

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ	2
2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri	2
2.2 Bor Mineralleri	4
2.2.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	7
2.2.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	8
2.2.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	9
2.2.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	10
2.3 Bor Bileşikleri	11
2.3.1 Ticari bor bileşikleri	11
2.3.2 Özellikli bor bileşikleri	12
2.4 Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları	12
3. SODYUM BORHİDRÜR (NaBH_4)’ün GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ	15
3.1 NaBH_4 ’ün Genel Özellikleri	15
3.1.1 NaBH_4 ’ün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	15
3.1.2 NaBH_4 ’ün çözünürlüğü	16
3.1.2.1 NaBH_4 ’ün sudaki çözünürlüğü	16
3.1.2.2 NaBH_4 ’ün susuz çözücülerdeki çözünürlüğü	19
3.2 NaBH_4 ’ün Üretim Yöntemleri.....	20
3.2.1 Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretimi	20
3.2.2 Bayer AG. tarafından geliştirilen NaBH_4 üretimi	20
3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi	21
3.2.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na ve SiO_2 reaksiyonu ile NaBH_4 üretimi	22
3.2.5 NaBO_2 ’den NaBH_4 üretimi	22
3.2.6 Mekanik –Kimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi	22

4.	NaBH ₄ ' ün ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI ve HİDROJEN ENERJİSİ.....	23
4.1	Hidrojen Üretimi	23
4.2	Hidrojenin Depolanması	24
5.	MAGNEZYUM METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	26
5.1	Mg'nin Fiziksel Özellikleri	27
5.2	Mg'nin Mekanik Özellikleri.....	28
5.3	Mg'nin Kimyasal Özellikleri	28
6.	MAGNEZYUM HİDRÜR (MgH ₂) GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ	30
6.1	MgH ₂ Genel Özellikleri	30
6.2	MgH ₂ Üretim Yöntemleri	31
6.2.1	1MPa basınç yöntemi.....	31
6.2.2	7MPa basınç yöntemi.....	32
6.2.3	Bilyalı reaktör yöntemi	32
6.2.4	Tetra hidrofuran çözeltisinde bekletilme yöntemi.....	32
6.2.5	Titanyum katalizörü yöntemi	32
6.2.6	Krom katalizörü yöntemi	33
6.2.7	Etilen bromid ve krom katalizörü yöntemi	33
7.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
7.1	Deneyde Kullanılan Cihazlar, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler.....	34
7.1.1	Deneyisel çalışmalarda kullanılan enstrümantal analiz cihazları	34
7.1.1.1	XRD difraktometre cihazı (XRD)	34
7.1.1.2	Fourier transform infrared spektrofotometre cihazı (FT-IR)	34
7.1.1.3	Diferansiyel termal analiz/termogravimetri termal analiz cihazı (DTA/TG)	34
7.1.1.4	Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	34
7.1.2	Deneyisel sistem	34
7.1.2.1	Reaktör.....	34
7.1.2.2	Döner buharlaştırıcı	35
7.1.2.3	Etüv	36
7.1.2.4	Agat öğütücü	36
7.1.2.5	Hidrojen tüpü.....	36
7.1.3	Deneyisel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler.....	36
7.1.3.1	Boraks (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	36
7.1.3.2	Magnezyum (Mg)	37
7.1.3.3	Sodyum karbonat (Na ₂ CO ₃).....	37
7.2	Deneyisel Yöntem	38
7.2.1	Referans NaBH ₄ ' ün karakterizasyonu	38
7.2.2	Magnezyum Hidrür (MgH ₂) Üretimi.....	38
7.2.2.1	1. Yöntem: 350°C' de gerçekleştirilen 8 saat süreli yöntem.....	39
7.2.2.2	2. Yöntem: 350°C' de gerçekleştirilen 24 saat süreli yöntem.....	39
7.2.2.3	3. Yöntem: 450°C ve 15 bar' da gerçekleştirilen yöntem.....	39
7.2.2.4	4. Yöntem: THF' li yöntem.....	39
7.2.2.5	5. Yöntem: CrCl ₃ katalizörlü yöntem	40
7.2.3	Susuz boraks (Na ₂ B ₄ O ₇) eldesi.....	40
7.2.4	Sodyum borhidrür (NaBH ₄) üretimi	40

8.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	42
8.1	Referans NaBH ₄ 'ün Karakterizasyonu	42
8.1.1	Referans NaBH ₄ 'ün XRD analizi	42
8.1.2	Referans NaBH ₄ 'ün FT-IR analizi	43
8.1.3	Referans NaBH ₄ 'ün SEM görüntüleri	44
8.2	Na ₂ B ₄ O ₇ 'in Karakterizasyonu	45
8.2.1	Na ₂ B ₄ O ₇ 'in XRD diyagramı.....	45
8.2.2	Na ₂ B ₄ O ₇ 'in DTA-TG analiz grafiği.....	47
8.2.3	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O'nun SEM görüntüleri.....	48
8.2.4	Na ₂ B ₄ O ₇ 'in FT-IR spektrumu	49
8.3	Mg'nin Karakterizasyonu	51
8.3.1	Mg'nin XRD analizi	51
8.3.2	Mg'nin SEM görüntüleri.....	52
8.4	Na ₂ CO ₃ 'ün Karakterizasyonu	55
8.4.1	Na ₂ CO ₃ 'ün XRD analizi	55
8.5	MgH ₂ Üretim Prosesi.....	56
8.5.1	1. Yöntem üretimi.....	57
8.5.1.1	Sıcaklık-basınç grafiği	57
8.5.1.2	XRD analizi.....	57
8.5.2	2. Yöntem üretimi.....	60
8.5.2.1	Sıcaklık-basınç grafiği	60
8.5.2.2	XRD analizi.....	60
8.5.3	3. Yöntem üretimi.....	62
8.5.3.1	Sıcaklık-basınç grafiği	62
8.5.3.2	XRD analizi.....	63
8.5.4	4. Yöntem üretimi.....	65
8.5.4.1	Sıcaklık-basınç grafiği	65
8.5.4.2	XRD analizi.....	66
8.5.5	5. Yöntem üretimi.....	68
8.5.5.1	Sıcaklık-basınç grafiği	68
8.5.5.2	XRD analizi.....	69
8.5.6	Ürünün (MgH ₂) SEM görüntüleri.....	73
8.6	NaBH ₄ Üretim Prosesi	74
8.6.1	Sıcaklık-basınç grafiği	74
8.6.2	Reaksiyon ürününün XRD analizi	75
8.6.3	Ana ürünün (NaBH ₄) XRD analizi.....	76
8.6.4	Ana ürününün (NaBH ₄) FT-IR analizi.....	77
8.6.5	Ana ürününün (NaBH ₄) SEM analizi	78
8.6.6	Atığın XRD diyagramı.....	79
9.	SONUÇ ve ÖNERİLER	82
	Mg.....	83
	KAYNAKLAR.....	84
	EK-1 Mg ile MgH ₂ üretim yöntemlerinin XRD diyagramlarının karşılaştırılması	88
	EK-2 Kullanılan hammaddelerin ve ürünlerin referans XRD sonuçları.....	91
	ÖZGEÇMİŞ.....	98

SİMGE LİSTESİ

$\text{\AA}$	Angström
E	Akü gerilimi
F	Faraday sabiti
d	Kristal düzlemler arasındaki mesafe
n	Elektron sayısı
ΔG	Gibbs serbest enerjisi

KISALTMA LİSTESİ

BDT	Bağımsız Devletler Topluluğu
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
CPS	Counts Per Second
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
HFCS	Hydrofluorocarbons
Me	Metil grubu
Mg _{THF}	2 hafta THF içerisinde bekletilmiş olan Mg
NASA	National Aeronautics and Space Administration
R	Alkil grubu
SEM	Scanning Electron Microscope
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahydrofuran
UNCED	Birleşmiş Milletler Çevre ve Kalkınma Konferansı
XRD	XRD difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Bor elementi.....	2
Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü.....	7
Şekil 2.3 Kernit mineralinin görüntüsü.....	8
Şekil 2.4 Üleksit mineralinin görüntüsü	9
Şekil 3.1 NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü	17
Şekil 5.1 Magnezyum	26
Şekil 5.3 Mg'nin, nemli havada farklı sıcaklıklardaki oksidasyon oranları	28
Şekil 5.4 Mg'nin kristal yapısı.....	30
Şekil 6.1 Yüksek basınçlı reaktör sistemi	35
Şekil 6.2 Döner buharlaştırıcı.....	35
Şekil 7.1 Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı	43
Şekil 7.2 Referans NaBH_4 'ün FT-IR spektrumu	44
Şekil 7.3 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri.....	45
Şekil 7.5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın DTA-TG eğrisi.....	48
Şekil 7.6 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın SEM görüntüleri.....	49
Şekil 7.7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın FT-IR spektrumu	50
Şekil 7.8 Mg'nin XRD diyagramı	52
Şekil 7.9 Mg'nin SEM görüntüleri	53
Şekil 7.10 Mg_{THF} 'nin SEM görüntüleri	54
Şekil 7.11 Na_2CO_3 'ün XRD diyagramı.....	55
Şekil 7.12 1. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği	57
Şekil 7.13 1. Yöntem üretiminin XRD diyagramı.....	59
Şekil 7.14 2. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği	60
Şekil 7.13 2. Yöntem üretiminin XRD diyagramı.....	61
Şekil 7.16 3. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği	63
Şekil 7.17 3. Yöntem üretiminin XRD diyagramı.....	64
Şekil 7.18 4. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği	66
Şekil 7.19 4. Yöntem üretiminin XRD diyagramı.....	67
Şekil 7.20 5. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği	69
Şekil 7.21 5. Yöntem üretiminin XRD diyagramı.....	70
Şekil 7.22 Mg ve MgH_2 ürünü	72
Şekil 7.23 MgH_2 üretimine ait SEM görüntüleri	73
Şekil 7.24 NaBH_4 üretim prosesinin basınç-sıcaklık değişimi.....	74

Şekil 7.25 NaBH ₄ üretim prosesi ürünü.....	74
Şekil 7.26 Reaksiyon ürününün XRD analizi	76
Şekil 7.27 Ana ürünün (NaBH ₄) XRD diyagramı	77
Şekil 7.28 Saflaştırma işlemleri sonrasında elde edilen NaBH ₄	77
Şekil 7.29 Ana ürünün (NaBH ₄) FT-IR spektrumu	78
Şekil 7.30 Ana ürünün (NaBH ₄) SEM görüntüleri.....	79
Şekil 7.31 Reaksiyon yan ürününün XRD diyagramı.....	81
Şekil 7.32 Reaksiyon yan ürünü	81

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri	3
Çizelge 2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri	3
Çizelge 2.3 Bor mineralleri	5
Çizelge 2.4 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler	6
Çizelge 2.5 Boraks mineralinin özellikleri.....	7
Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri.....	8
Çizelge 2.7 Üleksit mineralinin özellikleri	9
Çizelge 2.8 Kolemanit mineralinin özellikleri	10
Çizelge 2.9 Ticari bor bileşikleri	12
Çizelge 3.1 NaBH ₄ 'ün kimyasal özellikleri	15
Çizelge 3.2 NaBH ₄ 'ün fiziksel özellikleri.....	16
Çizelge 3.3 NaBH ₄ 'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü.....	18
Çizelge 3.4 NaBH ₄ 'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü.....	19
Çizelge 4.1 Bazı bileşiklerin H ₂ depolama kapasiteleri.....	24
Çizelge 5.1 Mg'nin fiziksel özellikleri	27
Çizelge 5.2 α -MgH ₂ ve γ MgH ₂ kristal yapı özellikleri.....	31
Çizelge 6.1 Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O'nun özellikleri.....	36
Çizelge 6.3 MgH ₂ üretim yöntemlerinin deneysel parametreleri	38
Çizelge 6.2 MgH ₂ Na ₂ B ₄ O ₇ ve Na ₂ CO ₃ karışımının stokiyometrik oranı	41
Çizelge 7.1 Referans NaBH ₄ 'ün XRD analiz sonuçları.....	42
Çizelge 7.2 Na ₂ B ₄ O ₇ 'ın XRD analiz sonuçları.....	46
Çizelge 7. Na ₂ B ₄ O ₇ 'ın FT-IR bant bölgeleri	50
Çizelge 7.4 Mg'nin XRD analiz sonuçları	51
Çizelge 7.5 Na ₂ CO ₃ 'ün XRD analiz sonuçları	56
Çizelge 7.6 1. Yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları	58
Çizelge 7.7 1. Yöntem ürününün pik şiddetleri.....	59
Çizelge 7.8 2. Yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları	61
Çizelge 7.9 2. Yöntem ürününün pik şiddetleri.....	62
Çizelge 7.10 3. Yöntem üretimin XRD analiz sonuçları	64
Çizelge 7.11 3. Yöntem ürününün pik şiddetleri.....	65
Çizelge 7.12 4. yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları	67
Çizelge 7.13 4. Yöntem ürününün pik şiddetleri.....	68
Çizelge 7.14 5. yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları	70

Çizelge 7.15 5. yöntem ürününün pik şiddetleri.....	71
Çizelge 7.16 MgH_2 üretim yöntemleri ürünlerinin maksimum pik değerleri	71
Çizelge 7.17 Reaksiyon ürününe ait XRD analiz sonuçları	75
Çizelge 7.18 Ana ürünün ($NaBH_4$) XRD pik listesi	76
Çizelge 7.19 Reaksiyon yan ürününe ait XRD analiz sonuçları	80
Çizelge 7.20 MgH_2 üretim yöntemlerine ait piklerin şiddet değerleri.....	83

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında öncelikle magnezyumdan magnezyum hidrür üretimi gerçekleştirilmiş, bir sonraki aşamada ise magnezyum hidrür, susuz boraks ve sodyum karbonat reaksiyonu sonucu sodyum bor hidrür üretimi gerçekleştirilmiş ve üretimi etkileyen parametreler incelenmiştir.

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım süresince, benden hiçbir konuda yardımını ve desteğini esirgemeyen, zor anlarımda bana yol gösteren ve günümüzde stratejik öneme sahip olan “magnezyum hidrür temelli sodyum bor hidrür üretimi” adlı projede çalışma imkânı sunan, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin’ e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tez çalışmalarımda büyük emeği bulunan ve her aşamada benden yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Emek Moröydor Derun, Yrd. Doç. Dr. Nurcan Tuğrul, Arş. Gör. Aysel Kantürk, Arş. Gör. Müge Sarı ve ayrıca çalışma arkadaşlarım Çevre Müh. İ. Mert Türkkal, Kimya Müh. Nilay Üstün, Arş. Gör. Özgül Dere, Teknisyen Cem Çakmak, Teknisyen Davut Bozkurt ve Teknisyen Ferdi Erol’a da çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması 23-DPT-07-01-02 no’lu “Çeşitli Bor Bileşiklerinden Hidrojen Üretimi ve Yakıt Pili Geliştirilmesi” adlı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. DPT’ye desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bugünlere gelmemde çok emeği olan, her zaman yanımda olan ve çok sevdiğim annem Müfide Eslek, babam K. Ali Oğuz Eslek ve kardeşim Merve Eslek’ede sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

ÖZET

Günümüzde birincil enerji kaynağı olarak bilinen fosil yakıtların giderek azalmakta ve dünya enerji talebinin büyük bir kısmının bu yakıtlar tarafından karşılanmakta olduğu bilinmektedir. Azalan enerji kaynakları, çevre kirliliği, elektrik enerjisinin depolanamaması gibi sebepler birincil enerji kaynaklarında sistemli bir değişim meydana getirmiş ve hidrojenin giderek önem kazanmaya başlamasına neden olmuştur.

Evrende bulunan en yaygın element olan hidrojen, aynı zamanda tüm yakıtlar arasında birim ağırlık başına en yüksek enerji içeriğine de sahiptir. Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarıyla fosil yakıtlar, biokütle ve özellikle su gibi hammaddelerden üretilebilir.

Hidrojenin en önemli özelliklerinden biri de şüphesiz depolanabilir olmasıdır. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, karbon nanotüplerde fiziksel olarak veya hidrür şeklinde kimyasal olarak depolanabilmektedir. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler sodyum borhidrürü, diğer hidrojen taşıma yöntemleri arasında çok daha fazla avantajı olduğundan esas almaktadır.

Bu çalışmada; magnezyum yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta hidrojen ortamında magnezyum hidrür üretimi gerçekleştirilmiş ayrıca, magnezyum hidrür, susuz boraks ve sodyum karbonatın reaksiyona sokularak yüksek sıcaklık ve yüksek hidrojen atmosferi altında sodyum borhidrürün elde edilmesi olmak üzere iki adımda üretim gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen enerjisi, magnezyum hidrür, bor bileşikleri

ABSTRACT

Nowadays, fossil fuels which are known as primary energy sources decrease, also world energy requirements are mostly provided by fossil fuels. Because of environmental pollution decrease of energy sources and difficulties in storing electrical energy; much more attention is given to hydrogen.

Hydrogen which is the most simple and common element in the world, has the highest energy capacity for per unit weight according to other fuels. And hydrogen is not a natural fuel, which is produced by different sources such as fossil fuels, biomass and especially water.

One of the most important features of hydrogen is that it can easily be stored. Pure hydrogen can be stored in gaseous and liquid form in tanks, in carbon nanotubes as physical and also can be stored as hydrides chemically. Boron containing complex hydrides are considered seriously since they are used in liquid conditions. Sodium borohydride is the fundamental of boron based systems because of having much more advantage among the other hydrogen storage methods.

In this study, sodium borohydride is produced through two steps. At first step magnesium hydride is produced by magnesium, at high hydrogen atmosphere and at high temperature. In the second step sodium borohydride is manufactured from magnesium hydride, dehydrated borax and sodium carbonate at high temperature and pressure hydrogen atmosphere.

Keywords: Sodium borohydride, hydrogen energy, magnesium hydride, boron compound

1. GİRİŞ

Dünyadaki enerji ihtiyacı kömür, petrol, doğal gaz ve hidrokarbon içerikli yakıtlardan karşılanmakta olduğu herkes tarafından bilinen bir gerçektir. Ancak fosil yakıt rezervlerinin azalmasının yanı sıra çevre kirliliği gibi küresel sorunlara neden olması, bu yakıtların yerine çevreye zarar vermeyen ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanım gereksinimini ortaya çıkarmıştır.

Hidrojen, dünyada en çok bulunan element olmasının yanında enerji kaynağı olarak da çok büyük bir potansiyele sahiptir. Ayrıca hidrojen birim kütle başına çok yüksek kimyasal enerji veren bir yakıttır. Fakat hafif madde olması hidrojenin depolanmasında sorunlar yaratmaktadır. Hidrojen yüksek basınçta gaz olarak ya da soğutma sistemleriyle birlikte sıvı olarak depolanabildiği gibi metal hidrürlerde de depolanabilmekte ve taşınabilmektedir.

Kimyasal hidrürlerin özellikle sodyum borhidrürün (NaBH_4), mobil uygulamalarda hidrojen depolama ortamı olarak kullanılması, özellikle güvenli olması nedeniyle dikkat çeken bir teknolojidir. NaBH_4 'ü diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlı yapan özellikleri; ağırlığının % 10.6'sı kadar hidrojen depolayabilmesi, yanıcı/patlayıcı özellik göstermemesi, hidrojen üretim reaksiyonunun kolaylıkla kontrol edilebilir olması, reaksiyonda katalizör ve sodyum metaboratın tekrar kullanılabilmesi olarak sıralanabilir (Shlesinger vd, 1953).

Bu çalışmada, sodyum borhidrür (NaBH_4) üretimi iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk olarak magnezyum, yüksek basınçta ve yüksek sıcaklıkta hidrojen atmosferi altında ısıtılarak magnezyum hidrür (MgH_2) üretilmiştir. İkinci adımda ise, MgH_2 , susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum karbonat (Na_2CO_3) karışımı, yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen atmosferi altında NaBH_4 'e dönüştürülmüştür. Ayrıca ülkemizin, dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık % 64'üne sahip olması ve bu rezervlerin kalitesinin oldukça yüksek olduğu da düşünüldüğünde, gerçekleştirilen bu üretimle birlikte ülkemizde var olan bor kaynaklarının önemi ve enerji alanındaki kullanımının da artacağı da tahmin edilmektedir.

2. BOR ELEMENTİ, MİNERALLERİ ve BİLEŞİKLERİ

2.1 Bor Elementinin Genel Özellikleri

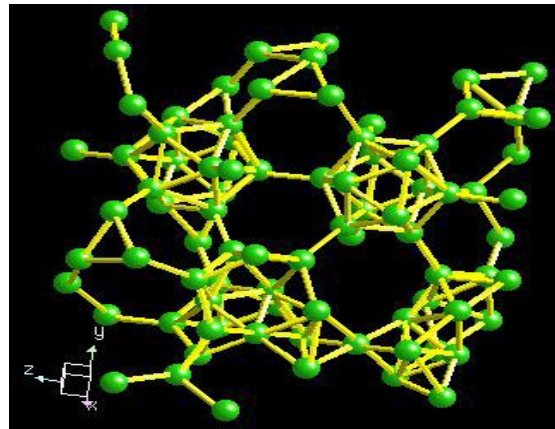
Bor, ametal sınıfında B harfi ile simgelenen, metal ve ametal arasında özellikler gösteren bir kimyasal elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor ilk defa 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Daha saf bor, ancak bromit veya klorit formlarının tantalyum flamenti vasıtasıyla hidrojen ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilmektedir. Bor ismi borun tuzu olan boraks'tan türetilmiştir [1].

Bor elementi kütle numaraları 10 ve 11 olan iki karalı izotoptan oluşmaktadır, bor elementinin ortalama atom ağırlığı ise % 10.86'dır. Doğada serbest olarak bulunmayan bor; ortoborik asit, alkali metal ve toprak alkali metal boratlar formundaki oksijene bağlanmış bileşikler halinde bulunmaktadır [2]. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de verilmektedir

Bor yeryüzün 51. yaygın elementi olmasıyla birlikte, yer kabuğunda, toprakta, kayalarda ve suda bolca bulunmaktadır. Toprağın içerdiği bor miktarı 10–20 ppm, suyun içerdiği bor miktarı ise yaklaşık 0.5–9.6 ppm civarındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır (Ediz ve Özday, 2001).



(a)



(b)

Şekil 2.1 Bor elementi (a) Görünüşü (b) Kristal yapısı [3]

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri (Habashi, 1986)

Atom Kütlesi	10.811
Atom Numarası	5
Görünüş	Sarı-kahverengi kristal
Erime Noktası (°C)	2050 ± 50
Süblimleşme Noktası (°C)	2550
Yoğunluk (20°C, g/cm³)	2.30 (Amorf) 2.35 (β-rombohidral) 2.46 (α- rombohidral)
Kristal Yapısı	Amorf, β-rombohidral, α- rombohidral, tetragonal

Çizelge 2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri (Habashi, 1986)

Füzyon Entalpisi (kJ/mol)	50.2
Süblimleşme Entalpisi (kJ/mol)	572.7
Entropi (289K, J.K⁻¹.mol⁻¹)	6.548 (Amorf) 5.875 (β-rombohidral)
Isı kapasitesi (300K, J.K⁻¹.mol⁻¹)	12.054 (Amorf) 11.166 (β-rombohidral)
İyonizasyon Enerjileri (kJ/mol)	798 (B→B ⁺) 2426 (B ⁺ →B ²⁺) 3658 (B ²⁺ →B ³⁺)

Kristal bor kimyasal olarak ametal bir element olmasının yanında, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda azot ile bor nitrit, ayrıca bazı metaller ile magnezyum borit (Mg_3B_2) ve titanyum diborit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir [4].

Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı dayanıklıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkenidir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor yanıcıdır ancak tutuşma sıcaklığı yüksektir. Yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır [6].

2.2 Bor Mineralleri

Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250' den fazla mineralle bileşik halinde bulunmaktadır. Yapılarında değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren bor minerallerinin en önemlileri tinkal, kolemanit ve üleksittir.

Bor cevherinin yapısındaki kil bileşiklerinden arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen ürün, ham olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri piyasaya ham bor ve/veya öğütülmüş ham bor olarak da sunulmakta, fakat genel olarak rafine bor bileşiklerine dönüştürülerek kullanılabilir (Boron Properties, 1997).

Bor mineralleri de kendi aralarında; kristal suyu içeren boratlar, bileşik boratlar (hidroksil ve/veya diğer tuzlar ile), borik asit, susuz boratlar, borofluoritler ve borosilikat mineralleri gibi alt bileşiklere ayrılarak sınıflandırılabilir (Bozkır, 1995).

Çizelge 2.3 Bor mineralleri (Bozkır, 1995)

Bileşik boratlar	
Teepleit	$\text{Na}_2\text{B} \cdot (\text{OH})_4\text{Cl}$
Borazit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Fluoborit	Mg_3BO_3
Szaybelit	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{BO}_3\text{H}$
* Borik Asit	
Sassolit (doğal borik asit)	$\text{B}(\text{OH})_3$
Susuz boratlar	
Jenemejevit	$\text{Al}_6\text{BO}_{15} \cdot (\text{OH})_3$
Kotoit	$\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_8$
Nordenskiöldine	CaSnB_2O_6
Rodozoit	$\text{CsB}_{12}\text{Be}_4\text{Al}_4\text{O}_{28}$
* Borofluoritler	
Avagadrit	$(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$
Ferruksit	NaBF_4
* Borosilikat minerallerinden bazıları;	
Datolit	CaBSiO_4OH
Danburit	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Bakerit	$\text{Ca}_4\text{B}_4(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$
Searlesit	$\text{NaBSi}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$
Kristal suyu içeren boratlar	
Kernit (razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Boraks (tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Probertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
İnyonit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Priseit (pandermit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Hidroborsit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Turmalin grubu mineraller	
Tritom	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}_5(\text{Si}, \text{B})_3(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{13})$
İdokr (Vezüvyanit)	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{Si}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$

Ticari önemi olan ve kristal suyu içeren boratlardan en önemlileri, kimyasal kompozisyonları ile bulunduğu yerler Çizelge 2.4'te verilmiştir. Görüntüleri ise Şekil 2.2, Şekil 2.3, Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 Önemli bor mineralleri ve bulunduğu yerler [6]

Mineral	Kimyasal Formülü	B ₂ O ₃ (%)	Bulunduğu ülkeler
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), ABD, Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	Türkiye (Kırka), ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Küçükler), ABD, Meksika
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Türkiye (Bigadiç, Kırka, Emet), Arjantin
Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	Almanya
Hidroborasit	CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Türkiye (Emet)
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .12H ₂ O	26.7	Kazakistan, Rusya
Sassolit	H ₃ BO ₃	56.3	İtalya
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	Türkiye (Kestelek, Emet), ABD
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	Kazakistan, Çin
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Türkiye (Sultançayırı, Bigadiç)

2.2.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks minerali ülkemizde Eskişehir-Kırka yataklarından bulunmaktadır. Tabiatta genellikle renksiz ve saydam olarak bulunur. B_2O_3 içeriği % 36.6 civarındadır [6].

Çizelge 2.5 Boraks mineralinin özellikleri [6]

Kimyasal bileşimi	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Sertlik	2–2.5 Mohs
Özgül ağırlık	1.715 gr/cm ³
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz, grimsi, yeşilimsi, mavimsi, şeffaf-yarı şeffaf
Çizgi rengi	Beyaz
Parlaklık	Camsı bazen toprağımsı
% B_2O_3 içeriği	%36.5
Ayırıcı özelliği	Kristal şekli, düşük özgül ağırlığı, suda çözünabilirliği



Şekil 2.2 Boraks mineralinin görüntüsü [3]

2.2.2 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kernit ülkemizde Kırka boraks yataklarında alt kısımlarında oluşmuştur. Renksiz, saydam, iğne biçiminde kristalleri grup halindedir [6].

Çizelge 2.6 Kernit mineralinin özellikleri [6]

Kimyasal Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
% B_2O_3 içeriği	% 51.02
Kristal Sistemi	Monoklinik
Sertlik	3 Mohs
Özgül Ağırlık	1.95 gr/cm ³
Renk ve Şeffaflık	Kristaller keskin çizgilidir. Bazen kama yüzlerin tekrarlarından dolayı yuvarlak görünümlüdür. Ayrıca tsel yapılar gösterirler.
Ayrıcı Özellikleri	Soğuk suda yavaşça çözünür. Sıcak suda ve asitlerde derhal çözünür.



