

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR ELEKTROLİZ YÖNTEMİYLE SODYUM
BORHİDRÜR ELDESİ**

Kimya Müh. Filiz ORAL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|-----|
| SİMGE LİSTESİ..... | v |
| KISALTIMA LİSTESİ..... | vi |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | vii |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | ix |
| ÖNSÖZ..... | x |
| ÖZET..... | xi |
| ABSTRACT..... | xii |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. SODYUM BORHİDRÜRÜN GENEL ÖZELLİKLERİ | 4 |
| 2.1 Fiziksel ve Termodinamik Özellikler | 4 |
| 2.2 Çözünürlük | 6 |
| 2.2.1 Suda çözünürlük | 6 |
| 2.2.2 Susuz çözücüler | 7 |
| 2.2.3 Çözmeyenler | 9 |
| 2.3 Kararlılık..... | 9 |
| 2.3.1 Sulu solüsyonlar..... | 10 |
| 2.3.2 NaBH ₄ ' ün kararlılığını etkileyen parametreler | 12 |
| 2.3.2.1 pH' ın etkisi | 12 |
| 2.3.2.2 Sıcaklığın etkisi..... | 12 |
| 2.3.2.3 Katalizörün etkisi | 13 |
| 2.3.3 NaBH ₄ ' ün diğer çözücülerdeki kararlılığı | 13 |
| 2.4 Sodyum Borhidrürün Reaktifliği | 14 |
| 2.4.1 Katı halde bulunan sodyum borhidrürün reaktifliği..... | 14 |
| 2.4.2 Çözelti halinde bulunan sodyum borhidrürün reaktifliği | 14 |
| 3. SODYUM BORHİDRÜRÜN KULLANIM ALANLARI | 16 |
| 3.1 Sodyum Borhidrürün Genel Kullanım Alanları | 16 |
| 3.2 Hidrojen Depolama ve Sodyum Borhidrürün Hidrojen Depolama Sistemlerinde Kullanımı..... | 18 |
| 3.2.1 Hidrojen depolama..... | 18 |
| 3.2.1.1 Tanklarda depolama | 20 |
| 3.2.1.2 Nanotüplerde depolama..... | 20 |
| 3.2.1.3 Metal hidrürlerde depolama | 21 |
| 3.2.1.4 Alüminyumlarda depolama | 22 |
| 3.2.1.5 Bor esaslı depolama | 22 |
| 3.3 Sodyum Bor Hidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı | 23 |

| | | |
|-------|---|----|
| 4. | SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİM PROSESLERİ..... | 27 |
| 4.1 | Ticari Olarak Uygulanan Sodyum Borhidrür Sentez Prosesleri..... | 27 |
| 4.1.1 | Brown-Schlesinger prosesi..... | 27 |
| 4.1.2 | Bayer prosesi | 30 |
| 4.2 | Direkt Termal İndirgemeler..... | 32 |
| 4.2.1 | Metan (veya doğal gaz) gibi indirgeme maddeleri | 32 |
| 4.2.2 | Hidrojen gazı gibi indirgeme maddeleri..... | 33 |
| 4.2.3 | Karbon gibi indirgeme maddeleri | 34 |
| 4.3 | Çok Kademeli Termal İndirgemeler | 35 |
| 4.3.1 | Ayrırma reaksiyonları..... | 35 |
| 4.3.2 | Formaldehit indirgemeleri | 41 |
| 4.3.3 | “Çelik yapma” prosesi..... | 44 |
| 4.4 | Metalik İndirgeme Ajanları | 45 |
| 4.5 | Alternatif Enerji Kaynakları | 46 |
| 4.5.1 | Mikrodalga prosesler..... | 46 |
| 4.5.2 | Nükleer prosesler | 47 |
| 4.6 | Elektrokimyasal Metotlar | 47 |
| 5. | DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 52 |
| 5.1 | Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 52 |
| 5.2 | Kullanılan Cihazlar | 53 |
| 5.3 | Deneyin Yapılışı | 55 |
| 5.3.1 | 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz | 57 |
| 5.3.2 | 4 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz | 58 |
| 5.3.3 | 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz | 58 |
| 5.3.4 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz | 58 |
| 5.3.5 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 3 saat elektroliz | 59 |
| 5.3.6 | 5 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz | 59 |
| 5.3.7 | 15 M NaCl ve 20 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz | 60 |
| 6. | DENEYSEL SONUÇLAR..... | 61 |
| 6.1 | Elektroliz Başlangıç Potansiyellerinin Hesaplanması..... | 61 |
| 6.1.1 | 25 °C’ de 4 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli | 61 |
| 6.1.2 | 25 °C’ de 6 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli | 62 |
| 6.1.3 | 25 °C’ de 8 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli | 64 |
| 6.1.4 | 25 °C’ de 15 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli | 66 |
| 6.2 | Referans NaBH ₄ ’ ün ve Elde Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları | 68 |
| 6.2.1 | Referans NaBH ₄ ’ ün FTIR spektrumu | 68 |
| 6.2.2 | 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 69 |
| 6.2.3 | 4 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 69 |
| 6.2.4 | 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 70 |
| 6.2.5 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 70 |

| | | |
|-------|--|----|
| 6.2.6 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 3 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 71 |
| 6.2.7 | 15 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 71 |
| 6.2.8 | 15 M NaCl ve 20 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 72 |
| 6.3 | Elde Edilen Ürünlerin XRD Diyagramları | 73 |
| 6.3.1 | 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 73 |
| 6.3.2 | 4 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 74 |
| 6.3.3 | 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 75 |
| 6.3.4 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 76 |
| 6.3.5 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 3 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 77 |
| 7. | SONUÇLAR ve ÖNERİLER | 78 |
| | KAYNAKLAR | 80 |
| | ÖZGEÇMİŞ | 85 |

SİMGE LİSTESİ

| | |
|------------------|-------------------------------|
| Å | Angström |
| C_p° | Isı kapasitesi |
| E | Elektrot potansiyeli |
| E° | Standart elektrot potansiyeli |
| E_{rev} | Dönüşüm potansiyeli |
| $E_{(d)}$ | Deşarj potansiyeli |
| $E_{1/2}$ | Yarı reaksiyon potansiyeli |
| F | Faraday sabiti |
| ΔF° | Serbest oluşum enerjisi |
| ΔG | Gibbs serbest enerjisi |
| ΔH° | Oluşum ısısı |
| n | Aktarılan elektron sayısı |
| R | Gaz sabiti |
| S° | Entropi |
| $t_{1/2}$ | Yarılanma süresi |
| T | Sıcaklık |
| V | Volt |
| η | Aşırı gerilim |

KISALTMA LİSTESİ

| | |
|--------|--|
| DİGLİM | Dietilen glikol dimetil eter |
| DMAC | Dimetil asetamid |
| DMF | Dimetil formamid |
| FTIR | Fourier Transform Infrared Spectrofotometresi |
| HEF | High Energy Fuels Project |
| IMMEL | Idaho National Engineering and Enviromental Laboratory |
| M | Metal |
| MEA | Membrane Electrode Assembly |
| NMP | N-metil-pirolidon |
| PEM | Proton Exchange Membrane |
| R | Alkil grubu |
| US | United States |
| XRD | X-Işını Difraktometresi |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|-----------|--|----|
| Şekil 2.1 | Farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü | 7 |
| Şekil 2.2 | NaBH_4 çözeltisinin kararlılığına pH' ın etkisi | 12 |
| Şekil 2.3 | 24 °C ve 46 °C' deki NaBH_4 (0,1 M)'ün alkali çözeltisinin (1N NaOH) kararlılığı | 13 |
| Şekil 3.1 | Hidrojen On Demand™ sistemine ait akım şeması | 25 |
| Şekil 3.2 | Yakıt hücresi ile H_2 jeneratörünün şematik diyagramı | 26 |
| Şekil 4.1 | Brown-Schlesinger prosesi ile NaBH_4 eldesinin şematik gösterimi..... | 28 |
| Şekil 4.2 | Boratın metanla direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği..... | 33 |
| Şekil 4.3 | Borat ve hidrojenin direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği | 34 |
| Şekil 4.4 | Hidrojen gazı ortamında sodyum metaboratın karbonla indirgenmesinin sıcaklık-serbest enerji grafiği..... | 35 |
| Şekil 4.5 | Formaldehitin bortribromid ile direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği | 41 |
| Şekil 4.6 | Formaldehitin Boroksitle reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği | 42 |
| Şekil 4.7 | Formaldehitin Boratla CO_2 akseptör kullanılarak reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği | 43 |
| Şekil 5.1 | Civa destilasyon cihazı | 53 |
| Şekil 5.2 | Elektroliz hücresi | 54 |
| Şekil 5.3 | Güç kaynağı | 54 |
| Şekil 5.4 | Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi | 56 |
| Şekil 6.1 | Referans NaBH_4 ' ün FTIR spektrumu | 68 |
| Şekil 6.2 | 4 M NaCl ve 0,5 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 69 |
| Şekil 6.3 | 4 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 69 |
| Şekil 6.4 | 6 M NaCl ve 1,5 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 70 |
| Şekil 6.5 | 8 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 70 |
| Şekil 6.6 | 8 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 3 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 71 |

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 6.7 | 15 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 71 |
| Şekil 6.8 | 15 M NaCl ve 20 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu | 73 |
| Şekil 6.9 | 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 73 |
| Şekil 6.10 | 4 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 74 |
| Şekil 6.11 | 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 75 |
| Şekil 6.12 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 76 |
| Şekil 6.13 | 8 M NaCl ve 1 M NaBO ₂ .4H ₂ O ile 3 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı | 77 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Çizelge 2.1 | Sodyum borhidrüre ait fiziksel özellikler..... | 5 |
| Çizelge 2.2 | Sodyum borhidrüre ait termodinamik özellikler..... | 5 |
| Çizelge 2.3 | Borhidrit iyonunun termodinamiksel özellikleri..... | 6 |
| Çizelge 2.4 | Sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (g/100 g çözücü) | 8 |
| Çizelge 2.5 | NaBH ₄ ' ün 24 °C'deki farklı konsantrasyonlarına karşılık gelen pH değerleri | 10 |
| Çizelge 2.6 | 25 °C' deki NaBH ₄ ' ün sulu çözeltilerinin pH ve yarılanma süresi arasındaki ilişki..... | 11 |
| Çizelge 3.1 | Hidrojen için depolama seçenekleri..... | 18 |
| Çizelge 3.2 | Bazı hidrojen depolama sistemleri için enerji gereksinimi ve maliyet verileri | 18 |
| Çizelge 3.3 | Değişik ortamlarda depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları | 19 |
| Çizelge 4.1 | NaBH ₄ üretim proseslerinin dezavantajlarının karşılaştırılması..... | 50 |

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında elektroliz yöntemi kullanılarak sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmek için çeşitli parametrelerde denemeler yapılmıştır.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ve tez çalışmalarımda bana her konuda yardımlarını ve desteğini eksik etmeyen kendisini her zaman saygı ve sevgiyle hatırlayacağım çok saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda göstermiş oldukları ilgi ve yardımlardan dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN' e, Yrd. Doç. Dr. Burcu D. Çorbacıoğlu' na, Yrd. Doç. Dr. Emek Möröydor Derun' a, Arş. Gör. Dr. Zehra Gülten ALTIN' a, Arş. Gör. Mehmet Arif KAYA' ya, kıymetli arkadaşlarım Arş. Gör. Seden BEYHAN' a ve Arş. Gör. D. Berceste BEYRİBEY' e, teknisyen Cem ÇAKMAK' a, halen görev yapmakta olduğum Kocaeli İl Kontrol Laboratuvarındaki müdürüm Sayın Cuma DEMİRAL' a ve mesai arkadaşlarıma da teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemdeki manevi ve maddi desteklerini hiçbir zaman ödeyemeyeceğim, benden sevgilerini, ilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen canım babam Adem DUBAZ' a, canım annem Hatice DUBAZ' a, çok sevgili kardeşim Tuncay DUBAZ' a ve çok sevgili eşim Burak ORAL' a sonsuz teşekkür ederim.

ÖZET

Dünyada kullanılan enerjinin çoğu fosil yakıtlardan elde edilmektedir. Bu yakıtların giderek azalması, enerji maliyetlerinin yüksek olması, hava ve çevre kirliliğine neden olmaları gibi sebepler dünyada ve ülkemizde yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarıyla ilgili çalışmaların önemini arttırmıştır.

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde hidrojen büyük öneme sahiptir. Dünyada çok bulunan bir element olan hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir.

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için uygun bir ortamda güvenli ve ucuz bir şekilde depolanabilmesi gerekmektedir. Fiziksel ve kimyasal olarak çok çeşitli hidrojen depolama yöntemleri mevcuttur. Çok yüksek oranda ve verimde, güvenli bir şekilde hidrojen depolama kabiliyetine sahip olan sodyum borhidür hidrojenin depolanmasında oldukça önem kazanmıştır. Sodyum borhidür hidrojen depolamadan farklı olarak yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak ve yakıt pilleri dışında istendiğinde hidrojen üretiminde de kullanılmaktadır.

Bu çalışmada hammadde olarak çeşitli konsantrasyonlarda sodyum klorür ve sodyum metaborat kullanılarak, farklı elektrot potansiyelleri uygulanarak elektroliz yöntemiyle sodyum borhidür elde edilmiştir. Ayrıca elektroliz sonucunda elde edilen ürünlerin saflaştırılması için de çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum borhidür, elektrokimyasal metot, hidrojen enerjisi

ABSTRACT

Most of the energy used in the world is obtained from fossil fuels. Some reasons like air and environmental pollution, high energy costs and depletion of fossil fuels, increased the importance of studies about new and renewable energy sources in the world and our country.

Among the new and renewable energy sources hydrogen has great importance. Hydrogen which exists in great amounts in the world has the highest energy content per unit mass.

To use hydrogen as an energy source it is necessary to store it safely and at low costs in a suitable medium. There are many kinds of physical and chemical hydrogen storage methods. Sodium borohydride which has high hydrogen storage capability yield and safety has gained great importance in storage of hydrogen. Except hydrogen storage, sodium borohydride is used as a fuel in fuel cells and also it can be used to produce hydrogen directly if necessary.

In this study, sodium borohydride is produced by electrolysis using sodium chloride and sodium metaborate as raw materials in different concentrations and applying different electrode potential differences. Also same experimental studies were done to purify the products which were obtained from electrolysis.

Keywords: Sodium borohydride, electrochemical method, hydrogen energy

1. GİRİŞ

Yaşamımızın vazgeçilmez bir parçası olan enerji, Dünya ve Türkiye gündeminde her zaman tartışılan konuların başında yer almaktadır. Enerji, ülkelerin ekonomik ve sosyal olarak gelişiminde, dolayısıyla toplumsal refahın artırılmasında vazgeçilmez bir etken olmaya devam edecektir.

Dünyada kullanmakta olduğumuz enerjinin çoğu petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir ve bu kaynakların rezervleri oldukça sınırlıdır. Bu karbon içerikli kaynakların azalması, hava ve çevre kirliliğine neden olmaları, depolamada yaşanan sıkıntılar, enerji maliyetlerinin yüksek olması gibi sebeplerden dolayı yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen güneş enerjisi, jeotermal enerji, biyoenerji ve hidrojen enerjisi gibi alanlardaki çalışmalar dünyada ve ülkemizde önem kazanmıştır.

Yeni enerji kaynakları içerisinde hidrojen enerjisinin önemi her geçen gün hızla artmaktadır. Hidrojen dünyada en çok bulunan element olup enerji kaynağı olarak çok büyük bir potansiyele sahiptir. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır [1].

Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirlletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir [1].

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için üretimi, depolaması ve kullanımıyla ilgili çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle hidrojen enerjisinin güvenli ve ucuz bir şekilde depolanması hidrojen ve yakıt pili teknolojilerinin gelişmesi için çok önem taşımaktadır. Hidrojen sıvı halde, sıkıştırılmış halde ve kimyasal bağ oluşturmuş halde olmak üzere çeşitli yöntemlerle depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış ve sıvı hidrojen saf

halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde depolanabilir. Kimyasal olarak hidrojen hidrür şeklinde depolanmaktadır.

Günümüzde sodyum borhidrür hidrojenin taşınması ve depolanması amacıyla oldukça önem kazanmıştır. Sodyum borhidrür bileşiği çok yüksek oranda ve verimde hidrojen depolayabilmektedir. Sodyum borhidrürün yanıcı ve patlayıcı olmaması, kolay kontrol edilebilen bir reaksiyonla hidrojeni verebilmesi gibi özellikleri hidrojenin güvenli bir şekilde depolanabilmesi için avantajdır.

Sodyum borhidrür yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak ve yakıt pilleri dışında istendiğinde hidrojen üretiminde de kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilleri özellikle güç gereksinimi düşük olan çeşitli uygulamalarda öneme sahiptir[2].

Tüm bu kullanım alanlarının yanı sıra sodyum borhidrür kağıt sanayinde, metal sanayinde, ağır metallerin atık sularından arındırılmasında, ilaç ve kozmetik sanayilerinde, pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde, keton ve yüksek alkollerden koku ve renk giderilmesi gibi çeşitli proseslerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Sodyum borhidrür eldesi için günümüzde Brown-Schlesinger prosesi, Bayer prosesi gibi çeşitli ticari prosesler uygulanmaktadır. Mevcut sodyum borhidrür üretim yöntemlerinin maliyetlerinin yüksek, verimlerinin düşük olması yeni üretim prosesleri üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Günümüzde ticari olarak uygulanan üretim yöntemlerinde maliyeti büyük ölçüde arttıran faktör metalik sodyumun kullanılmasıdır. Metalik sodyum kullanmadan sodyum borhidrür eldesi için elektrokimyasal metotlar üzerindeki çalışmalar hızla ve yoğun olarak artmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerle sodyum borhidrür eldesi, diğer üretim yöntemleriyle karşılaştırıldığında çok daha verimli ve ekonomik olabilmektedir.

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrürün genel özellikleri, kullanım alanları ve üretim prosesleri hakkında bilgiler verilmiş, çeşitli konsantrasyonlardaki hammaddelere farklı elektrot potansiyelleri uygulanarak elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür üretimi ve elektroliz sonucunda elde edilen ürünlerin saflaştırılması için çalışmalar yapılmıştır. Elektroliz yönteminin diğer yöntemlerle kıyaslandığında sodyum borhidrürün üretim maliyetini düşüreceği ve proses verimini arttıracığı düşünülmektedir. Sodyum

borhidrürürün elektrokimyasal sentezi için çalışmalar arttırılmalıdır. Endüstriyel ölçekte elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür üretiminin gerçekleşmesi hidrojen enerjisinin kullanılabilirliği için çok önemli bir adım olarak değerlendirilecektir.

2. SODYUM BORHİDRÜRÜN GENEL ÖZELLİKLERİ

Periyodik tablonun aktinitler dışındaki tüm elemanlarının borhidrürleri bulunmakla birlikte, ticari önemi olanlar alkali metallerin borhidrürleridir. İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür, aldehit ve ketonları da içeren birçok organik kimyasal fonksiyonel gruplar ile ilaç ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal proseslerdeki karbonil ve peroksit empüritelerinin uzaklaştırılmasında da saflaştırıcı olarak kullanılabilir. Endüstride kullanılmakta olan indirgeyicilerin oluşturduğu pazarın %50' sinden fazlasında sodyum borhidrür söz sahibidir.

Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmesi, öneminin ve kullanımının artmasına neden olmuştur. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde anodik yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir (Bilici, 2004).

2.1 Fiziksel ve Termodinamik Özellikler

Sodyum borhidrüre ait fiziksel ve termodinamik özellikler aşağıdaki çizelgede verilmiştir:

Çizelge 2.1 Sodyum borhidrüre ait fiziksel özellikler (Rohm ve Haas, 2003)

| Özellikler | |
|--|--|
| Kimyasal Formülü | NaBH ₄ |
| Moleküler Ağırlığı | 37,84 g/mol |
| Teorik Hidrojen İçeriği (Ağırlıkça) | %10,6 |
| Safılık | >%98,5 |
| Renk | Beyaz |
| Kristal Yapısı | Yüzey merkezli kübik (a=6,15 Å) |
| Erime Noktası | 505 °C (10 atm H ₂) 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda vakum altında ayrışır. |
| Termal Kararlılık | 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda alev almaz. Havada olabilecek herhangi bir kıvılcımdan alev alır, yanıcıdır. |
| Yoğunluk | 1,074 g/cm ³ |

Çizelge 2.2 Sodyum borhidrüre ait termodinamik özellikler (Rohm ve Haas, 2003)

| NaBH ₄ | Fonksiyon | Değerler |
|---|--------------------------|--------------------|
| Serbest Oluşum Enerjisi | ΔF_{298}° | - 30,1 kcal/mol |
| Oluşum Isısı | ΔH_{298}° | - 45,53 kcal/mol |
| Entropi | S_{298}° | + 24,26 cal/°C mol |
| Isı Kapasitesi | $C_{P, 298}^{\circ}$ | + 20,67 cal/°C mol |
| Serbest İyonlaşma Enerjisi $NaBH_{4(s)} \rightarrow Na^{+} + BH_{4}^{-}$ | ΔF_{298}° | -5660 cal/mol |

Çizelge 2.3 Borhidrit iyonunun termodinamiksel özellikleri (Rohm ve Haas, 2003)

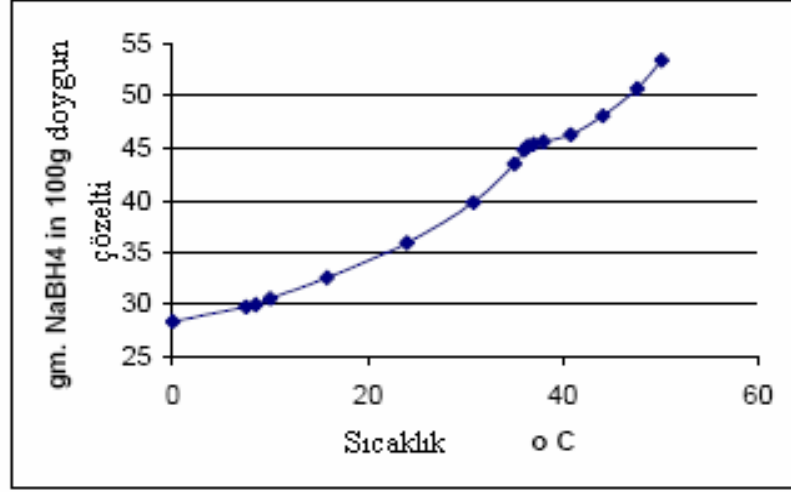
| Borhidrit İyonu $BH_4^-(sulu)$ | Fonksiyon | Değerler |
|--|---|------------------------------|
| Serbest Oluşum Enerjisi | ΔF_{298}° | + 28,6 kcal/mol |
| Oluşum Isısı | ΔH_{298}° | + 12,4 kcal/mol |
| Entropi | S_{298}° | + 25,5 cal/°C mol |
| Hidroliz $BH_4^- + H^+ + 3H_2O_{(suv)} \rightarrow H_3BO_3 + 4H_{2(gaz)}$ | ΔF_{298}° | - 88,8 kcal/mol |
| Oksidasyon $BH_4^- + 8OH^- \rightarrow B(OH)_4^- + 4H_2O + 8e^-$ | ΔF_{298}° E_{298}° | - 228,9 kcal/mol + 12,4 V |

2.2 Çözünürlük

2.2.1 Suda çözünürlük

Sodyum borhidrür çözünürlüğü için en yaygın kullanılan solvent sudur ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlükleri ölçülmüştür.

