

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SODYUM TETRAHİDROBORATTAN HİDROJEN  
ÜRETİMİ**

Kimya Mühendisi Nafi Özgür GÜLDAL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA**

**İSTANBUL, 2006**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. GÜNÜMÜZDE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILAN FOSİL YAKITLAR, ÖZELLİKLERİ, ÇEVRESEL ETKİLERİ ve HİDROJEN EKONOMİSİ .....	3
2.1 Dünya Enerji Tüketimi .....	3
2.2 Fosil Yakıtların Enerji Sektöründeki Yeri ve Rezerv Durumu .....	4
2.3 Fosil Yakıtların Yanmaları Sonucu Oluşan Emisyonlar ve İklim Değişimi .....	6
2.4 Hidrojen Ekonomisi.....	7
3. ALTERNATİF HİDROKARBON YAKITLAR ve HİDROJEN .....	10
3.1 Alternatif Hidrokarbon Yakıtlar .....	10
3.2 Alternatif ve Yenilenebilir Yakıt Olarak Hidrojen.....	11
3.2.1 Hidrojene Genel Bakış.....	11
3.2.2 Hidrojen Gazının Özellikleri .....	11
3.2.3 Hidrojen Üretimi.....	12
3.2.4 Hidrojenin Depolanması.....	14
3.2.4.1 Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması .....	14
3.2.4.2 Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması .....	15
3.2.4.3 Hidrojenin Metal Hidrürlerde Depolanması .....	16
3.2.4.4 Hidrojenin Kompleks Kimyasal Hidrürlerde Depolanması .....	18
3.2.5 Hidrojenin Kullanımı.....	18
3.2.5.1 Hidrojenin Yakıt Pillerinde Kullanımı .....	18
3.2.5.2 Hidrojenin Katalitik Yanması.....	20
3.2.5.3 Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımı .....	20
3.2.5.4 Hidrojenin Oksijenle Yanmasıyla Buhar Üretimi .....	21
4. SODYUM TETRAHİDROBORATTAN HİDROJEN ÜRETİMİ .....	22
4.1 Hidrojen Depolama ve Kullanım Sistemleri için Hidrürlerin Seçimi .....	22

4.2	Hidrojen Kaynağı Olarak Sodyum Tetrahidroborat .....	25
4.2.1	Sodyum Tetrahidroborat'ın Hidrojen Kaynağı Olarak Avantajları ve Dezavantajları .....	28
4.2.2	Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Katalitik Hidroliziyle Hidrojen Üretimi .....	31
4.2.2.1	Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Hidrolizine Asitlerin Katalitik Etkisi .....	32
4.2.2.2	Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Hidrolizine Geçiş Metallerinin Katalitik Etkisi .....	33
4.2.3	Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Hidrojen Gazı Elde Etmek Amacıyla Kullanılabilecek Uygun Katalizörler ve Performans Karşılaştırmaları	34
4.2.4	Katalitik Hidroliz Reaksiyonlarının Kinetiği ve Bunu Etkileyen Parametreler ....	42
4.2.5	NaBH <sub>4</sub> Çözeltilerinin Kütle, Hacim ve Enerji Yoğunlukları .....	45
4.2.6	Sodyum Tetrahidroborat'a Dayalı Hidrojen Üretim ve Depolama Teknolojisinin Karşılaştığı Sorunlar .....	47
4.3	DeneySEL ÇALIŞMALAR .....	51
4.3.1	DeneySEL ÇALIŞMALARIN AMACI .....	51
4.3.2	Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Hidrojen Gazı Üretimi .....	51
4.3.2.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar .....	51
4.3.2.2	Üretilen Katalizörler ve Katalizör Karakterizasyonu .....	52
4.3.2.3	Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Katalitik Hidroliz Reaksiyonuyla Üretilen Hidrojen Gazının Ölçümü .....	58
4.3.3	DeneySEL Bulgular ve Tartışma .....	60
5.	SONUÇ .....	76
KAYNAKLAR .....		77
ÖZGEÇMİŞ .....		80

## SİMGE LİSTESİ

$C_p$	Sabit basınç ısı kapasitesi
$C_v$	Sabit hacim ısı kapasitesi
$dt$	Zaman aralığı
$k$	Reaksiyon hız sabiti
kWh	Elektriksel enerji (Kilowatt saat)
$t_{1/2}$	Yarılanma ömrü
T	Mutlak sıcaklık (K)
W	Elektriksel güç (Watt)
$\Delta H_f^0$	Standart oluşum entalpisi değişimi
$\Delta H$	Entalpi değişimi
t	Zaman (sn)
$\mu\text{m}$	Mikro metre
$\rho_{\text{öz.}}$	Çözelti yoğunluğu ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )

## KISALTMA LİSTESİ

AYP	Alkali Yakıt Pili
DOE	Department of Energy
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EIA	Energy Information Administration
EJ	Exa Joule
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
GJ	Giga Joule
HIA	Hydrogen Implementing Agreement
HOD	Hydrogen on Demand
IEA	International Energy Agency
IEO	International Energy Outlook
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
MJ	Mega Joule
Mtep	Milyon ton eşdeğer petrol
PEM	Proton Exchange Membrane
ppb	Milyarda bir hacim
ppmv	Milyonda bir hacim
SEM	Scanning Electron Microscope
TEP	Ton Eşdeğer Petrol

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Dünya enerji tüketimi, 1970-2025 ..... 4
Şekil 2.2	1973 ve 2003 yılları için dünya petrol tüketiminin sektörel paylaşımı ..... 4
Şekil 2.3	1973 ve 2003 yılları için dünya toplam enerji tüketiminin yakıtlara göre dağılımı ..... 5
Şekil 2.4	1950-2000 yılları arasında atmosferik CO <sub>2</sub> konsantrasyonları ve küresel ortalama yüzey sıcaklığı değişimi..... 7
Şekil 2.5	Sürdürülebilir Hidrojen Ekonomisi..... 9
Şekil 3.1	Hidrojenin çeşitli kaynaklardan üretimi, depolanması, dağıtımı ve son noktada kullanımı ..... 13
Şekil 3.2	Metal hidrür-yakıt pili sistemi ..... 16
Şekil 3.3	Yakıt pilinin şematik görünümü ..... 20
Şekil 4.1	Çeşitli iyonik hidrürlerin maksimum hidrojen içerikleri ..... 23
Şekil 4.2	Çeşitli hidrürlerin spesifik hidroliz ısıları ..... 24
Şekil 4.3	NaBH <sub>4</sub> (ağ.%) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak üretilebilecek hidrojen miktarı..... 26
Şekil 4.4	NaBH <sub>4</sub> 'ün farklı sıcaklıklarda pH ile değişen yarılanma ömrü ..... 27
Şekil 4.5	Çeşitli metal oksitlerin kullanılmasıyla 20-23 °C'de elde edilen hidrojen üretim hızları ..... 38
Şekil 4.6	Pt-LiCoO <sub>2</sub> katalizörü üzerinde, su molekülleri ile NaBH <sub>4</sub> moleküllerinin reaksiyon modelinin şematik gösterimi ..... 39
Şekil 4.7	Ru, Co, metalik Co ve Ni katalizörlerinin ağ. % 20 NaBH <sub>4</sub> + % 5 NaOH çözeltisiyle 20 °C'de hidrojen üretim hızları ..... 40
Şekil 4.8	Farklı katalizörlerle, ağ. % 5 NaBH <sub>4</sub> , % 5 NaOH çözeltisinden üretilen kümülatif hidrojen hacimleri..... 41
Şekil 4.9	Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörünün a) 850X, b) 130X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 15.6 µm çapındaki alanda yapılan EDX analizi spektrumu..... 54
Şekil 4.10	Üretilen Ru-A26 katalizörünün a) 2000X, b) 170X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 4.94 µm çapındaki alanda yapılan EDX analizi spektrumu..... 55
Şekil 4.11	Rutenyum ile kaplanmamış olan LiCoO <sub>2</sub> 'in, a1) 1000X, a2) 2000X yakınlıktaki SEM görüntüleri ..... 56
Şekil 4.12	Rutenyum ile kaplanmış olan LiCoO <sub>2</sub> 'in 2000X yakınlıktaki SEM görüntüsü 56
Şekil 4.13	Üretilen Ru-LiCoO <sub>2</sub> katalizörünün a) 3000X, b) 2300X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 4.57 µm alandaki açık alanda, d) 3.34 µm çapındaki koyu alanda yapılan EDX analizi spektrumları ..... 57
Şekil 4.14	Sodyum tetrahidroborattan hidrojen gazı üretim deneyinde kullanılan deney düzeneği ..... 59
Şekil 4.15	Küçük hacimli (~ 9ml) reaktörün ve çözeltinin kullanıldığı deney düzeneği .. 59
Şekil 4.16	Büyük hacimli (250 ml) reaktörün ve çözeltinin kullanıldığı deney düzeneği. 60
Şekil 4.17	Üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörü ile farklı koşullarda NaBH <sub>4</sub> 'den elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi ..... 62
Şekil 4.18	Üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Amendola vd. (2000a) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması ..... 63
Şekil 4.19	Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörü ile farklı koşullarda NaBH <sub>4</sub> 'den elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi ..... 64
Şekil 4.20	Deneylerde NaBH <sub>4</sub> konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi ..... 66
Şekil 4.21	Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Amendola vd. (2000a) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması ..... 67

Şekil 4.22	Çeşitli $\text{NaBH}_4$ ve $\text{NaOH}$ konsantrasyonlarında, ağırlıkça ~ % 5 Ru yüklü Ru-IRA400 kullanılarak elde edilen hidroliz hızları .....	69
Şekil 4.23	Ağırlıkça % 10 Ru ve %10 Pt içeren Ru- $\text{LiCoO}_2$ ve Pt- $\text{LiCoO}_2$ katalizörlerinin kullanımıyla hidrojen üretim hızına $\text{NaBH}_4$ konsantrasyonunun etkisi .....	70
Şekil 4.24	Üretilen Ru- $\text{LiCoO}_2$ katalizörü ile farklı koşullarda $\text{NaBH}_4$ 'den elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin zamanla değişimi .....	72
Şekil 4.25	Üretilen Ru- $\text{LiCoO}_2$ katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Krishnan vd. (2005) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması .....	73
Şekil 4.26	$\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen gazı elde etmek amacıyla üretilen çeşitli katalizörlerin yaklaşık aynı şartlar altında gösterdikleri performanslar .....	75

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Çeşitli enerji sistemlerinin çevresel zararları ve uygunluk faktörleri .....	8
Çizelge 3.1	Hidrokarbon yakıtlar ve hidrojenin depolamaya ilişkin özellikleri .....	10
Çizelge 3.2	Hidrojenin bazı özellikleri .....	12
Çizelge 4.1	NaBH <sub>4</sub> 'ün özellikleri .....	25
Çizelge 4.2	Bazı hidrürlerin hidrojen depolama ve üretim performansları .....	30
Çizelge 4.3	Çeşitli katalitik hızlandırıcıların hidrojen üretimine etkisi .....	32
Çizelge 4.4	Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden H <sub>2</sub> gazı elde etmek amacıyla kullanılabilir, en yüksek reaksiyon hızlarını veren katalizörler .....	36
Çizelge 4.5	Alkali NaBH <sub>4</sub> çözeltilerinin katalitik hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri .....	44
Çizelge 4.6	Farklı konsantrasyonlardaki NaBH <sub>4</sub> çözeltilerinin 25°C ve 1 atm'de H <sub>2</sub> depolama yoğunlukları, enerji yoğunlukları ve maliyetleri .....	46
Çizelge 4.7	10 gr NaBH <sub>4</sub> + 18 gr H <sub>2</sub> O (% 5 ağırlık NaOH içeren) çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda reaksiyona giren maksimum NaBH <sub>4</sub> miktarı ve H <sub>2</sub> kapasitesi ....	47
Çizelge 4.8	H <sub>2</sub> depolama teknolojilerinin günümüzdeki durumu .....	50
Çizelge 4.9	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler .....	51
Çizelge 4.10	Deneylerde kullanılan ekipmanlar .....	52
Çizelge 4.11	Alkali NaBH <sub>4</sub> çözeltileri ve Ru-IRA400 (B) katalizörüyle yapılan deneylerden elde edilen hız değerleri .....	61
Çizelge 4.12	Deneylerde kullanılmak üzere üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması .....	62
Çizelge 4.13	Alkali NaBH <sub>4</sub> çözeltileri ve Ru-IRA400 (F) katalizörüyle yapılan deneylerden elde edilen hız değerleri .....	65
Çizelge 4.14	Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması .....	67
Çizelge 4.15	Deneylerde alkali NaBH <sub>4</sub> çözeltilerinden, Ru-A26 katalizörüyle elde edilen hız değerleri .....	68
Çizelge 4.16	Deneylerde alkali NaBH <sub>4</sub> çözeltilerinden, Ru-LiCoO <sub>2</sub> katalizörüyle elde edilen hız değerleri .....	71
Çizelge 4.17	Üretilen Ru-LiCoO <sub>2</sub> katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması .....	73
Çizelge 4.18	Üretilen katalizörlerin performans karşılaştırması .....	74

## ÖNSÖZ

Tez çalışmaları, Prof. Dr. Sema Z. Baykara yönetimindeki DPT destekli Bor Kaynaklı Sodyum Tetrahidroborattan Hidrojen Üretimi adlı proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sırasında  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidrolizi yoluyla hidrojen üretmek üzere üç tip katalizör geliştirilmiş ve hidrojen üretiminde başarıyla kullanılmıştır.

Çalışmalarımnda gerekli maddi desteği sağlayan DPT'ye, değerli hocam Prof. Dr. Sema Z. Baykara'ya, laboratuvar çalışmalarında bana her konuda yardımda bulunan Arş. Gör. H. Eren Figen'e, SEM-EDX analizlerini gerçekleştiren Uzman Polat Topuz'a, ayrıca çalışmalar sırasında muhtelif aşamalarda benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Seyfettin Erturan'a, Yrd. Doç. Dr. İffet Y. Elbeyli'ye, Arş. Gör. Aysel Kantürk'e ve Arş. Gör. Süreyya Aydın'a teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanması esnasında bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

## **ÖZET**

Yapılan çalışmalarda sodyum tetrahidroborat bir hidrojen taşıyıcısı olarak ele alınmaktadır. Sodyum tetrahidroborat'ın alkali karakterli çözeltilerinden elde edilecek hidrojen gazının pratik bir uygulama için kullanılabilmesini mümkün kılmak amacıyla, sodyum tetrahidroborat'ın hidroliz reaksiyonunu hızlandıracak katalizörler üretilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen katalizörler alkali sodyum tetrahidroborat çözeltilerinden hidrojen gazı elde etmek amaçlı kullanılmış, bu katalizörlerin reaksiyon hızı ve verimine katkıları ve sağladıkları hidrojen depolama kapasiteleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Sodyum tetrahidroborat, hidrojen, rutenyum katalizörü.

## **ABSTRACT**

In our studies, sodium tetrahydroborate is considered as a hydrogen carrier. In order to use hydrogen produced from alkaline sodium tetrahydroborate solutions in a practical application, some catalysts which accelerate the hydrolysis of sodium tetrahydroborate were produced and characterised. The catalysts were used to produce hydrogen gas from sodium tetrahydroborate solutions and investigated in terms of their contribution to reaction rates, efficiency and hydrogen storage capacity of the system. The data obtained in our experiments are compared with the similar results in the literature.

**Keywords:** Sodium tetrahydroborate, hydrogen, ruthenium catalyst.

## 1. GİRİŞ

Dünyanın karşı karşıya kaldığı en büyük sorunlardan ikisi çevre kirliliği ve küresel ısınmadır. Dünya nüfusunun giderek artıyor olmasına paralel olarak, artan nüfusun gelişen teknolojiyle birlikte daha iyi yaşam koşullarına ulaşma isteği ve bunu gerçekleştirmek için daha çok tüketime yönelme eğilimi sonucunda, artan üretimin ihtiyacını karşılayacak enerji miktarı da artmaktadır.

Dünyada kullanılan enerjinin çoğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların yakılmasıyla atık maddeler oluşur, bunlar çoğunlukla atmosfere salınan, yakıtın yanmasından kaynaklanan gazlar, tozlar, kül veya cüruftur. Bu atık maddeler çevreye zararlıdır, bazıları lokal olarak bazıları ise daha büyük alanlarda etki yapar. Fosil yakıtların büyük miktarlarda kullanılması, tehdidi oluşturan tek neden değildir, buna ek olarak bu yakıtlar miktar olarak ta sınırlıdır. Genel düşünce, 21 yüzyılın başlarında fosil yakıtların neredeyse yarısının tükenmiş olacağı yönündedir (Akansu vd., 2004).

Yanma sonucu oluşan CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> gibi gazlar sera gazları olarak adlandırılmaktadır. Sera gazları atmosferde birikerek, dünyadan uzaya doğru olan termal radyasyonu azaltmakta ve küresel ısınmaya yol açmaktadırlar. Artan sera gazlarının dünya atmosferini ısıtması sonucu kutuplardaki buzulların erimesiyle deniz seviyelerinin yükselecek olması, sıcaklığın değişimine dayalı olarak canlıların olumsuz yönde etkileneceği ve doğal afetlerin (asit yağmurları, sel, fırtına vs.) de artabileceği hesaba katıldığında bunlara neden olan fosil yakıt kullanımının azaltılması yada minimuma indirilmesi ve neticede fosil yakıtlardan tamamen vazgeçilmesi gerekliliği ön plana çıkmaktadır.

Bu noktada bir yakıt tipinden vazgeçmek, başka bir yakıt tipiyle mümkün olacaktır. Bu yeni yakıt tipi, yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilecek hidrojenidir. Hidrojen, hidrokarbondan oluşan fosil yakıtların aksine birincil enerji kaynağı olmamasına rağmen, dünyada en çok suyun yapısında olmak üzere bolca bulunan bir elementtir.

İklim değişimi riskini azaltmak için dünya çapında CO<sub>2</sub> emisyonunun azaltılması, enerji sisteminde büyük yapılanmayı gerektirmektedir. Hidrojenin enerji taşıyıcısı olarak kullanımı, CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasında uzun vadeli bir opsiyondur. Fosil yakıtların, enerji ihtiyaçları için küresel kullanımları dünya çapında çok kritik çevresel sorunlara yol açmaktadır (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Hidrojenin kullanılabilmesi için bu elementi içeren kaynakların araştırılması ve bu kaynaklardan belli yöntemlerle düşük maliyette üretilebilmesi, işin ekonomik ve mühendislik

yönünün ağır basmasına neden olmaktadır. Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve kullanılması için çeşitli yöntemler mevcuttur.

Hidrojenin üretilmesinde kullanılacak kaynakların araştırılması, bu kaynaklardan üretim sırasında çevresel zararların oluşmaması ( $CO_x$  emisyonları), üretim maliyetlerinin düşük olması ve hedeflenen üretim miktarlarının karşılanması hususları hedeflenmelidir.

Diğer bir konu ise hidrojenin depolanmasıdır. Depolama için uygulanacak yöntemlerin çeşitlendirilmesi ve geliştirilmesi bakımından depolamada kullanılacak yeni malzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi en önemli noktalardan birini oluşturmaktadır.

Üretilen ve ardından depolanan hidrojenin kullanımı için çevresel hassasiyet açısından en uygun yöntem yakıt pillerinin kullanılmasıdır. Bir yakıt pili, hidrojen ve oksijen gazlarının kullanıldığı ve hidrojenin oksijenle reaksiyona sokulması sonucunda ısı, su buharı ve elektrik akımının üretildiği elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği bir cihazdır. Yakıt piline saf hidrojen gazı beslendiği takdirde atık olarak salınacak su buharı, çevre açısından son derece zararsızdır. Hidrojen, modifiye edilmiş içten yanmalı motorlarda da kullanılabilir, fakat bu tür motorlarda yanmadan kaynaklanan yüksek reaksiyon ısılarından dolayı çevre açısından zararlı olan azot oksitler oluşmaktadır. Hidrojenin kullanım alanları çok geniştir. Hidrojen, sabit enerji istasyonlarında, araçlarda (otomobil, uçak vs.), evlerde, mobil cihazlarda (diz üstü PC vs.) kullanılabilir bir yakıttır.

Hidrojenin depolanabileceği ve kullanım sırasında kolay ve güvenli bir şekilde açığa çıkarılabileceği sistemler olan kimyasal hidrürler, sahip oldukları hidrojen içerikleriyle, DOE'nin koyduğu alt limit değerini (ağırlıkça % 6 hidrojen) aşmaktadırlar. Bu kimyasal hidrürlerden biri olan  $NaBH_4$ , sahip olduğu hidrojen içeriğiyle (ağırlıkça % 10.57) diğer hidrürlere göre bazı avantajlar sunmaktadır.  $NaBH_4$ 'ün alkali sulu çözeltilerinin bir katalizör varlığında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu sonucu açığa çıkarılan hidrojen gazının bir yakıt piline beslenerek elektrik üretiminde kullanılması, oldukça pratik sistemlerin tasarlanabilmesini sağlamaktadır. Bu sistemlerin, taşıt uygulamalarında araç üstünde istenen anda hidrojen üretilmesi ve üretim esnasında  $CO_x$ 'leri oluşturmaması açısından birtakım avantajlarının bulunması, sodyum tetrahidroborata dayalı hidrojen üretimini ilgi çekici kılmaktadır.

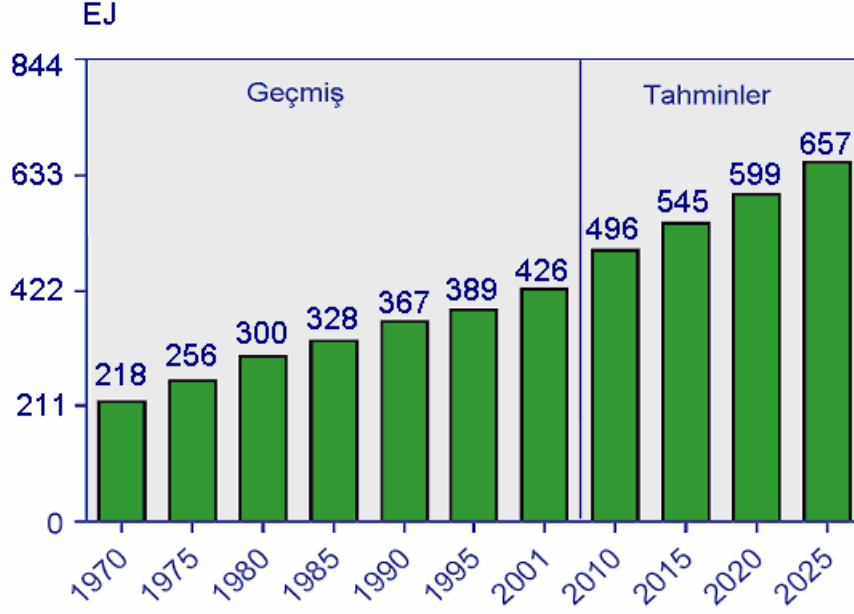
## 2. GÜNÜMÜZDE ENERJİ KAYNAĞI OLARAK KULLANILAN FOSİL YAKITLAR, ÖZELLİKLERİ, ÇEVRESEL ETKİLERİ VE HİDROJEN EKONOMİSİNE GEÇİŞ

### 2.1 Dünya Enerji Tüketimi

Günümüzde dünyanın başlıca tükettiği enerji kaynağı fosil yakıtlardır. Fosil yakıtlar, (kömür, petrol, doğal gaz) ulaşım sektörü, üretim ve enerji olmak üzere her alanda kullanılan temel yakıt olma özelliğini taşımaktadırlar.

Dünyanın enerji ihtiyacı artmaktadır, bunun iki ana sebebi: dünya nüfusunun süregelen artışı ve yaşam standartlarının yükseltilmesi bakımından gelişmekte olan ülkelerin talepleridir. Günümüz şartlarında, dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı (yaklaşık % 70), bulunabilirliği ve elverişliliğinden dolayı sıvı fosil yakıtlardan (petrol, doğal gaz vs.) karşılanmaktadır. Sıvı yakıtlara olan bu talep yavaşlayarak yıllık yaklaşık  $1.6 \times 10^{12}$  GJ değerine ulaşacak ve gelecek on yıldan itibaren sıvı yakıtların üretimi ile talebi arasında büyüyen bir açık olacaktır (Veziroğlu, 2003).

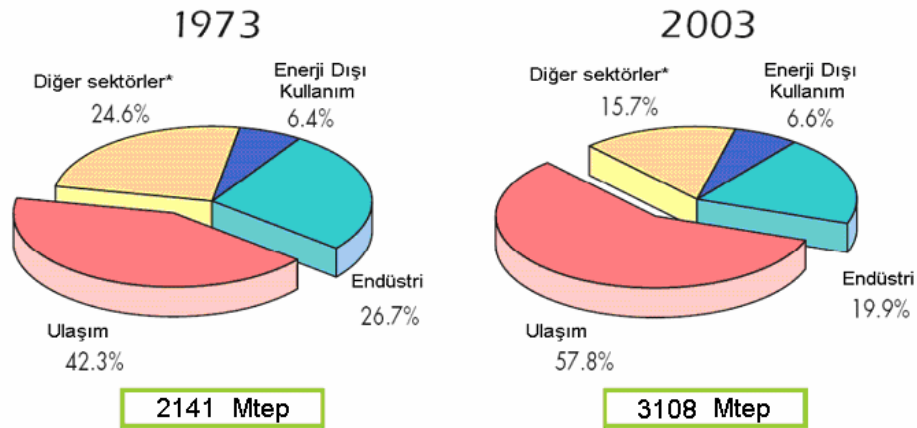
2001 yılında 426 EJ olan toplam enerji tüketiminin, % 54 artarak 2025 yılında 657 EJ'a çıkması beklenmektedir. Enerji kullanımındaki bu artışta gelişmekte olan ülkelerin payı büyüktür. Çin ve Hindistan'ın gelecek çeyrek yüzyılda enerji tüketimlerinin günümüze oranla iki katından fazla olması ve 2001 ile 2025 yılları arasında birincil enerji tüketimlerinin gelişmekte olan ülkelerde yıllık ortalama % 2.7, endüstrileşmiş ülkelerde yıllık ortalama % 1.2, Doğu Avrupa ve eski Sovyetler Birliği ülkelerinin yer aldığı geçiş ekonomilerinde ise % 1.5'lik büyüme göstereceği tahmin edilmektedir (EIA, IEO 2004).



Şekil 2.1 Dünya enerji tüketimi, 1970-2025 (International Energy Outlook, 2004)

## 2.2 Fosil Yakıtların Enerji Sektöründeki Yeri ve Rezerv Durumu

Enerji sistemini oluşturan fosil yakıtlar, ulaşımda, konut ve endüstriyel ısıtmada, elektrik üretiminde kullanılmaktadırlar. Ulaşımında ağırlıklı olarak petrol ürünleri olan benzin, motorin, jet yakıtı vs. tüketilmektedir. Kömür ise elektrik üretiminde en çok kullanılan yakıt olma özelliğini taşımaktadır.

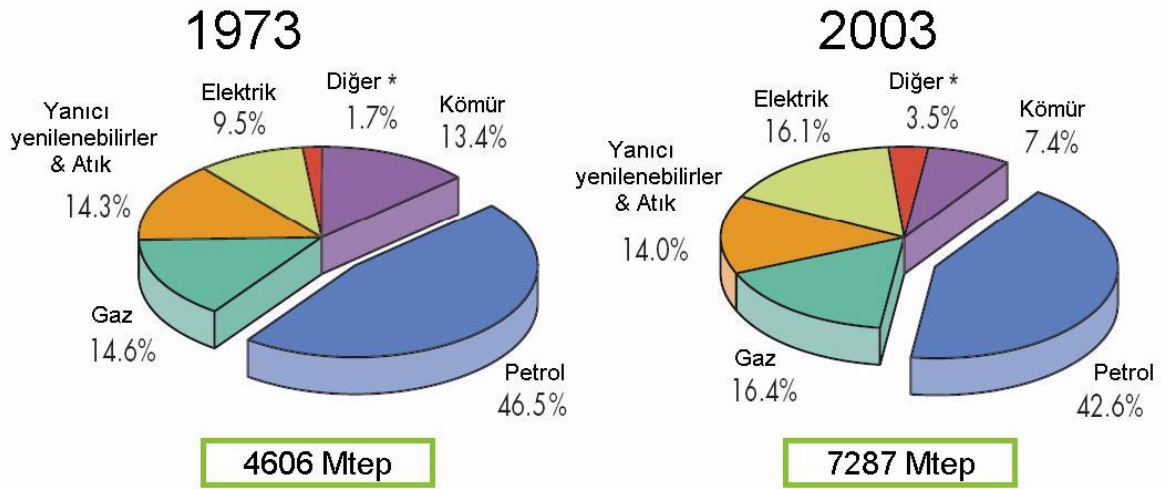


\* Diğer sektörler; ziraat, ticari&kamu hizmeti, konutsal ve tanımlanmamış

Şekil 2.2 1973 ve 2003 yılları için dünya petrol tüketiminin sektörel paylaşımı (IEA, 2005)

Son 80 yılda, fosil yakıt çeşitlerinin kullanım dağılımları önemli miktarlarda değişmiştir. 1925'te enerji ihtiyacının % 80'i kömürden karşılanırken, geçmiş birkaç on yıl içinde enerji

ihtiyacının % 45'i petrolden, % 25'i doğal gazdan ve % 30'u kömürden karşılanmıştır (Midilli vd., 2005).



\* Diğerleri ; jeotermal, güneş, rüzgar, vs.

Şekil 2.3 1973 ve 2003 yılları için dünya toplam enerji tüketiminin yakıtlara göre dağılımı (IEA, 2005)

IEO2004 projeksiyonuna göre petrolün ileriki yıllarda da ağırlıklı enerji kaynağı olarak kullanılacağı tahmin edilmektedir. Endüstrileşmiş ülkelerde, petrol kullanımındaki artış ulaşım sektöründen kaynaklanmaktadır. 2001-2025 yılları arasında yıllık ortalama % 2.2 büyüme ile en hızlı büyüyen birincil enerji kaynağı olarak öngörülen doğal gazın ise elektrik üretim sektöründe ağırlıklı olarak kullanılacağı tahmin edilmektedir ve elektrik üretimindeki payının 2001 yılından 2025 yılına kadar % 18'den % 25'e çıkması beklenmektedir (EIA, IEO 2004).

