T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMONYUM BORAN ve METİLAMİN BORANIN HİDROLİZ REAKSİYONU için KOBALT-RUTENYUM/POLİVİNİL ALKOL HİBRİT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Dilek GENİŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Ekim, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMONYUM BORAN ve METİLAMİN BORANIN HİDROLİZ REAKSİYONU için KOBALT-RUTENYUM/POLİVİNİL ALKOL HİBRİT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Dilek GENİŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Ekim, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMONYUM BORAN ve METİLAMİN BORANIN HİDROLİZ REAKSİYONU için KOBALT-RUTENYUM/POLİVİNİLALKOL HİBRİT KATALİZÖRÜNÜN SENTEZLENMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Dilek GENİŞ tarafından hazırlanan tez çalışması çalışması 16.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

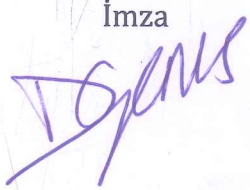
Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Danışmanım Doç. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Amonyum Boran ve Türev Bileşiği Metilamin Boranın Hidrolizi Reaksiyonu için Kobalt-Rutenyum/Polivinilalkol Hibrit Katalizörünün Sentezlenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim

Dilek GENİŞ

İmza



Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FBA-2019-3476 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Biricik

Aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin danışmanı olan, fikirleri ile bana ilham veren, çalışma disiplini aşılayan, beni yönlendiren ve her konuda destek olan Doç. Dr. Aysel Kantürk Figen'e çok teşekkür eder ve saygılarımı sunarım. Deneysel verilerimin istatiksel analizinde yardımcı olan Doç. Dr. Serpil Depren Kılıç'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını hiç esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Bilge Çoşkuner Filiz'e teşekkür ederim. Tez çalışmamın FBA-2019-3476 numaralı proje kapsamında 'Amonyum Boran ve Metilamin Boranın Hidroliz Reaksiyonu için Kobalt-Rutenyum/Polivinilalkol Hibrit Katalizörünün Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu' destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Her kararımda arkamda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan benden ilgi, destek ve anlayışlarını esirgemeyen, tez dönemindeki stresimi anlayışla karşılayan, babam, annem ve kardeşlerime bütün kalbimle sonsuz teşekkür ederim.

Dilek GENİŞ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **VIII**

KISALTMA LİSTESİ **IX**

ŞEKİL LİSTESİ **X**

TABLO LİSTESİ **XI**

ÖZET **XII**

ABSTRACT **XIII**

1 Giriş **1**

1.1 Literatür Özeti 1

1.2 Tezin Amacı 3

1.3 Hipotez 4

2 Hidrojen Enerji Sistemleri **5**

2.2 Hidrojen Enerji Sistemlerinin Yaşam Döngüsü Sürdürülebilirlik Değerlendirmesi 8

2.2.1 Hidrojen sistemi sürdürülebilirlik kriterleri 8

3 Hidrojenin Depolanması **12**

3.1 Sıvı Hidrojen Depolama 13

3.2 Gaz Halinde Hidrojen Depolama 14

3.3 Hidrojen Depolama Mekanizması 14

4 Katalizörler **20**

4.1Katalizörlerin Etki Şekli 20

4.2 Katalizörlerin Sınıflandırılması 22

4.3 Katalizör Hazırlama 23

4.3.1 Destekli katalizörlerin hazırlanması 23

4.3.2 Yığın katalizörlerin hazırlanması 25

4.3.3 Polimer Destekler: Genel Hususlar 26

5 Amonyum Boran ve Metilamin Boran **29**

5.1 Amonyum Boran 29

5.2 Metilamin Boran 33

6 Deneysel Çalışmalar **35**

6.1Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler 35

6.2 Enstrümental analiz cihazları 35

6.3 Yöntem 36

6.3.1 Co-Ru /PVA Hibrit Katalizörlenin Sentezi Karakterizasyonu 36

6.3.2 En Aktif Katalizörün Bulunması ve Karakterizasyonu 39

6.3.3 Metilamin Boran Sentezi ve Karakterizasyonu 40

6.3.4 En Aktif Katalizörün Amonyum Boran Ve Metilamin Boran Hidrolizindeki Tekrar Kullanılabilirlik Testleri 41

7 Sonuç ve Öneriler **42**

7.1 Co-Ru /PVA Katalizörlerinin Aktiflik Testi 42

7.2 Co-Ru/PVA 16 Numaralı Katalizörün Karakterizasyonu 46

7.3 Metilamin Boran'nın Karakterizasyonu 50

7.4 Aktif Katalizörün Amonyum Boran ile Tekrar Kullanılabilirliği 52

7.5 Amonyum Boran hidrolizinde Kullanılan Katalizör ve Oluşan Katı –Sıvı Atığın Karakterizasyonu 54

7.6 Aktif Katalizörün Metilamin Boran ile Tekrar Kullanılabilirliği 57

7.7 Metilamin Boran ile Kullanılan Katalizör ve Kalan Sıvı Atığın Karakterizasyonu 58

7.8 Amonyun Boran ve Metilamin Boran için TOF Değerlerinin Hesaplanması.. 59

7.9 Sonuçlar 62

Kaynakça **64**

Tezden Üretilmiş Yayınlar **68**

SİMGE LİSTESİ

AlH_3	Alüminyum hidrit
AlO_3	Alüminyum oksit
$[AuCl_4]^-$	Altın(III)tetra klorür
B	Bor
B_2O_3	Bor Oksit
ºC	Celsius derece
C	Karbon
$CH_3NH_2BH_3$	Metilamin boran
CH_3NH_3HCL	Metilamin hidroklorür
Co	Kobalt
dk	Dakika
Fe	Demir
g	Gram
h	Saat
H	Hidrojen
H_2	Hidrojen gazı
ΔH	Reaksiyon Entalpisi
H_3BNH_3	Amonyum boran
Ir	İridyum
K	Kelvin
kg	Kilogram
kj	Kilojül
M	Molar
mg	Miligram
$MgAlH_4$	Magnezyum alanat
MJ	Megajül
µm	Mikrometre
Mtoe	Ton eşdeğer petrol(10 milyon kilo kalori)
N	Azot
$NaAlH_4$	Sodyum alanat
$NaBH_4$	Sodyum bor hidrür
NaCl	Sodyum Klorür
NaOH	Sodyum Hidroksit
NH_4OH	Amonyum Hidroksit
nm	Nanometre
pH	Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimidir.
Pt	Platin
Ru	Rutenyum
Rh	Rodyum

KISALTMA LİSTESİ

AB	Amonyum boran
Co-Ru/PVA	PVA içerisine immobilze edilmiş Co-Ru nanoparçacıkları
DADB	Diboranın iyonik dimer diamonatı
DFT	Yoğunluk fonsiyonel teorisi
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi
HA	Hidrojenin Asitleştirme
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
KI	Küresel Isınma
MeAB	Metilamin boran
NP	Nanoparçacık
NMR	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TOF	Devir frekansı
TON	Devir sayısı
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
PVA	Polivilalkol
PVP	Poli(N-vinil-2pirilidon)
PVP40	Polividon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOHT	Sıvı Organik Hidrojen Taşıyıcılar
YDD	Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi
YKET	Yenilenemeyen Kümülatif Enerji Talebi
XRD	X Işını Kristalografisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünya enerji üretimi ve tükeiminin gözlenen verileri ve gelecekteki projeksiyonlarını kullanarak değişimi 5
Şekil 2.2 Hidrojen enerji sistemi 7
Şekil 2.3 Hidrojen ekonomisi için sürdürülebilirlik 8
Şekil 2.5 Hidrojen enerji sistemlerinin YDD'sinde çok işlevsellik yaklaşım seçimi 11
Şekil 2.6 Harmonize hidrojen enerji sistemi 11
Şekil 3.1 Hidrojen depolama yöntemleri 13
Şekil 3.2 HCOOH'yi sulu bir çözelti içinde seçici bir şekilde ayıran suda çözünür rutenyum katalizöre dayalı homojen katalitik sistemi şematik gösterimi 16
Şekil 3.3 Metal hidritler üzerinde hidrojen depolamanın şematik gösterimi 17
Şekil 4.1 Katalizörlerin sınıflandırılması 22
Şekil 4.2 Solüsyonun pH'sının bir fonksiyonu olarak bir oksit partikülünün yüze polarizasyonunun şematik gösterimi 24
Şekil 4.3. Süper doygunluk konsantrasyon, T ve pH'a bağlı 25
Şekil 4.4 Nihai ürünün özelliklerini etkileyen ana faktörler 26
Şekil 4.5 Kimyasal indirgemede nanopartiküllerin oluşumu 28
Şekil 5.1 Amin Boran çeşitleri ve ağırlıça H_2 içerikleri 29
Şekil 6.1 Co-Ru/PVA katalizörlerinin sentezi şematik düzeneği 37
Şekil 6.2 Hidrojen üretim düzeneği 39
Şekil 6.3 MeAB'nin sentez basamakları 41
Şekil 7.1 Değişkenlerin Farklı Düzeylerine Göre Hidrojen Üretim Hızı 44
Şekil 7.2 AXC, AXD, CXD ikili etkileşimlerinin grafiği 45
Şekil 7.3 PVA ve Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün FTIR sonuçlar 47
Şekil 7. 4 A16 kodlu katalizöre ait SEM görüntüleri 48
Şekil 7.5 Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizöre ait gözenek büyüklüğü dağılımı 48
Şekil 7.6 Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizöre ait TEM analizi görüntüleri 49
Şekil 7.7 Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün parçacık boyutu dağılımı 49
Şekil 7.8 Co-Ru/PVA katalizörüne ait XPS sonuçları 50
Şekil 7.9 MeAB'ye ait XRD kırınım deseni 51
Şekil 7.10 MeAB'nin FTIR analizi 51
Şekil 7.11 AB'nin tekrar deneyleri sonucu H_2 üretim hızı 53
Şekil 7.12 AB için çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi 53
Şekil 7.13 Katalitik çevrim sonucu oluşan katı atık 54
Şekil 7.14 AB hidrolizi sonucu oluşan katı atığın XRD karakterizasyonu 54
Şekil 7.15 AB'nin hidrolizi sonucu oluşan katı atığa ait FTIR analizi 55
Şekil 7.16 AB'nin hidrolizi sonucu oluşan sıvı atığa ait FTIR analizi 56
Şekil 7.17 Katalizörün AB'nin 61 hidroliz reaksiyonu sonundaki SEM görüntüsü. 56
Şekil 7.18 MeAB ile tekrar deneyleri sonucu elde edilen hidrojen üretim hızı verileri 57
Şekil 7.19 MeAB için her çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi 57
Şekil 7.20 MeAB'nin hidroliz reaksiyonları sonunda katalizörün SEM görüntüsü. 58
Şekil 7.21 MeAB hidrolizi sonunda kalan sıvı atığa ait olan FT-IR spektrum 58
Şekil 7.22 AB'nin katalitik çevrimi ile elde edilen zamana karşı TOF değerleri 59
Şekil 7.23 AB'nin katalitik çevrimi sonucu elde edilen TOF değerleri 60
Şekil 7.24 MeAB'nin katalitik çevrimi ile elde edilen zamana karşı TOF değerleri 60
Şekil 7.25 MeAB'nin katalitik çevrimi sonucunda elde edilen TOF değerleri 61

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörleri 8
Tablo 3.1 Kompleks Hidritlerin Teorik Hidrojen Depolama Kapasiteleri 18
Tablo 5.1 Farklı polimerlere stabilize edilmiş metallerin AB ile hidrolizi sonucu hız ve TOF değerleri 32
Tablo 6.1 Co-Ru/PVA katalizörlerin sentez adımları 38
Tablo 6.2 Deneysel Tasarım 40
Tablo 7.1 Katalizör hızları 42
Tablo 7.2 Varyans Analizi Çıktısı 1 43
Tablo 7.3 Varyans Analizi Çıktısı 2 43

ÖZET

Amonyum Boran ve Metilamin Boranın Hidroliz Reaksiyonu için Kobalt-Rutenyum/Polivinil Alkol Hibrit Katalizörünün Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu

Dilek GENİŞ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç.Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Hidrojen kimyasal ve fiziksel olmak üzere farklı basınç ve sıcaklık koşullarında çeşitli materyallerde depolanabilmektedir. Bunlar arasından kimyasal reaksiyon sonucunda istenilen anda ve hızda depolanan hidrojeni salan NH_xBH_x ailesi sürdürülebilir enerji sistemleri için güvenli, toksik olmayan etkili depolama malzemesidir. Bu çalışmada NH_xBH_x ailesinin üyesi olan Amonyum Boran ve türev bileşiği Metilamin Boran'nın hidrolizi için katalizör olarak polivinilalkol içerisine immobilize edilmiş kobalt ve rutenyum hibrit katalizörü (Co-Ru/PVA) sentezlendi. Bu amaçla Metilamin Boran bileşiği metatesis reaksiyonu ile sentezlenmiş ve NMR, XRD, FTIR teknikleri ile karakterizasyonu gerçekleştirildi. Hidroliz reaksiyonları için polimer matrislerinde metal iyonlarının indirgenmesine dayanarak farklı ortam koşullarında 16 adet Co-Ru/PVA katalizörleri sentezlendi. Hidrojen üretmek amacıyla hidroliz reaksiyonları yarı kesikli reaktörde 60^0C'de gerçekleştirilerek hidrojen üretim hızı hesaplanarak ANOVA analizi sonucunda en aktif katalizör belirlendi. Aktif katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri Amonyum Boran ve Metilamin Boranın'nın hidroliz deneyleri ile gerçekleştirildi. Bu çevrimler sonucu Amonyum Boran için en yüksek ve en düşük çevrim sayısı (TOF) 2297.8 ve 1136.8 $molH_2/(mol\ katalizör.\ dk)^{-1}$ olarak hesaplandı. Metilamin Boran için en yüksek ve en düşük TOF değeri 350.64 ve 204.74 $molH_2/(mol\ katalizör.dk)^{-1}$ olarak hesaplandı. Bu sonuçlar dahilinde Co-Ru/PVA hibrit katalizörünün Amonyum boran hidrolizinde daha aktif olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: Amonyum boran, metil amin boran, hidroliz, hibrit katalizör.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Cobalt-Ruthenium / Polyvinyl Alcohol Hybrid Catalyst for Hydrolysis Reaction of Ammonium Borane and Methylamine Borane

Dilek GENİŞ

Department of Chemical Engineering

Master Thesis

Advisor: Asst. Prof. Aysel KANTÜRK FİGEN

Hydrogen can be stored in various materials under different pressure and temperature conditions including chemical and physical. Among these, the NHxBHx family releases hydrogen which is stored at the desired moment and speed as a result of chemical reaction, is a safe, non-toxic effective storage material for sustainable energy systems. The NHxBHx family is a safe, non-toxic storage material for sustainable energy systems that releases hydrogen stored at any time and speed as a result of chemical reactions. In this study, cobalt and ruthenium hybrid catalyst (Co-Ru / PVA), immobilized in polyvinyl alcohol, were synthesized as a catalyst for hydrolysis of Ammonium Boran, a member of the NH_xBH_x family, and the derivative compound Methylamine Boran. For this purpose, MeAB compound was synthesized by metatesis reaction and characterized by NMR, XRD, FTIR techniques. For hydrolysis reactions, 16 pieces of Co Ru / PVA catalyst were synthesized under different ambient conditions based on the reduction of metal ions in polymer matrices. In order to produce hydrogen, the hydrolysis reactions were carried out in a semi-batch reactor at 60 ° C and the rate of hydrogen production was calculated and the most active catalyst was determined by ANOVA analysis. As a result of these cycles, the highest and lowest number of cycles (TOF) for the Ammonium Borane was calculated as 2297.8 and 1136.8 $molH_2$ / (mol catalyst.dk) $^{-1}$. The highest and lowest TOF values for Methylamine Borane were calculated as 350.64 and 204.74 $molH_2$ / (moles of catalyst.dk)$^{-1}$. Within these results, the Co-Ru / PVA hybrid catalyst was found to be more active in ammonium borane hydrolysis.

Key Words: Ammonium borane, methylamine borane, hydrolysis, hybrid catalyst.

1
Giriş

1.1 Literatür Özeti

Günümüz dünyasında toplumun kullandığı her sahada ilerleyebilmek için teknolojik gelişim temel bir gerekliliktir ve bunun sonucunda enerjiye duyulan ihtiyaç giderek artmaktadır. Yeni ve alternatif enerji kaynaklarını aramak ve mevcut enerji sistemlerine entegrasyonu sağlamak sürdürülebilirlik çerçevesinde önemli adımlardır. Bununla birlikte, fosil yakıtlar, dünya enerji talebindeki ve enerji tüketimindeki hızlı artış nedeniyle temel enerji kaynakları olarak sınırlı miktarları nedeniyle sürekli olarak kullanılamazlar[1,2].

Bu nedenle yakın gelecekte, yenilenebilir enerji, geleneksel kaynak kıtlıklarını telafi etmek için giderek daha önemli hale gelecektir. Birincil enerji kaynaklarının, tüketici tarafından ihtiyaç duyulan bu enerji taşıyıcılarına dönüştürülmesi gerekir. Hidrojen üretimi uygun bir çevresel çözümdür. Hidrojen enerjisi, yenilenebilir kaynakların kullanımının arttırılmasında büyük olasılıkla önemli olacaktır[2].

Hidrojenin gelecek için bir yakıt olarak kullanılması, güvenli, kompakt ve hafif hidrojen depolama sistemlerinin geliştirilmesini gerektirir[3].

Düşük çevresel etkiye sahip enerji teknolojilerine olan ihtiyaç, önemli miktarlarda hidrojen depolayabilen ve salıverebilen materyallerin araştırılmasını sağlamıştır.

Halen, metal hidritler, sorbent materyaller ve kimyasal hidrit sistemleri de dahil olmak üzere hidrojen yakıt hücreleri ve hidrojen enerji sistemleri için etkili hidrojen depolama malzemelerinin geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmaktadır Hidrojen depolama malzemeleri olarak kullanılmasından dolayı, bor azot içeren bileşikler, yüksek gravimetrik hidrojen yoğunlukları ve uygun hidrojen salım kinetiği nedeniyle birçok yönden ilgi çekmiştir[4-5].

İlk 2003 Hidrojen girişimi açıklanmasından sonra, amin boranları mükemmel bir hidrojen depolama malzemesi adayı olarak tanımlanmıştır. Yüksek hidrojen içeriğine sahip olan Amonyum boran (NH_3–BH_3, AB), yüksek hidrojen içeriği ve oldukça stabil oluşunun yanı sıra zehirsiz, katı, kristal formda çevreye kötü bir

etkisinin olmamasına bağlı olarak kimyasal hidrit sistemleri için çekici bir adaydır. Maksimum gravimetrik hidrojen verimi doğal olarak temiz katı hal malzemeden elde edilir. AB'den hidrojen salınımı, termal ayrışma, hidrotermoliz ve hidroliz yoluyla elde edilebilir. Bununla birlikte, termolizden sonraki ürün, ana bileşiğe tekrar rejenerasyona müsait olmayan bir amorf $(BHNH)_n$ polimeridir. Nihai hidrojenin serbest bırakılması için oldukça yüksek sıcaklıklar gerekir, bu da refrakter bileşik bor nitrürü bırakır. Uygun katalizörle AB'nin hidrolizi oda sıcaklığında mol AB başına 3 mol H_2 salınabilir, bu da portatif bir cihaz için en uygun olanıdır. Amonyum boranının en basit metil türevi olan metilamin boran ($CH_3NH_2BH_3$,MeAB), nispeten yüksek bir depolama kapasitesini korurken (NH_3BH_3 için ağırlıkça % 19.6 ile karşılaştırıldığında % 17.8) bildiğimiz kadarıyla MeAB'nin hidrolizi hakkında fazla araştırma yapılmamıştır Denklem 1.1'e göre oda sıcaklığında mol MeAB başına 3 mol H_2 salgılayabilir.

$$CH_3NH_2BH_3 + 2H_2O \longrightarrow (CH_3NH_3)BO_2 + 3H_2 \qquad (1.1)$$

Dahası, klasik Lewis asit bazlı bazın ilave ettiği gibi, amin– boranlar, metal iyonlarının borohidritler gibi geleneksel indirgeme ajanları üzerindeki indirgenme hızını ve seçici indirgemeyi çok daha iyi kontrol etmektedir.

Azot üzerindeki alkil sübstitüsyonunu arttırırken indirgeme gücü azalır: $H_3N\text{-}BH_3$> $MeNH_2\text{-}BH_3$> $Me_2NH\text{-}BH_3$> $Me_3N\text{-}BH_3$ [4,5,6].

Metilamin boran, amonyum boran gibi oda sıcaklığında katı kristal formda, atmosferik koşullar altında kararlı yapıda olup içermiş olduğu hidrojen makul sıcaklıklarda yüksek verimle yapısından salınması ve hidrojen üretim reaksiyonları esnasında oluşan bazı dezavantajları ortadan kaldırması nedeniyle araştırılmasının önünü açmıştır.

Bütün bu malzemelerin hidrolizi katalizör varlığında daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir ve heterojen katalizörlerin; desteklenen türlerin reaksiyon karışımından ayrılma kolaylığı, bir katalizörün veya rejenerasyondan sonra desteklenen bir reaktifin tekrar kullanılması, sürekli akış süreçlerine uyum sağlama gibi avantajlarından dolayı tercih edilmektedir. Bir heterojen katalizör çeşidi olan polimer destekli katalizörlerde bir ürün veya bir yan ürün reaksiyon karışımından ayrılabilir. Makroskopik katılar ve jeller, süzülerek genellikle

sıvılardan ayrılabilir. Çözünür polimerler ve kolloidler, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden ultrafiltrasyon yoluyla ayrılabilir. Koloitler pıhtılaştırılabilir ve filtrelenebilir.

Literatür taraması, katı destekli farklı geçiş metallerinin (Ag @ CoNi / grafen, Cu @ Co / r-GO , Ag @ Co / grafen, Ag @ Ni / grafen Ag @ Fe / grafen, Ru @ Ni / grafen, Ru @ Co / grafen, Ru / MCM-41, Ru / CNF, Cu / nano-MIL-101, Rh / $Zr0_2$) ve MeAB hidrolizinde kolloidal (PVP stabilize edilmiş Ru) nanoparçacık (NP) kullanılmıştır. Daha önceki çalışmalardan görüldüğü gibi, kullanılan katalitik sistemler, kütlesel muadillerine göre yüksek yüzey / hacim oranına sahip metal nanoparçacıklara geçiş yapar, böylece katalitik yüzey olur. Yüksek derecede aktif katalitik mimariler, yığılma alanlarına ve yüksek yüzey enerjilerine karşı termodinamik olarak kararsız olarak kabul edilir. Bu bağlamda, uygun stabilize edici ajanlar sentezlerinde topaklanmaları atlatır. Yine de, sonuçta en iyi dengeleyici ajanlardan geçiş metalinin topaklaşması, katalitik uygulamalarında ezilmeleri en önemli endişedir.

Ek olarak, yüzey koruyucu grupların neden olduğu yüzey kontaminasyonundan uzak kalarak aktif metal yüzeylerine ulaşmak, bu da genellikle aktif bölgelerin tıkanmasından kaynaklanan katalitik aktivitede bir azalmaya yol açan bir başka önemli husustur.

1.2 Tezin Amacı

Tez çalışmasının amacı Amonyum Boran ve türev bileşiği Metilamin Boran'ın hidroliz reaksiyonu için Co-Ru/PVA hibrit katalizörünün sentezlenmesi ve karakterizasyonudur. Yapılmış olan bu tez çalışmasında Polivinilalkole (PVA) immobilize edilmiş kobalt-rutenyum (Co-Ru/PVA) hibrit katalizörü polimer matrislerinde metal iyonlarının indirgenmesine dayanarak sentezlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu en aktif katalizör Co-Ru/PVA-16 numaralı katalizör olarak tespit edilmiş ve AB ile 46 kez tekrar kullanılabilirliği ölçülmüştür. Daha sonra Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün, AB türev bileşiği olan MeAB' nin hidrolizi ile hidrojen salınım hızının araştırılması ve 8 kez tekrar kullanılabilirliği araştırılmıştır.

1.3 Hipotez

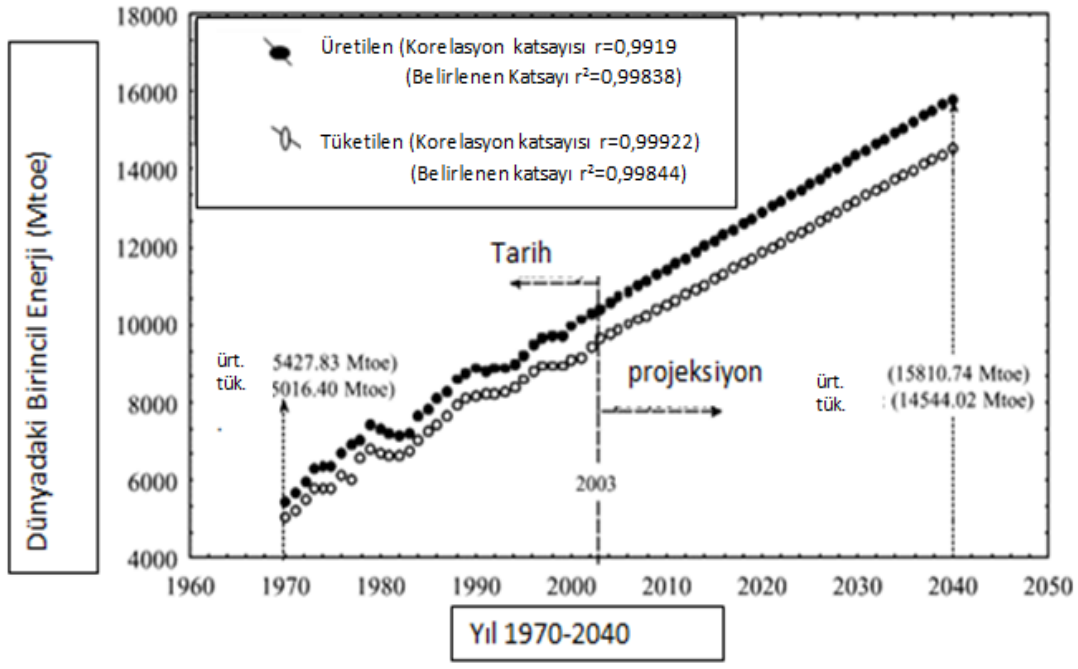
Polimer matrisinde iyon indirgeme yöntemi ile 16 adet eş zamanlı sentezlenen Co-Ru/PVA katalizörleri içinde en aktif olan katalizör Anova analizi ile indirgeme ortamı olarak %10'luk NaOH+SBH içeren asetonda sertleştirilen ve yaş olarak kullanılan Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizör oldu.

AB ve MeAB'nin hidrolizi kıyaslandığında Co-Ru/PVA 16 nolu katalizör en yüksek katalitik etkisini AB üzerinde gösterdiği görüldü. Aktif katalizör tekrar kullanılabilirlik testleri Amonyum Boran ve Metilamin Boranın'nın hidroliz deneyleri ile gerçekleştirildi. Bu çevrimler sonucu Amonyum Boran için en yüksek ve en düşük çevrim sayısı (TOF) 2297.8 ve 1136.8 molH_2/(mol katalizör.dk)$^{-1}$ olarak hesaplandı.Metilamin Boran için en yüksek ve en düşük TOF değeri 350.64 ve 204.74 molH_2/(mol katalizör.dk)$^{-1}$ olarak hesaplandı. Bu sonuçlar dahilinde Co-Ru/PVA hibrit katalizörünün Amonyum boran hidrolizinde daha aktif olduğu bulundu. Amnyum boranın hidroliz reaksiyonu sonunda açığa çıkan katı atığın kimyasal formülü $H_4B_4O_9 \cdot 2(H_4N) \cdot 1.4(H_2O)$olan bileşik Diamonyum boran hidrat, kimyasal formülü $(NH_4)_2\ B_4O_5(OH)_4(H_2O)_2$ olan Amonyum Bor Oksit Hidroksit ve kimyasal formülü $(NH_4)(B_5O_6(OH)_4)(H_2O)_2$ formülü olan bileşik Amonyum Bor Oksit Hidroksit Hidrat olduğu X Işını Kristalografisi (XRD) analizi ile bulundu

2

Hidrojen Enerji Sistemleri

Sera etkisini arttıran ve giderek tükenen birincil enerji kaynakları yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjiyi 21. yüzyılda küresel gündemde öncelikli ve en temel ihtiyaçlardan biri haline getirmiştir. Yapılan çalışmalar dahilinde 2040 yılında ön görülen dünya enerji üretimi 15810.74 Mtoe ulaşırken tüketiminin 14544.02 Mtoe'ye ulaşması beklenmektedir. Şuana kadar artan nüfus oranı bu şekilde sabit kalması için, doğum oranları düşse bile 2040 yılında nüfus hala 10 milyar civarında olacaktır. Şekil 2.1' de sunulan verilerin nüfusun sabit kalması şartıyla mevcut enerji ihtiyaçlarını karşılaması beklenmektedir. Nüfusun artışının fazla olacağı beklendiğinden, geleneksel enerji kaynaklarının giderek azalması enerji kıtlığına neden olacaktır. Bu etkiler ve enerjideki bu yetersizlik ülkeler arasında terör faaliyetlerinin artmasına, ekonomik kriz yaşanmasına, yaşam standartlarının düşmesine neden olacak ayrıca fosil yakıtların neden olduğu sera etkisi ile iklim değişikliğine bağlı doğal afetler ve salgın hastalıklar baş gösterecektir.

