



**ALKİL AMİN BORAN ÜRETİMİ VE DEHİDROJENASYON
KARAKTERİSTİĞİ**

Hatice Begüm MURATHAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2021

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.

Hatice Begüm MURATHAN

06/07/2021

ALKİL AMİN BORAN ÜRETİMİ VE DEHİDROJENASYON KARAKTERİSTİĞİ

(Doktora Tezi)

Hatice Begüm MURATHAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2021

ÖZET

Çevreye duyarlı bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilecek hidrojenin, sentetik bir yakıt olarak üretimi, depolanması, kullanım güvenliği ve maliyeti gibi bazı sorunlar vardır. Hidrojenin güvenli bir şekilde taşınması ve depolanmasına yönelik çözümlerden birisi de kimyasal depolamadır. Son yıllarda hidrojen depolama malzemesi olarak da borlu birleşiklerden amin boranlar ilgi çekmektedir. İki aşamada yürütülen bu çalışmanın ilkinde, n-bütülamın boran (NBAB), tert-bütülamın boran (TBAB) ve etilendiamin bisboranın (EDABB) laboratuvar boyutlu sentez çalışmaları parametrik olarak incelenmiştir. İkinci aşamada ise sentezi gerçekleştirilen amin boranların katalitik ve katalitik olmayan dehidrojenasyonu çalışmaları yürütülmüştür. Sentez değişkenleri olarak sodyum borhidrür derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresinin üretim verimi ve saflığı üzerine etkileri çalışılmıştır. Bu değişkenler dışında ayrıca çözücü tipi, ortam pH'ı ve reaktant stokiyometrik oranının etkileri de incelenmiştir. Sentez çalışmalarında en iyi sonuçlar NBAB için %97 saflıkta, %70,4 üretim verimine 32,5 °C, 0,15 M SBH/THF (tetrahidrofuran), 2,5 h sürede, TBAB için %97 saflıkta %75,1 üretim verimine 25 °C'de, pH 5, nAmin/nSBH 1, 4 h sürede, EDABB için %90 saflıkta %82,5 üretim verimine 25 °C'de 0,1 M SBH/THF ve 4 h sürede ulaşılmıştır. Çalışmanın diğer aşamasında; katalitik hidroliz başta olmak üzere ilave olarak NBAB'ın termolizi, TBAB'ın termohidrolizi ve EDABB'ın dehidrojenasyonunu içeren farklı dehidrojenasyon yöntemleri uygulanmıştır. EDABB'ın katalitik dehidrojenasyon çalışmalarında sudan farklı bir iyonik çözücü olan ve reaktifimizin ana bileşiği olan etilendiamin çözücüsü ortamında dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. Katalitik dehidrojenasyon çalışmalarında kimyasal çöktürme ve emdirme yöntemleriyle hazırlanan Ni-Zr-B-O (kütlece % 40 Ni, %60 Zr) ile Pd-Ni-Zr-B-O (kütlece %5 Pd, %38 Ni ve % 57 Zr) katalizörleri kullanılmıştır. İki farklı kataliz miktarı ile yürütülen katalitik deneyler sonucu, 0,05 g Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan kütlece %0,2'lik ilgili amin boranın hidrolizinde; 55 °C sıcaklıkta TBAB için 185 s'de %98 hidrojen üretim verimine, EDABB için 215 s'de %99 hidrojen üretim verimine ulaşılmıştır. TBAB ve EDABB'ın katalitik hidrolizleri sonucu yapılan kinetik analizlerde tepkimenin her iki katalizör ve reaktif için sıfıncı mertebe olduğu belirlenmiştir. Bu analizde ayrıca TBAB ve EDABB'ın hidrolizi için aktivasyon enerjileri, entalpileri ve entropileri de hesaplanmıştır. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan hidroliz çalışmalarında aktivasyon enerjileri TBAB ve EDABB için sırasıyla 28,0 kJ.mol⁻¹ 27,04 kJ.mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Sentezlenen amin boran bileşiklerinin yapılarını ve karakteristik özelliklerini belirlemek amacıyla FTIR, XRD ve ¹¹B NMR analizleri yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda kullanılan katalizörlerin ise XRD, XPS, çok noktalı BET ve SEM-EDX analizleri ile karakteristik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

Bilim Kodu : 91206

Anahtar Kelimeler : Etilendiamin bisboran, bütülamın boran, amin boran sentezi
katalitik hidroliz, dehidrojenasyon

Sayfa Adedi : 154

Danışman : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

ALKYL AMINE BORANE PRODUCTION AND DEHYDROGENATION

CHARACTERISTICS

(Ph. D. Thesis)

Hatice Begüm MURATHAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2021

ABSTRACT

Hydrogen can be used as an environmentally friendly energy carrier. However if it is going to be used as a synthetic fuel there will be some difficulties such as production, storage, reliability and cost. One of the safe options for transportation and storage of hydrogen is chemical storage. In recent years, from boron compounds amine boranes have attracted attention as a hydrogen storage material. The first step out of two for this study was laboratory-scale synthesis studies of n-butylamine borane (NBAB), tert-butylamine borane (TBAB) and ethylenediamine bisborane (EDABB) were parametrically investigated. For the second part of the study, catalytic and non-catalytic dehydrogenation studies of synthesized amine boranes were carried out. The synthesis variables were sodium borohydride concentration, temperature and reaction time and their effect on the production yield and purity were studied. Apart from these variables, solvent type, ambient pH and reactant stoichiometric ratios were also investigated. The best results in synthesis studies as follows 97% purity, 70.4% production efficiency for NBAB at 32.5 °C, 0.15 M SBH/THF (tetrahydrofuran), 2.5 h time, 97% purity 75.1% production efficiency for TBAB at 25 °C, pH 5, nAmin/nSBH 1, 4 h time and 90% purity, 82.5% production efficiency for EDABB at 25 °C, 0.1 M SBH/THF, 4 h time. In the second stage of this study, different dehydrogenation methods including catalytic hydrolysis, thermolysis of NBAB, thermohydrolysis of TBAB and dehydrogenation of EDABB have been applied. Ethylenediamine solvent, which is an ionic solvent different from water and is the main compound of our reagent, was used for dehydrogenation studies of EDABB. Ni-Zr-B-O (40% Ni, 60% Zr by mass) and Pd-Ni-Zr-B-O (5% Pd, 38% Ni and 57% Zr by mass) catalysts were prepared for catalytic dehydrogenation studies by using chemical precipitation and impregnation methods. The hydrolysis of 0.2% by mass amine borane made with 0.05 g Pd-Ni-Zr-B-O catalyst at 55 °C having 98% hydrogen production efficiency in 185 s for TBAB and 99% hydrogen production efficiency in 215 s for EDABB were achieved. Kinetic analyzes were made as a result of the catalytic hydrolysis of TBAB and EDABB. The reaction was determined to be zero order for both catalysts and amine boranes. Moreover, activation energies, enthalpies and entropies of TBAB and EDABB were also calculated for the hydrolysis. In hydrolysis studies with Pd-Ni-Zr-B-O catalyst, activation energies were found as 28.0 kJ.mol⁻¹ and 27.04 kJ.mol⁻¹ for TBAB and EDABB respectively. FTIR, XRD and ¹¹B NMR analyzes were performed to determine the structures and characteristics of the synthesized amine borane compounds. The characteristic and morphological properties of the catalysts used in catalytic studies were investigated by XRD, XPS, multi-point BET and SEM-EDX analyses.

Science Code : 91206

Key Words : Ethylenediamine bisborane, butylamine borane, amine borane synthesis, catalytic hydrolysis, dehydrogenation

Page Number : 154

Supervisor : Prof. Dr. Göksel ÖZKAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, değerli yardım ve katkılarıyla bana yol gösteren Danışman Hocam Prof. Dr. Göksel ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım. Bilgi ve tecrübelerini benden eksik etmeyen tez izleme komitesi üyeleri Sayın Hocalarım Prof. Dr. İrfan AR ve Doç. Dr. Hasan NAZIR'a büyük bir içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı farklı bir bakış açısıyla bakma fırsatını gösterip, irdelememi sağlayan ve fikir veren Sayın Hocam Prof. Dr. Gülay ÖZKAN'a teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında bana destek olan Ragıp KIZILTAŞ'a, laboratuvar ortamında bir arada bulunduğum ve tez çalışma sürecinde beni destekleyen arkadaşım Merve GÜRLÜK'e teşekkür ederim. Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliğinde çalışan tüm akademik ve idari personele teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında deneysel ve analiz çalışmaları 06/2018-28 proje kodlu “Alkil Amin Boranların Üretimi ve Dehidrojenasyon Karakteristiği” başlıklı proje ile destek veren Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine desteğinden ötürü teşekkür ederim. Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezine (TEMENAR) teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN	5
2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri	5
2.2. Hidrojen Enerjisi	6
2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri	7
2.3.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri	7
2.3.2. Malzeme esaslı hidrojen depolama yöntemleri	8
3. AMİN BORANLAR	15
3.1. Amin Boranların Sentezi	17
3.2. Amin Boranların Dehidrojenasyonu	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
4.1. Kullanılan Kimyasallar	29
4.2. Ürünlerin Karakterizasyonu	30
4.3. Amin Boranların Sentezi	30
4.4. Dehidrojenasyon Deneyleri	33

	Sayfa
4.4.1. Katalizörün hazırlanması	33
4.4.2. N-bütilamin boranın termolizi.....	34
4.4.3. TBAB'ın ve EDABB'ın katalitik hidroliz deneyleri.....	34
4.4.4. Tert-bütilamin boranın su buharı ile yeniden yapılandırma deneyleri	35
4.4.5. Etilendiamin bisboranın etilendiamin ile dehidrojenasyon deneyleri	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
5.1. Amin Boranların Sentez Sonuçları	37
5.1.1. N-bütilamin boranın sentez çalışması.....	38
5.1.2. Tert-bütilamin boranın sentez sonuçları	45
5.1.3. Etilendiamin bisboranın sentezi	53
5.2. Amin Boranların Dehidrojenasyon Sonuçları	58
5.2.1. Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün karakterizasyon sonuçları	58
5.2.2. N-bütilamin boranın termoliz sonuçları.....	77
5.2.3. Tert-bütilamin boranın dehidrojenasyon sonuçları	80
5.2.4. Etilendiamin bisboranın dehidrojenasyon sonuçları	89
5.2.5. TBAB ve EDABB'ın katalitik hidrolizi sonucu kinetik parametrelerinin belirlenmesi.....	93
5.2.6. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği.....	102
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	109
6.1. Sonuçlar.....	109
6.2. Öneriler.....	111
KAYNAKLAR	113
EKLER	125
ÖZGEÇMİŞ	152

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen, metan ve benzinin yakıt özellikleri	7
Çizelge 2.2. Bazı fiziksel hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen kapasiteleri	9
Çizelge 2.3. Bazı bor hidrürlerin dehidrojenasyonları ve tepkime şartları	12
Çizelge 3.1. Boranlardan alkil amin-boran komplekslerinin sentezi	17
Çizelge 3.2. NaBH_4 ile reaksiyona sokarak amin-HCl'den amin-boranların sentezi	18
Çizelge 3.3. Amin boranlardan hidrojen üretiminde kullanılan yöntem ve sonuçları ...	28
Çizelge 4.1. NBAB, TBAB, EDABB'ın sentezi ve dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasallar	29
Çizelge 4.2. İlgili amin boranların sentezinde çalışılan koşullar	31
Çizelge 5.1. NBAB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı	38
Çizelge 5.2. n-bütilamin ve n-bütilamin boran FTIR sonuçları.....	42
Çizelge 5.3. TBAB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı.....	46
Çizelge 5.4. tert-bütilamin boranın FTIR sonuçları.....	51
Çizelge 5.5. EDABB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı sonuçları.....	54
Çizelge 5.6. Etilendiamin bisboran FTIR sonuçları.....	55
Çizelge 5.7. Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin tepkime öncesi ve sonrası BET yüzey alanları	66
Çizelge 5.8. TBAB'nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerine ait sıfırıncı mertebeden hız sabitleri ve R^2 'leri	95
Çizelge 5.9. EDABB'nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerine ait sıfırıncı mertebeden hız sabitleri ve R^2 'leri	99
Çizelge 5.10. Amin boranların hidrolizinde kullanılan farklı katalizörlerin aktivasyon enerjileri.....	102

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. DMAB'nın dehidrojenasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin ^{11}B NMR analiz sonuçları	25
Şekil 4.1. Amin boranların sentezinde kullanılan deney düzeneği ((1) manyetik ısıtıcı ve karıştırıcı, (2) 2 boyunlu reaktör, (3) termometre, (4) geri soğutucu)	32
Şekil 4.2. NBAB, TBAB ve EDABB'nın saflaştırma işlemleri	32
Şekil 4.3. Ni-Zr-B-O katalizörünün hazırlanması.....	33
Şekil 4.4. Hidroliz sistemi deney düzeneği, ((1) ısıtıcı-manyetik karıştırıcı plaka, (2) reaktör, (3) TBAB-su çözeltisi, (4) yıkama şişesi, (5) gaz büret sistemi (6) damlatma hunisi)	35
Şekil 4.5. Termohidroliz tepkime sistemi deney düzeneği, ((1) enjektör ile çözelti besleme alanı, (2) tüp fırın ve reaktör, (3) birikme kabı, (4) geri soğutucu, (5) gaz büret sistemi (6) damlatma hunisi	36
Şekil 5.1. Farklı sıcaklık (25 °C ve 40 °C), SBH derişimi (0,2 M ve 1 M) ve reaksiyon süresinin (1 h ve 4 h) NBAB üretim verimine etkisi	39
Şekil 5.2. Çözücü miktarının üretim verimine etkisi	40
Şekil 5.3. Sıcaklığın üretim verimine etkisi	40
Şekil 5.4. (a) n-bütilamin ve (b) sentezlenen n-bütilamin boranın FTIR sonuçları.....	41
Şekil 5.5. 25 °C, 0,2 M SBH/THF, 4 h sentez koşullarında üretilen NBAB'nın XRD sonucu	42
Şekil 5.6. Sentezlenen NBAB (a) doğrudan vakum etüvde kurutulmuş, (b) dietil eterde yeniden kristallendirilmiş örneklerin XRD spektrumları	43
Şekil 5.7. NBAB saflaştırmasında filtrat keki XRD spektrumları (a) orijinal XRD spektrumu (25 °C, 0,2 M 4 h), (b) XRD cihazı tarafından belirtilen oranları	44
Şekil 5.8. Sentezlenen NBAB ^{11}B NMR pikleri (çözücü DMSO).....	45
Şekil 5.9. 25 °C sıcaklık, (1:1) reaktant mol oranında reaksiyon süresinin TBAB üretim verimine etkisi	47
Şekil 5.10. (1:1) reaktant mol oranında, 4 h reaksiyon süresi içerisinde sıcaklığın TBAB üretim verimine etkisi	47

Şekil	Sayfa
Şekil 5.11. Reaksiyon ortamının düşük sıcaklıktan başlatılıp artırılmasının TBAB üretim verimine etkisi.....	48
Şekil 5.12. nTBA-HCl/nSBH'ın 1,2 mol oranının TBAB üretim verimine etkisi	49
Şekil 5.13. Düşük pH'ın TBAB üretim verimine etkisi.....	50
Şekil 5.14. Ticari tert-bütülamın hidroklorür tuzu ve tert-bütülamın boranın FTIR spekturumları.....	51
Şekil 5.15. 25 °C, 4 h, 1 M SBH/THF, pH 5 ortam koşullarında sentezlenen TBAB'nın XRD sonucu.....	52
Şekil 5.16. 25 °C, 4 h, 1 M SBH/THF, pH 5 ortam koşullarında sentezlenen TBAB'nın ¹¹ B NMR sonucu	53
Şekil 5.17. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA tuzu ile sentezlenen EDABB'nın FTIR spekturumları	55
Şekil 5.18. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA tuzu ile sentezlenen EDABB XRD sonucu	56
Şekil 5.19. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA ile sentezlenen (a), 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA.2HCl ile sentezlenen (b) EDABB'nın ¹¹ B NMR sonuçları	57
Şekil 5.20. Ni-Zr-B-O katalizörü (a) hidroliz tepkimesi öncesi, (b) sonrası XRD analiz sonuçları.....	59
Şekil 5.21. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün (a) tepkime öncesi ve (b) hidroliz tepkimesi sonrası (c) EDA ortamında dehidrojenasyon sonrası XRD analiz sonuçları.....	61
Şekil 5.22. Ni-Zr-B-O katalizörünün (a) Ni2p,(b) Zr3d, (c)O1s ve (d) B1s XPS görüntüleri	63
Şekil 5.23. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün (a)Pd3d, (b) Ni2p,(c) Zr3d, (d) B1s ve (e)O1s XPS görüntüleri.....	65
Şekil 5.24. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi EDX sonuçları	69
Şekil 5.25. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası EDX sonuçları	71
Şekil 5.26. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi EDX sonuçları.....	73
Şekil 5.27. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası EDX sonuçları.....	75

Şekil	Sayfa
Şekil 5.28. Pd-Ni-Zr-B katalizörünün EDABB ile EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyon sonrası EDX sonuçları	77
Şekil 5.29. NBAB farklı sıcaklıklardaki termolizi (40 °C, 4 h, 0,2 M (SBH/THF)).....	78
Şekil 5.30. NBAB (40 °C, 0,2 M SBH, 4 h) sentezi ve termolizi FTIR sonuçları	79
Şekil 5.31. TBAB'ın yüksek sıcaklıktaki termohidroliz sonuçları	80
Şekil 5.32. TBAB'ın yüksek sıcaklıktaki katalitik olmayan dehidrojenasyon sonuçları a) 80 °C ve 100 °C (b) 200 °C ve 300 °C sıcaklıklardaki tepkime süresine karşı $nH_2/nTBAB$ grafiği	82
Şekil 5.33. %0,2'lik TBAB'nın Ni-Zr-B-O katalizörü eşliğinde hidrolizi; (a) 0,0025 g kataliz, (b) 0,05 g kataliz, (c) $nH_2/nTBAB$ -Sıcaklık-Tepkime Süresi grafiği	84
Şekil 5.34. %0,2'lik TBAB'nın Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan hidroliz sonuçları, katalizör miktarı (a) 0,1 g, (b) 0,05 g, (c) 0,02 g, (d) 0,0025 g ...	87
Şekil 5.35. %0,2'lik TBAB'nın Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü eşliğinde hidrolizinin sonuçları	88
Şekil 5.36. EDABB'ın EDA ile dehidrojenasyonu (0,02 g Pd-Ni-Zr-B-O).....	89
Şekil 5.37 . EDABB'nın 90 °C'de dehidrojeansyonu sonrası oluşan yan ürünün 1H NMR analizi	91
Şekil 5.38. Kütlece %0,2'lik EDABB'nın 0,05g Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri eşliğinde hidrolizi (a) 0,05 g Ni-Zr-B-O, (b) 0,05 g Pd-Ni-Zr-B-O, (c) $nH_2/nEDABB$ -Sıcaklık-Tepkime Süresi grafiği	92
Şekil 5.39. TBAB'nın katalitik hidrolizinin sıfırıncı mertebenden tepkime süresinin CTBAB ₀ -CTBAB karşı grafiği (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O	94
Şekil 5.40. TBAB katalik hidrolizinin Arhenius grafikleri (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O.....	96
Şekil 5.41. Eyring grafikleri; TBAB hidrolizi (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O.....	97
Şekil 5.42. EDABB'nın katalitik hidrolizinin sıfırıncı mertebenden reaksiyon süresininCEDABB ₀ -CEDABB karşı grafiği (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O.....	99
Şekil 5.43. EDABB katalik hidrolizinin Arhenius grafikleri (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O	100

Şekil	Sayfa
Şekil 5.44. Eyring grafikleri; EDABB hidrolizi (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O	101
Şekil 5.45. Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği TBAB'ın katalitik hidrolizi (30 °C, 0,05 g katalizör).....	103
Şekil 5.46. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği TBAB'ın katalitik hidrolizi (30 °C, 0,05 g katalizör)	104
Şekil 5.47. Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB'nın katalitik hidrolizi (25 °C, 0,05 g katalizör).....	105
Şekil 5.48. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB'nın katalitik hidrolizi (25 °C, 0,05 g katalizör).....	106
Şekil 5.49. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB katalitik dehidrojenasyonu (120 °C, 0,02 g katalizör, EDA ortamı).....	107

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 100 000 (c) ve (d) 50 000 büyütmelerinde.....	68
Resim 5.2. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) ve (c) 50 000, (d) 100 000 büyütmelerinde.....	70
Resim 5.3. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 50 000, (c) ve (d) 100 000 büyütmelerinde.....	72
Resim 5.4. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 50 000, (c) ve (d) 100 000 büyütmelerinde.....	74
Resim 5.5. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün EDABB ile EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyon sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 50 000, (c) 100 000, (d) 50 000 büyütmelerinde	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklamalar

A

Frekans Sabiti, $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

E_a

Aktivasyon Enerjisi, $kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta H^\#$

Aktivasyon Entalpisi, $kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta S^\#$

Aktivasyon Entropisi, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

r_{TBAB}, r_{EDABB}

Tepkime Hızı

v/v%

Hacimce Yüzde

w/w%

Kütlece Yüzde

Kısaltmalar

Açıklamalar

AB

Amonyak Boran

AS

Amonyum Sülfat

BET

Brunauer, Emmet ve Teller

BMS

Boran-Metil Sülfür

CDCl₃

Döterlenmiş Kloroform

DCM

Diklorometan

DMSO

Dimetil Süfoksit

DMAB

Dimetilamin Boran

EDA

Etilendiamin

EDABB

Etilendiamin Bisboran

EDX

Enerji Dağılım Spektroskopisi

FTIR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

HB

Hidrazin Boran

HHV

Üst Isıl Değer

I-S

İyot-Kükürt

LOHC

Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılar

LHV	Alt Isıl Değer
Me	Metil
MeAB	Metil Amin Boran
MOF	Metal Organik Çerçeve
NBA	N-Bütilamin
NBAB	N-Bütilamin Boran
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
NP	Nano Partikül
SEM	Tarama Elektron Mikroskobu
SBH	Sodyum Borhidrür
TBAB	Tert-Bütilamin Boran
TED	Trietilendiamin
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
THF	Tetrahidro furan
TMAB	Trimetilamin Boran
TOF	Devir Frekansı
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X Işınları Kırınımı

1. GİRİŞ

Enerji, yaşamın bir bileşimi ve 21. yüzyılda gündelik hayatta, ulaşım ve endüstriyel alanda kullandığımız temel ihtiyaçlardan biridir. Günümüzde enerjinin büyük bir kısmı birincil enerji kaynaklarının bir bölümü olan kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu kaynakların yakın zamanda tükenmesi ve küresel ısınmaya sebep olan CO₂ emisyonunu düşürmek amaçlı hem çevreye duyarlı hem de yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilirlik açısından büyük bir önem arz etmektedir. Hidrojen bir enerji kaynağından ziyade enerji taşıyıcısı ve bahsi geçen sorunları çözebilecek bir yakıt olarak ön görülmektedir. Doğada farklı elementlerle bileşik olarak bulunan hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanılması için üretimi, taşınması, depolanması ve bunların maliyetleri gibi kısaca diğer yakıtlarla kıyaslandığı zaman fizibil olabilecek bir konuma gelmesi gerekmektedir. Ağırlıklı olarak gübre üretiminde kullanılmak üzere amonyak sentezinde kullanılan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı en belirgin alanlardan biri uzay çalışmalarıdır.

Hidrojen, petrolde olduğu gibi içten yanmalı motorlarda kullanılabilir. Ayrıca enerji verimliliği daha yüksek olan yakıt pillerinde kullanılmaktadır. Yanması sonucu sadece su ve/veya su buharı açığa çıkmaktadır. Ancak hidrojenin en hafif element olması, yanabilme aralığının geniş olması (havada ateşleme sınırı v/v% 4-75), alt ve üst ısı değerlerinin kütlece en yüksek ve hacimce en düşük olması diğer yakıtlara göre depolanması ve güvenli kullanımında bazı farklılıklar arz ettirmektedir [1]. Hidrojenin depolanması için yapısında hidrojen barındıran metal ve kimyasal hidrürler bu açıdan dikkat çekicidirler [2]. En yaygın olarak sodyum bor hidrür yer almakla birlikte amin boranlar bir alternatif olarak da ilgi çekmektedir Amin boranlar $BNRR'R''N \cdot BH_3$ ($R, R', R'' = H, \text{alkil, aril}$), indirgeyici ve hidroborasyon reaktifleri olarak kullanılırken son yıllarda hidrojen depolama maddeleri olarak önerilmektedir [3]. Burg ve Schlesinger'ın, 1937 yılında yaptıkları çalışmada amin boranlar bor kaynağı olarak doğrudan diborandan sentezlenebilmektedir [4]. Diboranın pahalı ve toksik bir maddedir. Diboran dışında boran-tetrahidrofur (BH₃-THF), boran-metil sülfür (BMS) gibi boran kompleksleri ve bor hidrürlerden amin boranlar sentezlenebilmektedir. Amin boranların en yaygını olan amonyak boran da sodyum borhidrür ve amonyum sülfat ile sentezlenirken, amin grubu eğer aril ya da alkil grubu içeriyorsa ilgili grubun doğrudan amin hali kullanılır. Ayrıca borhidrürlerle birlikte amin

tuzu kullanılarak da bu işlem gerçekleştirilebilir. Sentezlenen amin boran saflaştırma aşamasında önce filtrasyondan geçirilerek tepkimeye girmeyen reaktantlar ve tepkime sonucu oluşan yan ürünler uzaklaştırılır ardından vakum evaporasyonla fazla çözücü ortamdan uzaklaştırılır ve son olarak amin boran vakum altında kurumaya bırakılır. Elde edilen amin boran genellikle dietil eterden geçirilerek yeniden kristallendirilir [5].

Amin boranların hidrojen depolama kapasiteleri de göz önünde bulundurularak amin boranların dehidrojenasyonu ile hidrojen üretimi yakın zamanda oldukça ilgi görmektedir. Amin boranlardan hidrojen üretimi genel olarak iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan ilki asit- veya metal-katalizörlü ortamda yaygın olarak hidroliz (sulu ortam) olan solvolizdir [6]. Amin boranlardan hidrojen üretimi için ise diğer bir yöntem olan ve yüksek sıcaklıklar gerektiren termolizdir [7, 8]. Genel olarak amin boranın erime noktasında başlatılıp ilk 1 mol hidrojen salınımı gerçekleştirilir. Ardından sıcaklık artırılarak yapıdaki bor ve azota bağlanmış diğer dihidrojenler açığa çıkarılır. Amin borandan geriye kalan ürün önemli bir malzeme olup termoliz koşullarına göre halkalı bir yapı haline dönüşüm gerçekleşebilir (amonyak boran için borazin), polimerleşme olabilir ya da seramik yapı gibi farklı ürünler elde edilebilir [9]. Eğer seramik yapı hidrojeni fiziksel veya kimyasal olarak bir kısmını geri depolama özelliğine sahipse metal organik kafesler (MOF) gibi davranabilir.

Bu çalışmada n-bütilamin boranın (NBAB), tert-bütilamin boranın (TBAB) ve etilendiamin bisboranın (EDABB) farklı sıcaklık, çözücü ortamı sodyum borhidrür derişimi, tepkime süresi, amin miktarının artırılması, tepkime ortamının pH etkisi gibi koşullar göz önüne alınarak ilgili amin boranın sentez verimine etkisi incelenmiştir. Sentezlenen amin boranlar fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ray kırınımı (XRD) ve bor-11 nükleer manyetik rezonans (^{11}B NMR) ile karakterize edilmiş ve katalitik hidrolizi ile saflığı incelenmiştir. Ayrıca NBAB'ın termolizi, TBAB ve EDABB'ın katalitik hidrolizi, TBAB termohidrolizi ve EDABB'nın etilendiamin (EDA) çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyon çalışmasını içeren farklı dehidrojenasyon tepkimelerine yer verilmiştir. Katalitik hidroliz tepkimelerinde üstel kinetiğe uygun olarak kinetik analiz çalışmaları yapılmış ve aktivasyon enerjileri (E_a), aktivasyon entalpileri ($\Delta H^\#$) ve aktivasyon entropileri ($\Delta S^\#$) hesaplanmıştır. Katalitik dehidrojenasyon çalışmaları hazırlanan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri ile sağlanmıştır. Ni-Zr-B-O katalizörü nikel ve zirkonyum tuzlarının sodyum borhidürle (SBH) kimyasal çöktürme yöntemine

göre hazırlanmıştır. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ise bir önceki hazırlanan katalizöre emdirme yöntemi uygulanması sonrası H_2 gazında yüksek sıcaklıkta indirgeme işlemine tabi tutularak hazırlanmıştır. Katalizörlerin tepkime öncesi X-ray fotoelektron spektrometresi (XPS); tepkime öncesi ve sonrası XRD, çok noktalı yüzey alanı ölçüm analizi (BET (Brunauer, Emmet ve Teller)) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDX) ile karakteristik özellikleri ve morfolojik yapıları incelenmiştir.





2. HİDROJEN

Evrende en çok bulunan en basit ve en hafif element olan hidrojen standart sıcaklık ve basınçta renksiz, kokusuz, tatsız ve toksik olmayan bir gazdır [10]. Dünyada elementel halde bulunmaz. Bu yüzden yapısında hidrojen bulunduran diğer bileşiklerden üretilmesi gerekmektedir. Hidrojen üretim prosesleri termal, elektrolitik veya fotolitik yöntemler kullanılarak metan, biyokütle ve sudan üretilmektedir [11]. Üretilen hidrojenin yaklaşık üçte ikisi (120 milyon ton) petrokimya ve kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kimya ve petrokimya endüstrilerinde hidrojen; amonyak, metanol, reçineler, polimerler, aminler ve hidrojen peroksit gibi çeşitli bileşikler üretmek için kullanılır. Ancak hidrojenin çoğu amonyak ve metanol üretmek için kullanılır [12].

2.1. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Endüstriyel boyutlarda üretilen hidrojenin çoğu fosil yakıtlardan başta doğal gazın buhar ile yeniden yapılandırması olmakla birlikte hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve kömürün gazlaştırılmasıyla üretilmektedir. Doğal gazın buharla reformu, şu anda hidrojeni üretmenin en ucuz, teknik ve ticari olarak yerleşik bir yoludur ve çoğunlukla petrokimya ve kimya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ancak fosil yakıtlardan hidrojen üretimi sırasında atmosfere önemli miktarda CO₂ salınmaktadır. Buhar reformasyonu ile üretilen her kilogram hidrojenin 13,7 kg eşdeğer CO₂ salındığı bildirilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi karbon salınımının azaltılarak veya sıfırlanarak hidrojen üretebilmek mümkündür. Rüzgar, güneş, hidroelektrik ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kullanılarak suyun elektrolizi, biyokütle gazlaştırma, yüksek sıcaklık termokimyasal döngüler, fotoelektrokimyasal ve biyolojik süreçler bu sınıfta yer almaktadır. Fosil yakıtlar yerine hidrojen üretmek için biyokütlenin kullanılması, atmosferik emisyonların azaltılmasına katkıda bulunur, ancak biyokütle ile ilgili işlemler küçük ölçekli olup hala gösterim aşamasında kullanılmaktadır. Güneş pilleri, doğrudan fotokatalitik su, fotobiyolojik su bölünmesi veya termal güneş süreçleri ile su elektroliziyle üretilen hidrojen, oldukça istenen, temiz ve bol bir hidrojen kaynağını temsil eder. Su elektrolizinden %70'in üzerinde verim alınabilmektedir. Ancak pahalıdır. Su elektrolizi, fotovoltaiikler ve rüzgar enerjisi ile birleşimi halinde uygundur ve elektriğin mevcudiyeti ile doğrudan ilişkilidir. Genel olarak, hidrojen üretimi için fotovoltaiikler olmadan nükleer

reaktöre bağlanarak gerekli ısı ve elektrik sağlanabilir. Büyük ölçekli hidrojen üretimi için en umut verici termokimyasal döngülerden birinin, termal hidrojen üretim verimi %52 olan iyot-kükürt (I-S) döngüsü (Genel Atom) ve Tokyo Üniversitesi'nde geliştirilen %50 verimle UT-3 döngüsü olduğu düşünülmektedir [13].

Günümüzde ihtiyaç duyulan hidrojenin %48'i doğal gazdan, %30'u petrolden ve %18'i kömürden üretilmektedir. Kısaca yaklaşık %95'i fosil yakıtlardan temin edilmektedir. Hidrojen üretim maliyetleri; metanın buharla yeniden yapılandırılması, kömürün gazlaştırılması, fotovoltaiik elektroliz ve solar termal elektroliz için sırasıyla 1,09 \$/kg, 1,95 \$/kg, 6,85 \$/kg ve 12,04 \$/kg'dır. Bu üretim yöntemlerinin toplam sera gazı emisyonlarını kıyasladığımızda ise sırasıyla 10,28 eş değer kg CO₂/kg H₂, 11,59 eş değer kg CO₂/kg H₂, 3,08 eş değer kg CO₂/kg H₂ ve 2,06 eş değer kg CO₂/kg H₂'dir. Üretim maliyeti açısından solar yöntem, geleneksel hidrojen üretim yöntemleri ile rekabet edecek düzeyde değildir. Ancak sera gazı emisyonlarını düşürmek için kombine yöntemler ile birlikte hidrojen üretim maliyetini daha aşağı çekerek gelecekte kullanılabilecek yöntemler arasındadır [12].

2.2. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen, oksidasyon sonucu birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Saf oksijenle yandığında sadece su ve ısı açığa çıkar. Yanma işleminde hava kullanılıyorsa diğer yakıtlarda da olduğu gibi NO_x açığa çıkabilmektedir [14]. Çizelge 2.1'de Hidrojen, metan ve izo-oktanın yakıt özellikleri verilmiştir. Hidrojenin enerji içeriği alt ısı değeri (LHV) 120 MJ/kg ve üst ısı değeri (HHV) 142 MJ/kg'dır. HHV ve LHV arasındaki fark, 44,01 kJ/mol olan suyun buharlaşma molar entalpisidir. HHV, hidrojen yanmasının bir sonucu olarak su buharı üretildiğinde elde edilirken, LHV, ürün yani buhar geri yoğunlaştırıldığında elde edilir. Hidrojen enerji içeriği metan ve izo-oktan ile kıyaslandığında yaklaşık üç katıdır. Ayrıca hava ateşleme enerjisi oldukça düşüktür. Yanabilmesi için havadaki hidrojen derişiminin %4 üstünde veya %75'in altında olması gereklidir. Yanabilme aralığı izo-oktan için %1 ila %6 arasında değişmektedir. Yanabilme aralığı oldukça geniş olan hidrojenin depolanmasında havalandırmaya oldukça dikkat edilmelidir [1, 13].

Çizelge 2.1. Hidrojen, metan ve benzinin yakıt özellikleri [1]

Özellik	Hidrojen	Metan	İzo-oktan
1 atm ve 300 K'deki yoğunluk (kg/m ³)	0,082	0,717	5,11
Havadaki stokiometrik kompozisyon (v/v %)	29,53	9,48	1,65
Stokiometrik yakıt / hava kütle oranı	0,029	0,058	0,0664
Isıl Değerleri			
HHV (MJ/kg)	141,7	52,68	48,29
LHV (MJ/kg)	119,7	46,72	44,79
HHV (MJ/m ³)	12,10	37,71	233,29
LHV (MJ/m ³)	10,22	33,95	216,38
300 K'de kinematik viskozite (mm ² /s)	110	17,2	1,18
300 K'de termal iletkenlik (mW/m.K)	182	34	11,2
25°C, 1atm havadaki difüzyon katsayısı (cm ² /s)	0,61	0,189	0,05
Hava da ateşlenme sınırı (%hacim)	4-75	5,3-15,0	1,2-6,0
Havada ateşlenme enerjisi (mJ)	0,02	0,28	0,25
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı (K)	858	813	~500-750
Adyabatik alev sıcaklığı (K)	2318	2190	2470

2.3. Hidrojen Depolama Yöntemleri

Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanılabilmesi için depolanması büyük önem arz etmektedir. Hidrojenin kullanılan diğer yakıtlar ile karşılaştırdığı zaman yoğunluğu en düşük maddedir. Kütlece üst ve alt ısıl değerleri en yüksek hacimce ise en düşük değerlere sahip, yanabilme aralığı oldukça geniş bu yüzden depolanması kontrol altında olmalıdır. Hidrojen depolama yöntemleri fiziksel ve malzeme esaslı olmak üzere iki başlık altında toplanabilir. İlk grup, hidrojeni sıkıştırılmış gaz, soğuk/kriyo-sıkıştırılmış ve sıvı hidrojen depolaması olarak depolamayı içerir. Malzeme bazlı depolamanın ise kimyasal ve fiziksel hidrojen depolama malzemeleri olmak üzere iki ana alt grubu vardır [15-18].

2.3.1. Fiziksel hidrojen depolama yöntemleri

Sıkıştırılmış hidrojen

Sıkıştırılmış hidrojen tank tipleri dört tipten oluşmaktadır. Tip I, tamamen metalik basınçlı tanklardır. En geleneksel, en ucuz ve aynı zamanda en ağır olanıdır. Normalde alüminyum veya çelikten yapırlar ve 50 MPa'ya kadar basınca kadar çıkabilirler. Tip II sınıfındaki tank ise üstü cam elyaf kompozit malzeme ile sarılı çelik tanklardır. Çelik ve kompozit

malzeme yaklaşık olarak aynı miktarda yapısal yükü paylaşır. Tip II tankların üretimi, Tip I'den yaklaşık %50 daha fazla maliyetlidir, ancak ağırlığı %30-40 kadar daha hafiftir. Bu tip basınçlı kaplar en yüksek basınç toleransına sahiptir. Tip III, Metal astarlı tam kompozit sargılı tanklardır. Yapısal yük esas olarak kompozit yapı (karbon fiber kompozit) tarafından taşınır ve astar (alüminyum) sızdırmazlık amaçlıdır. Bu tip basınçlı tanklarda metal astar mekanik yükün yaklaşık %5'ini paylaşır. 45 MPa basınca kadar güvenlidir. Tip III, tip II'nin yaklaşık yarısı kadar bir ağırlıktadır, ancak maliyetleri Tip II'nin maliyetinin iki katıdır. Tip IV basınçlı tanklar ise tamamen kompozittir. Genellikle yüksek yoğunluklu polietilen gibi bir polimer astar olarak kullanılır ve yapısal yükü taşımak için karbon fiber veya karbon-cam kompozitler kullanılır. Bu tür basınçlı kaplar en hafif olanıdır, ancak yine de fiyatı nispeten çok yüksektir. Tip IV basınçlı tanklar 100 MPa'ya kadar basınçlara dayanabilir.

Sıvılaştırılmış/kriyojenik hidrojen

Hidrojeni sıvılaştırmak için çok düşük sıcaklıklarda (-250 °C) yapılır ve hidrojeni bu kadar düşük bir sıcaklıkta tutmak, kriyojenik hidrojen depolamasının başlıca zorluğudur. Sıvılaştırma hem zaman hem de enerji tüketir. Sıkıştırılmış tanklarda enerji kaybı %10'dur. Sıvılaştırılmış hidrojen depolama işleminde ise %40'a varan enerji kaybı söz konusudur.

Kriyojenik-sıkıştırılmış hidrojen

Kriyo ile sıkıştırılmış hidrojen, süper kritik kriyojenik gazdır. Sıvılaşma gerçekleşmez ve gaz halindeki hidrojen yaklaşık -233 °C'de sıkıştırılır. Depolama ve güvenlik seviyesi açısından ümit vericidir. Dondurarak sıkıştırılmış depolama, yüksek depolama yoğunluğu (80 g/L, kriyojenik depolamadan yaklaşık 10 g/L daha fazla), hızlı ve verimli yakıt ikmali ve vakumlu muhafazanın varlığı nedeniyle yüksek güvenlik seviyesi sağlar [15, 16, 19].

2.3.2. Malzeme esaslı hidrojen depolama yöntemleri

Bir kimyevi bileşiğin yapısında bulunan hidrojenin fiziksel veya kimyasal yöntemle hidrojen salınımı yapan malzemeler genellikle katı toz malzemeler olmakla birlikte sıvı halde olanları da mevcuttur.

Fiziksel hidrojen depolama malzemeleri

Gözenekli malzeme tabanlı depolama sistemleri, yüksek kapasite ve güvenilir depolama potansiyeline sahiptir. Cam mikroküreler, zeolitler, tüm gözenekli malzemeler arasında, metal organik çerçeveler (MOF) ve gözenekli karbon malzemeleri umut vericidir. Çizelge 2.2’de bazı fiziksel hidrojen depolama malzemelerin kütlece hidrojen depolama kapasiteleri listelenmiştir. Bu yöntemin kullanılması, yüksek yüzey alanı, düşük hidrojen bağlama enerjisi, şarj ve deşarj işlemlerinde daha hızlı kinetik ve düşük malzeme maliyeti, taşıyıcı malzemelerin ağırlığı, düşük sıcaklık ile yüksek basınç gibi alanlardaki araştırmalara yoğun olarak yapılmaktadır.

Çizelge 2.2. Bazı fiziksel hidrojen depolama malzemelerinin hidrojen kapasiteleri [16, 18]

Fiziksel hidrojen depolama malzemeleri	Kütlece yüzde hidrojen depolama kapasiteleri
Metal organik çerçeveler	8
Gözenekli karbon malzemeleri	8
Zeolitler	9,2
Cam mikroküreler	14

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri

Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri yapısında hidrojen içeren organik veya inorganik yapıları kimyasal maddelerdir. Bunların başında doğada en çok bulunan su, biyokütle ve fosil yakıtlar gelir. Özellikle yapısında kütlece %5’in üzerinde hidrojen içeren ve içerdği hidrojeni katalitik veya katalitik olmayan bir tepkime ile salabilen bileşikler kimyasal hidrojen depolama malzemeleri sınıfında değerlendirilmektedir. Bunlardan amonyak, hidrazin, metal hidrürler, amin boranlar, sıvı organik hidrojen taşıyıcıları vb. örnek olarak verilebilir. Bu sınıfta yer alan metal hidrürler üzerinde en çok araştırılan bileşiklerdir. Maliyet, ağırlık ve çalışma sıcaklığını düşürmek, şarj-deşarj kinetiğini geliştirmek ve oluşumu kontrol etmek desorpsiyon sırasında istenmeyen gazların kontrolü gibi çalışma zorlukları mevcuttur. Sıvı organik hidrojen taşıyıcılar da (LOHC) umut verici seçeneklerdir. LOHC depolama sistemlerinde, hidrojen zayıf moleküllerle kimyasal olarak bağlanır ve katalitik dehidrojenasyondan geçerek serbest bırakılır. Bu depolama sistemleri çekicidir çünkü ortam koşullarında, depoda ve serbest bırakmada kolayca yönetilir işlemler karbonsuzdur ve taşıyıcı sıvı, tüketilir ve tekrar tekrar kullanılabilir. Sorun, düşük hidrojen depolama kapasitesidir. Maksimum bildirilen değer %7,3’tür [16, 20].

Azot bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemesi

Amonyak, hidrazin ve metal N-H bileşikleri gibi azot bazlı malzemeler, yapılarında yüksek kapasitede hidrojen içerebilmekte ve karbondioksit içermeyen hidrojen depolama malzemeleri olarak literatürde dikkat çekmektedirler.

Amonyak

Kütlece %17,7 hidrojen içeren amonyak en yaygın bilinen yöntemlerden biri olan katalitik parçalanma tepkimesi ile hidrojen elde edilebilir. Yüksek sıcaklık gerektiren bu tepkime Eş. 2.1’de verilmiştir.



Endotermik bir tepkime olup ve 200 °C’nin üzerinde parçalanmaya başlar. 500 °C ve üzerinde amonyak katalizörsüz parçalanır. 425 °C sıcaklıklarında %98-99 verimle amonyak katalitik olarak parçalanabilir. Aktif malzemesi rutenyum-sezyum ve rutenyum-baryum katalizörler ile 300 °C sıcaklıklarda da amonyak etkin bir şekilde parçalanabilmektedir. Amonyaktan parçalanma tepkimesi ile elde edilen hidrojen polimer elektrolit membranlı veya alkali yakıt hücreleri için uygundur. Amonyak ayrıca doğrudan yüksek sıcaklıklarda katı oksit yakıt hücrelerinde de kullanılabilir. Amonyak taşınması ve kullanımı sırasında daha az toksiklik göstermesi için metal tuz formunda ($\text{Mg}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_8\text{Cl}_2$) katı halde depolanabilmektedir. Amonyağın metal tuz formlarında kütlece %9 hidrojen depolamak mümkündür [21-24].

Hidrazin

Kütlece %12,6 hidrojen içeren hidrazin patlayıcı bir malzemedir. Ancak sulu ya da inert gazlı ortamda kararlı bir bileşiktir. Rh, Pt-Ni, Ir-Ni gibi katalizörler ile sulu ortamdaki hidrazinden hidrojen salınımı gerçekleştirilebilir. Eş. 2.2’de hidrazinin oda sıcaklığındaki katalitik bozunma tepkimesi verilmiştir.



Ancak hidrazin Eş. 2.3'te verilen tepkime gibi kısmen bir ayrışma da gerçekleştirebilmektedir.



Eş. 2.2 ve Eş. 2.3'ün birleşiminden aslında hidrazinin parçalanmasında N_2 , H_2 ve amonyak karışımı açığa çıkmaktadır. 50°C sıcaklıklarda hidrojenin seçiciliği %33'e ulaşabilmektedir [22-24].

Metal N-H bileşikleri

Metal amin bileşiklerinden metal-amid (LiNH_2 , $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$) ve metal-birincil aminler (etilamin, propilamin, benzilamin) veya metal-birincil daiminler (etilendiamin, 1,3-propandiamin, p-ksilendiamin) örnek olarak gösterilebilir. Yapılarında kütlece %6,5 hidrojen depolanabilmektedir. Lityum metali ile birlikte amid, amin ve daimine uygun olarak LiH ile gerçekleştirdiği hidrojen salınım tepkimesi Eş. 2.4'te verilmiştir.



$150\text{-}250^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda gerçekleşen bu tepkimede lityum yerine alkali ve toprak alkali hidrürleri de tercih edilebilmektedir. NaH ve KH aminler ile hızlı tepkime vermektedir. Diğer yandan eğer MgH_2 veya CaH_2 tercih edilirse daha uzun tepkime süresi ve daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulabilmektedir [23, 24, 25].

Bor bazlı kimyasal hidrojen depolama malzemesi

Borhidrürler ve amin boranlar bor içerikli kimyasal hidrojen depolama malzemeleri arasında yer alan bileşiklerdir. Hidrojen depolama kapasiteleri yüksektir. Genellikle düşük sıcaklıkta katalitik hidroliz veya yüksek sıcaklıkta termoliz ile hidrojen salınımı gerçekleşmektedirler.

Borhidrürler

Metal borhidrürler (MBH_4 , M: Li, Na, K gibi) yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip metal, bor ve hidrojen içerikli malzemelerdir. LiBH_4 kütlece %18,3 hidrojen içeriğine sahiptir. Borhidrürler içinde en yüksek hidrojen içeriğidir. NaBH_4 , borhidrürlü bileşiklerde en yaygın çalışılan malzemedir ve kütlece %10,6 hidrojen içeriğine sahiptir. LiBH_4 yerine tercih edilmesinin sebebi daha güvenli ve düşük maliyetli olmasıdır. Hidroskobik bileşiklerdir ve havadaki nemle hidroliz olmaya başlarlar. Bu yüzden inert gazlı ortamda saklanmaları gerekmektedir. Borhidrürlerden termoliz veya hidroliz ile yapısındaki hidrojen açığa çıkartılabilir. Çizelge 2.3'te bazı borhidrürlerin termoliz ve hidroliz tepkimeleri örnek olarak verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı bor hidrürlerin dehidrojenasyonları ve tepkime şartları

Tepkime	Dehidrojenasyon Şartları, K
$\text{LiBH}_4 \rightarrow \text{LiH} + \text{B} + 3/2 \text{H}_2$	453-733
$\text{NaBH}_4 \rightarrow \text{NaH} + \text{B} + 3/2 \text{H}_2$	838
$\text{KBH}_4 \rightarrow \text{KH} + \text{B} + 3/2 \text{H}_2$	857
$\text{LiBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	298
$\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	298
$\text{KBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2$	298

Termoliz şartlarında oldukça yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulması ve borhidrürün geri kazanılmasının zor olmasından (LiBH_4 için 873-923 K, 7-35 MPa) dolayı hidroliz daha yaygın çalışılmaktadır. Borhidrürlerin kendiliğinden hidroliz olmaması için genellikle oldukça bazik ortamda tutularak düşük sıcaklıklarda katalitik hidrolizi gerçekleştirilir. Borhidrürlerin hidrolizi sonucu 2 mol hidrojen sudan ve 2 mol hidrojen borhidrürden olmak üzere 4 mol hidrojen elde edilebilmektedir. Sodyum borhidrürün hidroliz tepkimesi sonucu oluşan yan ürün farklı yöntemlerle geri kazanılabilir. $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ öncelikle 300-350 °C sıcaklıklarda sudan uzaklaştırılır ve ardından 550 °C'de MgH_2 ve 7 MPa hidrojen basıncında %97 dönüşümle NaBH_4 geri kazanılabilmektedir [23, 26-28].

Amonyak boran

Amonyak boran kimyasal hidrojen depolama malzemelerinden en yaygın olarak bilinen amin boran bileşiğidir. Kütlece %19,6 hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. termoliz,

katalitik hidroliz veya metanoliz ile hidrojen elde edilebilmektedir. Eş. 2.5- Eş. 2.7’de amonyak boranın termoliz tepkimesi verilmiştir.



Termoliz reaksiyonu için borhidrürlerden farklı olarak amin boranlar daha düşük sıcaklıklarda hidrojen salınımını yaparlar. Üç basamakta toplamda 3 mol hidrojen salınımı yapar. Eş. 2.5’teki tepkime ortalama 110 °C sıcaklıkta gerçekleşerek 1mol hidrojen salınır ardından 150°C civarında 1mol daha hidrojen açığa çıkar (Eş. 2.6), son olarak 500 °C sıcaklıklara ulaşıldığında (Eş. 2.7) yapısındaki son hidrojen de açığa çıkar. Yan ürün de önemli bir malzeme olan bor nitrürdür. Ancak amonyak boranın termolizinde borazin gibi safsızlığa sebep olabilecek diğer gazlarda açığa çıkabilmektedir [7].

Amonyak borandan hidroliz tepkimesiyle de (Eş. 2.8) hidrojen salınımı yapılır. Katalitik olarak düşük sıcaklıkta 1 mol amonyak boran başına 3 mol hidrojen açığa çıkmaktadır.



Amonyak boranın hidroliz tepkimesi kontrollüdür. Ancak amonyak boranın hidrolizinde çok düşük miktarlarda amonyak çıkabilmektedir [23, 26]. Bu durum amonyak boranın metanolizinde (Eş. 2.9) karşılaşılmaz. Ayrıca yan ürün tekrar geri kazanılabilmektedir (Eş. 2.10).



Eş 2.10’da görüldüğü gibi alanatlar ile tetrahidrofuran (THF) ortamında 0 °C’de AB geri kazanılmaktadır [29].

Amonyak boran dışında amin boranlar da hidrojen depolama malzemeleri olarak literatürde dikkat çekmektedir. Amin boranların sentezi, dehidrojenasyonu ve kullanım alanları hakkında daha detaylı bilgi Bölüm 3’te verilmiştir.



3. AMİN BORANLAR

Amin boran, esas olarak kimyasal hidrürü temsil eden borohidrür bileşiğinin bir alt sınıfıdır. Amin grubundan Lewis bazı ve bor grubundan Lewis asidini içeren azot, bor ve hidrojen içeren bir bileşiktir. Lewis asit ve bazını kovalent B-N bağları ile bir arada tutar. Dolayısıyla, amin boran yapısındaki hidrojeni uygun dehidrojenasyon koşullarında salmaya eğilimli olan hem hidridik (B-H) hem de protik (N-H) hidrojen içerir. Ayrıca amin boranlar, yapıları gereği hafif bazik bileşiklerdir [30].

İlk olarak 1937’de Schlesinger ve Burg, trimetilamin ile diboranın doğrudan tepkimesi yoluyla trimetilamin boran kompleksini ($\text{Me}_3\text{N-BH}_3$) sentezlemişlerdir. Aynı çalışmada karbon monoksitin trimetilamin ile yer değiştirme tepkimesini de incelemişlerdir [4]. O zamandan beri, birkaç araştırma grubu, Lewis asidi yer değiştirmesine dayanarak amin-boranları sentezlemiştir. Diboran ile ilişkili yanıcılık ve güvenlik sorunları nedeniyle, tetrahidrofuran-boran kompleksi ($\text{BH}_3\text{-THF}$) ve boran-metil sülfür (BMS) kompleksi gibi ticari olarak temin edilebilen çeşitli boran kaynakları, laboratuvar ölçeğinde amin-boran sentezi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu karmaşık bileşikler eterli çözücüler veya diklorometan (DCM) içerisinde genellikle 0 °C’de veya 25 °C’de aminlerle doğrudan tepkimeye girerek amin boran üretimi gerçekleştirilmektedir. Yer değiştirmiş THF veya metil sülfür daha sonra buharlaştırma veya damıtma yoluyla yapıdan uzaklaştırılabilmektedir. Bununla birlikte $\text{BH}_3\text{-THF}$ ve BMS’nin yüksek derecede yanıcı doğası, $\text{BH}_3\text{-THF}$ ’nin kararsızlığı, BMS’den büyük miktarlarda toksik, yanıcı ve kötü kokulu dimetilsülfürün serbest kalması sorunu bu karmaşık bileşiklerin ticari ölçekte kullanılmasını engellemektedir. Amonyak borandan da amonyağın bir başka amin grubu ile yer değiştirmesi neticesinde farklı amin boranlar sentezlenebilmektedir. Bir başka alternatif yol, metal borohidrürler ile alkilamonyum tuzlarının metatez tepkimesidir. Metatez yaklaşımı ilk olarak 1949’da Schaeffer ve Anderson tarafından rapor edilmiştir. Süreç iki farklı adımdan oluşur; birinci adım, alkilamonyum tuzunun bir metal borohidrür ile alkilamonyum borohidrürü oluşturur ve ikinci adımda amin boranı oluşturmak için kendiliğinden dehidrojenize olur. Özellikle, işlem sırasında hiçbir serbest boran veya boran-Lewis bazı bileşiği oluşmaz [6, 31, 32].

Amin boranlar pek çok organik maddenin indirgenmesinde, hidrojenasyonunda ve hidraborasyonunda kullanılmaktadır. Elektronik uygulamalar için yüksek performanslı malzemelerden poliaminoboranların öncüleri olarak da kullanılmaktadır. Amin boranların Li-iyon piller için elektrolit katkısı olarak kullanılabilirliğine yönelik araştırmalar da yapılmaktadır. Tıbbi kimyada, bazı amin boranların kanser önleyici, antienflamatuvar ve antiviral aktivitelerde etkin olduğu bilinmektedir. Ayrıca, amin-boranlar, odun hamurunun ağartılması, stabilize edici polimer formülasyonları, metal kaplama, fotoğraf uygulaması, yansıma önleyici filmler, vb. gibi çok sayıda teknik uygulamaya sahiptir [33-38]. Son zamandaki çalışmalarda amin boranlar hidrojen depolama maddeleri olarak, roket ateşleyicilerinde ve bor nitrür (BN) ve karbon içeren bor nitrür (CBN) seramiklerinin sentezlerinde temel bileşen olarak kullanımına yönelik araştırmalar yapılmaktadır [5].

Amonyak boran (AB) kütlece %19,6 gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahip en basit amin boran kompleks bileşiğidir. Yüksek hidrojen yoğunluğu, AB'yi hidrojen üretimi için doğal bir seçim haline getirmiştir. AB'nin termal dehidrojenasyonu (termolizi) yapısındaki hidrojeni serbest bırakmak için en çok başvurulan işlemlerden biridir. AB'nin termolizinde borazin gibi uçucu safsızlıklar veya yakıt pili uygulamalarında zararlı etkiye sahip olan amonyak gibi yan ürünler açığa çıkabilmesi gibi dezavantajlarının giderimi yönünde yoğun araştırmalar yapılmaktadır [39]. Genellikle yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının kontrolsüz geliştiği bilinmektedir. Bu nedenle, katalitik hidroliz veya metanoliz [39,40], geçiş metal katalizörü [41], iyonik sıvı [42], mezogözenekli silika [43] gibi birçok başka yapı ile düşük sıcaklık dehidrojenasyonuna yönelinilmiştir. Ayrıca, nano boyutlu amonyak boran da katı hal hidrojen depolaması için mükemmel malzemelerden biri olarak önerilmektedir [44]. AB dışındaki alkil amin boranlardan metilamin boran (MeAB, w/w %11,23) [45], dimetilamin boran (DMAB, w/w%6,84) [46], TBAB (w/w% 5,80) [47], EDABB (w/w%15,9)[48], hidrazin boran (HB, w/w%15,38) [49] ve hidrazin bisborane (w/w%16,8) [50] gibi amin boranlar ve amin bisboranlar hidrojen depolama malzemesi olarak araştırılmaktadır. Daha düşük hidrojen içeriğine sahip olmasına rağmen, borazin gibi zararlı uçucu bileşikler dehidrojenasyon sırasında oluşmadığı için amin boranlar yoğun araştırma konusu olmuştur [30].