Dünyanın enerji ihtiyacı ve tüketimi şimdiki hızıyla seyretse bile fosil yakıt kaynakları sonsuz değildir. Başlıca petrol ve doğal gaz olmak üzere fosil yakıt rezervleri sınırlıdır. Petrol ve doğal gazın bilinen rezervleri yaklaşık 8000 EJ ( $1\text{EJ}=10^{18}\text{ J}=22.7\times 10^6\text{ TEP}$ ) civarındadır. Bu rezerv miktarının, günümüzdeki tüketim hızında yaklaşık 40 yıl yeterli olması beklenmektedir. Dünya nüfusunun eksponansiyel büyüme hızı ve enerji tüketim hızının artacağı da hesaba katılırsa, petrol rezervlerinin yaklaşık 25 yıllık ömrü kalmıştır. Henüz keşfedilmemiş kaynakların da bu miktara eklenmesiyle, toplam rezerv ömrü yaklaşık 30 yıl olacaktır. Kömürün rezerv miktarları ise daha fazladır, bilinen kömür rezervleri ~20000 EJ'dur (Veziroğlu, 2003).

Enerji uzmanlarının tahminlerine göre doğal gazın 60 yıl, kömürün ise 250 yıl içinde tükeneceği belirtilmektedir (Midilli vd., 2005).

### 2.3 Fosil Yakıtların Yanmaları Sonucu Oluşan Emisyonlar ve İklim Değişimi

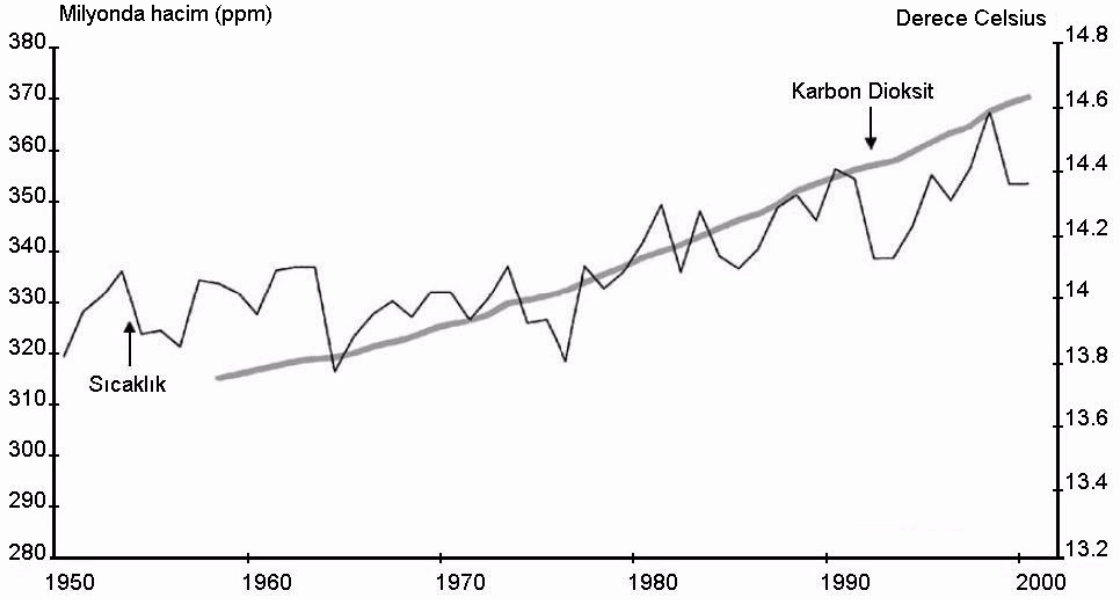
Fosil yakıtlar karbon, oksijen, kükürt, hidrojen elementlerini farklı oranlarda bulundurlar. Enerji elde etmek amacıyla yanmaları neticesinde atmosfere çeşitli oksitler salarlar. Bunlar; CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>'dir. Ayrıca kül, toz gibi uçucu ve atmosferi kirleten partikülleri de oluştururlar. Atmosfere salınan bütün bu uçucular hava kirliliği yaratmaktadırlar.

Endüstriyel dönemin öncesinden beri, atmosferdeki sera gazlarının konsantrasyonu, insan etkileri nedeniyle artmakta ve en yüksek seviyesine ise 1990'larda ulaşmıştır ve halen artarak devam etmektedir. 1750-2000 yılları arasında atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, fosil yakıt kullanımı, arazi kullanımı sebebiyle % 31±4 artmıştır. Sera gazlarını oluşturan CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O gazlarının 1000-1750 yılları arasında atmosferdeki konsantrasyonları sırasıyla, 280 ppm, 700 ppb ve 270 ppb iken, 2000 yılında bu değerler sırasıyla, 368 ppm, 1750 ppb ve 316 ppb değerine ulaşmıştır. CO<sub>2</sub> % 31±4, CH<sub>4</sub> %151±25 ve N<sub>2</sub>O %17±5 artış göstermiştir. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonu, fotosentez ve su kullanımının hızını ve verimini etkilemekte ve böylece bitkilerin üretkenliğine ve diğer ekosistem proseslerine de etki etmektedir.

20. yüzyıl boyunca istikrarlı ve büyük ölçüde kara ve okyanus ısınmaları gerçekleşmiştir. Son 50 yılda gözlemlenen ısınmanın nedeni atmosferdeki sera gazlarının konsantrasyonlarının artmasıdır. Son 100 yıl boyunca, küresel ortalama yüzey sıcaklığı 0.6±0.2°C (0.4-0.8°C) artmış ve 1998 yılı en sıcak yıl olarak gözlemlenmiştir. 1950'den bu yana, deniz yüzeyi sıcaklıkları, ortalama kara yüzeyi hava sıcaklığının yarısı kadar artmıştır. Gel-git ölçümüne kayıtlarına göre, 20. yüzyıl boyunca deniz seviyesinin ortalama yıllık artışı 1 ile 2 mm arasındadır.

2000 yılında ~368 ppm ve endüstriyel dönem öncesi ~280 ppm olan atmosferik CO<sub>2</sub> konsantrasyonunun 2100 yılında 540 ppm'den 970 ppm'e çıkması beklenmektedir. Küresel ortalama yüzey sıcaklığının 1.4'den 5.8°C'ye artması ve küresel ortalama deniz seviyesinin ise 0.09 m'den 0.88 m'ye yükselmesi beklenmektedir. Deniz seviyelerinin yükselme sebebi okyanusların termal genişlemesi ve buzulların erimesidir (Gitay vd., 2002).

Şekil 2.4'de son 50 yıllık süreçte atmosferde biriken CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarının artmasına paralel olarak dünya atmosferinin ortalama sıcaklığının yükseldiği görülmektedir.



Şekil 2.4 1950-2000 yılları arasında atmosferik CO<sub>2</sub> konsantrasyonları ve küresel ortalama yüzeysel sıcaklığı değişimi (Dunn, 2002)

## 2.4 Hidrojen Ekonomisi

Günümüzde dünyanın enerji ihtiyacını karşılayan fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz, kömür) hızla tükenmektedir. Ayrıca bu yakıtların yanmaları sonucu, sera gazı etkisi, ozon tabakasının delinmesi, asit yağmurları ve hava kirliliği gibi çevremiz ve gezegenimizdeki tüm canlı yaşamını tehdit eden sorunlar oluşmaktadır. Çoğu bilim adamının bu sorunların çözümü konusunda ortaya koydukları genel fikir, varolan fosil yakıt sisteminin, Hidrojen Enerji Sistemiyle değiştirilmesidir. Hidrojen, temiz ve verimli bir yakıttır ve yanması sonucu sera etkisi yaratan gazları oluşturmamakla beraber ozon tabakasının delinmesi yada asit yağmurlarına neden olacak bileşenleri de oluşturmaz. Yenilenebilir kaynaklardan (güneş) üretilen hidrojen, bir daha değiştirmek zorunda kalmayacağımız sürekli bir enerji sisteminin oluşturulmasını sağlayacaktır.

1860'larda buhar makinesinin icadıyla başlayan endüstriyel devrim, insan ve hayvan gücünün yerine doğanın enerji kaynaklarının kullanılacağı parlak bir dönemi başlatmıştır. Önceleri odun ve kömürle başlayan doğal kaynak kullanımı, daha sonra yerini petrol ve doğal gaza bırakmıştır. Bu sayede daha fazla ürün üretilebilmiş ve yaşam kalitesi artmaya başlamıştır. Fosil yakıtların kullanımı, ekonomik gelişmeyi beslemiş fakat bu yakıtların kullanımının sürekli artması beraberinde iki önemli sorunu da getirmiştir: 1) Fosil yakıtlar belli bir süre içerisinde tükeneceklerdir, 2) fosil yakıtlar ve yanma ürünleri küresel çevre sorunlarına yol açmaktadır.

Fosil yakıtların açığa çıkarılması, nakli, işlenmesi ve son tüketimi ile ilgili teknolojiler çevre üzerinde zararlı etkiler yaratmakla beraber, ekonomi üzerinde direk ve dolaylı olarak negatif etkiler oluşturmaktadır. Bilim adamlarının yaptıkları çalışmalar sonucunda fosil yakıtların çevreye verdikleri zararlar hesaplanmıştır. 1998 yılında, sadece kömürden kaynaklanan zarar 14.51 \$/GJ, sadece petrolden kaynaklanan zarar 12.52 \$/GJ, sadece doğal gazdan kaynaklanan zarar ise 8.26 \$/GJ'dur. Fosil yakıtların verdiği ortalama zarar ise 12.05 \$/GJ olarak hesaplanmıştır. Bu zararlar fosil yakıtların fiyatlarını içermemekte fakat dolaylı veya direk olarak insanlar tarafından, vergiler, sağlık harcamaları, sigorta primleri ve azalan yaşam kalitesi olarak ödenmektedir. Fosil yakıtların maliyetlerinin bu zararlara eklenmesiyle, ekonomiye ve çevreye zararı dokunmayacak daha temiz bir yakıt olan hidrojenin kullanımının gerekliliği ön plana çıkartılmalıdır.

Çizelge 2.1 Çeşitli enerji sistemlerinin çevresel zararları ve uygunluk faktörleri (Veziroğlu, 2003)

Enerji Sistemi ve Yakıt	Çevresel Zarar (1998, \$ /GJ)	Çevresel Uygunluk Faktörü, $\Phi_E$
Fosil Yakıt Sistemi	12.47	0.055
Kömür	14.51	
Petrol	12.52	
Doğal Gaz	8.26	
Kömür/ Sentetik Fosil Sistemi	15.46	0.044
Syn-Gaz	20.34	
SNG	13.49	
Güneş- Hidrojen Enerji Sistemi	0.68	1.000
Hidrojen	0.68	

Enerji konusundaki araştırmacılar, fosil yakıtların yerini alması bakımından muhtemel enerji kaynakları üzerinde çalışmaktadırlar. Bu kaynaklar; termonükleer enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrogüç, jeotermal enerji, okyanus akımları, dalgalar ve gel-git hareketleridir. Kurulacak enerji sistemi için seçilecek yakıtın sağlaması gereken özellikleri:

- Ulaşım için güvenilir olmalı,
- Diğer enerji formlarına kolayca dönüştürülebilmeli,
- Yüksek kullanım verimliliğine sahip olmalı,
- Kullanımı güvenli olmalı

Bunlara ek olarak seçilen enerji sistemi çevreye uygun ve ekonomik olmalıdır (Veziroğlu, 2003).

Bu kriterleri sağlayan hidrojen yeni bir enerji sistemi için en uygun yakıt olarak kendini göstermektedir. Ayrıca yeni enerji kaynaklarının araştırılıp kullanılması gerekliliğine tek sebep fosil yakıtların sınırlı olmaları değil, özellikle petrolün ölkeler arasında savaşlara neden olması, bu sebepten masum insanların ölmesi ve savaş bölgelerinde siyasi ve ekonomik istikrarsızlığın oluşması dünya için yeni sorunlara (terör vs.) yol açmaktadır. Bu nedenle, her ülkenin kendi kaynaklarını en iyi şekilde kullanıp enerji ve ekonomik olarak geleceğini garanti altına alacağı sürekli ve dışa bağımsız bir enerji sisteminin kurulması için yatırımlar yapması zorunludur. Bu sayede petrol savaşlarının olmayacağı bir düzenin kurulması kolaylaşabilir.



şekil 2.5 Sürdürülebilir Hidrojen Ekonomisi (Veziroğlu, 2000)

### 3. ALTERNATİF HİDROKARBON YAKITLAR ve HİDROJEN

#### 3.1 Alternatif Hidrokarbon Yakıtlar

Doğal gaz, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), etanol, metanol ve doğal gazdan yada kömürden elde edilen sentetik yakıtlar (FT sıvıları) alternatif hidrokarbon yakıtları oluşturmaktadırlar. Ulaşımında kullanılan bu yakıtlardan kaynaklanan CO<sub>x</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonları, benzinin oluşturduğu emisyonlardan daha azdır. Argonne Ulusal Laboratuvarlarında hava kirletici emisyonlar üzerine yapılan bir araştırmaya göre LPG ile çalışan bir araçtan açığa çıkan NO<sub>x</sub> miktarları, benzinli bir aracın açığa çıkardığı NO<sub>x</sub> miktarından % 10 ve CO miktarı olarak ise % 40'ı kadar düşüktür (Ogden, 2003).

Alternatif hidrokarbonların yanmaları sonucu oluşan emisyonlar her ne kadar bezinden daha az olsa da, hidrojenin yanmasıyla sadece su buharı oluşturduğu düşünülürse, bu bakımdan hidrokarbon yakıtlar hidrojene geçiş sürecinde taşıtlar için bir seçenek oluşturmaktadırlar. Hidrojen ve hidrokarbon yakıtların enerji içerikleri, bir araçta kullanımlarıyla ilgili en önemli konulardan biridir. Hidrokarbon yakıtların, hidrojene göre üstün oldukları durum hacimsel enerji yoğunlukları iken, kütleli enerji yoğunluğu düşünüldüğünde hidrojenin üstünlüğü ortaya çıkmaktadır. Çeşitli alternatif hidrokarbon yakıtlar, benzin ve hidrojenin depolamaya ilişkin özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Hidrokarbon yakıtlar ve hidrojenin depolamaya ilişkin özellikleri (Baykara, 2001)

Yakıt	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	Enerji içeriği		kg(yakıt) kg(depo+yakıt)
		(MJ/kg)	(MJ/m <sup>3</sup> )	
Benzin	70	44.38	311.70	0.92
Metan Gazı	114	50.00	56.85	---
Sıvı Propan	510	44.4	236.00	0.80
Metanol	797	20.10	160.20	0.92
Etanol	795	26.86	213.70	0.92
Sıvı Hidrojen	71	120.9	85.90	0.40
Hidrojen Gazı	1.07	120.9	12.92	---

## 3.2 Alternatif ve Yenilenebilir Yakıt Olarak Hidrojen

### 3.2.1 Hidrojene Genel Bakış

Hidrojen bir proton ve bir elektrondan oluşan en basit elementtir. Ayrıca evrende en çok bulunan element olma özelliğini de taşır. Hidrojen, bu olumlu özelliklerinin aksine dünyada gaz halinde bulunmaz, her zaman diğer elementlerle bileşik yapar. Buna en iyi örnek su molekülüdür. Bir su molekülünde iki hidrojen, bir oksijen molekülü ile bağ yaparak yeryüzünde en çok bulunan maddeyi oluşturur. Hidrojen, bunun yanısıra hidrokarbonların yapısında da bulunmaktadır. Yakıt olarak kullanılan benzin, doğal gaz, metanol ve propan gibi bileşikler bu hidrokarbonlara örnek olarak verilebilir (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).

Hidrojen gaz halinde yakıt olarak kullanılabilen bir maddedir. Hidrojen birincil enerji kaynağı olmamasına rağmen güneş, rüzgar, dalga gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından çeşitli yöntemlerle üretilebilmektedir. Hidrojen üretimi bu özelliği ile esneklik gösterir. Hidrojen yandığında, fosil yakıtların yanmasıyla oluşan CO<sub>x</sub>'ler oluşturmamakta, sadece su buharı oluşturmaktadır. Fosil yakıtların çevresel zararları, canlı sağlığı üzerindeki olumsuz etkileri ve bu yakıtların belli bir zaman sonra tükeneceği hesaba katıldığında, hidrojen hem temiz ve hem de yenilenebilir enerji kaynaklarından sürekli olarak üretilebilme özellikleri ile önemli bir yere sahip olacaktır.

### 3.2.2 Hidrojen Gazının Özellikleri

Renksiz ve kokusuz bir gaz olan hidrojen 2,016 g olan molekül ağırlığı ile en hafif maddedir. Yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür (standart sıcaklık ve basınçta yoğunluk: 0,08376 kg/m<sup>3</sup>). Hidrojen atmosferik basınçta ve 20,3 K'nin altındaki sıcaklıklarda sıvı halde bulunur. Hidrojen gazı birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıttır. Isıl değeri 141,9 MJ/kg'dır ve benzinin ısıl değerinden üç kat fazladır (Barbir, 2003).

Çizelge 3.2 Hidrojenin bazı özellikleri (Barbir, 2003)

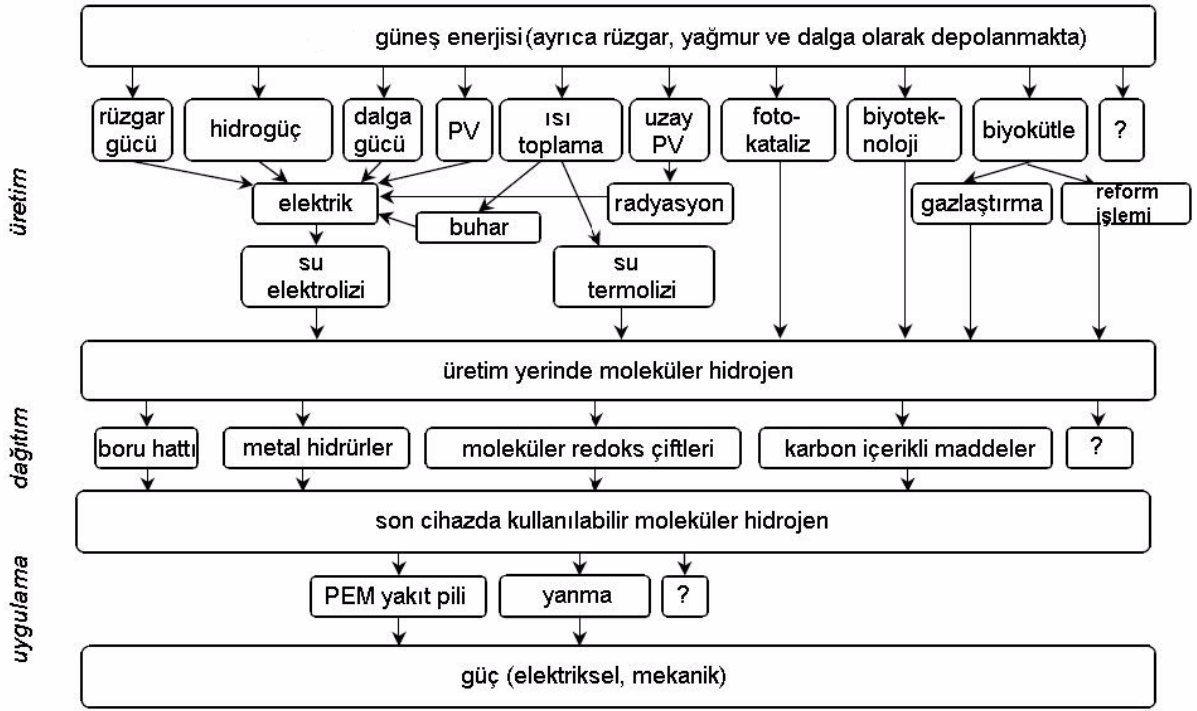
Moleküler ağırlık		2.016
Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	0.0838
Yüksek ısı değeri	MJ/kg MJ/m <sup>3</sup>	141.9 11.89
Düşük ısı değeri	MJ/kg MJ/m <sup>3</sup>	119.9 10.05
Kaynama noktası	K	20.3
Sıvı halde yoğunluğu	kg/m <sup>3</sup>	70.8
Kritik sıcaklık	K	32.94
Kritik basınç	bar	12.84
Kritik yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	31.40
Alev alma sıcaklığı	K	858
Havada alev alma sınırı	% hacimsel	4-75
Havada stokiometrik karışımı	% hacimsel	29.53
Havada alev sıcaklığı	K	2318
Difüzyon katsayısı	cm <sup>2</sup> /sn	0.61
Özgül ısı (C <sub>p</sub> )	kJ/kg.K	14.89

### 3.2.3 Hidrojen Üretimi

Çeşitli kaynaklardan hidrojen üretmek için farklı prosesler mevcuttur. Bu kaynaklar; hidrokarbonlar, su, kimyasal hidrürler, yapısında hidrojen atomu ihtiva eden çeşitli organik bileşikler, biyokütle vs.'dir.

Hidrojen bozundurma prosesiyle, ısı uygulanarak hidrokarbonlardan ayrıştırılarak üretilir. Günümüzde hidrojen gazının çoğu bu yolla doğal gazdan üretilmektedir. Hidrojen, elektrik akımı verilerek suyun hidrojene ve oksijene ayrıştırılması ile de

üretilebilmektedir. Bunun yanı sıra bazı alg ve bakteriler, güneş ışığı enerji kaynağı olarak kullanıldığında bazı şartlarda hidrojen vermektedirler (Momirlan ve Veziroğlu, 2005).



Şekil 3.1 Hidrojenin çeşitli kaynaklardan üretimi, depolanması, dağıtımı ve son noktada kullanımı (Gosselink, 2002)

Hidrojen ve elektrik birbirlerini tamamlayıcı olarak görülen enerji taşıyıcılarıdır. Hidrojeni, elektrik ile birlikte ideal bir enerji taşıyıcısı yada yakıt yapan bazı eşsiz özellikleri vardır. Bunlar:

- ✓ Elektrikte olduğu gibi hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları dahil birçok enerji kaynağından üretilebilir.
- ✓ Hidrojen elektrikten üretilebildiği gibi elektriğe de yüksek verimliliklerde dönüştürülebilir. Güneş enerjisinden direk olarak hidrojen üretmek için bazı prosesler geliştirilmektedir, bunlar: fotoelektrokimyasal dönüşüm yada biyolojik fotoüretimdir.
- ✓ Hidrojen üretimi için ham malzeme, çokça bulunan sudur. Hidrojen tamamen yenilenebilir bir yakıttır. Hidrojenin kullanımıyla oluşan ürünler saf su veya su buharıdır. (Yakma prosesi yada kimyasal-elektriksel dönüşüm ile )
- ✓ Hidrojen gaz halinde depolanabilir (geniş çaplı depolama için uygun), sıvı halinde depolanabilir (hava ve uzay taşımacılığı için uygun) yada metal hidrürlerin yapısında depolanabilir (yüzey araçları yada diğer göreceli küçük ölçekli depolama gereksinimleri için uygun)

- ✓ Boru hatları yada tankerler vasıtasıyla uzak mesafelere aktarılabilir (çoğu durumda elektriğe göre daha verimli ve ekonomik olarak)
- ✓ Diğer yakıtlardan daha verimli olarak, diğer enerji formlarına çeşitli yollarla dönüştürülebilir. Örnek olarak, katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidrürleme ve tabii ki alevli yanma.
- ✓ Hidrojen, bir enerji taşıyıcısı olarak çevresel açıdan uygun bir yakıttır. Elektrik kullanılarak üretimi (yada direk güneş enerjisinden), depolanması ve aktarılması ve son kullanımı esnasında kirleticiler (hidrojenin hava ile yakılmasıyla oluşan NO<sub>x</sub> dışında) ve çevreye zararı olabilecek diğer etkiler oluşmaz. Ayrıca sera gazı etkisi yaratan başlıca CO<sub>2</sub> gibi gazlar üretilmez.

Hidrojen ve elektrik, enerji kaynaklarından bağımsız olarak kalıcı bir enerji sistemi oluşturabilirler. Bu enerji sistemindeki anahtar teknolojiler, hidrojen üretimi, depolanması, nakli ve kullanımı ile ilgili teknolojiler olacaktır (Barbir, 2003).

### 3.2.4 Hidrojenin Depolanması

#### 3.2.4.1 Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması

Hidrojenin sıvı hale getirilip endüstride kullanılması yaklaşık 70 yıldır uygulanmaktadır. Bundan yaklaşık 20 yıl önce ise otomobil üreticileri sıvı hidrojenle çalışan ilk prototip araçları denemeye başlamışlardır.

Hidrojenin sıvı hale getirilebilmesi için sıcaklığının 20 K'ye (-253°C) düşürülmesi gerekir. Hidrojen bu haliyle karyojenik bir yakıt olarak adlandırılır. Hidrojeni sıvı olarak depolamadaki amaç yüksek enerji yoğunluğunun elde edilebilmesindedir. 0.1 MPa basınçta ve 20 K sıcaklıkta sıvı hidrojenin enerji içeriği ~8.49 MJ/L'dir.

70 MPa basınçtaki sıkıştırılmış hidrojen gazının sahip olduğu ~4.93 MJ/L'lik hacimsel enerji yoğunluğu ile karşılaştırıldığında, sıvı hidrojenin çok daha düşük basınçta olsa bile ~1.7 kat daha fazla enerji içermesi, sıvı hidrojenin gaz hidrojene göre hacimsel avantajını vurgulamaktadır.

Sıvı hidrojen bu bakımdan otomobil, otobüs, kamyon, uçak gibi taşıtlarda kullanılabilme bakımından avantajlar sunmaktadır. Bir taşıtta yakıt deposunun kaplayacağı hacim ve onun ağırlığı, taşıt tasarımında dikkate alınması gereken hususlardır. Ancak hidrojeni araçlarda sıvı olarak depolamanın zorlukları mevcuttur. Herşeyden önce karyojenik bir yakıtın araca

nakledilmesi, depolama esnasında oluşabilecek sorunların üstesinden gelinmesi gerekmektedir. Sıvı hidrojenin, araçlarda yaygın olarak kullanılmaya başlaması için güvenlik sorunları ele alınmalı ve uygun alt yapı ve dolun istasyonları inşa edilmelidir.

Karyojenik hidrojen depolamanın en büyük sorunu, depolama sırasında oluşabilecek kaynamadır. Kaynamanın nedeni, depo her ne kadar ısıdan izole edilse de, depoya sızan küçük miktarda ısıdır. Bu ısının girişi minimuma indirilebilmektedir. Fakat hiçbir zaman tamamen engellenemez. Zamanla ısının etkisiyle buharlaşan hidrojen, tanktaki basıncın artmasına neden olur.

Bir aracın deposu doldurulduktan 3 gün sonra, basınç kritik bir değere ulaşmaktadır. Fakat bu süre, yeni bir sistem kullanılarak ~ 4 katına çıkarılabilmektedir (Wolf, 2003).

Hidrojeni sıvı olarak depolamak ve aktarmak için özel ekipmanlar gerekmekte ve bu da maliyetleri artırmaktadır. Ayrıca hidrojeni sıvı haline getirmek için kullanılması gereken enerji yakıt olarak kullanılacak  $H_2$ 'nin % 60'ı kadardır. Bu sorunlar ve izolasyon sorunları aşılabilirse sıvı hidrojen, araçlarda, hava taşımacılığında kullanılabilir olgunluğa erişebilir.

#### **3.2.4.2 Hidrojenin Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolanması**

Hidrojeni yüksek basınçta gaz olarak depolama, araç üzerinde depolama teknolojilerinden biridir. Bunun için yüksek basınca (200 bar) dayanıklı çelik silindirler kullanılmaktadır. Böyle bir sistemde hidrojenin depolama kapasitesi ağırlıkça ~% 1 civarındadır. Kapasitenin bu denli düşük olmasının sebebi çelik tankların ağırlıklarının yüksek olmasıdır. Fakat son zamanlarda geliştirilen daha hafif kompozit tanklar, hidrojenin ağırlıkça depolama kapasitesinin artırılmasına olanak tanımaktadırlar. Kompozit tank kullanımı sayesinde depolama basınçları 700 bar'a kadar çıkarılabilmektedir. Ancak hangi tip tank kullanılırsa kullanılsın yüksek basınçta depolama güvenlik sorunları oluşturmaktadır. Ayrıca gaz olarak depolama yapıldığında hacimsel ve ağırlıkça enerji yoğunlukları da önem kazanmaktadır.

Hidrojenin 0.1 Mpa'dan 80 Mpa basınca izotermal olarak sıkıştırılması için harcanan enerji 2.21 kWh/kg'dır, bu değer hidrojenin sıvılaştırılması için gerekli enerjiden daha azdır (Zhou, 2005).

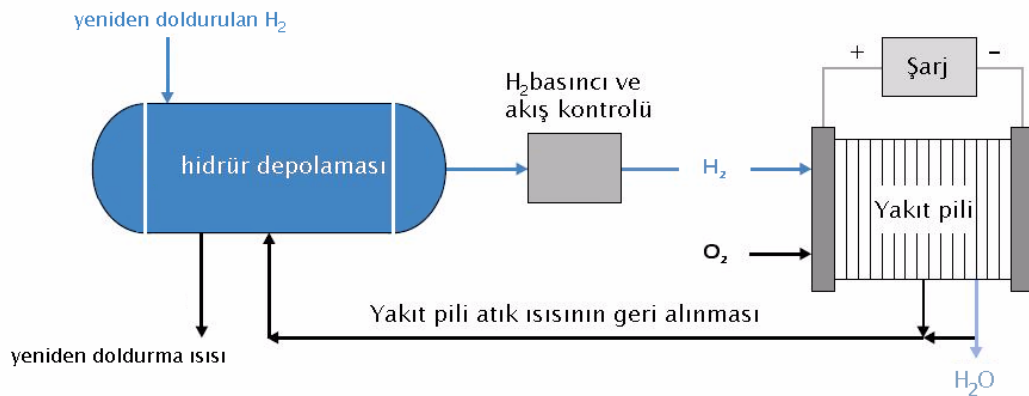
### 3.2.4.3 Hidrojenin Metal Hidrürlerde Depolanması

Bu yöntemde, hidrojen gazı granül yapıdaki metallerin atomları arasındaki boşluklarda, belli bir basınç ve sıcaklıkta adsorplanarak depolanır. Hidrojenin kullanım esnasında metalden serbest bırakılması için dışarıdan ısı verilmesi gerekmektedir. Bu sistemlerde hidrojen, ağırlıkça % 7 olacak şekilde depolanabilir. Metal hidrürün yeniden kullanılması için harcanması gereken enerji, sıkıştırılmış gaz ve karyojenik H<sub>2</sub> depolamayla karşılaştırıldığında daha azdır. Metal hidrür sistemleri ağırdır ve pahalıdır fakat kapladığı hacim azdır ve tehlikesi yoktur. Bu sistemdeki reaksiyonlar:



M, metal, element veya metal alaşımı temsil etmektedir. Bu reaksiyonların hızları yüzey alanındaki artışla birlikte artmaktadır. Bu nedenle hidrürler toz halinde kullanılmaktadır (Barbir, 2003).