Şekil 2.3 Kernit mineralinin görüntüsü [3]

2.2.3 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç borat yataklarında yaygın olarak ve Bigadiç yatağında ikinci cevher olarak bulunur. Emet yataklarında üç farklı düzeyde rastlanır. Burada kolemanit ve hidroborasit ile birlikte. Kırka’ da borat yatakları içinde boraks, kolemanit ve inyonit ile kil tabakaları içinde ise kurnakovit ve inderit ile birlikte bulunur. Dünyada ise Arjantin’ de bulunmaktadır [6].

Çizelge 2.7 Üleksit mineralinin özellikleri [6]

Kimyasal bileşimi	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Triklinik
Kristal biçimi	Genellikle iğnemsî kristalli; mercekli ya da nodüler, ışınal, pamuk yumağı şekilli.
Kristal bileşimi	% 42.97 B_2O_3 , % 7.65 Na_2O , % 13.83 CaO , % 35.55 H_2O
Sertlik	2.5 Mohs
Özgül ağırlığı	1.955 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Beyaz, renksiz, ipeksi, şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrırcı özellikleri	Pamuk yumağı şekli, düşük yoğunluğu ve soğuk suda çözünmeyip sıcak suda çözünmesi ayrırcı özelliğidir.



Şekil 2.4 Üleksit mineralinin görüntüsü [3]

2.2.4 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. Türkiye’de Emet, Bigadiç, Kestelek, Kırka, Sultançayırı borat yataklarında yaygın olarak oluşmuştur. Kırka hariç diğer yatakların esas cevheridir[6].

Çizelge 2.8 Kolemmanit mineralinin özellikleri [6]

Kimyasal bileşimi	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Kristal sistemi	Monoklinik
Kristal biçimi	Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli; masif, kompakt, taneseli.
Kristal bileşimi	%50.83 B_2O_3 , %27.26 CaO , %21.91 H_2O
Sertlik	4.5 Mohs
Özgül ağırlığı	2.42 gr/cm^3
Renk ve şeffaflık	Renksiz, beyaz ve şeffaf/yarı şeffaf
Parlaklık	Camsı
Ayrıcı özellikleri	Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha serttir. Üfleç alevinde çatırdar, kıvrılır, sinterleşir ve erir. Sıcak HCl ’de çözünür.



Şekil 2.5 Kolemmanit mineralinin görüntüsü[3]

2.3 Bor Bileşikleri

Türkiye’de ham ürün olarak pazarlanan ve rafine ürün üretiminde kullanılan konsantre bor cevherleri tinkal ve kolemanittir. Üleksit ise sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır. Konsantre bor cevheri, yıkama ve arındırma işlemleri sonrasında cevherden yapısındaki kil bileşiklerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilir.

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri, büyük miktarda kullanılıp yaygın olanlar ve kısıtlı miktarlarda üretilerek sınırlı alanlarda kullanılan bileşikler olarak 2’ye ayrılır.

Tinkalden boraks rafinasyon işemi ile, kolemanitten borik asit sülfürik asit ile reaksiyonu ile, tinkalin veya borakstan sodyum perborat, bu ikilinin hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda üretilir.

Ayrıca elementer bor, bor elyaf, bor karbür, bor halojenür, fluoborik asit, bor nitrür ve sodyum borhidrür gibi üretilmesi ileri teknoloji gerektiren ve sınırlı kullanım alanları olan bor kimyasalları da mevcuttur. (Kalafatoğlu ve Örs, 2003).

2.3.1 Ticari bor bileşikleri

Sanayide kullanılmak üzere üretilen ticari boratlar Çizelge 2.8’de verilmektedir Bu ürünler seramik, cam, emaye, deterjan endüstrisi, sabun gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Türkiye’de üretilen bor bileşikleri; boraks, tinkalkonit, sodyum perborat tetrahidrat, borik asit, sodyum perborat monohidrat ve susuz boraks olarak sıralanabilir. Günümüzde Bandırma Boraks Tesisi’ nde yılda 45.000 ton boraks üretimi gerçekleştirilmektedir.

Tinkalkonit üretimi, Bandırma Boraks Tesisi’ nde yılda 23.000 ton ve Kırka Bor Türevleri Tesisi’nde yılda 160.000 ton olarak devam etmektedir. Borik asit üretimi ise Bandırma’da kurulmuş olan Borik Asit Fabrikası’nda yılında 100.000 ton kapasite ile yapılmaktadır. Sodyum perborat tetrahidrat Bandırma Sodyum Perborat Tetrahidrat Tesislerinde yılda 20.000 ton kapasite ile, sodyum metaboratın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Sodyum Perborat Monohidrat tesisi üretimi ise yılda 4.500 ton kapasite ile üretime devam etmektedir. Susuz boraks üretimi ise yılda 60.000 ton kapasiteyle Kırka Bor Türevleri Tesisi’nde yapılmaktadır (DPT, 2001).

Çizelge 2.9 Ticari bor bileşikleri [4]

Ticari Bor Bileşiği	Kimyasal Formülü
Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Sodyum Perborat Monohidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Borik Asit	H_3BO_3
Susuz Boraks	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

2.3.2 Özellikli bor bileşikleri

Daha özel şartlarda ve daha ileri teknoloji kullanılarak üretimi gerçekleştirilen, ileri teknoloji alanlarında kullanılan bileşikler özellikli bor bileşikleri olarak tanımlanırlar. Bu bileşiklere; bor, bor karbür, bor nitrürler, bor elyafı ve bor hidrürler örnek olarak verilebilir. Özellikle sodyum borhidrür hidrojen depolama ortamı olarak kullanılmasıyla dikkat çeken özellikli bir bor bileşiğidir.

2.4 Ticari Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve ürünleri bir çok alanda ve çok çeşitli amaçlarda kullanılmaktadır. Kullanım alanları giderek artmaktadır.

Bor mineralleri ve ürünlerinin kullanılabildiği sanayi dalları ve kullanım alanları aşağıda verildiği gibi sıralanabilir;

- Cam sanayisinde; camın ısıyla genleşmesini önemli ölçüde indirgediği ve titreşim, yüksek ısı ve ısı şokuna karşı dayanıklılık sağladığı için cam üretiminde,
- Askeri ve zırhlı araçlarda malzemeye zarar vermeden sertlik ve dayanıklılık sağladığı için zırh plakların, seramik plakların yapımında, silah namlularında,
- Elektronik ve bilgisayar alanında; bahsettiğimiz dirençsizlik sağlaması ve ısı problemini ortadan kaldırması nedeniyle mikroçip, LCD ekran, CD-sürücü, akım levhaları, fiber optik

kablo, yarı iletken, dielektrik malzeme, kondansatör, batarya üretiminde,

- Enerji sektöründe; güneş enerjisi depolanması ve güneş pilleri koruyucusu olarak,
- Fotoğrafçılık ve görüş sistemleri alanında; yine sağlamlık artırıcı olması nedeniyle kamera, mercek ve dürbün imalatında,
- İlaç ve kozmetik alanında; mikrop öldürücü özelliğinden ötürü dezenfekte edici, diş macunu, lens solüsyonu, kolonya, parfüm, şampuan yapımında,
- İletişim alanında; iletkenlik ve koruyucu özelliğinden dolayı cep telefonları, modemler, televizyonları üretiminde,
- İnşaat sektöründe; mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı,
- Kağıt sanayiinde beyazlatıcı olarak,
- Kimya sektöründe; kimyasal indirgeme işleminde, elektrolit işlemler, flatasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boya, tekstil boyaları yapımında, yapıştırıcı, soğutucu kimyasal yapımında, korozyon önleyici, mürekkep, pasta ve cilaları, kibrit, kireç önleyici, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjan,
- Ahşap malzeme koruyucusu, boya ve vernik kurutucusu,
- Makine sanayiinde; manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeleri,
- Metalürji alanında; kaplama sanayiinde, elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye ve aşınmaya dayanıklı malzeme, kaynak elektrotları, metalürjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehim, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar,
- Nükleer sanayiinde; reaktör aksamaları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve atık depolayıcı,
- Otomobil sanayiinde; hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamalarda, yağlarda ve meal aksamalarda, ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla,
- Spor malzemelerde; kayak aksamalarında, tenis raketlerinde, oltalarda, darbe koruyucularda,
- Tarım sektöründe; biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübre, böcek öldürücülerde,

- Tıp alanında; osteoporoz tedavisinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, menopoz tedavisinde, BNTC terapi yöntemiyle beyin kanseri tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında,
- Uzay ve Havacılık sanayiinde; sürtünmeye-aşınmaya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, balonların yapımında kullanılmaktadır [16].

3. SODYUM BORHİDRÜR (NaBH_4)'ÜN GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

3.1 NaBH_4 'ün Genel Özellikleri

Sodyum borhidrür kuru havada 300°C 'de vakumda ise 400°C 'de kararlıdır.

Borhidrürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri molekül yapılarına bağlıdır. Lityum haricindeki alkali metal borhidrürlerin kristal yapıları yüzey merkezli kübiktir. Çözeltilerinde tetrahedral $(\text{BH}_4)^{-1}$ iyonu vardır.

Alkali çözeltilerin borhidrürleri kuru havada kararlıdır. Sodyum ve potasyum borhidrürler sulu çözeltilerinden kristallendirilebilir (Davis vd, 1949).

3.1.1 NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

NaBH_4 kirli beyaz renkte ve toz şeklinde bir maddedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki çizelgelerde listelenmiştir (Davis vd, 1949).

Çizelge 3.1 NaBH_4 'ün kimyasal özellikleri [5]

Özellik	NaBH_4
Kaynama noktası ($^\circ\text{C}$)	505
Bozunma sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	315
Yoğunluk (g/cm^3)	1.03
Refraktif indeks	1.547
Kristal Enerjisi (kJ/mol)	697.5
ΔH° (kJ/mol)	-183
S°_{298} (J/mol.K)	-126.3

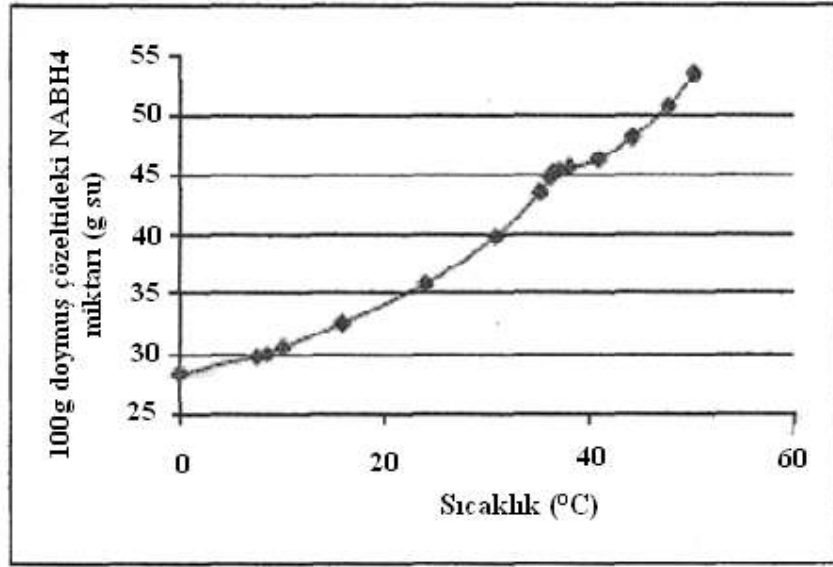
Çizelge 3.2 NaBH₄'ün fiziksel özellikleri (Davis vd., 1949)

Formülü	NaBH₄
Molekül ağırlığı	37.84 g/mol
Rengi	Beyaz
Teorik H içeriği	% 10.6 (ağırlıkça)
Kristal form	Yüzey merkezli kübik a=6.15 Å
Erime noktası	2-6 atm H ₂ basıncında 500 °C de Vakum altında 400 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda
Termal kararlılık	400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda tutuşmaz. Havadaki kıvılcımla alev alır ve yanar.
Yoğunluk	1.074 g/cm ³
Görünür yığın yoğunluğu	0.6 kg/l

3.1.2 NaBH₄ 'ün çözünürlüğü

3.1.2.1 NaBH₄ 'ün sudaki çözünürlüğü

NaBH₄'ün sudaki çözünürlüğü Jensen tarafından farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. NaBH₄ ve NaBH₄. 2H₂O'nun iki kristal formun denge sıcaklıkları Şekil 3.1'de gösterilmiştir. 36.4 °C'nin altındaki eğri NaBH₄.2H₂O'nun çözünürlüğünü, 36.4 °C'nin üstündeki eğri ise NaBH₄'ün çözünürlüğünü göstermektedir (Davis vd., 1949).



Şekil 3.1 NaBH₄'ün farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü (Jensen, 1954)

Çizelge 3.3 NaBH₄'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü [5]

Çözücü	Çözücünün Kaynama Sıcaklığı	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100g çözücü)
Su	100	0	25
		25	55
		60	88.5
Sıvı Amonyak	-33.3	-33.3	104
Metilamin	-6.3	-20	27.6
Etilamin	16.6	17	20.9
n-Bütülin	77.8	28	4.9
Piridin	15.3	25	3.1
Dimetilformam	153	20	18
Etilendiamin	118	75	22
Asetonitril	80.1	28	2
Etanol	78.5	20	4
Etilen glikol	125	25	16.7
Dietilen glikol	193	25	16.3
Etilen glikol	85	20	0.8
Dietilen glikol dimetil eter	162	25	5.5
		45	8
		75	10
Trimetilen glikol dimetil eter	216	25	8.7
		50	8.5
		100	6.7
Tetrahidrofura	65	20	0.1
Dimetil	189	25	5.8

3.1.2.2 NaBH₄ 'ün susuz çözücülerdeki çözünürlüğü

NaBH₄'ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü, çeşitli alkol, amin ve glikol eter için belirlenmiştir. Genelde, NaBH₄, hidroksil veya amin grup içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Sıcaklık artışıyla sodyum borhidrürün solventlerdeki çözünürlüğü artmaktadır (Davis vd., 1949).

Çizelge 3.4 NaBH₄'ün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü (Davis vd., 1949)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g/100 g çözücü)
Sıvı Amonyak	25	104
Metilamin	-22	27.60
Etilamin	17	20.90
n-propilamin	28	9.6
izo-propilamin	28	6
n-bütilamin	28	4,9
Cyclohexylamine	28	1.8
Morfolin	25	1.4
	75	2.5
Anilin	75	0.6
Piridin	25	3.1
	75	3.4
Monoetanolamin	25	7.7
Etilendiamin	75	22
Metanol	20	16.4
Etanol	20	4
izo-propanol	25	0.37
	60	0.88
tert-bütanol	25	0.11
	60	1.8

3.2 NaBH₄'ün Üretim Yöntemleri

İlk bor hidrürlerin üretimi 2.Dünya Savaşı sırasında, uranyumun uçucu bileşiğini üretmek amacıyla uranyum borhidrür [U(BH₄)] şeklinde gerçekleştirilmiştir (Schlesinger ve Brown, 1953). Bir çok NaBH₄ üretim prosesinin mevcut olduğu bilinmektedir. Bu durumda doğru prosesi seçmek için ekonomi ve ülke kaynakları göz önünde bulundurulmalıdır.

3.2.1 Schlesinger prosesi ile NaBH₄ üretimi

Schlesinger ve arkadaşları sodyum borhidrür ve metil veya etil boratların yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile otoklavda solventsiz sodyum borhidrür ve sodyum alkoksit üretmişlerdir (Schlesinger, 1944; Schlesinger, 1945; Schlesinger vd., 1953).



Borhidrürlerin, alkali boratlardan ve alkali metal hidrürlerden üretimi amacıyla bir çok çalışma yapılmıştır (Banus ve Gibbs, 1951; Schlesinger ve Brown, 1950).

Gerçekleştirilen denemelerde genellikle metil borat kullanılmıştır. Etil borat kullanımında ise yan ürün olarak meydana gelen sodyum etoksit, sodyum hidroksit ve etilen verecek şekilde parçalanıp verimi düşürür.

Bu yöntem sanayide de uygulanmaktadır. Bu yöntemde sıcak sodyum hidroksit alkil boratlar ile reaksiyona girer, sodyum borhidrür eldesi amacıyla oluşan ürün bozundurulur. Oluşan sodyum trimetoksihidroborat ve sodyum trietoksihidroborat yan ürünleridir ve bu yan ürünlerin çözünürlükleri sodyum borhidrüre yakın olması nedeniyle saflaştırma işlemi zordur (Henle, 1958; Schechter vd., 1954).

Schlesinger ve Brown, hidrojen kullanarak aşağıdaki reaksiyon sonucu sodyum borhidrür üretmiş fakat verimin düşük çıkmıştır bu nedenle hidrürlerden üretim daha avantajlıdır (Schlesinger, 1944).



3.2.2 Bayer AG. tarafından geliştirilen NaBH₄ üretimi

Gerçekleştirilen çalışmalarda, kalsiyum hidrür sodyum metaborat ile 60 atm'lik hidrojen basıncı altında 450-600°C'de reaksiyona sokularak sodyum borhidrür üretilmiş fakat hammaddelerin öğütülme, karıştırılma ve briketlenme aşamalarında karşılaşılan zorluklar bu yöntemle üretim yapılmasından vazgeçilmesine neden olmuştur.

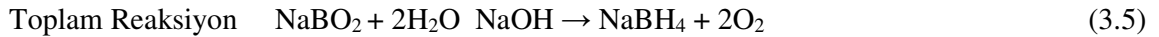
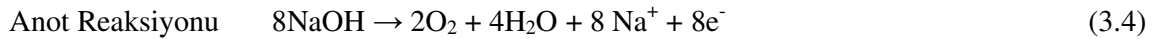
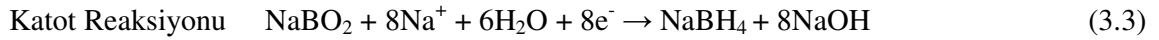
Bu gelişmenin ardından Bayer firması sodyum ve boraksın daha düşük hidrojen basıncı altında reaksiyonu denenmiş fakat verim düşük çıkmıştır. Bunun üzerine reaksiyon ortamına silisyum dioksit (kuartz) katılmış, böylelikle hem reaksiyon anında sıcaklık kontrolü kolaylaşmış hem de verim yükselmiştir.

İlk olarak boraks ve silisyum dioksit (kuartz) döner fırınlar içinde ergitilerek sodyum borosilikat camı üretilir. Üretilen cam kütle soğutulur. Sodyum borosilikat ve sodyum metali hidrojen atmosferi altında, 450-500°C’de bir reaktörde sodyum borhidrür oluştururlar. Oluşan sodyum borhidrür sıvı amonyak ile ekstrakte edilir. Bu yöntem. Bayer firması bu yöntemi geliştirmiş ve sürekli üretime de geçmiştir [5].

3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle NaBH₄ üretimi

Anot ve katot bölümleri katyon seçici membranla ayrılmış ve elektroliz hücresinde sulu sodyum borat çözeltilerinden, borat iyonunun katot bölümünde indirgenmesi ile sodyum borhidrür çözeltisi elde edilmektedir.

Sodyum borhidrür üretiminde bor oksijen bağları bor hidrojen bağına değiştirirken her mol sodyum borhidrür için dört mol sodyum metali harcanmaktadır. Sodyum borhidrür üretiminin sodyum metaline bağımlılığını ve sodyum borhidrür üretiminde ilk yatırımı azaltmak amacı ile sodyum metaboratın sulu çözeltilerinin elektrolizi ile sodyum borhidrür üretimi yöntemine gidilmiştir.

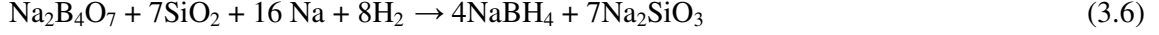


Kullanılan elektroliz hücresi katyon selektif bir membranla ikiye ayrılmıştır. Katotda oluşan negatif yüklü borhidrürün anot yüzeyinde bozunarak verimin düşmesi böylece önlenmiş olur ve ayrıca her bir mol sodyum borhidrür için sekiz mol de sodyum hidroksit üretilmiş olmaktadır. Anolit in alkali olması, oluşan sodyum borhidrürün hidroliz yolu ile bozunmasını azaltmaktadır. Sodyum borhidrür-kostik karışımı özellikle kağıt sanayi olmak üzere bazı sanayi kollarında olduğu gibi kullanılabilir (Cooper, 1973).

Anolit çözeltisinin boraks içeriği ve basıncı çalışma sıcaklığına göre değişiklik göstermektedir.

3.2.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na ve SiO_2 reaksiyonu ile NaBH_4 üretimi

Sodyum metali, kuartz, boraks ve hidrojen gazı ile birlikte basınç altında, 100°C üzerinde sodyum borhidrüre dönüşmeye başlar. Reaksiyon şu şekildedir (Palantöken, 2004).

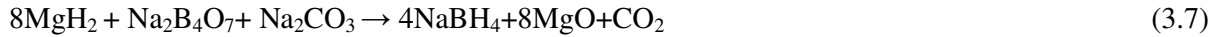


Üretim sırasında reaktörün hacmi büyük olursa tek kademede reaksiyonun kontrolü zordur. Çünkü sodyum hidrür ve sodyum borhidrür reaksiyonları kuvvetli ekzotermik reaksiyonlardır. Açığa çıkan reaksiyon ısısını büyük hacimli kaptan uzaklaştırmak zordur. Bu nedenle reaksiyona giren kütle aşırı ısınabilir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler sıcakta bozunarak verimin düşmesine neden olurlar. Eğer reaksiyon sıcaklığı $420\text{--}450^\circ\text{C}$ 'nin altında tutulursa, sodyum hidrür oluşumu için gerekli optimum koşul sağlanamaz ve reaksiyon yavaşlar. Sıcaklığın yüksek olması oluşan sodyum borhidrürü sert kütleler haline dönüştürür. Bu nedenle çalışma şartları çok hassastır (Canadian Chem. Proc., 1963).

3.2.5 NaBO_2 'den NaBH_4 üretimi

Sodyum borhidrür, sodyum metaboratın magnezyum hidrür veya magnezyum silikat ile reaksiyona girmesiyle sentez edilir. Bu reaksiyonlar $350\text{--}750^\circ\text{C}$ 'de, yüksek hidrojen basıncı altında ($0,1\text{--}7\text{ MPa}$) ve $2\text{--}4$ saatlik reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilir (Kojima ve Haga, 2002).

3.2.6 Mekanik –Kimyasal yöntemle NaBH_4 üretimi



MgH_2 ile $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ karışımının bilyalı değirmende oda sıcaklığında öğütülmesiyle sodyum borhidrür üretilir. NaBH_4 'ün verimini arttırmak için NaH yerine indirgeyici madde olarak MgH_2 kullanıldığında bileşenlerdeki Na yetersizliğini giderebilmek için Na_2CO_3 eklenmelidir (Li vd., 2002).

4. NaBH_4 ' ün ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK KULLANILMASI ve HİDROJEN ENERJİSİ

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Bu yönden hidrojen de bir enerji taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin 21. yüzyılın yakıtı olacağı söylenebilir [8].

Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2.35-7 \$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir.

Hidrojen renksiz, kokusuz bir gaz olmasının yanında, 2.016 moleküler ağırlığı ile en hafif elementtir. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür (standart sıcaklık ve basınçta 0.08376 kg/m^3 'tür). Hidrojen 20.3 K'in (atmosferik basınçta) altındaki sıcaklıklarda sıvı şeklindedir. Hidrojen birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir [4].

4.1 Hidrojen Üretimi

Hidrojen dünyada her yıl yaklaşık olarak 500 milyar m^3 civarında üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir.

Ülkemizde sadece sanayide kullanılmak üzere, suni gübre sanayisinde 25.000 m^3 , bitkisel yağ sanayisinde 16.000 m^3 , petrol arıtım rafinerilerinde 1.200 m^3 , petrokimya endüstrisinde 30.000 m^3 , hidrojene hayvansal yağ üretiminde $200\text{--}300 \text{ m}^3$ ve çeşitli yerlerde kullanılmak üzere hidrojen üretimi 6.000 m^3 hidrojen üretilmektedir. Enerji üretimi amacıyla ticari boyutlu hidrojen üretimi mevcut değildir. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Fosil yakıtların yanında güneş, rüzgâr, hidrolik enerji gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile suyun elektrolizi yolu ile üretimi ve biyokütleden üretimi gibi seçenekler mümkündür [11].

4.2 Hidrojenin Depolanması

Günümüzde büyük miktarlarda enerjiyi depolamak için hala uygun bir yöntem henüz bulunamamıştır.

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde de depolanabilmektedir.

Hidrojen uygun nitelikli çelik tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilir. Fakat gaz olarak depolama yüksek basınç gerektirdiği ayrıca yüksek basınç dolayısıyla tankların oldukça ağır olmaları problem yaratmaktadır.

Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğal gaza benzer şekilde yeraltında, tükenmiş petrol veya doğal gaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti biraz yüksek olan bir depolama şekli ise, maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 4.1’de verilmektedir (Becker, 2001).

Çizelge 4.1 Bazı bileşiklerin H₂ depolama kapasiteleri (Becker, 2001)

Malzeme	Hidrojen (atom.1022/cm ³)	Hidrojen miktarı (% ağırlıkça)
Gaz H ₂ (200 bar)	0.99	100
Sıvı H ₂ (-253°C)	4.2	100
Katı H ₂ (-259°C)	5.3	100
MgH ₂	6.5	7.6
Mg ₂ NiH ₄	5.9	3.6
FeTiH ₂	6.0	1.89
LaNi ₅ H ₆	5.5	1.37
NaBH ₄	6.8	10.60

Hidrojenin sıvı halde depolanabilmesi için yüksek basınç ve soğutma sistemine ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabilir. Bu yöntem orta veya küçük ölçekte depolama için en çok kullanılan yöntemdir. Ancak büyük miktarlar için oldukça pahalı bir yöntemdir. Çünkü sıvılaştırma amacıyla hidrojen enerjisinin bir kısmı (yaklaşık 1/4) kaybedilir.

Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktar hidrojenin yakıt olarak değeri 8 milyon kW/saat'e karşılık gelmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda hidrojen karbon nanotüplerde de depolandığı belirlenmiştir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron seviyesindedir.

Kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak da hidrojenin depolanabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürlerle yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler temel olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH₄, katı halde ağırlıkça %10.6 hidrojen içermektedir.

Aşağıdaki reaksiyona göre çözelti halinde sodyum borhidrür, hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir.



Sodyum borhidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve bu işlemin katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum borhidrürün hidrojen depolama amaçlı kullanımında oluşan metaboratın tekrar NaBH₄ dönüştürülmesi en önemli avantajlardan biridir [11].

5. MAGNEZYUM METALİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Magnezyum, periyodik cetvelin 2A grubunda gümüşümsü beyaz renkli bir metaldir. İki valens elektrona sahiptir. Konfigürasyon açılımı; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ şeklinde olan Mg'nin kristal yapısı yoğunluklu olarak hegzagonal, kafes sabitleri ise 20°C' da $a= 0,32$ nm, $b=0$, $c= 0,52$ nm dir. Elementin mevcut olan 3 izotopu ise ^{24}Mg (% 78,80), ^{25}Mg (% 10,33), ^{26}Mg (% 11,17) şeklindedir.



(a)



(b)

Şekil 5.1 (a) Ham Magnezyum [13], (b) Öğütülmüş Magnezyum [14]

Metalik magnezyum ilk olarak 1808 yılında Davy tarafından, civa katalizörlüğünde susuz magnezyum klorürün elektrolizi ile elde edilmiştir. 1828 yılında Bussy metalik potasyum buharı ile ergitilmiş magnezyum klorürü ekstrakte etmiştir. 1899 yılında Faraday, sıvı haldeki susuz magnezyum klorürü elektroliz yöntemiyle sıvı magnezyum ve klorür gazına ayırmıştır. Magnezyumun ilk endüstriyel üretimi, erimiş karnalit elektrolizi ile 1886 yılında Hemelingen tarafından gerçekleştirilmiştir.