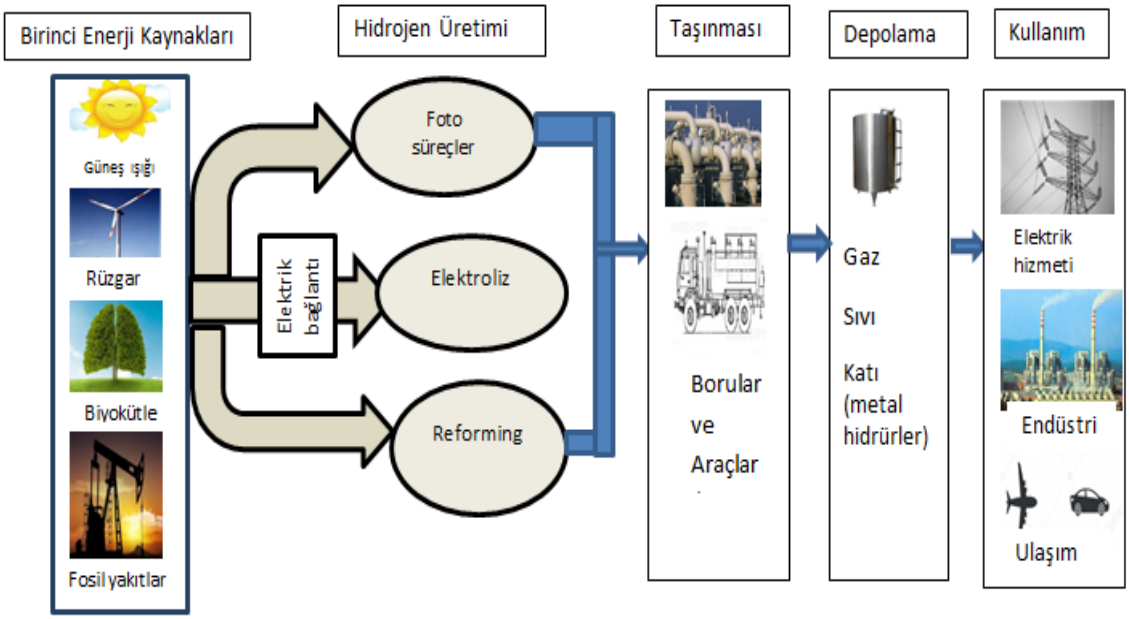


Şekil 2.1 Dünya enerji üretimi ve tüketiminin gözlenen verileri ve gelecekteki projeksiyonlarını kullanarak değişimi[2]

Tüm bu durumlar göz önüne alındığında günümüzde yenilenebilir enerji, geleneksel kaynak kıtlıklarını telafi etmek için giderek daha önemli hale gelecektir. Hidrojen üretimi uygun bir çevresel çözümdür. Hidrojen enerjisi, yenilenebilir kaynakların kullanımının arttırılmasında büyük olasılıkla önemli olacaktır[2].

Hidrojen, gezegenin yüzeyinin % 60'ını kaplayan suyun önemli bir parçasıdır. Bitkilerde, hayvanlarda, insanlarda, fosil yakıtlarda ve diğer kimyasal bileşiklerde farklı şekillerde ortaya çıkar. Enerji eksikliğini gidermek için birincil enerji kaynaklarından herhangi birini kullanarak hidrojenin üretilmesinin uygun olacağı görülmektedir. Böyle bir enerji sistemi "hidrojen enerji sistemi" olarak adlandırılır[2,7]. Dökülme veya havuzlaşma kaygıları olmayan hidrojen hızlı bir şekilde atmosfere dağılır. Kütle başına (142 MJ), diğer hidrokarbon yakıtlardan çok daha büyük kimyasal enerji içerir. Hidrojen, ağırlık olarak çok yüksek bir enerji içeriğine (benzinden 3 kat daha fazla), hacimce çok düşük enerji içeriğine (benzinden 4 kat daha az) sahiptir ve geleneksel benzine göre daha hızlı yanar. Doğal gazdan 3.2 kat daha düşük, benzinden 2700 kat daha az enerji harcar. Bu nedenle, hidrojen, bir enerji kaynağından ziyade bir enerji taşıyıcısı olduğunu kanıtlar; bu enerjiyi kullanılabilir bir biçimde depoladığı ve sağladığı anlamına gelir. Hidrojenin çekici özelliği, yakıt hücreleriyle doğal uyumluluğudur. Benzine (% 22) veya dizele (% 45) kıyasla daha yüksek hidrojen verimi (% 60) gelecekteki enerji kullanımı için verimliliği artırır[8,9].

Hidrojen doğada serbest halde bulmak neredeyse çok zordur. Bunun sonucu olarak suya ve organik formlara bağlı renksiz, kokusuz ve tatsız olan yapıda bulunan hidrojen çıkarıldığında, faydalı bir "hammadde" ya da çeşitli endüstriyel faaliyetlerde ve evlerden elektrik tesislerine kadar toplumun hemen her yönüne enerji vermek için yeterli, her yerde bulunabilecek bir yakıta dönüştürülür. Şekil 2.2'de anlatılan kısımın şematik gösterimi yer almaktadır. Günümüzün yakıtlarıyla istediğimiz hedeflere ulaşmak, geleneksel yaklaşımdan daha verimli olan hidrojeni üretmek, teslim etmek, depolamak ve kullanmak için ekonomik yöntemler gerektirecektir. Hidrojen gazının mevcut kullanımı hidrojen ekonomisini belirlemek için faydalı bir başlangıç noktası sağlar[10].

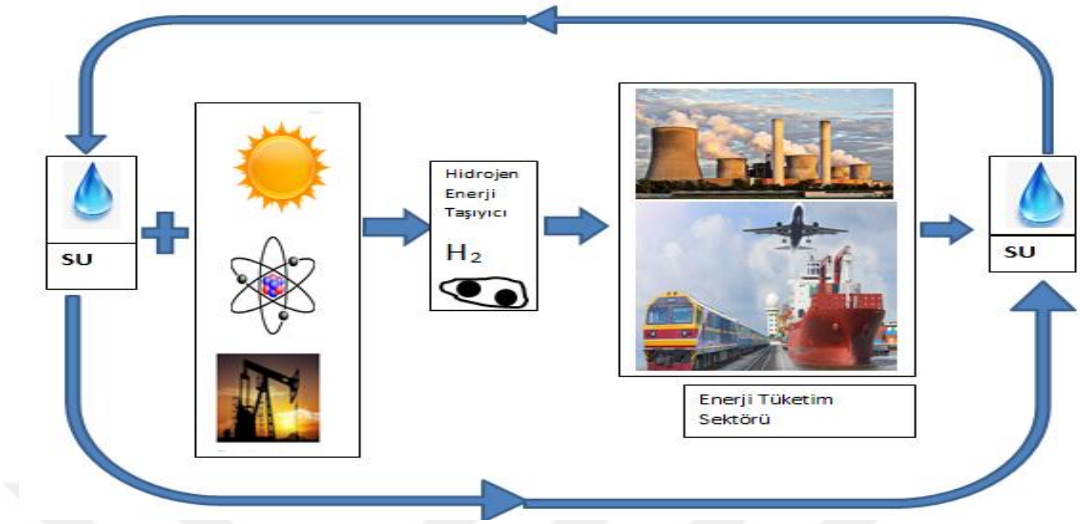


Şekil 2.2 Hidrojen enerji sistemi[7]

Önerilen hidrojen enerjisi sisteminin şematik bir diyagramını Şekil 2.3' de sunulmuştur. Bu sistemde, birincil enerji kaynağının (güneş, nükleer ve hatta fosil) ve suyun (H_2O), hammaddenin bulunduğu büyük endüstriyel tesislerde hidrojen (ve oksijen) üretilir. Büyük ölçekli depolamada, hidrojen yeraltı, mağara ve / veya akiferlerde depolanabilir. Hidrojen daha sonra boru hatları veya süper tankerlerle enerji tüketim merkezlerine taşınır. Daha sonra, elektrik, ulaşım, endüstriyel, konut ve ticari sektörlerde yakıt ve / veya enerji taşıyıcısı olarak kullanılır.

Hidrojen üretmek için ilk etapta kullanılan suyu telafi etmek için su ve su buharı; yağmur, nehirler, göller ve okyanuslardan geri dönüştürülür. Hidrojen üreten endüstriyel tesiste üretilen oksijen atmosfere salınabilir veya elektrik üretimi için yakıt hücrelerinde (hava yerine) kullanılmak üzere endüstri ve şehir merkezlerine gönderilebilir veya taşınabilir. Bu kullanım verimliliğini arttırma avantajına sahip olacaktır. Oksijen, endüstri tarafından enerji dışı uygulamalar için ve ayrıca kirli nehirleri ve gölleri temizlemek veya atık su arıtımını hızlandırmak için kullanılabilir. Hidrojen enerji sisteminde, hidrojenin birincil bir enerji kaynağı olmadığı belirtilmelidir. Bir ara enerji ya da ikincil enerji ya da bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen birincil enerji kaynaklarını tamamlar ve bunları tüketiciye istenen yer ve zamanda uygun bir biçimde sunar. Tüm bu sebeplerden ötürü çağımızda hidrojen enerji sisteminin zamanının geldiği iyi bir fikir olarak kabul

edildi[7-10]. Tablo 2.1 ‘de hidrojenin çevresel zarar ve uygunluk faktörleri gösterilmiştir.



Şekil 2.3 Hidrojen ekonomisi için sürdürülebilirlik [7]

Tablo 2.1 Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörleri [11]

Enerji sistemi	Yakıt	Çevresel zarar ($/GJ)	Çevresel uygunluk faktörü
Fosil yakıt	Kömür	9.82	0.047
	Petrol	8.47	0.054
	Doğal gaz	5.6	0.082
Güneş-hidrojen	Hidrojen	0.46	1.000

2.2 Hidrojen Enerji Sistemlerinin Yaşam Döngüsü Sürdürülebilirlik Değerlendirmesi

Hidrojen enerji sistemlerinin sürdürülebilirliğini değerlendirmek için kapsamlı analizlere ihtiyaç vardır.

2.2.1 Hidrojen sistemi sürdürülebilirlik kriterleri

Birleşmiş Milletler Çevre Programı(UNEP) Sürdürülebilir Kalkınma Çalışma Grubu, ürün tasarımının değerlendirilmesi için nitel değerlendirme kriterleri ile ortaya çıkmıştır. Bu kriterleri baz alarak, bunları spesifik uygulamada bir hidrojen sistemi tasarımına uygulamıştır. Bu bağlamda hidrojen sistemi tasarımı sürdürülebilirlik kriterlerine uyması gereken bir varlık olarak ele alınmaktadır. Enerji sistemi

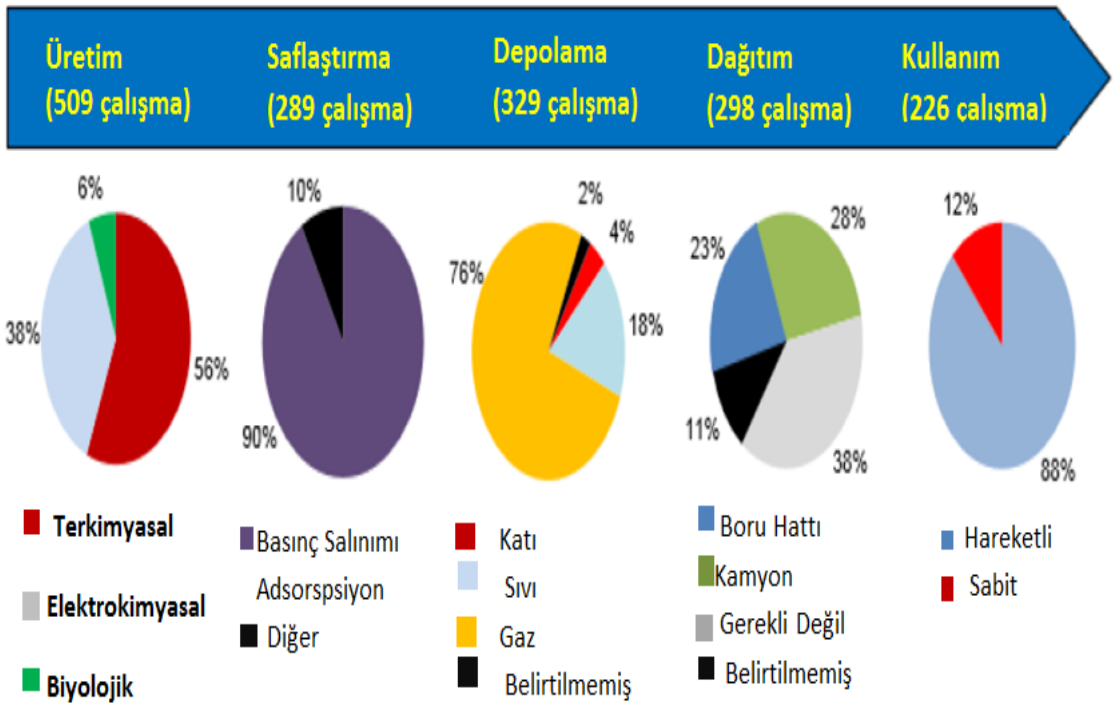
tasarımı şöyledir: stratejik tasarım, optimize tasarım, tasarımın kaydileştirilmesi, tasarımın uzun ömürlü ve yaşam döngüsü tasarımıdır.

2.2.1.1 Yaşam Döngüsü Tasarımı

Hidrojen sistemi ve alt sistemlerinin yaşam döngüsünün her aşamasında sürdürülebilirliği sağlayacak şekilde tasarlanmaları gerekir. Hidrojen sisteminin farklı koşullar altında çalışacak şekilde tasarlandığı bilinmektedir. Yük değişikliği, çevre değişikliği, sosyal değişim vb.

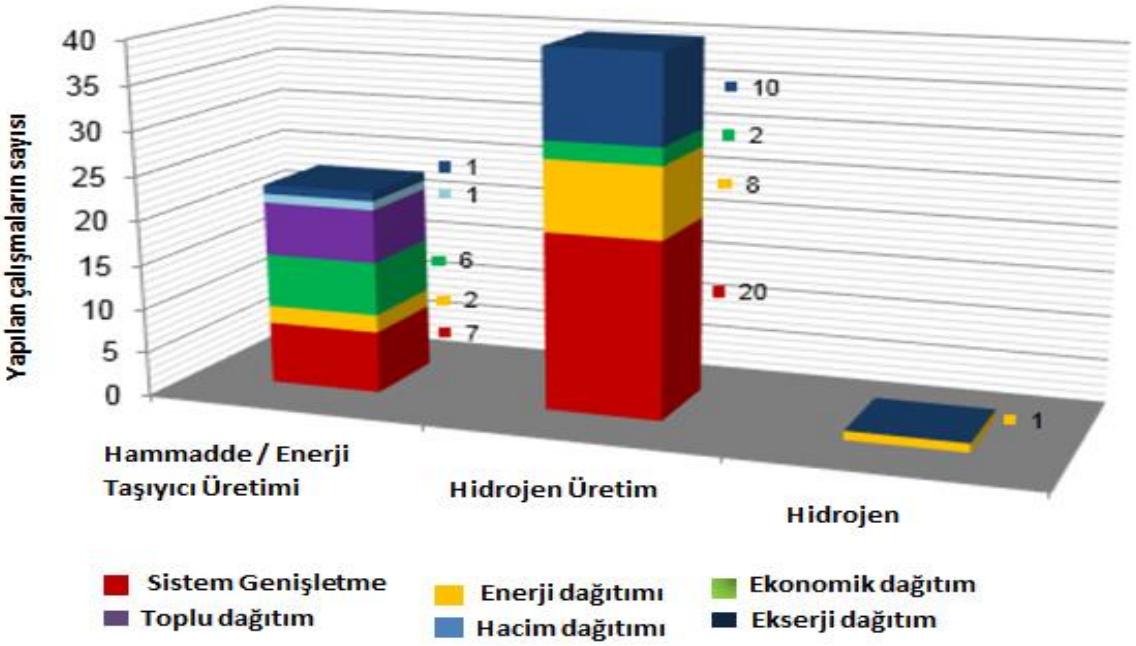
Söz konusu zaman ölçeği işlemlerinin her biri için farklı döngülerin olacağı açıktır. Bu bakımdan, sistemin sürdürülebilirlik gerekliliklerini yerine getirmeden, işlevini yerine getirmesi gerekmektedir[12]. Bu tasarım dahilinde yaşam döngüsü değerlendirilmesi yapılmaktadır. Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (YDD), bir ürünle ilişkili çevresel yönleri ve olası etkileri değerlendirmek için iyi tanımlanmış bir metodolojidir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) Hidrojen Teknolojisi tarafından hazırlanan IEA HIA Task 36 ta yayınlanan ''Hidrojen Enerjisi Sistemlerinin Yaşam Döngüsü Sürdürülebilirlik Değerlendirmesi'' adlı raporda hidrojen enerji sistemlerinin YDD çalışmalarında metodolojik seçimlerin kapsamlı bir literatür taraması yapılmıştır. Bu gözden geçirme, 509 adet hidrojen enerji sistemi çalışmaları da dahil olmak üzere Aralık 2015'te yayınlanan 97 bilimsel makaleyle incelenmiştir. Hidrojen üretim sürecine dayanarak, bu çalışmaları üç teknolojik kategoriye ayrılmıştır: termokimyasal, elektrokimyasal ve biyolojik olmak üzere çalışmaların teknik özellikleri Şekil 2.4' de gösterilmiştir[12]. Hidrojen enerji sistemlerinin çoğu sınırları tanımlarken X'ten muhafaza edildiği malzemenin çıkışına kadar, X'den hidrojen tükenene kadar olan sınırlar, esas olarak hareketli hidrojen kullanımı için bulunmuştur. Seçilen fonksiyonel birim çoğunlukla X'ten muhafaza edildiği malzemenin çıkışına kadar olan çalışmalarda kütle veya enerji temelli iken, gidilen mesafe tipik olarak X'den hidrojen tükenene çalışmalarda kullanılır. Çok yönlülük esas olarak sistem genişletme ve daha az ölçüde fiziksel tahsisat yoluyla ele alınmıştır ve Şekil 2.5'de gösterilmiştir[12]. Hidrojen enerji sistemlerinin YDD çalışmalarının çoğu karşılaştırmalı ve metodolojik seçimler açısından önemli farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar, YDD çalışmalarının sonuçlarını önemli ölçüde etkiler ve genellikle farklı çalışmalardan elde edilen sonuçları karşılaştırırken, onların güçlü yorumlarını engeller.Bu bağlamda, YDD

sonuçlarının tutarlı bir metodolojik çerçevede uyumlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Özellikle, yaşam döngüsü küresel ısınmanın (KI), yenilenemeyen kümülatif enerji talebinin (YKET) ve hidrojenin asitleştirme (HA) etkilerinin uyumlaştırılması için protokoller geliştirilmiştir. Ayrıca Valente vd. tarafından bu protokoller ilgili YDD vaka çalışmalarının kapsamlı bir literatür taramasına dayanarak geleneksel ve yenilenebilir hidrojene uygulanmıştır[13]. Uyumlaştırmaya anahtar metodolojik seçimler arasında; (i) niteliksel yaklaşım, (ii) işlevsel birim, (iii) sistem sınırları ve (iv) çok işlevli yaklaşım bulunmaktadır. Şekil 2.6' te genel harmonize hidrojen enerji sistemini göstermektedir.

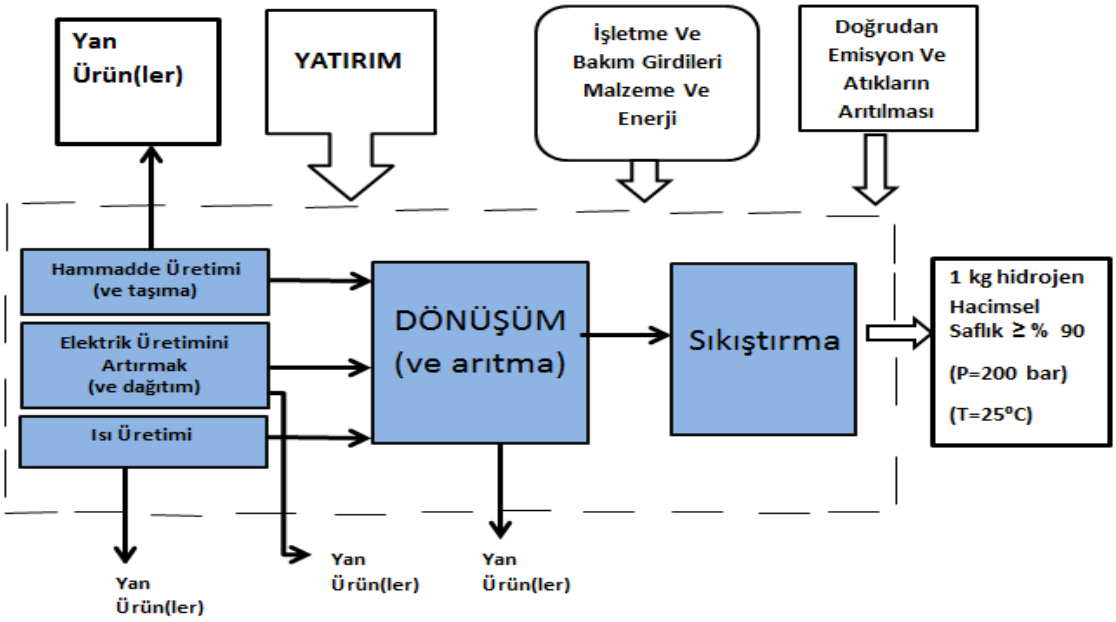


Şekil 2.4 İncelenmiş çalışmaların yaşam döngüsü aşamasına göre teknik özellikleri[12]

Valente vd. tarafından genel olarak harmonizasyonun, termokimyasal ve biyolojik hidrojen kategorilerini elektrokimyasal olandan daha anlamlı şekilde etkilediği bulundu. Yine de, her teknolojik kategoride yanlış yorumlanma riski bulundu. Potansiyel yanlış yorumlama kaynaklarının genellikle sistem sınırları (örneğin, hidrojen sıkıştırması) ve uygulanabilir olduğunda çok işlevsellik yaklaşımı bakımından tutarsızlıklar ile ilişkili olduğu bulunmuştur[13].



Şekil 2.5 Hidrojen enerji sistemlerinin YDD'sinde çok işlevsellik yaklaşım seçimi[12]



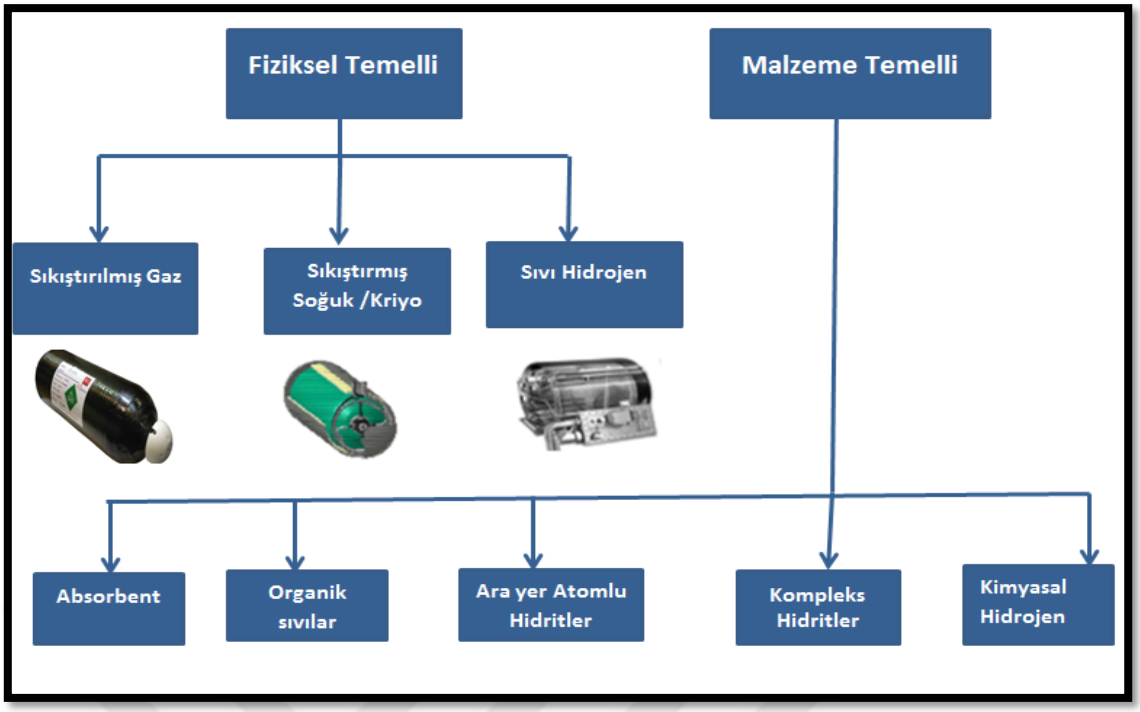
Şekil 2.6 Harmonize hidrojen enerji sistemi[12]

3
Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin yakıt hücrelerinde daha geniş ölçekte depolanması amacıyla; güvenli, kompakt ve uygun maliyetli malzemeler geliştirmek üzere araştırmalar yapılmaktadır. Diğer ürünler gibi, hidrojen de üretimin den son kullanımına getirilebilmek için paketlenmeli, taşınmalı, depolanmalı ve aktarılmalıdır. Uygulanabilir bir hidrojen ekonomisinin temel teknolojik sorunu, depolanmasıdır hidrojenin depolanması için uygun maliyetli bir yöntem bulmak hayli zorlu bir çalışma gerektirmektedir. Hidrojen, taşımanın faydalı olması için daha az enerji harcanmalıdır ve bilim adamları hidrojeni depolamak için yenilikçi yollar araştırmaktadırlar.

Amerika Bileşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE) başlangıçta, hidrojenin bir benzin eşdeğeri olarak ekonomik olarak uygulanabilir olması için karşılaması veya aşması gereken bir dizi ölçüt oluşturdu. Bu hedefler, aracın yakıt hücresinin sahip olması gerektirdiği özellikleri içeriyordu. Hidrojen bazlı sistemler için önemli şartlar, benzinin çalıştığı çok çeşitli ortamlarda çalışmasıdır. Yakıt hücresi sistemleri, -20 ^{o}C sıcaklıklarda çalışmalı ve -40 ^{o}C' ye dayanmalı, 50 ^{o}C' yi aşan sıcaklıklarda bozulmamalıdır[14].

Günümüzde hidrojen, sıkıştırılmış hidrojen, sıvı hidrojen ve bir depolama malzemelerinde depolanabilir. Maddelerde hidrojenin tutulması ve salınması, moleküler adsorspsiyon, difüzyon, kimyasal bağ ve Van der Waals'ın çekimini ve ayrışmasını içerir. Hidrojen ayrıca, yüzey yapısının ve bağlanma mukavemetinin kontrolü için basınç, sıcaklık ve elektrokimyasal potansiyeli kullanarak uygun yüzeylerde moleküler / iyonik biçimde adsorbe edilebilir. Şekil 3.1'de hidrojen depolama yöntemleri toplu olarak verilmiştir.



Şekil 3.1 Hidrojen depolama yöntemleri[16]

3.1 Sıvı Hidrojen Depolama

Sulu kar olarak da bilinen sıvı hidrojen, 20 K'de aşındırıcı ve renksizdir. Sıvı hidrojen tankları, sıkıştırılmış gaz tanklarında görülen 0,030 kg L^{-1} 'e kıyasla 0,070 kg L^{-1} sıvı hidrojeni depolayabilir. Sıfırın altındaki sıcaklığı korumak için depolama tanklarının iyi yalıtılması gerekir. Sıvı hidrojen, yüksek enerjili nükleer fizik ve kabarcık odaları gibi başka önemli kullanımlara sahiptir. Hidrojen taşınması, kriyojenik soğutma ve özel termos kapları gerekli olmasına rağmen sıvı halde olduğunda çok daha ekonomiktir.