Metal hidrürlerin en önemli kullanım alanlarından biri otomobil uygulamalarıdır. Taşıt üstünde yer alan bir metal hidrür tankı, hidrojen ihtiyacının olduğu süre boyunca içerdiği hidrojen moleküllerini sürekli olarak sisteme beslemelidir. Bir metal hidrürden açığa çıkan hidrojen gazını kullanarak elektrik enerjisine dönüştüren yakıt pilinin metal hidrür ile oluşturduğu sistem görülmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Metal hidrür- yakıt pili sistemi (IEA HIA, 2006)

(3.1) reaksiyonunda da görüldüğü gibi hidrürleme (şarj) işlemi ekzotermik bir reaksiyondur. Fakat metal hidrür sistemleri yakıt pillerine hidrojen gazı sağlayacak bir kaynak olarak kullanılacağı için bu reaksiyonun tersi yönünde olan (3.2) desorpsiyon (deşarj)

reaksiyonunun endotermik olmasından dolayı sistemden hidrojen gazının salınması için dışarıdan bir ısının uygulanması gerektiği açıktır.

Düşük sıcaklıkta metal hidrür depolama yönteminde, hidrojenin salınması için gerekli enerji yakıt pilinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklık metal hidrür depolama yönteminde, aracın enerji tüketiminin yarısı, hidrojenin metal hidrürden serbest bırakılması için harcanır fakat bu sistemler daha ucuzdur (Dinçer, 2002).

Kullanılan hidrür tipine bağlı olarak, reaksiyonun  $\Delta H$  değeri 25-35 kJ/mol  $H_2$ , hidrojenin alt ısı değerinin % 10-15'i kadardır (Sandrock, 2003).

Bir metal hidrür sisteminin pratik açıdan çalışması için sisteme ısı değiştiriciler entegre edilmektedir. Ayrıca yakıt pilinden sağlanan ısının, hidrürdeki tüm hidrojenin serbest kalmasına yetecek kadar olması sağlanabilmektedir.

Fakat bu sistemlerin en büyük sorunu boşalan deponun yeniden hidrojen ile doldurulmasıdır. Araç üstü depolamada bu iş için çok kısa süreler gerekmektedir

Taşıt uygulamalarında sıkıştırılmış  $H_2$  gazı (200-350 atm) yönteminin metal hidrür sistemlerine göre avantajları bulunmaktadır. Metal hidrür sistemleri ve sıkıştırılmış  $H_2$  gazı yöntemlerinin birbirlerine göre avantajları ve dezavantajları:

1. Her iki yöntemde de depolama tankından, yakıt piline kadar olan mesafede bir basınç yada akış kontrolü bulunması gerekir.
2. Metal hidrür sistemleri  $H_2$ 'nin serbest bırakılması için dahili ısı değiştiriciye gereksinim duyarlar, fakat sıkıştırılmış gaz yönteminde buna ihtiyaç yoktur.
3. Metal hidrür sistemleri, sıkıştırılmış gaz yöntemine göre pahalıdır, ayrıca ısı değiştirici maliyetleri de eklenirse daha pahalıdır.
4. Sıkıştırılmış  $H_2$  gazının depolanmasında önemli miktarda basınç gerekir (200-350atm). Yüksek basınçlı  $H_2$  için gelecekteki hedef 700 atm basınçta depolama yapan tanklardır. Fakat gazın sıkıştırılması için harcanan enerji ve yüksek basınçlı kompresörlerin maliyeti ve bakımı dezavantajlarıdır. Metal hidrür tankları göreceli olarak daha düşük basınçta (3-30 atm) depolama yapmaktadırlar.
5. Yüksek basınçlı  $H_2$  tankları güvenlik açısından risk oluşturmaktadır. Bir kaza anında darbe alan tanktan hızlı bir  $H_2$  kaybı meydana gelebilir. Metal hidrür sistemlerinde metal hidrür tankı bir darbe alırsa  $H_2$  gazı serbest kalmaz çünkü bunun için ısının verilmesi gerekir.
6. Yüksek basınçlı  $H_2$  tankları, metal hidrür tanklarından daha hafiftir.

7. Metal hidrür depolama yönteminde hacimsel verimlilik, yüksek basınçta H<sub>2</sub> depolamaya göre daha iyidir.
8. Metal hidrür depolama yöntemiyle, H<sub>2</sub> saf olarak yakıt piline gönderilir (Sandrock, 2003).

#### 3.2.4.4 Hidrojenin Kompleks Kimyasal Hidrürlerde Depolanması

##### 1. Basit İyonik Hidrürler

Basit iyonik hidrürlerden hidrojen üretilmesi, aşağıdaki hidroliz reaksiyonuna göre gerçekleşir.



Burada M, valensi x olan bir metaldir. İyonik hidrürlerin yapısını oluşturan hidrür iyonu, H çok kuvvetli bir indirgeme ajanıdır.

Bu hidrürler su ile reaksiyona girme açısından son derece reaktiftirler ve hidroliz reaksiyonları kuvvetlice ekzotermiktir (Kong vd., 1999).

##### 2. Kompleks Hidrürler

Kompleks hidrürler, yapısındaki hidrojenin diğer iki bileşen ile (genellikle metal elementleri) sabit oranlarda birleşmesiyle oluşan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin genel formülü M(M'H<sub>4</sub>)<sub>n</sub> olarak gösterilmektedir.

n: M metalinin valensi

M' : Grup III A elementi (Ör: B yada Al)

NaBH<sub>4</sub>, NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub>, Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bileşikleri kompleks hidrürlere örnek olarak verilebilir. NaBH<sub>4</sub> ve NaAlH<sub>4</sub> en önemli ticari kompleks hidrürlerdir (Kong vd., 1999).

#### 3.2.5 Hidrojenin Kullanımı

##### 3.2.5.1 Hidrojenin Yakıt Pillerinde Kullanımı

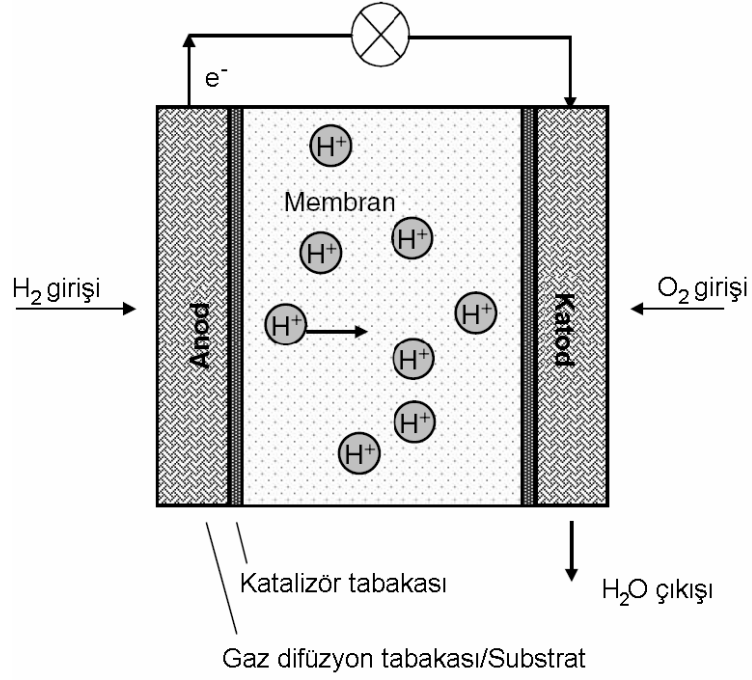
Hidrojen, yanma reaksiyonu gerçekleşmeden, oksijenle bir elektrokimyasal reaksiyon ile birleştirilir ve elektrik üretilir. Böyle bir reaksiyonun gerçekleştirildiği cihaza elektrokimyasal yakıt pili yada sadece yakıt pili denir (Barbir, 2003).

Bir yakıt pili hücresi iki elektrot arasına sıkıştırılmış bir elektrolit ve gözenekli elektrotlar üzerinde bulunan katalizörlerden oluşan, H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin cihaza belli kaynaklardan beslenerek elektrik üretilen en küçük birimdir. Her hücre birleştirilerek yakıt pili kümeleri oluşturulur.

Kullanılan elektrolit tipine bağlı olarak, çeşitli yakıt pilleri mevcuttur, bunlar:

- *Alkali Yakıt Pilleri (AYP)* : Yüksek sıcaklık (250° C) çalışmaları için elektrolit olarak konsantre (85% ağırlık) KOH ve düşük sıcaklık (< 120°C) çalışmaları için (35-50 % ağırlık) düşük konsantrasyonlarda KOH kullanırlar. Elektrolit bir matriksin (genellikle asbest) içinde tutulur ve geniş bir aralıkta elektrokatalizör kullanılabilir (Ni, Ag metal oksitler ve kıymetli metaller). Bu yakıt pili, yakıtta veya oksidantta bulunan CO<sub>2</sub>'e karşı toleranslı değildir.
- *Polimer Elektrolit Membran yada Proton Değiştirici Membranlı Yakıt Pilleri (PEMYP)* : Elektrolit olarak ince bir polimer membran (perflorosulfonyl asit polimeri) kullanırlar. 12-20 mikron kalınlığında çok iyi proton iletkenlikleri olan membranlar üretilmiştir. Katalizör yüklemesi tipik olarak 0.3 mg/cm<sup>2</sup>'dir. Fakat beslenen hidrojen gazında düşük miktarlarda CO varsa Pt-Ru alaşımları kullanılır. Çalışma sıcaklığı genelde 100°C'nin altındadır, tipik olarak 60 ve 80°C arasında.
- *Fosforik Asit Yakıt Pilleri (FAYP)*: Elektrolit olarak konsantre (~100%) fosforik asit kullanırlar. Asidin tutulması için kullanılan matriks genellikle SiC'dir ve anotta ve katottaki elektrokatalizör platin siyahıdır. Çalışma sıcaklığı 150-220°C arasındadır.
- *Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)*: Alkali (Li, Na, K) karbonatların birleştirilmesiyle oluşturulan elektrolit kullanırlar. Elektrolit, LiAlO<sub>2</sub> seramik matriksinde tutulur. Çalışma sıcaklıkları, karbonatların iletken eriyik tuz oluşturdukları 600-700°C arasındadır. İyonik iletkenliği karbonat iyonları sağlar. Böyle yüksek sıcaklıklarda değerli metal katalizörlerine gerek yoktur.
- *Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)*: Katı ve gözeneksiz metal oksitleri elektrolit olarak kullanırlar. genellikle Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destekli ZrO<sub>2</sub> elektrolit olarak kullanılır. Çalışma sıcaklığı, iyonik iletkenliğin oksijen iyonlarıyla gerçekleştirildiği 900-1000°C arasındadır.

Elektrokimyasal reaksiyonlar, üç fazlı ara yüzeyde (gözenekli elektrod /elektrolit /reaktanlar) gerçekleşir (Barbir, 2003).



Şekil 3.3 Yakıt pilinin şematik görünümü (Hoogers, 2003)

### 3.2.5.2 Hidrojenin Katalitik Yanması

Hidrojen ve oksijen, uygun bir katalizörün varlığında alevli yanmanın gerçekleştiği sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda (çevresel sıcaklıktan 500°C'ye ) birleştirilir. Bu prensip, katalitik yakıcıların ve ısıtıcıların tasarımında kullanılabilir. Katalitik yakıcılar, konvansiyonel alevli yakıcılara oranla daha fazla yüzey alanı ile çalışırlar. Bu yüzden katalizör, porlu destek malzeme üzerine dağıtılır. Reaksiyon hızı ve sıcaklığı, hidrojenin akış hızı ayarlanarak kontrol edilebilir. Reaksiyon, hidrojenin ve oksijenin zıt taraflardan difüze olarak geldiği, porlu katalitik sinterlenmiş metal silindir veya plakalar üzerinde gerçekleşir. Yakılacak karışım sadece reaksiyon bölgesinde oluşturulur ve bir katalizör yardımıyla düşük sıcaklıklarda yanma gerçekleştirilir. Katalitik yanmanın tek ürünü su buharıdır. Düşük sıcaklıklardan dolayı nitrojen oksitler oluşmaz. Katalitik yakıcıların muhtemel kullanım alanlarına örnek olarak; fırın, ocak verilebilir (Barbir, 2003).

### 3.2.5.3 Hidrojenin İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımı

Hidrojen, içten yanmalı motorlarda kullanmak için çok iyi bir yakıttır. Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorlar benzinle çalışanlara oranla % 20 daha verimlidir. Bir içten yanmalı motorun termal verimliliği:

$$\eta=1-(1/r)^{k-1} \quad (3.4)$$

r : sıkıştırma oranı

k: özgül ısıların oranı ( $C_p / C_v$ )

Bu denklem sıkıştırma oranı yada özgül ısı kapasitelerin oranının arttırılmasıyla termal verimliliğin geliştirilebileceğini göstermektedir. Hidrojen motorlarında her iki oran da benzinli motorlara oranla yüksektir. Bunun nedeni hidrojenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığının düşük olmasıdır.

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasının avantajları;

- Hidrojenin yakıt olarak içten yanmalı motorlarda kullanılmasının en büyük avantajı, hidrojen motorlarının, benzin motorlarına oranla daha az kirletici üretmeleridir.
- Temel olarak, hidrojenin havada yanmasıyla oluşan ürünler sadece su buharı ve düşük miktarlarda azot oksitlerdir.
- Hidrojenin geniş bir aralıkta (havada hacimce % 5'den % 75'e) alev alabilme özelliği bulunmaktadır ve bu yüzden yüksek miktarlarda fazla hava daha verimli olarak kullanılabilir.
- Hidrojen / hava yanmasından kaynaklanan azot oksitler fazla hava kullanılarak azaltılabilir.
- Azot oksit emisyonları ayrıca yanma odası çevresinin soğutulmasıyla da azaltılabilir.
- Hidrojen motorlarından kaynaklanan  $NO_x$  emisyonları, eşdeğer benzin motorlarından kaynaklanan  $NO_x$  emisyonlarından bir kat daha azdır.

Dezavantajları:

- Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımı motor silindirindeki stokiometrik karışımın düşük enerji içeriği nedeniyle güç kaybıyla sonuçlanır (Barbir, 2003).

#### 3.2.5.4 Hidrojenin Oksijenle Yanmasıyla Buhar Üretimi

Saf oksijenle yakılan hidrojen, saf buhar oluşturur:



Hidrojen buhar jeneratörü güç tesislerinde, elektrik üretiminde, endüstriyel buhar destek ağlarında ve mikro buhar jeneratörü olarak medikal ve biyoteknolojide kullanılabilir (Barbir, 2003).

## 4. SODYUM TETRAHİDROBORATTAN HİDROJEN ÜRETİMİ

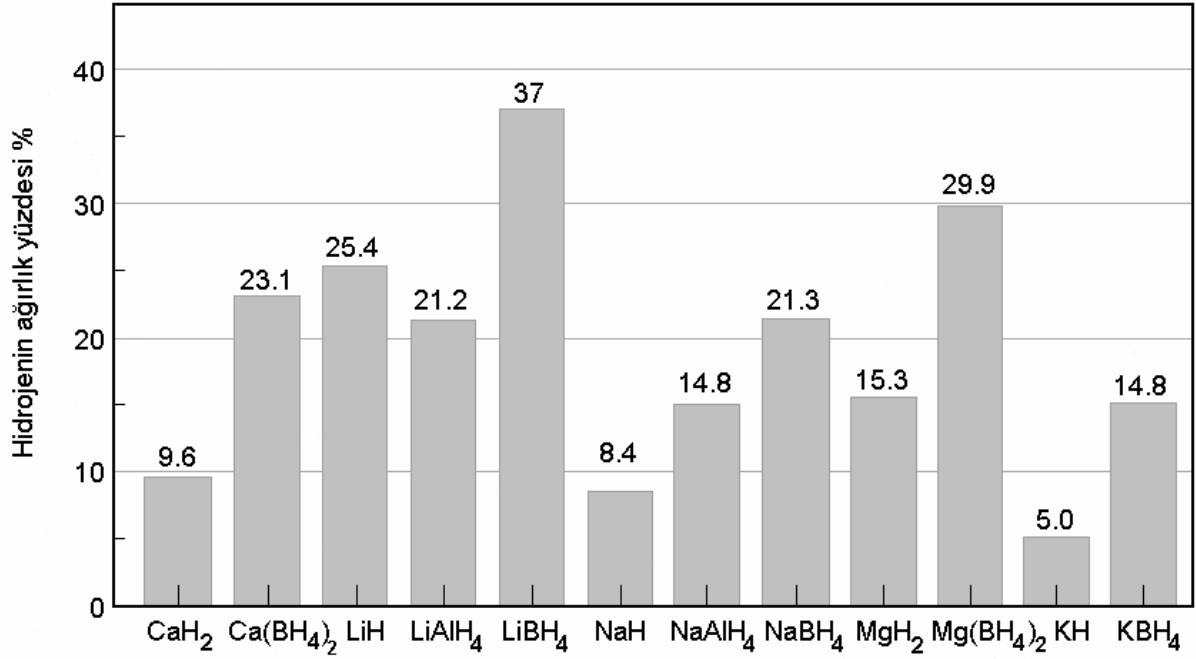
### 4.1 Hidrojen Depolama ve Kullanım Sistemleri için Hidrürlerin Seçimi

Basit hidrürler, alüminyum hidrürler ve Na, Li, Ca, Mg borhidrürler, hidroliz reaksiyonları için aday hidrürler olarak ele alınmaktadırlar. Bu aday hidrürlerin hidrojen depolama bileşikleri olarak elverişliliği, MacPherson (1992) tarafından verilen seçim kriterleri değerlendirilerek ortaya konabilir. Bu kriterler;

- 1) Maksimum hidrojen içeriği
- 2) Normal şartlardaki hal ve yoğunluk
- 3) Depolanabilirlik
- 4) Reaksiyonun kontrol edilebilirliği
- 5) Elementlerin elverişliliği
- 6) Düşük çevresel etki
- 7) Geri dönüştürülebilirlik
- 8) Reaksiyon ısısı
- 9) Ekonomik fizibilite için potansiyel taşınması

#### *Maksimum Hidrojen İçeriği*

$\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ve  $\text{LiH}$  en yüksek hidrojen içeriğine sahiptirler. Bu özellikleri ile bu hidrürler en düşük sistem ağırlığı hedefinin karşılanması ve her türlü kullanım alanı açısından avantaj sunmaktadırlar.



Şekil 4.1 Çeşitli iyonik hidrürlerin maksimum hidrojen içerikleri (Kong vd., 1999)

#### *Normal Şartlardaki Hal ve Yoğunluk*

Kullanımlarını kolaylaştırmak için hidrürler katı yada sıvı fazda olmalıdırlar. Şekil 4.1’de gösterilen tüm hidrürler katı fazdadır. Bu tip hidrürlerden hidrojen üretimi konusunda, düşünülen herhangi bir uygulama alanı için, sistem hacmi ele alınması gereken önemli bir parametredir. Bu konuda, üretilen birim hidrojen başına en düşük hacimli hidrür tercih edilmelidir.

Borhidrürler ve MgH<sub>2</sub>’ün CaH<sub>2</sub>, LiH ve alüminyum hidrürlerine göre önemli bir hacim avantajı vardır.

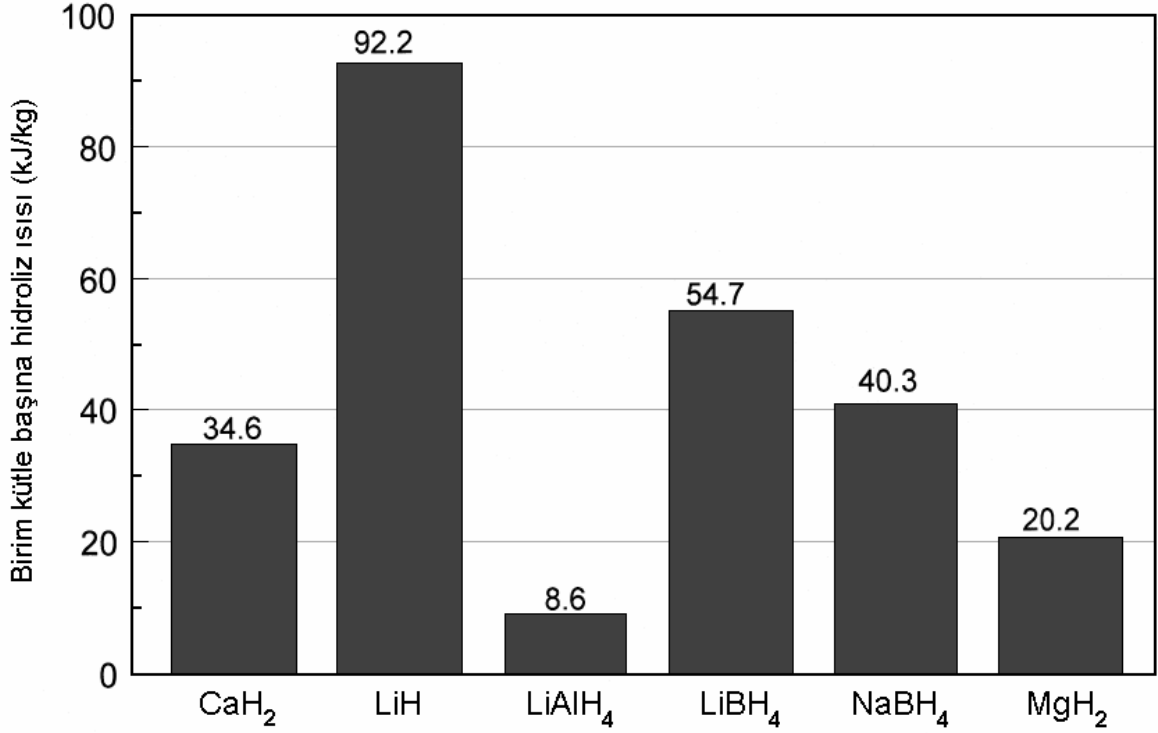
#### *Depolanabilirlik*

Bir kimyasal hidrürün kullanılması durumunda dikkate alınması gereken diğer bir husus ise hidrürün çevresel şartlardaki kararlılığıdır. Depolama ve taşıma süreçlerinde kütleli kayıpların olmaması, yapısının bozunmaması, istenen fiziksel halde bulunması, higroskopik özelliğinin az olması veya bulunmaması değerlendirmeye tabi tutulmalıdır.

#### *Reaksiyonun Kontrol Edilebilirliği*

Şekil 4.2’de bazı hidrürlerin birim kütleleri başına hidroliz reaksiyonlarında açığa çıkan ısı değerleri görülmektedir. Bu hidrürlerden hidroliz reaksiyonu ile kontrol edilebilir bir süreçle hidrojen üretmek için, spesifik yada molar reaksiyon ısılarının hesaba katılması gerekir.

Hidroliz edildiğinde yüksek ısılar açığa çıkaran hidrürlerin kullanılması pratikte zorluklar oluşturmaktadır. Bu tarz reaksiyonlarda, reaksiyon ortamının sıcaklığının daha düşük sabit bir sıcaklığa getirilmesi ve bunun için ek donanımların tasarlanması gerekmektedir. Ayrıca açığa çıkabilecek yüksek ısılar dolayısıyla hem hidrürün yapısında hem de onu taşıyan malzemenin yapısında bozunmalar oluşabilir. Ayrıca hidrür yüksek sıcaklıkta faz değiştirebilir (LiAlH<sub>4</sub>'in erime sıcaklığı 125°C'dir).



Şekil 4.2 Çeşitli hidrürlerin spesifik hidroliz ısıları (Kong vd., 1999)

Sulu borhidrür çözeltileri düşük pH'da kontrollü bir şekilde reaksiyona sokulabilir. NaBH<sub>4</sub>, diğer borhidrürlere göre düşük hidroliz reaksiyon ısısı vermesi dolayısıyla kontrollü ve güvenli hidrojen üretimi açısından önemli bir bileşik olarak düşünülmektedir. 1 mol NaBH<sub>4</sub>'ün ağırlıkça maksimum H<sub>2</sub> içeriği:

$$\left( \frac{4 \text{ gr H}_2}{37.83 \text{ gr NaBH}_4} \times 100 \right) = 10.57 \% \text{ (ağ.)} \quad (4.1)$$

hidroliz reaksiyon ısısı -212 kJ/mol ve spesifik hidroliz ısısı 40.3 kJ/kg NaBH<sub>4</sub>'dür.

#### *Elementlerin Elverişliliği*

Ca, Mg, Na ve Al bolca bulunan elementlerdir. Fakat Li ve B göreceli olarak ender bulunan elementlerdir. Bu durum MgH<sub>2</sub> ve CaH<sub>2</sub>'in lehinedir. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün dünyadaki yıllık üretim

kapasitesi, borhidrürlerin üretilmesi bakımından yeterli görülmektedir (Kong vd., 1999).

#### 4.2 Hidrojen Kaynağı Olarak Sodyum Tetrahidroborat

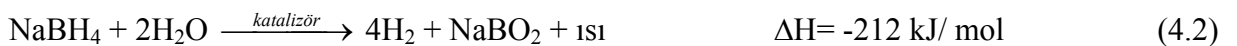
PEM yakıt pilleri veya hidrojen kullanan enerji dönüşüm makinalarına beslenmesi gereken saf ( $\text{CO}_x$  içermeyen) hidrojen gazının üretimi için, geliştirilmiş veya geliştirilmekte olan proseslerin yanısıra bazı alternatif yöntemler üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi ise bir kimyasal hidrür olan sodyum tetrahidroborat, diğer adıyla sodyum borhidrürün kullanımıdır. Sodyum borhidrür, bir sodyum atomuna bağlı bor atomu ve dört hidrojen atomundan ( $\text{NaBH}_4$ ) oluşmaktadır. Beyaz renkli, kokusuz, higroskopik ve toz yada granüler yapıda olan bir maddedir.

Çizelge 4.1  $\text{NaBH}_4$ 'ün özellikleri

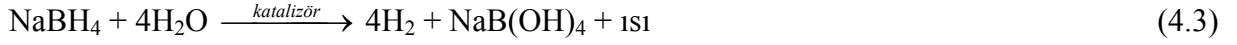
Molekül ağırlığı	37.83 g/mol-g
Yoğunluğu	1.07 g/cm <sup>3</sup>
Sudaki çözünürlüğü (25°C)	550 g/L (ağ. % 35)
Termal ayrışma sıcaklığı	>220°C
Erime noktası	~400°C
Kaynama noktası	~500°C
Alev alma sıcaklığı	~220°C
20°C'de 10 g/L $\text{H}_2\text{O}$ 'daki pH	~11

Sodyum borhidrürün bir hidrojen kaynağı olarak ele alınması konusunda bir çok çalışma yapılmış ve sodyum borhidrürden hidrojen elde etmek için hidroliz reaksiyonunun kullanılması ve reaksiyonun hızlandırılması için çeşitli asitlerin ve metal tuzlarının etkileri üzerine çeşitli deneyler yürütülmüştür (Schlesinger vd., 1952; Levy vd., 1960; Brown ve Brown, 1962; Kaufman ve Sen, 1985).

Sodyum borhidrürün suyla olan hidroliz reaksiyonu:



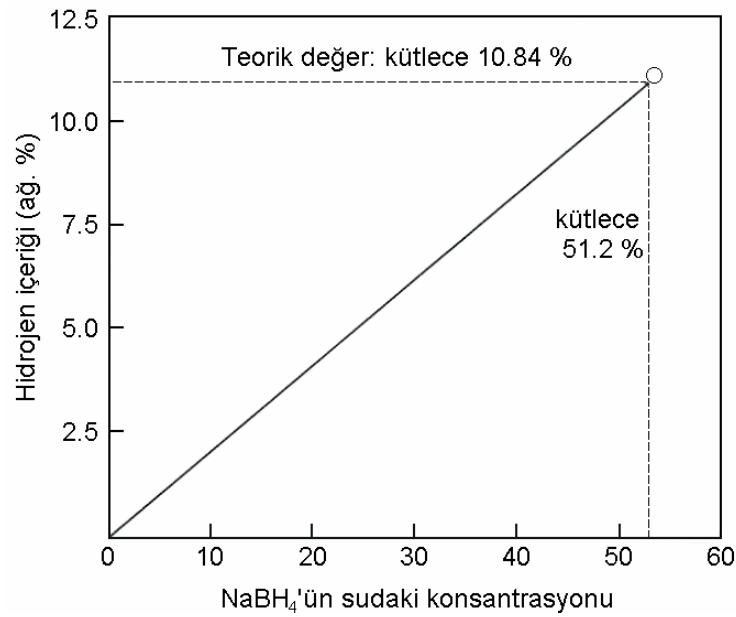
yada  $\text{NaBO}_2$ 'ın suyla oluşturduğu yapı olan  $\text{NaB(OH)}_4$  veya  $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aşağıdaki reaksiyonda gösterilebilir:



(4.2) reaksiyonuyla üretilen hidrojen gazının teorik ağırlık yüzdesi:

$$\frac{8gr_{\text{H}_2}}{37.83gr_{\text{NaBH}_4} + (2 \times 18)gr_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \quad (4.4)$$

stokiyometrik oranına göre %10.8'dir.



