

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BİR ELEKTROD HAZIRLAYARAK ALTERNATİF
AKIMLA SUYUN ELEKTROLİZİ**

Kimya Mühendisi Furkan YÜNKÜL

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. HİDROJEN.....	2
2.1 Hidrojenin Tarihçesi	2
2.2 Hidrojenin Özellikleri.....	6
2.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri	6
2.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri.....	8
2.3 Hidrojenin Formları ve İzotopları.....	8
2.4 Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	9
2.4.1 Fosil Hammaddelerden Hidrojen Üretimi	10
2.4.1.1 Doğal Gazdan Üretim	10
2.4.1.1.1 Buhar Reformasyonu (Buhar Metan Reformasyonu).....	11
2.4.1.1.2 Kısmi Oksidasyon.....	12
2.4.1.1.3 Ototermal Reformasyon.....	13
2.4.1.1.4 Termal Disosiyasyon	14
2.4.1.2 Kömürden Üretim	15
2.4.1.2.1 Kömür Gazlaştırma.....	15
2.4.2 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi	15
2.4.2.1 Suyun Elektrolizi	16
2.4.2.1.1 Alkali Çözeltinin Elektrolizi.....	17
2.4.2.1.2 Polimer Elektrolit Membran (PEM) Elektrolizi	18
2.4.2.2 Fotoelektroliz.....	18
2.5 Hidrojenin Kullanım Alanları.....	19
2.6 Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen.....	20
2.7 Hidrojen Yakıtının Özellikleri.....	21
2.8 Hidrojenden Enerji Üretimi	23
2.9 Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü.....	24
2.10 Hidrojen Enerjisinin Dünyadaki Durumu.....	26
2.11 Türkiye’de Hidrojen Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	27
2.12 Hidrojen Maliyetleri	28
3. ZİRKONYUM.....	30
3.1 Zirkonyumun Tarihçesi	30
3.2 Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi	30

3.3	Zirkonyumun Uygulama Alanları.....	32
3.3.1	Zirkonyum Metali	32
4.	ELEKTROLİZ.....	34
4.1	Elektrolizin Anlamı	34
4.2	Elektroliz Yasaları (Faraday Kanunları).....	34
4.3	Suyun Elektrolizinin Termodinamiği	35
4.4	Hidrojen Oluşum Reaksiyonları	38
4.5	Hidrojen Aşırı Gerilim Türleri.....	39
4.6	Elektrolitler	43
4.6.1	Alkali Elektrolitler	43
4.6.2	Polimer Elektrolit Membran (PEM) elektrolitler	43
4.6.3	Buhar Elektrolitleri	43
4.7	Suyun Elektrolizindeki Gelişmeler.....	44
5.	TEPKİ YÜZEY METODOLOJİSİ.....	45
5.1	Merkezi Bileşik Deney Tasarımları	45
5.2	Varyans Analizi	47
5.3	Regresyon Analizi	47
5.4	Kalanların Toplamı	48
5.5	Korelasyon Sayısı	48
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	49
6.1	Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	49
6.2	Deneyin Yapılışı	50
6.3	DeneySEL Çalışma Sonuçları	53
6.3.1	Kaplanmış ve Saf Elektrodun Karşılaştırılması.....	55
6.3.2	Elektroliz Verimleri	57
6.3.3	Elektrotların Yüzey İncelemesi	62
6.3.4	Parametrelerin İncelenmesi	63
6.3.4.1	H ₂ SO ₄ ile alınmış sonuçların değerlendirilmesi	63
6.3.4.2	KOH ile alınmış sonuçların değerlendirilmesi	65
7.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	67
	KAYNAKLAR.....	70
	ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGE LİSTESİ

C	Coulomb
d	Yoğunluk
I	Akım
K	Kelvin
kW	Kilowatt
kJ	Kilojoule
M	Molar
M _A	Molekül ağırlığı
MJ	Megajoule
N	Normal
Q	Elektrik yükü
t	Zaman
V	Volt
°C	Derece santigrat

KISALTMA LİSTESİ

A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri
HTAP	The Hydrogen Technical Advisory Panel
IAHE	International Association for Hydrogen Energy
ICHET	International Centre for Hydrogen Energy Technologies
IEA	International Energy Agency
IPHE	International Partnership for the Hydrogen Economy
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
THEME	The Hydrogen Economy Miami Energy Conference
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization
WE-NET	World Energy Network

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler	9
Şekil 2.2 Küresel hidrojen üretimi için kullanılan hammaddeler.....	10
Şekil 2.3 Metan buhar reformasyonu proses akım şeması	12
Şekil 2.4 Ototermal reformasyonun akım şeması	14
Şekil 2.5 Bir ototermik reaktör ve birleştirilmiş ototermik reaktör sistemleri.	14
Şekil 2.6 Hidrojen çevrimi	16
Şekil 2.7 Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti	17
Şekil 2.8 Alkali çözeltinin elektrolizinin akış şeması	18
Şekil 2.9 Fotoelektrolitik hücrenin çalışma prensibi.....	19
Şekil 2.10 Yakıt pilinin şeması	24
Şekil 4.1 Elektrotta hidrojen gazı çıkışı	40
Şekil 5.1 Üç faktörlü bir sistem için merkezi bileşik deney deseni	46
Şekil 5.2 Yüzey merkezli merkezi bileşik deney tasarım noktaları örneği.	46
Şekil 6.1 Zirkonyumun oksit tabakası kaplanması için kurulan deney düzeneği.	50
Şekil 6.2 $ZrO_{(1+x)}$ 'in kristal yapısı	52
Şekil 6.3 Suyun elektrolizi için kullanılan deney düzeneği.	52
Şekil 6.4 Oksit tabakası ile kaplanmış elektrot kullanılarak gerçekleştirilen suyun elektrolizinde, elektroliz boyunca hücreden geçen akım miktarları.	53
Şekil 6.5 Kaplanmış ve zirkonyum elektrot ile yapılan elektroliz işlemi sonucunda elde edilen akım değerleri.	56
Şekil 6.6 Elektroliz işleminde hücrede meydana gelen sıcaklık değişimleri.	58
Şekil 6.7 Deneyde kullanılan 3 elektrodun ve saf zirkonyumun SEM fotoğrafları.	62
Şekil 6.8 H_2SO_4 için konsantrasyon-sıcaklık ve verim ilişkisi.	63
Şekil 6.9 H_2SO_4 için konsantrasyon-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.....	64
Şekil 6.10 H_2SO_4 için sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi	64
Şekil 6.11 KOH için konsantrasyon-sıcaklık ve verim ilişkisi.	65
Şekil 6.12 KOH için konsantrasyon-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.....	66
Şekil 6.13 KOH için sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.	66

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Hidrojenin bazı özellikleri	7
Çizelge 2.2 Enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları	25
Çizelge 2.3 Hidrojen üretim proseslerinin verimliliği ve maliyetleri	29
Çizelge 3.1 Zirkonyum ve hafniyumun bazı fiziksel özellikleri	31
Çizelge 6.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar	49
Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan parametreler	54
Çizelge 6.3 Deney koşulları	54
Çizelge 6.4 Deneylerde elde edilen sonuçlar	59
Çizelge 6.5 H ₂ SO ₄ ile yapılan deneyler	63
Çizelge 6.6 KOH ile yapılan deneyler	65

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yapmış olduğum yüksek lisans tezidir.

Çalışmada, zirkonyum metalinin elektrot olarak kullanıldığı basit bir elektroliz hücresinde farklı koşullarda yapılan deneyler ile en verimli hidrojen üretiminin hangi koşullarda elde edildiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım başta Prof. Dr. Seyfettin Erturan olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. Burcu Çorbacıoğlu'na, Dr. Zehra Altın'a ve Arş. Gör. D. Berceste Beyribey'e ve derin bilgi birikimiyle beni aydınlatan Prof. Dr. Hüseyin Afşar'a teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman yanımda olan ve maddi manevi desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen canım aileme gönülden teşekkür ederim.

ÖZET

Günümüzde dünya ekonomisinin enerji ihtiyacının yaklaşık %80'i fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmiş ülkeleri yakalamaya çalışırken enerji tüketimlerini arttırmaları sonucunda, fosil yakıt kaynakları daha da hızla tükenmektedir. Rezerv sıkıntısı bir yana, fosil yakıt kullanımı hava kirliliği, asit yağmurları, küresel ısınma, iklim değişikliği, ozon tabakasının delinmesi ve benzeri çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Bu aşamada dünyanın, çevresel uyumu son derece yüksek, istenilen verimde diğer enerjilere dönüşebilen yeni bir yakıta ihtiyacı vardır. Bu nedenlerden ötürü, 21. yüzyıla damgasını vuracak enerji kaynağının “hidrojen” olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, suyun elektrolizi için yeni bir metal oksit elektrot denenmiştir. Metal olarak zirkonyum kullanılmıştır. Asidik ve bazik ortamlarda değişik elektrolit konsantrasyon, sıcaklık ve karıştırma hızlarında elektroliz gerçekleştirilmiştir ve açığa çıkan hidrojen miktarından yararlanılarak elektroliz verimi hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, hidrojen üretim yöntemleri, elektroliz, zirkonyum

ABSTRACT

Today approximately 80 percent of energy demand of the world economy is met by fossil fuels. As a result developing countries which trying to catch industrialized countries increase their energy consumptions, fossil fuel resources are running out quickly. Aside from reserve problems, usage of fossil fuels brings air pollution, acid rains, global warming, climate changes, ozone layer depletion and other environmental problems. At this stage, world needs a fuel that has extremely high environmental compliance and can be converted to other energies in desired yields. For these reasons, “hydrogen” is thought to be the energy source will dominate the twenty first century.

In this study, a metal oxide electrode had been tried for water electrolysis. Zirconium was used as metal. Electrolysis was carried out at acidic and basic environments of different electrolyte concentrations, temperatures and mixing speeds and yield of electrolysis was calculated using the amount of hydrogen released.

Keywords: Hydrogen, hydrogen production methods, electrolysis, zirconium

1. GİRİŞ

Enerji kaynağı olarak fosil yakıtlar, modern sanayi toplumunun ekonomik olarak büyümesinde büyük bir öneme sahiptir (Bora, 2000). Fakat günümüzde dünya enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturan fosil yakıtların sınırlı olması, fiyatlarının sürekli artması (Kardaş vd., 2007), CO₂ emisyonu nedeniyle atmosferin sera etkisinin giderek artması ve bunun dünyadaki ortalama sıcaklığı arttırması (Öztürk vd., 2007) gibi nedenlerden dolayı, bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde alternatif enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Kardaş vd., 2007).

Bilim insanları, artan enerji tüketimini karşılayacak alternatif yöntemler geliştirirken, bu yöntemlerin çevreye etkileri de önem kazanmıştır (Mert vd., 2008). Bu bağlamda, güneş, rüzgâr ve yenilenebilir biokütle ön plana çıkmaktadır. Yenilenebilir kaynakların çevre üzerindeki olumsuz etkileri, fosil kaynaklara göre oldukça az olmasına karşın, aralıklı olarak kullanılabilmelerinden ve teknolojilerinin tam olarak gelişmemiş olması gibi nedenlerle, enerjiye katkısı az olmaktadır. Birçok enerji uzmanı, yenilenebilir kaynakların kısıtlı yönlerinin, tüm alanlarda hidrojen enerji sistemi kullanılarak çözülebileceği görüşündedirler (Aslan, 2007).

Hidrojen, birincil enerji kaynaklarından üretildiğinden enerji taşıyıcısı olarak adlandırılır (Mert vd., 2008). Doğal gazın buhar reformasyonu, günümüzün hidrojen üretiminin temelini oluşturur (Kotari vd., 2008). Fakat bu proseste çevreye zararlı gazlar açığa çıkmaktadır. Eğer hidrojen gelecekte fosil yakıtların yerini alacaksa, bol miktarda ve yenilenebilir şekilde özellikle çevre dostu proseslerle üretilmelidir (Koku vd., 2002). Hidrojen üretiminde enerji kaynağı olarak yenilenebilir kaynaklar kullanılırsa, insan ve çevre sağlığına olumsuz bir etkisi söz konusu olmaz.

Hidrojen eldesinde sık kullanılan yöntemlerden biri de suyun elektrolizidir. Fakat elektroliz sisteminde oluşan aşırı gerilimler ve elektrik enerjisi, bu yöntemin maliyetini arttırmaktadır. Bu sorunun giderilmesi için uygun elektrot ve çalışma ortamı araştırılmaktadır (Mert vd., 2008).

2. HİDROJEN

Hidrojen, doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilen (Mert, 2005), enerjinin depolanmasını, taşınmasını ve istenilen türden bir enerjiye çevrilmesini sağlayan (Sarıtış, 2004) sentetik bir yakıttır (Mert, 2005). Bu şekilde birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" denmektedir ve hidrojen, 21.yüzyıla damgasını vuracak bir enerji taşıyıcısıdır (Mert, 2005).

Hidrojenin bir enerji taşıyıcısı olarak avantajlarından en önemlisi toksik olmayan ve korozyona neden olmayan bir element oluşudur. Bu yüzden normal önlemler alındığında hidrojenin kullanılması tehlikesiz ve çok basittir. Kirliliğe neden olmayan hidrojen, geri dönüşümünde su üreterek doğal çevrime girer (Toprak, 2006).

Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalı olmasına rağmen uzun dönemde teknolojik ilerlemelerle enerji kullanımında önemli rol oynayacaktır. Pazarın bölgesine ve boyutuna bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2,35-7\$ arasındadır. Ancak bu maliyet göreceli olup, hidrojen çağına adım atılmakla hızlı düşüşü beklenmektedir. Çevresel zararlar ve yüksek kullanım verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir (Mert, 2005).

2.1 Hidrojenin Tarihçesi

1766 – Hidrojen ilk defa, ayrı bir element olarak İngiliz bilim insanı Henry Cavendish tarafından çinkonun hidroklorik asitle reaksiyonu sonucunda bulunmuştur. Londra Kraliyet Cemiyetine bir gösteri sunmak amacıyla, hidrojen gazına bir kıvılcım uygulaması sonucunda su açığa çıktı. Bu buluş, daha sonra suyun (H_2O) hidrojen ve oksijenden oluştuğunu bulunmasına yol açtı.

1783 – Jacques Alexander Cesar Charles, Fransız fizikçi, ilk hidrojenli balon uçuşunu gerçekleştirdi. “Charliere” olarak bilinen bu insansız balon, 3 kilometre yüksekliğe çıktı. Sadece üç ay sonra, Charles ilk insanlı hidrojenli balon ile uçtu.

1788 – Cavendish’in keşiflerini temel alan Fransız kimyager Antoine Lavoisier hidrojene adını verdi. Hidrojen, Yunanca da su anlamına gelen “hydro” ve oluşturan anlamına gelen “genes” kelimelerinden türetilmiştir.

1800 – İngiliz bilim insanları William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle, suya elektrik akımı uygulandığında açığa hidrojen ve oksijen gazlarının çıktığını keşfetmişlerdir. Bu işlem daha sonraları “elektroliz” olarak adlandırılmıştır.

1839 – Yakıt hücresinin, hidrojen ve oksijen gazlarını birleştirip su ve elektrik akımı açığa çıkardığı İsviçreli kimyager Christian Friedrich Schoenbein tarafından keşfedilmiştir.

1845 – İngiliz bilim insanı ve hâkim Sir William Grove, Schoenbein’in keşfini pratik ölçekte bir “gaz pili” yaratarak göstermiştir. Bu başarısından ötürü “Yakıt Pili’nin Babası” unvanını almıştır.

1920’ler – Alman mühendis Rudolf Erren, kamyonların, otobüslerin ve denizaltıların içten yanmalı motorlarını, hidrojen ya da hidrojen karışımlarını kullanacak şekilde değiştirmiştir. İngiliz bilim insanı ve Marksist yazar J.B.S. Haldane, yenilenebilir hidrojen fikrini ortaya attığı “Science and the Future” isimli makalesinde, rüzgârlı havalarda fazla enerjinin, suyun hidrojene ve oksijene elektrolitik bozunması için kullanılacağı büyük enerji istasyonları olacağı fikrini ileri sürmüştür.

1937 – Hidrojen gazı ile doldurulmuş bir zeplin, “Hindenburg”, Birleşik Devletler’den Almanya’ya 10 başarılı trans-Atlantik uçuşundan sonra, Lakewood’a inerken patlamıştır.

1958 – Amerika Birleşik Devletleri, Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi’ni (NASA) kurmuştur. NASA’nın uzay programı, roket kalkışlarında ve yakıt hücrelerinde yakıt olarak dünya genelinde birincil olarak en fazla sıvı hidrojeni kullanmaktadır.

1959 – Cambridge Üniversitesi’nden Francis T. Bacon, ilk pratik hidrojen-hava yakıt pilini yapmıştır. Bu 5 kilowatt’lık sistem, kaynak makinesine güç sağlamıştır. Yakıt hücresi dizaynına “Bacon Cell” adını vermiştir. Aynı yıl, Harry Karl Ihrig, “Chalmers Manufacturing Company” için çalışan bir mühendis, ilk yakıt hücreli araç olan 20 beygir gücündeki traktörü göstermiştir. Bacon’un tasarımına dayanan hidrojen yakıt hücreleri, ünlü Apollo uzay aracı ve sonraki tüm uzay mekiği görevlerinde astronotlar için elektrik, ısı ve su üretmek için kullanılmaktadır.

1970 – Elektrokimyager John O’M. Bockris, “hidrojen ekonomisi” terimini ortaya atmıştır. Daha sonra, Amerika Birleşik Devletleri’ndeki şehirlerde güneş enerjisi ile sağlanabileceğini öngördüğü hidrojen ekonomisini tanımladığı “Energy: The Solar-Hydrogen Alternative” adlı eserini yayınlamıştır.

1972 – California Üniversitesi tarafından değiştirilmiş 1972 model bir Gremlin, 1972’deki Kentsel Araç Tasarım Yarışması yarışmasına katılmış ve en düşük egzoz emisyonuna sahip olduğundan birincilik ödülünü kazanmıştır. Öğrenciler, Gremlin’in içten yanmalı motorunu depodan sağlanan hidrojenle çalışacak şekilde değiştirmiştir.

1973 – OPEC petrol ambargosu ve sonucundaki arz şoku, ucuz petrolün çağının sona erdiğini ve dünyanın alternatif yakıtlara ihtiyacı olduğunu göstermiştir. Geleneksel ticari uygulamalar için hidrojenli yakıt hücrelerinin geliştirilmesi başlamıştır.

1974 – Miami Üniversitesi’nden Profesör T. Nejat Veziroğlu, hidrojen enerjisi uluslararası olarak ilk kez tartışıldığı “The Hydrogen Economy Miami Energy Conference”’ı (THEME) organize etmiştir Konferans sonrasında, bu konferansa katılan bilim insanları ve mühendisler, “Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği” (IAHE)’yi oluşturmuştur.

1977 – Küresel petrol piyasasının bozulmasına cevap olarak, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) kurulmuştur. IEA faaliyetleri arasında hidrojen enerjisi teknolojisinin araştırılması ve geliştirilmesi yer almaktadır. Ayrıca A.B.D. Enerji Departmanı kurulmuştur.

1978 – Ulusal Bilim Vakfı, Federal Hidrojen Ar-Ge programını Birleşik Devletler Enerji Departmanı’na devretmiştir.

1988 – Sovyetler Birliği Tupolev Dizayn Bürosu, 164 yolcu kapasiteli TU-154 ticari jetinin üç motorundan birini sıvı hidrojenle çalışacak şekilde değiştirmiştir. İlk uçuşu 21 dakika sürmüştür.

1989 – Birleşik Devletler’de 10 üyeyle Ulusal Hidrojen Birliği kurulmuştur. Bugün, UHB, otomobil ve havacılık sanayi temsilcileri, federal, eyalet ve yerel yönetimler, üniversiteler, araştırmacılar, kamu hizmetleri ve enerji sağlayıcıları da dâhil olmak üzere neredeyse 100 üyeye sahiptir. Ayrıca, “Uluslararası Hidrojen Teknolojileri için Standardizasyon Teknik Komitesi” kurulmuştur.

1990 – Dünyanın ilk güneş enerjili hidrojen üretimi, Güney Almanya’daki bir araştırma ve test tesisi olan Solar-Wasserstoff-Bayern’de faaliyete geçirilmiştir. Birleşik Devletler Kongresi’nde, 5 yıllık bir yönetimin oluşturulmasının ve Birleşik Devletler için hidrojen araştırma ve geliştirme uygulama planının öngörüldüğü Spark M. Matsunaga Hidrojen Araştırma, Geliştirme ve Demonstrasyon Yasası kabul edilmiştir. The Hydrogen Technical Advisory Panel (HTAP)’ine, Matsunaga Yasası ile hidrojen araştırması üzerine istişare ve koordinasyon sağlaması için yetki verildi.

1991 – Washington’daki Georgetown Üniversitesi, 1. Nesil Otobüs Programı kapsamında, 3 adet 30-foot’luk Yakıt Hücreli Test Otobüsü geliştirdi. 2001’de, Georgetown 100 kW’lık yakıt hücresi “motoruna” enerji sağlamak için metanolden hidrojen üreten 2. Nesil otobüsü bitirmiştir.

1992 – Ar-Ge programının destekçisi olan The Partnership for a New Generation of Vehicles (PNGV), yeni araç teknolojilerinin ve hidrojeni de içeren alternatif yakıtların araştırılması ve geliştirilmesi için otomobil üreticileri ve hükümet arasında ortak bir çaba olması için Clinton yönetimi tarafından kurulmuştur.

1994 – Daimler Benz, ilk hidrojen yakıt hücreli araçları olan NECAR I (New Electric CAR)’i Ulm/Almanya’da görücüye çıkardı.

1995 – Chicago Transit Authority, 3 hidrojen yakıt hücreli otobüslerinden ilkinin açıkladı. Küçük deneme filosu, sonraki sene faaliyete geçmiştir.

1997 – Emekli NASA mühendisi Addison Bain, hidrojenin Hindenburg kazasına sebep olduğu görüşüne meydan okudu. Bain, hidrojenin bu felaket yangına sebep olmadığını, buna sebep olanın statik elektrik ve zeplin üzerindeki son derece yanıcı madde birleşiminin olduğunu gösterdi.

1998 – İzlanda, 2030 yılında ilk hidrojen ekonomisini oluşturmak için hazırladığı planı açıkladı.

1999 – Avrupa’nın ilk hidrojen yakıt istasyonları Almanya’da Hamburg ve Münih’te açıldı. Royal Dutch/Shell şirketi, hidrojen bölümü oluşturarak hidrojen geleceğine kendini hazırlamıştır. Ayrıca, mali grup New Business Venture Fund başkanlığında, Royal Dutch/Shell Group, DaimlerChrysler (Daimler Benz ve Chrysler birleşmesi) ve Norsk Hydro ortaklığıyla, İzlanda’daki hidrojen ekonomisini ileri taşımak için Icelandic Hydrogen and Fuel Cell Company, Ltd. adı altında bir konsorsiyum oluşturdu.

2001 – Ballard Power Systems, endüstriyel ve tüketici nihai ürün uygulamalarına entegrasyon için tasarlanmış, dünyanın ilk proton değişmeli membran (PEM) yakıt hücresi sistemini üretmeye başladı.

2002 – DaimlerChrysler Corporation, Ford Motor Company ve General Motors Corporation yöneticileri Enerji Sekreteri Spencer Abraham ile birlikte U.S. Department of Energy and the U.S. Council for Automotive Research (USCAR).arasındaki ortaklığı açıkladı. “FreedomCAR” isimli bu program, petROLSÜZ araçlar ve hafif kamyonlar için hidrojen yakıt hücreleri gibi teknolojilerin geliştirilmesine odaklanmıştır.

2003 – Başkan George W. Bush, 2003 yılında “Bugün doğan bir çocuk tarafından kullanılacak ilk araç hidrojen enerjili ve çevre dostu olabilir” sözleriyle ticari olarak uygun hidrojen enerjili yakıt hücresi teknolojisinin geliştirilmesi için 1,2 milyar dolarlık hidrojen yakıt girişimini açıkladı. Birleşik Devletler Enerji Sekreteri Spencer Abraham, hidrojen

teknolojisinin geliştirilmesi için küresel işbirliğinin teşvik edilmesi için International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE) ortaklığını başlattı.