$NaBH_4$ ve $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ ' nun iki kristal formu için denge sıcaklık değerleri Şekil 2.1' de gösterilmektedir. 36,4 °C sıcaklığının altındaki eğri dihidratın çözünürlüğü ve 36,4 °C' nin üzerindeki susuz $NaBH_4$ ' ün çözünürlüğü gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Farklı sıcaklıklarda sodyum borhidrürün sudaki çözünürlüğü (Rohm ve Haas, 2003)

2.2.2 Susuz çözücüler

Farklı çözücülerdeki sodyum bor hidrürün çözünürlüğü, birçok alkol, amin ve glikol eter için farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Genel olarak sodyum bor hidrür, bir hidroksil veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki sodyum borhidrürün çözünürlüğü birçok çözücüden farklı olarak çözücü sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri (g/100 g çözücü) olarak Çizelge 2.4' de verilmektedir.

Çizelge 2.4 Sodyum borhidrürün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri (g/100 g çözücü) (Rohm ve Haas, 2003)

| Çözücü | Sıcaklık (°C) | Çözünürlük |
|------------------------------|---------------|------------|
| Su | 0 | 25 |
| | 25 | 55 |
| | 60 | 88,5 |
| Sıvı Amonyak | 25 | 104 |
| Metilamin | -22 | 27,6 |
| Etilamin | 17 | 20,9 |
| N-Propilamin | 28 | 9,6 |
| Iso-Butilamin | 28 | 6 |
| N-Butilamin | 28 | 4,9 |
| Sikloheksalamin | 28 | 1,8 |
| Morfolin | 25 | 1,4 |
| | 75 | 2,5 |
| Anilin | 75 | 0,6 |
| Pridin | 25 | 3,1 |
| | 75 | 3,4 |
| Monoetanolamin | 25 | 7,7 |
| Etilendiamin | 75 | 22 |
| Metanol | 20 | 16,4 |
| Etanol | 20 | 4 |
| İsopropanol | 25 | 0,37 |
| | 60 | 0,88 |
| Ter-bütanol | 25 | 0,11 |
| | 60 | 1,8 |
| 2-Etilheksanol | 25 | 0,01 |
| Tetrahidrofurfuril Alkol | 20 | 14 |
| Etilen Glikol Dimetileter | 0 | 2,6 |
| | 20 | 0,8 |
| Dietilen Glikol Dimetil Eter | 0 | 1,7 |
| | 25 | 5,5 |

| | | |
|---------------------------------|-----|-----|
| | 45 | 8 |
| | 75 | 0 |
| Trietilen Glikol Dimetil Eter | 0 | 8,4 |
| | 25 | 8,7 |
| | 50 | 8,5 |
| | 100 | 6,7 |
| Tetraetilen glikol Dimetil Eter | 0 | 8,7 |
| | 25 | 9,1 |
| | 50 | 8,4 |
| | 75 | 8,5 |
| | 100 | 4,2 |
| Dimetilformamid | 20 | 18 |
| Dimetilasetamid | 20 | 14 |
| Dimetilsülfoksid | 25 | 5,8 |
| Asetonitril | 28 | 2 |
| Tetrahidrofuran | 20 | 0,1 |

2.2.3 Çözmeyenler

Sodyum borhidrürün çözünmediği durumlarda indirgenmeyi etkilemek için kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak sodyum borhidritin her molü için 2 mol su gerekmektedir. Bu prosedürün geçerliliği çok yüksek molekül ağırlıklı alkollerle ispatlanmıştır. Ancak bazı hallerde tetraetilamonyum borhidrit gibi organik bor hidritler oldukça kuvvetli çözünürlüğü nedeniyle daha etkili olmaktadır. Polar olmayan çözücülerde silika jel, alümina, zeolit gibi katı destekleyici maddeler üzerinde NaBH_4 ' ün kullanımı uygun olduğu belirtilmiştir.

2.3 Kararlılık

Sodyum borhidrür termal olarak oldukça kararlıdır. 400 °C' nin üzerinde vakum ve hidrojen atmosferi altında yavaşça bozunur. Sodyum borhidrit dihidrit kompleksi oluşturmak için nemli havadan su absorbe eder. Dihidrit kompleksi ise düşük bir hızla

bozunarak hidrojen ve sodyum metaborat oluşturur. Bu yüzden havada bozunma hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur. Genellikle yüksek reaksiyon sıcaklıkları borhidrür indirgen kimyasını kolaylaştırır.

2.3.1 Sulu solüsyonlar

Sodyum bor hidrürün sudaki kararlılığı sıcaklık ve pH' a bağlı olarak değişir. Sıcaklık artışı ve pH düşüşü hidroliz reaksiyonunu hızlandırır.



Borhidrürler, alkali karakterli olduklarından konsantrasyon artışı, çözeltinin kararlılığını arttırır. NaBH₄' ün 24 °C' deki farklı konsantrasyonlarına karşılık pH değerleri Çizelge 2.5' de verilmiştir.

Çizelge 2.5 NaBH₄' ün 24 °C' deki farklı konsantrasyonlarına karşılık gelen pH değerleri (Rohm ve Haas, 2003)

| NaBH ₄ Konsantrasyonu | pH |
|----------------------------------|------------|
| 1,000 M | 10,48±0,02 |
| 0,100 M | 10,05±0,02 |
| 0,010 M | 9,56±0,02 |

Sulu sodyum bor hidrürün bozunma hızı aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir:

$$\log_{10} t_{1/2(dak)} = pH - (0,034T - 1,92) \quad (2.2)$$

Bu reaksiyonda t_{1/2} dakika cinsinden yarılanma süresi ve T (K) cinsinden sıcaklığı göstermektedir. 25 °C' deki NaBH₄' ün sulu çözeltilerinin pH ve yarılanma süresi arasındaki ilişkiyi nümerik olarak Çizelge 2.6 göstermektedir.

Çizelge 2.6 25 °C' deki NaBH₄' ün sulu çözeltilerinin pH ve yarılanma süresi arasındaki ilişki (Rohm ve Haas, 2003)

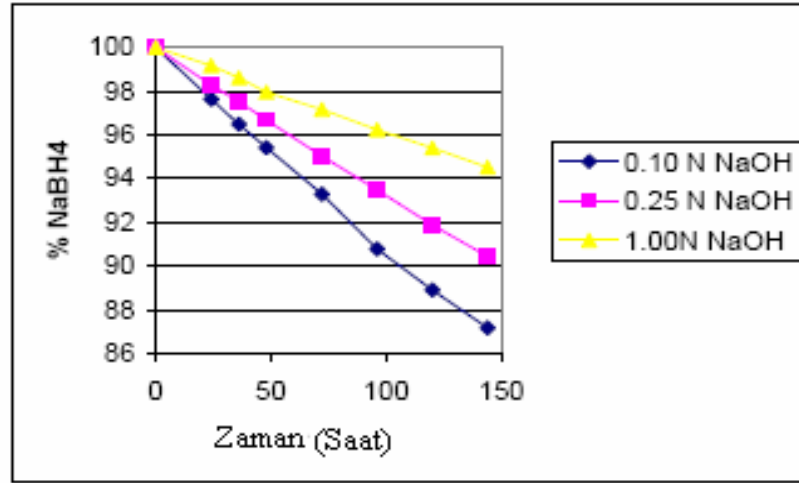
| pH | NaBH₄ yarılanma süresi |
|-----------|--|
| 4,0 | 0,0037 s |
| 5,0 | 0,037 s |
| 5,5 | 0,12 s |
| 6,0 | 0,37 s |
| 7,0 | 3,7 s |
| 8,0 | 36,8 s |
| 9,0 | 6,1 dak |
| 10,0 | 61,4 dak |
| 11,0 | 10,2 s |
| 12,0 | 4,3 s |
| 13,0 | 42,6 gün |
| 14,0 | 426,2 gün |

Sodyum bor hidrürün sudaki hidrolizi pH değerinde bir yükselmeye ve bundan dolayı bozunma hızında bir azalmaya neden olmaktadır. Örneğin, NaBH₄' ün 0,01 M' lık bir çözeltisi hidroliz sırasında 9,6' dan 9,9' a değişen bir pH değerine sahip olmaktadır.

2.3.2 NaBH₄' ün kararlılığını etkileyen parametreler

2.3.2.1 pH' ın etkisi

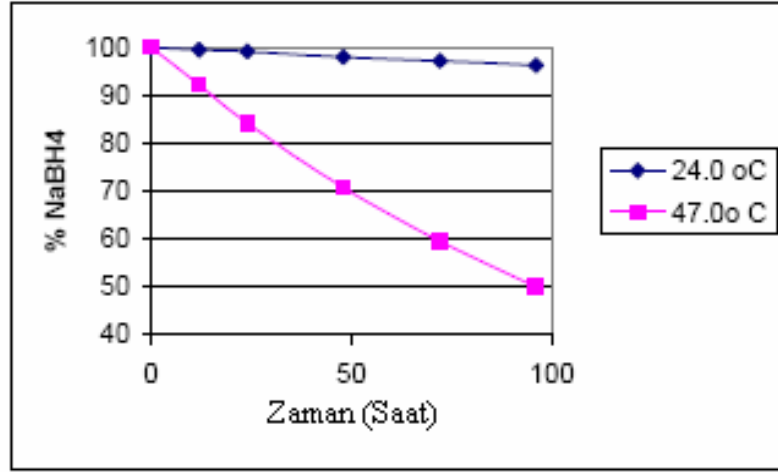
Sodyum hidroksit ilavesi, sulu sodyum bor hidrür çözeltisinin kararlılığını artırır. Yüksek pH değerlerinde depolama boyunca bir bozunma gerçekleşmez. pH' ın sodyum borhidrür çözeltisinin kararlılığına etkisi Şekil 2.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 NaBH₄ çözeltisinin kararlılığına pH' ın etkisi (Rohm ve Haas, 2003)

2.3.2.2 Sıcaklığın etkisi

NaBH₄' ün kararlılığı sıcaklık artışı ile azalır (Şekil 2.3). Bu durum daha fazla kostik ilavesiyle veya sodyum bor hidrür konsantrasyonunun artışıyla dengelenebilir. 0,1 M NaBH₄' ün alkali çözeltisinin 24 ve 46 °C' deki kararlılığı Şekil 2.3' de görülmektedir.



Şekil 2.3 24 °C ve 46 °C’ deki NaBH₄ (0,1 M)’ün alkali çözeltisinin (1N NaOH) kararlılığı (Rohm ve Haas, 2003)

2.3.2.3 Katalizörün etkisi

Soy metaller, bakır, nikel ve kobalt boritler borhidrür iyonunun hidrolizini katalizler; katalizörler, çoğunlukla çözeltideki uygun metal tuzlarının bor hidrür tarafından indirgenmesiyle oluşur.

2.3.3 NaBH₄’ ün diğer çözücülerdeki kararlılığı

NaBH₄ asidik alkollerde (fenol gibi) ve metanol, etanol ve etilen glikol gibi düşük molekül ağırlıklı primer alkollerde solvoliz yüzünden kararsızdır fakat isoproponal, t-bütanol ve 2-etilhekzanol gibi sekonder ve üçüncü alkollerde yüksek sıcaklıklarda bile kararlıdır. Yüksek molekül ağırlıklı primer alkollerle reaksiyon verir.

Sodyum bor hidrür çözeltisinin organik çözücülerdeki kararlılığı, oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Glimes, DMAC, NMP, pridin ve dioksan gibi hidroliz şansı olmayan çözeltilerde, sodyum bor hidrür oldukça kararlıdır. Su miktarının belirli bir değerde olması, hidrolizi oluşturmakta ve bu da kararlılığı etkilemektedir. Sodyum borhidrürün seyreltik solüsyonu dimetilformamid (DMF) ile tehlikesiz bir şekilde kullanımı gerçekleşirken, doygun bir çözelti ve sonucunda ortaya çıkan yanıcı gazların aniden alev almasını kapsayan şiddetli ekzotermik bir reaksiyonun gerçekleşeceği bilinmektedir.

Laboratuar çalışmalarıyla, sıcaklığa bağlı eğilim periyodu sonunda DMF' nin trimetilamine indirgendiği konsantre çözeltilerde kaçak reaksiyonların olduğunu göstermiştir. Bu çalışmalar sonucunda, DMF' nin sodyum bor hidrür için yüksek konsantrasyon ve sıcaklık değerleri için güvenli bir çözücü olmadığı bulunmuştur. Bunun yerine daha güvenli bir çözelti olan dimetil asedamidin kullanımını önerilmektedir (Rohm ve Haas, 2003).

2.4 Sodyum Borhidrürün Reaktifliği

2.4.1 Katı halde bulunan sodyum borhidrürün reaktifliği

Katı borhidrit ürünleri konsantre oksitleyicilerle temasında şiddetli ve patlayıcı tepkimeler oluşmaktadır. Asidik şartlar altında veya konsantre asitlerle kuvvetli reaksiyon reaksiyonlar vererek hidrojen gazı ve ısı ağığa çıkarır. Borhidrür içeren çözeltiler, içerisinde geçiş metal tuzları veya ayrılmış metalik çökeltiiler bulunması halinde hidrojen ağığa çıkarmak üzere reaksiyona girerler.

Katı sodyum borhidrür havadaki nem ile reaksiyona girerek tuz halini kaybeder. Havadaki nem hidrojen gazı ağığa çıkarmak üzere sodyum bor hidrürle yavaş bir şekilde reaksiyona girer.

Aseton ve metanol gibi bazı organik çözücüler borhidrit ile kuvvetli reaksiyon vermekteler. Bazı diğer maddeler, içelerinde yüksek konsantrasyonlarda borhidrür çözüdüğünde ısı üretip hidrojen ağığa çıkarırlar. Bazı bilinen örnekler poliglikol (%2-5 NaBH₄ içerikli) ve dimetil formamid (%7 NaBH₄' ün üzerinde içerikli) dir (Rohm ve Haas, 2003).

2.4.2 Çözelti halinde bulunan sodyum borhidrürün reaktifliği

Sodyum borhidrür çözeltileri konsantre oksitleyicilerle temas ettiklerinde şiddetli veya patlayıcı tepkime vermekteler. Kuvvetli asitlerle veya asidik şartlar altında da ısı ve hidrojen gazı üreten reaksiyonlar oluşmaktadır. Ayrıca borhidrür içeren çözeltiler, geçiş metal tuzları veya ayrılmış metalik çökeltiilerle temas ettiğinden hidrojen ağığa çıkarmak üzere reaksiyona girerler.

Sodyum borhidrür çözeltileri, çözeltide sodyum hidroksit bulunmasına bağı olarak alüminyum ile şiddetli reaksiyona girerler. Buna ek olarak, akrilonitril ve etilen oksit gibi alkali şartlarda polimerizasyona hassas olan madde, sodyum bor hidrür çözeltisi ile temas ettiğinde polimerize olabilir. Bu çözelti ayrıca amonyak ile de uyumsuzdur.

Borhidrür ürünlerinin kullanıldığı her durumda bir miktar hidrojen oluşmaktadır. Oluşan hidrojenin güvenli bir şekilde ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Uygun sıcaklık ve basınç altında, oksijen konsantrasyonu %5'in altına düşünceye kadar ortamda bulunan azot, herhangi bir riskin oluşumunu önlemektedir (Rohm ve Haas, 2003).

3. SODYUM BORHİDRÜRÜN KULLANIM ALANLARI

3.1 Sodyum Borhidrürün Genel Kullanım Alanları

Alkali borürler ve metal hidrürler hidrojen taşıyıcı özelliğe sahiptir. NaBH_4 , asitler ve sulu asitler içinde H_2 vererek oksitlenir. Bu arada suyu da indirgeyerek fazladan H_2 çıkışına neden olur. Bünyesindeki hidrojenin yanı sıra sudan da hidrojen parçalanmasını sağlar. Böylece hem taşıyıcı hem de üretici niteliktedir.

Sodyum bor hidrür, ağırlıklı olarak özellikle geri kazanılan kağıtların mürekkeplerinden arındırılmasına yönelik yüksek kaliteli kağıtların beyazlaştırılması, parlaklaştırılması amacıyla tüketilmektedir. Kağıt hamurunda klorür içermeyen maddelerin kullanılması için kağıt endüstrisi üzerinde çevreci baskılar şiddetini giderek arttırması sodyum borhidrür gibi klorür içermeyen beyazlatıcı maddelerin giderek artan miktarlarda kullanılmasını gerekli kılmaktadır. Gerek gazete kağıdı ve gerekse renkli baskılamaya uygun olan hafif kaplamalı magazin kağıdının üretiminin artması nedeniyle, bunların beyazlatılmış mekanik hamuru üretiminde kullanılan sodyum borhidrürün tüketimine olan talep artmıştır. Sodyum borhidrürün diğer bir avantajı kağıt hamurundan uzaklaştırılmak zorunda olmamasıdır.

Endüstrideki atık sulardan empüritelere arındırılması ve ağır metallerin bu sulardan arındırılarak kazanılmasında sodyum borhidrür kullanılması düşük maliyet ve pratiklik açısından bir avantaj teşkil etmektedir.

İlaç sanayinde vitamin üretiminde, cilt bakımı ve kozmetiklerin üretiminde de NaBH_4 kullanılmaktadır.

Düşük maliyetli kimyasal solüsyon olarak pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde performansın arttırılması, alkol üretiminde, keton ve yüksek alkollerden koku ve renk gidermede, olefinlerin stabilizasyonu sodyum borhidrit kullanımıyla gerçekleşir.

Sodyum borhidrürün iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle füze katı yakıtlarında, yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak kullanımı konusundaki çalışmaların açıklanan sonuçları oldukça çarpıcıdır.

Sodyum bor hidrürün kullanım alanları özetlenirse;

- Özel Bor kimyasallarının saflaştırılması,
- Kağıt hamurunu beyazlaştırması,
- Geri kazanılan kağıtların parlaklığını artırılması,
- Metal yüzeylerin temizlenmesinde,
- İlaç sanayinde indirgeme kimyasalı olarak,
- Endüstri atık sularından çözünmeyen ağır metallerin ve organik kimyasallardan metal iyonlarının, karbonil ve peroksit empüritelerinin arındırılması,
- Pamuğun ve pamuk-polyester karışımlarının sürekli boyanma işlemlerinde verimliliğin ve performansın artırılması,
- Keton ve yüksek alkollerden koku ve renk gidermede,
- Olefinlerin stabilizasyonunda,
- İlaç hammaddesi, vitamin ve kozmetiklerin üretiminde,
- Trialkil Boran, Diboran alkil türevleri ve diğer bor bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak,
- Bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının korunmasında,
- Alkoller, Fenoller, Dioller, şekerler ve diğer bileşiklerdeki OH⁻ gruplarının hızlı gazometrik tayininde,
- İnorganik, kompleks ve organik tuzların kristalin hidratlarındaki su içeriğinin tayininde,
- Tuz ve şeker hidratlarının dehidrasyonunda,
- Füze katı yakıtlarında,
- Yüksek enerjili jet motorlarda ve roketlerde saf hidrojen kaynağı olarak.

Bugün yarısı ABD'de olmak üzere Dünya sodyum bor hidrür tüketimi 2000 Ton/Yıl civarındadır. Tüketim hızı iki rakamlı hanelere çıkmıştır. Sodyum bor hidrürün fiyatları 50-75 US \$/kg(toz halinde) ve 40-55 US \$/kg (%12'lik NaBH₄ çözeltisi) arasında değişmektedir. Dünyada Sodyum Bor hidrür patentli bazı marka isimleri ile satılmaktadır: BOROL (Kağıt Sanayinde), SWS (İlaç sanayinde), VENMET (Atık sularında), VENPURE (Organik kimyasalların arındırılması), VENVAT, VENHIT (Pamuk işlemlerinde) (Bor Raporu, 2003).

3.2 Hidrojen Depolama ve Sodyum Borhidrürün Hidrojen Depolama Sistemlerinde Kullanımı

3.2.1 Hidrojen depolama

Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır.

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

Çizelge 3.1 Hidrojen için depolama seçenekleri (Baykara, 2002)

| |
|---|
| <p><u>Yerüstünde Depolama</u></p> <p>Basınçlı Gaz ve Düşük Sıcaklıkta Sıvı (özel tanklar içinde)</p> <p>Boru Hatları</p> <p>Metal Hidrürler, Metal nanoyapılar</p> <p>Karbon nanoyapılar, Cam Mikrokürecikler</p> <p><u>Yeraltında Depolama</u></p> <p>Gözenekli Rezervuarlar (su, doğalgaz, petrol yatakları)</p> <p>Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler vb)</p> |
|---|

Çizelge 3.2 Bazı hidrojen depolama sistemleri için enerji gereksinimi ve maliyet verileri (Baykara, 2002)

| Depolama Yöntemi | Enerji Gereksinimi | | Maliyet (kW.saat/kg) |
|---|--------------------|----------------------|----------------------|
| | (MJ/kg) | (GJ/m ³) | |
| Sıvı Hidrojen (20 K) | 120 | 8 | 33.33 |
| Gaz Hidrojen (15000 kN/m ²) | 1.5 | 2 | 0.42 |
| Hidrürler (ortalama) | 2.0 | 3 | 0.55 |
| Mikrokürecikler (50kgH ₂ /m ³) | 5.3 | 3.5 | 1.47 |

Depolamada elde edilebilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri farklı depolama yöntemleri için Çizelge 3.3' de verilmektedir. Ayrıca farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri Çizelge 3.3' de verilmektedir (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

Çizelge 3.3 Değişik ortamlarda depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları (Güvendiren ve Öztürk, 2003)

| Depolama Ortamı | Hidrojen Miktarı (ağ.%) | Hacimce Yoğunluk* (H atomu l ⁻¹) (x10 ²⁵) | *Enerji Yoğunluğu* | |
|------------------------------------|-------------------------|---|---------------------|--------------------|
| | | | MJ kg ⁻¹ | MJ l ⁻¹ |
| Gaz halde H ₂ (150 atm) | 100.00 | 0.5 | 141.90 | 1.20 |
| Sıvı H ₂ (-253 °C) | 100.00 | 4.2 | 141.90 | 9.92 |
| MgH ₂ | 7.65 | 6.7 | 9.92 | 14.32 |
| VH ₂ | 2.10 | 11.4 | - | - |
| Mg ₂ NiH ₄ | 3.60 | 5.9 | 4.48 | 11.49 |
| TiFeH _{1.95} | 1.95 | 5.5 | 2.47 | 13.56 |
| LaNi ₅ H _{6.7} | 1.50 | 7.6 | 1.94 | 12.77 |
| NaAlH ₄ | 7.40 | - | - | 8.25 |
| NaBH ₄ (katı) | 10.60 | 6.8 | - | - |
| NaBH ₄ -20 Sol. | 4.40 | - | 44 | - |
| NaBH ₄ -35 Sol. | 7.70 | - | 77 | - |
| Nanotüpler | 1-10(?) | - | ? | ? |
| Benzin | - | - | 47.27 | 6.6-9.9 |
| Metanol | - | - | 22.69 | 5.9-8.9 |

Ancak güvenilirlik ve hafiflik, hidrojenin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkartmaktadır. Görüleceği üzere özellikle birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hidrürler gaz veya sıvı depolamada bir hayli üstündür (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.