1940 yılında L. M. Pidgeon, ilk endüstriyel metalotermik magnezyum ekstraksiyon fabrikasının Kanada'da kurulmasına öncülük etmiştir (Ball, 1955; Ball, 1956).

Mg metali hafif oluşu ile birlikte ağırlığının % 7'si kadar hidrojen depolayabilmektedir. Buna karşın, ancak yüksek sıcaklık ve basınçlarda hidrirlenebilmektedir. Buna ek olarak katalizör magnezyum partiküllerinin yüzey kinetiklerini arttırmaktadır (Oelerich vd, 2001).

Mg ve Mg alaşımlarının kütle yüzdesine göre hidrojen depolama kapasitesi diğer metal hidrirlere göre daha fazladır. Magnezyumun hidrojenasyon ve dehidrojenasyon kinetiğinin yavaş olmasına rağmen, diğer pratik uygulamalara göre hidrojenasyon işlemi oldukça

stabildir. Çeşitli katkılar ile alaşımlandığı taktirde, kinetiği arttırılabildiği gibi, hidrojen depolama kapasitesi de yükseltilebilir (Gerard, 1992).

Magnezyum, hidrojen atmosferi altında bırakıldığında gerçekleştiği bilinen ilk şey, hcp α fazı oluşturarak hidrojenin çatlaklar arasına girerek çözünmesidir (Stampfer vd., 1960). İleri hidrojenasyon proseslerinde oluşan tetragonal β MgH_2 fazıdır. Daha yüksek hidrojenasyon işlemleri uygulandığında ise β fazı yarı-kararlı ortorombik faza (γ) dönüşmektedir (Bastide vd., 1980).

5.1 Mg'nin Fiziksel Özellikleri

Eğilebilme, bükülebilme ve kolay şekil alabilme gibi özelliklere sahip olan Mg'nin fiziksel özellikleri Çizelge 5.1'de görüldüğü gibidir.

Çizelge 5.1 Mg'nin fiziksel özellikleri (Metals Handbook, 1985; Emley, 1966)

Erime noktası	650±2 °C
Kaynama noktası	1107±10 °C
Gizli füzyon ısısı	0,37 MJ/kg
Gizli buharlaşma ısısı	5,25 MJ/kg
Spesifik ısısı (20°C)	1030 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
Spesifik ısısı (600 °C)	1178 Jkg ⁻¹ K ⁻¹
Elektrik direnci (20°C) [	4,45 $\mu\Omega$ *cm
Termal iletkenliği (25°C) [	155Wm ⁻¹ K ⁻¹
Isıl genleşme katsayısı (20°C)	25,2*10 ⁻⁶ K ⁻¹
Isıl genleşme katsayısı (20-300°C)	27-28*10 ⁻⁶ K ⁻¹
Yoğunluk(Katı) (20°C)	1738 g/cm ³
Yoğunluk(Katı) (600°C)	1622 g/cm ³
Yoğunluk (sıvı) (650°C üzeri)	1,834-2,647*10 ⁻⁴ Tg/cm ³
Standart redoks potansiyeli	-2,372V

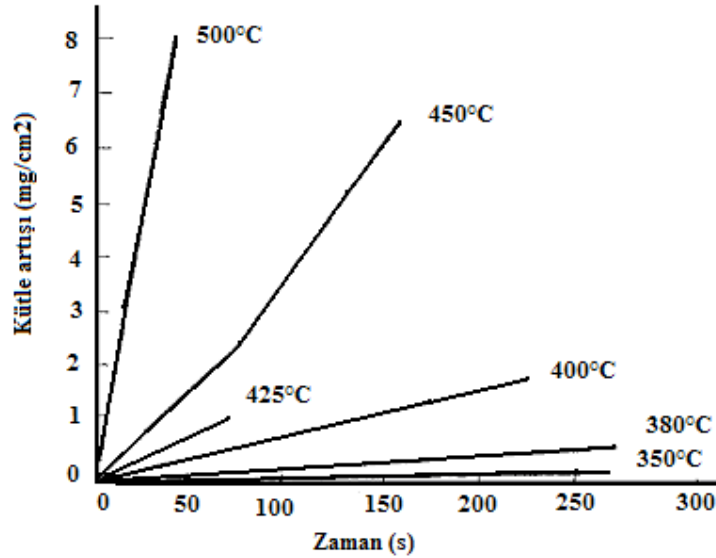
5.2 Mg'nin Mekanik Özellikleri

Dinamik elastiklik modülü 45 Gpa, statik elastiklik modülü 43 Gpa dır. Magnezyum sıvı haldeki yüksek şekil alma kapasitesine rağmen mevcut yapısal uygulamalarda kullanılmamaktadır. Ayrıca, döküm işlemi veya sıcak uygulamalarla çeşitli formlarda ve şekillerde kullanılabilir (Metals Handbook, 1985).

5.3 Mg'nin Kimyasal Özellikleri

Magnezyum havada şiddetli bir beyaz alev ile yanar. Mg'nin kuru havadaki tutuşma sıcaklığı 645°C'dir ancak havadaki nem içeriğinin artışı ile bu sıcaklık azalma göstermektedir (Emley, 1966).

Magnezyumun, nemli havada farklı sıcaklıklardaki oksidasyon oranları ve oksidasyon sebebiyle gerçekleşen kütle artışı Şekil 5.3'de görülmektedir. Mg'nin yanma reaksiyonu su içerisinde şiddetli gerçekleşmektedir. Yanma, magnezyum klorür, kuru kum veya kuru demir tozu ile söndürülebilir. $MgCl_2$ gazı ile reaksiyona girerek $MgCl_2$ 'yi oluşturur ve 500°C'de azotla reaksiyona girerek magnezyum nitriti (Mg_3N_2) oluşturur (Kirk-Othmer, 1949).



Şekil 5.3 Mg'nin, nemli havada farklı sıcaklıklardaki oksidasyon oranları (Emley, 1966)

Saf magnezyumun galvanik aktivitesinin düşük oluşu nedeniyle korozyona karşı yüksek direnç göstermektedir. Mg, birçok organik ve inorganik asit içerisinde kolaylıkla çözünebilir. Magnezyum nemli hava veya temiz suya maruz bırakıldığında suda çözünmeyen koruyucu bir tabaka olan $Mg(OH)_2$ oluşur. Ayrıca, alkali hidroksit çözeltilerine, hidroflorik asit, florin ve florin ürünlerine karşı koruyucu hidroksit veya florid film varlığına bağlı olarak direnç göstermektedir.

Kaplama yapılmasında veya boya için birincil hammadde üretilmesinde, Mg'nin, oksitlerle, kromatlarla, fosfatlarla ve sülfatlarla oluşturduğu koruyucu filmin stabilliğinden yararlanılmaktadır.

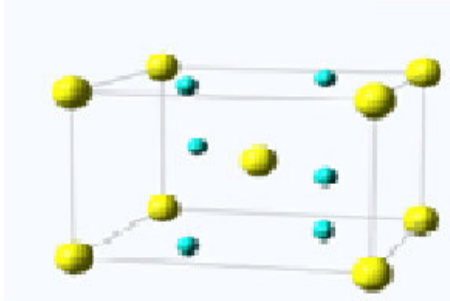
6. MAGNEZYUM HİDRÜR (MgH_2) GENEL ÖZELLİKLERİ ve ÜRETİM YÖNTEMLERİ

6.1 MgH_2 Genel Özellikleri

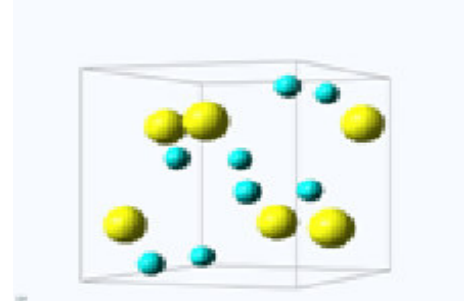
Katı kristal şeklindeki MgH_2 hidrit sınıfında yer alan molekül ağırlığı 26.321 olan beyaz renkli, katı kristal şeklinde ve yoğunluğu ise 1450 kg/m^3 tür.

Magnezyum (II) hidrür, magnezyum hidrür ve magnezyum hidrit gibi farklı şekillerde adlandırılabilir. Erime noktası 327°C olan magnezyum hidrür belirli bir kaynama noktasına sahip değildir, çünkü erime noktası aynı zamanda magnezyum hidrürün hidrojenini dışarıya verdiği dekompozisyon sıcaklığına denk gelmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde magnezyum hidrür, magnezyuma dönüşmektedir.

MgH_2 'nin α ve γ fazlı kristal yapıları Şekil 5.4 (a) ve 5.4 (b)'de görülmektedir. Bu fazların özellikleri Çizelge 5.2'de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 5.4 (a) α - MgH_2 'nin kristal yapısı, (b) γ - MgH_2 'nin kristal yapısı [12]

Çizelge 5.2 α -MgH₂ ve γ MgH₂ kristal yapı özellikleri [12]

Faz	a (nm)	b (nm)	c (nm)	x	y	z
α -MgH ₂	0.4501	0	0.3010	0	0	0
				0.3040	0.3040	0
γ -MgH ₂	0.4505	0.54197	0.49168	0	0.3313	0.25
				0.2727	0.1089	0.0794

Metal hidrürlerin basınçlı ortamda veya sıvı halde güvenli bir hidrojen depolama alternatifi oluşturmalarının yanında hacim yüzdelere göre yüksek hidrojen depolama özelliği de gösterirler. MgH₂ ağırlık yüzdesine göre çok yüksek bir hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve mobil uygulamalarda önceliğe sahiptir. Bununla birlikte, hafif metal hidrürlerin hidrojen depolama özellikleri çok azdır ve düşük absorpsiyon kinetikleri nedeniyle göz önünde bulundurulmazlar. Örneğin, MgH₂'nin gerekli sorpsiyon özelliklerini görebilmek için 300°C'ın üzerinde bir sıcaklığa çıkılması gerekmektedir (Belkbir, Gerard, 1981). Çünkü MgH₂, yüksek hidrojen depolama kapasitesinin yanında (ağırlıkça %7) büyük miktarda oluşum entalpisine ($\Delta H = -75 \text{ kJmol}^{-1}$) sahiptir (Chen vd., 1985; Tessier, Bououdina, 1998).

MgH₂ üzerinden gerçekleşen birçok uygulama, absorpsiyon ve desorpsiyon kapasitesinin artırılması üzerinedir. Son zamanlarda, hidrür teknolojisinde, yüksek enerjili bilyalı reaktör ile nanokristal hidrürlerin üretilmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Zaluski vd., 1996).

6.2 MgH₂ Üretim Yöntemleri

6.2.1 1MPa basınç yöntemi

Bu yöntemde %99.95 saflığındaki ve 75 μm tanecik boyutlu Mg partikülleri 1MPa hidrojen atmosferi altında 2 saat boyunca gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Mg partikülleri, 1 MPa hidrojen basıncında 350°C sıcaklıkta paslanmaz çelikten bir reaktörde 24 saat boyunca hidrojenasyon yapılmıştır.

Bu reaksiyon koşullarında MgH_2 üretim verimi yaklaşık % 60 olarak belirlenmiştir (Morigazaki, 2003; Suda, 2002).

6.2.2 7MPa basınç yöntemi

Bu yöntemde, akış hızı 300 saat^{-1} olarak belirlenen H_2 gazı sisteme sürekli olarak beslenmiştir. Mg partiküllerine 7MPa basınç altında 4 saat boyunca hidrojenasyon yapılmış, üretim sonrasında verimin %85.7 olduğu saptanmıştır (Alibeyli vd., 2005).

6.2.3 Bilyalı reaktör yöntemi

MgH_2 üretimi, % 90 saflıkta Mg'nin 7mm çaplı 20 adet krom bilyeli, krom-çelik reaktörde 12 saat boyunca 1Mpa basınç altında 300°C 'ye ısıtılmıştır. Reaktörün dönüş hızı 400 rpm olarak belirlenmiş, üretim sonrasında verimin düşük olduğu belirlenmiştir (Hanada vd., 2003).

6.2.4 Tetra hidrofuran çözeltisinde bekletilme yöntemi

Gerçekleştirilen çalışmalarda Mg'ye hidrojeni absorbe ettirmek için yüksek basınçlara (20 atm) ve yüksek sıcaklıklara (500°C) gereksinim duyulmaktadır. Bu yüksek gereksinimleri azaltabilmek için bu çalışmada, magnezyumun tetra hidrofuran çözeltisi yardımıyla aktivitesi artırılmaya çalışılmıştır. Kullanılan Mg %99.7 saflığına sahiptir ve tanecik boyutu ise 80-100 mesh aralıktadır. Magnezyum tetrahidrofuran (THF) çözeltisi içerisinde 2 hafta boyunca bekletilmiştir. Daha sonra Mg filtre edilmiş, paslanmaz çelik bir reaktörde vakum altında 100°C sıcaklığında 1 saat boyunca kalmış olması muhtemel olan THF çözeltisinden arındırılmıştır. Asıl hidrojenasyon işlemi magnezyumun 3.5 MPa basıncında 48 saat süresince 400°C sıcaklığa maruz bırakılmasıyla gerçekleştirilmiştir (Bogdanoviç, 1988).

6.2.5 Titanyum katalizörü yöntemi

Gerçekleştirilen bir başka uygulamada ise, titanyum katalizörü kullanılmıştır. Magnezyuma ilk olarak $60-73^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 bar hidrojen atmosferi altında titanyum eklenmiştir. Daha sonra nikel ile THF çözeltisi varlığında dopandlanmıştır. İşlem, magnezyumun 100°C ısı altında THF çözeltisinde 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Bu aşamayı filtrasyon ve THF ile yıkama aşamaları izlemiştir (Bogdanoviç, 1988).

6.2.6 Krom katalizörü yöntemi

Bu yöntemde 50 mesh boyutunda saf magnezyum, krom katalizörlüğünde THF çözeltisi içerisinde 60°C sıcaklıkta 20 bar hidrojen basıncı altında hidrojenasyon işlemine tabi tutulmuştur (Bogdanoviç, 1988).

6.2.7 Etilen bromid ve krom katalizörü yöntemi

Bu uygulamada magnezyum tozu ilk olarak THF çözeltisi ile karıştırılmış, ardından karışıma etilen bromid eklenerek yarım saat daha karıştırma gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonrasında süspansiyon üzerine antrasin eklenmiş ve 3 saat karıştırılmıştır. Ardından CrCl_3 katalizörünün eklenip süspansiyonun 25-30 dakika daha karıştırılmasından sonra asıl hidrojenasyon işlemine geçilmiştir. İşlem, 2 litre hazneye sahip paslanmaz çelik bir otoklav içerisinde gerçekleşmiş ve 52°C sıcaklıkta, 135 bar hidrojen basıncında 20 saat devam etmiştir (Bogdanoviç, 1988).

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneyde Kullanılan Cihazlar, Kimyasal Malzemeler ve Hammaddeler

7.1.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan enstrümantal analiz cihazları

7.1.1.1 XRD difraktometre cihazı (XRD)

Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen ürünlerin ve kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu Philips Panalytical X'Pert Pro XRD XRD difraktometre cihazında yapılmıştır. Analizler oda sıcaklığında yapılmıştır. $\text{CuK}\alpha$ tüpü ile üretilen XRD 5° - 90° arasında değişen 2θ açılarında numune üzerine düşürülerek kristal düzlemler arasındaki “d” mesafeleri kaydedilmiş ve sonuçlar cihaza bağlı bilgisayardan alınmıştır.

7.1.1.2 Fourier transform infrared spektrofotometre cihazı (FT-IR)

Elde edilen ürünlerin fonksiyonel grup özellikleri, Perkin Elmer Spectrum One marka FT-IR spektrofotometresinde incelenmiştir. Numunelerin FT-IR spektrumu ölçümü gereken miktarda potasyum bromür ile karıştırılarak tablet haline getirilerek yapılmıştır.

7.1.1.3 Diferansiyel termal analiz/termogravimetri termal analiz cihazı (DTA/TG)

Deneysel çalışmalarda kalsinasyon sıcaklıklarının tespit edilmesi amacıyla, Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG termogravimetri cihazı kullanılmıştır.

7.1.1.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin ve referans NaBH_4 ' ün mikro yapıları JEOL marka elektron mikroskobunda incelenmiştir.

7.1.2 Deneysel sistem

7.1.2.1 Reaktör

MgH_2 ve NaBH_4 üretimi tasarımı Prof. Dr. Sabriye Pişkin' e ait olan, yüksek basınç ve sıcaklık reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktörde, 500°C sıcaklık ve 55 bar basınçta deneysel çalışmalar yapılabilmektedir. Reaktör, dıştan ceketli olup, 0–100 rpm aralığında karıştırma hızına sahiptir. Basınç, sıcaklık ve karıştırma hızı ayarlamaları tamamen otomatik olan kontrol panelinden yapılmaktadır (Şekil 6.1 (a), Şekil 6.1 (b)).



(a)



(b)

Şekil 6.1 Yüksek basınçlı reaktör sistemi (a) Reaktör, (b) Kontrol paneli

7.1.2.2 Döner buharlaştırıcı

Deney sonucunda elde edilen ürün, filtrasyon ve ekstraksiyon işlemlerinin ardından düşük sıcaklıkta, vakum altında çözeltiyi kolaylıkla uzaklaştırmayı sağlayan döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Buharlaştırma işlemi sırasında ika marka RV 06 ML tip döner buharlaştırıcı kullanılmıştır (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Döner buharlaştırıcı

7.1.2.3 Etüv

Deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen tüm nem giderme işlemlerinde 300°C’de çalışabilen, Binder marka etüv kullanılmıştır.

7.1.2.4 Agat öğütücü

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin istenen boyutlarda öğütülmesi için Alman Retsch marka RM 100 tipli agat öğütücü kullanılmıştır.

7.1.2.5 Hidrojen tüpü

Deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen tüm üretimlerde gerekli olan saf hidrojen gazı, Habaş marka hidrojen tüpünden sağlanmıştır.

7.1.3 Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler ve kimyasal malzemeler

7.1.3.1 Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Deneysel çalışmalarda, Bandırma Eti Bor Tesislerinden temin edilen boraks ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Ticari boraks deneysel çalışmalarımızda kullanılmak üzere susuz boraks, boraks dekahidratın kül fırınında 500°C sıcaklıkta dehidrasyona uğratılması ile elde edilmiştir. Boraksın özellikleri Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ’nun özellikleri [4]

Formülü	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Bileşimi	%
B_2O_3	16.25
Na_2O	36.52
H_2O	47.23
Molekül Ağırlığı, g/gmol	381.83
Özgül Ağırlığı, g/cm³	1.730
Erime Noktası, °C	741

7.1.3.2 Magnezyum (Mg)

Deneylerde, % 99 saflıktaki ve 50-150 mesh aralığında tanecik boyutuna sahip olan, fluka marka magnezyum kullanılmıştır.

7.1.3.3 Sodyum karbonat (Na_2CO_3)

Deneylerde hammadde olarak kullanılan sodyum karbonat, Ankara (BeyPazarı) Eti Soda işletmesinden temin edilmiştir. Sodyum karbonat, NaBH_4 üretim reaksiyonu için hazırlanan karışıma Na oranını dengelemek amacıyla stokiyometrik oranlarda sisteme eklenmiştir.

Çizelge 6.2 Na_2CO_3 'ün kimyasal analiz sonuçları

Na_2CO_3	% 99.7
NaCl	% 0.12
SO_4^{-2}	280 ppm
Fe^{3+}	0.25 ppm
SiO_2	0. ppm
Mg	2.3 ppm CaCO_3
Ca	0.07 ppm CaCO_3
Çözünmeyen Partiküller	% 0.01
Toplam Organik Karbon	3.2 ppm
Isı Kaybı	% 0.04
Yığın Yoğunluk	1.035 g/cm ³
Partikül Boyut Dağılımı	+1000 μm : %0
	+600 μm : %0.7
	425 μm : %51.2
	150 μm : %96.9
	-75 μm : %0.3

7.2 Deneysel Yöntem

7.2.1 Referans NaBH₄'ün karakterizasyonu

Referans olarak kullanılan % 96 saflıktaki ticari NaBH₄'ün 0–90° aralığında değişen difraksiyon açılarındaki XRD diyagramı ve pik listesi sırasıyla Şekil 7.16 ve Çizelge 7.7'de verilmektedir.

Ticari NaBH₄'ün fonksiyonel grup özellikleri 4000 - 450 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT-IR spektrumuyla incelenmiştir. Toz numune potasyum bromür (KBr) ile 1/100 oranında karıştırılmış ve tablet haline getirilerek analiz için hazırlanmıştır. Referans NaBH₄'ün FT-IR spektrumu Şekil 7.2'de verilmektedir.

Referans NaBH₄'ün mikroyapısal özellikleri ise taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Numune yapışkan bant yardımıyla cihazın örnek kabına sabitlenerek SEM analizi için hazır hale getirilmiştir. Ticari NaBH₄'ün SEM görüntüleri Şekil 7.3'te verilmektedir.

7.2.2 Magnezyum Hidrür (MgH₂) Üretimi

NaBH₄ üretim prosesindeki ilk adım magnezyum hidrür üretimidir. Yüksek verimde MgH₂ üretebilmek için 4 farklı çalışma gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametreler Çizelge 6.3'te verilmektedir.

Üretim aşağıdaki denklem temel alınarak gerçekleştirilmiştir.



Çizelge 6.3 MgH₂ üretim yöntemlerinin deneysel parametreleri

Yöntemin Adı	1. Yöntem	2. Yöntem	3. Yöntem	4. Yöntem	5. Yöntem
Partikül Boyutu (mesh)	50-150	50-150	50-150	50-150	50-150
Reaksiyon Basıncı (bar)	10	10	15	15	26
Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	350	350	450	450	100
Reaksiyon Süresi (h)	8	24	24	24	24

7.2.2.1 1. Yöntem: 350°C’ de gerçekleştirilen 8 saat süreli yöntem

Bu çalışmada, tanecik boyutu 50-150 mesh aralığındaki Mg partikülleri, reaktöre yüklendikten sonra oda sıcaklığında 10 bar hidrojen gazı sisteme beslenmiştir. Reaktör 350°C’de 8 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi incelendiğinde 40 dakika sonunda iç basıncın 23 bar’a ulaştığı görülmüştür (Şekil 7.12). Üretim sonrasında MgH_2 oluşumunu belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş ve üretimin gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 7.13).

Üretim veriminin düşük olması nedeniyle bir sonraki aşamada, sıcaklık ve basınç sabit tutularak reaksiyon süresi arttırılmıştır.

7.2.2.2 2. Yöntem: 350°C’ de gerçekleştirilen 24 saat süreli yöntem

MgH_2 üretiminin gerçekleştirilmesinden sonraki adım, üretim veriminin arttırılması için optimum reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi çalışmalarıdır. Bu yöntemde, tanecik boyutu 50-150 mesh aralığında olan Mg reaktöre yüklenmiş, 10 bar H_2 gazı oda sıcaklığında sisteme beslenmiştir. Reaktör 350°C’de 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyonun sıcaklık-basınç değişimi incelendiğinde 50 dakika sonra iç basıncın 23 bar’a ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 7.14). Reaksiyon bitiminde MgH_2 üretiminin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmış ve üretimin gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 7.15).

Üretim veriminin arttırılması amacıyla bir sonraki deneysel çalışmada sistem sıcaklığı ve basıncı arttırılarak reaksiyon süresi sabit tutulmuştur.

7.2.2.3 3. Yöntem: 450°C ve 15 bar’ da gerçekleştirilen yöntem

Bu çalışmada reaktöre yüklenen 50-150 mesh tanecik boyutundaki Mg partikülleri reaktöre yüklendikten sonra, sisteme 15 bar H_2 gazı beslenmiştir. Reaksiyon 450°C’de 24 saat devam etmiştir. Reaksiyonun sıcaklık-basınç diagramı incelendiğinde 60 dakika sonra sistemin iç basıncı 34 bar’a yükselmiş olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.16). Reaksiyon sonrasında MgH_2 üretiminin belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmış ve üretimin gerçekleştiği saptanmıştır (Şekil 7.17).

7.2.2.4 4. Yöntem: THF’ li yöntem

Verim arttırmaya yönelik yapılan bu çalışmada, 50-150 mesh tanecik boyutundaki Mg partikülleri, hidrojenasyon aktivitenin arttırılması amacıyla 2 hafta süreyle THF çözeltisinde bekletilmiştir. Mg partiküllerinin reaktöre yüklenmesinin ardından sisteme 15 bar H_2 gazı

beslenmiştir. Reaktör 450°C'ye 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyonun basınç-sıcaklık diyagramı incelendiğinde reaksiyon başlangıcından 60 dakika sonra iç basınç 34 bar'a arttığı görülmektedir (Şekil 7.18). Reaksiyon sonrasında MgH₂ oluşumunun belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş, ürüne ait XRD diyagramı Şekil 7.19'da verilmiştir.

7.2.2.5 5. Yöntem: CrCl₃ katalizörlü yöntem

Gerçekleştirilen bu çalışmada, 50-150 mesh tanecik boyutundaki Mg partikülleri üzerine THF ilave edilmesinin ardından, sırası ile antrasen ve krom klorür (CrCl₃) katalizörü eklenmiştir. Karışım reaktöre yüklendikten sonra, 26 bar H₂ gazı sisteme beslenmiş ve 100°C'ye ısıtılarak 24 saat boyunca reaksiyona devam edilmiştir. Reaksiyon başlangıcından 40 dakika sonra sistemin basıncının 34 bar'a yükseldiği görülmektedir (Şekil 7.20). Reaksiyon bitiminde MgH₂ üretiminin belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş, ürüne ait XRD diyagramı Şekil 7.21'de verilmiştir.

7.2.3 Susuz boraks (Na₂B₄O₇) eldesi

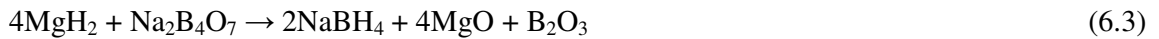
Deneyisel Çalışmalarda susuz boraks bor kaynağı olarak kullanılmıştır. Ticari boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O)'ın kül fırınında 500°C'de 3 saat boyunca ısıtılma tabi tutulması ile susuz boraks (Na₂B₄O₇) eldesi gerçekleşmiştir. Boraks dekahidratın DTA-TG eğrisi Şekil 7.5'te verilmektedir.

7.2.4 Sodyum borhidrür (NaBH₄) üretimi

Sodyum borhidrür üretiminde Çizelge 6.2'de verilen oranlar göz önünde bulundurularak bir karışım hazırlanır ve reaktöre yerleştirilir. Üretim aşağıdaki reaksiyon temel alınarak gerçekleştirilmiştir.



Reaksiyona eklenen Na₂CO₃, Na'yı dengelemek ve B₂O₃'ün atık olarak oluşumunun önüne geçmek amacıyla sisteme eklenmiştir. Na₂CO₃'ün sisteme eklenmemesi durumunda gerçekleşecek olan reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Reaktöre oda sıcaklığında 10 bar H₂ gazı beslenerek 450°C'ye ısıtılmıştır. Reaksiyonun sıcaklık-basınç grafiği incelendiğinde başlangıçtan yaklaşık 80 dakika sonra sistemin basıncının 23 bar'a ve sıcaklığının 450°C'ye arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.23). Reaksiyon bu

koşullar altında 24 saat boyunca devam ettirilmiş ve elde edilen ürününün NaBH_4 içerdiği XRD analizi gerçekleştirilerek kanıtlanmıştır (Çizelge 7.10).

NaBH_4 'ün saf olarak elde edilebilmesi amacıyla, reaktörden çıkan ürün uygun bir çözücü ilavesi ile ekstaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon ve vakum altında döner buharlaştırıcıda evaporasyon işlemleri ardından NaBH_4 saf halde elde edilmiştir. Ürünün XRD analiz sonuçları ve FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 7.24 ve Şekil 7.25'te verilmiştir.