2004 – Birleşik Devletler Enerji Sekreteri Spencer Abraham, hidrojen araştırması ve araç demonstrasyon projeleri için neredeyse Başkan Bush'un açıkladığının 1/3'ü kadar olan 350 milyon doların ayrıldığını duyurdu. Fon, 30 lider organizasyonu ve rekabetçi bir gözden geçirme sonrasında seçilen 100'den fazla ortağı kapsamaktadır [1].

2.2 Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen periyodik cetvelin ilk elementidir. Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron vardır. Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye uyumlu olan elementtir (Sarıtış, 2004).

İnsan vücudunu oluşturan moleküllerin üçte ikisini, evreni oluşturan atomların da %90'ını oluşturur. Suyun %11,2'sini hidrojen oluşturur. Kömür ve ham petrolün içinde, karbonla birleşmiş halde bulunur. Bunun yanında, kil ve minerallerde genelde oksijenle birleşmiş halde önemli ölçüde hidrojen bulunur. Bütün nebati ve hayvani maddelerin içinde karbon, kükürt, azot, oksijenle bileşik halde bulunur.

Hidrojen, kütle başına enerji yoğunluğu en yüksek olan maddedir. Yüksek sıcaklık değerlerinde 141,9 MJ/kg ile benzinden hemen hemen 3 kat daha fazla enerji yoğunluğuna sahiptir. Hidrojenin bazı önemli özellikleri Çizelge 2.1'de görülmektedir (Sarıtış, 2004).

2.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Hidrojen molekülü, birbirinden 0,75 Angstrom uzaklıktaki iki atomun birleşmesinden oluşur. Aradaki bağ, iki elektronun ortaklaşa kullanılmasından meydana gelir ve çok yüksek olan ayrışma enerjisi, molekülün çok kararlı olduğunu gösterir. Hidrojen, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Havaya göre yoğunluğu 0,07'dir ve bu bakımdan elementlerin en hafifidir. Dolayısıyla gözenekli çeperlerden diğer gazların tümünden daha hızlı geçer. Aynı şekilde kıvılcıktaki demir, platin ve iridyum gibi metallerden de sızar. Hidrojen helyumdan sonra sıvılaştırılması en zor olan gazdır. Dönüşüm sıcaklığı -240 °C olan hidrojen atmosfer basıncında -253 °C'de kaynar, -259 °C'da katılaşır.

Çizelge 2.1 Hidrojenin bazı özellikleri (Sarıtış, 2004).

Atom numarası		1
Molekül Ağırlığı	a.k.b	2,016
Yoğunluk	kg/m ³	0,0838
Yüksek sıcaklık değeri	MJ/kg	141,90
	MJ/m ³	11,89
Düşük sıcaklık değerleri	MJ/kg	119,90
	MJ/m ³	10,05
Kaynama sıcaklığı	K	20,3
Sıvı halde yoğunluğu	kg/m ³	70,8
Kritik noktalar		
Sıcaklık	K	32,94
Basınç	Bar	12,84
Yoğunluk	kg/m ³	31,40
Öz-tutuşma sıcaklığı	K	858
Havadaki tutuşma sınırı	(Hacim. %)	4-75
Havadaki stokiyometrik karışımı	(Hacim. %)	29,53
Havadaki alev sıcaklığı	K	2318
Difüzyon katsayısı	cm ² /s	0,61
Özgül sıcaklığı (cp)	kJ/(kg.K)	14,89
Yükseltgenme derecesi		+1
İzotopları		1,2 ve 3

2.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Hidrojen, etkinleştirilmiş biçimleri dışında soğukta pek etkili değildir. Sıcakta ya da katalizörler eşliğinde pek çok tepkimeye girer. Değerli bir element olması nedeniyle çok belirgin elektropozitif bir özellik taşır. Orta kuvvette bir indirgendir. Alkali metal oksitler (Al_2O_3) gibi çok kararlı bileşikler indirgeyemez. Bununla birlikte NiO, CuO, vb. gibi pek çok metal oksidi indirger. Bu yolla katalizör olarak kullanılan çok ufaltılmış metaller elde edilir.

Hidrojen alkali ve toprak alkali metallerde olduğu gibi ametallerin çoğu ile doğrudan birleşir. Halojenlerin dördüyle de tepkimeye girerek hidrasitleri verir, florndan iyoda doğru gittikçe hem tepkime hızında hem de açığa çıkan ısı miktarında azalma görülür. Oksijenle kızıl derecede ya da düşük sıcaklıkta bir katalizör eşliğinde birleşerek su verir. Mavi bir alevle yanar, oksijenle karışımı oksi-hidrojen hamlacında kullanılır. Kükürtle 250°C 'de birleşir. Azotla yüksek basınçta, bir katalizör eşliğinde birleşerek amonyak elde edilmesini sağlar (Toprak, 2006).

2.3 Hidrojenin Formları ve İzotopları

İzotoplarından oldukça farklı olarak, hidrojen gazının, normal şartlar altında, orto ve para hidrojen olarak bilinen ve birbirlerinden elektronlarının ve çekirdeklerinin spinleri ile farklılaşan iki tip molekülün bir karışımı olduğu gösterilmiştir.

Normal hidrojen oda sıcaklığında %25 para form ve %75 orto form içerir. Orto form saf halde hazırlanamaz. Bu iki form enerji açısından farklı olduklarından fiziksel özellikleri de farklılık gösterir. Para hidrojenin erime ve kaynama noktaları, normal hidrojeninkinden yaklaşık $0,1^\circ\text{C}$ daha düşüktür.

Hidrojenin olağan izotopu (H), prosyum olarak bilinir. Diğer ikisi, döteryum (bir proton ve bir nötron) ve trityum (bir proton ve iki nötron) 'dur. İzotoplarına farklı isimler verilmiş olan tek element hidrojen'dir. Döteryum ve trityum'un her ikisi de nükleer füzyon reaktörlerinde yakıt olarak kullanılırlar. Yaklaşık 6000 olağan hidrojen atomu içinde bir döteryum atomu bulunur.

Döteryum nötronları yavaşlatmakta bir moderator olarak kullanılmaktadır. Trityum atomları ise çok daha küçük oranlarda mevcuttur. Trityum, nükleer reaktörlerde kolayca meydana gelir ve hidrojen (füzyon) bombasının hazırlanmasında kullanılır. Işık yayan boyalarda radyoaktif bir eleman ve ayrıca izleyici olarak da kullanılır (Mert, 2005).

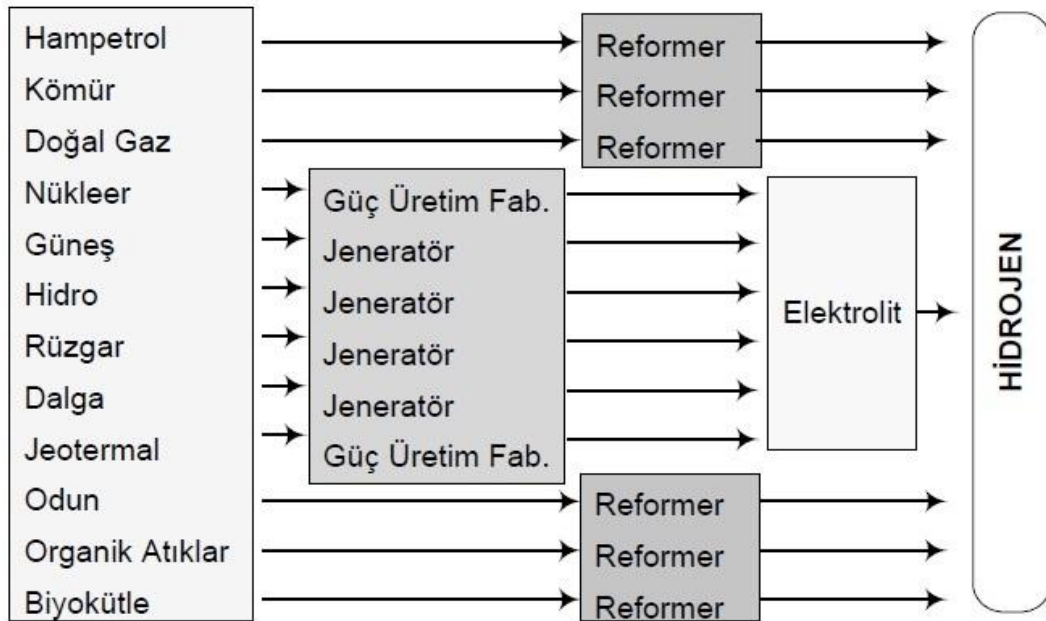
2.4 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Doğal halde gaz hidrojen oldukça az miktarlardadır; atmosferde, yükseklikle değişen oranlarda, 150000-200000 kısımda sadece 1 kısım bulunur. Doğal hidrojen volkanlardan, kömür yataklarından, petrol kuyularından meydana gelir.

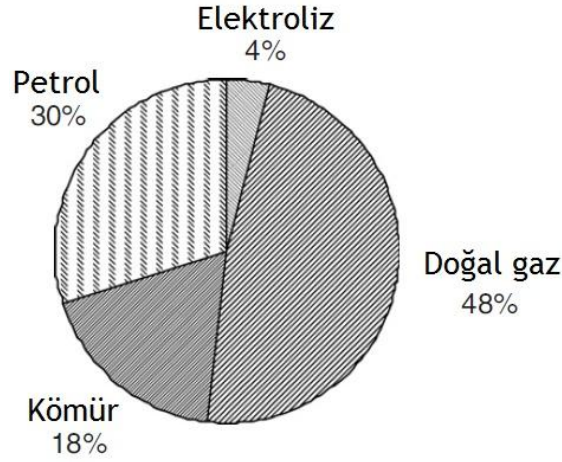
Hidrojen evrenin en temel maddesidir, güneş ve yıldızlarda bulunan ana bileşiktir. Yeryüzündeki hidrojenin genellikle tamamı diğer elementlerle bileşik halindedir. Su molekülü iki atom hidrojenin bir atom oksijenle olan bileşiğidir; dolayısıyla tüm okyanuslar çok büyük hidrojen depolarıdır. Ayrıca, bitkiler, hayvanlar ve fosil maddeleri de kapsayan tüm organik maddelerin önemli bir parçası hidrojendir. Volkanik gazların bulunduğu yerlerde hidrojen serbest halde, yani H_2 halindedir; fakat çok hafif olduğundan hemen dağılır, kazanılamaz. Hidrojen, ayrıca alkali metallerle kimyasal olarak birleşmiş halde bulunur ($NaBH_4$ gibi).

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler vardır; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilebilir.

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48'i doğal gazdan (%90'dan fazlası metandır), %30'u rafineri ürünlerinden, %18'i kömürden ve kalan %4'ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir (Şekil 2.2). Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri vardır (Beşergil, 2009).



Şekil 2.1 Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler (Beşergil, 2009).



Şekil 2.2 Küresel hidrojen üretimi için kullanılan hammaddeler (Kotari vd., 2008).

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri iki grup altında toplanabilir,

- Fosil Hammaddelerden: Buhar Reformasyonu, Ototermal Reformasyon, Kısmi Oksidasyon, Kömürün Gazlaştırılması, Termal Disosiyasyon.
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından: Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz (Beşergil, 2009).

2.4.1 Fosil Hammaddelerden Hidrojen Üretimi

Hidrojen birçok fosil yakıttan üretilebilir. Proseslerin güçlükleri değişmekle birlikte burada genel olarak doğal gazdan ve kömürden hidrojen üretimi ele alınacaktır. Karbon dioksitin yan ürün olarak ortaya çıkmasından dolayı sürdürülebilir (sıfır emisyon) bir proses sağlamak için karbon dioksit yakalanmalıdır.

Prosesin uygulanabilirliği, üretim tesisinin merkezi ya da dağıtılmış olmasına göre değişmektedir (IEA, 2006).

2.4.1.1 Doğal Gazdan Üretim

Doğal gazdan hidrojen üretimi dört farklı işlemle gerçekleştirilmektedir.

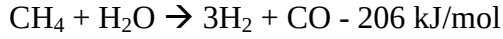
- Buhar reformasyonu (SMR – Buhar Metan Reformasyonu).
- Kısmi oksidasyon (POX).
- Ototermal reformasyonu (ATR) (IEA, 2006).
- Termal disosiyasyon (Beşergil, 2009).

2.4.1.1.1 Buhar Reformasyonu (Buhar Metan Reformasyonu)

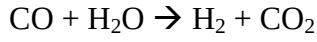
Su buharıyla yapılan endotermik ve çok uygulanan bir reformasyon prosesidir. Ancak reaksiyonun endotermik olması dışarıdan ısı verilmesini gerektirdiğinden oldukça komplekstir.

Doğal gazın buhar reformasyonu ile hidrojen üretimi dünya üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturur; metanın ağırlıkça %25'i hidrojendir, reaksiyon 3-25 bar basınçtaki katalizörlü (Co-Ni) reaktördeki metana 700-1000°C sıcaklıktaki buhar verilerek yapılır.

Metan reformasyon reaksiyonu:



Şift reaksiyonu

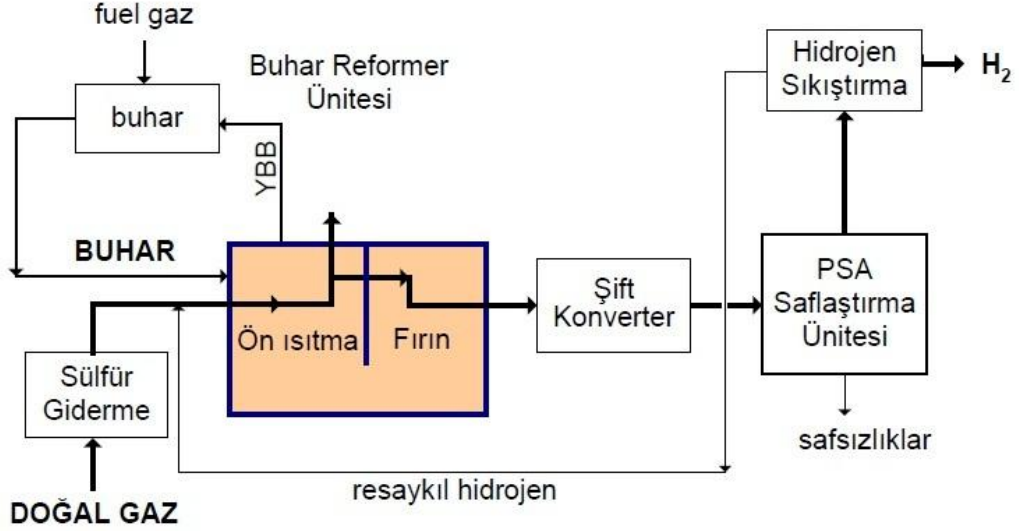


Bu yöntemde açığa çıkan CO miktarı, bir yüksek sıcaklık şift konverterde düşürülür (Şekil 2.3). Buradan çıkan akım PSA (Pressure Swing Adsorption) saflaştırma ünitesine verilerek kalan karbon monoksit düşürülür, karbon dioksit, metan, azot vs. uzaklaştırılır ve ~%99,9995 saflıkta hidrojen elde edilir (Beşergil, 2009).

Bu proseste ticari olarak, buhar-karbon oranı 2-3 arasındadır. Buharın yüksek stokiyometrik oranları dönüşüm oranını artırır fakat termal bozunma ve kok oluşumunu azaltır (Barranon, 2006).

Dikkat edilmesi gereken en önemli husus ise metan kaynağıdır. Öngörülen rezerv-üretim oranı dünya çapında 64,1 yıl olarak tahmin edilmektedir. A.B.D.'de bu miktar çok daha azdır (9,5 yıl). Rezervlerin çoğu (%40,8'i), özellikle İran (%15,2) ve Katar (%14,7) olmak üzere Orta Doğu'dadır. Geri kalan %26,7'lik kısım ise Rusya'dadır.

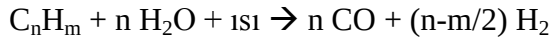
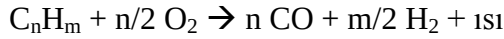
Buhar metan reformasyonu, genel olarak hidrojen ekonomisine geçiş teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Bu da, onun enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak kabul edildiği anlamına gelir [2].



Şekil 2.3 Metan buhar reformasyonu proses akım şeması (Beşergil, 2009).

2.4.1.1.2 Kısmi Oksidasyon

Nafta'dan daha ağır olan hidrokarbonların dönüşümü için, buharla iyileştirme uygulanamaz. Bu nedenle kısmi oksidasyon kullanılır. Doğal gazın, etanolun hatta benzinin iyileştirilmesi için kısmi oksidasyon iyileştiriciler son zamanlarda geliştirilmektedir ve bunun otomobilleri tahrik etmek için yakıt hücreleri ile birlikte tatbik edilmesi düşünülmektedir. Kısmi oksidasyon işleminde üç ana adım vardır: (1) sentezle gaz üretimi, (2) su-gaz değişimi reaksiyonu ve (3) gaz arıtımı. Kısmi oksidasyon reaksiyonları şöyledir;



Burada atık akaryakıt için $n = 1$ ve $m = 1,3$ olur.

Sentezle gaz üretimi adımında, hidrokarbon malzemesi oksijen ile kısmi olarak okside edilir ve karbon monoksit buharla birleşerek CO₂ ve H₂ açığa çıkarır. Saf hidrojen elde etmek için azotun ayrılmasındaki güçlük nedeniyle bu işlemde tipik olarak saf oksijen kullanılır.

Çalışma sıcaklıkları oldukça yüksektir (1150-1315°C gibi) ancak yeni katalizörler sayesinde kısmi oksidasyon daha düşük sıcaklıklarda temin edilebilir. Kısmi oksidasyonun verimi yaklaşık %50 kadardır. Doğal gazın ekonomik olarak temin edilmediği ve petrolün ucuz fiyatla sağlanabildiği yerlerde hidrokarbon sıvılarından hidrojen üretilmesi için kısmi oksidasyon sistemi kullanılır. Kısmi oksidasyon sonucunda çıkan maddeler içinde bazı kirleticiler, karbon ve kül bulunur. Bunların temizlenmesi için çok iyi bilinen teknikler

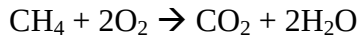
kullanılır ancak bu işlemlerin yapılabilmesi için yüksek seviyede yatırıma ihtiyaç vardır (Deriş, 2006).

2.4.1.1.3 Ototermal Reformasyon

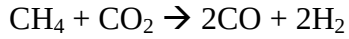
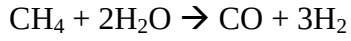
Ototermal reformasyon, kısmi oksidasyon ve buhar reformasyonun birleştirilmiş halidir. Kısmi oksidasyon, hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır. Ototermal terimi, endotermik buhar reformasyonu ile ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonları arasındaki ısı alış verişini tanımlar. Hidrokarbonlar bir "ısı reaktörde" katalizör ve oksijen+buharla reaksiyona sokulur.

Ototermal reformasyon prosesleri, birleştirilmiş tek bir ototermik reaktörde veya gaz-ısıtmalı-ototermik reaktörler kombinasyonunda yapılabilir. Proses, yanma (~2000°C) ve reformasyon (1000-1200°C) bölgelerinde gerçekleşir.

Yanma bölgesi:

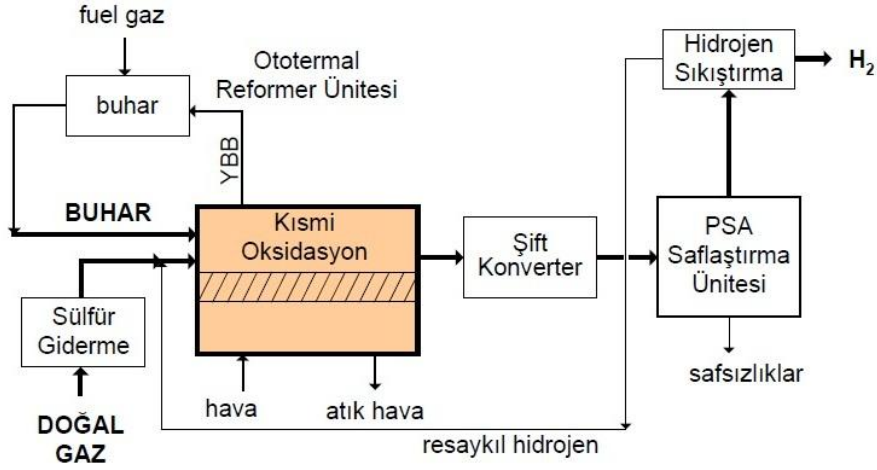


Reformasyon bölgesi:

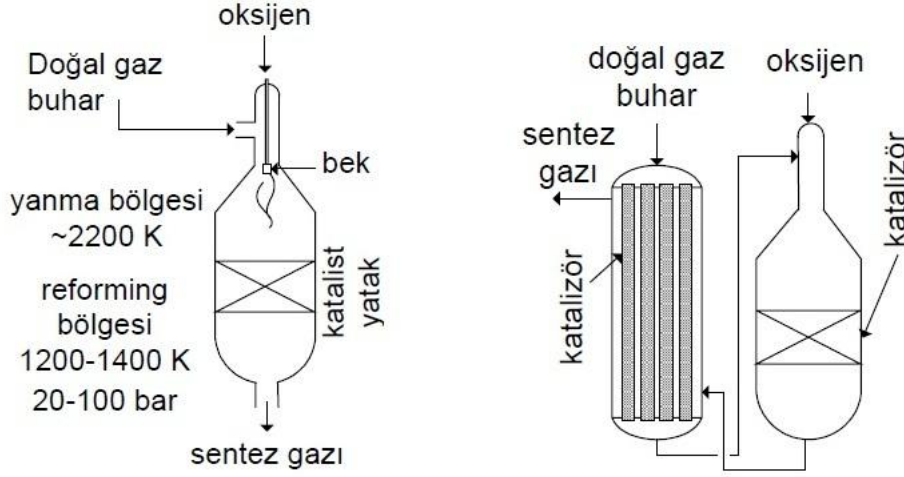


Isıyla tamamlanan reformerlerde ototermal reformerden alınan sıcak gaz buhar reformasyonunda kullanılır.

Şekil 2.4'de ototermal reformasyon akım şeması, Şekil 2.5'de bir ototermik reaktör ile birleştirilmiş bir ototermik reaktör sistemleri görülmektedir (Beşergil, 2009).



Şekil 2.4 Ototermal reformasyonun akım şeması (Beşergil, 2009).



Şekil 2.5 Bir ototermik reaktör ve birleştirilmiş ototermik reaktör sistemleri (Beşergil, 2009).

2.4.1.1.4 Termal Disosiyasyon

Hidrokarbon bileşikler oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak parçalanarak hidrojen ve karbon elde edilir. Bu tip proseslerin en avantajlı tarafı sera gazları emisyonunun olmamasıdır. Hidrokarbon metan ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.



1 mol metan → 2 mol hidrojen

Bu amaçla geliştirilmiş bir teknoloji plazma reformerlerdir; bunlar ~2000°C'da çalışır, avantajı, ağır yağ fraksiyonları da dâhil her tür hidrokarbonun reform edilebilmesi ve organik maddelerin hava ve oksijensiz ortamda parçalanarak termal disosiyasyonla, karbon dioksit meydana gelmeden hidrojen ve is şeklinde karbon elde edilmesidir (Beşergil, 2009).

2.4.1.2 Kömürden Üretim

2.4.1.2.1 Kömür Gazlaştırma

Kömür gazlaştırma, kimya endüstrisinde (özellikle amonyak üretiminde) kullanılmak üzere hidrojen üretiminde kullanılan, günümüzde büyük ölçeklerde çalışan kendini kanıtlamış bir teknolojidir [2].