3.1. Amin Boranların Sentezi

Alkil ve aril amin boranların üretiminde yapılan literatür araştırmasında çok fazla yöntemle karşılaşılacakla birlikte bor kaynağı olarak diboran, THF-boran kompleksleri veya bor hidrürlerin kullanıldığı çalışmaların yer aldığı görülmüştür. Amin kaynağı olarak doğrudan ilgili amin ya da amin tuzları kullanılmıştır. Genellikle amin boran sentez çalışmalarının 1960'lı yıllarda yapıldığı, daha sonraki yıllarda bu konuda yeterli çalışma bulunmadığı gözlenmiştir. Bu bölümde amin boranların sentezine yönelik literatür araştırmalarına yer verilmiştir.

Yapılan ilk çalışmalardan Burg ve Schlesinger, mono-, di- ve trialkilamin-boran bileşiklerini doğrudan diboran ve amin kullanarak sentezlemişlerdir [4]. Diboran dışında THF-boran, metil sülfür boran gibi boran komplekslerinden de amin boranlar sentezlenebildiğini göstermişlerdir. Literatürde bor kaynağı olarak boranları kullanan araştırmalardan bazıları Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Boranlardan alkil amin-boran komplekslerinin sentezi

Amin	Boran	Ürün	Sentez Verimi (%)	Referans
Metilamin	THF-BH ₃	CH ₃ NH ₂ BH ₃	98	51
Dimetilamin	B ₂ H ₆ ^a	(CH ₃) ₂ NHBH ₃	90	52
Etilendiamin	THF-BH ₃	(CH ₂ NH ₂ BH ₃) ₂	66	53
Trietilendiamin(TED)	Me ₂ S-BH ₃	TED-2BH ₃	96 ^b	54
^a çözücü yok. ^b bisboran içeren ürün.				

Amin-boran bileşiklerinin sentezine yönelik bir başka metot ise bir amin hidroklorür tuzunun bor hüdrür ile tepkimeleriyle gerçekleştirilen çalışmalara da rastlanmıştır. Schaeffer ve Anderson, ilk defa lityum borohidür ile trimetilamin hidroklorür tuzuyla oda sıcaklığında tepkimeye sokularak %86 verimle trimetilamin boranın sentezini gerçekleştirmişlerdir (Eş. 3.1) [31]. Günümüzde bor kaynağı olarak NaBH₄ (SBH) tercih edilmektedir. SBH'den farklı amin-HCl'den ve çözücülerden amin-boranların sentezi ve sentez verimlerine yönelik birkaç örnek çalışma Çizelge 3.2'de verilmiştir.



Çizelge 3.2. NaBH₄ ile tepkimeye sokarak amin-HCl'den amin-boranların sentezi

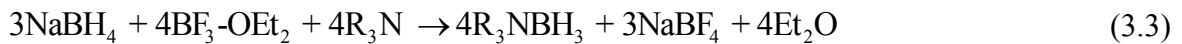
Amin (HCl tuzu)	Çözücü	Ürün	Sentez Verimi (%)	Referans
Trimetilamin	THF	Trimetilamin boran	67	55
Metilamin	Monoglim	Metilamin boran	-	56
Etilendiamin	THF	Ethane 1,2-Diaminboran	55	57
Piridin	Piridin	Piridin boran	93	58

Çizelgeden 3.2'de görülebildiği gibi bor hidrürün kullanıldığı çalışmalarda THF, monoglim gibi çözücülerin kullanıldığı görülmüştür. Yapılan bir patent çalışmasında, Hinckley, amin ve NaBH₄'ün su ve CO₂ içeren asitli bir ortamda yaklaşık %80 verimle alkil amin boran sentezlemiştir (Eş. 3.2). Ortamdaki asit kaynağını CO₂, borik asit, bor oksit, formik asit veya asetik asitle sağlamışlardır [59].

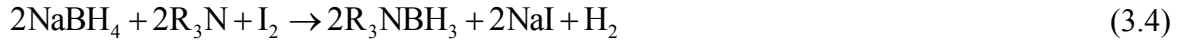


Eş. 3.2 ile verilen tepkimenin önemli bir sorunu SBH'ün su ile doğrudan dehidrojenasyonunun önüne geçilebilmesidir. Ancak uygun sıcaklıkta ve kontrollü su kullanımı ile Eş. 3.2'deki tepkimenin gerçekleşmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Matsumura ve Tokura, (1968) susuz koşullarda SO₂ sıvısında NaBH₄ ile aminin tepkimeye girmesiyle amin boranı sentezlemişlerdir [60].

İki farklı patent çalışmasında Konrad ve Friedrich'in ve daha sonra Camacho ve diğerlerinin çalıştığı alkil amin boranı, bor triflorür-eter ve amin ile sentezlemişlerdir (Eş. 3.3) [61, 62]. THF çözücüsü ortamında 0 °C'de gerçekleştirilen tepkimenin tek dezavantajı, fluoroborat yan ürünü ile bor kaybına sebep olmasıdır.

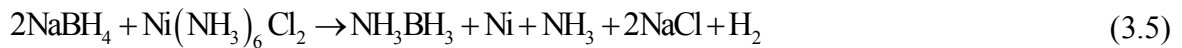


Nainan ve Ryschkewitsch, (1969) SBH ile aminli grupların iyodin içeren bir ortamda tepkimeye sokulmasıyla alkil amin boran sentezlemişlerdir (Eş. 3.4). Bu tepkime çok amonyak boran, dimetilamin boran 2-pikolin boran, 4- pikolin boran gibi çeşitli amin-boran komplekslerini %62-97 verim ile üretmişlerdir [63].

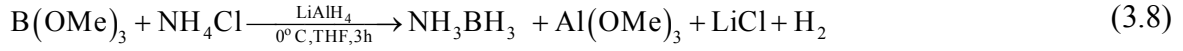
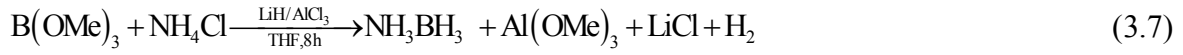


Kikugawa 1998 yılında yaptığı bir patent çalışmasında sodyum borohidrür ile aminlerin bir organik çözücü veya sulu organik çözücü ve bir katyon değişim reçinesi varlığında tepkimeye sokulmasıyla amin boran üretimi çalışmışlardır. Amberlist 15, Amberlist 15WET, Amberlyst A-21, Marathon C gibi Dowex reçineleri kullanmışlardır. Çözücü olarak, genellikle, dimetoksietan, toluen, tetrahidrofuran, dioksan ile çalışmışlardır. Bu çözücülerden bazılarının sulu karışımlarının da kullanılabileceği söylenmiştir. Amberlisti önce 10-30 min arası çözücüde tutmuşlar daha sonra sentez aşamasına geçerek diğer reaktifleri ekledikten sonra tepkimenin 2-5 h arasında tamamlandığını söylemişlerdir. Sentez verimleri %70 ila %80 arasında gerçekleşmiştir. Çözücü olarak THF'in kullanıldığı durumlarda sentez veriminin daha yüksek olduğunu görmüşlerdir [64].

Shaoshuang ve arkadaşları yer değiştime yöntemini kullanarak 2:1 mol oranında $\text{NaBH}_4:\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ reaktifleri ile farklı çözücüler eşliğinde amonyak boran sentezlemişlerdir. Eş. 3.5'te gösterildiği gibi amin tuzu olarak hekzaaminnikel klorür tuzu kullanılarak THF ortamında 10h içerisinde %99 saflıkta amonyak boran sentezlemişlerdir [65].



Ramachandran ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Schlesinger'ın NaBH_4 sentez yöntemini uyarlayarak trialkilamin boran ve amonyum boranı sentezlemişlerdir. Schlesinger'ın prosedürü kısaca trimetil borat ($\text{B}(\text{OMe})_3$) ve sodyum hidrür (NaH) reaktiflerini kullanarak 270 °C'de NaBH_4 üretimine yöneliktir. Ramachandran ve arkadaşları ise ortama LiH-AlCl_3 ya da LiAlH_4 ilavesi ile oda sıcaklığı veya daha altında trialkilamin boran ve amonyak boranı sentezlemişlerdir. Eş. 3.6 tepkimesine göre üretim verimleri %70-%82 aralığında trialkilamin boran (%70 trietilamin boran, %73 N,N-diisopropiletillenamin boran, %72 4-dimetilamino piridin boran, %74 2,6-lutidin boran, %82 2,4,6-kollidin boran, %80 1,4-diazobisiklo [2.2.2] oktan diboran) sentezlemişlerdir. Eş. 3.7'ye göre amonyak boranı oda sıcaklığında 8 h LiH-AlCl_3 ortamında %68 verimle boranı sentezlemişlerdir. Eş. 3.8'e göre ise 0 °C'de LiAlH_4 ile 3 h içerisinde %90 üretim verimi ile amonyak boranı sentezlemişlerdir [66].



Mykishev ve arkadaşları, izopropilamin boranı ($i-C_3H_7NH_2BH_3$), sodyum borhidrürün izopropilamin hidroklorürle birlikte tetrahidrofuran çözücüsü içindeki tepkimesi ile sentezlemişlerdir ve ardından dietil eter ile ekstraksiyon yoluyla saflaştırmışlardır. Sentez koşullarını belirleyerek optimize etmişlerdir. Sodyum borhidrür/izopropilamin hidroklorür mol oranları (1,3 ile 2,4), karıştırma süresi (5-7 h) ve çözücü olarak THF'in kullanıldığı sentez tepkimelerinde verim %44-94 arasında değişmiştir. Dietil eter veya benzenin çözücü olarak kullanıldığı sentez tepkimelerinde yeterli verim (%9) alamamışlardır. Ürünlerin karakteristik analizini IR spektroskopisi ve diferansiyel termal analiz cihazlarıyla yapmışlardır [67].

Schechter ve arkadaşları, dimetilamin içerisinde konsantre sodyum borhidrür çözeltisinin elektrolizi ile dimetilamin boranı (DMAB) sentezlemişlerdir. Çalışma koşulları $7^\circ C$ 'de (dimetil aminin kaynama noktası), Pt anot, Hg katot kullanılarak doğru akım ile elektrolizi gerçekleştirmişlerdir. $0,12 \text{ amper/cm}^2$ anot akım yoğunluğunda çalışmışlardır. Anot kısmında hidrojen salınımı gerçekleşmiş ve işlemin sonunda anodik ürün, elektrolitin hücreden çıkarılması ve fazla çözücünün buharlaştırılmasıyla geri kazanmışlardır. Elde ettikleri ürünü, petrol eteri veya dietil eterle ekstrakte edilmiş ve yeniden kristallendirilerek saf bir şekilde DMAB'nı elde etmişlerdir [68].

Bir patent çalışmasında Ramachandran ve Kulkarni, SBH, alkil/aril amin ve sodyum bikarbonat reaktiflerini kullanarak %7,2'lik su içeren THF çözeltisinde alkil/aril amin boranı %90 ve üzeri bir verimle oda sıcaklığında sentezleyebilmişlerdir (Eş. 3.9) [5].



Ramachandran ve arkadaşları, etilendiamin bisboranın sentezi ve dehidrojenasyonu için iki farklı yöntem kullanılarak sentez işlemini yürütmüşlerdir. İlk yöntem iki aşamadan oluşup ilk aşamasında sodyum borhidrürün, bor triflorür eterat ile tepkimesinden diboran elde etmişlerdir. İkinci aşamada ise diboran ile etilendiaminin dimetil sülfür çözücüsü içerisindeki tepkimeyle etilendiamin bisboran sentezlemişlerdir. 5 h içerisinde %90 verimde etilendiamin bisboran sentezlemişlerdir. İkinci yöntemde ise etilendiamin bisboranın amonyak borandan sentezini çalışmışlardır. 2 M amonyak boranın THF çözücü içerisinde 5 h 50 °C, 0,5 h geri soğutuculu olmak üzere %76 verimle etilendiamin bisboran sentezlemişlerdir [69].

Guo ve arkadaşlarının yaptığı bir patent çalışmasında etilendiamin bisboran, dimetilamin boran, tert-butilamin boran ve trimetilamin boranın farklı koşullarda sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentez işlemi için üç reaktörlü bir sistem oluşturmuşlardır. Birinci reaktörde, sodyum borhidrürden ya da lityum borhidrürden diboran gazının üretimi için veya doğrudan seyreltik boran gazı kullanmışlardır. Reaktörde sodyum borhidrürden diboran eldesi için oda sıcaklığında sülfürik asitle, buz banyosunda bor triklorürle veya tuzlu buz banyosunda fosforoz asitle muamele edilerek diboran gazı üretilmiş ve bu gazı azot veya argon inert gazları ile ana reaktöre aktarmışlardır. İlgili amin kaynağı ise gaz halinde veya sıvı formda inert gaz ile ana reaktöre taşıyanarak diboran gazı ile tepkimesi sonucu amin boranlar sentezlenmiştir [70].

3.2. Amin Boranların Dehidrojenasyonu

Amin boranların dehidrojenasyonu bor hüdrürlerden hidrojen üretimine alternatif olarak 2005’li yıllardan beri literatürde yer almaya başlamıştır. Amin boranların termoliz, katalitik veya katalitik olmayan solvoliz (hidroliz, alkoliz) ile dehidrojenasyonundan hidrojen elde edilebilmektedir. Literatürde en yaygın çalışma amonyak boranın dehidrojenasyonu üzerine olup genellikle katalitik hidroliz ile hidrojen üretilmektedir. Katalizör hazırlamada genellikle "in-situ" yöntem yani tepkimeyle (hidroliz) aynı anda katalizörün hazırlanması kullanılır. Bu sayede nanopartikül boyutlarında katalizörler hazırlanabilmektedir. Bunun bir dezavantajı katalizör tepkime sonrası çözeltiden uzaklaştırılırken katalizör kaybına sebep olabilmesidir. 2000’li yıllarda başlayan çalışmalarda AB, MeAB, DMAB, TBAB, EDABB gibi amin boranların dehidrojenasyonuna yönelik çalışmalar hala yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Bowden ve arkadaşları, metilamin boranın termal bozunmasını incelemişlerdir. Termal bozunmanın eriyik fazında ($\Delta H_{\text{füzyon}} = 8,5 \text{ kJ/mol}$) gerçekleştiğini ve iyonik borhidrür oluşumu ile başladığını tespit etmişlerdir. Hidrojenin, 100°C ve 190°C olmak üzere iki sıcaklık basamağında önemli ölçüde açığa çıktığını görmüşlerdir. İlk aşamada gözlemlenen bozunma tepkimesi ($\Delta H = -25 \text{ kJ/mol}$, $E_a = 115 \text{ kJ/mol}$) sıcaklık ve zamana güçlü bir şekilde bağlı olarak cis- ve trans-N-trimetilsiklotriborazan oluştuğu ve daha sonra uçucu olmayan bir katıyı vermek üzere çapraz bağlandığını gözlemlemişlerdir. Bu çapraz bağlamadan önce, sistem yüksek bir uçuculuk derecesi göstermiştir, bu da TG deneylerinde %80'den fazla kütle kaybı ile sonuçlanmıştır [71].

Feng ve arkadaşları, grafen destek üzerinde iyi dağılmış manyetik olarak geri dönüştürülebilir CoNi nanopartiküllerini (NP), MeAB ve AB'nin katalitik hidrolizinde kullanmışlardır. $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ /grafen katalizörleriyle elde ettikleri verilerden aktivasyon enerjisini (E_a) amonyak boran için $13,49 \text{ kJ/mol}$ olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, sentezlenen katalizörlerin pratik olarak yeniden kullanılmasını daha uygun hale getirmek için katalizörlerin manyetik özellik göstermesini önemli bir avantaj olarak önermişlerdir. MeAB katalitik hidrolizi için aktivasyon enerjisini $26,78 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplamışlardır [72].

Shen ve arkadaşları, grafen üzerinde desteklenen iyi dağılmış Rh NP'lerini, indirgeyici ajan olarak metilamin boran (MeAB) kullanılarak tek adımlı bir prosedürle sentezlemişlerdir. AB ve MeAB'nin katalitik hidrolizinde aktivasyon enerjileri sırasıyla $19,7 \text{ kJ/mol}$ ve $16,4 \text{ kJ/mol}$ ve katalizörün maksimum kullanılabilirlik frekans yüksek devir sayısı frekansı (TOF) değerlerini 325 min^{-1} ve 146 min^{-1} olarak hesaplamışlardır [73].

Yang ve arkadaşları, iki farklı trimetalik (Ag@CoFe ve Ag@NiFe) NP'lerinin sentezi ve karakterizasyonunu yaparak bunların AB ve MeAB hidrolizini ve katalitik aktivitelerini çalışmışlardır. AB'nin hidrolizinde kullanılan Ag@CoFe /grafen NP'leri TOF değerini $82,9 \text{ (mol H}_2 \text{ min}^{-1}(\text{mol Ag})^{-1})$ ve aktivasyon enerjisi değeri $32,79 \text{ kJ/mol}$ olarak rapor etmişlerdir [74].

Cao ve arkadaşları, grafen üzerinde desteklenen Ru@Ni NP, rutenyum(III)klorür, nikel(II)klorür ve grafen oksit (GO) sulu çözeltisini AB indirgeyici olarak kullanarak sentezlenmişlerdir. Sentezlenen NP'ler, monometalik, bimetalik alaşım (RuNi /grafen) ve

grafen içermeyen (Ru@Ni) katalizörlerinin AB ve MeAB'nın katalitik hidrolizinde kullanmışlardır. Ru@Ni/grafen katalizörlerinin TOF değerleri AB için $340 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1} (\text{mol Ru})^{-1}$ ve MeAB için $231 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1} (\text{mol Ru})^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Aynı şekilde aktivasyon enerjilerini sırasıyla 36,59 ve 37,01 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ayrıca, hazırlanan NP'ler, AB ve MeAB hidrolizi için katalizörlerin iyi bir stabilite ve manyetik olarak geri dönüştürülebilirlik gösterdiğini vurgulamışlardır [75].

Du ve arkadaşları, destek maddesi olarak kullandıkları grafen üzerine iyi dağıtılmış Ag@Co NP'leri ile kaplama işlemini hidrazin ve etilen glikol varlığında gümüş nitrat, kobalt(II)asetat ve grafen oksit (GO) indirgenmesi yöntemiyle katalizörlerini hazırlamışlardır. Farklı mol oranında kullandıkları $\text{Ag}_x\text{@Co}_{1-x}$ ($x=0, 0,32, 0,5, 0,6, 0,68, 1$) katalizörlerinin arasında $\text{Ag}_{0,5}\text{@Co}_{0,5}$ /grafen NP'leri, en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. AB katalitik hidrolizi için TOF değeri $10,5 \text{ mol H}_2 \text{ min}^{-1} (\text{mol katalizör})^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 39,33 kJ/mol bulmuşlardır. Kinetik çalışmalar, AB ve MeAB'nın katalitik hidrolizinin, katalizör konsantrasyonlarına göre birinci mertebeden olduğunu göstermişlerdir [76].

Yang ve arkadaşları, poli(metil akrilat) ve metilamin boran (PMA/MeAB) kompozitinin bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanmışlardır. Kompozitin termal ayrıştırma işlemi, sıcaklık programlı desorpsiyon/kütle spektrometresi (TPD/MS), termogravimetri (TG) ölçümleri ve su giderme yöntemi ile incelenmiştir. PMA/MeAB100 (100 mg MeAB ile 100 mg PMA), $90,5^\circ\text{C}$ sıcaklıkta H_2 salmaya başladığını ve ortalama dehidrojenasyon sıcaklığının $120,7^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştiğini ve MeAB'nın hidrojen salınım sıcaklığından yaklaşık 20°C daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. PMA/MeAB100'ün dehidrojenasyon aşamasından gelen uçucu yan ürünlerin de bulunmadığını gözlemlemişlerdir. Mevcut sonuç MeAB'ın hidrojen salınım özelliğinin PMA/MeAB kompozit kullanılarak güçlendirildiğini vurgulamışlardır [77].

Zahmakiran ve Özkar, dimetilamin boranın (DMAB) dehidrojenasyonu için heterojen katalizörü geliştirmişlerdir. Ortalama parçacık boyutu $1,9 \pm 0,6 \text{ nm}$ Rh(0) nanokümelerinin ortalama TOF değerini 60 h^{-1} bulmuşlardır. Dimetilamin-boranın dehidrojenasyonunda, oda sıcaklığında %100 halkalı ürün (Me_2NBH_2)₂ elde etmişlerdir. Dimetilamonyum heksanoat stabilize rodyum(0) nanokümelerinin karakterizasyonunda TEM, EDX, XRD, UV-vis, XPS, FTIR, ^1H , ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi ve elemental analiz

kullanmışlardır. Katalizörün homojen veya heterojen kataliz olup olmadığını belirlemek için civa(0), CS₂ zehirlenmesi ve nanofiltrasyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir [78].

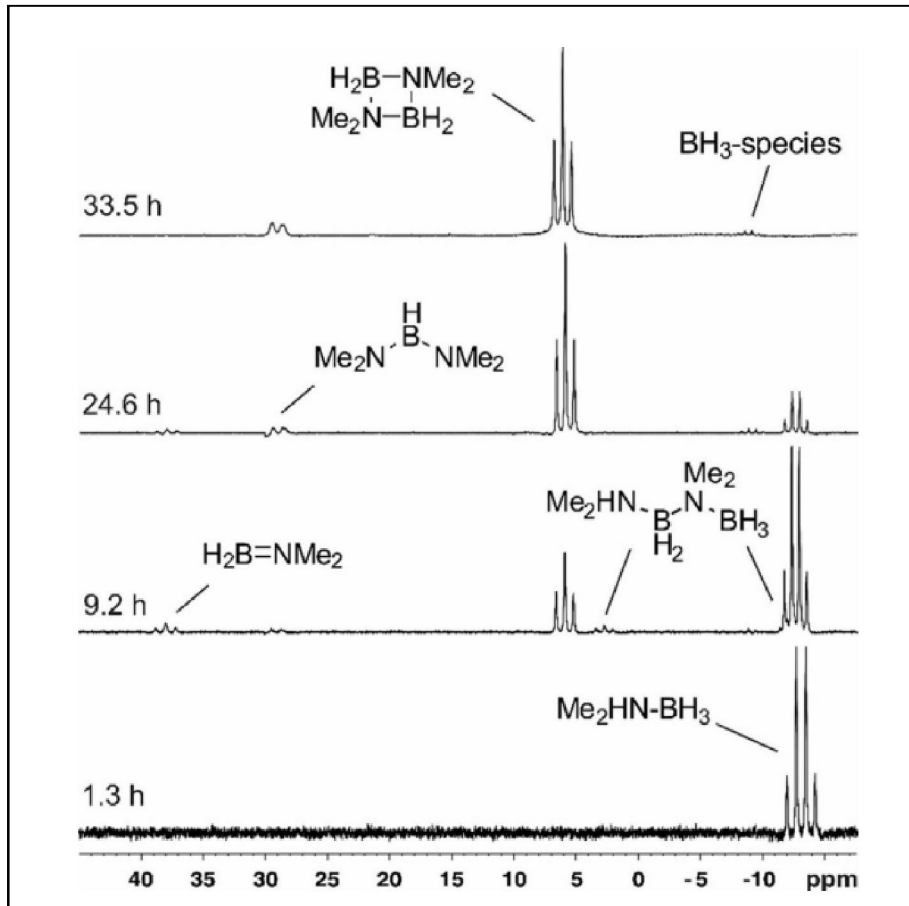
Sahler ve arkadaşları, çeşitli iyonik sıvıların etilen diamin bisboranın termal dehidrojenasyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 1-butil-2,3-dimetilimidazolium klorür ([BMMIM]Cl), 1-butil-2,3 dimetilimidazolyum asetat ([BMMIM][OAc]) gibi iyonik sıvıların EDABB ile birlikte dehidrojenasyonunu araştırmışlardır. İyonik sıvılarla birlikte kullanılan EDABB'nın 140 °C'de kütlece yaklaşık %6,5 oranında hidrojen salınımını tespit etmişlerdir. 120 °C'de EDABB'nın hidrojen eş değeri 2,14 mol iken EDABB + [BMMIM][OAc] bileşiği hidrojen eş değeri 3,67 mol olarak tespit etmişlerdir. Kullandıkları polar iyonik sıvıların polar olmayanlara göre hidrojen üretim verimlerinin daha iyi olduğunu gözlemişlerdir [79].

Tominaga ve arkadaşları, amonyak boran (AB) ve türevlerinin Pd/AC ve AuPd/AC katalizörleri eşliğinde metanolizini çalışmışlar ve dimetilamin boran (DMAB) ve trimetilamin boranın metanolizinde amin grupların hidrojen üretim hızlarındaki etkisi incelemişlerdir. DMAB'nın metanolizinin AB'nın metanolizine göre daha hızlı olduğunu, fakat TMAB'nın AB'na göre daha yavaş hidrojen salınımı gerçekleştirdiğini gözlemlemişler. Lewis bazlığının ve amin boranın sterik etkisinin gücünün H₂ üretim hızı üzerinde önemli bir etkisi olduğunu ifade etmişlerdir [80].

Fiegerle ve arkadaşları t-butilamin boranın 80-95 °C arasındaki termal bozunmasını çalışmışlardır. TBAB düşük sıcaklıktaki hidrolizinde olduğu gibi H₂ salınımı gerçekleştirdiği ama düşük miktarda da olsa B-N ayrışmasının oluştuğunu belirtmişlerdir. Termoliz ürünlerinin ¹³C NMR analiz sonuçlarına göre poliimidoboran polimerlerinin de (CBNH)_n oluştuğunu göstermişlerdir. Amin üzerindeki hidrokarbonlardan kaynaklanan ve hidrojen gazı akışının saflığına ve toplam yakıt kapasitesine zarar veren hidrokarbon salınımı ile sonuçlanabileceğini belirtmişlerdir. Bu arzu edilmese de, küçük miktarda amin boran oranının amonyak boran ile birleştirildiği karışık bir amin boran sistemi, yeterli miktarda (CBNH)_n oluşumunun sağlanabileceğini ifade etmişlerdir [81]. Benzer bir yaklaşımı Grant ve arkadaşları, metilamin boran/amonyak boran karışımının kullanılması durumunda AB miktarına bağlı olarak erime noktasında azalma olduğunu gözlemlemişlerdir. Uygun karbon içeren amin boran veya başka bir karbon türünün amonyak boran ile kombinasyonunun, termal ayrışma sırasında (CBNH)_n oluşumuna yol

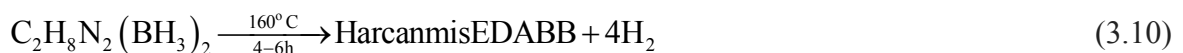
açması şeklinde yorumlamışlardır. Elde edilen maddenin orijinal yakıtı yeniden döndürmek için kimyasal işlem den geçirilmesi gerektiğini ve bu kimyasal işlem potansiyel olarak daha az enerji gerektireceğini belirtmişlerdir [82].

Maier ve arkadaşları, anyonik kobalt kompleksleri eşliğinde amonyak boran başta olmak üzere birçok amin boranın katalitik dehidrojenasyonunu çalışmışlar. ^{11}B NMR analizlerine göre (Şekil 3.1) DMAB'nın dehidrojenasyonu sonucu oluşan yan ürünler verilmiştir [83].



Şekil 3.1. DMAB'nın dehidrojenasyonu sonucu oluşan yan ürünlerin ^{11}B NMR analiz sonuçları [83]

Ramachandran ve arkadaşları, etilendiamin bisboranın sentezi ve dehidrojenasyonu üzerinde çalışmışlardır. Etilendiamin bisboranın dehidrojenasyonu dört farklı şekilde çalışmışlardır. Tepkimeler sırası ile Eş. 3.10'dan Eş. 3.13'e kadar verilmiştir [69].





160 °C’de etilendiamin bisboranın dehidrojenasyonu sonucu 5 h içerisinde 4 mol H₂, diglim çözücüsü eşliinde 120 °C yaklaşık 4 h içerisinde 4 mol H₂, kütlece %10’luk RuCl₃ katalizörü eşliğinde 120 °C’de 1,5 h içerisinde 4 mol H₂ ve son olarak 120 °C’de etilendiamin çözeltisi ile birlikte dehidrojenasyonu sonucu 3 h içerisinde 6 mol H₂ salınımı gerçekleştirmişlerdir. [69].

Engin ve Özay, etilendiamin bisboranın katalitik hidroliz ile hidrojen üretimini çalışmışlardır. Katalizörü olarak p(akrilik asit-ko-vinilimidazol) hidrojel ağ yapılarında oluşan 75-150 nm büyüklükleri Cu, Co ve Ni nanopartikülleri kullanmışlardır. Katalizör tipi, EDABB konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, sıcaklık ve çözücü ortamı gibi parametrelerin EDABB’nın katalitik hidroliz tepkimesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Katalizörün aktivite testlerinde, 5 döngünün sonunda aktivitede %15’lik bir kayıp olduğu belirlenmiştir. Hidroliz tepkimesinin aktivasyon enerjilerini, Cu, Co ve Ni hidrojel kompozit katalizörü için sırasıyla 39,42 kJ/mol, 44,77 kJ/mol ve 47,48 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [84].

Lidor ve arkadaşları, metalik nanopartiküllerin (NP) sentezinde indirgeyici bileşen olarak amin boranları kullanmışlardır. 20-100 nm aralığında büyüklüklere sahip Sn NP’leri, Sn asetilasetatı DMAB ile indirgeyerek sentezlenmişlerdir. Amin-boranın indirgeyici madde olarak kullanımı, Ni, Pd, Pt NP’ler gibi monometal sistemler ve Sn/Pd NP’ler gibi karışımlar için etkili bulmuşlardır. Ayrıca, mekanizmanın, esas olarak ¹¹B NMR ve kalorimetre ile araştırılması, daha önce bildirilen in situ H₂ salımından farklılık içerdiğini belirtmişlerdir. Amino-boran asetilasetonat kompleksi ile hidrit ara maddesi oluşturarak metalik nanopartikül üretim verimini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Yüzey aktif madde içermeyen sentez sonucunda temiz bir yüzeye sahip metalik NP’ler elde edebilmişlerdir [85].

Frueh ve arkadaşları, amonyak boranın termal ayrışmasını, 1500 °C'ye kadar ısıtma işlemlerinden sonra gaz ve kalıntı katı faz türlerini niteliksel olarak tanımlamak için çeşitli yöntemler kullanılarak incelemişlerdir. Yaklaşık 110 °C'de amonyak boran, ana gaz fazı ürünü olarak H_2 'ni ayrıştırmaya başladığını gözlemlemişlerdir. Polimerik $-[NH=BH]_n-$ türleri 130 °C'nin üzerinde olan iki aşamalı bir ayrıştırma işleminin genellikle kabul edildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıştırma yollarının bu kapsamlı çalışmasında, ilk iki ayrışma adımını doğrulayarak 1170 °C'de başlayan ve yarı kristalli altıgen fazlı bor nitrür oluşumuna yol açan üçüncü bir süreci tanımlamışlardır. Üçüncü adımın başlangıcını tanımlamak için termogravimetrik analiz (TGA) kullanmışlardır. Sıcaklık programlı desorpsiyon-kütle spektroskopisi (TPD-MS) ve vakum hattı yöntemleri, moleküler aminoboranı ($H_2N=NH_2$) diğer ana kirlilik olan borazin ile kayda değer miktarlarda salınabilen bir tür olarak gözlemlemişlerdir. Zayıflatılmış toplam yansıtma Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR), katı faz materyalinde bulunan ve ayrışmanın aşamalarında bulunan kimyasal durumları gözlemek için kullanmışlardır. Bor nitrür ürünü, tarama Auger mikroskopisi (SAM), toz X-ışını difraksiyonu (XRD) ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak kompozisyon, yapı ve morfoloji açısından incelenmiştir. Termogravimetrik Analiz-Kütle Spektroskopisi (TGA-MS) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), ilk iki kütle kaybı olayının başlangıç sıcaklığını tanımlamak için kullanmıştır. Amonyak boranın 110 °C'de yapısından bir mol hidrojeni salınımı ile birlikte aminoboran ($H_2N=NH_2$) gaz fazında veya poliaminoboran ($[-NH_2BH_2-]_n$) katı fazda açığa çıktığını gözlemlemişlerdir. Aminoboran ve poliaminoboranın aynı zamanda tersinir olarak tepkime verebileceğini de belirtmişlerdir. Sıcaklık 130 °C'ye çıktığında ise poliaminoboran yapısından 1 mol hidrojen daha açığa çıkarak poliiiminoboranın ($[-HN=NH-]_n$) katı fazda açığa çıktığını ama aynı zamanda amonyak boranın halkalı hali olan borazinin gaz fazında oluştuğunu gözlemlemişlerdir. 1170-1500 °C'leri arasında ise yapıdan son hidrojenin de çıktığı ve yarı kristal halde bornitrürün (hBN) katı fazda elde edildiğini göstermişlerdir [86].

Amin boranların katalitik hidrolizi çalışmalarında farklı amin boran ve farklı katalizörler ile yapılan dehidrejenasyonuna yönelik pek çok çalışmaya rastlanmaktadır. MeAB, DMAB ve EDABB'ın dehidrojenasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların bazı sonuçları Çizelge 3.3'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Amin boranlardan hidrojen üretiminde kullanılan yöntem, ve sonuçları

Amin Boran	H ₂ Üretimi	Katalizör	Belirlenen parametreler Ea [kJ/mol]; TOF [mol H ₂ / min. Mol katalizör]	Referans
AB MeAB	Katalitik Hidroliz	<u>AgCoFe</u> AgNiFe NPleri Destek maddesi: <u>grafen</u> , SiO ₂ , aktif C, γ -Al ₂ O ₃	AB; Ea = 32,79 TOF = 82,9 mol H ₂ / min. Ag	74
		Ru@Ni/grafen NPleri	AB; Ea = 36,59; TOF = 340 MeAB; Ea = 37,01; TOF = 231	75
		Ag@Co/grafen NP'eri	AB; Ea = 39,33; TOF = 10,5 MeAB; Ea = 57,04	76
		Ru@Co/grafen NPleri	AB; TOF = 344 MeAB; TOF = 226	87
MeAB	Termoliz	H ₂ 'nin açığa çıkmaya başladığı sıcaklıklar 100°C ve 190°C'dir.		71
MeAB/PMA (Poli (metil akrilat))	Termoliz	Termoliz için uygun. Amaç; Termoliz sıcaklığını düşürmek Tepkime 90,5°C'de başlıyor, ortalama 120,7°C. MeAB'nin termolizinden 20°C daha düşük (141,3°C)		77
DMAB	Solvoliz (Toluen)	Rh (0) nanokümleri	Ea = 34, TOF = 60 (başlangıç), ort. 40	88
DMAB	Solvoliz (Toluen)	Ru (0) NP'leri Destek maddesi oleyamin	Ea = 29 ± 2, TOF = 137	89
DMAB	Solvoliz (Toluen)	Monodispers Ni NP'leri	Ea = 42 ± 2, TOF = 21 (başlangıç)	90
DMAB	Solvoliz (Toluen)	Pd (0) NP'leri Destek maddesi MOF (metal organik yapı)	Ea = 173,5 ± 16, TOF = 60	91
DMAB	Solvoliz (Toluen)	Ru(0) NP'leri Destek maddesi ZIF-8 (zeolitik imidazolatlı yapı)	Ea = 42,5 ± 2, TOF = 59 (başlangıç)	92
EDABB	Hidroliz	Cu-Hidrojel Co-Hidrojel Ni-Hidrojel	Ea = 39,42; 44,77 ; 47,48	84

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Alkil amin boranlardan NBAB, TBAB, EDABB'ın sentezi ve dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. Kullanılan kimyevi malzemeler Çizelge 4.1'de listelenmiştir.

Çizelge 4.1. NBAB, TBAB, EDABB'ın sentezi ve dehidrojenasyonunda kullanılan kimyasallar

Ürün	Kullanılan kimyasallar
Amin Boranların Sentezi	
NBAB*	n-butilamin (Eastman, 109-73-9), sodyum borhidrür (Fluka, 71321, %99), amonyum sülfat (Riedel-de-Haen, 11225), tetrahidrofuran (THF) (Sigma- Aldrich, 87368-2,5L)
TBAB*	tert-bütilamin hidroklorür tuzu (Sigma, 10017-37-5), sodyum borhidrür (Fluka, 71321, %99) ve tetrahidrofuran (Sigma-Aldrich, 87368-2,5L)
EDABB*	etilendiamin dihidroklorür tuzu (Sigma-Aldrich, 195804), sodyum borhidrür (Fluka, 71321, %99) ve tetrahidrofuran (Sigma- Aldrich, 87368-2,5L); etilendiamin (Acros, 118420010), amonyum sülfat (Riedel-de-Haen, 11225)
*Sentez ürünlerinin saflığı katalitik hidroliz deneyleri ve XRD, ¹ H NMR analizleriyle belirlenmiştir.	
Amin Boranların Dehidrojenasyonu	
NBAB'ın termolizi	Sentezlenen n-bütilamin boran
TBAB'ın hidrolizi ve dehidrojenasyonu	tert-bütilamin boran (Aldrich, 7337-45-3)
EDABB'ın katalitik hidrolizi	etilendiamin bisboran (Sigma-Aldrich, 737488-1G)
EDABB'ın dehidrojenasyonu	etilendiamin bisboran (Sigma-Aldrich, 737488-1G), etilendiamin (Acros, 118420010)
Katalizör Hazırlama	
Ni-Zr-B-O	nikel (II) klorür heksahidrat (Aldrich, 223387), zirkonyum (IV) klorür (Merck-Schuchardt), sodyum borhidrür (Fluka, 71321, %99)
Pd-Ni-Zr-B-O	Hazırlanan Ni-Zr-B-O, paladyum (II) klorür (Merck, 53915510-335), H ₂ gazı

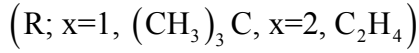
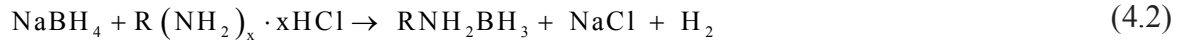
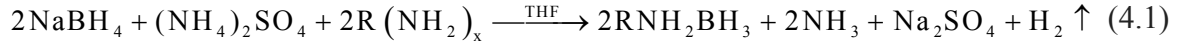
4.2. Ürünlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen amin boranların karakterizasyonunda FTIR, XRD, ^{11}B NMR analizleri yapılmıştır. FTIR analizleri Jasco FT-IR 480+ marka cihazda gerçekleştirilmiştir. XRD analizi PANalytical marka Empyrean modelinde bakır (Cu) tüpte 5-90 derece arasında 45 mA ve 40 kV şiddetinde yapılmıştır. ^{11}B NMR analizi AGILENT 600 MHz NMR cihazında dimetil sülfoksit-D6 (DMSO) veya kloroform-D6(CDCl_3) çözücü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EDABB'nın 90 °C'de katalitik dehidrojenasyonu sonucu açığa çıkan yan ürünün ^1H NMR analizi Bruker Ultrashield 300 MHz sıvı NMR spektrometresi 5mm QNP ^1H problu NMR cihazında dimetil sülfoksit-D6 çözücüsü eşliğinde gerçekleştirilmiştir.

Katalizörlerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi için, XRD, çok noktalı BET analizi, XPS ve SEM-EDX ile analizleri yapılmıştır. Çok noktalı BET analizleri Quantachrome/Autosorb-1 Marka BET cihazında yapılmıştır. Degas sıcaklığı ve süresi 200 °C, 2 h olarak belirlenmiştir. P/P₀ 0,05-0,35 aralığında olacak şekilde çok noktalı BET analizinden katalizörlerin tepkime öncesi ve sonrası yüzey alanları belirlenmiştir. X-ray Fotoelektron Spektrometresi, 25 W monokromatik Al K- α X-ışını kaynağı ve 200 μm spot boyutuna sahip Thermo Scientific/ K-Alpha Marka XPS Cihazı ile katalizör yüzeylerinin elektron bağlanma enerji seviyelerine bakılmıştır. Katalizörlerin yüzey morfolojisini belirleyebilmek amacıyla QUANTA 400F Field Emission SEM marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Çekimler 30 kV, 20 000, 50 000 ve 100 000 kat büyütmelemlerde yapılmıştır. SEM cihazına bağlı elektron dağılım spektroskopisi cihazı ile numunelerin yapısında bulunan elementlerin yüzde bileşimlerine bakılmıştır.

4.3. Amin Boranların Sentezi

Hidrojen depolama maddelerinden NBAB, TBAB ve EDABB'nın sentezi ve dehidrojenasyonunun amaçlandığı çalışma iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada yürütülen deneysel çalışmalarda amin boran sentezi için Eş. 4.1 veya Eş. 4.2'de verilen tepkimelere göre THF çözücüsü ortamında SBH ve amin/amin tuzlarının tepkimesiyle üretilmiştir.



Sentez çalışmalarında sıcaklık, tepkime süresi, SBH derişimi, pH gibi farklı parametrelerin üretim verimine etkisi incelenmiştir. NBAB, TBAB ve EDABB'ın sentezlerinde çalışılan tepkime koşulları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. İlgili amin boranların sentezinde çalışılan koşullar

	NBAB	TBAB	EDABB
amin ve/veya amin tuzu	n-bütilamin	Tert-bütilamin hidroklorür tuzu	Etilendiamin ve Etilendiamin dihidroklorür tuzu
Sıcaklık (°C)	20; 25 ;32,5; 40; 45	5; 25; 40	25
Tepkime süresi (h)	0,16;1;2,5;4;5	2,5;4	4;24
Çözücü	THF	THF	THF, DCM
THF içerisindeki SBH derişimi (M)	0,15; 0,2; 0,32; 1; 3	Sabit: 0,1	Sabit: 0,1
pH	Ortam pH'ı (5)	3; ortam pH'ı (5)	ortam pH'ı (5)
Reaktif mol oranı (nAmin tuzu/nSBH mol oranı)	Stokiyometrik oran	Stokiyometrik oran ve 1,2	Stokiyometrik oran

Sentez ortamı olarak manyetik karıştırıcı ve ısıtıcıda iki boyunlu 50 ml veya 250 ml iki ayrı şilifli pyrex cam balon reaktör sistemi ile geri soğutucu kullanılmıştır ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Geri soğutma suyu sıcaklık ayarı bulunan su banyosundan sağlanmıştır. Reaktöre önce SBH ardından THF ve son olarak amin ile amonyum sülfat veya sadece amin tuzu eklenerek tepkime başlatılmıştır. Sentez işleminde ana ürün olan amin boran 1 g üretebilecek şekilde reaktanlar stokiyometrik olarak ayarlanmıştır ve örnek hesaplaması Ek-1'de verilmiştir. SBH'ün molaritesi de THF miktarının değiştirilmesi ile ayarlanmıştır. Sentezleme işleminin ardından saflaştırma aşamasına geçilmiş ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

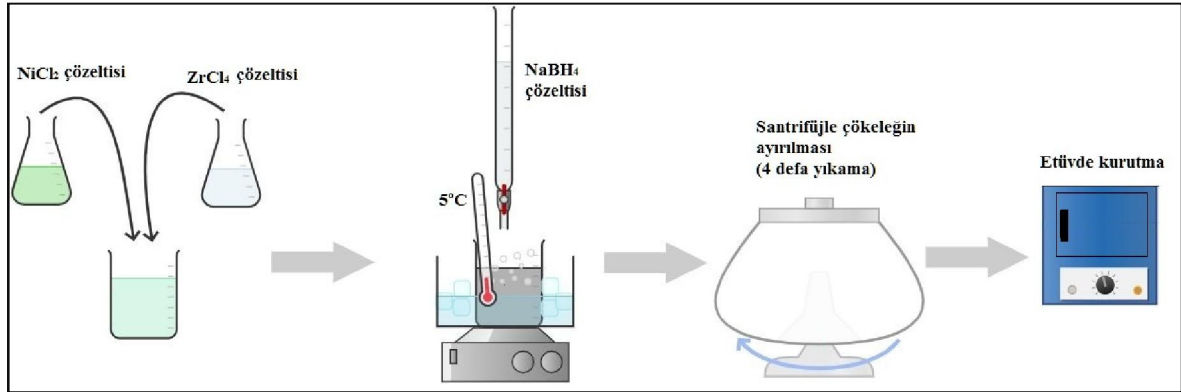
Tepkime sonrası reaktörde bulunan tepkimeye girmemiş reaktif ve yan ürünler vakum filtrasyonla ortamdan uzaklaştırılmıştır. Süzülen kısım vakum evaporasyon/distilasyon ile çözücü ortamından uzaklaştırılmıştır. NBAB için bu aşamada yoğunlaştırılmış THF ile birlikte vakum etüvde kurumaya bırakılmıştır. TBAB ve EDABB ise THF vakum evaporasyonla tamamen uzaklaştırıldıktan sonra ürün hekzandan geçirilerek vakum filtrasyon ile THF ve olası amin ve türevlerinden ayrılmıştır. Filtrede bulunan ürün vakum etüvde kurumaya bırakılmıştır. Ürünün saflığı katalitik hidroliz deneyleri ile test edilmiştir.

4.4. Dehidrojenasyon Deneyleri

4.4.1. Katalizörün hazırlanması

Ni-Zr-B-O katalizörünün hazırlanması

Kütlece %40 nikel ve %60 zirkonyum içerecek şekilde Ni-Zr-B-O katalizörleri $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve ZrCl_4 tuzlarının SBH ile çöktürülmesi ile hazırlanmıştır ve Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Ni-Zr-B-O katalizörünün hazırlanması

Şekil 4.3'te gösterildiği gibi öncelikle nikel ve zirkonyumun klorlu tuzlarının (1g Ni-Zr-B-O için, 1,6197 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,465 g ZrCl_4) sulu çözeltileri (0,059 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,065 M ZrCl_4) hazırlanmıştır. Ardından sodyum borhidrür (1,513 g, 0,2 M) ile birlikte 5 °C sıcaklıkta çöktürülmüştür (Kimyasal çöktürme yöntemi). Sol şeklindeki çözeltiden Ni, Zr ve B içeren (olası Ni_xB_y , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, Ni) katı faz santrifüj yardımıyla çöktürülmüştür.

Çökelek içerisindeki diğer tuzlar (NaCl ve tepkimeye girmemiş NiCl_2 , ZrCl_4) sıcak saf su ile dörder defa yıkanarak uzaklaştırılmış ve katalitik faz 105 °C kurutulmuştur.

Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün hazırlanması

Birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen Ni-Zr-B-O katalizör numunesine Pd aktif maddesi emdirme yöntemi ile katılmıştır. Kütlece %5 Pd içerecek şekilde paladyumun klorür çözeltisi ($3,01 \times 10^{-4}$ g Pd/ml stok çözeltisinden 1 g Pd-Ni-Zr-B-O için 166ml) hazırlanmış ve Ni-Zr-B-O katalizörü numunesi üzerine ilave edilerek 110 °C’de karıştırmalı kap içerisinde kuruluğa kadar karıştırılarak emdirilmiştir. Daha sonra agath havanda öğütülen katı partiküller 7 ton basınç altında pellet haline getirilerek bir pyrex cam reaktör içerisinde 450 °C sıcaklıkta önce He gazı geçirilerek stabilize edilmiş ardından 30 ml/min hızında %60 H_2 ve He gaz karışımı geçirilerek hidrojenle aktifleştirilmiştir.

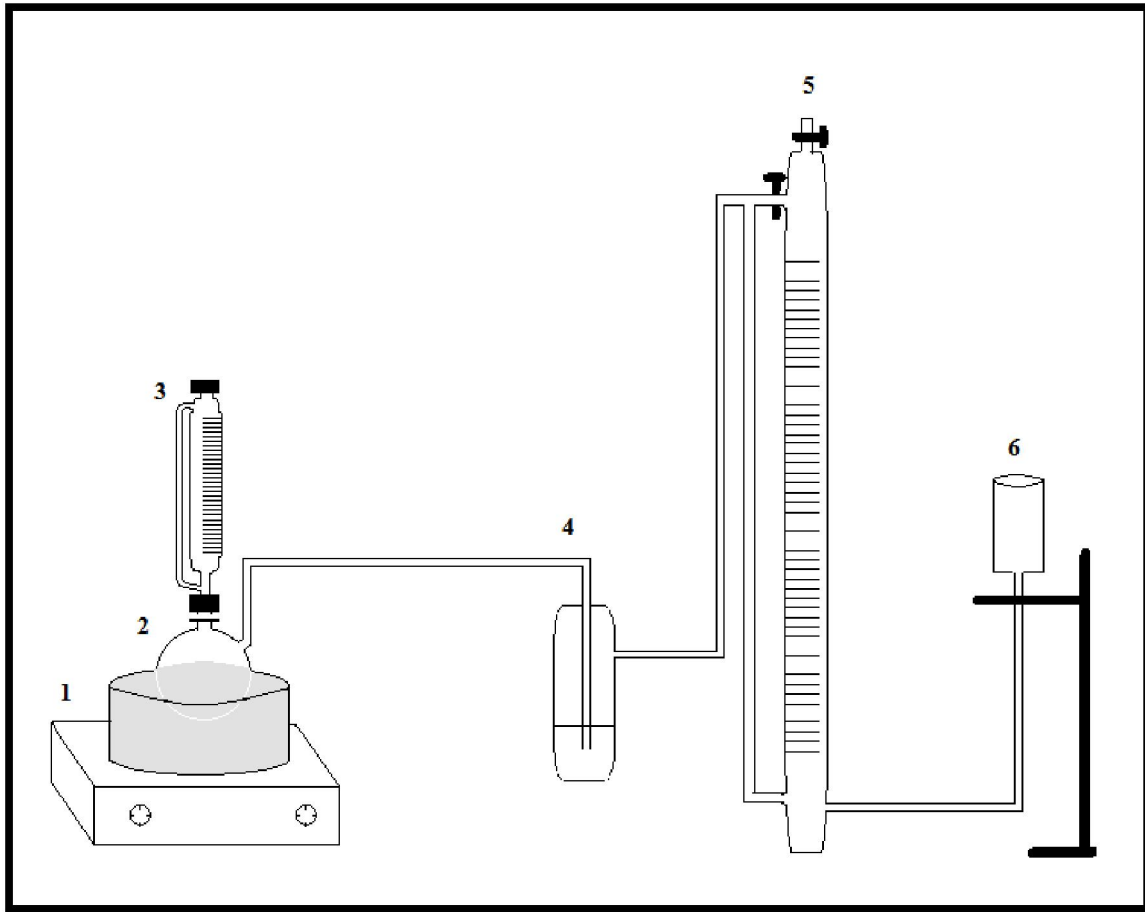
4.4.2. N-bütilamin boranın termolizi

Sentezlenen NBAB numunesinden alınan örneklerin 110 °C, 200 °C ve 500 °C sıcaklıklarda termolizi gerçekleştirilmiştir. Termoliz edilecek numune (0,2 g) yüksek sıcaklığa dayanıklı 30 cm uzunluğunda 6 mm iç çapında tüp şeklinde pyrex cam yatay tüp fırına alınmıştır. Tüp çıkışı hortumla gaz büret sistemine bağlanmıştır. 500 °C sıcaklıkta numunenin sıçrama yapmaması için termoliz 150 °C’den başlatılarak kademeli olarak sıcaklığı arttırılmıştır. Termoliz sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı zamana karşı gaz büret sisteminde ölçülmüştür. Termoliz sonucu tüpte kalan numune önce kazınarak büyük bir kısmı alınmış geriye kalan ürünü de THF ile çözdürülerek geri alınmıştır. Oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve termoliz sonucu oluşan ürünün FT-IR çekimleri yapılmıştır.

4.4.3. TBAB’ın ve EDABB’ın katalitik hidroliz deneyleri

Tert-bütilamin boran ve etilendiamin bisboranın %0,2’lik sulu çözeltilerinin Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri eşliğinde 25 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıklarda hidrolizi yapıldı. Ölçülü miktarlardaki çözelti 50 ml’lik iki boyunlu cam reaktör içerisine konulmuş ve manyetik karıştırıcılı plaka üzerindeki su banyosuna yerleştirilerek istenilen sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Reaktörün bir boyunu reaktif çözeltiyi besleme

amacıyla diğer boyunu ise çıkan gazların gaz büret sistemine yollanması amacıyla kullanılmıştır. Hidrolizin gerçekleştiği bölümde ısıtıcı karıştırıcı plaka, tepkime sıcaklığını sabit tutabilmek için su banyosu, 25 ml hacimli 2 boyunlu cam reaktör, 25 ml hacimli basınç dengeleyici sıvı besleme aparatı kullanıldı. Hidrojen gazının ölçüldüğü bölümde ise, çıkabilecek amonyak gazı ve türevlerini tutmak amacıyla içerisinde 0,1 N H_2SO_4 bulunan 50 ml hacimli yıkama şişesi, oluşan hidrojeni ölçmek amacıyla 250 ml hacimli gaz büret sistemi ve gaz büret sisteminin su seviyesini ayarlamak için 250 ml hacimli damlatma hunisi kullanıldı.

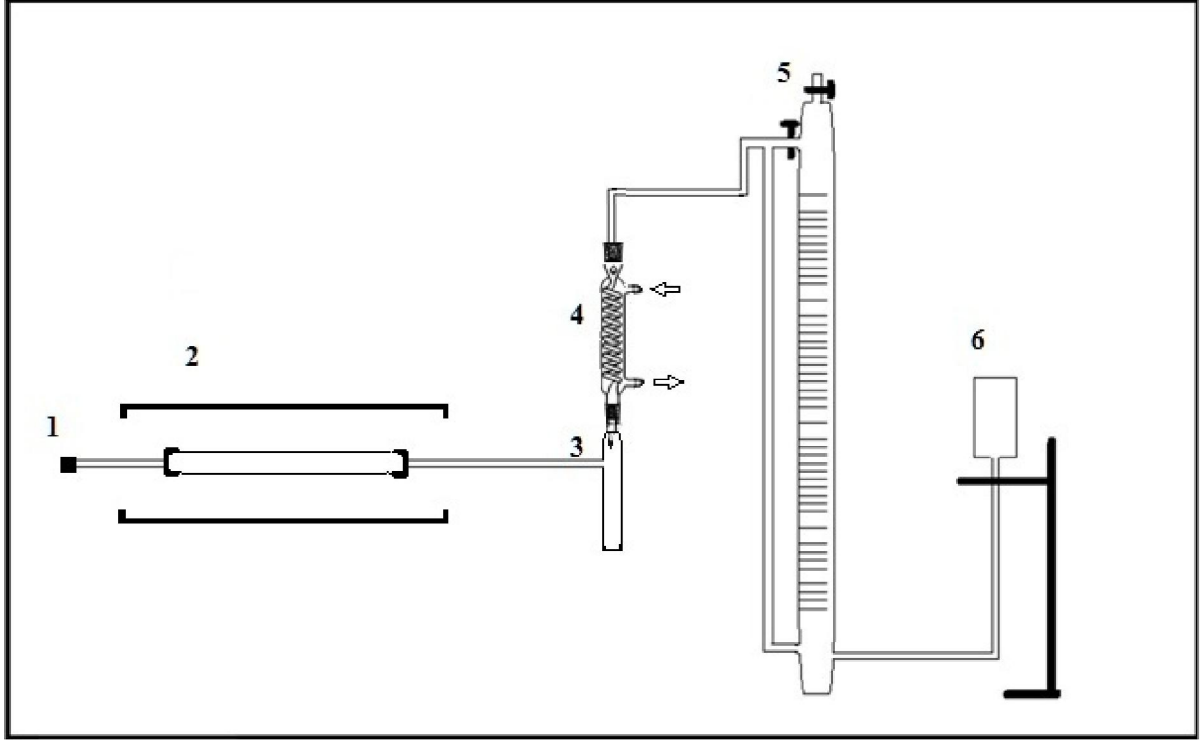


Şekil 4.4. Hidroliz sistemi deney düzeneği, ((1) ısıtıcı-manyetik karıştırıcı plaka, (2) reaktör, (3) TBAB-su çözeltisi, (4) yıkama şişesi, (5) gaz büret sistemi (6) damlatma hunisi)

4.4.4. Tert-bütülin boranın su buharı ile yeniden yapılandırma deneyleri

Kütlece %0,1 tert-bütülin boranın sulu çözeltisi 20 cm uzunluğunda 1/4'' genişliğindeki reaktörde < 2 mm çaplı cam dolgu malzemesi kullanılarak 80 °C, 100 °C, 120 °C, 150 °C,

200 °C ve 300 °C sıcaklıklarında katalitik olmayan dehidrojenasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'te gösterildiği üzere reaktör tüp fırını içerisine yerleştirilmiş ve çıkışına bir yoğunlaştırucu bağlanarak tepkimeye girmeyen reaktanlar tutulmuş ve üretilen hidrojen gaz karışımı gaz büret sistemine yollanmıştır. Yoğunsturucuda tutulan reaktanlar bir enjektör yardımıyla alınarak reaktöre geri beslenmiştir.



Şekil 4.5. Termohidroliz tepkime sistemi deney düzeneği, ((1) enjektör ile çözelti besleme alanı, (2) tüp fırın ve reaktör, (3) birikme kabı, (4) geri soğutucu, (5) gaz büret sistemi (6) damlatma hunisi

4.4.5. Etilendiamin bisboranın etilendiamin ile dehidrojenasyon deneyleri

Etilendiamin içerisinde kütlece %0,5'lik etilendiamin bisboran içeren çözeltiden 3 ml alınarak 120 °C katalizörsüz koşullarda dehidrojenasyonu yapılmıştır. Ayrıca 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C'de Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile dehidrojenasyon deneyleri yürütülmüştür. Şekil 4.4'te verilen deney sisteminde su banyosu yerine yağ banyosu kullanılarak deneyler yapılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Doktora tez çalışması tek bir çatı altında toplanan iki amaç içermektedir. Birincisi alkil amin boranın sentezidir. Farklı sıcaklık, tepkime süresi, sodyum borhidrür derişimi, pH gibi değişkenlerin n-bütilamin boran, tert-bütilamin boran ve etilendiamin bisboranın sentezine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın diğer bir bölümü olan bu bileşiklerin yapısında bulunan hidrojenin salınımı üzerinedir. Bunun için başta hidroliz olmak üzere termoliz, termohidroliz gibi dehidrojenasyonla amin boranlardan hidrojen üretimi çalışılmıştır. Katalitik yürütülen dehidrojenasyonlar için ayrıca katalizör hazırlanması ve karakterizasyonuna yer verilmiştir.