Çizelge 6.2 MgH_2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve Na_2CO_3 karışımının stokiyometrik oranı

MgH_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2CO_3
1.985	1.898	1

8. DENEYSEL SONUÇLAR

8.1 Referans NaBH_4 'ün Karakterizasyonu

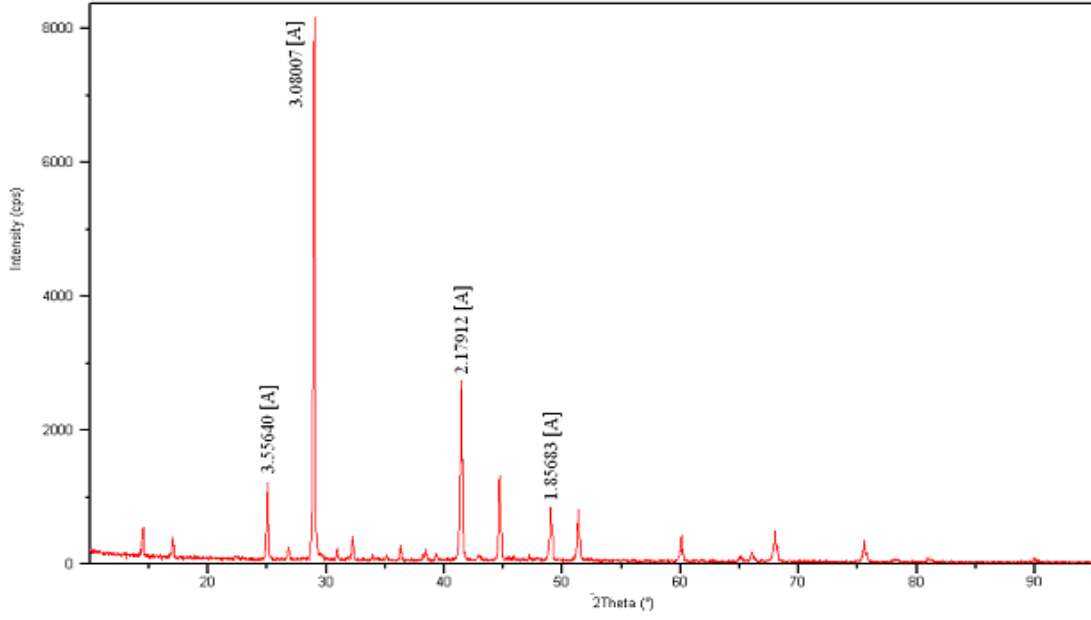
Ticari NaBH_4 'ün fonksiyonel grup, kristal ve mikroyapısal özellikleri, FT-IR, XRD ve SEM enstrümental analiz cihazlarında incelenmiştir.

8.1.1 Referans NaBH_4 'ün XRD analizi

Referans NaBH_4 'ün $0-90^\circ$ arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilen XRD analizi Çizelge 7.1'de verilmiştir. NaBH_4 'ün karakteristik piklerinin 29° ve 41° de gerçekleştiği belirlenmiştir. 00-009-0386 referans kod numaralı NaBH_4 'ün XRD analiz sonuçları karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla Ek-2'de verilmektedir.

Çizelge 7.1 Referans NaBH_4 'ün XRD analiz sonuçları

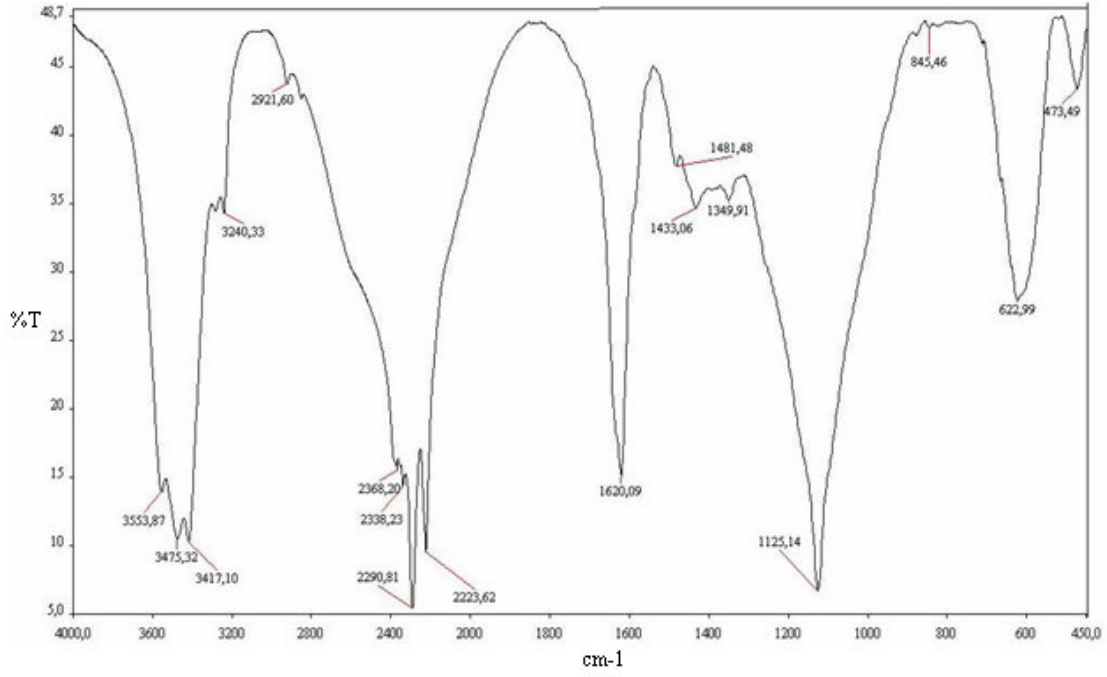
No	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	3.55640	25.0393	13.22
2	3.08007	28.9903	100.0
3	2.17912	41.4379	23.26
4	1.85683	49.0193	9.26
5	1.77841	51.3340	7.63
6	1.53914	60.0625	4.83
7	1.41287	66.0770	1.34
8	1.37753	67.9994	5.61
9	1.25752	75.5486	3.85
10	1.18605	81.0029	0.55
11	1.08860	90.0807	0.31



Şekil 7.1 Referans NaBH_4 'ün XRD diyagramı

8.1.2 Referans NaBH_4 'ün FT-IR analizi

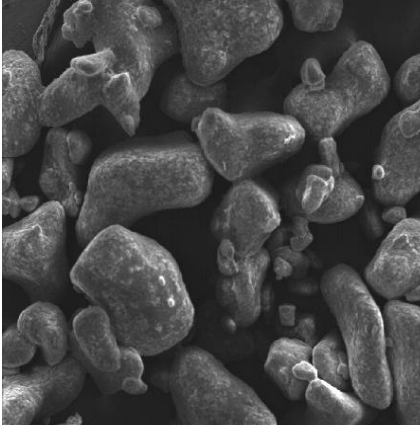
Referans NaBH_4 'ün $4000\text{--}450\text{cm}^{-1}$ arasındaki FT-IR spektrumu Şekil 7.2'de verilmektedir. O-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri $3750\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında, B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri ise $2590\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir (Kantürk, 2006). O-H bağ titreşimleri NaBH_4 'ün havadan nem absorplaması nedeniyle gerçekleşmiştir.



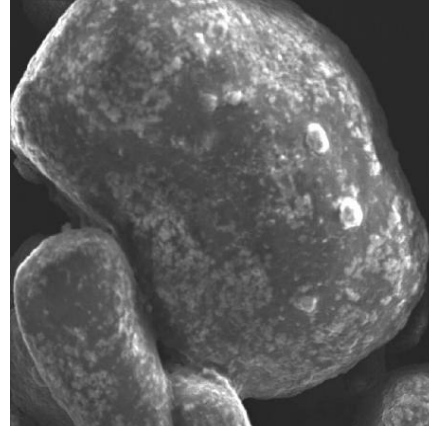
Şekil 7.2 Referans NaBH₄' ün FT-IR spektrumu

8.1.3 Referans NaBH₄'ün SEM görüntüleri

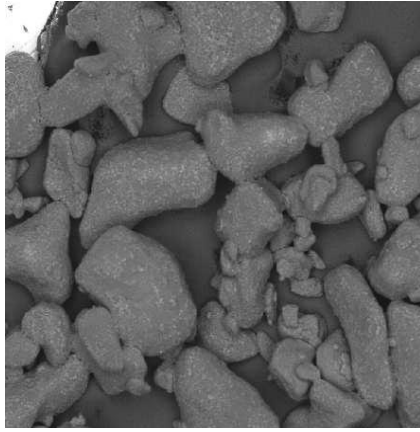
Referans NaBH₄ kristallerinin mikroyapısı taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. NaBH₄'ün homojen bir dağılım gösterdiği ve tanecik boyutlarının birbirine yakın olduğu görülmüştür. Görüntülerdeki beyaz kısımlar NaBH₄ kristallerine aittir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.3 Referans NaBH_4 'ün SEM görüntüleri (a) X100, (b) X350, (c) X100 (kompozisyon)

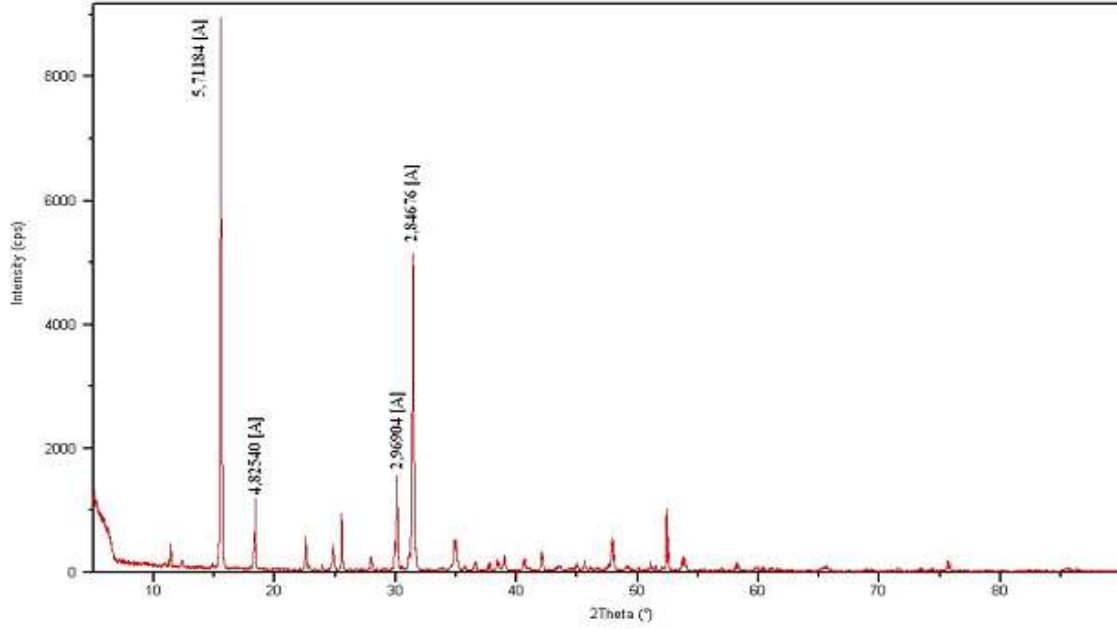
8.2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın Karakterizasyonu

8.2.1 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın XRD diyagramı

Hammadde olarak kullanılan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun XRD diyagramında, $0-90^\circ$ aralığında değişen difraksiyon açılarında kaydedilen XRD diyagramı Şekil 7.4'te verilmektedir. Boraksın karakteristik pikinin 15.5° ve 31° lik difraksiyon açısında oluştuğu belirlenmiştir. Boraksın XRD analiz sonuçları Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.2 Na₂B₄O₇'ın XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	7.75867	11.4052	3.86	21	2.22102	40.5862	1.73
2	7.17518	12.3361	0.83	22	2.14868	42.0160	3.20
3	5.71184	15.5140	100.00	23	2.14356	42.1211	3.57
4	4.82540	18.3867	11.42	24	2.07749	43.5279	0.75
5	3.93920	22.5723	4.38	25	2.01541	44.9406	1.49
6	3.71806	23.9341	0.83	26	1.98872	45.5774	1.25
7	3.58689	24.8231	4.78	27	1.94378	46.6929	0.52
8	3.48933	25.5286	10.52	28	1.89973	47.8421	5.27
9	3.33795	26.7074	0.32	29	1.85232	49.1465	0.69
10	3.18870	27.9823	2.15	30	1.78738	51.0575	1.67
11	2.96904	30.0996	17.36	31	1.74462	52.4029	11.28
12	2.84676	31.3985	59.98	32	1.70540	53.7033	2.67
13	2.64150	33.9092	0.41	33	1.70085	53.8586	2.48
14	2.57179	34.8574	4.35	34	1.66012	55.2914	0.22
15	2.56108	35.0079	5.15	35	1.61750	56.8788	0.21
16	2.51009	35.7428	0.73	36	1.58323	58.2264	1.62
17	2.45491	36.5742	1.21	37	1.54506	59.8091	0.55
18	2.38008	37.7669	0.75	38	1.51674	61.0433	0.43
19	2.34125	38.4176	1.51	39	1.42429	65.4803	0.57
20	2.30760	39.0004	1.78				



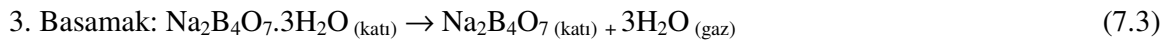
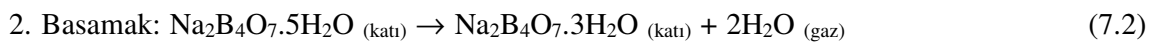
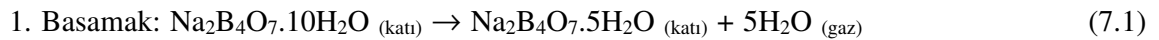
Şekil 7.4 Na₂B₄O₇'ın XRD analizi

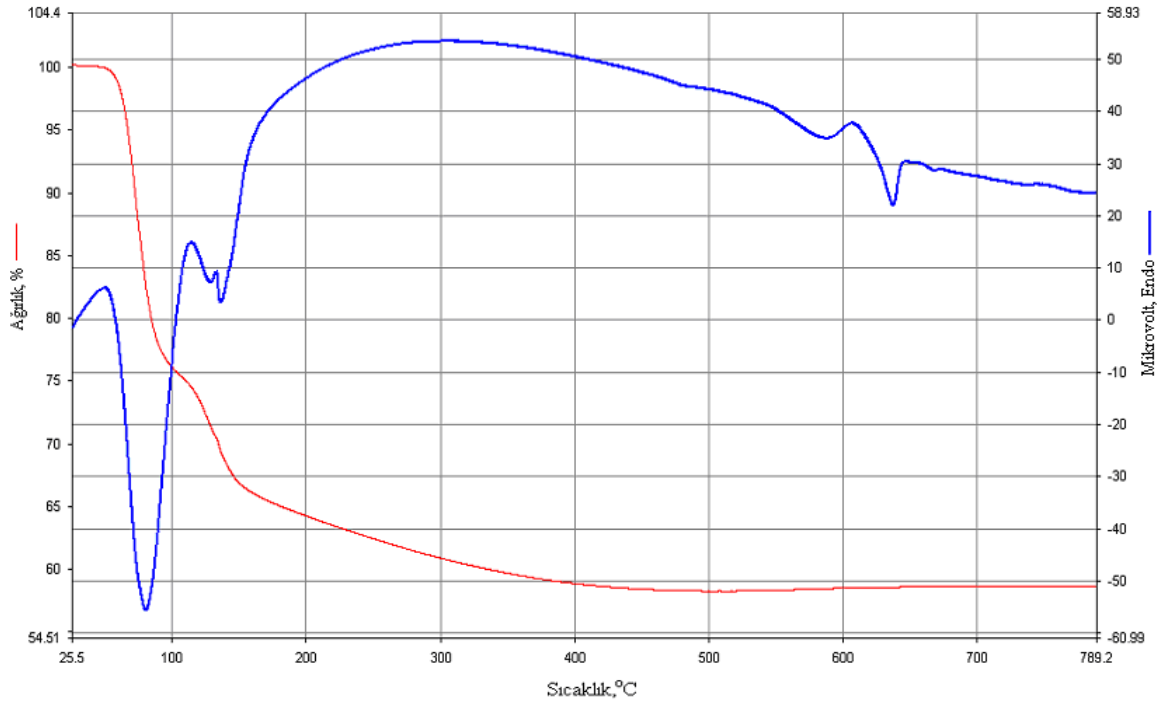
8.2.2 Na₂B₄O₇'ın DTA-TG analiz grafiği

Boraksın kalsinasyon sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla, azot atmosferi ve 10 ml/dk ısıtma hızıyla 30–800°C sıcaklık aralığında DTA-TG analizi yapılmıştır.

Boraks dekahidratın DTA-TG analiz sonuçlarına göre, ısısal bozunumunun beş endotermik aşamada olduğu belirlenmiştir. İlk üç basamakta boraksın kalsinasyonu gerçekleşirken son iki aşamada ise susuz boraksın eridiği belirlenmiştir. Boraks 25–800°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında sırasıyla, 48.62–107.3°C aralığında 81.41°C'lik maksimum pik noktasıyla, 107.3–133.97°C aralığında 129.19°C'lik maksimum pik noktasıyla ve 133.97–478.06°C aralığında 135.93°C'lik maksimum pik noktasıyla üç adet endotermik pikin olduğu görülmektedir.

TG eğrisi ve literatür araştırmaları göz önünde bulundurularak Na₂B₄O₇·10H₂O'ın kalsinasyonu aşağıdaki eşitliklerle tanımlanabilir (Pişkin, 1983).





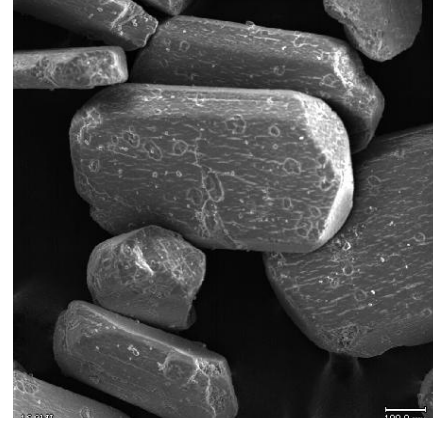
Şekil 7.5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın DTA-TG eğrisi

8.2.3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun SEM görüntüleri

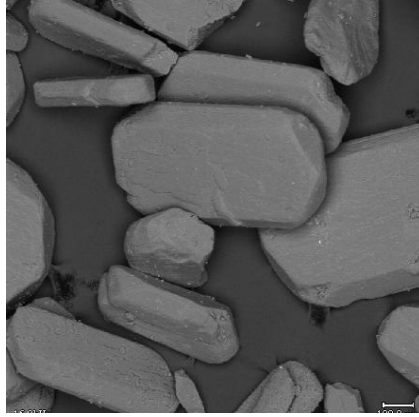
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun mikroyapısı tarama elektron mikroskopunda incelenmiştir. Şekil 7.6'deki SEM görüntüleri 50 ve 100 büyütme oranlarıyla verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun kısa ve prizmatik kristalleri dikkat çekmektedir.



(a)



(b)



(c)

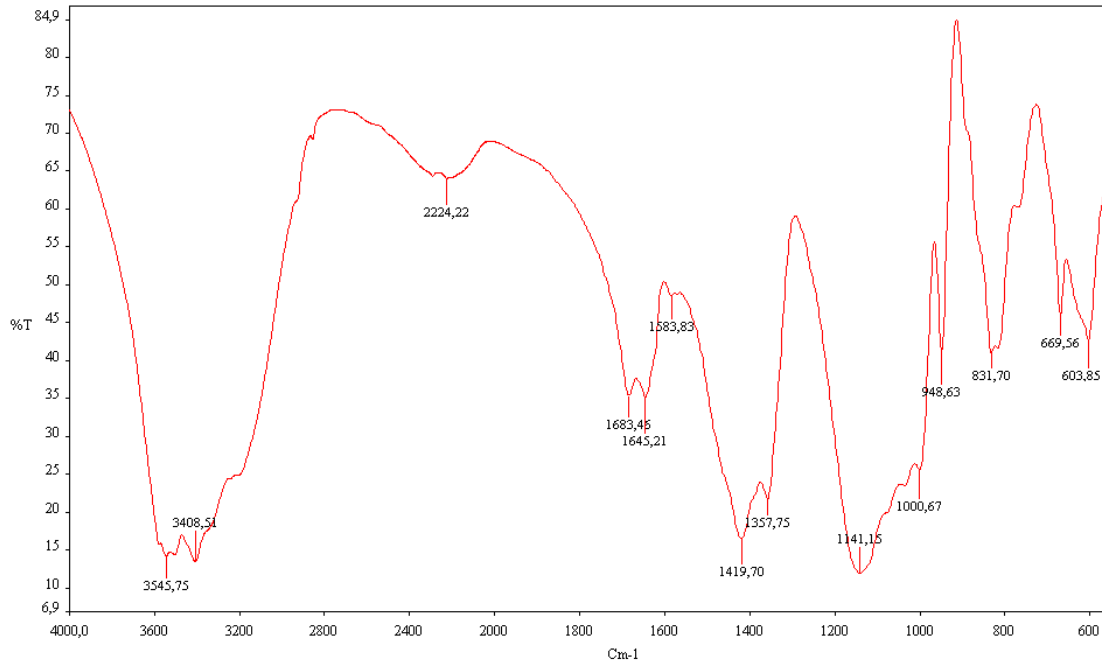
Şekil 7.6 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın SEM görüntüleri (a) X35, (b) X100, (c) X100 (kompozisyon)

8.2.4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın FT-IR spektrumu

Boraksın $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki fonksiyonel grup özellikleri FT-IR yöntemiyle incelenmiştir. FT-IR spektrumu bant bölgeleri sırasıyla Şekil 7.7'de ve Çizelge 7.3'te verilmektedir (Pişkin, 1983).

Çizelge 7. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın FT-IR bant bölgeleri (Pişkin, 1983)

Dalga Boyu (cm^{-1})	Absorpsiyon Bant Bölgeleri
3545.75 ve 3408.51	(OH^{-1}) uzama ve serbest su bandı
1683.45 ve 1645.21	Serbest su bandı
1419.70	Üç dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
1357.75 ve 1141.15	(OH^{-1}) (düzlem içinde eğilme) bandı
1000.67	Dört dönümlü bor (asimetrik uzama) bandı
948.63	Üç dönümlü bor (simetrik uzama) bandı
831.70 ve 603.85	(OH^{-1}) (düzlem dışı eğilme) ve dört dönümlü bor (simetrik uzama) bandı

Şekil 7.7 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın FT-IR spektrumu

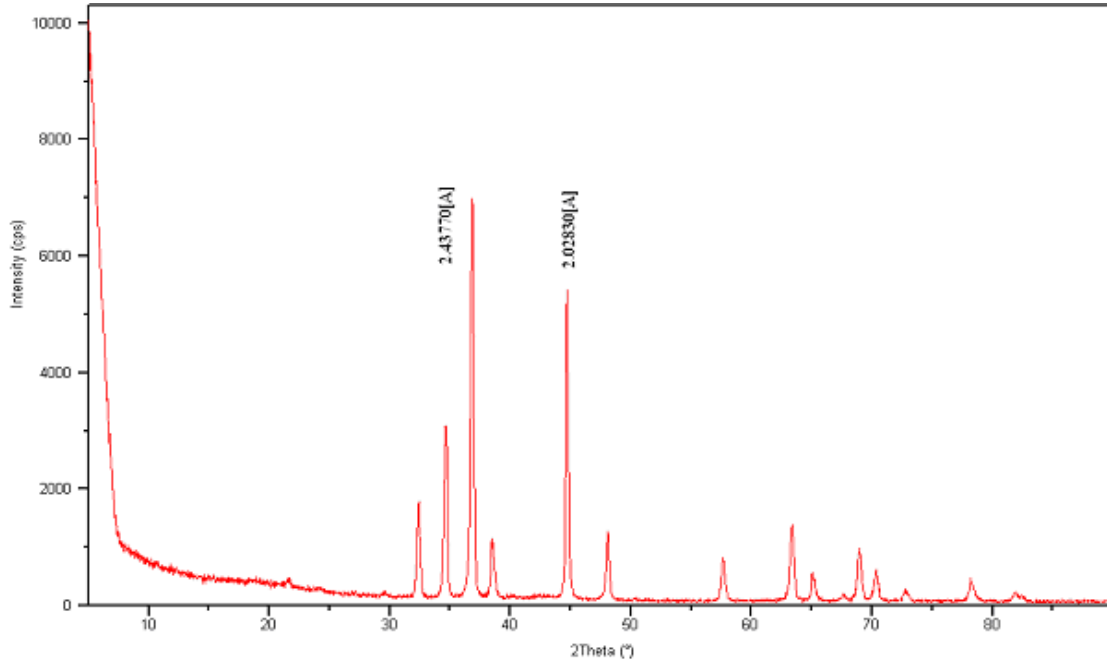
8.3 Mg'nin Karakterizasyonu

8.3.1 Mg'nin XRD analizi

Deneyisel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan Mg'nin XRD diyagramı 0-90° arasında değişen difraksiyon açılarında kaydedilmiştir. Magnezyumun karakteristik piklerinin yaklaşık olarak 36.5° ve 32° difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir. Magnezyuma ait XRD analiz sonuçları Çizelge 7.4'te verilmektedir.

Çizelge 7.4 Mg'nin XRD analiz sonuçları

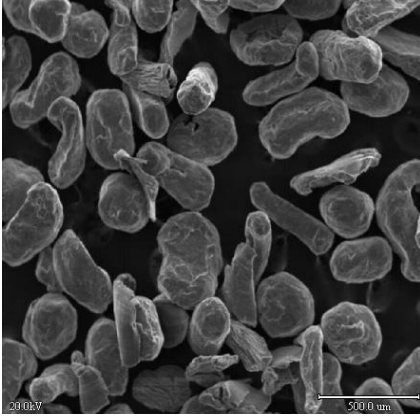
NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	4.11259	21.6089	1.69	10	1.46839	63.3392	17.85
2	3.02621	29.5179	0.90	11	1.43271	65.0479	6.91
3	2.76445	32.3862	22.90	12	1.38535	67.6271	1.61
4	2.58807	34.6608	43.14	13	1.36213	68.9409	12.12
5	2.43770	36.8733	100.00	14	1.33761	70.3892	8.03
6	2.34282	38.4240	13.95	15	1.29978	72.7589	2.66
7	2.02830	44.6785	78.51	16	1.22299	78.1551	4.80
8	1.89131	48.1109	17.31	17	1.17585	81.8546	2.26
9	1.59910	57.6462	10.30				



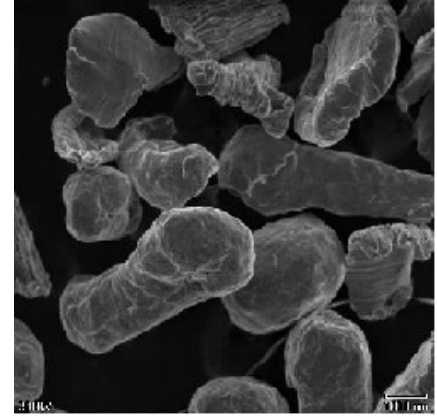
Şekil 7.8 Mg'nin XRD diyagramı

8.3.2 Mg'nin SEM görüntüleri

Magnezyumun mikro yapısı 50 ve 100 büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Mg ve Mg_{THF}'nin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 7.9 ve Şekil 7.10'da verilmektedir. Görüntüler karşılaştırılacak olursa, Mg_{THF} yüzeylerinin matlıklarının azaldığı ve pürüzlülüğün arttığı görülmektedir. Böylece H₂ gazının Mg'ye hidrojenasyonu yüzey alanının genişlemesinden dolayı artırılmıştır (Şekil 7.19).