3.2.1.1 Tanklarda depolama

Hidrojen diğer gazlarda olduğu gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Nitekim otomotiv firmalarınca geliştirilen araçların büyük çoğunluğu hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır.

Ağırlıkça bakıldığında gaz olarak hidrojen depolama caziptir (Çizelge 3.3). Ancak Çizelge 3.3' de tank ağırlığı dikkate alınmamıştır. Etkin depolama 150 atmosfer veya daha yüksek basınç değerlerini gerektirmekte, bir taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımı açısından zorlayıcı olmaktadır.

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253 °C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir, hidrojenen sağlanacak enerjinin yaklaşık 1/4' ü kadar (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

3.2.1.2 Nanotüplerde depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok-duvarlı tüplerde üretilebilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K), nanotüpler de mevcuttur .

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf Van der Waals etkileşimi sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolayabilmektedir (Şimşek vd., 2006).

3.2.1.3 Metal hidrürlerde depolama

Depolama için önem kazanan bir yöntem, hidrojenin metal hidrürlerin granüler metal atomları arasındaki boşluğa depolanmasıdır (Şimşek vd., 2006).

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Reaksiyon basit olarak;



şeklinde. Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamanın bir aracı olarak değerlendirilebileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısısına ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine dayalı ısıtma-soğutma (termodinamik gereç) uygulamalarıdır. Bu tür uygulamalarda "reaktör"de ısı ve sıcaklık kontrolü önem kazanmaktadır.

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

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

Metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ.% 7,6) ve düşük yoğunluğu ile (1,74 gr/cm³, hidrür halinde 1,45 gr/cm³) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumunun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450 °C' de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağlılık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek

basınç ve vakum altında bir kaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

3.2.1.4 Alüminyumlarda depolama

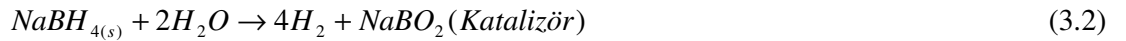
Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır.

Alüminyumlarda hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alüminatları konu alan çalışmalarda mevcuttur. Sodyum alüminat ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda birkaç aşamada gerçekleşmektedir (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

3.2.1.5 Bor esaslı depolama

Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Sodyum bor hidrür yaklaşık 500 °C kadar kararlılığını muhafaza etmektedir.

Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir.



Görüleceği üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. NaBH_4 ' de mevcuda eşit miktarda hidrojen suyun parçalanması ile açığa çıkmaktadır. (3.2)'de verilen reaksiyon ekzotermiktir. Bunun bir sonucu sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır (Güvendiren ve Öztürk, 2003).

NaBH_4 ' ün hidrojen depolamada yaygın tarzda kullanılabilmesi için geri dönüşümün nispeten basit ve ekonomik tercihen ayrıştırma gerektirmeyen yöntemlerle gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

NaBH_4 ' de H depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır .

Hidrojen depolamada NaBH_4 kullanmanın bir diğer avantajı, hidrojene geçişte en önemli sorun olarak görülen hidrojenin patlayıcılık riskinin azaltılmasıdır. Hidrojen kullanımının verimli hale gelebilmesi için, patlama riskinin mutlaka azaltılması gerekmektedir. NaBH_4 , belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartan bir özelliğe sahiptir.

NaBH_4 ' ün hidrolizi yöntemiyle hidrojeni serbest bırakmak için katalizör olarak Platin- LiCoO_2 çok iyi bir şekilde kullanılabilirliği görmüştür.

Hidrojen üretiminde NaBH_4 kullanılmasının avantajları şu şekilde ifade edilebilir:

- NaBH_4 ve sodyum metaborat çözeltilerinin yanıcı olmaması,
- Tepkimenin kolayca kontrol edilebiliyor olması,
- Hidrojen' in yarısının NaBH_4 ' den, diğer yarısının sudan gelmesi,
- Heterojen katalizörlerin pek çok kez kullanılabilir olması,
- Sodyum metaboratın yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilmesi,
- NaBH_4 ' deki ağırlık/enerji oranının benzindekiye yakın olması,
- Mevcut benzin dağıtım alt yapısının NaBH_4 çözeltisi taşımada kullanılabilir ya da katı olarak kolayca taşınabilir oluşu,
- İçten yanmalı motorlarda yapılacak bazı değişikliklerle bu şekilde üretilen Hidrojen gazının araçlarda yakıt olarak kullanılabilmesi olarak sıralanabilir (Çalık vd., 2006)

3.3 Sodyum Bor Hidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı

Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olan sodyum borhidrür ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiğin yüksek hidrojen

depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Sodyum borhidrürün indirgeyici özelliğinin yanı sıra özellikle son yıllarda, yakıt hücreleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için güvenli ve uygun bir hidrojen kaynağı olarak kabul edilmesi, öneminin ve kullanımının artışına neden olmuştur (Bilici , 2004).

Hidrojen tüketen sistemlerde sodyum borhidrür kullanımının bazı avantajları şunlardır;

- Reaksiyonun kontrol edilebilirliği çok yüksektir (katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır).
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır (hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur).
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Düşük basınçlı hidrojen üretimi için çok uygundur (yüksek gaz basıncı yakıt pilleri için zararlıdır).
- Eğer sistem ısıtılırsa, oluşan su buharı hidrojen ile karışabilmektedir (Bu durum PEM (Proton Exchange Membrane) tipi yakıt pilleri için istenen bir durumdur).
- Reaksiyon hızı oldukça kararlı olup, hidrojen üretimi yavaş ve kararlıdır.
- Katalizörler pek çok kez kullanılabilir.
- Sodyum metaborat yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.

İçten yanmalı motorlarda yapılacak küçük bir değişiklik ile bu şekilde üretilen hidrojen gazı, araçlarda yakıt olarak kullanılabilir (Bilici ,2004).

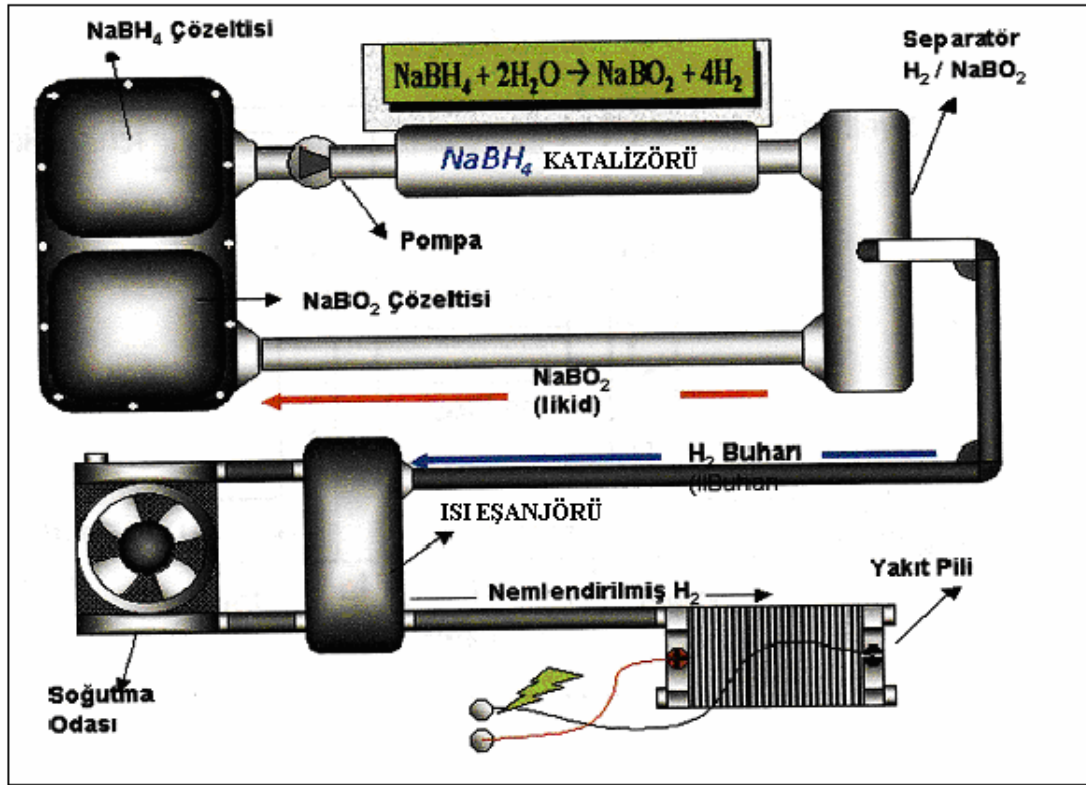
Sodyum borhidrür, yakıt pilinde anodik yakıt olarak doğrudan veya hidrojen depolayan ortam olarak kullanılabilir (Bilici, 2004).

Yakıt pilleri yakıttaki kimyasal enerjiyi herhangi bir enerji dönüşüm prosesi gerekmeksizin elektrik enerjisine yüksek verimle dönüştüren cihazlardır[3].

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir [1].

1998 yılında "yeni, temiz ve bol" enerji kaynakları üretmek için New Jersey'de kurulan Millenium Cell, çevre dostu hammaddeler kullanarak hidrojen ve elektrik enerjisi üreten teknolojiler geliştirmektedir. Geliştirilen teknolojilerde enerji elde etmek için kullanılan hammaddeler; saf su ve sodyum borhidrit' tir. Bu teknolojinin dayandığı "Hydrogen on Demand™" (İstenildiği Kadar Hidrojen) sistemi sayesinde sadece ulaştırma araçlarında değil, piller için de uygulanabilir bir teknoloji olmasından dolayı mobil enerji kaynağı olarak ta çok geniş bir sahada uygulama alanı bulmuştur (Bor Raporu, 2003).

Sodyum borhidrür kullanılarak araçların yakıt sistemleri için gerekli olan hidrojenin üretilmesi ve sistemde kullanımı Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmektedir.

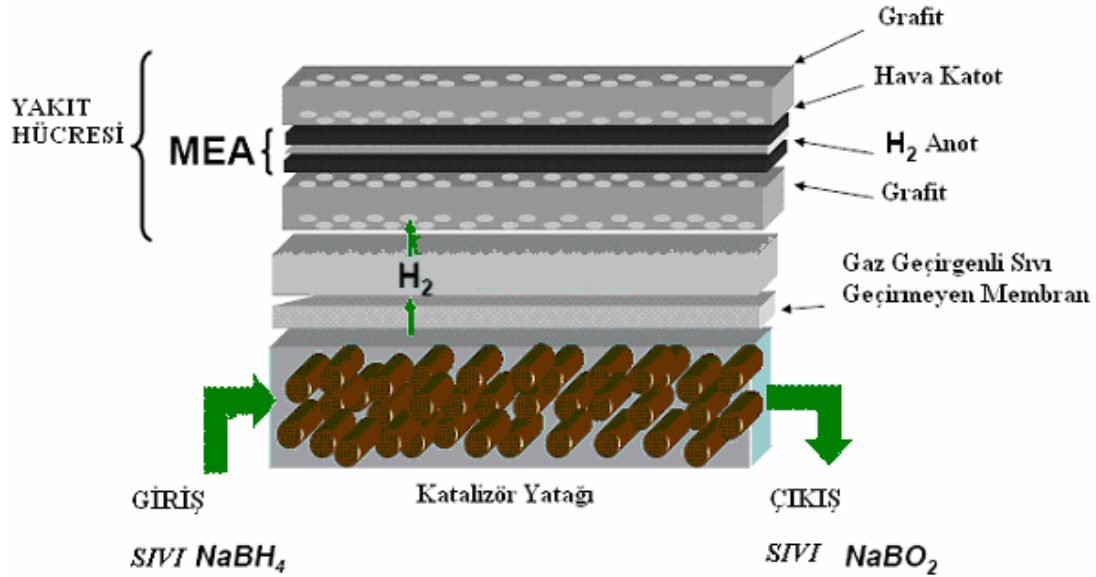


Şekil 3.1 Hidrojen On Demand™ sistemine ait akım şeması (Karaş ve Kükürtçü, 2005)

Bu sistemde, yakıt tankındaki sodyum borhidrür çözeltisi, yapısındaki hidrojenin gaz fazına geçebilmesi için gerekli olan reaksiyonu başlatacak olan katalizör (rutenyum, platin vb.) ile reaksiyona gireceği bölmeye pompalanmaktadır. Tepkime sonucu açığa çıkan

ancak nemli H_2 gazı ve $NaBH_4$ çözeltisi birbirinden ayrılmakta ve hidrojen gazı nem miktarının ayarlandığı bölmeye gönderilmektedir. Sodyum metaborat çözeltisi ise ayrı bir tankta biriktirilmektedir. Son aşamada, nem miktarı ayarlanmış saf hidrojen gazı enerji üretiminde kullanılmak üzere yakıt pili veya içten yanmalı bir motora gönderilmekte, sodyum metaborat çözeltisi ise yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılmak üzere sistemden geri alınmaktadır. Buradan da anlaşılacağı gibi sodyum borhidrür bileşiğindeki bor, hiçbir şekilde tepkimeye girmemekte bundan dolayı da miktarında herhangi bir azalma olmamakta sadece yapıda bulunan hidrojen gaz fazına geçmektedir (Bilici, 2004).

“Hydrogen on Demand” sisteminin birçok avantajı olmasına rağmen, sistemle ilgili bazı problemler mevcuttur. Kullanılan katalizör oldukça pahalıdır. Sodyum borhidrürün kendisi de pahalı olup sistemin ekonomik olabilmesi sodyum borhidrür üretim maliyetinin düşmesine bağlıdır (Uslu, 2007).



Şekil 3.2 Yakıt hücresi ile H_2 jeneratörünün şematik diyagramı [4]

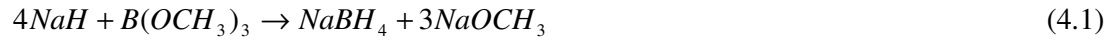
4. SODYUM BORHİDRÜR ÜRETİM PROSESLERİ

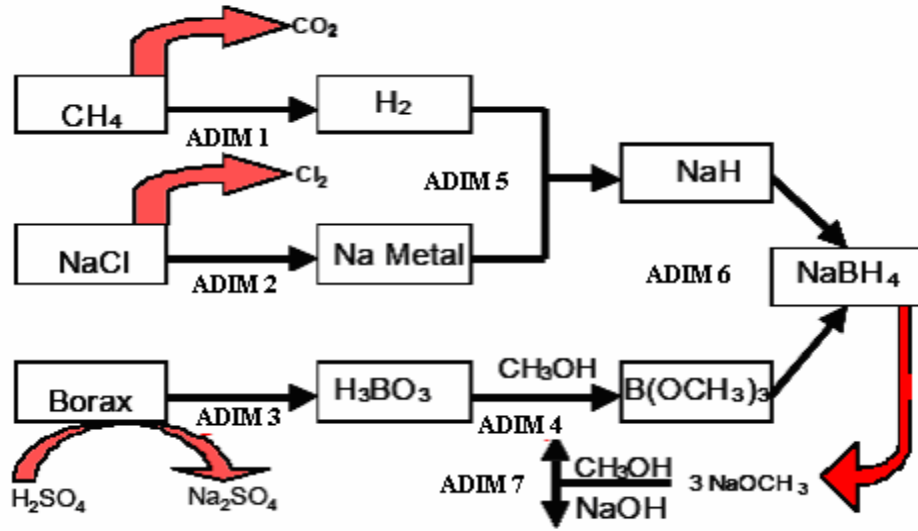
4.1 Ticari Olarak Uygulanan Sodyum Borhidrür Sentez Prosesleri

4.1.1 Brown-Schlesinger prosesi

Brown-Schlesinger Prosesi günümüzde sodyum borhidrür eldesi için kullanılan prosestir (Schlesinger vd., 1953; Wade, 1981). Prosesin anahtar adımı sodyum hidrit (NaH) ve trimetilborat ($B(OCH_3)_3$) arasındaki reaksiyondur. İşlenmemiş materyallerin üretim adımlarını göz önünde bulundurduğumuz zaman $NaBH_4$ prosesi genellikle yedi adımdan ibarettir:

1. Metandan hidrojen elde etmek için buhar işlenmesi
2. Sodyum metali elde etmek için sodyum klorürün elektrolizi
3. Borik ait elde etmek için boraksın artırılması
4. Borik asidin metanolla trimetilborata dönüştürülmesi
5. Sodyum metali ve hidrojenin sodyum hidrit eldesi için reaksiyonu
6. Sodyum borhidrür elde etmek için sodyum hidrit ve trimetilboratın birleştirilmesi
7. Yan ürün sodyum methoksidin metanole geri dönüşümü.





Şekil 4.1 Brown-Schlesinger prosesi ile NaBH₄ eldesinin şematik gösterimi
(Wu vd. , 2004)

Metanın buharda işlenmesi birçok amaç için birçok sanayide büyük ölçekte uygulanan gelişmiş bir teknolojidir. Bu gelişme seviyesinde, sadece küçük iyileşmeler beklenebilir ve bu tarz iyileşmeler sodyum borhidrit üretiminin maliyetin azalmasında ve enerji verimliliğinin artmasında önemli bir etki yaratmaz.

Sodyum klorürün elektrolizi gelişmiş bir teknolojidir. Brown-Schlesinger prosesinde enerji girişinin çoğunluğu adım 2’de meydana geldiğinden sodyum borhidrit üretiminin maliyetini olumlu yönde etkilemez. Önceleri, sodyum metali üretimi için, sodyum klorür elektrolizi birtakım diğer sodyum tuzlarının elektrolizinden daha çok enerji gerektirmekteydi. Sonraları sodyum klorürün elektrolizi sodyum borhidrit üretimiyle bütünleştirilmedi ve sodyum metali başka bir üreticiden satın alındı. Metalik sodyumun reaktif özelliği yüzünden, sodyum hammaddesinin borhidrit üretim yerine nakliyesi önemli bir maliyet gerektirmektedir. Yerinde sodyum imalatı nakliye giderlerinden tasarruf, verimli proses entegrasyonu ve güvenlik gibi önemli faydalar sağlayacaktır (Wu vd., 2004).

Borik asitin borakstan rafinasyonu açık bir prosedürdür fakat uygulama için başka bir ortam gerekir. Mineral boraks sülfürik asitle işlenir ve bor çökeltileri reaksiyondan borik

asit olarak toplanır (Schlesinger vd., 1953). Uygulamanın yerinde yapılması bazı maliyetleri ortadan kaldırır ve sodyum sülfattan endüstriyel olarak daha kullanışlı ve daha çok tercih edilen bir asitin ortaya çıkmasına imkan tanır. Millennium Cell, trimetilboratı direkt elde etmek için boraksın karbondioksit ve metanolla işlendiği bir alternatif çözüm geliştirilmiştir (Snover ve Wu, 2004). Bu adım 3 ve 4' ün kombine ederek sodyum sülfatı bir yan ürün olarak sanayi bakımından değerli bir kimyasal olan sodyum karbonat lehinde ortadan kaldırır (Wu vd., 2004).

Adım 4 devam ederken adım 3 ile kombine edilirse proses maliyetlerinden tasarruf sağlanabilir. Trimetilborat üretimindeki bir zorluk; boratın ve metanolün birer azotrop olarak birlikte distile edilmesidir ve ardından trimetil boratı izole etmek için bir ayırma adımı gerektirmesidir (Girgin, 2003). Bununla birlikte ayırma işlemi Brown-Schlesinger prosesinde ayrı bir adım olarak belirtilmemiştir.

Adım 5 bir mineral yağ dispersiyonunda sodyum metaliyle hidrojen gazının direkt reaksiyonudur.

5. adımı, sodyum borhidrit ve sodyum metoksit elde etmek için sodyum hidrit ile trimetil boratın reaksiyona girdiği adım 6 izler. Bu reaksiyon, ilk olarak hafif asit-baz özellikli sodyum trimetoksiborhidrit ($\text{Na}[\text{HB}(\text{OCH}_3)_3]$) formlarının oluştuğu ve daha sonra bunların sodyum borhidrit ve sodyum tetrametilborata ($\text{NaB}(\text{OCH}_3)_4$) ayrıştığı düzensiz bir reaksiyon olarak meydana gelir. Sodyum tetrametilborat sodyum metoksit ve trimetilborattan hafif asit-baz özelliklidir. Aşırı sodyum hidrit varlığında, sodyum tetrametil borat boratın hepsi borhidrite dönüşene kadar sodyum borhidritle yer değiştirmeye devam edecektir. Bu reaksiyonun detaylı mekanik açıklaması Schlesinger tarafından 1953'te sunulmuştur (Schlesinger vd., 1953).

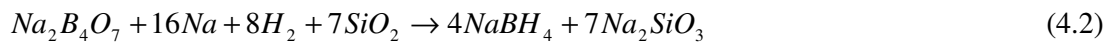
Adım 6 da borhidrit-üretim reaksiyonu, %94 verimle gerçekleşir. Bu temel adımın az miktarda serbest enerji ($167 \text{ kJ/mol NaBH}_4$) kaybıyla ve yüksek verimle gerçekleştiği gerçeği Brown-Schleinger yöntemiyle sodyum borhidrit sentezinin enerji açısından aslında hiç de kısır olmadığını ve öncesindeki adımların iyileştirilmesi halinde bu adımın sodyum borhidrit için etkili bir yöntemin temelini teşkil edebileceğini ortaya koymaktadır.