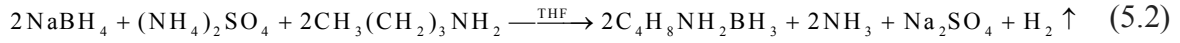
5.1. Amin Boranların Sentez Sonuçları

Amin boranlar bor ve azot grubundan oluşan lewis yapısına sahip bileşenlerdir. Sentezi ve saflaştırma işlemi yapısındaki iki grubun etkilerine göre kararlaştırılmaktadır. Boranların (BH_3) bilinen en basit yapısı diboran (B_2H_6)'dır. Çok önemli bir bileşik olmasına rağmen gaz fazında oması, alevlenebilmesi ve toksik özellik göstermesi gibi nedenlerden dolayı doğrudan kullanımı sınırlı kalmıştır. Amin boranlar katı veya sıvı halde olabilen kararlı ve diborana göre daha az toksiklik gösteren bileşenlerdir. Yapılarındaki hidrojeni uygun bir yöntemle kolaylıkla salabilen özelliğe sahiptirler. Bu nedenle boranlı amin bileşikleri lewis asitleri ile kolay bir şekilde hidrolize oldukları için hidrojen depolama malzemeleri arasında literatürde ayrı bir önem arz etmektedir. Bu yüzden çalışmaların çoğu bu bileşiklerin (borhidrürler, amin boranlar gibi) katalitik hidrolizi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada amin boranlardan, n-bütilamin boran, tert-butilamin boran ve etilendiamin bisboranın sentezi ve paralel olarak dehidrojenasyon çalışmaları yer almaktadır. Sentez çalışması sonucu üretim verimi Eş. 5.1'de göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ üretim verimi} = \frac{\text{üretilen ürün miktarı}}{\text{stokiyometrik ürün miktarı}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.1.1. N-bütülamın boranın sentez çalışması

NBAB sentezi için literatürde başta amonyak boran olmak üzere amin boranların sentezinde de yaygın olarak tercih edilen sodyum borhidrür ve amonyum sülfatın yer değiştirme tepkimesiyle (Eş. 5.2) sentez yöntemi uygulanmıştır.

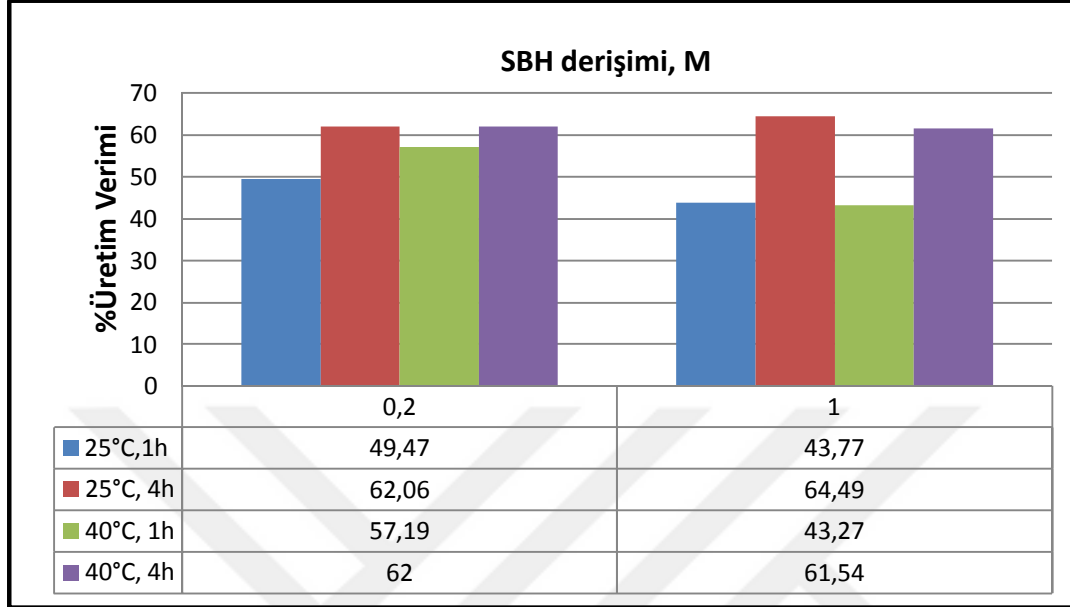


NBAB sentezinde bor kaynağı olarak SBH, amin kaynağı olarak da doğrudan n-bütıl amin kullanılması tercih edilmiştir. Çözücü olarak THF'in seçildiği tepkime ortamı aynı zamanda stokiyometrik oranda amonyum sülfat tuzu da reaktif olarak kullanılmıştır. Literatürde, amin boranlarının sentezinin genellikle oda sıcaklığında [75] yapıldığı ve tepkime süresinin maksimum 4 saat olduğu görülmüştür [5]. Bu çalışmada literatürden farklı olarak iki farklı sıcaklık (25 °C ve 40 °C), iki farklı tepkime süresi (1 h ve 4 h), iki farklı SBH derişiminde (0,2 M ve 1 M) deneysel planlama yapılarak parametrik deneyler yapılmış ve elde edilen ürünlerin üretim verimleri ve safsızlıkları belirlenmiştir. Ayrıca sıcaklık ve SBH derişiminin etkisini daha iyi görebilmek amacıyla tepkime süresini ana tepkime sürelerinin ortalamasını alıp üç farklı sıcaklık (20 °C, 32,5 °C ve 45 °C) ve üç farklı SBH derişiminde (0,15 M, 0,32 M ve 3 M) ara ve uç parametrelerinde de çalışılmıştır. Üretim verimi ve ürün saflıkları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. NBAB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı

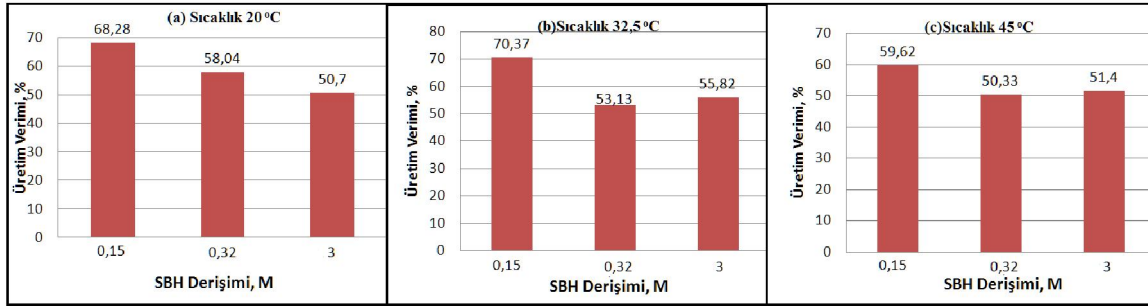
Sıra No	Sıcaklık, °C	SBH derişimi, M	Süre, h	Üretim verimi, %	Ürün Saflığı, %
1	25	0,2	1	49,47	91
2	25	0,2	4	62,06	92
3	40	0,2	1	57,19	90
4	40	0,2	4	62	87
5	25	1	1	43,77	92
6	25	1	4	64,49	93
7	40	1	1	43,27	85
8	40	1	4	61,54	95
9	20	0,15	2,5	68,28	96
10	20	0,32	2,5	58,04	95
11	20	3	2,5	50,7	84
12	32,5	0,15	2,5	70,37	97
13	32,5	0,32	2,5	53,13	95
14	32,5	3	2,5	55,82	91
15	45	0,15	2,5	59,62	92
16	45	0,32	2,5	50,33	92
17	45	3	2,5	51,4	86

Şekil 5.1’de 25 °C ve 40 °C sıcaklıklarda, 0,2 M ve 1 M SBH derişiminde, 1 h ve 4 h’lik reaksiyon sürelerinde NBAB’nın üretim veriminin değışimi verilmiştir.



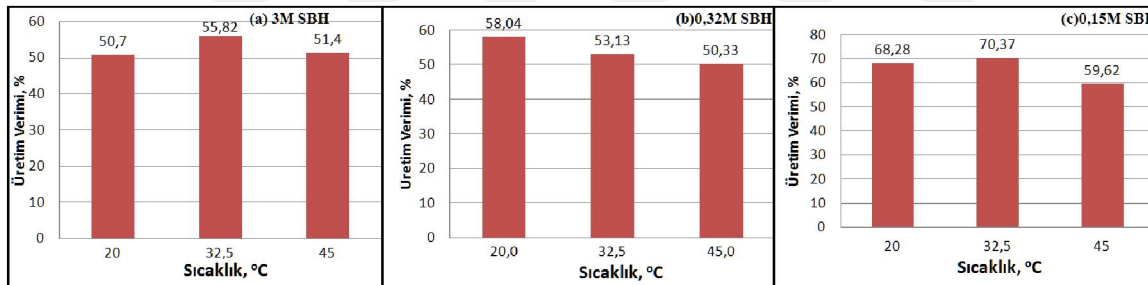
Şekil 5.1. Farklı sıcaklık (25 °C ve 40 °C), SBH derişimi (0,2 M ve 1 M) ve tepkime süresinin (1 h ve 4 h) NBAB üretim verimine etkisi

Şekil 5.1’de görüldüğü üzere 25 °C ve 40 °C’deki sıcaklıklarda tepkime süresi 1 h iken üretim veriminin SBH derişimin seyreltildikçe arttığı görülmektedir. SBH’ün tetrahidrofurandaki (THF) çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı beklenen bir durumdur. Ancak tepkime süreleri 4 saate çıkarılınca üretim verimlerinin yakın değerde olduğu gözlemlenmiştir. 40 °C, 0,2 M SBH’daki sonuçlar dışında tepkime süresinin 1 saatten 4 saate çıkarılmasının üretim verimi üzerinde belirgin bir artış sağladığı görülmüştür. Seçilen bu değerlerde sıcaklığın etkisi tam olarak görülememektedir. Ayrıca daha düşük SBH derişiminin de etkisine bakılması için ara ve uç parametre değerlerinde deneysel çalışma sonuçları incelenmiştir. 0,15 M, 0,32 M ve 3 M SBH derişimin 20 °C, 32,5 °C ve 45 °C sıcaklıklarda 2,5 h tepkime süresi uyun kılınarak ulaşılan üretim verimi sonuçları Şekil 5.2 ve Şekil 5.3’te verilmiştir.



Şekil 5.2. Çözücü miktarının üretim verimine etkisi

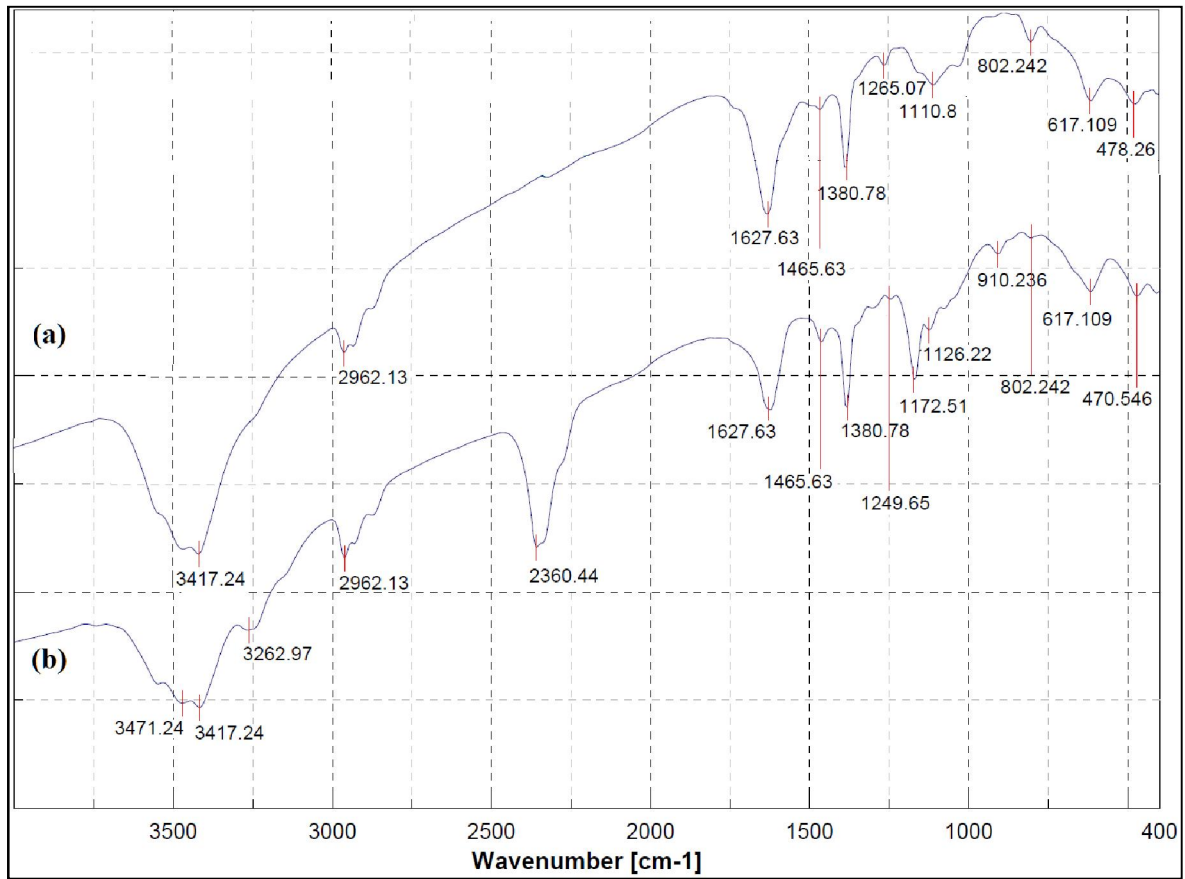
Şekil 5.2 (a)'da görüldüğü üzere sıcaklık 20 °C iken SBH derişiminin azalmasıyla NBAB'ın üretim verimi %50,7'den %68,28'e artmıştır. Bu artış Şekil 5.2 (a-c)'de görüldüğü gibi her üç sıcaklıkta da benzer bir değişim göstermiştir ve en iyi verim (%70,37) SBH derişiminin en düşük tutulduğu seviyede belirlenmiştir. SBH derişiminin 3 M ve 0,32 M seçilmesi durumunda üretim veriminin hemen hemen eşit kaldığı 0,15 M da ise önemli bir oranda arttığı görülmüştür. Sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla oluşturulan sıcaklığa karşı NBAB üretim verimleri Şekil 5.3 (a-c)'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Sıcaklığın üretim verimine etkisi

SBH derişimi yüksekken üretim verimi sıcaklığın artmasıyla önemli bir değişiklik göstermemiş olup yaklaşık %51 düzeyinde kalmıştır. SBH derişimi 0,32 M iken sıcaklığın artmasıyla üretim veriminin %58'den yaklaşık %50'ye düşmüştür. SBH derişimi 0,15 M iken üretim verimi 20 °C ile 32,5 °C'de sabit kaldığı (~%70) 45 °C'de ise önemli bir düşüş görülmüştür. Sonuç olarak sıcaklığın 20 °C ile 32,5 °C'deki etkisinin incelendiği çalışmada literatürde verilen oda sıcaklığı koşuluna uygun olduğu gözlemlenmiştir [5, 72, 75]. Diğer taraftan bu tür sentezlerde çözücü miktarının yüksek tutulmasının verimi olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Ayrıca SBH derişimi 0,2 M altında iken tepkime süresinin 4 h altına çekilebileceği tespit edilmiştir.

Sentezlenen NBAB bileşiklerinin kimyasal yapılarını belirleyebilmek amacıyla önce FTIR analizleri ile fonksiyonel gruplarına bakılmıştır. n-bütilamin ve sentezlenen n-bütilamin boranın Şekil 5.4 ve Çizelge 5.2’de FTIR sonuçları verilmiştir. Oluşan dalga sayılarına hem kendi içlerinde hem de literatür ile karşılaştırılarak sentez ürünündeki B-N ve B-H bağları belirlenmiştir. Farklı sıcaklık, tepkime süresi ve SBH derişiminde sentezlenen NBAB’ların tümünün FTIR sonuçları birleştirilmiş şekilde Ek-2’de verilmiştir.

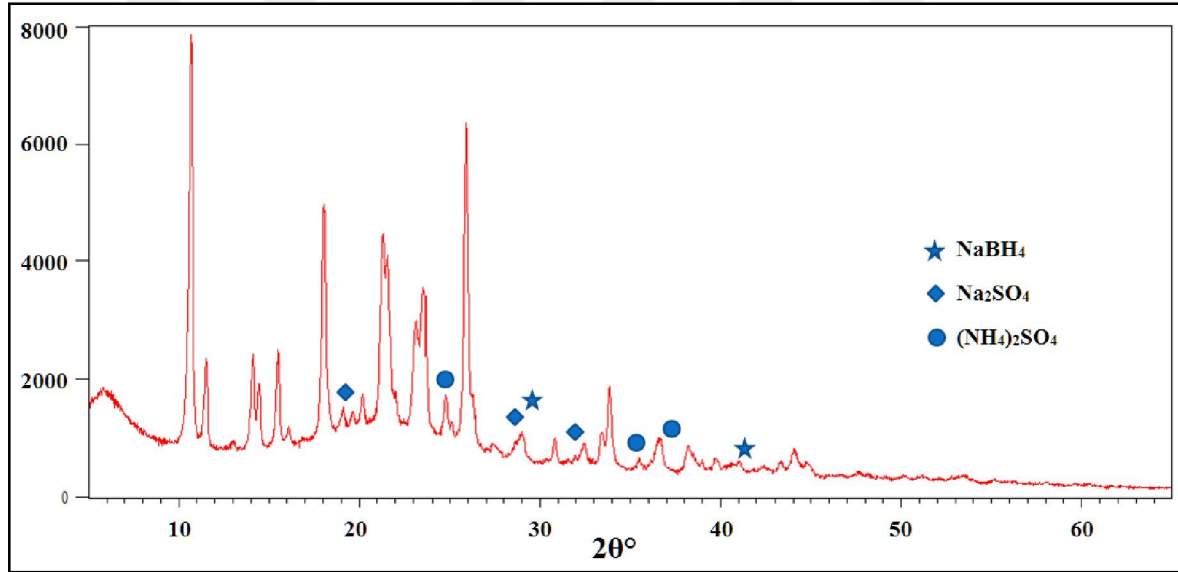


Şekil 5.4. (a) n-bütilamin ve (b) sentezlenen n-bütilamin boranın FTIR sonuçları

Çizelge 5.2’de de belirtildiği gibi $3471,24 \text{ cm}^{-1}$ ile $3417,24 \text{ cm}^{-1}$ N-H gerilmesi, $2962,14 \text{ cm}^{-1}$ CH₃ bükülmesi, $1627,63 \text{ cm}^{-1}$ N-H bükülmesi, $1465,63 \text{ cm}^{-1}$ ve $1380,78 \text{ cm}^{-1}$ CH₂ bükülmesi, $1110,8 \text{ cm}^{-1}$ C-N gerilmesi, $802,242 \text{ cm}^{-1}$ N-H sallanması görülmüştür [93-96]. Temel olarak bu piklerin ticari aminle uyduğu, sentez ürününde boran kompleksinin olup olmadığını ispatlayıcı B-H ($2360,44 \text{ cm}^{-1}$) ve B-N ($1172,22 \text{ cm}^{-1}$) karakteristik bağlarının gözlemlenmiş olması NBAB sentezinin gerçekleştiğini teyit etmiştir. Daha destekleyici sonuç almak için örneklerin XRD analiz sonuçları da alınmış ve Şekil 5.5’te gösterilmiştir.

Çizelge 5.2. n-bütilamin ve n-bütilamin boran FTIR sonuçları,

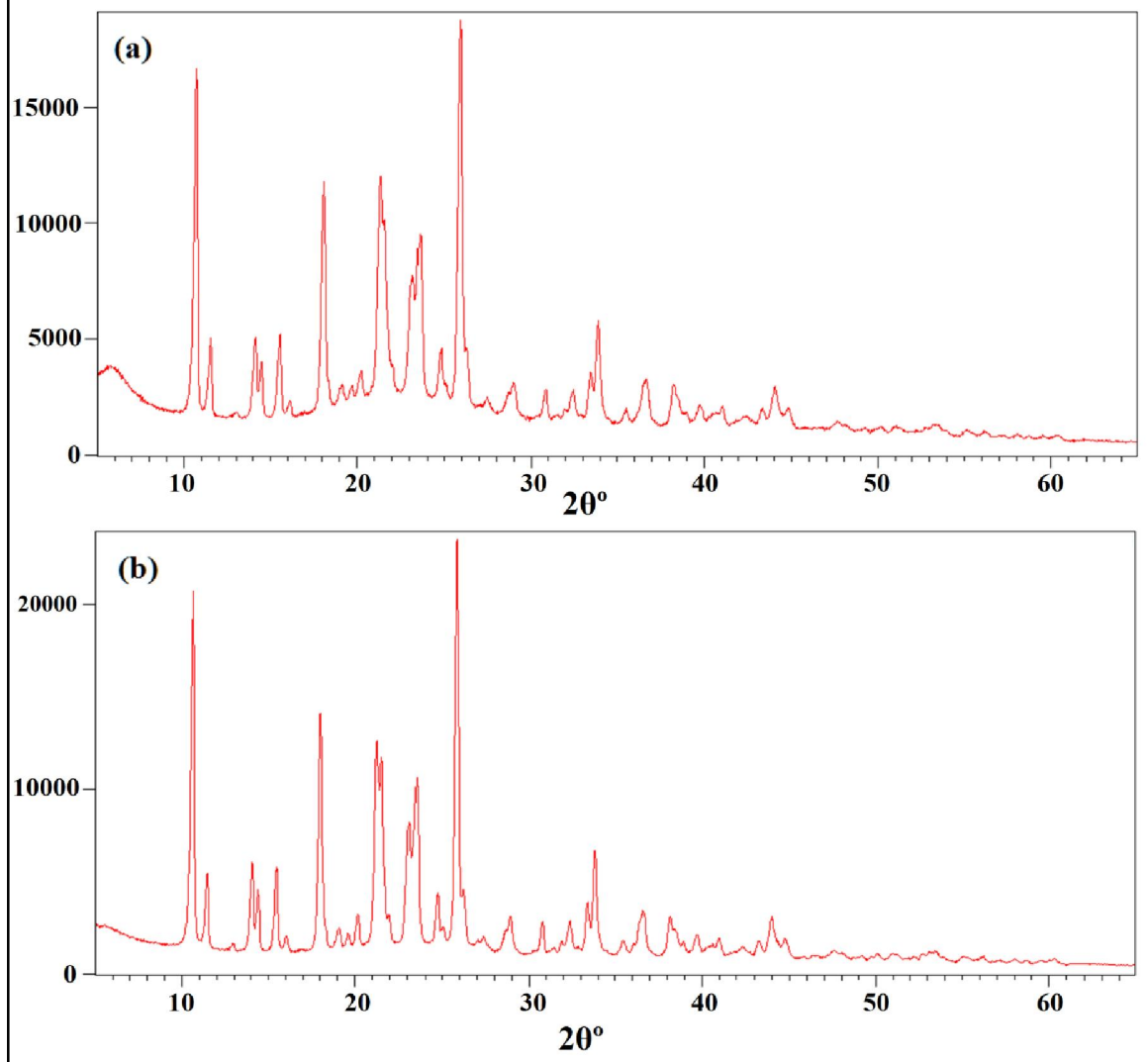
Dalga Sayıları, cm^{-1}		Titreşim Türü (Literatür)
n-bütilamin	n-bütilamin boran (sentezlenen)	
3417,24	3417,24	N-H gerilmesi (zayıf)
	3262,91	N-H gerilmesi (zayıf)
2962,13	2962,13	CH_3 gerilmesi
	2360,44	B-H gerilmesi
1627,63	1627,63	N-H bükülmesi (orta)
1465,63	1465,63	CH_2 bükülmesi, titreşimi
1380,78	1380,78	CH_2 bükülmesi, titreşimi
	1172,22	B-N bükülmesi
1110,8	1126,22	C-N gerilmesi
802,242	802,242	N-H sallanması



Şekil 5.5. 25 °C, 0,2 M SBH/THF, 4 h sentez koşullarında üretilen NBAB'nın XRD sonucu

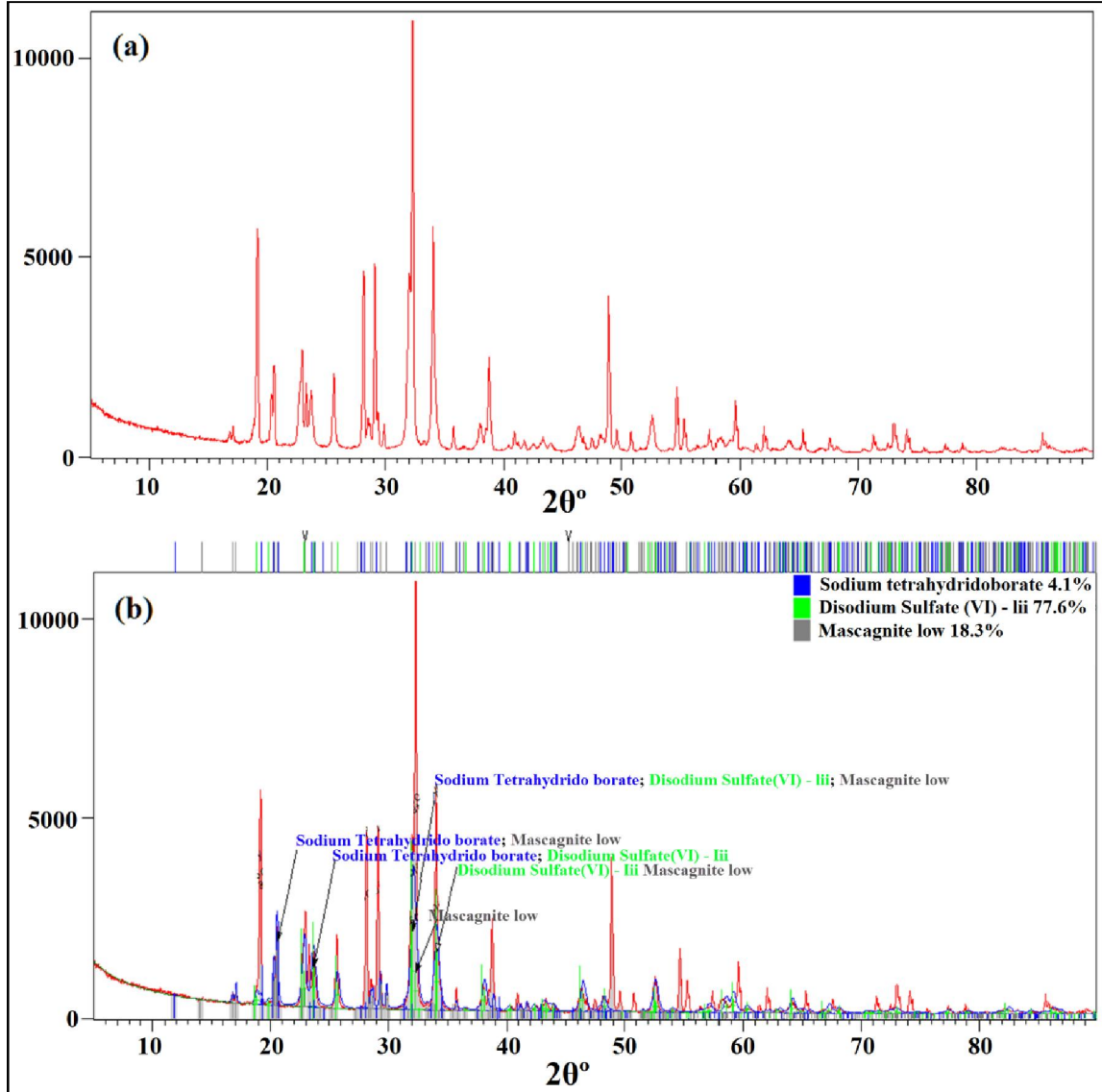
Kütüphaneden ve literatürden NBAB'a ait XRD spektrumuna ulaşamamıştır. Bu sebeple TBAB ile karşılaştırma yapılmıştır. 15-35 (2θ) değerleri arasında çıkan piklerin literatürde yer alan tert-bütilamin boran (TBAB) [70] ile benzer olduğu görülmüştür. Sentez ürünü tepkimeye girmeyen reaktifler ve yan ürün düşük şiddette de olsa safsızlık olarak gözükmiştir. 29,3° ve 41,36° açılarında SBH'a, 28,42°, 31,43°, 38,81°, 49,22° ve 54,97° açılarında sodyum sülfat ve son olarak 25°, 35°, 37° açılarında amonyum sülfat görülmüştür. Tepkimeye girmemiş SBH ve $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ve tepkime yan ürününden Na_2SO_4 'ün görülme sebebi tepkime sonrası, filtrasyon dışında başka bir saflaştırma tekniğinin uygulanmamış olmasına bağlanmıştır. Filtrason esnasında çok düşük partiküler

formda oluşan bu ürünler sıvı faza geçmiştir. Bunun için ikinci bir işlem olarak dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi yapılmıştır. Genellikle literatürde dietil eter ile yeniden kristallendirme yapılmıştır [5, 67, 70]. Şekil 5.6'da dietil eter ile yeniden kristallendirilmiş örneğin tipik XRD spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.6. Sentezlenen NBAB (a) doğrudan vakum etüvde kurutulmuş, (b) dietil eterde yeniden kristallendirilmiş örneklerin XRD spektrumları

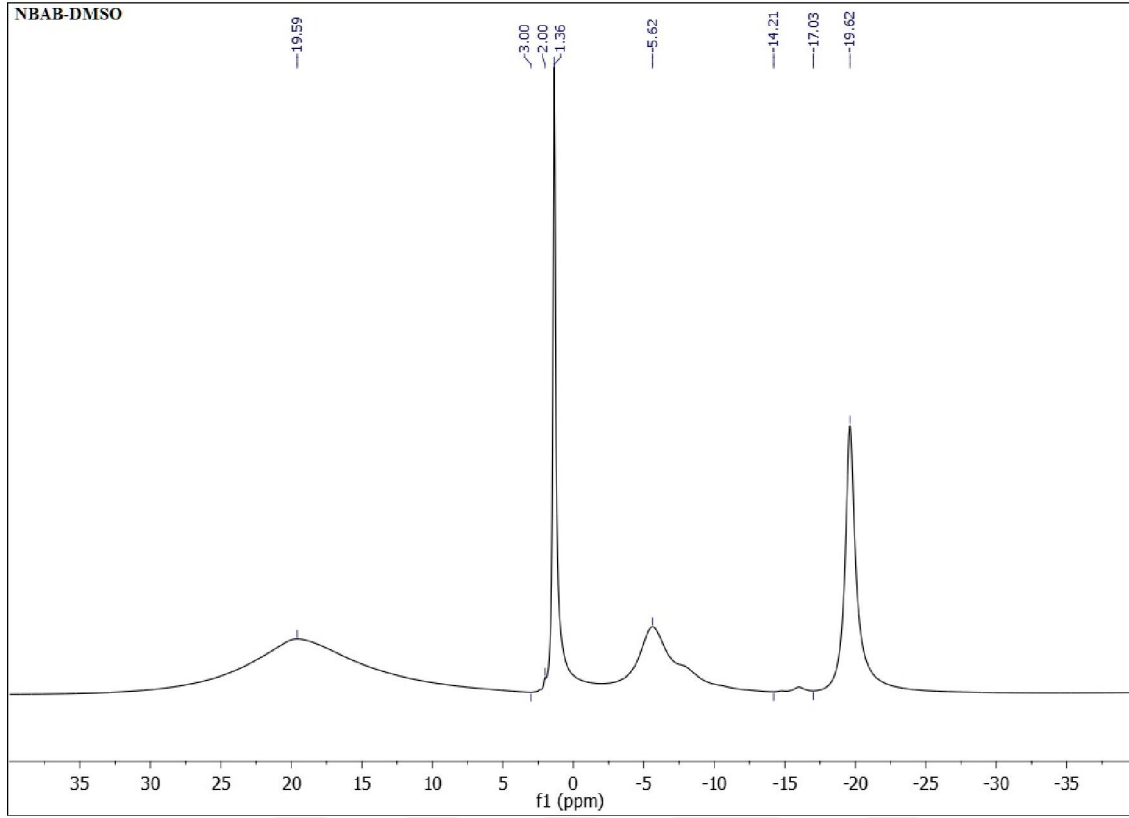
Dietil eter ile yeniden kristallendirme işlemi XRD pik şiddetlerini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca katı filtrattaki keki kurutulduktan sonra tepkimeye girmemiş reaktantlar (SBH ve AS) ve tepkime sonucu yan ürün olan sodyum sülfatın XRD analiz sonuçları ve cihaz tarafından hesaplanan yaklaşık kütle oranları Şekil 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.7. NBAB saflaştırmasında filtrat keki XRD spektrumları (a) orijinal XRD spektrumu (25°C, 0,2M 4h), (b) XRD cihazı tarafından belirtilen oranları

XRD sonucuna göre %4,1 SBH, %18,3 Mascagnite (AS), %77,6 Thernadite (Na_2SO_4) bulunmaktadır. NBAB sentez tepkimesinde yan ürün olarak açığa çıkan sodyum sülfat yüksek oranda gözükmemektedir. Diğer koşullardaki NBAB sentezi XRD sonuçları benzer olup birkaç örneği Ek-2’de verilmiştir.

XRD analizlerine ilave olarak üretilen NBAB bileşiğinin kimyasal yapısını açıklayıcı olması amacıyla ^{11}B NMR analizi yapılmış ve Şekil 5.8’de DMSO çözücüsündeki sonuçları sunulmuştur.



Şekil 5.8. Sentezlenen NBAB ^{11}B NMR pikleri (çözücü DMSO)

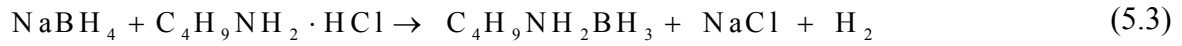
Şekil 5.8’de NBAB’nın THF kalıntılarından dolayı bozunmuş yan ürünler de görülmüştür. Bunun sebebi vakum evaporasyon sonrası THF’in büyük bir kısmı uzaklaştırılıp çözelti derişik haldeyken kalan THF’in yapıya tutunmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Çünkü +1,26 ppm’deki keskin ve şiddetli pik THF-BH₃’e ve +19,9 ppm’de gözüken yayvan pik bozunan THF-BH₃’e (BuOBH₂) aittir [97, 98]. THF boran ile bağlandığı için yapıyı bozabilir [85] sentez işlemi sonucu tamamen uzaklaştırılması bu etkiyi azaltır. Dietil eter ile yeniden kristallendirmek bu sorunun ortadan kaldırdığı bilinmektedir, n-bütüilamin boranın ^{11}B NMR piki literatürlede uyumlu olarak -19,67 ppm’dir [5]. Boran kısmının tüm değerleri NBAB için -14,2; -17,03; -19,63 ppm’dir.

5.1.2. Tert-bütüilamin boranın sentez sonuçları

Hidrojen depolama potansiyeli yüksek ve kararlı yapısı olan alkil amin boranlardan ikinci bileşen olarak TBAB’ın sentezi için de literatürde verilen yöntemlerden biri olan amin tuzu ile SBH tepkimesi seçilmiştir. Bu yöntem TBA’nın HCl tuzu amin kaynağı olarak seçilmiş ve Eş. 5.3’te verilen göre stokiyometriye göre sentezlenmiştir. Literatürde verilen

çalışmlardan farklı olarak [5, 75] sıcaklık, reaksiyon süresi, amin tuzu/SBH mol oranı ve ortam pH değişkenlerinin üretim verimine etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

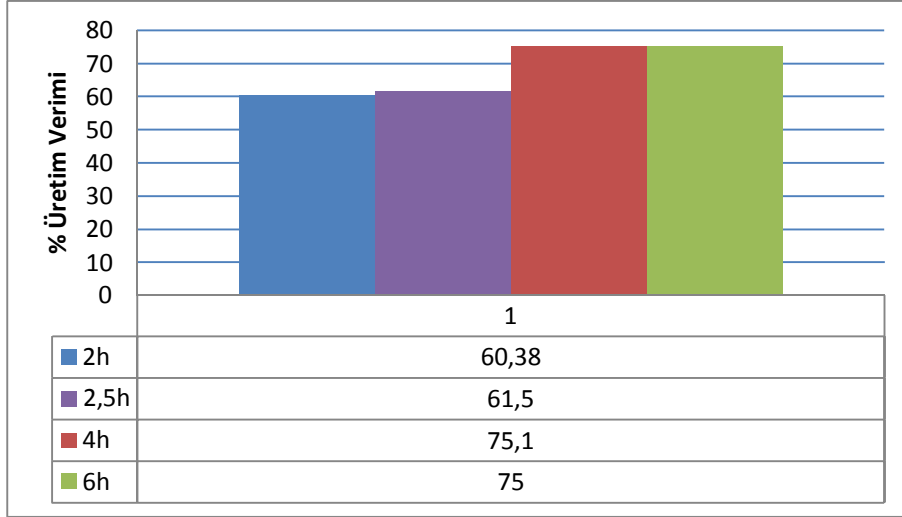
NBAB sentezinde gözlemlenen sonuçlardan dolayı TBAB sentezinde THF içindeki SBH'nın derişimi sabit alınmış ve 0,1 M SBH seçilerek deneyler yürütülmüştür. Çizelge 5.3'te sentez koşulları, üretim verimleri ve ürün saflıkları liste halinde verilmiştir.



Çizelge 5.3. TBAB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı

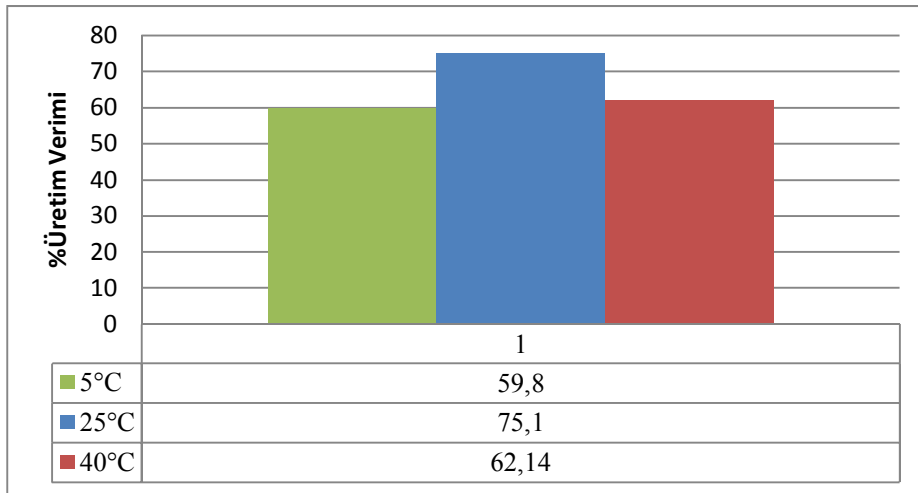
Sıra No	Sıcaklık, °C	Tepkime Süresi, h	Ortam pH'ı	nAmin tuzu/nSBH	Üretim verimi, %	Ürün Saflığı, %
1	25	2	5	1	60,38	96
2	25	2,5	5	1	61,5	96
3	25	4	5	1	75,1	97
4	25	6	5	1	75	97
5	5	4	5	1	59,8	95
6	40	4	5	1	62,14	95
7	5-25	1,5h-5°C; 2,5h-25°C	5	1	74,78	96
8	5-40	1,5h-5°C; 2,5h-40°C	5	1	60,12	96
9	5	4	~5	1,2	44,62	95
10	25	4	~5	1,2	59,17	96
11	40	4	~5	1,2	45,19	95
12	5	4	3	1	26,21	92
13	25	4	3	1	37,6	94
14	40	4	3	1	24,82	92

TBAB'nın sentezinde deneylerinde yürütülen deneylerde sıcaklık, tepkime süresi, pH ve nAmin tuzu/nSBH mol oranının üretim verimi ve saflık üzerine etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.3'te de verilen sonuçlarda 25 °C sıcaklıkta 2-6 h tepkime süresinin üretim verimine etkisi Şekil 5.9'da grafiğe geçirilmiştir.



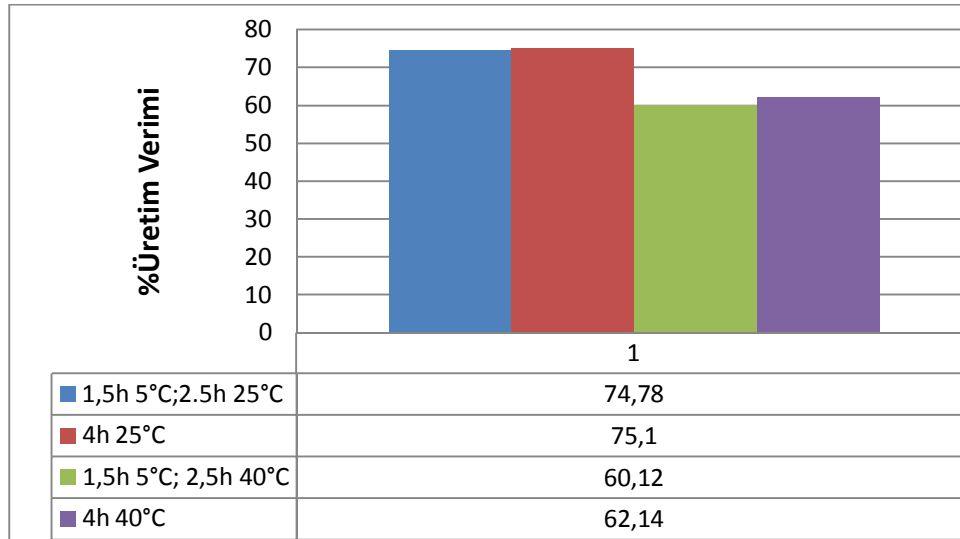
Şekil 5.9. 25 °C sıcaklık, (1:1) reaktant mol oranında tepkime süresinin TBAB üretim verimine etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi 2-2,5 h tepkime süresi boyunca üretim verimi %60 civarında iken süre 4 h'e çıktığında %75'e ulaşmış ve 6 h tepkime süresi içerisinde üretim veriminde bir artış göstermediği görülmüştür dolayısıyla 4 h tepkime süresinin uygun olduğuna karar verilmiştir. Bu sonuç doğrultusunda diğer sıcaklıklarda tepkime süresi 4 h kabul edilerek deneylere devam edilmiştir. Çözelti derişimi stokiyometrik oran ve sabit (4 h) tutularak üretim verimi üzerinde sıcaklığın etkisine (Şekil 5.10) bakıldığında NBAB sentezine çok benzer bir sonuç göstermiş olup oda sıcaklığı bölgesinde verimin arttığı sıcaklığın düşüşüyle ve artışıyla verimin düştüğü görülmüştür.



Şekil 5.10. (1:1) reaktant mol oranında, 4 h tepkime süresi içerisinde sıcaklığın TBAB üretim verimine etkisi

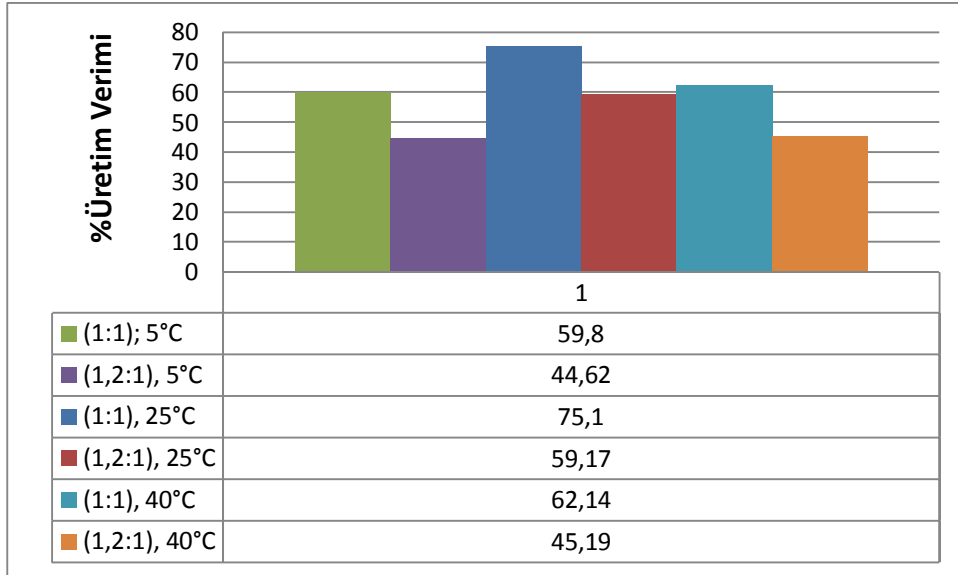
5 °C ve 40 °C sıcaklıklarda üretim verimi %60 iken 25 °C’de %75 olduğu görülmüştür. Literatürde amonyak boranın sentezinde 40 °C’deki çalışmalar daha iyi sonuç verirken TBAB’ın sentezlenmesinde oda sıcaklığının daha uygun olduğu görülmüştür. Sentez ortamının sıcaklığını zamanla artırılarak yapılan deneysel çalışmada 25 °C ve 40 °C’ye çıkarıldıktan sonra olumlu bir katkısının olup olamayacağına da (Şekil 5.11) bakılmıştır.



Şekil 5.11. Tepkime ortamının düşük sıcaklıktan başlatılıp artırılmasının TBAB üretim verimine etkisi

Ortamda sodyum borhidrürden gelen boran grubunun THF ile tutunması sonucu ara basamakta oluşan THF-BH₃ kompleksinin ve ayrıca THF’in uçuculuğundan dolayı tepkime başlangıç sıcaklığının düşük tutulmasının uygun olabileceği düşünüldüğü için böyle bir prosedür uygulanmıştır. Ancak üretim verimine olumlu bir etkisi gözlemlenmemiştir.

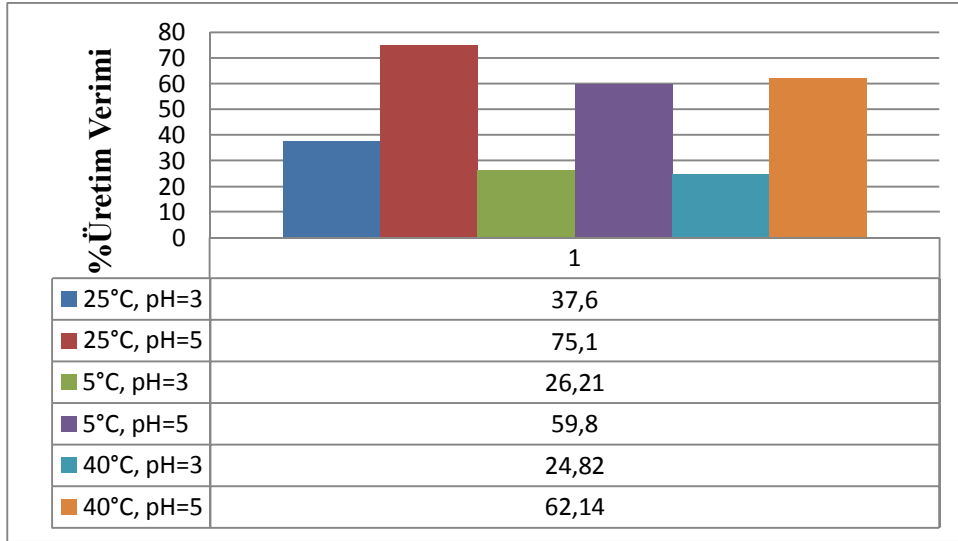
Reaktantların yani amin tuzunun SBH’a mol oranının stokiyometrik olarak yapıldığı deneylerin dışında amin tuzu miktarının stokiyometrik olarak 1’den 1,2’ye çıkartılmasının TBAB üretim verimine etkisi Şekil 5.12’de verilmiştir.



Şekil 5.12. nTBA-HCl/nSBH'nin 1,2 mol oranının TBAB üretim verimine etkisi

25 °C ve 40 °C'deki sıcaklıklarda daha net olarak görülmekle birlikte amin tuzunun mol oranı SBH'a göre 1,2 katına çıkarıldığında yaklaşık olarak %15 verimde düşüş göstermiştir. 5 °C'de ise %5 kadar üretim verimini düşürdüğü görülmüştür. Amin tuzunun stokiyometrik orana göre arttırılmasının olumsuz yönde etki yaptığı tespit edilmiştir. Diğer yandan SBH'ın stokiyometrik miktarın arttırılması SBH'ın pahalı ve değerli bir boran kaynağı olması ve amin boranın üretim maliyetine olan olumsuz etkisinden ötürü test edilmemiştir.

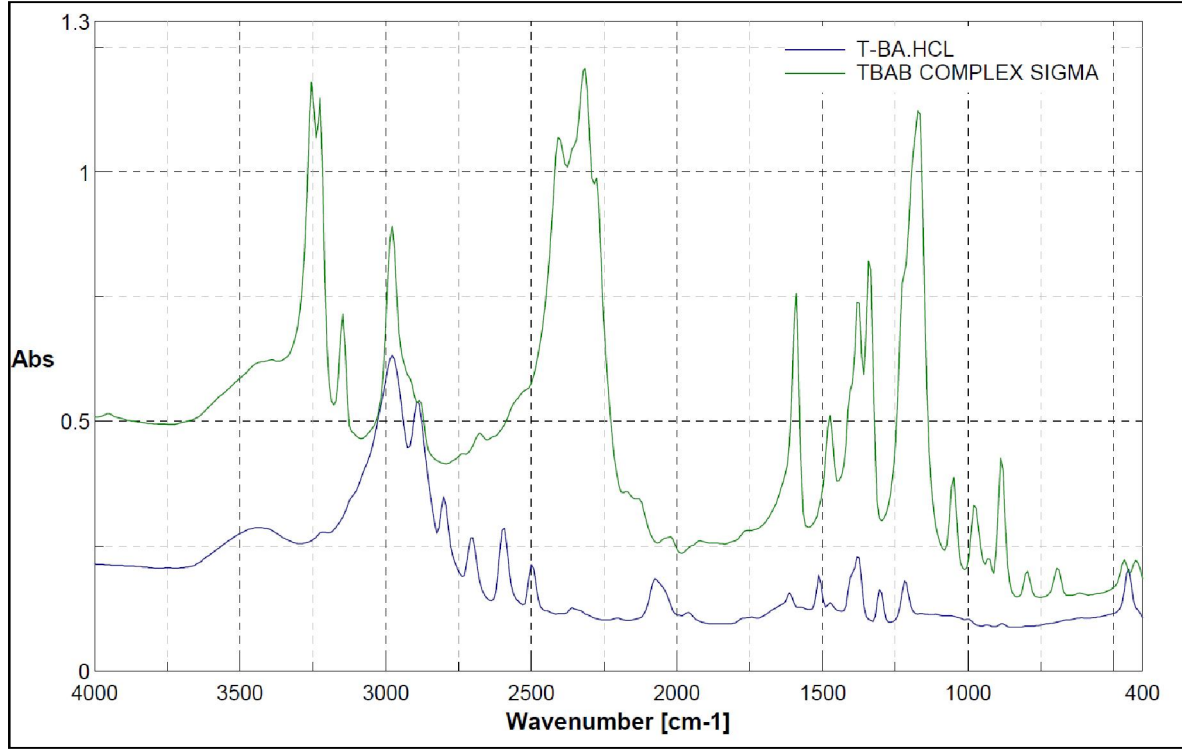
Reaktantlar stokiyometrik ve 0,1 M SBH/THF koşullarında iken tepkime ortamının pH'ı 5'tir. Ortama oldukça düşük miktarda derişik HCl asit ilavesi ile ortamın asidik hale getirilmesinin TBAB'ın üretim verimine etkisi Şekil 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.13. Düşük pH'nın TBAB üretim verimine etkisi

Sentez ortamı benzerlik taşıması açısından hidroklorik asit kullanılarak ortamın pH'ı düşürülmüştür. Farklı sıcaklıklarda düşük pH değerlerinde yapılan çalışmalarda üretim veriminde ciddi düşüşe sebep olduğu görülmüştür. TBAB üretim veriminde %35-40 civarında düşüşün olduğu gözlemlenmiştir. Bunun en belirgin sebeplerinden bir hidroklorik asit çok düşük bir miktarda kullanılsa bile (2,5 ml) içerdiği su ve ortamın asidik olması SBH'nin hidrolizini tetiklemesidir. Diğer bir sebebi ortamdaki su hidroliz sonrası boratlarla uzaklaşması ve SBH'ün HCl ile NaCl tuzu oluşturmaya yönelmesi sonucu oluşan THF-boran kompleksinin ortamda tuzundan ayrılmış serbest halde TBA bulmasını azaltmaktadır. Ortamda amin tuzu yerine amin kullanılsaydı, THF-boran komplekslerini oluşturmak için HCl yerine zayıf bir asit seçilmesi uygun olabilir. Ortamın susuz olması içinde doğrudan CO₂ kullanımı da söz konusudur[50].

Sentezlenen TBAB'nın fonksiyonel gruplarını incelemek amacıyla FTIR çekimleri yapılmıştır. TBAB'ın FTIR çekimlerinden B-H ve B-N pikleri ticari TBAB ve tert-bütülinin hidroklorür tuzuyla karşılaştırılması Şekil 5.14'te verilmiştir. TBAB'ın yapısında bulunan N-H, C-H, C-N gibi yapılarının dalga boyları detaylı bir şekilde Çizelge 5.4'te verilmiştir.



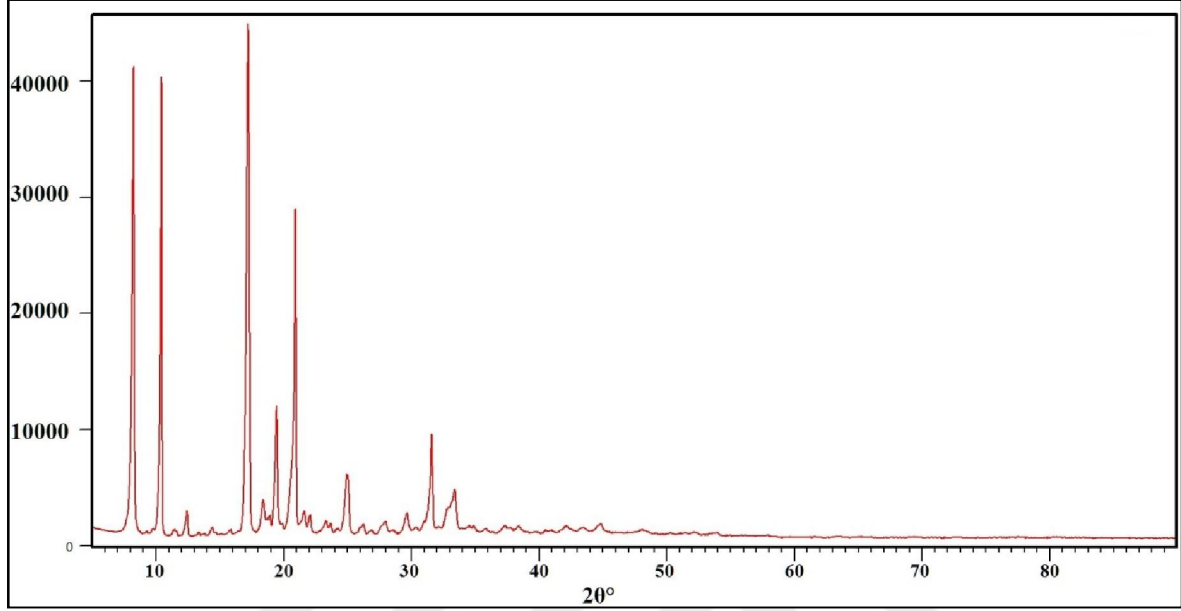
Şekil 5.14. Ticari tert-bütülinin hidroklorür tuzu ve tert-bütülinin boranın FTIR spektrumları

Çizelge 5.4. tert-bütülinin boranın FTIR sonuçları

Dalga Boyu	Titreşim Türü
tert-bütülinin boran	
3253	N-H gerilmesi (zayıf)
3223	N-H gerilmesi (zayıf)
2976	C-H gerilmesi (sp^3)
2404 2303 2275	B-H gerilmesi
1627,63	N-H bükülmesi (orta)
1474	CH ₃ bükülmesi, titreşimi
1404	CH ₃ bükülmesi, titreşimi
1172	B-N bükülmesi
1049,09	C-N gerilmesi
794,5	B-H bükülmesi

Literatür ile karşılaştırıldığında TBAB 2406 cm^{-1} , 2414 cm^{-1} ve 2275 cm^{-1} dalga boylarında B-H gerilmesi, 1172 cm^{-1} dalga boyunda B-N bükülmesi, 794 cm^{-1} dalga boyunda B-H bükülmesi yaptığı gözlemlenmiştir [94, 96]. Ticari TBAB ve sentezlenen TBABların FTIR sonuçları Ek-3'te verilmiştir.

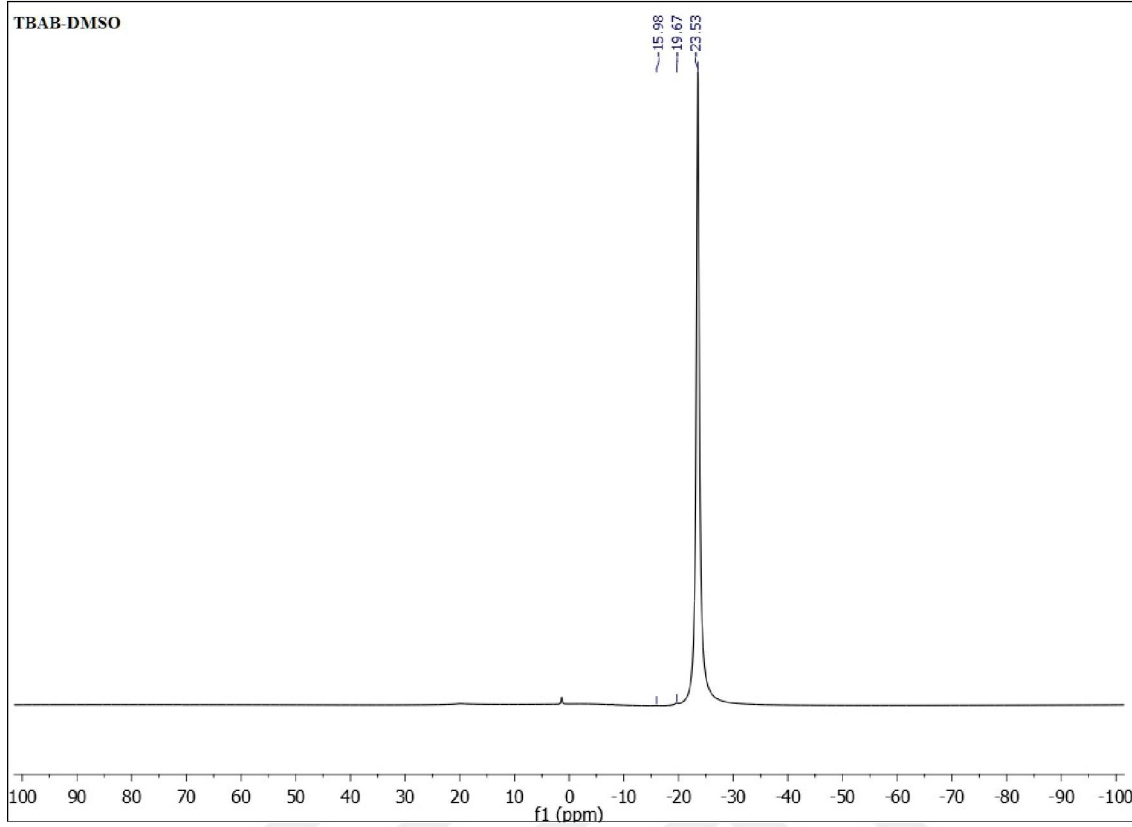
TBAB'nın ayrıca XRD analizleri yapılarak ürün hakkında daha detaylı sonuçların alınabilmesi sağlanmıştır. Sentezlenen TBAB'nın XRD sonuçlarından bir örneği Şekil 5.15'te verilmiştir.



Şekil 5.15. 25°C, 4h, 1M SBH/THF, pH 5 ortam koşullarında sentezlenen TBAB'nın XRD sonucu

Genel olarak XRD sonuçlarına bakıldığında yapıda amorf belirtisi gösteren herhangi bir yayvan pik bulunmayıp yapının kristal halde olduğu görülmektedir. TBAB'a ait pikler belirgindir. NBAB sentez çalışmasından farklı olarak TBAB'ı hekzandan geçirme ile ortamdaki THF kalıntısı yapıdan uzaklaşarak ürünün bozulmasını engellediği tespit edilmiştir. Düşük şiddette de olsa safsızlık olabilecek reaktant NaBH_4 (29,3° ve 41,36°) ve yan ürün NaCl 'ye (31,73°, 66,34°) gözlemlenmiştir [99, 100]. Farklı koşullarda sentezlenen TBAB'ın XRD sonuçları Ek-3'te verilmiştir.

TBAB'nın ^{11}B NMR analiz sonucu Şekil 5.16'da verilmiştir ve SBH'dan gelebilecek ya da THF- BH_3 gibi safsızlık oluşturabilecek yan ürünleri içermediği görülmüştür.

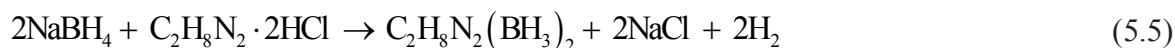
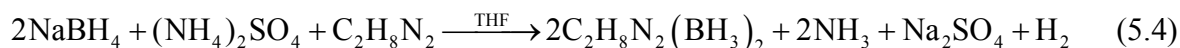


Şekil 5.16. 25 °C, 4 h, 1 M SBH/THF, pH 5 ortam koşullarında sentezlenen TBAB'nın ^{11}B NMR sonucu

TBAB'nın hekzan çözücüsünden geçirilerek ürünün geri kazanılması amin ve THF kalıntılarından saflaştırması için kullanılmıştır. Saflaştırma işlemi vakum filtrasyon, vakum evaporasyon ve vakumda kurutma yerine sentez ürünü vakum evaporasyonun ardından hekzanla heterojen karışım oluşturularak filtre edilmiş ve kurumaya bırakılarak elde edilmiştir. Sentezlenen TBAB'ın -15,98; -19,67; -23,53 ppm BH_3 piklerinin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [5]. Farklı koşullarda sentezlenen TBAB'ın ^{11}B NMR sonuçları Ek-3'te verilmiştir.

5.1.3. Etilendiamin bisboranın sentezi

Yapısında kütlece %15,9 hidrojen bulunduran etilendiamin bisboranın literatürde dehidrojenasyonu üzerinde çalışmalar yeni olup oldukça ilgi görmektedir. Bu bölümde EDABB'nın sentez çalışmalarına yer verilmiştir. Etilendiamin ve etilendiamin dihidroklorür tuzunun, THF ve DCM çözücüsünün ve 4 h ile 24 h tepkime süresinin EDABB'nın üretim verimine ve saflığı incelenmiştir. Amin ve amin tuzuyla yapılan EDABB'nın sentezleri Eş. 5.4'te ve Eş. 5.5'te verilmiştir.



Etilen grubuna bağlanan iki amin olduğu için yapıya iki boranın katılmasıyla oluşan EDABB'ın tepkimesinde stokiometrik oranda SBH amin veya amin tuzu (2:1) yer alır. EDABB'nın sentezinde ara kademedede öncelikle EDA'ya bağlanmış bir boran grubu bulunur, ardından ikinci boran grubu da yapıya bağlanır. Yapı bisboran içerdiği için alkil amin boranlara göre sentezinde tepkime süresinin biraz daha uzun olup olmadığını anlamak için standart olarak 24 h tepkime süresine tabi tutulmuştur. NBAB ve TBAB sentez çalışmaları baz alınarak EDABB'nın SBH derişimi doğrudan 0,1 M sıcaklık ise 25 °C alınmıştır. Çizelge 5.5'te EDABB'ın sentez koşullarına göre üretim verimi ve ürün saflığı yüzdeleri verilmiştir.

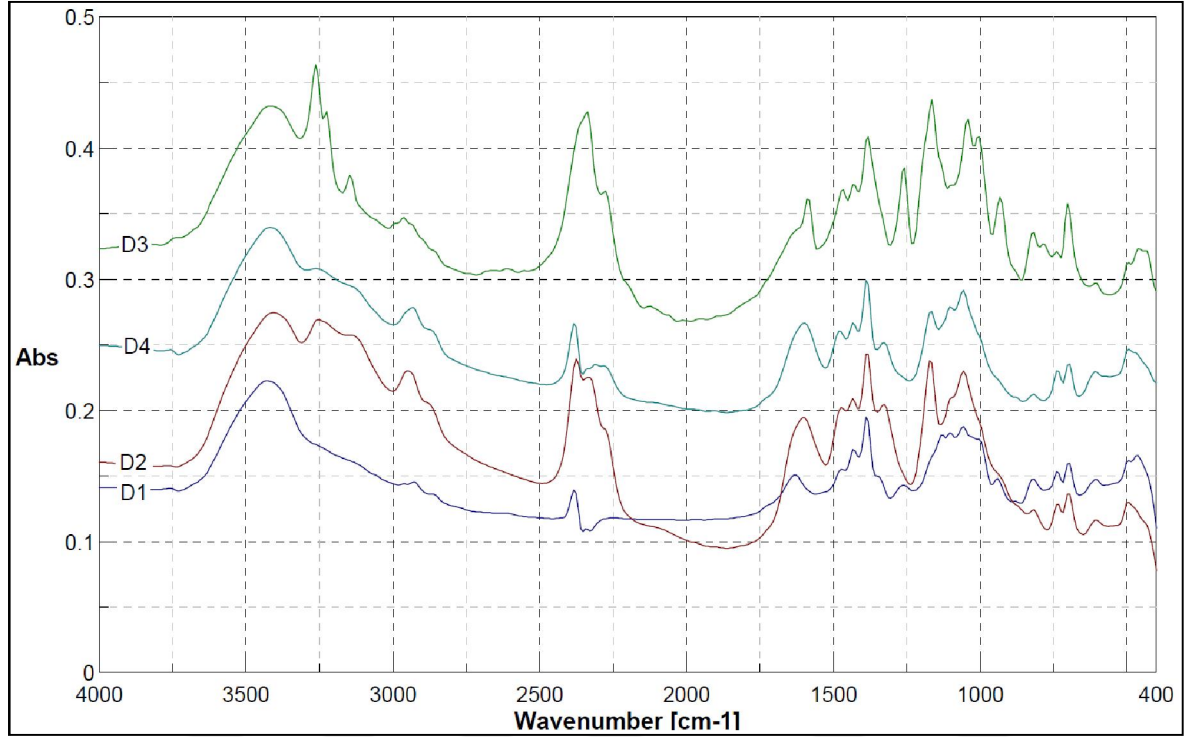
Çizelge 5.5. EDABB sentez koşulları, üretim verimi ve ürün saflığı sonuçları

Sıra No	Sıcaklık, °C	SBH molaritesi, M	Amin/ amin tuzu	Tepkime Süresi, h	Üretim Verimi, %	Ürün Saflığı, %
1	25	0,1M SBH/THF	EDA	4	84	85
2	25	0,1M SBH/THF	EDA	24	87	84
3	25	0,1M SBH/THF	EDA.2HCl	4	82,54	90
4	25	0,1M SBH/THF	EDA.2HCl	24	83,96	90
5	25	0,76M SBH/DCM	EDA	4	-	-

Etilendiamin bisboranın sentezinde Çizelge 5.5 sıra no 5'te belirtildiği gibi diklorometan çözücüsünde verim alınamamıştır. Etilendiamin tuzunda 4 h ve 24 h deney sonuçlarında yaklaşık olarak %83 verim alındığı ve reaksiyon süresinin 4 saatin uygun olduğu görülmüştür. Etilendiaminin amonyum sülfat tuzuyla beraber yapılan sentezinde 4 h içinde %84, 24 h içinde %87'lik bir üretim verimine ulaşılmıştır. Tepkime süresinin 20 h kadar uzatılmasının EDABB'nın üretim veriminde ciddi bir artışa sebep olmadığı görülmüştür. Ürün saflıklarında ise EDABB'nın sentezinde amin tuzunun kullanılasının daha etkin olduğu görülmüştür.

Sentezlenen EDABB'ın analizleri ise NBAB ve TBAB'ın analizlerinde olduğu gibi FTIR, XRD ve ¹¹B NMR ile analiz edilmiştir. Sentez ürünlerinin FTIR çekimleri Şekil 5.17'de

gösterilmiştir. Dalga boylarına karşılık gelen titreşim türleri Çizelge 5.6’da detaylı bir şekilde listelenmiştir.



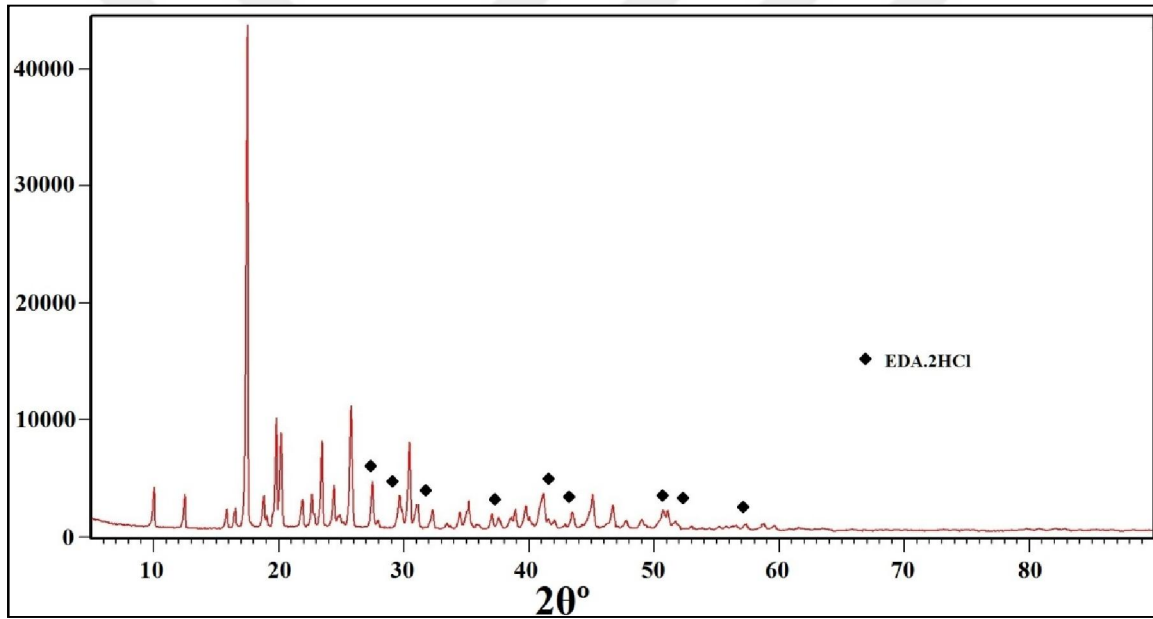
Şekil 5.17. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede sentezlenen EDABB’ların FTIR spekturumları

Çizelge 5.6. Etilendiamin bisboran FTIR sonuçları

Dalga Boyu, cm^{-1}	Titreşim Türü
3265	N-H gerilmesi (asimetrik)
3224	N-H gerilmesi (asimetrik)
3147	N-H gerilmesi (simetrik)
2992	C-H gerilmesi
2962	C-H gerilmesi
2337 2275 2129	B-H gerilmesi
1627,63	N-H bükülmesi (orta)
1465	C-H deformasyon
1257	C-H bükülmesi
1164	B-N bükülmesi
1095	C-C gerilmesi
1041	C-N gerilmesi
701	B-H bükülmesi

Sentezlenen EDABB'ın 2350-2100 cm^{-1} bandı aralığında B-H gerilme pikleri, 701 cm^{-1} B-H bükülmesi ve 1164 cm^{-1} B-N bükülmesi görülmüştür. Ayrıca etilen ve amin gruplarından gelen 3265 cm^{-1} -3147 cm^{-1} dalga boylarında simetrik ve asimetrik N-H gerilmesi, 2992 cm^{-1} ve 2962 cm^{-1} bir de C-H gerilmeleri, 1095 cm^{-1} C-C gerilmesi ve 1041 cm^{-1} C-N gerilmeleri gözlemlenmiştir.

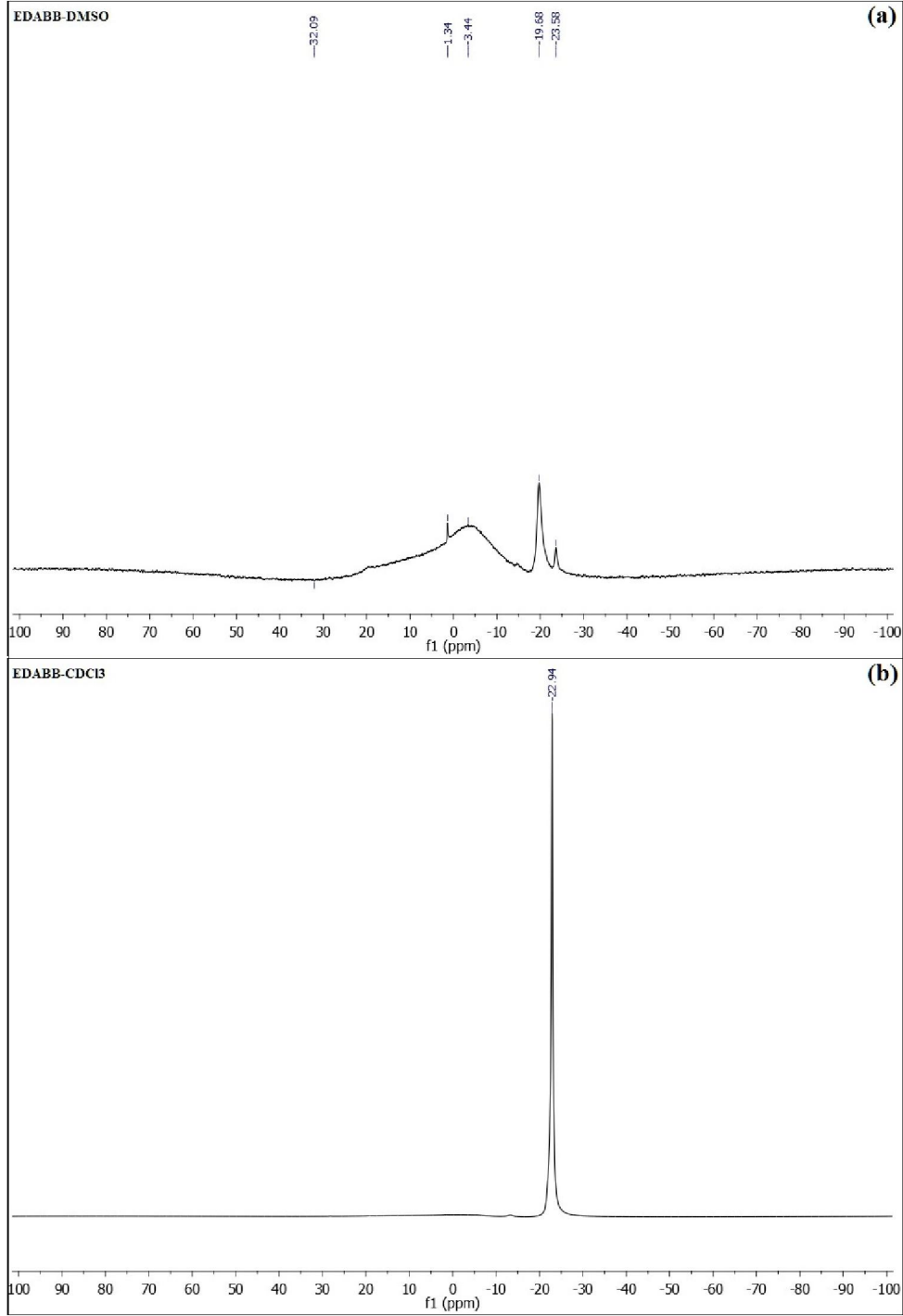
Sentezlenen EDABB'ın daha önceki NBAB ve TBAB'ın analizlerinde olduğu gibi yapıda safsızlık olarak gözlemlenebilecek reaktant ve yan ürünlerin varlığını daha iyi görülmesini sağlayan XRD ile analiz edilmiştir. EDABB'nın amin tuzu ortamında sentezinin XRD sonucu Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA tuzu ile sentezlenen EDABB XRD sonucu

Sentezlenen üründe yan ürün olarak açığa çıkan NaCl tuzu ve reaktant olarak giren NaBH_4 'ün safsızlıklarına rastlanmamıştır. 15-35° aralığında EDABB'nın XRD pikleri görülmüştür. Ancak 27°-60° aralığında düşük şiddette etilendiamin dihidroklorür tuzunun pikleri tespit edilmiştir [101].

Boran grubunun tespitinde ve boranlı bileşiklerin bozunmasını en iyi gözlemleyebilen yöntemlerden biri olan ^{11}B NMR analizi ile sentezlenen EDABB incelenmiştir. EDABB'ın DMSO ve CDCl_3 çözücüsü eşliğinde ^{11}B NMR sonucu Şekil 5.19'da verilmiştir.



Şekil 5.19. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA ile sentezlenen (a), 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h sürede EDA.2HCl ile sentezlenen (b) EDABB'ın ^{11}B NMR sonuçları

EDABB literatürde THF çözücüsü eşliğinde -18,9 ppm'de (-17,47ppm, -18,43 ppm, -19,48 ppm -20,47 ppm), D_2O çözücüsünde -20,90 ppm'de pik vermektedir [69, 102]. Bu çalışmada ise DMSO çözücüsü eşliğinde -19,68 ppm ve -23,58 ppm'de, CDCl_3 çözücü eşliğinde -22,94 ppm'de pik verdiği tespit edilmiştir. Şekil 5.19 (a)'da EDABB'ın

sentezinde Eş. 5.4'te verildiği gibi ortamda etilendiamin ve amonyum sülfat sentezi sonucu EDABB ^{11}B NMR sonucunda -19,68 ppm ve -23,58 ppm'de düşük pik şiddeti ve THF'den kaynaklanabilecek bazı bozunma ürünleri (+1,34 ppm ve +32,09 ppm) görülmüştür. Şekil 5.19 (b)'de ise Eş. 5.5'te belirtildiği gibi ortamda yalnızca amin tuzunun bulunması ürünün daha iyi elde edilebileceğini -22,94 ppm'de şiddetli pikten anlaşılmıştır.

5.2. Amin Boranların Dehidrojenasyon Sonuçları

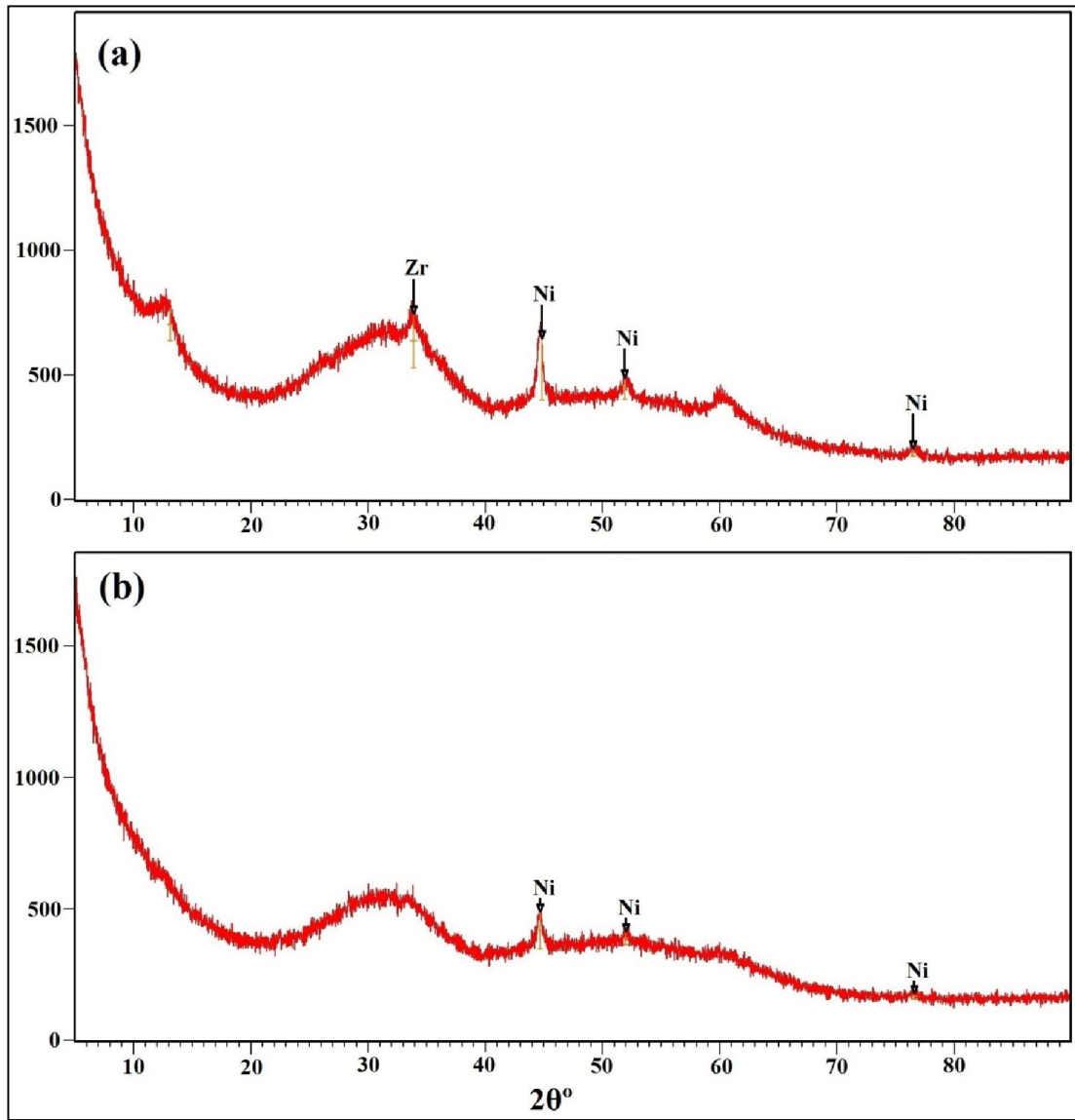
Amin boranların katalitik hidrolizi sonucu düşük sıcaklıklarda boran grubundan hidrojen açığa çıkarımı hızlı ve kontrollü yapılabilir. Literatürde farklı katalizörler eşliğinde düşük alkil gruplu amin boranların hidrolizi giderek yaygınlaşmaktadır [74-76, 79, 83, 87]. Bu yapılardan hidrojen alınımında yapıdaki alkil ve aminden gelebilecek hidrojen daha ilgi çekicidir. Bunun için en çok uygulanan yöntemlerden biri de termolizdir. Termoliz sonucu açığa çıkan yan ürünlerde diboran, borazin gibi safsızlıkları içerebileceği gibi, çalışma sıcaklıklarına göre polimerleşme de meydana gelebilmektedir. Ayrıca 550 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda civarlarına gelindiğinde ise BN seramiklerinin oluşması amin boranları daha ilgi çekici yapmaktadır [81, 85].

Doktora tezinin bu bölümünde, amin boranların dehidrojenasyon karakteristiğini başta katalitik hidroliz olmak üzere termoliz gibi farklı yöntemlerle dehidrojenasyon çalışmaları yürütülmüştür. TBAB ve EDABB'nın katalitik hidroliz çalışmaları, EDABB'nın EDA ortamında katalitik dehidrojenasyonu, NBAB'nın termolizi ve TBAB'nı termohidrolizine yer verilmiştir. Ayrıca katalitik çalışmalar için Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri hazırlanmıştır. Aktif madde olarak Ni, Ni_xB_y 'nin seçildiği ve Pd ilavesinin amin boranların katalitik hidrolizinde kullanımının amaçlandığı çalışmada daha çok süper asit katalizlerde kullanılan $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ise yüzey alanını arttırıcı etkisinden dolayı daha çok destek maddesi olarak değerlendirilmiştir. Katalizörlerin karakteristik özellikleri XRD, XPS, SEM-EDX ve çok noktalı BET analizleri ile incelenmiştir.

5.2.1. Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün karakterizasyon sonuçları

Kimyasal çöktürme metodu ile hazırlanan Ni-Zr-B-O katalizörünün hidroliz tepkimesi öncesi ve sonrası yapısal özelliklerini açıklayabilmek amacıyla önce XRD analizleri yapılmış ve sonuçları Şekil 5.20'de verilmiştir. Katalizör hazırlamada SBH ile kimyasal

çöktürme işlemi yapılmış ve çöktürülen kataliz karışımı yıkama-santrifüjle ayırma ve kurutmanın ardından katalitik hidroliz deneylerinde kullanılmıştır. Bilindiği üzere kimyasal çöktürme ajanlarının başında SBH, hidrazin, hidrazin boran ve amin boranlar gelmektedir [5, 29]. Bu çalışmada da ilk aşamada SBH ikinci aşamada tamamlayıcı ve hidrojen üretimi için temel reaktif maddesi olan amin boranlar kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere harılana kataliz kullanım öncesi ve sonrası Şekil 5.20’de verilmiştir.

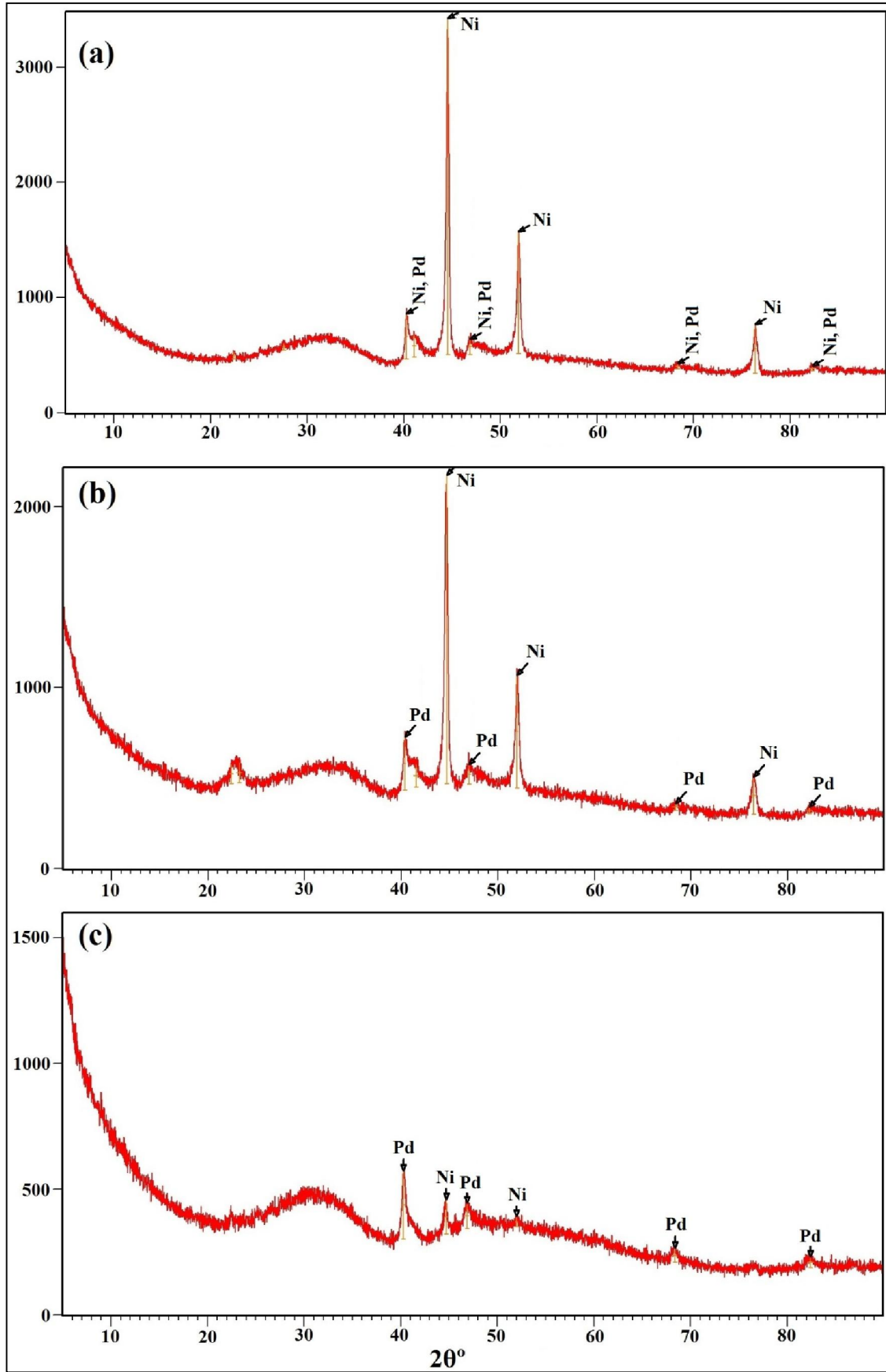


Şekil 5.20. Ni-Zr-B-O katalizörü (a) hidroliz tepkimesi öncesi, (b) sonrası XRD analiz sonuçları

XRD analizlerinde eğriler incelendiğinde Ni ve kısmen Zr kristalleri görülmüştür. Ancak 20-40° arası 2θ açısında yayılan ve Zr içeren amorf bir bölge görülmektedir. Bu yayvan

pik bölgesi yapıda amorf halde $Zr(OH)_4$ ve düşük miktarda da ZrB_2 içerebileceği düşünülmektedir [103-107]. Ayrıca 12° açısında Ni_xB ve 60° açısında NiO bileşiğine ait olabilecek pikler bulunmaktadır [108]. $Ni-Zr-B-O$ katalizöründe $44,72^\circ$; $51,99^\circ$; $76,49^\circ$ $2\theta^\circ$ açılarında kristal halde (Isometric-Hexoctahedral) Ni bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.20 (a) ve (b)'yi birbiri ile kıyaslandığında bölgesel olarak kristalik halde gözükabilen Zr 'nin hidroliz sonrası kaybolduğu ayrıca Ni 'nin pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. Dolayısıyla ortamın amin boran hidrolizi fazında Zr 'nin $Zr(OH)_4$ formuna dönüştüğü düşünülmüştür. Ni piklerinin amorflaşmaya başlaması ise daha çok ortamdaki BO_2^- oluşumuna bağlanmıştır.

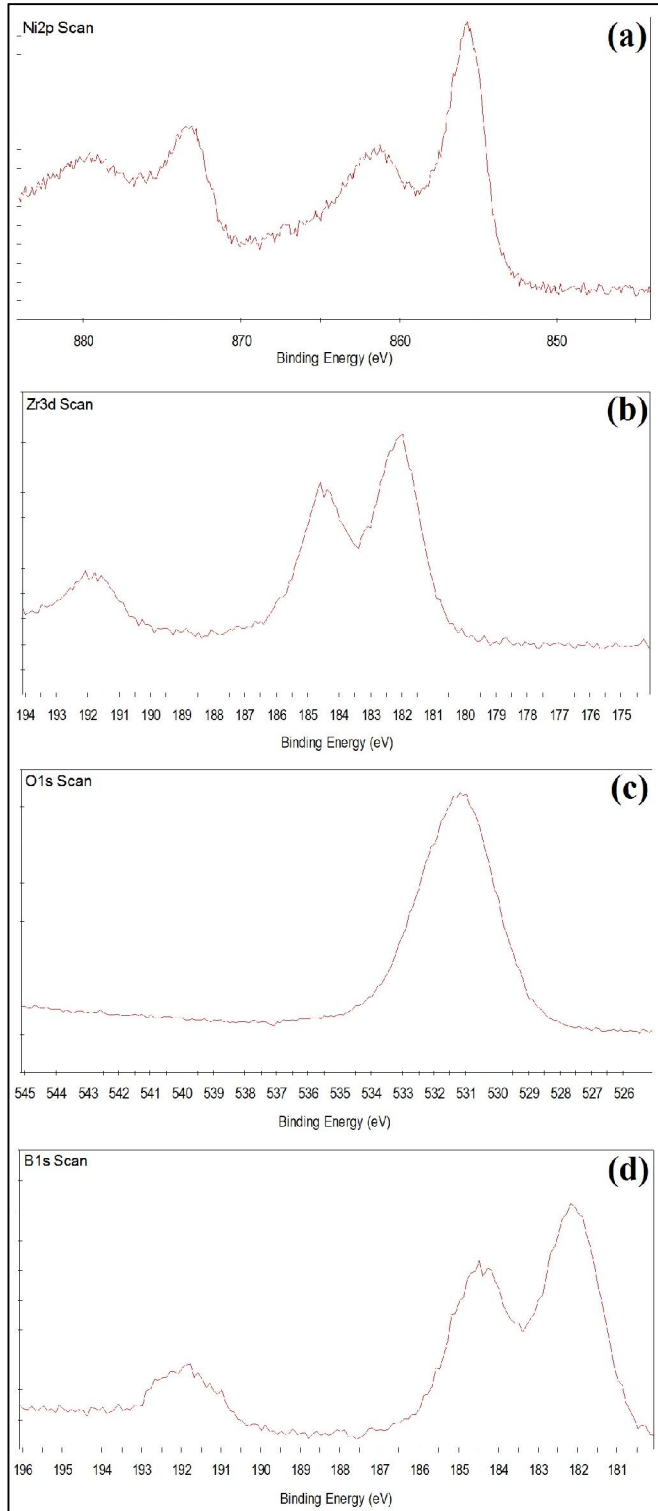
$Ni-Zr-B-O$ katalizörü üzerine Pd emdirme yöntemi ile kaplandıktan sonra yüksek sıcaklıkta hidrojen gazı altında indirgenerek hazırlanan $Pd-Ni-Zr-B-O$ katalizörünün de benzer şekilde tepkime öncesi ve sonrası XRD analizleri Şekil 5.21'de verilmiştir. $Pd-Ni-Zr-B-O$ katalizörünün tepkime öncesi, hidroliz reaksiyonu sonrası ve EDA çözücüsü eşliğinde dehidrojenasyon sonrası XRD analizleri incelenmiştir.



Şekil 5.21. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün (a) tepkime öncesi ve (b) hidroliz tepkimesi sonrası (c) EDA ortamında dehidrojenasyon sonrası XRD analiz sonuçları

Ni-Zr-B-O katalizörüne kütlece %5 oranında Pd katılması emdirme yöntemi ile yapılmıştır. PdCl_2 formunda yapıya katıldıktan sonra Pd'ye indirgeme amacıyla $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta H_2 gazı ortamında indirgeme işlemi yapılmış ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü hazırlanmıştır. Şekil 5.21 (a)'da tepkime öncesi (kullanılmamış) XRD analiz sonuçlarına baktığımızda yüksek sıcaklıkta hidrojen gazı ile indirgeme işleminin yapıda daha önceden var olan ısıtılma ve indirgeme işlemine tabi tutulmamış yapıdaki nikel kristalinin (Şekil 5.20 (a)) pik şiddetinin arttığı görülmüştür. Ayrıca emdirme yöntemi ile yapıya eklenen paladyum kristalleri $40,40^\circ$, $46,99^\circ$, $68,75^\circ$ ve $82,56^\circ$ açılarında görülmüştür. Şekil 5.20 (a) ve Şekil 5.21 (a)'yı birbiri ile kıyasladığımızda ısıtılma sonucu kristal yapıların daha iyi oturduğu ve amorf şiddetinin azaldığı görülmüştür. Şekil 5.21 (b)'de ise tepkime sonrası XRD analizi sonuçlarına göre Ni ve Pd kristalleri yapıda kendini göstermektedir. Hidroliz tepkimesi sonrası Ni ve Pd'un yapıda aynı kaldığı ancak amorf bölgenin yapısında bir değişiklik olduğu fark edilmiştir. Özellikle 22° civarında tepkime sonrası Zr (ZrB_2) kristal özellik gösterdiği fark edilmiştir. Nikelin $68,4^\circ$ 'da görülmemesinin daha çok buradaki nikelin kristal yapısının değiştiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Genel olarak Şekil 5.21 (a) ile (b)'yi birbiri ile kıyasladığımızda aktif maddeler hidroliz tepkimesi sonrası deaktive olmayıp ayrıca yapıdaki amorf bölgelerin de kristallenmesini sağladığı anlaşılmıştır. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün EDA çözücüsü eşliğinde dehidrojenasyon sonrasında ise (Şekil 5.21 (c)) katalizörün Ni ve Pd kristal piklerinin ciddi şekilde düştüğü gözlemlenmiştir. Bu durum EDA'nın katalizör yüzeyinden yeterince uzaklaşmadığı ve kristal yüzeylerini kapladığı şeklinde düşünülmüştür. Dolayısıyla yapının ışınları daha çok absorplayan amorf faza tekrar geri dönüş eğiliminde olduğu düşünülmüştür. Bu durumun daha iyi açıklanabilmesi için BET ve SEM analizlerine ihtiyaç duyulmuştur.

TBAB ve EDABB'nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-O aynı katalizörlerini tepkime öncesi XPS analizi de yapılarak yapı daha iyi açıklanmaya çalışılmıştır. Şekil 5.22'de Ni-Zr-B-O'un $\text{Ni}2p$, $\text{Zr}3d$, $\text{O}1s$ ve $\text{B}1s$ görüntüleri ayrı ayrı verilmiştir.

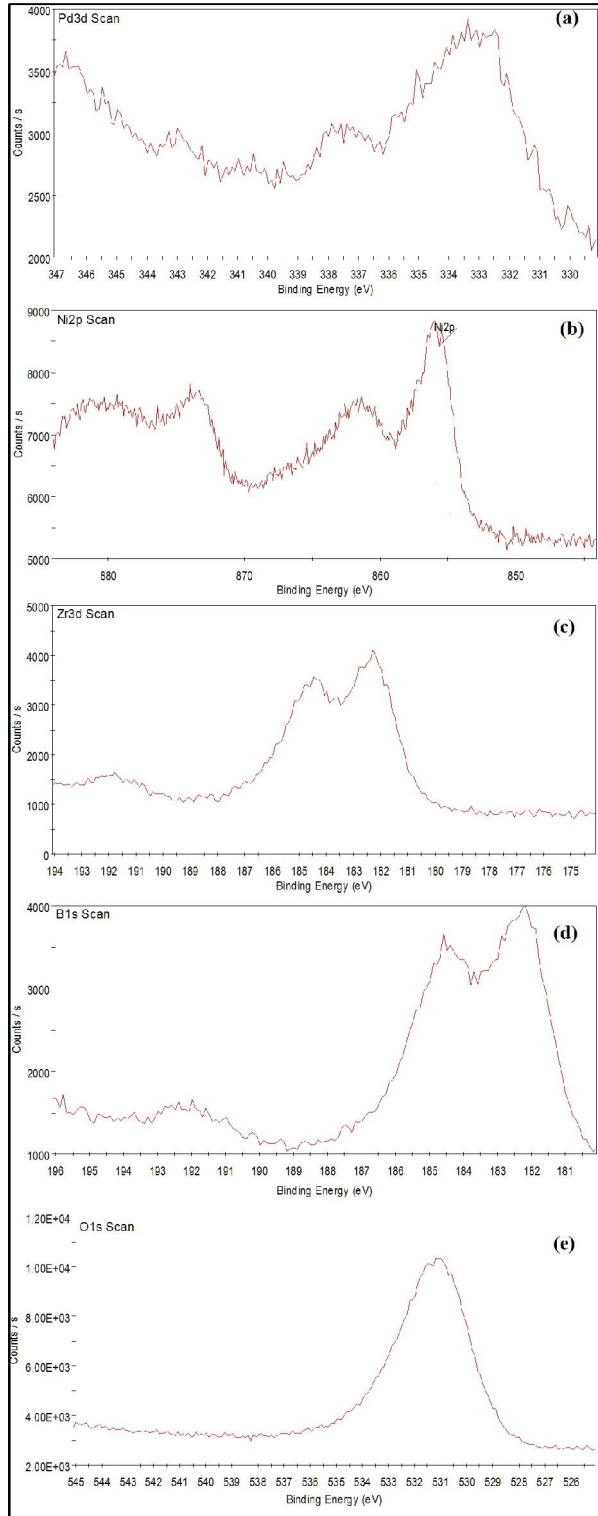


Şekil 5.22. Ni-Zr-B-O katalizörünün (a) Ni2p, (b) Zr3d, (c)O1s ve (d) B1s XPS görüntüleri

Şekil 5.22 (d) verilen B1s'in 191,78 eV yaptığı bağlanma enerji piki borun okside olduğunu görülmüştür. Şekil 5.22 (a)'da ise Ni2p_{1/2} bağ enerjisinde 874,88 eV piki görülmüştür ve bu pikin Ni(0) formuna ait olduğu değerlendirilmiştir. Ayrıca Ni2p ve O1s'nin elektron bağlanma enerjileri sırasıyla 855,51 eV (Şekil 5.22 (a) ve 531,19 eV

(Şekil 5.22 (c)) pikleri vermiş dolayısıyla yapıda nikelin oksit halinin de bulunduğu anlaşılmıştır. Şekil 5.22 (d)'de verilen Zr3d görüntüsüne bakıldığında ise 181,3 eV ve 184,58 eV piklerinin Zr3d_{5/2} ve Zr3d_{3/2}'ye ait olduğu görülmüştür. Daha önceki çalışmalara göre standart Zr3d_{5/2} piki 182,2 eV elektron bağlanma enerji seviyesinde amorf ya da su içeren zirkonyaya (ZrO₂nH₂O) aittir. Bu çalışma ile kıyasladığımızda Zr, Ni gibi okside şekildedir. Bu durum katalizör hazırlama aşamasında oldukça seyreltik çözelti kullanılmış olmasındandır. Ni²⁺'nin Ni(0)'a NaBH₄ ile indirgenmiştir ayrıca nikel borür ve Ni(OH)₂ formları da bulunmaktadır. Zr'nin ise indirgenmediği ama okside olduğu görülmüştür. Katalizör hazırlama aşamasında 105 °C üstü sıcaklığa çıkılmamıştır. Literatürde Zr(OH)₄'den ZrO₂ yapısına ulaşması için 700 °C ve üstü sıcaklıkların gerekli olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla düşük sıcaklıkta sentezlenen Ni-Zr-B-O katalizinde Zr'nin Zr(OH)₄ formunda olduğu düşünülmüştür [108-112].

Ni-Zr-B-O katalizörüne Pd'nin emdirme yöntemi ve ardından 450 °C'de hidrojen gazında indirgeme işlemi ile Pd yapıya ilave edilerek hazırlanmış olan Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün XPS görüntüleri de incelenmiştir. Şekil 5.23'te Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün Pd3d, Ni2p, Zr3d, O1s ve B1s görüntüleri ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 5.23. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün (a)Pd3d, (b) Ni2p, (c) Zr3d, (d) B1s ve (e)O1s XPS görüntüleri

Pd-Ni-Zr-O katalizörünün B1s, O1s, Ni2p ve Zr3d pikleri Ni-Zr-B-O katalizörü ile benzerlik göstermiştir. Şekil 5.23 (b)'de 861,28 eV'de Ni2p'nin oksitlenmiş hali yer almıştır. 856,5 eV ve 874,4 eV'deki pikleri Ni2p_{3/2} ve Ni2p_{1/2} görülmüştür. Şekil 5.23

(d)'de verilen B1s'in 191,98 eV bağlanma enerjisininde borun oksitlenmiş hali bulunmuştur. Şekil 5.23 (c)'de 181,3 eV ve 184,58 eV bağlanma enerjilerinde pikleri $Zr3d_{5/2}$ ve $Zr3d_{3/2}$ 'ye ait pikler görülmüştür. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün ısıtılma maruz kalması sonucu yapıda bulunan Zr'nin $Zr(OH)_4$ 'e benzer bağlanma enerjileri gösteren $ZrO_2.nH_2O$ 'ya dönüşebileceği düşünülmüştür. Şekil 5.23 (a) Pd ise 339,88 eV ve 334,6 eV'de Pd(0) ait pikler yer aldığı görülmüştür. Ayrıca 337,9 eV'da Pd'nin oksitli formu PdO ve 337,8 eV'de Pd(II) iyonları görülmüştür. Pd'un bir kısmı Pd(0)'a indirgenirken, $PdCl_2$ ve PdO hallerinin de bulunduğu anlaşılmıştır [108-114].

Katalizörlerin XRD ve XPS analizlerinden yapı ve formları büyük çoğunlukla anlaşılmıştır. Ayrıca çok noktalı BET analizlerine bakılmış ve katalizörlerin tepkime öncesi ve sonrası yüzey alanlarındaki değişimler, ısıtılma işleminin yüzey alanı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çizelge 5.7'de Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin tepkime öncesi ve sonrası BET analizine yer verilmiştir.

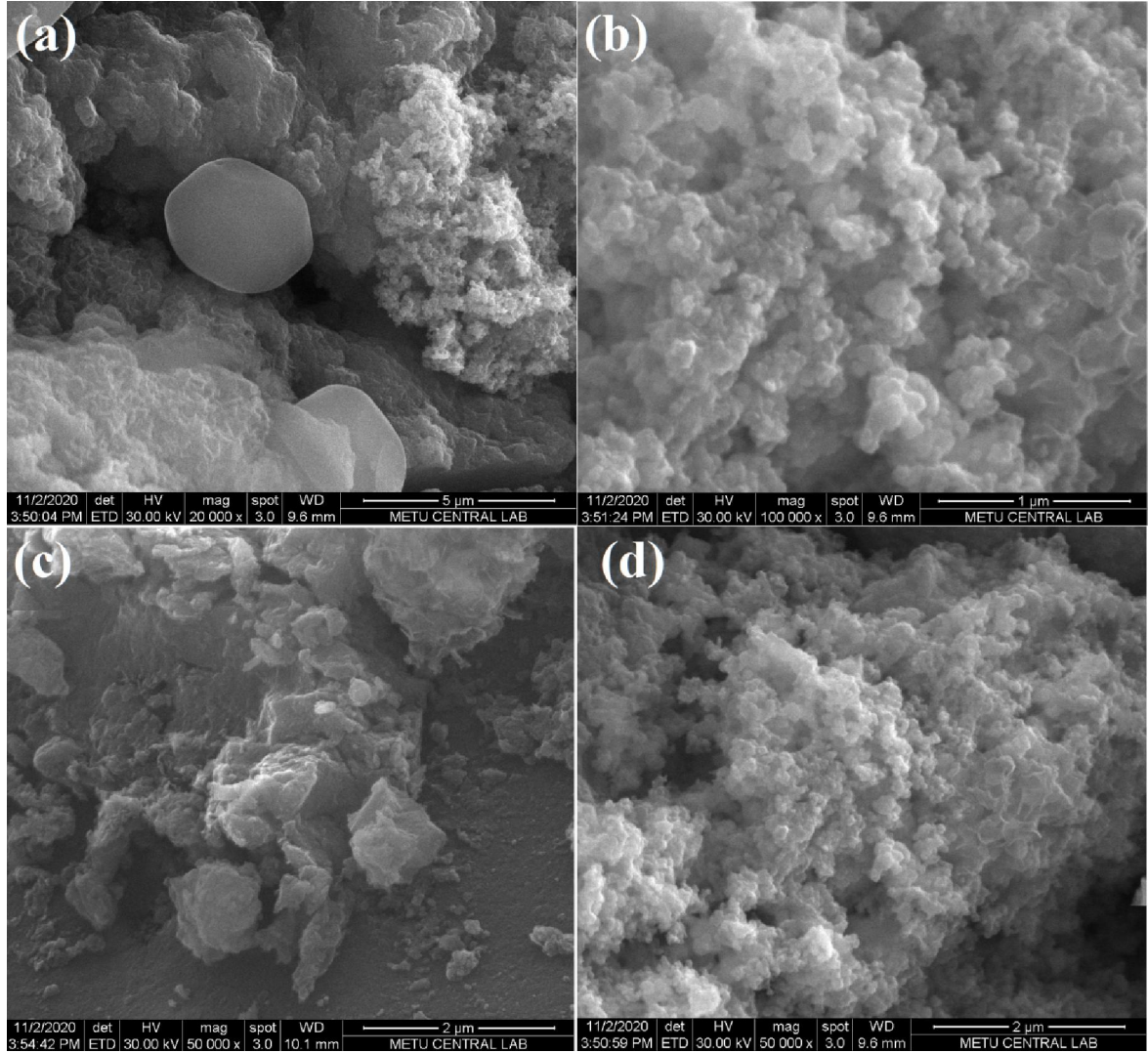
Çizelge 5.7. Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin tepkime öncesi ve sonrası BET yüzey alanları

Sıra No	Katalizör	BET yüzey alanı, m^2/g
1	Ni-Zr-B-O	308
2	Ni-Zr-B-O hidroliz tepkimesi sonrası	235
3	Pd-Ni-Zr-B-O	60
4	Pd-Ni-Zr-B-O hidroliz tepkimesi sonrası	69
5	Pd-Ni-Zr-B-O EDA çözücü ortamında dehidrojenasyon sonrası	444

Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkimeye girmemiş halinde BET yüzey alanı $308 m^2/g$ 'dır. Yüzey alanının geniş olmasının Zr'nin etkisi olduğu literatürden de bilinmektedir [115]. Lim ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada Ni-B katalizörünün yapısına kütlece %10'luk Zr ilavesiyle yapının yüzey alanı yaklaşık $45 m^2/g$ 'dan $175 m^2/g$ 'a çıktığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada ise Zr'nin kütlece %60 olması katalizörün yüzey alanını etkin bir biçimde arttırdığını desteklemektedir. Ni-Zr-B-O katalizörünün hidroliz tepkimesi sonrası yüzey alanında $73 m^2/g$ bir düşüş olduğu görülmüştür. Amin boranlar indirgeme malzemesi olarak da kullanılan bileşikler oldukları için hidroliz tepkimesi sonucu indirgeme işlemi devam ederek daha kristalik yapıya gidilmesi, dolayısıyla amorflik derecesinin azlaması ile katalizör yüzey alanında düşüş gerçekleştiği şeklinde yorumlanmıştır.

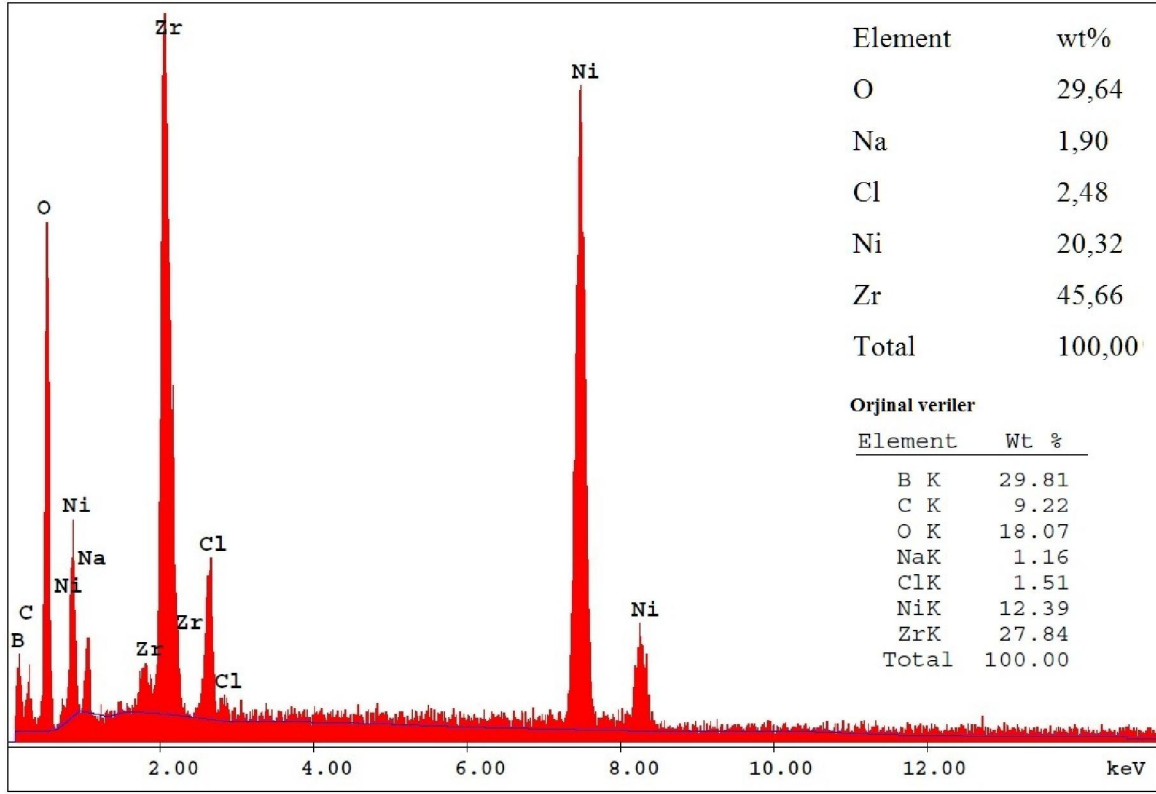
Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi yüzey alanı $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. BET yüzey alanının Ni-Zr-B-O katalizöründen çok farklı olduğu net bir şekilde görülmüştür. Bunun başlıca sebebi destek malzemesi olarak kullanılan $\text{Zr}(\text{OH})_4$ yapısının ısı işleö sonucu değişmiş olmasına bağlanmıştır. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü Ni-Zr-B-O katalizörüne PdCl_2 tuzu emdirme yöntemi ile hazırlandıktan sonra $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de H_2 gazı altında indirgenme işlemine tabii tutulmuştur. $\text{Zr}(\text{OH})_4$ X-ray kırınımında bölgesel kristal yapı gösterebilmesine rağmen genellikle amorf bir bileşik olmasından kaynaklı $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üstünde yüzey alanına sahip bir bileşiktir [116]. Ancak kalsinasyon sıcaklığına bağli olarak yüzey alanı ciddi bir şekilde düşüş gösterebilmektedir. Literatürde $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 'in $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünden itibaren yüzey alanını ciddi bir şekilde düşürdüğü belirtmektedir. Mogilevsk ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada $\text{Zr}(\text{OH})_4$ oda sıcaklığında $533 \text{ m}^2/\text{g}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $537 \text{ m}^2/\text{g}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $314 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $66,6 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar düştüğünü belirtmişlerdir [117]. Benzer durum Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için de gözlemlenmiştir. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün hidroliz tepkimesi sonrası ve EDA ortamında dehidrojenasyonu sonrası yüzey alanlarına da bakılmış ve hidroliz sonrası $9 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar artarak $69 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye yükseldiğı ve bunun başlıca sebebi SEM-EDS sonuçlarına göre yapıdaki NaCl tuzlarının büyük çoğunlukla uzaklaşmasına bağlanmıştır. EDA çözücüsü kullanılması sonrası ise katalizörün yüzey alanının çok ciddi derecede arttığı ve $444 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıktığı görülmüştür. Bu durum yapıda destek malzemesi olarak bulunan $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 'in yapısının değişebileceğini düşündürmüştür. $\text{Zr}(\text{OH})_4$ literatürde $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrotermal yöntemle ZrO_2 'e oluşturulabilmiştir ve ZrO_2 'in BET yüzey alanı $543 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır [118]. Benzer bir durumun etilendiamin ortamında $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta destek malzemesi olarak kullanılan $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 'e etki etmiş olabileceğı düşünülmüştür.

Sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojilerini gözlemleyebilmek amacıyla SEM ve bağli olarak EDX analizleri de yapılmıştır. Ni-Zr-B-O katalizörünün 30 kV ve $20\ 000$, $50\ 000$ ve $100\ 000$ kat büyütmedeki SEM görüntüleri Resim 5.1'de ve EDX analiz sonucu Şekil 5.24'te verilmiştir. SEM-EDX analizinde numunelerin karbon kaplamalı malzeme ile görüntülenmesi, ayrıca B ve C yüzdelerinin düşük atomik kütleli moleküller olduğu için seçilen noktalardaki EDX'in analizlerin doğruluğı düşük olduğu için cihaz tarafından verilen elementlerin kütsel yüzdeleri yanında bu iki elementten arındırılmış yüzdeleri de incelenmiştir.



Resim 5.1. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi SEM görüntüleri (a) 20 000 (b) 100 000 (c) ve (d) 50 000 büyütmelerinde

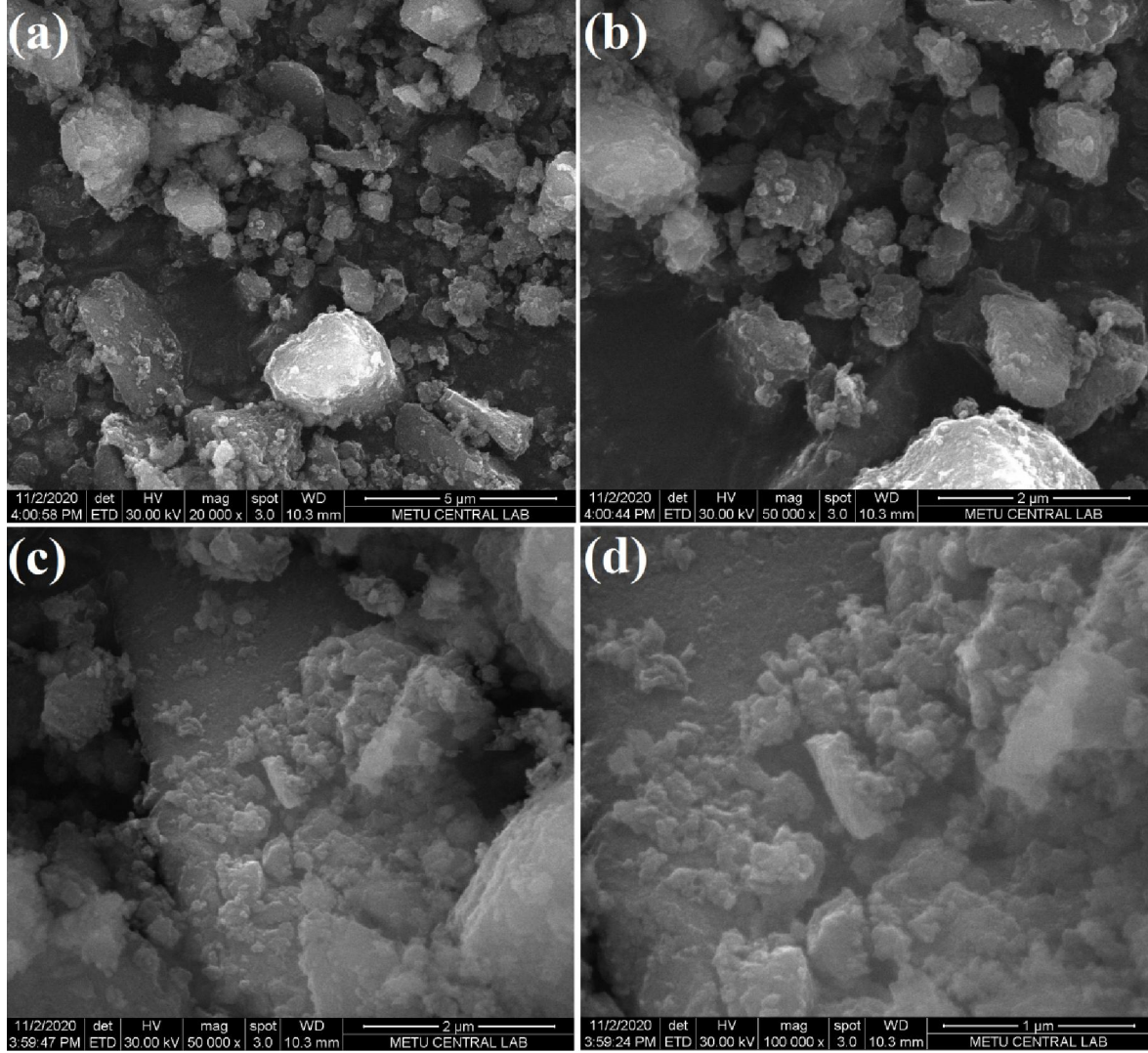
Resim 5.1’de verilen farklı büyütme oranlarındaki görüntüler incelendiğinde 20 000 büyütmede hafif kütleli yığınlar gözükürken 100 000 büyütme doğru küçükte olsa kristal yapılar veya partikül yapılar gözlemlenmiştir. Genel itibariyle gözenekli bir yapının olduğu söylenebilmiştir.



Şekil 5.24. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi EDX sonuçları

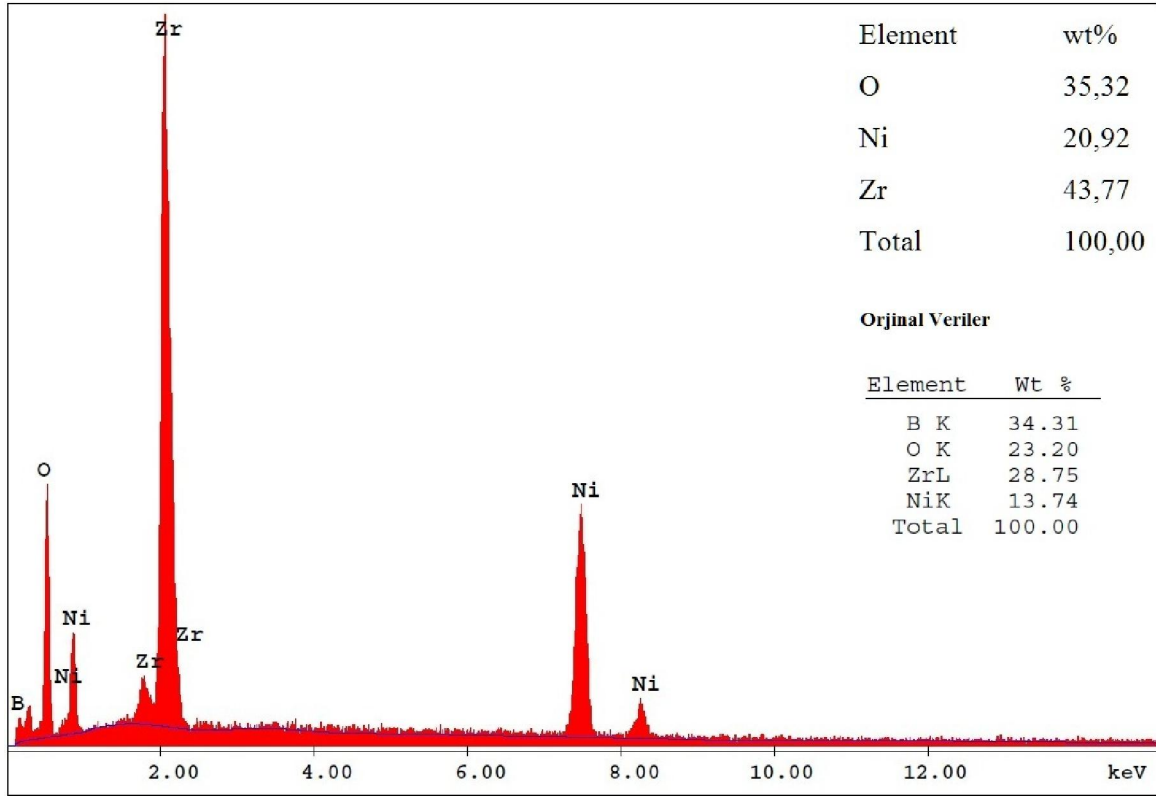
Seçilen bir noktada EDX analizi B ve C'dan arındırılmış oranlara göre tepkime öncesi Ni-Zr-B-O katalizöründe kütlece %20,32 Ni, %45,66 Zr ve %29,64 O içerdiği görülmüştür. Ayrıca düşük miktarda Na (%1,9) ve Cl (%2,48) bulunmaktadır. Yan ürün olarak açığa çıkan tuzun bir kısmının ayırma işlemi sonucu yapıda kaldığı görülmüştür. Yapıda kütlece %40 Ni ve %60 Zr, Ni ve Zr'nin sodyum borhidürle tam indirgeme yapacağı kabulüne göre katalizör hazırlanmıştır. Yapıda yine bor içereceği de ön görülmüştür. Oksijenin ise daha sonradan aşırı seyreltik ortamda katalizörün hazırlanmasından kaynaklandığı XPS analizi ile de görülmüştür. Oksijenin büyük bir kısmı $Zr(OH)_4$ 'den geldiği düşünülmektedir. Oksijen yüzdesi ve Na ve Cl safsızlıklarını elimine edersek yapıda kütlece %30,79 Ni, %69,20 Zr içermektedir. Sentezlenen katalizörün teorik miktarının sonuçlar ile uyum sağladığının görülmesi hojen dağılımın bir göstergesi olarak düşünülmüştür. Resim 5.1'de 20 000 kat büyütmede yapıda 5 μm altında 3,5 μm boyutlarına varan partiküllerin yanı sıra 100 000 kat büyütmede daha küçük (1 μm altındaki partiküller) partiküler yapıları içerdiği görülmüştür.

Ni-Zr-B-O katalizörünün EDABB ve TBAB ile hidroliz sonrası 30 kV ve 20 000, 50 000 ve 100 000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri Resim 5.2 ve EDX analiz sonuçları ise Şekil 5.25'te verilmiştir.



Resim 5.2. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000 (b) ve (c) 50 000, (d) 100 000. büyütmelerinde

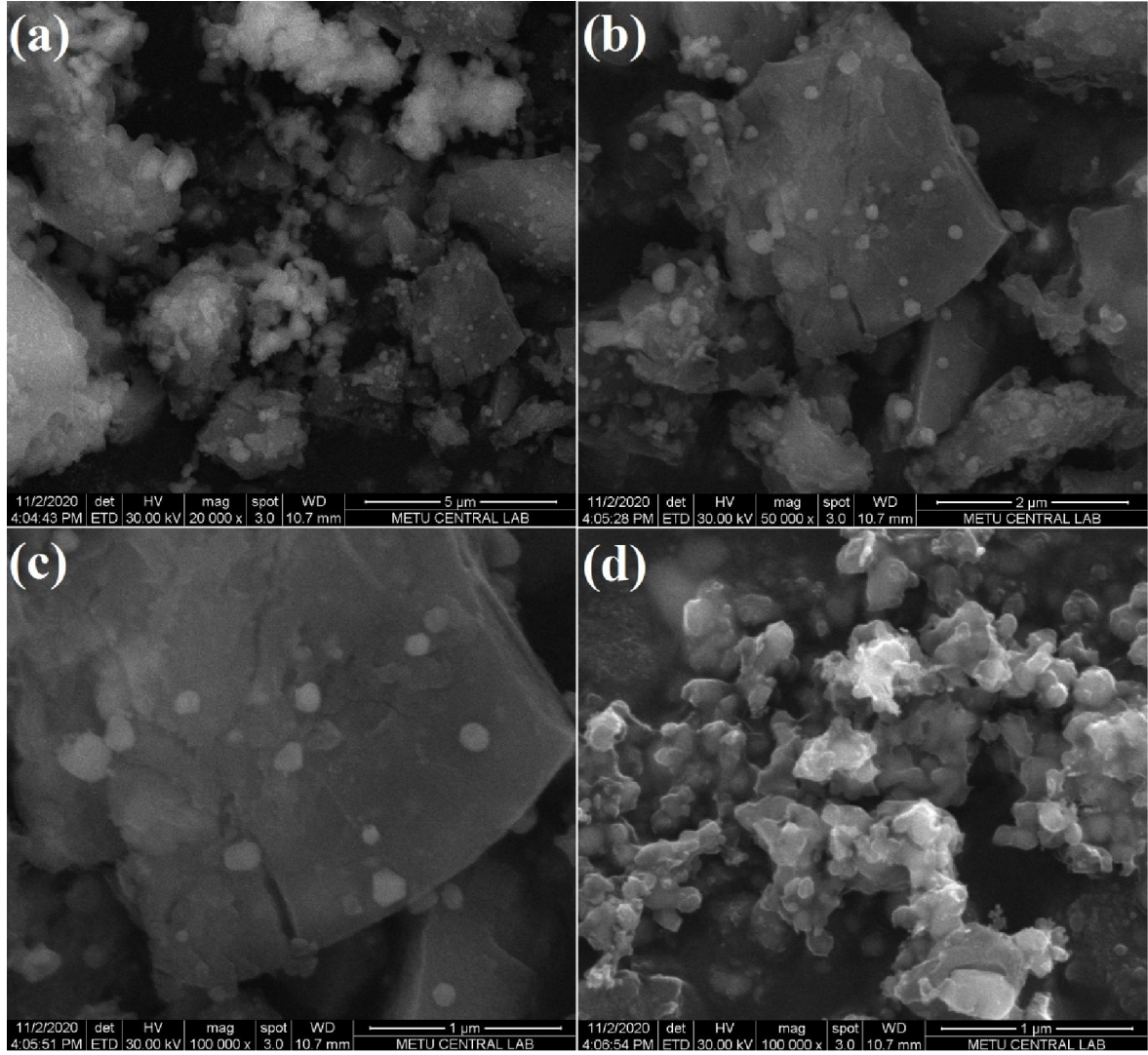
Resim 5.2 (b)'de 50 000 büyütmede yapıda partiküller boyutta dağılım görülmüş olmakla birlikte kısmen yığılma ve yığılma da olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüsü Resim 5.2 (c) ve (d)'deki gibi daha da büyütüldüğünde partiküllerin kısmen homojen dağıldığı görülmüştür.



Şekil 5.25. Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası EDX sonuçları

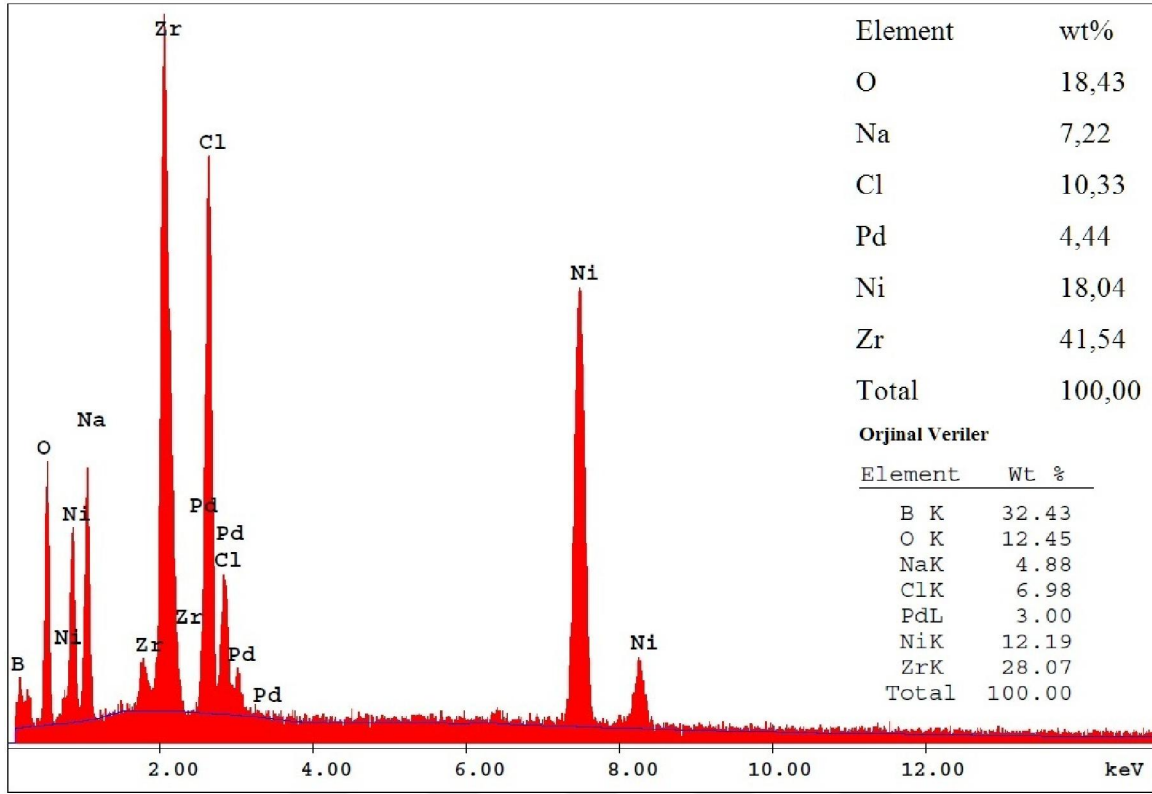
Elde edilen EDX analizi sonucunda (arındırılmış oranlara göre) taze katalizörden gelen Na ve Cl burada gözükmediği hidroliz tepkimesinde kullanılıp tekrar saf sudan geçirilmesiyle tuzun katalizörden uzaklaştığı daha önce öne sürdüğümüz amin boranların indirgen özelliği yorumumuzu güçlendirdiği görülmüştür. Katalizördeki Ni(%20,92), Zr (43,77) ve O'nun %(35,32) pek fazla değişmediği görülmüş ve buradan katalizörün homojen dağılımı yine teyit edilmiştir.

Pd içeren katalizörlerinden tepkime öncesi ve sonrası SEM-EDX analizleri yapılmış ve Resim 5.3'te 30 kV'de 20 000, 50 000 ve 100 000 kat büyütmedeki Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi SEM görüntüleri ve Şekil 5.26'da EDX analiz sonuçları verilmiştir.



Resim 5.3. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 50 000, (c) ve (d) 100 000 büyütmelerinde

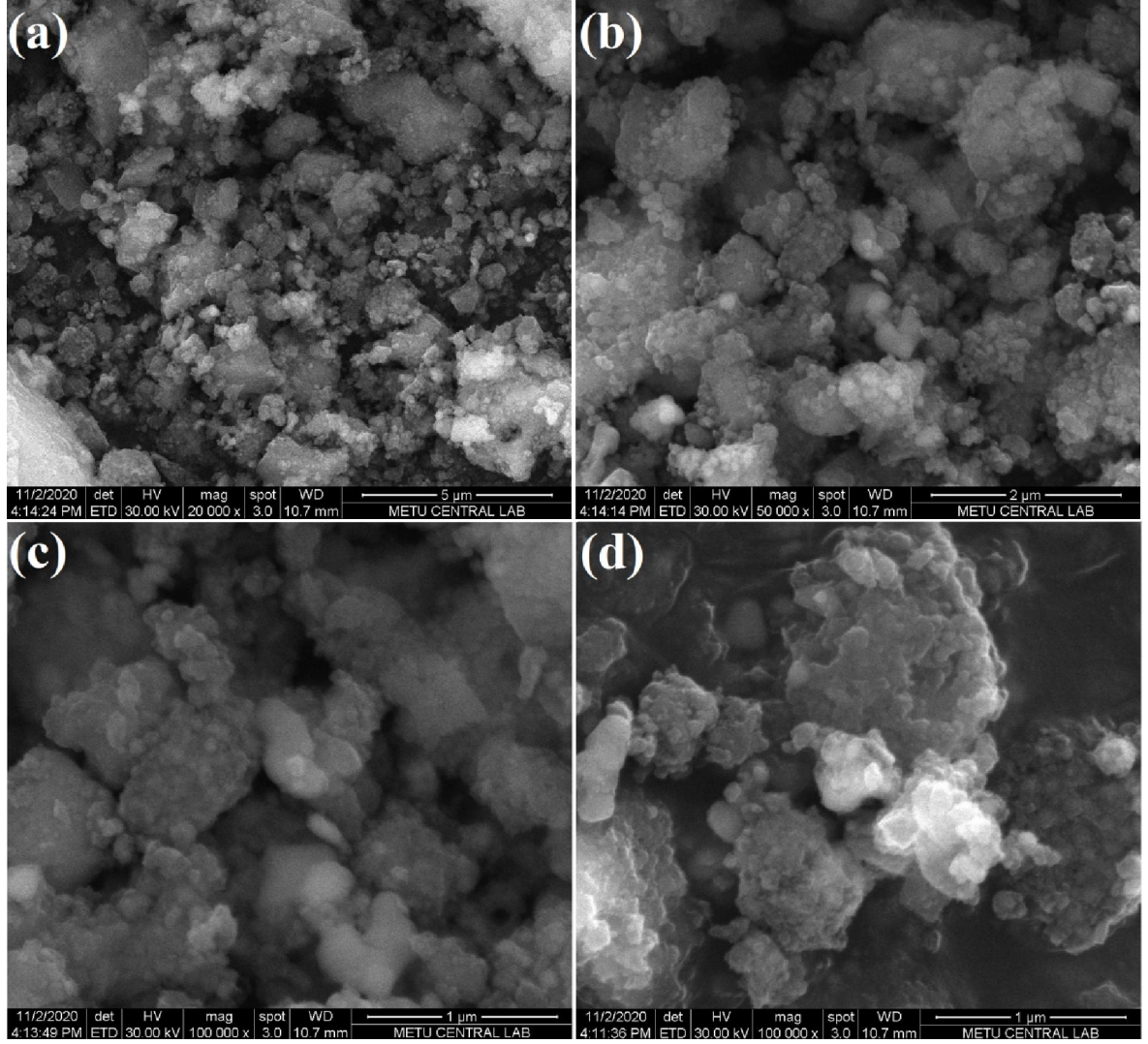
Resim 5.3 (c)'de verilen 100 000 kat büyütmedeki küresele benzer yapılanmış gibi görülen (75-200 nm aralığında) partiküllerin de Ni-Zr-B-O katalizörü ile karşılaştırıldığında Pd içeren partiküllere ait olabileceği şekilde yorumlanmıştır. Ayrıca yapıda bulunan Ni-Zr-B-O'nun Resim 5.1 (d)'ye göre daha rijit olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.26. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime öncesi EDX sonuçları

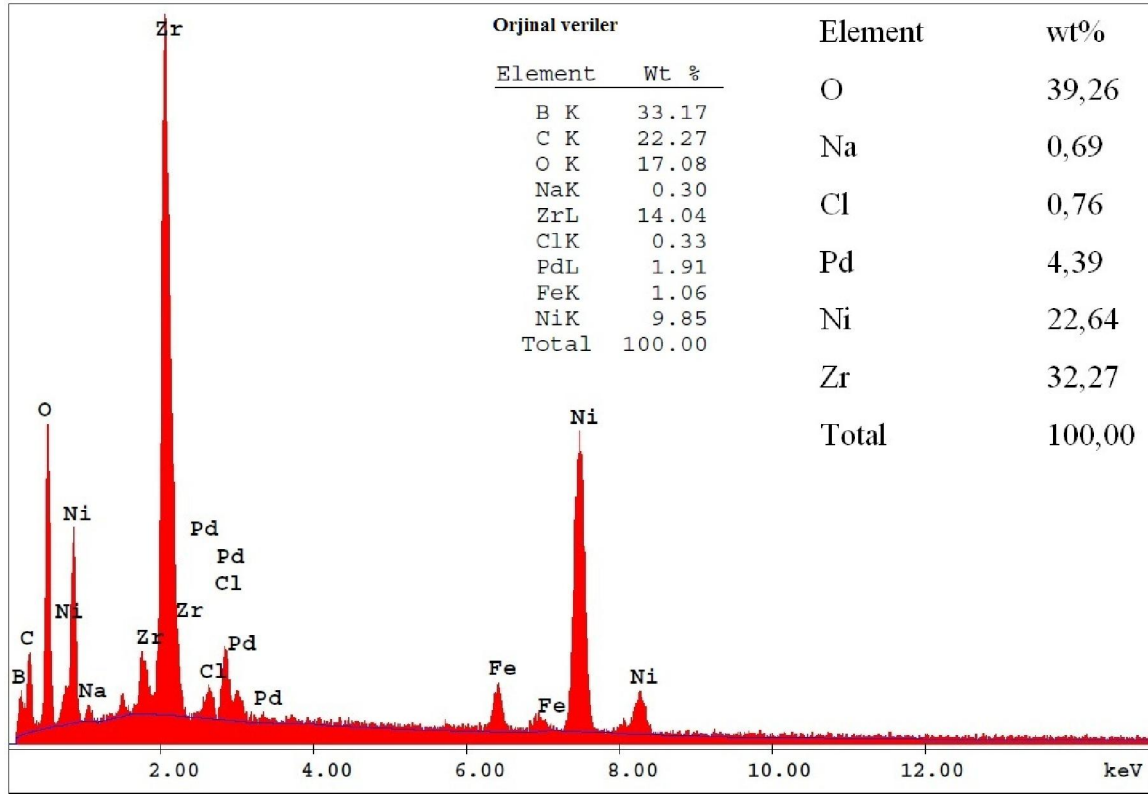
Ni-Zr-B-O katalizörüne PdCl_2 emdirilmesi ve ardından $450\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hidrojen ile indirgenmesi sonucu hazırlanan Pd-Ni-Zr-B katalizöründe kütlece %4,44 Pd, %18,04 Ni, %41,54 Zr ve %18,43 O yüzdeleri belirlenmiştir. Ayrıca bir önceki katalizör hazırlığından gelen Na %(7,22) ve Cl (%10,33) görülmüştür. Analizde Cl'nin gözükmesi XPS analizlerinden de görüldüğü üzere Pd ve Na'dan geldiğini desteklemektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkta hidrojen gazında indirgeme süresinin, hidrojen gazı besleme miktarının veya ısıl işlem sıcaklığının yeterli gelmediği şekilde düşünülmektedir. NaCl'den gelen safsızlık değerlerini çıkardığımızda Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün %48,55 Zr, %21,08 Ni, %5,18 Pd, %21,54 O ve %3,63Cl bulundurmaktadır. Pd'nin kütlece %5 olması gerekirken burada %5,18 bulunması Pd'nin homojen dağıldığını göstermiştir.

Resim 5.4'te Pd-Ni-Zr-B katalizörünün EDABB ve TBAB ile hidrolizi sonrası 30 kV ve 20 000, 50 000 ve 100 000 kat büyütmedeki SEM görüntüleri ve Şekil 5.27'de EDX sonuçları verilmiştir.



Resim 5.4. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000 (b) 50 000, (c) ve (d) 100 000 büyütmelerinde

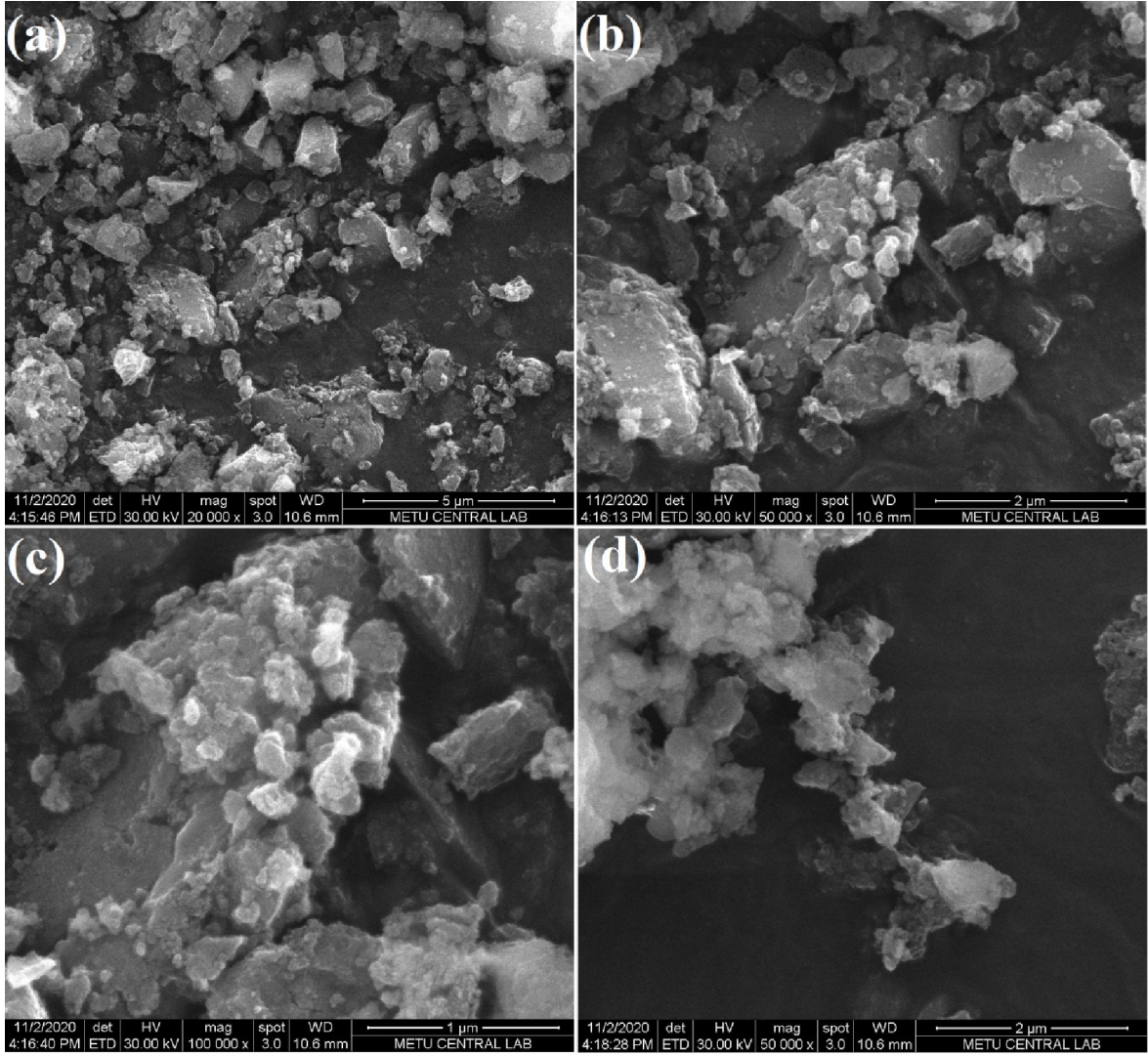
Resim 5.4 (c)'de 100 000 kat büyütmede net olmamakla birlikte bazı noktaları kristalik yapıyı göstermektedir. 1 μ m altında nano boyutlara gelen partiküller görülmüştür. Yapıda partiküller halde bir dağılım gözlemlenmiştir.



Şekil 5.27. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tepkime sonrası EDX sonuçları

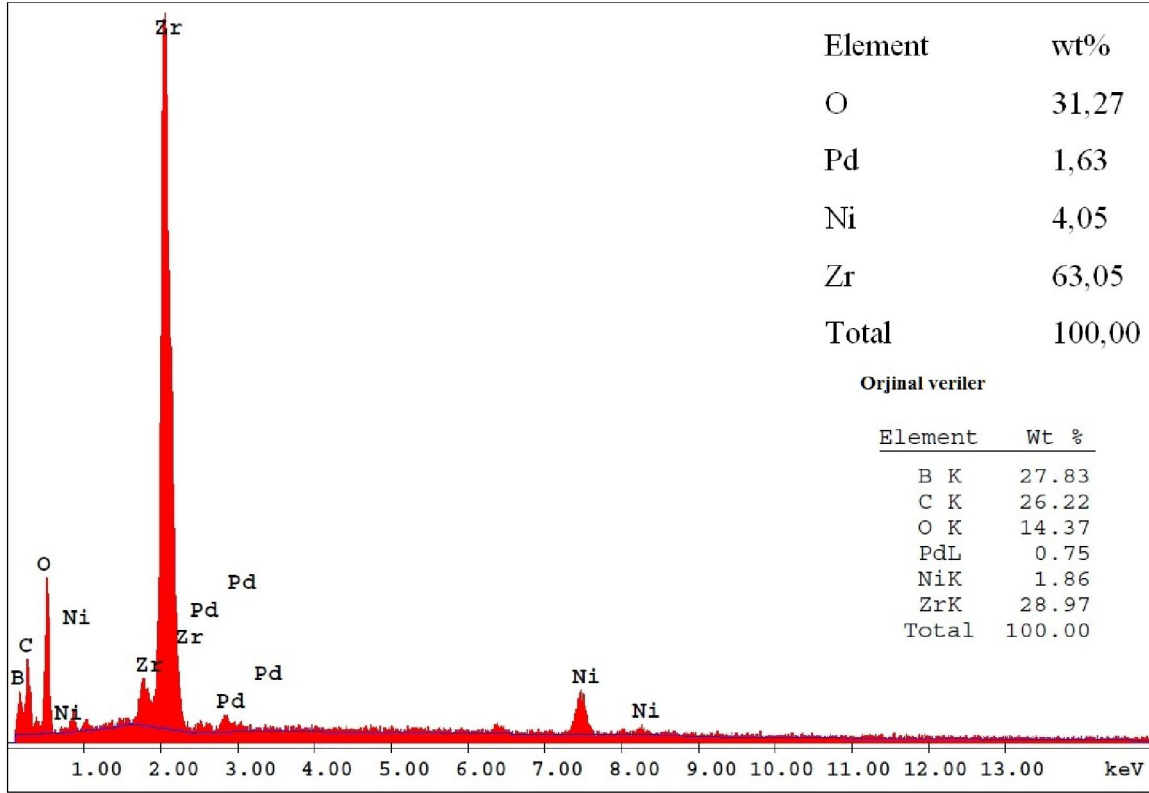
Pd-Ni-Zr-B-O katalizörün hidroliz sonrası EDX sonuçlarına göre kütlece %4,39 Pd, %22,64 Ni, %32,27 Zr, ve %39,26 O içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca yine kütlece düşük miktarda Na (%0,69) ve Cl (%0,76) görülmüştür. Pd'nin hidroliz tepkimesi sonrası indirgendiği sodyumla eşleşmeyen klor miktarının düşmesiyle de tespit edilmiştir. NaCl tuzlarının ise büyük bir kısmının uzaklaştığı görülmüştür.

Resim 5.5'te ise EDABB'nın EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyonu sonrası Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün SEM görüntüleri (30 kV, 20 000, 50 000 ve 100 000 kat büyütme) ve Şekil 5.28'de EDX analiz sonucu verilmiştir.



Resim 5.5. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün EDABB ile EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyon sonrası SEM görüntüleri (a) 20 000, (b) 50 000, (c) 100 000, (d) 50 000 büyütmelerinde

Resim 5.5 (c) ve (d)'de yapıdaki rijit durum Resim 5.3 (c)'ye benzer ve daha sık olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yapıda 30-200 nm dağılım aralığında kısmen biriken partiküller görülmüştür.



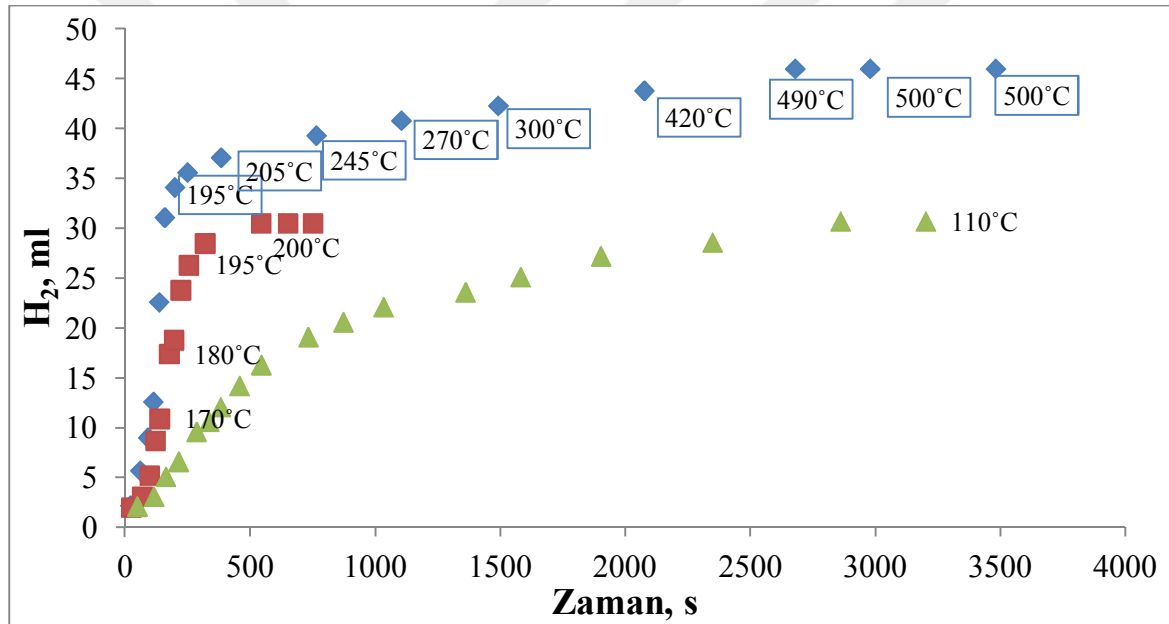
Şekil 5.28. Pd-Ni-Zr-B katalizörünün EDABB ile EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyon sonrası EDX sonuçları

Pd-Ni-Zr-B katalizörünün EDABB ile EDA çözücüsü altında dehidrojenasyonu sonrası EDX sonuçlarına göre kütlece %1,63 Pd, %4,05 Ni, %63,05 Zr, ve %31,27 O içermektedir. Taze katalizör ile kıyaslandığında Ni'nin yaklaşık kütlece %17, Pd'nin ise %3,5'luk bir düşüş olduğu görülmüştür. BET sonuçlarından katalizördeki Zr'un ısıtıl işlem sonrası yüzey alanı düşüren etkiyi ortadan kaldırdığı ve gözenekliliğini ciddi oranda arttırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca katalizörün 5 seferlik tekrar kullanımında üretim veriminde azalma veya tepkime süresinde artış gözlemlenmemesi de göz önünde bulundurularak Zr(OH)₄ gözenekliliğinin tepkime sonrası aniden artması sebebiyle SEM-EDX ölçümlerinde yüzeyde Pd ve Ni düşük miktarda çıkmasına neden olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

5.2.2. N-bütülin boranın termoliz sonuçları

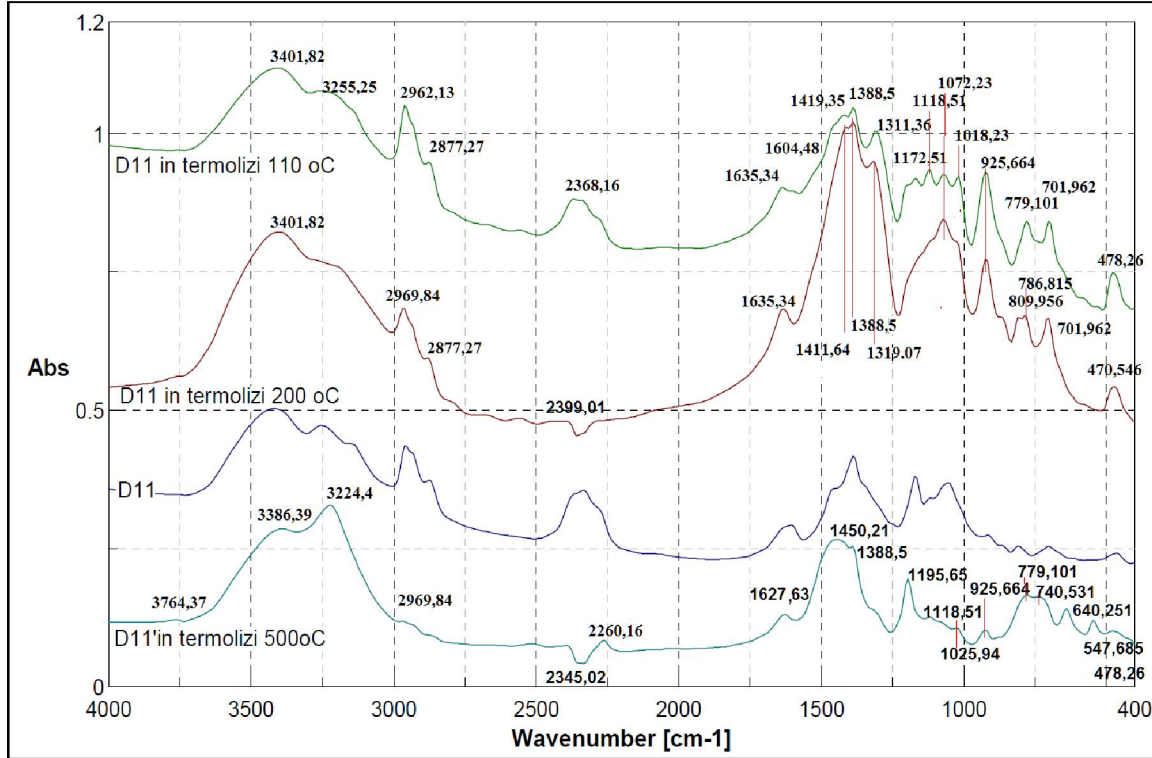
Sentezlenen ürünlerden NBAB'nın 110 °C, 200 °C ve 500 °C sıcaklıklarda termolizi bir tüp reaktör içinde gerçekleştirilmiştir. Literatürde NBAB'nın sentezi ya da dehidrojenasyonu yer almadığı için termoliz tepkimesi sonucu geriye kalan madde ve açığa

çıkan hidrojen miktarı hakkındaki bilgiler sadece deneysel gözlem ve bulgularına yer verilmiştir. Ancak genellikle ilgili amin boranın termolizinde ilk olarak borana bağlı hidrojenin açığa çıkması beklenerek kullanılan numune miktarına göre sadece 1 mol H_2 çıkmış olması durumunda üretilmesi gereken hidrojen miktarının yaklaşık 60 ml olması gerektiği ideal gaz yasasından belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu gaz bürette ölçülen hidrojen miktarına göre 500 °C’de 46 ml, 200 °C’de 30,5 ml, 110 °C’de 30,7 ml hidrojen salınımı gözlemlenmiştir ve Şekil 5.29’da grafiğe geçirilmiştir. Sıcaklık 200 °C civarlarındayken daha kısa sürede 500 saniye içerisinde 30 ml kadar hidrojen (0,5 mol) elde edilebilmiştir. 110 °C ve 500 °C’de 3500 s civarında 0,5 mol ve 0,75 mol hidrojen salınımı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.29. NBAB farklı sıcaklıklardaki termolizi (40 °C, 4 h, 0,2 M (SBH/THF))

NBAB’ın farklı sıcaklıklarda termoliz sonucu kalan ürün FTIR ile analiz edilmiş ve Şekil 5.29’da ve Ek-2’de çizelge halinde verilmiştir.



Şekil 5.30. NBAB (40 °C, 0,2 M SBH, 4 h) sentezi ve termolizi FTIR sonuçları

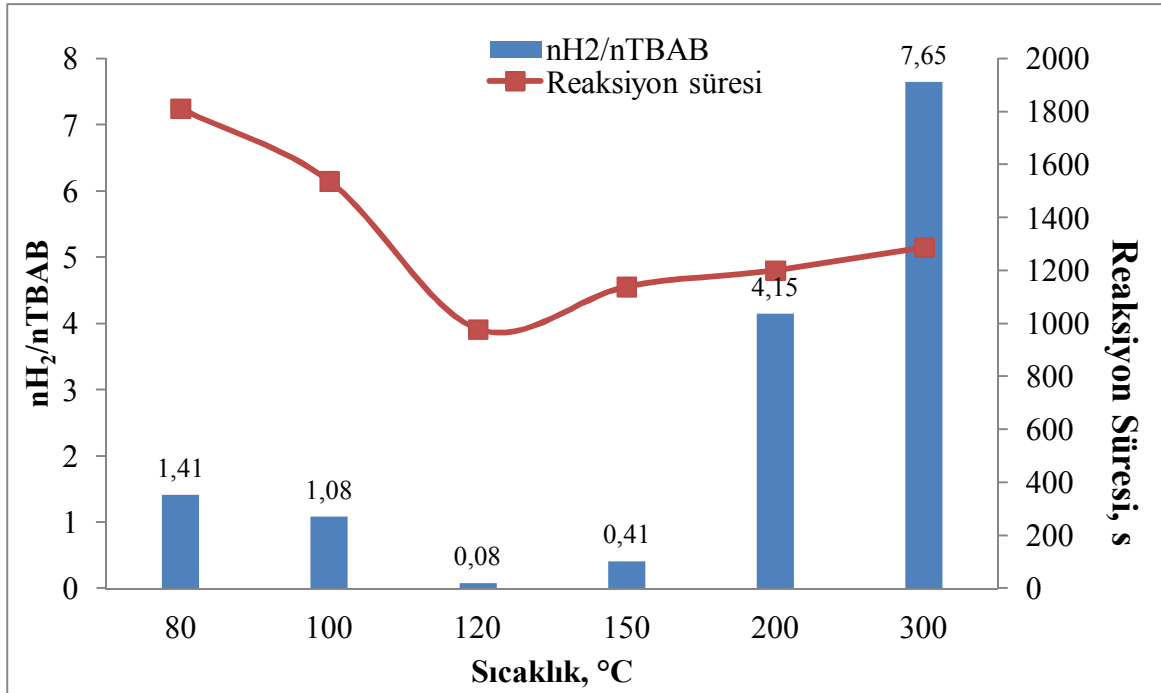
Farklı sıcaklıkta termoliz sonrası açığa çıkan ürünlerin FTIR spektroskopisine bakıldığında 100 °C sıcaklığından itibaren 2360 cm^{-1} civarlarında gözükten B-H pikinin absorbands değeri düşmeye başlamıştır (Şekil 5.29). 2960 cm^{-1} 'deki CH_3 gerilmesinin pik şiddetinin sıcaklık arttıkça zamanla azaldığı görülmüştür. $1450\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan CH_2 bükülme pikleri 110 °C ve 200 °C'de pik şiddetlerinin arttığı 500 °C'de ise daha geniş bir pik verdiği görülmüştür. Amin boranların termoliz tepkimelerinde yapıdan hidrojen çıkarken amonyak boran için 110 °C sıcaklıklarda polimerleşmeye başladığı aynı zamanda aminoboranların ($\text{B}=\text{N}$) ve poliaminoboranlar ($-\text{[N-B]}-$) oluşmaktadır. Sıcaklığın 130 °C ve üzerilerine çıkarılmasıyla birlikte poliiminoboranlar ($-\text{[B=N]}-$) ve halkalı halde olan borazinler görülmektedir. Bir başka ifade ile yapıda π bağları bulunmaktadır. Yapılan NBAB'nın termolizinde de yapıdan hidrojenin uzaklaşması ile birlikte 110°C'den itibaren yapının polimerleşmeye başladığı NBAB piklerine denk gelmeyen piklerin olduğu görülmektedir. 110 °C ve 200 °C'de oluşan 1311 cm^{-1} ve 1319 cm^{-1} piklerinin ise halkalı yapıların da oluşabileceği görülmüştür. Kademeli sıcaklık artış sonucu (10 °C/min) NBAB polimerleşmeye daha yatkın olduğu görülmüştür.

5.2.3. Tert-bütüilamin boranın dehidrojenasyon sonuçları

Tert-bütüilamin termohidroliz sonuçları

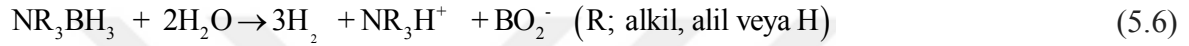
Kütlece %0,1'lik TBAB'ın katalitik olmayan termohidrolizi 80 °C, 100 °C, 120 °C, 150 °C, 200 °C ve 300 °C sıcaklıklarda inert cam dolgulu reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa karşı kullanılan mol TBAB başına üretilen hidrojen mol sayısı oranları hesaplanarak Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 grafiğe geçirilmiştir. Ayrıca aynı grafikte her bir koşuldaki tepkime, tamamlanma süreleri ikinci bir y eksenini kullanılarak verilmiştir.

Hidrolizinde amin boranların yapısındaki amin grup ayrılabilir ve boran grubu borik aside dönüşür, bu durumda amonyak ve türevleri olan metilamin, dimetilamin gibi düşük alkil grupları da gaz halinde safsızlık olarak açığa çıkabilir [119]. Alkil grubunun büyümesi ise bu olasılığı ortadan kaldırmış olur. Alkil grubunun yapıda olmasının avantajı ise hidrolizde birincil ve ikincil amin gruba kadar iyi bir sonuç gösterip amonyak borana göre de hidrojen salınımını hızlandırmaktadır. Ancak üçüncül alkil grubunun eklenmesi sterik etkiden dolayı asidik ortamda bile hidrojen salınımını yavaş gerçekleştirebilmektedir (6-24 h) [120].

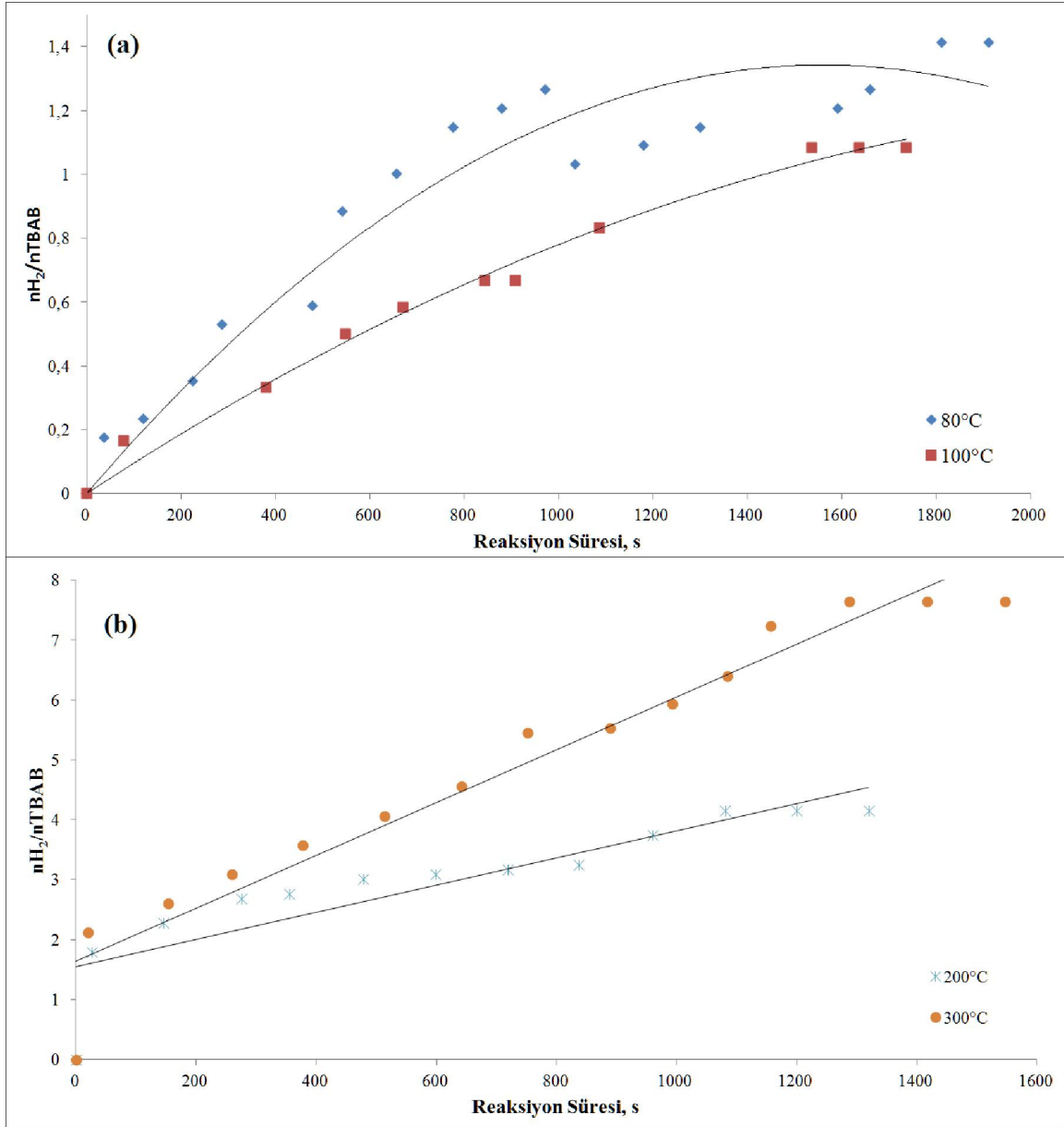


Şekil 5.31. TBAB'ın yüksek sıcaklıktaki termohidroliz sonuçları

Grafikten de görüldüğü üzere sıcaklık 80 °C ile 150 °C' arasında üretilen hidrojenin mol sayısı önemli ölçüde düşük çıkmıştır. 80 °C sıcaklıkta 1811 s'de 1 mol TBAB başına 1,41 mol H₂ (nH₂/nTBAB) iken 120 °C'de 0,08 mole kadar düşmüştür. Literatürde amin boranların oda sıcaklığında katalitik hidroliz sonucu teorik olarak maksimum 3 mol hidrojen açığa çıkmaktadır [3, 73, 74, 78]. Eş. 5.6'da amin boranların hidrolizinin genelleştirilmiş hidroliz tepkimesi verilmiştir. Oysa bu çalışmada 120 °C'ye kadar hidrojen salınımının önemli ölçüde düşmesinin birinci sebebi katalitik çalışılmaması, 100 °C-150 °C arasında ani buharlaşma ile çözeltinin suyunu kaybederek deriştigi ve hidroliz tepkimesinin yeterince gerçekleşmediği şeklinde yorumlanmıştır



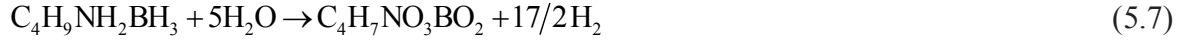
Şekil 5.32'de TBAB'ın su ve su buharı ile dehidrojenasyon sonuçları tepkime süresine karşı üretilen hidrojen mol sayısı grafik halinde verilmiştir. Termohidroliz deneyleri sonucunda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Ek-5'te verilmiştir.



Şekil 5.32. TBAB'ın yüksek sıcaklıktaki katalitik olmayan dehidrojenasyon sonuçları
(a) 80 °C ve 100 °C (b) 200 °C ve 300 °C sıcaklıklardaki tepkime süresine karşı nH₂/nTBAB grafiği

Şekil 5.32 (a)'da 80 °C-100 °C sıcaklıklarda ani buharlaşma olmadığı 1-1,5 mol civarı hidrolize uğradığı görülmüştür. Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 (b)'de ise 200 °C ve 300 °C sıcaklıklarda yapılan termohidroliz de beklendiği üzere hidrojen mol sayısının arttığı görülmüştür. 200 °C'de 4,1 mol ve 300 °C'de 7,6 mol hidrojen salınımı gerçekleşmiştir. Hidrojenin beklenen 3 molün üzerinde çıkmış olması burada termohidrolizin diğer bir deyişle buharla yeniden yapılandırmanın başladığı ve yapıdaki alkil grupların parçalanarak hidrojen açığa çıkardığı şeklinde yorumlanmıştır. Sıcaklığın 200 °C'den 300 °C'ye

çıkması ile hidrojen üretiminin artması bu yorumu desteklemiştir. Olası tepkime Eş. 5.7’de önerilmiştir.

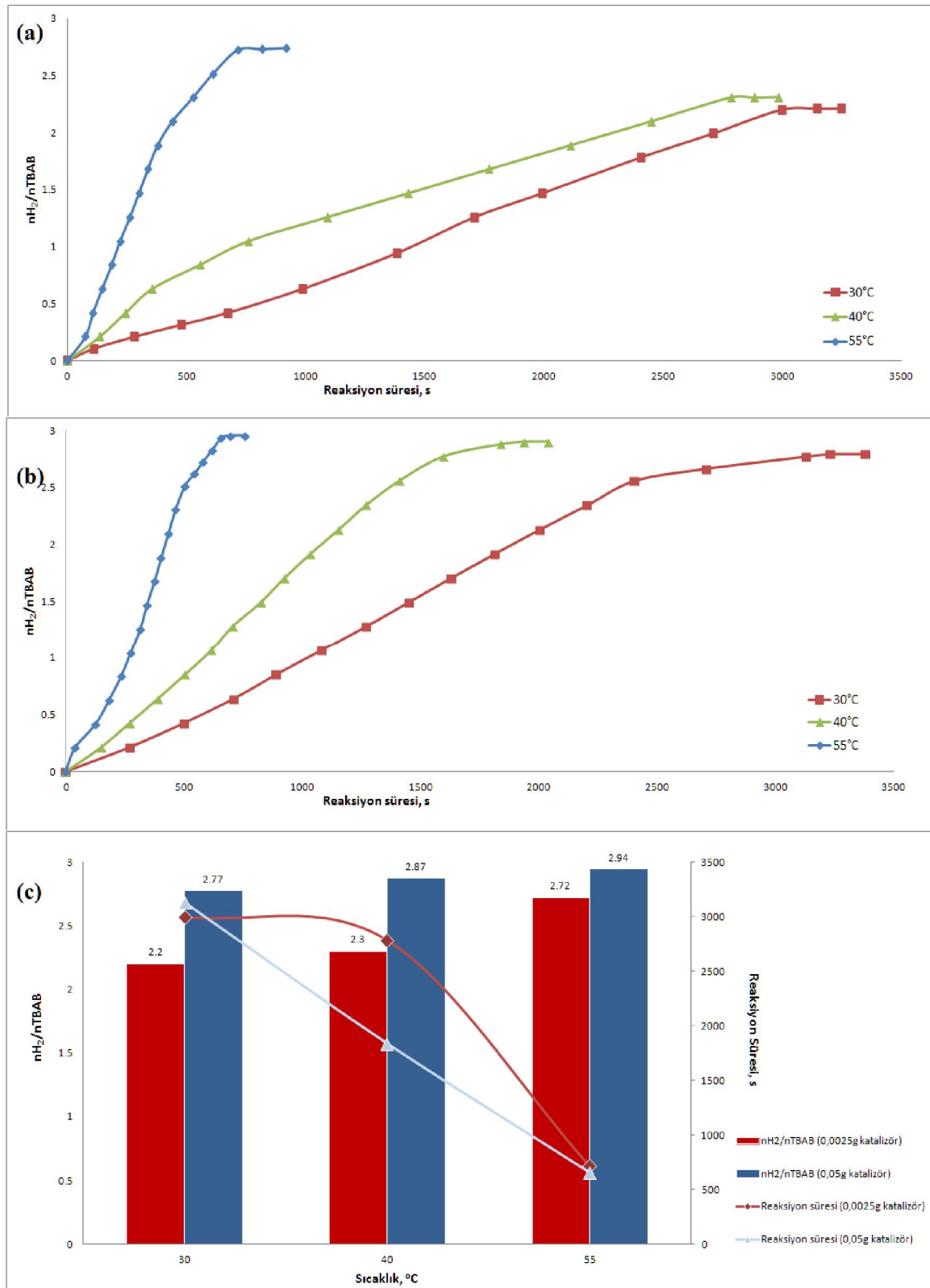


Tert-bütülin boranın katalitik hidroliz sonuçları

Tert-Bütülin Boranın (TBAB) katalitik hidrolizinde Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri kullanılmıştır. Farklı katalizör miktarı ve sıcaklıkta kütlece %0,2’lik TBAB’nın katalitik hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

TBAB’ın Ni-Zr-B katalizörü eşliğinde düşük sıcaklıktaki hidroliz sonuçları

Kütlece %0,2’lik TBAB’nın 30 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıklarda 0,0025 g ve 0,05 g katalizör miktarlarında hidrolizi gerçekleştirilmiş ve her bir sıcaklıkta zamana karşı ölçülen hidrojen hacimlerinden ideal gaz varsayımına göre (Ek-4) hesaplanan hidrojen mol sayıları kullanılan TBAB mol sayısına oranlanarak eş değer hidrojen mol sayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan verilerin zamana karşı değişim eğrileri Şekil 5.33’te verilmiştir.