(a)

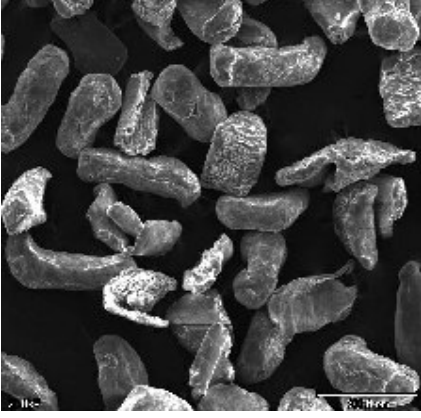


(b)

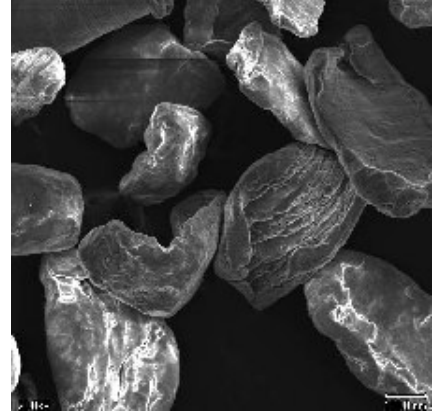


(c)

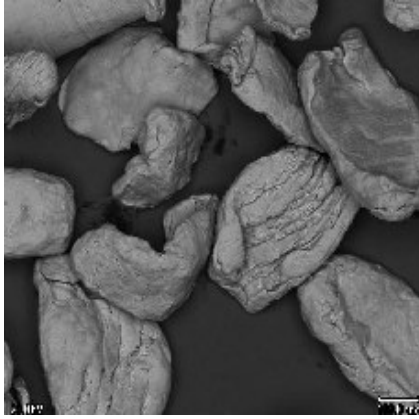
Şekil 7.9 Mg'nin SEM görüntüleri (a) X50 (b) X100 (c) X100 (kompozisyon)



(a)



(b)



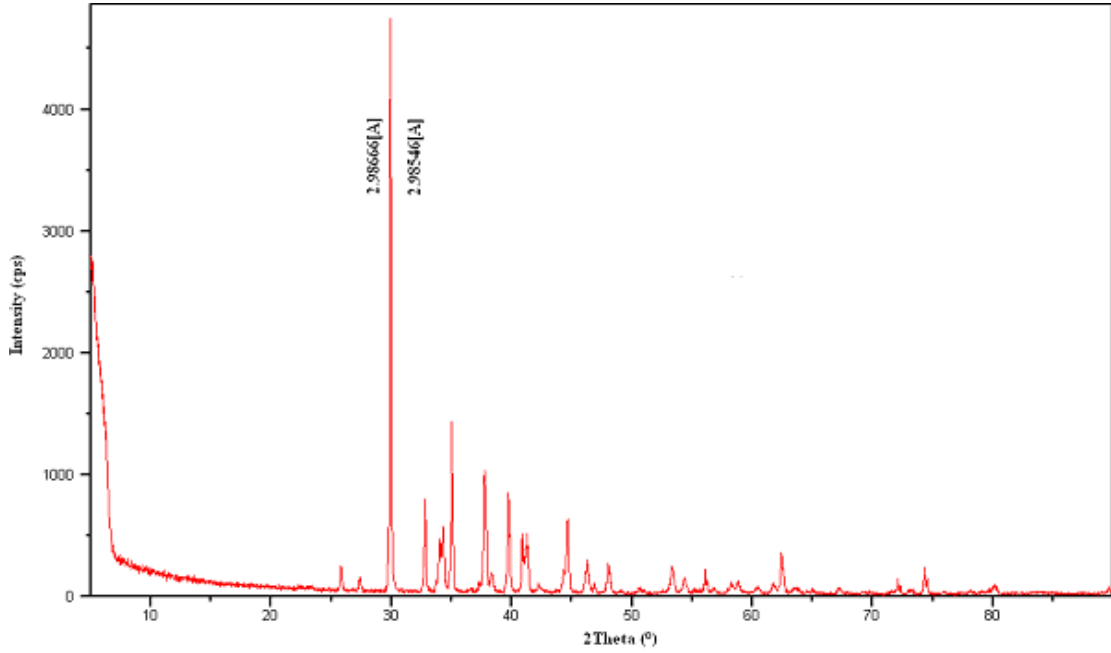
(c)

Şekil 7.10 Mg_{THF} 'nin SEM görüntüleri (a) X50 (b) X100 (c) X100 (kompozisyon)

8.4 Na_2CO_3 'ün Karakterizasyonu

8.4.1 Na_2CO_3 'ün XRD analizi

Uygulamalarda hammadde olarak kullanılan Na_2CO_3 'ün 0-90° difraksiyon açıları arasındaki XRD diyagramı Şekil 7.11'de verilmektedir. XRD diyagramı incelendiğinde Na_2CO_3 'ün karakteristik piklerinin yaklaşık 30° ve 35° difraksiyon açılarında oluştuğu görülmektedir. Na_2CO_3 'ün XRD analiz sonuçları Çizelge 7.5'te verilmektedir.



Şekil 7.11 Na_2CO_3 'ün XRD diyagramı

Çizelge 7.5 Na₂CO₃'ün XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	17.36543	5.0890	52.04	16	2.13806	42.2348	1.33	31	1.52932	60.4884	0.99
2	14.03784	6.2964	20.84	17	2.04261	44.3102	3.82	32	1.50217	61.6996	1.58
3	3.45114	25.8160	4.20	18	2.02912	44.6205	12.08	33	1.48644	62.4254	7.09
4	3.25848	27.3712	2.26	19	1.96073	46.2656	5.76	34	1.48222	62.6235	3.83
5	2.98666	29.8925	100.00	20	1.93755	46.8518	1.47	35	1.46293	63.5446	1.02
6	2.98546	29.9809	65.35	21	1.89182	48.0549	4.78	36	1.43277	65.0446	0.63
7	2.73033	32.7743	14.92	22	1.85418	49.0939	0.44	37	1.39150	67.2251	1.07
8	2.63600	33.9822	9.00	23	1.80263	50.5953	0.82	38	1.35330	69.3890	0.26
9	2.61199	34.3042	11.12	24	1.71718	53.3056	4.54	39	1.30897	72.0979	2.47
10	2.56137	35.0038	29.46	25	1.68687	54.3414	2.62	40	1.27504	74.3339	4.68
11	2.38383	37.7052	19.27	26	1.63881	56.0731	4.25	41	1.27492	74.5576	2.72
12	2.34482	38.3568	3.27	27	1.63848	56.2373	2.42	42	1.25257	75.9004	0.31
13	2.26706	39.7268	17.35	28	1.61931	56.8093	0.98	43	1.22210	78.1454	0.55
14	2.20660	40.8631	10.27	29	1.58182	58.2831	1.66	44	1.19596	80.1943	1.21
15	2.18597	41.2663	9.12	30	1.56801	58.8466	1.97	45	1.09286	89.6345	1.27

8.5 MgH₂ Üretim Prosesi

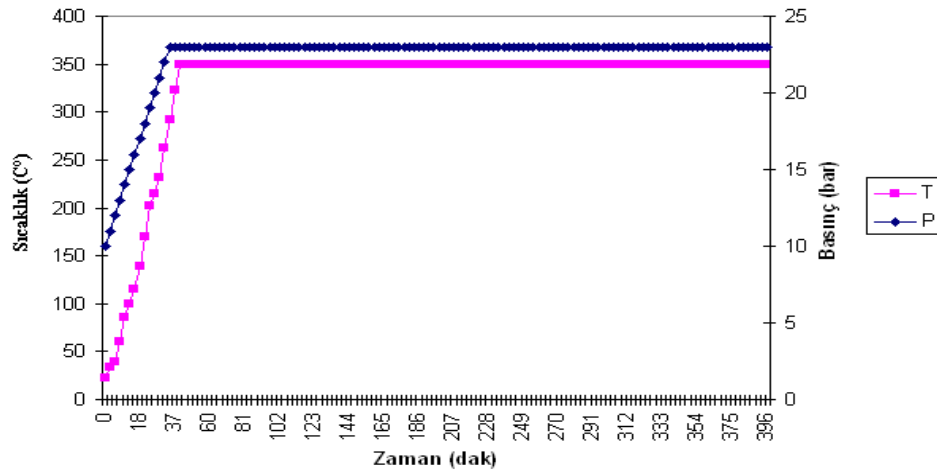
Reaksiyon ürününün, hidrojen atmosferi altında oda sıcaklığına soğutulması sonrasında, MgH₂'nin oluşumunun belirlenmesi amacıyla 0-90° difraksiyon açıları arasında gerçekleştirilen XRD analiz sonuçları aşağıda verilmektedir. MgH₂'nin karakteristik piklerinin, yaklaşık 44°, 57° ve 68° difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir. 00-012-0692 referans kodlu MgH₂'nin XRD analiz sonuçları Ek-2'de verilmiştir. MgH₂'nin, Mg'nin hidrojenasyonu sonrasında metal grisi renginin açık griye dönüştüğü görülmektedir (Şekil 7.20 (a), Şekil 7.20 (b)).

8.5.1 1. Yöntem üretimi

350°C’de gerçekleşen 8 saatlik üretim prosesinin sıcaklık-basınç grafiği, XRD diyagramı ve XRD analiz sonuçları sırasıyla Şekil 7.12, Şekil 7.13 ve Çizelge 7.6’da verilmektedir.

8.5.1.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Reaksiyon süresince, sıcaklık ve basınç değişimleri kaydedilmiş ve aşağıdaki grafik elde edilmiştir. Grafik incelendiğinde reaksiyon başlangıcından 40 dakika sonra sistem basıncının 23 bar’a ve sıcaklığının 350°C’ye ulaştığı belirlenmiştir. Üretim reaksiyonunun bu koşullar altında 8 saat devam ettiği görülmektedir.



Şekil 7.12 1. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği

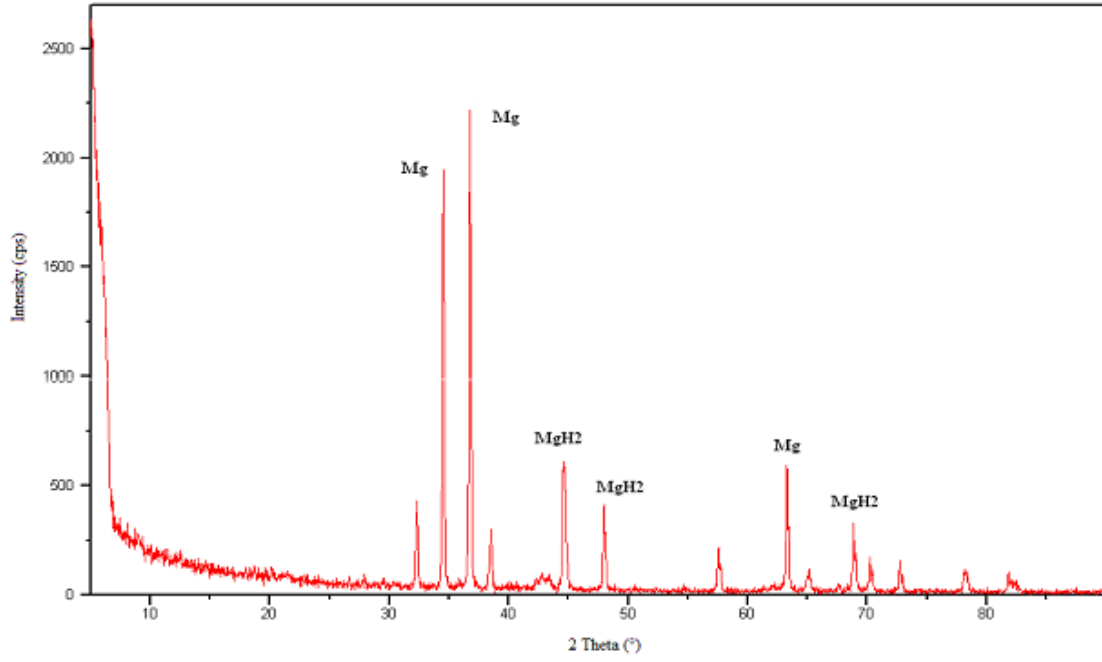
8.5.1.2 XRD analizi

350°C’de 8 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün XRD diyagramı Şekil 7.13’te verilmektedir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde, reaksiyon ürünün Mg ve MgH₂’den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 7.6).

Mg’a ait karakteristik pikin yaklaşık 2400 cps şiddetinde, MgH₂’ye ait karakteristik pikin ise yaklaşık 244 cps şiddetinde oluştuğu belirlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurularak MgH₂ oluşum veriminin düşük olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 7.13, Ek-3 Çizelge 1).

Çizelge 7.6 1. Yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	2.76813	32.3419	14.26	Mg	8	1.43240	65.0636	3.09	MgH ₂
2	2.59800	34.5241	89.64	Mg	9	1.38500	67.5832	0.95	Mg
3	2.44603	36.7432	100.00	Mg	10	1.36237	68.8619	13.84	MgH ₂
4	2.03309	44.5677	26.55	MgH ₂	11	1.33894	70.2420	6.06	Mg
5	1.89703	47.9566	16.77	Mg	12	1.29937	72.7154	6.85	Mg
6	1.60113	57.5664	9.00	Mg, MgH ₂	13	1.17576	81.8619	2.23	Mg
7	1.46893	63.2548	25.82	Mg					



Şekil 7.13 1. Yöntem üretiminin XRD diyagramı

Çizelge 7.7 1. Yöntem ürününün pik şiddetleri

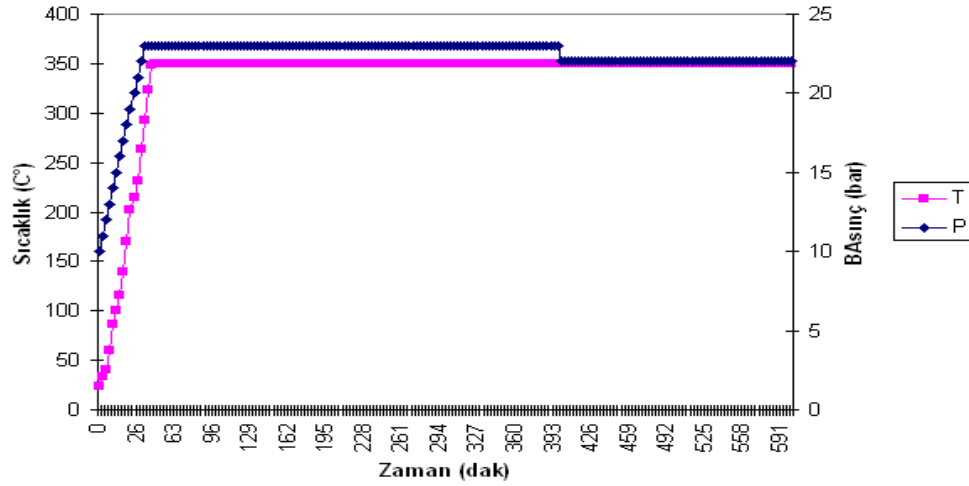
NO	2θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik	NO	2θ [°]	Pik şiddeti (cps)	Bileşik
1	32.3419	282	Mg	8	65.0636	66	MgH ₂
2	34.5241	2474	Mg	9	67.5832	24	Mg
3	36.7432	1690	Mg	10	68.8619	244	MgH ₂
4	44.5677	500	MgH ₂	11	70.2420	104	Mg
5	47.9566	310	Mg	12	72.7154	80	Mg
6	57.5664	154	Mg, MgH ₂	13	81.8619	48	Mg
7	63.2548	244	Mg				

8.5.2 2. Yöntem üretimi

350°C’de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonun sıcaklık-basınç grafiği, XRD diyagramı ve X-Işınları analiz sonuçları sırasıyla Şekil 7.14 ve Şekil 7.15 ve Çizelge 7.8’de verilmektedir.

8.5.2.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Reaksiyon süresince sıcaklık ve basınçtaki değişimler aşağıdaki grafikte gösterilmektedir. Reaksiyon başlangıcından 50 dakika sonra sistem basıncı 23 bar’a, sistem sıcaklığı ise 350°C’ye ulaşmış, 400 dakika sonra sistem basıncı 22 bar’a düşmüş ve reaksiyon bu parametrelerde devam etmiştir.



Şekil 7.14 2. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği

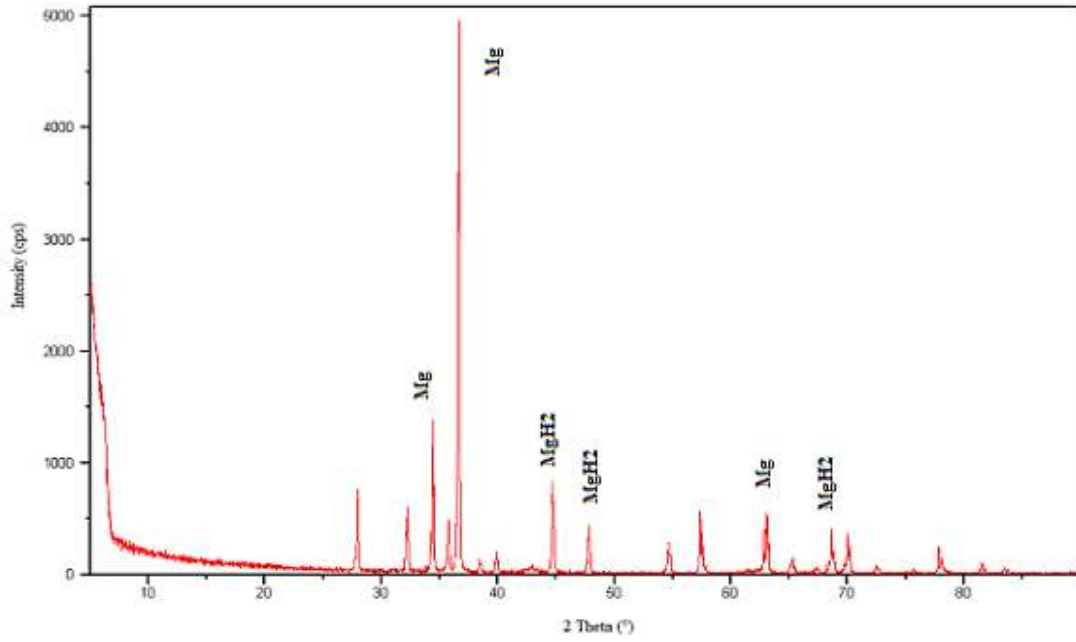
8.5.2.2 XRD analizi

350°C’de 24 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilen ürünün, XRD analizi Şekil 7.15’te verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ürünün Mg, ve MgH₂’den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 7.8).

Mg’a ait karakteristik pikin yaklaşık 3800 cps şiddetinde, MgH₂’ye ait karakteristik pikin ise yaklaşık 406 cps şiddetinde oluştuğu belirlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurularak MgH₂ oluşum veriminin önceki proseslerden daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 7.15).

Çizelge 7.8 2. Yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	3.19100	27.9617	14.31	MgH ₂	10	1.60481	57.3700	11.12	Mg
2	2.77728	32.2325	10.47	Mg	11	1.47234	63.0915	10.88	Mg
3	2.60554	34.4210	27.59	Mg	12	1.42982	65.1958	1.40	MgH ₂
4	2.51056	35.7664	9.32	MgH ₂	13	1.36636	68.6322	8.03	MgH ₂ , Mg
5	2.45209	36.6493	100.00	Mg	14	1.34289	70.0048	7.11	Mg
6	2.25856	39.9170	2.82	MgH ₂	15	1.30351	72.4477	1.04	Mg
7	2.02899	44.6625	16.32	MgH ₂	16	1.22589	77.8584	5.06	Mg
8	1.90232	47.8150	7.00	Mg	17	1.17963	81.5363	1.61	Mg
9	1.67939	54.6525	5.35	MgH ₂	18	1.15709	83.4754	0.87	MgH ₂



Şekil 7.13 2. Yöntem üretiminin XRD diyagramı

Çizelge 7.9 2. Yöntem ürününün pik şiddetleri

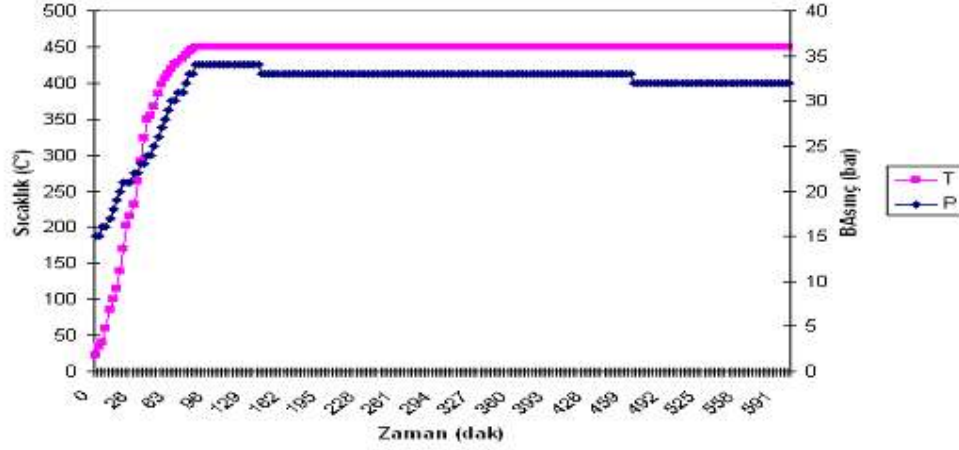
NO	2 θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik	NO	2 θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik
1	27.9617	552	MgH ₂	10	57.3700	220	Mg
2	32.2325	450	Mg	11	63.0915	224	Mg
3	34.4210	1102	Mg	12	65.1958	68	MgH ₂
4	35.7664	406	MgH ₂	13	68.6322	162	MgH ₂ , Mg
5	36.6493	3886	Mg	14	70.0048	166	Mg
6	39.9170	142	MgH ₂	15	72.4477	58	Mg
7	44.6625	726	MgH ₂	16	77.8584	172	Mg
8	47.8150	324	Mg	17	81.5363	70	Mg
9	54.6525	234	MgH ₂	18	83.4754	42	MgH ₂

8.5.3 3. Yöntem üretimi

450°C'de 24 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyonun sıcaklık-basınç grafiği, XRD diyagramı ve X-Işınları analiz sonuçları sırasıyla şekil 7.16 ve Şekil 7.17 ve Çizelge 7.10'da verilmektedir.

8.5.3.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Reaksiyonun sıcaklık-basınç diyagramı incelendiğinde 60 dakika sonra sistemin iç basıncı 34 bar'a yükselmiş olduğu, reaksiyon başlangıcından 160 dakika sonra iç basıncın 33, 480 dakika sonra 32 bar'a düştüğü gözlenmiştir (Şekil 7.16).



Şekil 7.16 3. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği

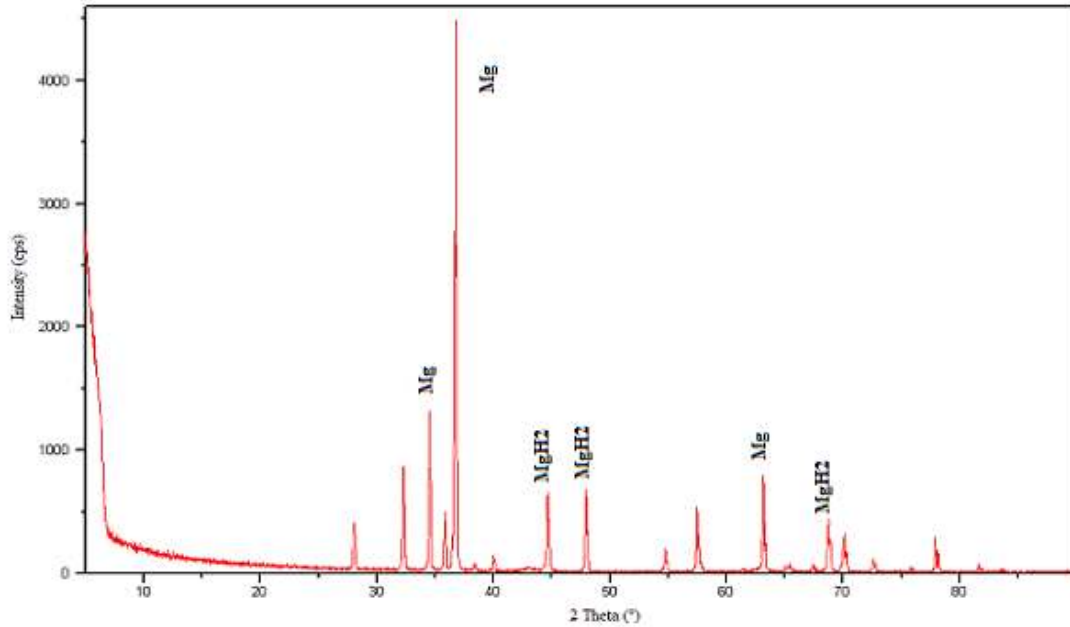
8.5.3.2 XRD analizi

450°C’de 24 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün, XRD analizi Şekil 7.17’de verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ürünün Mg ve MgH₂’den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 7.10).

Mg’a ait karakteristik pikin yaklaşık 2209 cps şiddetinde, MgH₂’ye aitt karakteristik pikin ise yaklaşık 375 cps şiddetinde oluştuğu belirlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurularak MgH₂ oluşum veriminin bir önceki procesten daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir (Şekil 7.17).

Çizelge 7.10 3. Yöntem üretimin XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	3.17517	28.1039	7.08	MgH ₂	12	1.50884	61.3973	0.26	MgH ₂
2	2.77153	32.3012	18.29	Mg	13	1.47065	63.1726	17.12	Mg
3	2.59655	34.5440	29.10	Mg	14	1.42604	65.3898	1.11	MgH ₂
4	2.50617	35.8311	9.06	MgH ₂	15	1.38844	67.3933	0.98	Mg
5	2.46349	36.4424	5.93	Mg	16	1.36595	68.6562	7.07	MgH ₂ , Mg
6	2.44470	36.7325	100.00	Mg	17	1.34087	70.1262	5.55	Mg
7	2.25080	40.0261	2.34	MgH ₂	18	1.30119	72.5975	2.32	Mg
8	2.02807	44.6450	13.98	MgH ₂	19	1.25292	75.8749	0.36	MgH ₂
9	1.89577	47.9485	14.77	Mg	20	1.22522	77.9088	6.19	Mg
10	1.67521	54.7514	4.10	MgH ₂	21	1.17824	81.6534	1.37	Mg
11	1.60265	57.4546	11.60	Mg	22	1.15613	83.5604	0.65	MgH ₂



Şekil 7.17 3. Yöntem üretiminin XRD diyagramı

Çizelge 7.11 3. Yöntem ürününün pik şiddetleri

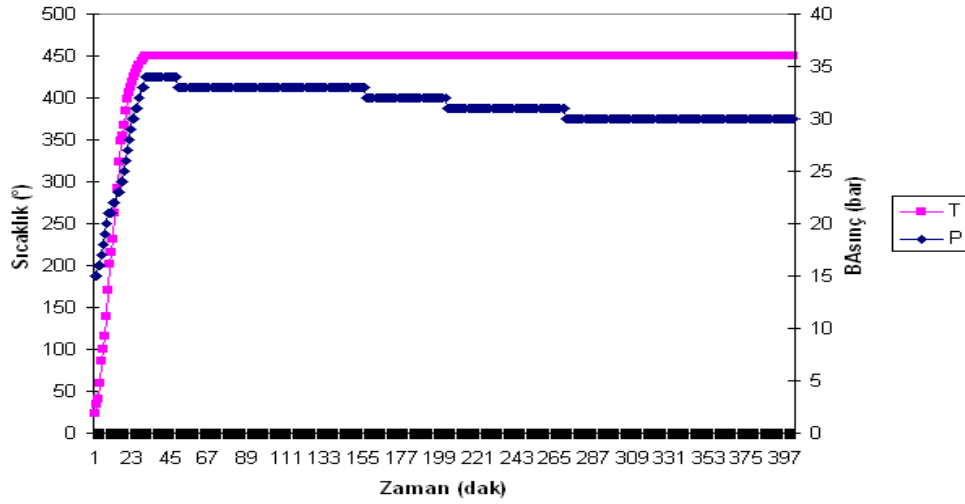
NO	2 θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik	NO	2 θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik
1	28.1039	292	MgH ₂	12	61.3973	20	MgH ₂
2	32.3012	769	Mg	13	63.1726	244	Mg
3	34.5440	975	Mg	14	65.3898	46	MgH ₂
4	35.8311	375	MgH ₂	15	67.3933	44	Mg
5	36.4424	175	Mg	16	68.6562	271	MgH ₂ , Mg
6	36.7325	2209	Mg	17	70.1262	127	Mg
7	40.0261	104	MgH ₂	18	72.5975	81	Mg
8	44.6450	553	MgH ₂	19	75.8749	19	MgH ₂
9	47.9485	552	Mg	20	77.9088	199	Mg
10	54.7514	152	MgH ₂	21	81.6534	51	Mg
11	57.4546	190	Mg	22	83.5604	24	MgH ₂

8.5.4 4. Yöntem üretimi

Mg partikülleri, THF içersinde 2 hafta süreyle bekletilmesinin ardından gerçekleştirilen denemenin sıcaklık-basınç grafiği, XRD diyagramı ve X-Işımları analizi, Şekil 7.18, 7.19 ve Çizelge 7.12’de verilmektedir.

8.5.4.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Reaksiyonun basınç-sıcaklık diyagramı incelendiğinde, reaksiyon başlangıcından 60 dakika sonra iç basıncın 34 bar’a yükseldiği, sistem basıncının 50, 150, 200, ve 270. dakikalarda 1’er bar azalarak 30 bar basınçta devam ettiği görülmüştür (Şekil 7.18).



Şekil 7.18 4. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği

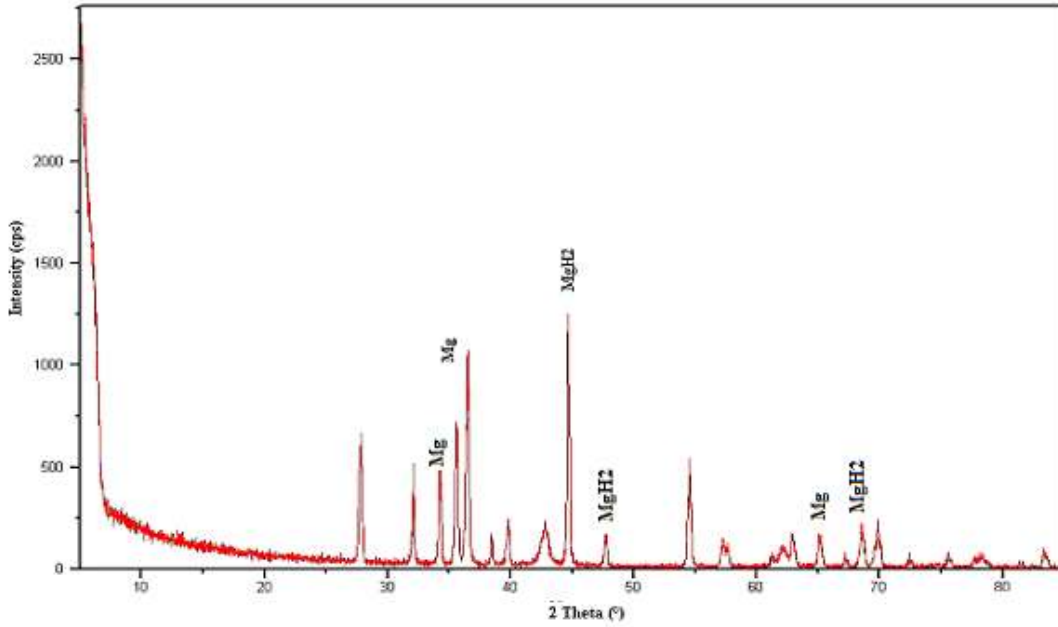
8.5.4.2 XRD analizi

THF içersinde bekletilmiş Mg partiküllerinin, 450°C’de 24 saat süre ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün, XRD analizi Şekil 7.19’da verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ürünün Mg ve MgH₂’den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 7.12).

Mg’ye ait karakteristik pikin yaklaşık 626 cps şiddetinde, MgH₂’ye ait karakteristik pikin ise yaklaşık 1048 cps şiddetinde oluştuğu belirlenmiştir. Bu değerler göz önünde bulundurularak MgH₂ oluşum veriminin diğer proseslere göre daha yüksek olduğu sonucuna varılabilir (Şekil 7.19).

Çizelge 7.12 4. yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	3.20376	27.8480	47.31	MgH ₂	12	1.51214	61.2488	3.80	MgH ₂
2	2.79057	32.0749	34.63	Mg	13	1.47658	62.8897	11.95	Mg
3	2.61840	34.2468	38.55	Mg	14	1.43259	65.0539	10.18	MgH ₂
4	2.51971	35.6322	47.43	MgH ₂	15	1.39145	67.2277	2.48	Mg
5	2.46364	36.4712	80.92	Mg	16	1.36808	68.5344	17.71	Mg, MgH ₂
6	2.26354	39.8256	14.54	MgH ₂	17	1.34506	69.8757	16.55	Mg, MgH ₂
7	2.02676	44.6754	100.00	MgH ₂	18	1.30443	72.3885	4.51	Mg
8	1.90059	47.8192	9.33	Mg	29	1.25674	75.6043	4.18	MgH ₂
9	1.68191	54.5150	40.94	MgH ₂	20	1.17998	81.5067	1.35	Mg
10	1.60946	57.1888	8.82	Mg	21	1.15846	83.3540	5.68	MgH ₂
11	1.59683	57.6835	6.35	MgH ₂					



Şekil 7.19 4. Yöntem üretiminin XRD diyagramı

Çizelge 7.13 4. Yöntem ürününün pik şiddetleri

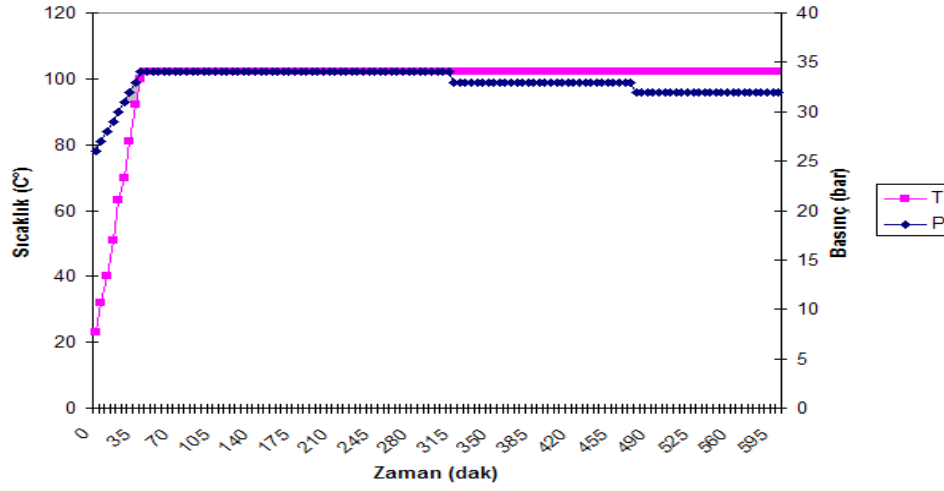
NO	2θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik	NO	2θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik
1	27.8480	576	MgH ₂	12	61.2488	48	MgH ₂
2	32.0749	318	Mg	13	62.8897	76	Mg
3	34.2468	408	Mg	14	65.0539	116	MgH ₂
4	35.6322	626	MgH ₂	15	67.2277	36	Mg
5	36.4712	554	Mg	16	68.5344	190	Mg, MgH ₂
6	39.8256	182	MgH ₂	17	69.8757	184	Mg, MgH ₂
7	44.6754	1048	MgH ₂	18	72.3885	42	Mg
8	47.8192	166	Mg	29	75.6043	52	MgH ₂
9	54.5150	438	MgH ₂	20	81.5067	12	Mg
10	57.1888	110	Mg	21	83.3540	72	MgH ₂
11	57.6835	78	MgH ₂				

8.5.5 5. Yöntem üretimi

Mg partiküllerinin, THF içerisinde antresen ve CrCl₃ katalizörüyle birlikte gerçekleştirilen denemenin sıcaklık-basınç grafiği, XRD diyagramı ve X-Işınları analizi, Şekil 7.20, 7.21 ve Çizelge 7.14'te verilmektedir.

8.5.5.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Reaksiyonun basınç-sıcaklık diyagramı incelendiğinde, reaksiyon başlangıcından 40 dakika sonra iç basınç 34 bar'a yükseldiği, 320 ve 500. dakikalarda 1'er bar azalarak 32 bar basınçta devam ettiği görülmektedir (Şekil 7.20).



Şekil 7.20 5. Yöntem üretiminin basınç-sıcaklık değişim grafiği

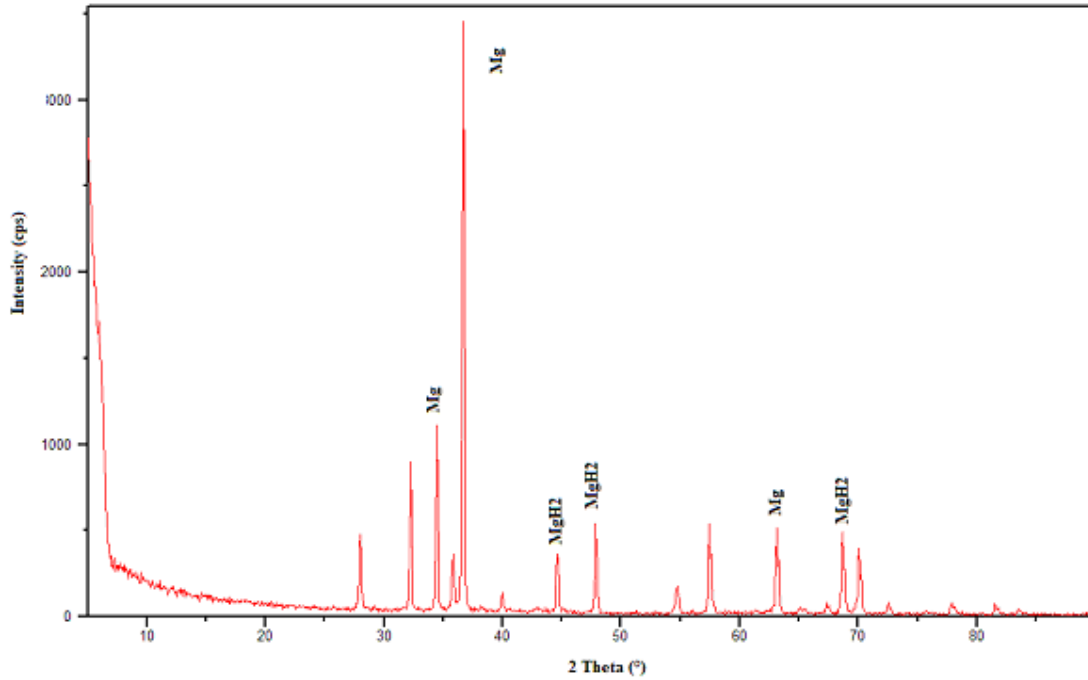
8.5.5.2 XRD analizi

CrCl_3 katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün, XRD analizi Şekil 7.21’de verilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ürünün Mg ve MgH_2 ’den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 7.14).

Mg’ye ait karakteristik pikin yaklaşık 3493 cps şiddetinde, MgH_2 ’ye ait karakteristik pikin ise yaklaşık 381 cps şiddetinde oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 7.21).

Çizelge 7.14 5. yöntem üretiminin XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	3.18695	27.9979	12.54	MgH ₂	10	1.47269	63.1333	14.07	Mg
2	2.77498	32.2600	25.08	Mg	11	1.43248	65.1203	0.77	MgH ₂
3	2.60119	34.4805	31.00	Mg	12	1.38911	67.4197	1.15	Mg
4	2.50701	35.8188	9.25	MgH ₂	13	1.36663	68.6819	13.29	Mg, MgH ₂
5	2.44886	36.6992	100.00	Mg	14	1.34295	70.0678	10.72	Mg, MgH ₂
6	2.25651	39.9550	3.10	MgH ₂	15	1.30303	72.5484	1.80	Mg
7	1.89873	47.9112	11.07	Mg	16	1.22678	77.8679	1.69	Mg
8	1.67767	54.7133	4.40	MgH ₂	17	1.18023	81.5678	1.52	Mg
9	1.60387	57.4589	13.84	MgH ₂	18	1.15590	83.5805	0.64	MgH ₂



Şekil 7.21 5. Yöntem üretiminin XRD diyagramı

Çizelge 7.15 5. yöntem ürününün pik şiddetleri

NO	2θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik	NO	2θ [°]	Pik şiddet (cps)	Bileşik
1	27.9979	438	MgH ₂	11	63.1333	491	Mg
2	32.2600	876	Mg	12	65.1203	26	MgH ₂
3	34.4805	1083	Mg	13	67.4197	40	Mg
4	35.8188	323	MgH ₂	14	68.6819	464	Mg, MgH ₂
5	36.6992	3493	Mg	15	70.0678	374	Mg, MgH ₂
6	39.9550	108	MgH ₂	16	72.5484	62	Mg
7	44.6161	381	MgH ₂	17	77.8679	59	Mg
8	47.9112	386	Mg	18	81.5678	53	Mg
9	54.7133	153	MgH ₂	19	83.5805	22	MgH ₂
10	57.4589	483	MgH ₂				

Çizelge 7.16 MgH₂ üretim yöntemleri ürünlerinin maksimum pik değerleri

Karakteristik Pik	1. Yöntem	2. Yöntem	3. Yöntem	4. Yöntem	5. Yöntem
Mg (2θ= 36.374)	1690	2886	2209	544	3493
MgH ₂ (2θ= 44.675)	500	726	553	1048	381



(a)

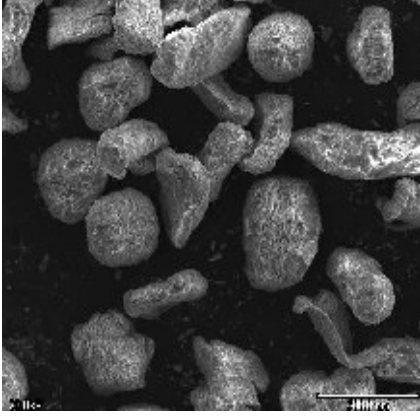


(b)

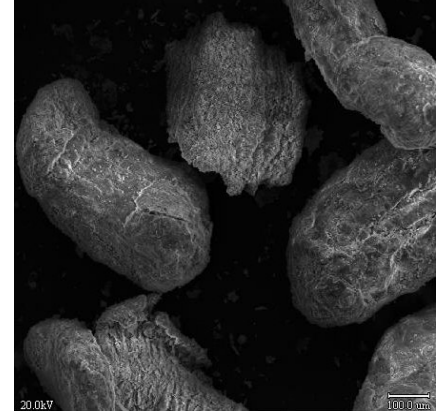
Şekil 7.22 (a) MgH₂ üretim prosesi ürünü, (b) Mg partikülleri

8.5.6 Ürünün (MgH_2) SEM görüntüleri

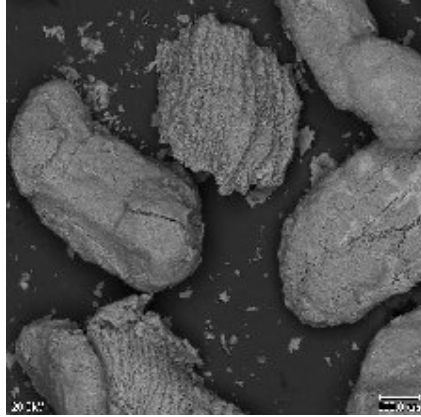
MgH_2 üretimine ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 7.23’de verilmektedir.



(a)



(b)



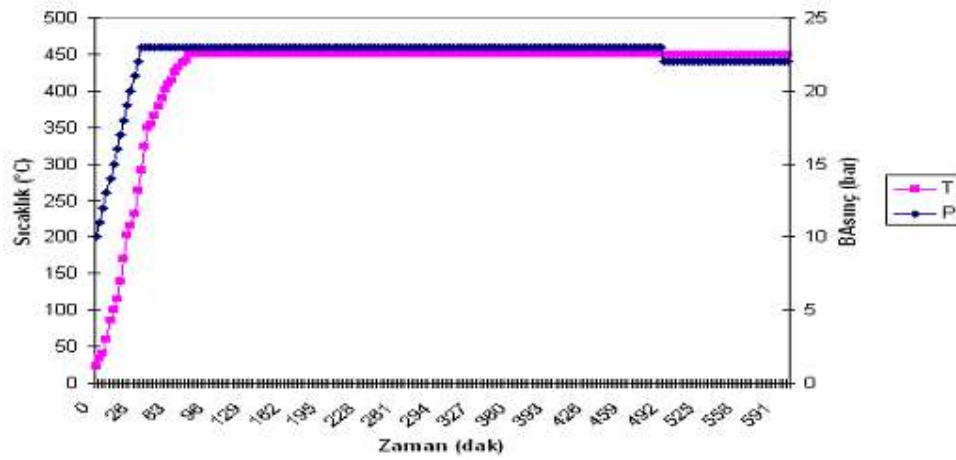
(c)

Şekil 7.23 MgH_2 üretimine ait SEM görüntüleri (a) X 50 (b) X 100 (c) X 100 (kompozisyon)

8.6 NaBH₄ Üretim Prosesi

8.6.1 Sıcaklık-basınç grafiği

Gerçekleştirilen NaBH₄ üretimi prosesinin, sıcaklık ve basınç değerlerinin zamanla değişimi Şekil 7.23'te verilmektedir. Gerçekleştirilen çalışmalarda sisteme 10 bar H₂ gazı beslenmiş, yaklaşık 70 dakika sonra sistem basıncı 23 bar'a sıcaklığı 350°C'ye ulaşmıştır. Yaklaşık 500 dakika sonra sistem basıncı 22 bar'a düşmüş ve deney bu şartlarda 32 saat süreyle devam etmiştir (Şekil 7.24). Reaksiyon sonucu gerçekleştirilen ürün Şekil 7.25'te verilmektedir.



Şekil 7.24 NaBH₄ üretim prosesinin basınç-sıcaklık değişimi



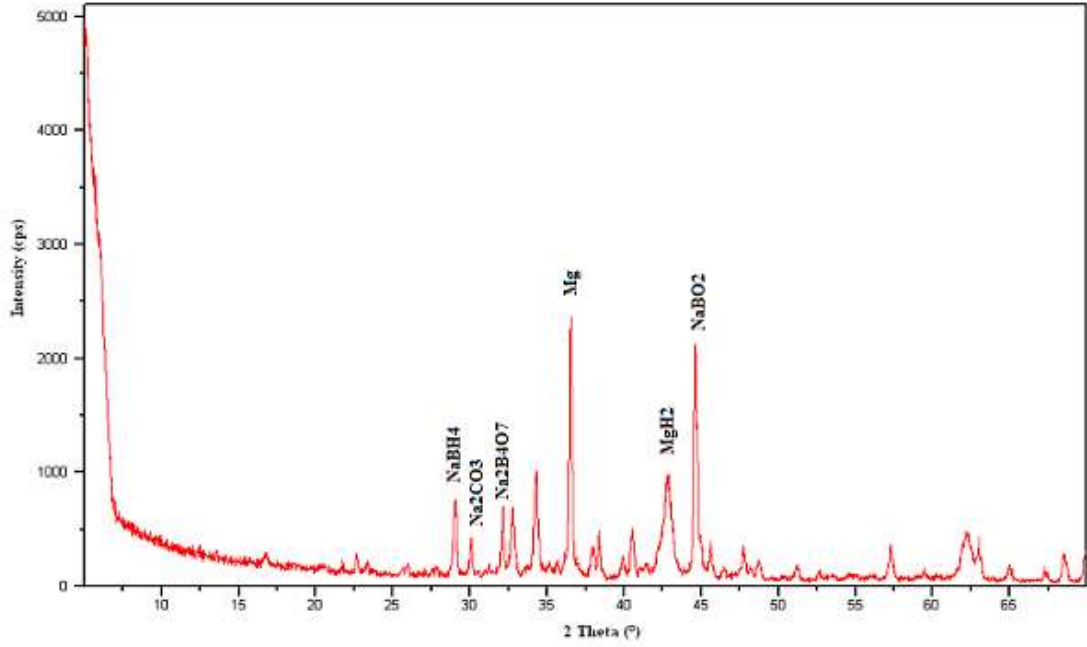
Şekil 7.25 NaBH₄ üretim prosesi ürünü

8.6.2 Reaksiyon ürününün XRD analizi

Reaksiyon ürünü hidrojen atmosferi altında soğutulduktan sonra, 0–90° difraksiyon açıları aralığında XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analiz sonuçları incelendiğinde ürün içerisinde Mg, MgH₂, Na₂B₄O₇, Na₂CO₃, NaBO₂ ve NaBH₄ bulunduğu belirlenmiştir. NaBH₄'ün karakteristik piklerinin 29° ve 43° derecelik difraksiyon açılarında olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon ürününe ait XRD analizi Çizelge 7.17'de verilmektedir.

Çizelge 7.17 Reaksiyon ürününe ait XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	5.29979	16.7285	1.16	Na ₂ B ₄ O ₇	15	2.22272	40.5889	6.81	NaBO ₂
2	3.43770	25.9187	2.06	Na ₂ B ₄ O ₇ , NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃	16	2.11087	42.8426	4.91	Na ₂ CO ₃ , NaBH ₄
3	3.19690	27.9090	6.68	Na ₂ B ₄ O ₇ , MgH ₂	17	2.02842	44.6757	53.63	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , MgH ₂
4	3.06934	29.0940	12.54	NaBO ₂ , NaBH ₄	18	1.98835	45.6262	3.88	NaBO ₂ , MgH ₂
5	2.96467	30.1450	26.36	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃	19	1.95306	46.4986	1.41	Na ₂ CO ₃
6	2.78535	32.1366	25.28	Na ₂ B ₄ O ₇ , Mg	20	1.90316	47.7926	13.66	NaBO ₂ , Mg
7	2.72922	32.8159	10.82	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃	21	1.86614	48.8017	2.88	Na ₂ CO ₃ , NaBH ₄
8	2.60988	34.3620	55.98	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , Na ₂ B ₄ O ₇ , Mg	22	1.78202	51.2680	2.23	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaBH ₄
9	2.54805	35.2228	4.26	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃	23	1.68215	54.5557	2.93	Na ₂ CO ₃ , NaBH ₄
10	2.51441	35.7099	4.90	Na ₂ CO ₃ , MgH ₂	24	1.60602	57.3747	10.75	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , Mg
11	2.45550	36.5965	100.00	NaBO ₂ , Na ₂ B ₄ O ₇ , Mg	25	1.55333	59.5125	1.03	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃
12	2.36738	38.0100	8.51	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃	26	1.47302	63.0590	20.03	Na ₂ CO ₃ , Mg
13	2.34174	38.4423	7.72	Na ₂ CO ₃	27	1.43259	65.0539	4.02	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaBH ₄
14	2.25918	39.9057	5.37	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , MgH ₂	28	1.38971	67.3234	1.06	Na ₂ CO ₃ , Mg



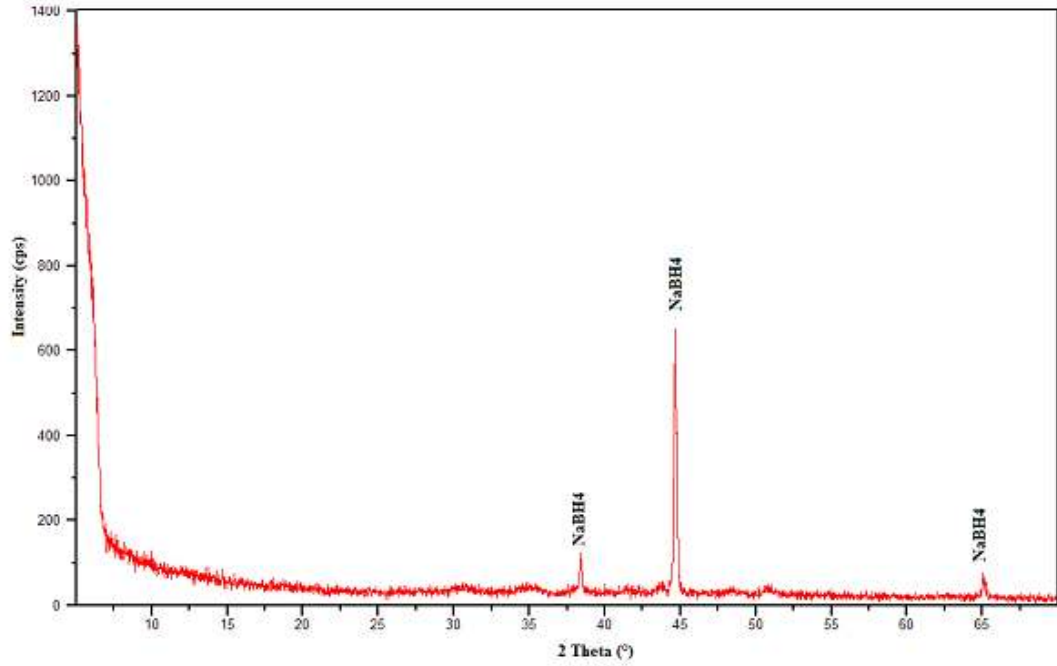
Şekil 7.26 Reaksiyon ürününün XRD analizi

8.6.3 Ana ürünün (NaBH_4) XRD analizi

NaBH_4 'ün saflaştırma işlemleri sonucu eldesinin ardından yapılan X-Işınları ifraksiyon analiz sonuçları Çizelge 7.18'de verilmiştir. Saflaştırma işleminin ardından elde edilen ürün Şekil 7.28'de verilmektedir.

Çizelge 7.18 Ana ürünün (NaBH_4) XRD pik listesi

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	2.34310	38.4191	13.65
2	2.02851	44.6348	100.00
3	2.02763	44.7720	59.30
4	1.79585	50.7996	2.38
5	1.43176	65.0963	6.15



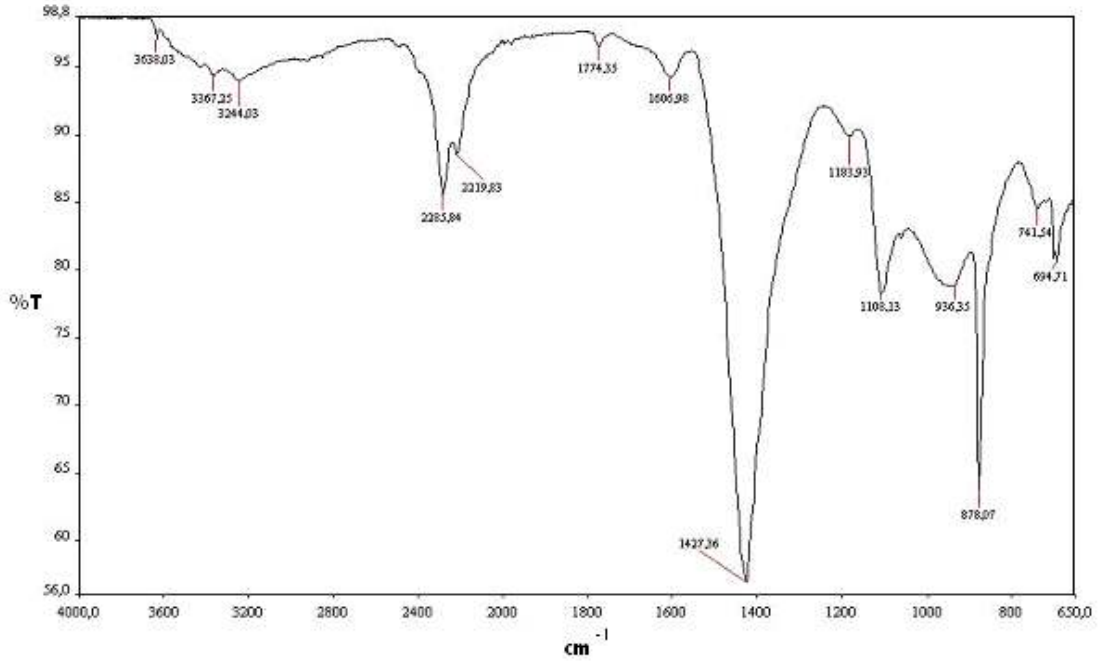
Şekil 7.27 Ana ürünün (NaBH_4) XRD diyagramı



Şekil 7.28 Saflaştırma işlemleri sonrasında elde edilen NaBH_4

8.6.4 Ana ürününün (NaBH_4) FT-IR analizi

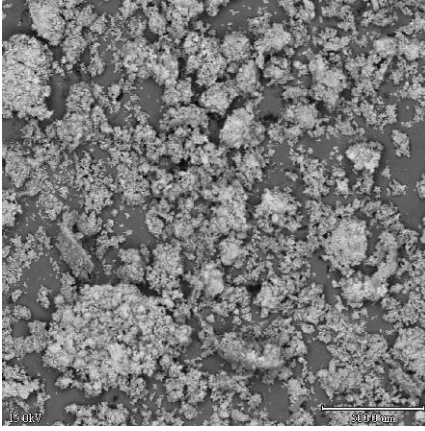
Reaksiyon karışımının içerisinde bulunan NaBH_4 , uygun bir çözücü ile ekstrakte edilerek otamdan ayrılmıştır. Elde edilen ürünün fonksiyonel grup yapısı $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları arasındaki FT-IR Spektrometrik yöntemle incelenmiştir. Şekil 7.29’da verilen spektruma göre $3750\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığında O-H bağlarından ve $2590\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ aralığında B-H bağlarından kaynaklanan titreşim gerilimleri gözlenmektedir (Erdik,1992).



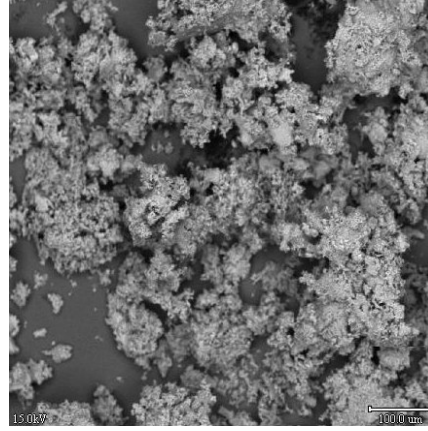
Şekil 7.29 Ana ürünün (NaBH_4) FT-IR spektrumu

8.6.5 Ana ürününün (NaBH_4) SEM analizi

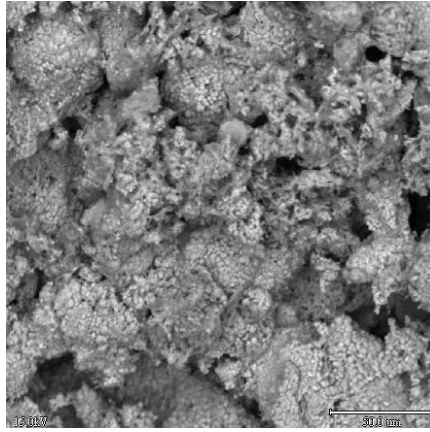
Elde edilen ana ürün NaBH_4 kristallerinin, mikroyapıları tarama elektron mikroskobu kullanarak incelenmiştir. 500 büyütmeye ait kompozisyon SEM görüntüsünde daha açık renkli bölgelerin referans yapıda olduğu gibi NaBH_4 kristallerine ait olduğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

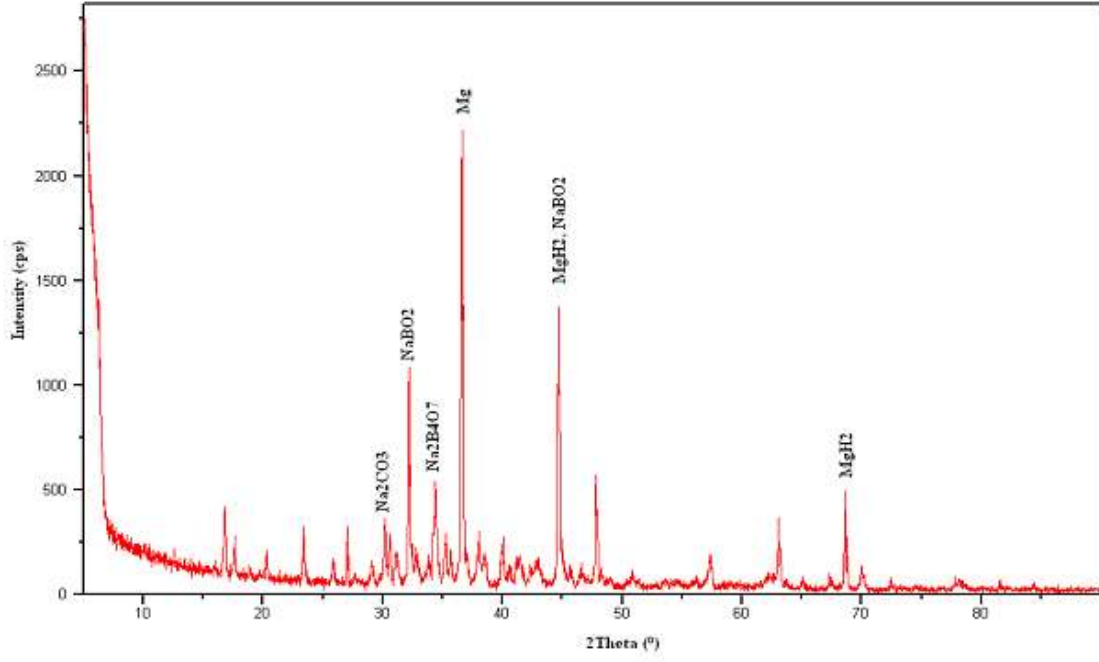
Şekil 7.30 Ana ürünün (NaBH_4) SEM görüntüleri (a) X 50 (b) X150 (c) X 500

8.6.6 Atığın XRD diyagramı

Reaksiyon sonucu elde edilen yığın içersinden, uygun çözücü vasıtasıyla NaBH_4 'ün ayrılmasının ardından, kalan yan ürünün $0-90^\circ$ difraksiyon açılarında XRD analizi yapılmıştır. Şekil 7.31'de verilen XRD diyagramına göre atık içersinde, dönüşmemiş Mg, MgH_2 , boraks, sodyum karbonat ve sodyum metaborat bulunmakta, yan ürün NaBH_4 içermemektedir. Yan ürüne ait pik listesi Çizelge 7.19'da verilmektedir.

Çizelge 7.19 Reaksiyon yan ürününe ait XRD analiz sonuçları

NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik	NO	d [Å]	2θ [°]	I [%]	Bileşik
1	5.28444	16.7774	18.82	Na ₂ B ₄ O ₇	13	2.34154	38.4457	14.76	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃	25	1.63734	56.1786	3.32	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃
2	3.79622	23.4342	24.33	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃	14	2.25502	39.9823	25.82	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , MgH ₂	26	1.60566	57.3887	18.80	NaBO ₂ , Mg
3	3.19261	27.9473	69.77	MgH ₂	15	2.22160	40.6102	26.80	NaBO ₂ , MgO	27	1.55094	59.6136	4.84	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃
4	3.06208	29.1645	55.23	NaBO ₂	16	2.10997	42.8616	72.53	Na ₂ CO ₃ , MgO	28	1.49053	62.2922	32.79	Na ₂ CO ₃ , MgO
5	2.96186	30.1743	14.73	Na ₂ CO ₃	17	2.03093	44.6176	98.24	Na ₂ CO ₃	29	1.43220	65.1343	8.28	MgH ₂ , Na ₂ CO ₃
6	2.86712	31.1964	8.06	Na ₂ B ₄ O ₇	18	2.01216	45.0566	24.08	Na ₂ B ₄ O ₇ , NaBO ₂	30	1.36733	68.6416	16.24	NaBO ₂ , Mg, MgH ₂
7	2.77721	32.2333	22.53	Mg	19	1.98626	45.6771	20.87	Na ₂ B ₄ O ₇ , NaBO ₂	31	1.34213	70.1171	8.78	NaBO ₂ , Mg
8	2.72417	32.8785	43.56	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃	20	1.90197	47.8245	13.91	Na ₂ B ₄ O ₇ , NaBO ₂ , Mg	32	1.26796	74.8919	2.59	NaBO ₂ , MgO
9	2.60295	34.4564	87.96	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃ , Mg	21	1.86645	48.7932	11.71	NaBO ₂	33	1.22010	78.3752	9.72	NaBO ₂ , MgO
10	2.51124	35.7564	53.19	Na ₂ B ₄ O ₇ , Na ₂ CO ₃ , MgH ₂	22	1.78129	51.2904	9.27	NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃	34	1.15728	83.4585	4.31	Na ₂ B ₄ O ₇
11	2.45331	36.6303	100.00	Na ₂ CO ₃ , Mg	23	1.73515	52.7580	3.71	Na ₂ B ₄ O ₇ , NaBO ₂ , Na ₂ CO ₃					
12	2.36683	38.0191	11.89	Na ₂ CO ₃	24	1.67805	54.6508	32.85	MgH ₂ , Na ₂ CO ₃					



Şekil 7.31 Reaksiyon yan ürününün XRD diyagramı



Şekil 7.32 Reaksiyon yan ürünü

9. SONUÇ ve ÖNERİLER

Günümüzde enerji ihtiyacının yaklaşık % 80’lik kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların kullanımının her geçen gün artması nedeniyle oluşan çevre kirliliğinin yanı sıra fosil yakıt rezervlerinin de giderek azalması, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarına yönelimi zorunlu kılmaktadır.

Çevre dostu olması, oldukça fazla miktarda bulunması ve enerji üretiminde son ürününün su olması gibi avantajları hidrojenin, yeni enerji kaynaklarına en önemli aday olarak gösterilmesine neden olmuştur. Bunun yanında, taşıma, depolama ve kullanım emniyeti gibi dezavantajları da mevcuttur.

Günümüzde çözeltilerden değerli metallerin geri kazanımı, kağıt hamurunun ağartılması, atık sulardan ağır metal giderimi, bazı organik kimyasalların üretilmesi gibi pek çok alanda kullanılan sodyum borhidrür, katalizör varlığında ve yokluğunda, su ile reaksiyonu sonucu hidrojen gazı üretme özelliğine de sahiptir. Ayrıca diğer bileşiklerle kıyaslandığında daha fazla hidrojeni depolayabilmesi, yanıcı ve patlayıcı özellik göstermemesi sodyum borhidrürün diğer avantajlarıdır.

Dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık %65’inin ülkemizde bulunduğu göz önünde bulundurulduğunda, sodyum bor hidrürün yaygın bir şekilde üretimi ve hidrojen depolayıcı olarak kullanımı, ülkemizde mevcut olan bor cevherlerinin değerlendirilmesine de yararlı olacaktır.

Bu tez çalışmasında sodyum borhidrür üretimi iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda, magnezyum hidrür üretimi amacıyla, magnezyum yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçtaki hidrojen atmosferi altında hidrojenasyon işlemine tabi tutulmuştur. MgH_2 üretimi üzerinde sıcaklık, basınç ve eklenen kimyasalların etkilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen üretim metotları karşılaştırılmıştır.

- 1. ve 2. yöntemler arasındaki tek fark reaksiyon süresidir. XRD sonuçlarından da görülmüştürki, 44.6° difraksiyon açısındaki MgH_2 karakteristik piki, süre artışı ile 500 cps’den 726 cps’e yükselmiştir aynı zamanda, 34.5° difraksiyon açısındaki Mg piki 1474 tne 450 cps’e, azalmıştır. Bu sonuç bize reaksiyon süresinin MgH_2 reaksiyonuna pozitif olarak etki ettiğini göstermektedir.
- Reaksiyon sıcaklığı 3. yöntemde, 2. yönteme göre $100^\circ C$ arttırılarak $450^\circ C$ ’ye yükseltilmiştir ve XRD analiz sonuçlarında, 36.7° difraksiyon açısındaki Mg pikinin 3866 cps’den 2209 cps’e, 34.5° difraksiyon açısındaki Mg pikinin ise 1102 den 975 cps’e azaldığı görülmüş ve reaksiyon sıcaklığının MgH_2 dönüşümünü arttırdığı kanıtlanmıştır.
- Mg partikülleri 4. yöntemde THF içersinde 2 tafta bekletildikten sonra hidrojenasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel parametreler 3. metotla aynı olmasına karşın yapılan XRD analiz sonucuna göre Mg ve MgH_2 piklerinde gerçekleşen değişim Çizelge 7.20’de verilmiştir.

Çizelge 7.20 MgH₂ üretim yöntemlerine ait piklerin şiddet değerleri

Komponent	2θ (°)	3. Yöntem (cps)	4. Yöntem (cps)
Mg	32	769	318
Mg	34.5	975	408
MgH ₂	35.6	375	626
Mg	36.4	2209	554
MgH ₂	44.6	553	1048
MgH ₂	54.7	152	431
MgH ₂	65.3	46	116

- Son olarak 5. yöntemde, CrCl₃, MgH₂ üretiminde katalizör olarak kullanılmıştır. 3. metotla karşılaştırıldığında MgH₂ piklerinin neredeyse aynı olduğu görülmekle birlikte hidrojenasyon 100°C'de gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, 350°C'nin altında hidrojenasyon gerçekleşmezken CrCl₃ katalizörlüğünde 100°C'de MgH₂ üretilmiştir.

İkinci adımda ise üretilmiş olan magnezyum hidrür, susuz boraks ve sodyum karbonat ilave edilerek oluşturulan karışım, yüksek basınçta hidrojen atmosferi altında yüksek sıcaklıklara ısıtılarak, sodyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. NaBH₄ uygun çözücü ile karışımdan ayrılarak saf olarak elde edilmiş ve ana ürünün XRD, FT-IR ve SEM teknikleriyle yapılan karakterizasyonu sonucunda, sadece NaBH₄ içerdiği, yan ürün içermediği belirlenmiştir. Sonuç olarak gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, hidrojen depolayıcı ortam olan NaBH₄ MgH₂, Na₂B₄O₇ ve Na₂CO₃ kullanılarak üretilmiştir.

Gerek MgH₂, gerekse NaBH₄ üretimi daha yüksek sıcaklık ve basınçlarda daha kısa sürede ve daha yüksek verimde üretilebileceği ise öngörülen sonuçlar arasındadır.

KAYNAKLAR

- Alibeyli, R., İbrahimoglu, B., Mat, M.D., Kaplan, Y., (2005), "The Production of Sodium Borohydride On The Basis of Sodium Meta Borate and MgH_2 " proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey.
- Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Pettilo, P.J. ve Binder, M., (2000), "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", Journal of Power Sources, 85:186-189.
- Ashby E.C. ve Foster W.E., (1962), J. Am. Chem. Soc. 84, 3407.
- Banus M. ve Gibbs T.P.R., (1951), U.S. Pat 2542 746, 20 Şubat.
- Becker, L., (2001), "Hydrogen Storage", www.csa.com
- Berner R.R., Berni R.P., Klatch S.J., (1960), U.S. Pat. 2 939 762, 7 Haziran.
- Bogdanoviç, B., (1988), U.S.Patent 4957727, 27 Nisan.
- Boron Properties, (1997), Handbook of Chemistry and Physics and ACM.
- Bozkır, S. M., (1995), "Bor Ekonomisi", Roskill Information Services LTD. 2 Clampham Road London SW 9 Oja – England Nisan 1995 – Ekim 1995 syf. 145.
- Bragdon R.W., (1959), U.S. Pat. 2 833 263, 21 Nisan.
- Bragdon R.W., (1960), U.S. Pat. 2 926 991, 1 Mart.
- Broja G. ve Scabacher W., (1959), Ger Pat. 1 108 670, 6 Ekim.
- Bronaugh H.J., (1958), U.S. Pat. 2 849 276, 26 Mart.
- Bronaugh H.J., (1959), U.S. Pat. 2880 058, 31 Mart.
- Chamberlain D.L., (1962), U.S.Patent 3 029 128, 10 Nisan.
- Cooper B.H., (1971), U.S. Pat. 3 734 842, 5 Mayıs.
- Davis W., Mason L., Stegman G., (1949), J. Am. Chem. Soc. 71, 2775.
- Deutsche Gold and Silber (1957), Scheidenstalt Ger Pat 956 037, 10 Ocak.
- Dinçer, İ., (2002), "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy, 27:265-285.
- DPT, (2001), "Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", Devlet Planlama Teşkilatı. Ediz. N. ve Özday H., (2001), "Bor Mineralleri ve Ekonomisi" , D.P.Ü. FBE Dergisi, 2, Kütahya.
- Edwards L.J., (1962), U.S. Pat. 3 042 485, 3 Temmuz.
- Emley, E.F., (1966), "Principles of Magnesium Technology", Pregman Press, London.
- Farbenfabriken Bayer Akt. Ges., (1960), Brit Pat, 838 842, 22 Haziran.
- Garret, D.E., (1998), "Borates", San Diego, CA: Academic Press. A recent survey of the industry.

- Gibbs T.R.P.Jr., (1950), U.S. Pat. 2 615 788, 28 Ekim.
- Goerrig D., (1958), Ger Pat 1 078 098, 9 Ağustos.
- Goubeau J. ve Bergman R., (1950), Z. Anorg. Allgem. Chem. 263, 68.
- Gunn S.R. ve Gren L.G., (1955), J. Am. Chem. Soc. 77, 6197.
- Habashi, F., (1986), " Boron", Handbook of Extractive Metallurgy, 2: 1985-2026.
- Hansley V.L. ve Pryde E.H., (1952), U.S. Pat 2 934 401, 24 Haziran.
- Henle W., (1958), Ger Pat 1 037 428, 28 Ağustos.
- Hough W.V. ve Edwards L.J., (1961), Avdan. Chem. Ser.32, 184-94.
- Jackson C.B., (1956), U.S. Pat 2 744 810, 8 Mayıs.
- Jensen E.H., (1954), "A Study on Sodium Borohydride", Nyt, Nordist Forlag, Arnold Busck, Copenhagen.
- Kalafatoğlu, İ.E. ve Örs, S.N., (2003), "21. Yüzyılda Bor Teknolojileri ve Uygulamaları", BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5:59-72.
- Kantürk, A., (2006), "Borakstan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kim,J., Lee,H., Han, S., Kim, H., Song, M. ve Lee, J., (2004), " Production of Hydrogen from Sodium Borohydride in Alkaline Solution: Development of Catalyst with High Performance", International Journal of Hydrogen Energy, 29:263-267.
- Kirk-Othmer, 3rd ed., vol. 14, pp. (1949) 570-615.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayaski, H., (2002), "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", International Journal of Hydrogen Energy, 27:1029-1034.
- Köster R. ve Zeigler K., (1957), Angew. Chem 69, 94.
- Köster R., (1957), Ger Pat. 1018, 397, 31 Ekim, Chem, Abst, 54, 13580a.
- Köster R., (1958), Ger Pat 1 034 596, 24 Temmuz.
- Köster R., (1958), Ger Pat 1 035 109, 31 Temmuz.
- Kyllonen D., (1961), U.S. Pat. 2 969 274, 2 Haziran.
- Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, N. ve Suda, S., (2003a), "Protide Copmpounds in Hydrogen Storage Systems", Journal of Alloys and Compounds, 356-357:469-474.
- Li, Z.P., Morazaki, N., Liu, B.H. ve Suda, S., (2003b), "Preparation of Sodium Borohydride by the Reaction of MgH_2 with Dehydrate Borax Through Ball Milling at Room Temperature", Journal of Alloys and Compounds, 349:232-236.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Kimya Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu: "Bor mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz", 215 s. tab.(DPT.2414-ÖİK.474) ISBN: 975-19-1187-7, Ankara.

McGonical, P.J. et al., (1962), Phys. Chem. 66: 737-740

Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005), " The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Suitable Energy System for Cleanar Planet", International Journal of Hydrogen Energy, 30:795-802.

Morigazaki, B.H., (2003), "Preperation of Sodium Borohydride By The Reaction of MgH_2 With Dehydrated Borax Through Ball Milling At Room Temperature" Journal of Alloys and compounds 349: 232-236.

Nöth H. ve Beyer H., (1960), Chem. Ber, 93, 928.

Noyan, Ö.F., (2003), "Hidrojenin Özellikleri", II.Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara,41-55.

Palantöken, A., (2004), 'Sodyum Boratlardan Sodyum Borhidrür Üretimi ve Üretim Parametrelerinin İncelenmesi', 24,25,26,27,40,49,5051,52

Peterson W.D., (1961), U.S. Pat. 2 974 015, 7 Mart.

Pişkin, S., (1983), "Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.

Redman H.E., (1959), U.S. Pat. 2885 314, 5 Mayıs.

Schechter W.H., Jackson C.B., Adams R., (1954), "Boron Hydrides and Related Compunds" Callery Chemical Co., Mayıs.

Schlesinger, H. I., Brown, H. C. , Hoekstra, H. R. ve Rapp, L. R., (1953a), "Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Componds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides", Journal of American Chemical Society, 75: 199–204.

Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C., (1950), "Methods of Preparing Alkali Metal Borohydrides", United State Patent No:2,534,533.

Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C. , (1953), "Uranium(IV)Borohydride", Journal of American Chemical Society, 75: 219–221.

Schlesinger H.I., (1944-1945), Univ. Of Chicago, Navy Contract N 173 s, 9820 Final Report.

Schubert F., Lang K., Schabacher W., (1959), Ger Pat. 1 067 005, 15 Ekim.

Schubert F. ve Lang K., (1960), Angew. Chem 72, 994.

Schubert F., Lang K., Burger A., (1960), Ger Pat 1 088 930, 15 Eylül.

Schubert F. ve Lang K., (1962), Ger Pat 1 129 935, 24 Mayıs.

Sherif,S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2005), "Towards a Hydrogen Economy", The Electricity Journal",18:62-76.

Stockmayer W.H., Rice D.W., Stephenson C.C., (1955), J. Am. Chem. Soc. 77, 1980.

Vetrano J.B. ve Bragdon R.W., (1958), U.S. Pat 2 856 260, 14 Ekim.

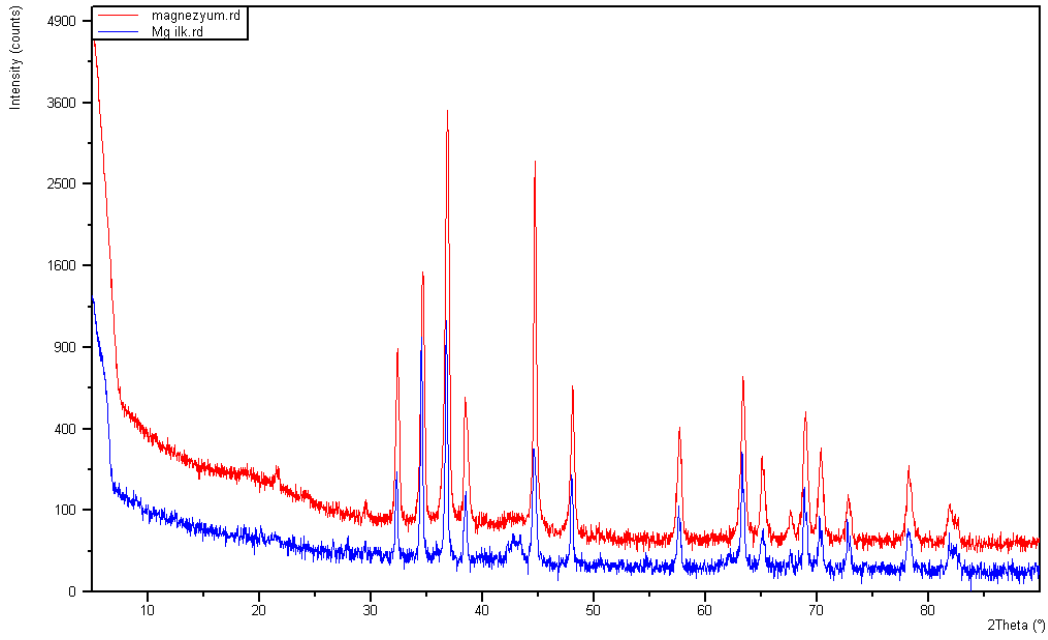
Vita G., (1959), Ital, Pat 584 522, 30 Ekim.

Wiberg E., Nöth H., Hartwimmer R., (1955), Z. Naturforsch 10b, 292.

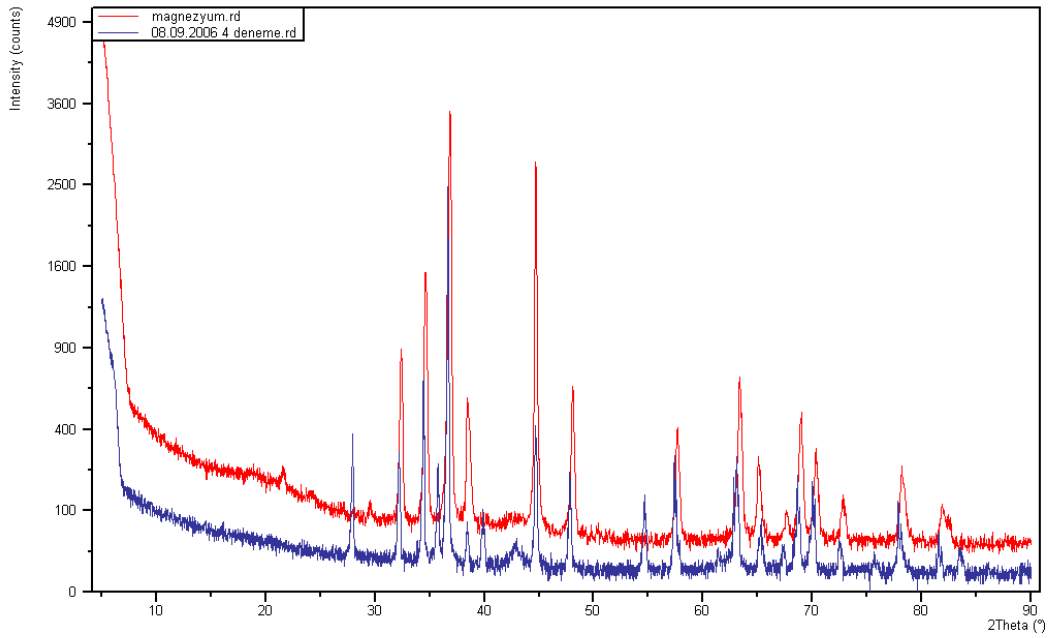
İNTERNET KAYNAKLARI

- [1] www.etiholding.gov.tr
- [2] en.wikipedia.org
- [3] www.webelements.com
- [4] www.etimaden.gov.tr
- [5] www.tubitak.gov.tr
- [6] www.bor.balikesir.edu.tr
- [7] www.mta.gov.tr
- [8] www.dmt.gov.tr
- [9] science.ankara.edu.tr
- [10] www.maden.org.tr
- [11] www.eie.gov.tr
- [12] www.spring8.or.jp
- [13] www.lenntech.com
- [14] www.vanderkrog.com
- [15] www.sciencedirect.com
- [16] www.elyadal.org

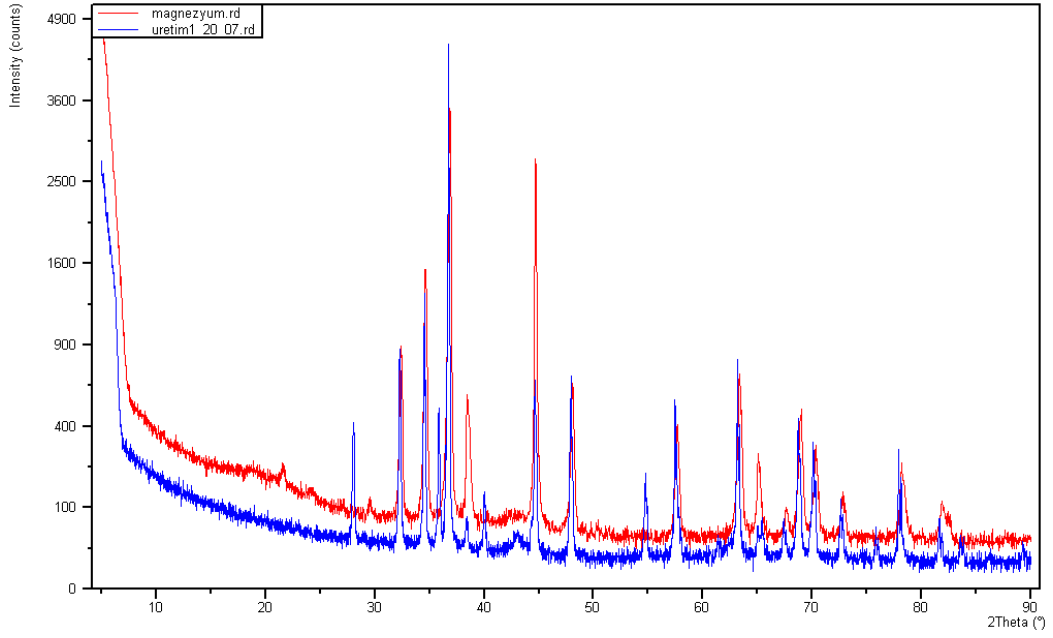
EK-1 Mg ile MgH₂ üretim yöntemlerinin XRD diyagramlarının karşılaştırılması



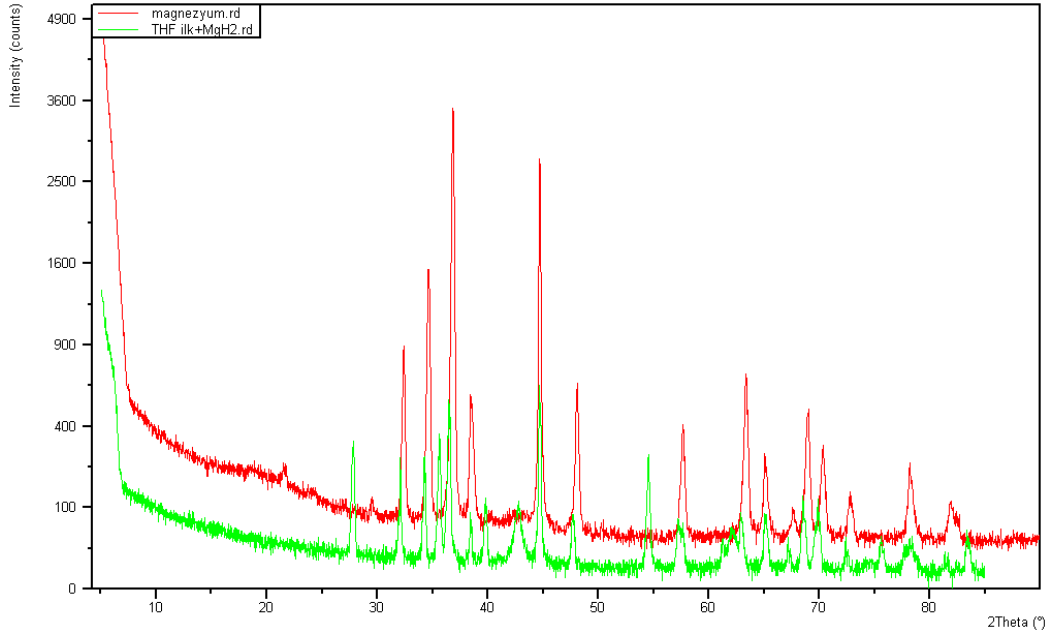
Şekil 1 Mg ile 1. yöntem ürününün XRD analizlerinin karşılaştırması



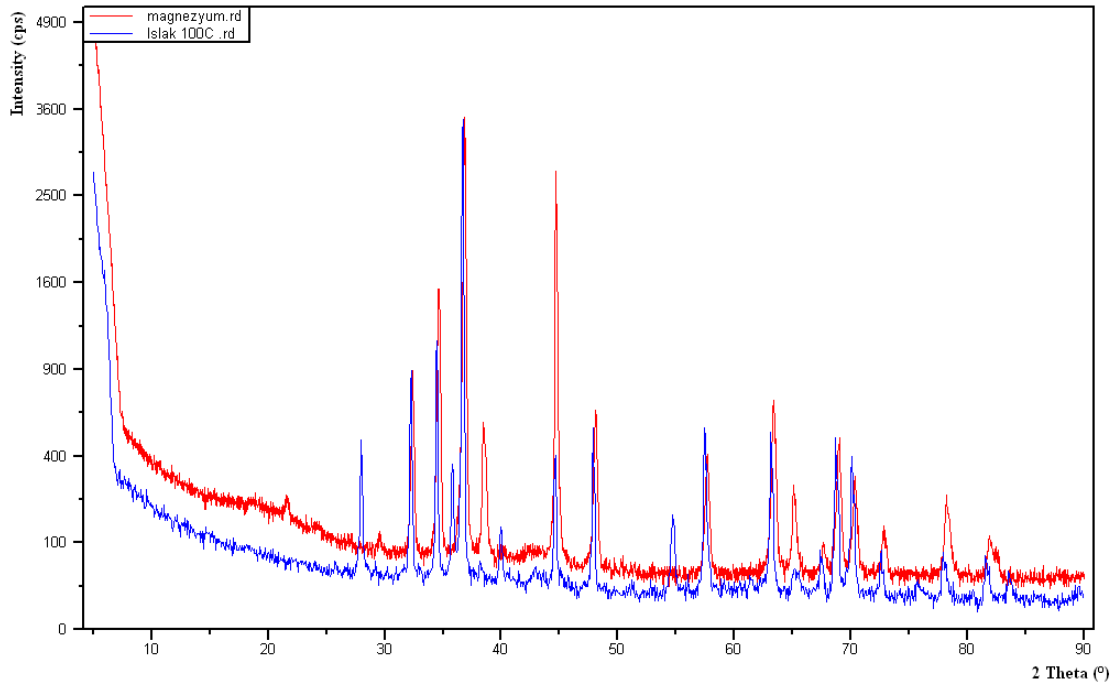
Şekil 2 Mg ile 2. yöntem ürününün XRD analizlerinin karşılaştırılması



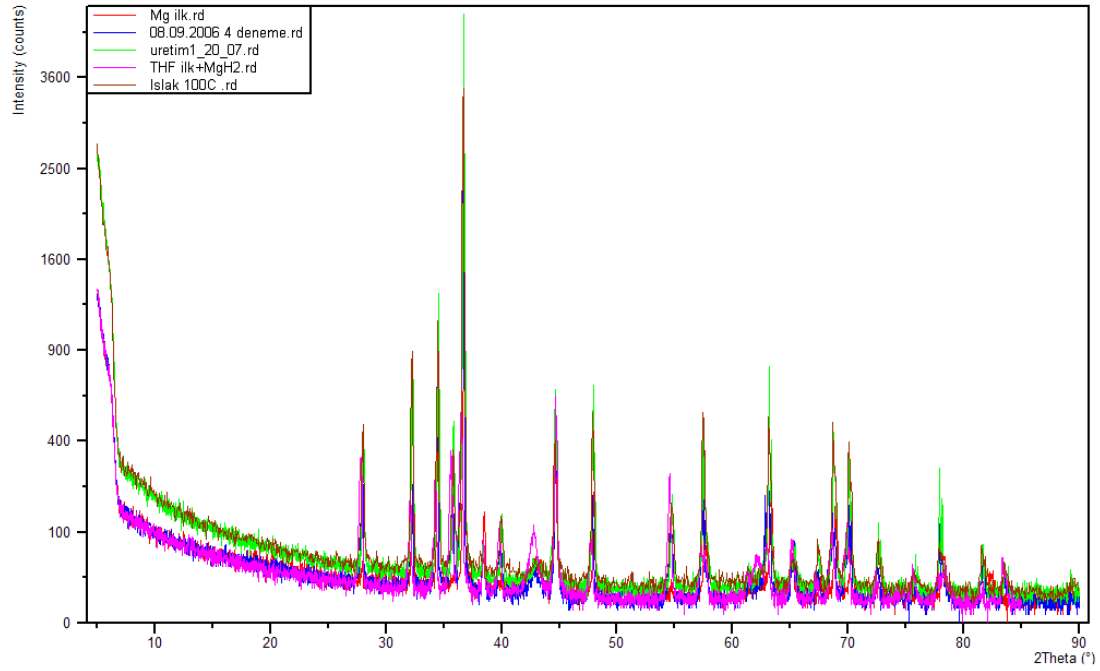
Şekil 3 Mg ile 3. yöntem ürününün XRD analizlerinin karşılaştırılması



Şekil 4 Mg ile 4. yöntem ürününün XRD analizlerinin karşılaştırılması



Şekil 5 Mg ile 5. yöntem ürününün XRD analizlerinin karşılaştırılması

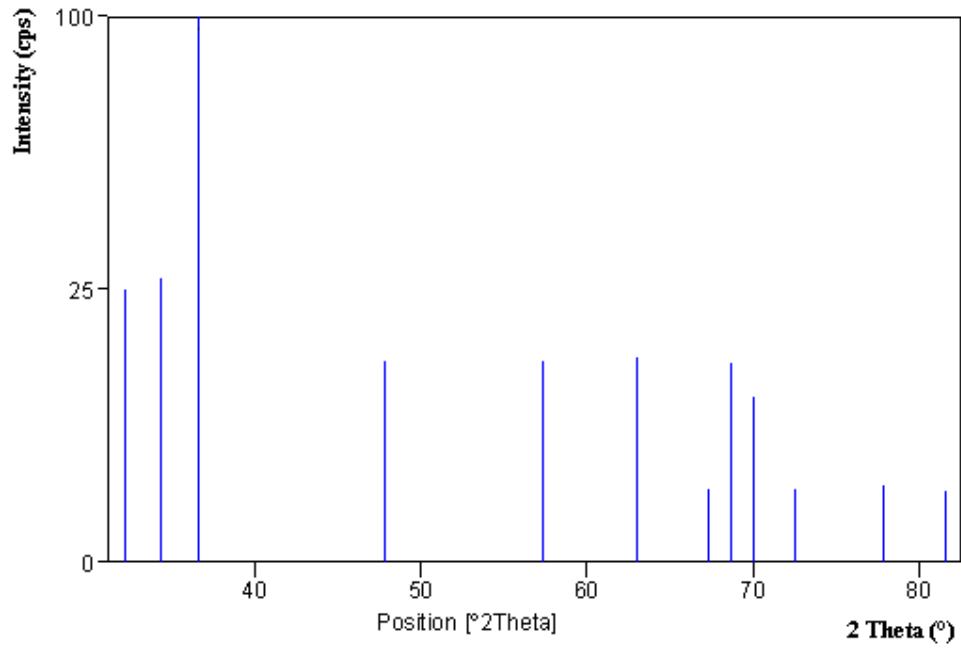


Şekil 6 Mg ile MgH_2 üretim yöntemleri ürünlerinin karşılaştırılması

EK-2 Kullanılan hammaddelerin ve ürünlerin referans XRD sonuçları

Çizelge 1 Mg'nin pik listesi

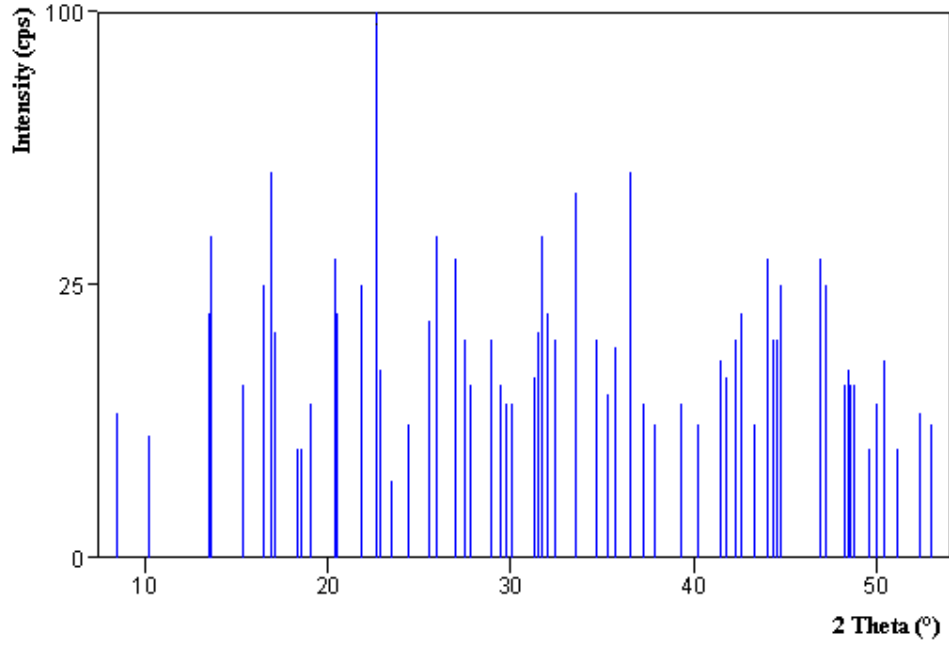
No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)
1	1	0	0	2.77890	32.186	24.9
2	0	0	2	2.60495	34.400	27.0
3	1	0	1	2.45192	36.620	100.0
4	1	0	2	1.90050	47.822	13.6
5	1	1	0	1.60440	57.386	13.7
6	1	0	3	1.47271	63.074	14.1
7	2	0	0	1.38945	67.338	1.8
8	1	1	2	1.36608	68.649	13.4
9	2	0	1	1.34253	70.027	9.2
10	0	0	4	1.30247	72.515	1.8
11	2	0	2	1.22596	77.853	2.0
12	1	0	4	1.17936	81.559	1.7



Şekil 1 Mg'nin XRD diyagramı

Çizelge 2 Na₂B₄O₇'nin pik listesi

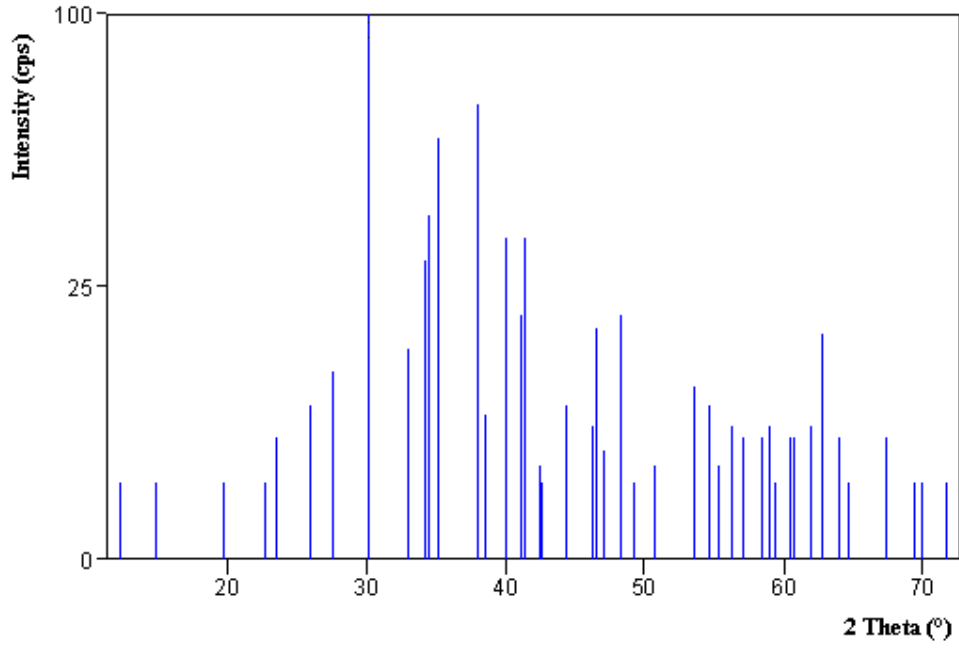
No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)	No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)
1	0	1	0	10.46000	8.446	7.0	32	1	-2	2	2.75300	32.497	16.0
2	1	0	0	8.64000	10.230	5.0	33	0	2	2	2.67000	33.537	45.0
3	0	0	1	6.55000	13.508	20.0	34	2	0	2	2.58000	34.743	16.0
4	1	1	0	6.49000	13.633	35.0	35	-1	4	0	2.54100	35.294	9.0
5	0	-1	1	5.78000	15.317	10.0	36	-2	3	1	2.51300	35.700	15.0
6	0	1	1	5.35000	16.557	25.0	37	3	2	0	2.45900	36.511	50.0
7	0	2	0	5.23000	16.939	50.0	38	1	-3	2	2.41200	37.249	8.0
8	1	0	1	5.17000	17.137	17.0	39	-1	-4	1	2.37400	37.867	6.0
9	1	-1	1	4.83000	18.354	4.0	40	0	3	2	2.28700	39.366	8.0
10	-1	-1	1	4.77000	18.587	4.0	41	1	4	1	2.24000	40.227	6.0
11	-1	1	1	4.64000	19.112	8.0	42	0	-1	3	2.17600	41.464	13.0
12	1	2	0	4.36000	20.352	30.0	43	3	3	0	2.16000	41.786	11.0
13	2	0	0	4.32100	20.538	20.0	44	0	-4	2	2.13400	42.319	16.0
14	-2	1	0	4.07200	21.809	25.0	45	-2	4	1	2.12100	42.591	20.0
15	0	2	1	3.92600	22.630	100.0	46	1	-4	2	2.08700	43.320	6.0
16	1	-2	1	3.87900	22.908	12.0	47	3	-4	2	2.05200	44.097	30.0
17	-1	-2	1	3.77900	23.523	2.0	48	0	-2	1	2.04000	44.370	16.0
18	-1	2	1	3.64700	24.387	6.0	49	-4	-5	1	2.03400	44.508	16.0
19	0	3	0	3.48400	25.547	19.0	50	1	-2	3	2.02200	44.786	25.0
20	-2	1	1	3.43100	25.948	35.0	51	-4	2	1	1.93600	46.892	30.0
21	-1	3	0	3.29700	27.023	30.0	52	-1	2	3	1.92300	47.228	25.0
22	2	2	0	3.23500	27.551	16.0	53	3	4	0	1.88200	48.322	10.0
23	0	-1	2	3.20500	27.814	10.0	54	-3	4	1	1.87700	48.459	12.0
24	2	-2	1	3.08600	28.909	16.0	55	-2	-2	3	1.87000	48.652	10.0
25	1	-3	1	3.03500	29.406	10.0	56	2	1	3	1.86500	48.791	10.0
26	1	-1	2	2.99800	29.777	8.0	57	-3	3	2	1.83700	49.584	4.0
27	0	3	1	2.97200	30.044	8.0	58	-4	0	2	1.82100	50.049	8.0
28	-1	3	1	2.85900	31.261	11.0	59	-2	2	3	1.80700	50.464	13.0
29	1	1	2	2.84100	31.464	17.0	60	4	0	2	1.78400	51.161	4.0
30	-3	1	0	2.81500	31.762	35.0	61	3	3	2	1.74600	52.358	7.0
31	-2	3	0	2.79000	32.054	20.0	62	1	-4	3	1.72400	53.078	6.0



Şekil 2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin XRD diyagramı

Çizelge 3 NaCO₃'ün pik listesi

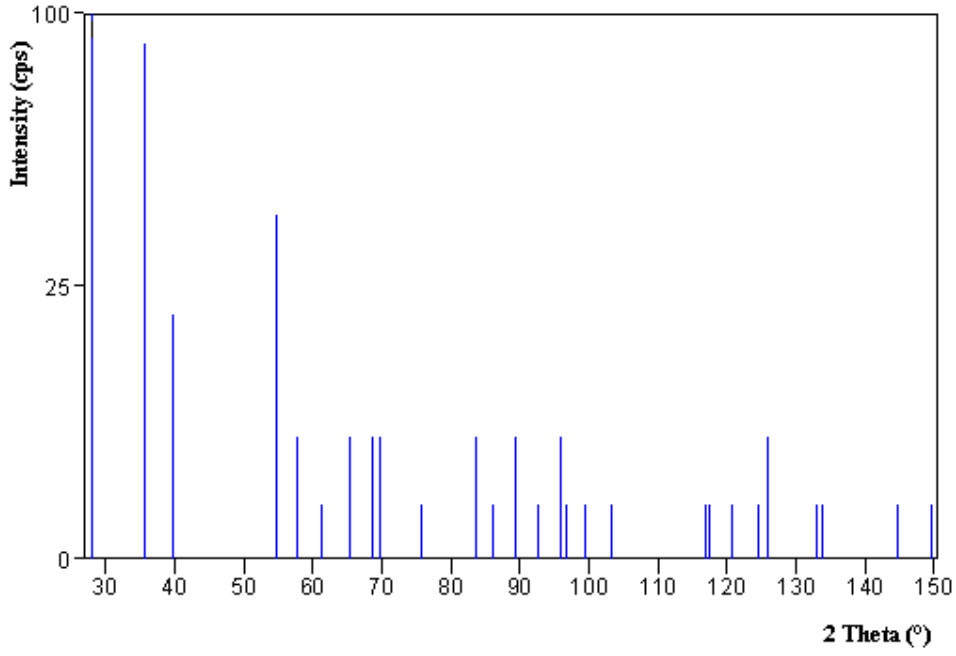
No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)	No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)
1	0	0	1	7.16000	12.352	2.0	23	4	0	1	1.93000	47.046	4.0
2	0	0	1	5.94000	14.902	2.0	24	2	2	-2	1.88400	48.267	20.0
3	1	1	0	4.49000	19.757	2.0	25	0	1	3	1.84900	49.241	2.0
4	2	0	-1	3.91000	22.724	2.0	26	3	1	2	1.79600	50.795	3.0
5	1	1	-1	3.78000	23.517	5.0	27	3	1	-3	1.70900	53.581	10.0
6	1	1	1	3.42000	26.033	8.0	28	4	2	-1	1.68000	54.582	8.0
7	2	0	1	3.23000	27.594	12.0	29	5	1	0	1.65700	55.404	3.0
8	0	0	2	2.96200	30.147	100.0	30	4	0	-3	1.63300	56.291	6.0
9	-2	0	2	2.71000	33.027	15.0	31	4	0	2	1.61300	57.052	5.0
10	0	2	0	2.62100	34.183	30.0	32	0	2	3	1.57700	58.479	5.0
11	1	1	-2	2.60200	34.440	40.0	33	4	2	-2	1.56500	58.971	6.0
12	3	1	0	2.54500	35.236	60.0	34	4	2	1	1.55300	59.472	2.0
13	1	1	2	2.36600	38.000	70.0	35	2	3	1	1.53000	60.459	5.0
14	-3	0	2	2.33400	38.542	7.0	36	5	1	1	1.52500	60.678	5.0
15	2	0	2	2.25400	39.967	35.0	37	2	0	-4	1.49600	61.982	6.0
16	4	0	-1	2.19400	41.108	20.0	38	0	0	4	1.48100	62.681	17.0
17	2	2	-1	2.17500	41.484	35.0	39	1	3	2	1.45500	63.932	5.0
18				2.13000	42.402	3.0	40	3	0	-4	1.43900	64.729	2.0
19	3	1	-2	2.11900	42.633	2.0	41	3	1	-4	1.38800	67.417	5.0
20	2	2	1	2.03600	44.462	8.0	42	6	0	1	1.35300	69.407	2.0
21	0	2	2	1.95900	46.309	6.0	43	5	1	2	1.34300	69.999	2.0
22	4	0	-2	1.95200	46.485	18.0	44	-4	1	4	1.31500	71.716	2.0



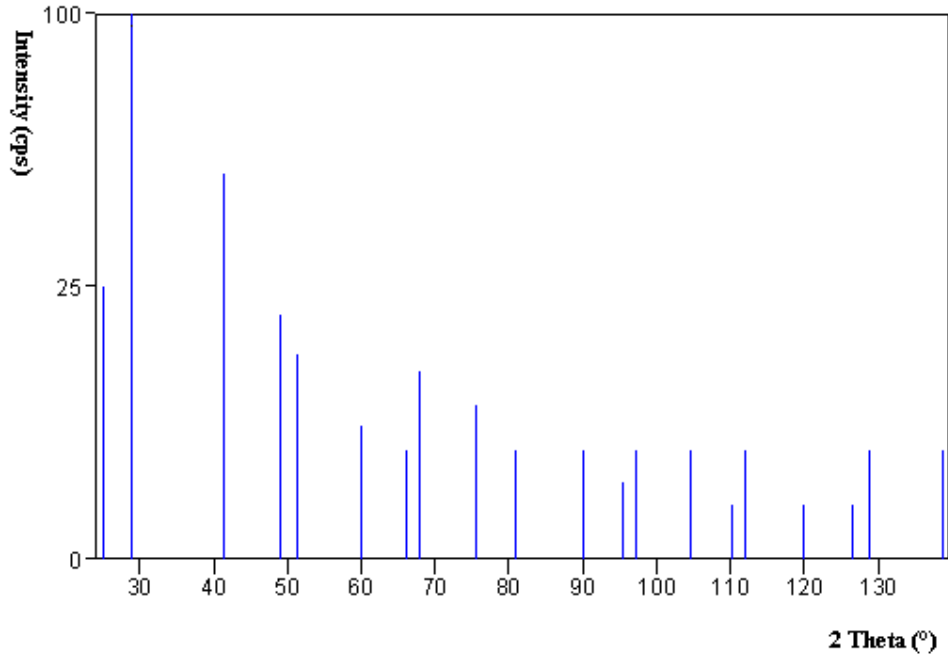
Şekil 3 Na₂CO₃'ün XRD diyagramı

Çizelge 4 MgH₂'nin pik listesi

No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)	No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)
1	1	1	0	3.19000	27.947	100.0	15	3	1	1	1.03800	95.821	5.0
2	1	0	1	2.51000	35.744	90.0	16	4	1	0	1.03000	96.811	1.0
3	2	0	0	2.26000	39.856	20.0	17	4	2	3	1.01000	99.401	1.0
4	2	1	1	1.67900	54.617	40.0	18	1	0	3	0.98300	103.187	1.0
5	2	2	0	1.59500	57.756	5.0	19	4	0	2	0.90400	116.882	1.0
6	0	0	2	1.51000	61.345	1.0	20	2	1	3	0.90100	117.506	1.0
7	3	1	0	1.42700	65.341	5.0	21	5	1	0	0.88600	120.781	1.0
8	1	1	2	1.36400	68.768	5.0	22	3	3	2	0.87000	124.602	1.0
9	3	0	1	1.34700	69.761	5.0	23	5	0	1	0.86500	125.877	5.0
10	2	0	2	1.25500	75.727	1.0	24	4	2	2	0.83960	133.115	1.0
11	3	2	1	1.15700	83.483	5.0	25	3	0	3	0.83710	133.911	1.0
12	4	0	0	1.12900	86.045	1.0	26	5	2	1	0.80820	144.768	1.0
13	2	2	0	1.09700	89.206	5.0	27	4	4	0	0.79830	149.560	1.0
14	3	3	2	1.06400	92.766	1.0							

Şekil 4 MgH₂'nin XRD diyagramıÇizelge 5 NaBH₄'ün pik listesi

No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)	No	h	k	l	d (Å)	2 Theta	I (%)
1	1	1	1	3.55000	25.064	25.0	11	4	4	0	1.08950	89.986	4.0
2	2	0	0	3.08200	28.947	100.0	12	5	3	1	1.04160	95.384	2.0
3	2	2	0	2.18100	41.365	50.0	13	6	0	0	1.02700	97.189	4.0
4	3	1	1	1.85700	49.015	20.0	14	6	2	0	0.97420	104.502	4.0
5	2	2	2	1.77800	51.347	14.0	15	5	3	3	0.93980	110.098	1.0
6	4	0	0	1.54000	60.026	6.0	16	6	2	2	0.92890	112.046	4.0
7	3	3	1	1.41400	66.017	4.0	17	4	4	4	0.88930	120.037	1.0
8	4	2	0	1.37810	67.968	12.0	18	5	5	1	0.86300	126.400	1.0
9	4	2	2	1.25770	75.536	8.0	19	6	4	0	0.85430	128.758	4.0
10	5	1	1	1.18550	81.048	4.0	20	6	4	2	0.82340	138.622	4.0



Şekil 5 NaBH₄'ün XRD diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.10.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997-2000	Göztepe İhsan Kurşunoğlu Lisesi
Lisans	2000-2005	Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2006	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Bölümü

Çalıştığı kurumlar

2003-2004	Deteks Kimya Sanayi (staj)
2004-2005	BASF Türk Kimya Sanayi (staj)