Şekil 4.3  $\text{NaBH}_4$  (ağ.%) konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak üretilebilecek hidrojen miktarı (Suda, 2003)

Üretilen 4 mol  $\text{H}_2$  gazının 2 molü  $\text{BH}_4^-$  iyonundan, diğer 2 molü sudan gelmektedir. Dolayısıyla hidroliz için kullanılan su molekülleri de hidrojen kaynağı rolünü üstlenmektedir.

Bu reaksiyonla üretilen hidrojen ağırlıkça % 10.8'dir.  $\text{NaBH}_4$ 'ün suyla olan (4.2) reaksiyonu ekzotermik reaksiyondur ve bu reaksiyonda açığa çıkan ısının teorik değeri 53 kJ/mol  $\text{H}_2$ 'dir. Teorik reaksiyon ısısı, reaksiyonda yer alan bileşiklerin standart oluşum entalpilerinden ( $25^\circ\text{C}$ ) hesaplanmaktadır (Zhang vd., 2006).

$$(\Delta H_f^0)_{\text{NaBH}_4} = -192 \text{ kJ/mol},$$

$$(\Delta H_f^0)_{\text{H}_2\text{O}} = -285.8 \text{ kJ/mol},$$

$$(\Delta H^0_f)_{NaBO_2} = -975.7 \text{ kJ/mol},$$

$$(\Delta H^0_f)_{H_2} = 0$$

Standart oluşum ısılarından reaksiyon ısısının hesaplanması:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn} &= (\Delta H^0_f)_{NaBO_2} + 4(\Delta H^0_f)_{H_2} - (\Delta H^0_f)_{NaBH_4} - 2(\Delta H^0_f)_{H_2O} \\ &= -212.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (4.5)$$

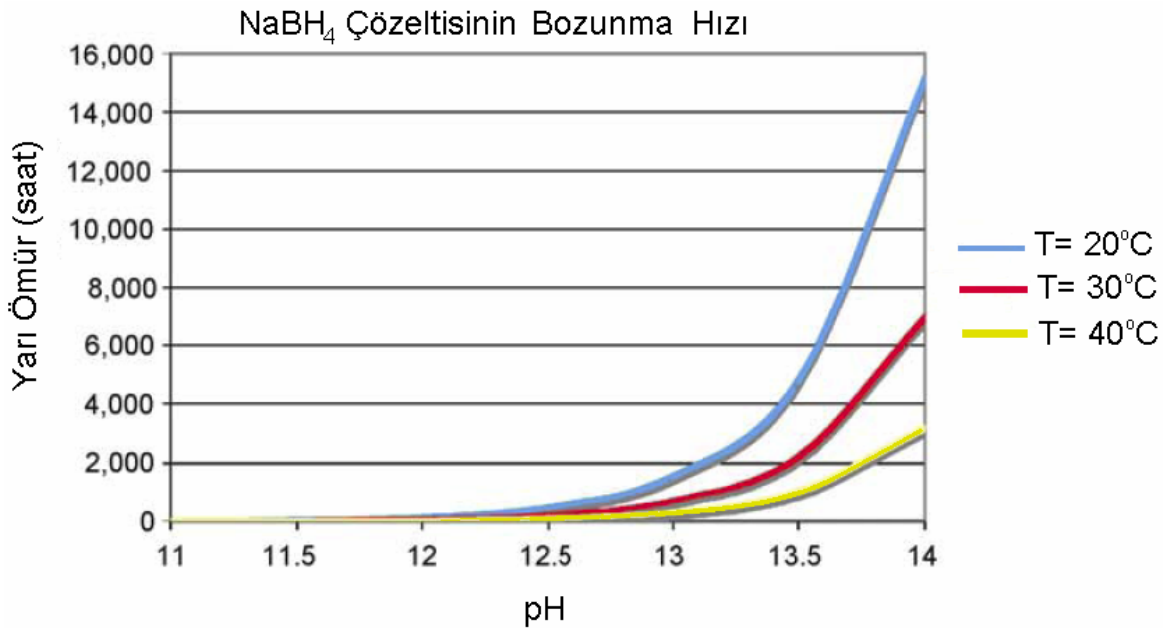
Sodyum borhidrür, alkali karakterli çözücülerde kararlı halde bulunabilen bir sodyum tuzudur. Alkaliniteyi sağlamak için sulu  $NaBH_4$  çözeltilerine  $NaOH$ ,  $KOH$  vs. gibi bazik bileşikler eklenmektedir.  $NaBH_4$ 'ün suda, katalizörsüz ortamda hidroliz edilmesi, çözelti pH'ı ve sıcaklığına bağlıdır. Bu bağımlılık şu ampirik ifadeyle verilmektedir (Kreevoy ve Jacobson, 1979):

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0.034 \cdot T - 1.92) \quad (4.6)$$

$t_{1/2}$ : yarı ömür ( $NaBH_4$  çözeltisinin yarısının bozunması için geçen süre, dk)

T: Mutlak Sıcaklık (K)

Örneğin pH 14 ve sıcaklık  $25^\circ\text{C}$  iken, yarı ömür 430 gündür. Fakat belirli katalizörlerin varlığında aynı pH ve sıcaklıkta bozunma süresi gözle görülür bir biçimde düşmektedir.



Şekil 4.4  $NaBH_4$ 'ün farklı sıcaklıklarda pH ile değişen yarılanma ömrü (Richardson vd., 2005)

#### 4.2.1 Sodyum Tetrahidroborat'ın H<sub>2</sub> Kaynağı Olarak Avantajları ve Dezavantajları

Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden katalitik hidroliz reaksiyonuyla hidrojen üretiminin, başta otomobil olmak üzere herhangi bir uygulama alanı için sunduğu çeşitli avantajlar şöyle sıralanabilir:

- NaBH<sub>4</sub> çözeltileri alev almaz,
- NaBH<sub>4</sub> çözeltileri havaya açık ortamda aylarca kararlılığını korur,
- H<sub>2</sub> üretimi, sadece özel seçilmiş bir katalizörün varlığında gerçekleşir,
- Oluşan gaz ürün sadece su buharıdır,
- Reaksiyon ürünleri çevreye zararlı değildir,
- H<sub>2</sub> üretim hızları kolayca kontrol edilebilir,
- Hacimsel ve kütlece H<sub>2</sub> depolama verimlilikleri yüksektir,
- Reaksiyon ürünleri geri dönüştürülebilir,
- H<sub>2</sub>, 0°C'de bile üretilebilir.

Ayrıca NaBH<sub>4</sub>'ten katalitik olarak H<sub>2</sub> üretiminin diğer avantajları:

- (4.2) reaksiyonu ekzotermiktir, dolayısıyla, H<sub>2</sub> gazı üretmek için ortama ısı verilmesi gerekmez,
- Borhidrür çözeltileri hem bir H<sub>2</sub> taşıyıcısı hemde bir depolama ortamıdır,
- Kullanılacağı noktada, istenen miktarda hidrojen üretmek için, alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltisi uygun bir heterojen katalizör ile temas ettirilmekte ve bu sayede hızlı, kontrollü ve güvenli bir reaksiyon başlatılmaktadır,
- Böyle bir sistem normal sıcaklıklarda çalışabildiğinde mekanik sıkıştırma, asit ekleme gibi düzeneklerin oluşturulmasına ihtiyaç yoktur (Amendola vd., 2000a).

Dezavantajları:

- Böyle bir sistemin en büyük dezavantajı, NaBH<sub>4</sub>'ün maliyetidir. NaBH<sub>4</sub> maliyeti 900 YTL/kg'dır. Yüksek maliyet, bu sistemin küçük ve orta ölçekli H<sub>2</sub> kaynağı olarak yaygınlaşmasını sınırlamaktadır.
- Reaksiyon yan ürünü olan NaBO<sub>2</sub>, su molekülleri ile kristal bir yapı oluşturarak reaksiyon ortamında birikmekte ve H<sub>2</sub> üretim reaksiyonunu olumsuz yönde etkilemektedir.

NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinden katalitik hidroliz yoluyla hidrojen üretiminin taşıt ve daha küçük ölçekli uygulamalarda kullanılabilmesi için dezavantajların giderilmesi gerekmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalardan biri, reaksiyon yan ürünü olan NaBO<sub>2</sub>'nin NaBH<sub>4</sub>'e geri dönüştürülmesi için verimli ve ucuz bir proses geliştirilmesidir.

### *NaBH<sub>4</sub>'ün Diğer Hidrürlere Göre Avantajları ve Dezavantajları*

Sodyum tetrahidroboratın, literatürdeki diğer kompleks hidrürlere kıyasla küçük ve orta ölçekli uygulamalar için kullanılabilmesini mümkün kılan birtakım avantajlara sahiptir. Bunlardan biri sudaki çözünürlüğün yüksek olmasıdır. Çözünürlüğün yüksek olması bazı yararlar sağlamaktadır. Hidroliz reaksiyonlarında harcanan su molekülleri dolayısıyla, metal hidrürlerin çözeltilerdeki konsantrasyonları artabilmekte ve maksimum çözünürlük limitlerini aştıkları takdirde çökelmeler oluşabilmektedir. Bu bakımdan maksimum çözünürlük limitinin yüksek olması, çökelmenin hemen gerçekleşmeyebileceği bir durum oluşturur. Fakat, sonuçta hidroliz reaksiyonu için iyi bir sistem kurmak amacıyla reaksiyon ortamına bir kaynaktan (yakıt pilinden atık olarak çıkan su vs.) su beslenerek hidrürlerin çözeltilerde kalması sağlanmalıdır.

Pratikte uygun ve verimli bir sistemin kurulabilmesi amacıyla gözönüne alınması gereken diğer parametreler hidroliz reaksiyonunun verimi ve reaksiyon ısısıdır. Hidroliz reaksiyon verimi, açığa çıkan H<sub>2</sub> gazının ağırlıkça yüzdesi olarak ifade edilir. Oluşan H<sub>2</sub> gazının kütlelerinin, reaksiyona giren metal hidrür ve H<sub>2</sub>O moleküllerinin toplam külesine oranı alınarak hesaplanmaktadır. Hidroliz reaksiyon verimi açısından bakıldığında, ağırlıkça %10.8 H<sub>2</sub> olan reaksiyon verimiyle NaBH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>'den sonra en yüksek verime sahip borhidrürdür. Ekzotermik reaksiyon ısıları ele alındığında, NaBH<sub>4</sub>'ün reaksiyon ısısı  $\Delta H = -210 \pm 11$  kJ/mol H<sub>2</sub>'dir ve en düşük reaksiyon ısısına sahip kompleks hidrürdür. Reaksiyonla açığa çıkan ısının düşük olması, bu ısının daha kolay uzaklaştırılabilmesini sağlar. Ayrıca reaksiyonla çok yüksek sıcaklıklara çıkılması durumunda, ısının uzaklaştırılması için kullanılması gereken ısı değiştirici kapasitesi artmak zorundadır, bu ise maliyetleri arttıracak bir etki yaratır.

Çizelge 4.2 Bazı hidrürlerin hidrojen depolama ve üretim performansları (Fakıoğlu vd., 2004)

	<i>LiH</i>	<i>MgH<sub>2</sub></i>	<i>LiBH<sub>4</sub></i>	<i>LiAlH<sub>4</sub></i>	<i>NaBH<sub>4</sub></i>	<i>NaAlH<sub>4</sub></i>
% H <sub>2</sub> (ağ.)	13	7.6	18.2	10.6	10.5	7.4
Hidrojen üretim reaksiyonu	Piroliz	Hidroliz	Hidroliz	Piroliz	Hidroliz	Piroliz
Reaksiyon verimi (ağ. % H <sub>2</sub> )	13	~6.2	13.8	8.82	10.8	5.55
Absorpsiyon koşulu	825°C, 0.317 bar H <sub>2</sub>	20 saat öğütme	-	Oda sıcaklığı, >50 atm H <sub>2</sub>	-	104°C, 87 atm H <sub>2</sub> , 17 saat
Desorpsiyon koşulu	950°C	Tüm hidroliz için 4 saat	Organiklerle reaksiyonu ile ağ. % 2.5 H <sub>2</sub>	200°C	Oda sıcaklığı	180-235°C
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	0.78	1.45	0.66	0.917	1.07	-
Hidroliz ısısı (kJ/mol H <sub>2</sub> )	-145	-160	-90	-150	-80	-142

#### 4.2.2 Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Katalitik Hidroliziyle Hidrojen Üretimi



(4.7) reaksiyonuna göre, reaksiyon ortamında yer alan uygun bir katalizör, yapısı bozunmadan ortamdaki ayrılır. Bu özellikleriyle katalizörler birden çok kez kullanılabilirler.

Sodyum tetrahidroborat çözeltilerini katalizleyecek uygun katalizörler; geçiş metalleri, geçiş metallerinin borürleridir. Bu metaller, periyodik cetvelde Grup 1B'den Grup VIII B'ye kadar olan bölgede bulunmaktadır.

Genel olarak katalitik aktivitesi en yüksek olanlar; Pt, Ru, Rh, Co, Ni geçiş metalleridir. Geçiş metalleri tek başlarına kullanılabileceği gibi ikili alaşımlar şeklinde de kullanılabilir.

Herhangi bir reaksiyonu hızlandırması beklenen bir katalizörün gözönünde bulundurulması gereken bazı özellikleri; yüksek yüzey alanına sahip olması, reaksiyon ortamından etkilenmemesi (pH, sıcaklık, farklı bileşiklerin etkisi vs.) olarak söylenebilir.

Alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinin geçiş metalleriyle hidroliz reaksiyonu sonucu hidrojen gazı üretimine ilişkin geçmişte bir çok çalışma yapılmıştır. Brown ve Brown (1962), demir, kobalt, nikel, rutenyum, rodyum, palladyum, osmiyum, iridyum ve platin gibi çeşitli metalleri,  $\text{NaBH}_4$ 'ün suyla hidrolizinde kullanmış ve rutenyum, rodyum, platin, nikel, kobalt ve demirin katalitik etkisinin diğer metallere oranla daha iyi olduğunu göstermişlerdir.

Schlesinger vd. (1952), manganez, demir, kobalt, nikel ve bakır metallerinin,  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden hidrojen gazı üretmek amaçlı katalitik etkilerini araştırmışlar ve kobalt'ın en iyi katalitik etkiyi gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Çizelge 4.3'de çeşitli metal klorürlerin  $\text{NaBH}_4$  hidroliz reaksiyonu için aynı şartlarda verimlilik karşılaştırmaları gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 Çeşitli katalitik hızlandırıcıların hidrojen üretimine etkisi (Schlesinger vd., 1952)

<i>Hızlandırıcı, klorürler</i>	<i>Açığa çıkan hidrojen, %</i>		
	<i>5 dk</i>	<i>10 dk</i>	<i>15 dk</i>
Demir (II)	38	53	65
Kobalt (II)	46	97	-
Nikel (II)	42	74	99
Bakır (II)	32	43	49

#### 4.2.2.1 Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Hidrolizine Asitlerin Katalitik Etkisi

$\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden hidrojen gazı üretmek amaçlı yapılmış çalışmalarda, geçiş metallerinin katalizör olarak kullanımının yanısıra, asitlerin de reaksiyon hızına katkıları araştırılmıştır (Schlesinger vd., 1952; Kaufman ve Sen, 1985).

$\text{NaBH}_4$ 'ün suyla hidrolizinde asitler, homojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat heterojen katalizin, homojen katalize göre birtakım avantajları vardır. Bu avantajlar: geniş bir pH aralığında hidroliz reaksiyonu herhangi bir köpüklenme olmadan gerçekleşebilir ve ayrıca katalizör yeniden kullanılabilir (Kaufman ve Sen, 1985).

Schlesinger vd., asitlerle yaptıkları deneylerde,  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonunun hızını etkileyen faktörleri belirlemeye çalışmışlar ve genel olarak kuvvetli asitlerin, daha iyi katalitik etki gösterdiklerini ve sadece pH'ın reaksiyon hızına etki ettiğini tespit etmişlerdir. En etkin hızlandırıcılara örnek olarak oksalik asit, suksinik asit, fosfor oksit, alüminyum klorür ve bor oksit verilebilir (Schlesinger vd., 1952).

#### 4.2.2.2 Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinin Hidrolizine Geçiş Metallerinin Katalitik Etkisi

Bir çok tepkime, uygun bir katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Bu tür tepkimelerde ara ürünler katalizör yüzeyinde oluşurlar ve katalizör reaktan ve ürünlerden farklı bir fazdadır. Böyle bir kataliz, heterojen katalizdir. Heterojen katalizin mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen, katıdaki yüzey atomlarının d orbitalleri ve d elektronlarının önemli işlevleri olduğu sanılmaktadır. Heterojen katalizde geçiş elementleri ve bunların bileşikleri kullanılır. Heterojen katalizde, gaz veya çözelti fazında bulunan reaktanlar, katalizör yüzeyine tutunurlar. Fakat katı yüzeyindeki atomların hepsi katalizör görevi göremez. Katalizör görevi görebilen bölgeler etkin bölgelerdir.

Genel olarak bir heterojen kataliz mekanizması şöyledir;

- Reaktanların adsorplanması
- Reaktanların yüzeye yayılması
- Etkin bölgelerde reaksiyonların ve adsorplanmış ürünlerin oluşması
- Ürünlerin katalizör yüzeyinden ayrılması (desorpsiyon)

Geçiş metalleri ve bileşikleri, d orbitalleri nedeniyle katalitik etkinlik göstermektedirler. Gaz moleküllerini üstün adsorplama yetenekleri bazı geçiş metallerini (Ni ve Pt gibi) iyi birer heterojen katalizör durumuna getirir. Birden çok yükseltgenme basamağına sahip olabilmeleri, bazı geçiş metali iyonlarının bir kısım indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarına katalitik etki yapmasını sağlar (Petrucci ve Harwood, 1993).

Sodyum tetrahidroborat çözeltilerinin katalitik hidrolizinde kullanılan geçiş metalleri, ilgili metalin tuzundan elde edilir. Genelde kullanılan tuzlar, metallerin klorür bileşikleridir. Bunlar;  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{CuCl}_2$  vs.'dir.

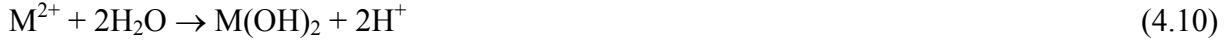
Kaufman ve Sen (1985), bu metal tuzlarının katalitik aktivitesinin sadece katyona ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  vs.) bağlı olduğunu ve anyonlardan ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  vs.) bağımsız olduğunu bulmuşlardır.

Metaller veya onların borürleri ( $\text{Me}^0$ ,  $\text{Me}_x\text{B}$ ),  $\text{NaBH}_4$  çözeltileriyle oluşan indirgeme reaksiyonları sonucu oluşurlar. Borhidrür iyonunun, metal iyonlarını indirgeyerek onları metal haline ( $\text{Me}^0$ ) dönüştürdüğü düşünülmektedir.

Aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi 2 değerlikli bir metal için indirgeme reaksiyonu sırasında aynı anda hidrojen gazı da açığa çıkmaktadır.

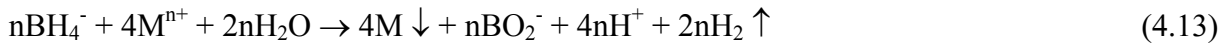


4.8 no'lu reaksiyon indirgeme reaksiyonudur ve bu reaksiyonla oluşan protonlar, aynı anda 4.9 no'lu reaksiyonu oluşturarak hidrojen gazı açığa çıkar. Bunlara ek olarak metal tuzunun kendisi de küçük ve az miktarda hidrojen gazı oluşturmaktadır, bu reaksiyonlar:



Fakat 4.10 ve 4.11 no'lu reaksiyonların toplam katalize etkileri çok azdır. Böylece metal tuzlarının varlığında, toplam hidrojen üretimi, eş zamanlı olarak metal ve asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir (Kaufman ve Sen, 1985).

Genel olarak tüm metal klorürlerin sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonu üç bağımsız reaksiyonla gösterilebilir (Ma vd., 2006):



(4.8) reaksiyonu ile oluşan ürün siyah renkli metal veya metal borür çöktürleridir. MeB'un bir kimyasal reaksiyonla oluşmayıp, metal tarafından absorplanan  $\text{BH}_4^-$  ve ayrıca ısıtma işlemi sonucunda, metal atomu kafes yapılarının içine yerleşmesiyle oluşabileceği düşünülmektedir.

### 4.2.3 Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Hidrojen Gazı Elde Etmek Amacıyla Kullanılabilecek Uygun Katalizörler ve Performans Karşılaştırmaları

$\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden  $\text{H}_2$  gazı üretmek amaçlı yapılan ve yapılmakta olan bir çok çalışma mevcuttur ve bu çalışmalarda böyle bir hidroliz reaksiyonunun daha iyi verimle çalışması için bir çok parametre araştırılmaktadır.  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen gazının pratik anlamda bir önem taşıması için, reaksiyonun hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesi gerekir. Bu konuda çeşitli araştırmacılar farklı katalizörlerin varlığında ve farklı reaksiyon şartlarında ( $\text{NaBH}_4$  kons.,  $\text{NaOH}$  kons., sıcaklık, katalizör miktarı, aktif metal yüzdesi) en iyi reaksiyon verimi ve hızını daha düşük sistem maliyetlerinde elde etmek amacıyla deneyler yürütmektedirler.

Yapılmış birçok çalışmada Pt, Ru, Rh, Co, Ni metallerinin tek başlarına kullanılmayıp, metalin sahip olduğu katalitik etkiyi arttırmak amacıyla çeşitli destek malzemeleri (metal oksitler; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CoO, LiCoO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> vs., karbon, reçine) üzerine kaplanması yöntemi tercih edilmektedir. Bu yöntemin avantajları, destek malzemelerinin sahip olduğu yüksek yüzey alanına metalin dağıtılabilmesi ve tutundurulması sayesinde, katalizörün kullanımı ile oluşacak partikül topaklaşmasının önüne geçmek ve kolay kullanımınıdır.

Çizelge 4.4'de şu ana kadar en iyi sonuçları veren katalizörler, bu katalizörler ile çeşitli reaksiyon şartlarında elde edilmiş hidrojen üretim hızları (ml H<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>) gösterilmektedir.

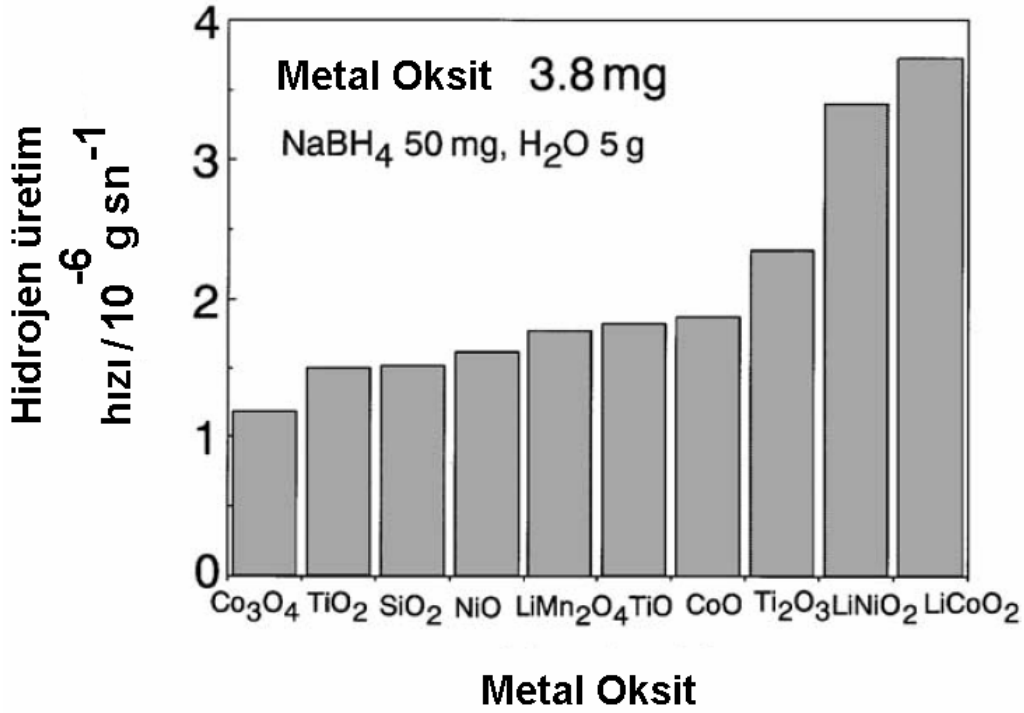
Çizelge 4.4 Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden H<sub>2</sub> gazı elde etmek amacıyla kullanılabilir, en yüksek reaksiyon hızlarını veren katalizörler

<i>Katalizör</i>	<i>Ağ. metal yüzdesi</i>	<i>Metal miktarı (mg)</i>	<i>Ağ. NaBH<sub>4</sub>/ NaOH yüzdeleri</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Reaksiyon hızı (ml H<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>	<i>Kaynak</i>
PtRu-LiCoO <sub>2</sub>	% 10 PtRu	12.5 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	25°C	22.5	Krishnan vd., 2005
Ru-LiCoO <sub>2</sub>	% 10	12.5 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	25°C	16	
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	% 10	23.9 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	25°C	6.79	
Pt-LiCoO <sub>2</sub>	% 1.5	0.057 mg	% 1 NaBH <sub>4</sub>	20-23°C	25	Kojima vd., 2002
Pt-TiO <sub>2</sub>	% 1.5	0.05 mg	% 1 NaBH <sub>4</sub>	20-23°C	17	
Pt-CoO	% 1.3	0.05 mg	% 1 NaBH <sub>4</sub>	20-23°C	25.9	
Pt-C	% 6.88	20.6 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 10 NaOH	Oda sıcaklığı	18.5	Bai vd., 2006

<i>Katalizör</i>	<i>Ağ. metal yüzdesi</i>	<i>Metal miktarı (mg)</i>	<i>Ağ. NaBH<sub>4</sub>/ NaOH yüzdeleri</i>	<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Reaksiyon hızı (ml H<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>	<i>Kaynak</i>
Pt-IRA400	% 5.5	23.9 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	25°C	~3.73	Krishnan vd., 2005
Ru-IRA400	% 5	12.5 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	25°C	4.4	Amendola vd., 2000a
Ru <sub>x</sub> B	-	50 mg	% 20 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	20°C	27.28	Jeong vd., 2005
Co <sub>2</sub> -B	% 90	50 mg	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	20°C	25	
Rh-TiO <sub>2</sub>	% 1.5	0.057 mg	% 1 NaBH <sub>4</sub>	20-23°C	10.74	Kojima vd., 2002
Raney Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	% 50 Ni- % 50 Co	500 mg	% ~0.9 NaBH <sub>4</sub> % 10 NaOH	20°C	10.8	Liu vd., 2005

Çizelge 4.4'de de görüldüğü üzere Pt ve Ru metallerinin hidroliz reaksiyonunu hızlandırması bakımından diğer metallere göre daha iyi katalitik etki gösterdikleri ve destek malzemeleri olarak kullanılan metal oksitlerin ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ) katalitik etkiyi daha da arttırmakta oldukları ortaya konmuştur.

Metal oksitlerin, bir destek malzemesi olmasının yanı sıra,  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden  $\text{H}_2$  gazı üretmek amacıyla kullanıldıklarında, hidroliz reaksiyonu için belirli bir katalitik etki göstermeleri de ayrıca önem teşkil etmektedir. Kojima vd. (2002), çeşitli metal oksitlerin  $\sim 20^\circ\text{C}$ 'de ağırlık % 1'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltileriyle temas ettirilmeleri sonucu oluşan  $\text{H}_2$  gazının oluşum hız değerlerini ölçmüş ve  $\text{LiCoO}_2$ 'in en iyi katalitik etkiyi gösterdiğini tespit etmişlerdir.



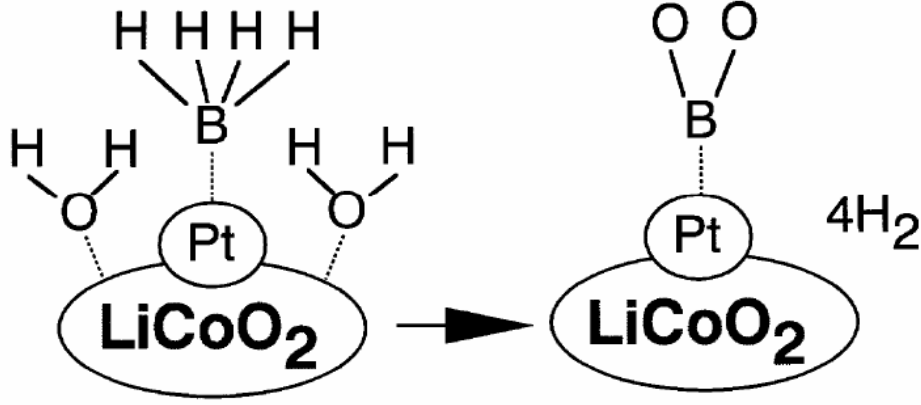
Şekil 4.5 Çeşitli metal oksitlerin kullanılmasıyla  $20\text{-}23^\circ\text{C}$ 'de elde edilen hidrojen üretim hızları (Kojima vd., 2002)

$\text{LiCoO}_2$  destekli katalizörlerle daha yüksek verim elde edilmesinin nedeni, oksit desteğinin yüzeyi üzerinde suyun adsorpsiyonunun sağlanması olarak gösterilmektedir.  $\text{BH}_4^-$ 'de bulunan  $\text{H}^-$ , katalizör üzerinden elektron verip sudaki  $\text{H}^+$  yi indirgeyerek hidrojen gazı oluşturmaktadır. Katalizör aktif bölgelerinin civarında suyun bulunması, hidroliz reaksiyonunun hızlandırılması bakımından avantajlıdır (Krishnan vd., 2005).

Katalizör yüzeyinde hidrojen gazının oluşum denklemi:



olarak gösterilmektedir (Kojima vd., 2002).

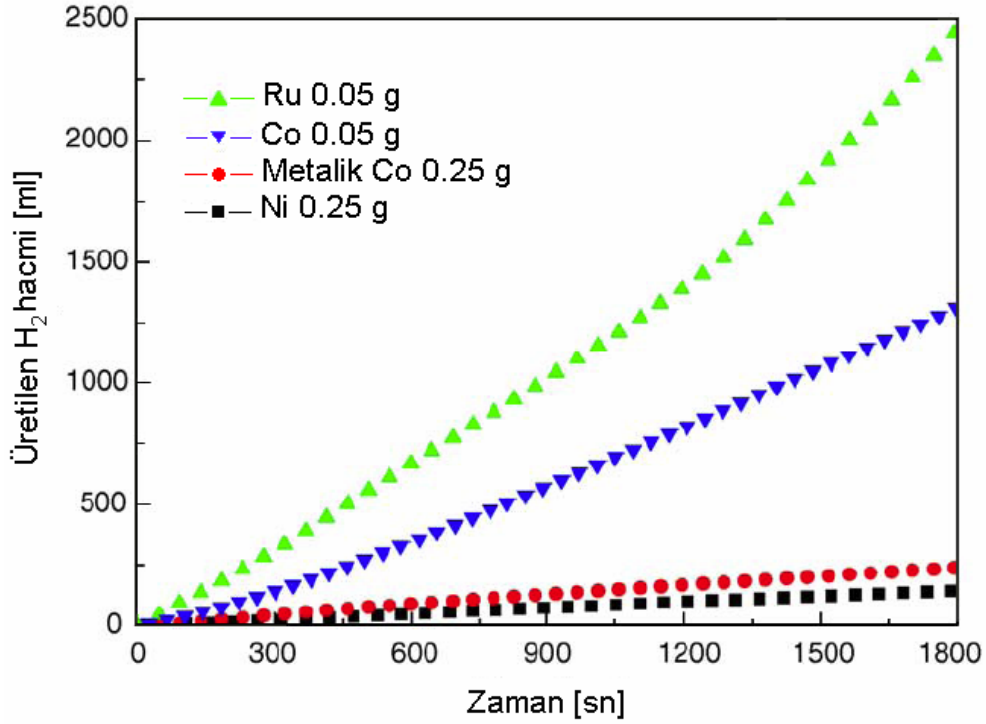


Şekil 4.6 Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörü üzerinde, su molekülleri ile NaBH<sub>4</sub> moleküllerinin reaksiyon modelinin şematik gösterimi (Kojima vd., 2002)

LiCoO<sub>2</sub>'in göstermiş olduğu katalitik etkinin diğer ve önemli bir nedeni ise, LiCoO<sub>2</sub>'in üzerinde bulunan Brönsted asidik yüzey fonksiyonel grupları ve metal-destek etkileşimleridir (Krishnan vd., 2005).

Diğer bir destek malzemesi olan anyonik IRA400 reçinelerinin tane büyüklüğü ortalama olarak 0.42 mm ve yüzey alanı ~30 m<sup>2</sup>/g değerinde olup bu değerler diğer destek malzemeleriyle karşılaştırıldığında farklılık göstermektedirler (Amendola vd., 2000a). Metal oksit ve karbon destekleri toz halinde kullanılarak ortalama tane büyüklükleri µm seviyesinde tutulmakta ve bu da malzemelerin spesifik yüzey alanlarının yüksek olmasını sağlamaktadır. Tane boyut farkları, reçinelerle elde edilen reaksiyon hızlarının, metal oksitlerle hemen hemen aynı şartlarda elde edilen hızlardan daha düşük olmasının nedenlerinden biri olabilir.

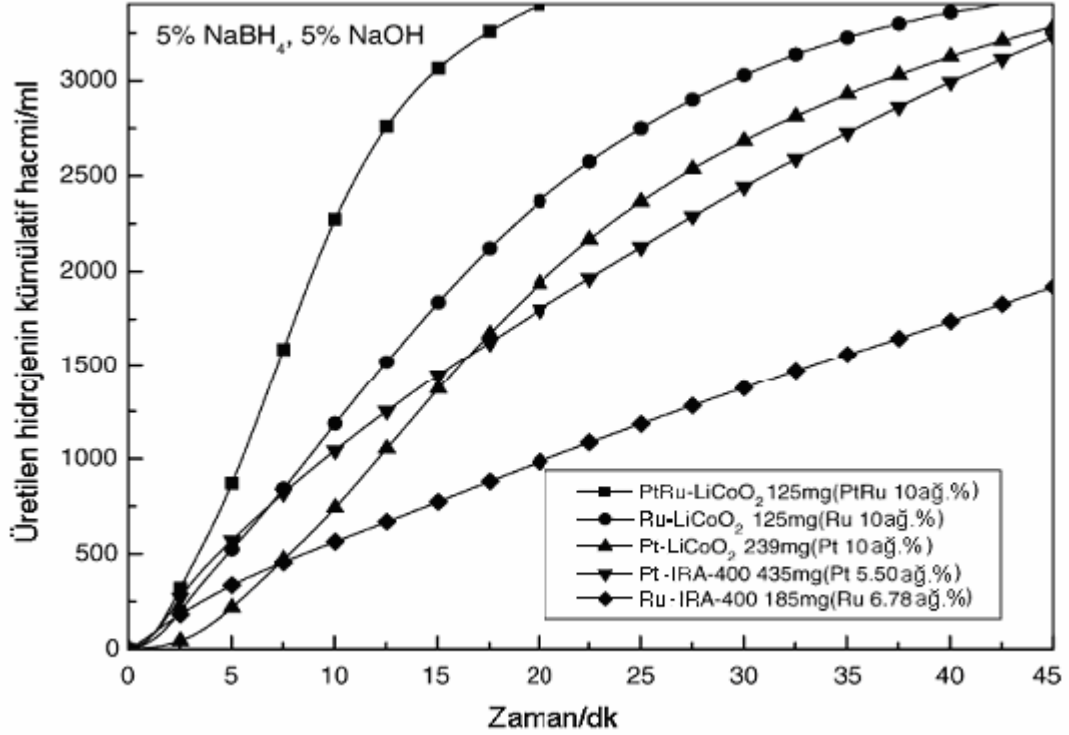
Kimyasal indirgeme yöntemiyle elde edilen ve bir destek üzerine kaplanmamış olan Ru, Co, metalik Co, Ni katalizörlerinin performansları Şekil 4.7'de, LiCoO<sub>2</sub> ile IRA400'e bağlı Ru, Pt katalizörlerinin aynı şartlar altında performans karşılaştırması ise Şekil 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7 Ru, Co, metalik Co ve Ni katalizörlerinin ağ. % 20 NaBH<sub>4</sub> + % 5 NaOH çözeltisiyle 20°C'de hidrojen üretim hızları (Jeong vd., 2005)

Şekil 4.7, Ru katalizörünün Co ve Ni'e karşı üstünlüğünü açık bir şekilde göstermekle beraber buna karşın kobalt katalizörünün de hidrojen üretimi açısından umut verici sonuçlar sunmakta olduğu belirtilmektedir (Jeong vd., 2005).

Her ne kadar Ru metalinin katalitik etkisi daha iyi ise de rutenyumun, kobalt'a ve nikel'e göre daha yüksek olan maliyeti, araştırmacıları daha ucuz ve nispeten kabul edilebilir reaksiyon hızlarını sağlayan metal veya metal alaşımlarının araştırılmasına yönlendirmektedir. Alaşımlarla oluşturulan katalizörler, tek bir metal ile yapılmış katalizörlerden daha iyi sonuçlar verebilmektedirler. Bunun yanı sıra bir değerli metalin (Pt, Ru, Rh vs.) daha düşük maliyetli bir metalle (Ni, Co vs.) oluşturacağı alaşım ile toplam maliyetlerde de azalma meydana getirilebilmekle beraber fiyat performans oranı olumlu yönde etkilenecektir.



Şekil 4.8 Farklı katalizörlerle, ağ. % 5 NaBH<sub>4</sub>, % 5 NaOH çözeltisinden üretilen kümülatif hidrojen hacimleri (Krishnan vd., 2005)

Katalizör destek malzemelerinin NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu hızlarına etkisinin gösterilmesi açısından Şekil 4.8'de gösterilen veriler bu konuda anlamlı bilgiler sunmaktadır. Pt ve Ru metallerinin bir alaşım halinde kullanılmasıyla oluşturulan PtRu-LiCoO<sub>2</sub> katalizörüyle elde edilen reaksiyon hızının, aynı şartlarda Ru-LiCoO<sub>2</sub> ve Pt-LiCoO<sub>2</sub> ile elde edilen reaksiyon hızlarından sırasıyla 1.4 ve 3.3 kat daha yüksek olduğu bulunmuş ve LiCoO<sub>2</sub>'in rutenyum metaline bağlanması ile oluşturulan katalizörün, platinin LiCoO<sub>2</sub>'e bağlanması sonucu elde edilen katalizörden daha aktif olduğu belirtilmiştir. Ayrıca LiCoO<sub>2</sub> destekli katalizörler aynı metal yüklemesinde, IRA400 destekli olanlardan daha iyi sonuçlar vermektedirler (Krishnan vd.,2005).

#### 4.2.4 Katalitik Hidroliz Reaksiyonlarının Kinetiği ve Bunu Etkileyen Parametreler

Hidroliz reaksiyon hızlarının bulunması ve bu hızlara etki eden parametrelerin ayrı ayrı tespit edilmesi amacıyla yapılmış olan çalışmalarda alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinin hidroliz reaksiyonuna etki eden parametreler;  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu, çözeltinin pH değerini ayarlayan ve çözeltiyi kullanılmadığı durumlarda kararlı halde tutmak için eklenen  $\text{NaOH}$  konsantrasyonu, sıcaklık, katalizör cinsi, miktarı, tane boyutu, spesifik yüzey alanı ve hazırlanış yöntemi olarak ortaya konmaktadır.

Şu ana kadar yapılmış olan çalışmalarda Pt, Ru, Rh, Co, Ni metalleriyle oluşturulan katalizörlerin reaksiyon hızlarına etki eden bu parametreler incelenmiştir. Elde edilen ortak bulgular reaksiyon sıcaklığının artmasının reaksiyon hızına önemli şekilde etki ettiği yönündedir. Sıcaklığın yanı sıra reaktan olan  $\text{NaBH}_4$  ve reaksiyonu engelleyici bileşik olan  $\text{NaOH}$ 'in konsantrasyonlarında yapılan varyasyonların hem hız hem de üretilebilecek toplam  $\text{H}_2$  gazının miktarı üzerinde yaptığı etkilerin tespiti, oluşturulacak  $\text{H}_2$  üretim sistemlerinde oynayacağı rolün belirlenmesinde değerli bilgiler sunmaktadır.

$\text{NaBH}_4$ 'ün suyla olan hidroliz reaksiyonları, reaksiyonların hızlandırılması bakımından sonuçta bir katalizör varlığında gerçekleştiğinden dolayı, sistemin en önemli unsurunu katalizör oluşturmaktadır. Dolayısıyla katalizörün hangi durumlarda nasıl etki yapacağını deneysel ortamda bulunup, gerçek sistemlerde karşılaşılabilecek sorunların önceden belirlenmesinde faydası olması açısından katalizörlerle ilgili bir çok parametre araştırılmaktadır. Bunların çoğu katalizör yüzey yapısıyla ilgilidir. Katalizörün yüzey yapısı kullanıldığı reaksiyonlarda belirleyici özellik göstermektedir. Yüzeyinde gözeneklerin bulunup bulunmaması veya bulunan gözeneklerin gözenek çapı, tanecikli yapıda olan katalizörün tane boyutu gibi etkenler bir katalizörü karakterize etmektedirler. Fakat katalizörün kullanılacağı reaksiyonda nasıl bir etki yaratacağının daha iyi anlaşılması için en uygun yöntem katalizörü, ilgili reaksiyonda kullanıp sonuçların analiz edilmesidir.

Sulu  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden  $\text{H}_2$  üretim reaksiyonunu hızlandırması amacıyla çözelti ortamına eklenen heterojen katalizörlerin etkisinin görülmesi için uygulanan en genel yöntem, üretilen hidrojen gazının bir düzenekle toplanıp, hacminin zamana karşı ölçülmesine dayanmaktadır. Elde edilen veriler bir grafiğe geçirilerek reaksiyon hızları ve reaksiyon hız sabitleri bulunabilmektedir.

Reaksiyon hızlarının bulunması için kullanılabilen diğer bir yöntem, reaksiyona girmeyen

NaBH<sub>4</sub> moleküllerinin tespiti için kullanılan iyodometridir (Lyttle vd., 1952).

Şu ana kadar yapılmış olan çalışmalarda, değişik tip katalizör ve farklı reaksiyon koşulları için bulunan reaksiyon hız dereceleri ve aktivasyon enerjileri (kJ/mol), katalizörlerin ve sistemin performansı hakkında fikir sahibi olabilmek bakımından önemlidir.

Kaufman ve Sen (1985), Co, Ni ve Raney Ni katalizörleriyle yaptığı denemelerde sıfırıncı dereceden hız sabitleri elde etmiş, Co ve Raney Ni kullanımı durumunda hız sabitlerinin katalizör yüzey alanına bağımlı olabileceğini, bu sonuçla kinetiğin gerçekte sıfırıncı derece olmayabileceğini de belirtmişlerdir. Ni katalizörü kullanımında ise hız sabitinin yüzey alanından bağımsız olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı sonuçlar B. H. Liu vd. tarafından, ticari olarak satılan Co ve Ni tozları, CoCl<sub>2</sub> ve NiCl<sub>2</sub> tuzlarından elde edilen Co-B, Ni-B ve Raney Co, Raney Ni katalizörleri için de bulunmuştur.

Ni<sub>x</sub>B katalizörünün kullanılmasıyla elde edilen reaksiyon hızı zamanla lineer bir şekilde artmakta ve sıfırıncı dereceden reaksiyon kinetiği göstermektedir (Hua vd., 2003).

Co<sub>2</sub>B ile yapılan deneylerde, katalizörün belli bir aktifleşme sürecinden sonra sıfırıncı dereceden reaksiyon tespit edilmiş ve kesikli reaktörde yapılan denemelerde hidrojen üretim hızı sabit bir değerde kalmıştır (Jeong vd., 2005).

Sıfırıncı dereceden reaksiyon yada reaksiyon hızının zamanla değişmemesi durumu, Ru katalizörü için Amendola vd., ve Pt katalizörü için Y. Kojima vd. tarafından da ortaya konmaktadır. Amendola vd. bu durumu, hidroliz reaksiyonunun birinci basamağının bir yüzey reaksiyonu içerdiğini ve büyük olasılıkla BH<sub>4</sub><sup>-</sup> iyonunun Ru katalizörü üzerine adsorpsiyonu şeklinde gerçekleşmesi olarak açıklamaktadır.

Sıfırıncı dereceden reaksiyonda, reaksiyon hızı katalizör tarafından belirlenmekte ve NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun hız üzerinde önemli bir etkisi görülmemektedir. NaBH<sub>4</sub>'ün sıfırıncı dereceden hidroliz reaksiyonunun hız ifadesi:

$$-4 \times \frac{d[NaBH_4]}{dt} = \frac{d[H_2]}{dt} = k \quad (4.16)$$

şeklindedir.

Reaksiyon hız sabiti olan k, herhangi bir sıcaklık değeri için sabittir. Katalizör varlığında farklı sıcaklıklarda yürütülmüş olan deneylerin neticesinde hesaplanan reaksiyon aktivasyon enerjileri aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

Çizelge 4.5 Alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin katalitik hidroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjileri

<i>Katalizör</i>	<i>Reaksiyon koşulu</i>	<i>Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)</i>	<i>Kaynak</i>
Ru-IRA400	% 20 NaBH <sub>4</sub> % 10 NaOH	47	Amendola vd., 2000b
Ru-IRA400	% 7.5 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	56	Amendola vd., 2000a
Co	-	75	Kaufman ve Sen, 1985
Ni	-	71	
Raney Ni	-	63	
Ni tozu	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 10 NaOH	62.7	Liu vd., 2005
Co tozu	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 20 NaOH	41.9	
Raney Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	-	52.5	
Ni <sub>x</sub> B	% 1.5 NaBH <sub>4</sub> % 10 NaOH	38	Hua vd., 2003
Co <sub>2</sub> B	% 20 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	68.87	Jeong vd., 2005
Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	50.6 ± 1.3	Simagina vd., 2005
Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	56.9 ± 0.9	

Reaksiyon hızlarına etki eden diğer parametreler  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ve sıcaklıktır. Bu üç değişkenin reaksiyon hızına etkisi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Sıcaklık, tüm reaksiyonlar için aynı etki yapmakta, sıcaklık arttıkça reaksiyonda hızlanmaktadır. Fakat  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaOH}$  konsantrasyonlarıyla yapılan çalışmalar, bu değişkenlerin reaksiyon hızıyla tamamen doğru orantılı olmadığını ve katalizör cinsine göre de farklılıklar gösterdiğini belirtmektedir.

#### *$\text{NaBH}_4$ 'ün Reaksiyon Hızına Etkisi*

Tüm katalizörlerle yapılan hidroliz reaksiyonlarında, reaksiyon hızı  $\text{NaBH}_4$ 'ün belli bir konsantrasyon değerine kadar artmakta fakat belli bir değerden sonra azalma gözlemlenmektedir. Krishnan vd. (2005) % 10  $\text{NaBH}_4$ , Amendola vd. (2000) % 5  $\text{NaBH}_4$ , Kim vd. (2004) % 12.5  $\text{NaBH}_4$  değerlerinde en yüksek reaksiyon hızlarını elde etmişlerdir.  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonu daha da arttıkça reaksiyon hızlarında azalmalar meydana gelmektedir.

#### *$\text{NaOH}$ 'in Reaksiyon Hızına Etkisi*

$\text{NaOH}$ 'in konsantrasyonunun artması, Ru katalizörleriyle gerçekleştirilen tepkimelerin hızını azaltırken, Ni ve Co katalizörleriyle gerçekleştirilen tepkimelerde  $\text{NaOH}$ 'in belli bir değere kadar artırılması tepkime hızını arttırmaktadır.

$\text{NaOH}$ 'in miktarının artmasının reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin sebebi, suyun azalan aktivitesi olabilir.  $\text{OH}^-$  iyonlarının konsantrasyonunun artması dolayısıyla bu iyonlar su molekülleri ile kompleks oluşturarak hidroliz için gerekli serbest suyu azaltmakta, buda reaksiyon hızının azalmasına neden olmaktadır (Amendola vd., 2000a).

#### *Reaksiyon Yan Ürün Olan $\text{NaBO}_2$ 'in Etkisi*

Reaksiyon yan ürünü olan sodyum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ) dolaylı olarak reaksiyon hızına etki eder. Reaksiyon ortamında çökelmeye başlamasıyla katalizör yüzeyini tıkayarak reaksiyonu yavaşlatır.  $\text{NaBO}_2$ , farklı  $\text{NaOH}$  konsantrasyonlarında farklı çözünürlük değerlerine sahiptir.  $\text{NaOH}$  konsantrasyonunun azalmasıyla  $\text{NaBO}_2$  çözünürlüğü artmaktadır (Amendola vd., 2000a).

### **4.2.5 $\text{NaBH}_4$ Çözeltilerinin Kütle, Hacim ve Enerji Yoğunlukları**

Sodyum borhidrürden  $\text{H}_2$  üretmek amacıyla kurulacak sistemler özellikle taşıtlarda araç üstünde (on-board) gazın üretilip, eş zamanlı olarak bir enerji dönüşüm cihazına veya makinasına (yakıt pili, içten yanmalı motor) gönderilmesi açısından son derece basit ve

güvenilir bir seçenek sunmaktadır. Fakat böyle bir sistemin uygulamaya geçebilmesi için bazı gerekliliklerin yerine getirilmesi zorunludur. Bir araçta yakıt olarak kullanılacak bir bileşiğin içerdiği enerji miktarı belirlenen bazı değerleri aşmalıdır.

Amerikan Enerji Bakanlığı'nın (U.S. DOE) hidrojenle çalışacak araçlar için koyduğu bazı alt sınırlamalar bulunmaktadır. Bu sınırlamalar, araçta depolanacak hidrojenin kütleli, hacimsel ve enerji yoğunluklarının sırasıyla 6.5 % ve 62 kg H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> (Kojima vd., 2004) ve 2 kWh/kg (Richardson vd., 2005) olmasıdır.

NaBH<sub>4</sub> ile hazırlanacak çözeltilerin belli konsantrasyon değerleri için bu değerlere yaklaşılmakta ve bazı konsantrasyonlar için ise bu değerler aşılmaktadır. Çizelge 4.6'da taşıt uygulamalarında kullanılacak değişik çözelti konsantrasyonlarının (ağ. % 10 NaOH içeren) teorik H<sub>2</sub>, enerji yoğunlukları ve maliyetleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 Farklı konsantrasyonlardaki NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinin 25°C ve 1 atm'de H<sub>2</sub> depolama yoğunlukları, enerji yoğunlukları ve maliyetleri

Çözelti konsantrasyonu	H <sub>2</sub> O/NaBH <sub>4</sub> (mol/mol)	Ağ. % H <sub>2</sub>	g H <sub>2</sub> /L	kWh/kg <sub>çöz.</sub>	kWh/L <sub>çöz.</sub>	YTL/L <sub>çöz.</sub>
% 20 NaBH <sub>4</sub>	7.35	% 4.2	46	1.688	1.84	221
% 30 NaBH <sub>4</sub>	4.2	% 6.34	69.12	2.537	2.76	319
% 35 NaBH <sub>4</sub>	3.3	% 7.4	80.3	2.96	3.21	366.7
% 46 NaBH <sub>4</sub>	2	% 9.73	104.6	3.89	4.18	469.8

Çizelge 4.6'daki enerji yoğunluklarının hesaplanmasında H<sub>2</sub>'nin hacimsel enerji yoğunluğu 3.2 kWh/m<sup>3</sup> (Larminie ve Dicks, 2000) ve ağırlıkça % 10 NaOH içeren ve % 20, % 30, % 35 ve % 46 NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarındaki çözeltilerin yoğunlukları sırasıyla; 1.09, 1.089, 1.085 ve 1.075 g/cm<sup>3</sup> olarak alınmıştır (Li vd., 2004).

Maliyetlerin hesaplanmasında, NaBH<sub>4</sub>'ün 0.9 YTL/g , NaOH'in ise 0.23 YTL/g değerleri kullanılmıştır.

Hidroliz reaksiyonunun stokiyometrik oranında hazırlanan çözeltide, NaBH<sub>4</sub>'ün H<sub>2</sub> depolama kapasitesi, katı NaBH<sub>4</sub>'ün H<sub>2</sub> içeriğine (ağ. % 10.8) yaklaşmaktadır. Fakat çok derişik

çözeltilerin kullanımı böyle bir avantaj sunmasına rağmen,  $\text{NaBH}_4$ 'ün çözünürlük limitinin aşılması sonucu birtakım sorunlar oluşmaktadır.

$\text{NaBH}_4$  çözeltilerinin içerdiği hidrojenin tamamının serbest bırakılması sadece katalizör ile ilgili değil, sıcaklık faktörüyle de yakından ilgilidir. Sıcaklık,  $\text{H}_2$ 'nin depolanma verimini etkilemektedir. Deneysel verilerden elde edilen ve % 34  $\text{NaBH}_4$  -% 5  $\text{NaOH}$  (ağ.) çözeltisinin farklı çalışma sıcaklıklarında (katalizörsüz reaksiyon) reaksiyona giren miktarları ve  $\text{H}_2$  depolama kapasiteleri Çizelge 4.7'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.7 10 g  $\text{NaBH}_4$  + 18 g  $\text{H}_2\text{O}$  (% 5 ağ.  $\text{NaOH}$  içeren) çözeltisinde, farklı sıcaklıklarda reaksiyona giren maksimum  $\text{NaBH}_4$  miktarı ve  $\text{H}_2$  kapasitesi (Hua vd., 2003)

<i>Sıcaklık ° C</i>	<i>Reaksiyona giren maksimum <math>\text{NaBH}_4</math> miktarı (g)</i>	<i>Maksimum <math>\text{H}_2</math> depolama kapasitesi (ağ. %)</i>
45	9.20	6.77
35	9.20	6.77
25	9.12	6.70
15	7.84	5.77

Sıcaklığın  $15^\circ\text{C}$ 'den  $35^\circ\text{C}$ 'ye çıkması ile reaksiyon dönüşümü % 78'den % 92'ye kadar çıkmakta, bu esnada  $\text{H}_2$  depolama kapasitesi ise ağ. % 1 artmaktadır.

#### 4.2.6 Sodyum Tetrahidroborat'a Dayalı Hidrojen Üretim ve Depolama Teknolojisinin Karşılaştığı Sorunlar

$\text{NaBH}_4$ 'e dayalı hidrojen depolama teknolojisinin ticarileştirilmesi için atılması gereken bir çok adım bulunmaktadır. Bu teknolojinin önündeki engeller şöyledir:

- Yakıt olarak kullanılacak  $\text{NaBH}_4$ 'ün yüksek maliyeti (900 YTL/kg),
- Reaksiyon yan ürünü olan  $\text{NaBO}_2$ 'in  $\text{NaBH}_4$ 'e geri dönüştürülmesi,
- $\text{NaBH}_4$ 'ün ağırlıkça % 35'den yüksek konsantrasyonlarında, çözünürlük limiti (suda ağ. % 35) aşıldığından dolayı, daha yüksek konsantrasyonlarda yakıt hazırlamanın zorluğu,

- Yan ürün olan NaBO<sub>2</sub>'ın, NaBH<sub>4</sub>'ün yüksek konsantrasyonlarında (> ağı. % 25) kristallenerek çökmesi ve sistemde tıkanmalara neden olması,
- Reaksiyonu hızlandırmak için kullanılan katalizörlerin (Ru, Pt) pahalı olmaları ve katalizörlerin yüksek sıcaklık ve bazı kimyasallara karşı çok dayanıklı olmayışları

NaBH<sub>4</sub>'e dayalı hidrojen üretim ve depolama teknolojisinin gelişmesinde ve ticarileşmesinde karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, reaksiyon yan ürünü olan NaBO<sub>2</sub>'nin NaBH<sub>4</sub>'e geri dönüştürülebilmesidir. Geri dönüştürme işlemi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri MgH<sub>2</sub>, kok kömürü veya metanın NaBO<sub>2</sub> ile reaksiyona sokularak NaBH<sub>4</sub> üretilmesine dayanmaktadır. NaBO<sub>2</sub> ve MgH<sub>2</sub>'ün reaksiyona girmesiyle NaBH<sub>4</sub> elde edilebilmektedir. NaBH<sub>4</sub>'ün sentezlenmesi için gerekli NaBO<sub>2</sub>, (4.2) reaksiyonuna göre elde edilebilir.

NaBH<sub>4</sub>'ün kok kömürü ile geri kazanılması işlemini başlatmak için, CO ve H<sub>2</sub>O, 200-500°C sıcaklık aralığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü varlığında tepkimeye sokulur. Reaksiyon şöyledir:



(4.17) reaksiyonuyla üretilen H<sub>2</sub> aşağıdaki reaksiyona göre Mg ile tepkimeye girip MgH<sub>2</sub> oluşturulur.



NaBH<sub>4</sub> elde etmek için, NaBO<sub>2</sub> (4.18) reaksiyonuyla üretilen MgH<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub> atmosferinde Mg<sub>2</sub>Si ile 550°C'de 0.5-7 MPa basınç aralığında tepkimeye girer:



NaBH<sub>4</sub>'ün geri kazanım işleminde, Mg elementininde geri kazanımı yapılabilir. (4.19) reaksiyonuyla elde edilen MgO, indirgeyici özelliği bulunan silikonla 1200°C'de 10<sup>-3</sup> mmHg'nın altında bir basınçta tepkimeye sokulur.



(4.20) reaksiyonundaki silikon, bir ferrosilikon alaşımı olarak kullanılmaktadır. Ferrosilikon, silikanın (SiO<sub>2</sub>) demir varlığında karbotermal indirgenmesiyle elde edilmektedir.



(4.17)'den (4.21)'ye kadar olan reaksiyonların toplamı:



(4.22) reaksiyonu, katalitik hidrojen üretimi reaksiyonu olan (4.2) reaksiyonu ile birleştirilirse:



Böylece 4 mol H<sub>2</sub> üretmek için 2 mol karbon kömürü gerekmektedir.

NaBH<sub>4</sub>'ün metan (CH<sub>4</sub>) ile geri kazanımı için, metan yüksek sıcaklıklarda (850-950°C) karbon ve hidrojen elde etmek için bozundurulur.



(4.22) ve (4.24) reaksiyonlarının birleştirilmesiyle:



(4.25) reaksiyonu, (4.2) reaksiyonu ile birleştirildiğinde:



Böylece NaBH<sub>4</sub>'ün geri kazanımı işleminde, H<sub>2</sub> kaynağı olarak metan kullanıldığında, 8 mol hidrojen üretmek için 2 mol metan kullanılmaktadır. Metanın pirolizi hem enerji verimliliği açısından hem de ekonomik açıdan uygun değilken, kok kömürünün kullanımı ucuz ve enerji verimliliği iyi olan bir yöntemdir (Kojima ve Haga, 2003).

NaBH<sub>4</sub>'ün geri kazanımı için araştırılan yöntemler geliştikçe, NaBH<sub>4</sub>'ün yüksek maliyetinden kaynaklanan dezavantaj da ortadan kalkacaktır.

Diğer bir sorun ise NaBO<sub>2</sub>'ın yüksek reaktan konsantrasyonlarında çökmesidir. NaBO<sub>2</sub> kristalleri belirli bir sıcaklıkta yapısındaki suyu bırakırlar. Ayrıca NaBO<sub>2</sub>'ın yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğü artmaktadır. Sistemde ekonomik ısı ve su yönetimiyle bu sorun çözülebilir.

Katalizör konusunda pahalı olan değerli metallerin yerine kullanılacak daha ucuz fakat aynı performansı verecek katalizör araştırmaları halen sürmektedir.