Şekil 5.33. %0,2'lik TBAB'nın Ni-Zr-B-O katalizörü eşliğinde hidrolizi; (a) 0,0025 g kataliz, (b) 0,05 g kataliz, (c) $nH_2/nTBAB$ -Sıcaklık-Tepkime Süresi grafiği

Eğrilerden de görüldüğü gibi 30 °C sıcaklıkta düşük katalizör miktarında maksimum 2,2 mol hidrojen salınımı bir başka ifade ile %73'lük molar hidrojen üretim verimi 3000 s sürede gerçekleşmiştir. 0,0025 g katalizör ve 55 °C sıcaklıkta hidrojen üretim verimi yaklaşık %90 ulaşmakta ve tepkime süresi 720 s'ye kadar düşmüştür. Katalizör miktarı 0,05 g'a çıkarıldığında 30 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıkları için sırasıyla; 3130 s'de %92 (2,77 nH₂/nTBAB), 1840 s'de %96 (2,87 nH₂/nTBAB), 656 s'de %98 (2,94 nH₂/nTBAB) hidrojen üretim verimlerine ulaşılmıştır.

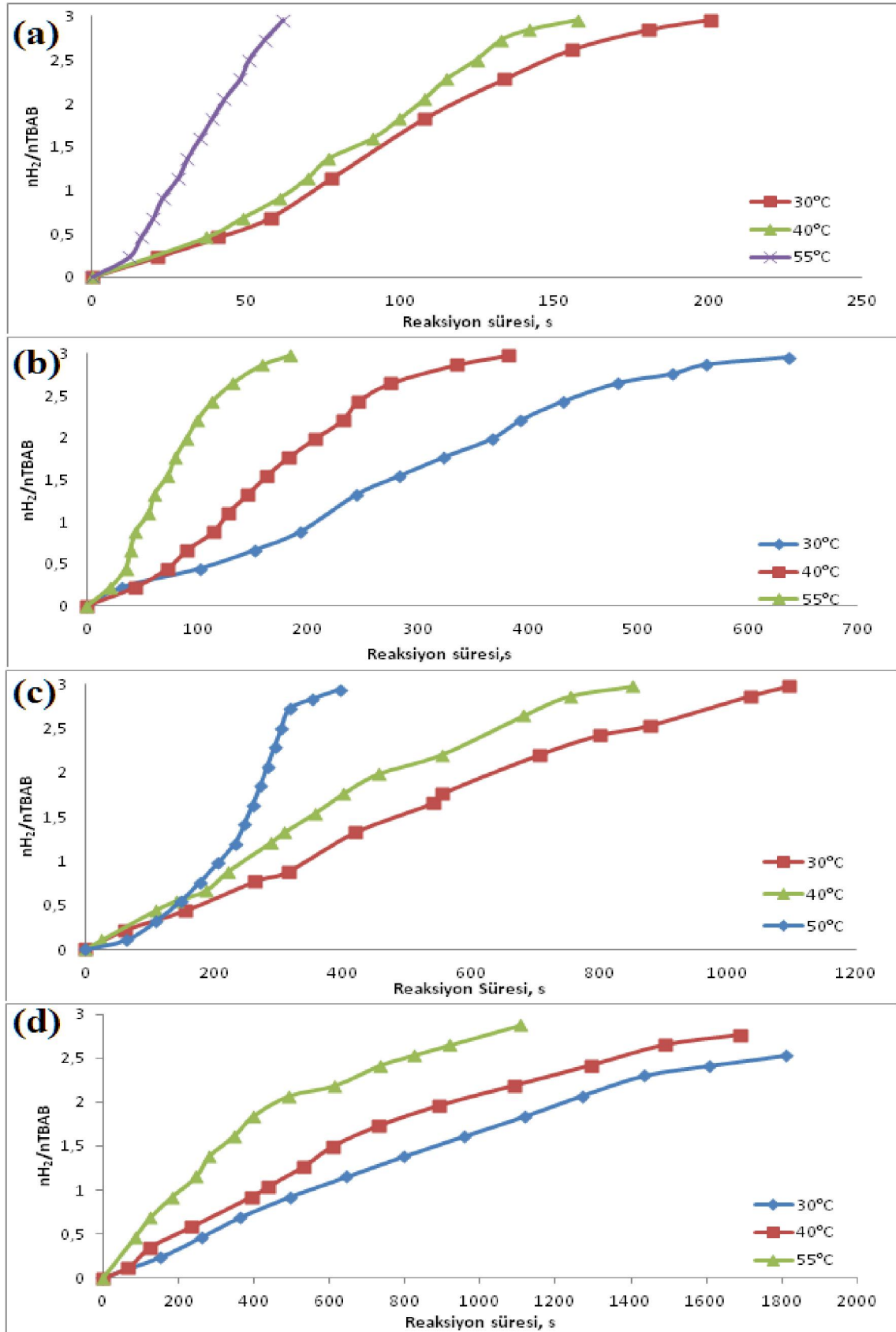
Her iki katalizör miktarı için de sıcaklığın artması ile tepkime süresi önemli ölçüde düşmüştür. Fakat 0,0025 g katalizör miktarında 30 °C-40 °C sıcaklıkta tepkime süresinde belirli bir düşüş olmamış fakat 55 °C'de belirgin olarak görülmüştür. Genel olarak sıcaklık ve katalizörün artmasıyla doğru orantılı olarak hidrojen üretim verimi artmış ve tepkime süresi kısalmıştır. Bu sonuçlara göre kimyasal indirgeme yöntemi ile hazırlanan Ni-Zr-B-O katalizörü ile 55 °C'de yüksek verimde hidrojen üretimi gerçekleşmiştir. Yapılan XRD analizlerinden de katalizör destek malzemesi olabilecek bu materyalin aynı zamanda özellikle yapısında bulunan nikelin TBAB'nın hidrolizinde etkili olduğu görülmüştür.

Amin boranların katalitik hidrolizinde düşük sıcaklıklarda katalitik solvolizi için RuCl₃, RhCl₃, PdCl₂, CoCl₂, NiCl₂, Pd/C, ve Raney-Ni rapor edilen ilk katalizör çeşitleri olup daha sonradan çeşitli alternatif katalizörler üzerinde çalışılmıştır [29]. En iyi tepkime verimi RuCl₃ ile sağlanmış olup 4-5 min içerisinde %100'e yakın hidrojen üretim verimine ulaşmışlardır. Zeolit, MIL-101, grafen, TiO₂, aktif karbon, HAP(hidroksiapatit) ve alimüna gibi çeşitli destek malzemeleriyle katalizör üzerine Ru, Rh, Pd, Pt gibi pahalı metallerin Lewis asitlerinin emdirme metodu ile kaplanmasının yanı sıra Co, Cu, Ni gibi daha ucuz metallerde kullanılmıştır [87, 121-125]. Ni(w/w%95)-aktif karbonlu katalizör ile amonyak boranın hidrolizinden oda sıcaklığında 30 min sürede %100'e yakın sonuç elde etmişlerdir [126]. Bu çalışmada ise Ni-Zr-B-O katalizörü ile 50min civarında %92 verim alınmıştır. Literatüre kıyaslandığında kullanılan katalizör etkin verim göstermekte ancak nikel miktarının arttırılması ile tepkime süresi kısaltılıp hidrojen üretim veriminin daha da arttırılması sağlanabilecektir.

Pd-Ni-Zr-B katalizörü eşliğinde TBAB'ın katalitik hidroliz sonuçları

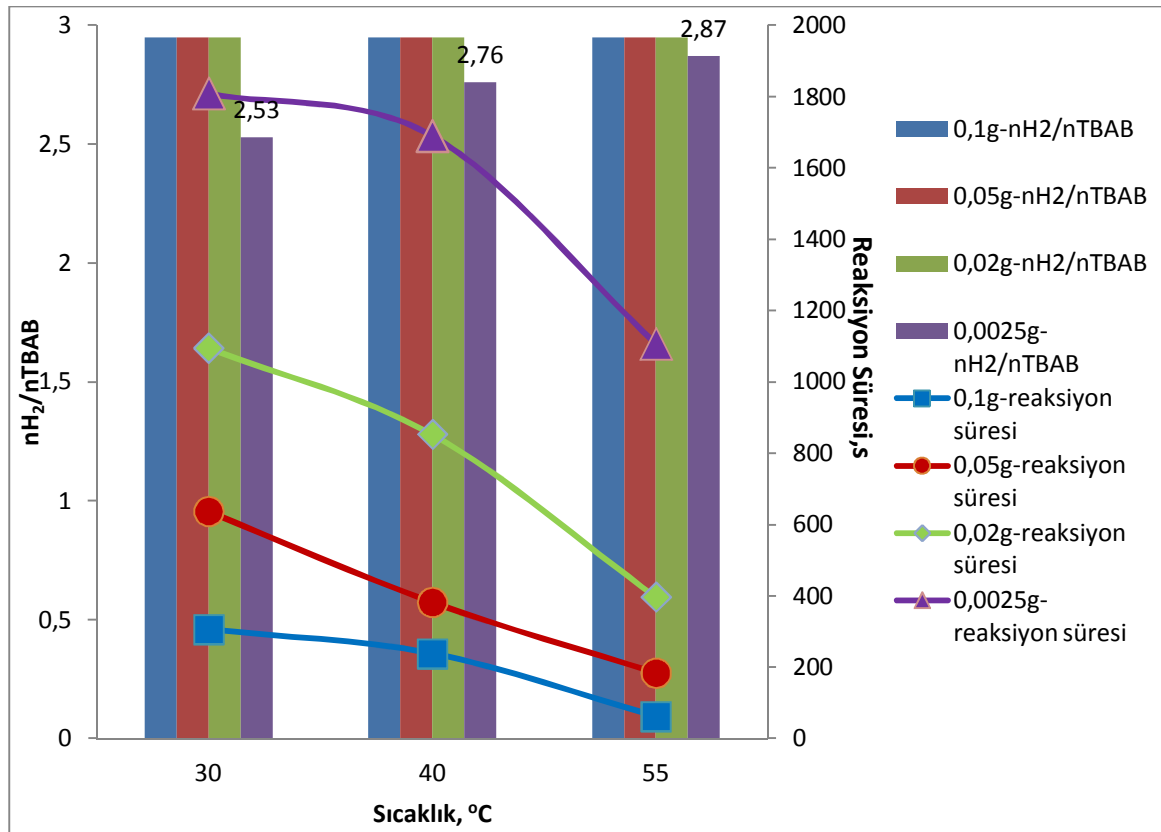
TBAB'nın katalitik hidrolizinde kütlece %5 Pd içeren Pd-Ni-Zr-B katalizörü kullanılarak farklı sıcaklık ve katalizör miktarlarında %0,2'lik TBAB'nın hidrolizi gerçekleştirilmiştir. 30 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıklarda çalışılmış, katalizör miktarı ise 0,1 g, 0,05 g, 0,02 g ve 0,0025 g kullanılmıştır. Dört farklı kataliz miktarı için farklı sıcaklıklarda yürütülen hidroliz deneyleri sonucunda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Ek-5'te verilmiş ve bu verilerden birim mol TBAB başına üretilen eş değer hidrojen mol miktarları Şekil 5.34'te grafik halinde verilmiştir.





Şekil 5.34. %0,2'lik TBAB'nın Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan hidroliz sonuçları, katalizör miktarı (a) 0,1 g, (b) 0,05 g, (c) 0,02 g, (d) 0,0025 g

Katalizör miktarı 0,0025 g iken hidrojen üretim verimi en düşük ve tepkime süresi en uzun olmuştur. Fakat Ni-Zr-B-O katalizörüne nazaran tepkime süresi daha kısadır. 30 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıkları için molar hidrojen üretim verimi sırasıyla %84, %92 ve %96 (2,53; 2,76; 2,87 mol H₂/mol TBAB), tepkime süresi sırasıyla 1809 s, 1690 s, ve 1107 s'dir. Sıcaklığın artmasıyla tepkime süresi kısalmış ve hidrojen üretim verimi artmıştır. Katalizör miktarı 0,02 g ve üstü iken hidrojen üretim verimi %98'de sabitlenirken katalizör miktarının artmasıyla tepkime süresi azalmıştır. Dört farklı katalizör miktarı ve 3 farklı sıcaklıkta yapılan bu çalışmada tüm parametrelerin tipik bir karşılaştırması Şekil 5.35'te verilmiştir.



Şekil 5.35. %0,2'lik TBAB'nın Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü eşliğinde hidrolizinin sonuçları

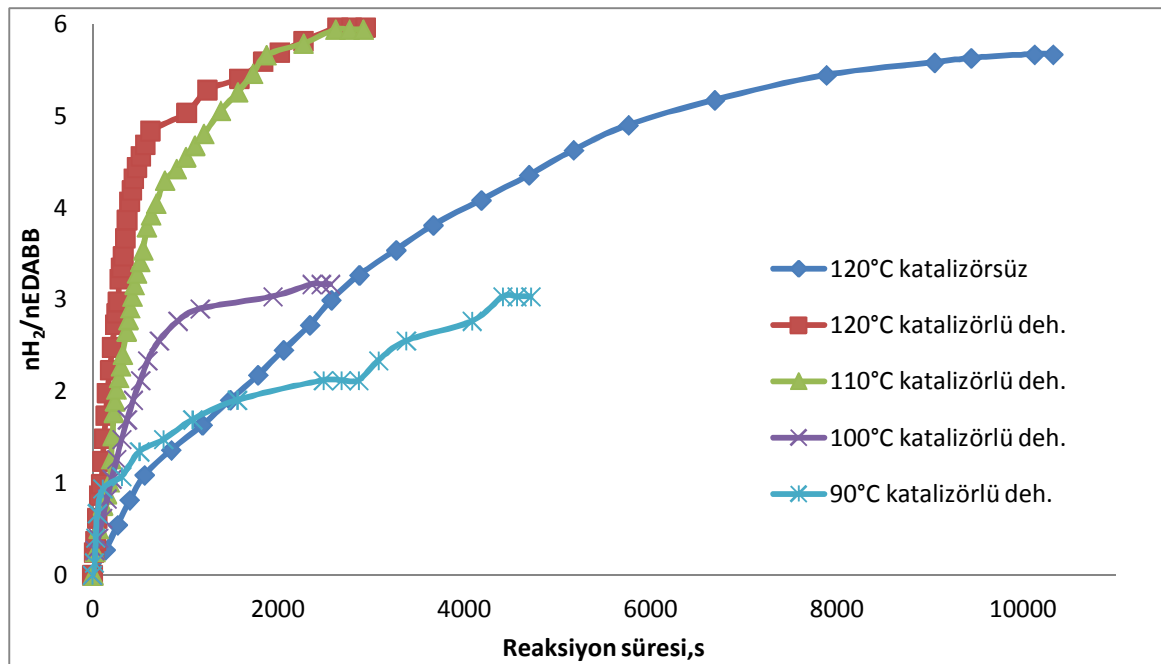
30 °C sıcaklıkta katalizör miktarı 0,02 g, 0,05 g ve 0,1 g iken tepkime süreleri sırasıyla 1059 s, 637 s ve 306 s'dir. Sıcaklık 40 °C iken tepkime süresi aynı sıradan devam edilerek yazılırsa sırasıyla 853 s, 382 s ve 238 s'dir. 55 °C'de ise katalizör miktarının 0,02 g'dan 0,1 g'a artması ile 397 s'den 62 s'ye kadar kısalmıştır.

5.2.4. Etilendiamin bisboranın dehidrojenasyon sonuçları

Etilendiamin bisboranın EDA ortamında dehidrojenasyonu

EDABB amin boran türevlerinde alkil daimin dibroan olup termolizi esnasında amonyak borana göre daha hızlı olması ve yan ürün olarak borazin gibi gaz halinde safsızlıkları içermemesi EDABB'nı ilgi çekici hale getirmektedir. Solvolizi esnasında amonyak borandan 1 mol başına 3 mol alınırken EDABB'dan 4-6 mol alınabilmektedir. Üstelik kararlı bir bileşiktir. Literatürde amin boranların sınıfında hidrojen depolama malzemesi olarak yeni yeni dikkat çekmeye başlamıştır.

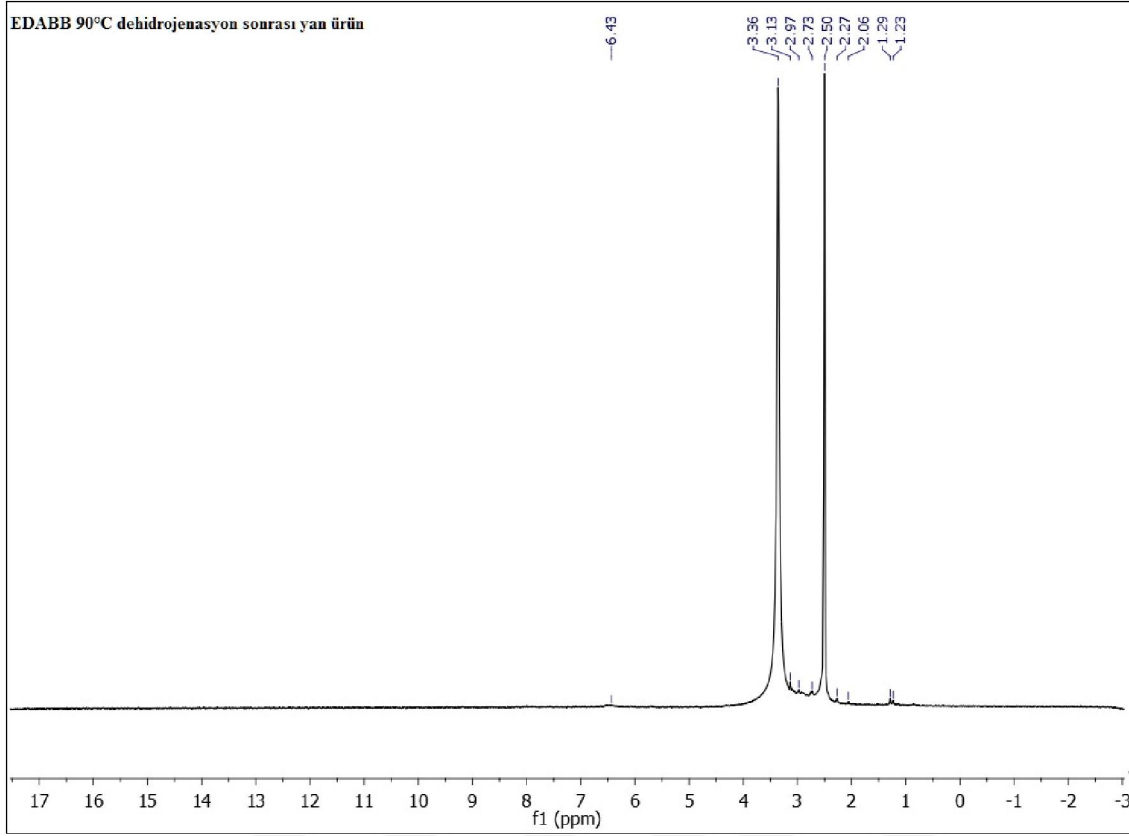
Kütlece %0,5'lik EDABB'm etilendiamin çözücüsü eşliğinde katalitik ve katalitik olmayan dehidrojenasyonu çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda etilendiamin çözücü olarak seçilmiş ve etilendiaminin kaynama noktasına (116-118 °C) yakın sıcaklık olan 120 °C civarında çalışılmıştır. Katalitik olmayan dehidrojenasyon deneyi sadece 120 °C'de yürütülmüş, 0,02g Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile ise 90 °C, 100 °C, 110 °C ve 120 °C gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.36'da tepkime süresine karşı $nH_2/nEDABB$ eğrileri her iki durum için kıyaslamalı verilmiştir. Zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Ek-5'te verilmiştir.



Şekil 5.36. EDABB'ın EDA ile dehidrojenasyonu (0,02 g Pd-Ni-Zr-B-O)

120 °C’de etilendiaminle katalizörsüz dehidrojenasyonunda yaklaşık 3 saatte EDABB’ın molü başına 5,67 mol (%94,5 molar üretim verimi) hidrojen açığa çıkmıştır. Ramachandran ve Kulkarni’nin yaptığı bir patent çalışmasında 120 °C’de katalitik olmayan dehidrojenasyon için önerilen tepkime Eş. 3.14’te verilmiştir [69]. Yan ürünün kimyasal yapısı hakkında net bir bilgi verilmemiş ve 1 mol EDABB başına elde 6 mol hidrojen üretilbildiği gösterilmiştir. Katalizörlü ortamda dehidrojenasyon sonuçlarını incelendiğinde 120 °C’de 2633 s’de yani yaklaşık 44 min içerisinde 5,96 mol hidrojen açığa çıktığı görülmüştür. Ayrıca 90 °C, 100 °C ve 110 °C’lerdeki sıcaklıklarda ise sırasıyla 4408 s’de 3,03 mol, 2358 s’de 3,16 mol ve 2611 s’de 5,94 mol hidrojen salındığı tespit edilmiştir. 110 °C ve 120 °C sıcaklıklarında katalitik olarak 6 mol civarında hidrojenin (%99 molar hidrojen üretim verimi) 40-45 min içerisinde alınabildiği tespit edilmiştir. Ancak sıcaklık 100 °C ve altına düştüğünde hidrojen üretim miktarının yaklaşık yarı yarıya azaldığı görülmüştür. Etilendiaminli ortamda katalitik olarak EDABB’ın dehidrojenasyonu 120 °C sıcaklıkta katalitik olmayana göre tepkime süresini ciddi bir şekilde düşürdüğü ve tepkime verimini de %94,5’ten %99’a çıkardığı görülmüştür. Katalitik olmadan 120 °C sıcaklıkta çalışılabilse de katalizör ortamında 110 °C ve 120 °C sıcaklıkta tepkime süresini kısaltarak etkin bir şekilde hidrojen salınımının gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır.

90 °C’de yapılan dehidrojenasyon sonucu geriye kalan maddenin ^1H NMR analizi Şekil 5.37’de verilmiştir.



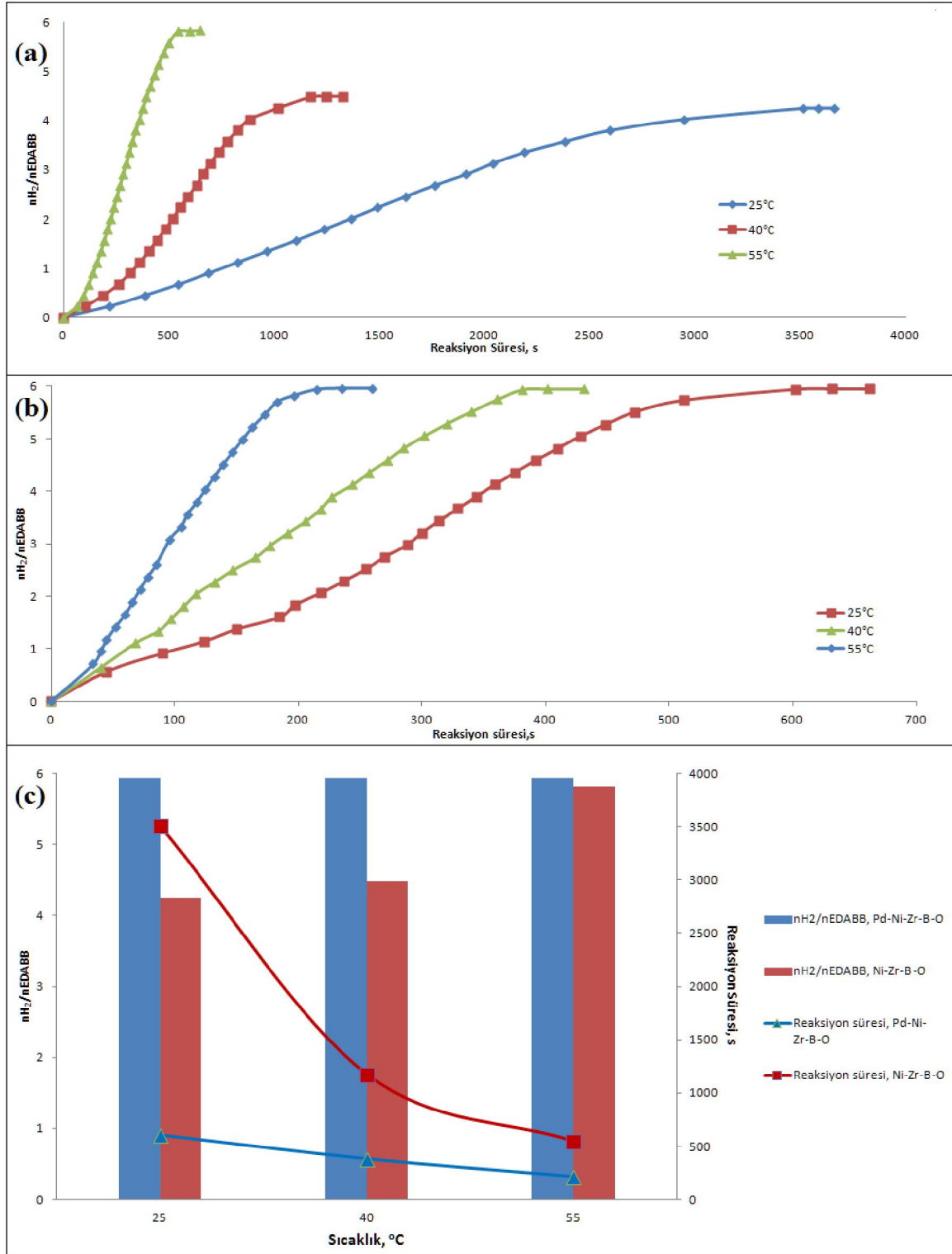
Şekil 5.37. EDABB'nın 90 °C'de dehidrojenasyonu sonrası oluşan yan ürünün ^1H NMR analizi

EDABB'ın ise ^1H NMR analizinde 1,19 ppm BH_3 , 2,59 ppm CH_2 ve 5,29 ppm NH_2 piklerini verdiği bilinmektedir [115, 116]. 1,19 ppm'deki BH pikinin kaybolduğu BH grubundan hidrojen alındığı ve BH'ın parçalandığı anlaşılmıştır. 2,59 ppm civarında 2,50 ppm'deki pik kayması düşünülerek CH_2 grubunun korunduğu 5,29 ppm'de ise amin grubunun kaybolduğu görülmüştür. ^1H NMR sonuçlarından EDABB'nın EDA ile dehidrojenasyonunda yapıdan hidrojen salınımı boran grubu dışında amin grubundan da sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Etilendiamin bisboranın katalitik hidroliz sonuçları

Etilendiamin bisboranın Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri eşliğinde 25 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıklarda katalitik hidrolizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.38'de iki farklı katalizör ile yapılan deneysel hidroliz sonuçları zamana karşı EDABB'nın birim molü başına eş değer hidrojen mol sayıları grafiğe geçirilmiştir. Ayrıca iki farklı katalizör miktarı ve üç farklı sıcaklıkta yapılan bu çalışmada tüm parametrelerin tipik bir

karşılaştırması Şekil 5.38 (c)'de verilmiştir. Yürütülen hidroliz deneyleri sonucunda zamana karşı ölçülen hidrojen hacimleri Ek-5'te verilmiştir.



Şekil 5.38. Kütlece %0,2'lik EDABB'nın 0,05 g Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri eşliğinde hidrolizi (a) 0,05 g Ni-Zr-B-O, (b) 0,05 g Pd-Ni-Zr-B-O, (c) nH₂/nEDABB-Sıcaklık-Tepkime Süresi grafiği

EDABB'nın katalitik hidrolizinde yaklaşık 6 mol hidrojen salınımı gerçekleştirdiği görülmüştür. 0,05 g katalizör miktarları ile kütlece %0,2'lik EDABB'nın katalitik hidrolizinde her iki katalizör içinde sıcaklığın artması ile tepkime süresi kısalmıştır. Ni-Zr-B-O katalizöründe yapılan hidroliz sonuçlarında tepkime süreleri ve molar hidrojen üretim verimleri sırasıyla 25 °C için 3515 s'de %70 (4,25 mol H₂/mol EDABB), 40 °C için 1180 s'de %75 (4,48 mol H₂/mol EDABB) ve 55 °C için 550 s'de %97 (5,82 mol H₂/mol EDABB)'dir. Pd-Ni-Zr-B-O katalizöründe 25 °C, 40 °C ve 55 °C için her üç sıcaklıkta da molar hidrojen üretim verimi %99 (5,94 mol H₂/mol EDABB) seviyesinde gerçekleşmiş olup sadece tepkime süreleri kısalmış ve sırasıyla 602 s, 381 s ve 215 s'de gerçekleşmiştir. Katalizör miktarı 0,05 g iken Ni-Zr-B-O katalizörü ile 55 °C'de iyi bir verim alınmış (tepkime süresi yaklaşık 550 s) iken Pd eklenmiş katalizörde 25 °C sıcaklıkta 600 s'de %99 molar hidrojen üretim verimine ulaşmıştır. Sonuç olarak Pd eklenmiş katalizörün oldukça etkin olduğu görülmüştür.

5.2.5. TBAB ve EDABB'nın katalitik hidrolizi sonucu kinetik parametrelerinin belirlenmesi

TBAB'nın ve EDABB'nın Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri eşliğinde farklı sıcaklık ve katalizör miktarı ile hidroliz sonuçları verilmiştir. Bu verilere göre kinetik çalışmalar yapılmıştır. Tersinmez üstel kinetiğe uygun olarak hazırlanmış ve integral metodu uygulanmıştır. Hız ifadesini kullanımında, TBAB ve EDABB'nın oldukça seyreltik çözeltilik olarak hazırlanmıştır. Suyun derişimi oldukça yüksek olduğu için tepkime sırasında su derişiminin derişimi dikkate alınmamış ve sınırlayıcı bileşen amin boran seçilmiştir. Tepkime hız ifadesi $k \cdot C_{H_2O} = k'$ olarak belirtilmiştir.

TBAB'nın katalitik hidrolizinin kinetik parametrelerinin belirlenmesi

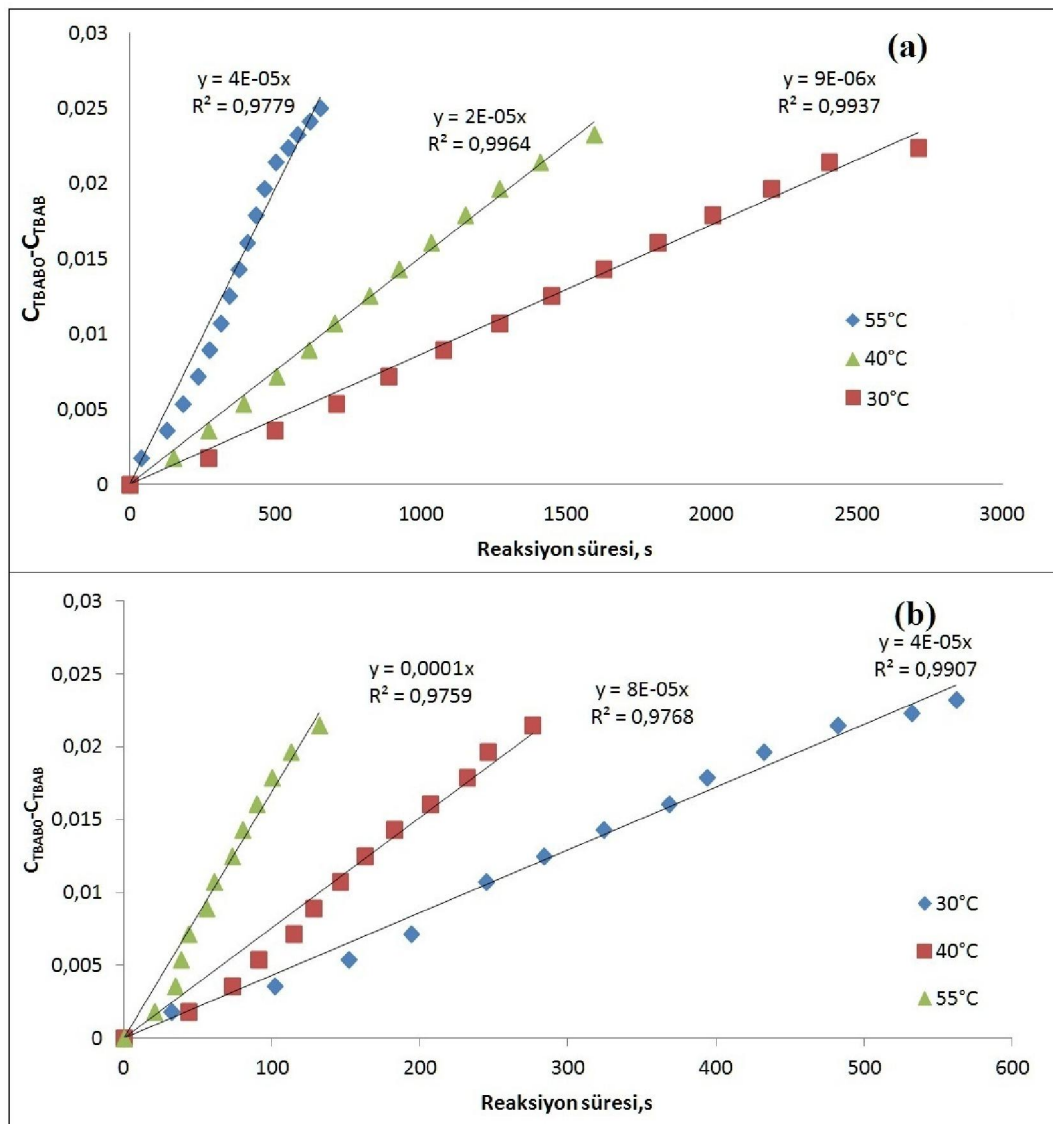
Kinetik parametrelerinin hesaplanmasında 30 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıkta 0,05 g Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizör şartlarındaki TBAB'nın katalitik hidroliz sonuçları, kullanılmıştır. TBAB katalitik hidrolizinin tepkime hız ifadesi Eş. 5.8'de verilmiştir.

$$-r_{TBAB} = k' C_{TBAB}^n \quad (5.8)$$

Tepkime mertebesi (n) ve tepkime hız sabitinin (k) belirlenmesi için integral metodundan faydalanılmıştır. Eş. 5.9'dan tepkime mertebesi sıfırcı dereceden kabulü yapılmıştır ve Ek-6'da ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır. Eş. 5.10'a göre tepkime süresine karşı TBAB'ın başlangıç ve t anındaki konsantrasyon farkı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.39'da verilmiştir.

$$-\frac{dC_{TBAB}}{dt} = k' C_{TBAB}^n \quad (5.9)$$

$$n = 0, (C_{TBAB_0} - C_{TBAB}) = k' \times t \quad (5.10)$$



Şekil 5.39. TBAB'nın katalitik hidrolizinin sıfırcı mertebenden tepkime süresinin $C_{TBAB_0} - C_{TBAB}$ karşı grafiği (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O

Şekil 5.39’da reaksiyon süresinin $C_{TBAB_0}-C_{TBAB}$ ’a karşı çizilen grafiğinden lineer bir ifadenin çıkması sonucu tepkimenin sıfırıncı mertebeye uygun olduğu görülmüştür. Sıcaklığa karşı tepkime hız sabiti ve R^2 değerleri Çizelge 5.8’de verilmiştir.

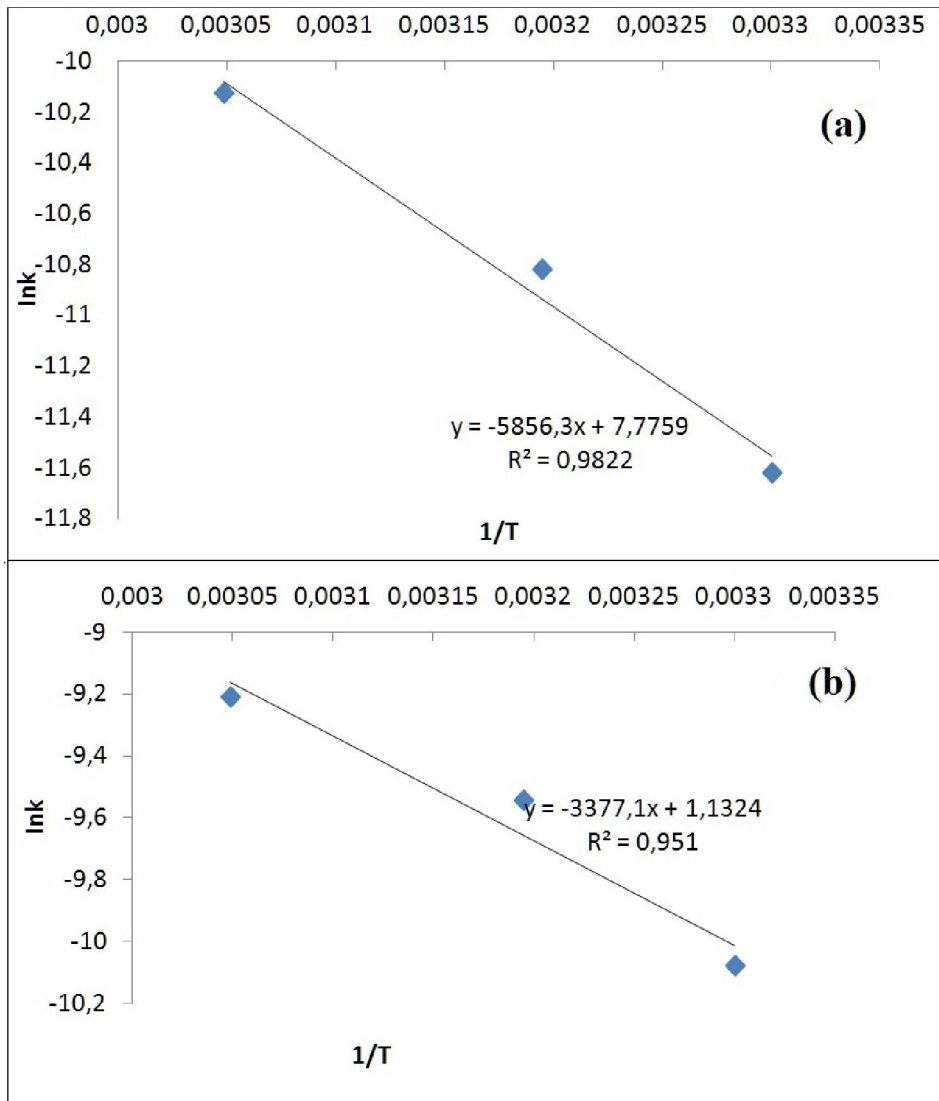
Çizelge 5.8. TBAB’nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerine ait sıfırıncı mertebeden hız sabitleri ve R^2 ’leri

T, °C	Ni-Zr-B-O katalizi		Pd-Ni-Zr-B-O katalizi	
	k, mol/(L.s)	R^2	k, mol/(L.s)	R^2
30	$9,0 \times 10^{-6}$	0,9937	$4,2 \times 10^{-5}$	0,9907
40	$2,0 \times 10^{-5}$	0,9964	$8,0 \times 10^{-5}$	0,9768
55	$4,0 \times 10^{-5}$	0,9779	$1,0 \times 10^{-4}$	0,9759

Tepkime hız ifadesinin sıfırıncı mertebeye uygun olarak farklı sıcaklıklarda çizilen grafik eğimlerinin R^2 değerleri 0,97 ila 0,99 aralığında bire yakın olduğu görülmüştür. Literatürde genellikle amin boranların katalitik hidrolizi sonucu tepkime mertebesi sıfırıncı ve birinci dereceden bulunmuştur [129-132]. Hız sabitlerinden yola çıkarak Eş. 5.12’de verilen Arrhenius denkleminin logaritmasını alınmış ve Eş. 5.13’teki denklemden $1/T$ ’ye karşılık $\ln(k)$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 5.40) ve oluşan doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

$$k = Ae^{-E_A/RT} \quad (5.12)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (5.13)$$



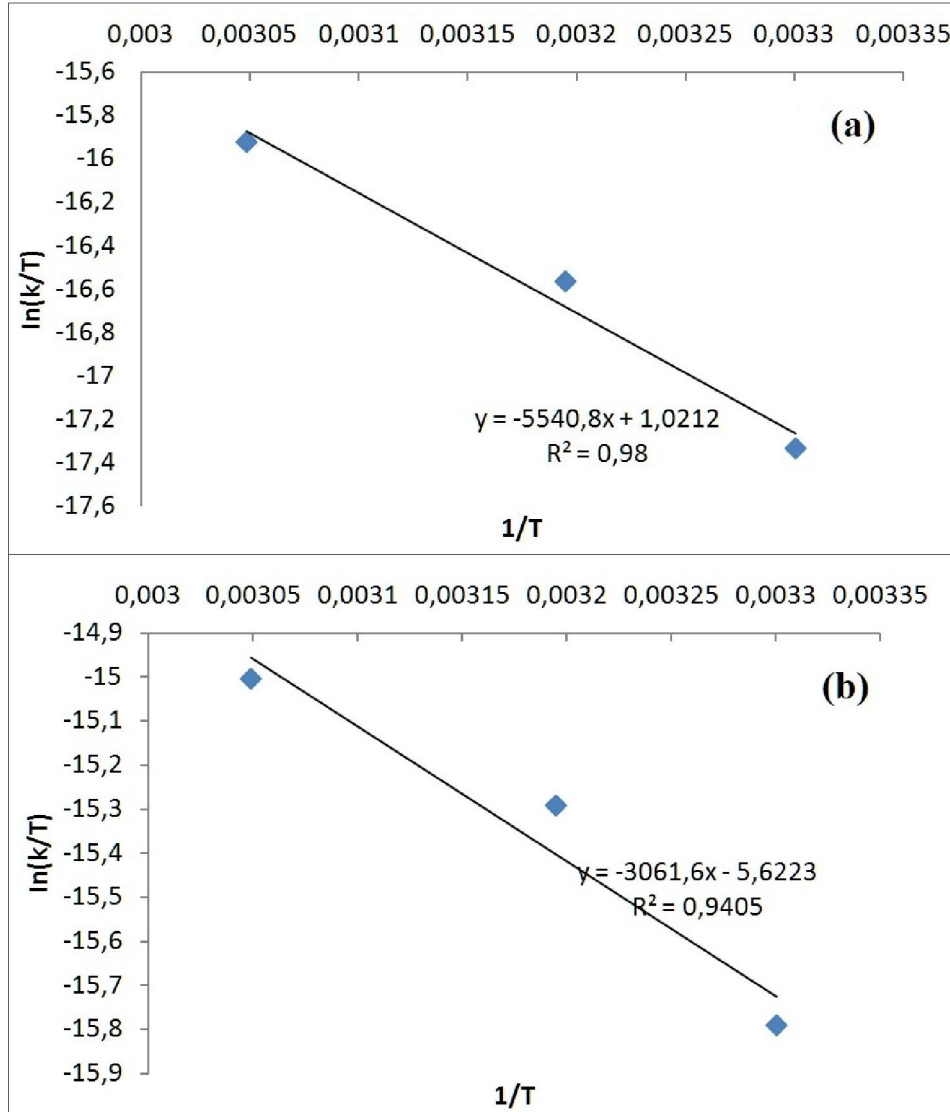
Şekil 5.40. TBAB katalik hidrolizinin Arrhenius grafikleri (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O

TBAB'nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O katalizörünün aktivasyon enerjisi $48,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün ise $28,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$ hesaplanmıştır. Katalizörde Pd'nin bulunması tepkime verimini artırdığı ve tepkime süresinin kısalttığı belirgin olarak görülmüştür ve aktivasyon enerjisinin de belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir.

Eş. 5.14'te verilen Eyring eşitliğinden yararlanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln(k/T)$ grafiğe geçirilmiş ve aktivasyon entalpisi ($\Delta H^\ddagger$) ve aktivasyon entropisi ($\Delta S^\ddagger$) hesaplanmıştır.

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.14)$$

Bu denklemde h Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s), k_B Boltzman sabiti ($1,382 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹)'dir. TBAB'ın Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri ile hidroliz tepkimesi sonucu oluşturulan Eyring grafikleri Şekil 5.41'de verilmiştir.



Şekil 5.41. Eyring grafikleri; TBAB hidrolizi (a) Ni-Zr-B-O, (b)Pd-Ni-Zr-B-O

TBAB'nın katalitik hidrolizinde $\Delta H^\ddagger$ ve $\Delta S^\ddagger$ değerleri sırasıyla Ni-Zr-B-O katalizörü için 46,06 kJ.mol⁻¹ ve -189,05 J.mol⁻¹.K⁻¹, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için 25,45 kJ.mol⁻¹ ve -244,29 J.mol⁻¹.K⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

EDABB'nın katalitik hidrolizinin kinetik parametrelerinin belirlenmesi

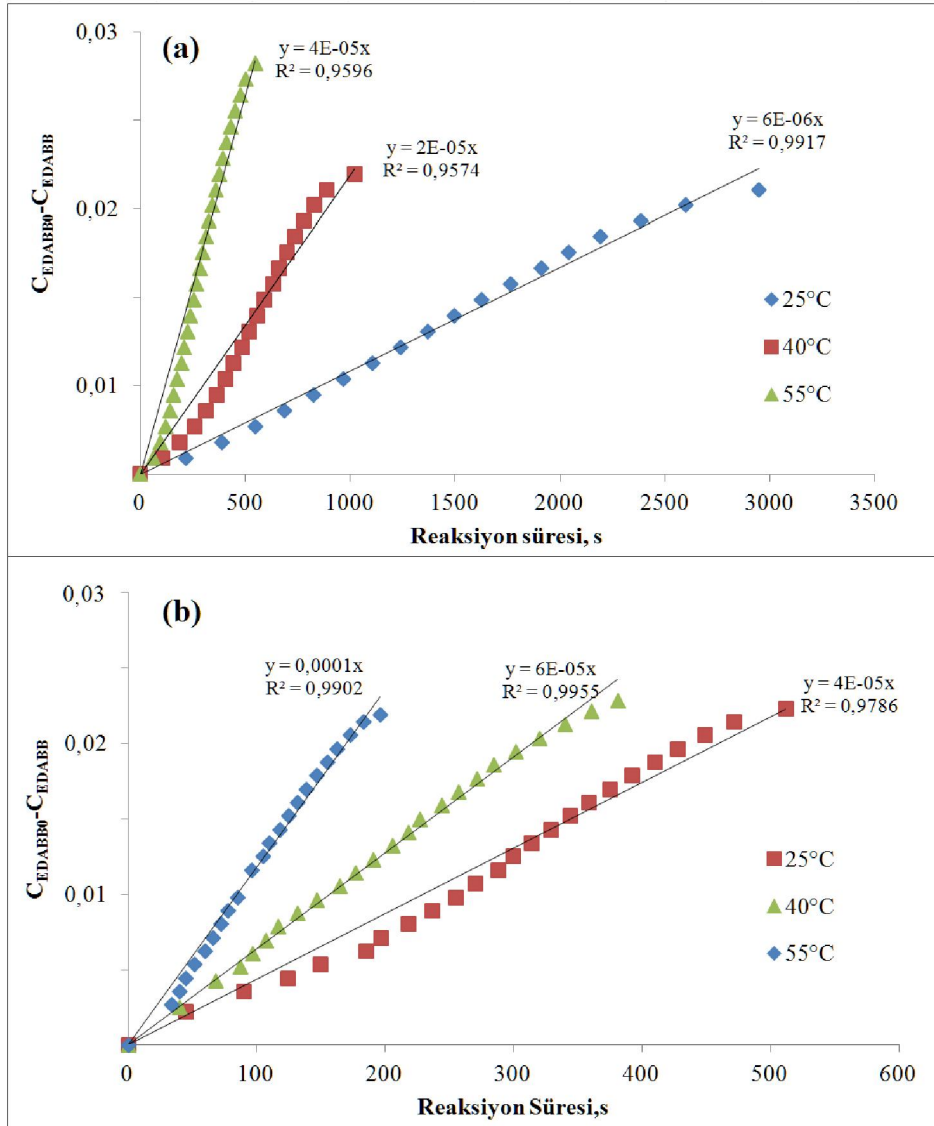
25 °C, 40 °C ve 55 °C sıcaklıklarda 0,05 g Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri ile yapılan EDABB'nın katalitik hidroliz sonuçları kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır ve tepkime hız ifadesi Eş.5.15'te verilmiştir.

$$-r_{EDABB} = k' C_{EDABB}^n \quad (5.15)$$

Tepkime mertebesi ve tepkime hız sabitini belirlenebilmesi için integral metodundan faydalanılmış ve Eş. 5.16'daki denklemi reaksiyon mertebesi sıfırıncı mertebeye kabulü yapılmıştır. Eş. 5.17'deki denkleme göre de tepkime süresine karşı konsantrasyon farkları grafiğe geçirilmiş Şekil 5.42'de gösterilmiştir.

$$-\frac{dC_{EDABB}}{dt} = k' C_{EDABB}^n \quad (5.16)$$

$$n = 0, (C_{EDABB_0} - C_{EDABB}) = k' \times t \quad (5.17)$$



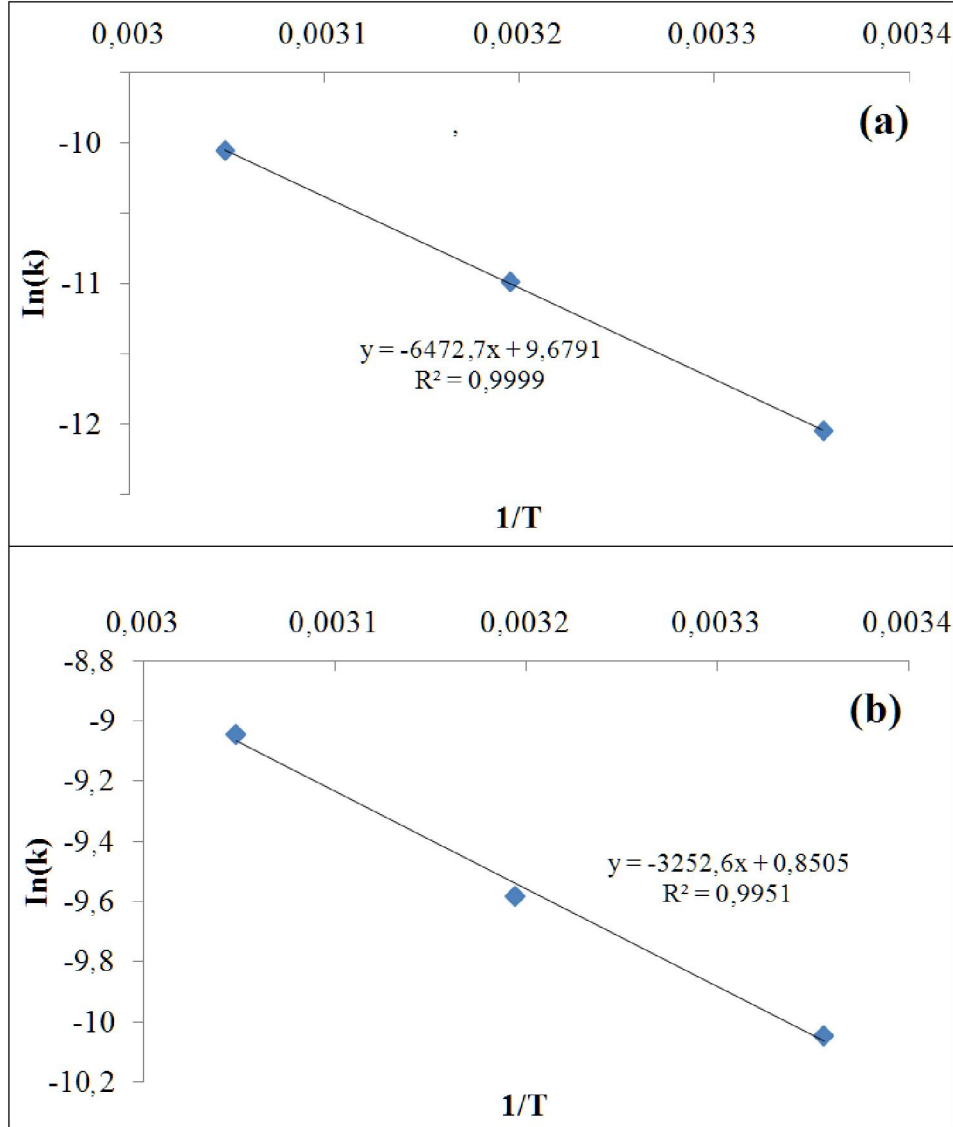
Şekil 5.42. EDABB'nın katalitik hidrolizinin sıfırıncı mertebenden tepkime süresinin $C_{EDABB0} - C_{EDABB}$ karşı grafiği (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O

Sıfırıncı mertebeye uygun olarak çizilen tepkime süresine karşı EDABB'nın konsantrasyon farkı grafiklerin eğimlerinden (Şekil 5.42) elde edilen hız sabitleri ve R^2 değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. EDABB'nın katalitik hidrolizinde kullanılan Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerine ait sıfırıncı mertebeden hız sabitleri ve R^2 'leri

	Ni-Zr-B-O katalizi		Pd-Ni-Zr-B-O katalizi	
T, °C	k, mol/(L.s)	R^2	k, mol/(L.s)	R^2
25	$5,86 \times 10^{-6}$	0,9917	$4,34 \times 10^{-5}$	0,9786
40	$1,69 \times 10^{-5}$	0,9574	$6,36 \times 10^{-5}$	0,9955
55	$4,27 \times 10^{-5}$	0,9596	$1,18 \times 10^{-4}$	0,9902

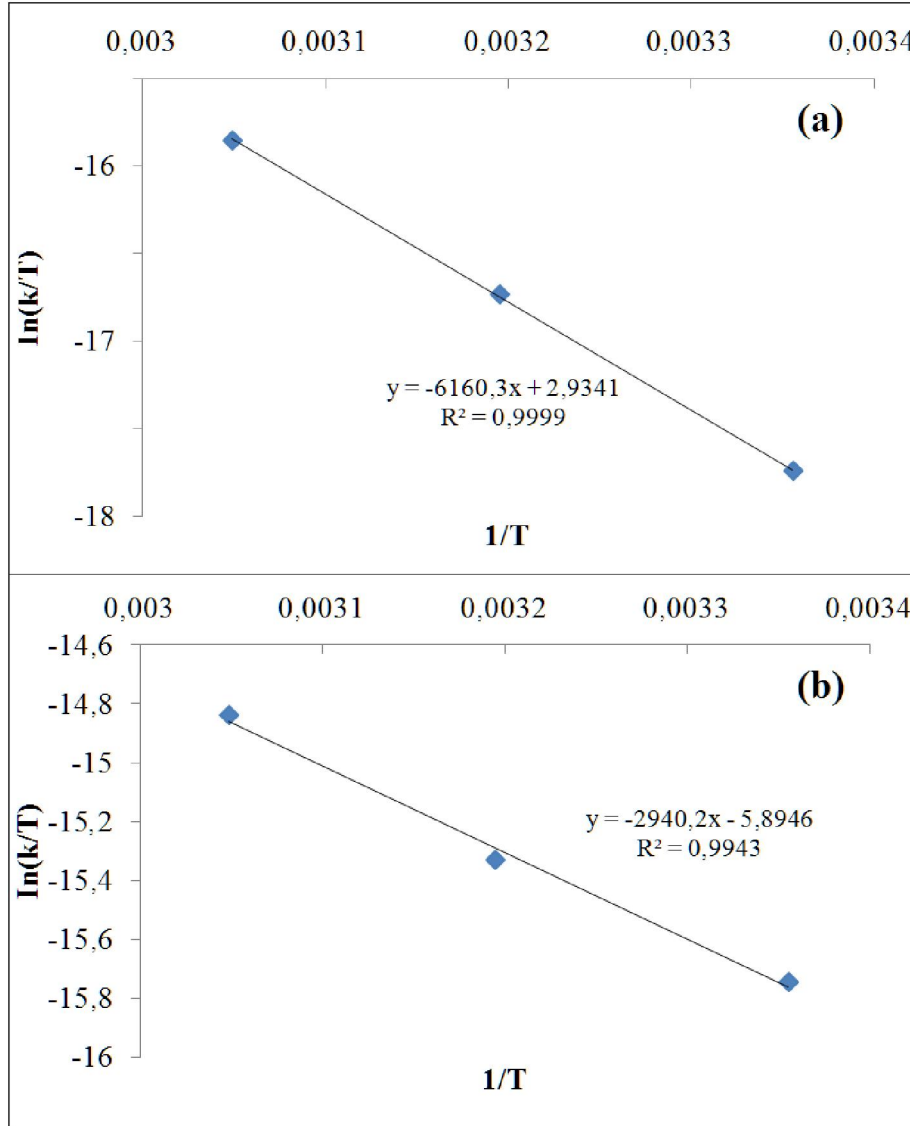
Tepkime hız ifadesinin sıfırıncı mertebeye uygun olarak çizilen grafik eğimlerinin R^2 değerlerinin 0,96 ila 0,99 aralığında değiştiği ve bire yakın olduğu görülmüştür. Belirlenen hız ifadelerinden yararlanılarak Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörleri için Arrhenius grafikleri çizilmiş ve Şekil 5.43'te verilmiştir.



Şekil 5.43. EDABB katalik hidrolizinin Arrhenius grafikleri (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O

EDABB'nın katalitik hidrolizinde ise Ni-Zr-B-O katalizörü ile $53,81 \text{ kJ.mol}^{-1}$, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile $27,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. TBAB'nın katalitik hidrolizine benzer olarak EDABB'nın katalitik hidrolizinde katalizörde Pd bulunmasının aktivasyon enerjisine olumlu etkisi görülmüştür.

Eyring ifadesinden yararlanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln(k/T)$ grafiğe geçirilmiş (Şekil 5.44) ve EDABB'nın katalitik hidrolizinin $\Delta H^\ddagger$ ve $\Delta S^\ddagger$ değerleri iki katalizör için de belirlenmiştir.



Şekil 5.44. Eyring grafikleri; EDABB hidrolizi (a) Ni-Zr-B-O, (b) Pd-Ni-Zr-B-O

EDABB'nın katalitik hidrolizinde $\Delta H^\ddagger$ ve $\Delta S^\ddagger$ değerleri sırasıyla Ni-Zr-B-O katalizörü için $51,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-173,15 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için $24,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $-246,54 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.10'da amin boranların katalitik hidrolizinde kullanılan farklı katalizörlerin aktivasyon enerjilerinin kıyaslaması verilmiştir.

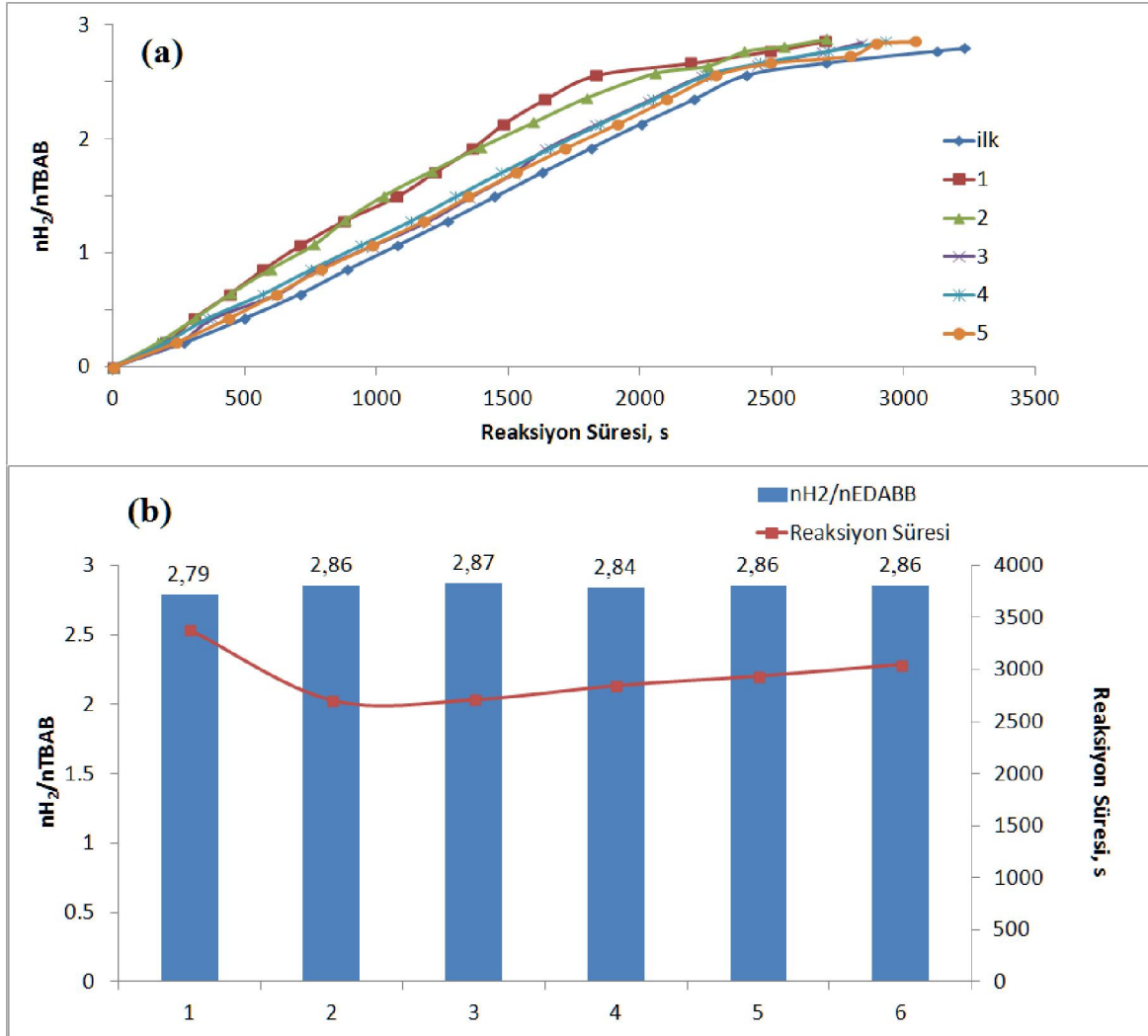
Çizelge 5.10. Amin boranların hidrolizinde kullanılan farklı katalizörlerin aktivasyon enerjileri

Katalizör	Amin Boran	Ea, kJ.mol ⁻¹	Kaynak
Ru/graphene NPs	AB	11	133
Ru/Al ₂ O ₃	AB	23	134
Pd-Ni-Zr-B-O	EDABB	27,04	Bu çalışma
Pd-Ni-Zr-B-O	TBAB	28,07	Bu çalışma
Cu-Hidrojel	EDABB	39,42	84
Ni _{0.75} B _{0.25}	AB	44,16	135
Ni ₂ P NPs	AB	44,6	136
Co-Hidrojel	EDABB	44,77	84
Ni-Hidrojel	EDABB	47,48	84
Ru/Al ₂ O ₃	AB	48	137
Ni-Zr-B-O	TBAB	48,68	Bu çalışma
Cu _{0.75} B _{0.25}	AB	50,77	138
Ni-Zr-B-O	EDABB	53,81	Bu çalışma
Pd-PVB-TiO ₂	AB	56	139

Genel olarak Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin EDABB ve TBAB'nın katalitik hidrolizine uygun ve literatürde verilen amin boranların katalitik hidrolizinde kullanılan katalizörlere benzer aralıkta aktivasyon enerjilerine sahip olduğu görülmüştür.

5.2.6. Katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği

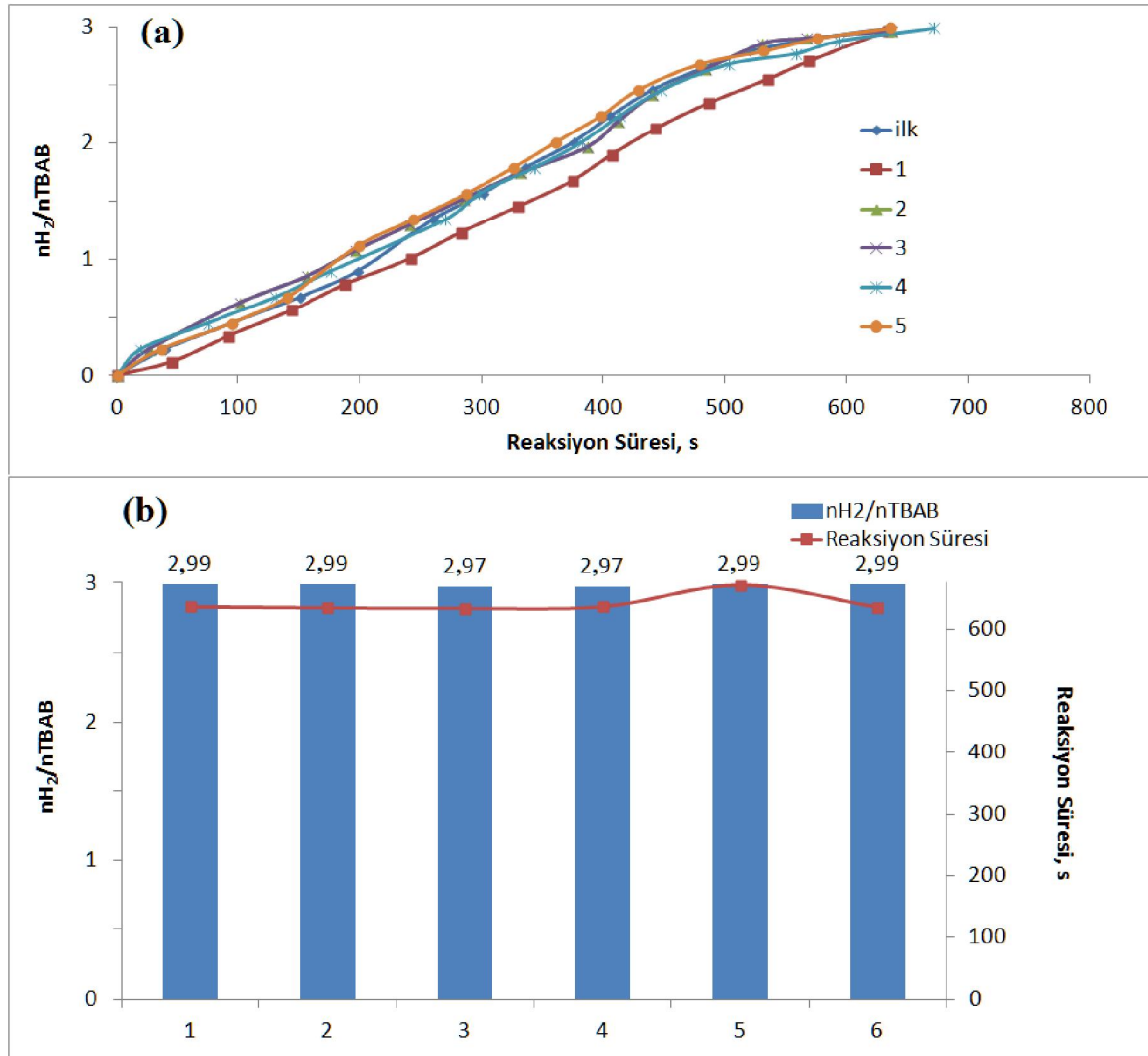
TBAB'nın ve EDABB'nın katalitik dehidrojenasyon çalışmalarında Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla her iki kataliz için katalizör miktarı 0,05 g ve çalışma sıcaklığı 30 °C seçilmiştir. Aynı koşullar sağlanarak her bir katalizör için 5 tekrarlı deneysel çalışma yapılmıştır. Yürütülen çalışmalar sonucu TBAB'nın hidrolizinde Ni-Zr-B-O katalizörü için zamana karşı üretilen eş değer mol hidrojen hesaplanarak Şekil 5.45'te, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için ise Şekil 5.46'da grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 5.45. Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği TBAB’ın katalitik hidrolizi (30 °C, 0,05 g katalizör)

Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan taze katalizörlü ilk çalışmada TBAB’dan 2,79 mol H₂ (%92 H₂ üretim verimi) 3130 s’de açığa çıktığı görülmüştür. Katalizörün tekrar kullanımı aşamasında ise hidrojen üretiminin ortalama 2,86±0,01 mol H₂ (%95 H₂ üretim verimi) ve 3000±200 s civarında olduğu görülmüştür. Zamanla hidrojen mol sayılarının değişimindeki izlenen farklılık ise Şekil 5.45 (a) tepkime ortamında oluşan ve daha çok kontrol edilemeyen dış etkenlere (karıştırıcının konumu gibi) bağlanmış olup bu tepkimenin ±200 s hata sınırı içinde tamamlanmasına sebep olmuştur. Tepkime süresi başlangıçta 3000 s’nin altında çıkmış tekrar kullandıkça tepkime süresinin hafif bir eğimle (Şekil 5.45 (b)) arttığı ancak ortalama 3000 s civarında olduğu görülmüştür. Sonuç olarak Ni-Zr-B-O katalizörünün TBAB’ın katalitik hidrolizi için oldukça kararlı ve aktivitesini kaybetmeyen bir yapı sergilediği gözlemlenmiştir.

Paladyum içeren katalizör için de aynı koşullarda tekrar deneyleri yürütülmüş ve zamana karşı üretilen eş değer hidrojen miktarları tepkimenin tamamlanma süreleri Şekil 5.46'da grafiğe geçirilmiştir.

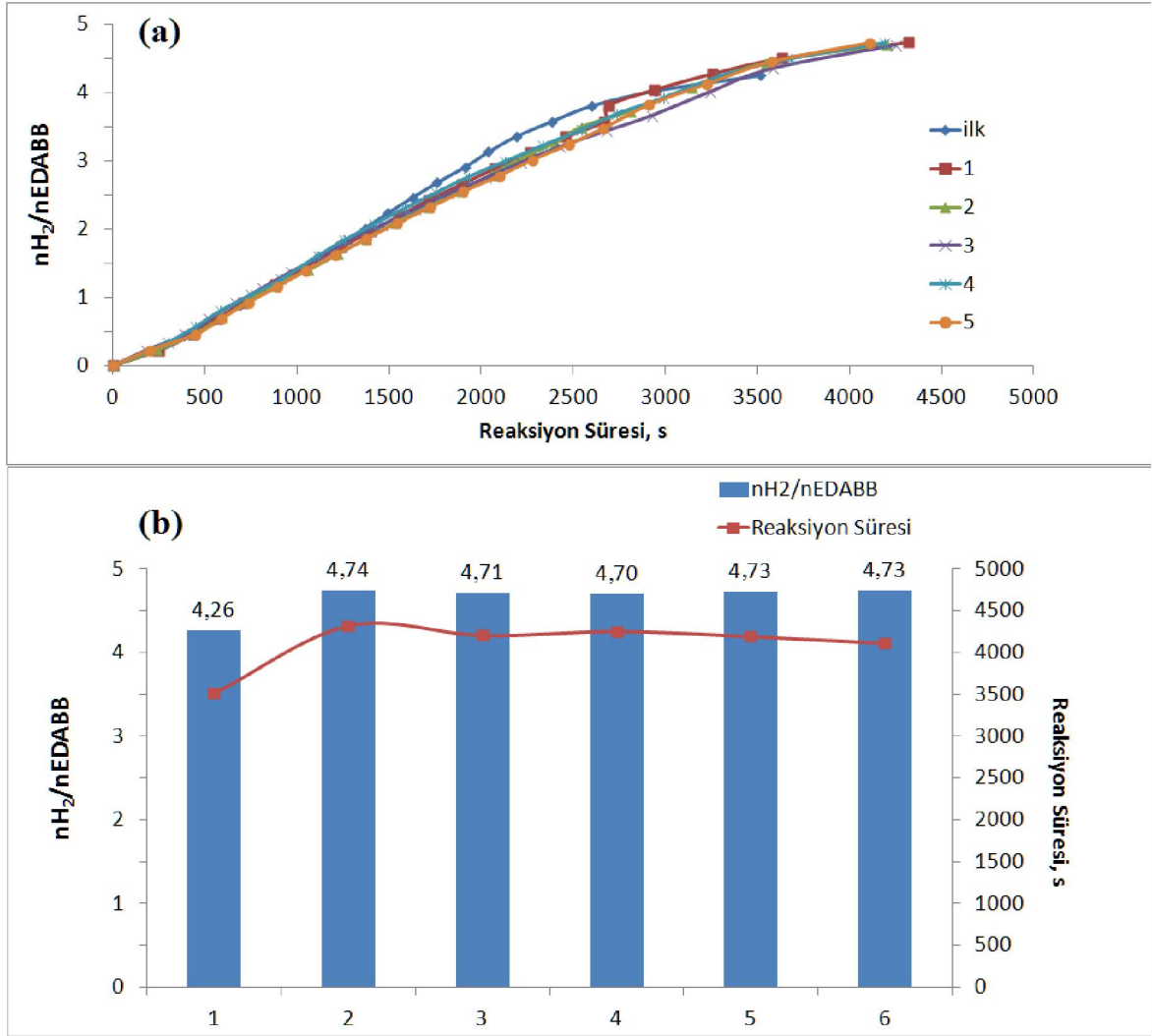


Şekil 5.46. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği TBAB'ın katalitik hidrolizi (30 °C, 0,05 g katalizör)

Pd içeren katalizörünün TBAB'nın hidrolizinde tepkime veriminde düşüş veya tepkime süresinde belirgin bir artış görülmemiştir. Katalizör aktifliğini devam ettirmiştir. Bu durum daha çok Pd yüklemesinden sonra hidrojen ortamında 450 °C sıcaklıkta yapılan indirgeme işlemi sonucunda tuzların tamamen uzaklaşması ve stabilitenin artmasına bağlanmıştır.

Benzer olarak EDABB'nın hidrolizi için de katalizörlerin aktivitelerinin değişip değişmediğini test etmek amacıyla 5 tekrarlı deney 25 °C sıcaklık ve 0,05 g katalizör ile

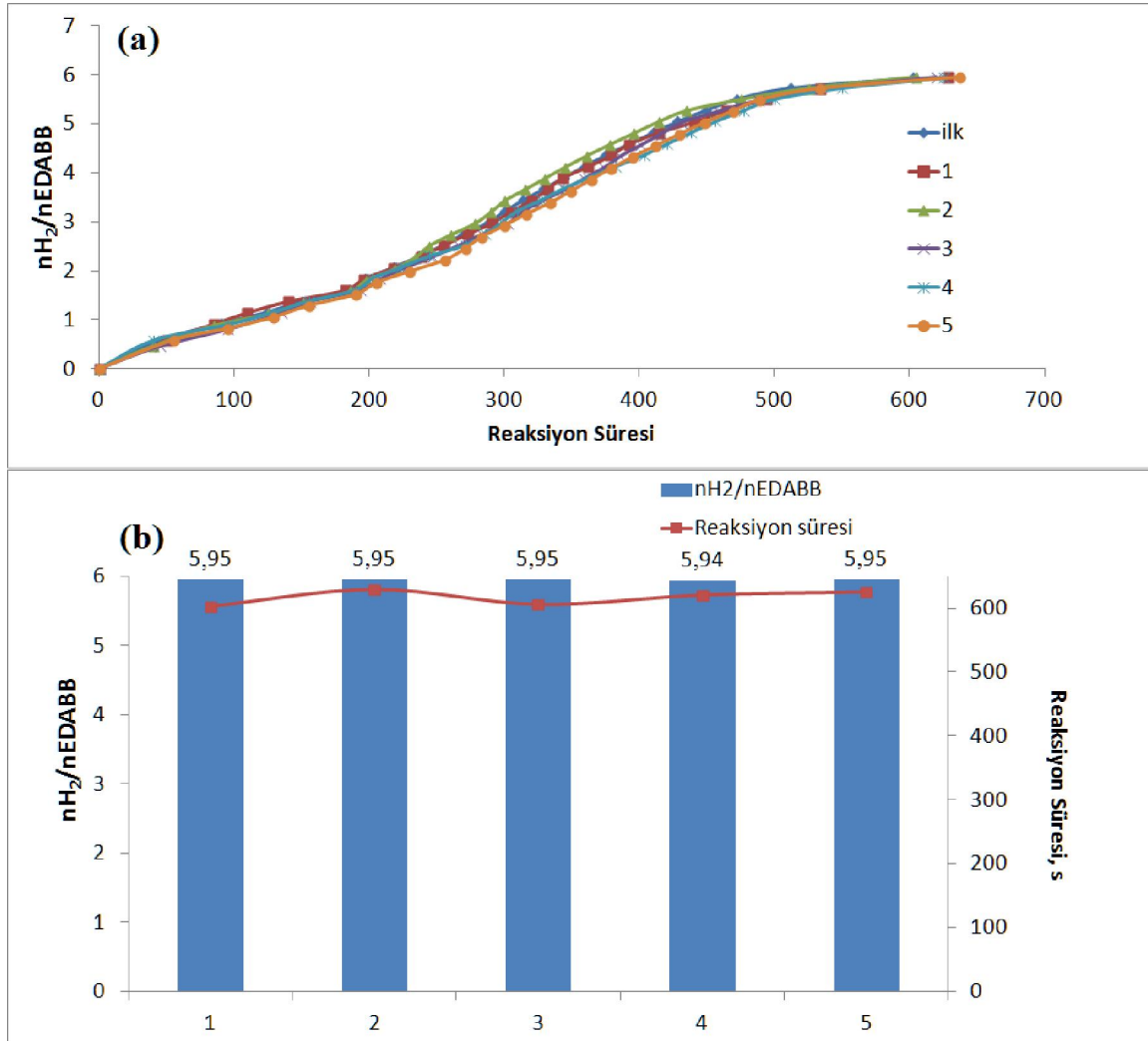
yapılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucu zamana karşı eş değer mol hidrojen miktarı Şekil 5.47’de verilmiştir.



Şekil 5.47. Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB’nın katalitik hidrolizi (25 °C, 0,05 g katalizör)

TBAB’nın Ni-Zr-B-O katalizörü ile hidrolizine benzer olarak EDABB’nın katalitik hidrolizinde katalizörün tekrar kullanımında toplam eş değer hidrojeninde özellikle ilk kullanımdan sonra artış olmuştur. Katalizörün ilk kullanımında 3515 s’de %70 (4,25 mol H_2 / mol EDABB), tekrar kullanımında ise tepkime süresi bir miktar uzamakla birlikte üretim veriminde ortalama %8 bir artışla $4,74 \pm 0,03$ mol H_2 / mol EDABB seviyelerine çıkarak yaklaşık sabit kalmıştır. Dolayısıyla katalizörün EDABB’ın hidrolizi için kullanımında da aktivitesinin değişmediği görülmüştür.

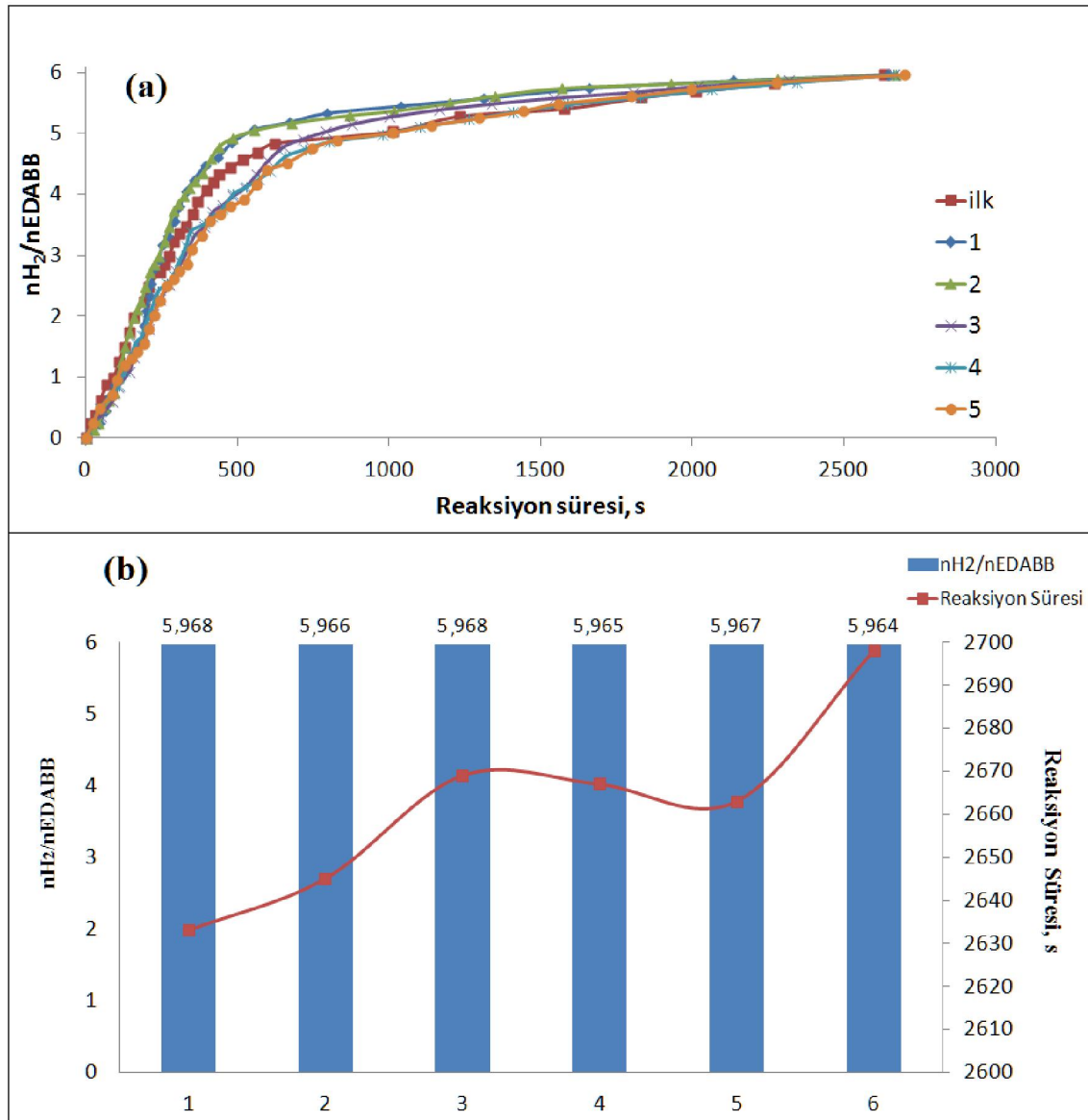
EDABB'nın katalitik hidrolizi için Pd içeren katalizör ile de aynı koşullarda 5 tekrar deneyi yapılmış ve zamana karşı üretilen hidrojen miktarı eş değer mol birimi kullanılarak Şekil 5.48'de verilmiştir.



Şekil 5.48. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB'nın katalitik hidrolizi (25 °C, 0,05 g katalizör)

Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün EDABB'nın katalitik hidrolizinde tekrar kullanımı sonucu katalizörün etkinliğini koruduğu tepkime süresinin ve hidrojen üretim miktarının ortalama aynı kaldığı görülmüştür.

EDABB'nın EDA ortamında katalitik dehidrojenasyonu için de tekrar deneyleri yapılmıştır. 0,02 g Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün 120 °C'de EDA çözücüsü eşliğinde EDABB'nın dehidrojenasyonun sonucu zamana karşı üretilen eş değer mol hidrojen miktarları grafiğe geçirilmiş ve Şekil 5.49'da verilmiştir.



Şekil 5.49. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanılabilirliği EDABB katalitik dehidrojenasyonu (120 °C, 0,02 g katalizör, EDA ortamı)

EDABB'nın 120 °C'de EDA çözücüsü eşliğinde katalitik dehidrojenasyonunda kullanılan Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün tekrar kullanımında hidrojen üretiminin $5,965 \pm 0,003$ eş değer mol olduğu görülmüştür. Tepkime süresinin 2640 ± 60 s kadar sürdüğü gözlemlenmiştir. Katalizör EDA ortamında da aktifliğini devam ettirmiştir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada n-bütilamin boran, tert-bütilamin boran, etilendiamin bisboran sentezi ve dehidrojenasyonu üzerinde durulmuştur. Sentez aşamasında; sıcaklık, tepkime süresi, SBH molaritesinin etkisi gibi sentez koşullarının üretim verimine etkisi incelenmiştir. FTIR, XRD ve ^{11}B NMR analizleri ile üretilen amin boranların yapıları ve faflıkları incelenmiştir. Sentez çalışmalarında en iyi sonuçlar NBAB için %97 saflıkta, %70,4 üretim verimine 32,5 °C, 0,15 M SBH/THF, 2,5 h sürede, TBAB için %97 saflıkta %75,1 üretim verimine 25 °C’de, 4 h sürede, nAmin/nSBH 1, pH 5 iken ulaşılmıştır. EDABB için %90 saflıkta %82,5 üretim verimine 25 °C’de 0,1 M SBH/THF ve 4 h sürede ulaşılmıştır. Amin boranların yapıları ürünün saflaştırılması genellikle sırasıyla vakum filtrasyon, vakum evaporasyon, vakum kurutma ve nihai olarak ürünü dietil eterden geçirerek yeniden kristallendirme yapılmıştır. Literatürde yoğun olarak başvuru olan bu yöntem yerine vakum evaporasyonda çözücü ortamdan uzaklaştıktan sonra hekzandan geçirilerek ürün filtre edilmiştir. Çünkü saflaştırma aşamasında THF kalıntılarının kalması ürünün kararlılığında negatif yönde etkili olduğu fark edilmiştir. Bu yüzden vakum evaporasyondan sonrası nihai ürünün hekzan geçirdikten sonra kurutulmasının bu problemi çözebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca THF’i vakum evaporasyonla uzaklaştırırken sıcaklık önemli bir etken olup 40 °C’nin üstüne çıkılmaması gerekmektedir. Aksi takdirde amin boranın yapısını bozup polimerleşmeye uygun bir ortam sağlayabilmektedir. THF çözücüsü amin boranların sentezinde sıklıkla tercih edilmesine karşın THF: BH_3 kompleksi kararlı bir yapıya sahip değildir uygun bir depolama koşulu önem arz etmektedir. SBH’ın THF’deki çözünürlüğünün düşük olması ve boran grubunun THF’e tutunma aşamasında ortamın 1M altında tutulması bu açıdan büyük bir önem arz etmiştir. Tepkime süresi genel olarak 4-5h ideal iken SBH’ın seyreltik ortamda olması ile bu sürenin kısaltılabileceği görülmüştür. Amin boranın sentezinde ilgili aminlerden çok amin.HCl gibi tuzlarının kullanılması tepkime verimini arttırabileceği görülmüştür. Laboratuvar ölçeklerinde amin tuzu bu yüzden tercih edilebilir. Ancak büyük ölçekli üretim durumunda doğrudan amin kullanımının daha uygun olabileceği ve fizibilite analizinin yapılması önerilebilir.

Çalışmanın dehidrojenasyon aşamasında ise katalitik hidroliz başta olmak üzere, NBAB'ın termolizi, buhar fazı TBAB'ın hidrolizi, etilendiamin ortamında EDABB'ın katalitik dehidrojenasyon çalışmalarına yer verilmiştir. NBAB'ın termolizinde kademeli sıcaklık artış sırasında NBAB'ın dehidrojenasyondan çok polimerleşmeye yatkın olabileceği görülmüştür. TBAB'ın buhar ortamında dehidrojenasyonunda 8 mol'e yakın hidrojen salınımı yapabileceği tespit edilmiştir. Katalitik çalışmalar için Ni-Zr-B-O ve Pd-Ni-Zr-B-O katalizörlerinin kullanılmıştır. Ni-Zr-B-O katalizörü kimyasal çöktürme yöntemi ile hazırlandıktan sonra Pd emdirme yöntemi ile kaplanmasının ardından 450 °C sıcaklıkta H₂ gazı altında indirgeme ve ısıtma işlemi tabii tutulması ile hazırlanmıştır. Ni-Zr-B-O katalizörü için kurutma sonrası herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır. Katalizörlerin karakteristik ve morfolojik yapısı XRD, XPS, çok noktalı BET analizi ve SEM-EDX analizleri ile incelenmiştir. Zirkonyumun katalizör yapısında daha çok yüksek gözenekliliğe sahip Zr(OH)₄ veya ZrO₂ yapısında kalarak iyi bir detek maddesi görevi yaptığı tahmin edilmiştir. NaBH₄ ile sulu ortamda indirgeme aşamasında amorf özellik gösteren Zr(OH)₄'in oluştuğu karakteristik analizler sonucu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulması sonucu yüzey alanının düştüğü ve hidrolizde kullanılmasının sonucu ciddi bir artış oluşturmadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta EDA ortamında katalizörün yüzey alanında zirkonyumdan kaynaklı olarak ciddi bir artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan Ni katalizöre manyetik özellik kattığı görülmüştür. Ayrıca aynı grup elementi olan Pd'da nikelin manyetik özelliğini arttırabileceği literatürde bu alan üzerene yapılan çalışmalardan anlaşılmıştır. Pd-Ni-Zr-B-O katalizörünün yüksek sıcaklıkta hidrojen gazı altında indirgeme işlemine tabii tutulması sonucu katalizörün kristal özelliklerinin Ni-Zr-B-O katalizörüne göre ciddi oranda arttığı XRD pik şiddeti artışlarından anlaşılmıştır. Katalitik çalışmalarda yapıya Pd katılmış katalizörün hidroliz tepkimesinin süresini kısalttığı gözlemlenmiştir. 0,05 g Ni-Zr-B-O katalizörü ile yapılan kütlece %0,2'lik ilgili amin boranın hidrolizinde; 55 °C sıcaklıkta TBAB için 655s'de %98 hidrojen üretim verimine (2,95 mol H₂/mol TBAB), EDABB için 550 s'de %97 hidrojen üretim verimine (5,82 mol H₂/mol TBAB) ulaşılmıştır. 0,05 g Pd-Ni-Zr-B-O katalitik hidrolizinde ise; 55 °C sıcaklıkta TBAB için 185 s'de %98 hidrojen üretim verimine (2,95 mol H₂/mol TBAB), EDABB için 215 s'de %99 hidrojen üretim verimine (5,94 mol H₂/mol TBAB) ulaşılmıştır. Katalitik hidroliz çalışmaları sonrası kinetik çalışmalar üstel kinetiği baz alarak tepkimelerin sıfırıncı mertebeye uygun olduğu tespit edilmiştir. Aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi ve aktivasyon entropisi her iki katalizör ve amin boran için hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri TBAB'nın katalitik

hidrolizi için Ni-Zr-B-O katalizörü ile 48,68 kJ.mol⁻¹, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için ise 28,07 kJ.mol⁻¹; EDABB'nın katalitik hidrolizinde ise Ni-Zr-B-O katalizörü ile 53,81 kJ.mol⁻¹, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü ile 27,04 kJ.mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır. $\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$ değerleri TBAB için sırasıyla Ni-Zr-B-O katalizörü için 46,06 kJ.mol⁻¹ ve -189,05 J.mol⁻¹.K⁻¹, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için 25,45 kJ.mol⁻¹ ve -244,29 J.mol⁻¹.K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. EDABB'nın katalitik hidrolizinde ise $\Delta H^\#$ ve $\Delta S^\#$ değerleri sırasıyla Ni-Zr-B-O katalizörü için 51,29 kJ.mol⁻¹ ve -173,15 J.mol⁻¹.K⁻¹, Pd-Ni-Zr-B-O katalizörü için 24,48 kJ.mol⁻¹ ve -246,54 J.mol⁻¹.K⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin beş tekrar deneyleri ile tekrar kullanılabilirliğini devam ettirdiği görülmüştür.

6.2. Öneriler

- Amin boran sentezi farklı çözücüler üzerinde yürütülebilir.
- Amin tuzlarının çeşitliliği arttırılabilir.
- Amonyak borandan amin boran sentezi yer değiştirme metodu kullanılarak gerçekleştirilebilir.
- Amin boranın elektrolitik yöntem ile sentezi üzerinde durulabilir.
- Amin boran sentezinde ürün saflaştırma işlemleri daha detaylı çalışılabilir.
- Katalizörün hazırlanmasında kullanılan indirgeme yönteminde NaBH₄ yerine amin boranlar ile yapılabilir.
- Amin boranın dehidrojenasyonu sonucu yan ürünün geri kazanımı üzerinde çalışılabilir.
- Amin boranların dehidrojenasyonu dışında doğrudan yakıt olarak kullanımı üzerinde çalışılabilir.
- Yakıt pillerinde kullanımı test edilebilir.
- BNC seramiklerinin üretiminde ham madde olarak kullanılabilir.



KAYNAKLAR

1. Karim, G. A. (2003). Hydrogen as a spark ignition engine fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28(5), 569-577.
2. Retnamma, R., Novais, A. Q., and Rangel, C. M. (2011). Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(16), 9772-9790.
3. Stubbs, N. E., Robertson, A. P., Leitao, E. M., and Manners, I. (2013). Amine-borane dehydrogenation chemistry: Metal-free hydrogen transfer, new catalysts and mechanisms, and the synthesis of polyaminoboranes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 730, 84-89.
4. Burg, A. B., and Schlesinger, H. I. (1937). Hydrides of boron. VII. evidence of the transitory existence of borine (BH_3): borine carbonyl and borine trimethylamine. *Journal of the American Chemical Society*, 59(5), 780-787.
5. Ramachandran, P. V., and Kulkarni, A. S. (2017). Preparation of amine-boranes, including ammonia borane. *U.S. Patent No. 9,834,448*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
6. Hamilton, C. W., Baker, R. T., Staubitz, A., and Manners, I. (2009). B-N compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 279-293.
7. Basu, S., Zheng, Y., and Gore, J. P. (2011). An experimental study of neat and ionic liquid-aided ammonia borane thermolysis. *Journal of Power Sources*, 196(2), 734-740.
8. Lu, Z. H., Yao, Q., Zhang, Z., Yang, Y., and Chen, X. (2014). Nanocatalysts for hydrogen generation from ammonia borane and hydrazine borane. *Journal of Nanomaterials*, 2014.
9. Boom, D. H., Jupp, A. R., and Sloopweg, J. C. (2019). Dehydrogenation of Amine-Boranes Using p-Block Compounds. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 25(39), 9133.
10. Morgan, T. (2006). *The hydrogen economy: A non-technical review*. France: United Nations Environment Programme, 6.
11. Backus, A. O. (Editor). (2006). *Hydrogen energy: background, significance and future*. Newyork: Nova Publishers, 12, 22-23.
12. Sadeghi, S., Ghandehariun, S., and Rosen, M. A. (2020). Comparative economic and life cycle assessment of solar-based hydrogen production for oil and gas industries. *Energy*, 208, 118347.
13. Godula-Jopek, A., Jehle, W., and Wellnitz, J. (2012). *Hydrogen storage technologies*. Weinheim, Tyskland: Wiley-VCH Verlag and Co, kap, 4, 11-13, 16-18.
14. Midilli, A., and Dincer, I. (2007). Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(5), 511-524.

15. Wang, Z., Wang, Y., Afshan, S., and Hjalmarsson, J. (2020). A review of metallic tanks for H₂ storage with a view to application in future green shipping. *International Journal of Hydrogen Energy*.
16. Moradi, R., and Groth, K. M. (2019). Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 12254-12269.
17. Züttel, A. (2004). Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91(4), 157-172.
18. Dalebrook, A. F., Gan, W., Grasemann, M., Moret, S., and Laurenczy, G. (2013). Hydrogen storage: beyond conventional methods. *Chemical Communications*, 49(78), 8735-8751.
19. Barthélémy, H., Weber, M., and Barbier, F. (2017). Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(11), 7254-7262.
20. He, T., Pei, Q., and Chen, P. (2015). Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of Energy Chemistry*, 24(5), 587-594.
21. Klerke, A., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., and Vegge, T. (2008). Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 18(20), 2304-2310.
22. Lan, R., Irvine, J. T., and Tao, S. (2012). Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1482-1494.
23. 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.
24. Lu, Z. H., and Xu, Q. (2012). Recent progress in boron-and nitrogen-based chemical hydrogen storage. *Functional Materials Letters*, 5(01), 1230001.
25. Chen, J., Wu, H., Wu, G., Xiong, Z., Wang, R., Fan, H., Zhou, W., Liu, B., Chua, Y., Ju, X. and Chen, P. (2014). Lithiated primary amine—a new material for hydrogen storage. *Chemistry—A European Journal*, 20(22), 6632-6635.
26. Nakamori, Y., and Orimo, S. (2008). *Solid-State Hydrogen Storage*. New York: Woodhead Publishing, 420-449.
27. Ouyang, L., Zhong, H., Li, H. W., and Zhu, M. (2018). A recycling hydrogen supply system of NaBH₄ based on a facile regeneration process: A review. *Inorganics*, 6(1), 10.
28. Moussa, G., Moury, R., Demirci, U. B., Şener, T., and Miele, P. (2013). Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage. *International Journal of Energy Research*, 37(8), 825-842.

29. 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.
30. Patni, A. N., Mantri, A. S., and Kundu, D. (2021). Ionic liquid promoted dehydrogenation of amine boranes: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(21), 11761-11781.
31. Schaeffer, G. W., and Anderson, E. R. (1949). The Preparation of Trimethylamine-borine, N-Trimethylborazole and N-Dimethylaminoborine. *Journal of the American Chemical Society*, 71(6), 2143-2145.
32. Ramachandran, P. V., and Kulkarni, A. S. (2014). Nucleophilic displacement of ammonia from ammonia borane for the preparation of alkylamine-, pyridine- and phosphine-boranes. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 4(50), 26207-26210.
33. Carboni, B., and Monnier, L. (1999). Recent developments in the chemistry of amine- and phosphine-boranes. *Tetrahedron*, 55(5), 1197-1248.
34. Burnham, B. S. (2005). Synthesis and pharmacological activities of amine-boranes. *Current Medicinal Chemistry*, 12(17), 1995-2010.
35. Lane, C. F. (2006). Ammonia-borane and related NBH compounds and materials: safety aspects, properties and applications. *Safety*.
36. Matsumi, N., Mori, A., Sakamoto, K., and Ohno, H. (2005). Liquid imidazole-borane complex. *Chemical Communications*, (36), 4557-4559.
37. Rodriguez, J. R., Hamann, H. J., Mitchell, G. M., Ortalan, V., Pol, V. G., and Ramachandran, P. V. (2019). Three-dimensional antimony nanochains for lithium-ion storage. *American Chemical Society Applied Nano Materials*, 2(9), 5351-5355.
38. Staubitz, A., Robertson, A. P., Sloan, M. E., and Manners, I. (2010). Amine- and phosphine- borane adducts: new interest in old molecules. *Chemical Reviews*, 110(7), 4023-4078.
39. Murathan, H. B., Özkan, G., Akkuş, M. S., Özgür, D. Ö., and Özkan, G. (2018). Hydrogen production from the methanolysis of ammonia borane by Pd-Co/Al₂O₃ coated monolithic catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10728-10733.
40. Özgür, D. Ö., 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.
41. Rossin, A., and Peruzzini, M. (2016). Ammonia-borane and amine-borane dehydrogenation mediated by complex metal hydrides. *Chemical Reviews*, 116(15), 8848-8872.

42. Himmelberger, D. W., Alden, L. R., Bluhm, M. E., and Sneddon, L. G. (2009). Ammonia borane hydrogen release in ionic liquids. *Inorganic Chemistry*, 48(20), 9883-9889.
43. Gutowska, A., Li, L., Shin, Y., Wang, C. M., Li, X. S., Linehan, J. C., Smith R. S., Kay B. D., B. S. W., Gutowski M., and Autrey, T. (2005). Nanoscaffold mediates hydrogen release and the reactivity of ammonia borane. *Angewandte Chemie*, 117(23), 3644-3648.
44. Turani-I-Belloto, K., Castilla-Martinez, C. A., Cot, D., Petit, E., Benarib, S., and Demirci, U. B. (2020). Nanosized ammonia borane for solid-state hydrogen storage: Outcomes, limitations, challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(10), 7351-7370.
45. Yang, L., Luo, W., and Cheng, G. (2013). Graphene-supported Ag-based core-shell nanoparticles for hydrogen generation in hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *American Chemical Society Applied Materials and Interfaces*, 5(16), 8231-8240.
46. Şen, B., Aygün, A., Şavk, A., Duman, S., Calimli, M. H., Bulut, E., and Şen, F. (2019). Polymer-graphene hybrid stabilized ruthenium nanocatalysts for the dimethylamine-borane dehydrogenation at ambient conditions. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 578-583.
47. Kundu, D., Chakma, S., Pugazhenth, G., and Banerjee, T. (2018). Ionic liquid facilitated dehydrogenation of tert-butylamine borane. *American Chemical Society Omega*, 3(2), 2273-2281.
48. Onder, A., and Ozay, O. (2020). Fly ash as catalyst support material in the hydrolysis of ethylenediamine bisborane for hydrogen production: The use of coal-fired power plant waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11651-11661.
49. Yang, K., Yang, K., Zhang, S., Luo, Y., Yao, Q., and Lu, Z. H. (2018). Complete dehydrogenation of hydrazine borane and hydrazine catalyzed by MIL-101 supported NiFePd nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 732, 363-371.
50. Sun, W., Gu, Q., Guo, Y., Guo, Z., Liu, H., and Yu, X. (2011). Hydrazine bisborane as a promising material for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(21), 13640-13644.
51. Narula, C. K., Janik, J. F., Duesler, E. N., Paine, R. T., and Schaeffer, R. (1986). Convenient Synthesis, Separation, and X-ray Crystal Structure Determinations of 1(e),3(e),5(e) - Trimethylcycloborazane and 1(e),3(e),5(a) - Trimethylcycloborazane. *Inorganic Chemistry*, 25(19), 3346-3349.
52. Adams, R. M., Huff, G. F., and Schechter, W. H. (1964). Production of dimethylamine-borane. *U.S. Patent No. 3,122,585*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
53. Kelly, H. C., and Edwards, J. O. (1960). Ethane 1, 2-diamineborane. *Journal of the American Chemical Society*, 82(18), 4842-4846.

54. Brown, H. C., and Singaram, B. (1980). Molecular addition compounds. 7. Synthesis of addition compounds of boron trifluoride, borane, and alane with N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine and triethylenediamine by precipitation from ether solvents. *Inorganic Chemistry*, 19(2), 455-457.
55. Bonham, J., Drago, R. S., Spielvogel, B. F., Phillips, J. A., and Payet, C. R. (1967). Trimethylamine-Borane, (Dimethylamino) borane, and N,N',N''-Trimethylborazine. *Inorganic Syntheses*, 9, 8-12.
56. Gaines, D. F., and Schaeffer, R. (1963). Studies of Boron-Nitrogen Compounds. V.¹ Two Isomers of 1, 3, 5-Trimethylcycloborazane. *Journal of the American Chemical Society*, 85(4), 395-397.
57. Kelly, H. C., and Edwards, J. O. (1963). Evidence for the open chain structure of ethane 1, 2-diamineborane. *Inorganic Chemistry*, 2(1), 226-227.
58. Taylor, M. D., Grant, L. R., and Sands, C. A. (1955). A convenient preparation of pyridine-borane. *Journal of the American Chemical Society*, 77(6), 1506-1507.
59. Hinckley, A. A. (1964). Method for preparing tertiary amine boranes. *U.S. Patent No. 3,127,448*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
60. Matsumura, S., and Tokura, N. (1968). Preparation of triethylamine-borane or pyridine-borane in liquid sulfur dioxide and reduction of aralkyl halides with base-borane complex in liquid sulfur dioxide or in nitromethane. *Tetrahedron Letters*, 9(45), 4703-4705.
61. Konrad, L., and Friedrich, S. (1962). Process for the production of amine boranes. *U.S. Patent No. 3,037,985*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
62. Camacho, C., Uribe, G., and Contreras, R. (1982). Diphenylamine borane, a new stable amine borane with remarkable hydroborating and reducing properties. *Synthesis*, 1982(12), 1027-1030.
63. Nainan, K. C., and Ryschkewitsch, G. E. (1969). New synthesis of amine-and phosphine-boranes. *Inorganic Chemistry*, 8(12), 2671-2674.
64. Kikugawa, Y. (1998). Manufacturing method of the amine borane. *Grant JP4329047B2*.
65. Shaoshuang, Z., Zhanliang, T., and Jun, C. (2011). Preparation of Ammonia Borane with Ammonia Complex and the Study of Hydrogen Desorption Performance. *Acta Chimica Sinica*, 69(18), 2117-2122.
66. 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.
67. Myakishev, K. G., Il'inchik, E. A., and Volkov, V. V. (2012). Synthesis and properties of isopropylamine borane $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57(9), 1291-1294.

68. Schechter, W. H., Adams, R. M., and Huff, G. F. (1960). Preparation of dimethylamine borane. *U.S. Patent No. 2,938,923*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
69. RamachandranPravin P.V., Gagare P. D., Mistry H., and Biswas B. (2017). Procedures for the synthesis of ethylenediamine bisborane and ammonia borane. *U.S. Patent No. 9,534,002*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
70. Guo Y., Zheng X., Song Y. (2015). Production of amine borane complex *C.N. Patent No:104628755*.
71. Bowden, M. E., Brown, I. W., Gainsford, G. J., and Wong, H. (2008). Structure and thermal decomposition of methylamine borane. *Inorganica Chimica Acta*, 361(7), 2147-2153.
72. Feng, W., Yang, L., Cao, N., Du, C., Dai, H., Luo, W., and Cheng, G. (2014). In situ facile synthesis of bimetallic CoNi catalyst supported on graphene for hydrolytic dehydrogenation of amine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(7), 3371-3380.
73. Shen, J., Yang, L., Hu, K., Luo, W., and Cheng, G. (2015). Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1062-1070.
74. Yang, L., Su, J., Luo, W., and Cheng, G. (2014). Strategic synthesis of graphene supported trimetallic Ag-based core-shell nanoparticles toward hydrolytic dehydrogenation of amine boranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(7), 3360-3370.
75. Cao, N., Su, J., Luo, W., and Cheng, G. (2014). Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core-shell nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(1), 426-435.
76. Du, C., Su, J., Luo, W., and Cheng, G. (2014). Graphene supported Ag@Co core-shell nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383, 38-45.
77. Yang, Z., Cheng, F., Tao, Z., Liang, J., and Chen, J. (2012). Decreasing the thermal dehydrogenation temperature of methylamine borane (MeAB) by mixing with poly (methyl acrylate)(PMA). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(9), 7638-7644.
78. Zahmakiran, M., and Ozkar, S. (2009). Dimethylammonium hexanoate stabilized rhodium (0) nanoclusters identified as true heterogeneous catalysts with the highest observed activity in the dehydrogenation of dimethylamine- borane. *Inorganic Chemistry*, 48(18), 8955-8964.
79. Sahler, S., Konnerth, H., Knoblauch, N., and Pechtl, M. H. (2013). Hydrogen storage in amine boranes: Ionic liquid supported thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8), 3283-3290.

80. Tominaga, M., Nakajima, K., Miura, H., and Shishidoa, T. (2018, 5-10 August) Methanolysis of ammonia borane over supported AuPd alloy catalyst. Paper presented at the 8th Tokyo Conferance on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo.
81. Feigerle, J., Smyrl, N., Morrell, J., and Stowe, A. C. (2010). Thermal decomposition of t-butylamine borane studied by in situ solid state NMR. *In Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy* (73-80). John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
82. Grant, D. J., Matus, M. H., Anderson, K. D., Camaioni, D. M., Neufeldt, S. R., Lane, C. F., and Dixon, D. A. (2009). Thermochemistry for the dehydrogenation of methyl-substituted ammonia borane compounds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(21), 6121-6132.
83. Maier, T. M., Sandl, S., Shenderovich, I. G., Jacobi von Wangelin, A., Weigand, J. J., and Wolf, R. (2019). Amine-Borane Dehydrogenation and Transfer Hydrogenation Catalyzed by α -Diimine Cobaltates. *Chemistry–A European Journal*, 25(1), 238-245.
84. Engin, M., and Ozay, O. (2018). The first catalytic hydrolysis of ethylenediamine bisborane with hydrogel-supported metallic nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 15083-15094.
85. Lidor-Shalev, O., and Zitoun, D. (2014). Reaction mechanism of “amine–borane route” towards Sn, Ni, Pd, Pt nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry Advances*, 4(109), 63603-63610.
86. Frueh, S., Kellett, R., Mallery, C., Molter, T., Willis, W. S., King’ond, C., and Suib, S. L. (2010). Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride. *Inorganic Chemistry*, 50(3), 783-792.
87. Cao, N., Su, J., Luo, W., and Cheng, G. (2014). Graphene supported Ru@Co core-shell nanoparticles as efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane and methylamine borane. *Catalysis Communications*, 43, 47-51.
88. Zahmakiran, M., and Ozkar, S. (2009). Dimethylammonium hexanoate stabilized rhodium (0) nanoclusters identified as true heterogeneous catalysts with the highest observed activity in the dehydrogenation of dimethylamine borane. *Inorganic Chemistry*, 48(18), 8955-8964.
89. Duman, S., and Özkar, S. (2013). Oleylamine-stabilized ruthenium (0) nanoparticles catalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(24), 10000-10011.
90. Demir, H., and Duman, S. (2015). Monodisperse nickel nanoparticles in the solvent-free dehydrogenation of dimethylamine borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(32), 10063-10071.
91. Gulcan, M., Zahmakiran, M., and Özkar, S. (2014). Palladium(0) nanoparticles supported on metal organic framework as highly active and reusable nanocatalyst in dehydrogenation of dimethylamine-borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 394-401.

92. Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Gülcan, M., and Özkar, S. (2014). Ruthenium (0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework (ZIF-8): Highly efficient catalyst for the dehydrogenation of dimethylamine-borane and transfer hydrogenation of unsaturated hydrocarbons using dimethylamine-borane as hydrogen source. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160, 534-541.
93. Kipkemboi, P. K., Kiprono, P. C., and Sanga, J. J. (2003). Vibrational spectra of t-butyl alcohol, t-butylamine and t-butyl alcohol+ t-butylamine binary liquid mixtures. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 17(2).
94. Paolone, A., Teocoli, F., Sanna, S., Palumbo, O., and Autrey, T. (2013). Temperature dependence of the infrared spectrum of ammonia borane: librations, rotations, and molecular vibrations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2), 729-734.
95. Morimoto, T., Imai, J., and Nagao, M. (1974). Infrared spectra of butylamine adsorbed on silica-alumina. *The Journal of Physical Chemistry*, 78(7), 704-708.
96. Stuart, B. H. (2004). *IR Spectroscopy: Fundamentals and Applications—Analytical Techniques in the Sciences*. Sydney: John Wiley and Sons, Ltd., 83.
97. Am Ende, M. T. (Ed.). (2019). *Chemical Engineering in the Pharmaceutical Industry: Active Pharmaceutical Ingredients*. Hoboken: John Wiley and Sons.
98. Burkhardt, E. R., and Corella, I. J. A. (2000). *U.S. Patent No. 6,048,985*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
99. Rohendi, D., Syarif, N., and Wati, E. K. (2019, March). Storage and release of hydrogen as a fuel of the fuel cell with media of NaBO₂/NaBH₄. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 248, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.
100. Addala, S., Bouhdjer, L., Chala, A., Bouhdjar, A., Halimi, O., Boudine, B., and Sebais, M. (2013). Structural and optical properties of a NaCl single crystal doped with CuO nanocrystals. *Chinese Physics B*, 22(9), 098103.
101. Morris M. C., McMurdie H. F., Evans, E. H., Paretzkin B., Parker H. S., and Pyrros N. P., (1982). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns Section 19-Data for 51 Substances National Bureau of Standards Monograph 25*, Washington: US Department of Commerce, 43,44.
102. Leardini, F., Valero-Pedraza, M. J., Perez-Mayoral, E., Cantelli, R., and Bañares, M. A. (2014). Thermolytic decomposition of ethane 1, 2-diamineborane investigated by thermoanalytical methods and in situ vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31), 17221-17230.
103. Gui, K., Liu, F., Wang, G., Huang, Z., and Hu, P. (2018). Microstructural evolution and performance of carbon fiber-toughened ZrB₂ ceramics with SiC or ZrSi₂ additive. *Journal of Advanced Ceramics*, 7(4), 343-351.
104. Yan, C., Liu, R., Zhang, C., Cao, Y., and Long, X. (2016). Synthesis of ZrB₂ powders from ZrO₂, BN, and C. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(1), 16-19.

105. Kumar, N., Gautam, G., Mohan, A., and Mohan, S. (2018). High Temperature Tensile and Strain Hardening Behaviour of AA5052/9 vol.% ZrB₂ insitu Composite. *Materials Research*, 21(5).
106. Dervos, C. T., Novakovic, J., and Vassiliou, P. (2004). Vacuum heat treatment of electroless Ni–B coatings. *Materials Letters*, 58(5), 619-623.
107. Yıldız, İ., and Güneş, İ. (2020). Borlanmış % 5 Mg katkılı Ni-Mg alaşımının yüzey özelliklerinin incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 23(1), 97-104.
108. Liu, Q., Dong, X., Song, Y., and Lin, W. (2009). Removal of CO from reformed fuels by selective methanation over Ni-B-Zr-O_δ catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18(2), 173-178.
109. Tunç, N., and Rakap, M. (2020). Preparation and characterization of Ni-M (M: Ru, Rh, Pd) nanoclusters as efficient catalysts for hydrogen evolution from ammonia borane methanolysis. *Renewable Energy*, (155), 1222-1230.
110. Yang, Q., Yuan, W., Liu, X., Zheng, Y., Cui, Z., Yang, X., Pan, H., and Wu, S. (2017). Atomic layer deposited ZrO₂ nanofilm on Mg-Sr alloy for enhanced corrosion resistance and biocompatibility, *Acta Biomaterialia*, 58, 515-526.
111. Huang, C., Tang, Z., and Zhang, Z. (2001). Differences between zirconium hydroxide (Zr(OH)₄·nH₂O) and hydrous zirconia (ZrO₂·nH₂O). *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7), 1637-1638.
112. Chastain, J., and King Jr, R. C. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Japan: Perkin-Elmer Corporation, 40, 221.
113. Manna, J., Akbayrak, S., and Özkaz, S. (2017). Palladium (0) nanoparticles supported on polydopamine coated CoFe₂O₄ as highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 208, 104-115.
114. Du, Y., Wang, K., Zhai, Q., Chen, A., Xi, Z., Yan, J., Kang, X., Chen, M., Yuan, X., and Zhu, M. (2018). Alloyed palladium-nickel hollow nanospheres with interatomic charge polarization for improved hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 283-292
115. Lim, D., Özkaz, G., and Özkaz, G. (in press). Ni–B and Zr–Ni–B in-situ catalytic performance for hydrogen generation from sodium borohydride, ammonia borane and their mixtures. *International Journal of Hydrogen Energy*.
116. Bandosz, T. J., Laskoski, M., Mahle, J., Mogilevsky, G., Peterson, G. W., Rossin, J. A., and Wagner, G. W. (2012). Reactions of VX, GD, and HD with Zr(OH)₄: Near instantaneous decontamination of VX. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(21), 11606-11614.
117. Mogilevsky, G., Karwacki, C. J., Peterson, G. W., and Wagner, G. W. (2011). Surface hydroxyl concentration on Zr(OH)₄ quantified by ¹H MAS NMR. *Chemical Physics Letters*, 511(4-6), 384-388.

118. Sigwadi, R., Dhlamini, M., Mokrani, T., and Nemavhola, F. (2019). Preparation of a high surface area zirconium oxide for fuel cell application. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 14(1), 1-11.
119. Liu, C. H., Wu, Y. C., Chou, C. C., Chen, B. H., Hsueh, C. L., Ku, J. R., and Tsau, F. (2012). Hydrogen generated from hydrolysis of ammonia borane using cobalt and ruthenium based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2950-2959.
120. Dong, H., and Berke, H. (2011). A mild and efficient rhenium-catalyzed transfer hydrogenation of terminal olefins using alcoholysis of amine–borane adducts as a reducing system. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(9), 1803-1808.
121. Çalışkan, S., Zahmakiran, M., Özkar, S. (2010). Zeolite confined rhodium (0) nanoclusters as highly active, reusable, and long-lived catalyst in the methanolysis of ammonia-borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93(3), 387-394.
122. Yurderi, M., Bulut, A., Ertas, I. E., Zahmakiran, M., Kaya, M. (2015). Supported copper–copper oxide nanoparticles as active, stable and low-cost catalyst in the methanolysis of ammonia–borane for chemical hydrogen storage. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 169-175.
123. Shrestha, R. P., Diyabalanage, H. V., Semelsberger, T. A., Ott, K. C., Burrell, A. K. (2009). Catalytic dehydrogenation of ammonia borane in non-aqueous medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6), 2616-2621.
124. Metin, Ö., Dinç, M., Eren, Z. S., Özkar, S. (2011). Silica embedded cobalt (0) nanoclusters: efficient, stable and cost effective catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11528-11535.
125. Yousef, A., Barakat, N. A., El-Newehy, M. H., Ahmed, M. M., Kim, H. Y. (2015). Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using Cu (0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 470, 194-201.
126. Akbayrak, S., Özçifçi, Z., and Tabak, A. (2020). Activated carbon derived from tea waste: A promising supporting material for metal nanoparticles used as catalysts in hydrolysis of ammonia borane. *Biomass and Bioenergy*, 138, 105589.
127. Banerjee, B., Pugazhenth, G., and Banerjee, T. (2017). Experimental insights into the thermal dehydrogenation of ethylene diamine bisborane using allyl-based ionic liquids. *Energy and Fuels*, 31(5), 5428-5440.
128. Leardini, F., Valero-Pedraza, M. J., Perez-Mayoral, E., Cantelli, R., and Bañares, M. A. (2014). Thermolytic decomposition of ethane 1, 2-diamineborane investigated by thermoanalytical methods and in situ vibrational spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31), 17221-17230.

129. Du, Y., Wang, K., Zhai, Q., Chen, A., Xi, Z., Yan, J., Kang, X., Chen, M., Yuan, X., and Zhu, M. (2018). Alloyed palladium-nickel hollow nanospheres with interatomic charge polarization for improved hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(1), 283-292.
130. Erdoğan, H., Metin, Ö., 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.
131. Hava, D., Kılıçaslan, N. Z., Özkar, S. (2015). PVP-stabilized nickel (0) nanoparticles as catalyst in hydrogen generation from the methanolysis of hydrazine borane or ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 573-582.
132. Li, X., Zeng, C., Fan, G. (2015). Ultrafast hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane catalyzed by highly efficient bimetallic RuNi nanoparticles stabilized on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X=OH and/or F). *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(10), 3883-3891.
133. Cao, N., Luo, W., and Cheng, G. (2013). One-step synthesis of graphene supported Ru nanoparticles as efficient catalysts for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(27), 11964-11972.
134. 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(1), 135-142.
135. Figen, A. K. (2013). Dehydrogenation characteristics of ammonia borane via boron-based catalysts (Co-B, Ni-B, Cu-B) under different hydrolysis conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9186-9197.
136. Peng, C. Y., Kang, L., Cao, S., Chen, Y., Lin, Z. S., and Fu, W. F. (2015). Nanostructured Ni_2P as a robust catalyst for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Angewandte Chemie*, 127(52), 15951-15955.
137. Can, H., and Metin, Ö. (2012). A facile synthesis of nearly monodisperse ruthenium nanoparticles and their catalysis in the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 304-310.
138. Rakap, M., Kalu, E. E., and Özkar, S. (2011). Polymer-immobilized palladium supported on TiO_2 (Pd-PVB- TiO_2) as highly active and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of unstirred ammonia-borane solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1448-1455.

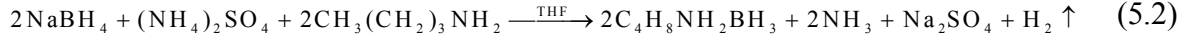




EKLER

EK-1. Amin boran sentezi için reaktif miktarı hesaplama örneği

Eş. 5.2 için gerekli reaktif miktarlarının belirlenmesi



1 g NBAB sentezleyebilmke için;

$$\text{lg NBAB} = \frac{\text{lg NBAB}}{86,97 \text{ g/mol}} = 0,0115 \text{ gmol}$$

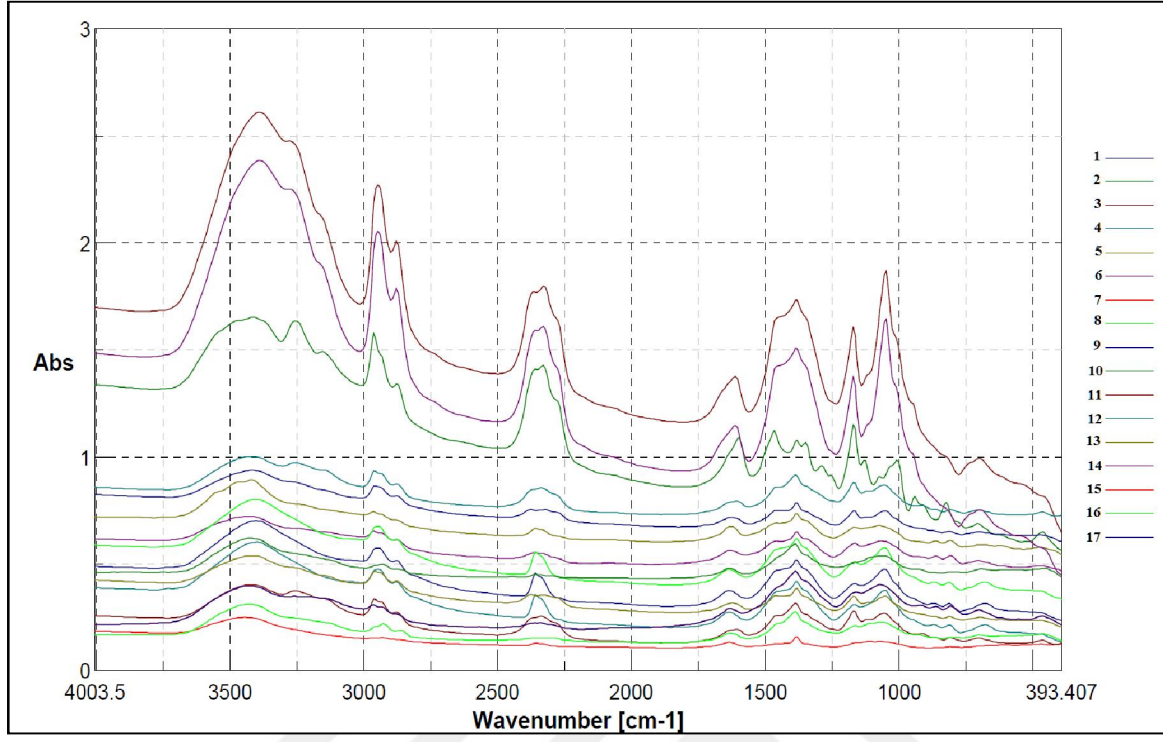
Reaktiflerin miktarı = NBAB gmol × Stokiyometrik katsayı × Reaktifin molekül ağırlığı

$$\text{NaBH}_4 = 0,0115 \text{ gmol NBAB} \times 1 \times 37,84 \text{ g/mol NaBH}_4 = 0,4350 \text{ g}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,0115 \text{ gmol NBAB} \times 0,5 \times 132,14 \text{ g/mol } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,7598 \text{ g}$$

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 = 0,0115 \text{ gmol NBAB} \times 1 \times 73,14 \text{ g/mol CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 = 0,841 \text{ lg}$$

EK-2. NBAB Analiz Sonuçları



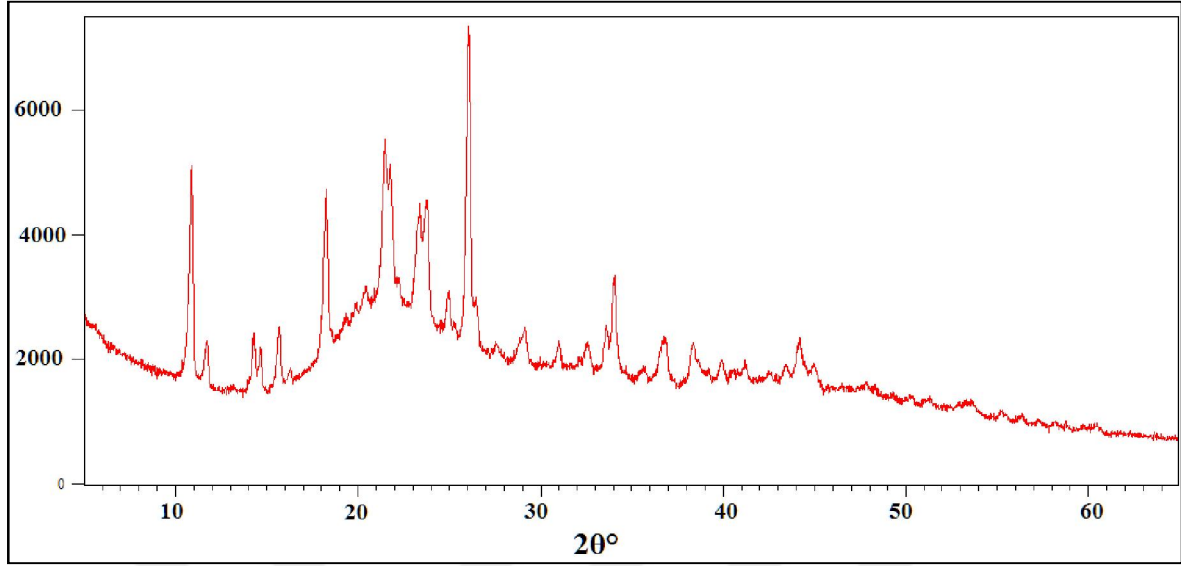
Şekil 1.1. NBAB sentezi FTIR sonuçları

EK-2. (devam) NBAB Analiz Sonuçları

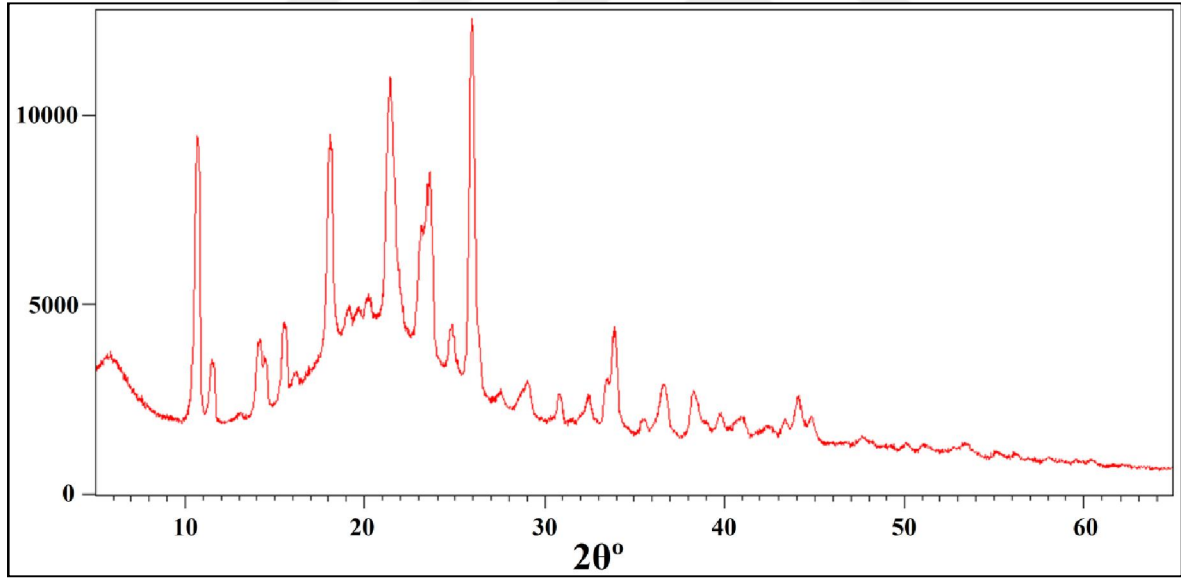
Çizelge 1.1. NBAB farklı sıcaklıklardaki termolizi sonucu FTIR sonuçları

NBAB'nın termolizi			NBAB'nın sentezi (40 °C, 4 h, 0,2 M (SBH/THF))	Titreşim Türü (Literatür)
110 °C	200 °C	500 °C		
Dalga Sayıları cm ⁻¹				
		3764,37		N-H gerilmesi (zayıf)
3401,82	3401,82	3386,39	3424,96	N-H gerilmesi (zayıf)
3255,25		3224,4	3255,25	
2962,13	2969,84	2969,84	2962,13	CH ₃ gerilmesi
2877,27	2877,27		2877,27	
2368,16	2399,01	2345,02	2337,3	B-H gerilmesi
		2260,16		
1635,34	1635,34	1627,63		N-H bükülmesi (orta)
1604,48			1604,48	
		1450,21		CH ₂ bükülmesi, titreşimi
1419,35	1411,64			
1388,5	1388,5	1388,5	1388,5	CH ₂ bükülmesi, titreşimi
1311,36	1319,07			
1172,51			1172,51	B-N bükülmesi
		1195,65		
1118,51		1118,51		
1072,23	1072,23			
			1056,8	
1018,23		1025,94		C-N gerilmesi
925,664	925,664	925,664	917,95	N-H sallanması
779,101	809,956	779,101	809,956	B-N gerilmesi
	786,815			
		740,531		
		640,251		
701,962	701,962		701,962	
		547,685		
478,26	470,546	478,26	462,832	

EK-2. (devam) NBAB Analiz Sonuçları

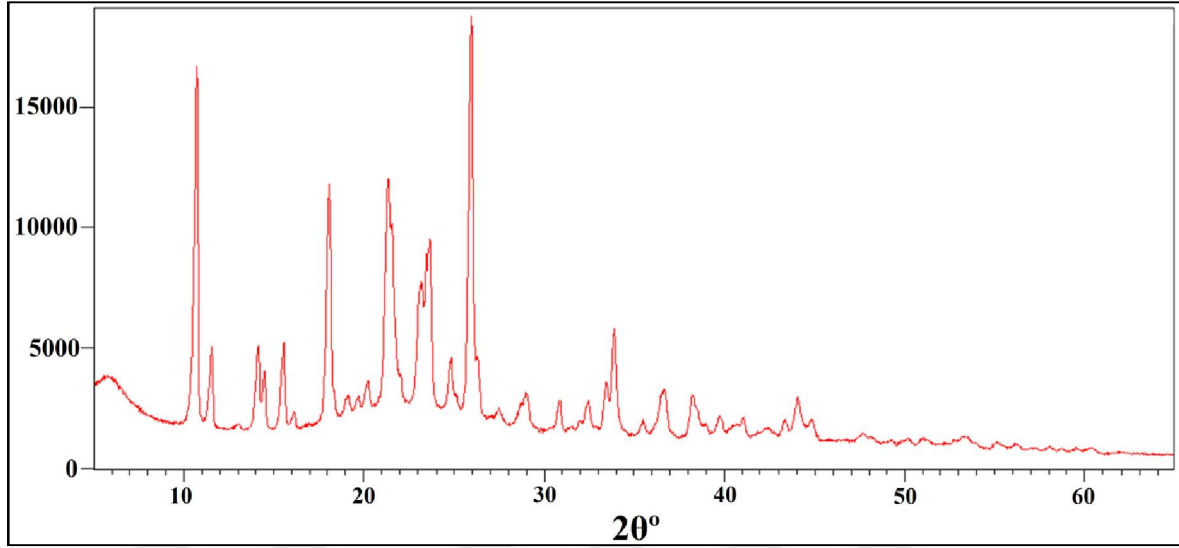


Şekil 1.2. 25 °C, 0,2 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen NBAB'ın XRD sonucu

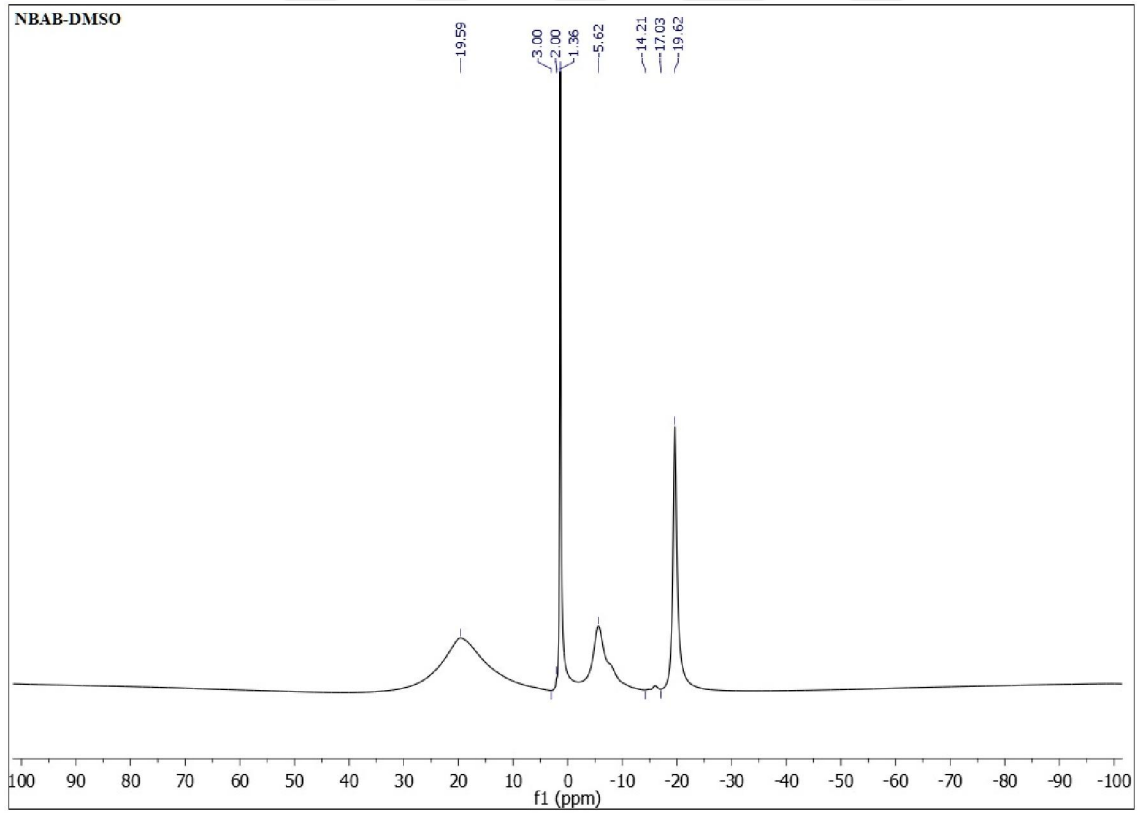


Şekil 1.3. 40 °C, 0,2 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen NBAB'ın XRD sonucu

EK-2. (devam) NBAB Analiz Sonuçları

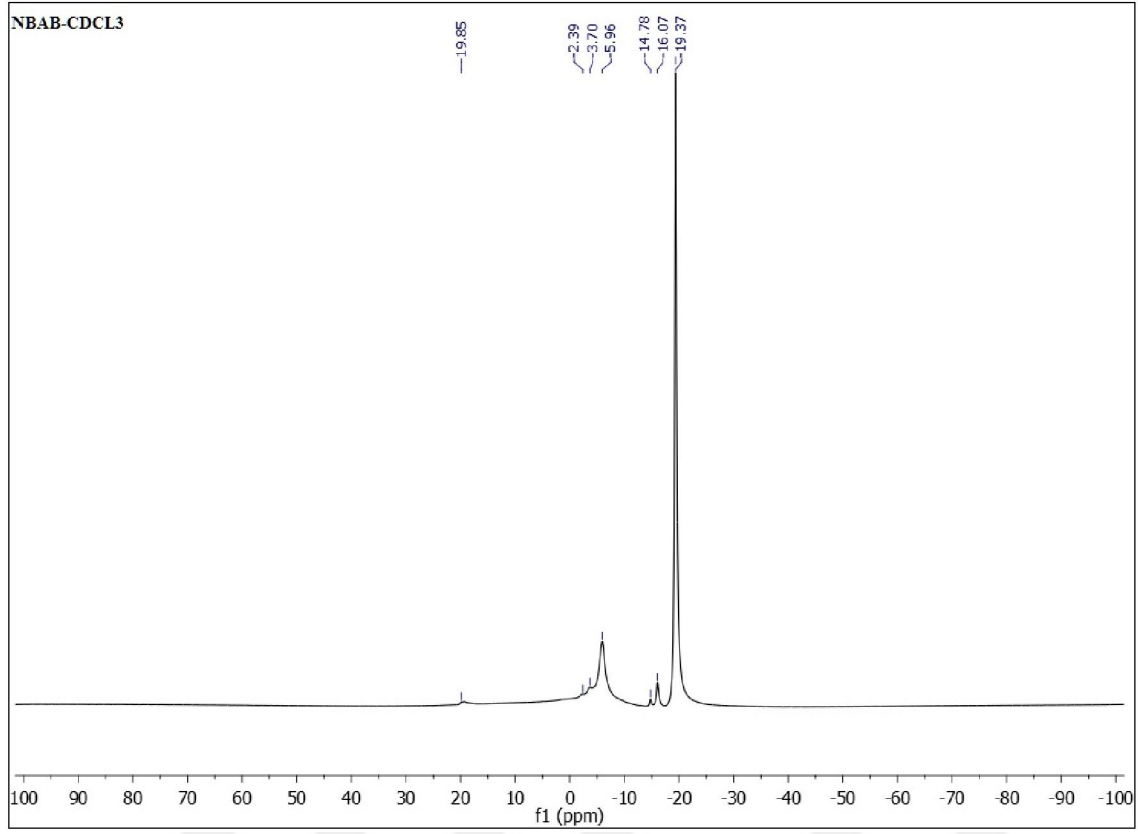


Şekil 1.4. 40 °C, 1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen NBAB'ın XRD sonucu



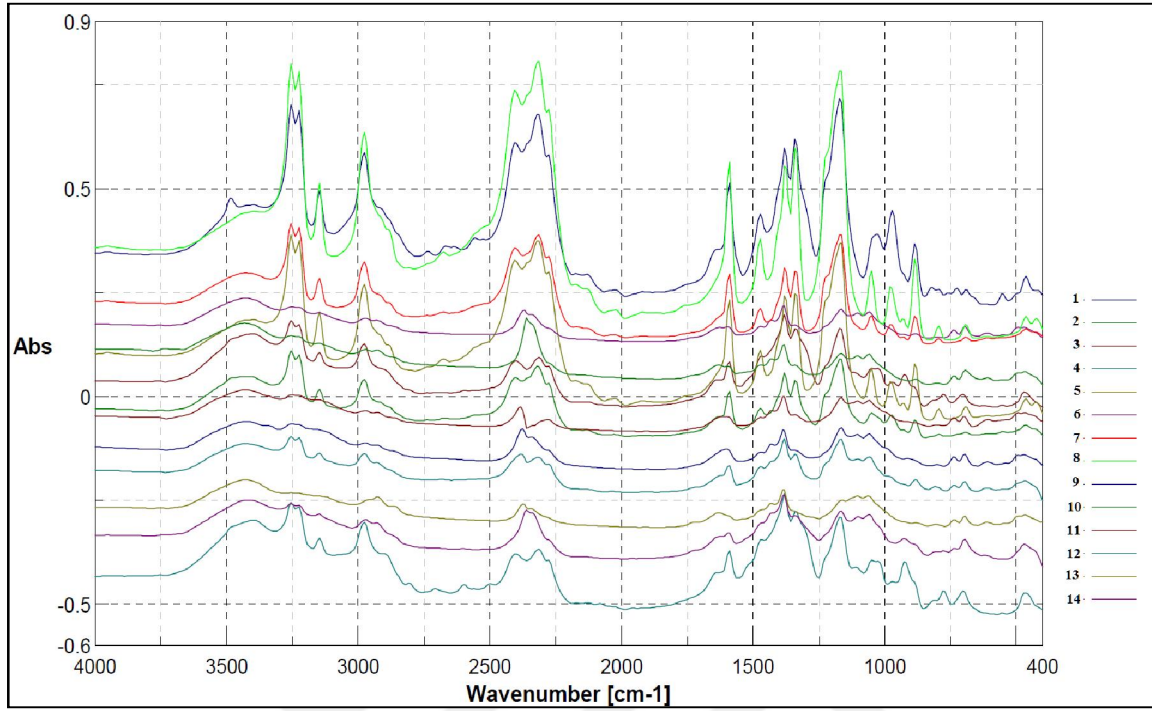
Şekil 1.5. 32,5 °C, 0,15 M SBH/THF, 2,5 h tepkime süresinde sentezlenen NBAB'ın ¹¹B NMR sonucu

EK-2. (devam) NBAB Analiz Sonuçları

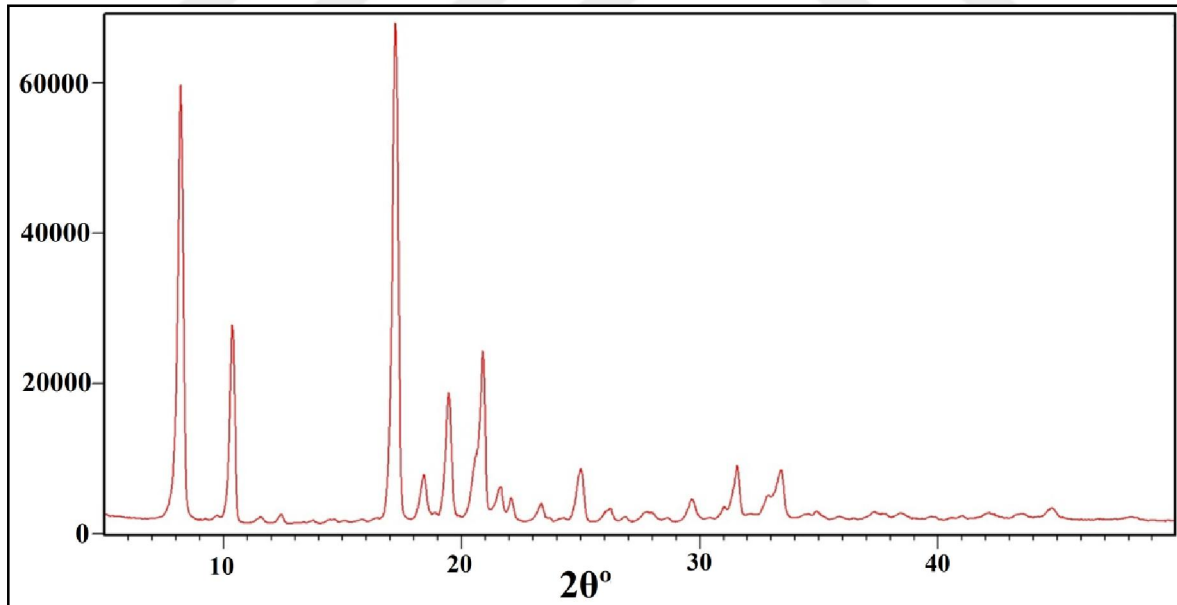


Şekil 1.6. 40 °C, 1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen NBAB'ın ^{11}B NMR sonucu

EK-3. TBAB Analiz Sonuçları

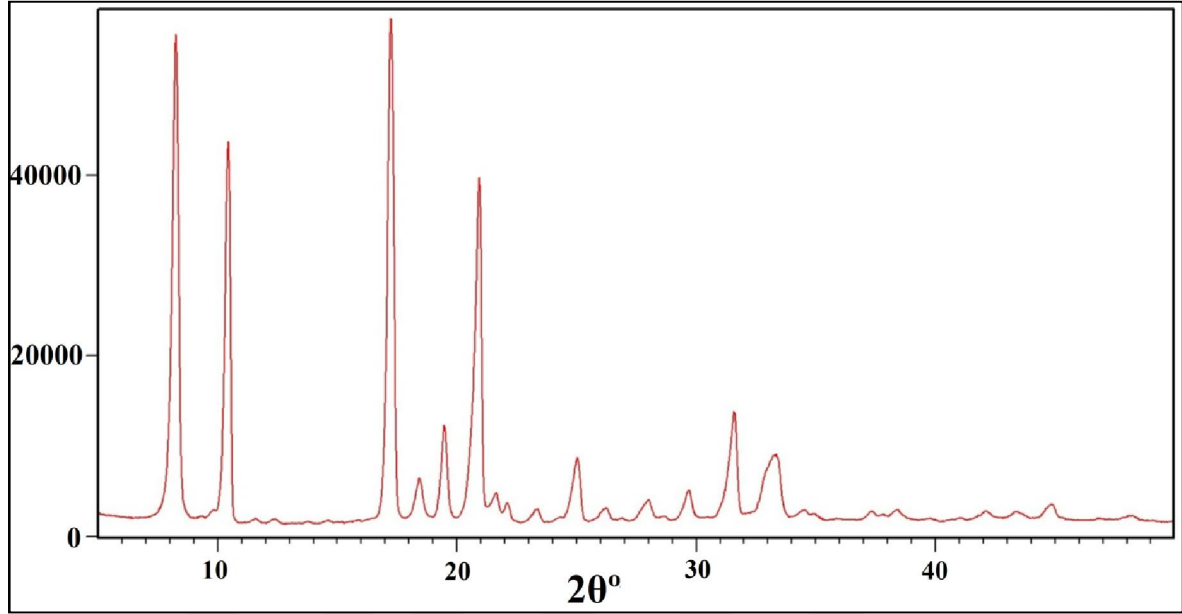


Şekil 2.1. TBAB sentezi FTIR sonuçları

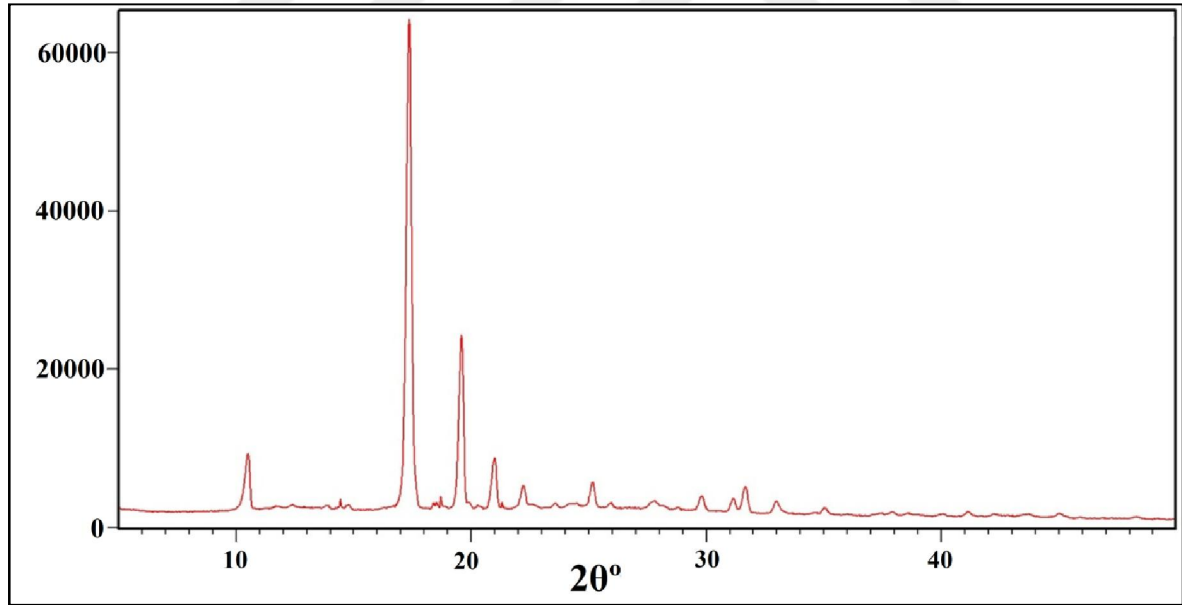


Şekil 2.2. 25 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın XRD sonucu

EK-3. (devam) TBAB Analiz Sonuçları

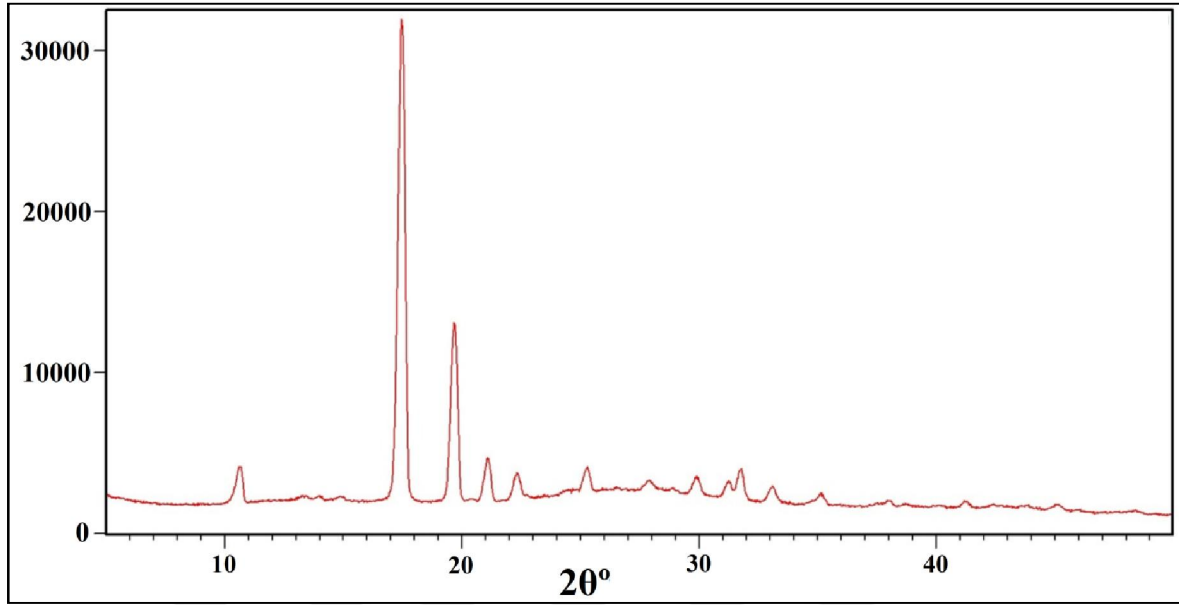


Şekil 2.3. 40 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın XRD sonucu

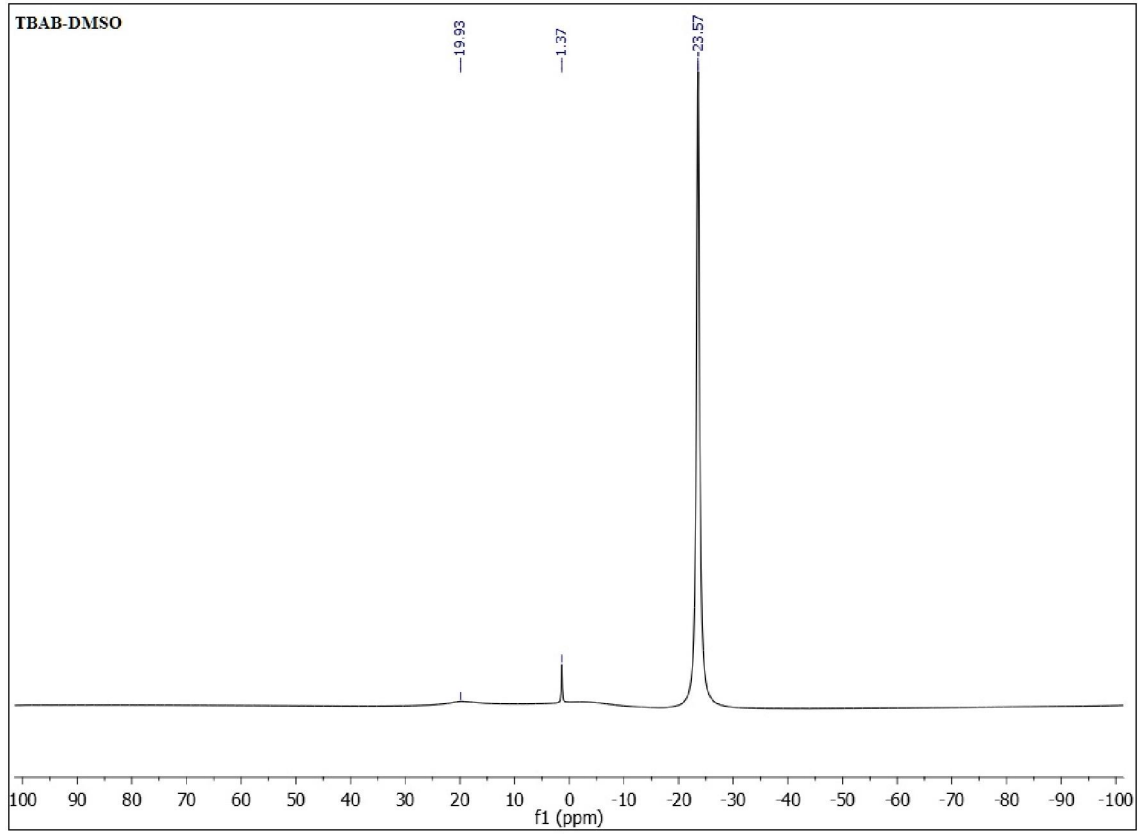


Şekil 2.4. 5 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın XRD sonucu

EK-3. (devam) TBAB Analiz Sonuçları

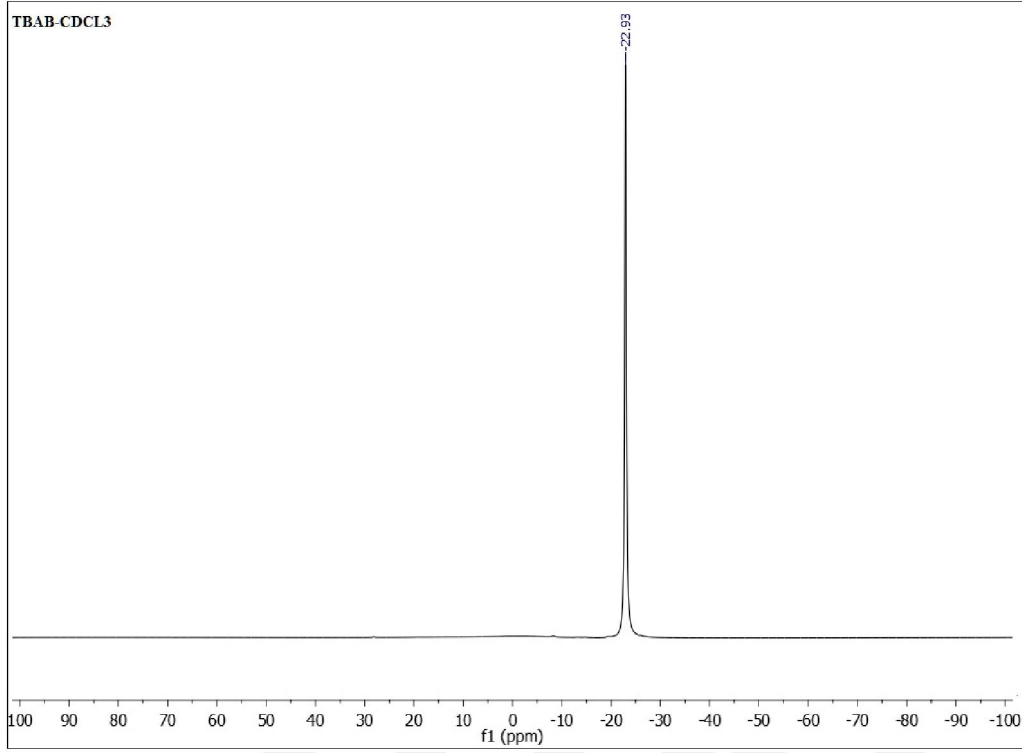


Şekil 2.5. 40 °C, 0,1 M SBH/THF, 1,25 nAmin/nSBH, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın XRD sonucu

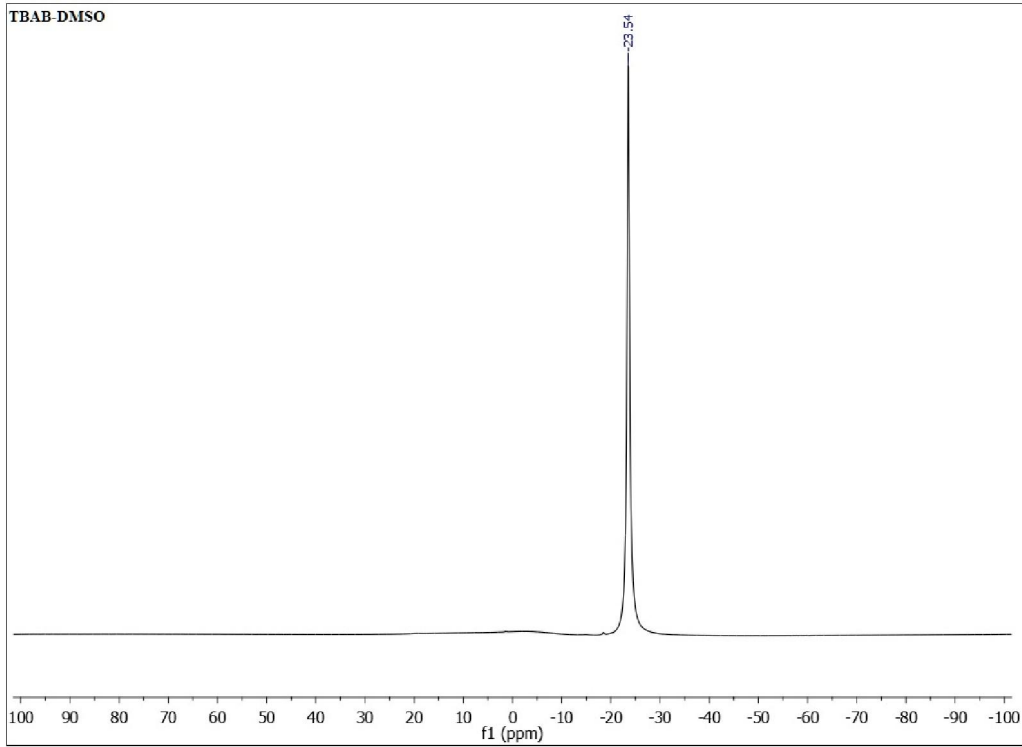


Şekil 2.6. 32,5 °C, 0,1 M SBH/THF, 2,5 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın ^{11}B NMR sonucu

EK-3. (devam) TBAB Analiz Sonuçları



Şekil 2.7. 40 °C, 0,1 M SBH/THF, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın ^{11}B NMR sonucu



Şekil 2.8. 40 °C, 0,1 M SBH/THF, 1,25 nAmin/nSBH, 4 h tepkime süresinde sentezlenen TBAB'ın ^{11}B NMR sonucu

EK-4. Hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

Kütlece %0,2'lik TBAB ve EDABB çözeltisinin hazırlanması

8ml kütlece %0,2'lik TBAB veya EDABB çözeltisi

$$8 \times \frac{0,2}{100} = 0,016 \text{ g TBAB veya EDABB}$$

Hassas terazide 0,016 g tartılmış ve ardından 8 ml saf su ile karıştırılarak TBAB-su ve EDABB-su çözeltileri hazırlanmıştır. Teorik olarak hidroliz sonucu üretilmesi gereken hacimce hidrojen miktarları; 1 mol TBAB başına 3 mol H₂, 1 mol EDABB başına 6 mol H₂'dir.

$$n_{H_2} = 3 \times n_{TBAB} = 3 \times \left(\frac{0,016 \text{ g TBAB}}{86,97 \text{ g/mol TBAB}} \right) = 5,525 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$n_{H_2} = 6 \times n_{EDABB} = 6 \times \left(\frac{0,016 \text{ g EDABB}}{87,77 \text{ g/mol EDABB}} \right) = 1,094 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

Teorik olarak hacimce üretilmesi gereken hidrojen miktarı ideal gaz yasasından hesaplanmıştır. Örneğin 25 °C'de kütlece %0,2'lik TBAB çözeltisinden hacimce üretilmesi gereken hidrojen miktarı;

(Ankara için alınan atmosfer basıncı: 0,95 atm)

$$P V_{H_2} = n_{H_2} R T$$

$$0,95 \times V_{H_2} = (5,525 \times 10^{-4}) \times 0,082 \times 298$$

$$V_{H_2} = 0,0142 \text{ L} = 14,2 \text{ ml}$$

EK-4. (devam) Hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

Harcanan TBAB ve EDABB mol sayıları

$t=t_1$ anında 10 ml H_2 üretildiğinde harcanan TBAB ve EDABB mol sayıları

$$n_{TBAB_{harcanan}} = \frac{n_{H_2 \text{ üretilen}}}{3} = \frac{3,87 \times 10^{-4}}{3} = 1,29 \times 10^{-4} \text{ mol TBAB}$$

$$n_{EDABB_{harcanan}} = \frac{n_{H_2 \text{ üretilen}}}{6} = \frac{3,87 \times 10^{-4}}{6} = 6,47 \times 10^{-5} \text{ mol EDABB}$$

$t=t_1$ anında kalan TBAB ve EDABB mol sayıları ve konsantrasyonları

$$n_{TBAB_{kalan}} = n_{TBAB_0} - n_{TBAB_{harcanan}}$$

$$n_{TBAB_{kalan}} = 1,94 \times 10^{-4} - 1,29 \times 10^{-4} = 0,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[TBAB_{kalan}] = \frac{n_{AB_{kalan}} \text{ (mol)}}{V(L)} = \frac{0,65 \times 10^{-4} \text{ mol AB}}{8/1000} = 8,125 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$n_{EDABB_{kalan}} = n_{EDABB_0} - n_{EDABB_{harcanan}}$$

$$n_{EDABB_{kalan}} = 9,71 \times 10^{-5} - 6,47 \times 10^{-5} = 3,24 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$[EDABB_{kalan}] = \frac{n_{AB_{kalan}} \text{ (mol)}}{V(L)} = \frac{3,24 \times 10^{-5} \text{ mol AB}}{8/1000} = 4,05 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

EK-4. (devam) Hidrojen üretimi için yapılan örnek hesaplama

t=t₁ anındaki hidrojen verimi

$$n_{\text{H}_2} / n_{\text{TBAB}_0} = \frac{3,87 \times 10^{-4}}{1,94 \times 10^{-4}} = 1,99$$

$$n_{\text{H}_2} / n_{\text{EDABB}_0} = \frac{3,87 \times 10^{-4}}{9,71 \times 10^{-5}} = 3,98$$

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.2. Kütlece %0,2'lik TBAB'nın katalitik hidroliz sonuçları (0,02 g Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
110	0.5	136	1	75	1
281	1	244	2	108	2
476	1.5	355	3	146	3
671	2	555	4	186	4
985	3	760	5	221	5
1382	4.5	1090	6	263	6
1707	6	1430	7	300	7
1990	7	1767	8	338	8
2405	8.5	2108	9	379	9
2707	9.5	2447	10	440	10
2995	10.5	2782	11	527	11
3145	10.5	2882	11	612	12
		2982	11	717	13
				817	13
				917	13

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.3. Kütlece %0,2'lik TBAB'nın katalitik hidroliz sonuçları (0,05 g Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
270	1	150	1	39	1
500	2	270	2	127	2
710	3	390	3	183	3
890	4	505	4	234	4
1080	5	615	5	274	5
1270	6	705	6	314	6
1450	7	825	7	342	7
1630	8	925	8	375	8
1815	9	1035	9	403	9
2005	10	1155	10	433	10
2205	11	1270	11	463	11
2405	12	1410	12	503	12
2710	12,5	1596	13	543	12,5
3130	13	1839	13,5	578	13
3230	13,1	1939	13,6	618	13,5
3380	13,1	2039	13,6	656	14
				696	14,1
				756	14,1

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.4. Kütlece %0,2'lik TBAB'nın katalitik hidroliz sonuçları
(0,0025 g Pd-Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
150	1	67	0,5	84	2
260	2	125	1,5	126	3
365	3	233	2,5	182	4
495	4	393	4	246	5
646	5	437	4,5	280	6
797	6	532	5,5	346	7
957	7	610	6,5	398	8
1119	8	730	7,5	493	9
1269	9	890	8,5	613	9,5
1434	10	1090	9,5	733	10,5
1609	10,5	1294	10,5	823	11
1809	11	1489	11,5	917	11,5
		1690	12	1107	12,5

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.5. TBAB'nın (w/w%0,2) katalitik hidroliz sonuçları (0,02 g Pd- Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
62	1	26	0,5	65	0,5
156	2	109	2	111	1,5
265	3,5	141	2,5	148	2,5
316	4	187	3	179	3,5
420	6	222	4	207	4,5
541	7,5	289	5,5	233	5,5
556	8	309	6	248	6,5
708	10	358	7	261	7,5
802	11	402	8	273	8,5
880	11,5	456	9	284	9,5
1035	13	555	10	295	10,5
1095	13,5	683	12	306	11,5
		755	13	319	12,5
		853	13,5	354	13
				397	13,5

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.6. TBAB'nın ((w/w%0,2)) katalitik hidroliz sonuçları (0,05 g Pd- Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
32	1	44	1	21	1
102	2	73	2	35	2
152	3	91	3	39	3
194	4	115	4	44	4
245	6	128	5	56	5
284	7	146	6	61	6
324	8	163	7	73	7
368	9	183	8	80	8
394	10	207	9	90	9
432	11	232	10	100	10
482	12	246	11	113	11
532	12,5	276	12	132	12
562	13	336	13	159	13
637	13,4	382	13,5	184	13,5

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.7. TBAB'nın (w/w%0,2) katalitik hidroliz sonuçları (0,1 g Pd- Ni-Zr-B-O)

30 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
21	1	37	2	12	1
41	2	49	3	16	2
58	3	61	4	20	3
78	5	70	5	23	4
108	8	77	6	28	5
134	10	91	7	31	6
156	11,5	100	8	35	7
181	12,5	108	9	39	8
201	13	115	10	43	9
236	13	125	11	48	10
271	13	133	12	51	11
306	13	142	12,5	56	12
		158	13	62	13

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.8. Kütlece %0,5'lik EDABB'ın EDA ortamında katalitik dehidrojenasyon sonuçları (0,02 g Pd- Ni-Zr-B-O, 90 °C ve 100 °C)

90 °C		100 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0
21	0,5	25	1
35	1,5	64	1.5
52	2,5	108	2.3
112	3,5	159	3.1
313	4	209	3.9
505	5	261	4.7
765	5,5	314	5.5
1076	6,3	374	6.3
1557	7,1	438	7.1
2480	7,9	518	7.9
2675	7,9	594	8.7
2862	7,9	718	9.5
3072	8,7	918	10.3
3372	9,5	1158	10.8
4080	10,3	1938	11.3
4408	11,3	2358	11.8
4558	11,3	2458	11.8
		2558	11,8

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.9. Kütlece %0,5'lik EDABB'ın EDA ortamında katalitik dehidrojenasyon sonuçları (0,02 g Pd- Ni-Zr-B-O, 110 °C ve 120 °C)

110 °C				120 °C			
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	683	16	0	0	566	18,9
10	0	779	17	16	1	621	19,5
28	1	904	17,5	33	1,5	1011	20,3
67	2	1004	18	49	2,5	1233	21,3
111	3	1101	18,5	70	3,5	1578	21,8
154	3,5	1198	19	93	4	1833	22,55
184	4	1378	20	109	5	2013	22,95
200	5	1563	20,8	127	6	2268	23,45
215	6	1725	21,6	142	7	2633	24,05
229	7	1870	22,4	158	8	2783	24,05
241	7,5	2267	22,9	191	9	2933	24,05
255	8	2611	23,5	208	10		
285	8,5			243	11		
305	9			259	11,5		
325	9,5			275	12		
365	10,5			291	13		
385	11			309	13,5		
405	11,5			330	14		
428	12			353	14,8		
453	12,5			370	15,6		
479	13			399	16,4		
511	13,5			422	16,9		
544	14			441	17,4		
584	15			476	17,9		
630	15,5			519	18,4		

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.10. Kütlece %0,2'lik EDABB'ın katalitik hidroliz sonuçları (0,05 g Ni-Zr-B-O)

25 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
217	1	105	63	1	63
387	2	189	94	2	94
547	3	260	119	3	119
687	4	315	140	4	140
827	5	362	159	5	159
967	6	404	177	6	177
1107	7	444	195	7	195
1239	8	484	210	8	210
1369	9	520	225	9	225
1494	10	556	238	10	238
1627	11	591	253	11	253
1762	12	632	268	12	268
1912	13	662	283	13	283
2040	14	698	298	14	298
2190	15	737	313	15	313
2385	16	778	328	16	328
2598	17	829	344	17	344
2948	18	887	361	18	361
3513	19	1021	377	19	377
		1176	20	393	20
				412	21
				431	22
				451	23
				475	24
				502	25
				547	26

EK-5. (devam) İlgili amin boranların dehidrojenasyonu sonucu zamana karşı üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.12. Kütlece %0,2'lik EDABB'ın katalitik hidroliz sonuçları
(0,05 g Pd-Ni-Zr-B-O)

25 °C		40 °C		55 °C	
Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL	Zaman, s	H ₂ miktarı, mL
0	0	0	0	0	0
45	2.5	40	2.8	34	3
90	4	68	4.8	40	4
124	5	87	5.8	45	5
150	6	97	6.8	52	6
185	7	107	7.8	60	7
197	8	117	8.8	66	8
218	9	132	9.8	72	9
237	10	147	10.8	78	10
255	11	165	11.8	85	11
270	12	177	12.8	96	13
288	13	191	13.8	105	14
300	14	206	14.8	110	15
314	15	218	15.8	118	16
329	16	227	16.8	125	17
344	17	244	17.8	132	18
359	18	257	18.8	139	19
375	19	272	19.8	147	20
392	20	285	20.8	155	21
410	21	302	21.8	163	22
428	22	320	22.8	173	23
449	23	340	23.8	183	24
472	24	361	24.8	196	24,5
512	25	381	25.6	215	25
602	25,9				

EK-6. Hidroliz tepkime mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama

Tepkime mertebesinin belirlenmesi

TBAB ve EDABB'nın katalitik hidrolizleri sonucunda kinetik parametrelerinin belirlenmesi için integral metodu uygulanarak mertebesi hesaplanmıştır.

İntegral metodu

(ab: amin boran)

$$-r_{ab} = k C_{ab}^n C_{H_2O}^m$$

$$k C_{H_2O}^m = k'$$

$$-r_{ab} = k' C_{ab}^n$$

$$-\frac{dC_{ab}}{dt} = -r_{ab}$$

$$-\frac{dC_{ab}}{dt} = k' C_{ab}^n$$

n=0 kabul edilirse;

$$-\frac{dC_{ab}}{dt} = k'$$

$$-dC_{ab} = k' \times dt$$

$$-\int dC_{ab} = k' \times \int dt$$

$$-C_{ab} = k' \times t + c_1$$

EK-6. (devam) Hidroliz tepkime mertebesinin belirlenmesi ile ilgili örnek hesaplama

Sınır koşulu $t = 0 \rightarrow C_{ab} = C_{ab_0}$

$$c_i = -C_{ab_0}$$

$$(C_{ab_0} - C_{ab}) = k \times t$$

Zamana karşı $(C_{ab_0} - C_{ab})$ 'nin değişim grafiğe geçirildiğinde elde edilen denklemin eğiminden k ' değeri bulunur. Eğer grafikteki eğimin R^2 değeri bire yaklaşık olarak eşit ise $n=0$ kabulü doğrudur.



GAZİ GELECEKTİR..