Sıvı hidrojen esas olarak günümüzde roket yakıtlarında, süpersonik ve hipersonik uzay araçlarında kullanılmaktadır, çünkü hidrojen birincil olarak en düşük kaynama noktası, yoğunluğuna sahip ve şimdiye kadar bilinen herhangi bir yakıtın en yüksek özgül itme hızına sahiptir. Hidrojenin olumlu özellikleri arasında birim kütle başına yüksek ısıtma değeri, havada geniş tutuşma aralığı bulunmasıdır. Karışımların yanı sıra yüksek alev ısısı ve soğutma kapasitesinin yüksek özgül ısısı nedeniyle, dış cildin kritik parçalarının ve motorun çok etkili bir şekilde soğutması ve soğutulmasına izin verir. Her ne kadar sıvı hidrojen birçok avantaj sağlayabilse de, kullanımları kısmen kısıtlanmaktadır, çünkü mevcut geleneksel yöntemlerle hidrojenin sıvılaştırılması büyük miktarda enerji tüketmektedir (ısıtma değerinin

yaklaşık %30'u). Ek olarak, sıvı hidrojenin depolanması, taşınması ve kullanılmasıyla ilişkili kaynama kayıpları, mevcut yanma enerjisinin % 40'ına kadarını tüketebilir. Bu nedenle, sıvılaştırıcıların verimliliğini artırabilecek ve kaynama kayıplarını azaltabilecek yollar aramak önemlidir. Günümüzde araştırmalar, daha hafif ve daha güçlü tanklarla sonuçlanacak olan kompozit tank malzemelerinin geliştirilmesi konusunda yoğunlaşmaktadır[15,16].

3.2 Gaz Halinde Hidrojen Depolama

Hidrojenin düşük yoğunluğu, depolanabilmesi için her zaman çok büyük hacimlere ihtiyaç duyar veya yüksek basınçlara (ağır kaplar gerektirir) ya da aşırı düşük sıcaklıklara ve / veya diğer malzemelerle (hidrojenin kendisinden çok daha ağır) kombinasyonuna bağlanır. Sıkıştırılmış hidrojen depolama yöntemi, sıkıştırılmış hidrojen gazının yüksek basınçlı tanklarda fiziksel olarak depolanmasıdır (metrekare başına 10.000 pound'a kadar). Bu yöntem yakıt için kullanmak amacıyla faydalıdır, çünkü bu formda enerji verimliliğini koruyarak daha küçük bir alanda depolanabilir. Gazın basıncı arttırıldığında, hacimce enerji yoğunluğu artar. Teknoloji basit olmasına rağmen, işlem hacimsel ve gravimetrik olarak verimsizdir[15-19].

3.3 Hidrojen Depolama Mekanizması

Hidrojen, çeşitli basınç ve sıcaklık koşullarında çok çeşitli materyallerde depolanabilir veya bazı materyaller kimyasal depolama işlemi veya fiziksel adsorpsiyon işlemi kullanılarak da hidrojen saklamaklanmaktadır.

3.3.1 Kimyasal depolama

Kimyasal depolama, hidrojenin kimyasal bir reaksiyonla üretildiği teknolojiler için kullanır. Hidrojeni kimyasal depolama yoluyla depolayan malzemeler, amonyak (NH_3), metal hidritler, formik asit, karbonhidratlar, sentetik hidrokarbonlar ve sıvı organik hidrojen taşıyıcılarıdır (SOHT)[15].

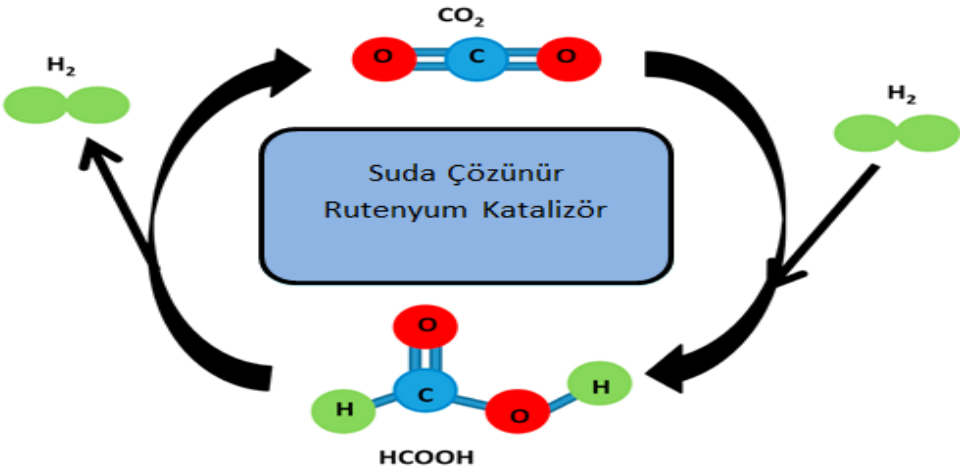
3.3.1.1 Amonyak (NH_3)

Üretiminin, ulaşımının ve dağıtımının büyük olduğu amonyak dünya çapında en çok tüketilen kimyasaldır. Yalnızca sentezlenmesi ve dünya çapındaki ulaşım kolaylığının yanı sıra katalitik olarak ayrışmaya çok eğilimlidir. Saklanabilme koşulları açısından su ile karıştırılarak oda koşullarında veya basınç ile sıvı şeklinde olabilmektedir. Sıvı form, yalnızca çok düşük sıcaklıklarda yapılan üretim ve işlemler için kısıtlamaları olan yüksek hidrojen depolama yoğunlukları sağlar.

Mevcut yakıtlarla karıştırılarak zararlı atık oluşturmadan hidrojen üretecek şekilde daha verimli olarak yakılabilir. Karbondioksit emisyonu olmaması amonyağın alkollerle ve hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. Metal amin kompleksleri şeklinde depolanması Amonyağın daha da güvenli depolanmasını sağlamaktadır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, metal amin kompleksleri durumunda teorik hesaplamalar ve deneysel veriler arasında iyi bir uyum olduğunu göstermiştir. Bu hesaplamalar, amin tuzundaki metal veya halojenür bileşenlerinin değiştirilmesiyle doğrulanabilen, belirli stabilitelere sahip yeni metal amin bileşiklerinin tasarlanmasında ve tahmin edilmesinde değerli bir araç sağlar. Amonyak normal sıcaklık ve basınçta toksik bir gazdır, güçlü bir kokusu vardır, ayrışmadan sonra hidrojen gazı içinde eser miktarda amonyak kalır ve ayrıca kullanılacak enerji pahalıdır[15].

3.3.1.2 Formik asit (HCOOH)

Metanoik asit olarak de bilinen en basit karboksilik asit olan formik asit arı ve karıncaların zehirlerinde de bulunur. Formik asit kimyasal ürünlerin üretilmesi için kullanılan önemli bir ara üründür. Reaksiyon sırasında üretilen H_2'nin karbon monoksit içermemesi nedeniyle hidrojen depolama malzemesi olarak formik asit kullanımıyla ilgi çekmektedir. Reaksiyon, sulu çözeltide HCOOH'yi H_2 ve $C0_2$'ye seçici biçimde ayıran suda çözünür rutenyum katalizörlerin kullanılmasını içerir Şekil 3.2'de verilmiştir. Basınç (1-600 bar) sağlayarak, CO'nun uzaklaştırılmasıyla birlikte stabilite ve katalitik kullanım ömrü iyileşir ve onu uygun bir hidrojen depolama malzemesi haline getirir. Ayrıştırma işlemi sırasında yardımcı ürün olan karbondioksit, formik aside geri hidrojenlenerek hidrojen vektörü olarak kullanılabilir.



Şekil 3.2 HCOOH'yi sulu bir çözelti içinde seçici bir şekilde ayıran suda çözünür rutenyum katalizöre dayalı homojen katalitik sistemin şematik gösterimi[15].

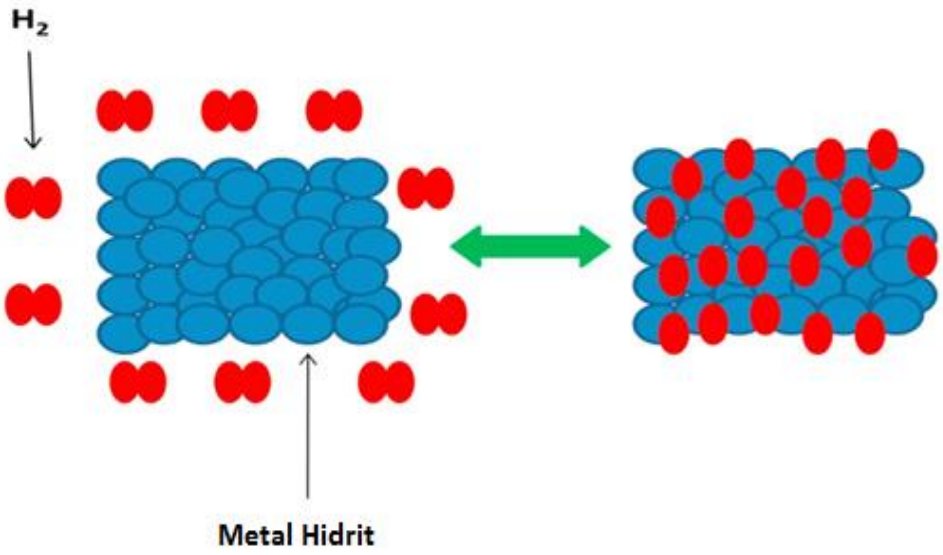
Formik asit, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta ağırlıkça% 4.3'lük bir gravimetrik yoğunluğa sahip 53 g L^{-1} hidrojen içerir[15,19].

3.3.1.3 Sıvı organik hidrojen taşıyıcıları (SOHT)

Bunlar, ağırlıkça yaklaşık% 6'lık gravimetrik depolama yoğunluklarıyla büyük miktarlarda hidrojen depolayabilen doymamış organik bileşiklerdir. N-etilkarbazol gibi SOHT'ler, enerji gerektiğinde hidrojenlenebilir / dehidrojene edilebilir.

3.3.1.4 Metal hidritler

Hidrojeni absorbe etme ve daha sonra oda sıcaklığında veya tankın ısıtılması yoluyla serbest bırakması gibi benzersiz yetenekleriyle ünlü olan metal hidritler Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Metal hidritler ağırlıkça % 5-7 oranında hidrojen depolama kapasitesine sahiptir, ancak yalnızca 2500° C veya daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında yapılarındaki hidrojeni serbest bırakabilirler. Metal hidritler, bünyelerinde absorbe ettikleri hidrojeni serbest bırakmak için 120 ila 200°C civarında yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaktadırlar çünkü hidrojene kuvvetle bağlanma eğilimindedirler. Depolama uygulamaları için seçilen hidritler düşük reaktivite (yüksek güvenlik) ve yüksek hidrojen depolama yoğunlukları sağlar.



Şekil 3.3 Metal hidritler üzerinde hidrojen depolamanın şematik gösterimi[15]

Enerji depolanması ve uygulamaları için hidrit kullanma potansiyeli, hidrojen emiliminin temel yönleri ve FeTi, $LaNi_5$ ve Mg_2Ni gibi birkaç tersinir depolama intermetaliğinin temel yönleri üzerine kapsamlı teorik ve deneysel araştırmaları teşvik edilmiştir.

Bu metalik malzemeler için depolama ortam koşullarında maksimum ağırlıkça % ~ 1.8 ve yüksek sıcaklıkta (ağırlıkça % 3.8) (300°C - 400 °C) olduğundan, daha yüksek depolamaya sahip daha iyi hidrit malzemeleri bulmak ve ortam sıcaklığının yanı sıra yüksek sıcaklık koşullarında da iyi kapasite için devam eden bir araştırma vardır. Bunu başarmak için iki önemli yol izlenir: ilk olarak, FeTi, $LaNi_5$ ve yüksek sıcaklıkta hidrit Mg_2Ni gibi mevcut depolama materyallerini değiştirmek ve optimize etmek ve ikincisi, örneğin, geçiş metali gibi tamamen yeni depolama materyalleri geliştirmek için kompleksler, kompozit malzemeler, nanoparçacık ve nanoyapılı malzemeler ve yeni karbon varyantları (fullerenler, C_{60} ve diğer yüksek versiyonlar, grafit nano lifler ve nanotüpler).

Chrysler grubu, hidrojenin aynı zamanda sodyum borohidrit denilen bir kimyasal formda katı bir biçimde depolanabileceğini iddia etti ve yakın zamanda ABD Şirketi tarafından Millennium Cell adıyla geliştirilen toz halindeki sodyum borohidrit ($NaBH_4$) motoru tarafından çalıştırılabilecek bir araç olduğunu açıkladı. Sodyum borohidrid, borakstan sentezlenir ve çözelti, bir katalizörden geçmek üzere yapılır, böylece çözeltinin geri kalan kısmı geri boraksa dönerken H_2 salınabilir. Bor ve

lityum hidritlerin birim hacim başına iyi enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, sodyum borohidrid, lityum alüminyum hidrit ve amonyum boran, düşük reaktivite (yüksek güvenlik) ve yüksek hidrojen depolama yoğunlukları (ağırlık başına% 10'un üzerinde) sağlayan hidritlerin bazılarıdır. Sodyum ve amonyum boranı ayrıca suyla karışmasına izin verildiğinde sıvılar olarak depolanabilir, ancak arzu edilen hidrojen yoğunluklarını üretmek için çok daha yüksek konsantrasyonlarda hidrit gerektirir. Teorik hidrojen depolama kapasitesiyle bildirilen yaklaşık 234 karmaşık kimyasal hidrit vardır. Çizelge 3.1'te karmaşık kimyasal hidritleri ve bunların mevcut kapasitelerini ve çalışma sıcaklıklarını listeler[15-19].

Tablo 3.1 Kompleks Hidritlerin Teorik Hidrojen Depolama Kapasiteleri[19]

No	**Karmaşık Kimyasal Hidrit**	**Teorik Kapasite ağırlıkça %**	**Tersinir Kapasite ağırlıkça %**	**Çalışma Sıcaklığı (° C)**	**Uyarılar**
1	Ti katkılı $NaAlH_4$	7.5	5.5	100–150	Yüksek rehidrojenasyon basıncı, kötü yaşam döngüsü, katalitik aktivite kaybı, daha az kullanılabilir kapasite
2	Katılmamış ve Ti Katkılı $LiAlH_4$	10.5	6.3	120–170	Tersinirlik problemleri ve Azaltılmış termodinamik stabilite
3	Katılmamış ve katkılı $LiBH_4$	18.2	9.0	200–400	Yüksek çalışma sıcaklığı yeniden hidrojenlenme sorunu olası boran evrimi
4	$Mg(AlH_4)_2$	9.3	6.6	200–250	Yüksek çalışma sıcaklığı termodinamik kararlılık

5	$NaBH_4/H_2O$	10.5	9.2	Ambient	Hidroliz reaksiyonu, geri dönüşümsüzlük, bir defalık kullanım
6	Li_3N ($LiNH_2/LiH$)	11.3	6.5–7.0	255–285	Yüksek çalışma sıcaklığı, olası amonyak evrimi
7	B–H–Li–N	10.0	-	80–150	Yeniden hidrojenlenme sorunu
8	AlH_3	10.5	-	150	Bilyalı freze kaynaklı ayrışma, geri dönüşümsüz
9	H_3BNH_3	18.3	12.6	-	Amonyak evrimi, geri dönüşü olmayan

4
Katalizörler

Katalizörler şarap, peynir ve ekmek yapımıyla hayatımıza girmiş yaklaşık 2000 yılı aşkın bir süredir kullanılmakta olan maddelerdir. Tepkime hızını etkileyen ancak dengeyi etkilemeyen, çoğu zaman fiziksel yapısında değişiklik olsa da reaksiyon sonunda değişmeden çıkan maddelere katalizör denilmektedir. Katalitik prosesin ve katalizörün oluşumunun, incelenmesi ve kullanılmasına kataliz denir[20].

Birleşik Devletlerin ulusal madde üretiminin üçte birinde hammadde ile son ürün arasında mutlaka katalitik bir proses vardır. Ayrıca, çevre korumada en önemli teknoloji katalizdir, (örn. emisyonların önlenmesi)[21]. Ticari olarak kullanılan kimyasal katalizörler ülke ekonomisi için çok büyük önem taşır. Büyük bir miktarı petrol rafinerilerinde ve kimyasal üretimde olmak üzere 2007 yılında Bileşik Devletlerde'ki proses katalizörü satışları 3.5 milyar doların üzerinde olmuştur. Katalizörler gazlar, sıvılar veya katılar olabilir. Tüm kimyasalların %75'inin katalizörlerin yardımıyla üretildiği ve yeni geliştirilen süreçlerde bu rakam %90'ın üzerinde olduğu göz önüne alınırsa katalizin kimya endüstrisindeki önemi açıkça görülmektedir. Plastik, sentetik elyaf, ilaç, boya, mahsul koruma maddeleri, reçineler ve pigmentlerin üretimi için gerekli olan çok sayıda organik ara ürün, yalnızca katalitik işlemlerle üretilebilir.

4.1Katalizörlerin Etki Şekli

Bir katalizörün endüstriyel bir işlem için uygunluğu temel olarak aşağıdaki üç özelliğe bağlıdır:

- Aktivite
- Seçicilik
- Kararlılık (devre dışı bırakma davranışı)

Bu fonksiyonlardan hangisinin en önemli olduğu sorusu genellikle zordur çünkü katalizöre yapılan talepler her işlem için farklıdır.

Aktivite, katalizör varlığında bir veya daha fazla reaksiyonun ne kadar hızlı gerçekleştiğinin bir ölçüsüdür. Aktivite kinetik olarak veya daha pratik odaklı bir

bakış açısıyla tanımlanabilir. Geleneksel bir kinetik işlemde, reaktörde bulunacak sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarındaki reaksiyon hızlarının ölçülmesi uygundur. Denklem 4.1'de reaksiyon hızı gösterilmiştir.

$$r = \frac{tepkimeye\ giren\ madde\ miktarındaki\ dönüşüm}{hacim\ veya\ (\ katalizör\ kütlesi.zaman)}\ \text{mol.L}^{-1}\text{h}^{-1}\ \text{veya mol.kg}^{-1}\text{h}^{-1} \quad (4.1)$$

Aktiflik için iki terim türetilmiştir. Bunlar devir frekansı (TOF) ve devir sayısı (TON) olarak ifade edilmektedir. Devir frekansı TOF (terim, enzim katalizinden ödünç alınmıştır), katalitik merkezin spesifik aktivitesini, belirli reaksiyon koşulları altında, birim zamanda merkezde meydana gelen moleküler reaksiyon veya katalitik döngü sayısı ile spesifik aktivitesini ölçmektedir. Heterojen katalizörler için aktif merkezlerin sayısı genellikle sorpsiyon yöntemlerinden elde edilir. Devir frekansı hesabı denklem 4.2' de verilmiştir.

$$TOF = \frac{Oluşan\ ürünün\ mol\ sayısı}{katalizörün\ mol\ sayısı.zaman} = zaman^{-1} \quad (4.2)$$

Devir sayısı (TON), belirli koşullar altında özel bir reaksiyon için bir katalizörden yapılabilecek azami kullanımı, bir takım moleküler reaksiyonlar veya reaktif merkezinde aktivitenin azalmasına kadar olan reaksiyon döngüleri ile belirtir. Devir sayısı hesabı denklem 4.2' de verilmiştir.

$$\text{TON=TOF (zaman}^{-1}\text{). Katalizör ömrü (zaman)} \quad (4.3)$$

Bir reaksiyonda seçicilik dört şekilde ifade edilmektedir; kimyasal seçicilik, bölgesel seçicilik, disterio seçicilik, enantiyo seçiciliğidir[22].

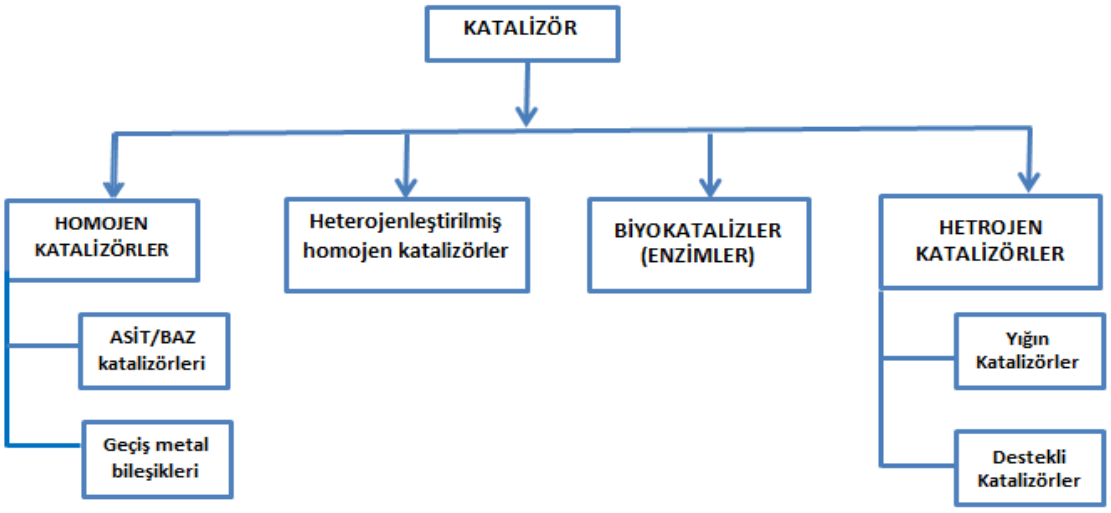
Bir katalizörün kimyasal, termal ve mekanik kararlılığı endüstriyel reaktörlerde ömrünü belirler. Katalizör stabilitesi, bozunma, koklaşma ve zehirlenme dahil birçok faktörden etkilenir. Katalizör deaktivasyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak aktivite veya seçicilik ölçülerek takip edilebilir. Toplam katalizör ömrü, bir işlem ekonomisi için çok önemlidir [21].Günümüzde hammaddelerin ve enerjinin verimli kullanımı büyük önem taşımaktadır ve mevcut süreçleri yenilerini geliştirmek yerine optimize etmek tercih edilir.

Çeşitli nedenlerden dolayı, hedef miktarlara aşağıdaki öncelik sırasını vermeniz gerekir:

Seçicilik> Kararlılık > Aktivite

4.2 Katalizörlerin Sınıflandırılması

Günümüzde bilinen sayısız katalizör çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir: yapı, bileşim, uygulama alanı veya toplanma durumu. Burada katalizörleri hareket ettikleri agrega durumuna göre sınıflandırırız. İki büyük grup vardır: heterojen katalizörler (katı hal katalizörler) ve homojen katalizörler.Şekil 4.1' de katalizörlerin sınıflandırılışı gösterilmiştir[21]. Destekli katalizörlerde, katalitik olarak aktif madde, geniş bir yüzey alanına sahip olan ve genellikle gözenekli olan bir destek malzemesine uygulanır. Bugüne kadar en önemli katalizörler, heterojen katalizörlerdir. Homojen katalizörler genellikle iyi tanımlanmış kimyasal bileşikler veya reaktiflerle birlikte reaksiyon ortamında moleküler olarak dağılan koordinasyon kompleksleridir. Homojen katalizörlerin örnekleri arasında mineral asitler ve geçiş metali bileşikleri (örn. Okso sentezinde rodyum karbonil kompleksleri) bulunur.



Şekil 4.1 Katalizörlerin sınıflandırılması[21]

Heterojen kataliz, birkaç faz arasında gerçekleşir. Genellikle katalizör katıdır ve reaktanlar gaz veya sıvıdır. Heterojen katalizörlerin örnekleri (Ostwald işlemi), yağ sertleşmesi için kieselguhr üzerinde nikel ve petrol parçalarını kırmak için amorf veya kristal alüminosilikatlar gibi desteklenmiş katalizörler. Artan önem taşıyan enzimler biyokatalistler olarak isimlendirilirler[21].

4.3 Katalizör Hazırlama

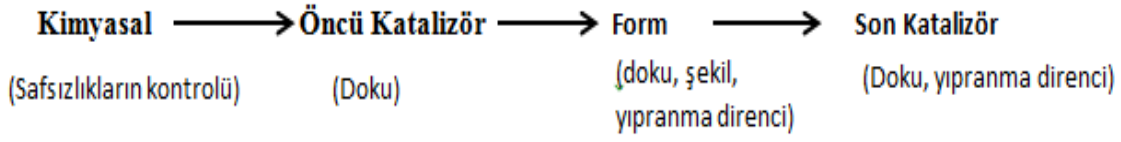
Katalizör üretiminde endüstrinin uzun zamandır devam eden yaklaşımı, söz konusu süreçlerin bilimsel olarak anlaşılması ve bunlara karşılık gelen temel bilimlerin geliştirilmesi (katıların kimyası, kolloid kimyası, vb.), katalizör hazırlamanın günümüzde bir bilim olduğunu söyleyebilir.

Birincil değişkenler çözelti, sıcaklık, basınç, pH, zaman (yaşlanma, olgunlaşma) içindeki çözünme konsantrasyonudur.

Katalizörlerin üretimi için tipik bir endüstriyel işlem şunları içerebilir:

1. Yağış veya diğer sentez işlemleri (örneğin sol-gel, katı-katı, alev hidrolizi, buhar biriktirme)
2. Hidrotermal dönüşüm
3. Dekantasyon, filtrasyon, santrifüj
4. Yıkama
5. Kırma ve öğütme
6. İşlemlerin biçimlendirilmesi ve / veya şekillendirilmesi
7. Kalsinasyon
8. Emdirme
9. Karıştırma
10. Aktivasyon, azaltma

Genel olarak, katalizör hazırlama adımları şematik olarak şu şekilde temsil edilebilir[23,24]:



4.3.1 Destekli katalizörlerin hazırlanması

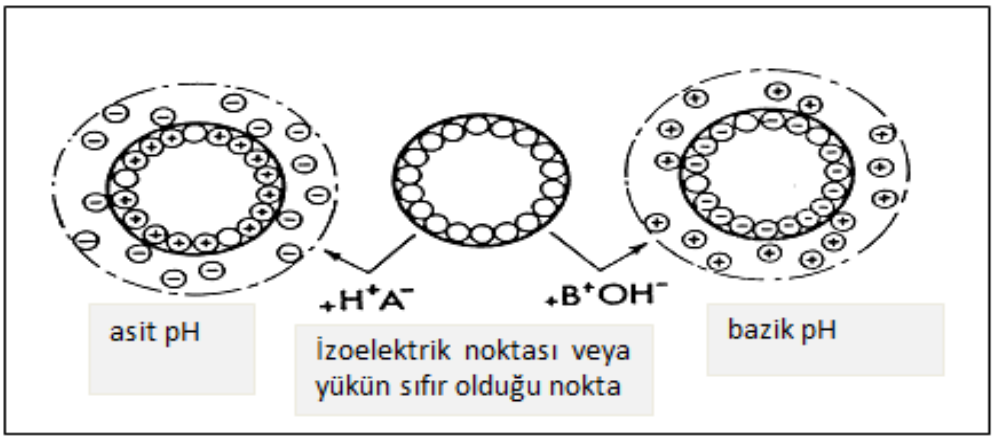
4.3.1.1. Emdirme

Emdirme, yüzeyde biriktirilecek bileşenleri içeren bir sıvının bir katı ile temas ettirilmesinden ibarettir. Emdirme işlemi sırasında, farklı oranlarda farklı işlemler gerçekleştirilir.

1. Desteğin emdirme edici çözelti ile belirli bir süre için temas ettirilmesi(türlerin coulomb kuvveti, Van der Waals kuvveti veya H bağları ile seçici adsorpsiyonu); yüklü yüzey ve elektrolit arasındaki iyon değişimi; yüzeye bağlı türlerin (moleküller, iyonlar) polimerizasyonu / depolimerizasyonu; katı yüzeyinin kısmi çözünmesi Şekil 4.2'de solüsyonun pH'ının bir fonksiyonu olarak bir oksit partikülünün yüzey polarizasyonu şematize edilmiştir.