Çeşitli hidrojen depolama teknolojilerinin ve  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen üretimi için Millenium Cell firması tarafından geliştirilmiş olan HOD<sup>TM</sup> sisteminin günümüzdeki durumlarını özetleyen bir tablo Çizelge 4.8'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.8  $\text{H}_2$  depolama teknolojilerinin günümüzdeki durumu (Wu, 2003)

<i>Hidrojen Depolama Teknolojisi</i>	<i>Hacimsel depolama yoğunluğu (g <math>\text{H}_2</math>/L)</i>	<i>Ağırlıkça depolama yoğunluğu (ağ. %)</i>	<i>Depolama teknolojisinin artıları</i>	<i>Depolama teknolojisinin eksileri</i>
5000 psi (350 bar)	~12.5 g $\text{H}_2$ /L =1.5 MJ/L	~ 2.7 ağ.	Bilinen teknoloji	$\text{H}_2$ basınç altındadır, $\text{H}_2$ nemlendirilmemiştir, altyapı
10000 psi (700 bar)	~24.2 g $\text{H}_2$ /L =2.9 MJ/L	~ 3.3 ağ.	Bilinen teknoloji	$\text{H}_2$ basınç altındadır, $\text{H}_2$ nemlendirilmemiştir, altyapı
Sıvı	~37 g $\text{H}_2$ /L =4.4 MJ/L	~ 5.0 ağ.	Bilinen teknoloji	Kaynama noktası, altyapı
Katı metal hidrürler	-	-	-	-
Hydrogen on Demand <sup>TM</sup> $\text{NaBH}_4$ kimyasal hidrür	~>22 g $\text{H}_2$ /L => 2.5 MJ/L	> 4.0 ağ.	$\text{H}_2$ yüksek basınçta değildir, sistem tasarımı ve altyapı	Rejenerasyon, Yakıt dağıtım stratejisi

### 4.3 Deneysel Çalışmalar

#### 4.3.1 Deneysel Çalışmaların Amacı

Deneysel çalışmalar,  $\text{NaBH}_4$ 'den kolay ve güvenli bir şekilde hidrojen gazı üretilmesi ve bunun gerçek bir uygulama için yeterli hızlarda olduğunun gösterilmesi bakımından, hidroliz reaksiyon hızını arttıracak katalizörlerin üretimi, karakterizasyonu ve katalizör tiplerinin reaksiyon üzerindeki etkilerinin araştırılmasına yönelik yapılmıştır.

Üretilmiş olan katalizörler, enstrümental analiz cihazlarıyla analiz edilmiştir. Ayrıca katalizörler, hidrojen gazı üretmek amacıyla farklı reaksiyon şartlarında alkali sodyum tetrahidroborat çözeltilerinin hidrolizinde kullanılarak aktiviteleri test edilecek, reaksiyonlarla ilgili kinetik ifadeler çıkarılacaktır.

#### 4.3.2 Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Hidrojen Gazı Üretimi

##### 4.3.2.1 Deneyslerde Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

Çizelge 4.9 Deneyslerde kullanılan kimyasal maddeler

<i>Kimyasal</i>	<i>Alındığı firma / Kodu</i>
$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Merck/ 119247
1 N HCl	Merck / 109057
4 N NaOH çöz.	Merck / 111584
$\text{NaBH}_4$	Merck / 806373
$\text{LiCoO}_2$	Aldrich / 442704
Amberlite IRA-400	Aldrich / 247669
Amberlite A-26	Aldrich / 542571

Çizelge 4.10 Deneyleerde kullanılan ekipmanlar

<i>Ekipmanlar</i>	<i>Marka / Model</i>
Vakumlu etüv	Nüve EV 018
Yüksek sıcaklık fırını	Protherm
Etüv	BINDER 9010-0078ED53
Su saflaştırma sistemi	Human Power I Scholar pure water system
Vakum motoru	KNF No35.3AN.18
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	IKA-WERKE Yellowline MST basic
Dijital hassas terazi	Scaltec SPB31

Deneyleerde kullanılan cam eşyalar:

- 250, 500, 1000 ve 2000 ml'lik mezür
- ~80, 250 ml'lik erlen
- 30-35 ml numune kapları

#### 4.3.2.2 Üretilen Katalizörler ve Katalizör Karakterizasyonu

Alkali sodyum tetrahidroborat çözeltilerinden hidrojen gazının verimli ve hızlı bir şekilde açığa çıkarılması için katalizör olarak rutenyum metali kullanılmıştır. Rutenyumun tercih edilme sebebi, şu ana kadar yapılmış olan çalışmalarda iyi sonuçlar vermesine dayanmaktadır. Platin ile oluşturulmuş katalizörler, rutenyumdan daha iyi sonuçlar vermesine rağmen, platinin rutenyuma ve diğer metallere göre olan yüksek maliyeti nedeniyle rutenyum, platine göre daha ekonomiktir ve istenen reaksiyon hızlarını karşılayabilmektedir.

Çeşitli araştırmacıların  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonu için kullandıkları rutenyum metali tek başına kullanılmayıp katalizör aktivitesini ve kullanılabilirliğini arttıracak çeşitli destekler üzerine kaplanmaktadır.

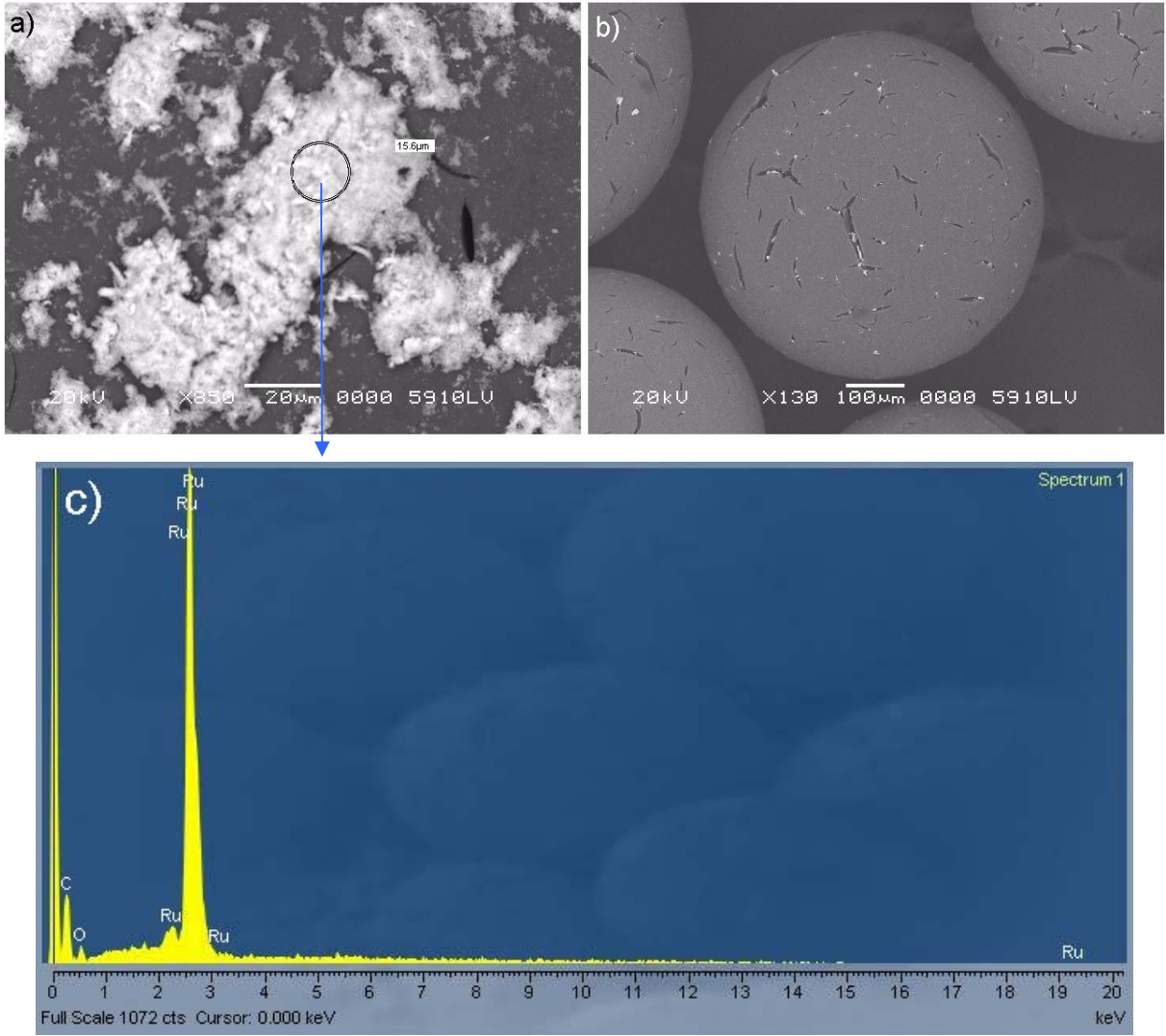
Bu amaçla hidroliz deneyleeri için farklı rutenyum yüklemelerine sahip üç çeşit katalizör

üretimi yapılmıştır. Katalizörler kimyasal indirgeme yöntemine göre elde edilmiştir. Üretilen katalizörler; Ru-IRA400, Ru-A26, Ru-LiCoO<sub>2</sub>'dir. Katalizörlerde ağırlıkça % 5 ile % 10 arasında rutenyum yüklemeleri hedeflenmiştir. Üretilen iki adet Ru-IRA400 katalizöründe birbirlerine göre farklı rutenyum yüzdeleri mevcuttur.

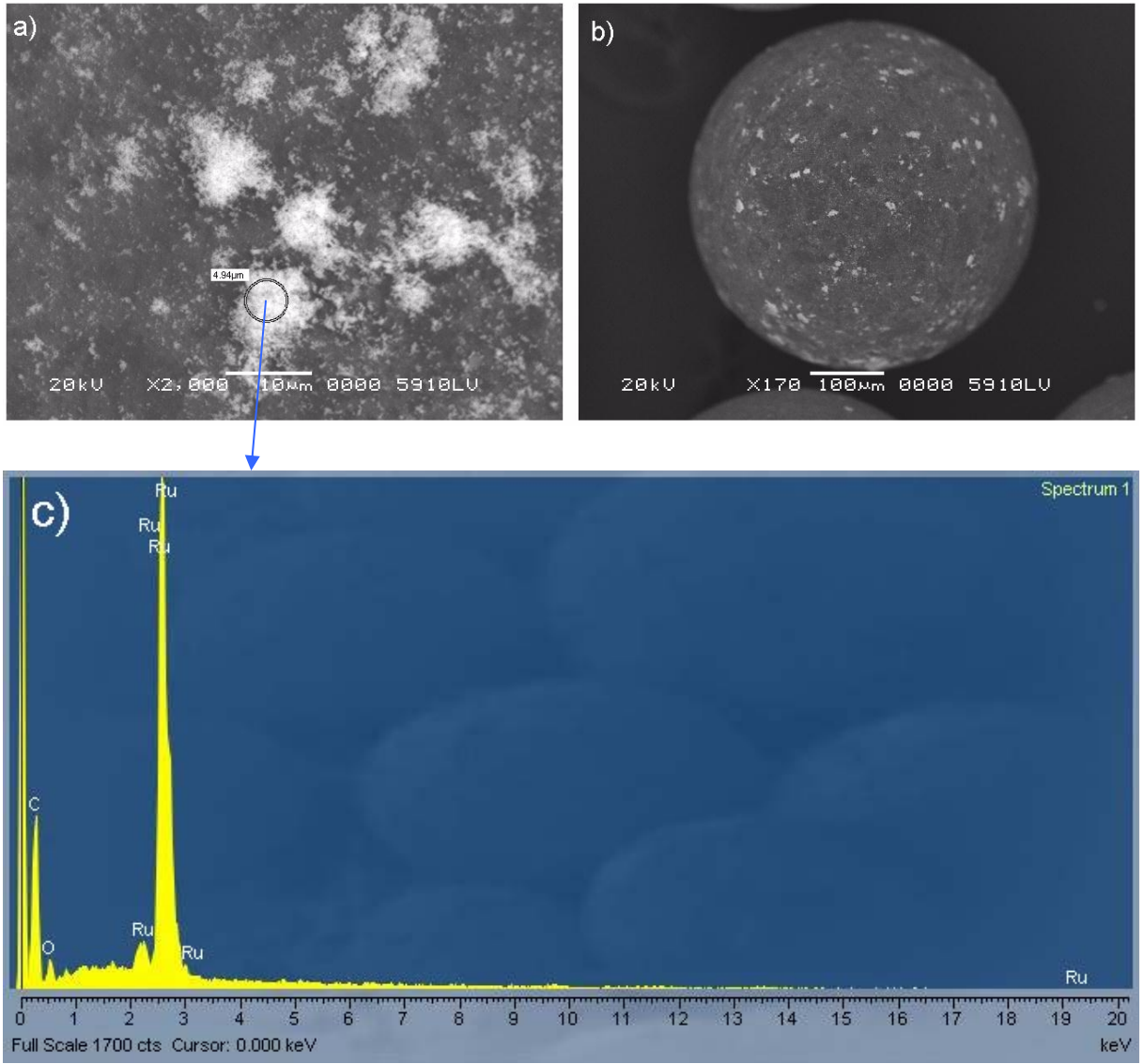
Rutenyuma destek malzemesi olarak seçilen IRA-400 Cl<sup>-</sup> formunda, A-26 ise OH<sup>-</sup> formunda olan anyonik iyon değiştiricilerdir. LiCoO<sub>2</sub> ise koyu renkli ve toz halinde olan bir metal oksittir. SEM görüntülerinden, IRA-400, A-26 reçinelerinin ortalama tane boyutlarının sırasıyla ~510, 440 µm olduğu tespit edilmiştir.

Üretilen katalizörlerdeki rutenyumun ağırlık yüzdelerinin bulunması ve yüzey yapılarının tespit edilmesi için SEM-EDX analizleri yapılmıştır.

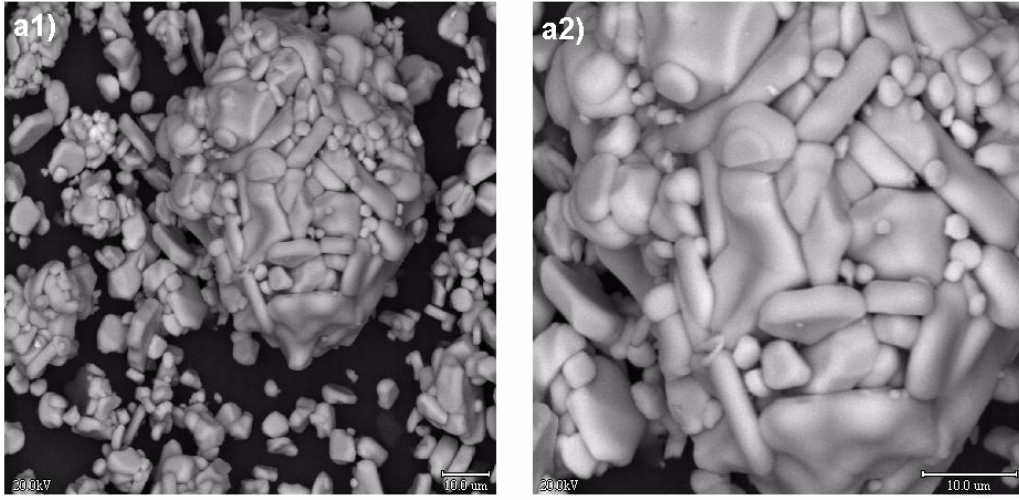
Üretilen katalizörlerin SEM fotoğrafları Şekil 4.9'dan Şekil 4.13'e kadar görölmektedir. SEM fotoğraflarındaki açık renkli bölgelerde yapılan EDX elementel analizi sonucu elde edilen spektrumlardaki Ru piklerinin, daha geniş bölgelerde yapılan analizle elde edilen Ru piklerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.



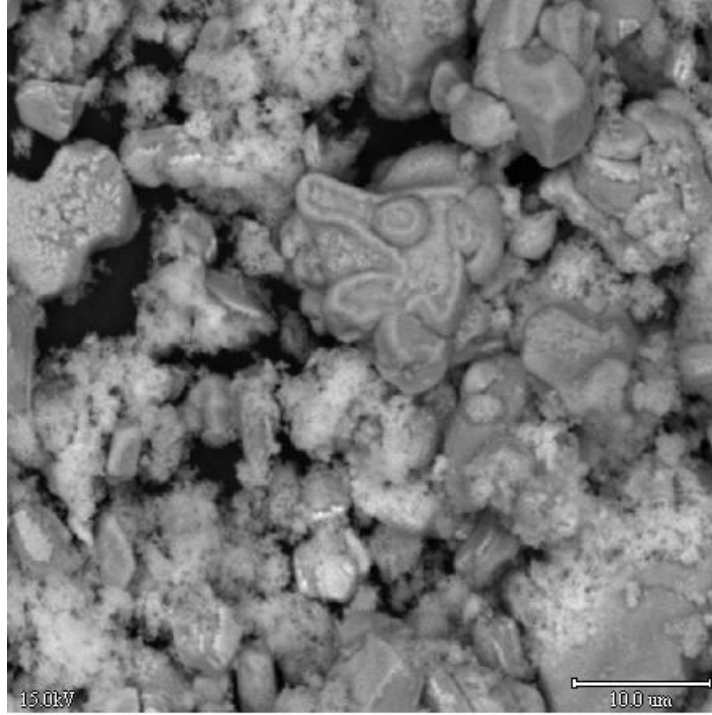
Şekil 4.9 Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörünün a) 850X, b) 130X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 15.6 μm çapındaki alanda yapılan EDX analizi spektrumu



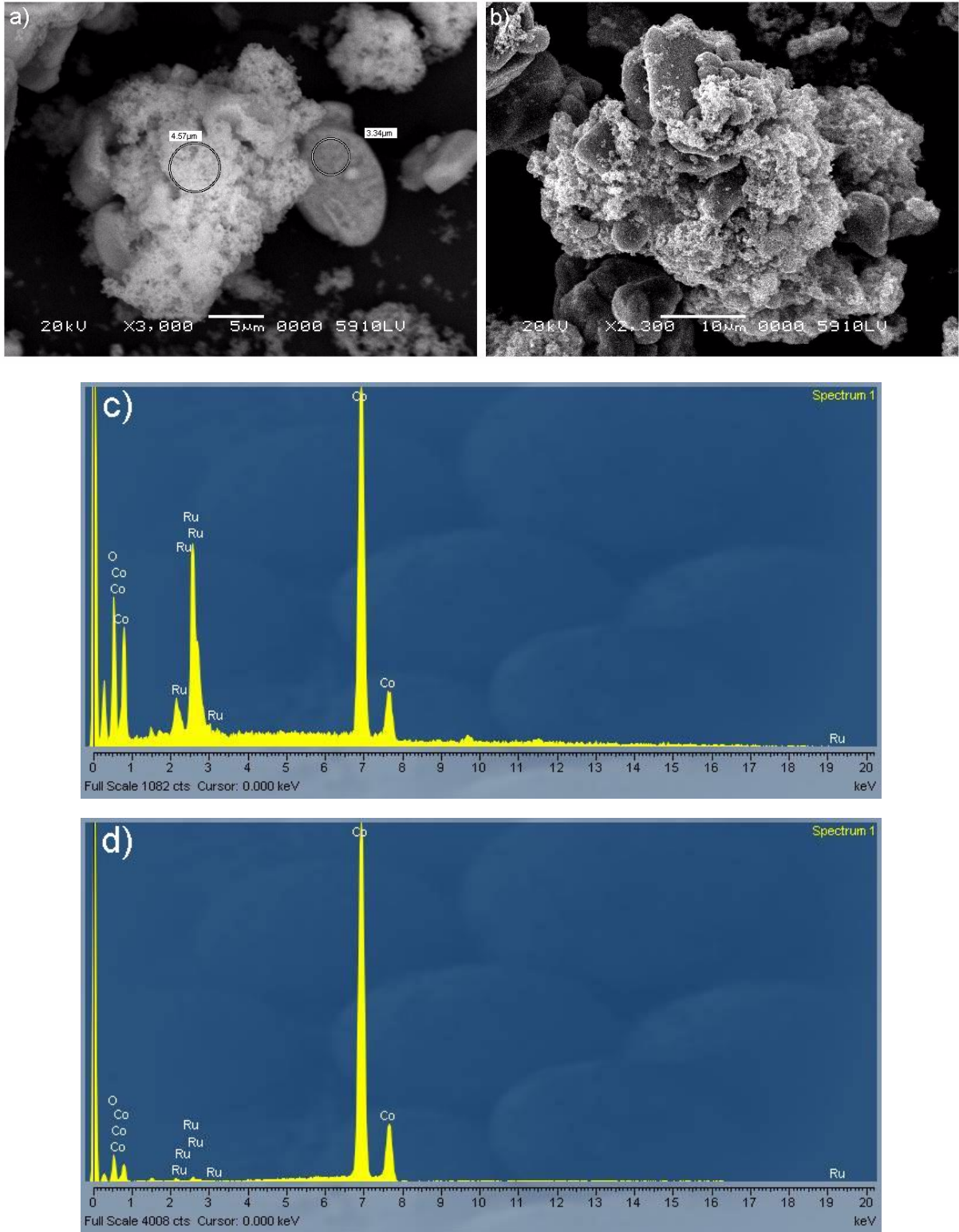
Şekil 4.10 Üretilen Ru-A26 katalizörünün a) 2000X, b) 170X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 4.94 μm çapındaki alanda yapılan EDX analizi spektrumu



Şekil 4.11 Rutenyum ile kaplanmamış olan  $\text{LiCoO}_2$ 'in, a1) 1000X, a2) 2000X yakınlıktaki SEM görüntüleri



Şekil 4.12 Rutenyum ile kaplanmış olan  $\text{LiCoO}_2$ 'in 2000X yakınlıktaki SEM görüntüsü



Şekil 4.13 Üretilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörünün a) 3000X, b) 2300X yakınlıktaki SEM görüntüleri, c) 4.57 μm alandaki açık alanda, d) 3.34 μm çapındaki koyu alanda yapılan EDX analizi spektrumları

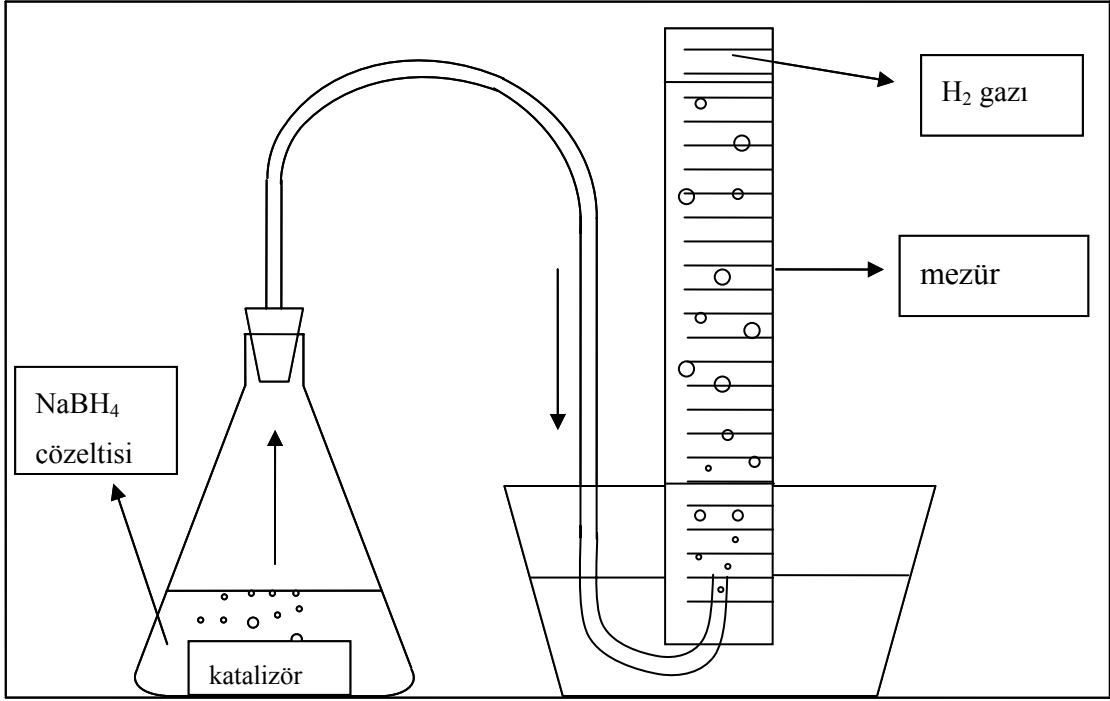
### 4.3.2.3 Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden Katalitik Hidroliz Reaksiyonuyla Üretilen Hidrojen Gazının Ölçümü

Deneyle, üretilen katalizörlerin hidrojen elde etme konusundaki aktifliklerini ölçmek, birbirleri ile ve literatürdeki çalışmalarla karşılaştırmak için yapılmıştır.  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonu deneylerinde kullanılan çözeltiler, granüler  $\text{NaBH}_4$ 'ün suda çözündürülmesiyle oluşturulmuştur. Hazırlanan tüm çözeltiler  $\text{NaOH}$  içermekte ve bu şekilde kararlılıklarını uzun süre koruyabilmektedirler. Deneylerde çeşitli  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaOH}$  konsantrasyonlarında çözeltiler kullanılmıştır. Bu sayede reaksiyon hızlarına  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{NaOH}$  konsantrasyonlarının ve ayrıca katalizör cinsi ve miktarlarının da etkileri incelenmiştir.

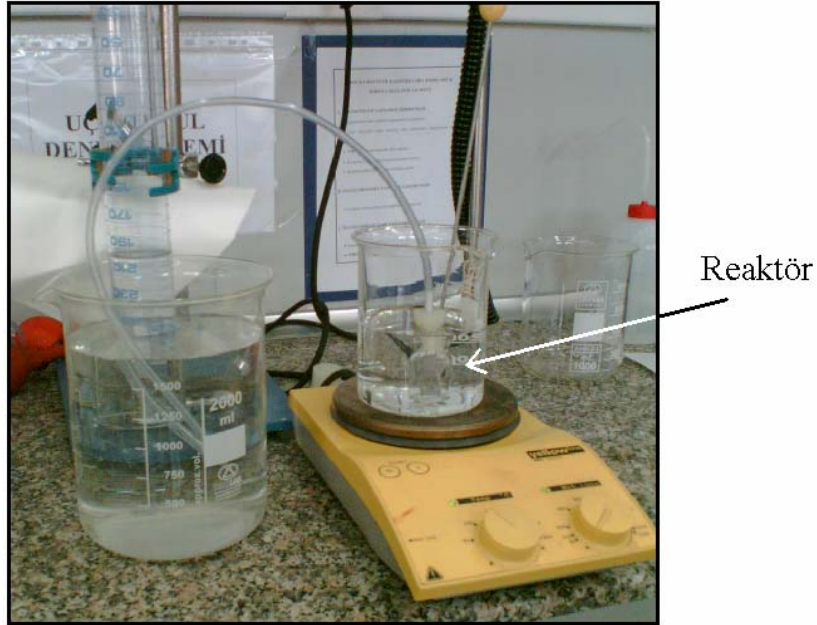
$\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden hidrojen gazı üretimi ve ölçümü denemeleri kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan deneysel sistem Şekil 4.14'te şematik olarak gösterilmektedir. Hazırlanan çözelti bir erlene konduktan ve katalizörün çözeltiliye ilave edilmesinden hemen sonra erlenin ağzı sızdırmaz bir mantarla kapatılmaktadır. Mantarda bulunan hidrojen çıkış borusu da içi su dolu olan bir mezüre bağlıdır. Reaktörden çıkan hidrojen gazı, aktarma borusuyla mezüre (kullanılan çözelti hacmi ve konsantrasyonuna göre farklı boyutlarda mezürler kullanılmıştır) doğru yol almakta ve mezürdeki su seviyesini düşürmektedir. Su seviyeleri zamana karşı ölçülmüş ve kayda geçirilmiştir. Gazın reaktörden çıkması için belli bir basınca gelmesi gerekmektedir, dolayısıyla reaksiyon başladıktan belli bir süre sonra gazın mezüre yönlendiği görülmüştür. Ayrıca çözeltilinin, katalizörün gözenekleri arasına difüzyonu için de bir süre geçmektedir.

Rahat bir kullanım için tartımı alınan katalizör taneleri, paslanmaz çelikten imal edilmiş gözenek çapı 213  $\mu\text{m}$  olan bir ağ içine yerleştirilmiştir. Katalizörün bu yöntemle göre kapsüllenmesi ile reaksiyon sonrası çözeltiliden geri alınması kolaylaşmakta ve filtrasyona gerek kalmamaktadır.  $\text{NaBH}_4$  çözeltisi ağın gözeneklerinden içeri difüze olarak, katalizör taneleri ile temas etmektedir. Katalizör yüzeyinde oluşan hidrojen gazı ise ağın gözeneklerinden dışarı doğru yol alarak ayrılmaktadır.

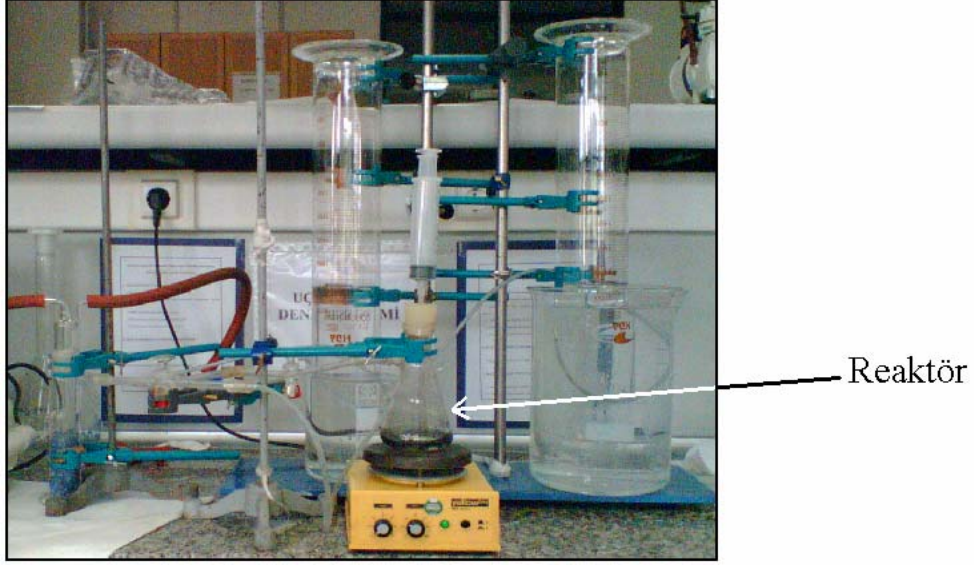
Sıcaklık ölçümleri dijital termometre ve civalı termometre ile yapılmış, reaksiyon ortamının karıştırılması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deney düzeneğinin resimleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Sodyum tetrahidroborattan hidrojen gazı üretim deneyinde kullanılan deney düzeneği



Şekil 4.15 Küçük hacimli (~ 9ml) reaktörün ve çözeltinin kullanıldığı deney düzeneği



Şekil 4.16 Büyük hacimli (250 ml) reaktörün ve çözeltinin kullanıldığı deney düzeneği

### 4.3.3 Deneysel Bulgular ve Tartışma

Hidroliz reaksiyonlarından elde edilecek verilerin yardımıyla bulunacak hız ifadeleri, çeşitli katalizörlerin aktifliklerinin karşılaştırılması açısından faydalıdır. Reaksiyon hızları birim zamanda elde edilen hidrojen gazının hacmine göre belirlenmekte ve daha sonra, kullanılan katalizörün 1 gramı başına elde edilebilecek hız değerlerine dönüştürülmektedir ( $\text{ml H}_2/\text{sn.g}_{\text{kat}}$ ). Bu şekilde normalize edilmiş hız değerlerinin kullanılması, performans karşılaştırmaları için oldukça uygundur.