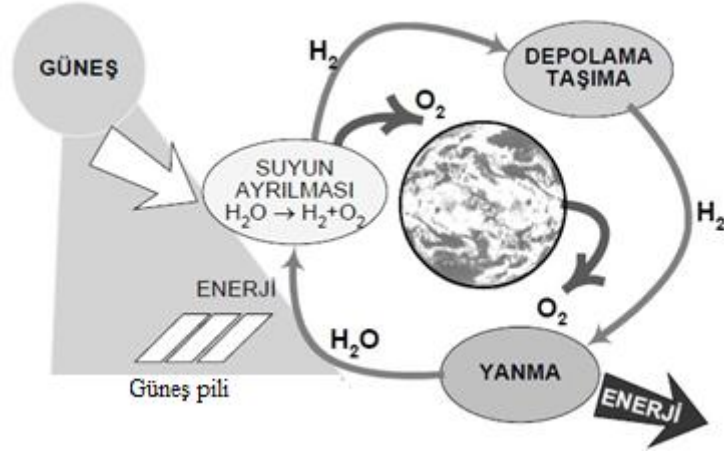
Kömür gazlaştırma işleminde (Koppers-Totzek işlemi) toz halinde kömür, atmosferik basınçta oksijen ve buhar kullanılarak süratle kısmi oksidasyona tabi tutulur. Sonra atık ısıyı geri kazanmak için ham gaz soğutulur, basınçlama, değişme çevrimi ve gaz saflaştırma adımlarına geçmeden önce kül parçacıklarını temizlemek için su ile ıslatılır. Tekrar geleneksel yaş fırçalama veya basınç adsorpsiyon işlemi kullanılır. Elde edilen ürün hidrojen olur ve saflık oranı %97,5'den daha yüksektir.

Pahalı ve çok enerji tüketen hidrojen basınçlama adımından kurtulmak için Texaco yüksek basınçta kömür gazlaştırma işlemini geliştirmiştir. Bu basınçta doğrudan ıslatma metodunda çalışarak, ilave hidrojen üretimi için geçiş işleminde kullanılmak üzere sentez gazında yüksek buhar miktarı bulunması arzu edilir. Bundan sonra ham gaz kükürttten arındırılır, ayırma işlemine tabi tutulur ve saflaştırılır. Sonuçta elde edilen ürün, %97 değerinden daha yüksek safiyette hidrojen gazıdır (Deriş, 2006).

Kömür gazlaştırma, günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan oturmuş bir teknolojidir fakat karbon dioksitin yakalanması ve depolanması için ek teknik ve ekonomik değerlendirmeler gereklidir [2].

2.4.2 Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun %11,2 si hidrojendir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen "yenilenebilir" olmasıdır, yani sudan hidrojen alırken yanma sonucunda tekrar su meydana gelerek "kiralanmış" su iade edilmektedir. Örnek olarak Şekil 2.6'da güneş enerjisinden hidrojen üretim çevrimi görülmektedir (Beşergil, 2009).

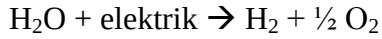


Şekil 2.6 Hidrojen çevrimi (Beşergil, 2009).

Sistemdeki çevrimi: Güneş enerjisi, güneş pilleri yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülür, elektrik enerjisi suyu oksijen ve hidrojene ayırmada kullanılır, oksijen atmosfere verilirken hidrojen depolanır, taşınır ve dağıtımına verilir. Son olarak hidrojen ve oksijenin birleşmesiyle açığa çıkan enerji iş ve ısı için harcanır; bu sırada oluşan su (veya buhar) atmosfere verilir ve çevrim tamamlanır (Beşergil, 2009).

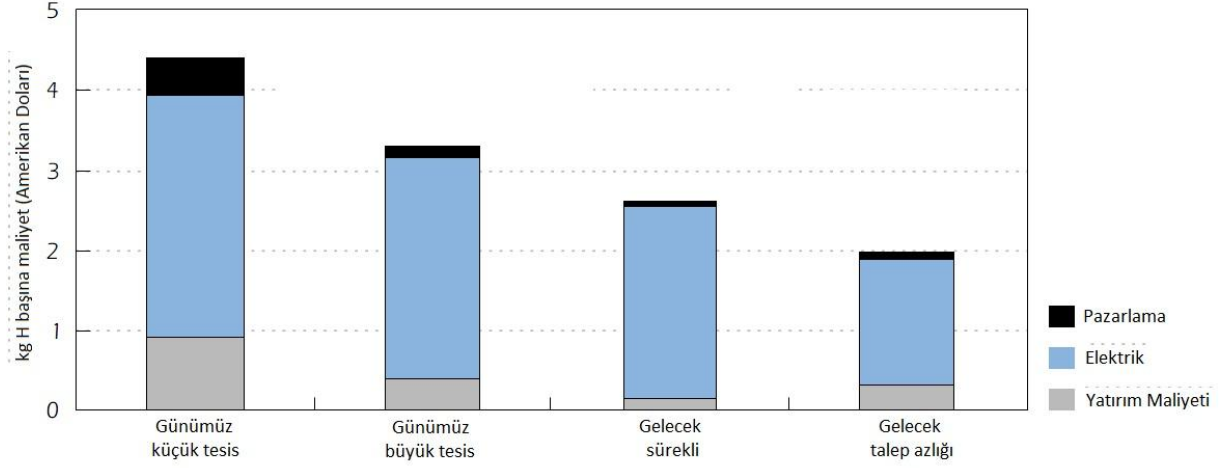
2.4.2.1 Suyun Elektrolizi

Suyun elektrolizi, elektrik enerjisi yardımıyla suyun hidrojene ve oksijene ayrılması işlemidir. (IEA, 2006).



Suyun elektrolizi için gerekli olan toplam enerji ihtiyacı sıcaklıkla bir miktar artarken, elektrik enerjisi ihtiyacı azalmaktadır. Yüksek sıcaklıkta elektroliz işlemi, diğer işlemlerde açığa çıkan atık ısı kullanıldığında daha da uygun hale gelmektedir.

Bu, global olarak elektrik üretiminin büyük bir kısmının kıyasla düşük verimle, fosil enerji kaynaklarından sağlandığı düşünüldüğünde özellikle önem taşımaktadır. Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti, üretim maliyetinde düşüşün görülebileceği de göz önüne alınarak Şekil 2.7’de gösterilmiştir (IEA, 2006). Suyun elektrolizine, 4. bölümde daha detaylı olarak değinilecektir.

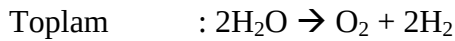
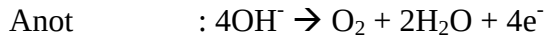
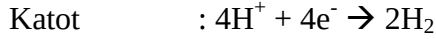
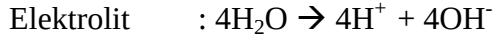


Şekil 2.7 Elektrolitik hidrojenin gelecekteki potansiyel maliyeti (IEA, 2006).

2.4.2.1.1 Alkali Çözeltinin Elektrolizi

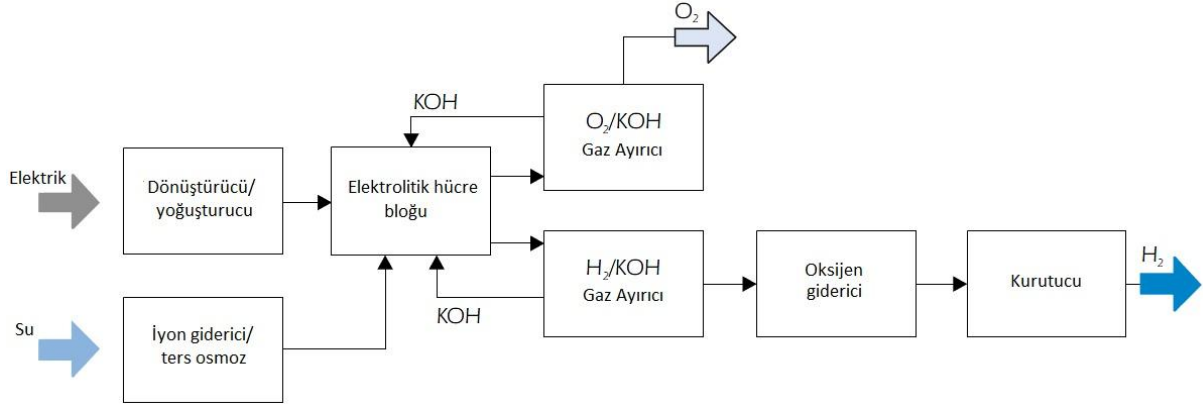
Alkali çözeltinin elektrolizinde, elektrolit olarak KOH'un sulu çözeltisini kullanılır. Alkali çözelti elektrolizi, sabit uygulamalar için uygundur ve çalışma basıncı 25 bar'a kadar çıkabilir. Alkali çözelti elektrolizi, endüstriyel uygulamalarda uzaktan insansız kontrole imkân veren gelişmiş bir teknolojidir.

Alkali çözelti elektroliz hücresinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir:



Ticari elektrolitler genellikle bir hücre yığını içindeki birçok elektrolitik hücreden meydana gelmektedir. Alkalın elektrolitler genellikle Şekil 2.8'de gösterilen ana bileşenleri içermektedir:

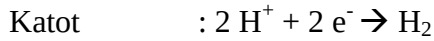
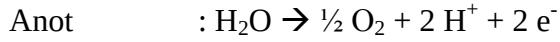
Az enerji harcayan ve yüksek enerji verimliliğine sahip elektroliz ekipmanlarını ucuza mal etmek ve bunların dizaynı gelecekte karşılaşılabilecek zorluklardandır (IEA, 2006).



Şekil 2.8 Alkali çözeltinin elektrolizinin akış şeması (IEA, 2006)

2.4.2.1.2 Polimer Elektrolit Membran (PEM) Elektrolizi

PEM elektrolizinin çalışma prensibi aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



PEM elektrolitleri sıvı elektrolit gerektirmediğinden tasarımı basitleştirir. Elektrolit, asidik polimer membrandır. PEM elektrolitleri, 100 bar basınçta çalışacak şekilde tasarlanabilir ve sabit ve hareketli uygulamalarda kullanılmaya uygundur. Bu teknolojinin en büyük dezavantajı ise membranların ömrünün kısıtlı olmasıdır.

PEM'in alkali elektrolize göre avantajları, KOH elektrolit olmadığından yüksek güvenlik, yüksek akım yoğunluğundan dolayı daha az yer kaplayan tasarım, yüksek çalışma basınçları ve büyük ölçüm aralığıdır. Günümüzde PEM elektrolitler, yüksek maliyet, düşük kapasite, düşük verimlilik ve kısa yaşam ömrü gibi sebeplerden dolayı alkali elektroliz kadar gelişmiş değildir.

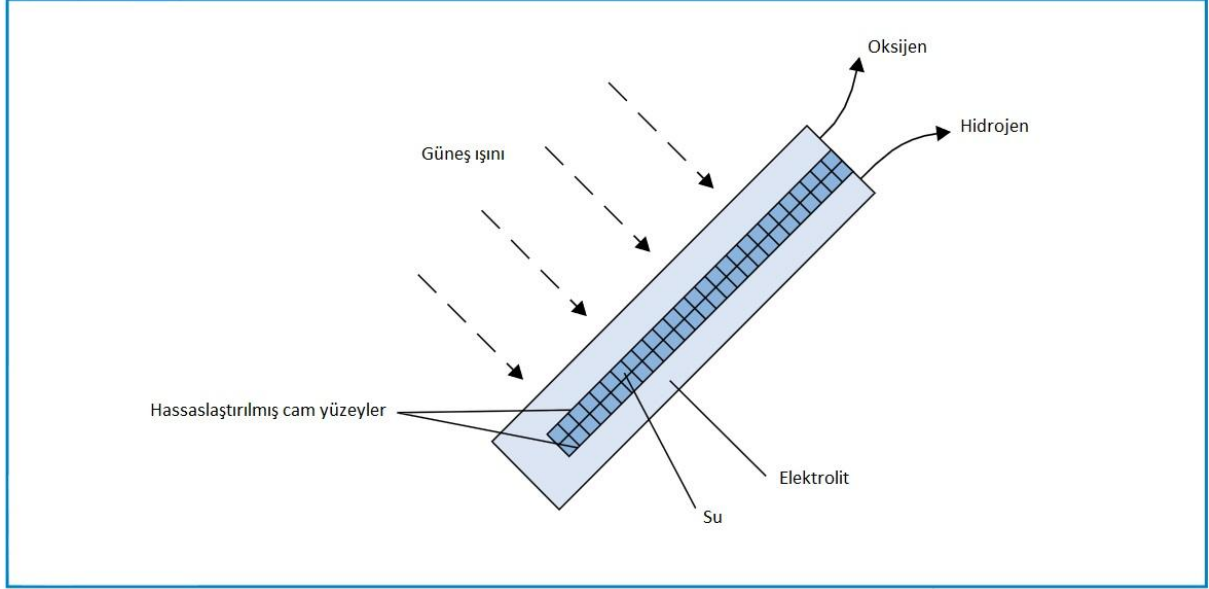
PEM elektroliz performansının, materyallerin ve hücre tasarımının geliştirilmesiyle iyileştirilebileceği düşünülmektedir (IEA, 2006).

2.4.2.2 Fotoelektroliz

Elektrolitlerle birleştirilmiş güneş pili sistemleri ticari olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler, üretim güneş pilli hücreden elektrik ya da elektrolizden hidrojen şeklinde olduğundan esneklik sağlamaktadır. Doğrudan fotoelektroliz, iki sistemi tek bir aygıtta birleştiren bir sistemdir (Şekil 2.9).

Suyun fotoelektrolizinde, suyun hidrojene ve oksijene ayrılması için ışık kullanılmaktadır. Bu sistemler, konvansiyonel iki aşamalı teknolojilerle karşılaştırıldığında elektrolitik hidrojenin maliyetinin düşmesine olanak sağlamaktadır (IEA, 2006).

Genel olarak hidrojen üretimi sadece ultraviyole ışık kullanılarak yapılabilmektedir fakat ultraviyole ışık güneş spektrumunda görünür ışıktaki daha az yoğunluktur (Demirgil vd., 2007).



Şekil 2.9 Fotoelektrolitik hücrenin çalışma prensibi (IEA, 2006).

2.5 Hidrojenin Kullanım Alanları

Endüstride, ulaşımda ve evlerde hidrojen kullanımı aslında sanıldığı kadar yeni değildir (Kükrer, 2007). Hidrojenin sanayide başlıca kullanıldığı alanlar şu şekildedir.

Katalitik hidrojenleme: amonyak sentezi, metil alkol sentezi, sıvı yakıt sentezi, bitkisel yağ katılaştırma, yağ asitlerinden alkol elde edilmesi, feolden kapalı hegzanol, benzenden kapalı hegzan elde edilmesi, yapay iplik elde edilmesi, ilaç üretimi.

Yakıt olarak: kaynak alevi, metal ısı bileşiminde, elektrik üretiminde, roketler ve hava araçlarında kullanılır.

Metalurjide: indirgeme maddesi, tungsten ve molibden elde edilmesi, metal hidritler hazırlamada kullanılır.

Ayrıca hidrojen, direk buhar gerektirecek sanayi alanlarında yüksek verimle kullanılabilir. Örneğin kâğıt, kimya endüstrisi, süt fabrikaları, konserve fabrikaları, kükürt ve tekstil, şeker fabrikaları gibi su buharı gereken alanlarda hidrojenin oksijenle yakılması ile elde edilebilir. Ayrıca demir ve diğer madenlerin eritilmesinde kullanılabilir (Sarıtaş, 2004).

Hidrojen ulaşımda ise taşıtlar için çok elverişli bir yakıt olduğundan tercih edilir (Sarıtaş, 2004). Yakıt olarak hidrojenin özellikleri, Bölüm 2.6 ve 2.7’de belirtilecektir. Fakat hidrojenin taşıtlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için önemli avantajlar olsa da, benzinin yerini alabilmesi için en azından 20 yıllık bir sürenin geçmesi gerektiğı öngörülmektedir (Kükreer, 2007).

Hidrojen, diğeri alternatif enerjiler arasında bir köprü görevi yaptığundan, bir birleştirici ve taşıyıcı görevi üstlenir. Bir bölgede alternatif enerjilerden en az bir tanesi kurulabilir. Bu kurulan merkezde hidrojen üretilip yakın çevreye hidrojen dağıtımı yapılabilir. Belirli bir mesafede enerjiyi elektrik olarak nakletmektense hidrojeni borularla nakletmek daha ekonomik olur. Örneğın ülkemizde elektriğın taşınmasında kaybolan enerji miktarı, Keban barajının yılda ürettiğı elektrik enerjisinin 1,5 katı kadardır. Ayrıca yer altında taşındığından daha az yer işgal eder. Elektrik nakledildiğı yerde kullanılmalıdır, fakat hidrojen depolanabilir ve istenildiğinde kullanılabilir. Bu şekilde enerji dağıtımı, uzak bölgelerde üretilen elektriğı nakleırken oluşın kayıplardan dolayı, elektrik olarak taşımaktan daha verimli ve kolaydır (Sarıtaş, 2004).

Hidrojen sürekli üretim yapmayan (güneş, rüzgâr) ya da enerji tüketim merkezlerinin çok uzağında inşa edilen (hidroelektrik, jeotermal) enerji tüketim tesislerinde üretilen enerjinin tamamının ya da o an için kullanılmayan kısmının depolanması için kullanılabilir.

Yakıt pilleri, hidrojenin elde edilmesi için geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pillerinde elektroliz prosesi tersine çevrilerek, hidrojenle oksijen elektrokimyasal bir prosesle birleştirilir. Bunun sonucu elektrik, su ve ısı açığa çıkar. ABD'nin uzay programında, otomobil ve otobüsleri çalıştıracak güçte yakıt pilleri geliştirilmiştir ve çeşitli şirketler yakıt pilleri üzerine çalışmalara devam etmektedirler (Kükreer, 2007).

Hidrojenin, ileride geniş olarak kullanılması beklenen alanlar yukarıda anlatılanlardan, elektrik elde edilerek sanayi ve evlere dağıtılması, araçlarda yakıt olarak ve evlerde ısıtma amaçlı olarak kullanılmasıdır (Sarıtaş, 2004).

2.6 Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen

Hidrojen, suyun ve temiz güç kaynağının olduğı her yerde potansiyel olarak mevcuttur. Diğeri yakıt türlerine kıyasla daha verimli yanma özelliğine sahiptir. Hidrojen, karbon ve sülfür içermediğı için yanma ürünleri arasında CO, CO₂ ve HC yoktur. Teorik olarak hidrojen yandığı zaman sadece su oluşur.

Özellikle motor ve araç teknolojisi açısından alternatif olarak seçilen yakıtın içten yanmalı motorlarda kullanımı, depolanması, doğal dengenin korunması ve fosil yakıt türleri ile yarışabilir karakteristiğe sahip olması gerekir.

Hidrojenin birçok yönüyle çevre açısından avantajlı olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. İkincil bir enerji kaynağı durumunda olan hidrojenin değişik ve yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile elde edilebilir olması, bu yakıt türünü geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı durumuna sokacağı kabul edilmektedir (Kükrer, 2007).

Hidrojeni geleneksel olmayan birincil enerji kaynakları ile karşılaştırdığımızda şu üstünlükleri görürüz:

- Tükenmezdir.
- Yenilenebilir.
- Depolanması mümkündür.
- En az kirlilik oluşturmaz.
- Birincil enerji kaynaklarına bağlı değildir.
- Üretiminde en uygun bileşik çok bol olan sudur.
- Hidrojenin yüksek alevlenme hızı ve geniş tutuşma aralığı
- Hafifliği ve yakıt olarak ideal özellikleri nedeniyle hidrojen taşıtlar için iyi bir yakıttır (Açıkgöz, 2009).

Ayrıca hidrojen diğer fosil yakıtlarla kullanılabilme özelliğine sahiptir. Bu özelliğiyle de birçok avantajlar sağlamaktadır. Bunlar:

Yakıt/hava karışım sınırı düşürülmesi sonucu;

- ✓ NO_x ve CO emisyonlarının azalması ve termal verimliliğin artması,
- ✓ Çevrimler arasındaki basınç farklarının azalması,
- ✓ Karışımın alev hızının artmasıdır (Kükrer, 2007).

2.7 Hidrojen Yakıtının Özellikleri

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine

uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya, direkt buhar üretimine, hibritleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

Hidrojen alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinleri uygulamasında kolaylık sağlamaktadır. Bu özelliği ile endüstriyel buhar üretimi de kolaylaşmaktadır. Hidrojenin katalitik yanma özelliğinden mutfak ocakları, su ısıtıcıları ve sobalara uygulanmasında yararlanılmaktadır. Hibritleşme özelliği, emniyetli hidrojen depolanması açısından önemlidir. Hidrojen, Carnot çevriminin sınırlayıcı etkisi altında kalmadan, yakıt pillerinde elektrokimyasal çevrimle direkt elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütlesinin ısı değeri 141,9 MJ/kg olup, petrolden 3,2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacminin ısı değeri ise 10,2 MJ/m³'tür ve petrolün % 28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütlesinin ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2,8 katı kadarken, birim hacminin ısı değeri 0,013 MJ/m³ ile doğal gazın % 32,5'i olmaktadır. Metal hibritlerin kütle enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hibritlerin hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

Hidrojen diğer tüm otomotiv yakıtlarından üstün özellikler taşımaktadır ve ideal bir yakıttır. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşamama, zayıf karışım gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20,13 K (-253°C)'de ilk harekete sokulurken bile sorun çıkarmaz. Hidrojen yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek sıcaklığına sahip olup, kontrolsüz yanmaya (vuruntuya) karşı dayanıklıdır.

Hidrojenin geniş bir tutuşma aralığı olduğundan, bu tür motorlar değişik hava fazlalık katsayılarında çalıştırılabilir.

Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanma sırasında oluşan azot oksit (NO_x) emisyonu, mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Kaldı ki, benzin-hava karışımına %5 hidrojen eklenince NO_x emisyonu %30-40 azalma göstermektedir. Bu da çevre açısından önemli bir kazançtır.

Nitekim son yıllarda çift yakıtlı motorlar denilen, hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz karışimli Otto çevrimli motorların ortaya çıkarılmasının nedeni, karışımın fakirleştirilmesi ile özgül yakıt tüketiminin azaltılmasıdır. Fakir karışimli motorların CO_x ve HC emisyonları

azalmaktadır. Çift yakıtlı motorların, günümüz klasik motorları ile hidrojen motorları arasında bir geçiş aşaması oluşturması beklenmektedir.

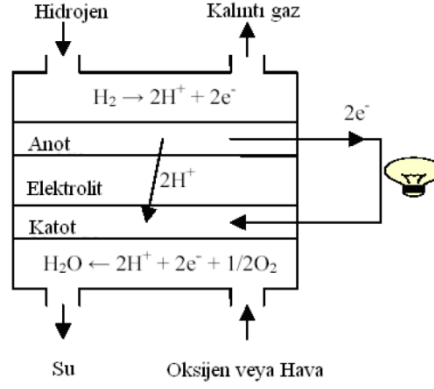
Yakıtlar için önemli olan bir özellik de çevresel uygunluktur. Fosil yakıt kullanımının hava kalitesi, insanlar, hayvanlar, plantasyonlar ve ormanlar, akuatik ekosistemler, insan yapısı yapılar, açık madencilik, iklim değişikliği, deniz seviyesi yükselmesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanan çevre zararları dünya genelinde, 1990 verileriyle; kömür için 9,8 A.B.D. \$/GJ, petrol için 8 A.B.D. \$/GJ ve doğal gaz için 5,6 A.B.D. \$/GJ olarak saptanmıştır (Kükreler, 2007).

2.8 Hidrojenden Enerji Üretimi

Hidrojenin oksidasyonunun kimyasal enerjisi içten yanmalı uygun bir motorda termal enerji ve daha sonra da mekanik enerjiye çevrilebilir. Hidrojen, otomotiv yakıtı olarak benzinden daha yararlıdır. Bu yararları şu şekilde sıralayabiliriz;

- a) Hidrojenin havada yanması yüksek sıcaklığa sahip olur ve bu da NO_x gazlarının oluşmasına sebep olur. Fakat bunların miktarı benzinle çalışan bir motorun sadece %20'si kadardır.
- b) Hidrojenin enerji yoğunluğu (28,700 kcal/kg) oysa bu miktar benzinin enerji yoğunluğu olan 10,630 kcal/kg'den yaklaşık 3 katı kadar daha fazladır.
- c) Hidrojenin yanmasıyla oluşan CO_2 gazlarının miktarı 0 iken benzinin yanmasıyla 2,27 kg/Q kadar CO_2 gazı üretir. Burada geçen Q, bir litre benzinin ısı değeridir. Üstelik hidrojenin tutuşma sıcaklığı benzininkinden daha düşüktür. Hidrojen, benzinden daha fazla havayla karışmakta ve bunun sonucu olarak tam yanma reaksiyonu tamamen gerçekleşmekte ve bu yüzden verim daha fazla olmaktadır. Ne yazık ki bu olay, bir yanma silindirin ortamındaki sıcak gazların sirkülasyonunu zorlaştırmaktadır.

Hidrojenin oksidasyonunun kimyasal enerjisini kullanmak için başka bir yol da direk elektrik enerjisine çevirmektir. Bu durumda bir yakıt pili kullanılabilir. Şekil 2.10'da tipik bir polimer yakıt pilini göstermektedir (İzgi, 2006).



Şekil 2.10 Yakıt pilinin şeması (İzgi, 2006).

Bu şekle göre hidrojen, yakıt piline girdiğinde anotta bulunan platinyum katalizörü onu, hidrojen iyon ve elektronlarına ayırır. Elektronlar dış devreden elektrik devresine geçerek katotta bulunan O₂ ile platinyum vasıtası ile birleşirler. Elektrolit membrandan geçen H₂ iyonları katottaki O₂ ile reaksiyona girmekte ve su oluşturmaktadır.

Yakıt pillerinin en önemli avantajı yüksek verimle enerji dönüşümüdür. Yakıt pili ile üretilen ısı kullanıldığında yakıt pilinin enerji dönüşümü %80 olmaktadır. Diğer taraftan elektrik santralleri kimyasal enerjisini termal enerjiye, daha sonra ise elektrik enerjisine çevirmekte ve bu tip bir santralin verimi sadece % 40'tan daha azdır. Fakat yakıt pilleri daha gelişime ihtiyaç duymaktadırlar. Ömürlerinin uzun olmaması pratiksel problemlerden birisidir. Çünkü CO₂, CO, sülfür bileşikleri veya kendi elementlerinin difüzyonlarından dolayı kendiliğinden bozunmakta ve bu sebeple elektrot ve elektrolitlerin zehirlenmesine neden olmaktadır. Bir elektrolit membranların kırılması durumunda çok miktarda O₂ ve H₂ veya hava birbiriyle karışmakta ve patlamaya sebep olmaktadır. Elektrot ve elektrolitik membranlar için elektrokataliz ve maddeleri için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ne yazık ki pahalı maddeler ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (İzgi, 2006).

2.9 Hidrojen Enerjisinin Çevresel Yönü

Hidrojen çok temiz bir yakıttır. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir. Diğer yakıtların aksine hidrojen elementlerden üretilen kirletici içermez. Bu nedenle de SO₂, CO, CO₂, uçucu organik kimyasallar oluşmaz. Çizelge 2.2.'de farklı enerji sistemlerinden üretilen kirleticilerin miktarları görülmektedir.

Hidrojen, fosil yakıt kullanılarak buhar iyileştirme yöntemi ile üretilirse oluşacak karbondioksit miktarı fosil yakıt direkt yakıldığında oluşacak emisyon miktarından yüksektir.

Ayrıca buhar iyileştirmede kükürt gibi fosil yakıtın içerdiği safsızlıklarda kirletici emisyonu neden olmaktadır. Elektroliz yöntemi kullanıldığında ise elektroliz işleminin sürebilmesi için gerekli elektriğin ne şekilde temin edildiği önem taşımaktadır. Hidrojenin biyokütleden, güneş enerjisinden veya diğer yenilenebilir kaynaklardan üretimi emisyon miktarını azaltır.

Uçaklarda hidrojenin kullanımı sonucunda oluşacak su buharı emisyonu tehlikeli olabilir. Ortalama yükseklik ve enleme bağlı olarak buz bulutları oluşur ve bu bulutlarda sera etkisine ve ozon tüketimine neden olurlar (Mert, 2005).

Çizelge 2.2 Enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları (Mert, 2005).

Kirletici	Fosil Yakıt Sistemi (kg/GJ)	Kömür/Sentetik Fosil Sistem (kg/GJ)	Solar-Hidrojen Sistemi (kg/GJ)
CO ₂	72,40	100,00	0
CO	0,80	0,65	0
SO ₂	0,38	0,50	0
NO _x	0,34	0,32	0,10
HC	0,20	0,12	0
Partikül Madde	0,09	0,14	0

NO_x oluşumu ise alev sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Hidrojen geniş bir aralıkta alev alma sıcaklığına sahip olduğundan NO_x emisyonu motor tasarımları değiştirilerek azaltılabilir.

Dünyada deniz ve nehirlerden su buharlaşması yılda yaklaşık $5 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$ 'tür. Eğer günümüzde insanlığın toplam enerji tüketimi olan 11W hidrojen ile sağlanırsa yıllık su buharlaşması yaklaşık $2,5 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$ olur. Bu değer doğal buharlaşmanın 1/20000'idir.

Hava kirliliğinin insan sağlığı üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, fosil yakıt yerine hidrojen kullanılması ile fiziksel sağlık şartlarında da iyileşmeler olacaktır. Enerji üretimi sırasında CO₂ emisyonunun azalması veya atmosferdeki CO₂ derişiminin düşürülmesi sağlanabilir. Atmosferdeki CO₂ derişiminin düşürülmesi teknik ve ekonomik olarak solar fotosentez ile sağlanabilir (Mert, 2005).

2.10 Hidrojen Enerjisinin Dünyadaki Durumu

Dünyada çeşitli ülkelerde hidrojen enerjisi araştırmaları yapılmaktadır. Brezilya ve Güney Amerika'da en büyük hidrojen güç tesisi Haipu'dur. Burada elektrolitik hidrojen üretilir. Üretilen hidrojen gazdır. Japonya'da WE-NET (World Energy Network) projesi ile Tokyo metropolitan bölgesinde hidrojen kullanımı ile oluşacak azot oksit emisyonundaki azalma potansiyeli araştırılmaktadır. WE-NET Programı Japonya'nın Uluslararası Ticaret ve Endüstri Bakanlığınca desteklenmektedir. Bu programda Japonya hidrojen enerji sisteminde ilerleme sağlamak üzere 2020 yılına kadar 4 milyar \$ harcamayı planlamaktadır. Gelecekte de Pasifik denizinin Ekvator bölgesinde yapay bir adada solar radyasyon kullanarak deniz suyundan elektrolizle hidrojen üretmeyi planlamaktadırlar.

Almanya'da ise Neurenburg yakınlarında mini bir hidrojen enerji sisteminin kurulduğu bir program yürütülmektedir. Solar-Wasserstoff-Bayern, burada solar hidrojen tesisi, depolama sistemi ve hidrojen kullanma sistemleri kurmuştur. Almanya ayrıca Suudi Arabistan ile ortak yürüttüğü Hysolar programı ile Suudi Arabistan'ın Riyad yakınında solar hidrojen üretim tesisi kuracaktır. Suudi Arabistan ayrıca solar hidrojeni sürekli ihraç etmeyi planlamaktadır.

Diğer uluslararası başarılı program Avrupa ve Kanada arasındaki Euro-Quebec'tir. Bu programda nispeten ucuz olan hidrogüçten üretilerek Kanada'dan Avrupa'ya ithal edilecek sıvı hidrojenin deniz aşırı taşınımı, depolanması ve kullanım alanları araştırılmaktadır. İzlanda'da ise hükümet, üniversiteler, taşıma şirketleri, fabrikalar ve çok uluslu araba ve petrol şirketleri birliği oluşturmuş ve 2030 yılına kadar İzlanda'nın tamamen hidrojen ekonomisine geçmesini planlamışlardır. Bunlardan başka INTA solar hidrojen tesisi (İspanya), SAPHYS küçük ölçekli güneş pili-hidrojen enerji sistemi (İtalya, Almanya, Norveç) ve PHOEBUS pilot tesisi (Almanya) gibi birçok proje yürütülmektedir.

Son yıllarda hidrojenin kara taşıtlarında kullanımına yönelik olarak hidrojen yakıtını kullanan araçlar gösterime girmiştir. Yolcu araçlarında BMW (LH₂), Renault (LH₂) ve ZEVCO (CGH₂); kamyonet tipi araçlarda Daimler-Benz (CGH₂), Hamburg Hidrojen Derneği (CGH₂), PSA (CGH₂) ve ZEVCO (CGH₂) ve şehir otobüslerinde ise Ansaldo (LH₂), Daimler-Benz (CGH₂), Hidrojen sistemleri (LH₂), MAN (LH₂ ve CGH₂), Neoplan (CGH₂) firmaları hidrojen ile çalışan araçlarını gösterime sokmuşlardır. Bunlara ek olarak araçların %65'inin scooter (küçük motosiklet) olduğu Tayvan'da yakıt hücreli skoter kullanımı desteklenmekte ve ZES (sıfır emisyonlu scooter) Asya Pasifik Yakıt Hücre Teknolojisi Ltd. ve Kwang-Yang Motor Co. işbirliği ile üretilmektedir (İzgi, 2006).

Petrol şirketlerinin enerji ortamı olarak hidrojene bakışları kuşku dolu olsa da son yıllarda bu bakış açısı değişmektedir. Bu şirketlerden Londra'da Royal Dutch Shell, Shell Hidrojen adını verdikleri şubelerine hidrojen konusunda araştırma yapmaları için 500 milyon \$ yatırım yapmıştır. BP'de benzer bir girişimde bulunmuştur (İzgi, 2006).

2.11 Türkiye'de Hidrojen Üzerine Yapılan Çalışmalar

Türkiye'nin henüz ulusal bir Hidrojen Programı bulunmamaktadır. 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji Özel İhtisas Komisyonu'nun yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları raporunda hidrojen enerjisi geleceğin enerjisi olarak tanınmakla birlikte, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından saptanan 1993-2003 yılı ulusal bilim ve teknoloji politikasında, hidrojen enerjisi öncelikli alanlar arasına girememiştir. Bu konu üzerinde araştırma kuruluşları ve çeşitli üniversiteler tarafından sınırlı şekilde çalışma yapılmaktadır. Türkiye'de hidrojenin taşınması, saklanması, üretimi ve diğer konular ile ilgili olarak değişik üniversitelerde yapılan araştırma-geliştirme çalışmaları aşağıda belirtilmiştir.

- > Değişik gaz karışımları ve hidrojenin boru ile taşınması
- > Hidrojen-metan kombinasyonunun yakılması
- > Sıvı hidrojen tanklarında basınç yükselmesinin incelenmesi
- > Doğal gaz motorlarında yakıtta hidrojenin katılmasının etkileri
- > Hidrojen eldesi için güneş pillerinin kullanımı
- > Hidrojenin fotokimyasal yolla üretimi
- > Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi

Hidrojenin elektrolizle eldesinde uygun elektrot seçimi konusunda Türkiye'deki birçok üniversitede çalışmalar yapılmaktadır.

Uzun yıllardan beri Miami Üniversitesi, Temiz Enerji Enstitüsü Müdürlüğü görevini yürüten Prof. Dr. Nejat Veziroğlu'nun İstanbul'da bir uluslararası Hidrojen Enerji Teknolojileri Merkezi (ICHET) kurulması için yaptığı girişim, Birleşmiş Milletler UNIDO Endüstriyel Kalkınma Kurulunun 20-22 Kasım 1996 tarihinde Viyana'da yapılan toplantısında kabul edilmiştir. Alınan bu karar çerçevesinde UNIDO gözetiminde özerk bir kurum olarak çalışacak ICHET'in amacı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında, hidrojen enerjisi alanında bir köprü oluşturmak ve bu konuda işbirliği içinde uygulamalı araştırma-geliştirme çalışmaları yapmaktır. ICHET'in çalışmaları arasında, hidrojen enerjisi konusunda

konferanslar ve eğitim programları düzenlemek, danışmanlık yapmak da bulunmaktadır. ICHET projesi, geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen enerjisi konusunda Türkiye'nin önde olmasının ve zaten var olan güneş enerjisi potansiyelini en iyi şekilde kullanmasını sağlayacak önemli bir girişimdir. Türkiye gibi fosil yakıt kaynakları sınırlı bir ülke için ileride güneş-hidrojen sistemine geçmek son derece uygun bir seçenektir. Güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren güneş panelleri yardımıyla suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde 1 m³ sudan yaklaşık 108 kg hidrojen elde edilmekte olup, bu da enerji olarak 420 litre benzine eşdeğerdir. Ancak, bu projenin gerçekleşmesi için Türkiye tarafından yapılması gereken parasal destek henüz sağlanmış değildir.

Yukarıda sayılanlara ek olarak, Türk sanayinde hidrojen oldukça büyük miktarlarda üretilip, kullanılmakta veya havaya atılmaktadır. Hidrojenin yer aldığı bu sanayi sektörleri ve yaklaşık üretilen hidrojen tutarları aşağıda verilmiştir;

- > Suni Gübre Sanayi (25000 m³)
- > Bitkisel yağ (margarin) üretimi (16000 m³)
- > Petrol arıtım evleri (rafineri) (1200 m³)
- > Petrokimya endüstrisi (30000 m³)
- > Hidrojene hayvansal yağ üretimi (200-300 m³)
- > Çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6000 m³)

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) Hidrojen Grubu Yönetim Kurulu'na, 1995-1996 arasında kısa bir süre katılan Türkiye, bu grup içinde güneşle hidrojen elde edilmesi teknik çalışmalarına katılmış, ancak daha sonra bu katılımdan vazgeçmiştir. Türkiye'nin geleceğin enerjisi olarak kabul edilen hidrojen enerjisi konusunda IEA şemsiyesi altında oluşan bu gruptaki çalışmalara devam etmesi ülkenin alt yapı olanakları göz önüne alındığında, zaman açısından erken görünmekle beraber, UNIDO tarafından İstanbul'da kurulması öngörülen Uluslararası Hidrojen Enerji Merkezi Projesi, bu görüşü değiştirecek boyuttadır. Bu şartlar altında, Hidrojen enerjisi konusunda, ülke çapında yapılan bireysel çalışmaları organize etmek ve ulusal bir hidrojen enerjisi programı oluşturmak çok yararlı olacaktır (Mert, 2005).

2.12 Hidrojen Maliyetleri

Temel hidrojen üretim proseslerinin verimlilikleri ve hidrojen maliyetleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Hidrojen üretim proseslerinin verimliliği ve maliyetleri [3].

Proses	Verim (%)	\$ / MMBtu	\$/kg
Buhar Metan Reformasyonu	83	5,54	0,75
Kömür Gazlaştırma	63	6,83	0,81
Elektroliz	60-75	10-13 19-22 41-45	(2 sent / kWh) 1,34-1,75 (4 sent / kWh) 2,56-2,97 (8 sent / kWh) 5,51-6,05
Yüksek Sıcaklık Elektrolizi	45-55	14,5	1,95
Fotoliz	10-14	37,0	4,98
Fotosentetik ve Fotobiyolojik	24	41,04	5,52
Termal Prosesler	42 52	- -	(850°C) 2,01 (950 °C) 1,87
Piroliz ile üretilen biyo-petrolün buhar reformasyonu	56	9,4-16,3	1,26-2,19
Doğrudan biyokütle gazlaştırma	40-50	9-18	1,21-2,42

3. ZİRKONYUM

3.1 Zirkonyumun Tarihçesi

Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth, zirkon ($ZrSiO_4$) mineralinin analizi sırasında yeni bir element olan zirkonyumu keşfetmiştir. Zirkonyum adının, Farsça’da altın gibi anlamında olan “zargün”den geldiğine inanılır. 1824 yılında ise İsveçli kimyacı Jons Jacob Berzelius tarafından zirkonyum metali tek başına elde edilmiştir fakat zirkonyumun tamamen saf halde elde edilmesi 1925 yılında Van de Arkel ve De Boer tarafından gerçekleştirilmiştir.

Zirkonyumun saf halde elde edilmesindeki en büyük zorluk, zirkonyum cevherlerinde her zaman safsızlık olarak bulunan hafniyumla benzer kimyasal özellikler göstermesidir (Brown vd., 2005). 1922’ye kadar zirkonyum ve bileşiklerinin az miktarda, atom numarası 72 olan hafniyum elementini içerdiği bilinmiyordu. Hafniyum elementinin varlığı, 1870 yılında D. I. Mendelyef tarafından öngörülmüştür. 1922’de Hevesy ve Coster, Norveç ve Grönland zirkonlarının X-ray Spektroskopisi araştırmaları sırasında atom numarası 72 olan hafniyum elementinin varlığını tespit etmişlerdir.

En yaygın zirkonyum mineralleri, zirkon ($ZrSiO_4$) ve baddeleyit (ZrO_2)’tir. Baddeleyit isminin, bu minerali 1892’de Sri Lanka’da keşfeden Joseph Baddeley’in isminden geldiği bilinmektedir.

Zirkonyum mineralleri doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunun %0,028’ini teşkil eder. Tabiatta bakır, nikel, çinko, kurşun ve yaygın olarak kullanılan çok sayıda metalden daha fazla bulunur. Zirkonyum içerdiği bilinen minerallerin sayısı otuzdan fazla olmasına rağmen bu minerallerden sadece baddeleyit (ZrO_2) ve özellikle zirkon ($ZrSiO_4$) günümüzde endüstriyel öneme sahiptir.

Saf zirkonyum, değerli pek çok fiziksel ve kimyasal özelliğe sahiptir. Örneğin zirkonyum düşük nötron yakalama tesir kesitine, iyi mekaniksel özelliklere sahiptir ve yüksek korozyon direnci gösterir. Bu nedenle zirkonyum, atom ve kimya mühendisliği başta olmak üzere metalurjide, seramik endüstrisinde, değerli taş yapımında, tıpta ve daha birçok alanda kullanılmaktadır (Şen, 2010).

3.2 Zirkonyum Hakkında Genel Bilgi

Zirkonyum (Zr), periyodik tablonun 4B grubunda yer alan, titanyumun alt grubunda bulunan kimyasal bir elementtir. Bir geçiş elementi olan zirkonyumun atom numarası 40, atom ağırlığı

91,22'dir. Elektron düzeni $[\text{Kr}]4d^25s^2$ şeklindedir. Paslanmaz çelik görünümünde gümüş gibi bir metaldir.

Zr ve Hf periyodik tablodaki homolog elementlerdendir. Kimyasal özellikleri benzerdir. Zr ve Hf'un birbirinden ayrılması çok zordur. Çöktürme, basit ekstraksiyon veya basit iyon değiştirme yöntemleri ile ayrılamazlar. Hf ve Zr elementlerinin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmektedir (Şen, 2010).

Çizelge 3.1 Zirkonyum ve hafniyumun bazı fiziksel özellikleri (Şen, 2010).

Fiziksel Özellikleri	Zirkonyum	Hafniyum
Atom numarası	40	72
Atom ağırlığı	91,22	178,49
Erime noktası, °C	1830 ± 40	2222 ± 30
Kaynama noktası, °C	2900	3100
Yoğunluk, g/cm^3	6,49	13,01 – 13,09
Nötron tutma tesir kesiti, barn	$0,18 \pm 0,02$	115 ± 5
25°C'de elektrik direnci, ohm.cm	40×10^{-6}	35×10^{-6}
Elektronik konfigürasyonu	$[\text{Kr}]4d^25s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$

Atom ağırlığı 91,22 olan zirkonyum, Zr^{90} (%51,46), Zr^{91} (%11,23), Zr^{92} (%17,11), Zr^{94} (%17,40), ve Zr^{96} (%2,80) olmak üzere bu beş kararlı izotopun karışımıdır. Zirkonyumun 86, 87, 88, 89, 93, 95 ve 97 kütle numaralı kararsız izotopları yapay olarak üretilmektedir. En önemli radyoaktif zirkonyum izotopları Zr^{89} ve Zr^{95} (yarılanma ömürleri sırasıyla 3,34 ve 65 gündür)'tir.

Zirkonyum çekirdeğinin nötron tutma tesir kesiti, ($\sigma = 0,18$ barn), demir ($\sigma = 2,53$ barn), nikel ($\sigma = 4,60$ barn) veya bakır ($\sigma = 3,69$ barn) gibi metallerin nötron tutma tesir kesiti ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Hafniyumun nötron yakalama tesir kesiti ($\sigma = 115$ barn), zirkonyumunkine göre çok daha büyüktür.

Zirkonyumun değeri 2, 3 veya 4 olabilmektedir. Bileşiklerinin kararlılığı yüksek değeri artmaktadır. 2 ve 3 değeri zirkonyum bileşikleri bilinmektedir fakat bu bileşikler kararsızdır ve güçlü indirgenme özelliğine sahiptir. Zirkonyumun karakteristik değeri +4'tür.

Zirkonyum korozyona karşı dirençlidir. Sudan, hidroklorik asit, nitrik asit, seyreltik sülfürik asit ve alkali çözeltilerden sıcakta bile etkilenmez. Florür asidinde, hidroklorik asit ve nitrik asidin karışımında çözünür. Yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot, hidrojen, halojenler, kükürt, karbon, silikon ve bor ile güçlü bir şekilde bileşik oluşturur (Şen, 2010).

3.3 Zirkonyumun Uygulama Alanları

Zirkonyum ve zirkonyum kimyasalları çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Tüketilen zirkonyumun %95'i zirkon ($ZrSiO_4$), zirkonya (ZrO_2) ve zirkonyum bileşikleri formunda kullanılmaktadır. Zirkonyum seramik endüstrisinde, döküm sanayinde, refrakter olarak, kimyasal işletmelerin inşasında, elektronik parçalarda, tıpta, diş hekimliğinde ve nükleer reaktörler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Zirkonyum bileşikleri ve özellikle zirkonya (ZrO_2), üstün mekanik, termal, elektriksel, kimyasal ve optik özelliklerinden dolayı son zamanlarda endüstriyel ve bilimsel uygulamalar için ileri teknoloji malzemesi olarak dikkat çekmektedir (Şen, 2010).

3.3.1 Zirkonyum Metali

Hafniyumdan tamamen ayrılmış zirkonyum, az miktarda kalay ve niyobyum içeren alaşım uygulamalarında ve nükleer reaktörlerin yapısal parçalarında kullanılmak için üretilir. Nükleer reaktör uygulamalarında zirkonyum, 450°C'ye kadar dayanıklılık gösterir ve şekil verilebilme özelliğine sahiptir. Bu da zirkonyumun reaktör şartlarında zarar görmeyeceği anlamına gelir. Bu alaşımlar, saf sıcak su ve su buharına karşı çok iyi korozyon direnci gösterir. Zirkonyum metalinin diğer özelliği ise nötron tutma tesir kesitinin düşük olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı zirkonyum, nükleer reaktörlerde uranyum dioksit yakıt peletlerinin muhafaza edildiği konteynır malzemesi olarak kullanılır.

Zirkonyum, yüksek korozyon direnci gerekli olduğunda, kimyasal reaktörlerin yapımında da kullanılmaktadır. Zirkonyum malzemeler, sıcak sülfürik asit içerisinde, asit konsantrasyonu %65 olana kadar kullanılabilir. Zirkonyum ayrıca hidrojen peroksit tesislerinin yapımında, akrilik filmlerde ve fiberlerde, metil metakrilat, bütıl alkol, asetik asit, formik asit ve nitrik asit soğutucu kondensatörlerde kullanılmaktadır.

Zirkonyum folyo, fotoğraf makinesi flaş lambalarında kullanılmaktaydı. Bu uygulama, yeni fotoğraf makinelerinde farklı elektronik parçaların kullanımından dolayı artık kullanılamamaktadır. Zirkonyum tozunun nikel ile karışımı havai fişeklerde, savaş gereçlerinde ve patlayıcılarda ateşleyici olarak kullanılmaktadır.

Zirkonyum ve zirkonyumun demir, titanyum, alüminyum veya vanadyum ile olan alaşımları vakum tüplerinde, inert gaz tüplerinde ve yüksek saflık ortamı olarak yarı iletken endüstrisinde kullanılmaktadır. Isıtılmış zirkonyumun hidrojen, oksijen, azot, karbon monoksit, karbon dioksit ve geri dönüşümsüz olarak su kalıntılarını absorplama özelliği vardır. Bu gazlar absorplandığında, malzeme yığınının difüze olurlar. Böylece yeni absorpsiyon için temiz yüzeyi geride bırakmış olurlar.

Zirkonyum, yansıtıcı yüzey ajanı olarak uydularda, süper iletken mıknatıslarda, toz halinde (kurşun alaşımı) yakıcı olarak çakmak taşlarında kullanılmaktadır. Diğer bir taraftan da zirkonyum, patlayıcı karışımların bir bileşenidir.

Zirkonyum metal tozları, ateşleyici ve tutuşturucu parçalar için bir ısı kaynağıdır. Otomobillerde hava yastığının ani şişmesini sağlayan mekanizmada da zirkonyumdan yararlanılmaktadır.