2. Emilmiş sıvıyı çıkarmak için desteğin kurutulması

3. Katalizörün kalsinasyon, indirgeme veya diğer uygun işlemlerle aktive edilmesi[24,25].



Şekil 4.2 Solüsyonun pH'sının bir fonksiyonu olarak bir oksit partikülünün yüzey polarizasyonunun şematik gösterimi[23]

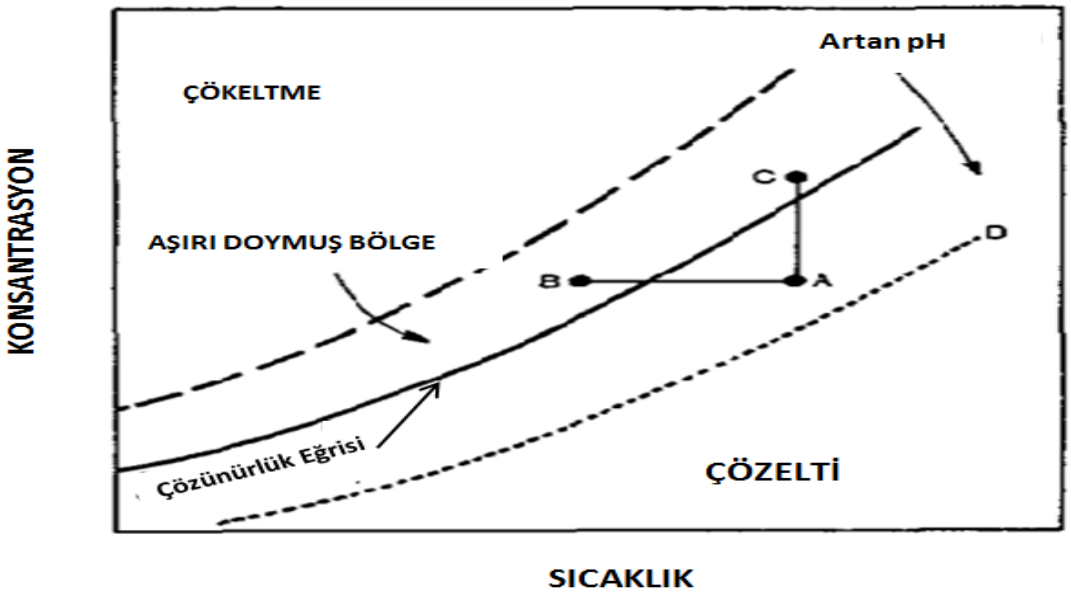
Etkili bir etkileşime sahip bir emdirme gerçekleştirmek için, çözeltideki öncülün iyonları ile destek yüzeyinin emdirmesi sırasında gerçek iyon değiştirme reaksiyonlarının meydana geldiğini düşünmek gerekir. Bu reaksiyonlar hız sabitleri ve denge sabitleri ile karakterize edilir.

Değişim kinetiği, termodinamik tarafından yüksek oranda tercih edilen reaksiyonlar için genellikle çok hızlıdır ve öncülün parçacık içinde eşit olmayan bir dağılımına yol açar, çünkü öncülün gözenekler içinde difüzyonu yavaş bir işlemdir. Dağılımın iyileştirilmesi için, değişim işlemi diğer iyonların rekabetçi adsorspsiyon / değişimi ile geciktirilebilir[23,24].

4.3.2 Yığın katalizörlerin hazırlanması

4.3.2.1 Çöktürme yöntemi

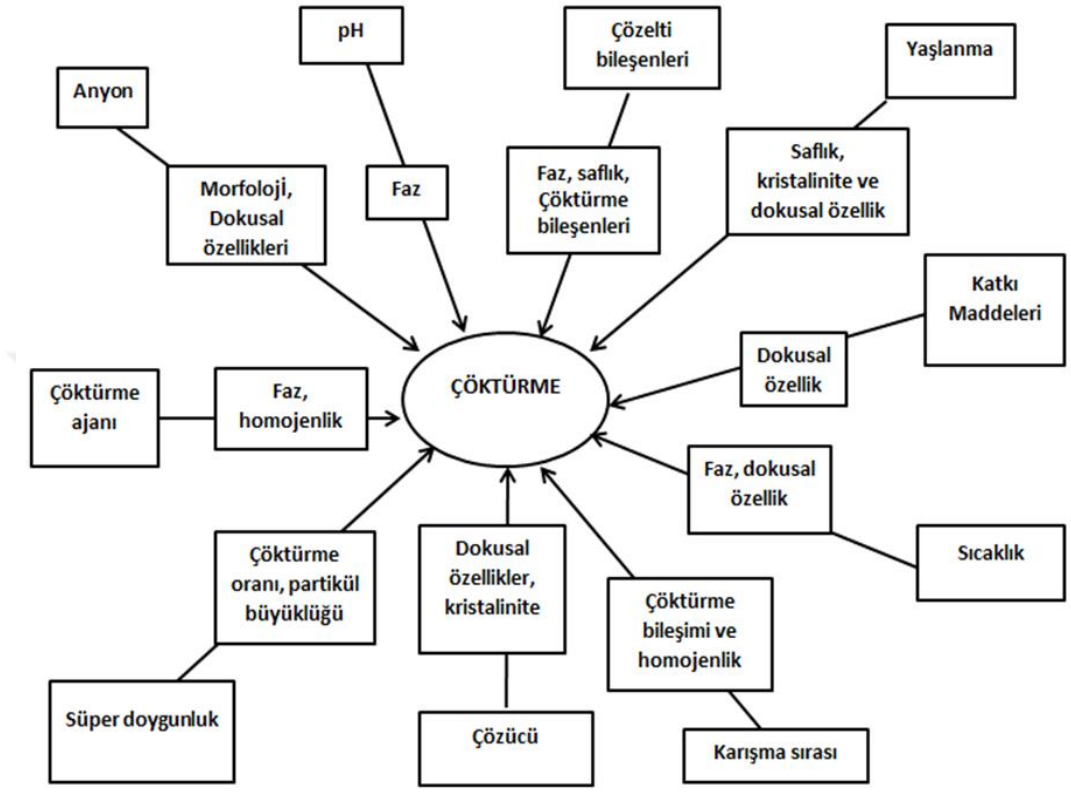
Bu en yaygın kullanılan yöntemdir, çünkü genellikle kolay ve ekonomiktir. Bununla birlikte, yöntem oldukça zahmetlidir çünkü çökeltme ve büyük miktarda tuz içeren çözeltilerden sonra ürün ayrıştırılmasını gerektirir. Çökeltme üç adımda gerçekleşir: süper doygunluk, çekirdeklenme ve büyüme. Süper doygunluğu üreten doğal parametreler Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Çözünürlük eğrileri sıcaklıkların ve pH'ın işlevleridir. Süper doygunluk bölgesinde sistem kararsızdır ve küçük herhangi bir bozulma ile çökelme meydana gelir. Süper doyma bölgesine, konsantrasyonun çözücü buharlaşması (A ila C) yoluyla arttırılması, sıcaklığın düşürülmesi (A ila B) veya pH'ın arttırılması (çözünürlük eğrisini D ve A'ya süpersatürasyon bölgesine götüren) ile yaklaşılabilir. Bu son yaklaşım, hidroksitlerin ve sülfürlerin hazırlanmasında oldukça yaygındır. Süper doygunluk bölgesindeki parçacıklar iki aşamalı bir süreçte gelişir: çekirdeklenme ve büyüme. Çekirdeklenme kendiliğinden ilerleyebilir (homojen çekirdeklenme) veya tohum malzemeleriyle (heterojen çekirdeklenme) başlatılabilir. Büyüme süreci konsantrasyona, sıcaklığa, pH'a ve olgunlaşmaya bağlıdır[25].



Şekil 4.3 Süper doygunluk konsantrasyon, T ve pH'a bağlı[25]

Çökelen kristalin boyutu, denge çözünürlüğü azaldıkça azalır (yani, süperversiyon doygunluğu artar), Ostwald olgunlaşması, süspansiyon halindeki parçacıklar

arasındaki azaltılmış transfer hızı ile yavaşlar. Süper doygunluk çok yüksekse, toplama hızı oryantasyon oranını aşabilir ve elde edilen katı şekilsizdir. Bununla birlikte, ana çözeltinin mevcudiyetinde olgunlaşarak, şekilsiz katı kristalleşebilir. Nihai ürünün özelliklerini etkileyen ana faktörler, Şekil 4.4'de özetlenmiştir.



Şekil 4.4 Nihai ürünün özelliklerini etkileyen ana faktörler[25]

4.3.3 Polimer Destekler: Genel Hususlar

Polimer desteğinin yapısı, katı faz organik sentezinde ayrılmaz bir rol oynar. Kombinatoryal ve son derece paralel sentetik stratejiler, daha geniş bir organik dönüşüm yelpazesine izin veren bileşimler ve özelliklerle yeni polimer destek malzemelerinin geliştirilmesini teşvik etmiştir. Katı faz organik sentezinin kodlanmış mikro reaktörlere uzatılması, çok sayıda ayrı bileşiğin hazırlanması için etkili bir metodoloji sağlar. Katı bir desteğin birincil işlevi, sentetik bir substrat için etkisiz bir taşıyıcı sağlamaktır. İdeal olarak destek, kimyasal reaksiyonun seyrini önemli ölçüde etkilemeden bu amaca hizmet edecektir. Polimerler üzerindeki fonksiyonel grupların, genel olarak küçük moleküllü analoglarınınkine yaklaşan reaktiviteye sahip oldukları iyi bilinmektedir, ancak 'asılı' makromolekül, sterik,

elektrostatik ve difüzyon etkilerinin bir sonucu olarak bir reaksiyonun seyrini etkileyebilir[26].

Avantajları;

1) Desteklenen türlerin reaksiyon karışımından ayrılma kolaylığı.

2) Bir katalizörün veya rejenerasyondan sonra desteklenen bir reaktifin tekrar kullanılması.

3) Sürekli akış süreçlerine uyum sağlaması.

4) Düşük moleküler ağırlıklı türlerle karşılaştırıldığında, desteklenen türlerin toksisitesi ve kokusunun azaltılması.

5) Uzun süreli aktivite.

Bir katalizörün seçilebilirliği, çözülebilir analogu ile karşılaştırıldığında, desteklenmiş haldedir.

Dezavantajları;

1) Daha yüksek maliyet,

2) Difüzyonel sınırlamalar nedeniyle daha düşük reaktiviteler,

3) Desteklenen türlerin ve safsızlıkların yapısının analizinde daha fazla zorluk,

4) Polimer bağlı safsızlıkları ayırmada yetersizlik,

5) Organik desteklerin daha az kararlılığı [26].

Polimer bağlı türler, bir katalizör, bir ürün veya bir yan ürün reaksiyon karışımından ayrılabilir. Makroskopik katılar ve jeller, süzülerek genellikle sıvılardan ayrılabilir. Çözünür polimerler ve kolloidler, düşük molekül ağırlıklı bileşiklerden ultrafiltrasyon yoluyla ayrılabilir. Koloitler pıhtılaştırılabilir ve filtrelenebilir.

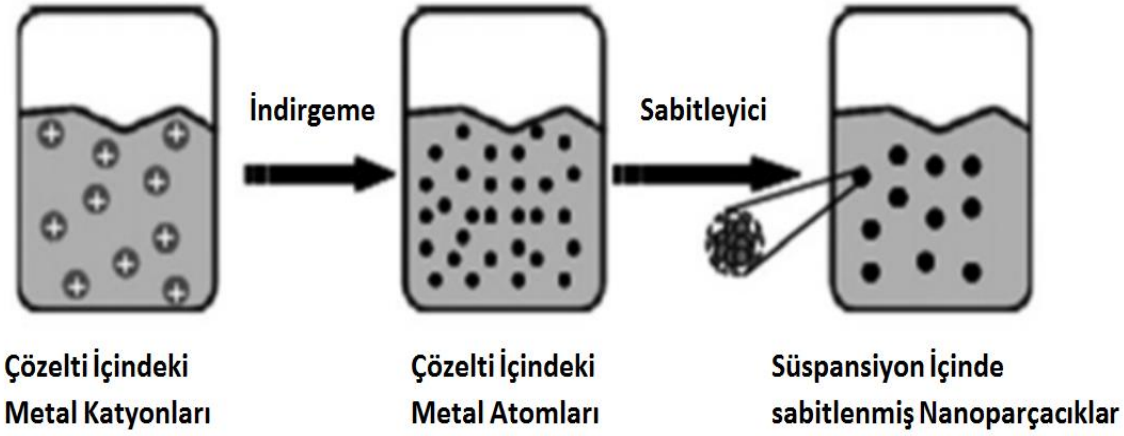
4.3.3.1 Polimer Matrislerde Metal İyonlarının İndirgenmesi

Kimyasal İndirgeme Sırasında Metal Nanoparçacıkların Oluşumu

Nanoparçacıkların oluşumu hakkındaki çağdaş fikirler, J. Turkevich tarafından önerilen ve adım adım çekirdeklenme, büyüme ve topaklanma mekanizmasını içeren ana prensiplere dayanmaktadır. Faraday tarafından 150 yıldan daha uzun bir süre önce keşfedilen sıvı faz kimyasal indirgeme yöntemi, metal nanopartiküllerin üretimi için en yaygın kullanılan tekniktir. Bu yaklaşımın geliştirilmesinde bir başka önemli adım, ilk kez $[AuCl_4]^-$ 'ün sitrat azalmasının reaksiyonu ile Au (20 nm) nanoparçacıkların tekrarlanabilir sentezini uygulayan J. Turkevich ile bağlantılıdır. Denklem4.4'te indirgenme aşaması gösterilmiştir[27].

$$x\ M^{n+} + nxe^{-} + \text{stabilizer} \longrightarrow Mn^{0}{}_{n} \qquad (4.4)$$

Bilinen indirgeme yöntemleri arasında: fosfin ligandları ile sabitlenmiş Au_{55} (PPh_3) $12Cl_6$ (1.4 nm) nanokristallerinin "diboran" üretim yöntemi; polioksoanyon ve tetrabutil amonyum ile stabilize edilmiş geçiş metallerinin nanokümeleri; polivinilpirrolidon, polivinil alkol vb. ile dengeleyici olarak kullanılan alkol indirgenmesi ve formik asit, CO, sodyum format, formaldehit ve benzaldehit ile metal tuzlarının indirgenmesi ile metal nanokolloidler silanlarda, indirgeyici ajan olarak tetrakis hidroksimetil fosfonyum klorür (THPC), hidrazin, hidroksilamin kullanılır. Borat indirgeme yöntemi, geçiş metali tuzlarının kimyasal indirgenmesi ile nanokristallerin üretimi için geniş olanaklar sağlayan sodyum / lityumborohidrat veya tetraalkilamonyum hidrotriorganoborat sistemlerine dayanmaktadır.



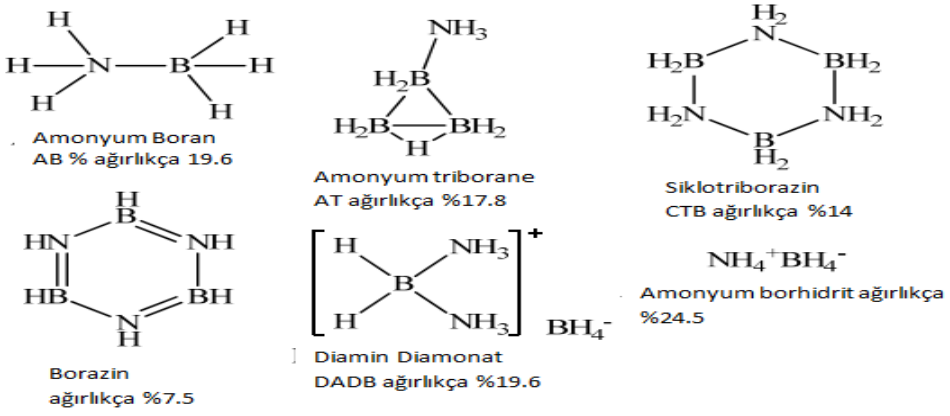
Şekil 4.5 Kimyasal indirgemede nanopartiküllerin oluşumu[27]

Kimyasal indirgeme metodu, bir indirgeyici ajanın, bir stabilize edici ajanlar (ligandlar, polimerler, yüzey aktif cisimleri) varlığında bir metal öncü tuzu ile karıştırılmasına dayanır. Şekil 4.5'de özetlenmiştir. İkincisinin rolü, istenmeyen parçacık topaklarının ve metal tozu oluşumunun önlenmesi ile sınırlıdır. Kararlı ve yeniden dağılan nanoparçacıkların oluşumu, dengeleyici bir maddenin özelliklerine bağlıdır. Genel olarak, kimyasal indirgeme yöntemleri, nanopartiküllerin büyümesi üzerinde hassas kontrol, nanopartiküllerin yüzey durumlarının etkin pasifleştirilmesi, elde edilen nanopartiküllerin boyutlarına göre oldukça dar dağılımı ve morfolojileri üzerinde kontrol imkanı sunar[27].

5
Amonyum Boran ve Metilamin Boran

5.1 Amonyum Boran

İlk 2003 Hidrojen Girişimi açıklanmasından sonra, amin boranları mükemmel bir hidrojen depolama malzemesi adayı olarak tanımlanmıştır. Amonyum boran(AB), $LiBH_4$'ten daha fazla hidrojen içerir, bu da bu bileşiği çok çekici kılar. AB, termoliz, hidroliz veya hidrotermoliz ile ayrıştırılabilir[28]. Amin boranlarının yüksek hidrojen yoğunlukları, örneğin, amonyum borohidrit için ağırlıkça yüzde 24.5 (ağırlıkça), Amonyum Boran için %19.6 (ağırlıkça) ve Amonyum triboran için ağırlıkça %, 17.8, bu malzemeleri çekici yapan birincil özelliktir. Amin boranlarının diğer çekici özelliği, protonik N-H ve hidridik B-H hidrojenleri ile sonuçlanan B (2.04) ve N (3.04) elektronegatifliklerinden gelir. Bu nedenle, H_2'nin $B\text{-}H^-$ ve $N\text{-}H^+$'nın reaksiyonu ile ortaya çıkarılması uygundur. Amonyum boran ve diboranın iyonik dimer diamonatı (DADB) üzerinde çalışan ilk grup, 1925'te bu bileşiklerin oluşumunu bildiren Alfred Stock ve grubu idi. 1930'larda Schlesinger grubu başlangıçta hatalı moleküler ağırlık ölçümlerine dayanarak DADB ve AB için yanlış yapılar önerdi. Kristal AB, 1955'te Parry ve Shore tarafından sentezlendi ve AB'nin eter çözünürlüğü kullanılarak DADB'den saflaştırılmıştır. Ayrıca AB'nin ilk kesin X-ışını toz kırınımını topladılar.



Şekil 5.1 Amin Boran çeşitleri ve ağırlıça H_2 içerikleri[28]

Amonyum boran 110 ^{o}C - 114 ^{o}C'de eriyen renksiz bir katıdır, ancak oda sıcaklığında stabildir. Amonyak (260 g / 100 g çözücü), su (33.6 g / 100 g çözücü) ve tetrahidrofuran (25 g / 100 g çözücü) dahil olmak üzere çeşitli polar çözücülerde çözünür. Şekil 5.1'de Amonyum boran çeşitleri ve ağırlıça H_2 içerikleri gösterilmiştir.

Amonyum Boranından Hidrojen Salınım Yöntemleri

Bu bölüm, hidrojenin amonyak borandan salınması için ana yöntemleri tarif edecektir. Her işlem için ana reaksiyonlar açıklanacaktır.

a)Amonyum boranın termolizi;

AB'nin termolizi yaygın olarak çalışılmıştır. İşlem, her biri bir mol eşdeğeri H2 salgılayan üç ana aşamaya ayrılabilir. İlk adım 100^{0}C'de gerçekleşir ve 107-117^{0}C maksimum sıcaklık aralığına ulaşır. İlk adım, hidrojenin ilk molünü serbest bırakan aşağıdaki denklemde gösterilmiştir[29].

$$NH_3BH_3 \longrightarrow \frac{1}{X}(N_2B_2)_x + H_2 \qquad (3.2)$$

AB'de bulunan tüm hidrojeni serbest bırakmak için (3 eşdeğer H_2)> 1500^{0}C'lik bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bu sıcaklıkta NHBH, bor nitrür ve hidrojene ayrışır:

$$NHBH \longrightarrow BH + H_2 \qquad (3.3)$$

Son zamanlarda, nispeten düşük sıcaklıklarda AB'den hidrojen salınması için yeni yöntemler önerilmiştir. Ne yazık ki, bu yöntemler toplam malzeme ağırlığını da artıracak pahalı malzemeler (nano iskeleler ve iyonik sıvılar) gerektirir[30].

b)Amonyum boranın hidrolizi

AB'nin son çalışmalarında dikkat çeken bir alan hidrolizdir. AB suda yüksek çözünürlüğe sahiptir (100 mL'de 33.6 g) ve oda sıcaklığında nötr sulu çözeltilerde kararlıdır. Amonyak boran oda sıcaklığında bazik su içinde çok yavaş hidrolize olabilir, ancak pH düşürülerek veya sıcaklık arttırılarak hız arttırılabilir. Bununla birlikte, çoğu araştırma, hidroliz işleminin hızını artıracak bir geçiş metali katalizörü arayışına odaklanmıştır[31].

Bu reaksiyon ısıyı serbest bırakan ekzotermik bir reaksiyondur (ΔH_{rxn} = -156 kJ / mol) ve reaksiyona giren AB ve H_2O miktarlarına bağlı olarak ağırlıkça % 9.1

hidrojen verimi üretir. Bununla birlikte, hidrojen iletimi için hidroliz kullanımı, birkaç nedenden dolayı pratik değildir. AB'nin suda çözünürlüğünün bir sınırı vardır (33.6: 100 kütle oranı); bu nedenle, bir mol AB iki katı su tüketir ve bu da toplam malzemenin ağırlıkça % 4.9'dur. Bununla birlikte, eğer ürün çözeltiden su geri kazanılırsa, bu denkleme göre ağırlıkça % 8.0 hidrojen verimi sağlayacaktır.

$$NH_3BH_3 + 2.5\ H_2O \longrightarrow NH_4OH + 0.5\ B_2O_3 + 3\ H_2 \qquad (3.4)$$

Bununla birlikte, kullanılmış yakıtın yenilenmesi, B-O bağlarının azaltılmasının zorluğu nedeniyle hidrolitik hidrojen salımının araç yakıt hücrelerinde kullanılmamasının sebeplerinden biridir. Taşımacılık sektörü için çok verimsiz.

c)Hidrojen Salımı İçin Çok Umut Verici Bir Alternatif Yöntem: Hidrotermoliz

Hidrotermoliz, AB'nin hidrolizini sağlamak için katalizörler yerine sıcaklığın kullanıldığı bir yöntem olarak önerildi[29]. Hidrotermoliz, basınç arttırılarak elde edilebilir. Suyun kaynama noktası, termolizin ikinci basamağının gerçekleştiği sıcaklığı aşacaktır. Alternatif olarak, ekzotermal su ile reaksiyona girebilecek bir malzeme eklenerek de yüksek sıcaklık elde edilebilir. Bu tür malzemelere örnek olarak alüminyum ve magnezyum gibi metaller verilebilir. AB'nin bir hidrotermoliz ayrışması sağlama olasılığı nedeniyle, aynı işlem sırasında hem termoliz hem de hidroliz yapılabilmesi anlamına gelir[6].

Geçiş metallerinin katalizlediği NH_3BH_3'ün oda sıcaklığında hidrolizine dayanan yüksek performanslı bir hidrojen üretim sistemi elde edilmiştir [34].

NH_3BH_3, içinde stabil bir çözelti oluşturmak üzere suda çözülür. Katalitik miktarda uygunlaştırıcı katalizörün çözeltilere eklenmesi, H_2'ye NH_3BH_3 oranıyla 3.0'a kadar hidrojen gazı salınımına neden olur. Sadece Pt, Ru ve Rh gibi soy metaller değil , aynı zamanda Co, Ni ve Fe gibi soylu olmayan metal bazlı katalizörler de bu reaksiyonda yüksek aktiviteler sergilerler[33]. Sulu NH_3BH_3'ten hidrojen üretimi 0için katalizör çalışmaları çözümü, aktif metallerin dağılmasının ve / veya aktif fazın şekilsizliğinin katalitik performanslarda önemli rol oynadığını göstermektedir.

Kolloidal metal dispersiyonu, poli (N-vinil-2-pirolidon) (PVP) gibi suda çözünür polimerler kullanılarak sıvı ortam içinde dispersiyon yoluyla kolayca elde edilebilir [31].

Ek olarak, polimer stabilize edilmiş metaller diğer polimerler ile geri dönüşüm gerektiren uygulamalar için pratik avantajlara sahip örneğin sabit yataklı çalışma reaktörlerden kolay ayrılma. Aşağıda Tablo 5.1'de farklı polimerlere stabilize edilmiş metallerin AB ile hidrolizi sonucu hız ve TOF değerleri gösterilmektedir.

Tablo 5.1 Farklı polimerlere stabilize edilmiş metallerin AB ile hidrolizi sonucu hız ve TOF değerleri

Katalizör	**Sıcaklık**	**TOF mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$**	**Tekrar Kullanım**	**Kaynak**
PdRh@PVP	25^{0}C	1333	-	32
p(SPM)-Cu	30 ^{0}C	1.8 ± 0.1	-	33
p(SPM)-Ni cryogel	30 ^{0}C	3.8 ± 0.2	-	
p(SPM)-Co	30^{0}C	5.8 ± 0.3	-	
p(SPM)-Co	40 ^{0}C	10 ± 0.5	-	
p(SPM)-Co	50^{0}C	14.2 ± 0.7	-	
p(SPM)-Co 70 0.175	70 ^{0}C	18 ± 1	-	
p(VPA)-Ni micro	30^{0}C	3.61	10	34
p(VPA)-Cu micro	30^{0}C	1.13	10	
p(VPA)-Co micro	30^{0}C	7.67	10	
p(VPA)-Co micro	30^{0}C	3.78	10	
p(VPA)-Co micro	50^{0}C	6.79	10	

p(VPA)-Co micro 5. loading	70^{0}C	15.59	10	
TiO_2 üzerinde desteklenen polimer immobilize (Pd-PVB TiO2)	25^{0}C 55 ^{0}C	-	5 5	35
poly(N-vinyl-2pyrrolidone) (PVP)'da sabitlenmiş nickel	25^{0}C		5	36
Hiper çapraz bağlı polimer destekli rodyum	-	481	5	37
Çekirdek-kabuk Cu@SiO2	25^{0}C	3.24 -7.58	10	38
Polimer Destekli Rodyum Nanopartikülleri	25^{0}C	130		39
Nano yapılı paladyum / polipirol kompozit kağıt	-	21.1		40

5.2 Metilamin Boran

Önemli bir hidrojen depolama malzemesi olan AB türevi olan Metilamin Boran (MeAB) yüksek gravimetrik hidrojen içeriği (ağırlıkça % 11.1) nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür. Bununla birlikte, AB'nin bir türevi olarak, metilamin boran (CH_3NH_2-BH_3, MeAB) geniş çapta çalışılmamıştır. Hidrojeni 120 ila 210 ° C arasında 100 dakika ve THF'de 20 ° C'de Ir ve Ru katalizörleri ile serbest bırakabilir. Bu da Denklem 1'e göre oda sıcaklığında katalizör varlığında 1 mol MeAB başına, 3 mol H_2 salgılayabilir[41].

$$MeNH_2\text{-}BH_3 + 2\ H_2O \longrightarrow MeNH_2(BO)_2 + 3H_2 \qquad (3.7)$$

Dahası, klasik Lewis asit bazlı bazın ilave ettiği gibi, amin– boranlar, metal iyonlarının borohidritler gibi geleneksel indirgeme ajanları üzerindeki azaltma hızını ve seçici azaltımını çok daha iyi kontrol etmektedir. İndirgeme kuvveti azot üzerindeki alkil sübstitüsyonunu arttırırken azalır: H_3N-BH_3> $MeNH_2$ – BH3> Me_2NH-BH_3> Me_3N-BH_3.

Junfeng Shen vd. grafen üzerinde iyi dağıtılmış 2.4 nm Rh nanoparçacıkları (NP'ler), indirgeyici madde olarak metilamin boran (MeAB) kullanılarak bir adımlık yerinde prosedürle sentezledi. Karbon karası, Si02, γ-Al2O3 ve Rh ve grafenin fiziksel karışımı gibi diğer geleneksel desteklerle karşılaştırıldığında, grafen üzerinde desteklenen hazır hazırlanan Rh NP'ler amonyum boran hidrolizine karşı üstün katalitik aktivite sergiler. Amin boranlarının katalitik hidrolizinin kinetik çalışmaları, sentezlenen Rh / grafenin Rh konsantrasyonuna göre birinci mertebe olduğunu göstermektedir. Bildirilen tüm Rh-bazlı katalizörler arasında, Rh / grafen, amonyağın hidrolizine doğru, sırasıyla boran (AB) ve MeAB ,95 ve 16.4 kJ / mol'lük en düşük aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri ve 325 ve 146 dakika $^{-1}$ en yüksek devir frekansı (TOF) değerlerini buldular[42].

Gülcan M. vd Polyvidona (PVP40) stabilize edilmiş Rh nanopartikülleri (Rh @ PVP40) klasik bir alkol indirgeme tekniği ile sentezlemişler ve TEM, HR-TEM, TEM / EDX, P-XRD analizi, UV/Vis ve XPS spektroskopisi incelemeleri gerçekleştirilerek karakterize etmişlerdir. Hazırlanan nanoparçacıkların, metilamin-boran bileşiğinin hidrolitik dehidrojenasyonu için yüksek bir TOF değeri (185.91 dk^{-1}) ve düşük aktivasyon enerjisi (43.88 kJ mol-1) ile literatürdeki en verimli katalitik sistemlerden biri olduğu bulunmuşlardır[43].

6
Deneysel Çalışmalar

6.1Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda, H_2 depolama malzemesi olarak AB ve türev bileşiği MeAB hammadde olarak kullanıldı. Amonyum boran ve metilamin boranın hidrolizi ile hidrojen üretimi PVA içerisine immobilize edilmiş Co-Ru nanoparçacık (Co-Ru/PVA) varlığında gerçekleştirildi. Amonyum boran >%97 saflık olup Sigma Aldrichten temin edildi. MeAB bileşiği ise Kısım 6.3.3'te anlatıldığı gibi tez çalışması kapsamında üretildi. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler; Metilamin hidroklorit(≥%98) Sigma Aldrich, Polivinil Alkol (PVA) Fluka'dan, Aseton Yasin Teknik'ten, Ruthenyum (III) Klorit Hidrat ($RuCl_3.H_2O$) , Kobalt (II) klorit hekzahidrat($CoCl_2.6H_2O$), Sodyum bor hidrür (SBH)($NaBH_4$, %96), Sodyum hidroksit(>%97), Tetra hidrafuran (%99) Merck firmasından alındı.

6.2 Enstrümental analiz cihazları

PVA içerisine immobilize edilmiş Co-Ru nanoparçacık (Co-Ru/PVA) katalizörünün yapısal özellikleri verilen yöntemlerle incelmiştir. Kimyasal bağ yapısı 4000 ila 650 cm^{-1} spektral aralığında FT-IR / ATR (Perkin Elmer Spectrum One) ile ölçüldü. Partiküllerin büyüklüğü ve dağılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS EVO LS10) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM, Hitachi HT7700), X-ışını kırılma desenleri (XRD), Philips Panalytical X'Pert-Pro difraktometresi ile CuKα radyasyonu ile 2θ aralığında kaydedildi. Ek olarak, yüzey ve kütle elementel bileşimleri (Ru ve Co), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS, Spec-Flex) ile gerçekleştirildi.

Üretilen MeAB'nin kimyasal bağları, 4000 ila 650 cm^{-1} spektral aralığında FT-IR / ATR (Perkin Elmer Spectrum One); Örneklerin yapısının karakterizasyonu için ^1H ve ^{11}B NMR kullanıldı. Ölçümler, faz çözünürlüğü <0.01 ve frekans çözünürlüğü <0.005 Hz'de bir Bruker AVANCE-500 spektrometre ile X-ışını kırılma desenleri (XRD), Philips Panalytical X'Pert-Pro difraktometresi ile CuKα radyasyonu ile 2θ

aralığında gerçekleştirildi. Deneyler sonucunda elde edilen katı ve sıvı atık yukarıda belirtilen aynı marka cihazlar ile FT-IR ve XRD ölçümleri gerçekleştirildi.

6.3 Yöntem

Deneysel yöntem dört adımda planlandı;

1. Co-Ru /PVA hibrit katalizörlerin sentezi
2. En aktif katalizörün bulunması ve karakterizasyonu
3. Metilamin boran sentezi ve karakterizasyonu
4. En aktif katalizörün AB'nin ve MeAB hidrolizindeki tekrar kullanılabilirlik testleri

6.3.1 Co-Ru /PVA Hibrit Katalizörlenin Sentezi Karakterizasyonu

Bu çalışmada, katalizör olarak PVA içerisine immobilize edilmiş Co-Ru nanoparçacıkların, polimer matrisinde metal iyonlarının indirgenmesi ve çözücü değişimi dayanarak sentezlendi. Şekil 6.1'de şematik gösterimi verilmekte olan katalizör sentezi aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir:

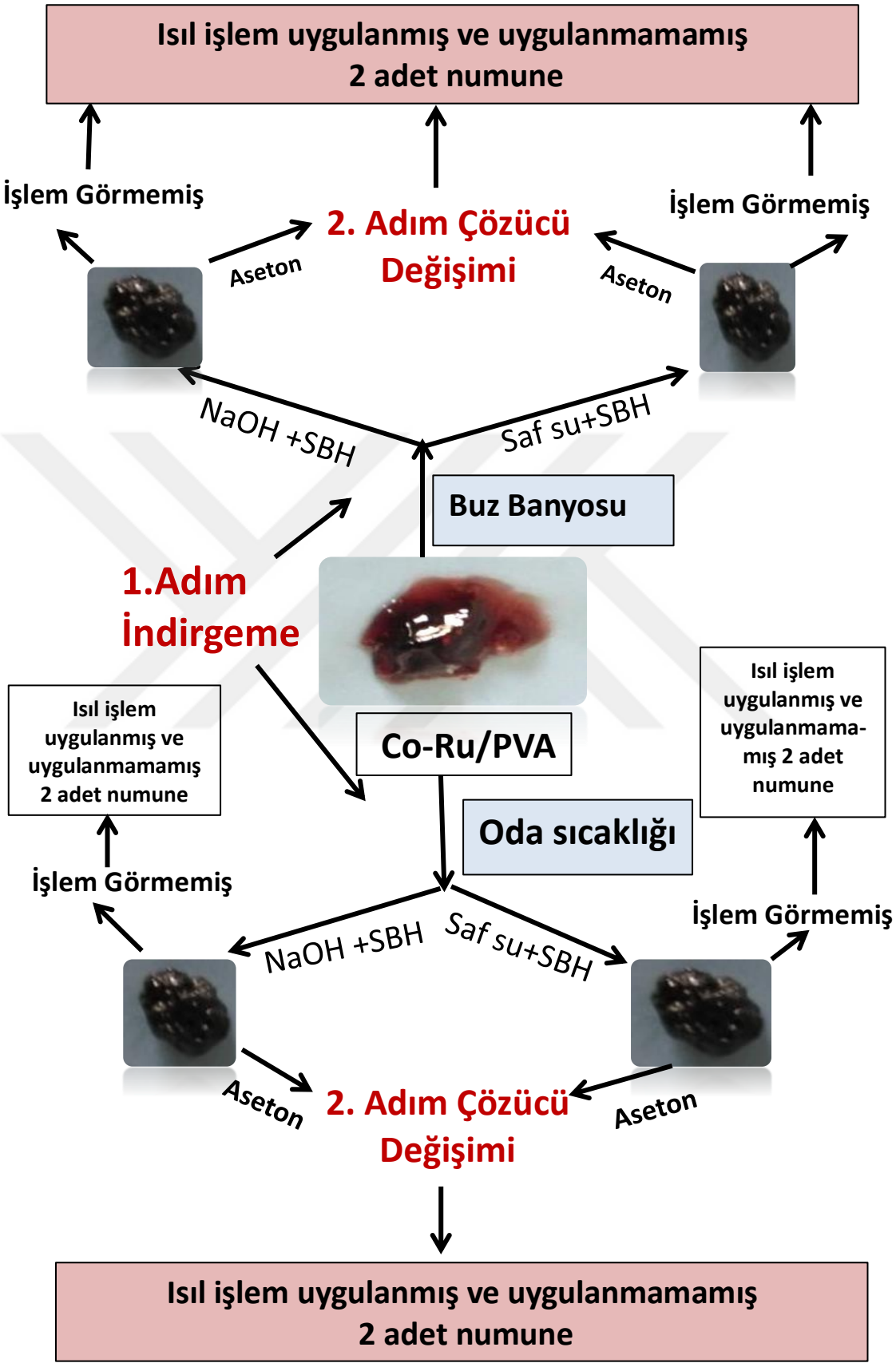
1) Ağırlıkça % 10 PVA çözeltisi hazırlandı ve metal klorürler eklendi ve homojen oluncaya kadar 90^{o}C derecede karıştırıldı.(ağırlıkça oran Ru: Co = 5.5 / 94.5)

2) Çözelti behere aktarıldı ve indirgeme ajanıyla birlikte (farklı iki ortamda, % 0.05 $NaBH_4$ veya NaOH'te stabilize edilmiş % 0.05 $NaBH_4$) iki farkılı sıcaklıkta (0°C ve 20°C) indirgendi.

4) İndirgeme işleminden sonra, elde edilen köpük, fazla miktarda metal klorürü ve ürünleri uzaklaştırmak için üç kez damıtılmış suyla yıkandı.

5) Gözenekli köpüğün yarısı çözücü değişimi işlemine tabi tutulmadı, diğer yarısı, aseton ile çözücü değişimi yapmak üzere ayrldı ve beherde 4 saat bekletildi. Çözücü değişimi işlemi sonrası iki eşit parçaya ayrılan numunenin bir kısmı 40^{0}C'de vakumda kurtuldu diğer kısmı desikatörde bekletildi. Çözücü değişimi işlemi yapılmayan numuneye aynı kurutma presedürü uygulandı.

Tablo 6.1' de kodları ve sentez adımları ayrıntılı olarak verilmektedir.



Şekil 6.1 Co-Ru/PVA katalizörlerinin sentezi şematik düzeneği

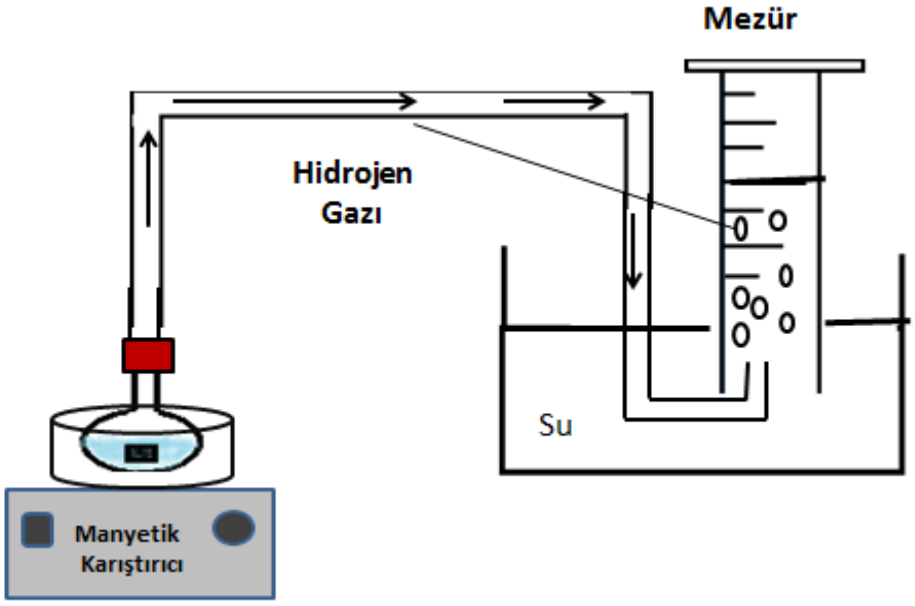
Tablo 6.1 Co-Ru/PVA katalizörlerin sentez parametreleri

Numune kodu	**İndirgeme sıcaklığı**	**İndirgeme ortamı**	**Sertleştirme işlemi**	**Katalizör özelliği**
Co-Ru/PVA 1	Buz banyosunda indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 2	Buz banyosunda indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 3	Buz banyosunda indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 4	Buz banyosunda indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 5	Buz banyosunda indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 6	Buz banyosunda indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 7	Buz banyosunda indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 8	Buz banyosunda indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 9	Oda sıcaklığında indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 10	Oda sıcaklığında indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 11	Oda sıcaklığında indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 12	Oda sıcaklığında indirgeme	Saf su+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 13	Oda sıcaklığında indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	40^0C'de vakumda kurutma

Co-Ru/PVA 14	Oda sıcaklığında indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Yumuşak	Yaş kullanım
Co-Ru/PVA 15	Oda sıcaklığında indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	40^0C'de vakumda kurutma
Co-Ru/PVA 16	Oda sıcaklığında indirgeme	%10'luk NaOH+ sodyum bor hidrür	Asetonda sertleştirme	Yaş kullanım

6.3.2 En Aktif Katalizörün Bulunması ve Karakterizasyonu

Polimer matrisinde metal iyonlarının indirgenmesi yöntemi kullanılarak hazırlanan 16 adet katalizörün aktiflik testleri AB'nin hidroliz reaksiyonu ile incelenmiştir. AB'nin hidrolizi; 10 ml'lik reaktörde 0.2 M AB (0,0372 g AB) çözeltisi üzerine 0.1 g katalizör eklenerek gerçekleştirildi. Reaksiyon izotermal koşullarda (60^0C) gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Hidrojen üretim düzeneği

ANOVA analizi için katalizör üretiminde etkili olan indirgeme ortamı (A), indirgeme ajanı (B), çözücü (C) ve kurutma (D) değişkenlerinin hidrojen üretim hızı (Y) üzerindeki etkisini belirlemek üzere bir deney düzenlenmiştir. Bağımlı ya

da yanıt değişken olarak alınan hidrojen üretim hızının ml/dk gCo-Ru birimi ile ölçülen bir değişken olup hedef bağımsız değişkenler dikkate alınarak hidrojen üretim hızının yüksek olmasıdır. Bağımsız değişkenlerden indirgeme ortamı (oda – buz), indirgeme ajanı (SBH - SBH+NaOH), çözücü (su – aseton) ve kurutma (var – yok) şeklinde iki düzeyde tutulmuştur.

Deneysel düzende toplamda 16 tane deney ve her deney aynı reaktörde 3 kez tekrar yapılmıştır. Deneysel tasarımın seviyeleri Tablo 6.2'de verilmektedir.

Tablo 6.2 Deneysel Tasarımın Seviyeleri

#	A	B	C	D
1	2	1	2	2
2	1	1	2	1
3	1	1	2	2
4	2	1	2	1
5	2	2	2	1
6	1	2	2	1
7	2	2	2	2
8	1	2	2	2
9	2	1	1	1
10	1	1	1	1
11	2	1	1	2
12	1	1	1	2
13	1	2	1	2
14	2	2	1	1
15	1	2	1	1
16	2	2	1	2

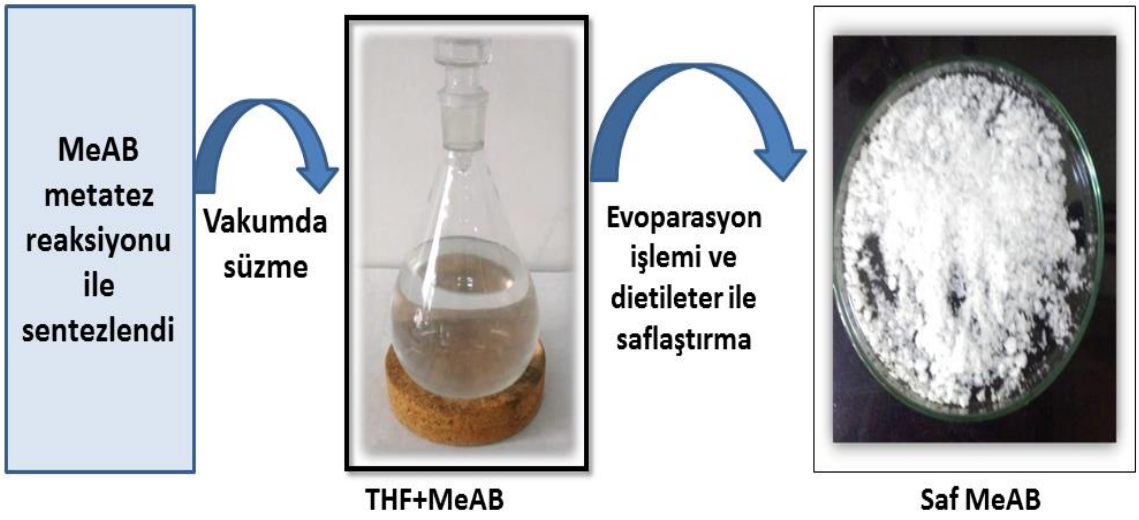
Aktif katalizörün SEM, TEM, XPS ve FTIR analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

6.3.3 Metilamin Boran Sentezi ve Karakterizasyonu

Metilamin Boran (MeAB) metatezis reaksiyonu temel alınarak üretilmiştir. Reaksiyon Denklem 6.1'de verilmiştir. Sodyum borohidrit (1.8925 g, 0.05 mol) ve metilamin hidroklorür (3.376 g, 0.05 mol), bir geri soğutucuya bağlanmış 250 mL'lik iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir şişeye eklenmiştir. THF (100 mL) şişeye aktarıldı ve elde etmiş oldukları karışım 25 ° C'de kuvvetli bir şekilde karıştırmışlardır. Reaksiyon, azot atmosferi altında oda sıcaklığında 24 h boyunca

gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra çözelti süzüldü ve çökelti vakum altında kurutuldu ve dietil eter çözeltisi ile saflaştırılmıştır[45,46]. Sentezlenmiş olan ürünün karakterizasyonu ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR XRD, FTIR analizleri ile ölçülmüştür. Sentez işlemi Şekil 6.3'de gösterilmiştir.

$$CH_3NH_2.HCl + NaBH_4 \longrightarrow CH_3NH_2 + BH_3 + H_2 + NaCl \qquad (6.1)$$



Şekil 6.3 MeAB'nin sentez basamakları

6.3.4 En Aktif Katalizörün Amonyum Boran Ve Metilamin Boran Hidrolizindeki Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Amonyum boranın hidrolizi 6.3.2'teki gibi miktar ve koşullarda gerçekleştirilmiş ve aynı katalizör bulunan çözelti içine 0.01 mol AB eklenerek 46 katalitik çevrim gerçekleştirildi. Bu tekrarlar sonunda oluşan beyaz katı atık çözelti içerisinde çöktü.

Metilamin boran 6.3.3'te olduğu gibi sentezlenmiştir. Hidroliz reaksiyonu 10ml'lik reaktörde 0.2 M MeAB çözeltisi içerisine 0.1 g katalizör eklenerek izotermal koşullarda (60^0C) gerçekleştirilmiştir. 0.01 mol MeAB eklenerek AB aynı koşullarda 8 katalitik çevrim gerçekleştirilmiştir.

7
Sonuç ve Öneriler

7.1 Co-Ru /PVA Katalizörlerinin Aktiflik Testi

Polimer matrisinde iyon indirgeme yöntemi ile 16 adet Co-Ru /PVA katalizörleri eş zamanlı olarak sentezlendi**.** Sentezlenen katalizörlerin aktiflik testleri AB Hidrolizi reaksiyonu ile gerçekleştirildi ve hidrojen üretim hızları hesaplandı(Tablo 7.1).

Tablo 7.1 Hidroliz reksiyon hızı

Katalizör	Hız, ml dk^{-1} $gkat^{-1}$
Co-Ru /PVA 1	16.88
Co-Ru /PVA 2	23.33
Co-Ru /PVA 3	19.18
Co-Ru /PVA 4	39.18
Co-Ru /PVA 5	18.17
Co-Ru /PVA 6	13.57
Co-Ru /PVA 7	38.13
Co-Ru /PVA 8	26.89
Co-Ru /PVA 9	29.94
Co-Ru /PVA 10	34.76
Co-Ru /PVA 11	21.1
Co-Ru /PVA 12	39.14
Co-Ru /PVA 13	52.43
Co-Ru /PVA 14	20.73
Co-Ru /PVA 15	70.77
Co-Ru /PVA 16	72.63

En aktif katalizörün belirlenmesi ve sentez adımlarının etkisinin incelenebilmesi için varyans analizi yapıldı. Bağımsız değişkenler ve ikili etkileşim etkileri dikkate alınarak yapılan varyans analizi (Analysis of Variance-ANOVA) sonucu Tablo 7.2'de gösterilmiştir. İkiden fazla etkileşim etkilerinin hem açıklanması zor hem de bağımlı değişken üzerinde çok fazla etkisi olmayacağı düşünüldüğünden analiz dışında bırakılmıştır [44]. Tablo 7.2'ye göre; hidrojen üretim hızı üzerinde AxC ($p=0,833>0,05$), AxD ($p=0,881>0,05$) ve CxD ($p=0,761>0,05$) ikili etkileşimlerinin istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığa sahip olmadığı söylenebilir.

Tablo 7.2 Varyans Analizi Sonuçları

	df	Sum Sq	Mean Sq	F	P
A	1	697977	697977	63,74	0,000***
B	1	335125	335125	30,61	0,003**
C	1	123201	123201	11,25	0,020*
D	1	58928	58928	5,38	0,068
AXB	1	445156	445156	40,65	0,001**
AXC	1	543	543	0,05	0,833
AXD	1	271	271	0,03	0,881
BXC	1	109065	109065	9,96	0,025*
BXD	1	119094	119094	10,88	0,022*
CXD	1	1129	1129	0,10	0,761
Residuals	5	54750	10950		
Total Sum of Square	**15**	**1945239**	**1901439**		

Anlamlılık düzeyleri: * 0,05; ** 0,01; *** 0,001

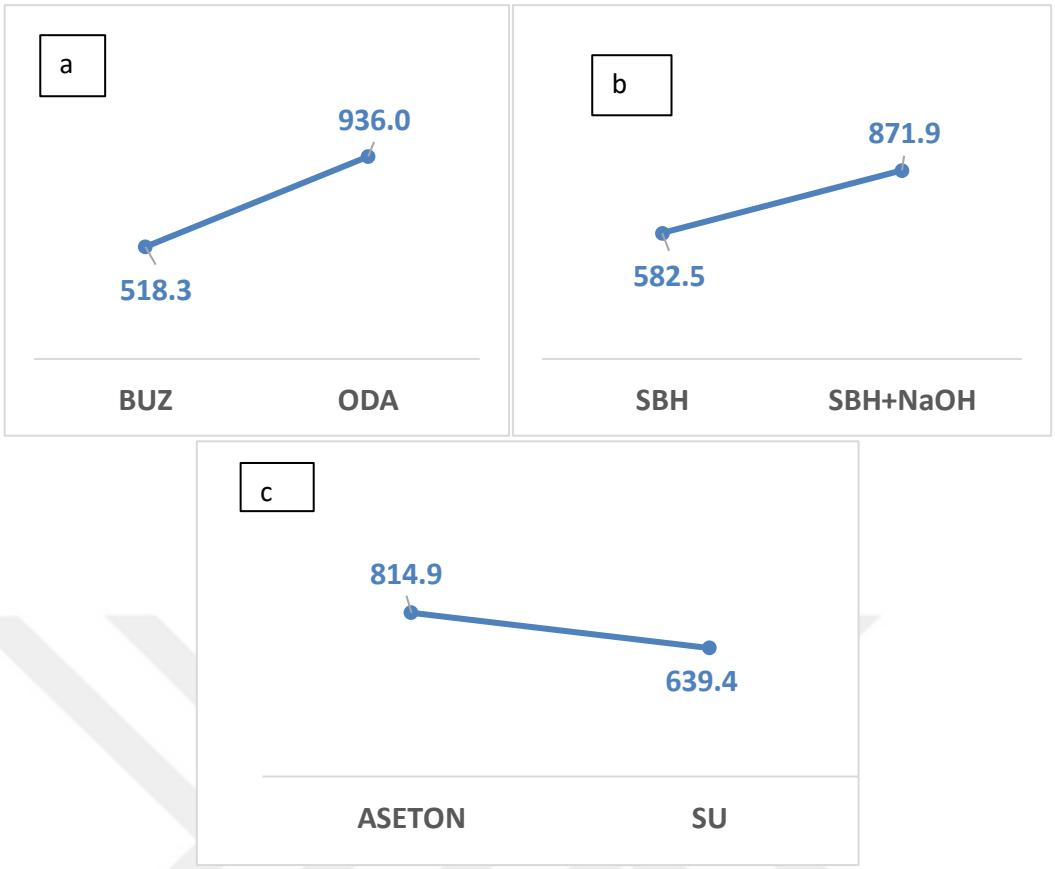
Anlamlı farklılığa sahip olmayan değişkenler analizden çıkartılıp ANOVA tekrar edilmiştir. Sonuçlar 7.3'te gösterilmiştir.

Tablo 7.3 Anlamlı farklılığa sahip olmayan değişkenler analizden çıkartılıp tekrar edilen ANOVA sonuçları

	df	Sum Sq	Mean Sq	F	P	Pure Sum Sq	Cont %
A	1	697977	697977	98,49	0,000***	687027	35,4%
B	1	335125	335125	47,29	0,000***	324175	16,7%
C	1	123201	123201	17,39	0,003**	112251	5,8%
D	1	58928	58928	8,32	0,020*	47978	2,5%
AXB	1	445156	445156	62,82	0,000***	434206	22,3%
BXC	1	109065	109065	15,39	0,004**	98115	5,0%
BXD	1	119094	119094	16,81	0,003**	108144	5,6%
Residuals	8	54750	10950			131400	6,8%
Total Sum of Square	**15**	**1943296**	**1899496**			**1943296**	**100%**

Anlamlılık düzeyleri: * 0,05; ** 0,01; *** 0,001

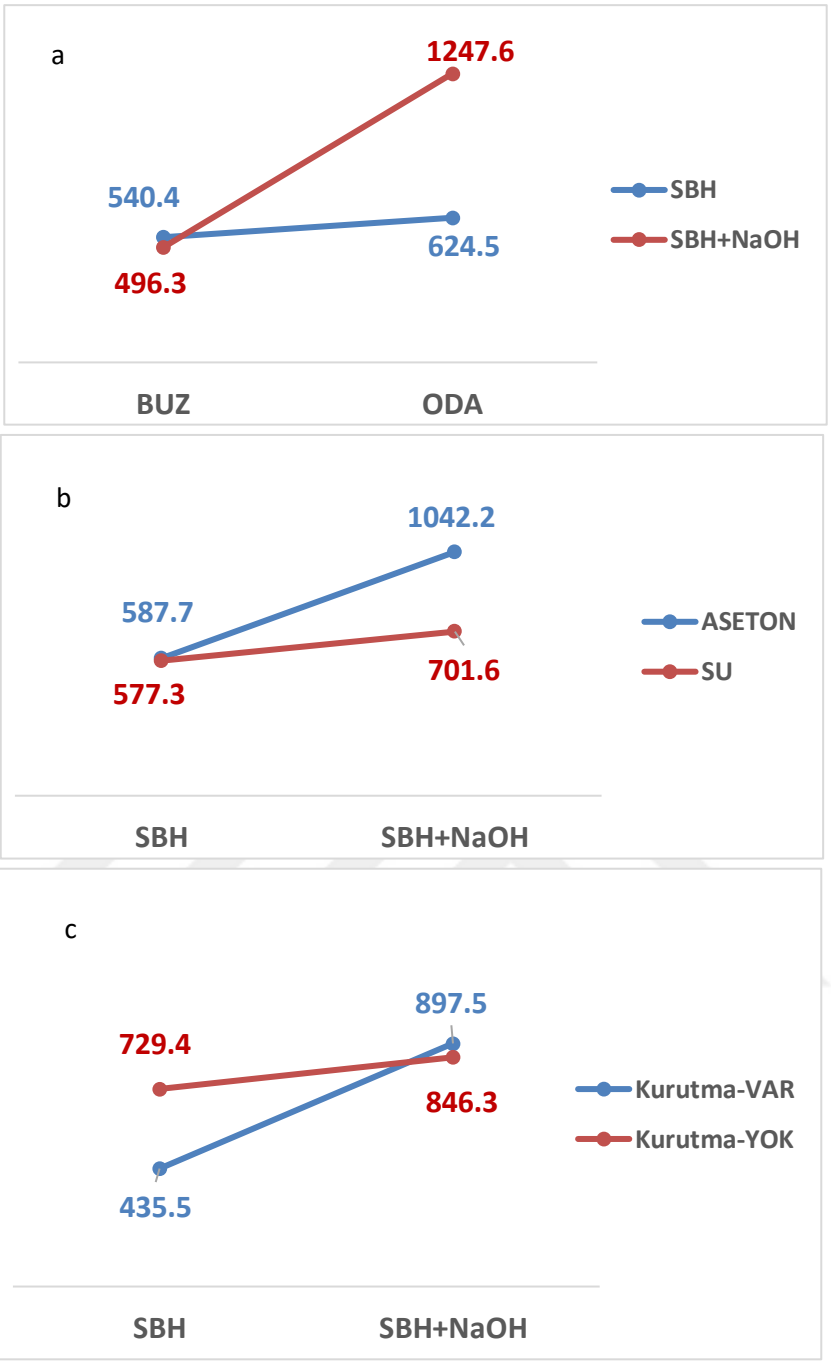
Tablo 7.3' ye göre sırasıyla A, AxB, B değişkenleri hidrojen hızını açıklayan önemli etkenler arasında yer almaktadır. Analizde yer alan tüm değişkenler belirtilen anlamlılık düzeylerinde istatistiksel olarak anlamlı bir farklılığa sahiptir. Bu değişkenlerin farklı düzeylerindeki ortalama hızları Şekil 7.1'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1 Değişkenlerin farklı düzeylerine göre hidrojen üretim hızı

İndirgeme ortam sıcaklıkları, indirgeme ortam ajanları ve çözücü değişiminin karşılaştırıldığı Şekil 7.1 a incelendiğinde oda sıcaklığında indirgemenin buzlu ortamda(0^oC)indirgemeye göre hidrojen salım hızı üzerinde daha etkili olduğu, Şekil 7.1b incelendiğinde NaOH eklenen ortamın sadece SBH eklenen ortamdan daha iyi sonuç verdiği ve Şekil 7.1c incelendiğinde ise asetonla çözücü değişiminin hızı arttığı gözlenmiştir.

Şekil 7.2'de verilen ikili etkileşim grafiği incelenirse; a'da ortam sıcaklığının indirgeme ajanı ile etkileşimi incelenmiş SBH+NaOH kullanılmasının hidrojen üretim hızını arttırdığı gözlenmiştir. Şekil 7.2b'de ise indirgeme ortamı ve çözücü değişimi etkileşimi incelenmiş her iki ortamdada asetonla yapılan çözücü değişimi ile hızın arttığı gözlenmiştir. Kurutma olup olmasını indirgeme ajanıyla etkileşimi incelendiğinde kurutmanın olmaması her iki ortam içinde hızı arttırıcı etki göstermiştir.



Şekil 7.2 AxC, AxD, CxD ikili etkileşimlerinin grafiği

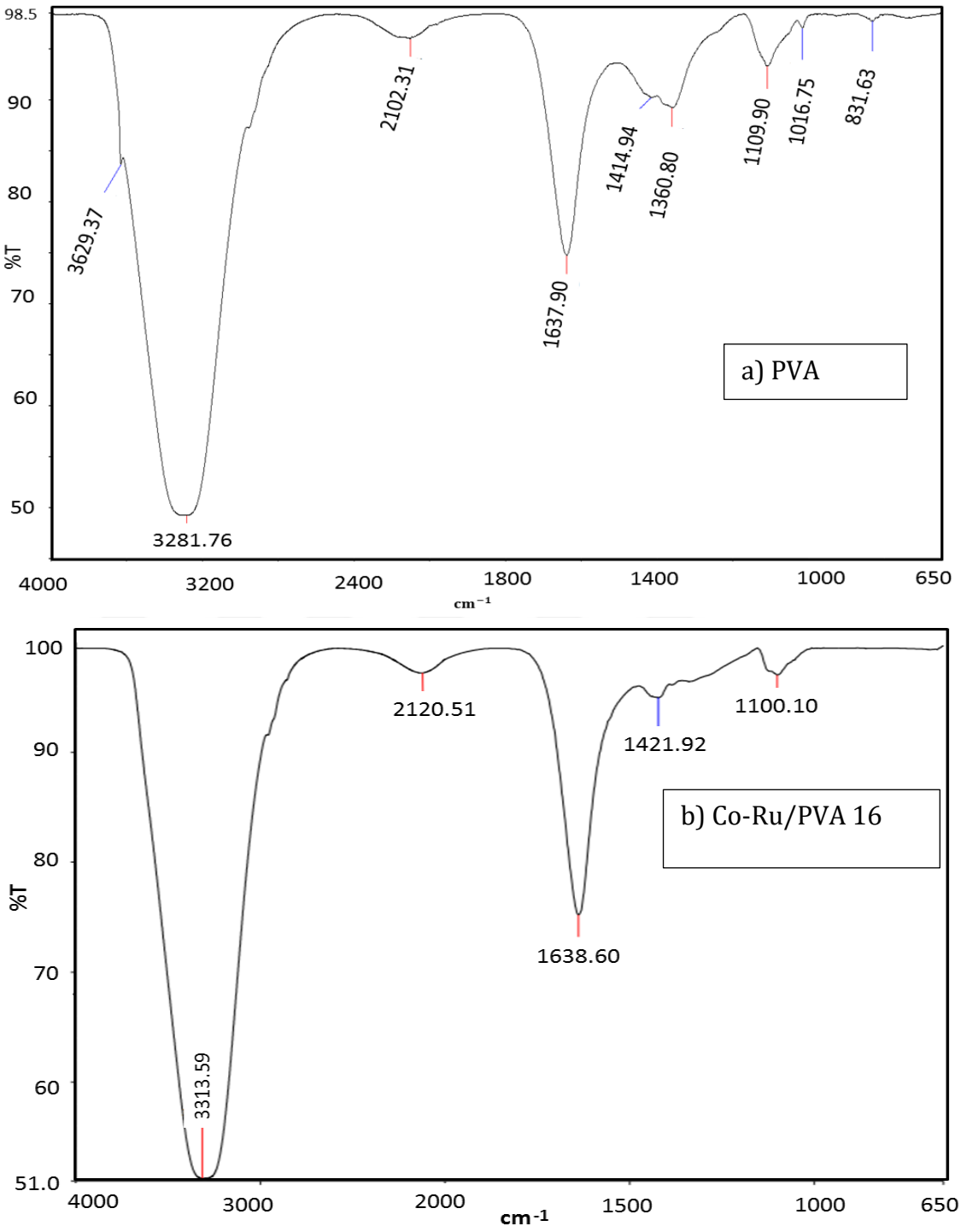
Etkileşim grafiklerinin birbiri ile çakışması ve paralel olmaması bu iki etkenin birbiri arasında etkileşim halinde olduğunu göstermektedir. Şekil 7.2 incelendiğinde, indirgeme ortamı olarak; Oda, indirgeme ajanı olarak; SBH+NaOH, deney ile çalışmaya devam edilmiştir. Aseton ile çözücü değişimi ve kurutmanın olmaması özellikleri seçilmiştir. Bu özellikleri taşıyan Co-Ru /PVA 16 nolu numune ile çalışılmaya devam edildi.

7.2 Co-Ru/PVA 16 Numaralı Katalizörün Karakterizasyonu

Varyans analizi sonucun da %10'luk NaOH + SBH ile indirgenen ve asetonla çözücü değişimi işlemine tabi tutulan Co-Ru /PVA 16 kodlu katalizörün AB hidrolizinde diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında en aktif olduğu belirlendi. Sentezlenen Co-Ru /PVA 16 nolu katalizörün yapısal karakterizasyonu için SEM, FTIR, TEM ve XPS analiz teknikleri kullanıldı.

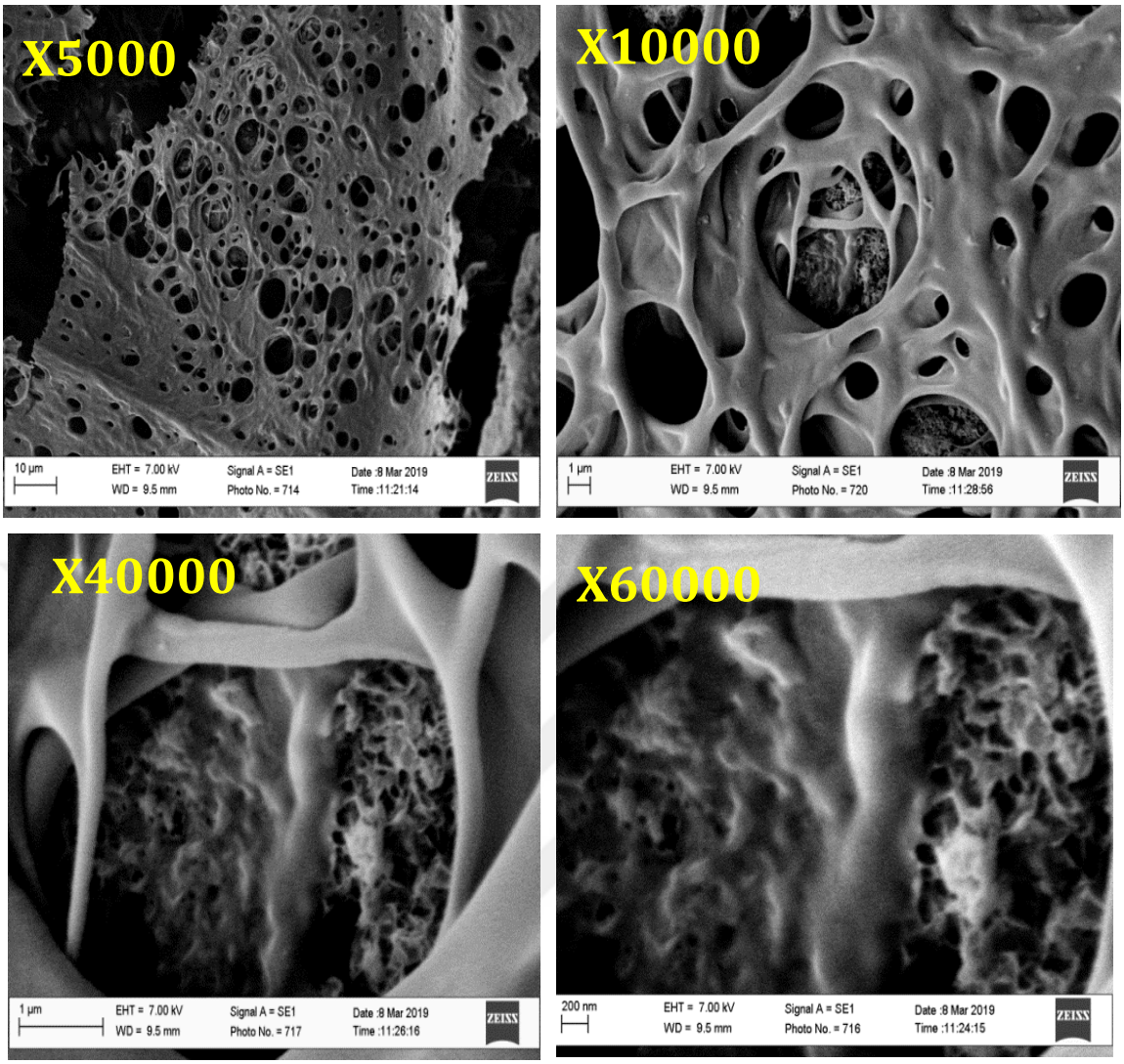
Şekil 7.3'de PVA ve katalizör olarak kullanılan PVA içerisine immobilize edilmiş Co-Ru nanoparçacığın 650-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FT– IR spektrumlarını verilmiştir. 3750–3300 cm^{-1} dalga boyu aralığı O-H moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağları, 1600–1750 cm^{-1}'deki bantlar, C═O bağı gerilmesine, 1141 cm^{-1} C–O (kristal),1461–1417 cm^{-1} dalga sayısı aralığı CH_2 bağı germe titreşimine karşılık gelir. 1000–1150 cm^{-1} aralığını kapsayan geniş bir tepe değeri, PVA'ya özgü C-O ve C-O-C grubunun gerilme titreşimine karşılık gelmelidir 831 cm^{-1}'de merkezleme yapan bir absorpsiyon tepe noktası C-H grubunun düzlem dışı titreşimini temsil etmektedir. PVA ile Co-Ru/PVA 16 Numaralı katalizörün FTIR spektrumları incelendiğinde 1360, 1110-1000, 831 cm^{-1} piklerin absorbans değerindeki azalma PVA'nın içerisine eklenen metal (kobalt ve rutenyum) kılorürlerin varlığı ve PVA'nın O-H grupları arasındaki etkileşimden açıklanabilir.Bununla beraber 1109 cm^{-1} 'de simetrik C-C gerilme titreşimini temsil eden bant PVA'nın kristal bölgesini temsil etmekedir. Metal nanopartiküllerin PVA ile birleşmesi sonrasında PVA matrisinin kristal fazının azaldığı görülmüştür [47,48].

Şekil 7.4'de verilmekte olan Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli köpük yapısı görülmektedir. Ortamdaki indirgenme sonrası salınan hidrojen gazını gözenekli PVA köpüğünün oluşumuna neden olmuştur.

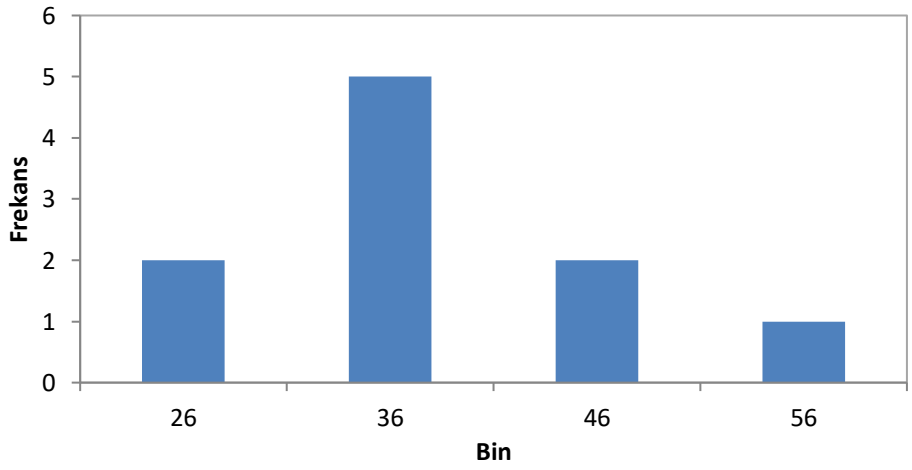


Şekil 7.3 PVA ve Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün FTIR sonuçları

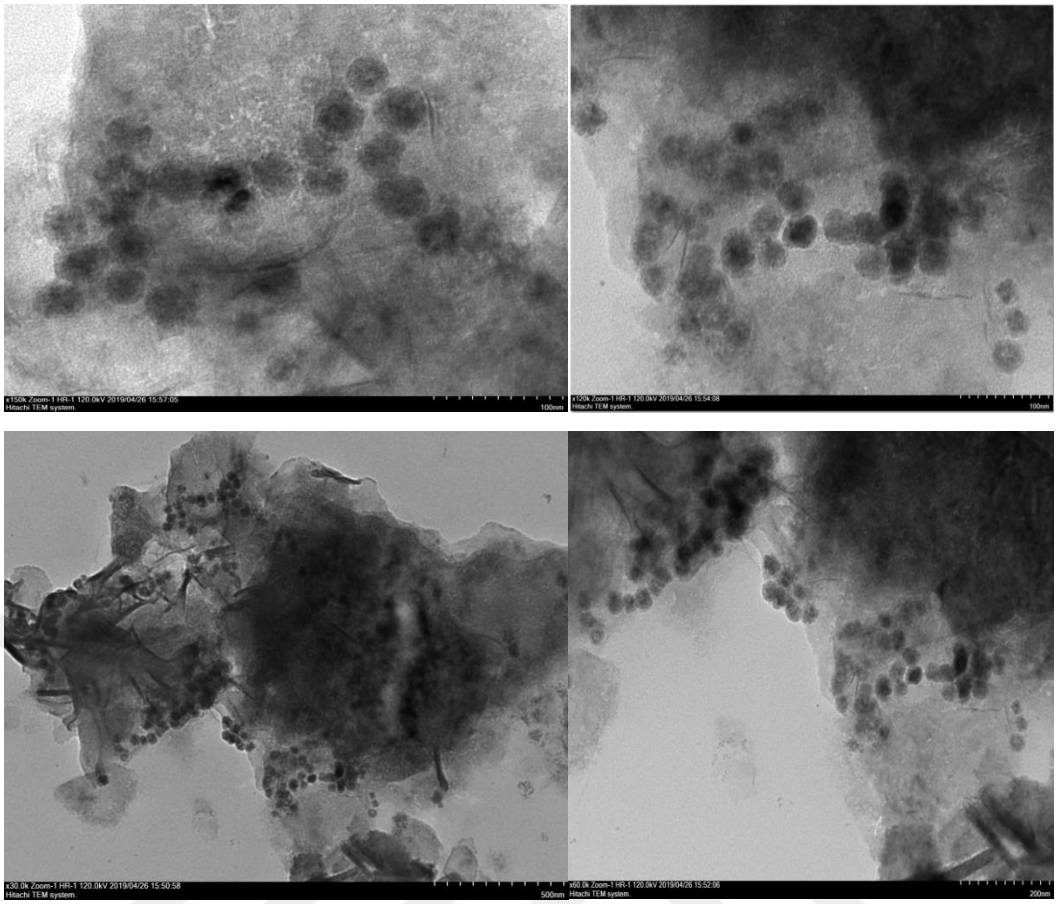
Gözeneklerin çapları ölçülmüş ve Şekil 7.5'de gözenek çapı dağılım frekans grafiği gösterilmiştir. Şekil 7.5'e göre oluşan gözenek çapı dağılımının en çok 36 µm olduğu bulundu.



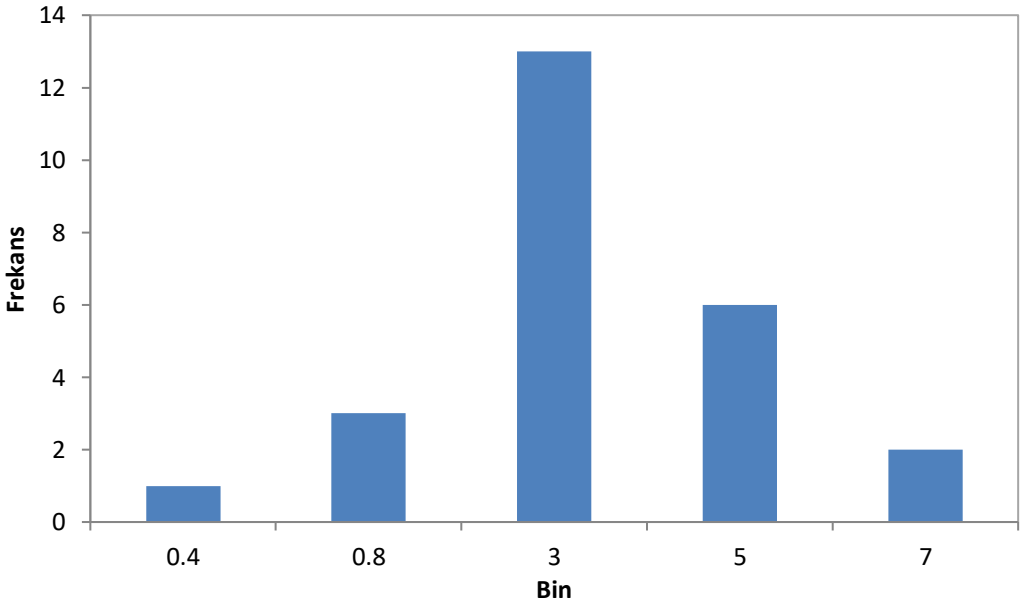
Şekil 7.4 Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizöre ait SEM görüntüleri



Şekil 7.5 Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizöre ait gözenek büyüklüğü dağılımı

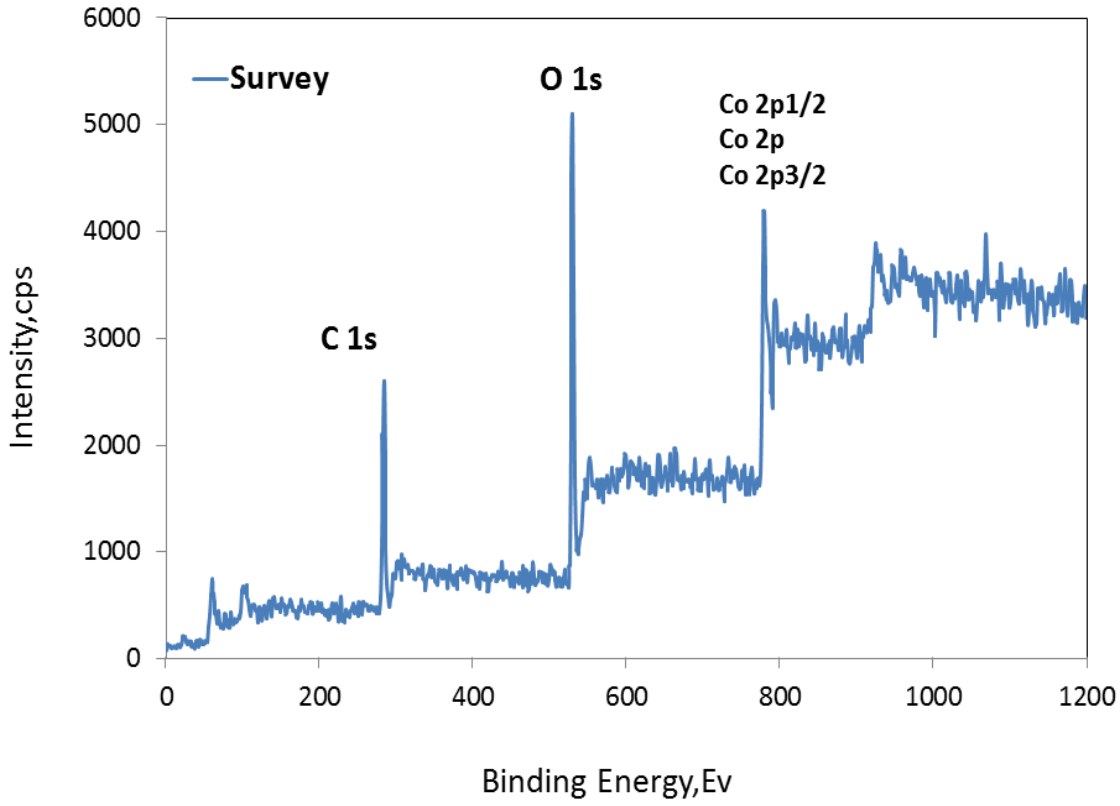


Şekil 7.6 Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizöre ait TEM analizi görüntüleri



Şekil 7.7 Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizörün parçacık boyutu dağılımı

Şekil 7.6'da gösterilmekte olan TEM görüntülerine göre nanoparçacıklar küre şeklindedir ve parçacık boyutu dağılımı grafiği incelendiğinde sentezlenen Ru-Co nanopartiküllerin PVA matrisine homojen olarak dağıldığı ve parçacık boyutu dağılımı Şekil 7.7'ye göre 3µm olduğu belirlendi. PVA matrisinde yığılma bölgelerinin olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7.8 Co-Ru/PVA katalizörüne ait XPS sonuçları

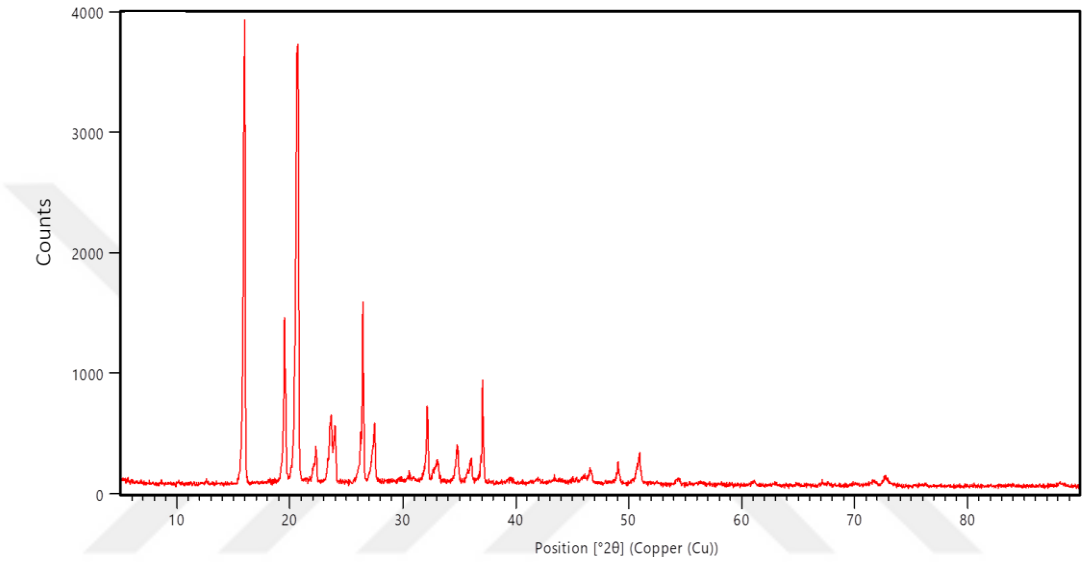
Şekil 7.8'de verilen katalizörün XPS araştırma spektrumu Co elementinin oksit formundaki varlığını ortaya koymaktadır. Co 2p2/3 ve Co2p1 / 2 için Co^{+2} formlarında Co nanopartikül varlığını gösteren yüksek bağlanma enerjisi tarafına doğru yerleştirilmiştir[49]. Ru oranlari 0.05% gibi bir değere sahip. Bu değer bizim XPS cihazinin algılayabileceği hassasiyet değerlerinden (0.1%) daha düşük bir seviyede olduğu için Ru'ya ait pik net bir şekilde görülememiştir.

7.3 Metilamin Boran'nın Karakterizasyonu

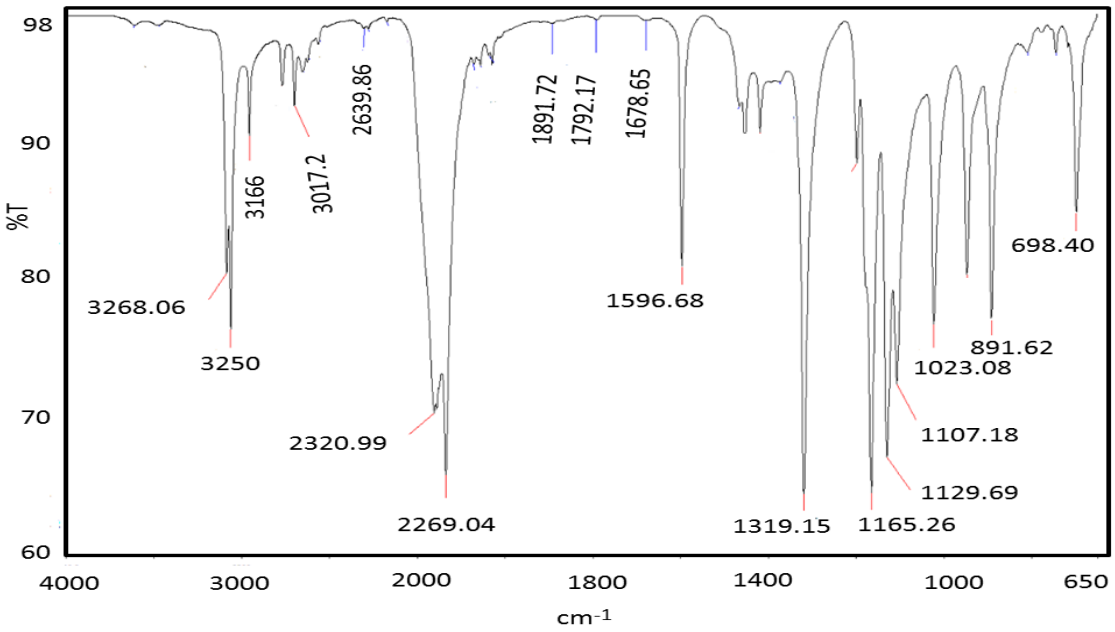
Sentezlemiş olduğumuz MeAB'nin XRD, FTIR, NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.9 XRD kırınım deseni incelendiğinde XRD sonuçlarına göre numunemizin

01-0178-7313 nolu JCPDS kart numarasınıyla eşleştiği ve ortorombik Metilamin boran üretildiği kanıtlanmıştır.

NMR analizi gerçekleştirilerek MeAB yapısına ait ^{1}H NMR (δ = 1.51 (q, 3H, BH_3)), 2.56 (t, 3H, CH_3), 3.79 (s broad, 2H, NH_2) ve ^{13}C NMR rezonans değerleri **(**δ = 34.5) değerlerinin literatürdeki mevcut değerlerle benzer olduğu belirlenmiştir[50]. Bununla beraber NMR veriler kullanılarak üretilen MeAB' nin >%95 saflıkta olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.9 MeAB'ye ait XRD kırınım deseni



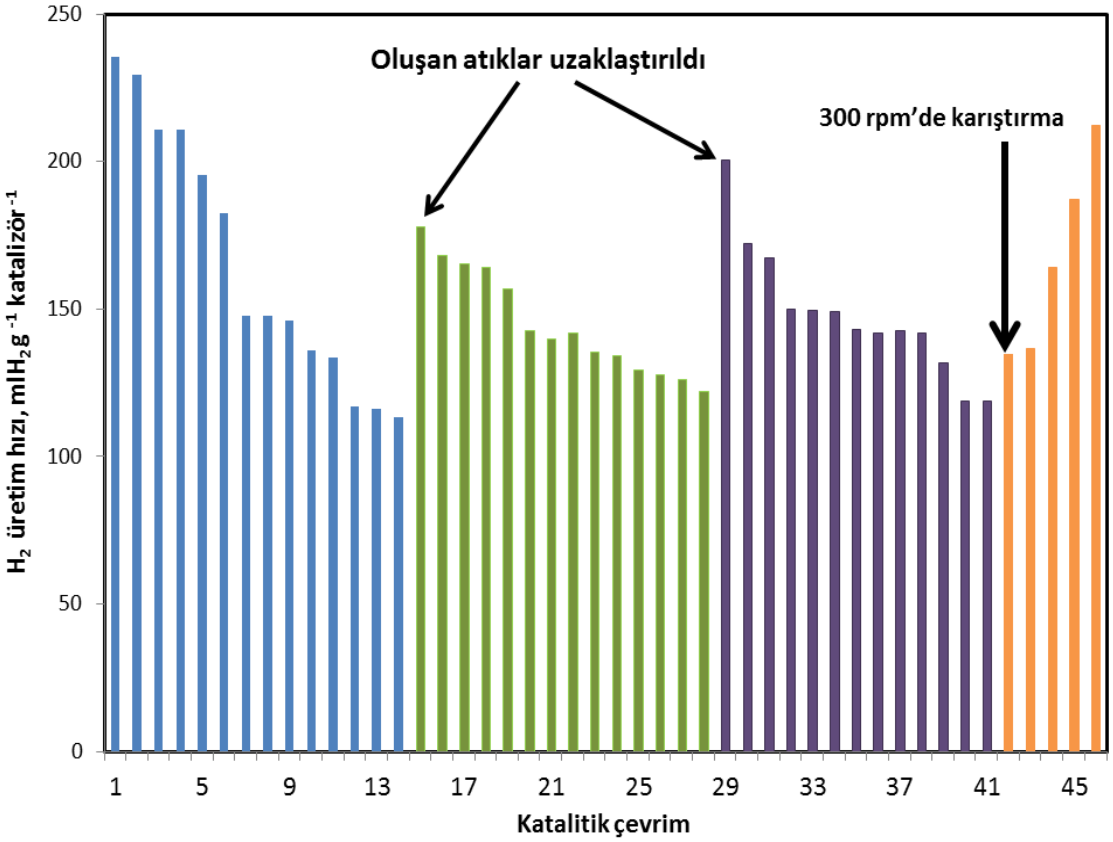
Şekil 7.10 MeAB'nin FTIR analizi

MeAB'nin FTIR spektrumunu Şekil 7.10'da gösterilmiştir. Şekil 7.10 incelendiğinde 3750-3300 cm^{-1} dalga boyu aralığı N-H bağı, 3300-3000 cm^{-1} dalga aralığı C-H bağı, 2250-2400 cm^{-1} dalga aralığı B-H bağı, 1310-1085 cm^{-1} C-O bağı,1250-600 cm^{-1} dalga boyu aralığı C-H bağı germe titreşimine karşılık gelir[51].

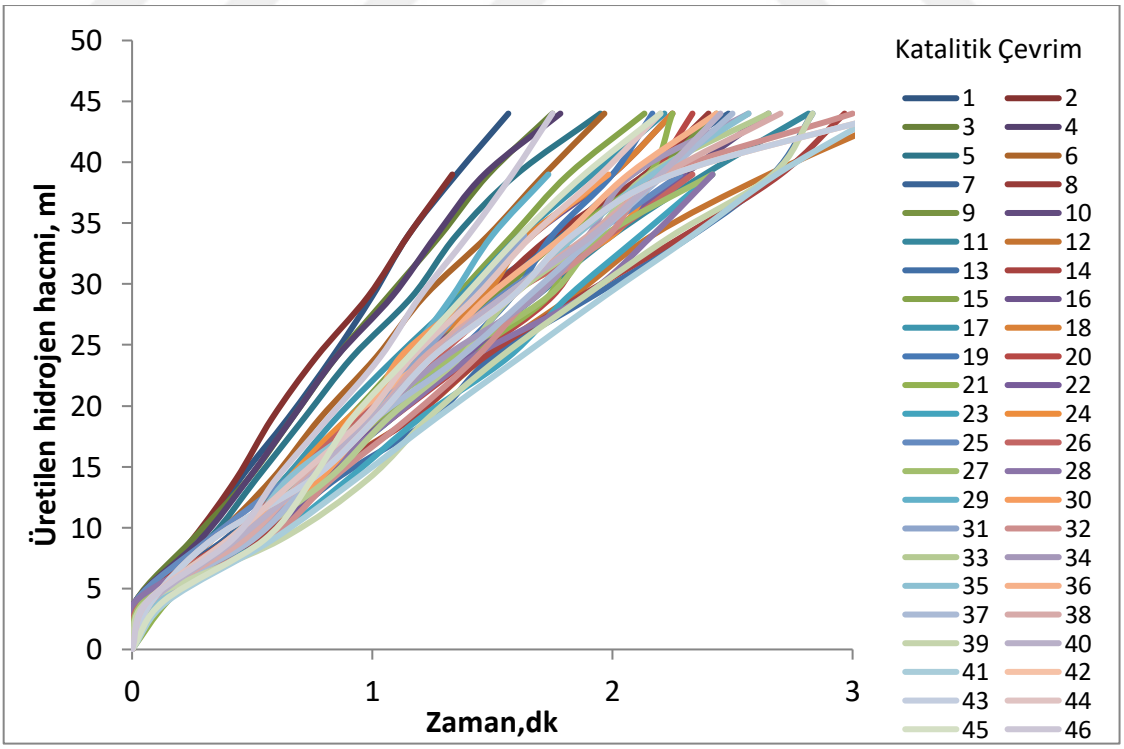
7.4 Aktif Katalizörün Amonyum Boran ile Tekrar Kullanılabilirliği

AB'nin hidroliz reaksiyonu ile incelenmiştir. AB'nin hidrolizi; 10 ml'lik cam reaktörde 0.2 M AB (0,0372 g) çözeltisine 0.1 g Co-Ru/PVA 16 kodlu katalizör eklendi reaksiyon sıcaklığı 60^{o}C derecede izoterm olarak gerçekleştirildi. Şekil 6.9'da toplam 46 katalitik çevrimdeki hidrojen üretim hızları verilmiştir. Deneyler aynı çözelti ve katalizörde 46 kez tekrar edilmiş 1 ve 2. gün on dört çevrim, 3. gün 18 çevrim gerçekleştirildi. 3.günün son 5 çevrimi 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Gerçekleştirilen deneyler göz önüne alındığında beklenildiği gibi katalizör kullanıldıkça H_2 üretim hızı azalmış yani katalizör deaktive olmuştur. Hızdaki bu azalma aktif fazın kirlenmesi ve dağılmasından kaynaklanmaktadır. Derişik çözelti içerisinde bekleyen katalizör ertesi gün çözelti içerisinde reaksiyon sonucu oluşan atıkların çöktüğü gözlendi. 15 ve 29. çevrimde oluşan atıklar çözeltiden çıkartılarak çevrime devam edilmiştir ve beklenildiği gibi hız önce artmış sonra azalmıştır. Çevrime karıştırmanın etkisini incelemek amacıyla 42-46 çevrimler arası 300 rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. Karıştırmanın reaksiyon hızını arttırdığı gözlendi.

Katalitik çevrim sonucu hesaplanan hız Şekil 7.11'de $mlH_2\ g^{-1}$ katalizör $^{-1}$ cinsinden gösterilmektedir. En yüksek hız 235 $mlH_2\ g^{-1}$ katalizör $^{-1}$ olarak bulundu. Atıklar uzaklaştırıldıktan sonra bile reaksiyon ortalama %80±5 verimle gerçekleşmiştir. Şekil 7.12'de AB için her çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi verilmiştir grafiğe bakıldığında 3 mol H_2 salındığı gözlenmiştir.



Şekil 7.11 AB'nin tekrar deneyleri sonucu H_2 üretim hızı



Şekil 7.12 AB için çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi

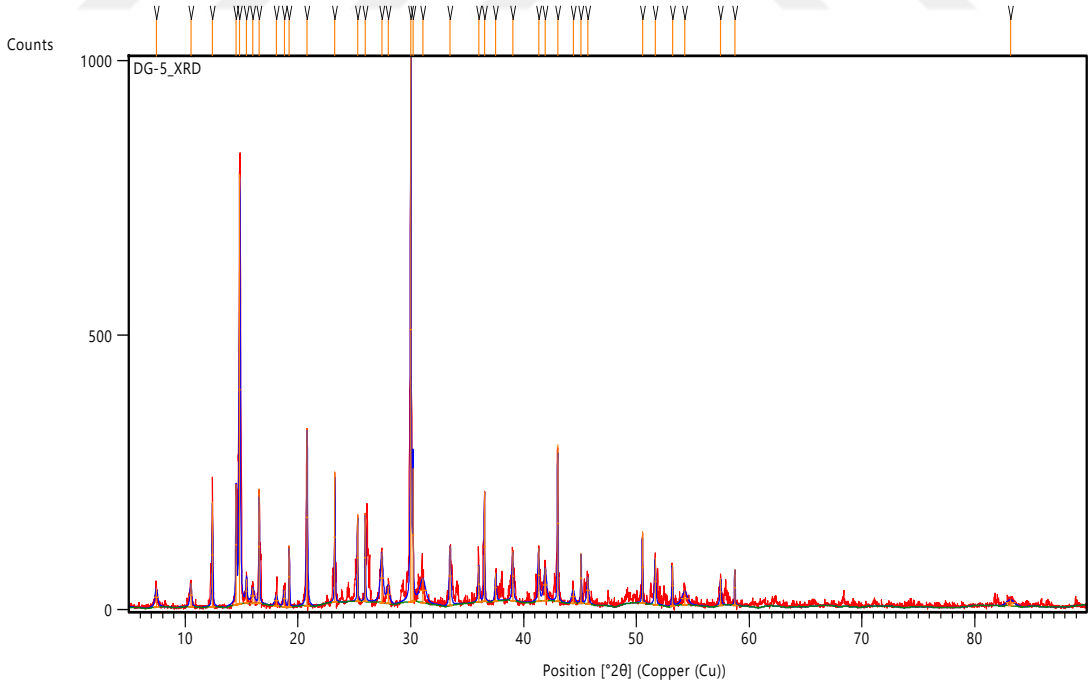
7.5 Amonyum Boran hidrolizinde Kullanılan Katalizör ve Oluşan Katı –Sıvı Atığın Karakterizasyonu

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği için 46 kez AB'nin hidroliz reaksiyonları gerçekleştirildi ve 15 ve 29. çevrimlerin sonunda oluşan atıklar Şekil 7.13'de gösterilmiştir.



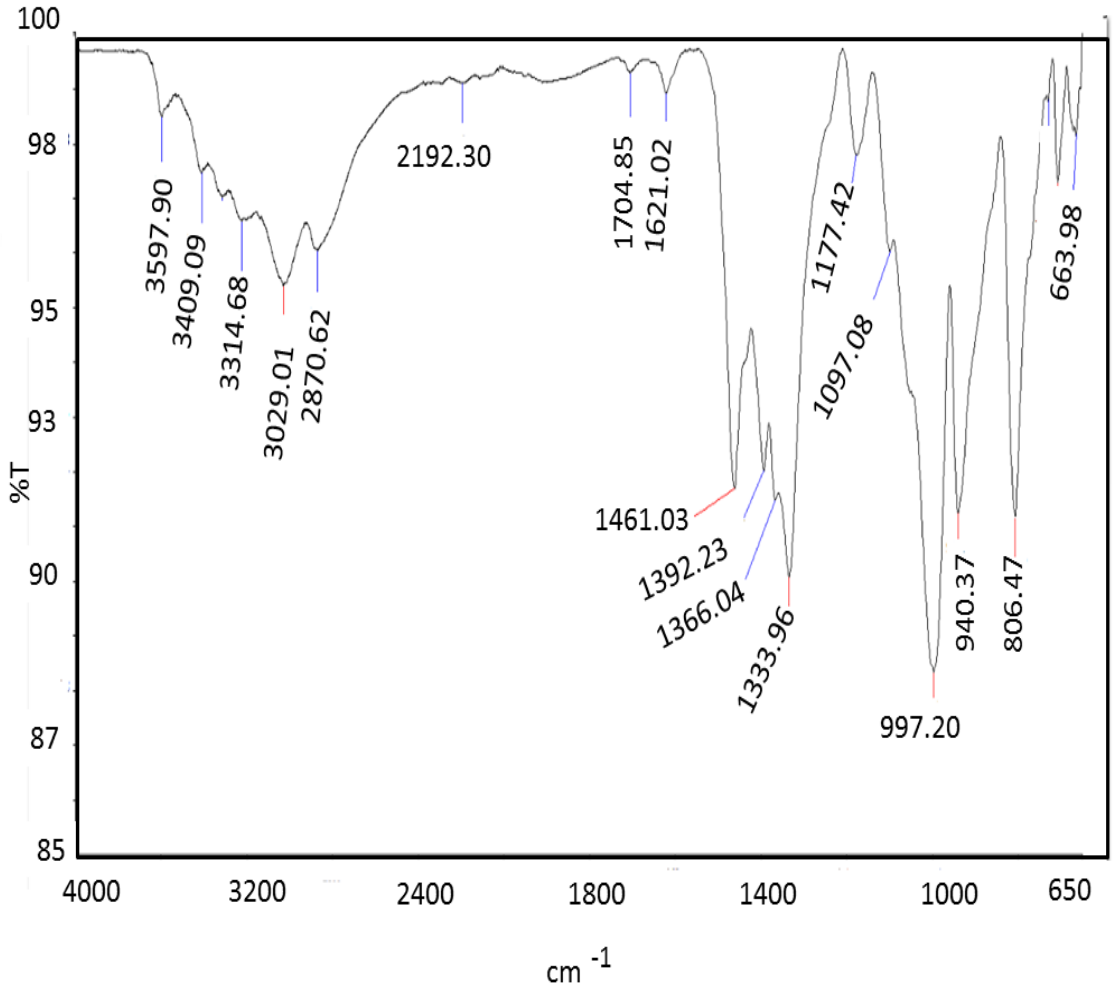
Şekil 7.13 Katalitik çevrim sonucu oluşan katı atık

AB'nin hidrolizi sonucu oluşan katı atığın XRD grafiği Şekil 7.14'de. FTIR analizi ise Şekil 7.15 gösterilmiştir.



Şekil 7.14 AB hidrolizi sonucu oluşan katı atığın XRD karakterizasyonu

Şekil 7.14'de XRD analzi verilen mavi renkte gösterilmiş olan kimyasal formülü $H_4B_4O_{9\cdot2}(H_4N)_{\cdot1.4}(H_2O)$olan bileşik Diamonyum boran hidrat olduğu, sarı renkte gösterilmiş olan bileşik kimyasal formülü $(NH_4)_2\ B_4O_5(OH)_4(H_2O)_2$ olan Amonyum Bor Oksit Hidroksit Hidrat, açık mavi renkte gösterilmiş olan kimyasal $(NH_4)(B_5O_6(OH)_4)(H_2O)_2$ formülü olan bileşik Amonyum Bor Oksit Hidroksit Hidrattır[52,53].

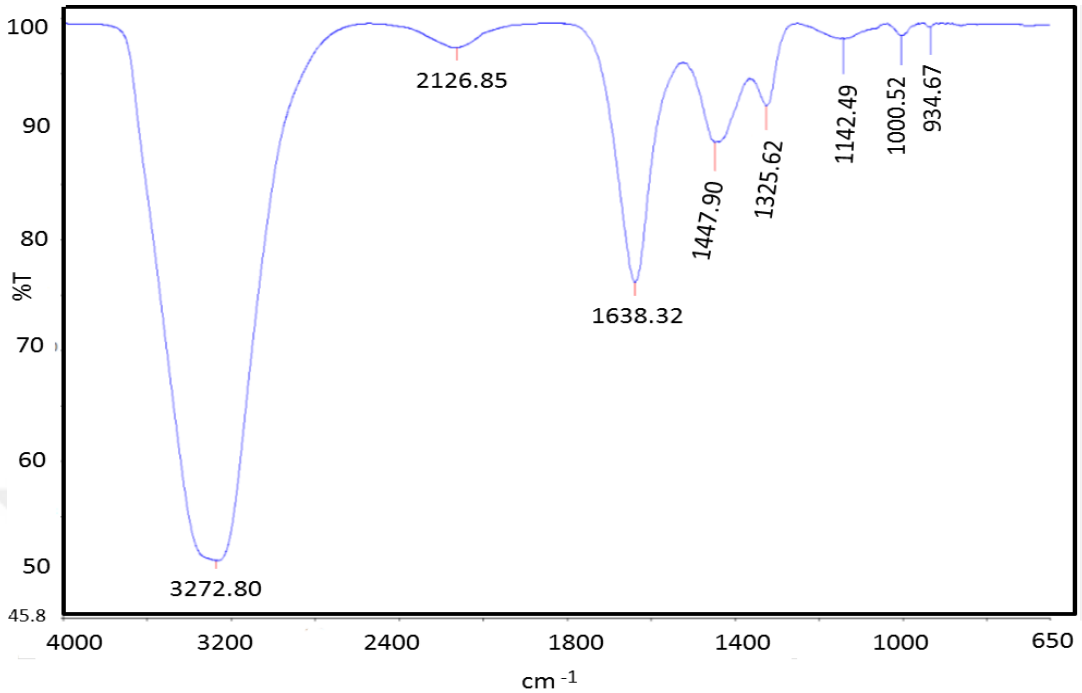


Şekil 7.15 AB'nin hidrolizi sonucu oluşan katı atığa ait FTIR analizi

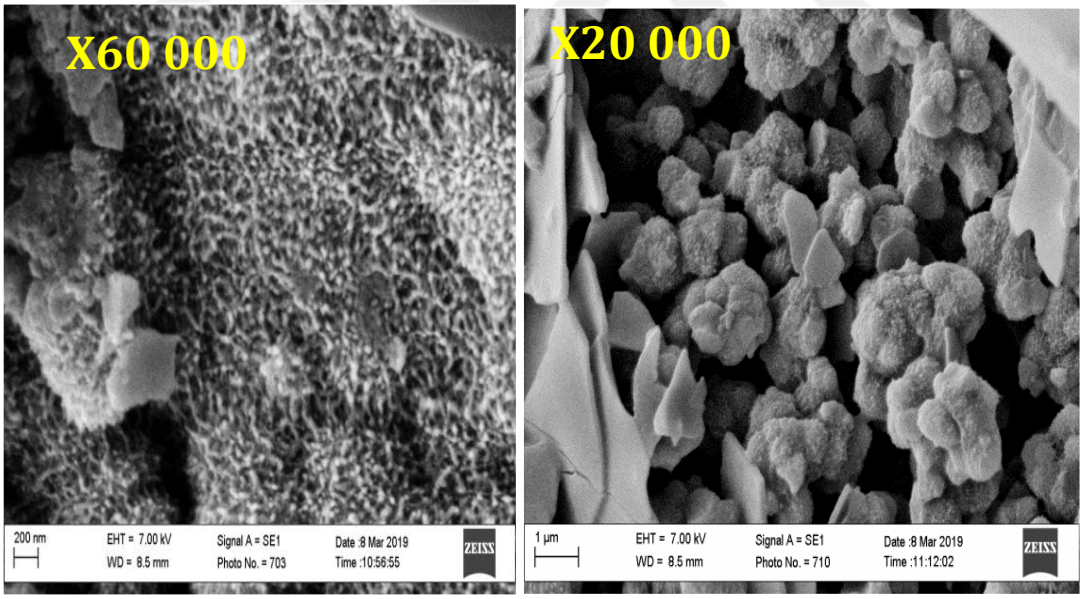
Şekil 7.15 incelendiğinde 3700-3584 cm^{-1} dalga boyu aralığı O-H bağı, 3500-3300 cm^{-1} dalga boyu aralığı N-H bağı 2250-2400 cm^{-1} dalga aralığı B-H bağı, 700-1000 cm^{-1} dalga boyu aralığı B-O bağı, 1550-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığı N-O bağı, 1390-1310 cm^{-1} dalga boyu aralığı O-H bağı germe titreşimine karşılık gelir[51,54].

AB hidrolizi sonunda kalan sıvı atığa ait olan FT-IR spektrumu Şekil 7.16'da gösterillmiştir. 3350-3310cm^{-1}dalga boyu O-H bağı, 1447 cm^{-1} dalga boyu B-O

bağı,1142 cm^{-1}dalga boyu B-OH bağı, 700-1000 cm^{-1} dalga boyu aralığı B-O bağı germe titreşimine karşılık gelmektedir[55].



Şekil 7.16 AB'nin hidrolizi sonucu oluşan sıvı atığa ait FTIR analizi

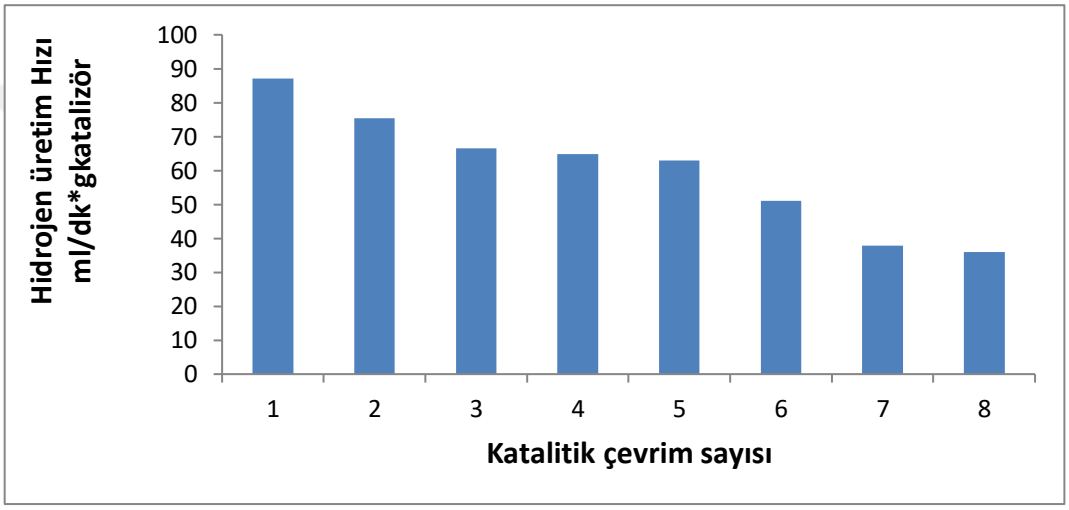


Şekil 7.17 Katalizörün AB'nin 46 hidroliz reaksiyonu sonundaki SEM görüntüsü

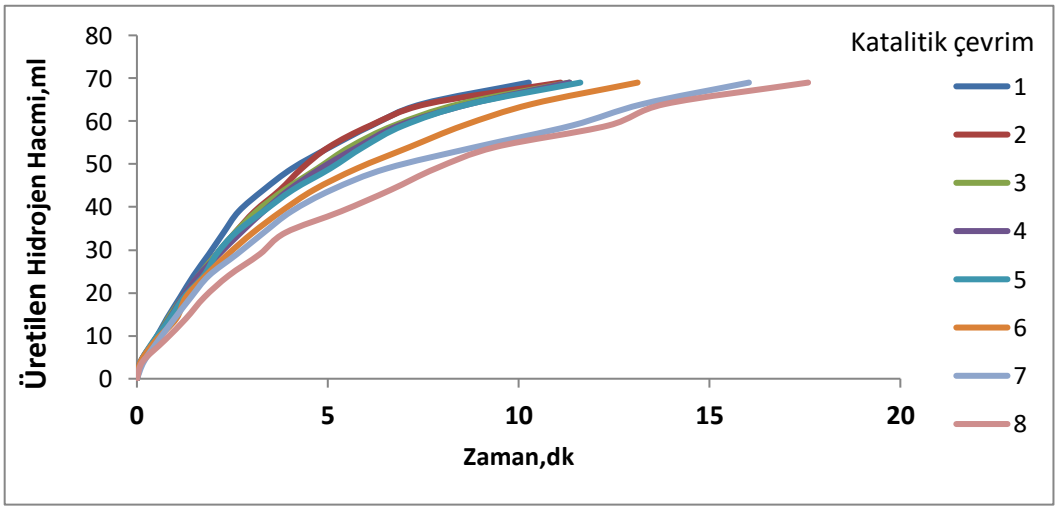
Katalizörün SEM karakterizasyonu Şekil 7.17'de verilmiştir. Hidroliz reaksiyonundan sonra, yüzey morfolojisi şekilde göründüğü gibi değişti. Hidroliz döngülerinden sonra katalizörün yüzeyinde biriken morfoloji dikkat çekiciydi ve bu hidrojen üretim aktivitesinin azalmasının nedeni idi.

7.6 Aktif Katalizörün Metilamin Boran ile Tekrar Kullanılabilirliği

Bölüm 6.3.4'teki reaksiyon koşullarında 8 katalitik tekrar sonucu zamana karşı üretilen hidrojen gazı hız grafiği $mlH_2.dk^{-1}.gkatalizör^{-1}$ cinsiinden hızlarının grafiği Şekil 7.18'de gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde reaksiyon bir maksimum hızda başlamış daha sonra beklenildiği gibi hız oluşan atıkların aktif fazı kirlenmesive dağılması sonucu hız azalmıştır. En yüksek hız 1. katalitik çevrimde 87.05 $mlH_2.dk^{-1}.gkatalizör^{-1}$ olarak bulundu. Şekil 7.19'da MeAB için her çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi verilmiştir grafiğe bakıldığında 3 mol H_2 salındığı gözlenmiştir.

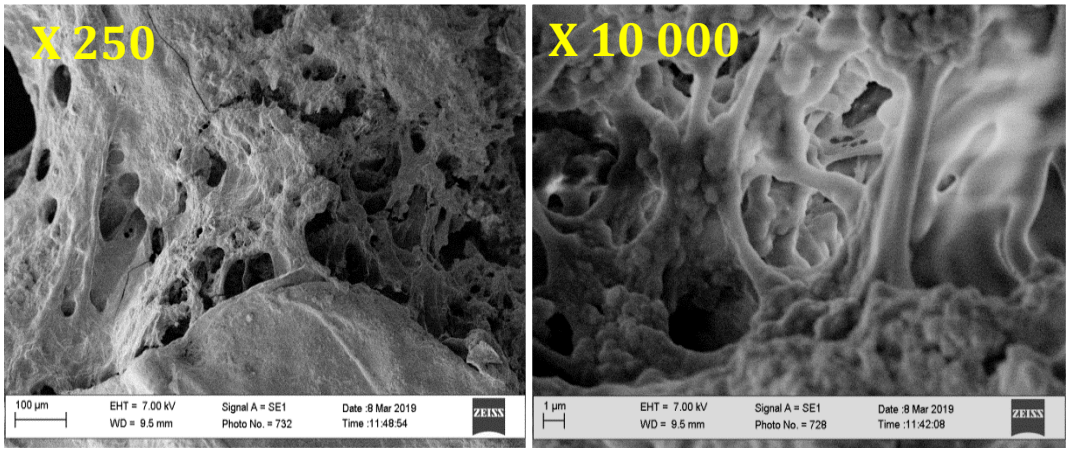


Şekil 7.18 MeAB ile tekrar deneyleri sonucu elde edilen hidrojen üretim hızı verileri



Şekil 7.19 MeAB için her çevrim sonucu zamanla üretilen hidrojen hacmi

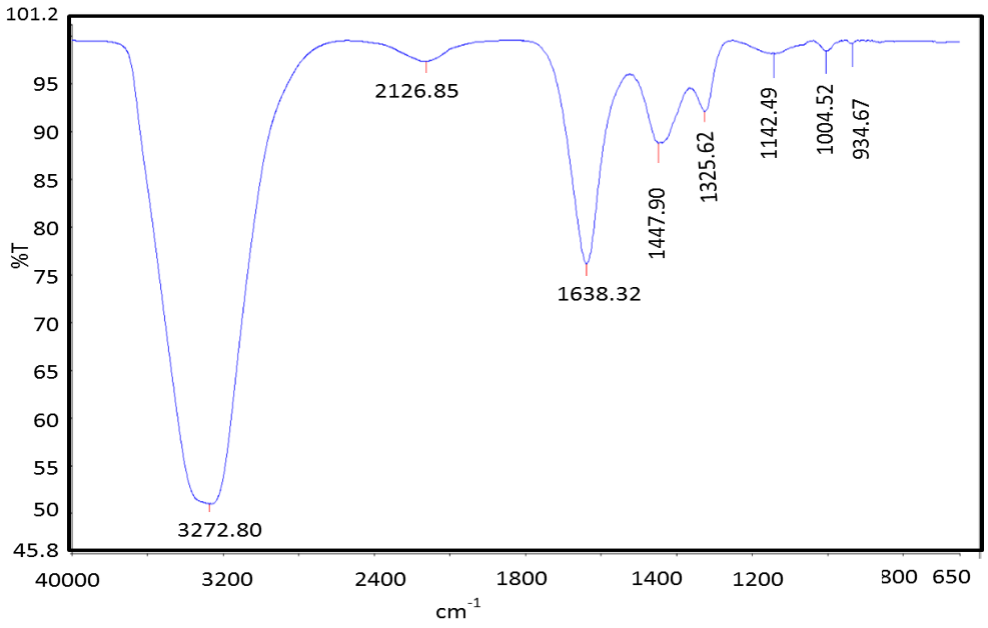
7.7 Metilamin Boran ile Kullanılan Katalizör ve Kalan Sıvı Atığın Karakterizasyonu



Şekil 7.20 MeAB'nin hidroliz reaksiyonları sonunda katalizörün SEM görüntüsü

Katalizörün tekrar kullanılabilirliği için MeAB hidrolizi 8 katalitik çevrim gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.20'deki SEM görüntüleri incelendiğinde katalizör yüzeyinde birikimler ve oluşmuş ancak çevrim sayısı AB kadar olmadığından birikim daha azdır.

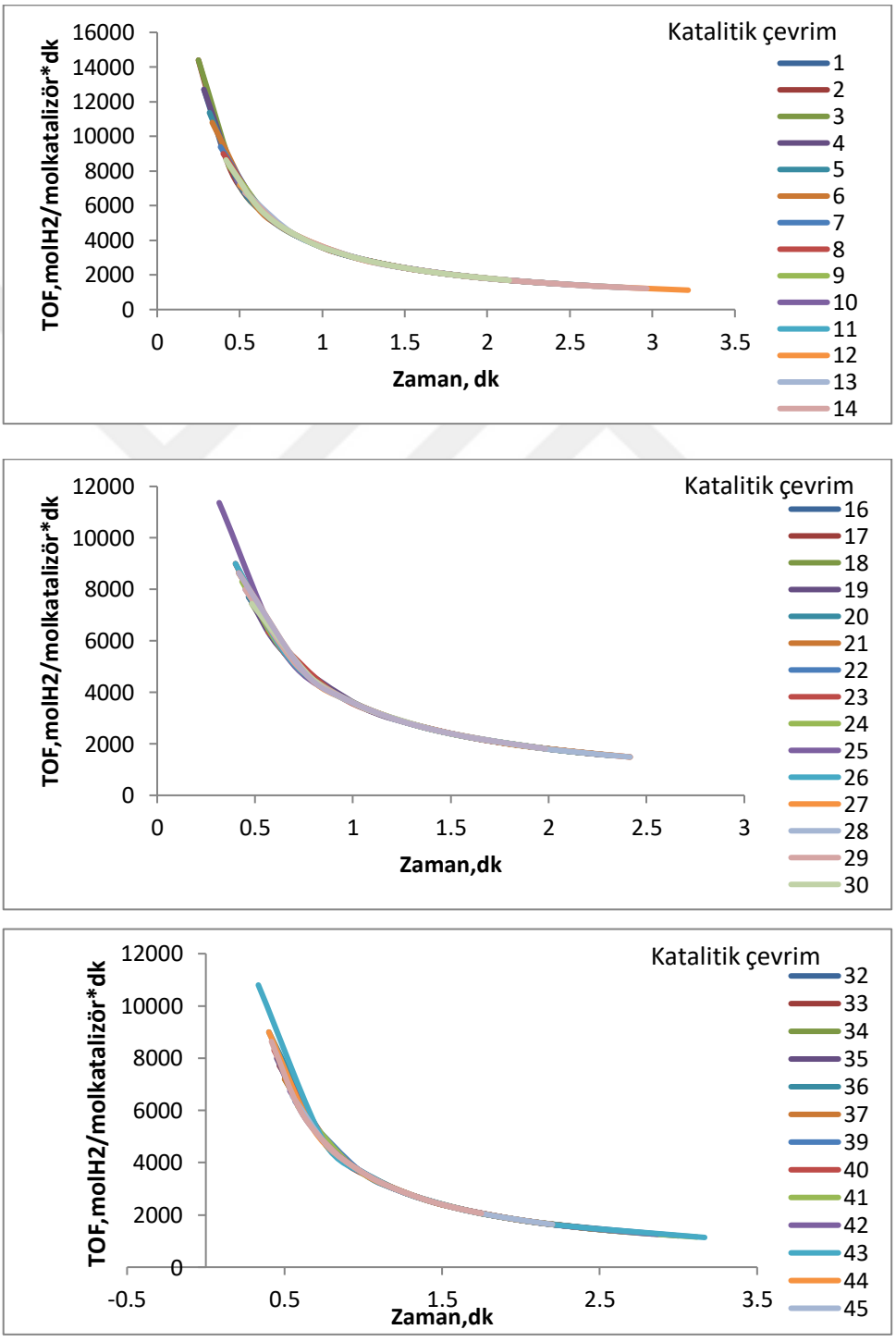
MeAB hidrolizi sonunda kalan sıvı atığa ait olan FT-IR spektrumu Şekil 7.21'de göstelmiştir. FTIR spektrumu AB'nin hidrolizi sonunda kalan sıvı atığa benzer bir spektrum göstermektedir.



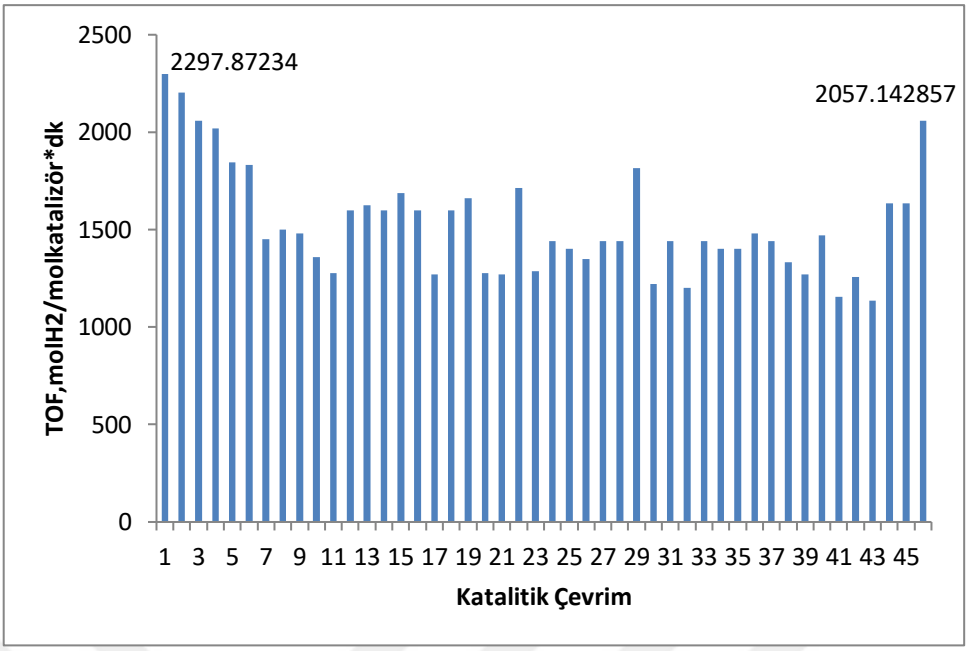
Şekil 7.21 MeAB hidrolizi sonunda kalan sıvı atığa ait olan FT-IR spektrum

7.8 Amonyun Boran ve Metilamin Boran için TOF Değerlerinin Hesaplanması

TOF değerleri kısım 4.1 deki Denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 7.22'de AB'nin katalitik çevrimi sırasında elde edilen zamana karşı TOF değerleri gösterilmiştir.

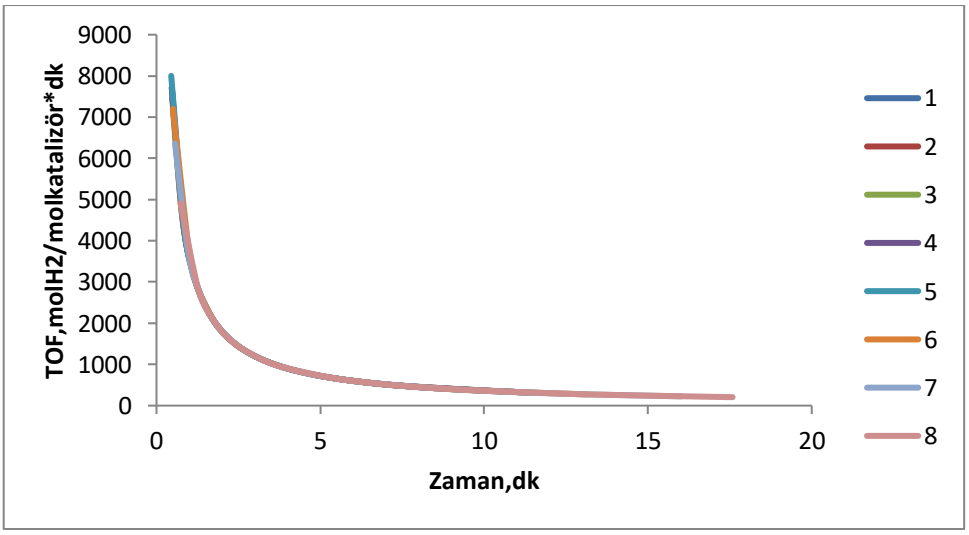


Şekil 7.22 AB'nin katalitik çevrimi ile elde edilen zamana karşı TOF değerleri

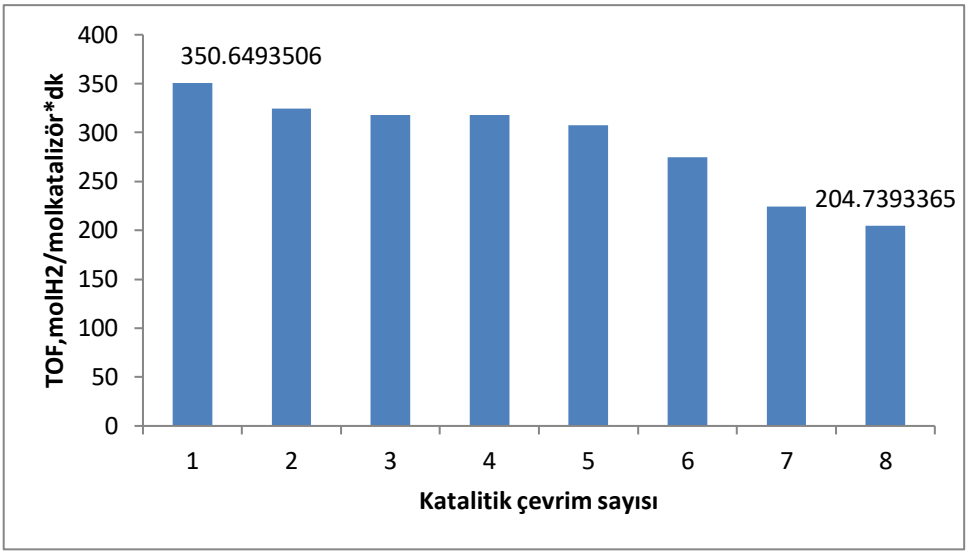


Şekil 7.23 AB'nin katalitik çevrimi sonucu elde edilen TOF değerleri

Şekil 7.22 incelendiğinde TOF değeri reaksiyon boyunca düşmektedir bu her dakika başına bir mol aktif bölge tarafından istenen ürüne dönüştürülen reaktanın toplam mol sayısının azalmakta olduğunu gösterir. Gerek reaktan miktarını azalması gerek katalizörün deaktive olamasından dolayı bu beklenen bir durumdur. Şekil 7.23'e bakıldığında en yüksek TOF değeri en yüksek 2297.8mol H_2(mol katalizör.dk)$^{-1}$, en düşük 1136.8 mol H_2(mol katalizör.dk)$^{-1}$ hesaplandı. 46 tekrar kullanım sonunda en yüksek TOF değerine yakınlığı ile %90 performansla en son TOF değeri 2057.14 mol H_2(mol katalizör.dk)$^{-1}$'dır.



Şekil 7.24 MeAB'nin katalitik çevrimi ile elde edilen zamana karşı TOF değerleri



Şekil 7.25 MeAB'nin katalitik çevrimi sonucunda elde edilen TOF değerleri

Şekil 7.24 incelendiğinde MeAB'nin de hidroliz reaksiyonu AB'nin hidroliz reaksiyonu ile benzerlik göstermiş TOF değeri zamanla azalmıştır. Şekil 7.25'de MeAB'nin katalitik çevrimi sonucunda elde edilen TOF değerleri gösterilmiştir. En yüksek TOF değeri en yüksek 350.64 mol H_2(mol katalizör.dk)$^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. 8 tekrar kullanım sonunda katalizör aktivitesini en yüksek değere göre % 58 korudu ve en düşük TOF değeri olarak 204.74 mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$ bulundu.

7.9 Sonuçlar

Amonyum boran ve türevi olan metil amin boranın hidrolizinin gerçekleştirildiği bu çalışma türev bileşiği olan MeAB'nin sentezini karakterizasyonu, katalizör olarak kullanılan PVA içerisine immobilize edilmiş Co-Ru nanoparçacıkların(Co-Ru-PVA)sentezi, karakterizasyonunu ve hidroliz tepkimelerini kapsayan aşağıdaki sonuçlara ve anlayışlara neden olmuştur;

- ✓ Polimer matrisinde iyon indirgeme yöntemi ile 16 adet eş zamanlı sentezlenen Co-Ru/PVA katalizörleri içinde en aktif olan katalizör Anova analizi ile indirgeme ortamı olarak %10'luk NaOH+SBH içeren asetonda sertleştirilen ve yaş olarak kullanılan Co-Ru/PVA 16 numaralı katalizör oldu.
- ✓ Bu katalizörün SEM analizine göre gözenek çapının 36 μm civarında dağılım gösterdiği yani makroporus bir yapıya sahip olduğu bulundu. TEM analizine göre matris içerisindeki nanoparçacıkların küre şeklinde homojen dağıldığı parçacık boyutunun 3 μm olduğu belirlendi.
- ✓ AB ve MeAB'nin hidrolizi kıyaslandığında Co-Ru/PVA 16 nolu katalizör en yüksek katalitik etkisini AB üzerinde gösterdiği görüldü. Bu sonuç literatür bilgisi olan azot üzerindeki alkil sübstitüsyonunu artarken indirgeme gücününde azaldığı ile doğrulandı.
- ✓ AB'nin hidrolizi tekrar kullınabilirlik deneylerinde oluşan atığın uzaklaştırılması ve 300 rpm'de karışma hızında yapılmasıyla hızın arttığı gözlenmiştir.
- ✓ Co-Ru/PVA 16 nolu katalizörün hem AB hemde MeAB'nin hidrolizinde tekrar kullanılabilirlikleri sırasıyla 46 ve 8 olarak yapılmış ve literatür taraması yapıldığında (Tablo 5.1 ve Kısım 5.2)en uzun tekrar kullanılan katalizör olduğu bulundu.
- ✓ Tekrar kullanım sonucu katalizörün SEM görüntüleri incelendiğinde katalizör gözeneklerinin kirlendiği ve dağıldığı görüldü.
- ✓ AB ve MeAB'nin hidroliz reaksiyonunun TOF değeri reaksiyon boyunca düşmektedir bu her dakika başına bir mol aktif bölge tarafından istenen ürüne dönüştürülen reaktanın toplam mol sayısının azalmakta olduğunu gösterir. Gerek reaktan miktarını azalması gerek katalizörün deaktive olmasından dolayı bu beklenen bir durumdur.

- ✓ AB'nin hidrolizinde en yüksek TOF değeri en yüksek 2297.8 mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$, en düşük 1136.8 mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$ ve hesaplanan TOF değerinin Tablo 5.1 incelendiğinde literatürdeki en yüksek değer olduğu görüldü.
- ✓ MeAB'nin en yüksek TOF değeri en yüksek 350.64 mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$ olarak hesaplandı. 8 tekrar kullanım sonunda katalizör aktivitesini en yüksek değere göre % 58 koruyarak en düşük TOF değeri olan 204.74 mol H_2(mol katalizör min)$^{-1}$ hesaplandı. Bu sonuçlar kısım 5.2'deki literatür verileri ile karşılaştırıldığında en verimli katalitik değerlerdir.
- ✓ Polimerik destek türlerin reaksiyon karışımından ayrılma kolaylığı ve metaller uzaklaştırıldığında toksit etki yapmaması ile H_2 üretimi için çevre dostu bir sistem oluşturulmuştur.

TOF değerlerinin arttırılması için katalizörün su ile rejenerasyonu ile atık maddelerin katalizör yüzeyinden uzaklaştırılması düşünülebilir.

Kaynakça

[1] T. Umegaki, Q. Xu and Y. Kojima 'Porous Materials for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane' Materials, vol. 8, p:4512-4534; 2015.

[2] A.Midilli, M.Aya, I.Dincer, and M.A.Rosen, 'On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs', Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, Issue 3, Pages 255-271, 2005.

[3] F. Leardini, J. R. Ares, J. Bodega, M. J. Valero-Pedraz . A. Bañ ares, J. F. Fernandez,´ and C. Sanchez´, ' Hydrogen Desorption Behavior of Calcium Amidoborane Obtained by Reactive Milling of Calcium Hydride and Ammonia Borane', The Journal of Physical. Chemisty C, p:24430−24435, 2012.

[4] M. E.Bowden, I.W.M.Brown, G. J.Gainsford, and H. Wong, 'Structure and thermal decomposition of methylamine borane', Inorganica Chimica Acta Volume 361, Issue 7, Pages 2147-2153,2008.

[5] L. Yang, W.Luo, and G. Cheng, 'Graphene-Supported Ag-Based Core−Shell Nanoparticles for Hydrogen Generation in Hydrolysis of Ammonia Borane and Methylamine Borane', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol.5, p:8231−8240, 2013.

[6]D. Rodrıguez,' Hydrogen Generatıon From Ammonıa Borane And Water Through The Combustıon Reactıons Wıth Mechanıcally Alloyed Al/Mg Powder', Master Thesis Department of Mechanical Engineering The Unıversıty Of Texas At El Paso August, 2014.

[7]T. N. Veziroğlu, S. Şahin, '21st Century's energy: Hydrogen energy system, Energy conversation and Management', Volume 49, Issue 7, Pages 1820-1831, July 2008.

[8] A. Zuttel**, '**Materials for hydrogen storage**'** Materials Today, 6 (2003), pp. 24-33

[9] A.W.C. Van den Berg, C.O. Arean, ' Materials for hydrogen storage: current research trends and perpectives**,** Chem Communication, vol.6,pp. 668-68, 2008.

[10] S.Dunn, 'Hydrogen futures: toward a sustainable energy system',International Journal Of Hydrogene, Volume 27, Issue 3, Pages 235-264, 2002.

[11] F.G San, S.S. Örs, N.Kalafatoğlu, E. Bahar, 'Hidrojen yakıt pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği' projesi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Kocaeli, Ekim,2001

[12] N. H. Afgan, M. G. Carvalho, 'Sustainability assessment of hydrogen energy systems', International Journal of Hydrogen Energy ,vol.29, p:1327 – 1342, 2004.

[13] A. Valente, D. Iribarren, and J. Dufour. 'Harmonised life-cycle global warming impact of renewable hydrogen', Journal of Cleaner Production Volume 149, pp: 762-772,2017.

[14] Daniel W. Himmelberger, ' Hydrogen Release From Ammonıa Borane', Degree of Doctor of Philosophy, Chemistry Faculties of the University of Pennsylvania, Texas At El Paso August 2014.

[15] S.S. Srinivasan, S.A. Sherif, F. Barbir, T. Nejat Veziroglu, M.Mahishi, and R. Pratt,' Hydrogen Energy Technologies', Taylor & Francis Group, LLC, Chapter 52 p: 1670-1690, 2016 .

[16] S. Niaz, T. Manzoor, A.H. Pandith, 'Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives', Renewable and Sustainable Energy Reviews vol.50,pp: 457-469, 2015.

[17] A.C.Dillon, MJ. Heben, 'Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future', Appl Phys A , chapter 72, pg: 133–42, 2001.

[18] M. Grasemann, G. Laurenczy, 'Formic acid as a hydrogen source—recent developments and future trends', Energy & Environmental Science Home-A,vol 5 , pp. 8171-8181.

[19] M. Mahishi and R.Pratt,' Hydrogen Energy Technologies', Taylor & Francis GroupA, chapter 52,pp: 1670-1690, 2016.

[20] H. S. Fogler, 'Elements of Chemical Reaction Engineering', Prentice Hall ,Fifth Edition, chapter 10,pp:399 .

[21] Jens Hagen, 'Industrial Catalysis ', Germany, WILEY-VCH, ,2006

[22] P.Van Leeuwen, "Homogeneous Catalysis", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp:1.-6,2004.

[23] G. J. Hutchings and J. C. Vedrine 'Heterogeneous Catalyst Preparation'. Basic Principles in Applied Catalysis', Springer Series in Chemıcal Physıcs , Berlin Vol. 75 p.215-257

[24] J. HABER', J. H. BLOCK and B. DELMON, 'Manual of Methods And Procedures For Catalyst Characterızatıon', Pure & Appl. Chem., Vol. 67, Nos 8/9, pp. 1257-1306, 1995.

[25] C.Perego, P. Villa , 'Catalyst preparation methods', Catalysis Today, Vol.34 281-305, 1997.

[26] J. W. Labadie, ' Polymeric supports for solid phase synthesis', Current Opinion in Chemical Biology, vol.2, pg: 346-352, 1998.

[27] A. D.Pomogailo, G. I.Dzhardimalieva, 'Nanostructured Materials Preparation via Condensation Ways',Springer Dordrecht Heidelberg, London, pp:13-70, 2014.

[28] D. W. Himmelberger, ' Hydrogen Release From Ammonıa Borane', Degree of Doctor of Philosophy, Chemistry Faculties of the University of Pennsylvania, 2010.

[29] M. Diwan, V. Diakov, E. Shafirovich, and A. Varma. "Noncatalytic hydrothermolysis of ammonia borane." International Journal of Hydrogen Energy, vol. 33, No. 4, 2007, pp. 1135–1141.

[30]A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, S. Li. Xiaohong, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, and T. Autrey, 'Nanoscaffold Mediates Hydrogen Release and Reactivity of Ammonia Borane', Angewandte Chemie International Edition, pp. 3378-3582,2005.

[31] C.F. Yao, L. Zhuang, Y.L. Cao, X.P. Ai, and H.X. Yang, 'Hydrogen release from hydrolysis of borazane on Pt- and Ni-based alloy catalysts' International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 2462–2467, 2008.

[32] M. Rakap, 'The highest catalytic activity in the hydrolysis of ammonia borane by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-protected palladium–rhodium nanoparticles for

hydrogen generation', Applied Catalysis B: Environmental, vol.163, pp: 129–134, 2015.

[33] S. Yildiz, N. Aktas, N. Sahiner, 'Metal nanoparticle-embedded super porouspoly(3-sulfopropyl methacrylate) cryogel for H_2 production from chemical hydride hydrolysis', International Journal of Hydrogen Energy vol. 39, pp:14690-14700, 2014.

[34] N.Sahiner, S. Sagbas, 'The Use of Poly(vinyl phosphonic acid) Microgels for the Preparation of Inherently Magnetic Co Metal Catalyst Particles in Hydrogen Production', Journal of Power Sources vol.246, pp:55-62, 2014.

[35] M.Rakap, E. E. Kalu, S. Özkar, 'Polymer-immobilized palladium supported on TiO2 (Pd-PVB-TiO_2) as highly active and reusable catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of unstirred ammonia-borane solution', Internationaltional Journal of Hydrogen Energy, vol. 36,pp:1448-1455, 2011.

[36] T.Umegaki, J. Yan, X. Zhang, H. Shioyama, N. Kuriyama, Q. Xu, 'Preparation and catalysis of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) stabilized nickel catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane', International Journal of Hydrogen Energy vol.34, pp:30816–3822, 2009.

[37] C. Xu, M. Hu, Q. Wang, G. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, D. Gao and J. Bi, 'Hyper-cross-linked polymer supported rhodium: an effective catalyst for hydrogen evolution from ammonia borane', Dalton Transaction, vol.47,pp: 2561–2567, 2018.

[38]Q. Yao, Z. Lu, Z. Zhang, X. Chen, Y. Lan, 'One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO2 nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane', Scientific Reports, vol. 4, Article number: 7597, 2014.

[39] S. Karahan, M.Zahmakıran, S. Özkar, 'A Facile One-Step Synthesis of Polymer Supported Rhodium Nanoparticles in Organic Medium and Their Catalytic Performance in the Dehydrogenation of Ammonia-Borane', Chem. Commun., vol.48, 1180-1182, 2012.

[40] Q. Wang, Z. Liu, W. Wang, D. Liu, W. Shi, J. He, P. Shao, R. Shi, F. Cui, 'Nanostructured palladium/polypyrrole composite paper for enhanced catalytic hydrogen generation from ammonia borane', International Journal of Hydrogen Energy vol.41, pp:8470-8478, 2016.

[41] L. Yang, W.Luo, and G. Cheng, 'Graphene-Supported Ag-Based Core–Shell Nanoparticles for Hydrogen Generation in Hydrolysis of Ammonia Borane and Methylamine Borane', ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 5, pp:8231–8240, 2013.

[42]J.Shen, L. Yang, K. Hua,W.Luo, G. Chen, 'Rh nanoparticles supported on graphene as efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of amine boranes for chemical hydrogen storage', International Journal of Hydrogen Energy,Volume 40, Issue 2, 12 January 2015, Pages 1062-1070.

[43] M. Gulcan, Y. Karataş, 'Synthesized polyvidone-stabilized Rh(0) nanoparticles catalyzed the hydrolytic dehydrogenation of methylamine-borane in ambient conditions', The Royal Society of Chemistry, 41, 11839—11845, 2017.

[44] Hicks, C.R, 'Deney Düzenlemede İstatistiksel Yöntemler', Ankara: Gazi Kitabevi, 2009.

[45] N .Cao, J.Su,W.Luo, G. Cheng, 'Hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and methylamine borane catalyzed by graphene supported Ru@Ni core–shell nanoparticles' İnternational Journal of Hydrogene Energy,vol.39,pg 426-435, 2013.

[46] Z., Yang, F. Cheng , T. Z.Liang, J.Chen, 'Decreasing the thermal dehydrogenation temperature of methylamine borane (MeAB) by mixing with poly(methylacrylate) (PMA)', İnternational Journal of Hydrogene Energy, vol 37,pg:7638-7644,2012.

[47]W. Siriwatcharapiboon, N.Tinnarat and Pitt Supaphol, 'Preparation and characterization of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibers containing platinum or platinum-ruthenium nanoparticles', J Polym Res , 2013.

[48] H.S. Mansur , C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A.P. Mansur, 'FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde' Materials Science and Engineering C,vol.28, pp:539–548, 2008.

[49] B. Coşkuner Filiz, A. Kanturk Figen, 'Insight into the role of solvents in enhancing hydrogen production: Ru-Co nanoparticles catalyzed sodium borohydride dehydrogenation', International Journal of Hydrogen Energy,2019.

[50]B. Coşkuner Filiz, A. Kantürk Figen, 'Hydrogen production from sodium borohydride originated compounds: Fabrication of electrospun nano-crystalline Co3O4 catalyst and its activity', International Journal of Hydrogen Energy, 2019.

[51] Z.Yang, F.Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, 'Decreasing the thermal dehydrogenation temperature of methylamine borane (MeAB) by mixing with poly(methyl acrylate) (PMA), International Journal of Hydrogen Energy vol.37,no. 76,pg:38-7644, 2012.

[52] X. Qiu, X. Wu, Y. Wu, Q. Liu, C. Huang, 'The release of hydrogen from ammonia borane over copper/hexagonal boron nitride composites', Royal Society of Chemistry,Issue 108, pg:106211–106217, 2016

[53] T. Banu, T. Debnath, T. Ash, A. K. Das, 'Hydrolysis of ammonia borane and metal amidoboranes: A comparative study', The Journal of Chemıcal Physıcs vol.143, pg:194305, 2015.

[54]https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html ,erişim tarihi 15.08.2019,saat 12:08

[55] U.B. Demirci, S. Bernard, R. Chiriac, F. Toche, P. Miele, 'Hydrogen release by thermolysis of ammonia borane NH3BH3 and then hydrolysis of its by-product [BNHx]', Journal of Power Sources, vol.196, pg:279–286,2011.

Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: dilekgenis751@gmail.com

Konferans Bildirileri

1. D.Geniş, B.Çoşkuner Filiz, A. Kantürk Figen, 'Investigation of Methlyamine Hydrogen Release Properties for Hydrogen Energy System', International Papers of 3 rd World Conferenceon Technology, İnnovation and Entrepreneurship, 21-23 Haziran 2019.