$\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonu ekzotermik olduğundan ısı açığa çıkmakta, fakat yüksek konsantrasyonlara çıkılmadıkça reaksiyon sıcaklığı çok yükselmemektedir. Yürütülen deneylerde sabit sıcaklık kontrolü tam olarak uygulanamadığından, ağırlıklı olarak seyreltik çözeltiler kullanılmıştır. Seyreltik çözelti kullanımının avantajları, reaksiyonun daha yavaş ilerlemesi dolayısıyla ölçümlerin daha ayrıntılı yapılabilmesi ve çözeltide daha az köpürme oluşması nedeniyle özellikle küçük hacimli reaktörlerde, taşmanın önlenmesidir.

Reaksiyon verilerinden elde edilen grafiklerde, reaksiyon hızlarının başlangıçta çok hızlı olup belli bir süre sabit kaldığı ve sonra yavaş yavaş azaldığı görülmektedir. Hacim-zaman grafiğindeki lineer bölge, reaksiyon hızlarının bulunmasında dikkate alınmaktadır. Başlangıç hızları gerçek bir uygulamada önemlidir ve oldukça yüksek olması gerekmektedir.

Deneylelerden elde edilen hız değerleri ham verilerdir. Su buharının toplam hacim içerisindeki yüzdesi tam olarak saptanamadığından ve ölçülen gaz hacminin küçük bir bölümünü

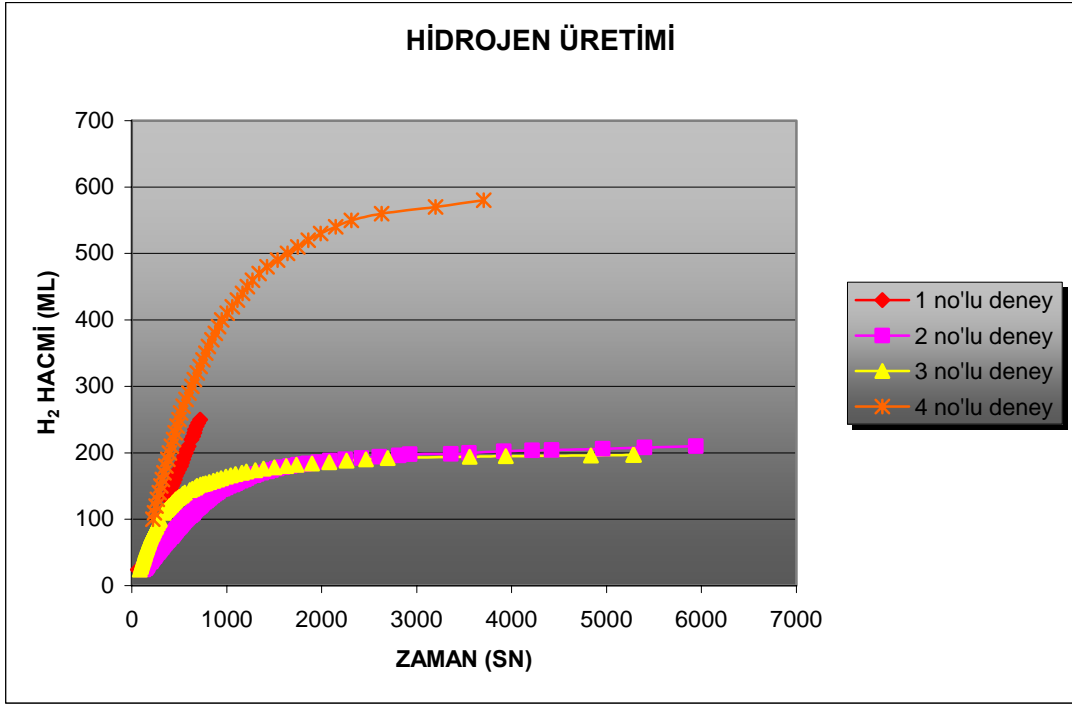
(özellikle seyreltik çözelti kullanımlarında) su buharının oluşturmasından dolayı, elde edilen reaksiyon hız değerlerinde çok büyük hatalar olması beklenmemektedir.

Ru-IRA400 iki farklı metal yüzdesinde üretildiğinden, verilerin karıştırılmaması için katalizörlere kodlar konmuştur. Yapılan EDX analizlerine göre, yüksek rutenyum yüzdesine sahip olan Ru-IRA400 katalizörü (B) ile, düşük rutenyum yüzdesine sahip olan ise (F) ile kodlandırılmıştır. Çeşitli  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$  konsantrasyonları ve katalizör miktarlarında yürütülen deneylerden elde edilen hız değerleri ve hacim-zaman grafikleri aşağıda verilmektedir.

*Ru-IRA400 (B) Katalizörüyle Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden  $\text{H}_2$  Gazı Üretimi*

Çizelge 4.11 Alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltileri ve Ru-IRA400 (B) katalizörüyle yapılan deneylerden elde edilen hız değerleri

<i>Deney No</i>	<i>Katalizör miktarı (g)</i>	<i>ağ. %<math>\text{NaBH}_4</math> % <math>\text{NaOH}</math></i>	$\left[ \frac{\text{NaBH}_4}{\text{NaOH}} \right]$	<i>Çözelti hacmi (ml)</i>	$\left( \frac{g_{\text{NaBH}_4}}{g_{\text{Ru-IRA400}}} \right)$	<i>Reaksiyon hızı (ml <math>\text{H}_2</math>/sn)</i>	<i>Normalize edilmiş hız (ml<math>\text{H}_2</math>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>
1	~0.05	% 10 $\text{NaBH}_4$ % 5 $\text{NaOH}$	2	59.9	128	t: 496 sn için Hız: 0.3496	6.99
2	~0.05	% 1 $\text{NaBH}_4$ % 5 $\text{NaOH}$	0.2	9	1.9	t: 499 sn için Hız: 0.1739	3.478
3	~0.05	% 1 $\text{NaBH}_4$ % 1 $\text{NaOH}$	1	7.6	1.54	t: 500 sn için Hız: 0.2603	5.206
4	~0.202	% 1 $\text{NaBH}_4$ % 1 $\text{NaOH}$	1	23.9	1.2018	t: 496 sn için Hız: 0.5441	2.69

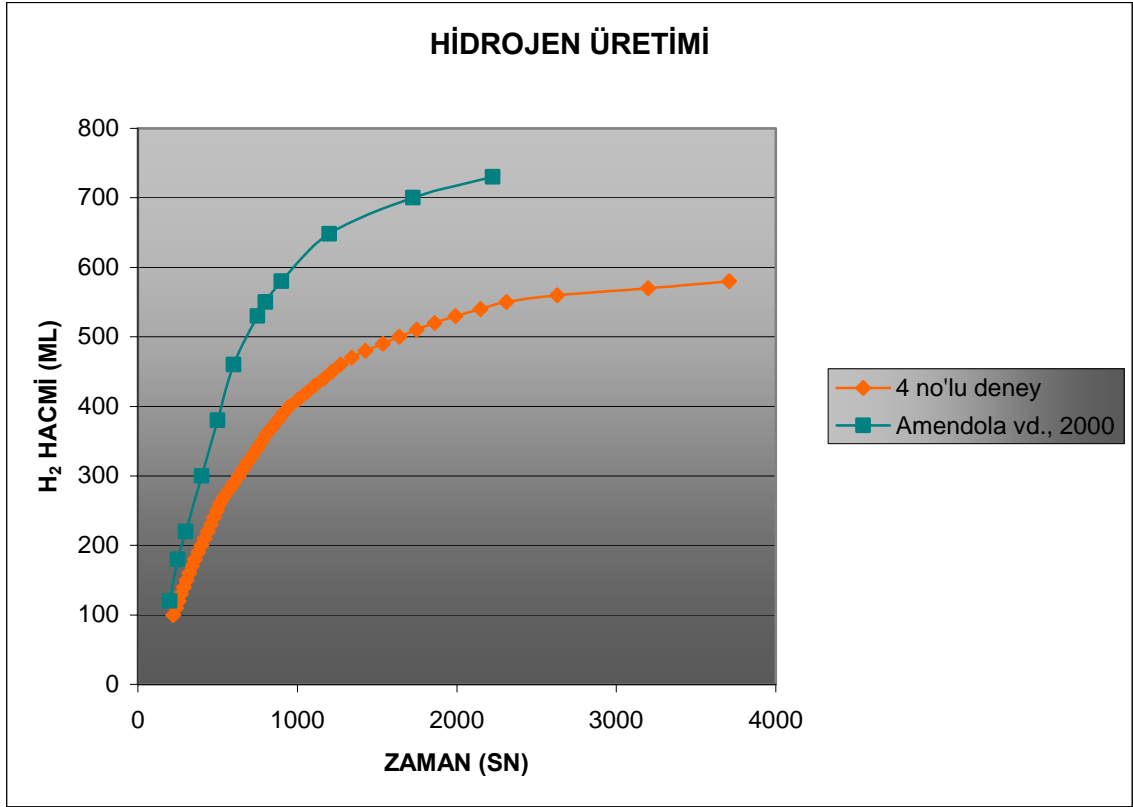


Şekil 4.17 Üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörü ile farklı koşullarda NaBH<sub>4</sub>'den elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi

Ağırlıkça % 1 NaBH<sub>4</sub>, % 1 NaOH ve 0.2022 g Ru-IRA400 (B) ile elde edilen hız değerinin Amendola vd. (2000a) tarafından ağ. % 5 Ru içeren katalizör ile aynı şartlarda elde edilen hız değeri ile karşılaştırması yapılmıştır (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 Deneylerde kullanılmak üzere üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması

Katalizör miktarı (g)	ağ. %NaBH <sub>4</sub> % NaOH	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	Çözelti hacmi (ml)	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-IRA400}} \right)$	Reaksiyon hızı (mlH <sub>2</sub> /sn)	Normalize edilmiş hız (mlH <sub>2</sub> /sn.g <sub>kat.</sub> )
~0.202 4 no'lu deney	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	23.9	1.2018	t: 496 sn için Hız: 0.5441	2.69
~0.25 Amendola vd., 2000a	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.2	t: 500 sn için Hız: 0.8448	3.38



Şekil 4.18 Üretilen Ru-IRA400 (B) katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Amendola vd. (2000a) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması

4 no'lu deneyde elde edilen hidrojen gazı hacmi ile Amendola vd. (2000a) tarafından yürütülen deneylerden elde edilen maksimum hidrojen gazı hacim değerleri arasındaki farkın nedeni, kullanılan çözelti hacimlerinin farklı olmasıdır. 23.9 ml ağırlık % 1 NaBH<sub>4</sub> ( $\rho_{\text{çöz.}} \sim 1 \text{ g/cm}^3$ ) çözeltisinden teorik olarak elde edilebilecek hidrojen gazının 25°C'deki ve 1 atm'deki hacmi yaklaşık 606 ml iken, 30 ml % 1 NaBH<sub>4</sub> çözeltisinden elde edilebilecek teorik hidrojen gazı hacmi ~761 ml'dir. Bu veriler ışığında reaksiyon verimleri hesaplanabilir. Reaksiyon verimi, deneyde oluşan hidrojen gaz hacminin, (4.2) reaksiyonuna göre teorik olarak oluşacak hidrojen gaz hacmine oranı kullanılarak bulunmaktadır. 4 no'lu deneyde elde edilen toplam reaksiyon verimi:

$$\frac{580 \text{ mlH}_2}{606 \text{ mlH}_2} \times 100 = \sim \% 95.7 \text{ iken} \quad (4.27)$$

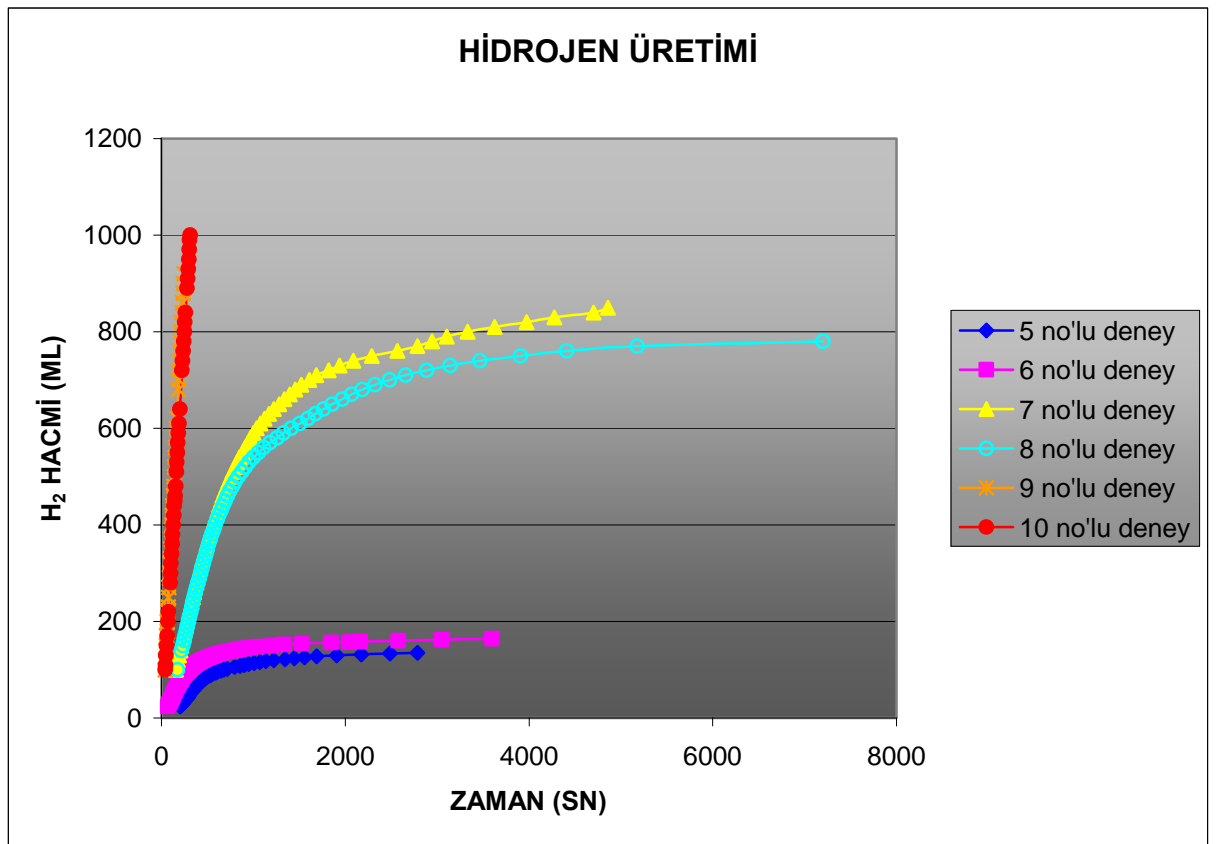
Amendola vd.'nin aynı şartlarda elde ettikleri toplam reaksiyon verimi:

$$\frac{730 \text{ mlH}_2}{761 \text{ mlH}_2} \times 100 = \sim \% 95.9 \text{ dur.} \quad (4.28)$$

Buradan üretilen Ru-IRA400 (B)'ün,  $\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonunda kullanılmasıyla elde edilen gerek reaksiyon verimi ve gerekse reaksiyon başlangıç hızlarının, literatürde (Amendola vd, 2000a) yer alan ve ağırlıkça % 5 Ru içeren Ru-IRA400 katalizörünün performansı ile benzer sonuçlar verdiği bulunmuştur.

*Ru-IRA400 (F) Katalizörüyle Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden  $\text{H}_2$  Gazı Üretimi*

Ru-IRA400 (B)'ye göre farklı rutenyum yüzdesine sahip olan Ru-IRA400 (F) katalizörünün hidroliz reaksiyonunda kullanılması ile elde edilen hacim-zaman eğrileri Şekil 4.19'da, hız değerleri Çizelge 4.13'de gösterilmektedir.



Şekil 4.19 Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörü ile farklı koşullarda  $\text{NaBH}_4$ 'den elde edilen hidrojen gaz hacimlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.13 Alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltileri ve Ru-IRA400 (F) katalizörüyle yapılan deneylerden elde edilen hız değerleri

<i>Deney No</i>	<i>Katalizör miktarı (g)</i>	<i>ağ. %NaBH<sub>4</sub> % NaOH</i>	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	<i>Çözelti hacmi (ml)</i>	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-IRA400}} \right)$	<i>Reaksiyon hızı (ml H<sub>2</sub>/sn)</i>	<i>Normalize edilmiş hız (mlH<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>
5	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	6	0.248	t: 488 sn için Hız: 0.2189	0.875
6	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	7	0.288	t: 493 sn için Hız: 0.2475	0.99
7	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.213	t: 506 sn için Hız: 0.7768	3.1
8	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.211	t: 500 sn için Hız: 0.7598	3.02
9	~0.25	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	5	30	6.065	t: 245 sn için Hız: 3.998	15.99
10	~0.25	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	1	20	4.23	t: 311 sn için Hız: 3.339	13.27

Çizelge 4.11 ve Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere reaksiyon hızını etkileyen parametreler

$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$  ve  $\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-IRA400}} \right)$  oranlarıdır. Diğer değişkenler sabit tutulduklarında  $\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$

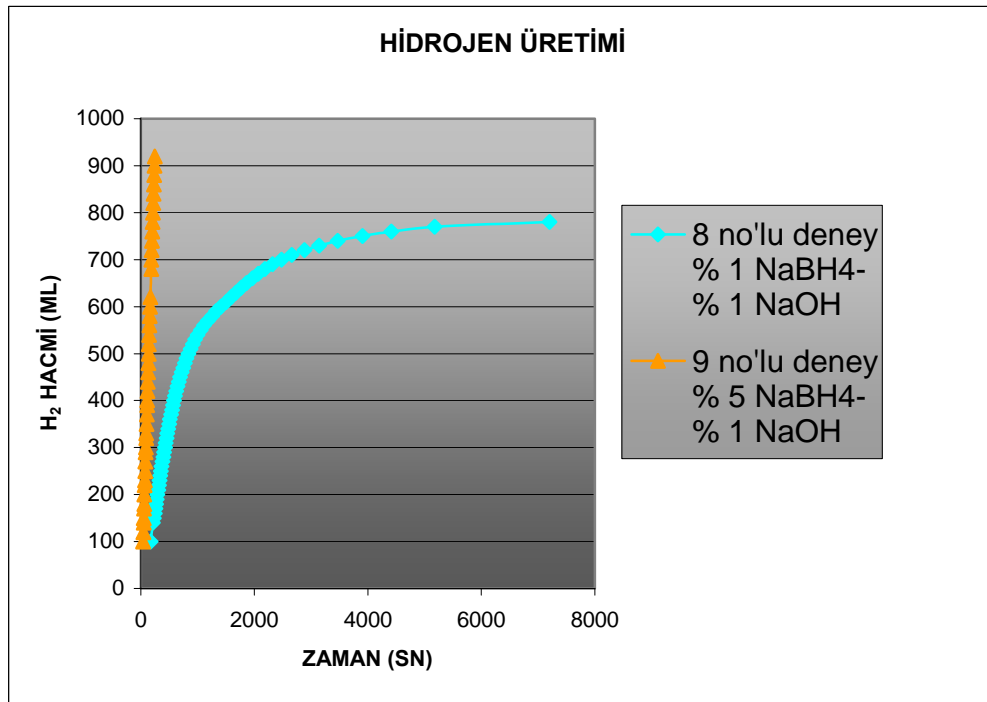
oranının artması reaksiyon hızını arttırmakta ve ayrıca yine diğer değişkenler sabit iken

$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-IRA400}} \right)$  oranının artması reaksiyon hızını artırıcı bir etki yaratmaktadır. Bunun nedeni

$NaBH_4$  konsantrasyonunun artmasıyla katalizör aktif yüzeylerinin tamamıyla  $NaBH_4$  molekülleriyle kaplanması ve reaksiyon hızının sadece katalizör yüzey alanına ve cinsine

bağlı olmasına dayanmaktadır.  $\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$  oranı sabit iken  $NaBH_4$  konsantrasyonunun artması

ile de reaksiyon hızı artmaktadır. Sabit NaOH konsantrasyonunda (ağ. %1),  $NaBH_4$  konsantrasyonunun % 1'den % 5'e artmasıyla reaksiyon hızındaki artış Şekil 4.20'de gösterilmektedir.

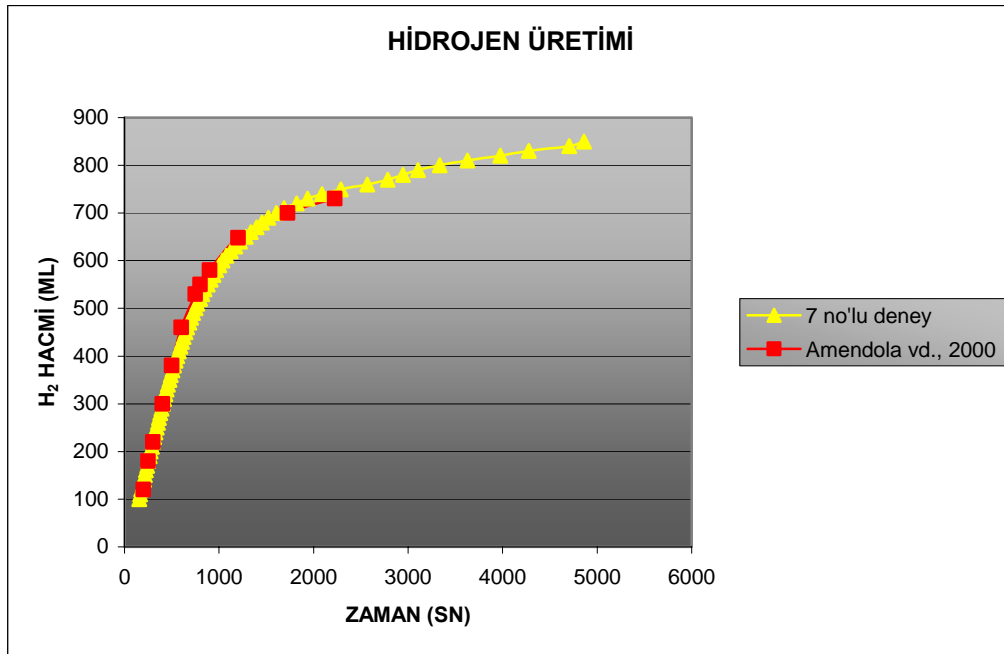


Şekil 4.20 Deneysel NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun reaksiyon hızı üzerine etkisi

7 no'lu deneyde elde edilmiş olan reaksiyon hızının Amendola vd. (2000a) tarafından aynı şartlarda elde edilen hıza çok yakın bir değer aldığı görülmektedir. Amendola vd.'nin (2000a) hidroliz reaksiyonu deneylerinde kullandıkları Ru-IRA400 katalizöründe ağırlıkça ~ % 5 Ru olması ve aynı şartlarda birbirine yakın reaksiyon hızlarının elde edilmesinden dolayı, üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörünün rutenyum içeriğinin ağırlıkça % 5'e yakın bir değerde olması beklenmektedir. Üretilen Ru-IRA400 katalizör tane boyutlarının, Amendola vd.'nin (2000a) kullandığı katalizör tane boyutlarından farklı olması dolayısıyla, kaplanan metal miktarlarında farklılıklar görülebilir, bu da reaksiyon hızlarına tesir edebilecek bir etkidir.

Çizelge 4.14 Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması

Katalizör miktarı (g)	ağ. %NaBH <sub>4</sub> % NaOH	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	Çözelti hacmi (ml)	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-IRA400}} \right)$	Reaksiyon hızı (mlH <sub>2</sub> /sn)	Normalize edilmiş hız (mlH <sub>2</sub> /sn.g <sub>kat.</sub> )
~0.25 7 no'lu deney	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.213	t: 506 sn için Hız: 0.7768	3.1
~0.25 Amendola vd., 2000a	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.2	t: 500 sn için Hız: 0.8448	3.38



Şekil 4.21 Üretilen Ru-IRA400 (F) katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Amendola vd. (2000a) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması

*Ru-A26 Katalizörüyle Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden H<sub>2</sub> Gazı Üretimi*

A-26 anyonik reçine üzerine rutenyum kaplanarak elde edilen Ru-A26 katalizörünün NaBH<sub>4</sub>'ün hidroliz reaksiyonundaki performansının, Ru-IRA400 ile sağlanan performansla benzer sonuçlar verdiği bulunmuştur. Aynı sonuçlar Amendola vd. (2000a) tarafından da belirtilmiştir.

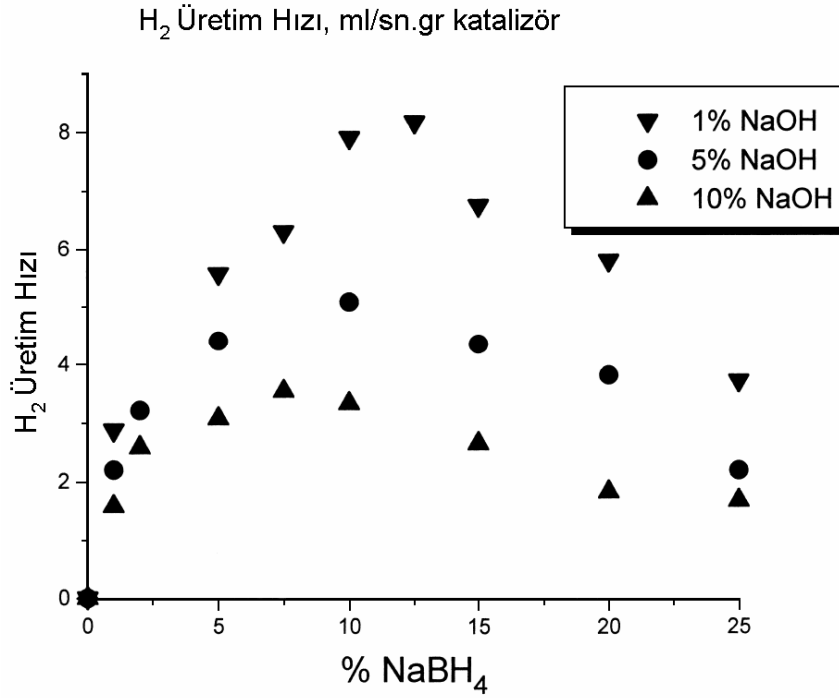
Çizelge 4.15 Deneylerde alkali NaBH<sub>4</sub> çözeltilerinden, Ru-A26 katalizörüyle elde edilen hız değerleri

<i>Deney No</i>	<i>Katalizör miktarı (g)</i>	<i>ağ. %NaBH<sub>4</sub> % NaOH</i>	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	<i>Çözelti hacmi (ml)</i>	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-A26}} \right)$	<i>Reaksiyon hızı (ml H<sub>2</sub>/sn)</i>	<i>Normalize edilmiş hız (mlH<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>
11	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	7	0.2968	t: 489 sn için Hız: 0.266	~1.065
12	~0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.252	t: 500 sn için Hız: 0.73	2.92

Yapılan deneyde ağırlıkça % 1'lik NaBH<sub>4</sub> çözeltisinden elde edilen reaksiyon hızı yaklaşık 2.9 ml/sn.g<sub>kat.</sub> olarak bulunmuştur. Amendola vd.'nin aynı katalizörü (ağ. ~% 5 Ru yüklü) kullanarak, ağ. % 20'lik NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonuyla elde ettiği hız değeri 3.36 ml/sn.g<sub>kat.</sub>'dır (Amendola vd., 2000a). Fakat bu iki reaksiyon hızı arasındaki yakınlık sadece katalizöre bağlı olmayıp, artan NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarının reaksiyon hızlarını düşürücü etki yapması da önemli bir faktördür.

Yüksek konsantrasyonlardaki (> % 12.5) NaBH<sub>4</sub>'ün, hidroliz reaksiyon hızını azaltmasının muhtemel bir sebebi çözelti vizkositesi olabilir (Amendola vd., 2000a). Bu sebepten yüksek reaksiyon hızlarının elde edilmesi için daha derişik (> % 20) çözeltilerin kullanımı yeterli olmayabilir.

Şekil 4.22'de NaBH<sub>4</sub>'ün ve NaOH'in çeşitli konsantrasyonlarda kullanımlarıyla elde edilmiş reaksiyon hızları verilmektedir.

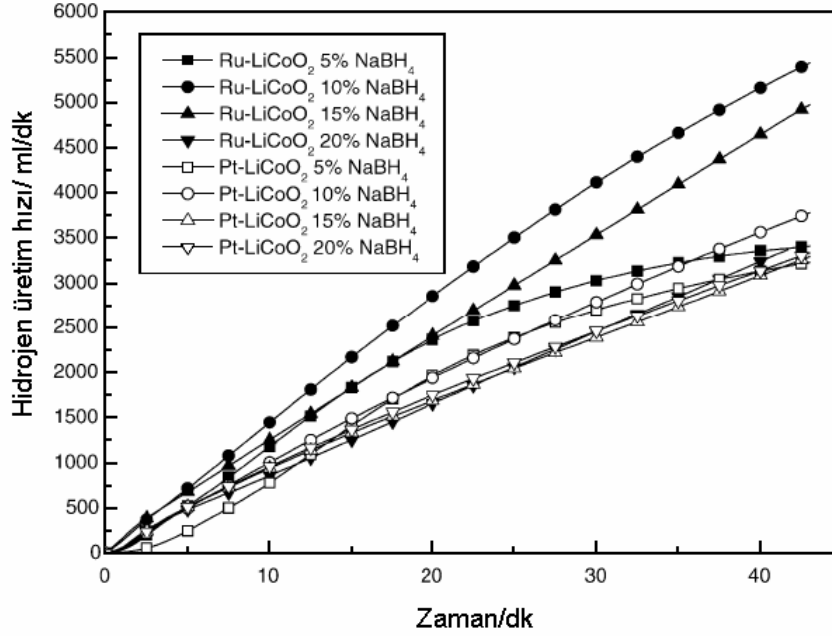


Şekil 4.22 Çeşitli NaBH<sub>4</sub> ve NaOH konsantrasyonlarında, ağırlıkça ~ % 5 Ru yüklü Ru-IRA400 kullanılarak elde edilen hidroliz hızları (Amendola vd., 2000a)

#### *Ru-LiCoO<sub>2</sub> Katalizörüyle Alkali Sodyum Tetrahidroborat Çözeltilerinden H<sub>2</sub> Gazı Üretimi*

LiCoO<sub>2</sub> destekli katalizörlerin reçine destekli olanlardan farkı, hidroliz reaksiyonunda tepkimeye giren NaBH<sub>4</sub>'ün neredeyse tümünün daha kısa bir zaman içinde tükenmesi dolayısıyla reaksiyon veriminin % 100'e çok yakın bir değer almasıdır. Çeşitli metallerin katalizör performansına etkisini bulmak amacıyla yapılmış çalışmalardan birinde, NaBH<sub>4</sub> hidrolizi için LiCoO<sub>2</sub> üzerine Ru kaplanarak elde edilmiş katalizörlerin, Pt-LiCoO<sub>2</sub>'den daha yüksek reaksiyon hızlarını sağladıkları bulunmuştur (Krishnan vd., 2005).

Ru-LiCoO<sub>2</sub>, Pt-LiCoO<sub>2</sub> ve PtRu-LiCoO<sub>2</sub> katalizörleriyle, reaksiyon hızlarına NaBH<sub>4</sub>'ün etkisinin tespit edilmesi amacıyla literatürde yapılmış çalışmalarda, NaBH<sub>4</sub>'ün konsantrasyon değerlerinin artmasıyla (> % 10) reaksiyon hızlarında azalmaların meydana geldiği saptanmıştır. Ağırlıkça % 10 Ru ve % 10 Pt ihtiva eden Ru-LiCoO<sub>2</sub> ve Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörlerinin kullanımlarıyla çeşitli NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarının hidroliz reaksiyonu hızı üzerine etkisi Şekil 4.23'de gösterilmiştir.



Şekil 4.23 Ağırlıkça % 10 Ru ve %10 Pt içeren Ru-LiCoO<sub>2</sub> ve Pt-LiCoO<sub>2</sub> katalizörlerinin kullanımıyla hidrojen üretim hızına NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi (Krishnan vd., 2005)

Şekil 4.23’de her iki katalizörün de birbirine benzer hız profilleri oluşturduğu görülmekle beraber, Ru-LiCoO<sub>2</sub>’in daha yüksek tepkime hızı sağladığı açıktır. Fakat her iki katalizör için ortak durum, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonunun % 10’dan daha büyük değerlere çıkmasıyla reaksiyon hızlarındaki azalıştır. Yüksek NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonlarında çözeltinin artan alkalitesi sebebiyle Brønsted asidik yüzey fonksiyonel gruplarının sayılarının azalması reaksiyon hızındaki bu azalışın nedeni olarak gösterilmektedir. LiCoO<sub>2</sub> desteğinin katalitik etkiyi arttırıcı özelliği, tamamen Brønsted asidik yüzey fonksiyonel gruplarının varlığı sonucu ortaya çıkmakta ise artan NaBH<sub>4</sub>’ün reaksiyon hızını düşürmesi gerekmektedir (Krishnan vd., 2005).

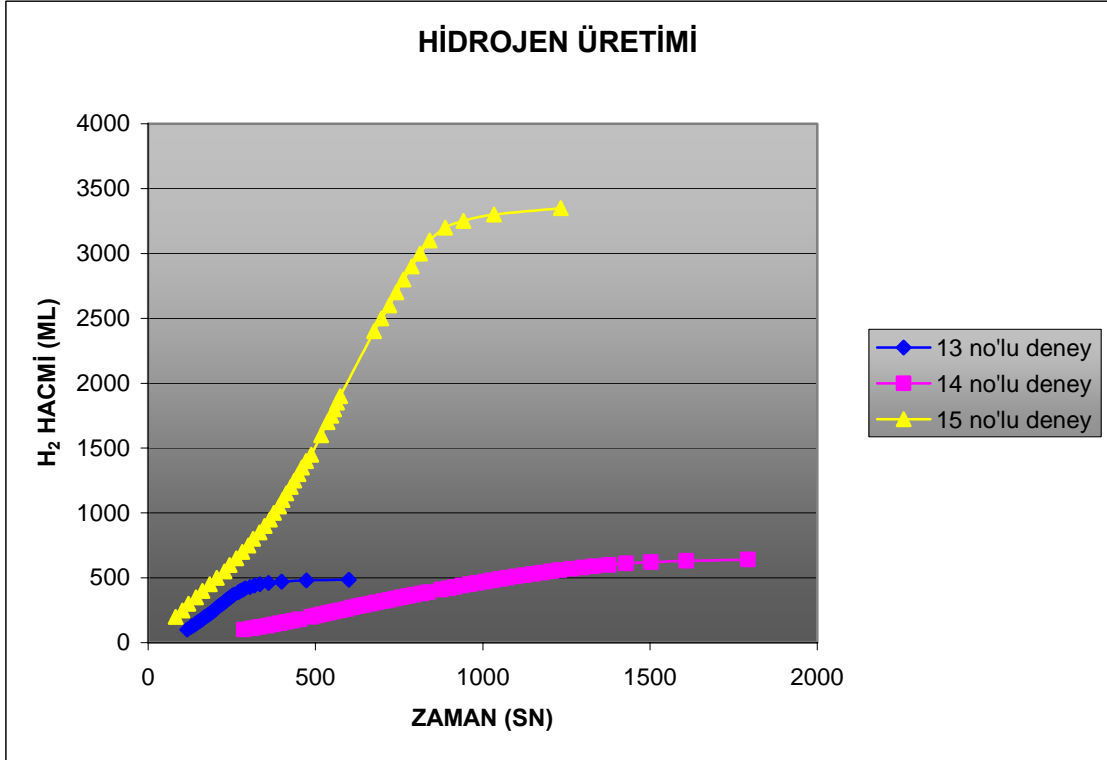
Üretilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörleriyle yapılan deneylerde, reaksiyon hızı açısından literatürdeki çalışmalarla benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçların granüler yapıdaki katalizörlerden daha iyi olduğu saptanmıştır. LiCoO<sub>2</sub> destek malzemesinin toz halinde kullanılması nedeniyle katalizörün granüler yapıdaki katalizörlere göre daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip olması, reaksiyon hızını arttırıcı bir etki yapmış olabilir.

Yapılan EDX analizine göre ağırlıkça ortalama ~ % 11.48 Ru içerdiği tespit edilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörünün kullanıldığı NaBH<sub>4</sub> hidroliz reaksiyonu deney sonuçları Çizelge 4.16’da verilmektedir. Deneylerde ağ. % 1’lik ve % 5’lik NaBH<sub>4</sub> çözeltileri kullanılarak, daha yüksek konsantrasyonlarda açığa çıkacak yüksek ısılardan kaçınılmıştır.

Çizelge 4.16 Deneylerde alkali  $\text{NaBH}_4$  çözeltilerinden,  $\text{Ru-LiCoO}_2$  katalizörüyle elde edilen hız değerleri

Deney No	Katalizör miktarı (g)	ağ. % $\text{NaBH}_4$ % $\text{NaOH}$	$\left[ \frac{\text{NaBH}_4}{\text{NaOH}} \right]$	Çözelti hacmi (ml)	$\left( \frac{\text{g}_{\text{NaBH}_4}}{\text{g}_{\text{Ru-LiCoO}_2}} \right)$	Reaksiyon hızı (ml $\text{H}_2$ /sn)	Normalize edilmiş hız (ml $\text{H}_2$ /sn.g <sub>kat.</sub> )
13	~ 0.1 ~ % 11.4 Ru	% 1 $\text{NaBH}_4$ % 1 $\text{NaOH}$	1	20	~ 2	t: 276 sn için * lineer bölgede Hız: 1.94	19.4
						t: 473 sn için * tüm ölçüm aralığı Hız: 1.34	13.4
14	~ 0.0242 ~ % 11.4 Ru	% 1 $\text{NaBH}_4$ % 1 $\text{NaOH}$	1	25	10.5	t: 1028 sn için * lineer bölgede Hız: 0.528	21.8
						t: 487 sn için * lineer bölgede Hız: 0.49	20.4
15	~ 0.1251 ~ % 11.4 Ru	% 5 $\text{NaBH}_4$ % 5 $\text{NaOH}$	1	25	10.64	t: 487 sn için * yaklaşık lineer bölge Hız: 3	24.4
						t: 1233 sn için * tüm ölçüm aralığı Hız: 3.6	28.77

Çizelge 4.16'da reaksiyon hızlarının anlamlı bir biçimde karşılaştırılması için reaksiyon hızlarının en yüksek olduğu ve başlangıç hızlarının hesaplandığı lineer bölgelerdeki veriler ele alınmıştır. Deneysel sabit sıcaklık kontrolü uygulanmamıştır. Dolayısıyla, özellikle % 5'lik  $\text{NaBH}_4$  çözeltisiyle yapılan deneyde, sıcaklığın artmasının da ( $> 60^\circ\text{C}$ ) reaksiyon hızını arttırıcı bir etkisi olmuştur.



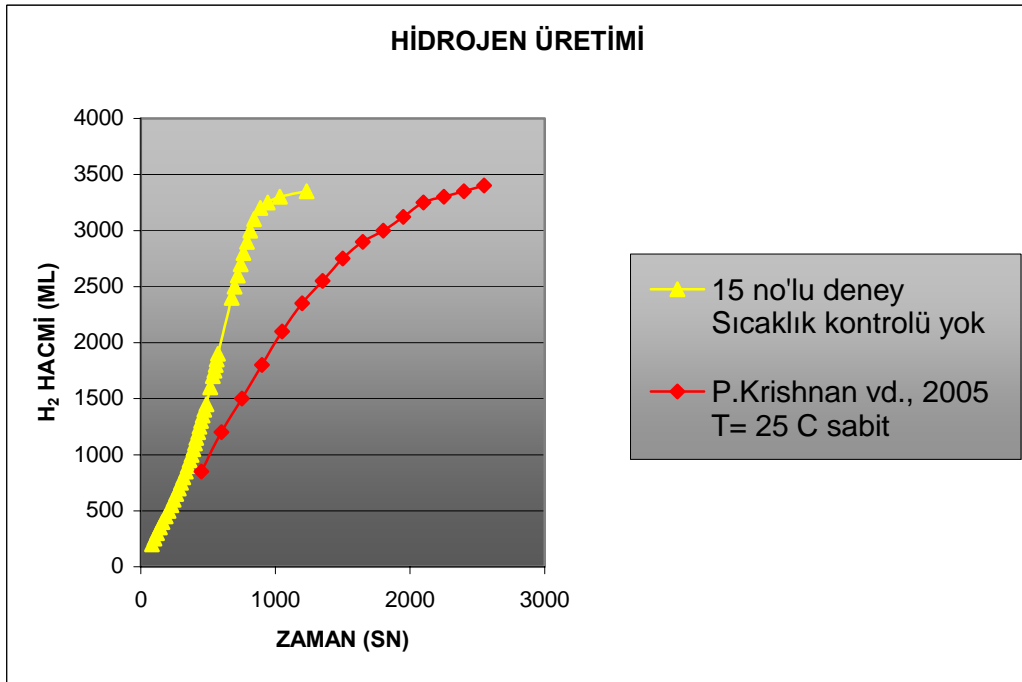
Şekil 4.24 Üretilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörü ile farklı koşullarda NaBH<sub>4</sub>'den elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin zamanla değişimi

Çizelge 4.16'da  $\left[ \frac{\text{NaBH}_4}{\text{NaOH}} \right]$  oranı sabit tutulduğunda,  $\left( \frac{g_{\text{NaBH}_4}}{g_{\text{Ru-LiCoO}_2}} \right)$  değerinin artmasıyla reaksiyon hızının çok az arttığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.24'de de 13 ve 14 no'lu deneyler için gösterilmiştir.

15 no'lu deneyin (% 5 NaBH<sub>4</sub> - % 5 NaOH) sonuçlarının, aynı şartlarda fakat sabit sıcaklıkta Krishnan vd. (2005) tarafından ağ. % 10 Ru içeren Ru-LiCoO<sub>2</sub> ile bulunan sonuçlarla karşılaştırılması (Çizelge 4.17) yapılmıştır.

Çizelge 4.17 Üretilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörünün literatürdeki benzeriyle performans açısından karşılaştırılması

Katalizör miktarı (g)	ağ. %NaBH <sub>4</sub> % NaOH	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	Çözelti hacmi (ml)	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{Ru-LiCoO_2}} \right)$	Reaksiyon hızı (mlH <sub>2</sub> /sn)	Normalize edilmiş hız (mlH <sub>2</sub> /sn.g <sub>kat.</sub> )
~ 0.125 15 no'lu deney	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	1	25	10.64	t: 1233 sn için Hız: 3.6	28.8
~ % 11.4 Ru						
~0.125 Krishnan, P. vd., 2005	% 5 NaBH <sub>4</sub> % 5 NaOH	1	25	10.4	t: 1200 sn için Hız: 2	16
~ % 10 Ru						



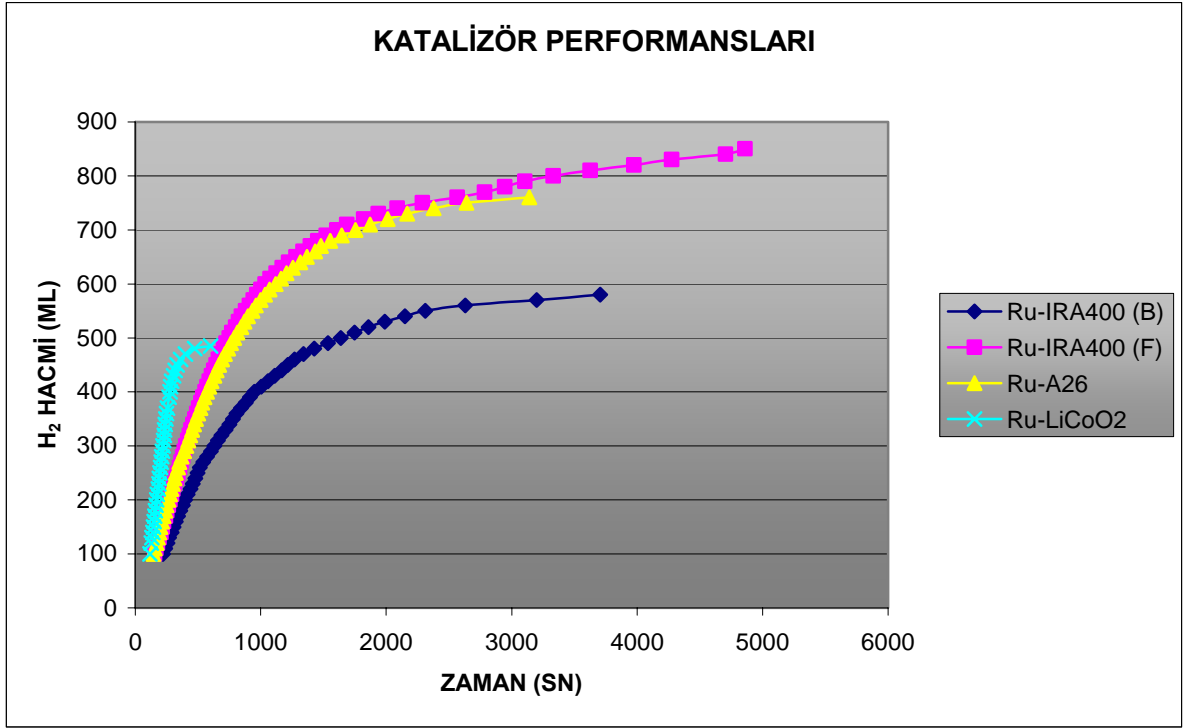
Şekil 4.25 Üretilen Ru-LiCoO<sub>2</sub> katalizörü ile elde edilen verilerin aynı şartlarda Krishnan vd. (2005) tarafından elde edilen verilerle karşılaştırılması

Onbeş no'lu deneyde elde edilen reaksiyon hız değerinin daha yüksek olmasının muhtemel bir nedeni reaksiyon sırasında sabit sıcaklık kontrolünün olmamasıdır. Bunun dışında diğer bir sebep ise karşılaştırılan katalizörlerdeki rutenyum yüklemelerinin aynı olmaması olabilir.

Deneylerden elde edilen toplam reaksiyon verimleri 13, 14 ve 15 no'lu deneyler için sırasıyla; ~ % 94, ~ % 99.13 ve ~ % 99'dur. Bu değerler, granüler yapıda üretilen katalizörlerle (Ru-IRA400, Ru-A26) elde edilen verimlerden biraz daha yüksektir. Üretilen tüm katalizörlerin birbirlerine göre performans karşılaştırmaları (Çizelge 4.18) yapılmıştır.

Çizelge 4.18 Üretilen katalizörlerin performans karşılaştırması

<i>Katalizör</i>	<i>Katalizör miktarı (g)</i>	<i>ağ. %NaBH<sub>4</sub> % NaOH</i>	$\left[ \frac{NaBH_4}{NaOH} \right]$	<i>Çözelti hacmi (ml)</i>	$\left( \frac{g_{NaBH_4}}{g_{katalizör}} \right)$	<i>Reaksiyon hızı (ml H<sub>2</sub>/sn)</i>	<i>Normalize edilmiş hız (mlH<sub>2</sub>/sn.g<sub>kat.</sub>)</i>
Ru-IRA400 (B)	~ 0.202	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	23.9	1.2018	t: 496 sn için Hız: 0.544	2.69
Ru-IRA400 (F)	~ 0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.213	t: 506 sn için Hız: 0.776	3.1
Ru-A26	~ 0.25	% 1 NaBH <sub>4</sub> % 1 NaOH	1	30	1.252	t: 500 sn için Hız: 0.73	2.92
Ru-LiCoO <sub>2</sub>  <i>ağ. ~%11.4 Ru</i>	~ 0.1	% 1 NaBH <sub>4</sub>	1	20	~ 2	t: 276 sn için * <i>lineer bölgede</i> Hız: 1.94	19.4
		% 1 NaOH				t: 473 sn için * <i>tüm ölçüm aralığı</i> Hız: 1.34	13.4



Şekil 4.26  $\text{NaBH}_4$ 'den hidrojen gazı elde etmek amacıyla üretilen çeşitli katalizörlerin yaklaşık aynı şartlar altında gösterdikleri performanslar

Çizelge 4.18'de özetlenen ve Şekil 4.26'da gösterilen verilere göre sodyum tetrahidroborat'ın hidrolizi için üretilen ve farklı destek malzemelerine kaplanan rutenyum katalizörleri arasında en iyi performansı veren  $\text{Ru-LiCoO}_2$ 'tir. Deneylelerden elde edilen bu sonuçlar,  $\text{LiCoO}_2$  ve diğer metal oksitlerle çalışmalar yürütmekte olan araştırmacıların vardıkları sonuçlarla da uygunluk göstermektedir.

## 5. SONUÇ

Çalışmalarda, rutenyumun granüler IRA400 ve A26 destek malzemeleri üzerine kaplanmasıyla katalizörler üretilmiş ve bu katalizörlerle sağlanan reaksiyon hızları ve verimlerin, aynı metalin çok daha küçük tane boyutlu ve toz halinde olan  $\text{LiCoO}_2$ 'e kaplanmasıyla üretilen katalizörle elde edilenlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca hidroliz reaksiyon hızlarına etkisi açısından sabit  $\text{NaBH}_4$  konsantrasyonunda  $\text{NaOH}$ 'in konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızında azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bulunan bu sonuçlar Ru katalizörleriyle deneyler yürüten çeşitli araştırmacıların verileriyle uygunluk göstermektedir.

$\text{NaBH}_4$ 'ün hidroliz reaksiyonunu hızlandırmak, reaksiyon verimini ve dolayısıyla hidrojen depolama kapasitesini arttırmak amaçlı çeşitli araştırmacılarca kullanılan Pt, Ru gibi değerli metaller ile hedeflenen hidrojen depolama kapasitelerine ulaşılabilmeyle beraber bu metallerin yüksek maliyeti dezavantaj oluşturmaktadır. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda Ni, Co gibi daha az maliyetli metallerin alaşımları oluşturularak farklı destekler üzerine kaplanmakta ve daha yüksek performans verecek katalizörlerin üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Hem bir hidrojen taşıyıcısı, hem de istenilen anda hidrojen gazı üretiminin yapılabilmesi bakımından iki önemli özelliği taşımakta olan  $\text{NaBH}_4$ 'e dayalı  $\text{H}_2$  üretim sistemlerinin, diğer üretim ve depolama sistemlerine göre olan basitlik ve güvenilirlik avantajlarının tamamen ortaya konabilmesi bakımından çözülmesi gereken sorunlar  $\text{NaBH}_4$ 'ün yüksek maliyeti ve hidroliz reaksiyonu için maliyet ve performans açısından en uygun katalizörlerin seçilmesidir. Yan ürün olan  $\text{NaBO}_2$ 'in  $\text{NaBH}_4$ 'e verimli ve ucuz bir şekilde geri dönüştürülmesi, ucuz ve yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin üretilmesi ile  $\text{NaBH}_4$ 'e dayalı  $\text{H}_2$  üretim sistemlerinin yaygınlaşması ve ticarileşmesi mümkün olacaktır.

**KAYNAKLAR**

- Akansu, S.O., Dulger, Z., Kahraman, N. ve Veziroğlu, T.N., (2004), "Internal Combustion Engines Fueled by Natural Gas-Hydrogen Mixtures", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1527-1539.
- Amendola, S.C., Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., (2000a), "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975.
- Amendola, S.C., Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., (2000b), "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", *Journal of Power Sources*, 85: 186-189.
- Bai, Y., Wu, C., Wu, F. ve Yi, B., (2006), "Carbon-Supported Platinum Catalysts for On-Site Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Solution", *Materials Letters*, 60: 2236-2239.
- Barbir, F., (2003), "Safety Issues of Hydrogen in Vehicles", [www.iahe.org](http://www.iahe.org).
- Barbir, F., (2003), "Review of Hydrogen Conversion Technologies", [www.iahe.org](http://www.iahe.org).
- Baykara, S.Z., (2001), "Enerji Sektöründe Hidrojen", KRİTEK: Kritik Teknolojiler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 379, TÜBİTAK-MAM, Gebze.
- Brown, H.C. ve Brown, C.A., (1962), "New, Highly Active Metal Catalysts for the Hydrolysis of Borohydride", *Journal of American Chemical Society*, 84: 1493-1494.
- Dinçer, İ., (2002), "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285.
- DOE, EIA, (2004), "World Energy and Economic Outlook", *International Energy Outlook 2004*: 7-26.
- DOE, EIA, (2005), "Key World Energy Statistics".
- Dunn, S., (2002), "Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 27: 235-264.
- Fakioğlu, E., Yürüm, Y. ve Veziroğlu, T.N., (2004), "A Review of Hydrogen Storage Systems Based on Boron and its Compounds", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1371-1376.
- Gitay, H., Suarez, A., Watson, R.T. ve Dokken, D.J., (2002), "Climate Change and Biodiversity", IPCC Technical Paper V.
- Gosselink, J.W., (2002), "Pathways to a More Sustainable Production of Energy: Sustainable Hydrogen-a Research Objective for Shell", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1125-1129.
- Hoogers, G., (2003), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, USA.
- Hua, D., Hanxi, Y., Xinping, A. ve Chuansin, C., (2003), "Hydrogen Production from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Nickel Boride Catalyst", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100.
- IEA, HIA (2006), "Hydrogen Production and Storage, R&D Priorities and Gaps".

- Jeong, S.U., Kim, R.K., Cho, E.A., Kim, H.J., Nam, S.W., Oh, I.H., Hong, S.A. ve Kim, S.H., (2005), "A Study on Hydrogen Generation from NaBH<sub>4</sub> Solution Using the High-Performance Co-B Catalyst", *Journal of Power Sources*, 144: 129-134.
- Kaufman, C.M. ve Sen, B., (1985), "Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Tetrahydroborate: Effects of Acids and Transition Metals and Their Salts", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 307-313.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y. ve Hayashi, H., (2002), "Hydrogen Generation Using Sodium Borohydride Solution and Metal Catalyst Coated on Metal Oxide", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- Kojima, Y. ve Haga, T., (2003), "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 28: 989-993.
- Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. ve Matsumoto, S., (2004), "Development of 10 kW-Scale Hydrogen Generator Using Chemical Hydride", *Journal of Power Sources*, 125: 22-26.
- Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W. ve Hinatsu, J.T., (1999), "Development of Hydrogen Storage for Fuel Cell Generators. I: Hydrogen Generation Using Hydrolysis Hydrides", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 24: 665-675.
- Kreevoy, M.M. ve Jacobson, R.W., (1979), "The Rate of Decomposition of NaBH<sub>4</sub> in Basic Aqueous Solutions", *Ventron Alembic*, 15: 2-3.
- Krishnan, P., Yang, T.H., Lee, W.Y. ve Kim, C.S., (2005), "PtRu-LiCoO<sub>2</sub>- An Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Sodium Borohydride Solutions", *Journal of Power Sources*, 143: 17-23.
- Larminie, J. ve Dicks, A., (2000), *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Chicester.
- Levy, A., Brown, J.B. ve Lyons, C.L., (1960), "Catalyzed Hydrolysis of Sodium Borohydride", *Industrial and Engineering Chemistry*, 52: 211-214.
- Li, Z.P., Liu, B.H., Arai, K., Asaba, K. ve Suda, S., (2004), "Evaluation of Alkaline Borohydride Solutions as the Fuel for Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 126: 28-33.
- Liu, B.H., Li, Z.P. ve Suda, S., (2006), "Nickel- and Cobalt-Based Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Borohydride", *Journal of Alloys and Compounds*, 415: 288-293.
- Lyttle, D.A., Jensen, E.H. ve Struck, W.A., (1952), "A Simple Volumetric Assay for Sodium Borohydride", *Anal. Chem.*, 24: 1843-1844.
- Ma, H.C., Xue, X.Z., Liao, J.H., Liu, C.P. ve Xing, W., (2006), "Effect of Borohydride as Reducing Agent on the Structures and Electrochemical Properties of Pt/C Catalyst", *Applied Surface Science*, 252 (24): 8593-8597.
- MacPherson I.H., (1992), "Hydride as a Storage Medium", *HIC Raporu*.
- Midilli, A., Ay, M., Dinçer, İ. ve Rosen, M. A., (2005), "On Hydrogen and Hydrogen Energy Strategies I: Current Status and Needs", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9: 255-271.

- Momirlan, M. ve Veziroğlu, T.N., (2005), "The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner Planet", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 30: 795-802.
- Ogden, J.M., (2003), "Alternative Fuels and Prospects-Overview", 3-24, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), *Handbook of Fuel Cells: Volume 3 Fuel Cell Technology and Applications Part 1*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Petrucci R.H. ve Harwood W.S., (1995), *Genel Kimya: Prensipler ve Modern Uygulamalar* (Çev. Ed., T. Uyar), 6.baskı, MacMillan, New York.
- Richardson, B.S., Birdwell, J.F., Pin, F.G., Jansen, J.F. ve Lind, R.F., (2005), "Sodium Borohydride Based Hybrid Power System", *Journal of Power Sources*, 145: 21-29.
- Sandrock, G., (2003), "Hydride Storage", 101-112, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), *Handbook of Fuel Cells: Volume 3 Fuel Cell Technology and Applications Part 1*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R. ve Hyde, E.K., (1952), "Sodium Borohydride, its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", *Journal of American Chemical Society*, 75: 215-219.
- Simagina, V.I., Netskina, O.V., Komova, O.V., Stoyanova, I.V., Gentsler, A.G. ve Veniaminov, S.A., (2005), "Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Sodium Borohydride", *Proceedings of 15<sup>th</sup> International Hydrogen Energy Congress and Exhibition*, 13-15 July 2005, İstanbul, Kongre CD'si.
- Suda, S., (2003), "Aqueous Borohydride Solutions", 115-120, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), *Handbook of Fuel Cells: Volume 3 Fuel Cell Technology and Applications Part 1*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Veziroğlu, T.N., (2000), "Quarter Century of Hydrogen Movement 1974-2000", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 25: 1143-1150.
- Veziroğlu, T.N., (2003), "Hydrogen Energy System: A Permanent Solution to Global Problems", [www.iahe.org](http://www.iahe.org).
- Wolf, J., (2003), "Liquid Hydrogen Technology for Vehicles", 89-100, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), *Handbook of Fuel Cells: Volume 3 Fuel Cell Technology and Applications Part 1*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Wu, Y., (2003), "Hydrogen Storage via Sodium Borohydride. Current Status, Barriers and R&D Roadmap", *GCEP Hydrogen Workshop*, Stanford University, April 14-15 2003, U.S.A.
- Zhang, J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra, D. ve Ramachandran, P.V., (2006), "Heat of Reaction Measurements of Sodium Borohydride Alcoholysis and Hydrolysis", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 31 (15): 2292-2298.
- Zhou, L., (2005), "Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9: 395-408.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 18.07.1979

Doğum yeri İstanbul

Lise 1994-1997 Küçükyalı Rezan Has Lisesi

Lisans 1998-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya-Metalürji Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2003-Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı