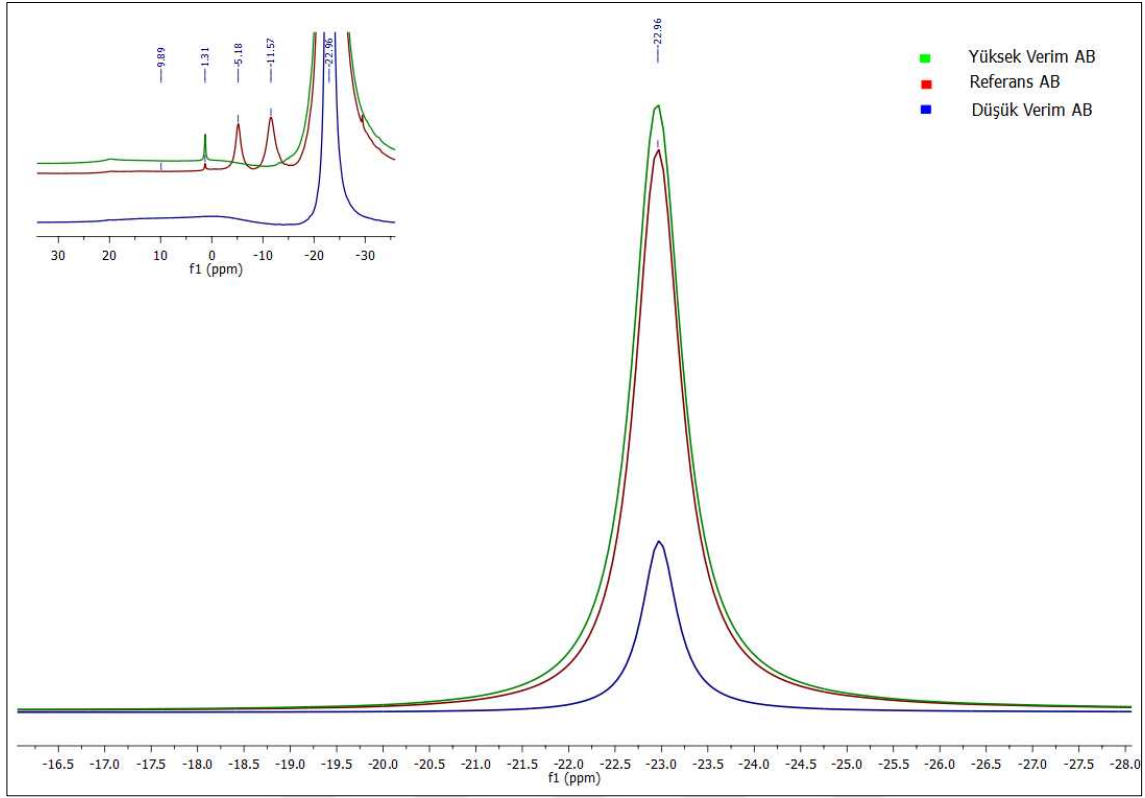
olarak, 1000 cm^{-1} ile 1250 cm^{-1} dalga sayısı değerleri arasında gözlenen farklı pik grupları da kompleks borat yapılarının varlığını desteklemektedir.

6.2.3. NMR analizi sonuçları

Çalışma kapsamında farklı sentez koşullarında ve verimlerde sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ilişkin yapısal özelliklerin belirlenmesi amacıyla, Çankırı Karatekin Üniversitesi bünyesinde bulunan Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) cihazı ile Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz için, Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanılmıştır. Cihaz üzerinde 12'lik otomatik numune alma düzeneği bulunmaktadır. NMR analizi, 8000 tarama ile gerçekleştirilmiştir. ^{11}B NMR analizleri için çözücü olarak dimetilsülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. Bütün numunelere ilişkin analizler aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB'nin NMR analizi sonuçları

İstatiksel deney tasarımı çalışmaları kapsamında, yüksek üretim veriminde ve düşük üretim veriminde sentezlenen amonyak boran bileşikleri ile referans olarak seçilen ticari amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı NMR analizi Şekil 6.22'de verilmiştir.

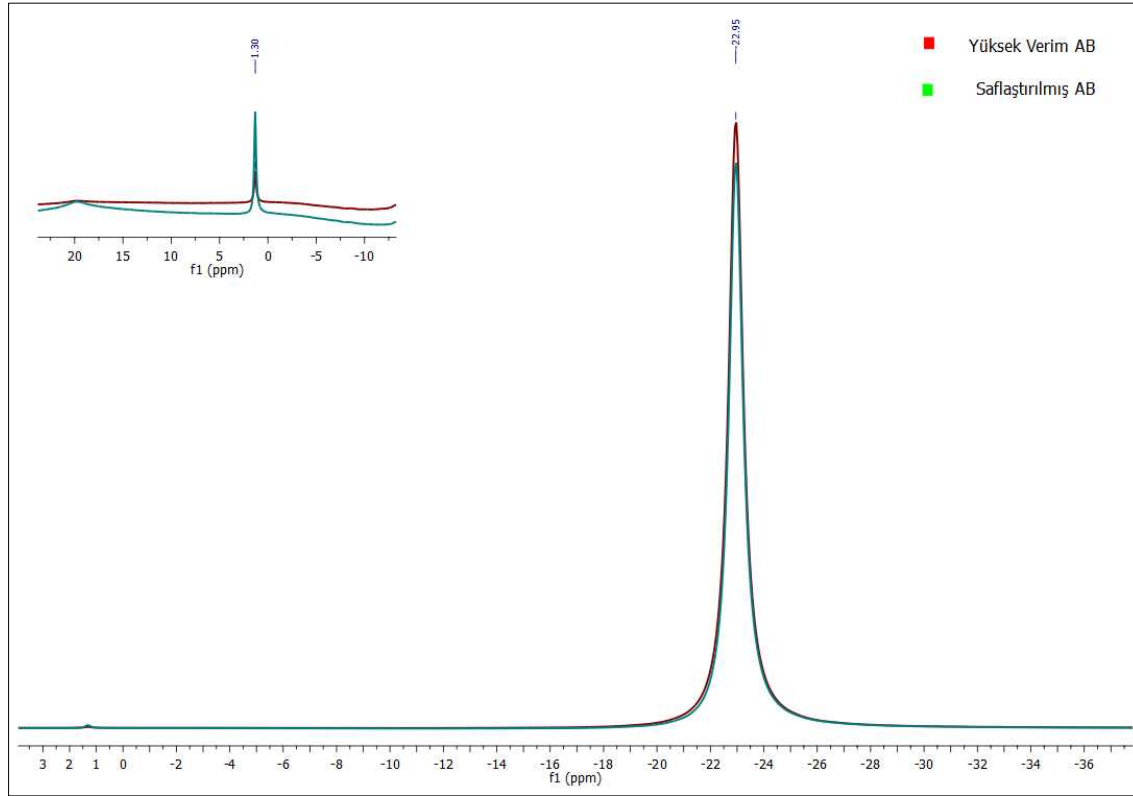


Şekil 6.22. Yüksek ve düşük verimde sentezlenen AB ile referans AB ^{11}B NMR pikleri

Referans amonyak boranın ^{11}B NMR analizi sonucunda -22,96 ppm ve +1,31 ppm'de amonyak boranın spesifik pikleri gözlemlenmiştir. Ancak referans amonyak boran içerisinde -5,18 ppm ve -11,57 ppm değerlerinde görülen ve karakterize edilemeyen bir takım safsızlıklar tespit edilmiştir. İstatiksel deney tasarımı ile amonyak boran sentez koşullarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde %95,43 gibi yüksek bir üretim verimi ile sentezlenen amonyak boran bileşiğinde ise -5,18 ppm ve -11,57 ppm değerlerinde görülen safsızlıklara rastlanmamıştır. Spektrumdan da anlaşıldığı üzere bu çalışma ile yüksek saflıkta sentezlediğimiz amonyak boran bileşiği, referans olarak kullanılan daha az safsızlık içermektedir ve referans amonyak boran bileşiğinin %97 saflık değerinde olduğu düşünülürse yüksek verimde sentezlenen amonyak bileşiğinin %97 saflık değerinin üzerinde olduğu söylenebilir. Düşük verimde sentezlenen amonyak boran bileşiğinde ise yine referans amonyak boranda bulunan safsızlıkların görüldüğü bölgede herhangi bir safsızlık piki görülememiştir.

Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB'nin NMR analizi sonuçları

Yüksek verimde sentezlenen amonyak boran bileşiği ile saflaştırılmış amonyak boran bileşiğine ait kıyaslamalı NMR analizi Şekil 6.23'te gösterilmiştir.

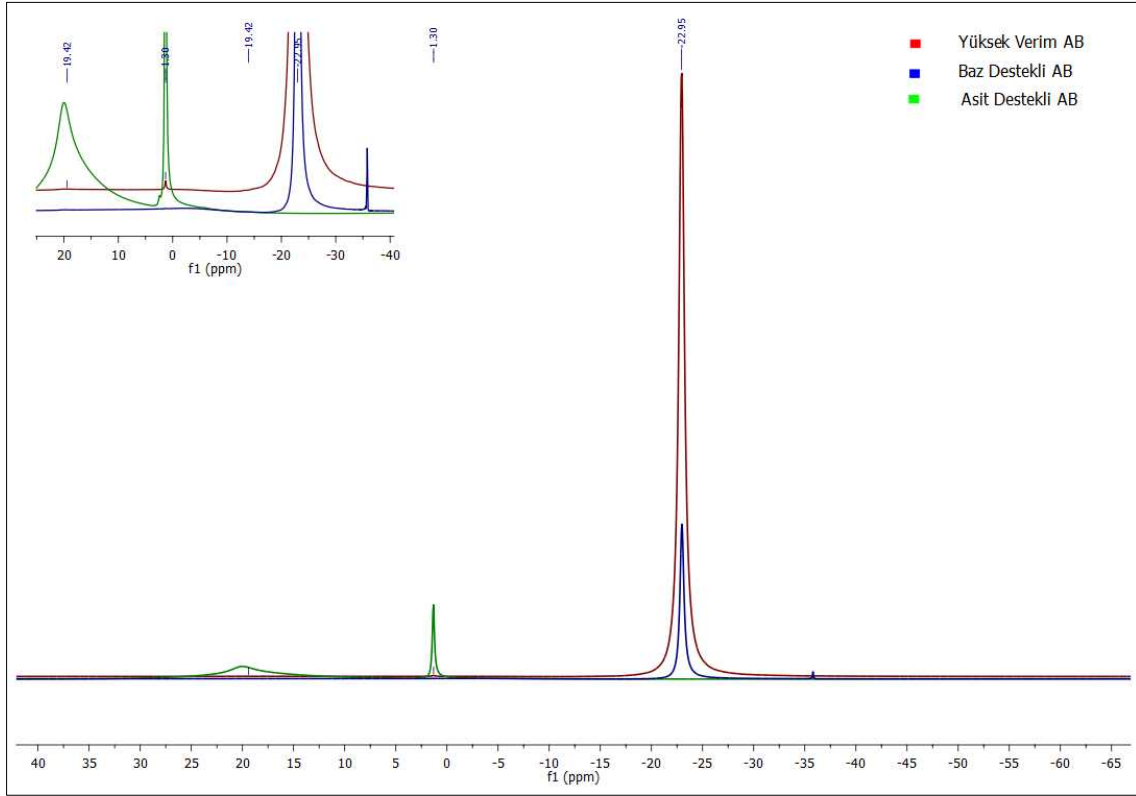


Şekil 6.23. Yüksek verimde sentezlenen AB ile saflaştırılmış AB ^{11}B NMR pikleri

Sentez çalışmaları kapsamında yüksek verim saflık değerlerinden sentezlenen amonyak boran bileşiği, materyal ve metot kısmında belirtilen yöntem kullanılarak dietileter ile saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Saflaştırma işleminin etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen NMR analizini sonucunda ise, saflaştırma basamağından sonra da amonyak borana ait spesifik pik bölgesinde (-22,95 ppm ile -22,96 ppm) pikler gözlemlenmiştir. Bunun yanında, saflaştırılmış amonyak borana ait spektrumda gözlemlendiği gibi +1,30 ppm'de bulunan pikin şiddeti artmıştır. Yüksek verimde sentezlenen amonyak boran bileşiğinin saflığının kabul edilebilir değerde (>%97) olmasından dolayı, sentezlenen amonyak boranın saflaştırılma etkisi net olarak görülmemiş dolayısıyla saflaştırma işlemi yapılmadan üretilen amonyak boranın yüksek saflıkta olduğu sonucuna varılmıştır.

Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB'nin NMR analizi sonuçları

Yüksek verimde ve asit ve baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşiklerine ait kıyaslamalı NMR analizi Şekil 6.24'te gösterilmiştir.



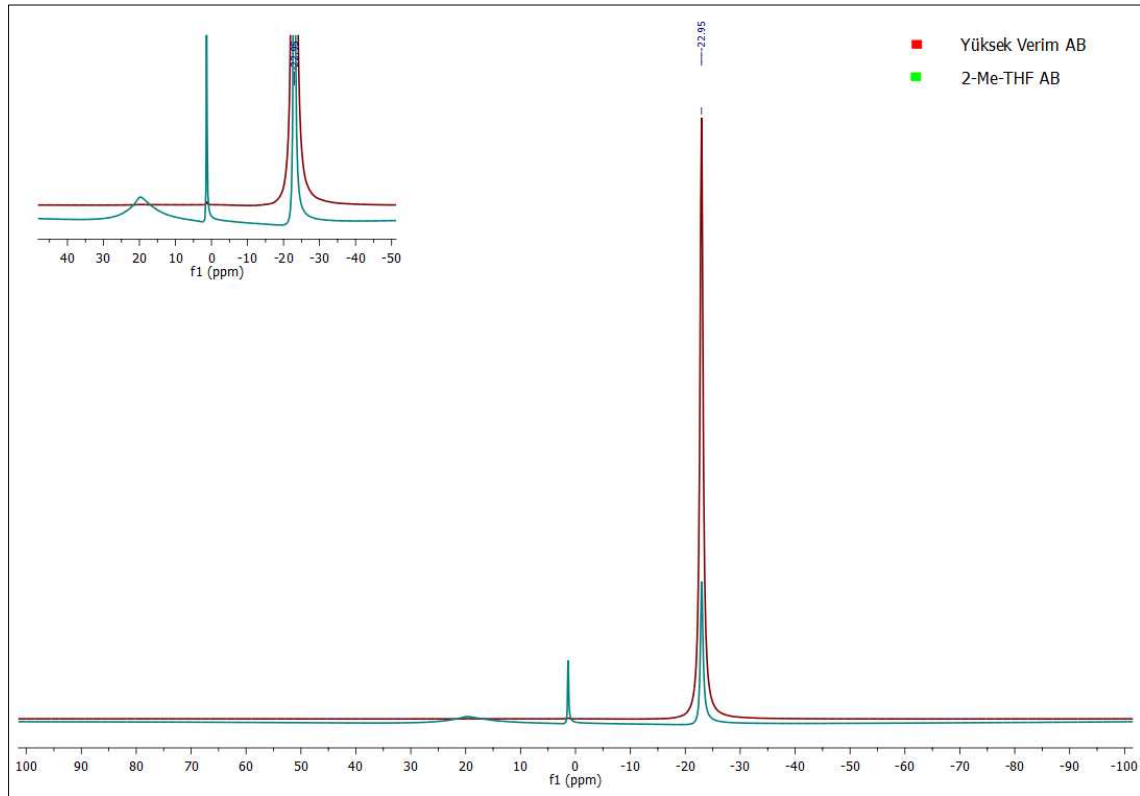
Şekil 6.24. Yüksek verimde sentezlenen AB ile asit ve baz destekli sentezlenen AB ¹¹B NMR pikleri

Spektrumdan da gözlemlendiği gibi istatistiksel deney tasarımı deneylerinde yüksek verimde sentezlenen amonyak boran bileşiğinde -22,95 ppm'de amonyak borana ait spesifik bor piki görülmüştür. Ancak, asit destekli gerçekleştirilen sentez deneyi sonucunda alınan maddede ise bu pik gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla yapılan analiz sonucunda asit destekli amonyak boran sentezi sonucunda amonyak boran bileşiğine ulaşılamadığı görülmüştür. Bu nedenle asit katkısının amonyak boran sentezine olumsuz yönde bir etki yaptığı söylenebilir. Baz destekli gerçekleştirilen amonyak boran sentezi sonucunda oluşan maddede ise amonyak boran piki gözlemlenmiş olup, buna ek olarak -35,80 ppm'de reaksiyona girmemiş reaktifler veya yan reaksiyonlarla oluşmuş borat yapılarından biri veya birkaçından kaynaklanan başka bir pik görülmüştür. Bazik bölgede gerçekleştirilen deney sonucunda oluşan bu safsızlıkların, daha çok sulu amonyak (baz desteği) yapısında

bulunan su ile bazik ortamda borun boratlar oluřturmasından kaynaklı olabileceęi dūřunūlmektedir.

Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsü ortamında sentezlenen AB'nin NMR analizi sonuçları

Yüksek verimde (THF çözücüsü) ve 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran bileşiklerinin bor spektralarının karşılaştırıldığı kıyaslamalı NMR analizi şekil 6.25'te gösterilmiştir.



şekil 6.25. Yüksek verimde sentezlenen AB ile 2-MeTHF çözücüsünde sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

Amonyak boran sentezi için çözücü olarak 2-MeTHF kullanıldığı durumda ürün olarak alınan maddede -22,95 ppm'de spesifik amonyak boran piki görülmüştür ancak +1,34 ppm ve +19,73 pmm'de aynı maddede karakterize edilemeyen bir takım safsızlıklara rastlanmıştır. Bu durumun da çözücü değişikliğinde amonyak boran yapısının bozulup, reaksiyona girmeyen reaktiflerin veya kompleks borat yapılarının ürünlerdeki varlığının artmasından kaynaklandığı dūřunūlmektedir.

6.3. Amonyak Boran Dehidrojenasyon Deneyleri

Amonyak boran dehidrojenasyonu için termohidroliz yöntemi kullanılarak, farklı termohidroliz sıcaklıklarında (110 °C, 120 °C ve 130 °C) ve kütlece farklı amonyak boran derişimi (%0,1, %0,3 ve %0,5) değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar birbirleri ile kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Bunun yanında, amonyak boran ile kıyaslama yapılabilmesi için kullanılan kimyasal hidrojen depolama malzemesi değiştirilerek sodyum borhidrür bileşğinin termohidroliz yöntemi ile dehidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir anda (t_1) üretilen hidrojen mol sayısının (n_{H_2}), zamana karşı başlangıçtaki ($t=0$) amonyak boran mol sayısına (n_{AB}) oranları değişimi (Eş. 6.7) incelenmiş ve mol oranlarının belirlenmesine ilişkin hesaplamalar Ek-4'te detaylı olarak verilmiştir. Bu hesaplamalarda ölçülen hidrojen hacimlerinden yararlanıldığı için ideal gaz varsayımı yapılmıştır.

$$\frac{n_{H_2}}{n_{AB}} = \frac{n_{H_2(t_1)}}{n_{AB(0)}} \quad (6.7)$$

Üretilen hidrojenin teorik olarak üretilmesi gereken hidrojen miktarına hacimce oranlanması ile belirlenen % H_2 üretim verimi için ise Eş. 6.8'de verilen denklem kullanılmıştır.

$$\%H_2 \text{ üretim verimi} = \frac{\text{üretilen } H_2}{\text{teorik olarak üretilmesi gereken } H_2} \times 100 \quad (6.8)$$

Bu varsayım kapsamında yürütölen tüm dehidrojenasyon deneylerinde detayları Ek-4'te verilen hesaplama yöntemleri (ideal gaz denklemi) kullanılarak, %100 saflıktaki kimyasal hidrojen depolama malzemeleri (sodyum borhidrür ve amonyak boran) için teorik olarak elde edilmesi gereken maksimum hidrojen miktarları (hacimsel) ve hidrojen mol sayıları Çizelge 6.17'de verilmiştir. Bunun yanında, yapılan tüm termohidroliz deneylerine ilişkin sonuçlar ise EK-5'te detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 6.17. Teorik olarak oluşması gereken hidrojen miktarları ve mol sayıları

Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	Teorik H ₂ miktarı, V _{H₂} (mL)	Teorik H ₂ mol sayısı, n _{H₂} (mol)
110	22,8	8,75x10 ⁻⁴
120	22,8	8,75x10 ⁻⁴
130	22,8	8,75x10 ⁻⁴
AB Derişimi, w/w (%)	Teorik H ₂ miktarı, V _{H₂} (mL)	Teorik H ₂ mol sayısı, n _{H₂} (mol)
0,1	7,6	2,92x10 ⁻⁴
0,3	22,8	8,75x10 ⁻⁴
0,5	38,0	1,46x10 ⁻³
Hidrojen Depolama Malz.	Teorik H ₂ miktarı, V _{H₂} (mL)	Teorik H ₂ mol sayısı, n _{H₂} (mol)
Sodyum Borhidrür	24,8	2,38 x10 ⁻⁴

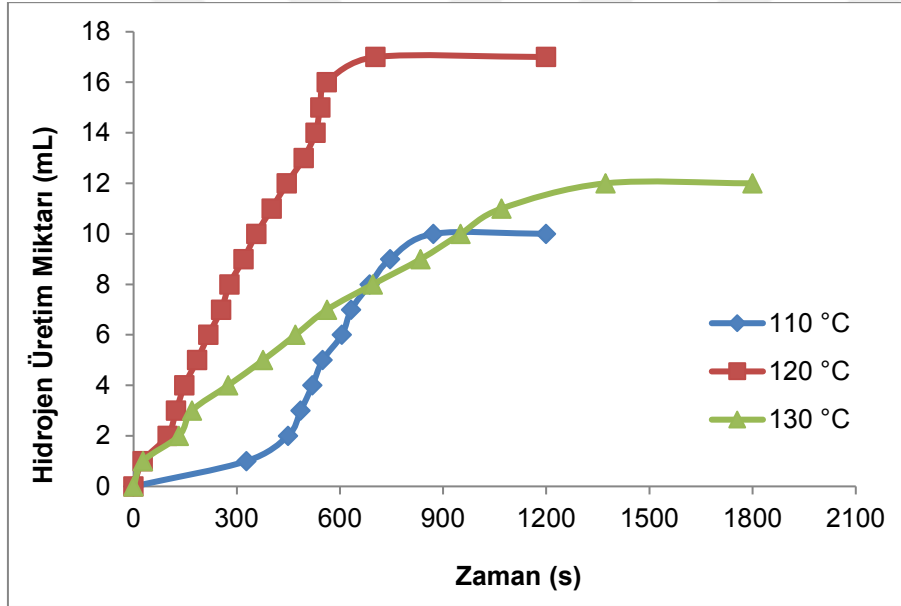
6.3.1. Termohidroliz sıcaklığının hidrojen üretimine etkisi

Amonyak boran dehidrojenasyonunun uygun termohidroliz sıcaklığının belirlenmesi için 110 °C, 120 °C ve 130 °C sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiş, 1. döngü değerleri için üretilen hidrojen miktarları (hacimsel) ve üretilen hidrojenin mol miktarlarının başlangıçtaki amonyak boran mol miktarlarına oranları zamana karşılık olarak Çizelge 6.18’de verilmiştir.

Çizelge 6.18. Termohidroliz sıcaklıkları için zamana karşı üretilen H₂ miktarları ve n_{H₂}/n_{AB} değerleri

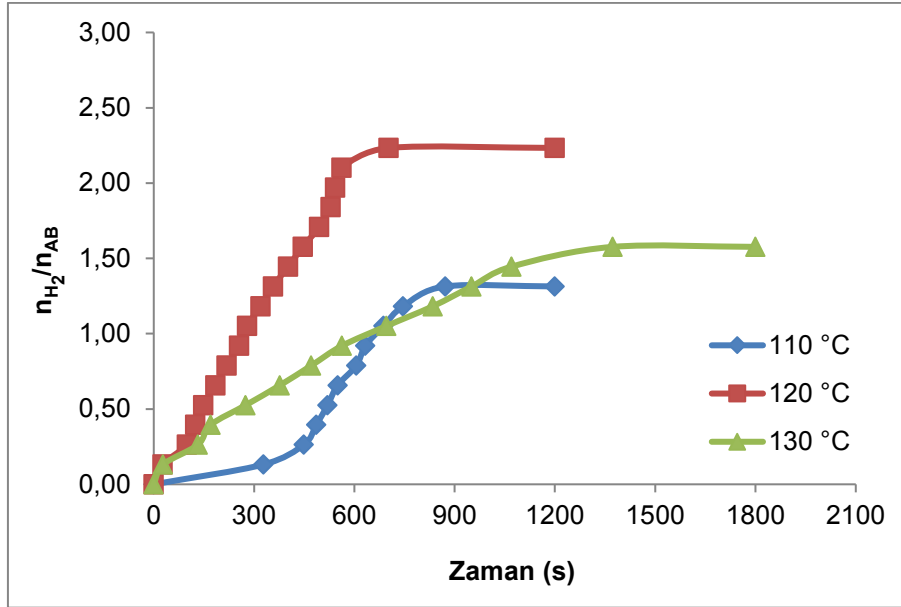
110 °C			120 °C			130 °C		
Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	n _{H₂} /n _{AB}	Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	n _{H₂} /n _{AB}	Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	n _{H₂} /n _{AB}
0	0	0,00	0	0	0,00	0	0	0,00
328	1	0,13	27	1	0,13	28	1	0,13
449	2	0,26	99	2	0,26	132	2	0,26
486	3	0,39	124	3	0,39	170	3	0,39
520	4	0,53	148	4	0,53	275	4	0,53
550	5	0,66	185	5	0,66	377	5	0,66
606	6	0,79	218	6	0,79	471	6	0,79
633	7	0,92	255	7	0,92	563	7	0,92
687	8	1,05	279	8	1,05	696	8	1,05
746	9	1,18	320	9	1,18	835	9	1,18
872	10	1,31	357	10	1,31	951	10	1,31
1200	10	1,31	402	11	1,45	1070	11	1,45
			446	12	1,58	1373	12	1,58
			495	13	1,71	1800	12	1,58
			529	14	1,84			
			543	15	1,97			
			562	16	2,10			
			703	17	2,23			
			1200	17	2,23			

Çizelge 6.18’de gösterilen, zamana karşı 1. döngü için üretilen hidrojen miktarları grafiği Şekil 6.26’da verilmiştir. Şekil 6.26’ya göre en yüksek hidrojen üretim hızına ($\text{mL H}_2\text{s}^{-1}$) 120°C termohidroliz sıcaklığında ulaşıldığı görülmüştür. 110°C termohidroliz sıcaklığında dehidrojenasyonun başlaması bir süre gecikmiş ve 450. ile 750. saniyeler arasında hidrojen üretimi hızlanmış ve sonrasında yavaşlamıştır. Seçilen sıcaklıklar arasında en yüksek değer olan 130°C termohidroliz sıcaklığında ise, hidrojen üretimi 120°C termohidroliz sıcaklığı ile kıyaslandığında hem hidrojen üretim hızı hem de üretilen hidrojen miktarı bakımından 1. döngü için geride kalmıştır. Bunun sebebi ise kısmen yüksek sıcaklıkta amonyak boran çözeltisinin ani buharlaşma eğilimi göstererek dehidrojenasyon süreci tamamlanmadan toplama kabına ulaşması olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 6.26. Termohidroliz sıcaklıkları için 1. döngü hidrojen üretim hızlarının kıyaslaması

Çizelge 6.18’de gösterilen, zamana karşı 1. döngü için $n_{\text{H}_2}/n_{\text{AB}}$ oranları grafiği Şekil 6.27’de verilmiştir. Şekil 6.27’de verilen grafik Ek-4’te verilen hesaplama yöntemleri ile Şekil 6.26’dan türetilmiştir.



Şekil 6.27. Termohidroliz sıcaklıkları için 1. döngü n_{H_2}/n_{AB} oranlarının kıyaslaması

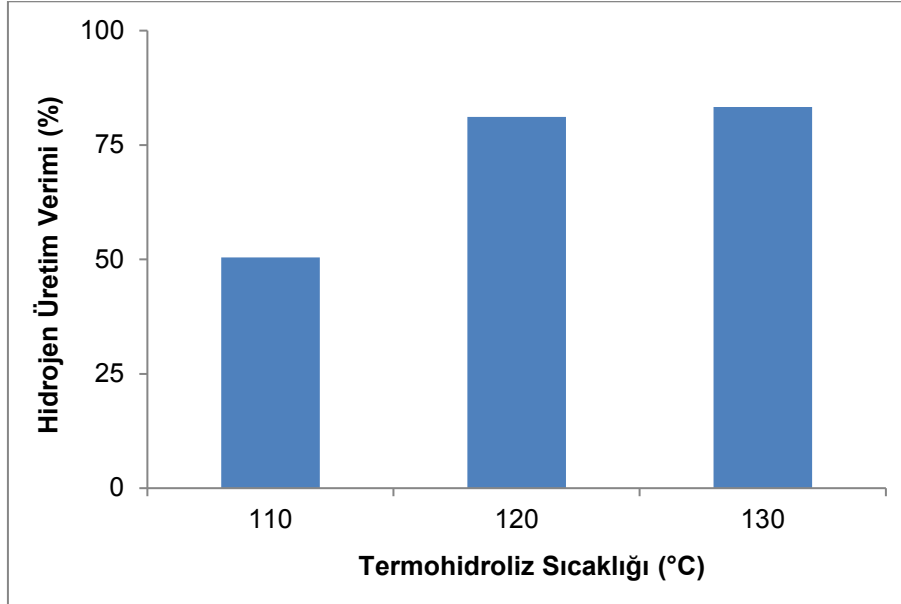
Birinci döngü sonucunda yoğunlaştırıcı toplama kabında toplanan sıvı çözeltiler tekrar sisteme verilerek ikinci döngü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler kapsamında, 110 °C ve 120 °C sıcaklık değerlerinde toplamda 2 döngüde dehidrojenasyon tamamlanırken; 130 °C sıcaklık değerinde ise ani buharlaşma olmasından dolayı dehidrojenasyon toplamda 3 döngüde tamamlanmıştır. Üretilen toplam hidrojen miktarları ve Eş. 5.5 ve Çizelge 6.17’de verilen teorik hidrojen miktarları kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim verimleri Çizelge 6.19’da, çizelgedeki veriler ile oluşturulan kıyaslamalı hidrojen üretim verimi grafiği Şekil 6.28’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.19. Termohidroliz sıcaklıkları için üretilen H₂ miktarları ve H₂ üretim verimleri

Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	1. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	2. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	3. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	Toplam H ₂ Üretim Miktarı (mL)	H ₂ Üretim Verimleri (%)
110	10,00	1,50	-	11,50	50,44
120	17,00	1,50	-	18,50	81,14
130	12,00	4,50	2,50	19,00	83,33

Hidrojen üretim verimlerini kıyaslamak için Çizelge 6.19’da verilen veriler ve Şekil 6.28 incelendiğinde en yüksek hidrojen üretim verimine (%83,33) toplamda 3 döngü sonunda 130 °C sıcaklığında ulaşılabildiği görülmüştür. 120 °C termohidroliz sıcaklığında ise %81,14 ile 130 °C termohidroliz sıcaklığındaki değere yakın bir değerde hidrojen üretim verimi değeri yakalanmıştır. En düşük termohidroliz sıcaklığında ise %50,44 gibi diğer iki hidrojen üretim verimi değerinden oldukça düşük bir değerde hidrojen üretilebilmiştir.

Bunun sebebinin amonyak boran çözeltisinin buhar fazına 110 °C sıcaklıkta istenilen oranda geçemeyerek hidrojenlerini bırakamaması olduğu şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 6.28. Termohidroliz sıcaklıkları için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması

Bu çalışmada amonyak borandan hidrojen üretimi için kullanılan termohidroliz yönteminin kullanıldığı literatürde yer alan benzer çalışmada, 120 °C termohidroliz sıcaklığında ve 14,6 atm argon gazı basıncı altında (suyun kaynama noktasını yükseltmek amacıyla) gerçekleştirilen dehidrojenasyon işlemi sonucunda n_{H_2}/n_{AB} değeri yaklaşık 3,00 olarak verilmiştir [30]. Bu çalışmada ise bu değer 2 döngü sonunda, 120 °C termohidroliz sıcaklığında ve atmosferik koşullar altında 2,43 olarak hesaplanmıştır. Bu kıyaslama, daha az ekipman kullanılarak ve daha az maliyetle amonyak borandan yüksek verimlerde hidrojen üretiminin mümkün olduğunu göstermektedir.

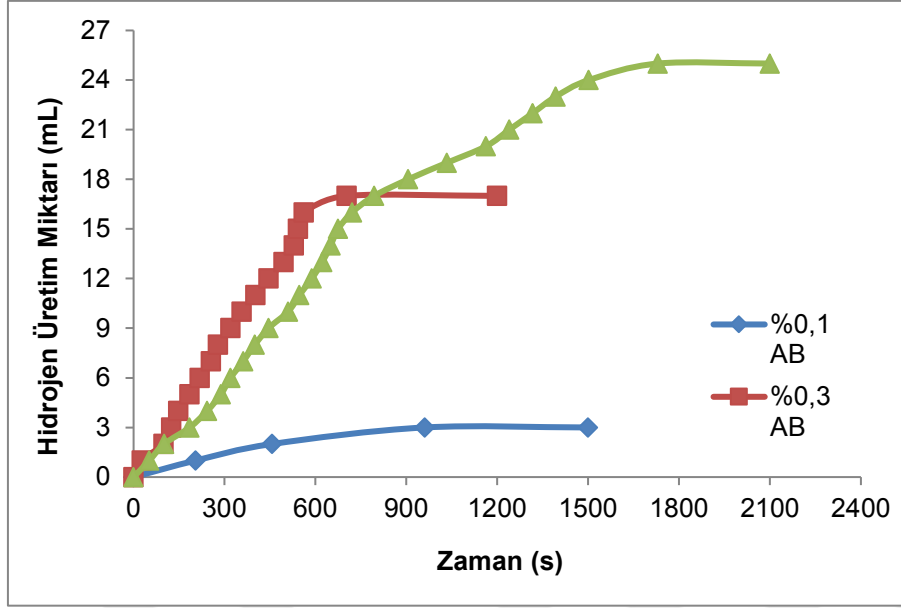
6.3.2. Amonyak boran derişiminin hidrojen üretimine etkisi

Amonyak boran dehidrojenasyonu için uygun amonyak boran derişiminin belirlenmesi amacıyla kütlece %0,1, %0,3 ve %0,5 oranlarında amonyak boran içeren çözeltiler hazırlanmıştır ve 120 °C termohidroliz sıcaklığında dehidrojenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 1. döngü değerlerine ilişkin üretilen hidrojen miktarları (hacimsel) ve üretilen hidrojenin mol miktarlarının başlangıçtaki amonyak boran mol miktarlarına oranları zamana karşılık olarak Çizelge 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.20. AB derişimleri için zamana karşı üretilen H₂ miktarları ve $n_{H_2/n_{AB}}$ değerleri

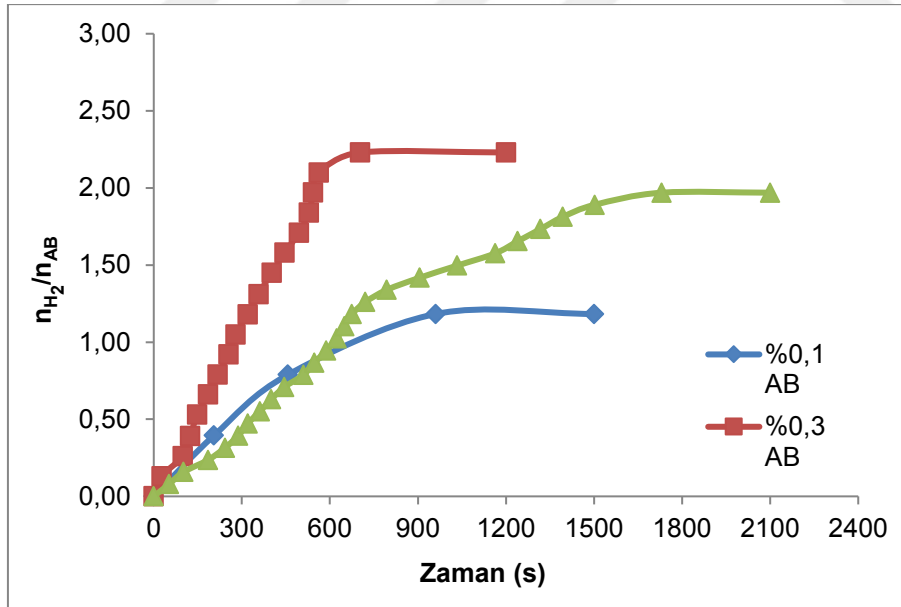
%0,1 AB			%0,3 AB			%0,5 AB		
Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	$n_{H_2/n_{AB}}$	Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	$n_{H_2/n_{AB}}$	Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	$n_{H_2/n_{AB}}$
0	0	0,00	0	0	0,00	0	0	0,00
205	1	0,39	27	1	0,13	52	1	0,08
457	2	0,79	99	2	0,26	101	2	0,16
961	3	1,18	124	3	0,39	185	3	0,24
1500	3	1,18	148	4	0,53	243	4	0,32
			185	5	0,66	288	5	0,39
			218	6	0,79	320	6	0,47
			255	7	0,92	362	7	0,55
			279	8	1,05	400	8	0,63
			320	9	1,18	445	9	0,71
			357	10	1,31	510	10	0,79
			402	11	1,45	547	11	0,87
			446	12	1,58	588	12	0,95
			495	13	1,71	623	13	1,02
			529	14	1,84	650	14	1,10
			543	15	1,97	675	15	1,18
			562	16	2,10	721	16	1,26
			703	17	2,23	794	17	1,34
			1200	17	2,23	906	18	1,42
						1034	19	1,50
						1163	20	1,58
						1240	21	1,65
						1317	22	1,73
						1393	23	1,81
						1502	24	1,89
						1730	25	1,97
						2100	25	1,97

Çizelge 6.20’de sunulan veriler kullanılarak hazırlanan 1. döngü için zamana karşı üretilen hidrojen miktarları grafiği Şekil 6.29’da verilmiştir. Şekil 6.29’a göre, incelenen derişim değerleri arasında en yüksek hidrojen üretim hızına kütlece %0,3 amonyak boran derişiminde ulaşılmıştır. Kütlece %0,5 amonyak boran derişimindeki çözelti de ise, dehidrojenasyon ilk 800 saniye hızlı ilerleyerek sonrasında yavaşlama eğilimi göstermiştir. Amonyak boran çözeltisinin kütlece %0,1 derişim değerinde dehidrojenasyonu gerçekleştirildiğinde, 1. döngüler içerisinde en düşük hidrojen üretim hızı gözlemlenmiştir.



Şekil 6.29. AB derişimleri için 1. döngü hidrojen üretim hızlarının kıyaslaması

Çizelge 6.20'de gösterilen, zamana karşı 1. döngü için n_{H_2}/n_{AB} oranları grafiğı Şekil 6.30'da verilmiştir. Şekil 6.30'da verilen grafik Ek-4'te verilen hesaplama yöntemleri ile Şekil 6.29'dan türetilmiştir.



Şekil 6.30. AB derişimleri için 1. döngü n_{H_2}/n_{AB} oranlarının kıyaslaması

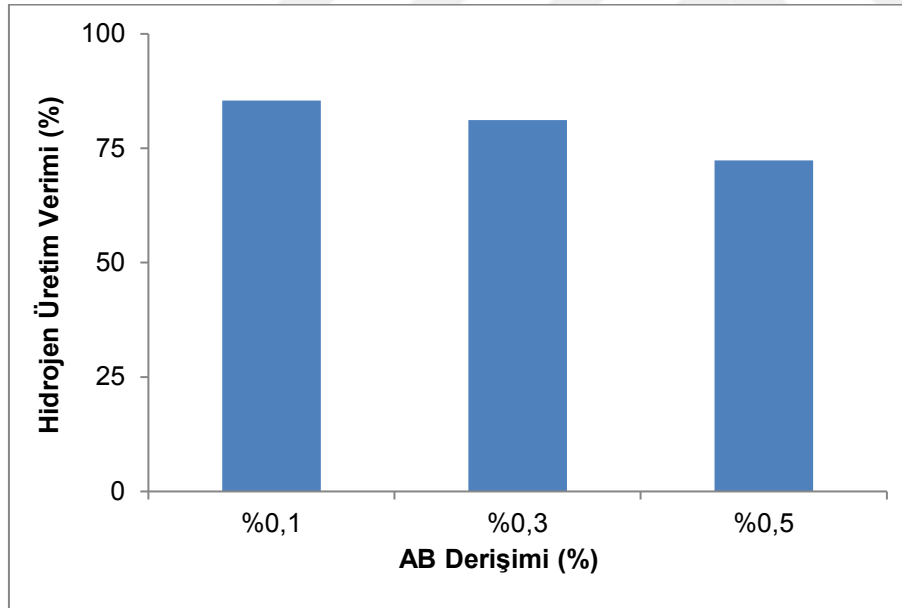
Amonyak boran dehidrojenasyonu için uygun derişim değeri belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler kapsamında, tüm derişim değeri termodhidroliz toplamda 2 döngüde tamamlanmıştır. Üretilen toplam hidrojen miktarları ile Eş. 5.5 ve Çizelge 6.17'de verilen

teorik hidrojen miktarları kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim verimleri Çizelge 6.21’de, çizelgedeki veriler ile oluşturulan kıyaslamalı hidrojen üretim verimi grafiği Şekil 6.31’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.21. AB derişimleri için üretilen H₂ miktarları ve H₂ üretim verimleri

AB Derişimi (%)	1. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	2. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	Toplam H ₂ Üretim Miktarı (mL)	H ₂ Üretim Verimleri (%)
0,1	3,00	3,50	6,50	85,41
0,3	17,00	1,50	18,50	81,14
0,5	25,00	2,50	27,50	72,37

Hidrojen üretim verimlerini kıyaslamak için Çizelge 6.21’de verilen veriler ve Şekil 6.31 incelendiğinde en yüksek hidrojen üretim veriminin %85,41 ile kütlece %0,1’lik amonyak boran çözeltisinde gerçekleştiği görülmüştür. Kütlece %0,3’lük amonyak boran çözeltisi için %81,14 hidrojen üretim verimi ile dehidrojenasyon gerçekleşirken, kütlece %0,5’lik amonyak boran çözeltisinde bu değer %72,37 olarak bulunmuştur.



Şekil 6.31. AB derişimleri için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması

6.3.3. Kimyasal hidrojen depolama malzemelerinin karşılaştırılması

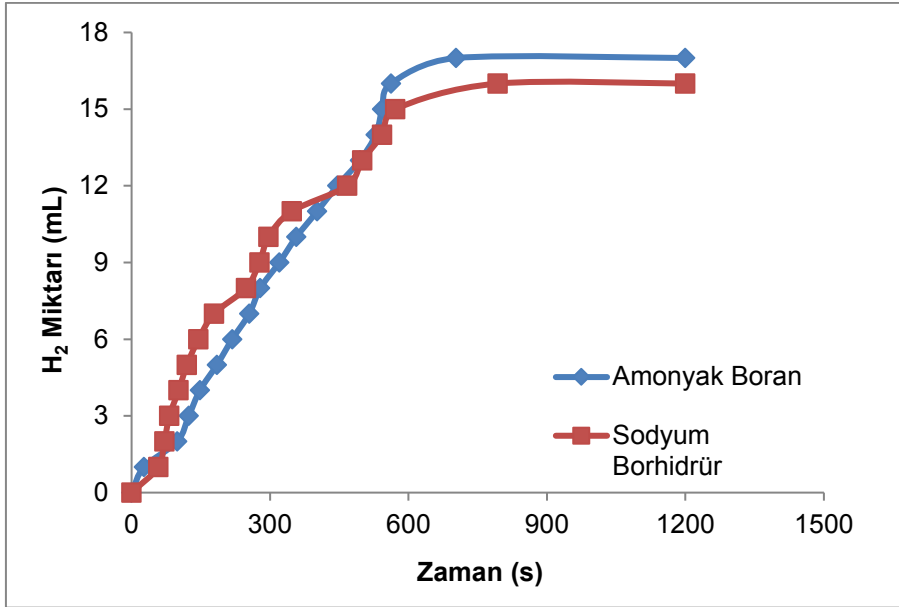
Çalışma kapsamında termohidroliz yöntemi ile dehidrojenasyonu gerçekleştirilen amonyak boran bileşimini kıyaslamak amacıyla bir başka borlu kimyasal hidrojen depolama malzemesi olan sodyum borhidrür ile termohidroliz yöntemi kullanılarak dehidrojenasyon deneyi yapılmıştır. Bu sebeple, amonyak boran için en uygun hidrojen üretim hızı

değerlerinin elde edildiği 120 °C termohidroliz sıcaklığı ve kütlece %0,3'lük derişim değerlerinde sodyum borhidrür için de dehidrojenasyon deneyi yapılmıştır. Amonyak boran ve sodyum borhidrür için 1. döngü değerlerine ilişkin üretilen hidrojen miktarları (hacimsel) ve üretilen hidrojenin mol miktarlarının başlangıçtaki kimyasal hidrojen depolama maddesi mol miktarlarına oranları zamana karşılık olarak Çizelge 6.22'de verilmiştir.

Çizelge 6.22. SBH ve AB için zamana karşı üretilen H₂ miktarları ve n_{H_2}/n_{AB} değerleri

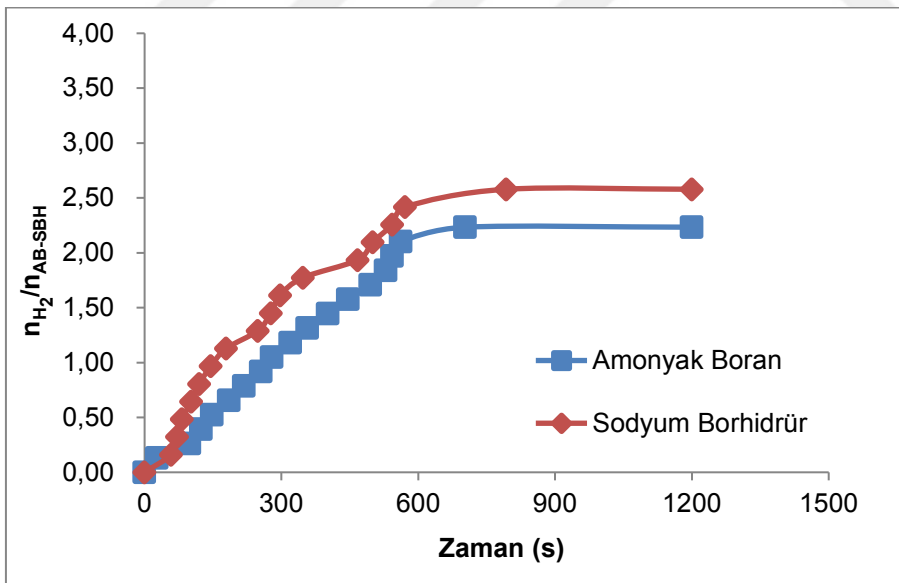
Sodyum Borhidrür			Amonyak Boran		
Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	n_{H_2}/n_{SBH}	Zaman (s)	H ₂ Miktarı (mL)	n_{H_2}/n_{AB}
0	0	0,00	0	0	0,00
58	1	0,16	27	1	0,13
71	2	0,32	99	2	0,26
82	3	0,48	124	3	0,39
102	4	0,64	148	4	0,53
120	5	0,81	185	5	0,66
145	6	0,97	218	6	0,79
179	7	1,13	255	7	0,92
248	8	1,29	279	8	1,05
277	9	1,45	320	9	1,18
297	10	1,61	357	10	1,31
347	11	1,77	402	11	1,45
467	12	1,93	446	12	1,58
500	13	2,10	495	13	1,71
543	14	2,26	529	14	1,84
571	15	2,42	543	15	1,97
793	16	2,58	562	16	2,10
1200	16	2,58	703	17	2,23
			1200	17	2,23

Çizelge 6.22 verileri yardımıyla hazırlanan sodyum borhidrür ve amonyak boran 1. döngü hidrojen üretimleri için zamana karşı üretilen hidrojen miktarları grafiği Şekil 6.32'de verilmiştir. Şekil 6.32'den, sodyum borhidrür ve amonyak boranın benzer hidrojen üretim hızı değerlerine sahip oldukları görülmüştür.



Şekil 6.32. SBH ve AB için 1. döngü hidrojen üretim hızlarının kıyaslaması

Çizelge 6.22’de gösterilen, zamana karşı 1. döngü için n_{H_2}/n_{AB} oranları grafiği Şekil 6.33’te verilmiştir. Şekil 6.33’te verilen grafik Ek-4’te verilen hesaplama yöntemleri ile Şekil 6.32’den türetilmiştir.



Şekil 6.33. SBH ve AB için 1. döngü n_{H_2}/n_{AB} oranlarının kıyaslaması

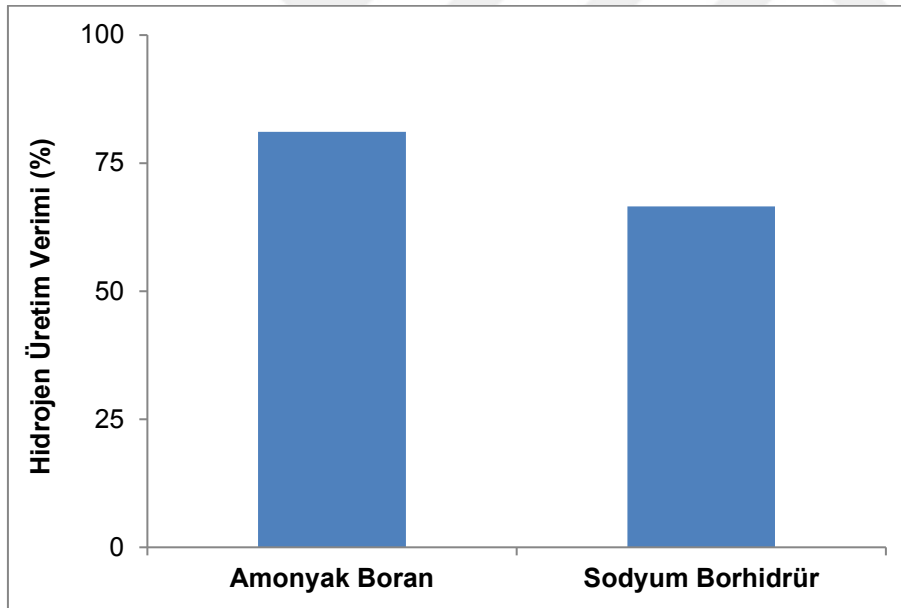
Sodyum borhidrür ve amonyak boran dehidrojenasyon davranışlarının karşılaştırılması için yapılan deneylerde, termohidroliz süreci her iki bileşik için toplamda 2 döngüde tamamlanmıştır. Üretilen toplam hidrojen miktarları ile Eş. 5.5 ve Çizelge 6.17’de verilen teorik hidrojen miktarları kullanılarak hesaplanan hidrojen üretim verimleri Çizelge

6.23'te, çizelgedeki veriler ile oluşturulan kıyaslamalı hidrojen üretim verimleri grafiği Şekil 6.34'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.23. SBH ve AB için üretilen H₂ miktarları ve H₂ üretim verimleri

Kimyasal Hidrojen Depolama Malz.	1. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	2. döngü H ₂ Üretim Miktarı (mL)	Toplam H ₂ Üretim Miktarı (mL)	H ₂ Üretim Verimleri (%)
Sodyum Borhidrür	16,00	0,50	16,50	66,53
Amonyak Boran	17,00	1,50	18,50	81,14

Hidrojen üretim verimlerini kıyaslamak için Çizelge 6.23'te verilen veriler ve Şekil 6.34 incelendiğinde; amonyak boranın sodyum borhidrürden yaklaşık %22 daha yüksek bir hidrojen üretim verimine sahip olduğu görülmüştür. Bunun sebebi sodyum borhidrürün hidrolizinde literatürde de bahsedildiği üzere oluşan sodyum metaboratın (NaBO₂) oluşturduğu kütle iletim direncini artırmasına, amonyak boran hidrolizinde ise oluşan amonyum metaboratın (NH₄BO₂) sulu fazda oldukça iyi çözünmesine bağlanmıştır [46].



Şekil 6.34. SBH ve AB için hidrojen üretim verimlerinin kıyaslanması

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Amonyak boran sentezine reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneyler sonucunda, reaksiyon süresinin üretim verimi üzerinde en çok 35 °C reaksiyon sıcaklığında etkili olduğu, 25 °C reaksiyon sıcaklığında ise üretim verimi üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bununla beraber, reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerinde belirleyici bir etkisinin olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Aynı reaksiyon süresi değerinde (210 min); 25 °C reaksiyon sıcaklığında %23,43 üretim verimi ile amonyak boran elde edilebilirken, 35 °C reaksiyon sıcaklığında ise %88,57 üretim verimi ile amonyak boran sentezlenmiştir.

Amonyum format ve sodyum borhidrür kullanılarak gerçekleştirilen sentez deneylerinde istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılmış ve seçilen değişken aralıklarında en uygun değişken değerleri; reaktif mol oranı (n_{SBH}/n_{AF}) 1,0, sodyum borhidrür derişimi 0,20 M (243 ml THF), reaksiyon süresi 210 dakika ve reaksiyon sıcaklığı 45 °C olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda %95,45 üretim verimi ile yüksek saflıkta (>%97) amonyak boran sentezlenmiştir. Sentez parametrelerinden reaktif mol oranı ve reaksiyon sıcaklığının üretim verimi üzerinde en etkili ana parametreler olduğu tespit edilmiştir.

Amonyak boranın yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan analizlerle (XRD, FTIR, NMR) istatistiksel deney tasarımı yöntemi ile uygun sentez koşullarının belirlenmesi deneylerinde yüksek (%95,43) ve düşük (%20,21) üretim verimleriyle sentezlenen amonyak boran bileşikleri, %97 saflık değerindeki Sigma-Aldrich firmasının ticari ürünü ile mukayese edilmiştir. Yapılan karakterizasyon testleri sonucunda, sentezlediğimiz amonyak boran bileşiğinin saflık değerleri bakımından söz konusu ticari üründen üstün olduğu görülmüştür. Referans olarak alınan ticari amonyak boran bileşiğinin %97 saflık değerinde olduğu düşünülürse bu çalışma kapsamında sentezlenen amonyak boran bileşiğinin %97 saflık değerinin üzerinde bir saflık değerinde olduğu söylenebilir. Bunun yanında, üretim veriminin ürünün saflık değeri üzerinde herhangi bir olumsuz etkiye sahip olmadığı, düşük üretim verimlerinde dahi yüksek saflıkta amonyak boran sentezlenebildiği karakterizasyon testleri ile ortaya konmuştur. Bütün üretim verimi değerlerinde amonyak boran %97'nin üzerinde bir saflık değerinde elde edildiğinden,

materyal ve metot kısmında tarif edilen amonyak boran saflaştırılması işlemi ile daha yüksek saflık değerlerine ulaşamamıştır.

Amonyak boran sentezi için amonyum format kullanılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde farklı amonyum tuzları kullanılarak yapılan diğer çalışmalar ile kıyaslandığında; amonyum format kullanımının üretim verimini ve ürün saflığını arttırdığını göstermiştir [12, 15]. Çalışma başlangıcında hedef olarak belirlediğimiz gibi amonyak boran başarılı bir şekilde, yüksek saflık ($>97\%$) ile yüksek verimde ($>95\%$) sentezlenmiştir.

Amonyak boran sentezi için pH etkisinin araştırılması kapsamında yapılan deneyler sonucunda, asit veya baz katkılı gerçekleştirilen sentez reaksiyonları sonucunda elde edilen üretim verimi değerlerinde düşüş görülmüştür. Yapılan karakterizasyon deneyleri sonucunda, baz destekli sentezlenen amonyak boran bileşiğinde yapının amonyak boran yapısına asit destekli gerçekleştirilen senteze göre daha çok benzediği görülmüştür. Asit destekli gerçekleştirilen sentezde ise elde edilen yapının, amonyak boran yapısını oluşturmadığı ve borat yapıları şeklinde birçok safsızlık içerdiği görülmüştür. Baz destekli sentezde elde edilen ürünün ise kısmen boratlaştığı tespit edilmiştir.

Amonyak boran sentezine çözücü tipi etkisinin araştırılması için yapılan deneyler sonucunda, çözücü olarak THF yerine 2-MeTHF kullanıldığında üretim verimi değerlerinde önemli oranda bir azalma görülmüştür. Bunun yanında, 2-MeTHF ortamında amonyak boran bileşiğinin sentezlenebildiği ancak elde edilen ürünün safsızlıklar içerdiği tespit edilmiştir. Bu safsızlıkların da kompleks borat yapılarının oluşumundan kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Üretim verimi ve karakterizasyon sonuçları dikkate alındığında 2-MeTHF çözücüsünün amonyak boran sentezini yüksek oranda olumsuz yönde etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Amonyak boran sentezi için literatürde verilen yöntemlerden reaktif olarak NH_4X (X: Cl, Br, F, SO_4^{2-} , HCO_2^-) tuzlarından en yaygın kullanılan amonyum sülfat (NH_4) $_2\text{SO}_4$ ile yapılan çalışmalarla amonyum format (NH_4HCO_2) kullanılan bu çalışma kıyaslandığında; hemen hemen her iki tuz için seçilen değişkenler ile benzer sentez koşullarda amonyak boran üretilbildiği gözlemlenmiştir [14, 15, 19]. Ancak amonyum sülfat kullanımında çoğu zaman ürünün saflaştırılması gerektiği, oluşan sodyum sülfatın (Na_2SO_4) partikül boyutunun düşüklüğü nedeniyle süzme basamağında sorunlar çıkardığı bilinmektedir. Her

iki reaktif için bu parametrelerin (süzme, saflaştırma) parametrik olarak çalışılması önerilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, katalitik olmayan bir dehidrojenasyon yöntemi olan termohidroliz ile farklı sıcaklıklarda ve amonyak boran derişimlerinde deneyler yapılmış ve sonuçlar kıyaslamalı olarak incelenmiştir. En uygun termohidroliz sıcaklığının belirlenmesi için kütlece %0,3'lük amonyak boran çözeltisi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, 1. döngüler için en yüksek hidrojen üretim hızına 120 °C'de ulaşıldığı görülmüştür. 110 °C'de ise amonyak borandan hidrojenin koparılması için gerekli aktivasyon enerjisine ulaşamadığı ve hidrojen üretim veriminin 120 °C ve 130 °C sıcaklıklarına oranla yaklaşık %38 düştüğü, 130 °C'de ise çözeltinin ani buharlaşma eğilimi gösterdiği ve 1. döngü için hidrojen üretiminin olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir. Bu ani buharlaşma durumundan dolayı tüm sıcaklıklarda dehidrojenasyon toplamda 2 döngüde tamamlanırken, 130 °C sıcaklıkta 3 döngüde tamamlanabilmiştir. Uygun amonyak boran çözelti derişiminin belirlenmesi amacıyla 120 °C'de yapılan deneyler sonucunda ise en yüksek hidrojen üretim hızına kütlece %0,3'lük amonyak boran ile ulaşılırken, en düşük değer %0,1 derişiminde görülmüştür. Ancak amonyak boranın çözeltideki derişimi yükseldikçe hidrojen üretim verimlerinde düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. Amonyak boran kullanılarak yapılan tüm dehidrojenasyon deneyleri sonucunda, en yüksek hidrojen üretim verimi değeri 120 °C sıcaklıkta ve kütlece %0,1'lik amonyak boran çözeltisi için yapılan deneyde (%85,41) elde edilmiştir.

Dehidrojenasyon çalışmaları kapsamında kıyaslama amaçlı kullanılan bir diğer borlu kimyasal hidrojen depolama malzemesi olan sodyum borhidrür ve amonyak boran aynı şartlarda termohidroliz işlemine tabii tutulduklarında ise benzer hidrojen üretim hızı değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bunun yanında, iki döngü sonunda amonyak boranın sodyum borhidrürden yaklaşık %22 daha yüksek bir hidrojen üretim verimine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, sodyum borhidrür hidrolizinin yan ürünü olan sodyum metaborattan kaynaklı sorunları, amonyak boran hidrolizi yan ürünü olarak ortaya çıkan amonyum metaborat alternatifi ile aşmak için araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen amonyak boran bileşiği, yakıt pillerinde hidrojen sağlayıcı olarak kullanılabilir.

Türkiye’de hidrojen teknolojileri alanında katma değeri yüksek bir bor uç ürünü olan ve savunma sanayinde de uygulama alanları olan amonyak boran bileşiğinin yakın bir gelecekte üretilebilir duruma geleceği öngörülmektedir. Bu bağlamda, sentezlenen amonyak boran bileşiğinin üretimi için piyasa/fiyat araştırması yapılarak mühendislik ekonomisi metotları ile gerekli fizibilite çalışması yapılması önerilmektedir. Fizibilite çalışmalarıyla beraber gerekli üretim kapasitesi ve tasarım parametreleri belirlenerek yüksek saflık değerinde amonyak boran üretimi için yarı pilot/pilot ölçekte süreç geliştirme/tasarım çalışmaları yapılabilir. Sigma-Aldrich firması tarafından %90-%97 saflık değerlerinde satılan amonyak boranın, %97 saflık değerinde olanının 1 gramı 62,70 €, 10 gramı 380,00 €, 100 gramı 2430,00 €, 500 gramı 9480,00 € ile fiyatlandırılmaktadır [47]. Dolayısıyla amonyak boran ile ilgili çalışmalar açısından yapılacak yarı pilot/pilot ölçekte üretimlerin önemli olduğu düşünülmektedir. Laboratuvar ortamında (cam malzemeler kullanılarak) 5-10 g/gün kapasitesinde amonyak boran sentezlenebilmektedir. Bu durumda, yarı pilot veya pilot ölçeğinde 50-100 g/gün kapasitesinde üretim yapılabilir. Bu sayede, bor ürün ağına yeni bir ürün kazandırılarak ekonomik değer oluşturulması öngörülmektedir.

Çalışmanın ana kalem sarf malzemelerinden olan ve çözücü olarak kullanılan THF insan sağlığı için zararlı olduğundan çalışma ortamının iyi havalandırılması ve çeker ocak kullanılması önerilmektedir.

Bu çalışma BOREN Prof. Dr. Ayhan MERGEN Ar-Ge Merkezi bünyesinde yürütülmüş, sentez deneyleri ve karakterizasyon testleri vb. gibi çalışmalar BOREN altyapısına azami ölçüde katkı sağlamış ve laboratuvar imkânlarının güçlendirilmesine yardımcı olmuştur.

KAYNAKLAR

1. Çukurçayır, M. A. ve Sağır, H. (2008). Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 20, 257-278.
2. Gençoğlu, M. T. (2002). Yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye açısından önemi, *Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(2), 57-64.
3. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı. (2018). *Bor sektör raporu*.
4. Momirlan, M. and 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, 795-802.
5. Johnston, B., Mayo, M. C. and Khare, A. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25, 569-585.
6. Gupta, R. B. (Editor). (2009). *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 34-35.
7. Güvendiiren, M. ve Öztürk, T. (2003). Enerji kaynağı olarak hidrojen ve hidrojen depolama, *Mühendis ve Makina*, 44, 45-54.
8. Kantürk Figen, A., Pişkin, M. B., Coşkun, B. and Imamoğlu, V. (2013). Synthesis, structural characterization, and hydrolysis of Ammonia Borane (NH_3BH_3) as a hydrogen storage carrier, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(36), 16215–16228.
9. Güngörmez, K. (2015). *Amonyak Boran'ın Dehidrojenlenmesi İçin Oldukça Aktif Ve Ekonomik Bir Katalizör Olarak İndirgenmiş Grafen Oksite Desteklenmiş Cu_3Pd Alaşım Nanopartikülleri*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
10. Özgür, D. (2014). *Amonyak Boran Sentezi, Dehidrojenasyonu ve Kinetik Parametrelerin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
11. Wu, H., Zhou, X., Rodriguez, E. E., Zhou, W., Udovic, T. J., Yildirim, T. and Rush, J. J. (2016). A new family of metal borohydride guanidinate complexes: Synthesis, structures and hydrogen-storage properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 242, 186–192.
12. Choi, H. Y., Park, S. J., Seo, D., Baek, J. M., Song, H. D., Jung, S. J., Lee, K. J. and Kim, Y. L. (2015). Low-temperature synthesis of ammonia borane using diborane and ammonia, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35), 11779–11784.

13. Li, H., Yang, Q., Chen, X. and Shore, S. G. (2014). Ammonia borane, past as prolog, *Journal of Organometallic Chemistry*, 751, 60–66.
14. Ramachandran, P. V. and Kulkarni, A. S. (2016). Water-promoted, safe and scalable preparation of ammonia borane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2–6.
15. Ramachandran, P. V. and Gagare, P. D. (2007). Preparation of ammonia borane in high yield and purity, methanolysis, and regeneration, *Inorganic Chemistry*, 46(19), 7810–7817.
16. Hu, M. G., Van Paasschen, J. M. and Geanangel, R. A. (1977). New synthetic approaches to ammonia-borane and its deuterated derivatives, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(12), 2147–2150.
17. Staubitz, A., Robertson, A. P. M. and Manners, I. (2010). Ammonia-Borane and related compounds as dihydrogen sources, *Chemical Reviews*, 110(7), 4079–4124.
18. Shore, S. G. and Parry, R. W. (1955). The crystalline compound ammonia-borane, H_3NBH_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 77(22), 6084–6085.
19. Shore, S. G. and Parry, R. W. (1958). Chemical evidence for the structure of the “diammoniate of diborane.” II. the preparation of ammonia-borane. *Journal of the American Chemical Society*, 80(1), 8–12.
20. Ramachandran, P. V., Mistry, H., Kulkarni, A. S. and Gagare, P. D. (2014). Ammonia-mediated, large-scale synthesis of ammonia borane. *Dalton Transactions*, 1–4.
21. Özgür, D. Ö. and Özkan, G. (2017). Power-law kinetic models for synthesis of ammonia borane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 49(12), 875–883.
22. Heldebrant, D. J., Karkamkar, A., Linehan, J. C. and Autrey, T. (2008). Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 156.
23. Ramachandran, P. V., Raju, B. C. and Gagare, P. D. (2012). One-pot synthesis of ammonia-borane and trialkylamine-boranes from trimethyl borate. *Organic Letters*, 14(24), 6119–6121.
24. Mayer, E. (1973). Conversion of dihydridodiammineboron (III) borohydride to ammonia-borane without hydrogen evolution. *Inorganic Chemistry*, 12(8), 1954–1955.
25. Ramachandran, P. V., Gagare, P.D. and Bhimapaka C.R. (2007). *Improved process for the synthesis and methanolysis of ammonia borane and borazine*, Canadian Intellectual Property Office No: CA2646315A1.
26. Autrey, S.T., Heldebrant, D. J., Linehan J.C., Karkamkar, A.J. and Zheng F. (2009). *Process for synthesis of ammonia borane for bulk hydrogen storage*, United States Patent & Trademark Office No: US 20090291039 A1.

27. Özkan, G. ve Özgür, D. (2014). *İki aşamalı yüksek saflıkta amonyak boran (nh₃bh₃) üretim metodu*, Türk Patent ve Marka Kurumu No: 2014/05018.
28. Drost, K. (2015). *Ammonia borane purification method*, Canadian Intellectual Property Office No: CA2937768A1.
29. Umegaki, T., Yan, J. M., Zhang, X. B., Shioyama, H., Kuriyama, N. and Xu, Q. (2009). Boron- and nitrogen-based chemical hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2303–2311.
30. Diwan, M., Diakov, V., Shafirovich, E. and Varma, A. (2008). Noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(4), 1135–1141.
31. Baitalow, F., Baumann, J., Wolf, G., Jaenicke-Roßler, K. and Leitner, G. (2002). Thermal decomposition of BNH compounds investigated by using combined thermoanalytical methods. *Thermochimica Acta*, 391(1–2), 159–168.
32. Chandra, M. and Xu, Q. (2006). Dissociation and hydrolysis of ammonia-borane with solid acids and carbon dioxide: An efficient hydrogen generation system. *Journal of Power Sources*, 159, 855–860.
33. Chandra, M. and Xu, Q. (2007). Room temperature hydrogen generation from aqueous ammonia-borane using noble metal nano-clusters as highly active catalysts. *Journal of Power Sources*, 168, 135–142.
34. Metin, Ö., Şahin, Ş. and Özkar, S. (2009). Water-soluble poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) stabilized ruthenium(0) and palladium(0) nanoclusters as highly active catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(15), 6304–6313.
35. Basu, S., Brockman, A., Gagare, P., Zheng, Y., Ramachandran, P. V., Delgass, W. N. and Gore, J. P. (2009). Chemical kinetics of Ru-catalyzed ammonia borane hydrolysis. *Journal of Power Sources*, 188(1), 238–243.
36. Yang, J., Cheng, F., Liang, J. and Chen, J. (2011). Hydrogen generation by hydrolysis of ammonia borane with a nanoporous cobalt-tungsten-boron-phosphorus catalyst supported on Ni foam. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1411–1417.
37. Wu, Y., Wu, X., Liu, Q., Huang, C. and Qiu, X. (2017). Magnetically recyclable Ni@h-BN composites for efficient hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(25), 16003–16011.
38. Liang, Z., Xiao, X., Yu, X., Huang, X., Jiang, Y., Fan, X. and Chen, L. (2018). Non-noble trimetallic Cu-Ni-Co nanoparticles supported on metal-organic frameworks as highly efficient catalysts for hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 501–508.
39. Chen, X., Xu, X. J., Zheng, X. C., Guan, X. X. and Liu, P. (2018). Chitosan supported palladium nanoparticles: The novel catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. *Materials Research Bulletin*, 103, 89–95.

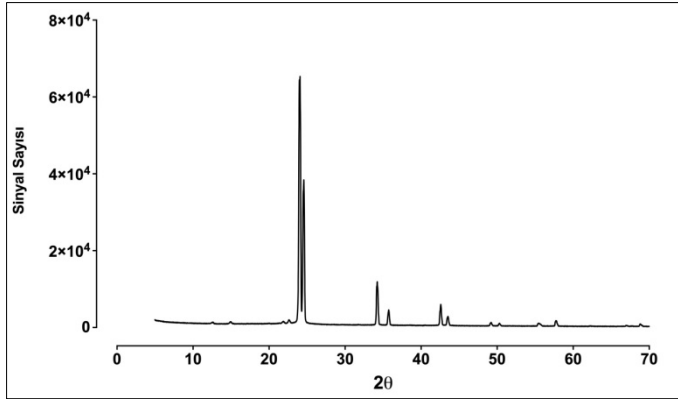
40. Erdoğan, H., Metin, Ö. and Özkar, S. (2011). Hydrogen generation from the methanolysis of ammonia borane catalyzed by in situ generated, polymer stabilized ruthenium(0) nanoclusters. *Catalysis Today*, 170(1), 93–98.
41. Öncel Özgür, D., Şimşek, T., Özkan, G., Akkuş, M. S. and Özkan, G. (2018). The hydrolysis of ammonia borane by using Amberlyst-15 supported catalysts for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10765-10772.
42. Skoog, D. A., Holler, F. J. ve Crouch, S. R. (2013). *Enstrümantal analiz ilkeleri* (Altıncı Baskı), (çev. E. Kılıç ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık, 204-211 ve 438-443.
43. Gündüz, T. (2007). *İnstrümantal Analiz* (Onuncu Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, 459-461.
44. Gökçe, B. ve Taşgetiren, S. (2009). Kalite için deney tasarımı, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 6(1), 71-83.
45. Özkan, G., Akkuş, M.S. and Özkan, G. (2019). The effects of operating conditions on hydrogen production from sodium borohydride using Box-Wilson optimization technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 9811-9816.
46. Akkuş, M. S., Murathan, H. B., Öncel Özgür, D., Özkan, G. and Özkan, G. (2018). New insights on the mechanism of vapour phase hydrolysis of sodium borohydride in a fed-batch reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(20), 10734-10740.
47. URL:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/682098?lang=en®ion=TR>
R, Son Erişim Tarihi: 02.08.2019



EK-1. XRD analizi sonuçları

Referans amonyak boran XRD analizi

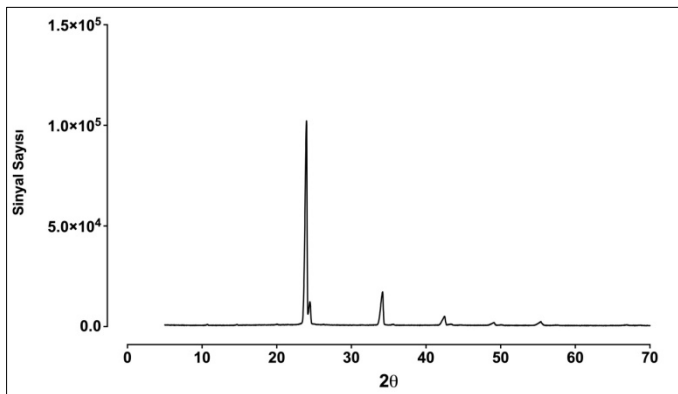
Referans olarak seçilen ticari AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Referans AB XRD pikleri

Yüksek verimde sentezlenen amonyak boran XRD analizi

Yüksek verimde sentezlenen AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.2’de gösterilmiştir.

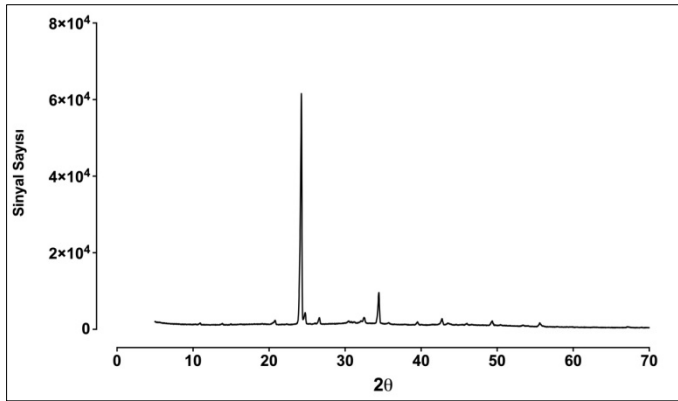


Şekil 1.2. Yüksek verimde sentezlenen AB XRD pikleri

Düşük verimde sentezlenen amonyak boran XRD analizi

Düşük verimde sentezlenen AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.3’te gösterilmiştir.

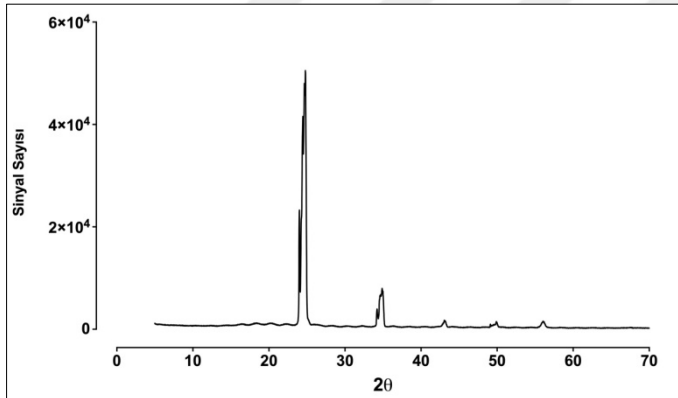
EK-1. (devam) XRD analizi sonuçları



Şekil 1.3. Düşük verimde sentezlenen AB XRD pikleri

Saflaştırılmış amonyak boran XRD analizi

Saflaştırılmış AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.4’te gösterilmiştir.

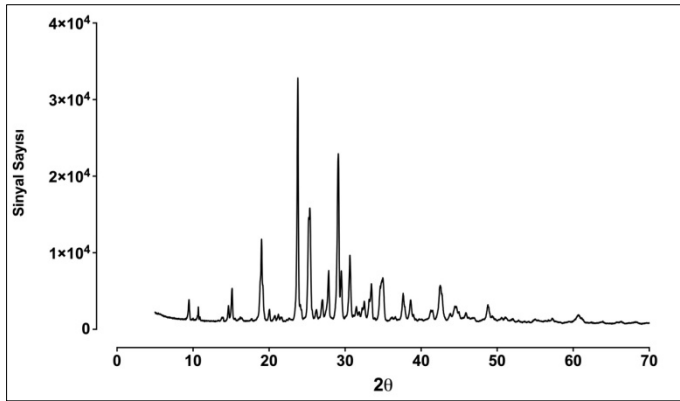


Şekil 1.4. Saflaştırılmış AB XRD pikleri

Asit destekli sentezlenen amonyak boran XRD analizi

Asit destekli sentezlenen AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.5’te gösterilmiştir.

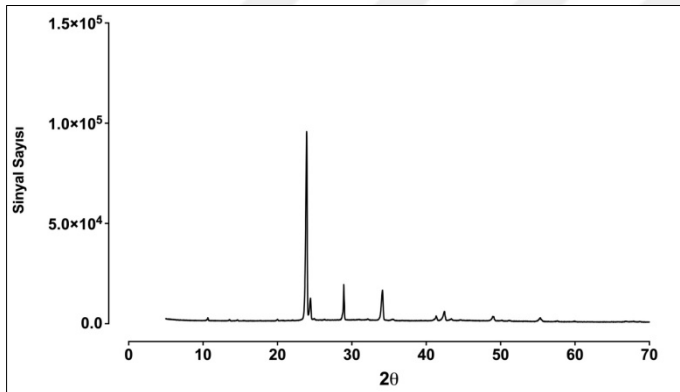
EK-1. (devam) XRD analizi sonuçları



Şekil 1.5. Asit destekli sentezlenen AB XRD pikleri

Baz destekli sentezlenen amonyak boran XRD analizi

Baz destekli sentezlenen AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.6’da gösterilmiştir.

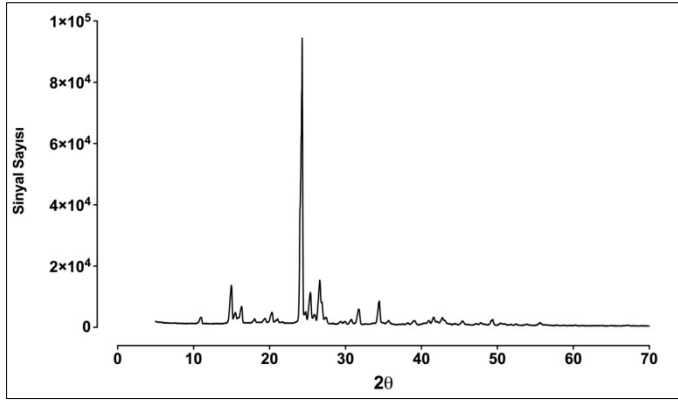


Şekil 1.6. Baz destekli sentezlenen AB XRD pikleri

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran XRD analizi

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB bileşiğine ait XRD analizi Şekil 1.7’de gösterilmiştir.

EK-1. (devam) XRD analizi sonuçları

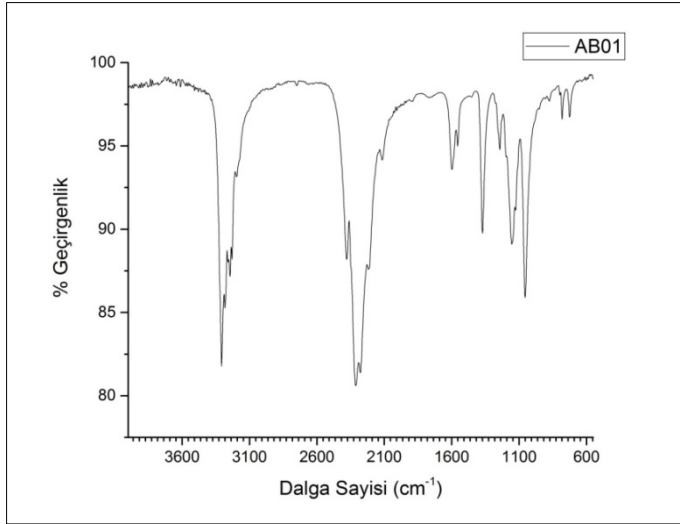


Şekil 1.7. 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB XRD pikleri

EK-2. FTIR analizi sonuçları

Referans amonyak boran FTIR analizi

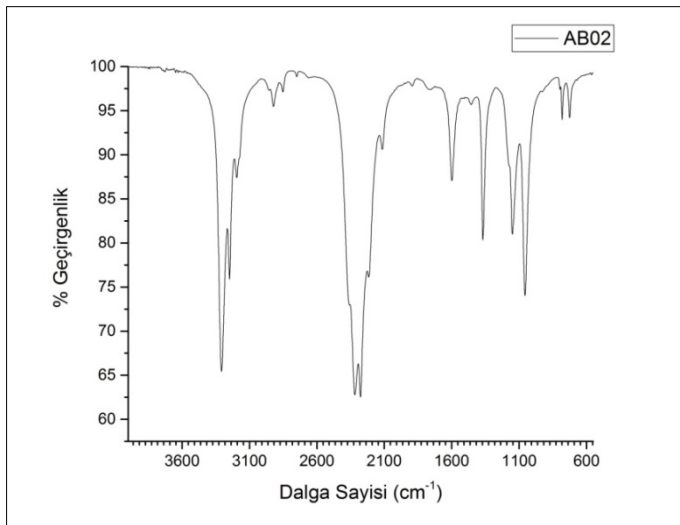
Referans olarak seçilen ticari AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Referans AB FTIR pikleri

Yüksek verimde sentezlenen amonyak boran FTIR analizi

Yüksek verimde sentezlenen AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.

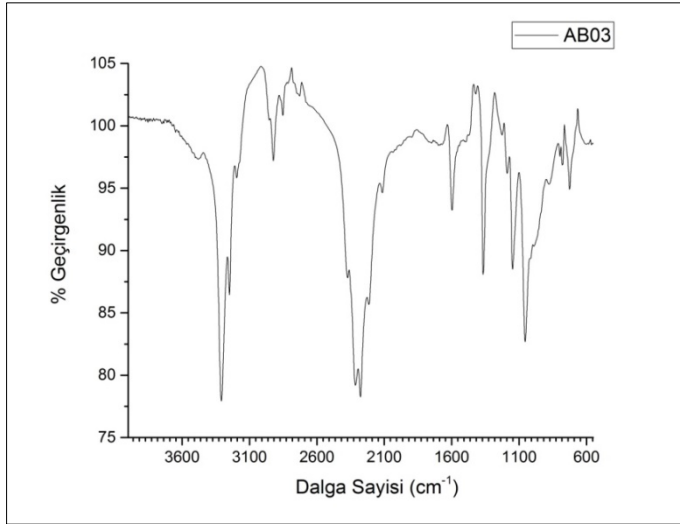


Şekil 2.2. Yüksek verimde sentezlenen AB FTIR pikleri

EK-2. (devam) FTIR analizi sonuçları

Düşük verimde sentezlenen amonyak boran FTIR analizi

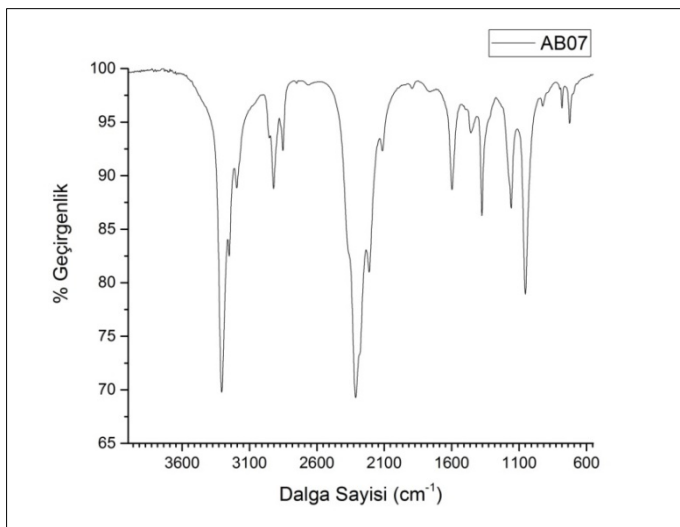
Düşük verimde sentezlenen AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Düşük verimde sentezlenen AB FTIR pikleri

Saflaştırılmış amonyak boran FTIR analizi

Saflaştırılmış AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

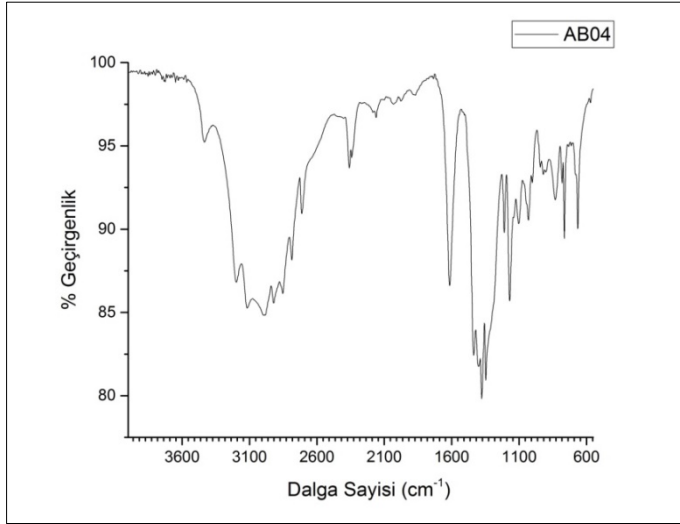


Şekil 2.4. Saflaştırılmış AB FTIR pikleri

EK-2. (devam) FTIR analizi sonuçları

Asit destekli sentezlenen amonyak boran FTIR analizi

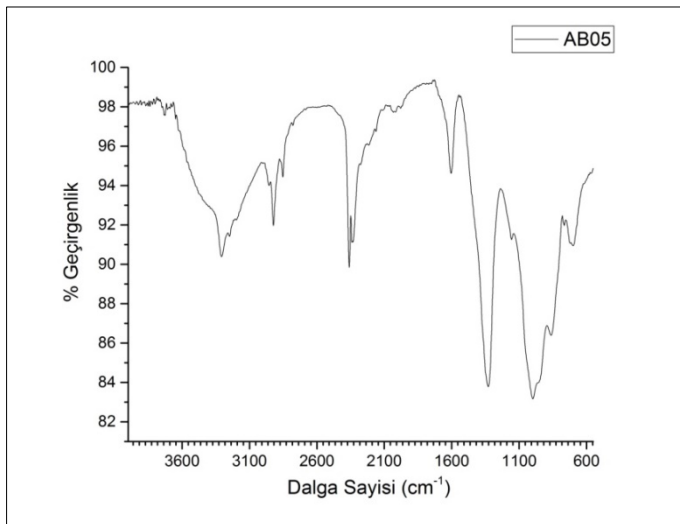
Asit destekli sentezlenen AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Asit destekli sentezlenen AB FTIR pikleri

Baz destekli sentezlenen amonyak boran FTIR analizi

Baz destekli sentezlenen AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

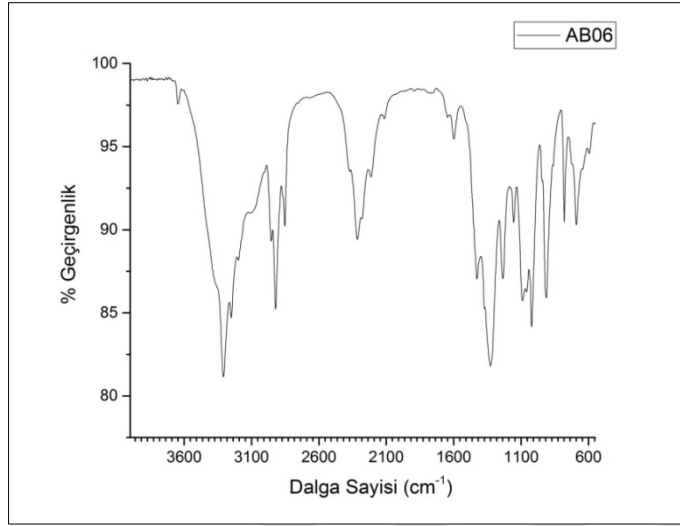


Şekil 2.6. Baz destekli sentezlenen amonyak boran FTIR pikleri

EK-2. (devam) FTIR analizi sonuçları

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran FTIR analizi

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB bileşiğine ait FTIR analizi Şekil 2.7’de gösterilmiştir.

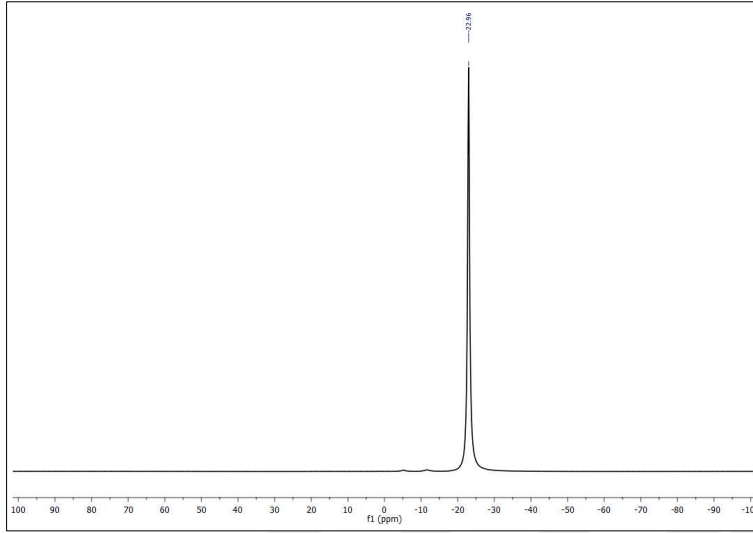


Şekil 2.7. 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB FTIR pikleri

EK-3. NMR analizi sonuçları

Referans amonyak boran NMR analizi

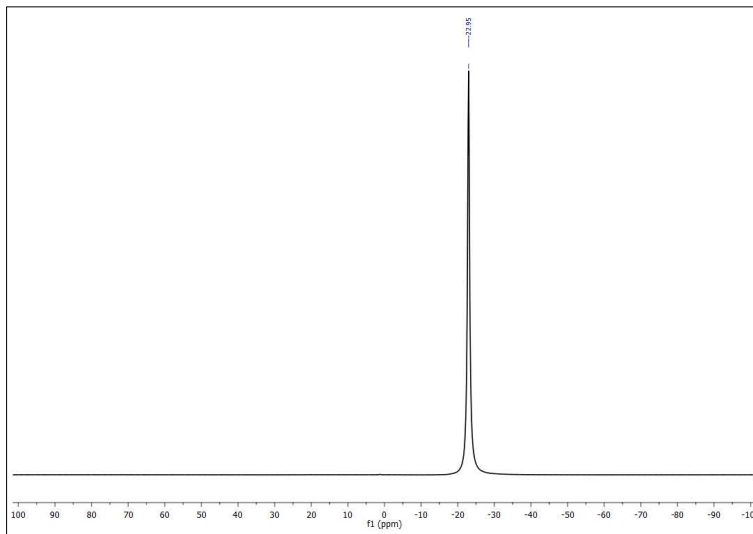
Referans olarak seçilen ticari AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Referans AB ^{11}B NMR pikleri

Yüksek verimde sentezlenen amonyak boran NMR analizi

Yüksek verimde sentezlenen AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

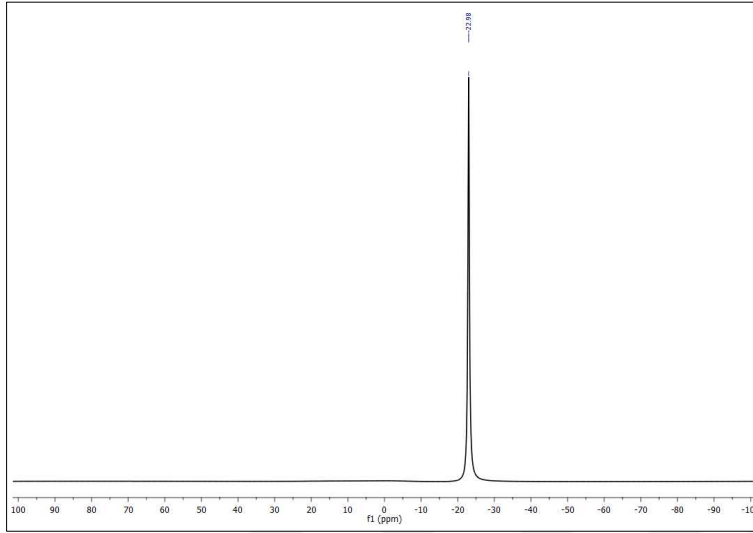


Şekil 3.2. Yüksek verimde sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

EK-3. (devam) NMR analizi sonuçları

Düşük verimde sentezlenen amonyak boran NMR analizi

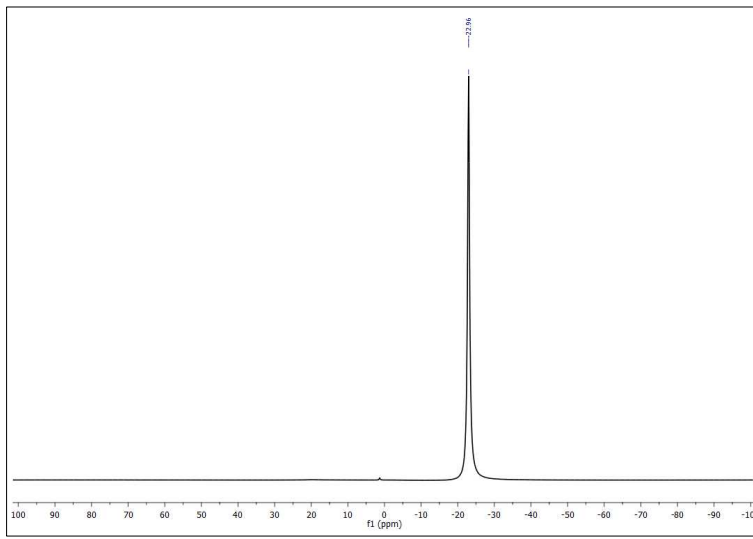
Düşük verimde sentezlenen AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Düşük verimde sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

Saflaştırılmış amonyak boran NMR analizi

Saflaştırılmış AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

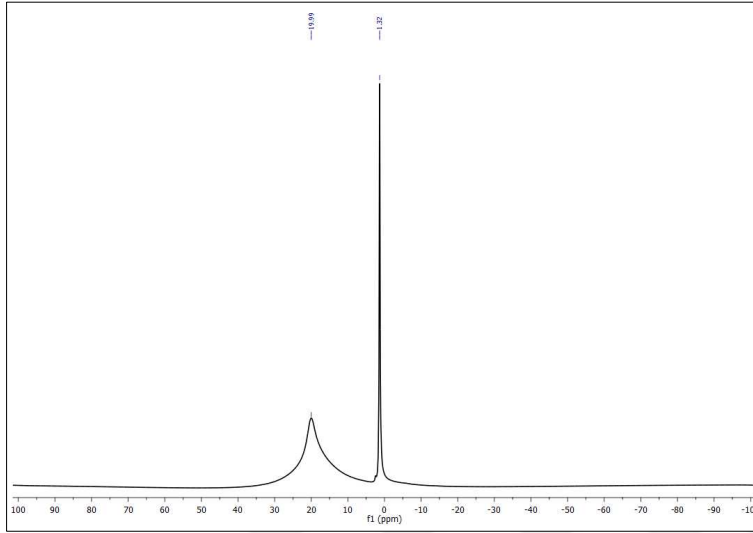


Şekil 3.4. Saflaştırılmış AB ^{11}B NMR pikleri

EK-3. (devam) NMR analizi sonuçları

Asit destekli sentezlenen amonyak boran NMR analizi

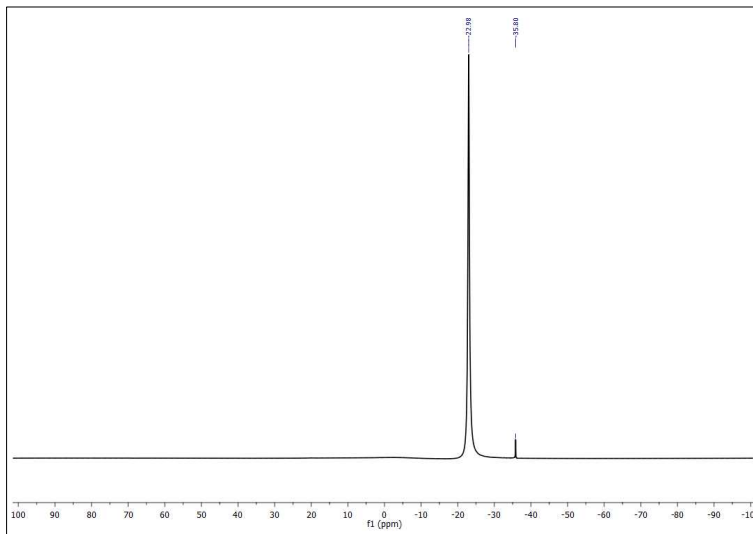
Asit destekli sentezlenen AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Asit destekli sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

Baz destekli sentezlenen amonyak boran NMR analizi

Baz destekli sentezlenen AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

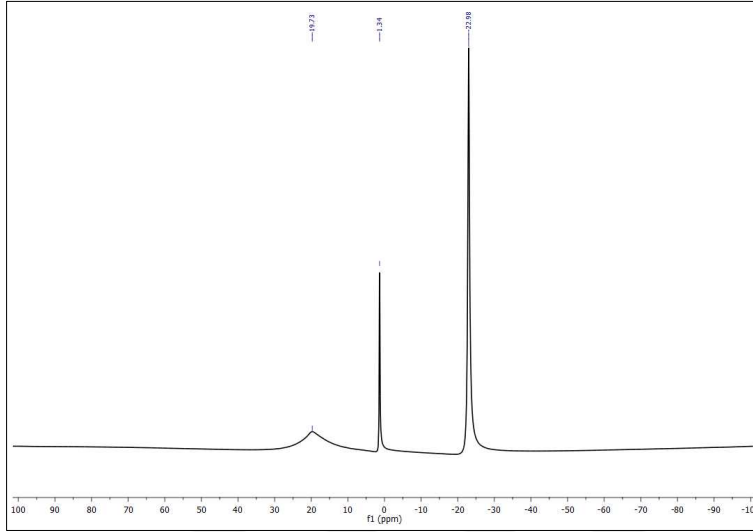


Şekil 3.6. Baz destekli sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

EK-3. (devam) NMR analizi sonuçları

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen amonyak boran NMR analizi

2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB bileşiğine ait NMR analizi Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. 2-MeTHF çözücüsü ile sentezlenen AB ^{11}B NMR pikleri

EK-4. n_{H_2}/n_{AB} değerlerinin zamana karşı hesaplanması

Teorik olarak; Eş. 5.3 ile gösterilen reaksiyona göre, 1 mol amonyak boran için 3 mol hidrojen oluşmaktadır. Amonyak boranın başlangıçtaki mol miktarından yola çıkarak elde edilmesi gereken hidrojen miktarı, ideal gaz denklemi ile teorik olarak hesaplanabilmektedir. Örneğin; Ankara için 25 °C ortam sıcaklığında atmosfer basıncı 0,95 atm, ideal gaz sabiti (R) 0.082 atm.L.mol⁻¹.K⁻¹, gaz büret sıcaklığı 29 °C, kütlece %0,3'lük amonyak boran çözeltisinden 3 mL kullanıldığında (AB kütlesi: 0,009 g), amonyak boranın molekül ağırlığı 30,87 g.mol⁻¹ değerlerinde alındığında ve ideal gaz varsayımı yapıldığında, üretilcek teorik hidrojen hacmi;



$$P \times V_{H_2} = n \times R \times T$$

$$0,95 \times V_{H_2} = 3 \times \left(\frac{0,009}{30,87} \right) \times 0,082 \times 302$$

$$V_{H_2} = 0,0228 L = 22,8 mL \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Herhangi bir t anında ölçülen hidrojen hacminden, harcanan amonyak boran mol sayısı hesaplanmıştır. Başlangıçta (t=0) anında kullanılan çözelti miktarından amonyak boranın başlangıçtaki mol sayısı hesaplanmıştır. Örneğin, 3 mL kütlece %0,3'lük amonyak boran çözeltisindeki amonyak boranın miktarı;

$$n_{AB(0)} = \frac{m_{AB}}{Ma_{AB}} = \frac{(0,009)}{(30,87)} = 2,92 \times 10^{-4} \text{ mol olarak hesaplanmıştır.}$$

Teorik olarak, oluşan hidrojenin mol sayısının 1/3'ü harcanan amonyak boranın mol sayısına eşit olmalıdır. Örneğin t=t₁ anında 29 °C gaz büret sıcaklığında 10 mL hidrojen (3,84x10⁻⁴ mol) üretildiğinde harcanan amonyak boranın mol sayısı;

$$n_{AB(harcanan)} = \frac{n_{H_2(üretilen)}}{3} = \frac{(3,84 \times 10^{-4})}{3} = 1,28 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Yine t=t₁ anında kalan amonyak boran mol sayısı,

$$n_{AB(kalan)} = n_{AB(0)} - n_{AB(harcanan)} = 2,92 \times 10^{-4} - 1,28 \times 10^{-4} = 1,64 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

EK-4. (devam) n_{H_2}/n_{AB} değerlerinin zamana karşı hesaplanması

$t=t_1$ anında üretilen hidrojen mol sayısının (n_{H_2}), başlangıçtaki ($t=0$) amonyak boran mol sayısına (n_{AB}) oranı;

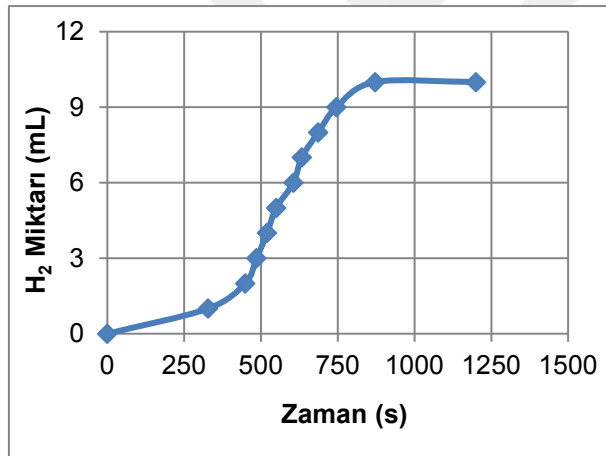
$$\frac{n_{H_2}}{n_{AB}} = \frac{n_{H_2(t_1)}}{n_{AB(0)}} = \frac{(3,84 \times 10^{-4})}{2,92 \times 10^{-4}} = 1,32 \quad (6.4)$$

EK-5. Termohidroliz deney sonuçları

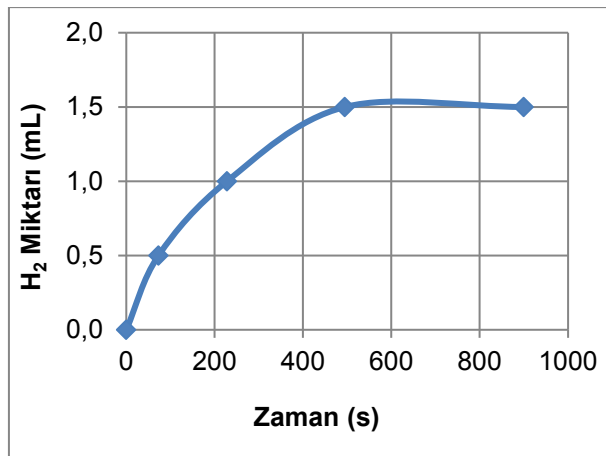
110 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

Çizelge 5.1. 110 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:14:32
	2. döngü	00:08:15
	Toplam	00:22:47
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	110	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,009	
Kütlece AB (w/w)	0,30	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	1,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	10,00
	2. döngü	1,50
	Toplam	11,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	22,80	
% H ₂ Verimi	50,44	



Şekil 5.1. 110 °C termohidroliz sıcaklığı için 1. döngü hidrojen üretim hızı



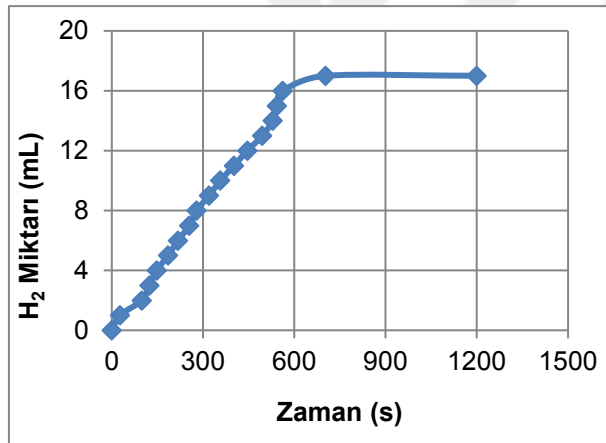
Şekil 5.2. 110 °C termohidroliz sıcaklığı için 2. döngü hidrojen üretim hızı

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları

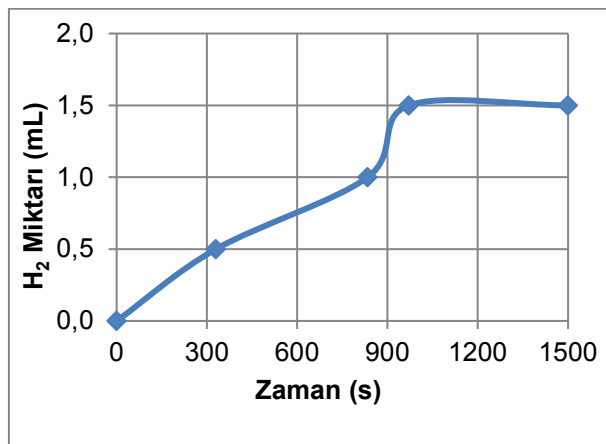
120 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

Çizelge 5.2. 120 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:11:43
	2. döngü	00:16:11
	Toplam	00:27:54
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	120	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,009	
Kütlece AB (w/w)	0,30	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	1,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	17,00
	2. döngü	1,50
	Toplam	18,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	22,80	
% Dehidrojenasyon Verimi	81,14	



Şekil 5.3. 120 °C termohidroliz sıcaklığı için 1. döngü hidrojen üretim hızı



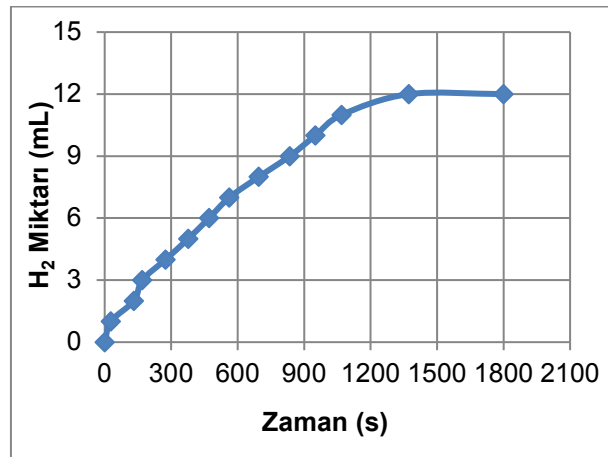
Şekil 5.4. 120 °C termohidroliz sıcaklığı için 2. döngü hidrojen üretim hızı

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları

130 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

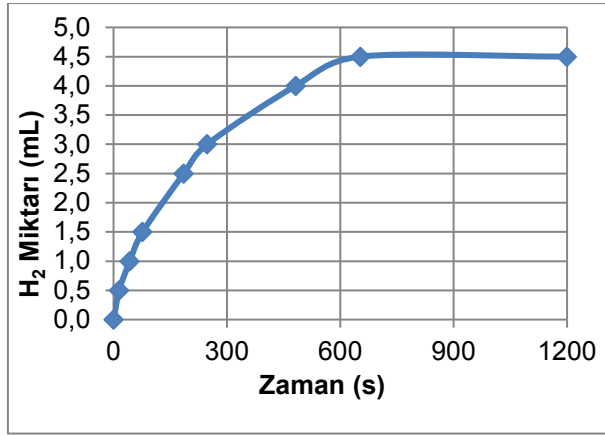
Çizelge 5.3. 130 °C termohidroliz sıcaklığı için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:22:53
	2. döngü	00:10:53
	3. döngü	00:09:35
	Toplam	00:43:21
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	130	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,009	
Kütlece AB (w/w)	0,30	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	2,50	
3. döngü Çözelti Miktarı (mL)	1,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	12,00
	2. döngü	4,50
	3. döngü	2,50
	Toplam:	19,00
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	22,80	
% Dehidrojenasyon Verimi	83,33	

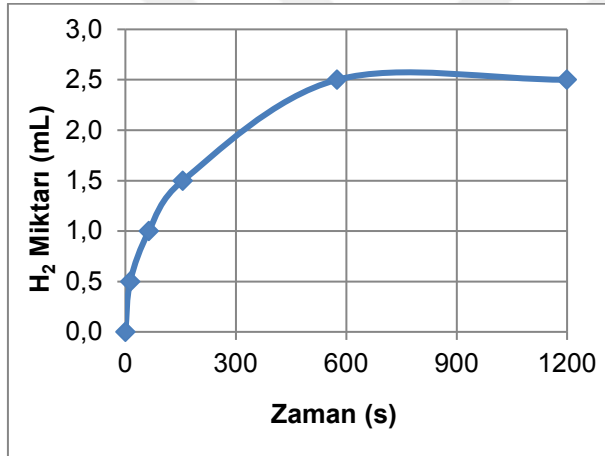


Şekil 5.5. 130 °C termohidroliz sıcaklığı için 1. döngü hidrojen üretim hızı

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları



Şekil 5.6. 130 °C termohidroliz sıcaklığı için 2. döngü hidrojen üretim hızı



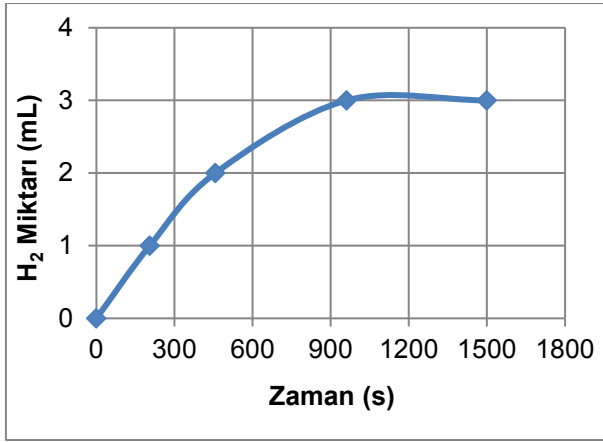
Şekil 5.7. 130 °C termohidroliz sıcaklığı için 3. döngü hidrojen üretim hızı

Kütlece %0,1'lik amonyak boran çözeltisi için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

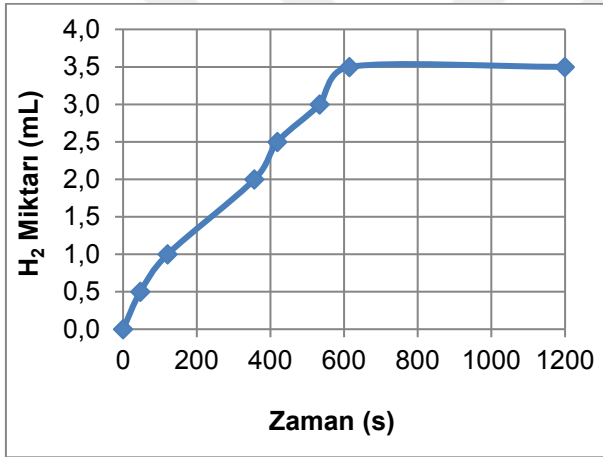
Çizelge 5.4. Kütlece %0,1'lik AB çözeltisi için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:16:01
	2. döngü	00:10:15
	Toplam	00:26:16
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	120	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,003	
Kütlece AB (w/w)	0,10	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	2,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	3,00
	2. döngü	3,50
	Toplam	6,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	7,61	
% H ₂ Verimi	85,41	

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları



Şekil 5.8. Kütlegece %0,1'lik AB çözeltisi için 1. döngü hidrojen üretim hızı



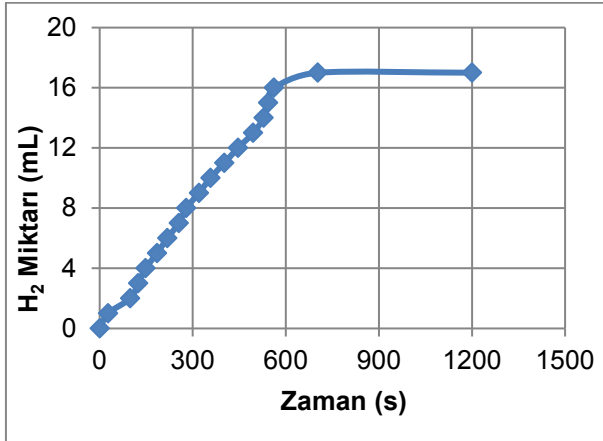
Şekil 5.9. Kütlegece %0,1'lik AB çözeltisi için 2. döngü hidrojen üretim hızı

Kütlegece %0,3'lük amonyak boran çözeltisi için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

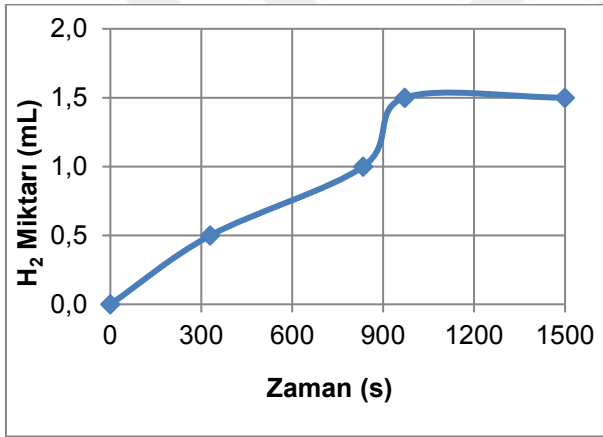
Çizelge 5.5. Kütlegece %0,3'lük AB çözeltisi için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:11:43
	2. döngü	00:16:11
	Toplam	00:27:54
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	120	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,009	
Kütlegece AB (w/w)	0,30	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	1,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	17,00
	2. döngü	1,50
	Toplam	18,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	22,80	
% Dehidrojenasyon Verimi	81,14	

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları



Şekil 5.10. Küttelece %0,3'lük AB çözeltisi için 1. döngü hidrojen üretim hızı



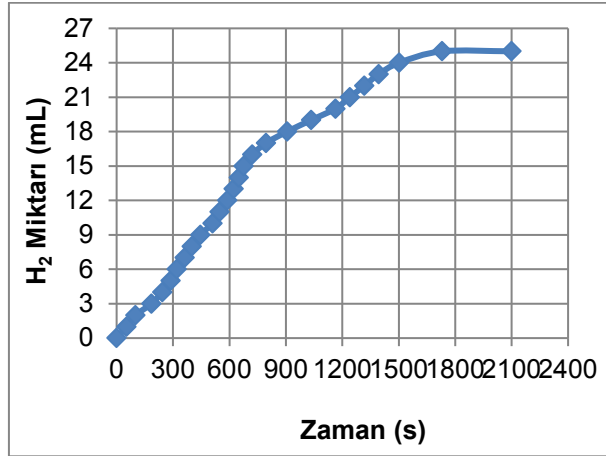
Şekil 5.11. Küttelece %0,3'lük AB çözeltisi için 2. döngü hidrojen üretim hızı

Küttelece %0,5'lik amonyak boran çözeltisi için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

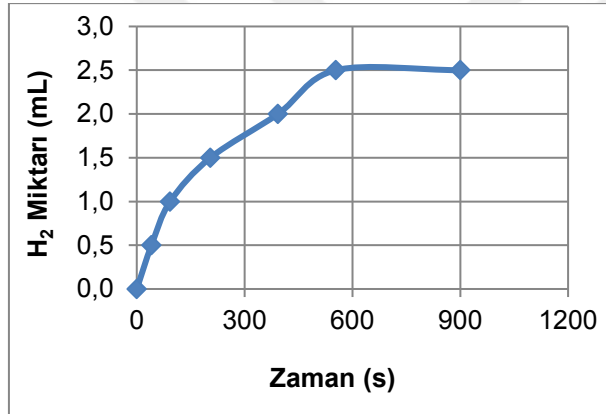
Çizelge 5.6. Küttelece %0,5'lik AB çözeltisi için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:28:50
	2. döngü	00:09:14
	Toplam	00:38:04
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	120	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
AB Miktarı (g)	0,015	
Küttelece AB (w/w)	0,50	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	2,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	25,00
	2. döngü	2,50
	Toplam	27,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	38,06	
% Dehidrojenasyon Verimi	72,25	

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları



Şekil 5.12. Kütlegece %0,5'lik AB çözeltisi için 1. döngü hidrojen üretim hızı



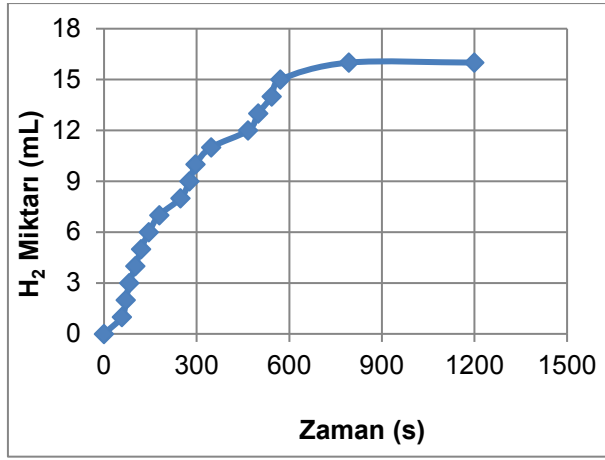
Şekil 5.13. Kütlegece %0,5'lik AB çözeltisi için 2. döngü hidrojen üretim hızı

Sodyum borhidrür çözeltisi için dehidrojenasyon deneyi sonuçları

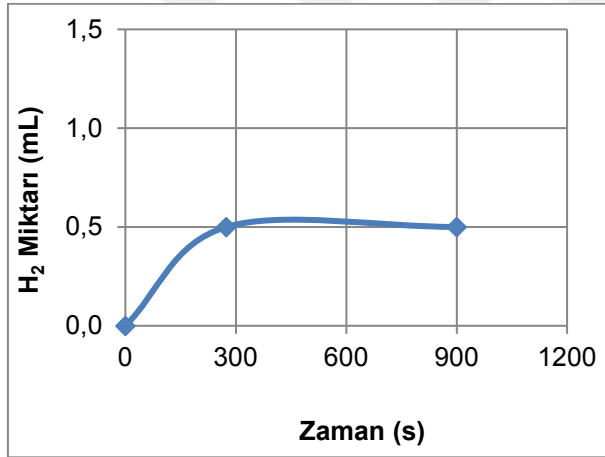
Çizelge 5.7. SBH çözeltisi için dehidrojenasyon sonuçları

Dehidrojenasyon Süresi (h)	1. döngü	00:13:13
	2. döngü	00:04:34
	Toplam	00:17:47
Termohidroliz Sıcaklığı (°C)	120	
1. döngü Çözelti Miktarı (mL)	3	
SBH Miktarı (g)	0,015	
Kütlegece SBH (w/w)	0,50	
2. döngü Çözelti Miktarı (mL)	1,50	
Üretilen H ₂ Miktarı (mL)	1. döngü	16,00
	2. döngü	0,50
	Toplam	16,50
Teorik H ₂ Miktarı (mL)	24,82	
% Dehidrojenasyon Verimi	66,53	

EK-5. (devam) Termohidroliz deney sonuçları



Şekil 5.14. SBH için 1. döngü hidrojen üretim hızı



Şekil 5.15. SBH için 2. döngü hidrojen üretim hızı

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KIZILTAŞ, Ragıp
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.03.1988, İzmir
 Medeni hali : Bekâr
 Telefon : 0 (312) 201 36 23
 Faks : 0 (312) 219 80 55
 e-mail : ragipkiziltas@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Yunus Emre Anadolu Lisesi (Almanca)	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2016-Halen	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü	Mühendis
2015-2015	Armarica Uluslararası Göz. ve Dn. Hiz. A.Ş.	Uzman Enspektör
2013-2015	SGS Supervise Göz. Et. Kon. Ser. A.Ş.	Enspektör

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

Kızıltas, R., Özkan, G., Özgür, D. Ö. ve Sürdem, S. (2019, 17-19 Nisan). *Yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip amonyak boranın sentezi ve karakterizasyonu*. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunuldu, Nevşehir.

Hobiler

Edebiyat ve Sinema

DİZİN

A

Amonyum tuzları · 10, 11, 17,
18, 19, 22, 65

B

BOREN · 46, 51, 66

D

Deney tasarımı · 22, 32

İ

İstatistiksel deney tasarımı · 39

K

Kimyasal hidrojen depolama · 1,
2, 7, 8, 9, 14

M

Metanoliz · 12, 13, 26

Ö

Özgeçmiş · 71

P

Patent · 21, 22

R

Reaktif mol oranı · 19, 35, 39, 40,
42, 43, 45, 65

T

Termoliz · 9, 12, 13, 22, 23

Termohidroliz · 33, 34, 62, 63

Ü

Üretim verimi · 28, 35, 36, 37,
38, 39, 40



GAZİ GELECEKTİR..



Gazî gelecektir...