Saf zirkonyum metali pek çok uygulama alanı bulmasına rağmen üretimi için kullanılan zirkonyum cevherleri, toplam cevher kullanımının sadece %4'üne karşılık gelmektedir. Amerika Birleşik Devletleri en büyük zirkonyum metali üreticisidir. A.B.D.'yi Fransa ve Ukrayna takip etmektedir (Şen, 2010).

4. ELEKTROLİZ

4.1 Elektrolizin Anlamı

Bir elektrolit çözeltisine iki elektrot batırılıp bu elektrotlara dışarıdan bir akım verilirse her iki elektrotta farklı bir reaksiyon gerçekleşir. Anot olan elektroda (+ kutup) oksidasyon, katot olan elektroda (- kutup) redüksiyon meydana gelir. Bu elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşüm prosesidir. Dışarıdan bir elektrik enerjisi uygulamadan dışarıya akım veren sistemlerde pil denir. Burada kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü söz konusudur.

4.2 Elektroliz Yasaları (Faraday Kanunları)

Faraday (1791-1876), 1834'te bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde elektrotlarda açığa çıkan madde miktarı ile elektrolitten geçen elektrik miktarı arasında bir bağıntı olduğu bulmuştur (Berkem, 1993)

I. Bir elektrolitten elektrik akımı geçirildiğinde serbest hale geçen veya çözünen madde miktarı elektrolitten geçen elektrik yükü ile orantılıdır.

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t \quad (4.1)$$

Burada;

m = Ayrılan ya da eriyen maddenin gram miktarı

k = Bir orantı faktörüdür. Ayrılan maddenin veya iyonun cinsine bağlıdır ve elektrokimyasal ekivalent adını alır. Bir amperlik akım şiddetinde, bir saniye süre içinde elektrotta ayrılan maddenin miligram olarak miktarını ifade eder.

I = akım şiddeti (amper)

t = zaman (sn)

II. Çeşitli elektrolitlerden aynı miktar akım geçirildiğinde serbest hale geçen yada çözünen madde miktarı, bu maddenin kimyasal eşdeğeri ile orantılıdır.

Kimyasal eşdeğer: İyonik ağırlıkların, bunların elektrokimyasal değerliğine oranıdır.

Elektrokimyasal eşdeğer: Bir coulomb'lık elektrik yükünün serbest hale geçirdiği ya da çözdüğü maddenin gram miktarına, bu maddenin elektrokimyasal eşdeğeri denir.

Gümüşün elektrokimyasal eşdeğeri: $107,88/96494 = 0,001118$ g

Akım yoğunluğu: Birim alandan geçen akım şiddeti. Birimi: Amp/Cm² veya Amp/dm².

Enerji Verimi: Elde edilen ürünün birim miktarına karşılık teorik enerjinin harcanan enerjiye oranıdır. Bu enerji şöyle hesaplanabilir:

Bir ekivalent gram maddenin ayrılması için gerekli elektrik miktarına, bir Faraday (F) denir.

$$F = 96500 \text{ Coulomb} = 96500 \text{ (Amperxsaniye)} = \frac{96500}{3600} = 26,8 \text{ amperxsaat} \quad (4.2)$$

Bir çözeltiden veya ergitilmiş tuzdan, bir ekivalent gram maddenin ayrılması için, bir Faraday (96500 Coulomb)'lık elektrik miktarına ihtiyaç vardır.

Bir ekivalent gram: Maddenin atom ağırlığının veya atom grubunun atom ağırlıkları toplamının reaksiyondaki değerliğine (valans) bölünmesi ile elde edilir.

Bir maddenin, örneğin gümüşün:

$$\frac{\text{Ekivalent gram}}{\text{Elek.Kim.Ek.gram}} = \frac{107,88}{0,001218} = 96494 \text{ Coulomb} \quad (4.3)$$

elde edilir.

Özet olarak:

1 Ekivalent gram = 96500 amper. saniye (Coulomb)

1 Elek. Kim. Ek. gram = 1 amper. saniye (Coulomb)

Elektrik miktarına eşdeğer madde, elektrotlarda ayrılır veya erir.

Birinci Faraday kanununda k'nın yerine artık elektrokimyasal ekivalente tekabül eden e/F değeri konulabilir. Neticede;

$$m = k \cdot I \cdot t = \left(\frac{e}{F}\right) \cdot I \cdot t \quad (4.4)$$

formülü elde edilir.

e = Ayrılan maddenin ekivalent gramı.

F = 96500 Coulomb veya bir Faraday

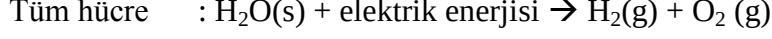
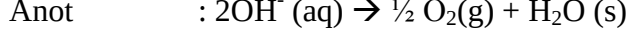
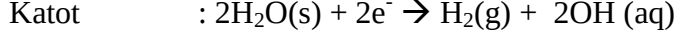
I = Elektroliz sırasındaki amper cinsinden akım şiddeti

t = Elektroliz süresi, saniye cinsindendir (İsfendiyaroğlu, 1972).

4.3 Suyun Elektrolizinin Termodinamiği

Geleneksel suyun elektrolizi işleminde, asidik ya da alkali bir çözeltinin elektrolizi ile hidrojen üretilir. Elektriksel potansiyel uygulandığında, uygun bir elektrolit (KOH, NaOH

veya NaCl maddelerinin sulu çözeltisi) ile doldurulan elektroliz hücresinin elektrotlarında aşağıdaki reaksiyonlar oluşur (Deriş, 2006):



Burada elektrik enerjisi, hidrojen olarak kimyasal enerjiye dönüşmektedir. Bu işlemde su harcanır ve 1 mol suyun ayrışmasında sadece 2 elektron açığa çıkar. Suyun elektrolizinde, istenmeyen ürünlere sebep olabilecek yan reaksiyonlar yoktur. Bundan dolayı, bu işlem temizdir ve fazladan ayırma ya da saflaştırma işlemine gerek yoktur.

Açık bir sistem için termodinamiğin birinci yasası şu şekildedir:

$$Q - W_s = \Delta H \quad (4.5)$$

Burada; Q, sisteme giren ısı enerjisi, W_s , sistem tarafından yapılan yararlı iş miktarı ve ΔH sistemin entalpi değişimidir.

Yapılan iş, elektrolite uygulanan elektrik enerjisi olduğundan, W_s şöyle yazılabilir:

$$W_s = -n \cdot F \cdot E \quad (4.6)$$

Burada;

n = taşınan elektron sayısı;

F = Faraday sabiti; = 23,074 cal/volt.gr.eki.

E = Volt cinsinden hücreye uygulanan elektrik potansiyelidir.

Denklem (4.5) ve (4.6) birleştirilirse;

$$E = \frac{\Delta H - Q}{nF} \quad (4.7)$$

İzotermal tersinir bir proses için; Q, şu şekilde yazılır:

$$Q_{\text{ter}} = T\Delta S \quad (4.8)$$

Burada; T, sıcaklık ve ΔS , sistemin entropisindeki değişimdir.

Denklem (4.8), Denklem (4.7)'de yerine konulduğunda, aşağıda gösterilen, ne hidrojenin ne de oksijenin açığa çıktığı hücrenin tersinir potansiyelinin tanımını vermektedir.

$$E_{\text{ter}} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (4.9)$$

($\Delta H - T\Delta S$); sistemin Gibbs enerjisindeki (ΔG) değişimdir. Standart koşullarda (25°C ve 1 atm), ΔH , 58,320 cal/gmol'a ve ΔG ise 56,690 cal/gmol'a eşittir. Bunun için hücrenin tersinir potansiyeli şuna eşittir:

$$E_{\text{ter}} = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{56,690}{2(23,074)} = 1,23 \text{ V} \quad (4.10)$$

Elektroliz işlemindeki verimsizlikler yüzünden, elektroliz hücrelerini uygulanabilir hidrojen üretim hızında (akım, I , hidrojen üretimiyle orantılıdır) çalıştırmak için gerekli olan potansiyel, hücrenin tersinir potansiyelinden yüksektir.

Denklem (4.7)'de, n ve F sabitlerdir ve basınç, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu değişmediğinde ΔH 'de sabit olup Q 'nun değişimi E 'nin değişimi ile aynıdır.

Proses tersinmez ve verimsiz olduğunda, Q düşer ve sonunda elektrik enerjisinin ısı olarak harcandığı negatif değerlere ulaşır.

Hücreye ısı verilmesine gerek kalmadığı ($Q = 0$) ve gerekli bütün enerji elektrik enerjisinden sağlandığı noktaya karşılık gelen hücre potansiyeli, termonötral voltaj olarak adlandırılır. Bu potansiyel şöyle verilmektedir:

$$E_{\text{termo}} = \frac{\Delta H}{nF} = 1.48 \text{ V} \quad (4.11)$$

Fakat mevcut hücre tasarımları, çalışma voltajdan yüksek çalışma voltajlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu çalışma voltajlarında, elektrik enerjisinin bir kısmı ısı enerjisine dönüşür ve hücrenin ısınmasına sebep olur. Bu nedenle hücrenin soğutma ihtiyacı ortaya çıkar.

Elektrolizin çalışma potansiyeli şöyle verilir:

$$E = E_{\text{ter}} + \text{Kayıplar} \quad (4.12)$$

Burada kayıplar şu şekildedir:

$$\text{Kayıplar} = E_{\text{anot}} + E_{\text{katot}} + E_{\text{mt}} + IR \quad (4.13)$$

Burada;

E_{anot} = anot aktivasyon aşırı gerilimi

E_{katot} = katot aktivasyon aşırı gerilimi

E_{mt} = kütle transfer aşırı gerilimi

IR = ohmik aşırı gerilim (I , akım; R ise elektrolit, elektrot ve kutupları içeren hücre direncidir)

Geleneksel bir elektroliz hücrelerinin etkinliği şu şekilde gösterilir:

$$\eta = \frac{\Delta H}{\Delta G + \text{kayıplar}} = \frac{E_{\text{termo}}}{E} \quad (4.14)$$

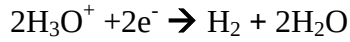
Bu nedenle, ideal koşullar altında (kayıp olmadığı ya da tersinir proseste), hidrojen üretimi %120'lik bir verimle gerçekleşir ve çalışma koşullar altında hücre etkinliği %100 olur.

Mevcut elektroliz sistemleri, yaklaşık %75 etkinlikte çalışır. Su elektroliz işleminin ekzerji analizleri, kayıpların çoğunluğunun hücrenin iç tasarımından kaynaklandığını gösterir. Yüksek elektroliz etkinliğine ulaşmak için, günümüz araştırmacıları iç kayıpları azaltmak için hücre dizaynını en uygun hale getirmek yönünde çalışmalar yapmaktadır (Shaaban, 1994).

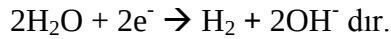
4.4 Hidrojen Oluşum Reaksiyonları

Aşırı potansiyel veya aşırı gerilimin etkisi birçok elektrot üzerinde araştırılmıştır. Hidrojen oluşumunda, bu elektrotların etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Sistemlerdeki aşırı gerilim, gazın oluşma akımına engel olur. Bir ara yüzeyde net akım yoğunluğunun geçişi aşırı gerilim ile ilgilidir. Sıfır aktivasyon aşırı gerilimine sahip olan bir sistemde akım yoğunluğu sonsuz olmalıdır. Konsantrasyon aşırı gerilimi olmamalı, sınırlı akım yoğunluğu ve böylece taşıma sınırsız olmalıdır.

Hidrojen oluşturma tepkimeleri asit çözeltisi içerisinde,



ve alkali çözeltelerde,



Hidrojen oluşturma tepkimesinin önemi teknolojik işlemlerde kullanılmasıdır. Standart metotlarla üretilen hidrojen gazı yalnızca elektroda bağlı olarak değişmemekte diğer etkenlerde etkilemektedir, örneğin ağır suyun (D_2O) endüstriyel üretiminde hidrojen gazı döteryum (D_2) gazından daha hızlı elektron vererek elektrot üzerinden çıkabilmektedir. Çözelti bu nedenle D_2O (ağır su) ile zenginleşir. Çalışma verimini artıran nikel veya krom gibi metaller elektrot olarak kullanıldığında bu metaller hidrojen oluşumunu hızlandırır. Hidrojen oluşturma tepkimesinin diğer bir önemli nedeni ise metal üzerinde elektrolit cinsine bağlı olarak çeşitli gazlar oluşabilir. Sistem içindeki oksijenin azalmasını veya oluşumunu öğrenmek oldukça zordur. Hidrojen oluşum oranı için çok fazla sayıda uygun metalle çalışılmıştır ve metal üzerindeki tepkimeler açıklanmaya çalışılmıştır.

Hidrojen oluşum tepkimesi, asidik ortam içerisindeki metalin korozyonunda etkin rol oynar. Hidrojen oluşum oranı metalin korozyonunun büyüklüğünü belirler. Metal yüzeyinde hidrojen atomları metal içerisinden geçerek metal içinde hidrojen molekülünü oluşturarak, metalin

hidrojen kırılmasına neden olur. Nemli hava içerisinde atmosfere açık yapılarda, metal ara yüzeyindeki nemli film tabakası ile korozyon ve hidrojen oluşum tepkimesi asitli ortamda gerçekleşir.

Oldukça farklı nedenler olmasına karşın hidrojen oluşum tepkimeleri elektrotların cinsine büyük oranda bağlı olarak değişmektedir. Yük transferi reaksiyonu ile metal çözelti ara yüzeyinde elektriksel çift tabakada hidrojen oluşumu tepkimesi gerçekleşir. Bu nedenle kullanılan elektrotlar önemli olup bunların katalitik etkileri ve mekanizmalarının açıklanması gereklidir (Tatlı, 1993).

4.5 Hidrojen Aşırı Gerilim Türleri

Bir elektrotta yer alan bir tam reaksiyonun bütün aşamaları hızlı şekilde gelişirse çözültideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı oluşur, bu koşullarda elektrot tersinir olarak hareket eder ve tersinir denge potansiyeli kendini gösterir. Eğer herhangi bir nedenle tam reaksiyonun ara aşamalarından biri yavaş olursa ya da elektrot ile elektrotta meydana gelen reaksiyon ürünleri arasında herhangi karışık bir reaksiyon meydana gelirse, denge oluşmaz ve elektrot tersinir olarak hareket etmez. Hidrojen aşırı geriliminin nedeni araştırılırken H_3O^+ (hidroksonyum) iyonlarının elektrotla deşarj olup gaz haline geçerek çıkışı sırasındaki çeşitli aşamaları göz önüne alıp hangi aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu aramak gerekir. Bundan başka hidrojen atomu veya molekülleriyle elektrot maddesi arasındaki muhtemel reaksiyonları da düşünmek gerekir.

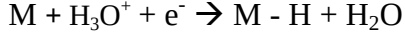
Aşırı gerilimi ve özellikle hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için zaman zaman çeşitli teoriler ileri sürülmüştür. Nevbary (1916), hidrojen aşırı gerilimini, elektrot ile elektrotta açığa çıkan atomik hidrojen arasında metal hidrürlerin oluşumuna bağlar. Bu hidrürler, akımın geçişine karşı büyük bir "transfer direnci" gösterir ve aşırı gerilim gerektirirler.

Şimdi ise daha çok çözültideki hidrojen iyonlarından itibaren hidrojen gazının oluşumu aşamalarından hangisinin yavaş olduğunu arayıp bunları açıklamaktadır.

Çözültideki H_3O^+ iyonlarından itibaren elektrotla molekül halinde hidrojen gazının oluşumu ve çıkışı sırasında şu aşamalar düşünülebilir:

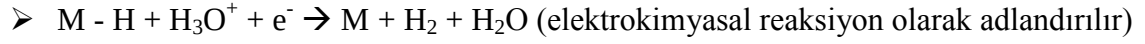
- a) H_3O^+ iyonlarının çözelti içinden elektriksel çift tabakaya kadar elektrotta difüzyonu.
- b) H_3O^+ iyonlarının elektriksel çift tabaka arasında elektroda transferi.
- c) H_3O^+ iyonlarının dehidratasyonu.
- d) H^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojen haline gelmesi.

(b) (c) ve (d) basamakları yük verme tepkimesini oluşturur ve şu şekilde ifade edilir:



(H atomu elektrot yüzeyinde adsorplanmıştır)

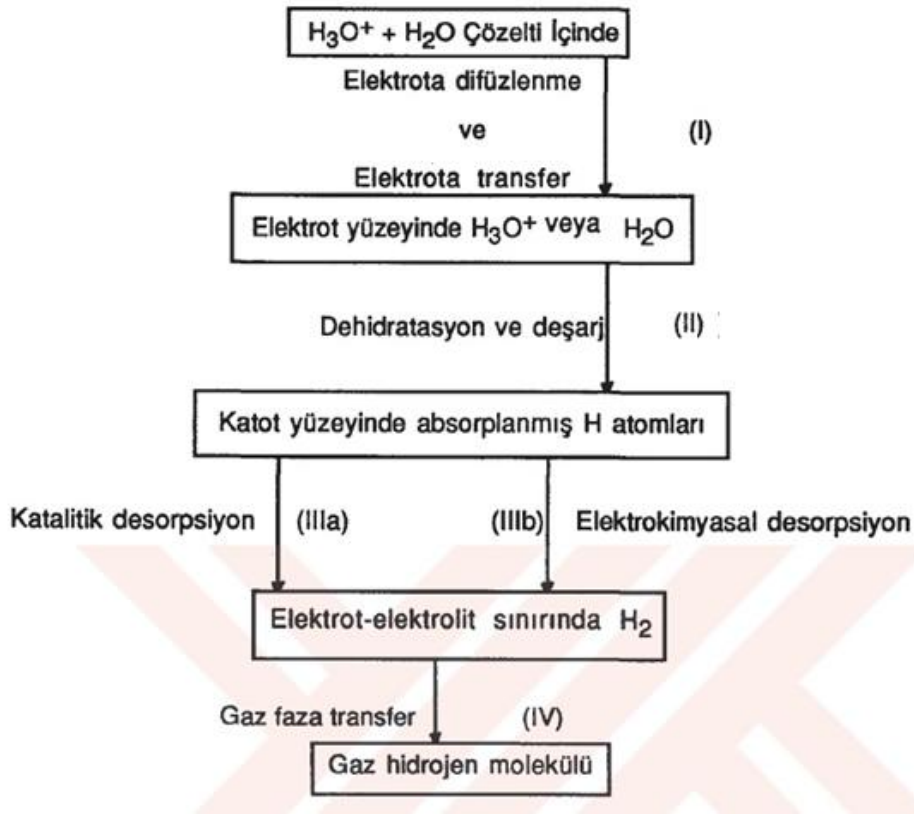
e) Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, bu iki yoldan olabilir:



f) Hidrojen moleküllerinin desorpsiyonu (elektrottan kurtulması)

g) Hidrojen kabarcıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde yayımı.

O halde katotta hidrojenin yükünü vererek gaz çıkışı aşamaları şematik olarak şöyle gösterilir.



Şekil 4.1 Elektrotta hidrojen gazı çıkışı (Tatlı, 1993).

Bu işlemlerin hepsi elektrotta yeterli hızda olursa, elektrot tersinir olarak hareket eder. Bu aşamalardan biri farklı hızda olursa denge oluşmaz. Olay tersinmez hale gelir ve aşırı gerilim kendini gösterir.

Bu aşamalar incelenecek olursa (I) işleminin aşırı geriliminin nedeni olmayacağı anlaşılır. Gerçekten, H_3O^+ iyonlarının difüzyon hızı aşırı gerilimin nedeni olmuş olsa aynı çözelti ve

akım yoğunluğunda bütün hallerde aşırı gerilimin aynı olması gerekir, böyle olmadığına göre (I) aşamasının aşırı gerilimin nedeni olmadığı meydana çıkar.

2 ve 5 aşamalarının yavaş oldukları düşünülür. 4 aşamasının oluşumunun ($2H \rightarrow H_2$) yavaş aşama ve dolayısıyla aşırı gerilimin nedeni olduğu fikri Tafel tarafından ileriye sürülmüştür. Bu teoride hidrojen elektrotunun potansiyeli monoatomik hidrojen konsantrasyonuna bağlıdır ve bu konsantrasyonda $2H \rightarrow H_2$ reaksiyonunun yavaşlığından dolayı katot polarizasyonu sırasında hızla artar. Çeşitli katotla da meydana gelen polarizasyonlardaki farklar elektrot maddesinin farklı katalitik etkisiyle açıklanır. Kataliz etkisi ne kadar fazla olursa polarizasyon da o kadar azdır, örneğin platin ve paladyum, $2H \rightarrow H_2$ reaksiyonunu çok iyi katalizler ve gerçekten bu metaller üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok küçüktür. Oysa hidrojen aşırı geriliminin çok büyük olduğu Hg, Pb, Sn, Cd, Bi metalleri zayıf katalizörlerdir. Yapılan deneylerde katalitik etki Pt, Pd, Fe, Ag, Cu, Pb ve Hg sırasında azaldığı saptanmıştır.

$2H \rightarrow H_2$ reaksiyonunun yavaş ve o halde atomik hidrojen birikmesi kabul edilerek aşırı gerilimle akım yoğunluğu arasında teorik olarak Tafel denklemi bulunur. Hidrojen elektrotun standart potansiyeli sıfır olduğundan hidrojen elektrotunun, standart koşullar dışındaki potansiyeli;

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} \quad (4.15)$$

$$E_H = \frac{2.303RT}{F} \log a_{H^+} - \frac{2.303}{2F} \log P_{H_2} \quad (4.16)$$

bağıntısıyla verilir. Gazın aktifliği kısmı basıncına eşit kabul edilebilir.

$2H \xrightleftharpoons{K_P} H_2$ dengesi için

$P_{H_2} = K_P \cdot P_H^2$ göz önüne alındığında 4.15 eşitliği şu şekli alır:

K bir sabittir.

Hidrojen moleküllerinin oluşum hızı: $\frac{d[H]}{dt} = K_{P_{H_2}} = f(i)$ bağıntısıyla verilmiştir, k hız sabitidir. Hız akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğundan,

$i = k' \cdot P_H^2$ ya da $\log i = \log k' + \log P_H^2$ ve önceki bağıntılarla birleştirilirse

$$E = K' - \frac{2.303RT}{2F} \cdot \log i \quad (4.17)$$

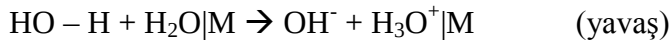
bulunur. K' ve k' sabittir.

Kimyasal kinetik kanunlarına göre bir reaksiyonun olabilmesi için moleküllerin enerjilerinin aktivasyon enerjisinden daha büyük olması gerekir. O halde bu aktivasyon enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan iyonlar deşarj olabilecektir.

Hidrojen aşırı geriliminin 3 aşamasının yavaş olmasından ileri geldiği teorisi Smith, Erdey, Gruz, Vormer, Frumkin ve kuantum mekaniği bakımından Gurney ve Fowler tarafından geliştirilmiştir. Elektrot reaksiyonunun olabilmesi için iyonların enerjisinin aktivasyon enerjisinden fazla olması gerektiğini ve deşarj olabilmek için yeterli bir enerjiye sahip olan iyon sayısının Boltzman dağılımı kanununa uyduğunu kabul ederek akım gerilim bağıntısı bulunabilir.

Gurney teorisinde aşırı gerilim elektrotla çözeltideki iyonlar arasında elektronların geçiş hızlarının sonucu olan primer bir etkiden doğar. Bu mekanizmaya göre hidronyum iyonları katot dolaylarında, katot yüzeyinde mevcut potansiyel engelini aşan elektronlar tarafından nötralleştirilerek serbest hidrojen atmosferiyle su molekülleri verilir.

Eyring, Glasstone ve Laidler, mutlak hızlar teorisini kullanmak suretiyle hidrojen aşırı gerilimini 2 aşamasının yavaş basamak olduğunu yani protonların çözeltiden elektroda transferine bağlar. Bu teoride önemli nokta, protonların çözeltideki H^+ iyonlarından değil su moleküllerinden geldiğidir. Bu bilgiler katodun adsorplanmış bir su tabakasıyla kaplanmış olduğunu kabul eder. Uygulanan potansiyel altında çözeltideki su moleküllerinden solvate olmamış H^+ iyonları elektrot yüzeyine taşınır. Bu taşıma sonucu OH^- iyonları çözelti tarafında kalır ve elektrotta H_3O^+ iyonları oluşur ve bunlar elektrottan hızla birer elektron alıp deşarj olarak H atomu verirler. Olay şematik olarak şöyle gösterilebilir:



Çözelti Elektrot Çözelti Elektrot



Elektrot Elektrot

Yapılmış olan birçok incelemelere rağmen aşırı gerilimin bütün özelliklerini açıklayan tek bir mekanizma önerilememiştir. Hidrojen iyonunun yükünü vermesi için uygulanan elektriksel gerilim, yalnız platin elektrotun, denge elektrot potansiyeli ile aynıdır. Diğer metal elektrotların hepsi az veya çok aşırı gerilim gerektirir. Hidrojen aşırı gerilimi elektrot maddesinin kimyasal doğasına bağlıdır. Bu nedenle kullanılan elektrotlar önemlidir (Tatlı, 1993).

4.6 Elektrolitler

Bazı yaygın elektrolitler aşağıdadır:

4.6.1 Alkali Elektrolitler

Alkali elektrolitler, genellikle %25'lik potasyum hidroksit çözeltisidir Alkali elektrolitler kullanılarak hidrojen üretimi, Norveç'te uzun süredir gerçekleştirilmektedir. Norsk Hydro'da, amonyak üretimi için endüstriyel olarak suyun elektroliziyle hidrojen üretimi 1928'den 1988'e kadar yapılmıştır. Norsk Hydro Electrolysers (NHE), bugün lider konumdadır. Verim %80'in üzerindedir (yüksek ısıtma değerinde). Elektroliz tesisinden tüketilen enerji harcamaların önemli kısmını oluşturduğundan, verim, elektrolitlerde önemli bir etkidir. Elektrolitler, düşük akım yoğunluğundan dolayı, düşük üretim oranında çalıştığında çok etkilidir. İşlemin optimum ekonomisi, akım yoğunluğuna, malzeme fiyatına ve H₂ üretim talebine bağlıdır. NHE ve Gesellschaft für Hochleistungswasserelektrolyseu re (GHW), standart bir benzin istasyonunun sahip olduğu enerjiye eşdeğer miktarda hidrojen üreten kompakt bir elektroliz sistemi geliştirdi. Bu elektrolitler, basınç altında çalışır ve ürün orta basınç altında (30 bar) hidrojenidir. Elektrolit (Kruse vd., 2002).

4.6.2 Polimer Elektrolit Membran (PEM) elektrolitler

Bir diğer tür elektrolit, polimer membrandır. PEM yakıt hücreleri üzerinde yürütülen teknolojik araştırmaların birçoğu, elektrolitlere de aktararak PEM yakıt hücrelerinin seri üretiminden muhtemelen yarar sağlanabilir. Bazı PEM elektrolitleri, alkali elektrolit ile karşılaştırıldığında yeni olmasına rağmen günümüzde satılmaktadır, PEM elektrolitlerin verimleri %94 civarında beklenmektedir ama bu şu anda sadece teoriktir. Günümüzde PEM elektrolitlerinin verimliliği, en iyi alkalın elektrolitinkinden düşüktür PEM elektrolitler, elektrik miktarının önemli ölçüde değiştiği yenilenebilir enerji sistemleri ile çok iyi bir şekilde çalışır. Genel düşünce, PEM elektrolitlerinin genellikle üretimin değiştiği küçük tesisler için uygun olduğu, alkali elektrolitlerinin ise enerji şebekesi ile bağlantılı büyük sistemlerde avantaj sağladığıdır (Kruse vd., 2002).

4.6.3 Buhar Elektrolitleri

Üçüncü tip elektrolit ise buhar elektroliti olarak adlandırılmıştır. Bunlarda, seramik iyon-iletici kullanılır. Buhar elektrolitleri çok yüksek verimlere ulaşabilir fakat şu anda ticari olarak uygun değildir. Yakıt hücresi kümesinde de kullanılabilecek boru tipi buhar elektroliti,

Lawrence Livermore National Laboratory tarafından geliştirilmektedir. Bir diğer buhar elektrolit ise %92 verime ulaşabilen Alman “Hot Elly”’dir (Kruse vd., 2002).

4.7 Suyun Elektrolizindeki Gelişmeler

Suyun elektrolizinin termodinamik analizleri, uygulanabilir ayrışma oranı için gerekli olan elektrik enerjisinin, reaksiyonda yer alan elektronların miktarı maksimuma çıkarıldığında ve hücre gerilimini arttıran kayıplar minimuma indirildiğinde düşürülebileceğini göstermektedir.

Aktivasyon aşırı gerilimi, bu kayıplardan biridir ve elektrotta olan iyonik deşarj işlemini geciktiren yüzey gerilim sınırını aşmak için gerekli olan enerjiyi belirtir. Aktivasyon aşırı gerilimi, anotta daha büyüktür ve elektroliz hücresindeki kayıpların çoğunluğunu oluşturur. İyonik deşarjı ve böylece hidrojen çıkış oranını arttırmak için anottaki enerji sınırını aşmamız gerekir. Fakat anot aşırı gerilimini oksijen açığa çıkmasını sağlayacak şekilde katalizör kullanarak aşmak pahalıdır ve hücre gerilimini 1,23 voltluk tersinir gerilimin altına düşüremez.

Eğer oksijen çıkışını, oksijeninkinden daha düşük gerilimde oluşan başka bir anodik reaksiyonla değiştirirsek, hücre potansiyeli düşürülebilir. Ayrıca, eğer yeni anodik reaksiyon daha fazla elektron içerirse, tersinir gerilim ve bundan dolayı da hücre gerilimi düşürülebilir.

İyon deşarjını arttırmak için bir diğer olası yaklaşımda, geleneksel elektroliz işleminin değiştirilmesi ve elektrokimyasal reaksiyona yardımcı olmak amacıyla yüzey gerilim sınırını aşmak için gerekli olan enerjinin, hepsinin ya da bir kısmının DC elektrik enerjisinden farklı türde bazı enerji türleri kullanılarak sağlanmasıdır. Bu alanda, Brookhaven National Laboratory (BNL), su buharı elektrolizinde ısı ve elektrik kullanımını, Gutmann ve Murphy titreşimli DC kullanımını önermiştir.

Suyun elektrolizinin en büyük dezavantajlarından biri, enerji kaynağı olarak elektriğin kullanılmasıdır. Eğer elektrik, kömür ya da petrolün termal dönüşümüyle elde ediliyorsa, prosesin toplam etkinliğini de kısıtlayan Carnot kısıtlamaları söz konusudur, Güneş, rüzgar enerjisi ve hidroelektrik enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, suyun elektrolizi için kullanılabilecek daha cazip enerji kaynaklarıdır. Hidrojen üretimi için suyun elektrolizinde güneş enerjisinin kullanımı, 100 W’lık polikristal Si güneş pilleri kullanılarak laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiştir. Güneş enerjisi ve elektroliz arasındaki bu bağlantı, AC elektrik enerjisi kullanılması için gerekli olan karışık enerji sistemi ara yüzünü ve böylece AC’den DC’ye dönüşümde karşılaşılabilecek kayıpları önlemiştir (Shaaban, 1994).

5. TEPKİ YÜZEY METODOLOJİSİ

Tepki yüzey metodolojisi (TYM), optimum proses koşullarını, özel deney tasarımları ile birleştirerek birinci ve ikinci dereceden polinom denklemleri ile birlikte bir ardışık deney prosedürü içersinde kararlaştıran bir optimizasyon tekniğidir. Prosesler bağımlı ve bağımsız değişkenlerden oluşmaktadır ve Tepki Yüzey Metodolojisi bağımsız değişkenleri parametre veya faktör, bağımlı değişkenleri ise tepki veya çıktı olarak değerlendirmektedir. TYM bağımlı değişkenin çok sayıda bağımsız değişkenden etkilendiği proseslerin analizinde, modellemesinde ve tepkinin optimizasyonunda uygulanan bir seri deney prosedürüdür. Kısacası, Tepki yüzey metodolojisi tepkinin en iyi değerini (optimum değerini) bulmak için oluşturulmuş teknikler bütünüdür. TYM ile bir seferde, seçilen bağımsız değişkenlerin tepki üzerindeki etkileri görülebilmekte ve özel deney tasarımları kullanılarak optimizasyon için gerekli deney sayısı azaltılabilmektedir (Ryan, 2007; Khuri, 2006).

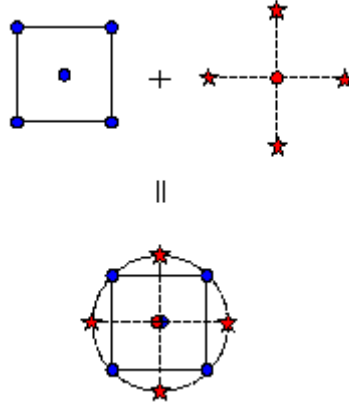
TYM uygulanırken ilk olarak ölçülmek istenen tepkiye en fazla etki ettiği düşünülen değişkenler belirlenir. Literatür araştırmaları ve yapılan ön deneyler yardımıyla değişkenlerin ölçülecekleri değer aralıklarına karar verilir. Daha sonra proses için en uygun model denkleminin seçilmesi gerekir. Model denklemde, ölçülen tepki incelenen proses değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Bu denklemler birinci ve ikinci dereceden olabilir. TYM ile yapılan çalışmalarda ikinci dereceden denklemlerin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Model denklem belirlendikten sonra uygun deney tasarımı tespit edilir. Bunlar arasında en önemlileri, merkezi bileşik, Box-Behnken, tam faktöryel, kısmi faktöryel, rastgele, Latin kareler, Taguchi, Placekett-Burmann deney tasarımlarıdır. Bu tasarımlar ile optimizasyon için gerekli olan deney sayısı ve deney şartları belirlenmiş olur. Bu tasarımlar sayesinde elde edilen sonuçlar tepki yüzey ve izdüşüm (contour) grafikleri haline getirilerek yorumlanabilir (Myers ve Montgomery, 2002; Cornell ve Khuri, 1996).

5.1 Merkezi Bileşik Deney Tasarımları

Merkezi bileşik deney tasarımları içinde sınırlandırılmış, dışından çemberlenmiş ve yüzey merkezli olmak üzere üç çeşittir. Deneyler için kullanılan faktörlerin seviye değerleri bu tasarım türlerinin belirlenmesinde etkilidir (Myers ve Montgomery, 2002; Collins ve Seeney, 1999).

Bu tasarımlara merkezi bileşik denilmesinin sebebi; iki seviyeli tam faktörlü bir yapıda olan sekiz köşeli küp noktaları (cube points), yıldız noktalar olarak bilinen her yüzeyin merkezindeki altı nokta (star or axial points) ve merkez noktaları (center points) olmak üzere

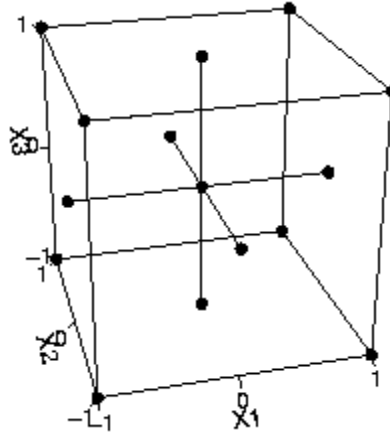
üç tip deneysel noktadan oluşmasındandır. Şekil 5.1’de bu noktalar görülmektedir (Collins ve Seeney, 1999); [3].



Şekil 5.1 Üç faktörlü bir sistem için merkezi bileşik deney deseni [3].

Küp noktaları için kodlanan bağımsız değişken değerleri ± 1 ’dir. Merkezi bileşik deney tasarımında yıldız noktalarının $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, \pm\alpha)$ koordinatları vardır. Merkez noktalarının koordinatları ise daima $(0, \dots, 0)$ olan ve tasarım merkezine yerleşen noktalardır.

Şekil 5.2’de üç değişkenli bir sistem için yüzey merkezli merkezi bileşik deney tasarım noktaları görülmektedir. Faktörler x_1, x_2, x_3 şeklinde ifade edilmektedir (Myers ve Montgomery, 2002; Collins ve Seeney, 1999; [3]).



Şekil 5.2 Yüzey merkezli merkezi bileşik deney tasarım noktaları örneği [4].

Yüzey merkezi deney tasarımında (Face-centered design) $\alpha=1$ ’dir. Tasarım merkezi $(0,0,0)$ koordinatlarına sahip merkez noktasıdır. Bu deney tasarımında yıldız noktalar küpün yüzeylerinin tam ortasında yer almaktadır (Collins ve Seeney, 1999).

5.2 Varyans Analizi

ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır. Çok sayıda bağımsız değişken varsa ANOVA kullanılır ve deney sonuçları toplu olarak yorumlanır. İstatistiksel tekniklerin genel toplamı olan ANOVA analizinde deneysel uyarının başarılı olup olmadığı belirlenir fakat hangi deneylerin uygun olup olmadığını belirlenemez [3];[4].

Varyans analizlerinden elde edilen önem seviyesi (anlamlılık düzeyi) yardımıyla testler sonucunda verilen kararın doğruluğunun ne kadar olasılıkla güvenli olduğu belirlenir. Genellikle α ile gösterilen bu ihtimal, çoğu zaman örneklerin alınmasından önce tayin edilir. Böylece, elde edilen sonuçların yapılan seçimden etkilenmemesi sağlanmış olur. Uygulamada daha çok 0,05 ve 0,01 önem seviyeleri kullanılır. Bir hipotez testinde örneğin 0,05 (veya % 5) önem seviyesi esas alındığında, hipotezin kabul edilebileceği halde reddedilme olasılığı yüzde 5 civarındadır. Yani test sonunda verilen kararın doğruluğu % 95 güvenli bulunabilir. Bu halde hipotezi %5 önem seviyesinde reddedildiğinden bahsedilir. Bunun anlamı, hata yapma olasılığının %5 olduğudur (Collins ve Seeney, 1999).

Varyans analizinde kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir ve anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F tablolarında serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır. F oranı, ANOVA tablosunda model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerliliği $F_{\text{hesaplanan}}$ ve $F_{\text{çizelge}}$ değerleri kıyaslanarak anlaşılır. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olmalıdır (Vuchkov ve Boyadjieva, 2001).

5.3 Regresyon Analizi

Regresyon analizi bağımlı değişken ile bir veya daha çok bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi incelemek amacıyla kullanılan bir analiz yöntemidir. Bir tek bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon tek değişkenli regresyon analizi, birden fazla bağımsız değişkenin kullanıldığı regresyon analizi de çok değişkenli regresyon analizi olarak adlandırılır. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasında en uygun bağlantıyı tespit etmek amacıyla en uygun deneysel tasarım seçilir. Yapılan deneylerle elde edilen veriler, regresyon analizi sonucunda matematiksel bir formül şeklinde ifade edilir (Myers ve Montgomery, 2002); [4].

5.4 Kalanların Toplamı

Kalanların toplamı, seçilen modelin doğru bir model olup olmadığını gösterir. Bu toplam (residual), deneylerde gözlenen değer (y) ile model denkleminde elde edilen ($\hat{y}$) değerler arasındaki farkların toplamıdır ve bu farklar ne kadar küçükse ($r \ll 1$), kullandığımız model o kadar gerçeğine yakın çözüm üretmektedir. Bu nedenle de bu toplamın sıfır ya da sıfıra yakın bir değer olması gerekir (Vuchkov ve Boyadjieva, 2001).

Matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir:

$$\sum \varepsilon = \sum (y - \hat{y}) \approx 0 \quad (5.1)$$

5.5 Korelasyon Sayısı

Korelasyon katsayısı ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin yönü ve büyüklüğü belirlenebilir, sebep-sonuç ilişkisi belirlenemez. Korelasyon analizinin yapılacağı değişkenler arasında etkileşime bakılırken, regresyon analizinde olduğu gibi bağımlı değişken veya bağımsız değişken olma şartı aranmaz. Korelasyon katsayısı (R), modelden elde edilen değerlerin (y), deneysel sonuçların ortalama değerinden ($\bar{y}$) uzaklaşma derecesini verir ve aşağıdaki ifadede bulunur (Cornell ve Khuri, 1996; Collins ve Seeney, 1999).

$$R^2 = \frac{\sum (y - \bar{y})^2}{\sum (y - \hat{y})^2} \quad (5.2)$$

Bu katsayı -1 ile +1 arasında bir değişmektedir. Pozitif değerler direk yönlü doğrusal ilişkiyi; negatif değerler ise ters yönlü bir doğrusal ilişkiyi belirtir. Korelasyon katsayısının 0 olması söz konusu değişkenler arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığı anlamına gelir. Korelasyon katsayısının 0,71 üstünde olması beklenir. Genellikle, 0-0,49 arasında ise korelasyon zayıf, 0,5-0,74 arasında ise orta derecede, 0,75-1 arasında ise kuvvetli ilişki vardır (Vuchkov ve Boyadjieva, 2001); [3].

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yeni bir metal oksit elektrot kullanarak suyun elektrolizi konulu tezimin deneysel kısmında, ilk olarak 1,4cmx4cm boyutlarında kesilmiş bir adet zirkonyum plaka H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak oksit tabakasıyla kaplanmış ve performansının belirlenmesi amacıyla suyun elektrolizde kullanılmıştır. Daha sonra kaplanmamış zirkonyum plakaların performanslarının belirlenmesi amacıyla asidik ve bazik ortamlarda, değişik konsantrasyonlarda, sıcaklık ve karıştırma hızlarından suyun elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Elektrotların performansları belirlenirken hücreden geçen akım miktarları göz önünde tutulmuş ve elektroliz sonucunda açığa çıkan hidrojen miktarlarından yararlanılarak elektroliz verimleri hesaplanmıştır.

6.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Öncelikle deneysel çalışma için gerekli malzeme ve cihazlar seçilip, çalışılacak parametreler belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan tüm malzeme ve cihazlar Çizelge 6.1’de verilmiştir. Kullanılan malzeme ve cihazların tümü Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü (BAPK):27-07-01-05 nolu araştırma projesinden karşılanmıştır.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar

Cihaz veya Kimyasal Madde	Miktarı	Özellikleri
Manyetik Karıştırıcı	1	Yellow Line ve IKA® RH-KT/C
Transformatör	1	Teknosem TEK-10
Düz Büret	1	Teknik Cam, 25±0,03 ml
Elektroliz hücresi	1	Borucam
Yıkama şişesi	2	Teknik Cam
Su banyosu	1	Teknik Cam
Sülfürik asit (H_2SO_4)	1 lt	Merck, %98,51, $d=1,835g/cm^3$, $M_A=98 g/mol$
Sodyum hidroksit (NaOH)	250 g	Merck, $M_A=40 g/mol$
Potasyum hidroksit (KOH)	250 g	Merck, $M_A=56,1 g/mol$

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve cihazlar (devam).

Cihaz veya Kimyasal Madde	Miktarı	Özellikleri
Asetik asit (CH_3COOH)	2,5 lt	Merck,%99, $d=1,05 \text{ g/cm}^3$, $M_A=248,21 \text{ g/mol}$
Amonyak (NH_3)	1 kg	Teknik (%35 çöz.)
Zirkonyum (Zr)	1	Alfa Aesar, 0,711mm kalınlık, Saflık: %99,5
Platin Elektrot	1	Platin plaka

6.2 Deneyin Yapılışı

Yapılan deneysel çalışma, 3 aşamadan oluşmaktadır.

1. Aşama

Zirkonyumun oksit tabakası ile kaplanması amacıyla oluşturulan elektroliz sisteminde anot olarak zirkonyum, katot olarak da grafit kullanılmıştır. Elektroliz sistemi Şekil 6.1’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1 Zirkonyumun oksit tabakası kaplanması için kurulan deney düzeneği (Şen, 2010).

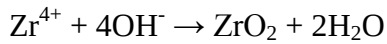
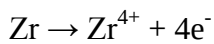
Zirkonyum plakanın yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturmak amacıyla öncelikle 200 ml'lik bir cam beherde 1,5 M'lık H_2SO_4 çözeltisi hazırlanmıştır. Elektroliz esnasında doğru akım kaynağı olarak kullanılan redresörün (+) ucuna zirkonyum plaka, (-) ucuna ise grafit çubuk bağlanmıştır. Zirkonyum plaka redresörün (+) ucuna bağlanmasından dolayı anot, grafit çubuk ise redresörün (-) ucuna bağlanmasından dolayı katot olarak görev yapmıştır. Elektrotların arasındaki mesafe 1,5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır.

Elektroliz boyunca sürekli manyetik karıştırıcı ile karıştırılan elektroliz çözeltisinin sıcaklığı, istenen sıcaklık değerinde sabitlendikten sonra redresör açılarak gerilim 30 V'a ayarlanmıştır ve deney süresince de 30 V'ta sabit tutulmuştur. Deney süresi 1,5 saat olarak belirlenmiştir. Elektroliz süresince, devreye gerilim uygulanmasına rağmen devreden akım geçmediği gözlenmiştir.

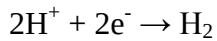
Elektroliz başlatıldıktan 1-2 dakika kadar sonra zirkonyum elektrot yüzeyinde menekşe moruna benzer bir renk değişimi gözlenmiştir. Deneyin ilerlemesiyle, zirkonyum yüzeyinde görülen menekşe moruna benzeyen renk, turkuaz-yeşil karışımı bir renge dönüşmüştür. Deneyin 1,5 saatlik süresi sona erdiğinde, redresör kapatılmış ve zirkonyum elektrot, elektroliz çözeltisinden çıkarılıp saf suyla yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

Elektroliz, 30 V gibi yüksek bir gerilimde gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni düşük gerilimlerde devreden akımın geçmemesidir. Elektroliz sırasında gerçekleşen anot ve katot tepkimeleri ise aşağıda belirtilmiştir.

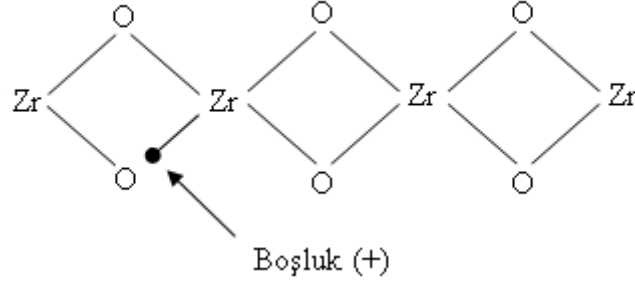
Anot tam tepkimesi:



Katot tepkimesi:



Ancak yukarıda belirtildiği gibi, yapılan deneyde anot reaksiyonunda ZrO_2 yerine $ZrO_{(1+x)}$ oluşmuştur ve burada x'in değeri 1'den küçüktür. Bu durumda, oluşan $ZrO_{(1+x)}$ 'in yapısında kovalent bağın tamamlanması için yeterli sayıda elektron bulunmamaktadır. Oluşan yapı elektron eksikliği nedeniyle pozitif yükle yüklenmiştir. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi meydana gelen yapı, elektron eksikliği nedeniyle dış ortamdan elektron almaya meyillidir. Bu nedenle üzeri oksit ile kaplanmış Zr plaka P tipi yarı iletken davranışı göstermektedir.



Şekil 6.2 $ZrO_{(1+X)}$ 'in kristal yapısı (Şen, 2010).

2. ve 3. Aşama

1. aşamada zirkonyum plakanın üzerinin oksit tabakası ile kaplanmasıyla elde edilen elektrodun performansının belirlenebilmesi amacı ile 2. aşamada alternatif akımla suyun elektrolizi yapılmıştır.

Suyun elektrolizi yapılırken, transformatörden alternatif akımın iletildiği kablunun bir ucu $Zr/ZrO_{(1+X)}$ elektroda, bir ucu da platin elektroda bağlanmıştır. Transformatör alternatif akım kaynağı olup, 220 V'luk şehir elektriğini 12 V'a düşürmektedir.

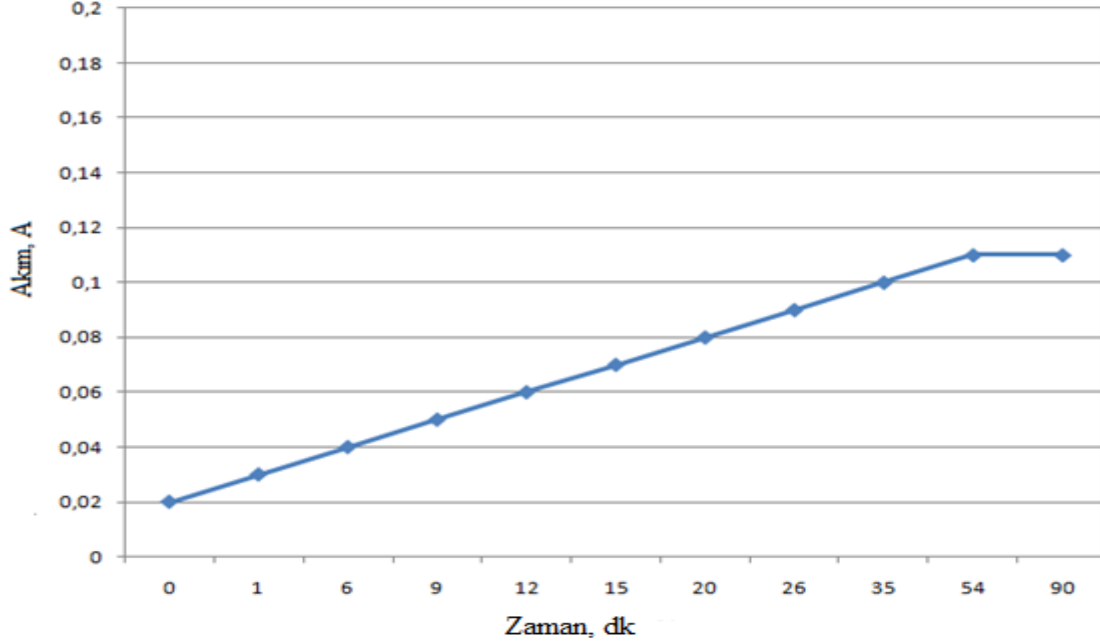


Şekil 6.3 Suyun elektrolizi için kullanılan deney düzeneği.

1 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlandıktan sonra elektrodun da alternatif akım kaynağına bağlanmasıyla, akım fazı açılarak suyun elektrolizi başlatılmıştır. Elektroliz, 1,5 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Elektrotlarda açığa çıkan gaz akımları, hidrojen tarafında oksijen ve

oksijen tarafında da hidrojen içerebileceğinden, ölçüm hatalarına neden olmaması ve oksijenin hidrojen ile birleşerek patlaması olasılığına karşın pirogallolden geçirilmiştir.

Suyun elektrolizi sonunda, hücreden geçen akım miktarının çok düşük olduğu (Şekil 6.4) görülmüştür.



Şekil 6.4 Oksit tabakası ile kaplanmış elektrot kullanılarak gerçekleştirilen suyun elektrolizinde, elektroliz boyunca hücreden geçen akım miktarları.

P tipi yarı iletken davranışı gösteren $Zr/ZrO_{(1+X)}$ elektroda alternatif akım verildiğinde dış devreden bu elektroda erişen elektronlar, elektrodun oksit tabakasındaki elektron eksikliğinden dolayı yapısında oluşmuş pozitif yüklü boşluğa geçmektedir. Böylece yapıdaki boşluklar vasıtasıyla, dış devreden gelen elektronlar her bir pozitif boşluktan diğer pozitif boşluğa geçer ve bu şekilde elektron akışı sağlanır. Çözelti ile $Zr/ZrO_{(1+X)}$ elektrot arasında hidrojenin indirgenme reaksiyonu ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) gerçekleşir.

2. aşamada elde edilen sonuçtan dolayı, (3. aşamada) elektroliz işleminde zirkonyum metalinin doğrudan elektrot olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

6.3 Deneysel Çalışma Sonuçları

Yapılan deneylerde, $Zr/ZrO_{(1+X)}$ elektrodun hangi şartlarda en iyi elektroliz verimini sağladığı belirlenmiştir. Deneylerde etkisi incelenen parametreler Çizelge 6.2’de, deneylerin gerçekleştirildiği koşullar ise Çizelge 6.3’de verilmiştir:

Çizelge 6.2 Deneylerde kullanılan parametreler.

Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk⁻¹)
CH ₃ COOH	0,5	25	120
KOH	0,75	30	240
H ₂ SO ₄	1	35	360
NaOH	1,25	40	480
NH ₃	1,5	45	600

Çizelge 6.3 Deney koşulları.

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk⁻¹)
1	KOH	0,75	30	240
2	NaOH	0,75	30	480
3	KOH	1,25	30	480
4	NaOH	1,25	30	240
5	KOH	0,75	40	480
6	NaOH	0,75	40	240
7	KOH	1,25	40	240
8	NaOH	1,25	40	480
9	H ₂ SO ₄	1	35	360
10	H ₂ SO ₄	1	35	360
11	KOH	0,75	30	480
12	NaOH	0,75	30	240
13	KOH	1,25	30	240

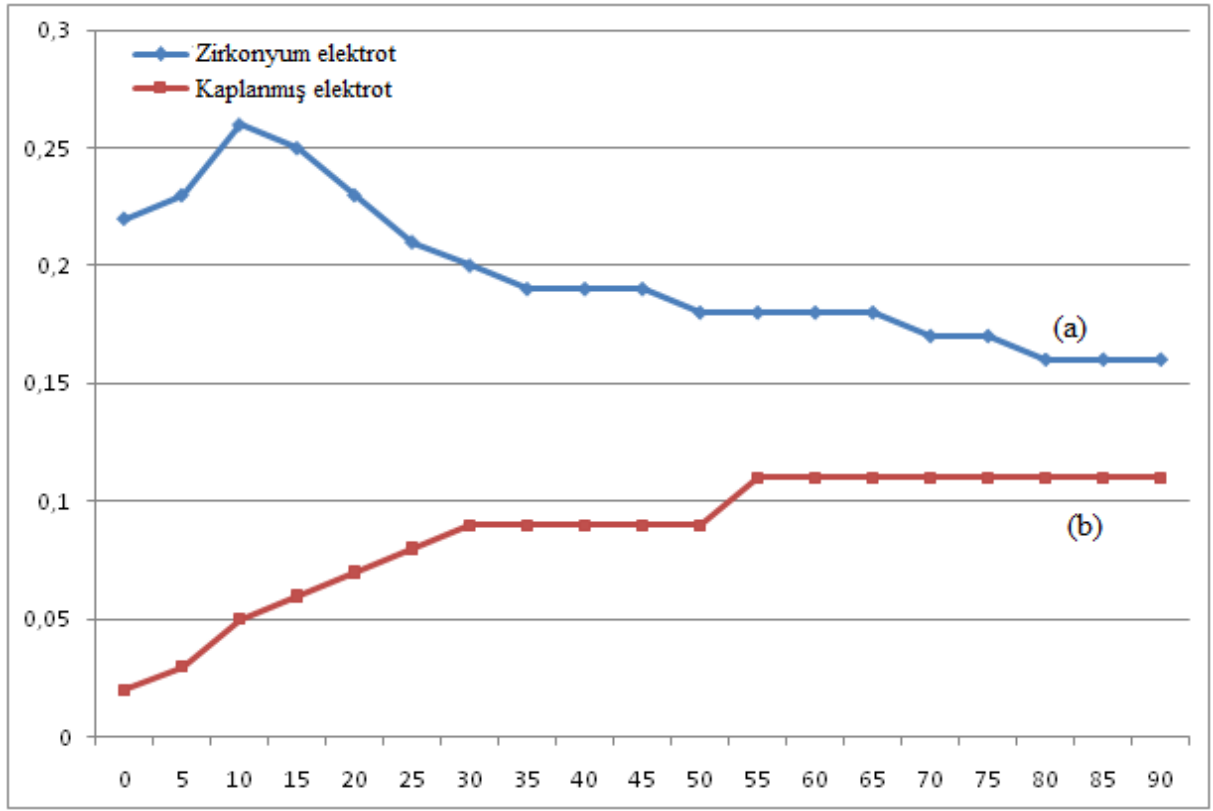
Çizelge 6.3 Deney koşulları (devam).

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk ⁻¹)
14	NaOH	1,25	30	480
15	KOH	0,75	40	240
16	NaOH	0,75	40	480
17	KOH	1,25	40	480
18	NaOH	1,25	40	240
19	H ₂ SO ₄	1	35	360
20	H ₂ SO ₄	1	35	360
21	CH ₃ COOH	1	35	360
22	NH ₃	1	35	360
23	H ₂ SO ₄	0,5	35	360
24	H ₂ SO ₄	1,5	35	360
25	H ₂ SO ₄	1	25	360
26	H ₂ SO ₄	1	45	360
27	H ₂ SO ₄	1	35	120
28	H ₂ SO ₄	1	35	600
29	H ₂ SO ₄	1	35	360
30	H ₂ SO ₄	1	35	360
31	KOH	1	35	360
32	H ₂ SO ₄	1	25	360

6.3.1 Kaplanmış ve Saf Elektrodun Karşılaştırılması

İlk olarak kaplanmış elektrot ile zirkonyum elektrot arasındaki fark incelenmiştir. Zirkonyum elektrodun, 1,5 M H_2SO_4 çözeltisinde 30 V gerilimde 1,5 saat süre ile kaplandığı daha önce belirtilmişti.

Bütün deneyler, 1 M H_2SO_4 çözeltisinde, 35°C sıcaklıkta ve 360 dk⁻¹ karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Zirkonyum elektrot için aynı koşullarda 6 adet deney yapılmıştır ve sonuçların ortalaması alınmıştır. Kaplanmış elektrot ve doğrudan zirkonyum elektrot kullanılarak yapılan elektroliz işlemi sonucunda hücreden geçen akım değerleri Şekil 6.5'te görülmektedir.



Şekil 6.5 Kaplanmış ve zirkonyum elektrot ile yapılan elektroliz işlemi sonucunda elde edilen akım değerleri.

Şekil 6.5'te görüldüğü gibi zirkonyum metalinin doğrudan elektrot olarak kullanıldığı elektroliz işleminde hücreden daha fazla akım geçmektedir. Açığa çıkan hidrojen gazı, geçen akımla orantılı olduğundan fazla akım geçtiği durumlarda fazla hidrojen gazı açığa çıktığını söyleyebiliriz.

6.3.2 Elektroliz Verimleri

Elektroliz verimleri deneysel eşdeğer gram hidrojenin teorik eşdeğer gram hidrojene bölünmesiyle hesaplanmıştır. 1 numaralı deney için yapılan örnek hesaplama aşağıdaki gibidir:

İlk olarak çalışma sıcaklığındaki hidrojen hacmi hesaplanmıştır:

$$P \times V = n \times R \times T \quad (6.1)$$

$$P = 740 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg} = 0,974 \text{ atm} \quad (6.2)$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm.lit/mol.K}$$

$$T = 303,15 \text{ K}$$

$$V (30^\circ\text{C}) = 25,53 \text{ lt}$$

Daha sonra akım şiddetinden yararlanılarak teorik eşdeğer gram hidrojen bulunmuştur.

$$\text{Akım şiddeti (I)} = 0,301 \text{ amper}$$

$$\text{Hücreden geçen elektrik yükü} = I \times t = 0,301 \text{ A} \times 5400 \text{ sn} = 1625,4 \text{ C} \quad (6.3)$$

$$\text{Teorik eşdeğer gram hidrojen} = 1625,4 \text{ C} / 96500 \text{ C} = 0,01685 \text{ eşd. gr} \quad (6.4)$$

Verimi hesaplamak için deney sırasında okunan hidrojen gazı hacmi, deney sıcaklığındaki hidrojen gazı hacmine bölünerek deneysel eşdeğer gram hidrojen hesaplanmıştır.

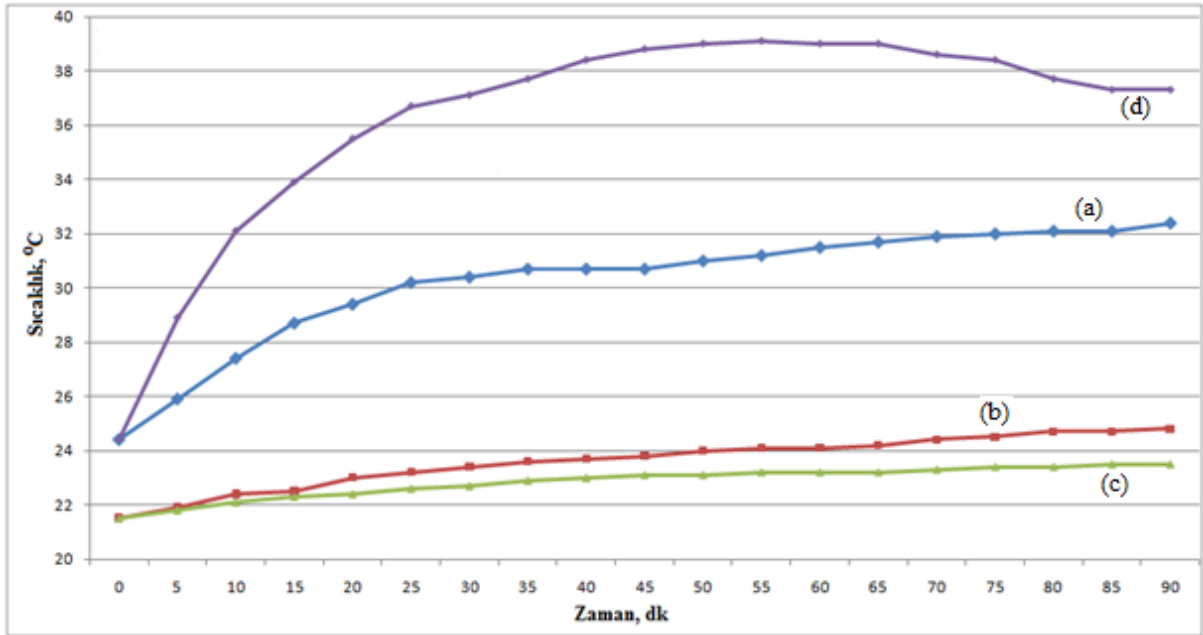
$$\text{Deneysel eşdeğer gram hidrojen} = 0,2043 \text{ lt} / 12,77 \text{ lt} = 0,0160 \text{ eşd. gr.} \quad (6.5)$$

Son olarak ise deneysel eşdeğer gram hidrojen, teorik eşdeğer gram hidrojene bölünerek verim elde edilmiştir.

$$\text{Verim} = (0,0160/0,01685) \times 100 = \%94,95 \quad (6.6)$$

Bütün deneyler için elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde verim değerlerinin %100’e ulaşmadığından hücrede kayıp olduğu söylenebilir. Bunun belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde ilk olarak 11,5 V gerilimde ve 1 M H₂SO₄ çözeltisinde zirkonyum doğrudan elektrot olarak kullanılmıştır (Şekil 6.6-a). Elektroliz sonunda bu elektrotla (işlem sırasında elektrot yüzeyinde renk değişimi olduğundan elektrodun kaplandığı söylenebilir.) daha düşük gerilimde (8 V) tekrar elektroliz işlemi

yapılmıştır (Şekil 6.6-b). Ayrıca farklı koşulların incelenmesi amacıyla doğrudan zirkonyumun elektrot olarak kullanıldığı 6 V gerilimde 1 M H_2SO_4 çözeltisinde (Şekil 6.6-c) ve 11,5 V gerilimde 1 M KOH çözeltisinde (Şekil 6.6-d) de elektroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bütün deneylerde zamana karşı olan sıcaklık değerleri okunarak grafiğe (Şekil 6.6) geçirilmiştir. Grafik incelendiğinde yüksek gerilimlerde hücredeki sıcaklık artışının daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca elektrolit olarak KOH kullanıldığı durumda sıcaklık artışının aynı derişimdeki H_2SO_4 kullanılandan daha fazla olduğunu söyleyebiliriz. Düşük gerilimlerde ise hücrede yine bir miktar sıcaklık artışı olmaktadır fakat yüksek gerilimdekilerle karşılaştırınca bu artışın oldukça düşük olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışının nedeni, zirkonyum metali doğrudan elektrot olarak kullanıldığında hücreden tamamen doğru akım geçmemesi ve çözeltinin direnç işlevi görmesidir. Kaplanmış elektrot ile yapılan deneyde hücrede sıcaklık artışının çok düşük olmasının sebebi ise akımın büyük kısmının elektrot yüzeyinde doğru akıma dönüşmesidir. Sıcaklığın çok az değiştiği bu durumda hücredeki verim % 83,6 olarak hesaplanmıştır. Bu verimi, “gerçek verim” olarak adlandırabiliriz.



Şekil 6.6 Elektroliz işleminde hücrede meydana gelen sıcaklık değişimleri.

Çizelge 6.4 Deneylerde elde edilen sonuçlar.

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk ⁻¹)	Elde edilen hidrojen, (ml)	Akım şiddeti (Amper)	Teorik eşdeğer gram hidrojen	Deneysel eşdeğer gram hidrojen	Verim, (%)
1	KOH	0,75	30	240	204,3	0,301	0,01685	0,01600	94,95
2	NaOH	0,75	30	480	123,1	0,252	0,01411	0,00964	68,30
3	KOH	1,25	30	480	280	0,447	0,02501	0,02193	87,66
4	NaOH	1,25	30	240	248,5	0,453	0,02534	0,01946	76,80
5	KOH	0,75	40	480	201,8	0,315	0,01763	0,01530	86,77
6	NaOH	0,75	40	240	172,8	0,299	0,01676	0,01310	78,18
7	KOH	1,25	40	240	304,7	0,486	0,02722	0,02310	84,86
8	NaOH	1,25	40	480	312	0,507	0,02840	0,02365	83,30
9	H ₂ SO ₄	1	35	360	131,2	0,235	0,01313	0,01011	76,97
10	H ₂ SO ₄	1	35	360	98,5	0,178	0,00998	0,00759	76,04
11	KOH	0,75	30	480	174,8	0,289	0,01618	0,01369	84,58

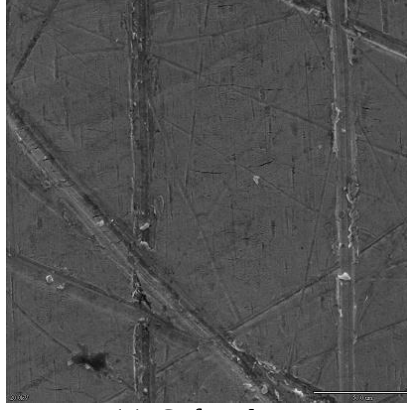
Çizelge 6.4 Deneylerde elde edilen sonuçlar (devam).

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk ⁻¹)	Elde edilen hidrojen, (ml)	Akım şiddeti (Amper)	Teorik eşdeğer gram hidrojen	Deneysel eşdeğer gram hidrojen	Verim, (%)
12	NaOH	0,75	30	240	188,5	0,296	0,01656	0,01476	89,12
13	KOH	1,25	30	240	291,4	0,458	0,02561	0,02282	89,10
14	NaOH	1,25	30	480	249,1	0,405	0,02264	0,01951	86,14
15	KOH	0,75	40	240	197,5	0,320	0,01792	0,01497	83,56
16	NaOH	0,75	40	480	173,4	0,304	0,01699	0,01315	77,36
17	KOH	1,25	40	480	282	0,474	0,02652	0,02138	80,60
18	NaOH	1,25	40	240	290,9	0,485	0,02712	0,02205	81,32
19	H ₂ SO ₄	1	35	360	106,8	0,158	0,00883	0,00823	93,19
20	H ₂ SO ₄	1	35	360	97,2	0,175	0,00977	0,00749	76,66
21	CH ₃ COOH	1	35	360	23,5	0,010	0,00056	0,00181	323,54
22	NH ₃	1	35	360	35	0,010	0,00056	0,00270	481,87

Çizelge 6.4 Deneylerde elde edilen sonuçlar (devam).

Deney No	Elektrolit	Konsantrasyon, (mol/l)	Sıcaklık, (°C)	Karıştırma Hızı, (dk ⁻¹)	Elde edilen hidrojen, (ml)	Akım şiddeti (Amper)	Teorik eşdeğer gram hidrojen	Deneysel eşdeğer gram hidrojen	Verim, (%)
23	H ₂ SO ₄	0,5	35	360	86,1	0,164	0,00920	0,00663	72,13
24	H ₂ SO ₄	1,5	35	360	139,6	0,223	0,01248	0,01076	86,14
25	H ₂ SO ₄	1	25	360	105,9	0,186	0,01043	0,00844	80,93
26	H ₂ SO ₄	1	45	360	146,5	0,249	0,01392	0,01093	78,57
27	H ₂ SO ₄	1	35	120	117,6	0,179	0,01004	0,00906	90,23
28	H ₂ SO ₄	1	35	600	117,4	0,226	0,01266	0,00904	71,45
29	H ₂ SO ₄	1	35	360	140,6	0,249	0,01393	0,01083	77,77
30	H ₂ SO ₄	1	35	360	93,5	0,164	0,00920	0,00720	78,33
31	KOH	1	35	360	208,5	0,344	0,01925	0,01606	83,45

6.3.3 Elektrotların Yüzey İncelemesi



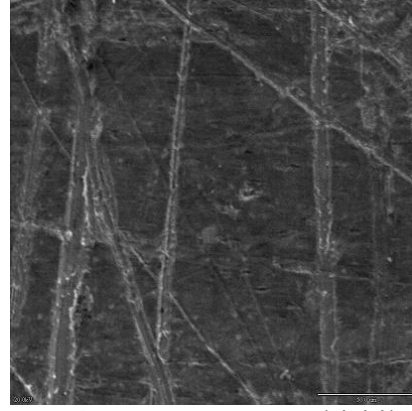
(a) Saf Zirkonyum



(b) 0,75 M KOH çözeltisi ile
(%94,95 verim)



(c) 0,75 M KOH çözeltisi ile
(%83,56 verim)



(d) 1 M H₂SO₄ çözeltisi ile
(%93,19 verim)

Şekil 6.7 Deneyde kullanılan 3 elektrodun ve saf zirkonyumun SEM fotoğrafları.

Kullanılan elektrotların yüzeylerinin incelenmesi amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 6.7’de görüldüğü gibi, 0,75 M KOH çözeltisindeki elektrot (b), 1 M H₂SO₄ çözeltisinde kullanılan elektrottan (d) daha fazla aşınmaya uğramıştır (daha fazla arayüz reaksiyonu gerçekleşmiştir.). Bu nedenle elektroliz verimi H₂SO₄’üne göre daha fazladır.

6.3.4 Parametrelerin İncelenmesi

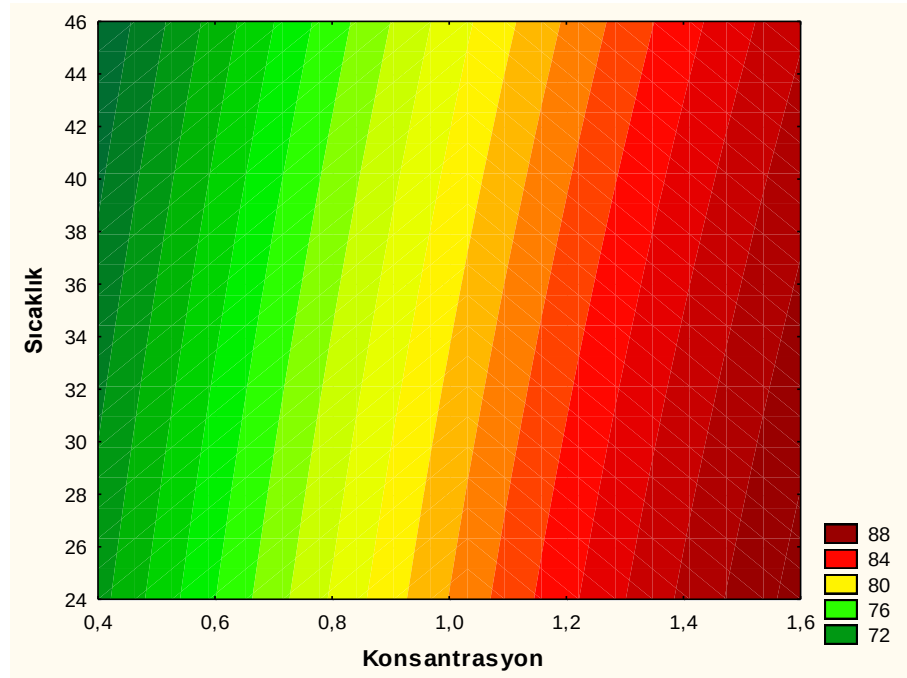
Seçilen parametrelerin, suyun elektrolizine olan etkilerinin incelenmesi amacıyla tepki yüzey metodolojisi kullanılmıştır. Deneyler sonucunda H_2SO_4 ve KOH ile elde edilen sonuçlar daha iyi olduğundan bu elektrolitlerin kullanıldığı durumlardaki parametreler değerlendirilmiştir.

6.3.4.1 H_2SO_4 ile alınmış sonuçların değerlendirilmesi

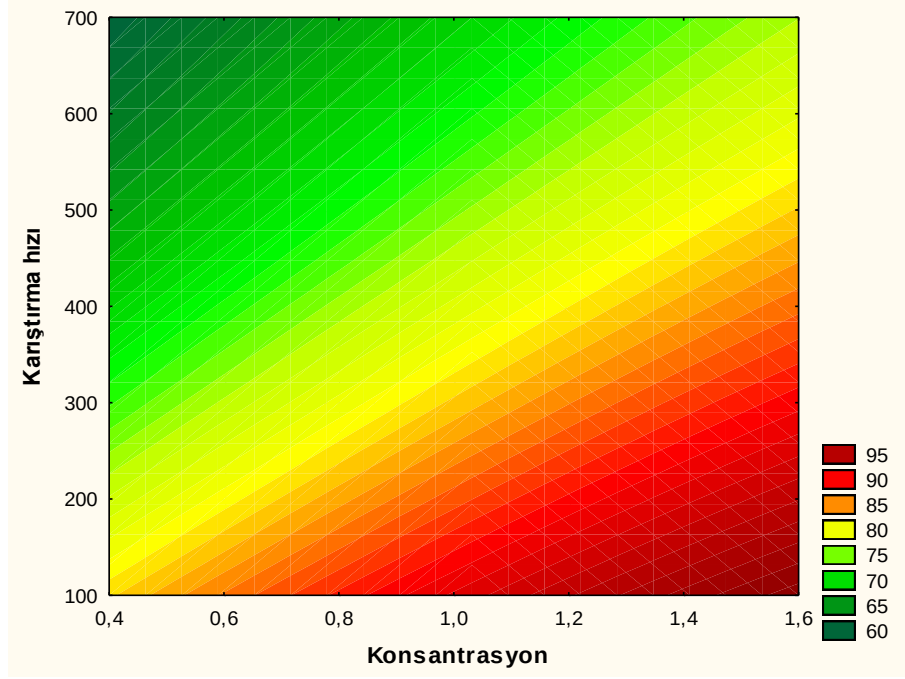
H_2SO_4 ile yapılan deneyler Çizelge 6.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.5 H_2SO_4 ile yapılan deneyler.

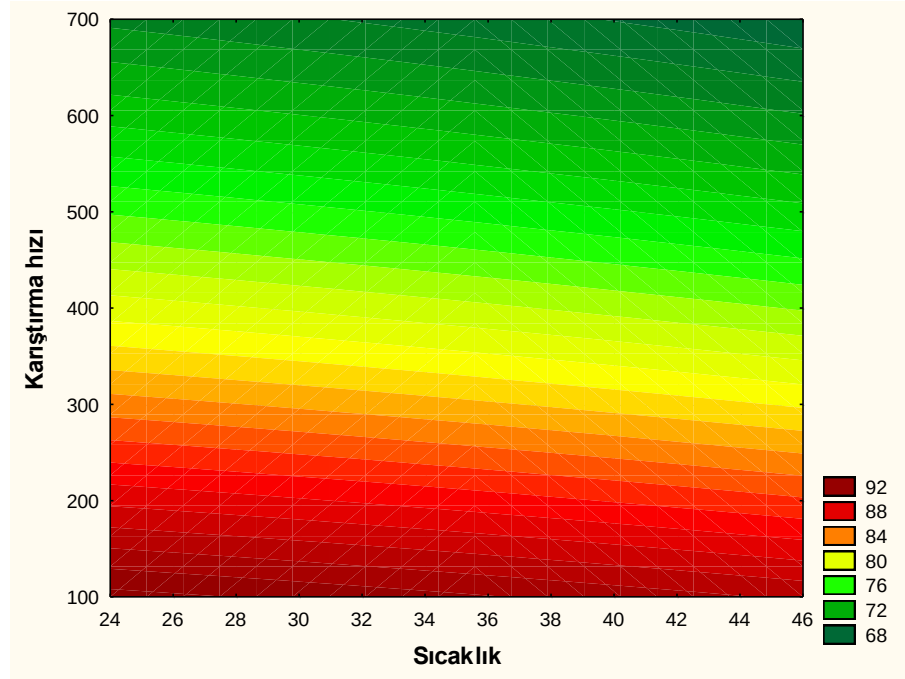
Konsantrasyon	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	Verim (%)
1	35	360	79,83
1	25	360	80,93
1	45	360	78,57
1	35	120	90,23
1	35	600	71,45
0,5	35	360	72,13
1,5	35	360	86,14



Şekil 6.8 H_2SO_4 için konsantrasyon-sıcaklık ve verim ilişkisi.



Şekil 6.9 H₂SO₄ için konsantrasyon-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.



Şekil 6.10 H₂SO₄ için sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi

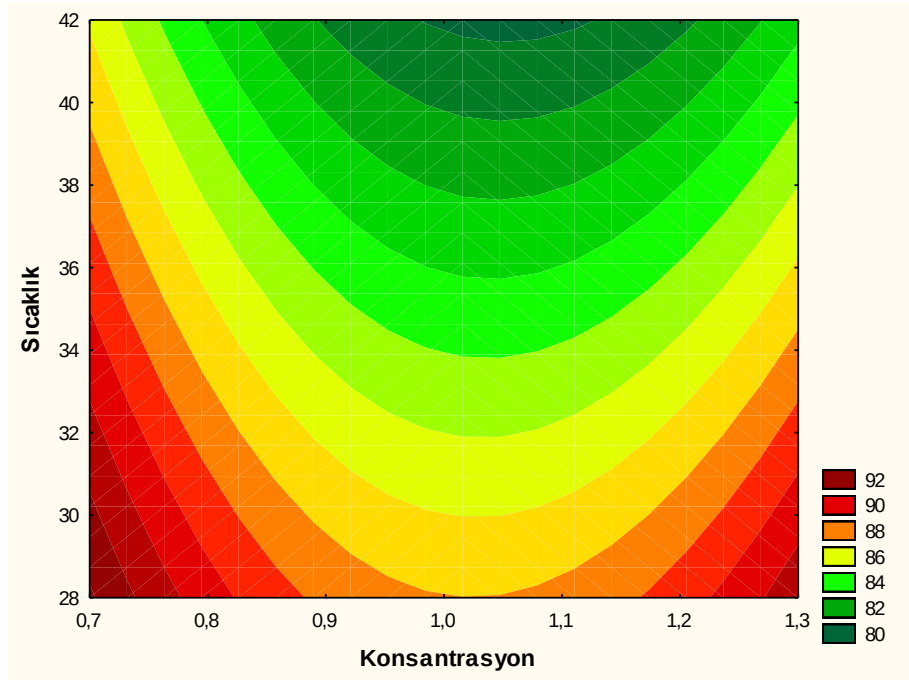
H₂SO₄ için konsantrasyon-sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi için grafiklerde (Şekil 6.8-9 ve 10) koyu kırmızı ile gösterilen bölgeler en yüksek verimleri göstermektedir. En yüksek verimleri elde ettiğimiz bölgelere bakacak olursak, düşük sıcaklıklarda (24-34°C aralığında) konsantrasyonun 1,4 M'dan fazla olduğu durumlarda en yüksek verimler elde edilmiştir. Karıştırma hızına bakarsak, 250 dk⁻¹'den düşük hızlarda verimin en iyi değerleri aldığını söyleyebiliriz.

6.3.4.2 KOH ile alınmış sonuçların değerlendirilmesi

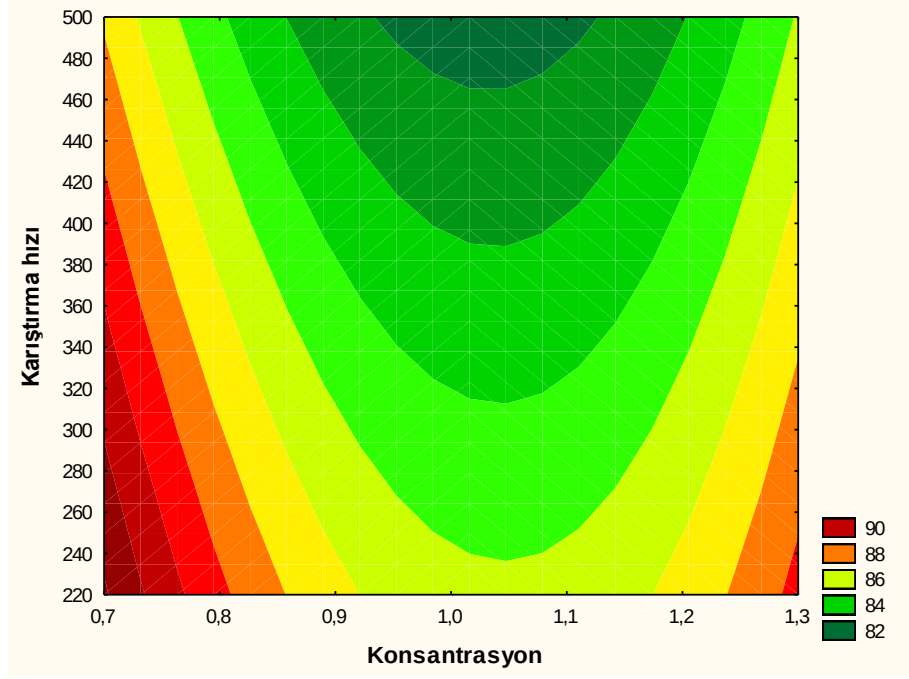
KOH ile yapılan deneyler Çizelge 6.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.6 KOH ile yapılan deneyler.

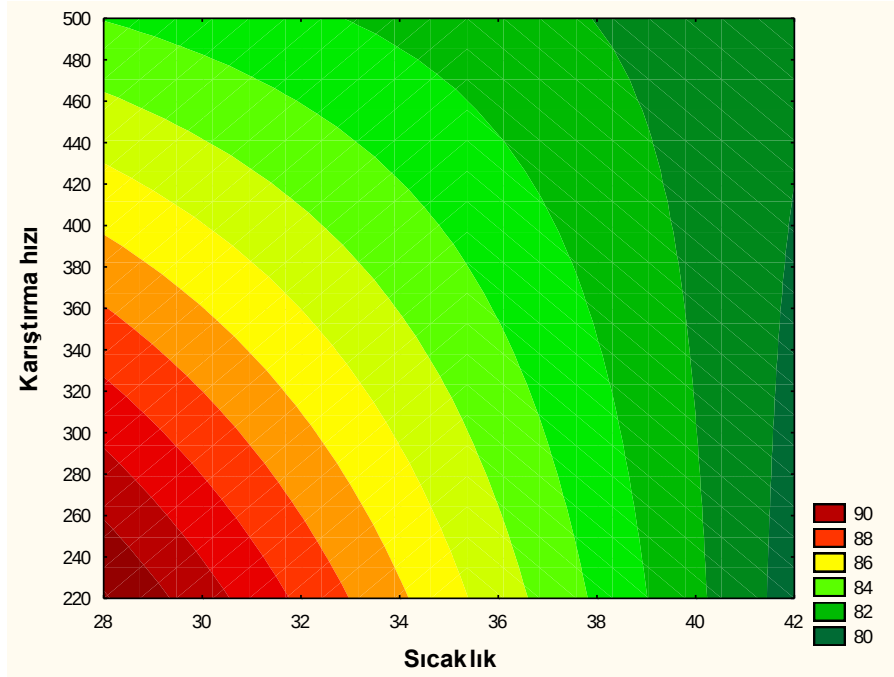
Konsantrasyon	Sıcaklık	Karıştırma Hızı	Verim (%)
0,75	30	240	94,95
1,25	30	480	87,66
0,75	40	480	86,77
1,25	40	240	84,86
0,75	30	480	84,58
1,25	30	240	89,1
0,75	40	240	83,56
1,25	40	480	80,6
1	35	360	83,45



Şekil 6.11 KOH için konsantrasyon-sıcaklık ve verim ilişkisi.



Şekil 6.12 KOH için konsantrasyon-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.



Şekil 6.13 KOH için sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi.

Şekil 6.11-12 ve 13’de, KOH için konsantrasyon-sıcaklık-karıştırma hızı ve verim ilişkisi gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde sıcaklığın 28-32°C aralığında olduğu, konsantrasyonun 0,8 M’den küçük ve 1,3 M’den büyük olduğu, karıştırma hızının ise 260 dk⁻¹’den küçük olduğu durumlarda en yüksek verimler elde edilmiştir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, zirkonyum metali direkt elektrot olarak kullanıldı. Asidik çözeltide zirkonyumun anot, grafit çubuk katot görevindeydi. Elektroliz 1,5 M'lık H_2SO_4 çözeltisi ile 35°C sıcaklık ve 30 V gerilim altında 1,5 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Elektroliz sonrası, zirkonyumun yüzeyinde gözlemlenen renk değişimi metal oksit ($ZrO_{(1+x)}$) tabakanın oluştuğunu ve bu elektrodun yarı iletken bir malzemeye dönüştüğü XRD spektrumu ile ispatlanmıştır

Elde edilen $Zr/ZrO_{(1+x)}$ elektrodun elektroliz performansının belirlenmesi amacıyla suyun elektrolizi gerçekleştirilmiştir. Elektrolizde, elektrolit olarak H_2SO_4 kullanılmıştır ve 1,5 M'lık H_2SO_4 çözeltisinin elektrolizi 1,5 saat süreyle yapılmıştır. Deney sonucunda, hücreden geçen akım miktarı incelendiğinde (Şekil 6.4) değerlerin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Bu nedenle, deneylerde saf zirkonyum metalinin elektrot olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

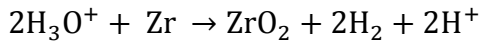
$Zr/ZrO_{(1+x)}$ elektrodunun elektroliz performansı üzerine elektrolit konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Elektrot performansının belirlenmesi amacıyla teorik ve deneysel eşdeğer gram hidrojen miktarlarından yararlanarak elektroliz verimleri hesaplanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda, genel olarak elektroliz verimlerinin (Çizelge 6.4), literatürdeki değerlerden (%75) fazla olduğu görülmüştür. Kuvvetli asit ve bazların kullanıldığı deneylerde en yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Zayıf asit ve baz ile gerçekleştirilen deneylerde ise hücreden neredeyse akım geçmediği görülmüştür.

Elde edilen verim değerlerinden dolayı elektroliz hücresinde kayıpların olduğu belirlenmiştir. İlk başta sisteme 11,5 V gibi nispeten yüksek bir alternatif akım uygulanmıştır. Bu sırada elektrotlar arasındaki direnç bağlı olarak elektrik enerjisinin ısı enerjisine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 6.6'da görüldüğü üzere başta daha hızlı olan sıcaklık artışı giderek azalmıştır. 1 M H_2SO_4 çözeltisiyle çalışıldığında (Şekil 6.6-a), sıcaklık artışının daha az olduğu, aynı derişimdeki KOH çözeltisinin kullanıldığında ise sıcaklıktaki yükselmenin daha çok olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, KOH çözeltisinin iletkenliğinin H_2SO_4 çözeltisinin iletkenliğinden daha büyük olmasıdır. Bu da her iki bileşiğin içerisindeki iyonların yarıçapından daha doğru bir deyişle potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. KOH'da daha küçük çaplı OH^- anyonu varken, H_2SO_4 'de çapı çok daha büyük olan SO_4^{2-} iyonu içermektedir. İyon çapının küçülmesi her ne kadar primer hidrasyon küresindeki su molekülü sayısını arttırsa da hidrate olmuş OH^- iyonunun katyona (K^+) olan mesafesi, hidrate olmuş

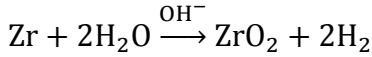
SO_4^{2-} iyonunun katyona (H^+) olan mesafesinden daha uzaktır. Bu nedenle KOH'da iyonların hareket serbestliği daha fazladır.

Bir taraftan ısı yükselirken diğer taraftan bazı kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesi elektrik akımının etkisiyle ortaya çıkmaktadır. Hem KOH hem de H_2SO_4 çözeltilerinde akım verilmeye başlandıktan bir süre sonra devreden geçen akımın şiddetinde azalma olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 6.5-a). Burada akımın düşmesine paralel olarak sıcaklık artışının azaldığı ve giderek sabit bir ampere ulaşıldığı saptanmıştır. Bu sırada gerçekleşen tepkimelerin aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir:

H_2SO_4 çözeltisinde;



KOH çözeltisinde;



Nitekim zirkonyum elektrot üzerinde renkli oksit tabakasının oluştuğunu belirgin şekilde görmekteyiz. Yüzeyde oksit tabakası oluşuktan sonra alternatif akımın devreden geçmesinin mümkün olmadığı, buna karşın $\text{Zr}/\text{ZrO}_{(1+x)}/\text{Elektrolit}$ şeklinde bir diyot meydana geldiğini söyleyebiliriz. Diyot oluşuktan sonra çözeltide sıcaklık yükselişi durmuş olup yalnızca H_2 gazı ayrıldığı tespit edilmiştir. Çünkü oluşan diyot elektroda verilen alternatif akımı, doğru akıma dönüştürmekte ve bu sayede etkin bir elektroliz gerçekleştirilebilmektedir.

Daha önce (1. Aşama'da) hazırlandığı gibi doğru akım uygulanacak zirkonyumun yüzeyi anodik oksidasyona tabi tutulmuş ve bu şekilde hazırlanan elektrotlarla da elektroliz yapılmıştır. Şekil 6.5-b'de bu elektrotlarla yapılan elektroliz işlemi sonunda elde edilen amper-zaman grafiği görülmektedir. Aynı şekilde metalik zirkonyumla elektrolize başlandığında elde edilen amper-zaman grafiği (Şekil 6.5-a) zaman içerisinde birbirine yaklaşmaktadır.

Hem metal yüzeyinde oksit oluşumu hem de bu iki grafiğin birbirine yaklaşması (muhtemelen daha uzun zaman tanınsaydı tek grafik halinde birleşecekti.) her iki halde de zirkonyum ve zirkonyum oksitten oluşan bir diyot meydana geldiğinin göstergesidir. Bu durumda Zr metalinin alternatif akımla elektrolizde kullanılabileceği söyleyebiliriz.

Elektroliz işleminde elektrolit olarak H_2SO_4 ve KOH kullanıldığında konsantrasyon, sıcaklık ve karıştırma hızının elektrolizi nasıl etkilediğinin belirlenmesi amacıyla tepki yüzey metodolojisi kullanılmıştır. Grafikler incelendiğinde her iki elektrolit içinde düşük

sıcaklıklarda ve karıştırma hızlarında en iyi verim değerleri elde edilmiştir. Konsantrasyon ise H_2SO_4 için 1,4 M'dan büyük değerlerdeyken, KOH için ise 0,8 M'dan küçük ve 1,3 M'dan büyük değerler için en iyi sonuçları vermiştir (Şekil 6.8-13).

Sonuç olarak; en yüksek verim (%94,93) ise $30^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 240 dk^{-1} karıştırma hızında 0,75 M KOH alkali çözeltisinde elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Açıkgöz, V., (2009), “Geleceğin Enerjisi: Hidrojen (H_2)”, Kimya Mühendisliği Dergisi, 173:34-36.
- Aslan, Ö., (2007), “Hidrojen Ekonomisine Doğru”, İstanbul Ticaret Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi, 11: 283-298.
- Barranon, D. C. C., (2006), “Methanol and Hydrogen Production”, Yüksek Lisans Tezi, Lulea University of Technology Division of Energy Engineering, İsveç.
- Berkem, A. R. B., (1993), Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Beşergil, B., (2009), Yakıtlar Yağlar, Ege Üniversitesi Yayını, İzmir
- Bora, K., (2000), “Hydrogen Gas Production By Escherichia Coli In a Bioreactor”, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Biyoteknoloji Bölümü, Ankara.
- Collins, C. A. ve Seeney, F. M., (1999), Statistical Experiment Design and Interpretation an: an Introduction with Agriculture Examples, Wiley, Chichester.
- Cornell, C. A. ve Khuri, A., (1996), Response Surfaces: Designs and Analyses, CRC Press, Marker Dekker Inc., New York
- Çıtak, R., (1991), “Çinko-Alüminyum Esaslı ZAMAK-5 Alaşımının Elektroliz Yoluyla Tek ve Çok Katlı Kaplanması Önemli Parametrelerin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Deriş, N., (2006), Geleceğin Yakıtı Hidrojen, Birsan Yayınevi, İstanbul.
- Erturan, S., Çorbacıoğlu, B. D. ve Beyribey, D. B., (2010), Elektrokimyasal Prosesler Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- International Energy Agency (IEA) Hydrogen Co-Ordination Group, (2006), “Hydrogen Production And Storage – R&D Priorities and Gaps”, Fransa.
- İsfendiyoğlu, A. (1972), Elektrokimya, Özarkadaş Matbaası, İstanbul.
- İzgi, M. S., (2006), “Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Eldesi”, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa
- Kardaş, G., Solmaz, R., Yazıcı, B. ve Erbil, M., (2005), “Elektroliz Yöntemiyle Hidrojen Gazı Eldesi”, III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 19-21 Ekim 2005, Mersin.
- Khuri, A., (2006), Response Surface Methodology and Related Topics, World Scientific Publishing, Florida.
- Koku, H., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M. ve Türker, L., (2002), “Aspects of the metabolism of hydrogen production by Rhodobacter sphaeroides”, International Journal of Hydrogen Energy 27 1315-1329.

Kotari, R., Buddhi, D. ve Sawhney, R.L., (2008), "Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12:553-563.

Kruse, B., Grinna, S. ve Buch, C., (2002), "Hydrogen Status og muligheter", Oslo.

Kükrer, B., (2007), "Hidrojen Enerjisinin Gelişme Potansiyeli ve Türkiye Ekonomisi Açısından Değerlendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.

Mert, B. D., Mert, M. E., Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B. ve Erbil, B., (2008), "Bazik Ortamda Nikel Molibden Kaplı Pirinç Elektrotta Hidrojen Gazı Eldesi", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES, 17-19 Aralık 2008, İstanbul

Mert, M. E., (2005), "Nikel Kaplı Gümüş, Bakır ve   inko Elektrotlarda Bazik Ortamda Hidrojen Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Myers, R. H. ve Montgomery, D. C. , (2002), Response Surface Methodology Process and Product Optimization Using Designed Experiments, John Wiley & Sons Inc., New York.

Öztürk, N., Bilgi  , M. ve Arslan, C., (2007), "Hidrojen Enerjisi ve Türkiye'deki Hidrojen Potansiyeli", Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Elektrik Eđitimi Bölümü, Ankara.

Ryan, T. P., (2007), Modern Experimental Design, John Wiley & Sons Inc., New York.

Sarıtaş, F., (2004), "Hidrojenin Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Gelecekteki   nemi, Uygulama Alanları ve Yakıt Hücrelerindeki Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Shaaban, A. H., (1994), Pulsed DC and Anode Depolarization In Water Electrolysis For Hydrogen Generation, Florida.

  en, B., (2010), "Yeni Bir Metal-Metal Oksit Elektrolit Diyot Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Tatlı, G., (1993), Güneş Enerjisinden Hidrojen Yakıtı Eldesi     n Sistem Geliştirilmesi, Proje, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Toprak, K., (2006), "R  zg  r Enerji Santralleri Yardımıyla Hidrojen Eldesinin Ekonomik Analizi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Vuchkov, I. N. ve Boyadjieva, L. N., (2001), Quality Improvement with Design of Experiments: a Response Surface Approach, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.

Zeren, M. A., (1997), Elektrokimya, Birsen Yayınevi, İstanbul.

  nternet Kaynakları

[1] Fact Sheet Series - The History of Hydrogen

- [2] Demirgil, M. S., Duman, M., Yiğitbaşı, B. ve Gök, U. M., (2007), “Hydrogen Production”, İTÜ Mekanik Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- [3] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods,
<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm>.
- [4] Design and Analysis of Experiments,
<http://www.doe.soton.ac.uk/elearning/section2.18.jsp>.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi 04.10.1983

Doğum Yeri İstanbul

Ortaokul-Lise 1996-2002 Bahçelievler Anadolu Lisesi

Lisans 2003-2008 Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık
Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2009-2011 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı