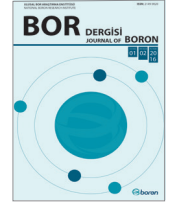




BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

Journal homepage: www.journal.boren.gov.tr



Titreşim karıştırmalı bilyeli değirmende sodyum borhidrür üretiminde borat kaynağı olarak susuz boraks ve sodyum metaboratın karşılaştırılması

Aybala Gençaslan, Ali Karaduman*

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06100 Ankara, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 11 Mart 2016
Revize gönderi 26 Temmuz 2016
Kabul 26 Temmuz 2016
Online yayınlanması 9 Eylül 2016

Araştırma Makalesi

Anahtar kelimeler:

Sodyum borhidrür,
Susuz boraks,
Sodyum metaborat,
Titreşimli bilyeli değirmen,
FTIR

ÖZET

Bu çalışmada, özellikli bor bileşiklerinde önemli potansiyele sahip olan sodyum borhidrürün (SBH), borat kaynağı olarak susuz boraks ve sodyum metaborat kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiştir. SBH üretim çalışmaları için Mg temelli bir proses seçilmiştir. Deneysel çalışmada, 45 ml hacimli, paslanmaz çelik titreşim karıştırmalı bilyeli değirmen kullanılmıştır. Deneyler, 412 °C sıcaklıkta, 29 atm başlangıç basıncında, 10 Hz (600 rpm) karıştırma hızında ve 150 dk reaksiyon süresinde kesikli işletim sisteminde gerçekleştirilmiştir. SBH'nin kalitatif analizleri FTIR ile, kantitatif analizleri ise iyodimetri yöntemiyle direkt olarak yapılmıştır. Borat kaynağının SBH üretimine etkisini görmek amacıyla susuz boraks ile aynı koşullarda sodyum metaborat kullanılarak yapılan deneyde, SBH'ye dönüşüm değerlerinin birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. İncelenen deney şartlarında SBH'ye dönüşüm oranı susuz boraksın kullanıldığı durum için %17,1; sodyum metaboratın kullanıldığı durum için % 17,9 olarak elde edilmiştir. Dönüşüm oranlarının düşük değerlerde kalması, iki durumda da kullanılan Mg metalinin ortalama parçacık boyutunun (175 µm) nispeten büyük olması nedeniyle Mg ile H⁻ (protid) temas yüzey alanının azalmasına yolculmuştur.

Comparing of using dehydrated borax and sodium metaborate as borate source for sodium borohydride production in vibrating ball mill

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2016
Received in revised form 26 July 2016
Accepted 26 July 2016
Available online 9 September 2016

Research Article

Keywords:

Sodium borohydride,
Dehydrated borax,
Sodium metaborate,
Vibration ball mill,
FTIR

ABSTRACT

In this study, production of sodium borohydride (SBH) which is one of special boron compounds was investigated by using dehydrated borax and sodium metaborate as a boron source. Stainless steel vibration ball mill reactor that has 45 ml volume was used for SBH production experiments. A process based on Mg element was selected for production of SBH. The experiments have carried out in batch system under the conditions which are at 412 °C temperature, at 29 atm initial reaction pressure, at 10 Hz (600 rpm) vibration rate and at 150 min reaction time. Qualitative analyses were conducted with FTIR and quantitative analyses were conducted with iodimetry method that supply direct measurement of amount of produced SBH. Sodium metaborate which was at the same experiment conditions with dehydrated borax was used in an experiment as a borate compound for comparison. It was found that production of SBH was similar for both experiments. The SBH production yield in terms of using dehydrated borax obtained as % 17.1 and in terms of using sodium metaborate obtained as % 17.9. Such low values found both two conditions was attributed to decrease contact surface area between Mg and H⁻ (protide) because of using huge size Mg metal (175 µm) as a reactant. through other studies.

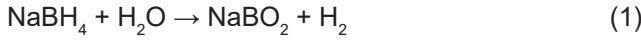
1. Giriş (Introduction)

Sodyum Borhidrür (SBH), diğer metal hidrür ve borhidrüllere göre gerek hidroliz tepkime ısısının düşük olması gerekse hidrojen depolama kapasitesinin yüksek oluşu nedeniyle, hidrojenin depolanması üzerine

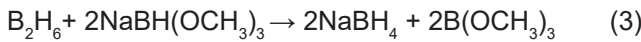
yapılan pek çok araştırmaya konu olmuştur ve olmaya devam etmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması (depoladığı hidrojen miktarı), mükemmel güvenlik özelliklerinin yanında hidrojen üretiminde (ya da depolanmasında) SBH kullanımının diğer avantajları: yanıcı özellikte ve çevreye zararlı olmaması,

*Sorumlu yazar: karaduman@ankara.edu.tr

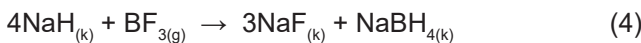
hidroliz tepkimesiyle üretilen hidrojenin yarısının SBH (NaBH_4)'den diğer yarısının ise sudan alınması (Denklem 1), hidroliz tepkimesindeki katalizörün defalarca kullanılmaya uygun olması ve hidroliz tepkimesi sonucunda oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) geri kazanılabilir oluşu biçiminde özetlenebilir [1]. Bunun yanında SBH'nin üretim maliyetinin yüksek olması, benzinin yerini almasını engelleyen önemli bir dezavantajdır.



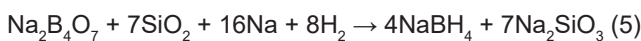
Literatürde SBH üretim maliyetini düşürmeye yönelik pek çok araştırma bulunmaktadır. Bunlardan öne çıkan SBH üretim yöntemlerini tepkimeye giren bileşikler açısından kısaca özetlemek gerekirse; SBH sentezi için ilk defa 1950'lerde, Schlesinger ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemde bor kaynağı olarak trimetil borat ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) bileşiği kullanılmıştır (Denklem 2), Denklem 2'deki tepkime 200-275 °C'de 10 dk-2 sa aralığında otoklavda gerçekleştirilmiştir [2]. Devamında Schlesinger ve arkadaşları tarafından, borat kaynağı olarak kullanılan sodyum trimetoksi borhidür ($\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$) veya sodyum metoksit (NaOCH_3) ile diboranın (B_2H_6) -80 °C'de ve 18 sa süren tepkimesini temel alan SBH üretim yöntemleri geliştirilmiştir (Denklem 3) [3].



Du Pont firması 1955 yılında SBH üretimini, sodyum hidrür (NaH) ve bortriflorür (BF_3) kullanarak gerçekleştirmiş ve yöntemin patentini almıştır. Tepkime Bilyeli değirmende, katı fazdaki sodyum hidrür ile gaz fazdaki bortriflorür arasında katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir (Denklem 4) [4].

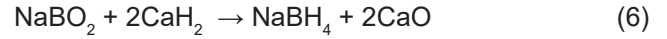


SBH üretim maliyetini düşürmek amacıyla Bayer A. G. tarafından 1960'larda Schlesinger Prosesi'ne alternatif olarak geliştirilen ve patenti alınan başka bir proseste, bor kaynağı olarak susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanılmıştır. Bayer Prosesi'nde ilk adımda susuz boraks ve kuvars bir ergitme fırınına beslenerek sodyum borosilikat camı elde edilmiştir. Soğutma ve öğütme işlemlerinden sonra sodyum borosilikat, 3 atm hidrojen basıncında ve 450-500 °C sıcaklıkta sodyum ile tepkimeye sokulmuştur (Denklem 5). Tepkime sıvı hidrokarbon ortamında yürütülmüştür [5].



1960'larda Goerrig ve arkadaşları tarafından bulunan bir başka proseste, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs metallere birinin hidrürünün, metaborat veya metal oksit-bor oksit karışımı ile tepkimesi çalışılmıştır. Tepkime sonunda metal hidrürdeki metali oksiti ve metaborattaki metali de borhidürü elde edilmiştir. Bu

çalışmada metal hidrür olarak CaH_2 'nin kullanımından bahsedilmiştir. NaBO_2 ve CaH_2 tepkimesi üzerinde durulmuştur (Denklem 6) [6].

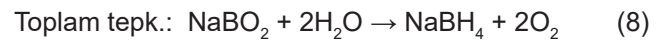
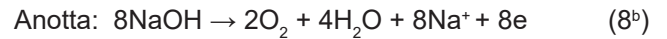
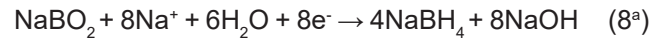


Lorthioir ve arkadaşları tarafından patenti alınan çalışma, bir alkali metal borhidürün sentezi için, metal hidrür ile bor oksit bileşiğinin tepkimesini temel alarak geliştirilen bir prosesi kapsamaktadır (Denklem 7) [7].

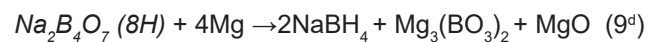


SBH üretiminde sodyum metale bağımlılığı ortadan kaldırmak düşüncesi, elektroliz yöntemini ön plana çıkarmıştır. Bu amaçla kullanılan elektroliz hücresinde katot olarak sodyum metaborat, anot olarak sodyum hidroksit kullanılmıştır (Denklem 8^{a,b}). Elektroliz yönteminin en önemli özelliği, hem sodyum metaborattan SBH'nin geri kazanılması hem de sodyum metale ihtiyaç olmamasıdır [8]. Santos and Sequeira tarafından elektroliz yöntemi kullanılarak SBH üretiminin araştırıldığı diğer bir çalışmada, iki bölmeli elektrolitik bir hücre kullanılarak metaboratın borhidür iyonuna dönüşümü açıklanmıştır. Burada SBH'nin elektrosentezi için en uygun deneysel koşulların saptanması amaçlanmış ve çeşitli katot malzemeleri ile elektrolit bileşimleri test edilmiştir [9].

Katotta:

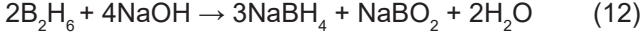
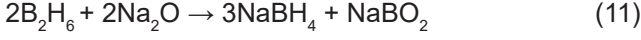
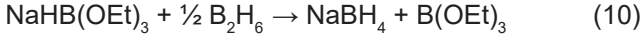


2000'li yılların başında Zhou tarafından alınmış olan patentte, metal borhidürlerin daha ekonomik olarak üretiminin yapılabileceği bir prosesin geliştirilmesi amacıyla, sodyum metalinin yerine hidrojenin (proton) kullanımı düşünülmüştür. Burada önerilen proses, dört basamakla özetlenmiştir (Denklem 9^{a-d}): Birinci basamak, hidrojen (proton) üretimi için taşıyıcı tozun sentezi (Mg-FeTi veya karbon siyahı üzerine tutturulmuş Pt veya Pd/Al), ikinci basamak, hidrojenin taşıyıcıya bağlanması, üçüncü basamak, taşıyıcıdan, toz halde metal borhidürün üretimi, dördüncü basamak, metal borhidürün alkali çözeltisinin elde edilmesi [10].

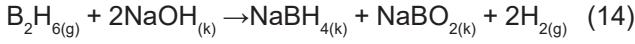


Temel olarak sodyum metaborattan SBH'nin geri kazanımı üzerine Amendola ve arkadaşları tarafından patentleri alınan yöntemler geliştirilmiştir. Burada, SBH'in

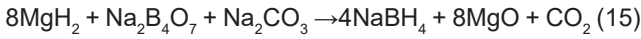
üretimi için kendi içinde geri döngüleri olan ve CH_4 'dan H_2 üretimi basamağından başlayıp, son adımı SBH üretimi olan komple prosesler geliştirmiştir (Denklem 10-13) [11-13].



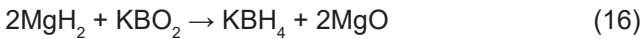
Ortega ve arkadaşları tarafından patenti alınmış olan yöntemde, sodyum hidrür veya sodyum metalinin yerine, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanımı üzerine farklı işletim sistemlerinde ve koşullarında deneyler yapılmıştır. Yöntemde tüm deneylerde hidrojen kaynağı olarak diboran (B_2H_6) kullanılmıştır (Denklem 13 ve 14) [14].



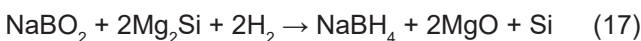
Li ve arkadaşları tarafından yapılan araştırma, oda sıcaklığında susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ile MgH_2 'ün tepkimesiyle SBH sentezi için uygun bir yöntem içermektedir. Tepkimede indirgeme aracı olarak MgH_2 kullanılması nedeniyle oluşan Na eksikliğini gidererek SBH verimini artırmak üzere bazı sodyum bileşikleri kullanılmıştır ve SBH veriminin en yüksek değerinin sodyum karbonatın kullanıldığı tepkimede olduğu bulunmuştur (Denklem 15) [15].



Li ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir araştırmada ise bilyeli değirmende susuz potasyum metaborattan, potasyum borhidrür üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada susuz boratın (KBO_2) yanında tepkimeye giren, çeşitli metal hidrür bileşikleri (NaH , CaH_2 ve MgH_2) kullanılarak deneyler yapılmıştır (Denklem 16) [16].

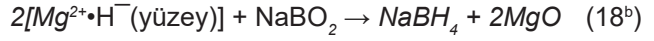


Kojima and Haga tarafından yürütülen deneysel çalışmada SBH, sodyum metaboratın magnezyum hidrür veya magnezyum silisit (Mg_2Si) ile tepkimesinden sentezlenmiştir. Burada, yüksek sıcaklıkta topaklaşmayı önlemek için, yüksek ısı kararlılığına sahip bir magnezyum alaşımı olan magnezyum silisit (Mg_2Si) kullanımı önerilmiştir [17].

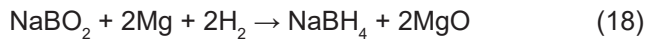


Suda ve arkadaşları tarafından patenti alınan SBH üretim yöntemi, sodyum metaborat ve magnezyum içeren karışımın, magnezyum hidrürün kararlı halde olduğu tepkime denge basıncının altındaki bir hidrojen basıncında tepkimeye girmesini kapsamaktadır (Denklem 18^{a,b}, 18). Buradaki SBH üretim yönteminin

göre, MgH_2 'nin kararlı halde olduğu tepkime denge basıncının altındaki basınçlarda Mg'un yüzeyinde oluşan protit (H^-) kullanılmaktadır. Suda ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, tepkime verimini daha da yükseltmek üzere nikel (Ni), kobalt (Co), platin (Pt), bakır (Cu), paladyum (Pd), rutenyum (Ru) ve rodyum (Rh) gibi metallerin katalizör olarak kullanılabileceği bildirilmiştir. En iyi sonucu Ni katalizörün verdiği belirtilmiştir [18-20].

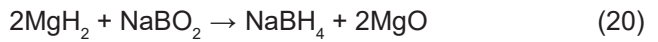


Toplam tepk.:

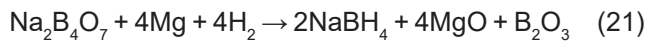


Eom ve arkadaşları tarafından borat kaynağı olarak sodyum metaboratın (NaBO_2) kullanıldığı ve yine Mg metali ile hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen tepkime ise 400-600 °C sıcaklık ve 30-60 atm basınç aralığında bilyeli değirmende gerçekleştirilmiştir (Denklem 18). Sodyum metaboratın SBH'ye dönüşüm veriminin hidrojen basıncının artmasıyla arttığı; ancak 60 atm'de biraz azaldığı belirtilmiştir. Verimin 400 °C'den 600 °C'ye sıcaklık artışıyla arttığı rapor edilmiştir. [21].

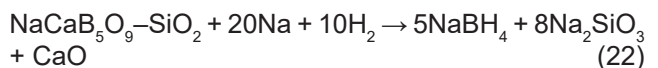
Sodyum metaborat dihidrat ($\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'ı hammadde olarak kullanarak termokimyasal olarak SBH üretimi Kantürk Figen ve Pişkin tarafından çalışılmıştır. Burada önce farklı mikrodalga kullanım koşullarında sentezlenen sodyum metaborat dihidrat, 400 °C'de kalsine edilerek susuz sodyum metaborat (NaBO_2) elde edilmiştir. Daha sonra toz haldeki susuz sodyum metaborat 470 °C'de 60 atm hidrojen basıncında MgH_2 ile tepkimeye sokularak yüksek verimde SBH üretildiği rapor edilmiştir (Denklem 20) [22].



Kayacan ve arkadaşları tarafından borat kaynağı olarak susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı ve Mg metali ile hidrojen atmosferindeki tepkimeyi temel alan başka bir çalışmada, kesikli işletilen reaktörde 550 °C sıcaklık ve 25 atm hidrojen basıncında SBH'nin yüksek verimle üretildiği rapor edilmiştir. Burada Mg miktarındaki artışın SBH oluşumunu da arttırdığı öne sürülmüştür (Denklem 21) [23].



Üleksit mineralinden ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) SBH üretimini araştırmayı hedefleyen çalışmada Piskin tarafından SBH, hazırlanan üleksit-borosilikat ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{SiO}_2$) camının Na metali ile 450-500 °C'de 3 atm hidrojen basıncı altında 4 saat süreyle tepkimesi sonucunda üretilmiştir (Denklem 22) [24].



Özet olarak SBH üretimi üzerine literatürdeki son 15 yılda yapılan çalışmalara odaklanıldığında, Na kaynağı olarak sodyum metaboratın ve susuz boraksın kullanımının ön plana çıktığı görülmektedir. Bu makalede, borat kaynağı olarak susuz boraks ve sodyum metaborat kullanılan iki durum karşılaştırılmıştır. Sonuçta SBH üretimi için, uygun bir prosesin belirlenmesi ve bileşenlerin seçimi aşamasına katkı sağlanması amaçlanmıştır.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Bu makaleye konu olan deneysel çalışmalarda kullanılan magnezyum metali Fluka'dan; susuz boraks, sodyum karbonat ve sodyum metaborat tetrahidrat Merck'ten temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan bileşikler de (sodyum tiyosülfat, potasyum iyodür, potasyum iyodat, sodyum hidroksit, sülfürik asit) yine Merck'ten sağlanmıştır.

2.2. Deneysel yöntem (Experimental method)

2.2.1. Sodyum metaborat tetrahidrattan sodyum metaborat elde edilmesi (Production of Sodium Metaborate From Sodium Metaborate tetrahydrate)

Sodyum metaborat tetrahidrattan ($\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sodyum metaborat (NaBO_2) eldesi iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada $120\text{-}140\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yapısındaki bir mol kristal suyu uzaklaştırılarak, $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısı elde edilmiştir. Elde edilen $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ikinci aşama olarak daha yüksek sıcaklıklarda ($700\text{-}710\text{ }^\circ\text{C}$) 3 sa süreyle kalsine edilerek susuz NaBO_2 yapısına dönüştürülmüştür.

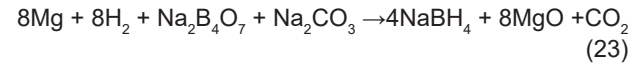
2.2.2. Susuz boraks ve sodyum karbonatın kalsinasyonu (Calcination of dehydrated borax and sodium carbonate)

Li ve arkadaşları tarafından potasyum borhidrür üretiminde borat olarak kullanılan potasyum metaborattaki kristal suyu miktarının artmasının dönüşüm oranını büyük ölçüde azalttığı bildirilmiştir [16]. Buradan yola çıkarak SBH üretiminde girdilerdeki kristal suyu oranındaki artışın dönüşümü önemli derecede azaltacağı düşünülerek susuz boraks ve sodyum karbonat kalsine edilmiştir. Sodyum karbonat, $200\text{-}210\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 2 sa süreyle; susuz boraks ise $620\text{-}630\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 4 saat süreyle kalsine edilmiştir.

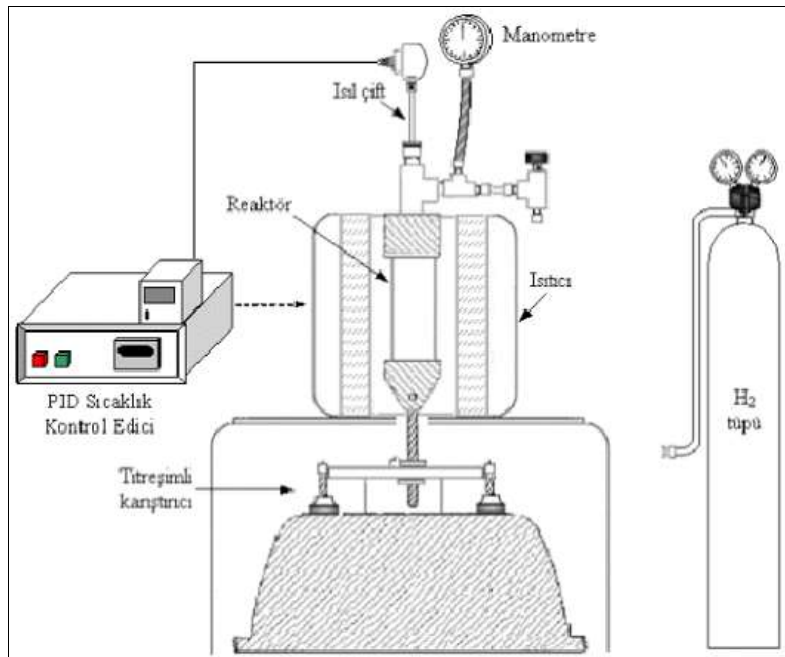
2.2.3. Sodyum borhidrür (SBH) üretimi (Production of sodium borohydride (SBH))

SBH üretimi, özellikleri Çizelge 1'de verilen paslanmaz çelik titreşimli bilyeli değirmende yapılmıştır. Karıştırma, Retac marka Retscl 3D-tipi vibratörü ile gerçekleştirilmiştir. Reaktör ve karıştırıcı sistemi Şekil 1'de gösterilmiştir. Sistemde daha etkin bir karıştırma sağlamak amacıyla, $0,440\text{ g}$ ağırlığında 7 mm çapında 7 adet paslanmaz çelik bilye kullanılmıştır. Deneylerde borat kaynağına bağlı olarak iki yöntemle SBH üretimi gerçekleştirilmiştir:

- 1- Borat bileşiği olarak susuz boraksın, hidrojen absorplayici olarak magnezyum metalinin ve sodyum eksikliğini karşılamak üzere de sodyum karbonatın kullanıldığı yöntem [25]



- 2- Borat kaynağı olarak sodyum metaboratın ve hidrojen absorplayici olarak metalik magnezyumun kullanıldığı yöntem (Denklemler 18)



Şekil 1. Reaktör ve karıştırıcı sistemi (Reactor and mixing system) [25]

Çizelge 1. Deneyleerde kullanılan reaktörün özellikleri (Properties of vibrating ball mill reactor)

Reaktörün Özelliği	Değeri
Hacmi (ml)	45
İç çapı (cm)	2,2
Dış çapı (cm)	3,2
Et kalınlığı (cm)	0,5
İç yükseklik (derinlik) (cm)	12,2

SBH üretimi, 412 °C sıcaklık, 29 atm H₂ başlangıç basıncı, 10 Hz karıştırma hızı ve 150 dk reaksiyon süresinde yukarıda belirtilen iki yöntemle de gerçekleştirilmiştir. Her iki yöntemde de yapılan deneylerin tamamı kesikli işletimle yürütülmüştür. Yukarıda bahsi geçen ön işlemler yapıldıktan sonra girdiler (susuz boraks, sodyum karbonat ve magnezyum ya da sodyum metaborat ve magnezyum) kesikli reaktöre yerleştirilmiştir. Girdiler tüm deneylerde aynı miktarda ve oranda kullanılmıştır. Literatürdeki çalışmalar temel alınarak [10,15,16] susuz boraks (ort. parçacık çapı, d_p, 86 µm), sodyum karbonat (ort. parçacık çapı, d_p, 56 µm) teorik miktarlarda; magnezyum (ort. parçacık çapı, d_p, 175 µm) teorik orandan molce 1,5 kat fazla miktarda kullanılmıştır.

2.3. Analiz (Analysis)

2.3.1. Kalitatif analiz (Qualitative Analysis)

SBH üretiminde girdi ve ürün karışımlarını karakterize etmek amacıyla FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spektrumları kullanılmıştır. Kalitatif analizler için IR spektrumları Unicam Mattson 1000 spektrofotometresinde, 1/5 seyreltme oranında KBr pelletler kullanılarak 4000–400 cm⁻¹ dalga boyu aralığında yapılmıştır. Sonuçlar, Çizelge 2'den yararlanılarak yorumlanmıştır.

Çizelge 2. Bazı inorganik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların infrared absorpsiyonları (Infrared absorption of the functional groups in some inorganic compounds) [26]

Fonksiyonel Grup	Absorpsiyon Bölgesi (cm ⁻¹)		
BH	2630-2350 (k)	1075-1010*	
BH ₂	2630-2350 (k)	1205-1140 (k)	975-945 (z)
BH ₄ ⁻	2400-2200 (k)	1130-1040 (k)	
BO	1400-1300 (k)		
BO ₂ ⁻	1360-1300 (k)		
B ₄ O ₇ ²⁻	1370-1330 (k)	1090-1070 (o)	1000-990 (k)
CO ₃ ²⁻	1450-1410 (k)	880-850	720-680*
MO* (M = metal)	1100-900 (k)		
Kristal suyu	3600-3000 (k)	1670-1600 (k)	

k: kuvvetli absorpsiyon bandı
o: orta şiddette
z: zayıf
* kesin değil

2.3.2. Kantitatif analiz (Quantitative analysis)

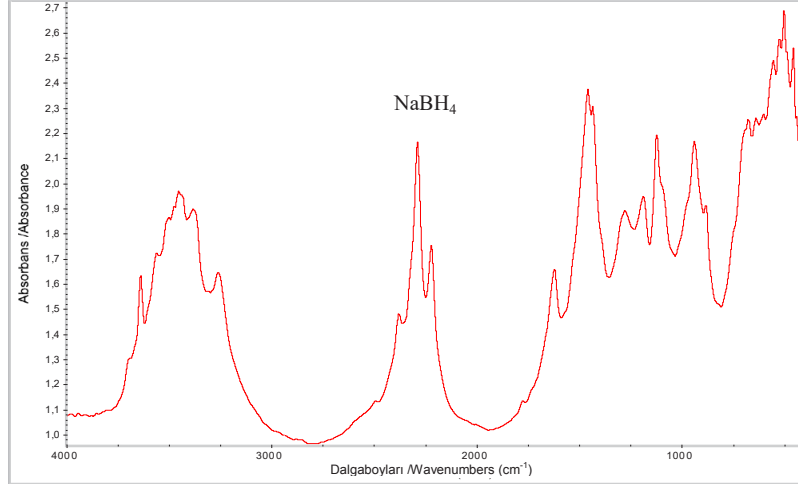
Deneyleer sonucunda elde edilen ürün karışımı için iyodimetri yöntemi kullanılarak, üretilen SBH kantitatif olarak tayin edilmiştir [27]. Elde edilen sonuçlar, başlangıçta alınan borat kaynaklarının üzerinden değerlendirilerek dönüşüm oranları olarak hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

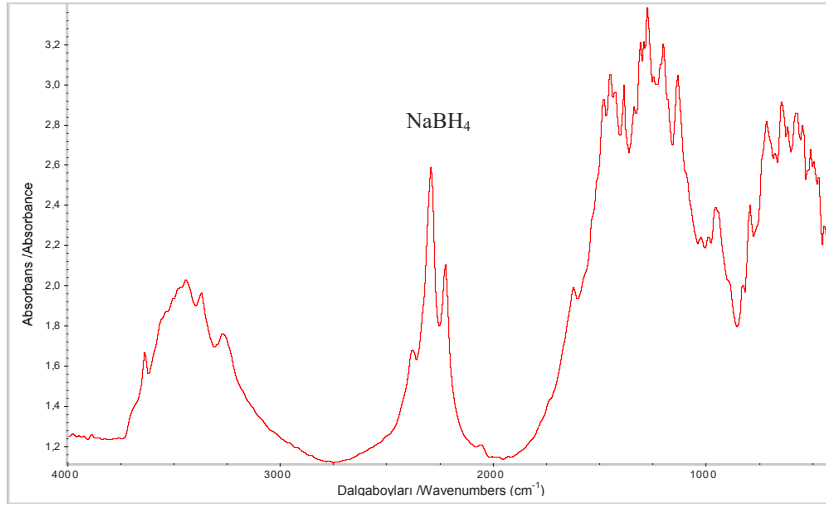
Borat kaynağı olarak susuz boraksın (Na₂B₄O₇), hidrojen absorplayıcı olarak magnezyum metalinin ve sodyum kaynağı olarak sodyum karbonatın kullanıldığı SBH üretim prosesi, hidrojen atmosferinde çalışan titreşimli bilyeli değirmen tipi kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör işletim koşulları 412 °C sıcaklık, 29 atm başlangıç H₂ basıncı, 10 Hz karıştırma hızı ve 150 dk olarak seçilmiştir. Aynı koşullarda borat kaynağı olarak sodyum metaborat (NaBO₂) ve hidrojen absorplayıcı olarak magnezyum metalinin kullanıldığı paralel bir çalışma yürütülmüştür. Deney sonucunda sodyum metaboratın SBH'ye dönüşüm oranı % 17,9 ve susuz boraksın aynı koşullarda dönüşüm oranı % 17,1 olarak bulunmuştur. Buradan susuz boraks ve sodyum metaboratın birbirine çok yakın sonuç verdiği görülmüştür. Şekil 2'de susuz boraksın kullanıldığı durumda elde edilen ürün karışımının, Şekil 3'te sodyum metaboratın kullanıldığı durumda elde edilen ürün karışımının ve Şekil 4'te ise saf SBH (Merck) kullanılarak elde edilen FTIR spektrumları sunulmuştur.

Hem buradaki deneysel çalışmada hem de literatürde rastlanan farklı koşullardaki ve deney sistemlerindeki çalışmalarda, borat kaynağı olarak kullanılan susuz boraksın ve sodyum metaboratın SBH'ye aynı koşullardaki dönüşüm oranları arasında önemli bir fark görülmemiştir. Bunun nedeni olarak bu iki boratın yapılarının birbirine yakın olması ve birbirlerine dönüşebilmeleri söylenebilir.

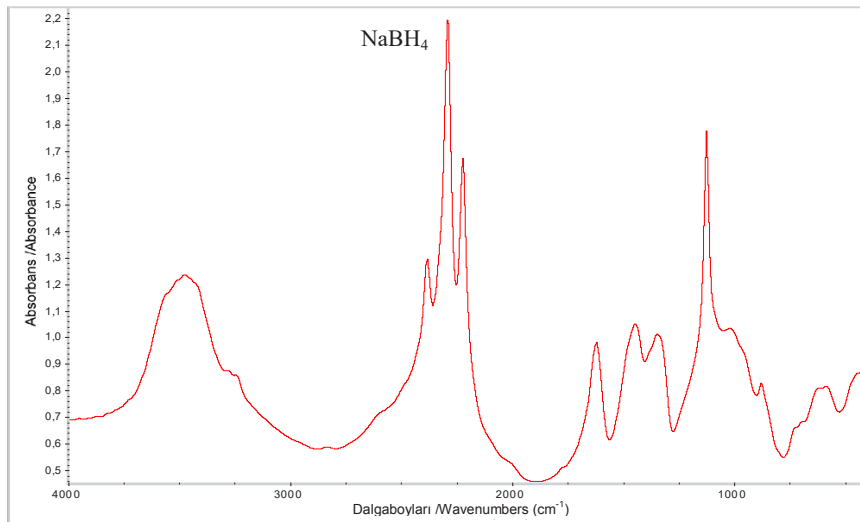
Buradan titreşim karıştırmalı bilyeli reaktörde yapılan deneylerden çıkan bir diğer sonuç da SBH üretim verimi üzerinde bor kaynağından çok protid (H⁻) kaynağının önemli rol oynadığının tespitidir. Şekil 5'te tepkimeler sırasinda kaydedilen toplam basınç düşmesi gösterilmiştir. Burada reaksiyon denklemini göz önüne alındığında (Denklem 18) sodyum metaboratın kullanıldığı durumda kaydedilen basınç düşmesinin, tamamen ortamdaki H₂'in Mg yüzeyine absorbe edilmesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak susuz boraksın kullanıldığı durumda Na eksikliğini gidermek üzere kullanılan sodyum karbonat (NaCO₃) bileşiminden kaynaklanan CO₂ oluşumu söz konusudur (Denklem 23). Bu durumda kaydedilen basınç düşmesi sadece H₂'in Mg yüzeyine absorpsiyonunu temsil etmemektedir. Şekil 5'ten görüldüğü üzere susuz boraksın (Na₂B₄O₇) kullanıldığı durumda tepkime sonunda basınç düşmesi sodyum metaborat kullanıldığı durumdaki basınç düşmesinden daha düşük seviyede kalmıştır.



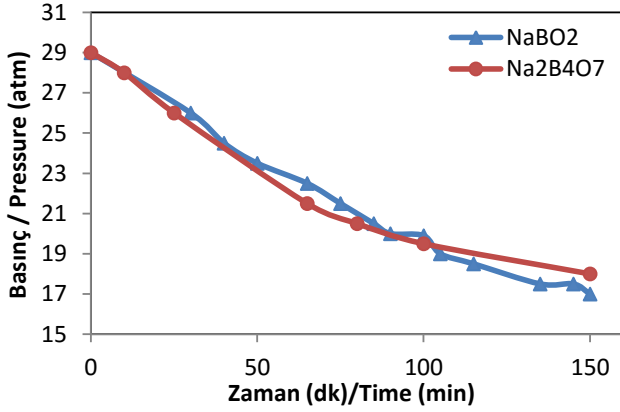
Şekil 2. Susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı durum için FTIR analiz sonucu ($T=412\text{ }^\circ\text{C}$, $P_o=29\text{ atm}$, $N=10\text{ Hz}$ ve $t=150\text{ dk}$; %SBH=17,1) (FTIR analysis results for the case of using the anhydrous borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ($T= 412\text{ }^\circ\text{C}$, $P_o= 29\text{ atm}$, $N= 10\text{ Hz}$ ve $t=150\text{ min}$; %SBH= 17,1))



Şekil 3. Susuz boraksın (NaBO_2) kullanıldığı durum için FTIR analiz sonucu ($T=412\text{ }^\circ\text{C}$, $P_o=29\text{ atm}$, $N= 10\text{ Hz}$ ve $t=150\text{ dk}$; %SBH=17,9) (Anhydrous borax (NaBO_2) when used for FTIR analysis results($T=412\text{ }^\circ\text{C}$, $P_o=29\text{ atm}$, $N=10\text{ Hz}$ ve $t=150\text{ min}$; %SBH= 17,9))



Şekil 4. Sadece SBH (NaBH_4) içeren KBr pelletin FTIR analiz sonucu (FTIR analysis of KBr pellets containing only SBH (NaBH_4))



Şekil 5. Titreşim karıştırırmalı bilyeli reaktörde toplam basınç düşüşünün zamanla değişimi (The change of total pressure drop with time in vibration ball mill reactor)

Bununla birlikte Şekil 5'te gösterilen sodyum metaboratın kullanıldığı durumdaki basınç düşme değeri kullanılarak ve ayrıca ideal gaz varsayımı yapılarak, basit bir hesaplamayla Mg yüzeyine absorplanan H_2 miktarı hesap edilmiştir. Buradan da Mg yüzeyine absorplanan H_2 'in çok az oranda SBH ($NaBH_4$) yapısına kattığı anlaşılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan Mg metalinin ortalama parçacık boyutunun ($175 \mu m$) nispeten büyük kalması, Mg- H_2 temas yüzey alanını azaltmıştır. Bu durum, SBH'ye dönüşüm oranlarının düşük seviyede kalmasının başlıca sebebi olarak görülmüştür.

Kaynaklar (References)

- [1] Erarşlan K., Karakoç F., Borlu yakıt sistemleri; hidrojen motorları ve entegre sistemleri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu Kitabı, Kütahya, 149-154, 2002.
- [2] Schlesinger H. I., Brown H., Hoestra H., Mayfield D. L., Gilbreath J. R., New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides, Journal of American Chemical Society, 75, 186-190, 1953.
- [3] Schlesinger H. I., Brown H., Hoestra H., Rapp L., Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds: New syntheses of borohydrides, Journal of American Chemical Society, 75, 199-204, 1953.
- [4] Kalafatoğlu E., Kocakuşak S., Yalaz N., Sodyum borhidür literatür araştırması, TÜBİTAK- MAM, Rapor No: 86/03, Gebze, 1986.
- [5] Bilici M. S., Sodyum borhidür üretim yöntemleri, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 119-125, 2004.
- [6] Goerrig D., Lohmar F., Schabacher W., Mulheim C., Schubert F., Process for the Production of Boranates, US 3.140.150, 1964.
- [7] Lorthioir S., Humbert-Droz C., Trennoy S., Process for the preparation of alkali borohydride such as lithium borohydride, US 5.294.423, 1994.
- [8] Wu Y., Low-cost, off-board regeneration of sodium

- [9] Santos D. M. F., Sequeira C. A. C., On the electro-synthesis of sodium borohydride, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 9851-9861, 2010.
- [10] Zhou Y., A process for synthesizing metal borohydrides, WO 02/062701, 2002.
- [11] Amendola S. C., Kelly M. T., Compositions and processes for synthesizing borohydride compounds, US 6.433.129, 2002.
- [12] Amendola S. C., Kelly M., Wu Y., Process for synthesizing borohydride compounds, US 6.524.542, 2003.
- [13] Amendola S. C., Kelly M. T., Ortega J. V., Wu Y., Process for synthesizing borohydride compounds, US 6.670.444, 2003.
- [14] Ortega J., Wu Y., Amendola S., Kelly M., Processes for synthesizing alkali metal borohydride compounds, US 6.586.563, 2003.
- [15] Li Z. P., Morigazaki N., Liu B., Suda S., Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room temperature, Journal of Alloys and Compounds, 349, 232-236, 2003.
- [16] Li Z. P., Liu B., Morigazaki N., Suda S., Preparation of potassium through ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 354, 243-247, 2003.
- [17] Kojima Y., Haga T., Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride, International Journal of Hydrogen Energy, 28, 989-993, 2003.
- [18] Suda S., Production of sodium borohydride by applying dynamic behaviors of protide at the extreme surface of magnesium, International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Presentation, Cracow, Poland, 2004.
- [19] Suda S., Li Z., Iwase Y., Morigasaki N., Method for producing tetrahydroborates, EP 1 424 310 A2, 2004.
- [20] Suda S., Morigasaki N., Iwase Y., Li Z. P., Production of sodium borohydride by using dynamic behaviors of protide at the extreme surface of magnesium particles, Journal of Alloys and Compounds, 404-406, 643-647, 2005.
- [21] Eom K. S., Cho E. A., Kim M. J., Oh S. K., Nam S. W., Kwon H. S., Thermochemical production of sodium borohydride from sodium metaborate in a scaled-up reactor, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 2804-2809, 2013.
- [22] Kantürk Figen A., Pişkin S., Microwave assisted green chemistry approach of sodium metaborate dihydrate ($NaBO_2 \cdot 2H_2O$) synthesis and use as raw material for sodium borohydride ($NaBH_4$) thermochemical production, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 3702-3709, 2013.
- [23] Kayacan İ., Doğan Ö. M., Uysal B. Z., Effect of magne-

- sium on sodium borohydride synthesis from anhydrous borax, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 7410-7415, 2011.
- [24] Piskin M. B., Investigation of sodium borohydride production process: "Ulexite mineral as a boron source", International Journal of Hydrogen Energy, 34, 4773-4779, 2009.
- [25] Gençaslan A., Susuz borakstan sodyum borhidrür üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [26] Rao C. N. R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1963.
- [27] Lyttle D. A., Jensen E. H., Struck W. A., A simple volumetric assay for sodium borohydride, Analytical Chemistry, 24, 1843-44, 1952.