Adım 7 adım 6' daki reaksiyon ürünlerinin suyla söndürülmesidir. Sodyum borhidrit ve sodyum metoksit, mineral yağda çözülmez ve suda çözülerek yağdan kolayca ayrılır. Sodyum metoksit, sodyum hidroksit ve metanol elde etmek için su ile reaksiyona girer. Metanol, distilasyonla geri alınır ve adım 4'e geri verilerek yeniden çevrime sokulur. Sodyum hidroksit bor hidritin bir sulu karışımıyla veya saf katı sodyum borhidrit ürününün ekstraksiyonu ile ve bir ara ürün kostik gibi satılır.

Brown-Schleinger prosesinin maliyetindeki elverişsizliğin çoğu pahalı veya verimsiz proseslerin ürünleri olan hammaddelerin kullanımından kaynaklanmaktadır. Bu yüzden başlangıçtan sonuna kadar proses adımlarının entegrasyonu nihai maliyeti etkileyecektir. Brown-Schleinger prosesinin enerji verimsizliğinin neredeyse tamamı sodyum metal üretimindeki elektrik enerjisinin %50' sinden fazlasının ısı olarak kaybedilmesi nedeniyle meydana gelir. Daha verimli bir sodyum prosesi bu enerji israfının çoğunu ortadan kaldırılabildi. Sodyum borhidritin elementlerinden üretilmesi borhidrit üretimi adımında olduğu gibi ekzotermik bazı ilave enerji kayıplarına neden olur. Bu verimsizlikler eğer temelini oluşturan kimya değiştirilemezse ortadan kaldırılamaz ancak sodyum üretimi adımıdaki enerji kaybıyla kıyaslandığında küçüktür (Wu vd., 2004).

4.1.2 Bayer prosesi

Ticari ölçekte sodyum borhidrit eldesi için kullanılan ikinci proses Bayer Prosesidir (Broja ve Schlabacher, 1959; Schubert vd., 1959). Bayer Corp. şirketin sodyum borhidrit ihtiyacını karşılamak için bu prosesi bir kez uygulamıştır ve sodyum borhidriti dışarıya satmamaktadır. Bayer prosesi, sodyum borhidrit üretimi için boraks, metalik sodyum ve hidrojeni silisin varlığında birleştiren bir sentezdir.



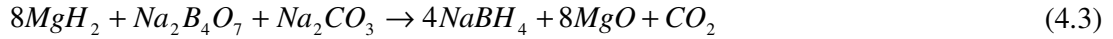
Reaksiyon 700 °C civarında gerçekleşir. Boraks, Na₂B₄O₇, 740 °C civarında erir ve sodyum metali, reaksiyon sıcaklığında sıvıdır, bu yüzden reaksiyonun sıvı fazda yer aldığı muhtemeldir. Bu sentezin çalışması oldukça şaşırtıcıdır; sodyum bor hidrürün seri bozunma sıcaklığı 500 °C' nin üzerinde gerçekleşmesine rağmen, bozunma sıcaklığı literatürde 400 °C olarak belirtilir. Reaksiyon perspektifinden, bu birazcık çekici bir

prosestir. Eğer sodyumun fiyatı yeteri kadar düşükse, diğer tüm hammaddeler ucuz malzemeler olduğundan borhidritin çok ucuzca üretilebileceği açıktır.

Her ne kadar büyük miktarda üretimdeyse de Bayer Prosesinin kullanımında eksiklikler vardır. İlki az istenen bir mineral olan sodyum silikat birikmesidir. Eğer borhidrit, nakliye marketlerinin ihtiyaç duyduğu miktarlarda üretilirse, sodyum silikatın elden çıkarılması ciddi olarak göz önünde bulundurulmalıdır. Daha önemlisi, sodyum borhidritin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışılırsa Bayer reaksiyonu patlama riskleri gösterir. Sonuç olarak bu proses hammaddelerin bir reaktöre konulduğu ürün olarak işlendiği ve sonrasında parçalar halinde satıldığı bir batch-wise modda uygulanır. Daha çok tercih edilen ise hammaddelerin bir reaktöre devamlı olarak beslendiği ve ürünlerin devamlı olarak reaktörden alındığı devamlı bir akıştır. Sürekli akış proseslerindeki yüksek ürün oranları, nihai ürün maliyetinin azaltılmasında önemli bir etkidir (Wu vd., 2004).

Sodyum yerine daha az pahalı olan indirgen metal olan magnezyum kullanılarak Bayer prosesini modifiye etmek için şu sıralar bir çaba sarf edilmektedir. Bu çalışma Japonya' da Toyota ve bir akademik araştırma grubu tarafından yürütölmektedir (Haga ve Kojima, 2002; Kojima ve Haga, 2003; Kojima vd., 2002; Li vd., 2003; Li vd., 2003; Nakamura vd., 2002; Nakao vd., 2002; Suda, 2002).

Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Bu gibi reaksiyonlar Bayer Prosesinin modifikasyonu için umut vericidir ancak hem yüksek verim hem de hızlı reaksiyon seviyesi sergilemekte henüz yeteri kadar gelişmemiştir. Solüsyonu oluşturmak için indirgeme adımından önce metali mikro ölçekli partiküllere ayırmak gerektiğinden, metalden magnezyum hidrit (MgH_2) elde etmek tereddüt edilen bir kimyasal aktivasyon problemidir. Makul oranda iyi reaksiyon verimi için $NaBO_2$ ' nin de çok iyi partiküllere ayrılması gerekir.

Orjinal Bayer Prosesindeki patlama riski ile ilgili olarak bu yeni prosesler orjinaliyle kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklarda veya en azından oda sıcaklığında gerçekleştiği gözlenmektedir. Reaksiyon eriyik içerisinde gerçekleşmek yerine katıların mekanik öğütülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu mekanik öğütme prosesinin nihai enerji etkinliği hala tartışmaya açık durumdadır.

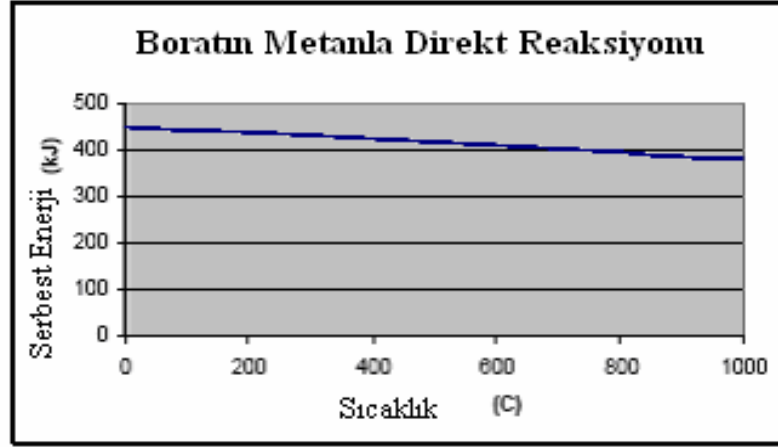
Bu erken zorluklara rağmen magnezyumun düşük maliyeti ile birlikte modifiye edilmiş bir Bayer Prosesinin sodyum borhidrite göre efektif bir maliyete ulaşması muhtemeldir. Orjinal Bayer Prosesinde bir ayırma gerçekleşmesinden bahsetmek çok zordur ancak düşük sıcaklıklı bir öğütme prosesinde neredeyse kesindir (Wu vd., 2004).

4.2 Direkt Termal İndirgemeler

4.2.1 Metan (veya doğal gaz) gibi indirgeme maddeleri

Sodyum borhidrit üretiminin incelenmesinde Brown-Schleinger ve Bayer Proseslerinin modifikasyonları en mantıklı başlangıç noktası iken, farklı bir yaklaşım da ilk önce en çok istenen reaksiyonların neler olduğunu anlamak ve sonra bunların makul olup olmadığını termodinamik açıdan incelemek olabilir. Brown-Schleinger prosesindeki yüksek maliyetli ürüne neden olan iki kritik problem şunlardır: (1) Çok adım (2) Pahalı bir indirgen madde kullanımı. Bu yüzden, metan gibi ucuz indirgen bir madde ile sodyum boratın tek adımlı bir reaksiyonu daha çok istenen bir reaksiyon olabilir (Reaksiyon 4.5' de gösterilmiştir) (Wu vd., 2004).





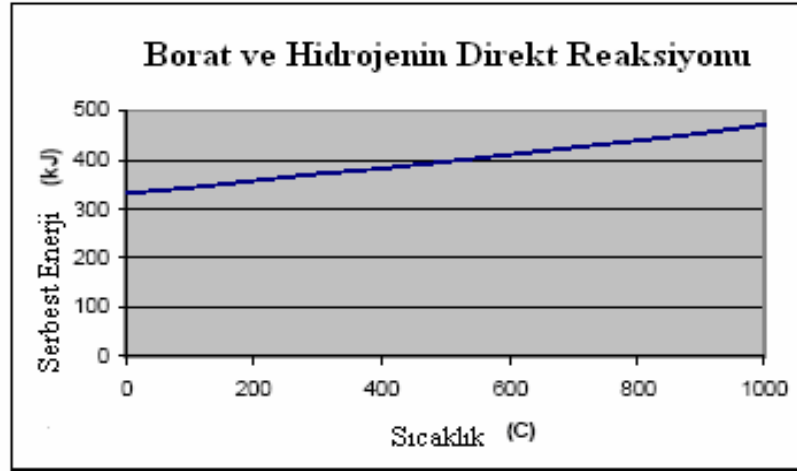
Şekil 4.2 Borataın metanla direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği
(Wu vd. , 2004)

Bu reaksiyon, hammadde borataın direkt dönüşümü olan tek adımlı bir proses olmanın avantajına sahiptir. Artı, o müstesna olarak ucuz bir indirgen maddeyle çalıştırılacaktır: Metan. Buna rağmen, reaksiyonun serbest enerjisinin sıcaklığa karşı bir grafiği (Şekil 4.2), reaksiyon için serbest enerji değişiminin (ΔG), 0 ve 1000 °C arasındaki tüm sıcaklıklarda önemli derecede pozitif kaldığını gösterir (Roine, 2004). ΔG ' nin herhangi bir makul sıcaklıkta negatif olmaz. Reaksiyonun (4.5) her iki tarafında gazın mol sayısı aynı olmasıyla metanın basınç artışı beklenmez. Reaksiyon (4.5) bu yüzden, sodyum borhidritin mümkün bir sentezi olarak göz ardı edilir. Reaksiyon (4.5), metana bağlı olduğundan CO₂ üretimi kaçınılmazdır (Wu vd., 2004).

4.2.2 Hidrojen gazı gibi indirgeme maddeleri

Hidrojenle sodyum metaborataın reaksiyonuyla gerçekteşir. Bu reaksiyon metan gibi indirgeme maddeleriyle gerçekteşen tepkimelere göre daha az direktir çünkü hidrojen gazı sentezlenmiş olmalıdır, fakat metanda bu gereksizdir. Bu yüzden reaksiyon doğal enerji kaynaklıdır.





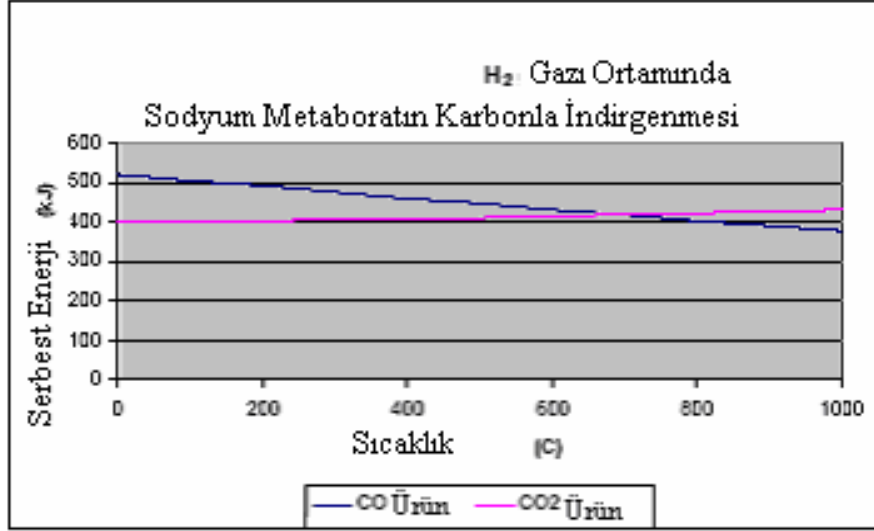
Şekil 4.3 Borat ve hidrojenin direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği
(Wu vd., 2004)

Reaksiyonun (4.6) serbest enerjisinin analizi, reaksiyon (4.5) için gösterilenle benzerdir. Aynı temelde reaksiyon (4.6) elimine edilmiştir (Roine, 2004). Serbest enerjinin negatif olacağı hiçbir ciddi beklentinin olmadığı ve $\Delta G'$ nin denge etkilerinden faydalanmak için asla sıfıra yeteri kadar yakın olmayacağı Şekil 4.3' de görülmektedir (Wu vd., 2004).

4.2.3 Karbon gibi indirgeme maddeleri

Reaksiyon (4.7) ve (4.8) karbonu bir indirgen madde olarak kullanan reaksiyonları gösterir. Örneğin, hidrojen gazının varlığında sodyum metaboratı veya bor oksidi ısıtmak, yukarıda açıklanan metotlara benzer sonuçlar verir (Roine, 2004). Karbon indirgeme maddelerinin metandan daha etkili değildir (Wu vd., 2004).





Şekil 4.4 Hidrojen gazı ortamında sodyum metaboratın karbonla indirgenmesinin sıcaklık-serbest enerji grafiği (Wu vd. , 2004)

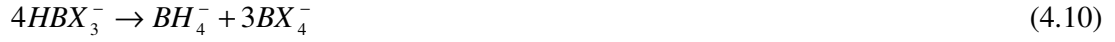
4.3 Çok Kademeli Termal İndirgemeler

Millenium Cell firması, sodyum borhidrit için tam termal bir sentetik proses geliştirme yolunda, enerji etkinliği, maliyet ve sera gazı emisyonu arasındaki dönüşümü optimize etmek için çeşitli varyasyonlara dönüştürülebilir bir proses ailesi önerdi (Amendola ve Kelly, 2002; Amondela vd., 2003; Amondela vd., 2003; Ortega vd., 2003) .

İlk somut borhidrit sentez çalışmaları sodyum borhidrit yapmak için ispatlanmış bir proses olmadığından bilinen laboratuvar kimyası ile neler yapılabileceğinin gösterilmesini hedefliyordu (Wu vd., 2004).

4.3.1 Ayırma reaksiyonları

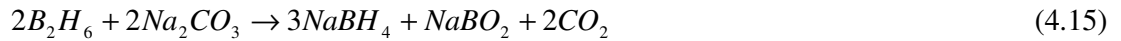
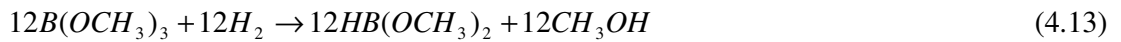
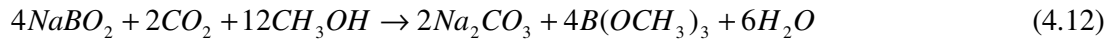
Ayırma bor kimyasının önemli bir özelliğidir ve bu yüzden sentetik metodoloji ele alındığında ekstrem derecede öneme sahiptir. 3 ve 4 eksenleri bor türleri karmaşık bağlar içermediği için bu ayırma meydana gelir. HBX_2 ve HBX_2^- gibi bileşenler, istenen tam okside olma ve tamamen indirgenmiş duruma ulaşabilmek için bağ değiştirme esnasında kendileri ile reaksiyon yapma eğilimindedirler. Genel denklemler aşağıda sunulmuştur:



Termodinamik nedeniyle bor merkezinin ilk indirgenmesinden sonra ayırma reaksiyonu tam indirgenmiş ürünü ve tam okside olmuş başlangıç materyalini üretir. Bu olay yüzünden tam indirgenmiş türleri üretmek için bor merkezine yalnızca bir hidrit eklenmesi gerekir. Bu yüzden, tam indirgenmiş ürünü elde etmek için ihtiyaç duyulan enerjinin hesaplanmasında yalnızca ilk hidritin eklendiği başlangıç adımını dikkate almak gerekir. Bununla beraber, tam okside olmuş türlerin rejenerasyonu için borhidrit sentetik metodolojisinde bir geri dönüşüm çevrimi de olmalıdır.

Borun ayrımı yaklaşımı için birkaç spesifik reaksiyon seçilerek ve sodyum borhidrit eldesinde enerjik olarak etkin bir düzen elde edebilmek için bu reaksiyonlar gerekli dönüşümlerle kombine edilmiştir. Basit bir proses aşağıda gösterilmiştir:

Proses (A) reaksiyon adımları:



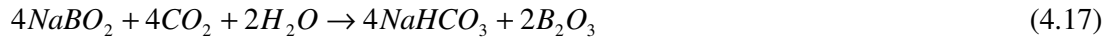
Proses (A) makul görünmektedir. Reaksiyonun serbest enerjisi ve proses ısısının bir tahmininde bu sentezlerin bir kimyasal potansiyelinden ya da serbest enerji perspektifinden

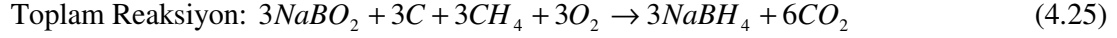
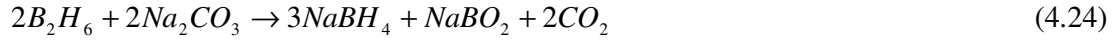
oldukça etkili olabileceği önerisini içermektedir. Bütün reaksiyon en çok tercih edilen sentez reaksiyonları olan (4.5) reaksiyonunun aynısıdır. Burada (4.15) reaksiyonunun, literatürde daha önce hiç spesifik olarak tanımlanmadığına dikkat edilmelidir. Diboran' ın sodyum borhidrit ve sodyum metaborata dönüştürülmesinde sodyum karbonatın ayırma amacı olarak uygulanması Millenium Cell' in ürettiği bir gelişmedir (Amendola vd., 2003; Amendola vd., 2003; Ortega vd., 2003).

Pratikte proses (A) ideal değildir, çünkü (4.13)'ün uygulanması zordur. (4.13) için reaksiyonun serbest enerjisi yalnızca 850 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda negatif olmaktadır, bu değer ise B(OCH₃)₃' ün erime sıcaklığının üzerindedir. Sonuç olarak reaksiyon (4.13)'ün reaksiyon verimi çok düşüktür ve esasen proses A' nın uygulanabilir olmasını engeller.

Sonradan B-H türlerine dönüştürülebilen daha reaktif bir bor ana ürünü elde etmek için B(OR)₃ kullanıldığında reaksiyon (4.13) saf dışı bırakılabilir. Hughes'in araştırması diğer üç eksenli (tri-coordinate) bor türleri ile ilgili örnekler sunar ve ilk örnekler bor trihalojenürlerdir. Bunun sonucunda aşağıdaki reaksiyon zinciri yazılabilir:

Proses (B) reaksiyon adımları:



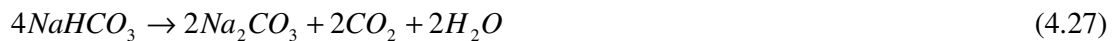
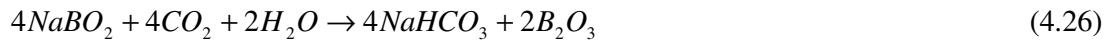


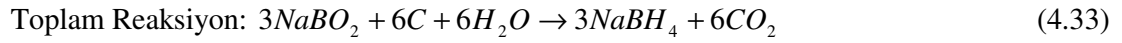
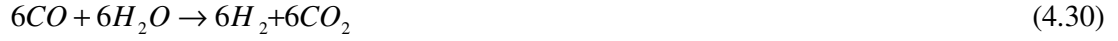
Bir önceki örnekten daha komplike olduğu halde trimetilboratın doğrudan hidrojenlenmesi elimine edilmiştir. Bu şemanın anahtar ögeleri reaksiyon (4.20) ve (4.21)' dir. Reaksiyon (4.13)'e benzer olarak reaksiyon (4.20)'nin hesaplanmış $\Delta G'$ si makul sıcaklık aralığında pozitifdir ve yalnızca yaklaşık 1200 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda negatifdir. Bununla birlikte, reaktörün soğutucu bölgesinde $HBCl_2$ ' nin denge konsantrasyonunda tutularak diboran'a ayrışması şeklinde $HBCl_2$ ' nin devamlı olarak uzaklaştırılması yoluyla bu reaksiyonun 700 °C' ye kadar düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir (Wu vd., 2004).

1959-1962 yılları arasında Air Force Project HEF(High Energy Fuels Project)'in konusu BCl_3 ' den B_2H_6 yapmak için detaylı mekanik çalışma yapmak ve reaktör geliştirmektir. Diboran ürünü bir defa oluştuğunda, diboranın hidroklorik asitle geri reaksiyonlarının Holzman'ın çalışmasına göre oluşmadığı görülmektedir (muhtemelen bunun nedeni düşük sıcaklıklarda yavaş kinetiktir) (Holzman, 1967).

Buhar metan yeniden oluşumunun elemine edildiği ve indirgen madde olarak daha ucuz karbon kullanılan üçüncü bir örnek proses aşağıda açıklanmıştır. Karbonmonoksit, reaksiyon (4.29)'un ürünüdür ve CO_2 ile hidrojen gazına dönüştürülebilir (4.30). Reaksiyon şemasının stokiometrisi gerekli hidrojenin tamamının dönüştürme reaksiyonundan elde edilebileceği şeklindedir.

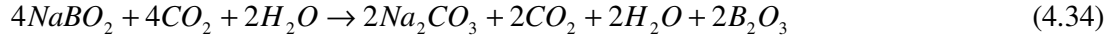
Proses (C) reaksiyon adımları:





Hidrojen kaynağı olarak metan'ı kullanan önceki yöntemlerin tersine bu şemanın net reaksiyonu sodyum boratın karbon ve su kullanılarak indirgenmesidir. Proses C' nin bütün olarak reaksiyonları reaksiyon (4.7)'nin aynısı olsa da çeşitli reaktif ortamların yüksek sıcaklık denge etkilerinin avantajı kullanıldığında Proses C' yi oluşturan bireysel adımlar mümkün olmaktadır. Her bir bireysel adım aynı sıcaklık ve basınç koşullarında kullanıldığında bütün reaksiyonun hesaplanmış $\Delta G'$ si serbest enerji değişimini yansıtır. Bununla birlikte, eğer bu bireysel reaksiyon adımları kendi optimal koşullarına göre kullanıldığında istenilen bütün transformasyon mümkün hale gelir. Tek sonuç termal enerji girdileri ile termodinamik olarak uygun olmayan reaksiyon elde etmektir.

Bu versiyonda, sodyum bikarbonat sodyum karbonata kısmen dehidratif olarak dekarboksilat olmaktadır. Optimal koşulların deneysel olarak 175 ve 200 °C arasında bulunduğu yukarıda gösterilen ilk reaksiyonda in-situ olarak sodyum bikarbonatın sodyum karbonata dönüştürülmesi mümkündür. (4.26) ve (4.27)'nin kombine reaksiyonu aşağıda borik asidin bir organik alkolle (metanol veya etanol gibi) ekstraksiyonu vasıtasıyla katı sodyum karbonattan ayrılabilirdiği (4.34) ve (4.35) şeklindeki iki formu olarak gösterilmiştir. Diğer ürünler gaz fazındadır (Wu vd., 2004).



Bir önceki şemada BCl_3 ' ün hazırlanmasında olduğu gibi (4.19), B_2O_3 ' ün karbon ve Br_2 ile reaksiyonundan BBr_3 ' ün elde edilmesi (4.29) bilinen bir reaksiyondur (Cooper, 1945; Gardner, 1962; Crano, 1980; Delue ve Crano, 1980). Fazla karbonun mevcudiyetinde karbon monoksit üretimiyle (4.29), su-gaz değişim reaksiyonuyla uygun miktarda hidrojen gazı üretilir (4.30) (Wu vd., 2004).

HBr' nin elementlerine bozunması için HBr gazı 100'den 500 °C' ye kadar değişen bir sıcaklıkta platin metal ya da platinize silika jel gibi bir katalizörden geçirilebilir (Jolles, 1966). 0-60 °C arasındaki sıcaklıklarda ürün gaz akışından bromun yoğunlaştırılmasıyla reaksiyon sonuçlandırılabilir. HBr' nin %100 oranda bromin ve hidrojene dönüşmesi için ürün gaz akışının içinden HBr tamamen harcanıncaya kadar tekrar geçirilmesi gerekebilir.

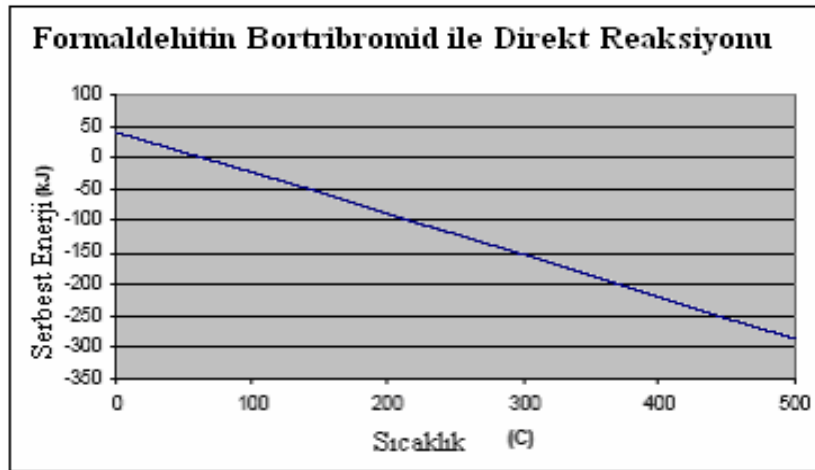
Yukarıda açıklanan üç prosesin de genel proses fizibilitesini göstermek için kendi bütünlüğü içinde ispatlanmış olsa da; önemli ölçüde konu kavranmıştır. Diboran yapmak için iki adet X bağlı bir monohidritle bor yapmak için bir üç eksenli bor türüne bir tek hidrit eklenir. Bu türler diboran ve başlangıç üç eksenli bor türüne ayrıştırılır. Diboran borhidrit ve borat oluşturmak üzere sodyum karbonatla ayrıştırılır. Borhidritlerin sentezi için ayrışma kimyasının önemi tamamen hidritlenmiş bor türlerini elde edebilen bu reaksiyonlarla ortaya konulmuştur.

Bor halejenürlerden diboran yapımının kimyasal olabilirliği şüphesiz gösterilmiştir. Bununla beraber bu reaksiyonların sodyum borhidrit üretmek için bir çok adımlı prostele birleştirilmesi ciddi dezavantajlar içermektedir. BCl_3 yöntemi örnek olarak ele alındığında bu reaksiyonlarla diboran ürününün fizibilitesi daha sonra ayrışacak $HBCl_2$ ' ye sıvı fazını vermek için $HBCl_2$ ' nin hızla soğutulmasına bağlıdır. Bu sıcaklığın birkaç saniye içinde yaklaşık 700 °C' den 70 °C' ye düşürülmesini gerektirir. Mühendislik açısından bakıldığında bu soğutma prosesi yüksek maliyet gerektiren büyük miktarda enerji ve sofistike reaktör gerektirir. Bu reaksiyon yönteminden enerji verimliliği olan ekonomik bir proses tasarlanabileceğini söylemek zordur.

Maalesef orijinal Brown-Schlesinger şemasında da bu bütün termal yöntemlerde olduğu kadar ya da daha fazla adım vardır. Sodyum borhidritin düşük maliyetli bir yakıt olarak kullanılabilmesi için maliyetinin ciddi miktarda azaltılması gerekmektedir, fakat bu ve benzeri proseslerin kompleks olmaları nedeniyle farklı prosesler uygulanmalıdır. Her bir reaksiyonun verimi için her adımın kendi ayırma, kurutma, geri dönüşüm ve alt prosesleri olmalıdır. Gerekli bütün destekleyici yapılar göz önünde bulundurulduğunda seçilmiş ortamların kimyasal potansiyel etkinliği sağlansa dahi proses adımlarının kompleksliğinin azaltılmasıyla maliyetlerin düşürüleceği fikri ortadan kaybolmaktadır (Wu vd., 2004).

4.3.2 Formaldehit indirgemeleri

Önerilen başka bir karbon-temelli indirgeme metodu, bir indirgeme ajanı olarak formaldehit kullanarak boraks bileşiklerini indirgemektir (Glemser, 1956). Aktive olmak için yüksek sıcaklık gerektirmediğinden formaldehit metan veya karbondan daha aktif bir indirgen maddedir. Ayrıca metanol ortam yardımıyla metandan elde edilir ve ucuzdur. Formaldehit uygulanan bir indirgeme örneği aşağıdaki gibi olabilir (Wu vd., 2004):

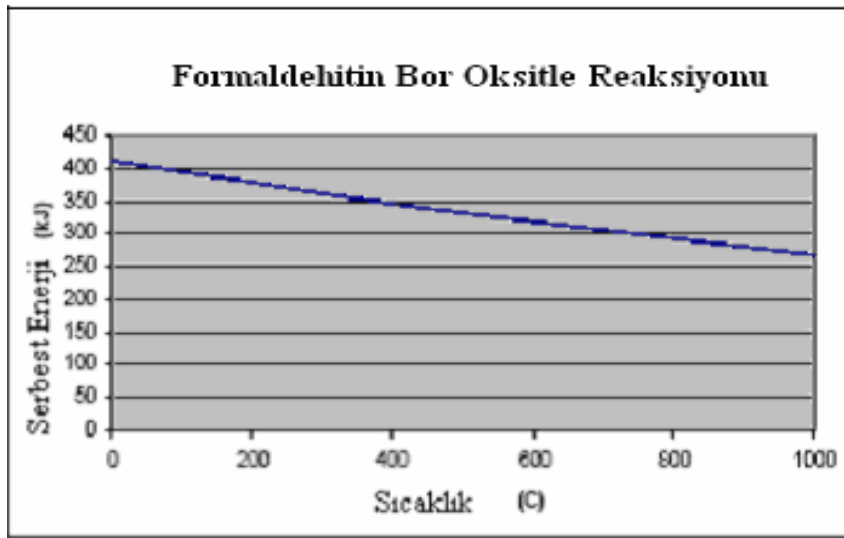


Şekil 4.5 Formaldehitin bortribromid ile direkt reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği (Wu vd. , 2004)

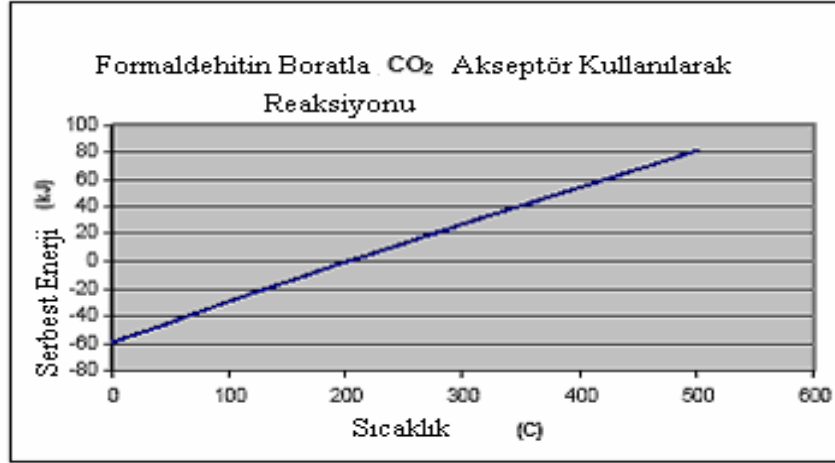
Bu proses ayrıca bor triklorit kullanarak da yapılabilir. Metan ve hidrojen tabanlı direkt indirgemelerin aksine bu reaksiyon 100 °C' de negatif reaksiyon enerjisine sahiptir (Şekil 4.4) (Roine, 2004). Deneysel olarak, bu reaksiyon 400 °C' de bir bakır katalizör üzerinde

gerçekleştirilmiştir (Glemser, 1956). Bu reaksiyon yukarıda bahsedilenden farklı olarak karbonun indirgenme aracı olarak kullanıldığı başka bir prosesin içine birkaç aşama ile dahil edilebilirdi. BBr_3 'ün bir hidrit verici ile reaksiyonu bir ayırma prosesinde meydana gelir.

Formaldehit prosesi çok umut verici görünür ancak kusursuz değildir. Bor trikloride uygulandığında ortaya çıkan bir yan ürün olan fosgen ($COCl_2$) kullanırken ekstrem seviyede hassas ölçüm yapılmasını gerektiren bir kimyasaldır. Bir handicap olarak BCl_3 ve $COCl_2$ 'nin buhar basınç eğrileri çok fazla benzerlik gösterir. Geleneksel ayırma metotları (Örn. destilasyon gibi) yetersiz kalmaktadır. Bor tribromid uygulandığında brom eşitliği elde edilir. Daha da ötesi, B_2H_6 'nin düşük molar verimi karışımında çok seyreltik ürün konsantrasyonuna neden olur bu da ayırma konusunda şüphelerin doğmasına neden olur.



Şekil 4.6 Formaldehitin Boroksitle reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği
(Wu vd., 2004)



Şekil 4.7 Formaldehitin Boratla CO₂ akseptör kullanılarak reaksiyonunun sıcaklık-serbest enerji grafiği (Wu vd. , 2004)

Karbonmonoksit diboranla koordine olur, bu ise ayırma işlemi gerektiren bir kimyasal ürün ortaya çıkarır. Gaz fazı reaksiyonları arasında diğer proseslere oranla ayırma işlemine yönelik yayınlar çok daha kötüdür (Wu vd., 2004).

Ayrıca, borik oksit ve sodyum metaborat gibi bor oksit başlangıç ajanlarının kullanıldığı formaldehit reaksiyonları da tavsiye edilir. En basit reaksiyon olan standart şartlarda pozitif $\Delta G'$ ye sahiptir (Şekil 4.6), fakat ΔG karbondioksiti kabul edecek başka bir oksit eklemek suretiyle negatif yapılabilir (Şekil 4.7) (Roine, 2004). Örneğin, (4.38) negatif reaksiyon $\Delta G'$ sine sahiptir. Reaksiyon (4.38) yüksek bir verim göstermez. İspatlanmamış olsa da muhtemelen reaksiyonun başlatılması için gerekli olan aktivasyon enerjisi çok yüksektir. Termodinamik itici güç olarak düşük enerji kalsiyum karbonat oluşsa da formaldehit hala metaboratla reaksiyon yapmalıdır, bu ise enerji açısından hiç istenmeyen bir reaksiyondur (Wu vd., 2004).

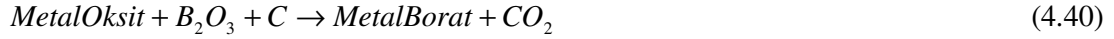


4.3.3 “Çelik yapma” prosesi

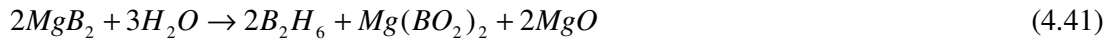
Başka bir yaklaşım, diğer yüksek enerji bileşenlerini üretmek için kullanılan endüstriyel prosesleri incelemek ve bunların sodyum bor hidrit yapımına adapte edilip edilmeyeceğini belirlemektir. Termal proseslerle çok ucuz bir şekilde elde edilebilecek bir bileşen çeliktir. Çelik elde ederken demir oksit karbon veya karbon monoksit ile indirgenir.



Çelik üretim prosesi bor ile birlikte kullanım için adapte edilebilir. Bu deneme reaksiyonu aşağıdaki şekilde olabilir:



Metal boridler metal oksitlere ve bor hidritlere hidrolize edilebilir. Şu şekilde;



Borhidritler, bazı bazlarla reaksiyon göstererek borhidritlere dönüştürülebilirler. Önceden bilinmektedir ki ametal ya da metal oksitin karbonlanması halinde metal boridlerin yeniden üretimi yapılabilir (Steinitz, 1960; King, 1956), bu nedenle bu borhidrit yapımı prosesi termodinamik unsurlardan ayrı olarak ele alınamaz. King ve Russel, magnezyum diborid'in (MgB_2) bazlarla hidrolize edilmesi yoluyla borhidrit eldesini önermiştir (King, 1956; King ve Russell, 1960). Örneğin, ayrışma reaksiyonlarında potasyum hidroksit kullanıldığında potasyum borhidrit ve sodyum hidroksit kullanıldığında sodyum borhidrit elde edilir. Ayrıca, metal boridlerle metal sülfid ve hidrojenin diboran elde etmek için reaksiyonu yoluyla da diboran elde edilebileceği de önerilmiştir (Clarck vd., 1962; Kanda vd, 1959).

Karbon çok ucuz bir indirgen maddedir, fakat karbonun borhidrit eldesinde kullanılmasındaki asıl problem temizliktir. Bu yöntemle borhidrit yapımı, akaryakıt gibi hidrokarbonların direkt olarak yakılmasından daha çok karbonmonoksit üretir. Reaksiyon ürünü olan magnezyum boratın prosese tekrar katılabileceği (geri dönüşümü) ise tartışmaya açık bir konudur. Reaksiyon (4.40)' daki gibi işlem görebilmesi için

magnezyum boratın magnezyum oksit ve borik oksite geri dönüşümü yapılmalıdır, bununla birlikte çok fazla enerji ihtiyaç gösterir (Wu vd., 2004).

4.4 Metalik İndirgeme Ajanları

Bor merkezlerinin indirgenmesi ve B-H türleri elde etmek için birçok metalik indirgen malzeme de kullanılabilir. Bir çok metal, bor bileşenlerinin bağ değiştirebileceği hidritleri oluşturabilir. Alkali metaller bunun iyi bilinen örnekleridir ve Brown-Schlesinger Prosesi sodyum hidrit ve trimetilborat arasındaki alış-veriş üzerine kurulmuştur. Bor hidrit bağları ile sona erer ve alkoksit sodyuma transfer olur. Bor'un alış-veriş yapacağı başka metaller de vardır ve borhidrit üretim prosesi bu metaller üzerine kurulabilir (Hurd, 1949; Hurd, 1952; Hurd, 1949; Jenkner, 1960; Jenkner, 1960). Magnezyum, alüminyum ve silikon bor ile alış-veriş yapmaya elverişli olanlardır. Magnezyum ve alüminyum sodyuma oldukça benzer bir davranış gösterir fakat daha az pahalıdır. Bu diğer metaller hakkındaki soru işareti magnezyum ve alüminyum reaksiyonlarında sıklıkla görülen aktivasyondur. Hidritlere ilave olarak bor bileşenleriyle bor değişimi reaksiyonu için metal alkiler de kullanılabilir, alkil ile boronun yer değiştirmesi neticesinde borhidritlere daha kolay dönüştürülebilir (B_2H_6 gibi...).

Alüminyum gibi bir metal kullanarak bor üzerine hidrit bağlarını monte edebilmenin olası bir yolu da aktivasyona ihtiyaç duymayan likit veya gaz fazındaki monomer veya dimerler olan trialkil alüminyum uygulanmaktadır. Bununla beraber alkil alüminyum bileşenleriyle çalışmadaki sorun çabuk alev almalarıdır. Yapılan son çalışmalarda çinko bileşenlerinin de alkil boratlarla bağ değiştirdiği bulunmuştur.

BX_3 türlerinin diboran indirgenmesi direkt hidrojenleme veya transfer hidrojenleme koşulları yoluyla başarılabilir (Aldehitlerle reaksiyon gibi... Bkz. Reaksiyon (4.36)). Alternatif transfer hidrojenleme koşulları genel formülü R_3MH (M= Si, Ge, Pb, Sn; R= Dallı ve lineer C_1 ' den C_6 ' ya alkanlar, fenil [C_6H_5], halojenler ve H, üç grup aynı olmak zorunda değildir) olan silikon, germanyum, kurşun ve kalay(tercihen silikon veya kalay) hidritleri ile reaksiyonu içerir. Tercih edilen tekrar indirgeyici maddeler silikon hidritlerdir (Wu vd., 2004).



Reaksiyon şartları inert atmosferde 0 ve 170 °C arasındaki sıcaklıklarda BCl₃ ve silan gaz akışının karıştırılması ve muhafaza edilmesi yoluyla kontrol altında tutulur (Van Dyke ve MacDiarmid, 1963). Bu sıcaklıklarda diboran gaz haline geçer ve gaz akışının 20-55 °C arasına indirilmesiyle silikon tetraklorit ayrılır. Alternatif olarak, yukarıdaki koşullar altında BCl₃ ve silan bir organik eter çözeltisi (diglim, tetraglyme, tetrahidrtofuran gibi...) içerisinde karıştırılabilir. Reaksiyon (4.42) reaksiyon şeması A ve C' deki gibi bir proste temel öge olarak şekillendirilebilir. Ne yazık ki silanların kullanımı borhidriti daha az adımda elde edilenden daha ucuz olmamaktadır ve ayrıca daha fazla proses adımı içerir.

Artık borhidritin kolaylıkla daha ucuza üretilemeyeceği ve böylece yukarıda açıklanan gerekçelerle daha fazla metalik indirgen malzeme ve bunların hidrit ya da alkil türevlerinin kullanımına devam edilmeyeceği görülmektedir (Wu vd., 2004).

4.5 Alternatif Enerji Kaynakları

4.5.1 Mikrodalga prosesler

Boratin indirgenmesi kısmındaki farklı bir yaklaşım 1980'lerin başında ortaya kondu (Jeffers ve Bauner, 1981; Jeffers ve Bauner, 1981). Termal metotlarla reaksiyon sürekli olarak gerçekleştirilmemekte, ancak mikrodalga uyarma reaksiyonun gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır. Borhidrit sentezinde reaksiyon önemlidir, çünkü bor bileşiklerinin ve ayrışmanın klasik kimyası dimetoksiboran (HB(OCH₃)₂) ürününü diboran ve trimetilborata transfer eder.

Diboran daha sonra termal ayırıcıların kullanıldığı ayırıştırma yoluyla sodyum (veya bir başka alkali metalin) borhidrite dönüşebilir.



Dikkatlice kontrol edilen bir mikrodalga ile %54 oranında B(OCH₃)₃ HB(OCH₃)₂' ye dönüştürülmüştür (Reaksiyona giremeyen başlangıç malzemelerinin çoğu tekrar işleme alınmıştır). Mikrodalga absorpsiyonu ise kaydedilmemiştir. Halihazırda bir enerji kaynağı

olarak mikrodalga ışıma yapan endüstriyel tesisler bulunmamaktadır bu nedenle bu metodun ekonomik etkinliği konusunda çok az şey bilinmektedir (Wu vd., 2004).

4.5.2 Nükleer prosesler

Sodyum bor hidrit yapımı için daha önceden bilinmeyen bir fikir Ulusal Mühendislik ve Çevre Laboratuvarı (Idaho National Engineering ve Enviromental Laboratory (IMMEL))'ında geliştirildi. Atık nükleer enerji sodyum bor hidrit yapımı için kullanışlı olabilirdi (Bingham vd., 2004; Bingham vd.,2005). IMMEL'den alınan ilk sonuçlar gama ışını uygulanmış sodyum metaborat sulu çözeltilerinin sodyum borhidrite dönüştürülebileceğini gösteriyordu. Çok yüksek enerji fotonu olan gama ışınının çözelti tarafından absorbe edilmesi ve elektron duşu oluşturacak şekildeki doğrultuda enerji ışıması olasılığı verdi. Elektronlar metaborat çözeltisi içerisine girdiğinde bor hidrojen (birbirine bağlı) üretmek için boratla reaksiyona girecek hidrit türleri haline gelme olasılığı vardır. Başka bir olasılık ise elektronların bor hidrojen yapmak için hidrojen kabul edebilir indirgenmiş bor türleri oluşturmalarıdır. Hidritle ısıtılmış bor ve hidrojen türleri süratle tamamen ısıtılmış hidritlere ve tam oksidize olmuş boratlara ayrışırlar.

Bor hidrit formasyonunu mekanizmasını çözecek reaksiyonun etkisini açıklayacak ekonomik potansiyeli araştırarak bir çok çalışma yapılması gerekmektedir (Wu vd., 2004).

4.6 Elektrokimyasal Metotlar

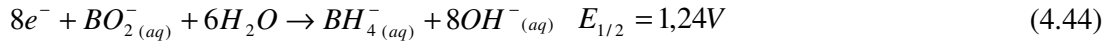
Son olarak incelenmesi gereken bir de elektrokimyasal prosesler bulunmaktadır. Esasen Brown-Schlesinger ve Bayer prosesleri özünde elektrokimyasaldır, sodyum borhidrit yapımında ihtiyaç duyulan enerjinin büyük çoğunluğu sisteme sodyum metalini yapan elektrik şeklinde girmektedir.

Termal reaksiyonlarda olduğu gibi sodyum borhidrit yapımı için en çok istenen elektrokimyasal reaksiyonu tasarlamak için çok fazla hassas çalışmak ve sonra bunun uygulanabilirliğini test etmek gereklidir. Pratik açıdan sodyum borhidritin sulu borattan elektroliz yoluyla elde edilmesi en iyisi olurdu. Birçok açıdan sıvı yakıtlar tercih edilir niteliktedir ve sodyum borhidritin bir sulu çözeltiden ayrılması kurulacak bir prosedürle

başarılabilir (Brown-Schlesinger prosesinin final ekstraksiyon adımında olduğu gibi) (Wu vd., 2004).

Cooper, Sherifan ve Hale bir sulu ortam içerisinde boratın borhidrite elektrokimyasal dönüşümünü yayımlamışlardır (Cooper, 1973; Sharifian ve Dutcher, 1990; Hale ve Sharifian, 1990) ve Sun ve arkadaşları tarafından 2003 yılında kurulan Chinese patent uygulaması metaboratın bir sulu çözeltide >%30 etkinlikte elektriksel indirgenliğini açıklamıştır (Sun ve Liang, 2003). Bununla birlikte Gyenge ve arkadaşlarının bir yayını Cooper, Sherifian ve Hale tarafından verilen sonuçlara ulaşmak için sistematik olarak deneme yapıldığını ancak bu sulu elektrokimyasal sistemlerde hiçbir borhidritin sentez edilemediğini bildirmektedir (Gyenge ve Oloman, 1998).

Sodyum borhidrit düşük sıcaklıklardan orta sıcaklıklara kadar olan alkalın ortamda su ile hızla reaksiyona girmez, sıvı fazlı sentezlerin önerilmesi mümkündür. Maalesef temel sulu çözeltilerde borhidrit inert bir iyon olmasına rağmen inaktivitesi kinetikten kaynaklanmaktadır. Bir termodinamik analiz göstermektedir ki su sodyum bor hidritin elektrolitik üretimi için iyi bir ortam değildir.



Suyu katotta hidrojen anotta oksijen olarak taksim etmek katotta borhidrit anotta oksijen yapmaktan çok daha az enerji gerektirir. Bu katodik yarı reaksiyonların voltajından anlaşılır. Her iki durumda da anodik reaksiyonlar aynıdır, hidroksit iyonları oksijen gazına ve suda okside olurlar. Katotta hidrojen oluşumu reaksiyonunu önlemek için yüksek potansiyelli materyaller uygulanabilir, ancak deneysel sonuçlar gösteriyor ki yüksek hidrojen potansiyeline sahip aynı materyaller aynı zamanda elektronlarının ve hidrojenin bor merkezine transferinde oldukça karşıdılar. Şurası çok nettir ki en azından borhidritin direkt olarak elektrokimyasal yollardan elde edilmesinde suyun varlığı mutlaka engellenmelidir. Son zamanlarda tam kuru eriyikle hidroksit sistemleri Millenium Cell'in çalışma alanına girmektedir. Eriyik tuz katyonlarının elektro-indirgenmesinden önce bor türlerinin elektro-indirgenmesinin bu sistem içerisinde gerçekleşmesi beklenmektedir.

Ayrıca içerisinde bor hidritin stabil olduğu borat türlerinin ise çözündüğü bilinen aprotik organik medya da Millenium Cell tarafından çalışılmaktadır. Termodinamik olarak ilgi alanı kullanılan elektroliz solventinin indirgenmesi için gerekli olan enerji ile bir bor türünün indirgenmesi için gerekli olan enerjinin kıyaslanmasıdır.

Diğer bir çalışma alanı elektro-kataliz'dir. Bor-hidrojen ve bor-oksijen bağlarından boratı bora dönüştürmek için yeterli miktarda indirgenme voltajı ile elektrolitik olarak hidrit türleri elde etmek mümkün olabilir. Bir karışık ligant türleri, tam indirgenmiş bor hidrite ve borata ayrışacaktır. Böyle birhidrit türlerinin araştırmasına başlanmış ve birkaç aday tanımlanabilmiştir. Bu yaklaşım boratın elektro aktivitesi ile ilgili az miktarda olabilecek potansiyel problemleri ortadan kaldırır.

Brown-Schlesinger başlangıç tasarıları ele alındığında 1,5,6 ve 7 adımları makul görünmektedir. Adım 2 geliştirilebilirse proses ekonomik ve çevresel olarak uygulanabilir hale gelecektir. Brown-Schlesinger reaksiyon şemasının dışında bir organik veya eriyik tuz ortamı bir solvent molekülünden daha fazla, en kolay şekilde indirgendiği bir elektrokimyasal pencere ortaya çıkarır. Sorun bu ise borhidrit üretimi için doğrudan ve basit bir yoldan akıllı bir tercihle reaksiyon ortamı elde etmek gerekmektedir. Bu sodyum borhidrit üretiminde basit ve ekonomik bir yol bulmak yolundaki en büyük ümittir. Enerjinin ısı yerine elektrik olarak transferi, çok daha fazla verim ortaya çıkarır ve doğal bir kaynak olarak ilave faydalar sağlar, tıpkı öncelikle elektriğe sonra da sodyum bor hidrit üretiminde bir yenilenebilir yönteme dönüşen yenilenebilir bir enerji kaynağı gibi (Wu vd., 2004).

Çizelge 4.1 NaBH₄ üretim proseslerinin dezavantajlarının karşılaştırılması

| NaBH ₄ ÜRETİM PROSESLERİ | | NaBH ₄ ÜRETİM PROSESLERİNİN DEZAVANTAJLARI |
|--|---|---|
| Ticari Olarak Uygulanan Sodyum Borhidrür Sentez Prosesleri | 1- Brown-Schlesinger prosesi | <ul style="list-style-type: none"> • Çok adımlı gerçekleşen bir procestir • Pahalı indirgen maddeler kullanılır • Sodyum borhidritin elementlerinden üretilmesi ekzotermik bazı ilave enerji kayıplarına neden olur |
| | 2- Bayer prosesi | <ul style="list-style-type: none"> • Proseste kullanılan metalik sodyumun fiyatı çok yüksektir • Sodyum borhidritin bozunma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda çalışılırsa Bayer reaksiyonu patlama riskleri gösterir • Ortamda sodyum silikat birikmesi az istenen bir durumdur • Sürekli akış prosesi değildir. Batch-wise modda uygulandığından nihai ürün maliyeti yüksektir |
| Direkt Termal İndirgemeler | 1- Metan (veya doğalgaz) gibi indirgeme maddeleri | <ul style="list-style-type: none"> • Reaksiyon metana bağlı olduğundan CO₂ üretimi kaçınılmazdır • Üretim reaksiyonunun (3.5) serbest enerjisi herhangi bir makul sıcaklıkta negatif olmaz ve reaksiyonun her iki tarafında mol sayısı aynı olmasıyla metanın basınç artışı beklenmediğinden NaBH₄' ün mümkün bir sentezi olarak göz ardı edilir |
| | 2- Hidrojen gazı gibi indirgeme maddeleri | <ul style="list-style-type: none"> • Reaksiyonun gerçekleşmesi için hidrojen gazı önceden sentezlenmiş olmalıdır • Üretim reaksiyonunun serbest enerjisi herhangi bir makul sıcaklıkta negatif olmaz ve serbest enerji denge etkilerinden faydalanamaz |
| | 3- Karbon gibi indirgeme maddeleri | <ul style="list-style-type: none"> • Reaksiyonlar karbona bağlı olduğundan CO₂ ve CO üretimi kaçınılmazdır |

| NaBH ₄ ÜRETİM PROSELERİ | | NaBH ₄ ÜRETİM PROSELERİNİN DEZAVANTAJLARI |
|------------------------------------|------------------------------|---|
| Çok Kademeli Termal İndirgemeler | 1- Ayırma reaksiyonları | <ul style="list-style-type: none"> • Üretim prosesleri çok adımlı ve kompleks proseslerdir • Reaksiyonlardaki diboran ürününün fizibilitesini etkileyecek reaksiyonlar için bir soğutma prosesi gerekmektedir. Bu soğutma prosesi yüksek maliyet getiren büyük miktarda enerji ve sofistike bir reaktör gerektirir. |
| | 2- Formaldehit indirgemeleri | <ul style="list-style-type: none"> • Proseste ortaya çıkan yan ürün fosgen COCl₂ hassas ölçüm yapılması gerektiren bir kimyasaldır • BCl₃ ve COCl₂' nin buhar basınç eğrileri çok fazla benzerlik gösterdiğinden destilasyon gibi geleneksel ayırma metotları yetersiz kalmaktadır • B₂H₆' nın düşük molar verimi karışımında çok seyreltik ürün konsantrasyonuna neden olur bu da ayırma konusunda şüphelerin doğmasına neden olur |
| | 3- "Çelik yapma" prosesi | <ul style="list-style-type: none"> • Bu yöntemle borhidrit yapımında akaryakıt gibi hidrokarbonların direkt olarak yakılmasından daha çok karbonmonoksit üretilir |
| Metalik İndirgeme Ajanları | | <ul style="list-style-type: none"> • Silan (SiH₄) gibi metalik indirgeme ajanlarının kullanımı çok adımlı bir prostestir ve bu da üretim maliyetini arttırmaktadır |
| Alternatif Enerji Kaynakları | 1- Mikrodalga Prosesler | <ul style="list-style-type: none"> • Halihazırda bir enerji kaynağı olarak mikrodalga ışıma yapan endüstriyel tesisler bulunmamaktadır |
| | 2- Nükleer prosesler | <ul style="list-style-type: none"> • Bor hidrit formasyonunu mekanizmasını çözecek reaksiyonun etkisini açıklayacak ekonomik potansiyeli araştırarak bir çok çalışma yapılması gerekmektedir |
| Elektrokimyasal Metotlar | | <ul style="list-style-type: none"> • Borhidritin direkt olarak elektrokimyasal yollardan elde edilmesinde suyun varlığı mutlaka engellenmelidir |

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda hammaddeler kullanılarak, farklı elektrot potansiyellerinin çeşitli sürelerde uygulanmasıyla elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür elde edilmiştir. Elektroliz sonucunda elde edilen ürünlerin saflaştırılması için de çalışmalar yapılmış ve elde edilen ürünlerin FTIR ve XRD diyagramları çekilmiştir.

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

- Civa (Hg) : Teknik
- Azot gazı (N₂): %99,99 saflıkta
- Sodyum klorür (NaCl): Riedel-de Haën (max 0,00002 % Al)
- Sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O): % 99 saflıkta Sigma-Aldrich
- Ticari sodyum bor hidrür (NaBH₄): Merck
- Dietilen glikol dimetil eter (DİGLİM): Merck

5.2 Kullanılan Cihazlar

- Civa destilasyon cihazı: Borucam



Şekil 5.1 Civa destilasyon cihazı

- Elektroliz hücresi: Borucam



Şekil 5.2 Elektroliz hücresi

- Güç kaynağı: Shenzhen Mastech DC Power Supply HY 3003-3



Şekil 5.3 Güç kaynağı

- Elektrotlar: Karbon, platin, civa
- pH metre: WTW pH 315i/ set
- Hassas terazi: Shimadzu AY 220
- Manyetik karıştırıcı: IKA RH-KT/C

- Döner buharlaştırıcı: Heldolph Laborata 4000
- Etüv: NÜVE
- X-Işını difraktometre cihazı: Philips Panalytical X'Pert Pro XRD
- FTIR spektrofotometre cihazı: Varian Excalibur He Series FTS 3100

5.3 Deneyin Yapılışı

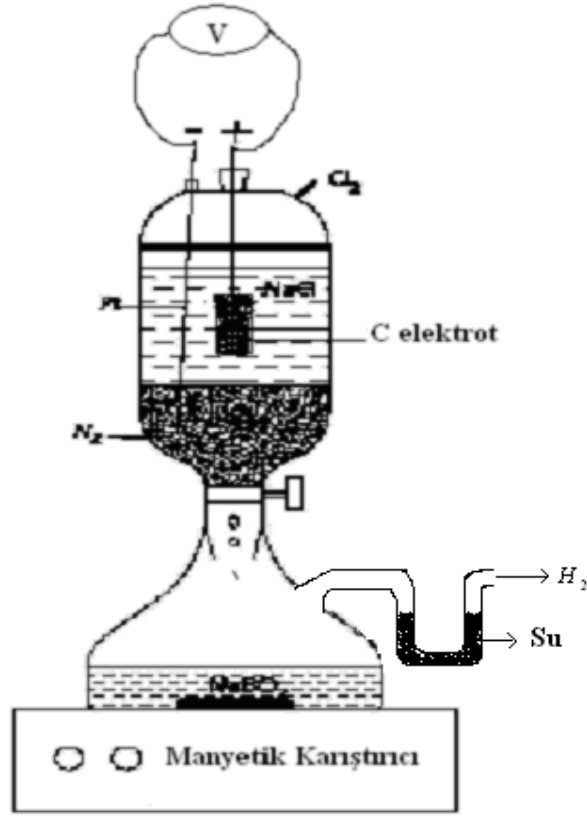
Elektroliz hücresinin üst bölmesine vakum altında destile edilmiş civa elektrot koyularak, platin elektrot civa elektrotun içerisine yerleştirilmiştir. Hazırlanmış sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de elektroliz hücresinin üst kısmına koyulmuştur. Karbon elektrot sodyum klorür çözeltisinin içerisine yerleştirilerek, platin ve karbon elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak, manyetik karıştırıcıyla karıştırılır.

Sisteme elektroliz başlangıç potansiyeli uygulandığında karbon elektrot üzerinde Cl_2 gazı çıkışı gözlemlenmiştir. Elektroliz devam ederken sistemden N_2 gazı geçirilerek hem inert bir ortam hem de sistemin karıştırılması sağlanmıştır.

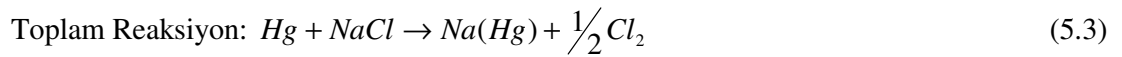
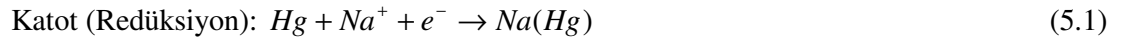
Sodyum iyonlarının metalik sodyuma dönüşümünün tamamlanması katotta klor gazı çıkışı sona erinceye kadar elektroliz devam etmiştir.

İlk elektroliz hücresinde sodyum metali civa katotla Na(Hg) amalgamını oluşturur. Akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır. Sistemdeki fazla H_2 gazı çıkışı sisteme bağlı su manometresi ile sağlanmaktadır. Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 5.4' de gösterilmiştir.

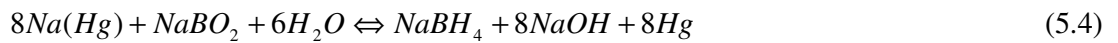


Şekil 5.4 Elektroliz düzeneğinin şematik gösterimi

İlk elektroliz hücresindeki elektroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



İkinci elektroliz hücresindeki elektroliz reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



(5.4) nolu denkleme göre 8 mol Na(Hg) malgaması 1 mol NaBO₂ ile reaksiyona girmektedir. 2 mol NaBO₂ için 16 mol Na(Hg) malgaması gerekir. 16 mol mol Na(Hg) malgaması elde etmek için 16 mol NaCl çözeltisi hazırlanmalıdır.

Elektroliz sonunda elde edilen reaksiyon ürünleri bir ayırma hunisine alınarak faz farkından civa ortamdan alınır. Geriye kalan NaBH₄ ve NaOH karışımı olan sulu çözeltinin vakum altında geri soğutuculu buharlaştırıcıda suyu uzaklaştırılır. Ortamdaki suyun uzaklaştırılmasından sonra ürünler etüvde kurutulur.

Sodyum borhidrür ile sodyum hidroksiti ayırmak için dietilen glikol dimetil eter çözeltisi ile 0 °C' de muamele edilir. 100 g çözücüde NaOH çözünme miktarı sıfırdır. Buna karşın NaBH₄' in 0 °C' de 100 çözücüdeki çözünürlüğü 1,7 g' dır (Çizelge 2.4). Çözünmeyen NaOH ortamdan ayrılır ve geriye kalan dietilen glikol dimetil eter çözeltisi NaBH₄' den ayrıldıktan sonra NaBH₄ kurutulur.

Elde edilen ürünlerin XRD ve FTIR diyagramları çekildi.

5.3.1 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölmesine civa elektrot ve hazırlanmış 4 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,61' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 0,5 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 0,6±0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 11,60' dır.

5.3.2 4 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 4 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,68' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 0,6±0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 10,70' dir.

5.3.3 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 6 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de 4,5' dir. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,76' dır.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1,5 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 0,6±0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 10,77' dir.

5.3.4 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 8 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 4,50' dir. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,68' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak sisteme $2 \pm 0,1$ V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 1 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C ' de yaklaşık olarak 10,40' dır.

5.3.5 8 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 3 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 8 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C ' de yaklaşık olarak 4,50' dir. Alt bölmedeki NaBO_2 'nin ilk pH değeri 25°C ' de 10,68' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak sisteme $2 \pm 0,1$ V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 3 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C ' de yaklaşık olarak 11,30' dur.

5.3.6 15 M NaCl ve 1 M $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile 10 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 15 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C ' de yaklaşık olarak 3,0' dır. Alt bölmedeki NaBO_2 'nin ilk pH değeri 25°C ' de 10,68' dir.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 1 M sodyum metaborat tetrahidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi koyularak sisteme $10 \pm 0,1$ V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 10 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 11,32' dir.

5.3.7 15 M NaCl ve 20 M NaBO₂.4H₂O ile 10 saat elektroliz

Elektroliz hücresinin üst bölümüne civa elektrot ve hazırlanmış 15 M sodyum klorür (NaCl) çözeltisi de koyulmuştur. Üst bölmedeki ilk pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 3,0' dır. Alt bölmedeki NaBO₂'nin ilk pH değeri 25°C' de 10,64'dür.

Elektroliz sisteminin alt kısmına hazırlanan 20 M sodyum metaborat tetrahidrat (NaBO₂.4H₂O) çözeltisi koyularak sisteme 10±0,1 V elektrot potansiyeli yaklaşık olarak 10 saat uygulanmıştır. Elektroliz sonlandırılırken akım verilmesi kesilmeden alt musluğun açılmasıyla Na(Hg) amalgamı alt hücreye alınır ve NaBO₂.4H₂O ile reaksiyona girer. Ortam manyetik karıştırıcıyla karıştırılmaktadır.

Elektroliz sonrasında alt bölümde ölçülen pH değeri 25°C' de yaklaşık olarak 11,97' dir.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Elektroliz Başlangıç Potansiyellerinin Hesaplanması

6.1.1 25 °C' de 4 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli

pH=4,5

Katyonlar: Na⁺, H⁺

Anyonlar: Cl⁻, OH⁻

$$E_{Na^+}^{\circ} = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{Cl^-}^{\circ} = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+}^{\circ} = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{OH^-}^{\circ} = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{H} \text{ (Hg)} = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2} \text{ (C)} = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılma sırası:

$$E_{Na^+} = E_{Na^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (6.1)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log [4] = -2,67 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E_{H^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (6.2)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log [10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+(d)} = E_{rev} - \eta_{H^+(Hg)} \quad (6.3)$$

$$E_{H^+(d)} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılma sırası:

$$E_{Cl_2} = E^0_{Cl_2} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (6.4)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log [4] = 1,32 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E^0_{OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (6.5)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log [10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (6.6)$$

$$E_{O_2(d)} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

6.1.2 25 °C' de 6 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli

pH=4,5

Kasyonlar: Na⁺, H⁺

Anyonlar: Cl⁻, OH⁻

$$E^0_{Na^+} = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E^0_{Cl^-} = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E^0_{H^+} = 0 \text{ Volt}$$

$$E^0_{OH^-} = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_H(\text{Hg}) = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2}(C) = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılma sırası:

$$E_{Na^+} = E^0_{Na^+} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (6.1)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log [6] = -2,66 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (6.2)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log [10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+(d)} = E_{rev} - \eta_{H^+(Hg)} \quad (6.3)$$

$$E_{H^+(d)} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılma sırası:

$$E_{Cl_2} = E^0_{Cl_2} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (6.4)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log [6] = 1,31 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E^0_{OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (6.5)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log [10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (6.6)$$

$$E_{O_2(d)} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

6.1.3 25 °C' de 8 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli

$$\text{pH}=4,5$$

Katyonlar: Na^+ , H^+

Anyonlar: Cl^- , OH^-

$$E_{\text{Na}^+}^{\circ} = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+}^{\circ} = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{OH}^-}^{\circ} = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_{\text{H}}(\text{Hg}) = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{\text{O}_2}(\text{C}) = 0,2 \text{ Volt}$$

Katyonların ayrılma sırası:

$$E_{\text{Na}^+} = E_{\text{Na}^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Na}^+} \quad (6.1)$$

$$E_{\text{Na}^+} = -2,71 + 0,06 \log [8] = -2,65 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+} = E_{\text{H}^+}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+} \quad (6.2)$$

$$E_{\text{H}^+} = 0 + 0,06 \log [10^{-4,5}] = -0,27 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{H}^+(d)} = E_{\text{rev}} - \eta_{\text{H}^+(\text{Hg})} \quad (6.3)$$

$$E_{\text{H}^+(d)} = -0,27 - 0,8 = -1,07 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip katyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılma sırası:

$$E_{Cl_2} = E^0_{Cl_2} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (6.4)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log [8] = 1,31 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E^0_{OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (6.5)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log [10^{-9,5}] = 0,971 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (6.6)$$

$$E_{O_2(d)} = 0,971 + 0,2 = 1,171 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,171 + 1,07 = 2,241 \text{ Volt}$$

6.1.4 25 °C' de 15 M NaCl çözeltisi için elektroliz başlangıç potansiyeli

pH=3

Kasyonlar: Na⁺, H⁺

Anyonlar: Cl⁻, OH⁻

$$E_{Na^+}^0 = -2,71 \text{ Volt}$$

$$E_{Cl^-}^0 = 1,36 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+}^0 = 0 \text{ Volt}$$

$$E_{OH^-}^0 = 0,401 \text{ Volt}$$

$$\eta_H(Hg) = 0,8 \text{ Volt}$$

$$\eta_{O_2}(C) = 0,2 \text{ Volt}$$

Kasyonların ayrılma sırası:

$$E_{Na^+} = E_{Na^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Na^+} \quad (6.1)$$

$$E_{Na^+} = -2,71 + 0,06 \log [15] = -2,64 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+} = E_{H^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+} \quad (6.2)$$

$$E_{H^+} = 0 + 0,06 \log [10^{-3}] = -0,18 \text{ Volt}$$

$$E_{H^+(d)} = E_{rev} - \eta_{H^+(Hg)} \quad (6.3)$$

$$E_{H^+(d)} = -0,18 - 0,8 = -0,98 \text{ Volt}$$

En yüksek deşarj potansiyeline sahip kation önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidrojen iyonları sodyum iyonlarından önce ayrılacaktır.

Anyonların ayrılma sırası:

$$E_{Cl_2} = E^0_{Cl_2} - \frac{RT}{nF} \ln a_{Cl^-} \quad (6.4)$$

$$E_{Cl_2} = 1,36 - 0,06 \log [15] = 1,29 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2} = E^0_{OH^-} - \frac{RT}{nF} \ln a_{OH^-} \quad (6.5)$$

$$E_{O_2} = 0,401 - 0,06 \log [10^{-11}] = 1,061 \text{ Volt}$$

$$E_{O_2(d)} = E_{rev} + \eta_{O_2(C)} \quad (6.6)$$

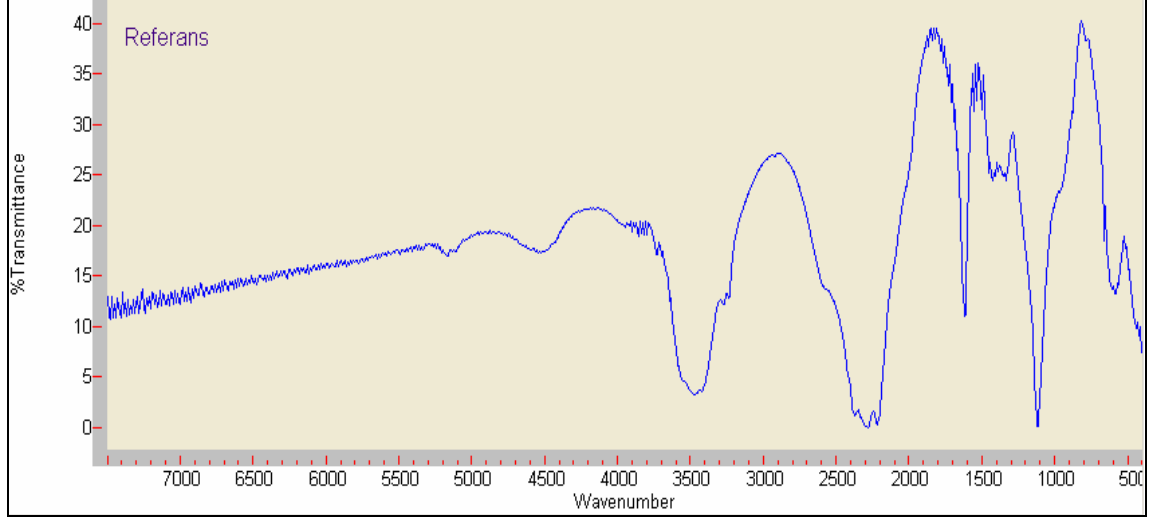
$$E_{O_2(d)} = 1,061 + 0,2 = 1,261 \text{ Volt}$$

Anyonlarda en düşük deşarj potansiyeline sahip anyon önce ayrılır. Yukarıda hesaplanan deşarj potansiyellerine göre elektroliz ortamında hidroksil iyonları klor iyonlarından önce ayrılacaktır.

$$\text{Elektroliz başlangıç potansiyeli} = E_{A(d)} - E_{K(d)} = 1,261 + 0,98 = 2,241 \text{ Volt}$$

6.2 Referans NaBH₄' ün ve Elde Edilen Ürünlerin FTIR Spektrumları

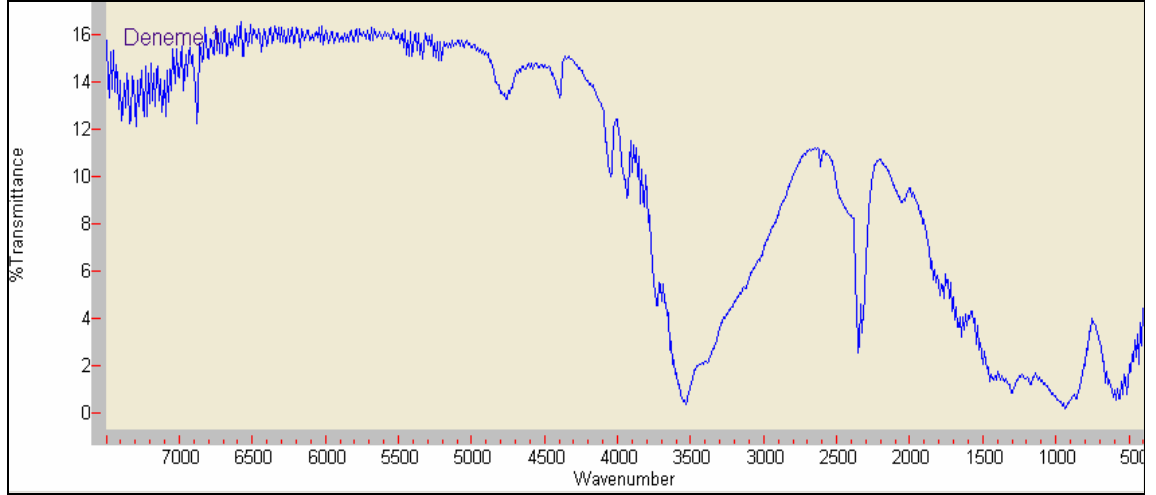
6.2.1 Referans NaBH₄' ün FTIR spektrumu



Şekil 6.1 Referans NaBH₄' ün FTIR spektrumu

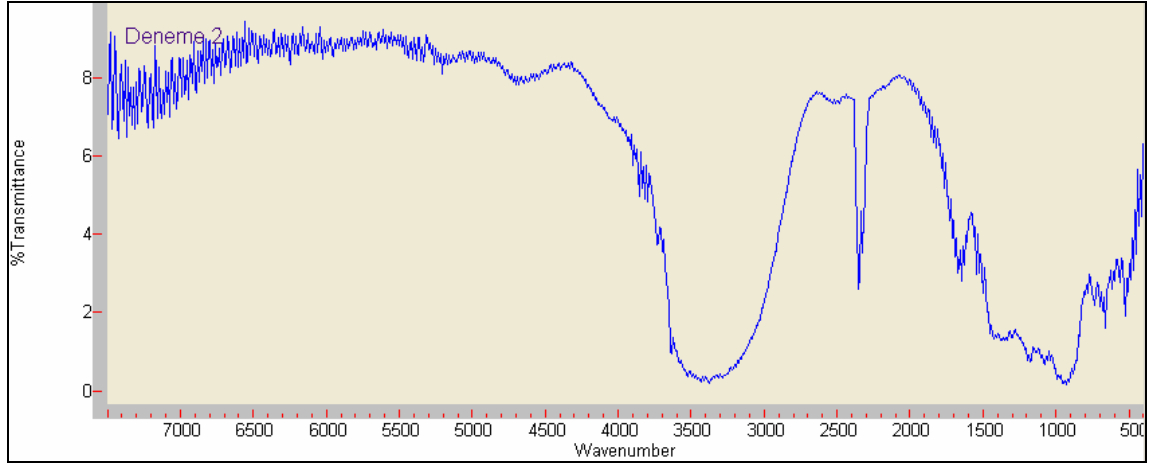
Referans olarak kullanılan NaBH₄' ün FTIR spektrumunda 3750-2800 cm⁻¹ aralığında O-H bağlarından kaynaklanan, 2590-2000 cm⁻¹ aralığındaki B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri görülmektedir(Erdik, 1992). 1600-1650 cm⁻¹ aralığında B=O gerilme titreşimleri ve 1100-1200 cm⁻¹ aralığında ise B-O gerilme titreşimleri olabileceği düşünülmektedir.

6.2.2 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



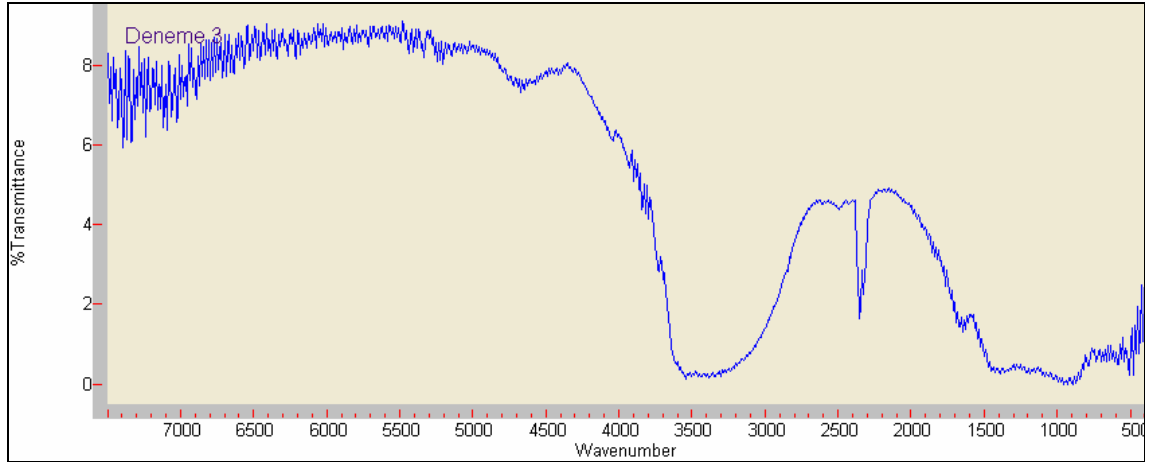
Şekil 6.2 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

6.2.3 4 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



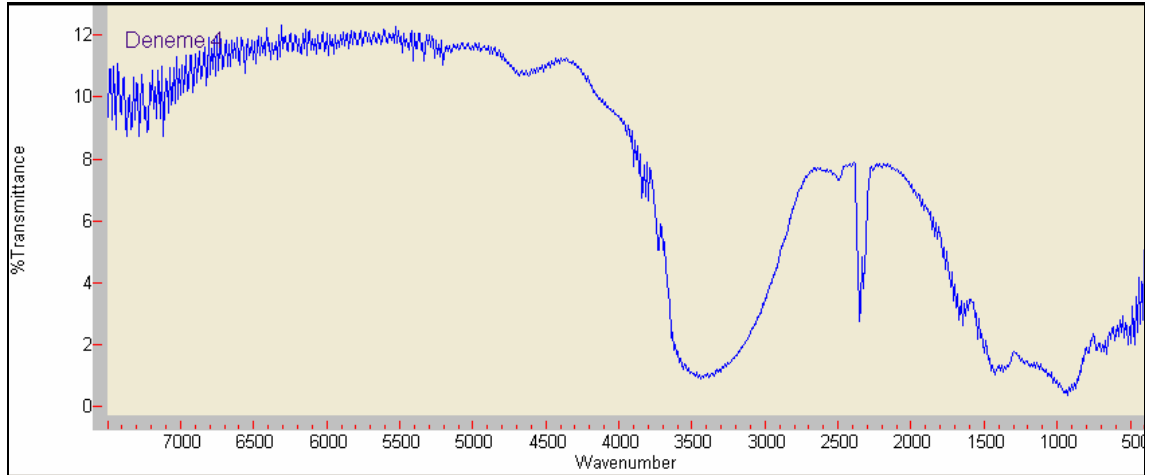
Şekil 6.3 4 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

6.2.4 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



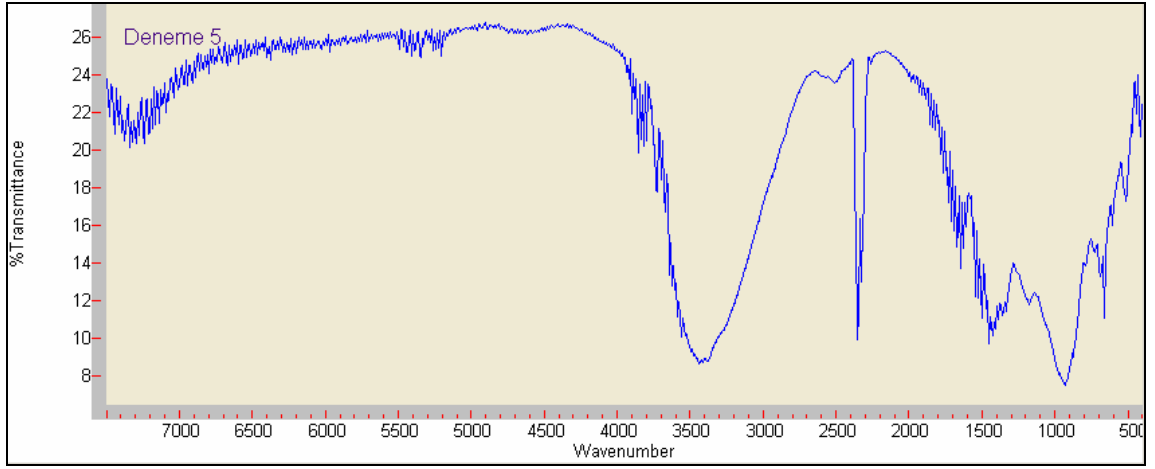
Şekil 6.4 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

6.2.5 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



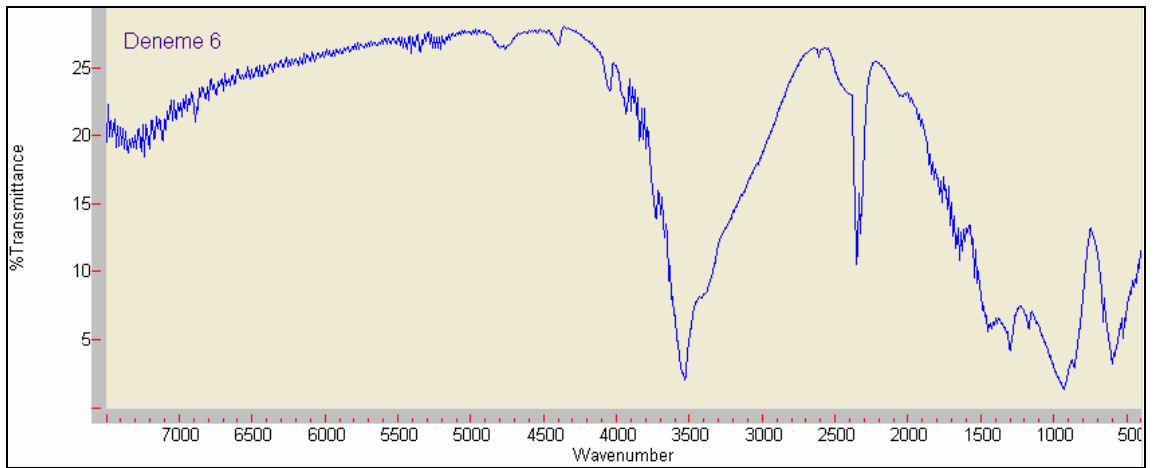
Şekil 6.5 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

6.2.6 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 3 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



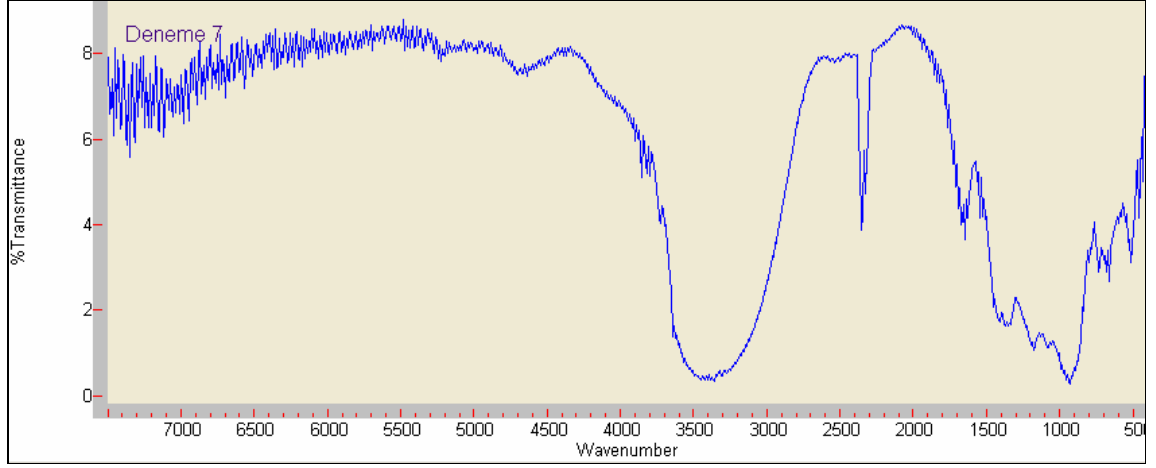
Şekil 6.6 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 3 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

6.2.7 15 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.7 15 M NaCl ve 1 M NaBO₂·4H₂O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

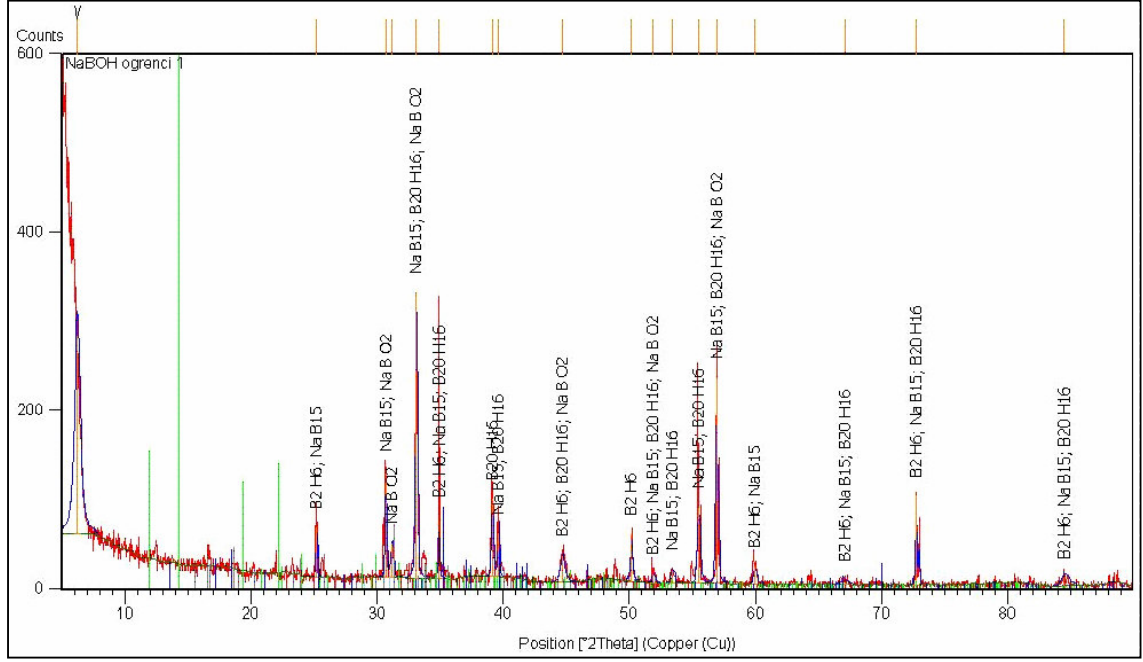
6.2.8 15 M NaCl ve 20 M NaBO₂.4H₂O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu



Şekil 6.8 15 M NaCl ve 20 M NaBO₂.4H₂O ile 10 saat elektroliz denemesinin FTIR spektrumu

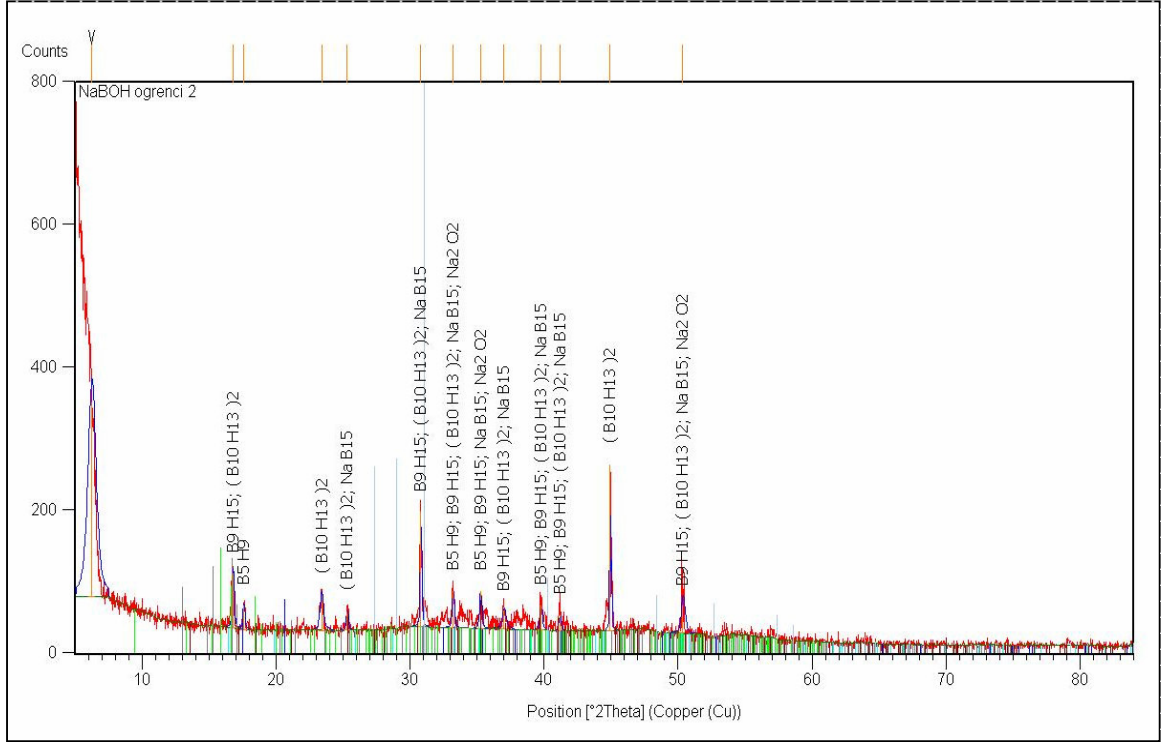
6.3 Elde Edilen Ürünlerin XRD Diyagramları

6.3.1 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



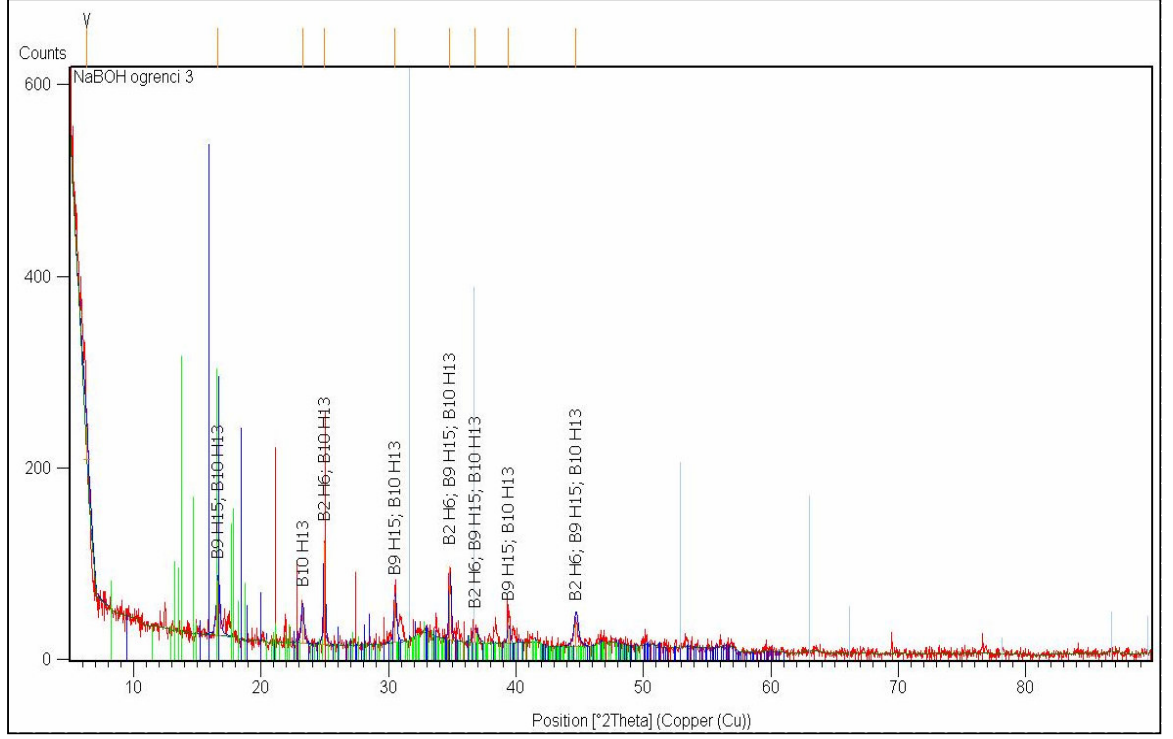
Şekil 6.9 4 M NaCl ve 0,5 M NaBO₂·4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı

6.3.2 4 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



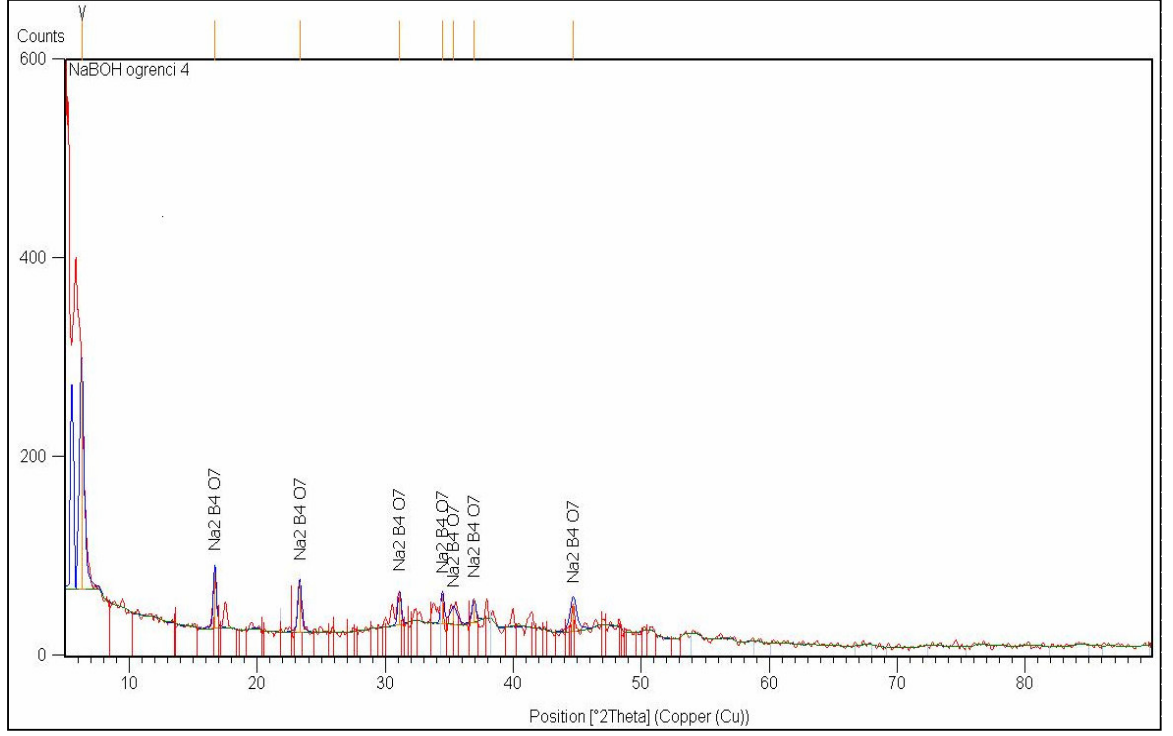
Şekil 6.10 4 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı

6.3.3 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



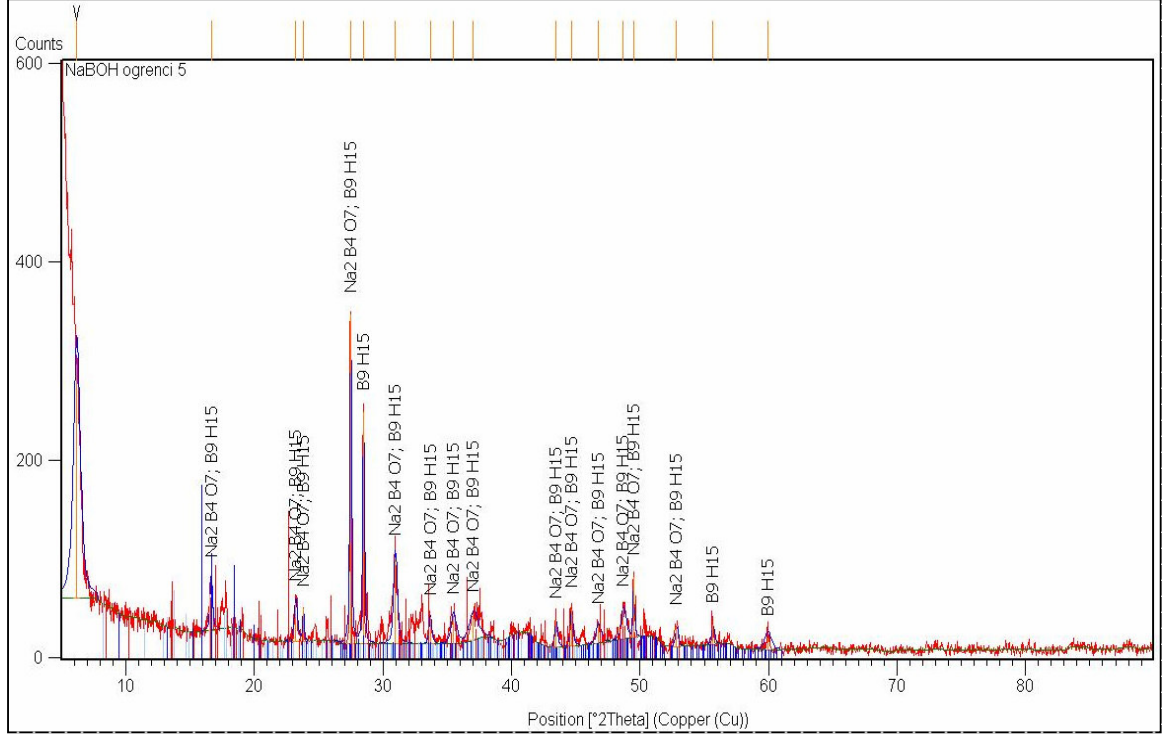
Şekil 6.11 6 M NaCl ve 1,5 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı

6.3.4 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



Şekil 6.12 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 1 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı

6.3.5 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 3 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı



Şekil 6.13 8 M NaCl ve 1 M NaBO₂.4H₂O ile 3 saat elektroliz denemesinin XRD diyagramı

7. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Geleceğin alternatif enerji kaynakları içerisinde büyük öneme sahip olan hidrojenin üretimi, taşınması, depolanması ve kullanılması ile ilgili teknolojilerin geliştirilmesi için dünyada ve ülkemizde kapsamlı çalışmalar yürütülmektedir. Diğer yakıtlardan daha pahalı olan hidrojenin yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanılması için hidrojen üretim ve kullanım maliyetlerini düşürücü teknolojik çalışmalar geliştirilmelidir.

Sodyum borhidrür günümüzde hidrojenin depolanması ve taşıma ortamı olarak çok önem kazanmıştır. Sodyum borhidrürün benzer amaçlı kimyasallara oranla fazla hidrojen depolayabilmesi, kolay kontrol edilebilir bir reaksiyonla hidrojenini verebilmesi, yanıcı ve patlayıcı olmaması gibi özellikleri çok önemli avantajlar sağlamaktadır. Sodyum borhidrürün enerji alanında yaygın olarak kullanılması için üretim maliyetini düşürecek yeni teknolojiler geliştirilmelidir.

Yeni sodyum borhidrür proseslerinin geliştirilmesi dünyanın bor mineralleri bakımından en zengin ülkesi olan ülkemize çok büyük faydalar sağlayacaktır.

Bu tez çalışmasında elektroliz yöntemiyle sodyum borhidrür eldesi için çeşitli parametrelerde denemeler yapılmıştır.

Prosesin çalışma prensibi basit olup kesikli veya kesiksiz olarak çalışılabilir. Birden fazla hücre seri olarak bağlanabilir.

Başlangıçta elde edilen Na(Hg) malgamasının elektroliz devam ederken NaBO₂ çözeltisine yavaş yavaş bırakılmasıyla (5.4) nolu reaksiyona göre NaBH₄, NaOH ve Hg meydana gelmiştir. Ortamdan civayı ayırmak kolaydır. NaBH₄ bazik NaOH içerisinde kolayca çözüldüğünden NaBH₄' ü saflaştırmak için dietilen glikol dimetil eter kullanılmıştır.

NaBO₂.4H₂O maddesi çok az suda çözülerek ve Na(Hg) malgaması ile temas ettiğinde Na⁺ iyonlarının su ile reaksiyona girmesiyle ($Na^+ + H_2O \rightarrow NaOH + H^+$) hidrojen iyonu NaBO₂' deki O₂ ile su oluşturarak yer değiştirmektedir. Alt elektroliz hücresindeki H₂ gaz tutucu ile hidrojenin reaksiyona daha fazla girmesi sağlanmıştır. Reaksiyona girmeyen H₂ gazı zamanla gaz halinde dışarı çıkmaktadır. Sodyum metaborat tetrahidratın 4 molekül

kristal suyu olduğundan 2 mol suda çözmek Na(Hg) malgaması direkt olarak $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ maddesi üzerine gönderildiğinde metalik sodyumun sodyum metaboratın kristal suyu ile reaksiyona girmesi NaBH_4 oluşumunu arttırmaktadır.

Teorik elektroliz başlangıç potansiyeli tüm pH değerlerinde ve konsantrasyonlarda $2,24 \pm 0,01$ voltur. Uygulamalarda 0,6 , 2 ve 10 voltluk potansiyeller uygulanmıştır. Bu elektroliz süresini azaltmış veya arttırmıştır. Elektroliz hızına bağlı olarak malgama oluşumu değişmektedir. En iyi sonuç 2,25 volt potansiyelde alınmıştır.

XRD ve FTIR spektrumları değerlendirildiğinde NaBH_4 yanında $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ve NaH oluşmaktadır. Bunun nedeni H^+ iyonlarının bir kısmının H_2 molekülüne dönüşmesidir.

Elektroliz sonunda elde edilen NaBH_4 ' ü saflaştırmak için en iyi yöntem dietilen glikol dimetil eterdir ile saflaştırmadır. Bu çözücüyü geri kazanımdaki kayıplar maliyeti arttırmaktadır. Buna karşın elektroliz esnasında elde edilen klor ve hidrojen gazları ile NaOH maliyeti düşürmektedir. Prosesin en büyük maliyet faktörü elektrik enerjisidir.

Deney sonuçları ile optimum çalışma yapılabilmesi için akım yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılan elektrot yüzeyleri ile akım yoğunluğu arasında matematiksel bir model denklemi oluşturmak gerekir.

KAYNAKLAR

Amendola, S.C. ve Kelly, M.T., (2002), "Compositions and Processes for Synthesizing Borohydride Compounds", US Patent 6433129.

Amendola, S.C., Kelly, M.T., Ortega, J.V. ve Wu, Y., (2003), "Process for Synthesizing Borohydride Compounds", US Patent 6670444.

Amendola, S.C., Kelly, M.T. ve Wu, Y., (2003), "Process for Synthesizing Borohydride Compounds", US Patent 6524542.

Baykara, Z.S., (2002), "Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen", I. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz, Ankara.

Bilici, M.S.U., (2004), "Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Bor Hidrür", TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ocak.

Bilici, M.S.U., (2004), "Sodyum Borhidrür Üretim Yöntemleri", II. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül, Eskişehir.

Bingham, D., Wendt, K. ve Wilding, B., (2004), Radiolysis Process for the Regeneration of Sodium Borate to Sodium Borohydride.

Bingham, D.N., Wilding, B.M., Klingler, K.M., Zollinger, W.T. ve Wendt, K.M., (2005), "Method of Forming a Chemical Composition", US Patent Appl. 2005/0077170 A1.

Bor Raporu, (2003), TMMBO Metalurji Mühendisleri Odası, Temmuz.

Broja, G. ve Schlabacher, W., (1959), "Process for the Production of Alkali Metal Borohydrides", DE Patent 1108670.

Çalık, A., Yakut, A.K. ve Bedir, F., (2006), "Bor'un Hidrojen Üretimi ve Depolanması Amacıyla Kullanılabilirliği", III. Uluslararası Hidrojen Enerjisi Kongresi, 17 Temmuz, İstanbul.

Clark, C.C., Kanda, F.A. ve King, J.A., (1962), "Preparation of Diborane", US Patent 3021197.

Cooper, H.S., (1945), "Method of Purifying Boron Trichloride", US Patent 2369214.

Cooper, H.B.H., (1973), "Electrolytic Process for the Production of Alkali Borohydrides", US Patent 3734842.

Crano, J.C., (1980), "Preparation of Boron Trichloride", US Patent 4213948.

Delue, N.R. ve Crano, J.C., (1980), "Preparation of Boron Trichloride", US Patent 4210631.

Erdik, E., (1992), "Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler", Gazi Kitabevi, Ankara.

- Gardner, D.M., (1962), "Purification of Boron Trichloride", US Patent 3037337.
- Girgin, I., (2003), "Trimethyl Borate B(OCH₃)₃ Production Methods", Madencilik, 42: 37-42.
- Glemser, O., (1956), "Process for the Complete or Partial Replacement of Halogens from Group 3, 4, and 5 Halides using Hydrogen and/or Organic Reducing Agents", DE Patent 949943.
- Güvendiren, M. ve Öztürk, T., (2003), "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", Mühendis ve Makina Dergisi, 523.
- Gyenge, E.L. ve Oloman, C.W., (1998), "Electrosynthesis Attempts of Tetrahydridoborates", J. Appl. Electrochem., 28:1147-1151.
- Haga, T. ve Kojima, Y., (2002), "Method for Manufacturing Metal Borohydride", JP Patent 2002-241109.
- Hale, C.H. ve Sharifian, H., (1990), "Production of Metal Borohydrides and Organic Onium Borohydrides", US Patent 4931154.
- Holzmann, R.T., (1967), Ed. Production of the Boranes and Related Research; Academic Press: New York.
- Hurd, D.T., (1949), "Preparation of Boron Compounds", US Patent 2469879.
- Hurd, D.T., (1949), "The Preparation of Boron Hydrides by the Reduction of Boron Halides", J. Am. Chem. Soc., 71:20-22.
- Hurd, D.T., (1952), "Preparation of Boron Compounds", US Patent 2596690.
- Jeffers, P.M. ve Bauer, S.H., (1981), "Partial Reduction of Trimethoxyborane: An Old Reaction in a New Reactor", Inorg. Chem., 20:1698-1701.
- Jeffers, P.M. ve Bauer, S.H., (1981), "Disproportionation of Dimethoxyborane", Inorg. Chem., 21:2516-2517.
- Jenkner, H., (1960), "Process for the Production of Boron Hydrides", DE Patent 1095797.
- Jenkner, H., (1960), "Improvements in or relating to the Manufacture of Boron Hydrides and Boron Hydrides containing Organic Substituent Radicals", GB Patent 907462.
- Jolles, Z.E., (1966), Ed. Bromine and its Compounds; Academic Press: New York.
- Kanda, F.A., King, A.J. ve Clark, C.C., (1959), "Preparation of Diborane", US Patent 2918352.
- Karaş, G. ve Kükürtçü, B., (2005), "Elektroliz Yöntemi İle Sodyum Borhidrür Üretimi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Lisans Bitirme Tezi, İstanbul.

King, A.J., (1956), "A New Method for the Preparation of Borohydrides", J. Am. Chem. Soc., 78:4176-4176.

King, A.J. ve Russell, V.A., (1960), "Preparation of Borohydrides", US Patent 2942935.

Kojima, Y. ve Haga, T., (2003), "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", Int. J. Hydrogen Energy, 28:989-993.

Kojima, Y., Haga, T., Suzuki, K., Hayashi, H., Matsumoto, S. ve Nakanishi, H., (2002), "Method for Manufacturing Metal Borohydride", JP Patent 2002-193604.

Li, Z.P., Liu, B.H., Morigasaki, N. ve Suda, S., (2003), "Preparation of Potassium Borohydride by a Mechano-Chemical Reaction of Saline Hydrides with Dehydrated Borate through Ball Milling", J. Alloys Compd., 354:243-247.

Li, Z.P., Morigazaki, N., Liu, B.H. ve Suda, S., (2003), "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrated Borax through Ball Milling at Room Temperature", J. Alloys Compd., 349:232-236.

Nakamura, M., Nakao, H., Tsuchiyama, K. ve Suda, S., (2002), "Method for Separating Metal Hydrogenated Complex Compound and its Oxidant and Membrane Separation Apparatus", JP Patent 2002-126458.

Nakao, H., Nakamura, M., Tsuchiyama, K. Ve Suda, S., (2002), "Separation Method and Separation Apparatus for Complex Compound Metal Hydride and its Oxide", JP Patent 2002-137906.

Ortega, J.V., Wu, Y., Amendola, S.C. ve Kelly, M.T., (2003), "Processes for Synthesizing Alkali Metal Borohydride Compounds", US Patent 6586563.

Roine, A., (2004), HSC Chemistry: v5.0, Outokompu Research Oy: Pori.

Room and Hass, (2003), "Sodium Borohydride Digest"

Schlesinger, H.I., Brown, H.C. ve Finholt, A.E., (1953), "The Preparation of Sodium Borohydride by the High Temperature Reaction of Sodium Hydride with Borate Esters", J. Am. Chem. Soc., 75:205-209.

Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Mayfield, D.L. ve Gilbreath, J.R., (1953), "Procedures for the Preparation of Methyl Borate", J. Am. Chem. Soc., 75:213-215.

Schubert, F., Lang, K. ve Schlabacher, W., (1959), "Process for the Production of Borohydrides", DE Patent 1067005.

Sharifian, H. ve Dutcher, J.S., (1990), "Production of Quaternary Ammonium and Quaternary Phosphonium Borohydrides", US Patent 4904357.

Snover, J. ve Wu, Y., (2004), "Recycle of Discharged Sodium Borate Fuel", US Patent 6706909.

Steinitz, R., (1960), In Modern Materials; Hausner, H., Ed.; Academic Press: New York, Vol. 2.

Suda, S., (2002), "Method of Manufacturing Metal Hydrogen Complex Compound", JP Patent 2002-173306.

Sun, Y. ve Liang, Z., (2003), "Electrochemical Process for Preparing Borohydride", CN Patent Appl. 1396307A.

Şimşek, E., Şen, Ü., İder, M. ve Ata, A., (2006), "Hidrojen Depolayıcısı Olarak Sodyum Borhidrür Kullanımı", III. Uluslararası Hidrojen Enerjisi Kongresi, 17 Temmuz, İstanbul.

Van Dyke, C.H. ve MacDiarmid, A.G., (1963), "Formation of Diborane by the Interaction of Disilane with Boron Trichloride", J. Inorg. Nucl. Chem., 25:1503-1506.

Wade, R.C., (1981), In Specialty Inorganic Chemicals, Thompson, R., Ed., Royal Society of Chemistry: London.

Wu, Y., Kelly, M.T. ve Ortega, J.V., (2004), "Review of Chemical Processes for the Synthesis of Sodium Borohydride", Millennium Cell Inc.

Uslu, T., (2007), "Bor Madeninin Enerji Kaynağı Olarak Kullanılması", TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu, Ekim.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1] www.eie.gov.tr

[2] www.mam.gov.tr

[3] www.biltek.tubitak.gov.tr

[4] www.azsolarcenter.com/technology/fuelcells/pdfs/poster.pdf

ÖZGEÇMİŞ

| | | |
|---------------|------------|--|
| Doğum tarihi | 31.12.1978 | |
| Doğum yeri | Bakırköy | |
| Lise | 1993-1996 | Mehmet Niyazi Altuğ Lisesi |
| Lisans | 1997-2002 | Yıldız Teknik Üniv. Kimya-Metalurji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü |
| Yüksek Lisans | 2002- | Yıldız Teknik Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü |

Çalıştığı kurum(lar)

| | |
|-------------------|---|
| 2002-2003 | PRO Tekstil San. ve Dış Tic. Ltd. Şti. |
| 2003-2004 | BVCPS Test Laboratuvarları |
| 2006-Devam ediyor | Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Kocaeli İl Kontrol Laboratuvarı |