ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

Esra KARAPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2008
ANKARA

Esra KARAPINAR tarafından hazırlanan ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN …….
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL …….
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER …….
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN …….
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ …….
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi
Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU …….
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 08 / 07 /2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN …….
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra KARAPINAR

ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Esra KARAPINAR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Temmuz 2008

ÖZET

Hidrojenin kimyasal olarak depolanması mümkün olan maddelerden en önemlisi sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrürden ($NaBH_4$) hidroliz yoluyla hidrojen gazı üretimi için uygun katalizörler kullanılarak kontrollü hidrojen üretimini sağlayan sistemlerin geliştirilmesi güncel bir araştırma konusudur.

Yapılan bu çalışmada, $NaBH_4$'ün alkali çözeltisinden kontrollü hidrojen üretimi amaçlanmıştır. $NaBH_4$ ve alkali çözelti konsantrasyonunun, katalizör tipinin (3,2 mm çaplı ticari silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış ağırlıkça % 0,5 ve % 1,0'lik Platin, % 0,5'lik Rutenyum, % 0,5'lik Paladyum ve % 0,5'lik Rodyum), katalizör miktarının, çözelti akış hızının ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir.

Yapılan ön deneylerde, hidrojen üretimi artan $NaBH_4$ konsantrasyonu ve katalizör miktarı ile çok az bir şekilde artmıştır. Bundan dolayı daha sonra yapılan bütün deneylerde $0,6*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ ve 3 g katalizör kullanılmıştır. NaOH konsantrasyonu % 1 - 15 (a/a) aralığında değiştirilmiştir ve en yüksek hidrojen üretim hızı % 10'luk NaOH konsantrasyonunda gözlenmiştir. Ayrıca, hidrojen üretimi artan çözelti akış hızı ve sıcaklıklarla da artmıştır.

Benzer hidrojen üretim hızları bütün katalizör tipleri için gözlenmiştir. Düşük maliyetinden dolayı bu çalışma sonucunda, % 0,5'lik Pt katalizör tercih edilmiştir. % 64-85 aralığında değişen oranlarda hidrojen üretim verimi gözlenmiş ve aralarında büyük bir fark olmadığı görülmüştür.

Ayrıca her bir katalizör için hidrojen üretiminin en fazla olduğu NaOH konsantrasyonları da belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler : Sodyum borhidrür, hidroliz, hidrojen üretimi, katalizör
Sayfa Adedi : 110
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN

CATALYTIC HYDROJEN PRODUCTION FROM ALKALI SODIUM BOROHYDRIDE SOLUTIONS

(M.Sc. Thesis)

Esra KARAPINAR

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

July 2008

ABSTRACT

Sodium borohydride ($NaBH_4$) is the most important chemical for hydrogen storage. A recent trend for hydrogen production is its controlled production from hydrolysis of $NaBH_4$ using some catalysts.

In this study, the purpose was controlled hydrogen production from $NaBH_4$. Effects of $NaBH_4$ ($0,5*10^{-4}$ g/ml – $12,5*10^{-4}$ g/ml) and NaOH (1-15 %) concentration, catalyst type (3,2 mm alumina pellets; Pt-0,5wt%; Pt-1wt%; Pd-0,5wt%; Ru-0,5wt%; Rh-0,5wt%) and amount of them, solution flow rate and temperature on hydrogen production were studied.

Hydrogen production was slightly increased with increasing $NaBH_4$ concentration and amount of catalyst within the experimental range studied in preliminary experiments. Therefore, all other experiments were performed with $0,6*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ and 3 g catalysts. NaOH concentration was changed in the range of 1-15 % in the experiments and the highest hydrogen production rate was observed with 10 % NaOH concentration. In addition, hydrogen production was also increased with increasing solution flow rate and temperatures.

Similar hydrogen production rates were observed for all catalysts studied. Because of low price, Pt-0.5 wt% catalyst was preferred in the study. There was not a big difference in production efficiencies which were observed to be in the range of 64-85 %.

NaOH concentrations which yield the highest hydrogen production were also determined for each catalyst.

Science Code :912.1.038
Key Words :Sodium borohydride, hydrogen production, hydrolysis, catalyst
Page Number :110
Adviser :Assoc. Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocalarım Prof. Dr. Bekir Zühtü Uysal, Prof. Dr. Ufuk Gündüz Zafer ve Doç. Dr. Özkan Murat Doğan'a, yardımlarından dolayı Arş. Gör. İlknur Kayacan'a ve SEM-EDS analizlerinde yardımcı olan Prof. Dr. Metin Gürü ve Arş. Gör Çetin Çakanyıldırım'a, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen anneme ve babama, hoşgörülerinden ve yardımlarından dolayı çalışma arkadaşlarıma ve desteklerinden dolayı bütün arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……...iv

ABSTRACT……....vi

TEŞEKKÜR……..viii

İÇİNDEKİLER…….....ix

ÇİZELGELERİN LİSTESİ……..….xii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ……....xiii

RESİMLERİN LİSTESİ…….....xviii

SİMGELER VE KISALTMALAR…….....xix

1. GİRİŞ…….....1

2. ALTERNATİF YAKIT HİDROJEN……...5

2.1. Hidrojen Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları……5

2.1.1. H_2 kullanımının avantajları……5

2.1.2. H_2 kullanımının dezavantajları……..…8

2.2. Elde Edilen Kaynaklar……...8

2.2.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi……8

2.2.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi…….....….9

2.2.3. Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi……..….9

2.2.4. Hidrojenin elektrolizle üretilmesi……....10

2.2.5. Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi…….....11

2.3. Kullanım Alanları……..12

2.4. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması……13

Sayfa

2.4.1. Hidrojenin depolanması……..13

2.4.2. Hidrojenin taşınması……..……...23

2.5. Yakıt Pilleri……24

2.6. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Edilmesinde Yapılan Çalışmalar……..…29

3. DENEYSEL ÇALIŞMA……39

3.1. Kullanılan Malzemeler…….....39

3.2. Deneysel Yöntem..…….……40

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA……44

4.1. Farklı $NaBH_4$ ve Katalizör Miktarları ile Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi.....44

4.2. Çesitli NaOH Konsantrasyonlarında Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar……..…...…47

4.3. Zamanla Üretilen Toplam Hidrojenin Hacminin Değişimi Sonuçlarının Değerlendirilmesi……..…..54

4.4. Değişik NaOH Konsantrasyonlarda ve Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi…….59

4.5. Sıcaklığın Üretilen Hidrojen Hacmi Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi……..…..63

4.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması……73

4.7. Üretilen Hidrojenin Maliyetinin Belirlenmesi……73

5. SONUÇLAR……....74

6. ÖNERİLER……...75

KAYNAKLAR……....76

EKLER……...82

EK-1. Hidrojen miktarının teorik olarak hesaplanması……..……..83

Sayfa

EK-2. Farklı $NaBH_4$ ve NaOH miktarları ile yapılan deneysel çalışma…....85
sonucunda üretilen hidrojen
EK-3. $0,6*10^{-4}$ g/ml ve $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ konsantrasyonlarında
~3 ve ~10 g katalizör yapılan deneysel çalışma sonucunda
üretilen hidrojen miktarları……...86
EK-4. Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel
çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları……..89
EK-5. Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan
deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları……....96
EK-6. SEM-EDS analizleri……102
EK-7. Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz……107

ÖZGEÇMİŞ……...…110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri……...7

Çizelge 2.2. Değişik ortamlarda depolanabilecek
H_2 miktarı ve enerji yoğunlukları……..…15

Çizelge 3.1. İncelenen parametreler ve madde miktarları……..……..41

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Hidrojende depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri…….14

Şekil 2.2. Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sisteminde akış diyagramı……22

Şekil 2.3. Yakıt pilinde elektrik akımı üretimi……..…….26

Şekil 3.1. $NaBH_4$'ten H_2 gazı üretiminde izlenilen deneysel yöntem……..….42

Şekil 4.1. Değişik $NaBH_4$ ve NaOH konsantrasyonlarının üretilen hidrojen hacmi üzerine etkisi……..…...44

Şekil 4.2. 0,6*10-4 g/ml NaBH4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……46

Şekil 4.3. 1,25*10-4 g/ml NaBH4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……...……....46

Şekil 4.4. 1,25*10^{-4} g/ml $NaBH_4$ ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 3 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)…….…….47

Şekil 4.5. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……....48

Şekil 4.6. % 3 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……....48

Şekil 4.7. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……....49

Şekil 4.8. % 7 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^oC)……....49

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.9. % 9 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)……....50

Şekil 4.10. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)……..……....50

Şekil 4.11. % 15 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)……....51

Şekil 4.12. Pt-%1,0 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)……52

Şekil 4.13. Pt-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)…….. 52

Şekil 4.14. Ru-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)…….....53

Şekil 4.15. Pd-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)……..….53

Şekil 4.16. Rh-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)…….. ….54

Şekil 4.17. Pt-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi……55

Şekil 4.18. Pt-%1 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi…..……..……55

Şekil 4.19. Ru-%0,5 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi…….56

Şekil 4.20. Pd-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi…….56

Şekil 4.21.Rh-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi……..57

Şekil 4.22. Pt-%1,0 katalizörü için % 1 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi……58

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.23. Pt-%1,0 katalizörü için % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi……58

Şekil 4.24. Pt-%1,0 katalizörü için % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi……59

Şekil 4.25. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C)……60

Şekil 4.26. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)……60

Şekil 4.27. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C).....61

Şekil 4.28. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)……61

Şekil 4.29. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C)……..62

Şekil 4.30. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)……62

Şekil 4.31. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi……..…63

Şekil 4.32. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi……..…64

Şekil 4.33. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi ……..……..…64

Şekil 4.34. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi ……..…65

Şekil 4.35. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..……..…66

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.36. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……...…66

Şekil 4.37. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..……..…67

Şekil 4.38. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..……..…67

Şekil 4.39. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..……..…68

Şekil 4.40. % 1 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…68

Şekil 4.41. % 5 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…69

Şekil 4.42. % 10 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…69

Şekil 4.43. % 1 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…70

Şekil 4.44. % 5 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…70

Şekil 4.45. % 10 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…71

Şekil 4.46. % 1 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi ……...…71

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.47. % 5 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi……..…72

Şekil 4.48. % 10 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi ……..……..…72

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin resmi……..….40

Resim 3.2. Deney sisteminin resmi…….…….43

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklama**
$\mathbf{M_A}$	Molekül Ağırlığı, g/mol
$\mathbf{m_{NaBH4}}$	$NaBH_4$'ün Ağırlığı, g
$\mathbf{n_{NaBH4}}$	$NaBH_4$'ün Mol Sayısı, mol
T	Sıcaklık, °C
V	H_2 Hacmi, L
v	Çözelti Akış Hızı, ml/s
$\mathbf{\rho_{H2}}$	H_2 Yoğunluğu, g/L

Kısaltmalar	**Açıklama**
$\mathbf{H_2}$	Hidrojen
İ.Y.M	İçten Yanmalı Motor
$\mathbf{NaBH_4}$	Sodyum borhidrür
$\mathbf{NaBO_2}$	Sodyum metaborat
NaOH	Sodyum hidroksit
$\mathbf{O_2}$	Oksijen
PEM	Polimer Elektrolit Membran
Pd-%0,5	Paladyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
PPM	Pompa Besleme Hızı
Pt-%0,5	Platin Katalizörü [%0,5 (a/a)]
Pt-%1,0	Platin Katalizörü [%1,0 (a/a)]
Rh-%0,5	Rodyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
Ru-%0,5	Rutenyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

Enerji, insanoğlunun dünyadaki birincil ve ikincil ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Enerji son tüketiciye “yakıt” ve/veya “elektrik” biçiminde sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektriğin pek çok kullanım avantajının bulunmasına karşın, teknoloji yalnız elektriğe bağlı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişme göstermiştir. Bunun nedeni genel enerji tüketiminin son biçimiyle % 60 oranında ısıya dayalı olmasıdır. Özellikle ulaştırma sektöründe ve makinelerde yakıta gereksinim vardır. Bugüne kadar yakıt ihtiyacı fosil yakıtlar ve onların türevleri ile karşılanmıştır.

20. yüzyılın son üç çeyreğinde genel enerji tüketiminde fosil yakıtların payı % 80-90′lık ağırlığını korumuş, değişen yalnızca fosil yakıtların kendi içindeki dağılımı olmuştur. 1925 yılında fosil yakıt tüketiminin % 80′i kömürden sağlanırken, 70 yıl sonrasında fosil yakıt tüketiminin % 37′si petrol, % 21′i doğal gaz ve % 30′u kömürden sağlanmıştır. Yapılan araştırmalar, fosil yakıt kullanımının insanlığın gereksinimini karşılamada yetersiz kalacağını göstermektedir [1].

Dünyadaki bilinen fosil yakıt rezervlerinin şimdiki tüketim hızlarıyla; petrol rezervlerinin 40–45 yıl, doğal gaz rezervlerinin 65–67 yıl ve kömür rezervlerinin ise 240-250 yıl sonra tükenmesi söz konusudur [2].

Fosil yakıt rezerv sorunu olmadığı varsayılsa bile, fosil yakıt tüketiminin 20. yüzyılda artış eğilimi ile sürmesi olanaklı değildir. Isıtmadan içten yanmalı motorlara ve termik santrallere dek çeşitli yerlerde kullanılan fosil yakıtlarda depolanmış kimyasal enerji, yanma teknolojisi ile açığa çıkmakta ve yanma sırasında çevreye kirletici emisyonlar yayılmaktadır.

Fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını son bin yılın en yüksek değerlerine ulaştırmış, yoğun hava kirliliğinin yanı sıra milyonlarca dolar

zarara yol açan sel, fırtına gibi doğal afetlerin gözle görülür biçimde artmasına sebep olmuştur.

Fosil yakıtların içindeki karbonun, havadaki oksijen ile birleşmesi sonucu, CO_2 (tam yanma halinde) veya CO (yarım yanma halinde veya yanma havasının az olması) gazları ortaya çıkmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikleri (SO_x, PbO, NO_x…) oluşturmaktadır. Bu yanma ürünleri atmosfere bırakılmakta ve atmosfer içerisinde birikmektedir. Fotosentez, çürüme gibi tabi dönüşümler bu birikime engel olabilse de, aşırı yakıt tüketimi kısa süreli bir birikime neden olmakta ve atmosfer içinde biriken bu yanma gazları, güneş ve yer arasında tabi olmayan bir katman meydana getirerek, insan ve bitki hayatı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sera Etkisi (Isı enerjisinin karbondioksit gibi gazlar tarafından emilip atmosferde alıkonmasıyla ortaya çıkan ısı artışı) olarak da bilinen bu etki bugün önemle üzerinde durulan konulardan birisi olmuştur [3].

Dünyadaki enerji ihtiyacının; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artış göstermesi ve buna karşın günümüz dünyasının temel enerji kaynağı olan fosil yakıtlarda artış olmaması, yeni enerji kaynaklarına gereksinimi arttırmakta ve alternatif enerji arayışını kaçınılmaz hale getirmektedir.

Alternatif enerji kaynakları uzun süredir bilim dünyasının gündeminde yer alan konulardan birisidir. Alternatif bir enerji kaynağının, çevreye az zararlı, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması, taşıması gereken belli başlı özelliklerdendir. Bu anlamda güneş, rüzgar, hidrolik, hidrojen, biokütle, jeotermal ve okyanus termal enerjisi vb. gibi alternatif enerjilere yönelim artmıştır. Bu kaynaklar ancak verimlilik, düşük maliyet ve amaca uygunluk gibi kriterlerle çözüm sağlayabilir. Bu anlamda hidrojen enerjisi; yani hidrojen kaynaklı enerji de bu alternatiflerden birisini oluşturmaktadır [4].

Hidrojen, evrenin temel enerji kaynağı olup, en basit ve en çok bulunan elementidir. Doğada bileşik biçimde, örneğin su olarak bol miktarda bulunan hidrojen serbest biçimde bulunmadığından, bir doğal enerji kaynağı değildir. Enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m^3 hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir. Ülkemizde suni gübre sanayi (25 000 m^3), bitkisel yağ (margarin) üretimi (16 000 m^3), petrol arıtım rafinerisi (1 200 m^3), petrokimya endüstrisi (30 000 m^3), hidrojene hayvansal yağ üretimi (200-300 m^3) ve çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6 000 m^3) sadece sanayide kullanılmak üzere üretilmektedir.

H_2 enerjisi teknolojisinin dünyadaki gelişimi; hidrojenden, yakıt pili teknolojisi ile elektrik elde edilmesi üzerine ilerlemektedir. Bugüne kadar, yakıt pillerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik (ve su) sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt pilleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır.

Bu başarılar, 1960'larda, yakıt pillerinin dünyanın enerji problemlerinin tümüne çözüm olabileceği tahminlerine yol açmış ve 1970'li yıllarda çalışmalara başlanmış, 2000'li yıllarda ülkelerin enerji politikalarında önemli yer tutmaya başlamıştır [5].

H_2 elde etmede büyük önem kazanan bor bileşiklerinin en önemli özelliği, hidrojeni serbest halde değil de sodyum borhidrür şeklinde bir kimyasal bileşikte depo edebilmesidir. Yakıt pilleri için gerekli hidrojen yüksek basınç altında depo edilmeye gerek kalmadan bu bileşikte depo edilebilir. Türkiye'nin bilinen rezervleri incelendiğinde ise, önceliği başta toplam dünya

rezervinin yaklaşık % 72'sini oluşturan bor tuzları almaktadır ve bu Türkiye için büyük bir şanstır [6, 7].

Yapılan bu çalışmada, sodyum borhidrürün ($NaBH_4$) hidrolizi ile H_2 elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için kullanılacak uygun katalizör cinsi, katalizör miktarı, gerekli $NaBH_4$ miktarı, NaOH konsantrasyonu, sıcaklık ve çözelti akış hızı kriterleri incelenmiştir.

2. ALTERNATİF YAKIT HİDROJEN

Alternatif yakıt olarak hidrojen kullanımının avantajları ve dezavantajları, elde ediliş yöntemleri, kullanım alanları, depolanması, yakıt pilleri ve sodyum borhidrürden hidrojen elde edilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda başlıklar halinde incelenmiştir.

2.1. H_2 Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları

2.1.1. H_2 kullanımının avantajları

Geleceğin yakıtı yenilenebilir ve çevre kirliliğinden bağımsız olarak kullanılabilendir. Fazla miktarda üretilebilir olması ve kirliliğin çok az olması sebebiyle H_2 gelecek için desteklenebilecek bir yakıttır [8].

Hidrojen ikincil bir enerji kaynağıdır, özellikle güneş, rüzgâr ve küçük hidroelektrik santralleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından düzensiz olarak sağlanan elektrik kullanılarak üretilebilir ve depolanabilir. Bu yöntemle daha önce depolanamayan yenilenebilir kaynakların, istenilen zamanda ve yerde en verimli şekilde kullanılmasına imkan verir.

<u>Yakıt olarak hidrojen</u>

Özellikle içten yanmalı motorlar için büyük önem taşıyan yakıtların, bazı özelliklere sahip olması istenir. Bu özellikler idealize edilecek olursa şöyle sıralanabilir;

- Kolaylıkla ve güvenli olarak her yere taşınabilmeli ve depolanabilmeli,
- Her yerde (sanayide, evlerde, taşıtlarda) kullanılabilmeli,
- Birim kütle başına yüksek ısıl değerde, temiz, güvenli ve hafif olmalı,
- Isı, elektrik ve mekanik enerjiye kolaylıkla dönüşebilmeli,
- Yüksek verimle enerji üretilebilmeli ve ekonomik olmalıdır.

İdeal şartlarda yukarıdaki özellikler istenir. Gerçekte bu özelliklerin tamamına sahip bir yakıt yoktur. Fakat denilebilir ki, hidrojen bu kategoriye en uygun olan yakıttır.

Hidrojen çok hafif bir gaz olması nedeniyle herhangi bir olağanüstü durumda ortamdan uzaklaşır ve tehlike riskini azaltır. Ayrıca hidrojen petrol gibi yere yayılmaz çok çabuk uçar ve su buharı oluşturduğu için insanı zehirleme ihtimali de yoktur.

Uygun şartlar sağlandığında sıvı ve gaz fazında depolanabileceği gibi tankerler ve boru hatlarıyla da sevk edilebilecek bir yakıttır.

Hidrojen, kimyasal yapısı itibariyle karbon ve kükürt içermemekte, reaksiyon sonucu diğer yakıtların sebep olduğu, zararlı atıklar olarak bilinen CO, CO_2, C_nH_m, SO_x, NO_x vb. oluşumların aksine sadece su buharı oluşturmaktadır. Sadece havada yer alan azot nedeniyle, NO_x oluşumu söz konusudur [7,9].

Geniş bir aralıkta tutuşabilir olması, geniş bir aralıkta düzgün olarak yanmasını sağlar. Hidrojende NO_x oluşumunu minimum düzeye indirebilmek için fakir karışımda bir yanma sağlanabilir. Hidrojenin yüksek bir alev hızına sahip olması, ideale yakın bir yanma sağlayarak ısıl verimi arttırır. Hidrojenin en yüksek yanma sıcaklığı olan 2318°C'ye, % 29 hacimsel hidrojen/hava karışım oranında ulaşılır. Şayet oksitleyici olarak hava yerine oksijen kullanılırsa bu değer, 3000°C'ye çıkar ki; bu sıcaklık değeri bugünkü yakıtlarda da yaklaşık bu seviyededir.

Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140,9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen, 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır [10].

İçten yanmalı motorlarda (İ.Y.M.) kullanılan diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında sıvı hidrojen, hidrokarbonlara oranla 10 kez daha hafif, gaz halinde ise metan gazından yine 10 kez daha hafif olduğu görülmektedir. Çizelge 2.1'de İ.Y.M.'da kullanılan çeşitli yakıtların özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir [8].

Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri [11]

Özellik	**Benzin**	**Metan**	**Hidrojen**
Yoğunluk, kg/m^3	4,40	0,65	0,084
Hava içindeki difüzyonu, cm^2/s	0,05	0,16	0,61
Sabit basınçta özgül ısısı, J/g K	1,20	2,22	14,89
Havada ateşleme sınırı, % hacim	1,0-7,6	5,3-15,0	4,0-75,0
Havada ateşleme enerjisi, mJ	0,24	0,29	0,02
Ateşleme sıcaklığı, ˚C	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı, ˚C	2197	1875	2045
Alev yayılması (emisivitesi), %	34-42	25-33	17-25

Ayrıca hidrojen ve doğal gaz karşılaştırıldığında bazı ortak özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bunlar;

- Doğal gaz ve hidrojen İ.Y.M.'de kullanılabilir.
- Hidrojen doğalgazla birlikte temiz kullanım imkanı sağlayabilir.
- Her ikisinde de benzer depolama ve doldurma teknolojileri kullanılabilir.
- Doğal gazdan hidrojen üretimi yapılabilir.

Bu noktalar göz önüne alındığında doğal gaza geçiş konusundaki yatırımlar, hidrojenin de kullanılmasında esas olacak şekilde yapılabilir [8].

2.1.2. H_2 kullanımının dezavantajları

Mevcut koşullar hidrojenin diğer yakıtlardan yaklaşık üç kat pahalı olduğunu ve yaygın bir enerji kaynağı olarak kullanımının hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere bağlı olacağını göstermektedir Sistemin şu andaki kullanılabilirliğini etkileyen en önemli problem fiyat ve altyapı maliyetleridir [5, 10].

2.2. Elde Edilen Kaynaklar

Hidrojenin geleceğin yakıtı olması için, ileri teknolojiler kullanılarak fosil yakıtlarla maliyet bakımından rekabet edebilecek, yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte hidrojen üretimi geliştirme çalışmalarına devam edilmektedir. Hidrojenin üretim kaynakları bol ve çeşitlidir. Bunlar yeni geliştirilen yöntemlerle birlikte beş kategoride incelenebilir.

1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi
2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi
3. Termokimyasal hidrojen üretimi
4. Elektroliz
5. Buhar yapılandırması (Steam reforming)

2.2.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Çoğu fotobiyolojık sistemde, hidrojen üretimi için kullanılan bakteriler ve yeşil yosunlar, klorofil aracılığı ile güneş ışığını absorbe eder ve enzimler sayesinde hidrojenin ayrılması sağlanır. Fotobiyolojik üretim teknolojisi uzun vadede hidrojen üretimi için oldukça ümit vericidir. Ancak iki önemli sınırlama mevcuttur. Birincisi düşük solar dönüşüm verimliliğine sahip olmasıdır çünkü güneş enerjisinin ancak % 5-6'sı hidrojen enerjisine dönüştürülebilir. İkincisi suda hidrojeni ayıran enzimlerin hemen hemen tümü suyun ayrışması sonucu diğer ürün olan oksijenin de açığa çıkmasını sağladığından,

hidrojenin saf olarak üretilmesine engel olmaktadır [8].

2.2.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

Fotoelektrokimyasal işlemde optik enerjinin kimyasal enerjiye dönüştürülebilmesi için bir fotoelektrokimyasal pil ve yarı iletken elektrotlar kullanılır. Fotoelektrokimyasal sistemin başlıca iki tipi vardır; biri iletken kullanım, diğeri erimiş metal karışımlarının kullanımıdır.

Birinci tipte iletken, bir yüzey suyun ayrıştırılması için hem solar enerjiyi absorbe etmek hem de bir elektrot gibi davranacak şekilde kullanılır. Bu teknoloji ile enerji dönüşüm verimliliği 1974'te % 1'den daha az iken bugün %8'in üstüne çıkmasına rağmen hala gelişmesinin ilk aşamalarındadır. Hatta daha yüksek verimlilik, kimyasal reaksiyonun süresinin azaltılmasına yardımcı olacak bir dış elektrik şarjı ile elde edilebilmektedir.

Fotoelektrokimyasal sistemin ikinci tipinde katalizör olarak erimiş metal karışımları kullanılır. Eriyebilen metal karışımları enerjiyi absorbe eder ve suyun ayrıştırılmasında kullanılan bir elektrik şarjı oluşturur. Araştırmacılar suyu ayrıştırmada ve hidrojen üretimini daha verimli yapacak katalizörün saptanmasına odaklanmıştır. Bu metot günümüzde yarı iletken işleminden daha az gelişmiştir [8].

2.2.3. Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi

Kömür, şehir katı atıkları ve bio-kütlelerin ısısından yararlanarak hidrojen içeren çeşitli gazlar üretilir. Gazların bileşimi depolama tipine, oksijenin mevcudiyetine, reaksiyon sıcaklığı gibi parametrelere bağlıdır.

Yenilenebilir hidrojen araştırmaları, bugün bir yakıt ya da kimyasal gaz depolamada kullanmak için bio-kütleden gaz elde edilmesine odaklanmıştır. Bio-kütlenin gazlaştırılması için ya çöpler ya da depolayıcı kabul edebilecek

bir enerji kaynağı olarak özel olarak yetiştirilen otlar ve ağaçlar kullanılır.

Diğer bir termokimyasal üretim teknolojisi de suyun doğrudan oksijenle hidrojene ayrıştırılmasını sağlayan kapalı çevrimli termokimyasal yöntemdir. Bu teknoloji diğer yöntemlere göre daha ayrıntılıdır. Verimi daha yüksektir. Termokimyasal işlem geliştirilen çeşitli bileşiklerin suyla doğrudan reaksiyon sonucu hidrojen ve oksijenin açığa çıkartılmasıdır. İşlem iki aşamada gerçekleşir; ilk aşamada bileşik suyla reaksiyona girer ve hidrojen açığa çıkar, ikinci aşamada ilk aşamada elde edilen bileşikler yüksek sıcaklıklarda ayrıştırıldığında ilk bileşik ve oksijen gazı elde edilir. Bu işlem;

$H_2O + X \rightarrow XO + H_2$
$XO + ısı \rightarrow X + ½\ O_2$

şeklindedir. Burada "X" Al, Fe gibi su ile reaksiyona giren elementi ifade etmektedir [8].

2.2.4. Hidrojenin elektrolizle üretilmesi

Elektroliz, hidrolik, rüzgar, jeotermal, güneş yada nükleer enerji ile üretilen, elektrik enerjisi ile sudan hidrojen üretilmesinde kullanılmaktadır. Elektrolizle hidrojen üretebilmek için önce elektrik üretim aşamalarına ihtiyaç vardır. Bu aşamalar sonunda orijinal enerjinin yaklaşık yarısı kaybedilir, buna rağmen bu işlem günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi elektrotlar aracılığı ile sudan doğru akım elektriğin geçirilmesiyle yapılır. Su gerçekten iletken olmadığı için KOH gibi elektrolitler ilave edilir.

Elektroliz işleminin verimliliğini yükseltmek için yeni elektrot malzemeleri üzerinde çalışılmaktadır. Kullanılan elektrolitik hücreler oldukça az bakıma ihtiyaç duyar ve yirmi beş yıldan fazla ömürleri vardır. Bu nedenle hidrojen üretmek için güneş enerjisi ve rüzgar jeneratörleriyle, şehirden uzak yerlere uyarlanması mümkündür. Bu sistemin 1000 MW'nin üzerindeki elektrik

enerjisi kapasiteli elektroliz fabrikalarında kullanımı planlanmaktadır ve bu tesislerin her birinin yılda yaklaşık 150 000 ton hidrojen üretme kapasitesine sahip olacağı düşünülmektedir [8].

2.2.5. Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi (steam reforming)

Araçlarda kullanılacak hidrojenin depolanmasında karşılaşılan zorluklar nedeniyle, hidrojen yakıtlı araçların yakıt donanımları ile ilgili çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu konuda, iki temel fikrin öne çıktığı görülmektedir.

- Doğal gaz, metanol, etanol gibi diğer alternatif yakıtların depolanarak, araç üzerinde yeniden yapılandırılmasıyla hidrojen üretimi.
- Sabit merkezlerden temin edilecek hidrojenin araç üzerinde depolanması.

Hidrojen üretim yöntemlerinden biri olan yeniden yapılandırma (reforming) için üç değişik yöntem uygulanabilir.

1) Katalitik buhar yapılandırma (SR)
2) Non-katalitik kısmı oksidasyon (POX)
3) Katalitik kısmi oksidasyon (veya ototermal yapılandırma) (ATR)

Yapılandırma sistemlerinin verimi önemli oranda sistemin işletme sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Yapılandırma sisteminin sıcaklığı da, kullanılacak yakıtın cinsine ve sistemin teknolojisine göre değişir.

Buna göre, buhar yapılandırma sistemi (SR) diğerlerine nazaran daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Yeniden yapılandırma ile hidrojen üretiminde birçok hidrokarbon yakıt olarak kullanılabilir. Bunların içinde öne çıkan yakıt türleri ise metan, metanol ve etanoldur. Bununla birlikte kullanılan yakıt olarak, metanol en düşük, metan biraz yüksek, etanol en yüksek yapılandırma sıcaklıklarına ihtiyaç duyarlar. Sonuç olarak metanol yakıt

olarak yeniden yapılandırılması durumunda en verimli hidrojen üretimini sağlar [8].

2.3. Kullanım Alanları

Hidrojen, ilk etapta fosil yakıtlara ek olarak kullanılabilir. Petrol, etan, metan ve doğal gazla birlikte İ.Y.M.de yakıt olarak birleştirilebilir. Böylece kirliliği azaltıp performansı da arttırabilir. Örnek olarak benzin-hava karışımına % 5 hidrojen ilavesi azotoksit emisyonunu % 30-40 azaltabilir. İkinci etapta, emisyonu sıfıra indirecek hidrojen-yakıt piline sahip taşıtların geliştirilmesiyle ulaşımda doğrudan hidrojene geçilmesi ve bunun yaygınlaşmasıdır. Üçüncü etapta ise ısıtmada, endüstride, ulaşımda ve evsel kullanımda tamamen hidrojene dayalı bir enerji sistemi geliştirilmesidir.

Hidrojen İ.Y.M.'de doğrudan kullanımının yanısıra katalitik yüzeylerde alevsiz yanmaya da uygun bir yakıttır. Ancak dünyadaki gelişim hidrojeninin yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi doğrultusundadır. 1950'lerin sonlarında, NASA tarafından uzay çalışmalarında kullanılmaya başlayan yakıt pilleri, taşınabilir bilgisayarlar, cep telefonları gibi mobil uygulamalar için kullanılabildiği gibi elektrik santralleri için de uygun güç sağlayıcılardır. Yüksek verimlilikleri ve düşük emisyonları nedeniyle, ulaşım sektöründe de geniş kullanım alanı bulmuşlardır [5].

Minyatür yakıt pilleri henüz prototip aşamasında olup önümüzdeki birkaç yıl içerisinde kullanıma sunulması beklenmektedir. Günümüz nikel-kadmiyum pilleriyle 4-5 gün kullanılabilen cep telefonları, yakıt pili teknolojisiyle 1 ay şarj edilmeden kullanılabilecek, ayrıca şu anda ortalama 3-4 saatlik batarya süreleri ile kullanılabilen dizüstü bilgisayarlarda 2-3 gün kesintisiz olarak hizmet verebilecek duruma gelecektir.

Hidrojenin ulaştırma için en uygun, en iyi dönüşebilirliği olan, kullanım verimi en yüksek, çevre ile en uyumlu ve emniyetli bir yakıt olduğu söylenebilir. Sıvı

hidrojen doğrudan veya dolaylı olarak motorları ve dış yüzeyi soğutmak için de kullanılabileceği için yüksek hızlı süpersonik uçaklar için ideal bir yakıt olarak görülmektedir Ayrıca şu anda uzay mekiklerinde ve roket teknolojisinde de kullanılmaktadır.

2.4. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması

2.4.1. Hidrojenin depolanması

Elektrik enerjisinin büyük miktarlarda depolanamaması hidrojeni bir depolama aracı olarak gündemde tutmaktadır. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır.

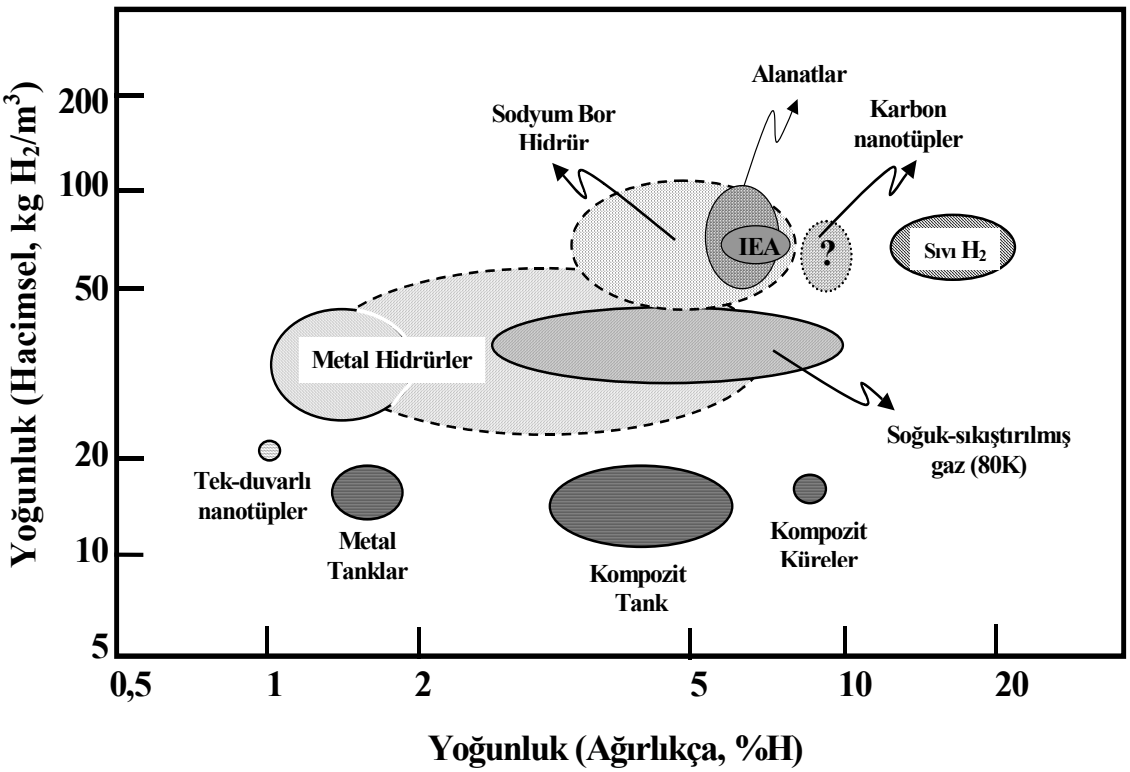
Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gerekmektedir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik de önem kazanmaktadır.

Gaz halindeki hidrojen; kağıt, kumaş, kauçuk vb. malzemelerden ve platin, demir, çelik gibi metallerden difüzyon yolu ile geçebilmektedir. Hidrojenin bu özelliği depolanmasında bazı sorunlar oluşturmaktadır.

Hidrojen enerji içeriği çok yüksek olan yanıcı ve uçucu bir gazdır. Bir bomba gibidir. Depo edilmesi ve insanların bu pilleri korkmadan kullanabilmesi yeni teknolojik geliştirmelere bağlıdır.

Depolama alanında; karşılaştırılabilir maliyete sahip, güvenilir, taşınabilir veya sabit olarak kullanılabilecek, yüksek hacimsel ve kütlesel yoğunluğa sahip ve hidrojen maliyetinin % 50'sinden düşük maliyete sahip sistemler geliştirilmelidir [8].

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir. Depolamada elde edilebilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri farklı depolama yöntemleri için Şekil 2.1'de verilmektedir. Ayrıca farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri Çizelge 2.2'de verilmektedir. Selvam ve ark. (1986) tarafından verilen bu değerlere nanotüpler, alanatlar ve sodyum borhidrür değerleri ayrıca ilave edilmiştir [12].



Şekil 2.1. Hidrojende depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri (yaklaşık olarak) [13]

Güvenilirlik ve hafiflik, hidrojenin hidrür olarak depolanmasını ön plana çıkartmaktadır. Çizelge 2.2'de görüldüğü üzere özellikle birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hidrürler gaz veya sıvı depolamada bir hayli üstündür.

Çizelge 2.2. Değişik ortamlarda depolanabilecek H_2 miktarı ve enerji yoğunlukları

Depolama Ortamı	**Hidrojen Miktarı (ağ.%)**	**Hacimce Yoğunluk* (H atomu/l) ($x10^{25}$)**	**Enerji Yoğunluğu***	
			MJ/kg	**MJ/l**
Gaz halde H_2 (150 atm)	100,00	0,5	141,90	1,20
Sıvı H_2 (-253 ^oC)	100,00	4,2	141,90	9,92
MgH_2	7,65	6,7	9,92	14,32
VH_2	2,10	11,4	-	-
Mg_2NiH_4	3,60	5.9	4,48	11,49
$TiFeH_{1.95}$	1,95	5,5	2,47	13,56
$LaNi_5H_{6.7}$	1,50	7,6	1,94	12,77
$NaAlH_4$	7,40	-		8.25
$NaBH_4$ (katı)	10,60	6,8	-	-
$NaBH_4$-20 Sol.	4,40	-	44	-
$NaBH_4$-35 Sol.	7,70	-	77	-
Nanotüpler	1-10(?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9
* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.				

(Çizelge 2.2'ye alanatlar, sodyum borhidrür ve nanotüplere ilişkin yaklaşık değerler ayrıca ilave edilmiştir.)

Tanklarda depolama

Hidrojen diğer gazlarda olduğu gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Otomotiv firmalarınca geliştirilen araçların büyük çoğunluğu da hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır.

Çizelge 2.2'de görüleceği üzere ağırlıkça bakıldığında gaz olarak hidrojen depolama caziptir. Ancak burada tank ağırlığı dikkate alınmamıştır. Etkin depolama 150 atm veya daha yüksek basınç değerlerini gerektirmekte, bir

taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımı açısından zorlayıcı olmaktadır.

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu arttırmanın bir yöntemi de gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253^{o}C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeyde olup, hidrojenden sağlanacak enerjinin yaklaşık ¼'ü kadardır.

Nanotüplerde depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir, Darkrim ve ark. (2002). Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok-duvarlı olarak da üretilebilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K) nanotüpler de mevcuttur, Hirscher ve ark. (2002) [14-15].

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf -van der Waals etkileşimi-sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır, Atkinson ve ark. (2001) [16].

Karbon-bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar "fullerene" orijinli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir, Türker ve Erkoç (2003). Yine bazı çalışmalar karbon nanotüplerde ağırlıkça % 4 - % 14 arasında hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir. Meregalli ve Parrinello (2001) anılan bu miktarların ne

kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının mümkün olmadığını belirtmişlerdir [17-18].

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla, nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu vb.) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir, Darkrim ve ark. (2002). Son 10 yılda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, birbirinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Chen ve ark. (1999), alkali metal-ilaveli çok duvarlı nanotüplerde, 380^{o}C'de ve atmosferik basınçta, ağırlıkça % 20 hidrojen depoladıklarını belirtmişlerdir. Yang (2000) ise aynı üretim metodu ve koşullar için kuru hidrojen gazında % 2,5'lik, yaş hidrojen için % 12'lik, depolama elde etmiştir. Yang, yaptığı değerlendirme sonucunda Chen ve ark. (1999)'nın elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerin altında olduğunu belirtmiştir [14, 19, 20].

Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacıyla tüm Avrupa genelinde üniversite ve araştırma enstitüleri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır, Atkinson ve ark. (2001). İlk resmi sonuç Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı tüpler için geri dönüşümlü depolama miktarı ağırlıkça % 1 olarak rapor edilmiştir [16].

Nanotüpler konulu depolama çalışmalarında ağırlık kazanan diğer bir malzeme bor nitrür (BN) dür. Bor nitrürde depolama nanotüp, nanokapsül veya nanokafeslerde yapılabilmektedir. Oku ve Kuno (2003), BN'de ağırlıkça % 3 hidrojen depolamanın mümkün olabileceğini belirtmektedirler [21].

Wang ve ark. (2002), mekanik öğütme ile elde ettikleri nano-BN'nün hidrojen atmosferi altında yapılan öğütme sonucunda ağırlıkça % 2,6 hidrojeni

depoladığını belirtmişlerdir. Buna ilaveten, depolanan hidrojenin 300^{o}C civarında geri bırakıldığını tespit etmişlerdir [22].

Metal Hidrürlerde depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve arametallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Reaksiyon basit olarak,

$M + (x / 2) H_2 = MH_x$

şeklindedir. Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamanın bir aracı olarak değerlendirilebileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısısına ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine dayalı ısıtma-soğutma (termodinamik gereç) uygulamalarıdır, Dantzer (1997). Bu tür uygulamalarda reaktörde ısı ve sıcaklık kontrolü önem kazanmaktadır, Kaplan ve Veziroğlu (2003) [23-24].

Pratik uygulamalar esas alındığında hidrojen depolamada amaçlanan özellikler bellidir. Bu özellikler;

a. Olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi,
b. Olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı,
c. Zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolum sayısıdır.

Uluslarası Enerji Ajansı (IEA) ve ABD Enerji Bakanlığı otomotiv uygulamaları için hedef değerleri, kapasite: >% 5-6, geri bırakım sıcaklığı: <150^{o}C ve kullanım ömrü: >1000 dolum olarak tespit etmişlerdir [25].

Douglas ve Derek (1983) tarafından, hidrojen depolama açısından değişik türdeki hidrürlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından hidrürün çok kararlı olmaması temel bir özelliktir. Bu tarzda hidrojen depolayabilen farklı sistemler ana olarak AB5, AB, AB2, AB3+A2B7 arametalleri ve Mg esaslı alaşımlardır. Yukarıdaki temel parametreler açısından verilen sistemlerin kıyaslamalı bir değerlendirmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir. AB5 ve AB arametalleri (örneğin, sırası ile LaNib ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte, özellikle AB5, hidrojen depolayıcı malzemelerin gaz içerisinde O_2, H_2O, CO veya CO_2 olması durumunda gaz emici özelliklerini kalıcı olarak yitirmesi olarak isimlendirilen zehirlenmeye karşı iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı % 1-2'yi geçememektedir. Farklı sistemlerde elde edilen hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 2.2'de verilmektedir [26].

Çizelge 2.2'de görüleceği gibi söz konusu olabilecek metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ.% 7,6) ve düşük yoğunluğu ile (1,74 g/cm^3, hidrür halinde 1,45 g/cm^3) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumunun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450^{o}C'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağlılık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem, sırası ile yüksek basınç ve vakum altında birkaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

Bu olumsuzluklara rağmen magnezyum yüksek kapasitesi ile son on yıldır yoğun geliştirme çalışmalarının odağı olmuştur. Kinetiği iyileştirme amacıyla başvurulan en yaygın yöntem mekanik öğütmedir [27]. Öğütme saf olarak yapılabileceği gibi (i) metal (V, Ti, Ni, Cu, Fe gibi), (ii) metal oksit (CuO,

Al_2O_3, V_2O_5 gibi), (iii) arametal ($LaNi_5$, FeTi gibi) ilaveler ile de yapılabilmekte ve bu şekilde katkılı öğütme daha olumlu sonuç vermektedir [28].

Güvendiren ve ark. (2003b) tarafından yapılan çalışmada % 5'lik grafit ilavesi ile öğütülen magnezyumda % 6 düzeyinde bir geri dönüşümlü depolama ve pratik uygulamalar için yeterli hızlılıkta bir kinetik elde edilmiştir. Ancak sıcaklık 350-400^oC ile belirlenen hedef değerlerin çok üzerindedir [29].

Benzer çalışmalar magnezyumda bir miktar kapasite düşüklüğü ile 260^oC'lik sıcaklıklarda hızlı bir kinetiğin mümkün olabileceğini göstermektedir. Halen magnezyum esaslı sistemlerde % 6-7 düzeyinde kapasite ile hedeflenen sıcaklıklara erişme çalışmaları sürdürülmektedir.

1980'li yıllardan itibaren sürdürülmekte olan ince film esaslı çalışmalar depolayıcı malzemelerin ince film olarak üretilmesi durumunda sıcaklık ve basınç değerlerinin daha düşük olduğunu göstermektedir. İnce filmlerde hidrojen depolama Jain ve ark. (1988) tarafından ayrıntılı olarak çalışılmıştır [30].

Alanatlarda depolama

Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle aluminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kopleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeniyle avantaj sağlamaktadır.

Alanatlarda hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum aluminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber Na_2LiAlH_6 gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalar da mevcuttur [31]. Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda birkaç aşamada gerçekleşmektedir,

Meisner ve ark. (2002). İlk aşamada serbest kalan hidrojen 185^{o}C gibi düşük bir sıcaklıkta oluşmakta ancak burada geri dönüşüm kapasitesi % 3,7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması esaslı son aşama ise yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite, ağırlıkça % 5,55 düzeyinde kalmaktadır [32].

Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, 1. ve 2. reaksiyonlar esas alınarak geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, reaksiyon hızlarının arttırılması odaklı olarak sürdürülmektedir [33]. Özellikle son birkaç yıldır yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın C, Ti, $TiCl_3$ gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir. Örneğin, Zaluska ve ark. (2000) sodyum alanatı karbon ile mekanik olarak öğüterek, 80-140^{o}C sıcaklık aralığında ağırlıkça % 2,5-3 hidrojeni dönüşümlü olarak depolayabilmişlerdir. 150-180^{o}C aralığında ise geri dönüşümlü olarak depolanabilecek hidrojen miktarı % 4,5-5 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada sodyum alanat hidrojenin emilimi için 80-90 barlık bir basınç düzeyi gerektirmektedir, Mg için bu değer sadece 3-5 bardan ibarettir. Mekanik öğütme ile reaksiyonun kinetiği iyileşmiş olmakla beraber süreler metal hidrürlere oranla daha uzundur [34].

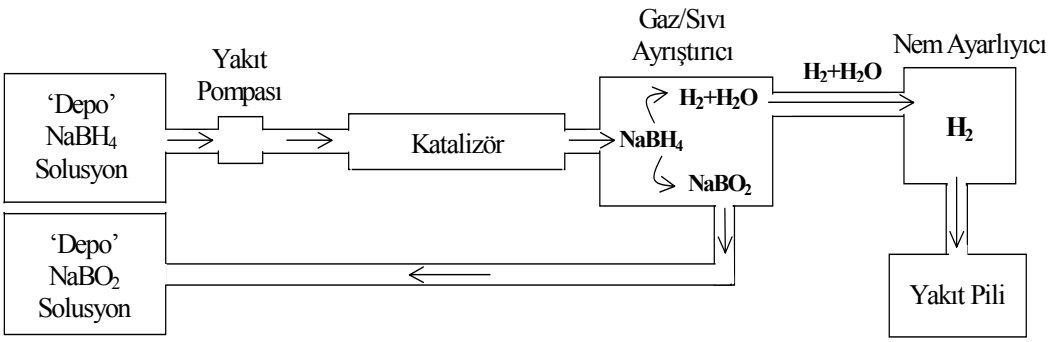
Bor esaslı depolama

Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum borhidrürü ($NaBH_4$) esas almaktadır. $NaBH_4$, katı halde ağırlıkça % 10,6 hidrojen içermektedir. Literatürdeki sodyum borhidrür konulu çalışmalar alanatlar ve yukarıda değinilen katı haldeki çalışmalardan farklı olarak sıvı halde kullanımı esas almaktadır. Çözelti halinde, sodyum borhidrür, aşağıdaki reaksiyona göre

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{katalizör} 4H_2 + NaBO_2 \qquad (2.1)$$

hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Görüleceği üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. $NaBH_4$'de mevcuda eşit miktarda hidrojen, suyun parçalanması ile açığa çıkmaktadır. Eş. 2.1'de verilen reaksiyon ekzotermiktir. Bunun bir sonucu sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır.

Amendola ve ark. (2000) tarafından, otomotiv uygulamaları için önerilen yakıt pili esaslı sistem şematik olarak Şekil 2.2'de verilmektedir. Görüleceği üzere Eş. 2.1'de verilen reaksiyon uygun bir katalizör kullanımı halinde gerçekleşmektedir. Amendola ve ark. (2000a), bu reaksiyonunun gerçekleşmesinde solüsyonun pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, solüsyonun nispeten asidik olması durumunda reaksiyonun çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik solüsyonlarda gaz çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle $NaBH_4$'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak ve gerekse hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla solüsyona bazikleştirici (tipik olarak NaOH) ilavesi cazip olmaktadır [35].



Şekil 2.2. Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sisteminde akış diyagramı

Amendola ve ark. (2000b)'na göre H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum borhidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça % 20-35 arasında olabilmekte,

bu da sistemde yine ağırlıkça % 4,4-7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir [36].

Burada oluşan bir kısıt, reaksiyon sırasında oluşan sodyum metaboratın çökelmesidir. Çökelme durumunda $NaBO_2$, katalizör aktif yüzeyini kapatabilmekte, ve bu da reaksiyonda kontrolün yitirilmesine neden olmaktadır [37].

Sodyum borhidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır [36].

$NaBH_4$ konusundaki çalışmalar ağırlıklı olarak; hidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar $NaBH_4$'e dönüştürülmesini konu almaktadır.

Amendola ve ark. (2000a), değişik katalizörleri konu alan çalışmalarında mevcut alternatifler içerisinde Ru esaslı tuzların en iyi sonucu verdiğini ve bu tuzların tekrar kullanılmasının mümkün olduğunu belirtmektedirler [8, 9].

2.4.2. Hidrojenin taşınması

Hidrojen gazı, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılığıyla her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Hidrojenin boru ile taşınmasına, Texas'da petrol sanayi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi ile Almanya'da Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve bugün 15 atm basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204 km'lik boru hattı örnek olarak gösterilebilir.

Basınçlı hidrojenin, çelik tüpler içine yerleştirilerek taşınması, bu güne kadar geliştiren bir çok deneme amaçlı hidrojenle çalışan taşıtta kullanılan yöntem olmuştur. Burada görülen en büyük sorun çelik tüplerin kendi ağırlıklarıdır. Benzinli bir otomobil ortalama olarak 65 litre (47 kg) benzin almakta olup, bu da enerji olarak 17 kg hidrojene karşılık gelmektedir. Hidrojeni sıvı olarak depolamak ağırlık sorununu çözmekle birlikte, tank hacmi ve maliyeti arttırmaktadır. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmali zorluğudur [5].

2.5. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüşüm teknolojileridir. Gazı, kimyasal elektrikle suya dönüştürerek elektrik ve ısı üreten ilk yakıt hücresi, 1839 yılında bulunmuştur [5].

Yakıt pilleri, yakıt (direkt kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda ise; doğal gaz, LPG, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava veya oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çevirerek güç üreten sistemler olarak tanımlanmaktadırlar [38].

Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan sadece kimyasal reaksiyon ile, elektrik enerjisi üretilir. Hidrojen (H_2) ve oksijen (O_2) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80'lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makineler olarak da bilinir. Yakıt pilleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre aşağıdaki isimleri alırlar.

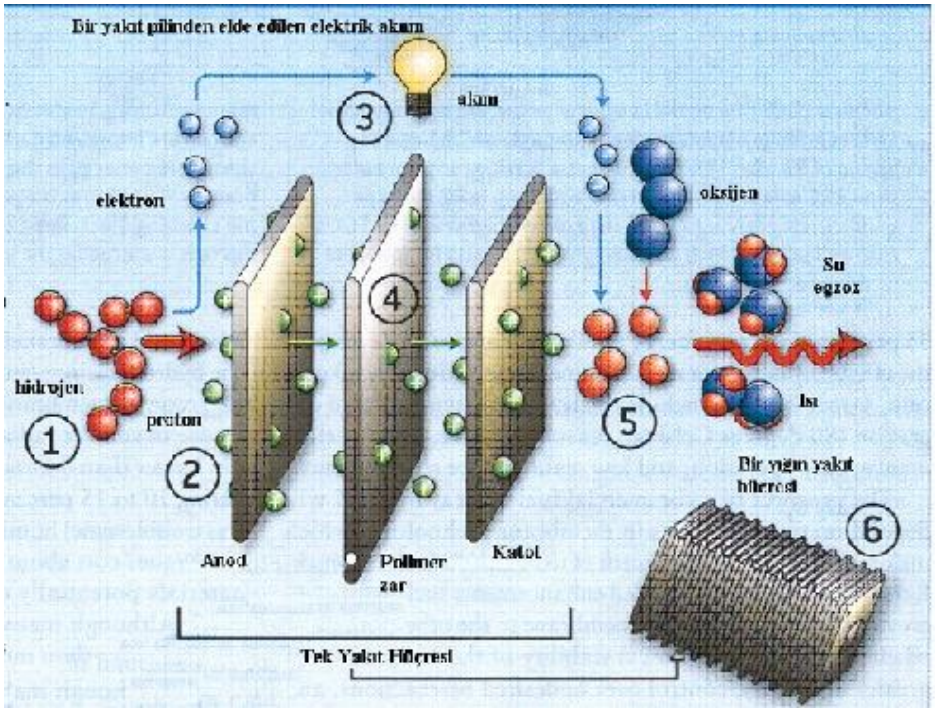
- ✓ Fosforik asit yakıt pili
- ✓ Katı oksit yakıt pili
- ✓ Erimiş karbonat yakıt pili
- ✓ Polimer elektrolit yakıt pili (PEM)
- ✓ Alkali yakıt pili

Bunların her ne kadar çalışma prensipleri benzer olsa da, çalışma koşulları ve uygulama alanları farklılık göstermektedir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları, yakıt pillerinin avantajlarıdır. Toplam kontrol edilemeyen emisyonlar, içten yanmalı motorlarda 2370 ppm ve gaz türbinli sistemlerde 120 ppm olduğu halde, yakıt hücreli sistemlerde sadece 5 ppm'dir [5].

Hidroksitlerin elektrolit olarak kullanıldığı yakıt pillerinde iki adet amorf elektrot bulunur.

$H_2 + 2OH = H_2O + 2e^-$

Reaksiyonu sonucu elektrik akımı elde edilir. Burada "e^-" elektronu göstermektedir. Ulaşım sektöründe otomobiller, diğer sektörlerde pil ile çalışan araç ve gereçler yukarıda verilen elektro kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronun oluşturduğu akım ile çalıştırılır. Yakıt pilleri (fuel cells) hidrojeni elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Şekil 2.3'de bir yakıt pilinin nasıl elektrik akımı ürettiği bir yakıt hücresinde meydana gelen fiziksel olaylara bağlı olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Yakıt pilinde elektrik akımı üretimi

Yakıt pilleri yeniden şarj edilebilen bataryalara benzer. Hidrojen ve oksijen verildiği sürece akım verir. (Proton exchange membrane=PEM) Proton değişim membranı içeren yakıt pil hücreleri gözenekli iki elektrot, anot ve katot ve bir polimer zardan oluşur. Polimer zar anot ve katodun arasında yer alır. Anot ve katot yüzeyleri platin bazlı bir malzeme ile kaplanır. Şekil 2.3'de 1 no ile gösterilen aşamasında hidrojen yakıt hücresine enjekte edilir. Hücreye giren hidrojen atomları anot üzerindeki katalizör tarafından elektronlarından soyulur. Serbest kalan elektronlar pilin dış devresinde akım oluşturur. Bu durum şekilde 2 nolu aşama ile belirtilmiştir. Aletleri çalıştıran bu akımdır. Ancak akımın sürdürülebilmesi için kimyasal işlemin pilin iç devresinde de tamamlanması gerekir. Elektronlarını kaybetmiş hidrojen atomları yani protonlar katoda doğru hareket ederler. Şekilde bu aşama 4 no ile gösterilmiştir. Katodun gözeneklerinden dışarı çıkan protonlar dış akım elektronlarını yakalayıp tekrar hidrojen atomuna dönüşürler. Bu aşama şekilde 5 no ile belirtilmiştir. Hücre içinde bu duruma gelen hidrojen atomları oksijen ile birleşerek bildiğimiz suya dönüşür. Sonuç olarak hücre akım üretirken çevreye zarar vermeyen suyu egzoz olarak dışarı atar. Böylece pilin

iç devre akımı tamamlanmış olur. Şekil 2.3'de 6 no ile gösterilen kısım ise üst üste yerleştirilmiş pil hücrelerini göstermektedir. Çok sayıda hücrenin ürettiği akım birleştirilerek bir otomobili hareket ettirebilecek enerji elde etmek mümkün olabilmektedir [6].

Küresel ısınma, sera ve baca gazlarının kontrolsüz atmosfere atılması uluslar arası bazı önlemlerin alınmasını zorunlu hale getirmiştir. Her ne kadar bu konuda tam bir anlaşma sağlanmış olamasa da, toplum tehlikenin farkına varmıştır. Ulaşım çevreyi kirleten sektörlerin en başında gelmektedir. Otomobillerin egzozlarından çıkan gazlar büyük bir problemdir. Yakıt pilleri bu önemli soruna çözüm getirecek bir alternatiftir. Yukarıda belirtildiği gibi egzoz gazı sudan ibarettir.

Yakıt pilleri, yüksek maliyet, özellikle taşıt uygulamaları için dağıtım ağının kurulu olmaması gibi birkaç sorun dışında boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olmasının yanısıra aşağıdaki özellikleri nedeniyle de diğer güç sistemlerine göre daha üstündürler [5, 9].

- ✓ Modüler olmaları
- ✓ Kullanıcıya yakın inşa edilebilmeleri
- ✓ Yakıt olarak saf hidrojenin yanısıra doğal gaz, metanol veya kömür gazlarının kullanılabilmesi
- ✓ Sessiz çalışmaları
- ✓ Minimum seviyede kükürt oksit ve azot oksit emisyonları
- ✓ İnşa edilecek alanda çok az çevre kısıtlamaları gerektirmeleri ve kısa sürede inşaa edilebilmeleri
- ✓ Katı atık problemlerinin olmaması

Bor bileşikleri, yakıt pili uygulamalarında üzerinde yoğun olarak çalışılan konulardan birisidir. Bor bileşiklerinin en önemli özelliği, hidrojeni serbest halde değil de sodyum borhidrür şeklinde bir kimyasal bileşikte depo edebilmesidir. Yakıt pilleri için gerekli hidrojen yüksek basınç altında depo

edilmeye gerek kalmadan bu bileşikte depo edilebilir. Bordan elde edilen unu andıran beyaz tozu sadece suda eritmek ile elde edilen yakıtın ilerde petrolün yerini alması çok uzak bir ihtimal değildir. Dünya bor rezervlerinin % 72′sine sahip ülkemizin önemi buradadır. Önümüzdeki 15-20 sene içinde bor bileşikleri enerji sektöründe bir devrim yaratacak, bor rezervleri petrol rezervleri kadar önem kazanacaktır. Toplumun zehirli gazlar yaymayan yakıtlara eğilimi bor bileşiklerinden elde edilen yakıtı rakipsiz kılacaktır. Bu gün pahalıya üretilen karbon içermeyen çevre dostu bor yakıtlar gelecekte fosil yakıtlar ile rekabet edebilecek teknik kapasitelere sahip olacaklardır. Şu anda tüm dünyada benzin motorlarını geliştirme ile birlikte bor yakıtlı motorları geliştirme çalışmaları devam etmektedir ve desteklenmektedir.

Notrium olarak adlandırılan sodyum borhidrürün enerji yoğunluğu, yani yakıt pillerine sağladığı hidrojenden elde edilen enerji yoğunluğu, içten yanmalı benzin motorlarının enerji yoğunluğuna eşittir. Notrium yakıtlı araçlar, bir depo ile 500 km yol alabilmektedirler. Deneme sürüşünde 100 Km'ye 16 saniyede ulaşıldığı görülmüştür.

H_2 üretim hızı, yakıt pillerinin istenilen şiddette elektrik akımı verecek şekilde ayarlanır. Sudaki çözeltinin alevlenme ve patlama tehlikesi yoktur. Dolayısıyla hidrojen tanklarının neden olduğu tehlike bu teknik için söz konusu değildir. Otomobiller, teknoloji ticari hale dönüştüğünde benzin yerine depolarını notrium veya benzeri bor bileşikli yakıtlar ile dolduracaklardır [6].

Şu anda sodyum borhidrürün maliyeti petrole göre yüksektir. Ancak teknolojik gelişmelere bağlı olarak maliyetinde azalma olacağı düşünülmektedir.

2.6. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Edilmesinde Yapılan Çalışmalar

Sodyum borhidrürden ($NaBH_4$) hidrojen elde edilmesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Amendola ve ark. (2000) yaptıkları çalışmada, sodyum borhidrürün kararlı sulu çözeltilerinde, $NaBH_4$ ve Ru tabanlı katalizörler kullanılarak basit, kullanışlı ve güvenli kimyasal proseslerin yüksek saflıkta hidrojen üretmesini incelemişlerdir. $NaBH_4$ çözeltisi Ru katalizörüyle temas ettiğinde, kendiliğinden hidroliz olur ve H_2 gazı, sodyum borat, suda çözünebilir inert tuz oluşturur. Hidrojen üretimi durdurulmak istendiğinde, Ru katalizörü çözeltiden uzaklaştırılır ve hidrojen oluşumu durur. Bu şekilde hidrojen üretimi, daha güvenli, hidrojen talebine daha çabuk cevap veren ve yaygın olarak kullanılan hidrojen üretim metotlarından daha etkin olması nedeniyle, taşınabilir uygulamalar için idealdir [35].

Amendola ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada, Ru katalizörü kullanarak, kararlı $NaBH_4$ çözeltisi ile, güvenli ve basit proseslerde yüksek saflıkta hidrojen üretimi üzerinde çalışılmıştır. Burada $NaBH_4$ çözeltisi hidrojen ağırlığının % 7'sini depolayabilmektedir. $NaBH_4$ çözeltisinin, normal çevre koşullarında çok önemli miktarda hidrojen gazı ürettiği söylenemez. Bununla birlikte, Ru katalizörü $NaBH_4$ çözeltisi ile temas ettiğinde, kendiliğinden hidroliz olur ve H_2 gazı, sodyum borat, suda çözünebilir inert tuz oluşturur. Ru katalizörü, $NaBH_4$ çözeltisinden ayrıldığında hidrojen üretimi durur. Bu yöntemle hidrojen üretimi, daha güvenli olur ve bu yöntem hidrojen talebinin daha çabuk karşılanmasını, daha etkili hidrojen depolanmasını, depolamanın daha kolay kontrol edilmesini sağlar. Yanıcı olmayan $NaBH_4$ çözeltisi, içten yanmalı motorlara ve yakıt hücreli güç sistemlerine, hidrojen sağlanmasında kolaylıkla birleştirme sağlamaktadır [36].

Kojima ve ark. (2002), sodyum borhidrür çözeltisi ve metal oksit üzerine kaplanmış metal katalizör kullanımının H_2 üretimine etkisini incelemişlerdir. Sodyum borhidrür su ile yavaşça reaksiyona girerek oda sıcaklığında, bileşikten 4 mol H_2/mol oranında H_2 açığa çıkarır. Pt-TiO_2, Pt-CoO ve Pt-$LiCoO_2$ gibi metal-metal oksit katalizörleri kullanarak H_2 üretimi hızlandırılır. Metal kristallerinin boyutu azaltılır ve miktarı artırılırsa H_2 üretim oranı artar. Pt ve $LiCoO_2$ kullanılarak elde edilen H_2 üretim oranı, sırasıyla diğer metal ve metal oksitlerde elde edilen H_2 oranına göre oldukça yüksektir. Süperkritik CO_2 metot kullanımı, üstün özellikte katalizör vermektedir. Borhidrür iyonları NaOH ağırlığının en az % 5'ini içeren alkali çözelti içinde dengelenir. $NaBH_4$'ün kararlı alkali çözeltisi, hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir. Bu çalışmada kararlı halde $NaBH_4$ çözeltisinden H_2 elde etmede Pt-$LiCoO_2$'nin mükemmel bir katalizör olduğu bulunmuştur [39].

Hua ve ark. (2003) tarafından, oldukça kararlı ve aktif nikel borit katalizörü (Ni_xB) hazırlanarak, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin katalitik hidrolizi için test edilmiştir. 150°C'de vakum ile ısıl işlemin ardından Ni_xB katalizörünün, katalitik aktiviteyi büyük oranda arttırdığı ve kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel şartlarda hidroliz reaksiyonuyla hidrojen üretiminin 45°C'de kütlece % 6,75 olduğu ve oda sıcaklığında bile bu oranın kütlece %4'den büyük olduğu gözlemlenmiştir. Hidroliz reaksiyonunun, hidrojen depolanması için halen kullanılan alaşımlardan, çok daha fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ni_xB katalizörünün, ucuz ve hazırlanması kolay olduğundan, yerinde ve değiştirilebilir ortamlarda yapılan pratik hidrojen üretimi uygulamalarında kullanımının uygun olduğu ifade edilmektedir [40].

Wu ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PEMFC) hidrojen üretimi incelenmiştir. Emdirme (impregnation) methodu ile karbon destekli platin katalizörler sentezlenmiş ve $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde kullanılmıştır. Bu katalizörler mükemmel oranda H_2 üretimi sağlamakta ve verimi yaklaşık olarak % 100 olabilmektedir.

Bu hidrojen üretim sistemi, 100 mg % 20 Pt/C katalizörü ile PEMFC'ye 299 W sağlayacak kapasitededir ve PEMFC'de direk yakıt olarak kullanılabilir. Desteğin spesifik yüzeyi, H_2 üretiminde çok etkileyici bir faktör olmamakla birlikte, Pt yüklemesi, Pt partiküllerinin boyutu, dağılımı, ölçeği ve mikrogözenek yapısı H_2 üretim reaksiyonunda önemli rol oynamaktadır [41].

Kim ve ark. (2004) tarafından, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinden hidrojen üretimi ve yüksek performanslı katalizör gelişimi üzerinde çalışılmıştır. Katalizör elektrodu bağlı iken stilen-butadien-kauçuk etkilidir çünkü hidrofilik özellik, katalizör içinde sıvı yakıtın süzülmesini arttırır. $NaBH_4$'ün hızlı hidrolizinde, yüksek performanslı ve kısa bekleme süreli Co katalizörüyle karıştırılmış ipliksi (filamentary) Ni geliştirilmiştir. 96,3 ml/dk g gibi yüksek bir oranda hidrojen üretimi görülmüştür. Hidrojen gazının oda sıcaklığında da üretilebildiği, % 99,99'dan daha yüksek saflığa sahip olabildiği ve bu hidrojenin, Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerinde (PEMFC) doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [42].

Kim ve ark. (2004) tarafından, Ni katalizörünün dayanıklılık karakteristikleri araştırılmış ve katalizörün mekanik bozulmasının kapsamlı bir araştırması yapılmıştır. Pasted filamentary Ni katalizörünün kullanımı ile H_2 üretim oranı çevrimde yavaşça azalmış ve başlangıç değeri % 76'ya gelmiştir. H_2 üretim oranı 200. çevrimde sabit kalmıştır. 200 çevrimden sonra SEM görüntüleri pasted katalizörü üzerindeki filmde ve katalizör partikülünde yığılma göstermiştir. BET analizine göre katalizördeki kümeleşme spesifik yüzey alanda azalma ile sonuçlanır. Bor oksit (B_2O_3), potasyum borat bileşikleri (KB_xO_y) ve $Na_2B_4O_7.10H_2O$ içeren B, Na alkali çözeltisinden, potasyum kümeleşmesinin meydana gelmesiyle, macun katalizörün üzerinde bir film oluştuğu, XRD ve XPS analizleri sonucunda görülmüştür. Sonuç olarak $NaBH_4$'ün hidrolizinde katalizör bozunmasının, katalizör kümeleşmesi ve katalizör üzerinde oluşan filmden kaynaklandığı tespit edilmiştir [43].

Salgado ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, PEM yakıt hücrelerinde oksijen indirgeme reaksiyonunun (ORR) gerçekleşebilmesi için, $Pt_{85}Co_{15}$ elektrokatalizörü destekli karbon; oda sıcaklığında, alkali ortamda ve asit içerisinde, $NaBH_4$ ile Pt ve Co tetikleyicilerinin azaltılmasıyla hazırlanmıştır. ORR için asidik koşullarda hazırlanan elektrokatalizör, bazik ortamlarda hazırlanan elektrokatalizörden daha iyi kinetik parametreler göstermiştir. Malzemelerin asitli ortamlarda hazırlanması, Pt-Pt bağ mesafesinin kısaltılmasıyla, malzeme alaşımını daha yüksek bir seviyeye ulaştırmıştır. Yüksek akım yoğunluklarında, asit içerisinde hazırlanan alaşım destekli karbonun PEM yakıt hücrelerindeki performansı bazik ortamlarda hazırlanandan daha düşüktür, daha büyük boyuttaki metal partikülleri bu sonucun oluşma nedenidir [44].

Özkar ve Zahmakıran (2005), rutenyum nanokatmanını katalizör olarak kullanarak sodyum borhidrürün ($NaBH_4$) hidrolizinden hidrojen üretimi üzerinde çalışmışlardır. $NaBH_4$ sulu alkali çözelti içinde kararlıdır ve uygun katalizörle birlikte su içinde hidroliz reaksiyonuyla hidrojen gazı üretir. Bu yolla üretilen hidrojen, yakıt pilleri için güvenlidir. Sodyum borhidrürün hidrolizinde kullanılan bütün katalizörler yığın metallerdir ve heterojen katalizörü olarak hareket ederler. Heterojen katalizörünün yüzey sınır alanı, yüzeyinin alanıyla doğrudan bağlantılı olarak, aktif katalizör hareketi gibi, düşük katalitik aktiviteye yol açar. Böylece, geniş alanlardaki nanopartiküler metallerin kullanımı, katalizör aktivitesinin artması için muhtemel oluşumu sağlar. Burada, hidrojen gazını serbest bırakan $NaBH_4$'in hidrolizinde, katalizör olarak nanokatmanlı rutenyum(0) kullanımından ilk defa sözedilebilir. Suda $NaBH_4$'ün rutenyum(III) kloritle azaltılmasından rutenyum nanopartikülleri oluşur ve bu partiküller spesifik moleküle kararlı duruma getirilir. Yapılan çalışmada Rutenyum(0) nanokatmanlarının, $NaBH_4$'ün hidrolizi için yüksek aktiflikte katalizör olduğu bulunmuştur [45].

Krishnan ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, Pt, Ru ve PtRu katalizörleriyle desteklenen lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) ve Pt, Ru katalizörleri

tarafından yayılan IRA-400 anyon reçinesi kullanılarak sıvı $NaBH_4$ çözeltisinin hidrolizinde, hidrojen üretimi üzerinde çalışılmıştır. Katalizör destekli $LiCoO_2$'in performansı, katalizör tarafından yayılan iyon değişim reçinesinden daha iyidir. Borhidrür konsantrasyonu % 10 değerinin üzerine çıkarılırsa, hidrojen üretim oranı düşer ve katalizör destekli $LiCoO_2$'in performansı belirli bir konsantrasyon oranına bağlılık gösterir. PtRu-$LiCoO_2$'nin performansı, $NaBH_4$'ün % 10'dan daha yüksek konsantrasyonlarında, hem Ru-$LiCoO_2$'nin hem de Pt-$LiCoO_2$'nin performansının neredeyse iki katı kadardır [46].

Wu ve ark. (2005), kobalt borit katalizörü ile H_2 üretimi üzerinde çalışmışlardır. Kobalt borit , sulu sodyum borhidrürün kobalt klorit ile kimyasal reaksiyonu ile sentezlenir ve farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutularak işleme devam edilir. Hazırlanan Co-B katalizörü, nitrojen adsorpsiyon-desorpsiyon ve katalitik aktivasyon testi uygulanarak, XRD ile analiz ve karakterize edilir. Co-B'nin, alkali $NaBH_4$ çözeltisindeki hidroliz reaksiyonunun hızlanmasına yardım ettiği kabul edilir. Co-B katalizörü, 500°C'de, en iyi katalizör aktivitesini göstermekte ve ortalama olarak 2970 ml/dk/g H_2 üretim oranına ulaştığı görülmektedir. Bu durum, % 100 H_2 kullanımıyla, 481 W PEMFC'ye H_2 sağlanması için başarılı olunabileceği anlamına gelmektedir [47].

Zahmakıran ve Özkar (2006), sodyum borhidrürün hidrolizinde kimyasal hidrürlerin kullanımını incelemişlerdir. Gelecekte hidrojen kullanımında, yeni depolama materyallerinin gelişimi büyük enerji ihtiyacını karşılamayı kolaylaştıracaktır. Hidrojen ekonomisinde, $NaBH_4$, KBH_4, LiH, NaH gibi kimyasal hidrürler, oda sıcaklığında hidrojen üretimi sağlamada temel maddeler olarak test edilmiştir. Bu kimyasal hidrürler arasında $NaBH_4$, hidrojen üretiminde güvenli olmakta ve pratiklik sağlamaktadır. $NaBH_4$ bazik çözelti içinde kararlıdır. Ancak, bu kararlılık uygun katalizörün olması durumunda sağlanır. Bu hidroliz reaksiyonunda daha önce kullanılan katalizörler heterojendir ve yüzey alanı nedeniyle sınırlı aktifliğe sahiptir. Bu

çalışmada, $NaBH_4$ hidrolizi için katalizör olarak rutenyum kullanılmıştır. Rutenyum, $RuCl_3.3H_2O$'nun indirgenmesiyle hazırlanmış ve asetat iyon kullanılarak kararlı hale getirilmiştir. $NaBH_4$'in hidrolizinde deaktivitasyondan önce, 25°C'de 5170 kez işleme girmiştir. 2,8nm partikül boyutundaki rutenyum TEM, XPS ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Kinetik çalışmalar göstermektedir ki, $NaBH_4$'ün hidrolizinde rutenyum**,** katalizör konsantrasyonunda ilk sırada yer almıştır, substrat konsantrasyonunda ise önemli denebilecek bir etkisi yoktur. Rutenyum $NaBH_4$'ün hidrolizi için düşük aktivasyon enerjisi göstermiştir. Aktivasyon enerjisinin, bazik çözeltide dahi katalizör olarak karbon destekli rutenyum kullanılmasından daha düşük seviyede olduğu görülmüştür [48].

Ma ve ark. (2006), Pt/C katalizörünün hazırlanması sırasında azaltıcı madde olarak sodyum borhidrür kullanıldığında, destek yüzey üzerinde borun birikmiş olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Borun birikimi, Pt partikül boyutunu belirgin ölçüde azaltabilir, katalizörün yüzey alanıyla ve hazırlanan diğer azaltıcı maddelerle (hidrojen ve formaldehit) karşılaştırıldığında, oksijen indirgeme reaksiyonu ve hidrojen gelişimi için elektrokimyasal aktiviteyi de arttırabilir, denilebilir [49].

Ay ve ark. (2006), Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, sodyum tetraboratın ($Na_2B_4O_7$) ayrışım sentezini incelemişlerdir. Bu amaçla, 450-500°C de hidrojen atmosferi ve 25-40°C'de atmosferik basınç altındaki $NaBH_4$'ün, ayrışma reaksiyonu için, uygulamalardaki yaygın sıcaklık aralığı seçilmiştir. $Na_2B_4O_7$'nin başlangıç molar değeri, 0,5 mol aralıklarla 1 molden 6 mole kadar değiştirilmiştir. Kütlece % 7,5 $NaBH_4$, % 1 NaOH ve % 91,5 H_2O ile $NaBH_4$ çözeltisi hazırlanmıştır ve $NaBH_4$'ün molar değeri saptanmıştır. PEM yakıt hücreleri için gerekli hidrojen üretim oranı, $NaBH_4$ çözeltisi içinde sırasıyla, 25°C, 32,5°C ve 40°C'de 60 g, 65 g, 70 g ve 75 g katalizör kullanımı ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, 40°C'deki birim alan başına en yüksek hidrojen üretim oranı, 75 g katalizör için $3,834*10^{-5}$ g H_2 $s^{-1}cm^{-2}$ olarak

bulunmuştur. Hidrojen üretiminin % 80'ninden yararlanarak, 5 atm basınç altında 80°C'de birim alan başına PEM yakıt hücrelerinden üretilen maksimum güç miktarı ve 40°C'de $NaBH_4$ çözeltisi ile 75 g katalizörden 0,016 cm için üretilen hidrojen oranı, 1,121 W cm^{-2} olarak tahmin edilmiştir [50].

Pinto ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, uzun bir depolama sonunda bile yüksek aktivite sergileyen güçlendirilmiş Ni tabanlı katalizör kullanılarak, alkali $NaBH_4$ çözeltisinin katalitik hidrolizi üzerinde çalışılmıştır. Bu kolay hazırlanan katalizör daha önce kullanılmasına rağmen daha yüksek bir aktivite göstermiştir. Sıcaklığın etkisi, $NaBH_4$ konsantrasyonu ve NaOH konsantrasyonunun H_2 üretimi üzerinde basınca etkisi araştırılmıştır. Burada belirli özellik basınç etkisidir ve bu nedenle ulaşılan maksimum H_2 basıncı tahminlerden daha düşüktür. Bunun nedeni çözünülebilirlik etkisidir. H_2'nin çözünürlüğü reaksiyon sırasında yükselen basınç nedeniyle büyük ölçüde artmıştır ve bu durum sıvı haldeki H_2'nin depolanmasına neden olmuştur. Bu etki, bu tip katalizörlerin kullanımı için yeni metotların, H_2 üretim yapılanması için reaktörlerin ve hatta taşınabilir ve yerinde uygulamalar için taşıyıcıların kullanılmasında yeni yollara neden olmuştur [51].

$NaBH_4$'ün katalitik hidrolizi H_2 depolamada gelecek vaat eden bir teknolojidir. Zhang ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada, hidrojen depolama sisteminin, desteklenmiş katalizör ile kullanım performansı incelenmiştir. Dinamik reaktörün çalıştırılması ve karakteristik cevabı, sabit yataklı katalizör reaktörü kullanılarak, farklı H_2 şartlarında ölçülmüştür. Katalizör reaktörü yakıtın ön ısıtmasına gerek kalmadan çalıştırılmıştır. Katalizör dayanıklılığının 700 saatten fazla olduğu, LHSV'de (saatteki sıvı beslemeli akış hızı) yaklaşık 15 sa^{-1} ve 483 kPa basınç altında $NaBH_4$'ün % 95 üzerinde dönüşüm oranıyla kanıtlanmıştır [52].

Krishnan ve ark. (2007) bu çalışmada, $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretimi için, çeşitli PtRu destekli katalizörlerin katalitik aktivitelerini karşılaştırarak,

PtRu-$LiCoO_2$ katalizörünün üstün katalitik performansını incelemişlerdir. Üç destek materyali, sırasıyla kobalt oksit (Co_3O_4), lityum nikel oksit ($LiNiO_2$) ve lityum manganez oksit ($LiMnO_2$) sentezlenmiş ve XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Sekiz farklı destek materyal ile PtRu destekli katalizör hazırlanmış ve XRD ve BET yüzey alanı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar hidrojen üretiminde, sodyum borhidrürün hidrolizi için Co_3O_4 ve $LiCoO_2$'nin çok iyi performans sergilediğini göstermiştir. Aslında Co_3O_4 ve $LiCoO_2$'nin katalitik aktiviteleri, sodyum borhidrürün kullanımıyla oksitlerin azalmasıyla, CoB'nin bir oluşumudur. XPS çalışmaları bu oluşumu doğrulamıştır. Üstelik Co_3O_4 ve $LiCoO_2$ çeşitli metal katalizörleriyle de kıyaslanmıştır. Co_3O_4'nin performansı, düşük seviyedeki sodyum borhidrür konsantrasyonu ve yüksek konsantrasyondaki metal tabanlı katalizörlerle ve neredeyse baş başadır [53].

Xu ve ark. (2007), kararlı NaOH ve sodyum borhidrür çözeltisinden, platin katalizörünün karbon siyahı, aktif karbon ve alüminyum desteklerinin üzerine uygulanması sonucu katalitik hidrolizle hidrojen üretimini araştırmışlardır. Pt/C katalizörü, aktif karbon desteğinin geniş BET yüzeyine sahip olmasıyla yüksek katalitik aktivite göstermiştir. Pt yüklemesi ve kalsinasyon sıcaklığının katalizör performansına etkileri de araştırılmıştır. Reaksiyondan ve su ile yıkamalı filtreleme işleminden sonra, kullanılan katalizör tekrar değerlendirilmiş ve sonuç olarak neredeyse kullanılmamış katalizör kadar verim alındığı bulunmuştur [54].

Cho ve Kwon (2007), alkali $NaBH_4$ çözeltisinden hidrojen üretmek için, $H_2PO_2^-$ iyonları eklendiğinde ve eklenme olmadığı durumda sülfat tabanlı çözelti içerisinde Cu üzerine elektrokaplanmış Co ve Co-P katalizörlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmışlardır. $NaBH_4$'ün hidrolizi için, 0,01 A/cm^2 Co-P katalizörünün, Co polikristal katalizöründen 18 kez daha yüksek katalitik aktive gösterdiği sonucuna varılmıştır. $NaBH_4$'ün hidrolizinde Co-P katalizörünün katalitik aktivitesinin, katodik akım yoğunluğunun ve kaplama zamanın bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkarılmıştır ki bu parametreler, Co-P

katalizörü içerisinde P konsantrasyonunu sınırlar. Özellikle 1080 s'de, 0,01 A/cm^2 katodik akım yoğunluğunda Co-P banyosu içerisinde Cu üzerine kaplanmış % P Co-13 katalizörünün, 30°C de ağırlıkça % 1 NaOH + % 10 $NaBH_4$ çözeltisinde 954 ml/dk g-katalizör oranında en iyi hidrojen üretimi sağladığı bulunmuştur [55].

Liu ve ark. (2008), alkali sodyum borhidrür çözeltilerinin termal özelliklerini incelemişlerdir. Alkali sodyum borhidrür çözeltileri yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağıdır. $NABH_4$-NAOH-H_2O üçlü sistemin termal özellikleri DSC ve ısı yükseltme kalorimetresiyle ölçülmüştür. Sıvı sıcaklığı, depolamada ve NaOH konsantrasyonunun % 20'den az olduğu durumlarda 0°C altındaki çözeltileri kullanmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Sodyum borhidrürün çözünürlüğü bu çözeltiler içerisinde fazladır. Fakat NaOH konsantrasyonunun arttırılmasıyla bu durum azaltılabilir. Alkali borhidrür çözeltilerinin optimum bileşimi, hidrojen depolama yoğunluğu ve sıvı sıcaklıkları hesaba katıldığında, % 10 NaOH konsantrasyonunda ağırlıkça % 15 $NaBH_4$ olarak saptanmıştır [56].

Moon ve ark. (2008) tarafından, yakıt hücreleri uygulamalarında borhidrürün depolama özelliklerini anlamak için sodyum borhidrürün alkali dengede olması ve olmaması durumunda hidrojen gelişim karakteristikleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Sodyum borhidrürün konsantrasyonun etkisi, hidroliz reaksiyonunun sıcaklığı, metaborat konsantrasyonu ve hidrojen üretiminde alkali-dengede olan sodyum borhidrür solüsyonunun sıcaklığı ve sonuçları araştırılmıştır. Sıcaklık değişiminin sodyum borhidrür çözeltisinin kararlılığını etkileyen temel parametreden biri olduğu sonucuna varılmıştır [57].

Keçeli ve Özkar (2008), sodyum borhidrürün hidrolizinde ilk olarak kullanılan homojen katalizörlerden, Ruthenyum (III) asetilasetonu incelemişlerdir. Sodyum borhidrürün hidrolizinde kataliz olmuş rutenyum asetilasetonun kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar, sıcaklık, substrat konsantrasyonu ve katalizör konsantrasyonuna bağlı olarak yapılmıştır. Hidrojen üretiminde ilk

olarak katalizör ve substrat konsantrasyonu üzerinde çalışılmıştır. Reaksiyondaki parametrelerin kinetik dataları, aktivasyon enerjisi E_a = 58,2 kJ mol^{-1}, aktivasyon entalpisi $\Delta H^{\#}$ = 55,7 kJ mol^{-1} ve aktivasyon entropisi $\Delta S^{\#}$ =118 J mol^{-1} K^{-1} olarak belirlenmiştir. Rutenyum asetilasetonun deaktivasyondan önce, sodyum borhidrürün hidrolizinde hidrojen üretiminde, 180 dakikada 1200 kullanım ile, yüksek aktiflikte bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır [58].

Zhang ve ark. sodyum borhidrürün alkoliz ve hidrolizinin reaksiyon ısısının ölçülmesini incelemişlerdir. H_2 depolanması, benzinden hidrojenle çalışan araçlara olası bir geçiş için en önemli teknik engellerden biri olarak görülmektedir. Genellikle yaygın olarak gelişmekte olan sistem, hidrojen üretmek için $NaBH_4$ ve suyu kullanır. Bu sistem, hidrojenin sıkıştırılması, sıvı hidrojen ve metal hidrit gibi diğer depolama yöntemlerine göre oldukça çok avantaja sahiptir. Ancak, önceki çalışmalarda, $NaBH_4$'ün hidrolizinde reaksiyon ısısının kararsız olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, kalorimetrik ölçümler, bu konudaki çalışmalara açıklık getirmek için yol göstericidir. $NaBH_4$'ün hidrolizinde reaksiyon ısısı –210 kj/mol olarak ölçülmüştür (ekzotermik). Ayrıca son zamanlarda etilen glikolün NaBH4'ün alkolizinde kullanımı, sulu sistem üzerinde rejenerasyon ve düşük sıcaklık operasyonlarında bazı avantajlar sunduğunu göstermektedir. $NaBH_4$'ün etilen glikol ile reaksiyon ısı –227 kj/mol olarak ölçülmüştür [59].

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Malzemeler

Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)'ün hidrolizinden hidrojen (H_2) gazı eldesinde genel olarak dört ana bileşen kullanılmaktadır. Bunlar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

1. Hidrojen kaynağı; sodyum borhidrür, $NaBH_4$
2. Çözelti bazikleştirici; sodyum hidroksit, NaOH
3. Çözücü; saf su
4. Katalizör; Pt-%0,5, Pt-%1,0, Ru-%0,5, Pd-%0,5, Rh-%0,5

Çalışılan katalizörler aşağıda ayrıntılı olarak verilmiş olup, Resim 3.1'de kullanılan katalizörlerin deneysel çalışmadan önceki ve sonraki resimleri görülmektedir.

- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5 (a/a) (Pt-%0,5/Al_2O_3)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0 (a/a) (Pt-%1,0/Al_2O_3)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5 (a/a) (Ru-%0,5/Al_2O_3)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5 (a/a) (Pd-%0,5/Al_2O_3)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5 (a/a) (Rh-%0,5/Al_2O_3)

$NaBH_4$ ve kullanılan katalizörler maliyetleri incelendiğinde; $NaBH_4$'ün 83€/100g, Pt-%0,5 katalizörünün 280€/100g, Pt-%1,0 katalizörünün 500€/100g, Ru-%0,5 katalizörünün 400€/100g, Pd-%0,5 katalizörünün

360€/100g ve Rh-%0,5 katalizörünün 780€/100g olduğu belirlenmiştir (Mayıs 2008).



Resim 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin resmi

3.2. Deneysel Yöntem

Parametrelerin Belirlenmesi

Deneysel çalışmada incelenen parametreler ve kullanılan madde miktarları Çizelge 3.1'de verilmektedir.

$NaBH_4$'ün hidrolizi ile H_2 gazı elde edilmesinde birden çok parametre ile çalışmak mümkündür. (Bölüm 4) Deneysel Bulgular ve Tartışma bölümünde elde edilen verilerden $NaBH_4$ miktarı ve katalizör miktarının H_2 üretimini çok fazla değiştirmediği, ayrıca (Bölüm 3.1) Materyal bölümünde kullanılan bu

kimyasalların ekonomik olarak da maliyetlerinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiş olup, bu iki parametrenin sabit tutulmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.1. İncelenen parametreler ve madde miktarları

$NaBH_4$ Konsantrasyonu (g/ml) x 10^4	0,6 / 1,25 / 2,5 / 5,0 / 7,5 / 10 / 12,5
NaOH Konsantrasyonu (%)	1,0 / 3,0 / 5,0 / 7,0 / 9,0 / 10,0 / 15,0
Katalizör Tipi	Pt-%0,5 / Pt-%1,0 / Ru-%0,5 Pd-%0,5 / Rh-%0,5
Çözelti Akış Hızı (ml/s)	2,50 / 5,21 / 7,88 / 11,15
Sıcaklık (°C)	20 / 40 / 60
Katalizör Miktarı (~g)	3 / 10

Deneysel çalışmalara, aşağıdaki parametreler incelenerek devam edilmiştir.

- Katalizör tipi
- NaOH konsantrasyonu
- Çözelti Akış Hızı
- Sıcaklık

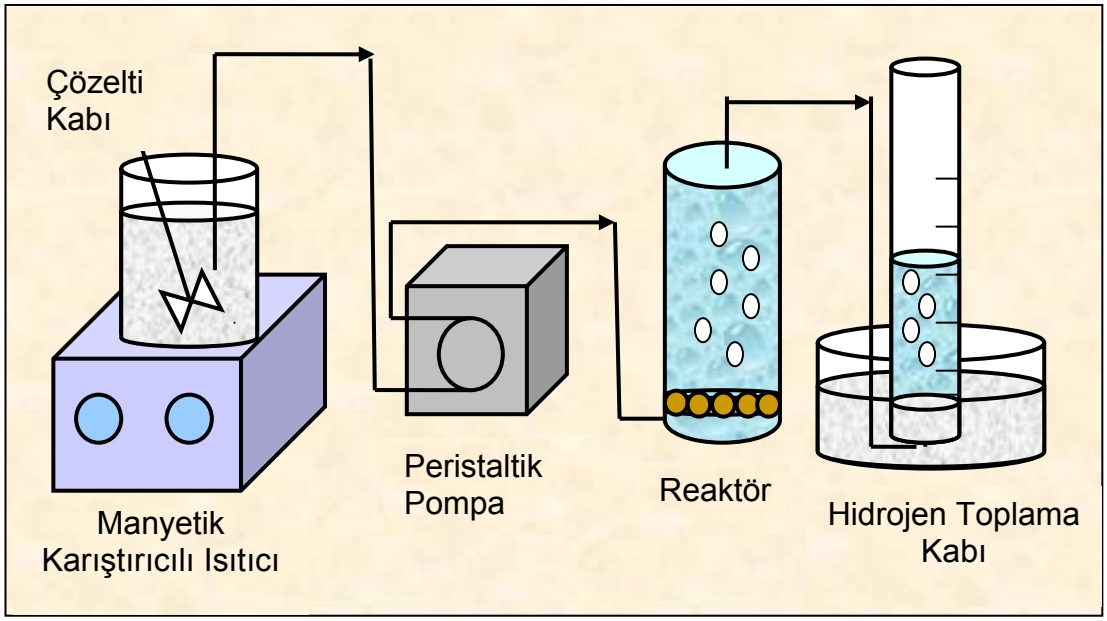
Hidroliz Basamakları

$NaBH_4$'ün hidrolizi ile H_2 gazı üretiminde uygulanan deneysel yöntem aşağıda basamaklar halinde verilmektedir.

1. Belirlenen NaOH konsantrasyonunda 2 L NaOH çözeltisi hazırlanır.
2. Çözeltiye belirlenen miktarda $NaBH_4$ eklenir.
3. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla çözelti istenilen sıcaklığa getirilir.
4. Peristaltik pompa yardımıyla akış hızı ayarlanarak $NaBH_4$, NaOH ve saf sudan oluşan çözelti reaktöre gönderilir.
5. Çözelti, reaktör içine doldurulmuş katalizörle temas eder.

6. Temas sonucunda oluşan H_2 gazı, içi tamamen su ile dolu olan ölçekli mezura gelir ve su ile yer değiştiren gazın hacmi okunur.
7. Geçen süre ile birlikte okunan hacim not edilir.

$NaBH_4$ hidrolizinde izlenilen deneysel yöntem Şekil 3.1'de, deney sisteminin resmi ise Resim 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.1. $NaBH_4$'ten H_2 gazı üretiminde izlenilen deneysel yöntem

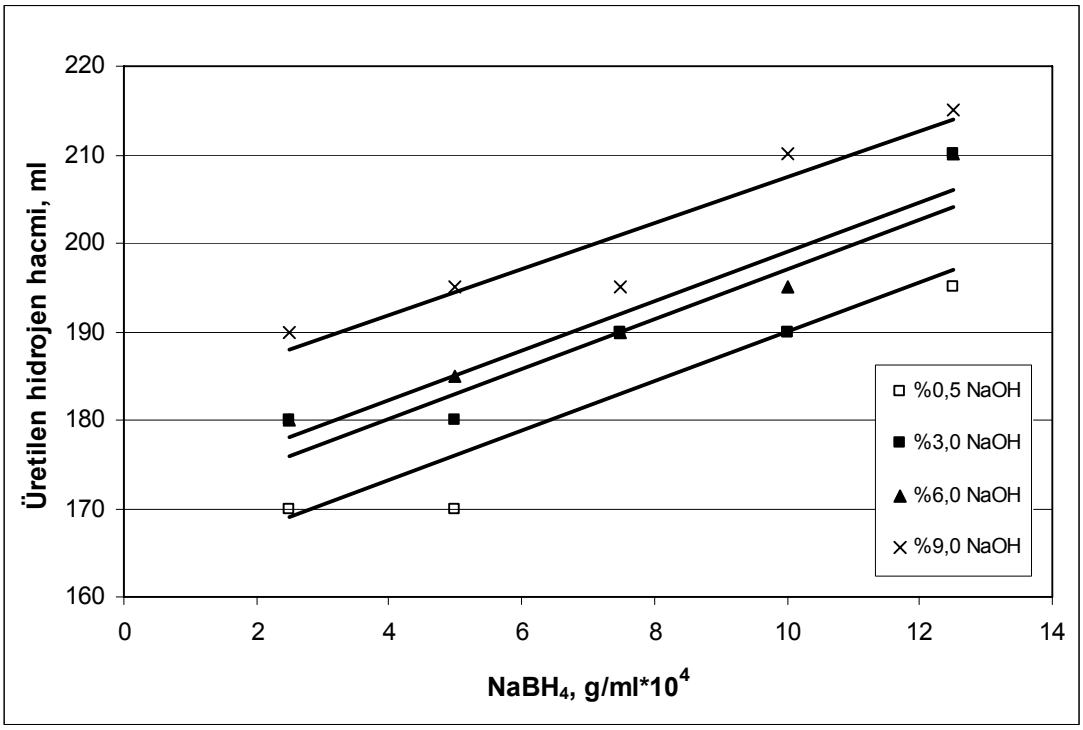


Resim 3.2. Deney sisteminin resmi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Farklı $NaBH_4$ ve Katalizör Miktarları ile Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

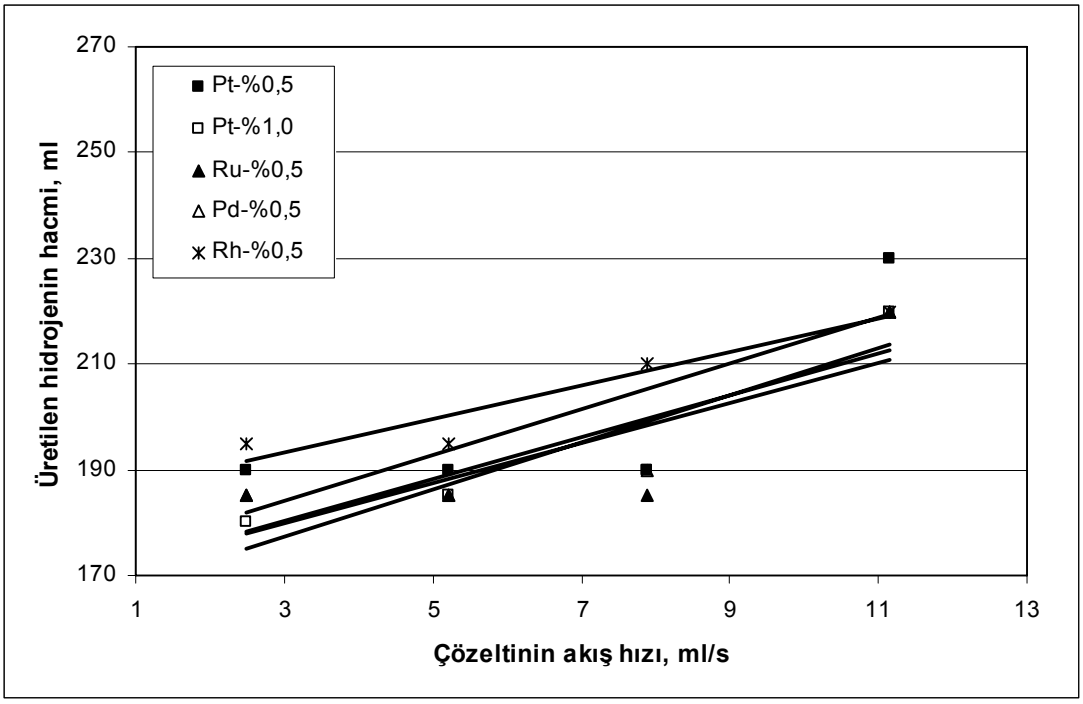
Bu çalışmanın kapsamı daha önce yapılan bir çalışmanın sonuçları dikkate alınarak belirlenmiştir [60]. Öncelikle kullanılacak $NaBH_4$ miktarının belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. $NaBH_4$ maliyetinin yüksek olması ve sistemin özellikleri (yarı kesikli diferansiyel reaktör) gibi özellikler dikkate alındığında ilk belirlenmesi gereken parametre olarak görülmüştür. $NaBH_4$'den katalitik hidrojen üretiminde meydana gelen reaksiyona göre 1 g $NaBH_4$ kullanılırsa yaklaşık 2,4 L hidrojen üretimi gerçekleşmektedir (EK-1). Bu amaçla değişik $NaBH_4$ ve NaOH konsantrasyonlarında deney sisteminde deneyler yapılmış ve EK-2'de verilen Çizelge 2.1'deki sonuçlar bulunmuştur. Buradan elde edilen sonuçlar yardımıyla Şekil 4.1 çizilmiştir.



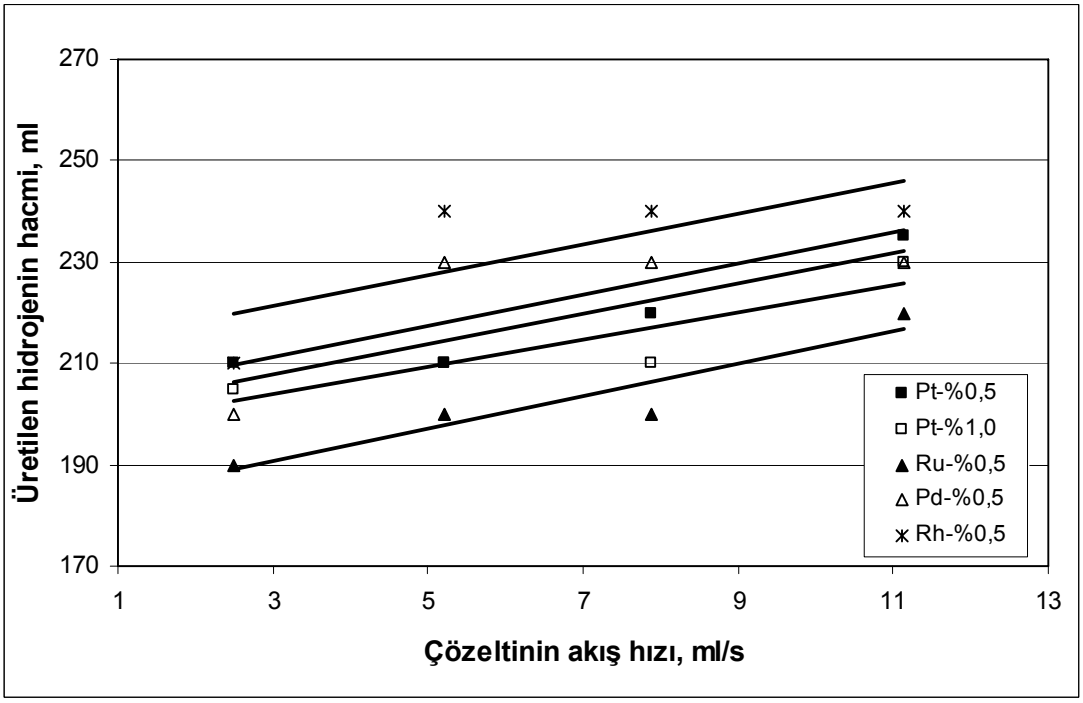
Şekil 4.1. Değişik $NaBH_4$ ve NaOH konsantrasyonlarının üretilen hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi $NaBH_4$'ün ve NaOH'un konsantrasyonlarının artmasıyla üretilen hidrojenin hacminde de bir artış gözlenmiştir. $NaBH_4$'ün konsantrasyonundaki artışla üretilen hidrojenin hacmindeki artış doğru orantılı olmasına rağmen beklenildiği kadar olmamıştır. Yani daha önceden de belirtildiği gibi $0,6x10^{-4}$ kg/L'lik $NaBH_4$ konsantrasyonuna sahip çözeltiden yaklaşık 0,28 L hidrojen üretilmesi gerekmektedir. Fakat yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan bu orantıda hidrojenin üretilemediği belirlenmiştir. $0,6x10^{-4}$ kg/L'lik çözeltiden 0,28 L Hidrojen üretimi mümkünken $12,5x10^{-4}$ kg/L'lik çözeltiden yaklaşık 6 L hidrojen üretiminin olması gerekmektedir. İlgili çizelge ve Şekil 4.1 incelendiğinde yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonlarında üretilen hidrojenin 0,2 L civarında olduğu görülmüştür. Kullanılan $NaBH_4$'lü çözelti sistemde geri döndürülerek tekrar kullanılmadığından $NaBH_4$'ün konsantrasyonunun büyük olması hidrojen üretim maliyetini etkileyeceğinden minimum değerinde tutulmasına karar verilmiştir. Bundan dolayı, bundan sonra yapılacak çalışmalarda $NaBH_4$ konsantrasyonu $0,6x10^{-4}$ kg/L olarak sabit alınmıştır.

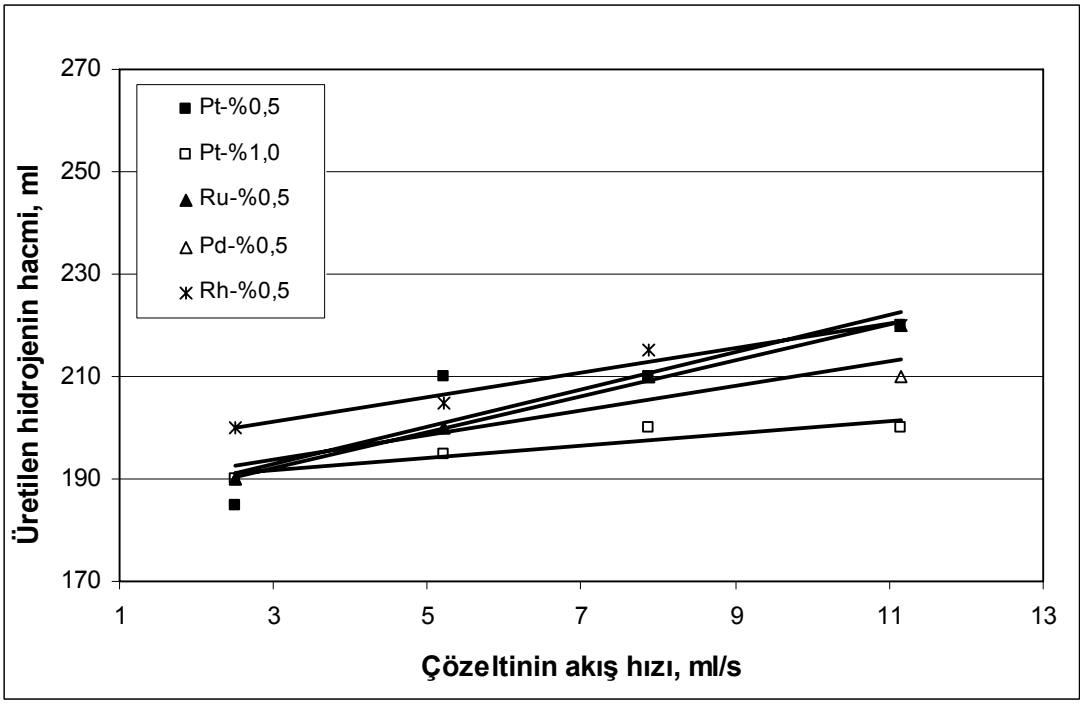
$NaBH_4$'ün konsantrasyonu belirlendikten sonra ikinci olarak kullanılacak katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla iki farklı katalizör miktarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar EK-3 Çizelge 3.1-3.3'de verilmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak Şekil 4.2 - 4.4 çizilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara göre çözelti akış hızının artması katalizörün tipi ne olursa olsun üretilen hidrojenin hacminde bir artış olduğunu göstermiştir. Şekil 4.2 ile 4.3 karşılaştırıldığında, sabit NaOH konsantrasyonunda ve katalizör miktarında, $NaBH_4$ konsantrasyonu artmasına rağmen üretilen hidrojenin hacminde belirgin bir artış olmadığı gözlenmiştir. Şekil 4.3 ile 4.4 karşılaştırıldığında ise sabit NaOH ve $NaBH_4$ konsantrasyonunda, katalizör miktarındaki artış aynı katalizör için üretilen hidrojen hacmi kabul edilebilir bir seviyede olmadığından (fark yaklaşık 15 ml) üretim maliyetinin düşük olması için yaklaşık 3 g'lık katalizörün kullanılmasına uygun görülmüştür.



Şekil 4.2. $0,6*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



Şekil 4.3. $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)

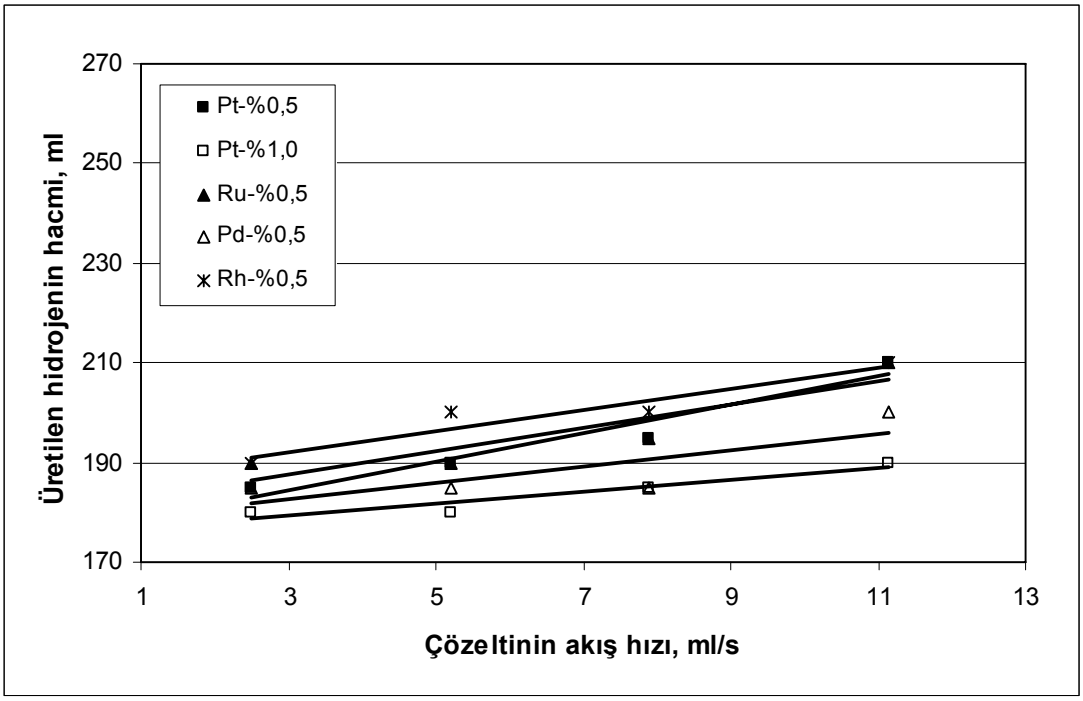


Şekil 4.4. 1,25*10^{-4} g/ml $NaBH_4$ ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 3 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)

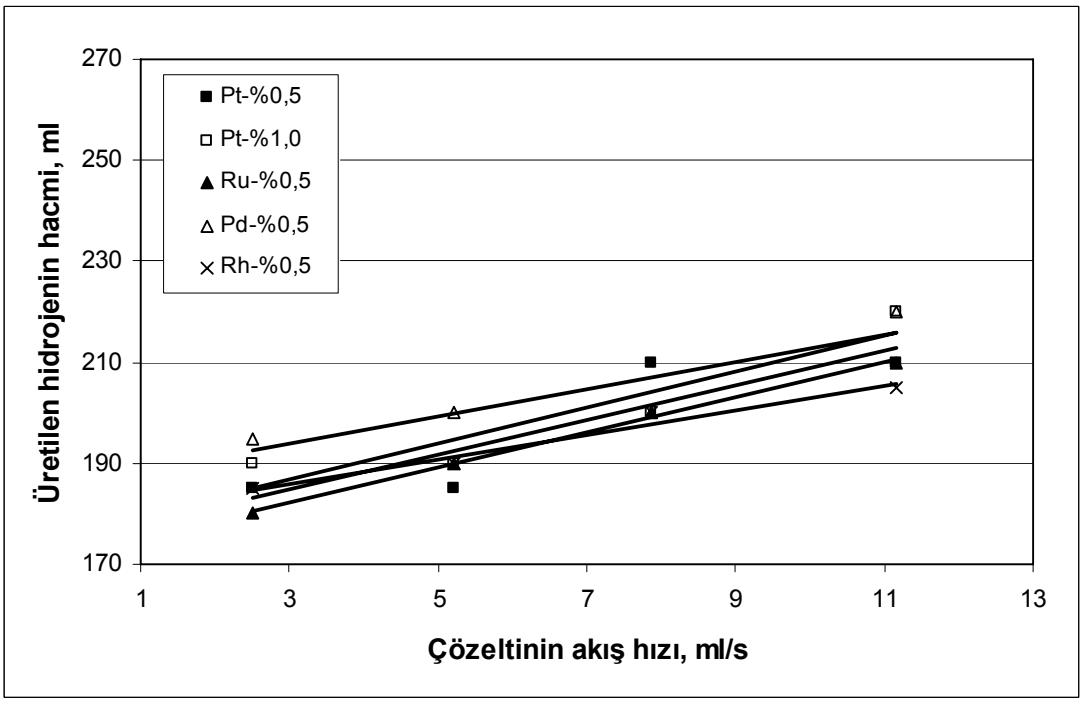
Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar ile literatürde buluna bazı çalışmalar benzerlik gösterdiği de görülmüştür [37, 42, 45, 57].

4.2. Çesitli NaOH Konsantrasyonlarında Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

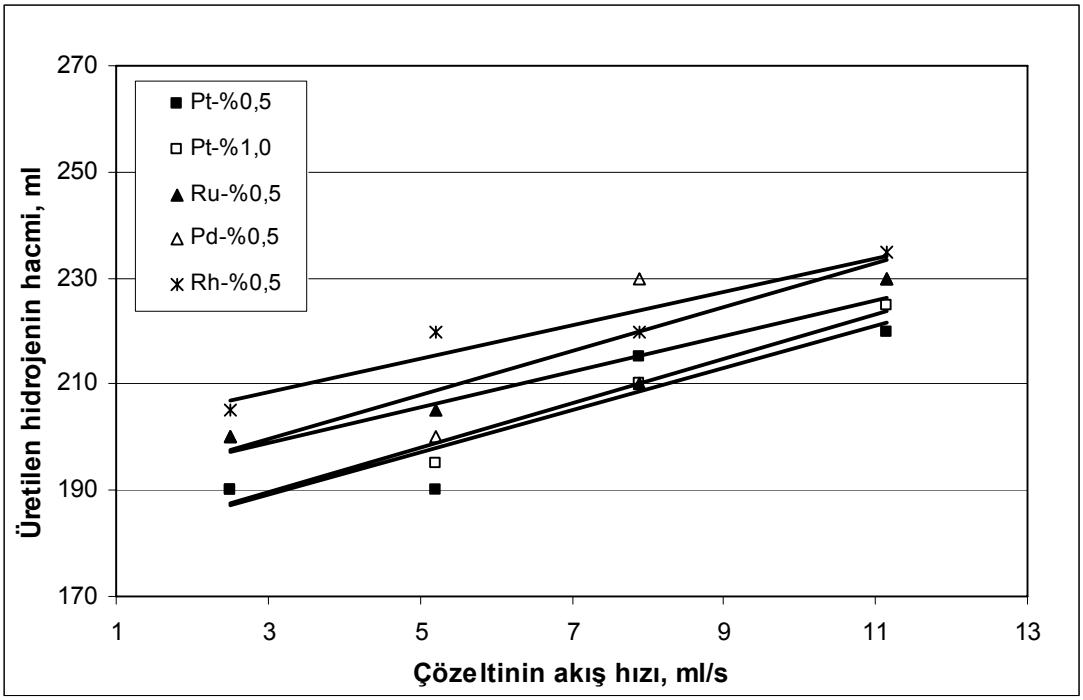
Değişik NaOH konsantrasyonlarında (% 1, 3, 5, 7, 9, 10, 15), beş farklı katalizörle, farklı çözelti akış hızlarında ve 20°C'de yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar EK-4 Çizelge 4.1 - 4.7'de verilmiştir. EK-4'de yer alan çizelgelerde yedi farklı konsantrasyon için bulunan değerler çözelti akış hızlarına karşı üretilen hidrojen hacimleri Şekil 4.5 ve 4.11'de grafiğe geçirilmiştir. Bu şekiller incelenecek olursa çözelti akış hızının artmasıyla üretilen hidrojen hacminin de arttığını göstermektedir.



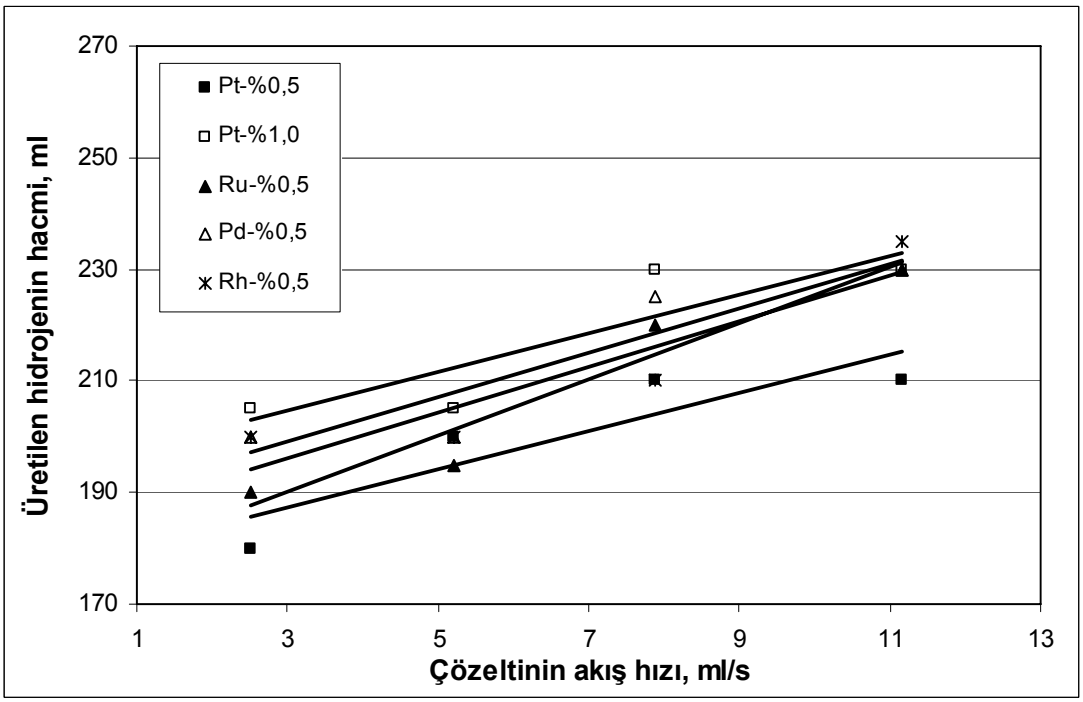
Şekil 4.5. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



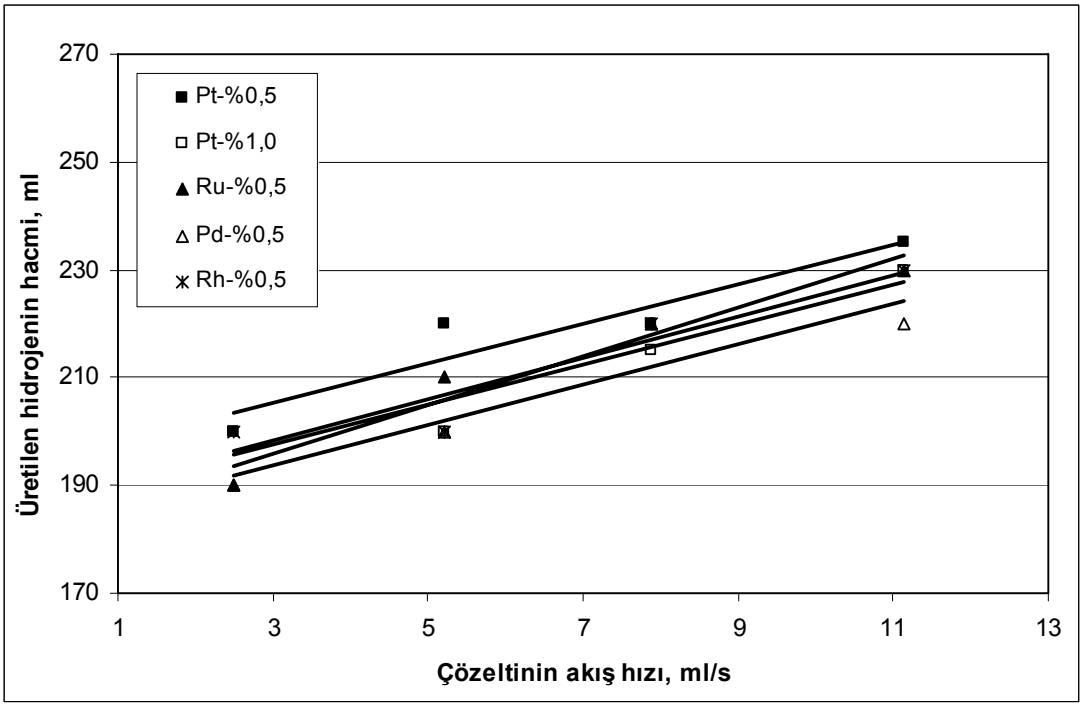
Şekil 4.6. % 3 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



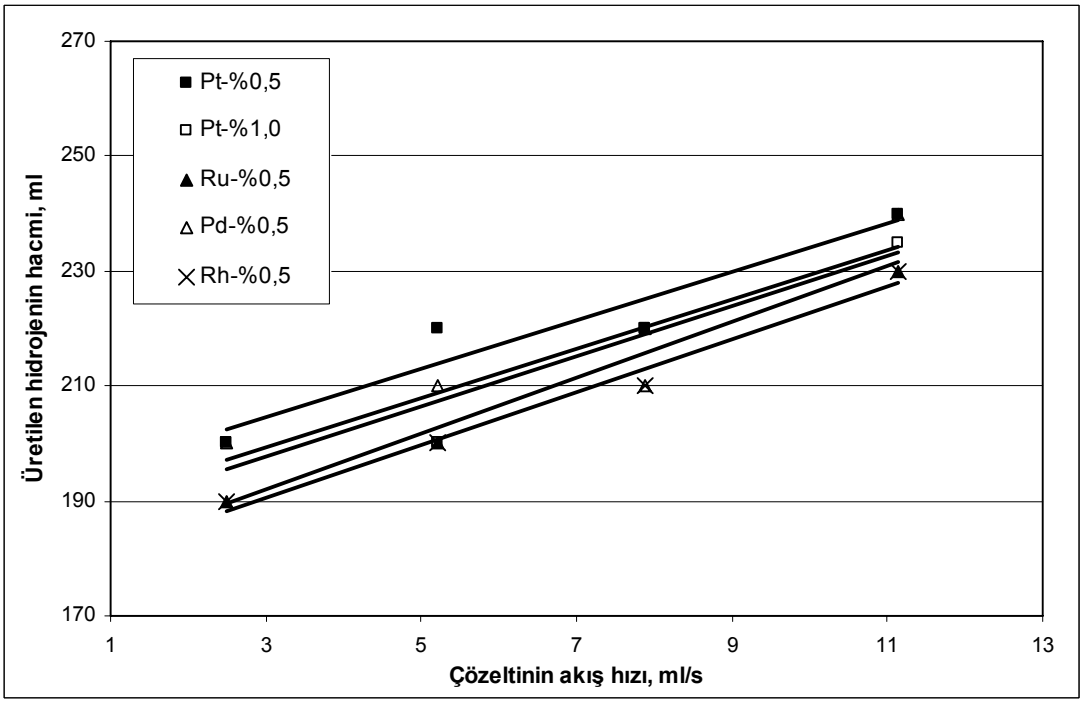
Şekil 4.7. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



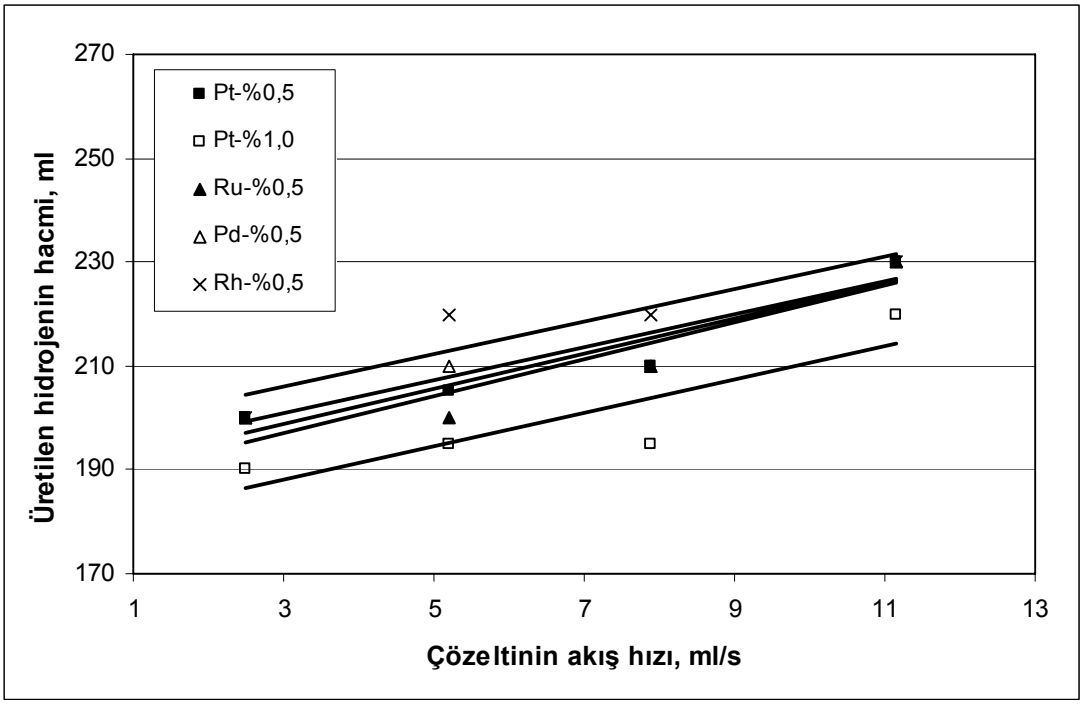
Şekil 4.8. % 7 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



Şekil 4.9. % 9 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



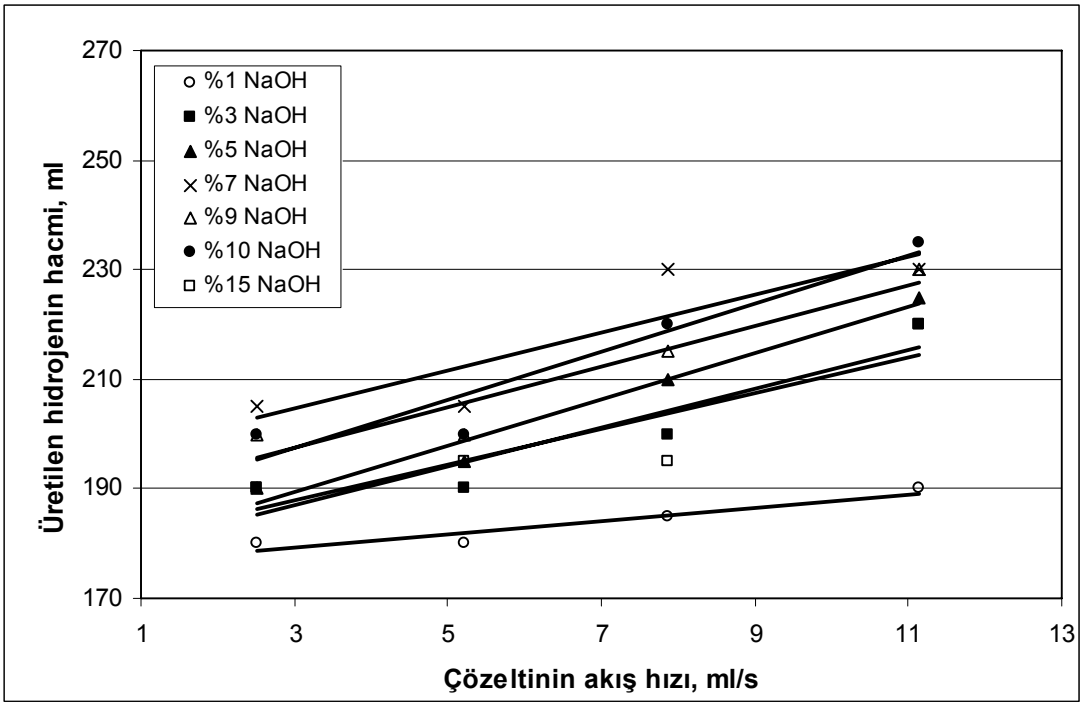
Şekil 4.10. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



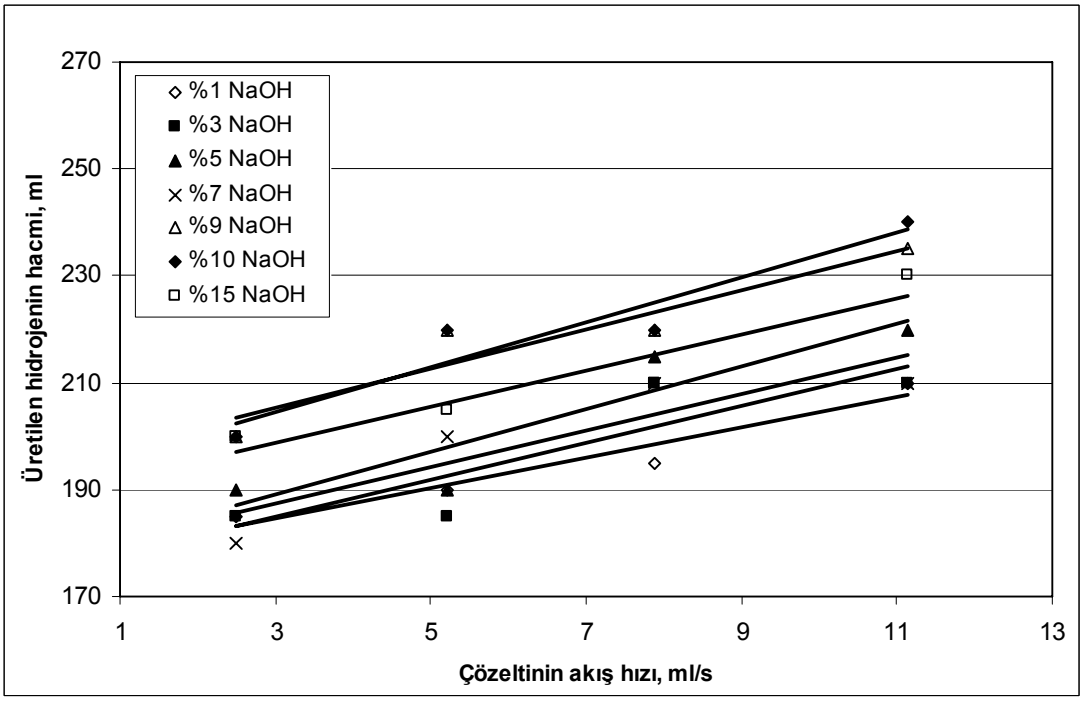
Şekil 4.11. % 15 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)

Şekil 4.5 ile 4.11 arasında verilen şekillerde, 20^{o}C sıcaklıkta NaOH konsantrasyonunun artmasıyla üretilen hidrojen hacminde de bir artış gözlenmiştir. Bu artış yaklaşık 35 ml civarındadır. Bu da azımsanamayacak bir artıştır. Bundan dolayı yüksek NaOH konsantrasyonunda (% 10) çalışmak daha uygundur. Bu sonuç aynı zamanda literatürle de uyum içerisindedir [35, 39-41, 51, 56-58].

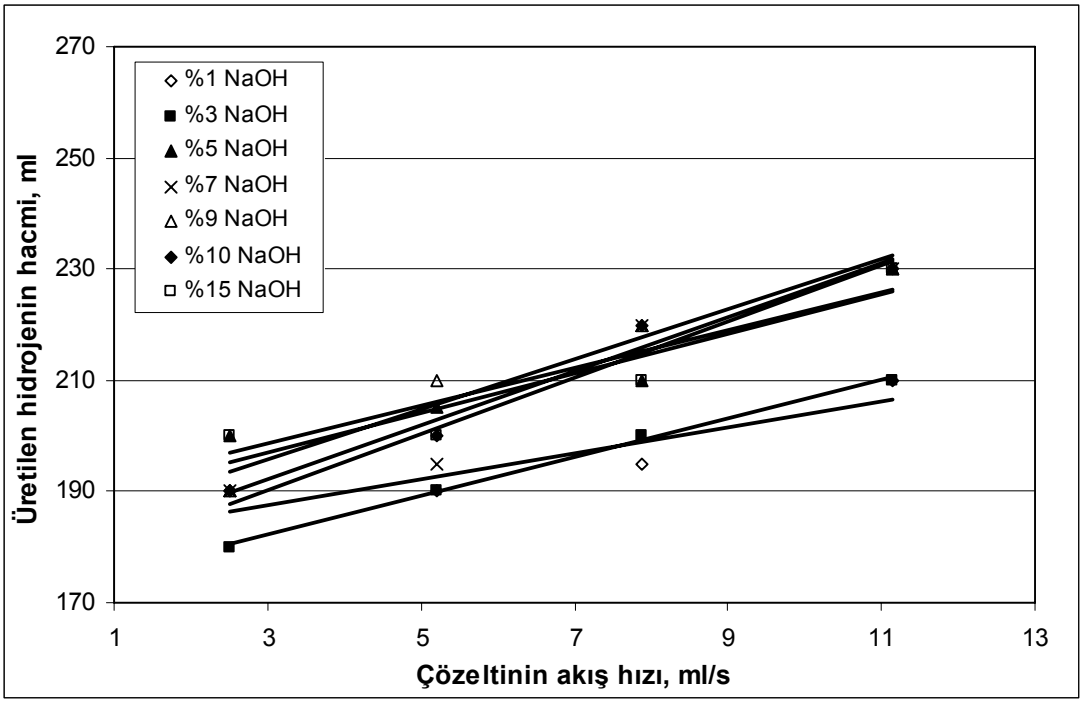
Benzer şekilde yine aynı verileri kullanarak her bir katalizör için Şekil 4.12 – 4.16 arasındaki grafikleri çizmek mümkündür. Bu grafiklerden katalizörler için ayrı ayrı bir değerlendirme yapıldığında, yüksek NaOH konsantrasyonunda üretilen hidrojenin hacminin diğerlerine göre daha fazla olduğu tekrar görülmektedir. En uygun NaOH konsantrasyonunun % 10 olduğu görülmüştür. Bu sonuç daha önceden de belirtildiği gibi literatürle uyum içindedir [35, 39-41, 51, 56-58].



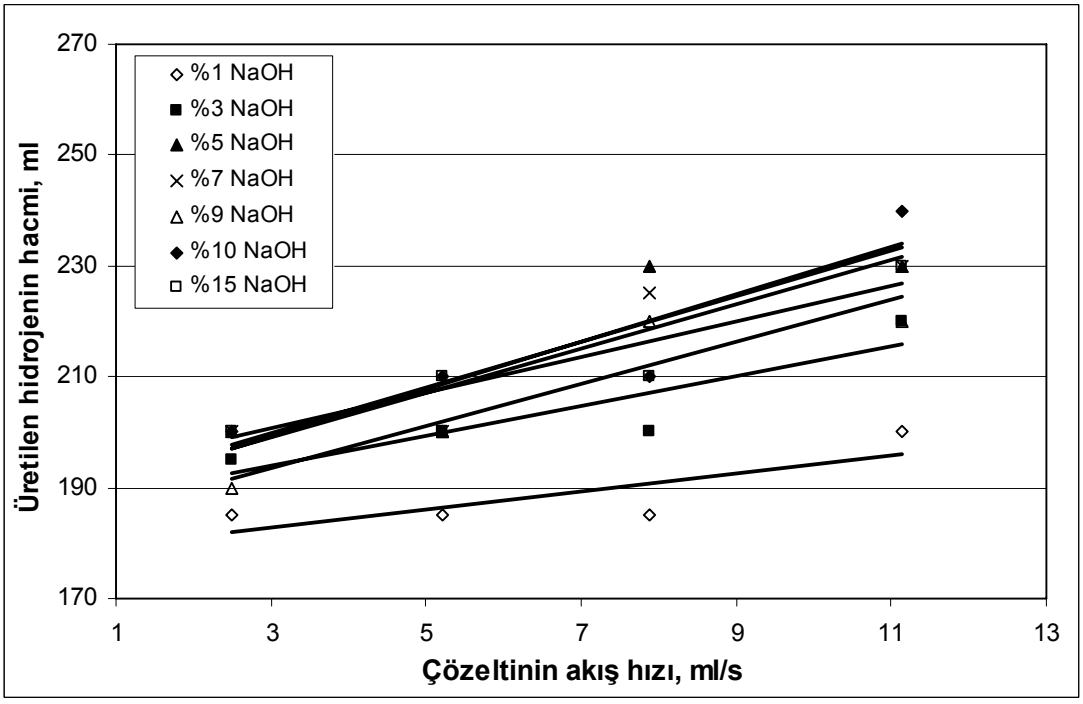
Şekil 4.12. Pt-%1,0 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



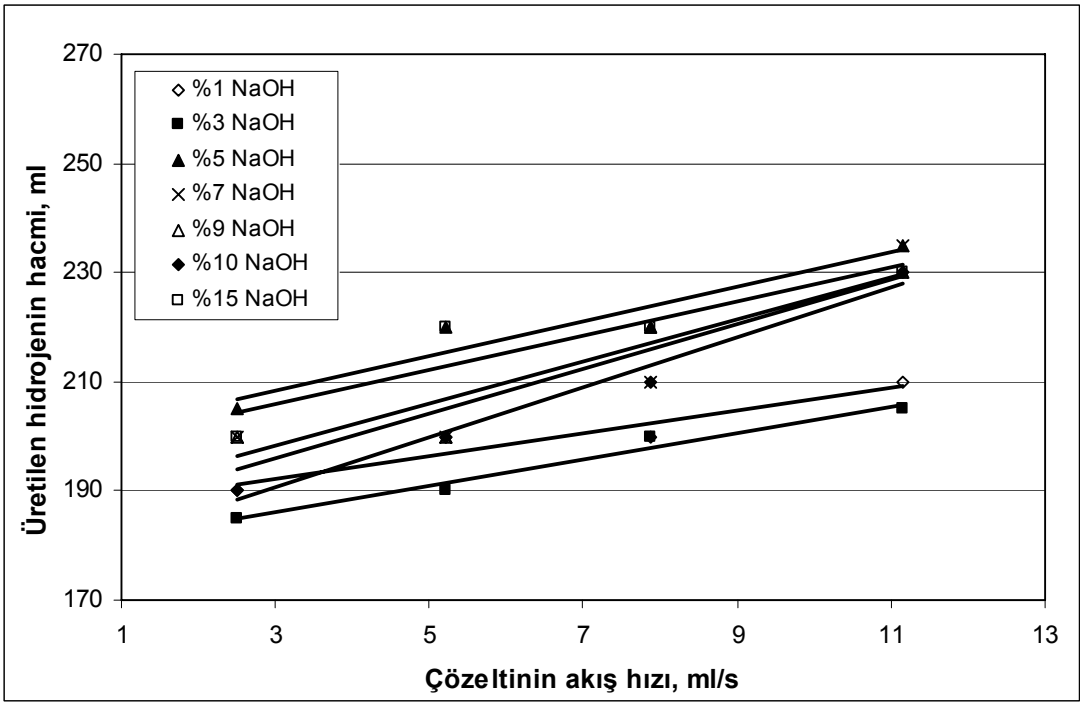
Şekil 4.13. Pt-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



Şekil 4.14. Ru-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



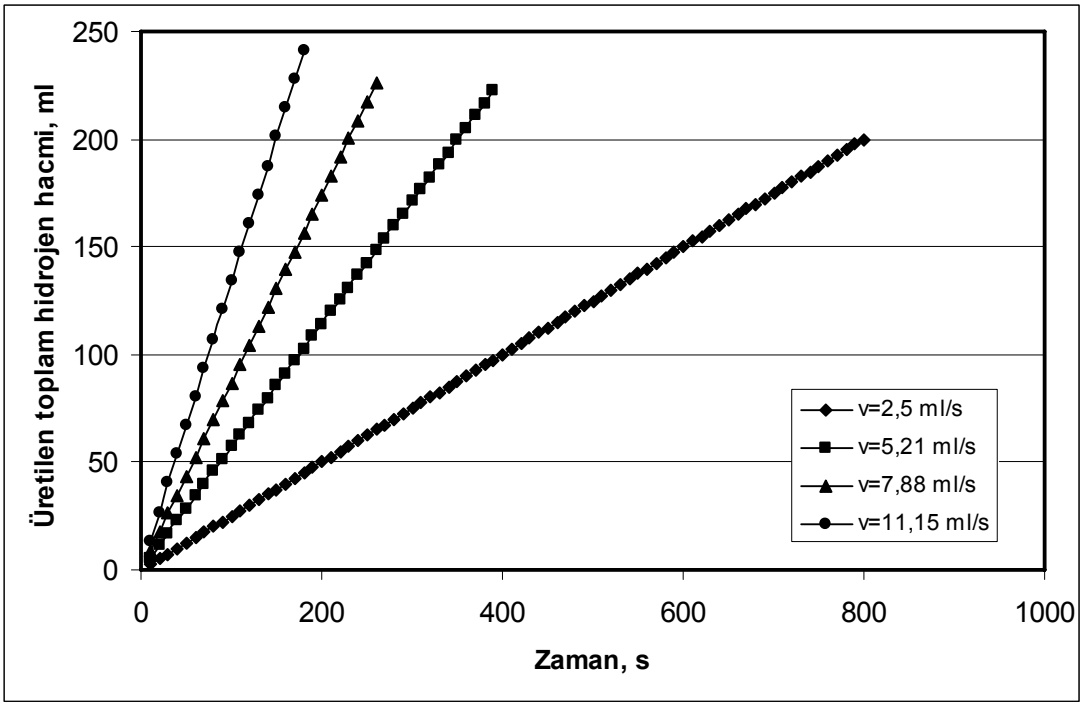
Şekil 4.15. Pd-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)



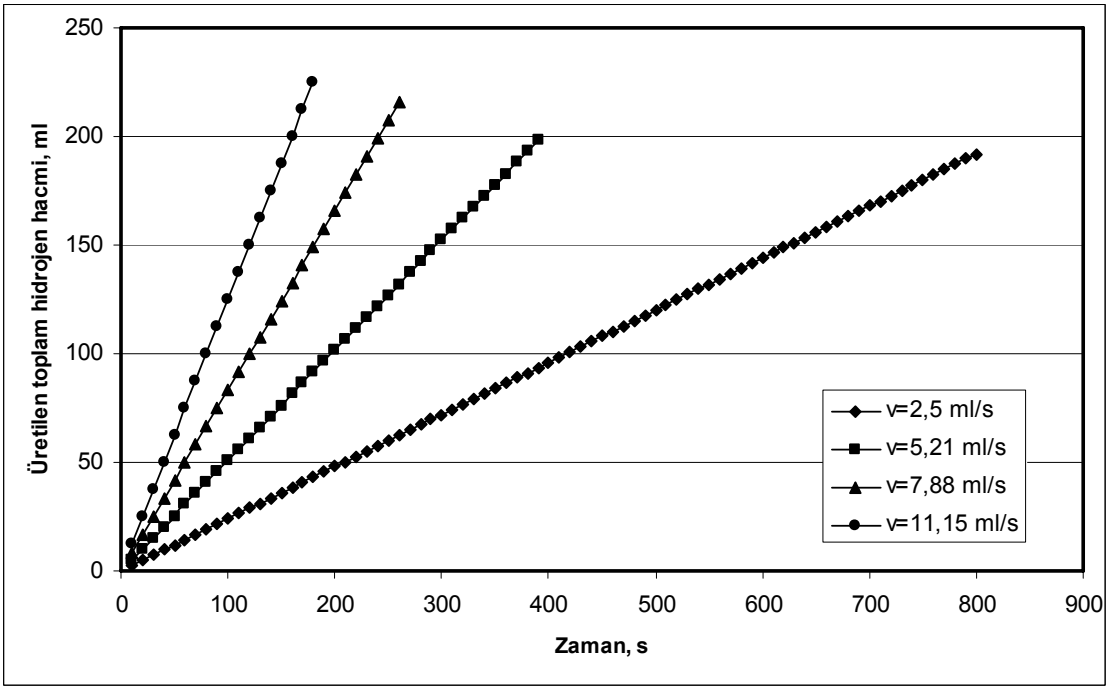
Şekil 4.16. Rh-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20^{o}C)

4.3. Zamanla Üretilen Toplam Hidrojenin Hacminin Değişimi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

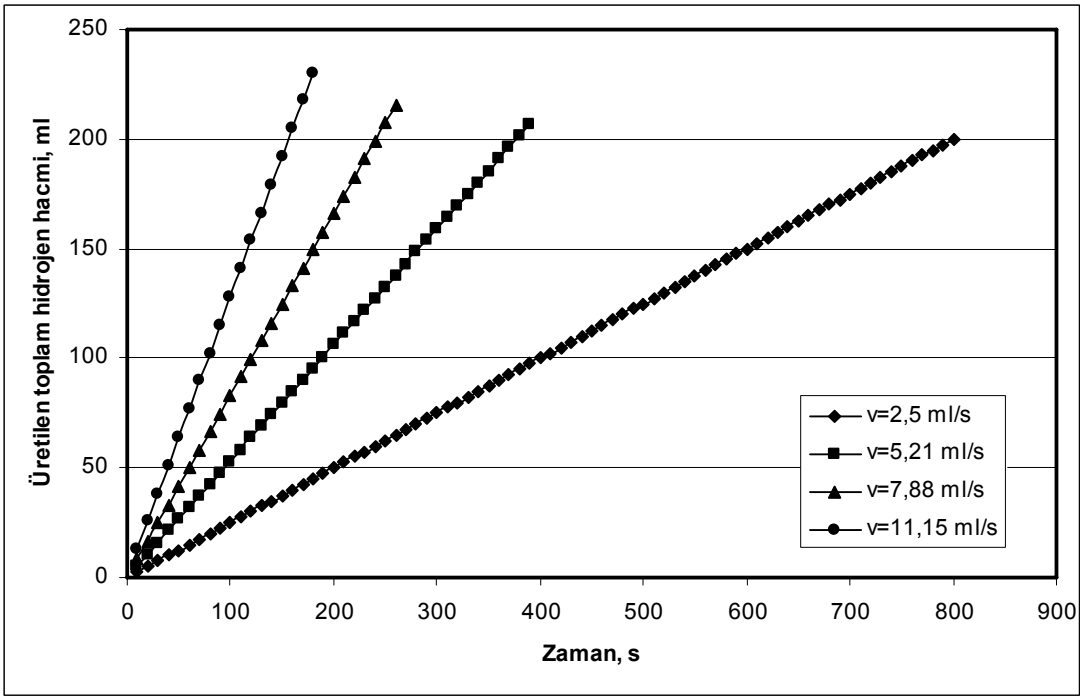
Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verileri kullanarak zamanla üretilen toplam hidrojenin hacmindeki değişiminin nasıl olduğu belirlemek de mümkündür. Bu amaçla Şekil 4.17 ile 4.21 arasındaki grafikler çizilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, her bir katalizör tipi için zamanla çözelti akış hızı arttıkça üretilen hidrojen gazının hızı atmasına rağmen katalizör tipinin herhangi bir etkisi gözlenmemiştir. Elde edilen bu sonuçlar literatürle uyum içerisindedir [35, 36, 40, 42].



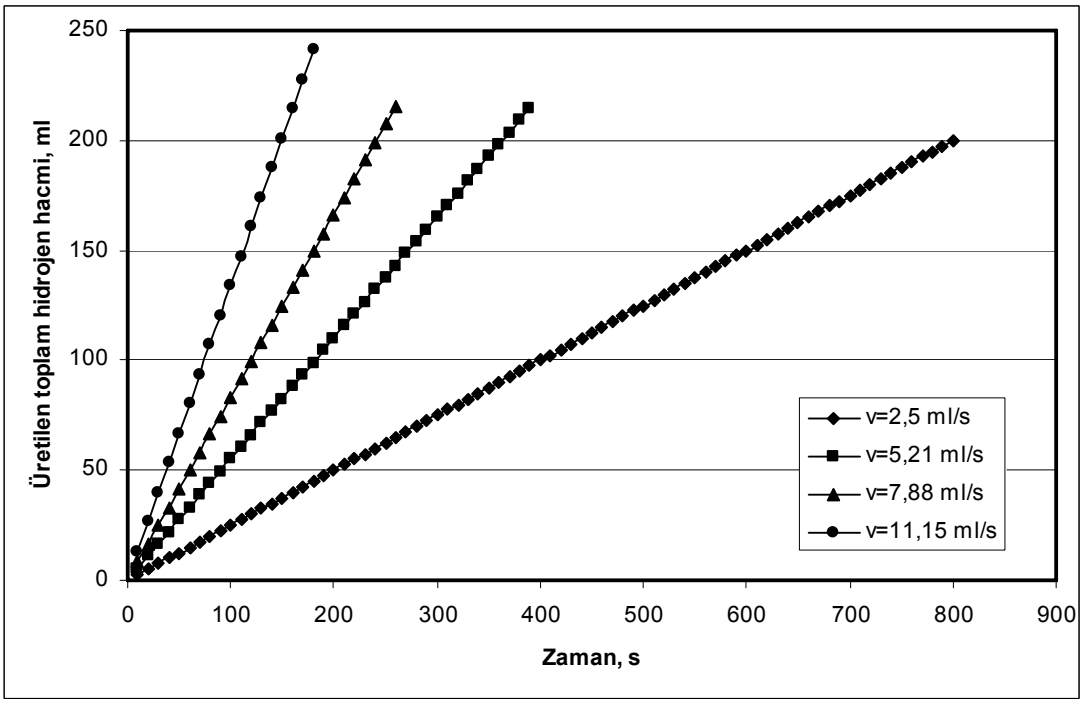
Şekil 4.17. Pt-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi



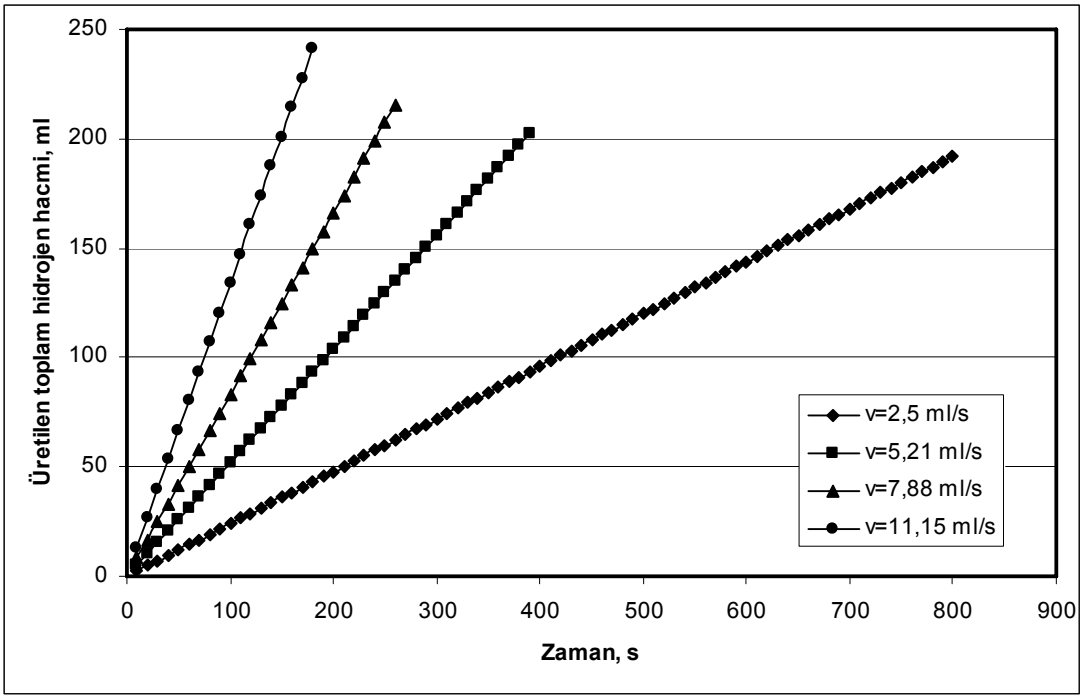
Şekil 4.18. Pt-%1 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi



Şekil 4.19. Ru-%0,5 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi

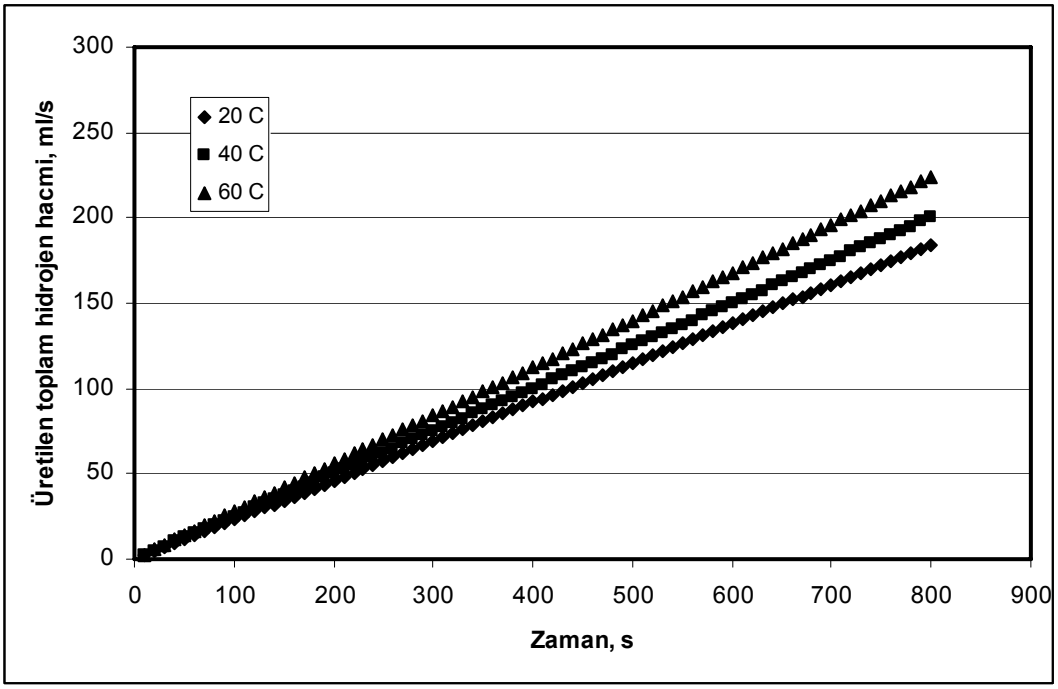


Şekil 4.20. Pd-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi

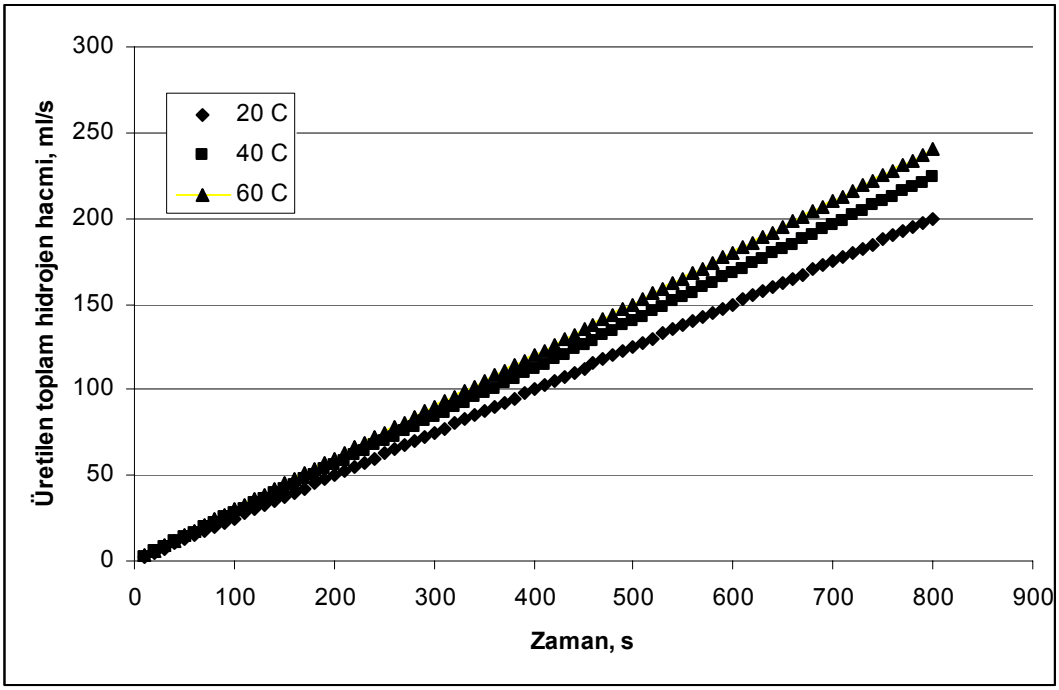


Şekil 4.21. Rh-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H_2 hacmi

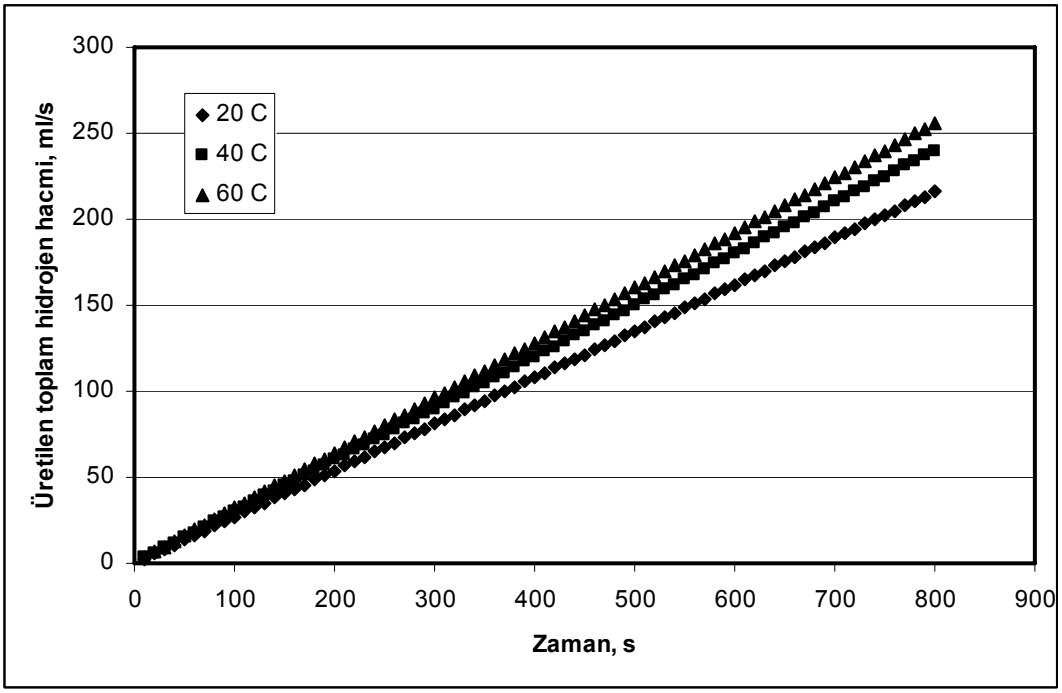
Ayrıca sıcaklık arttıkça sabit çözelti akış hızında üretilen hidrojen gazının hızının da az da olsa arttığı görülmüştür. Bu aynı zamanda Amendola ve ark (2000) yaptığı çalışma sonuçları ile de uyum içindedir [35]. Pt -%1,0'lik katalizöre ait sonuçlar kullanılarak çizilen şekiller Şekil 4.22 - 4.24'de verilmiştir. Diğer sonuçlar da bu çizilen şekillere çok benzer olduğundan tekrar çizilmemiştir.



Şekil 4.22. Pt-%1,0 katalizörü için % 1 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi



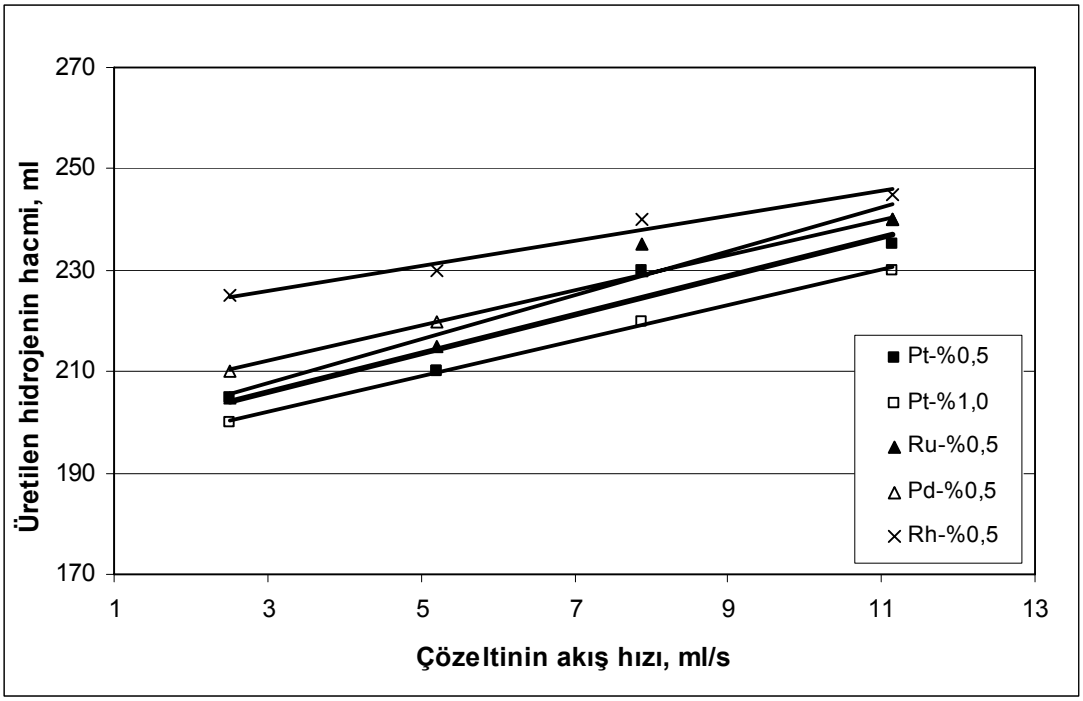
Şekil 4.23. Pt-%1,0 katalizörü için % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi



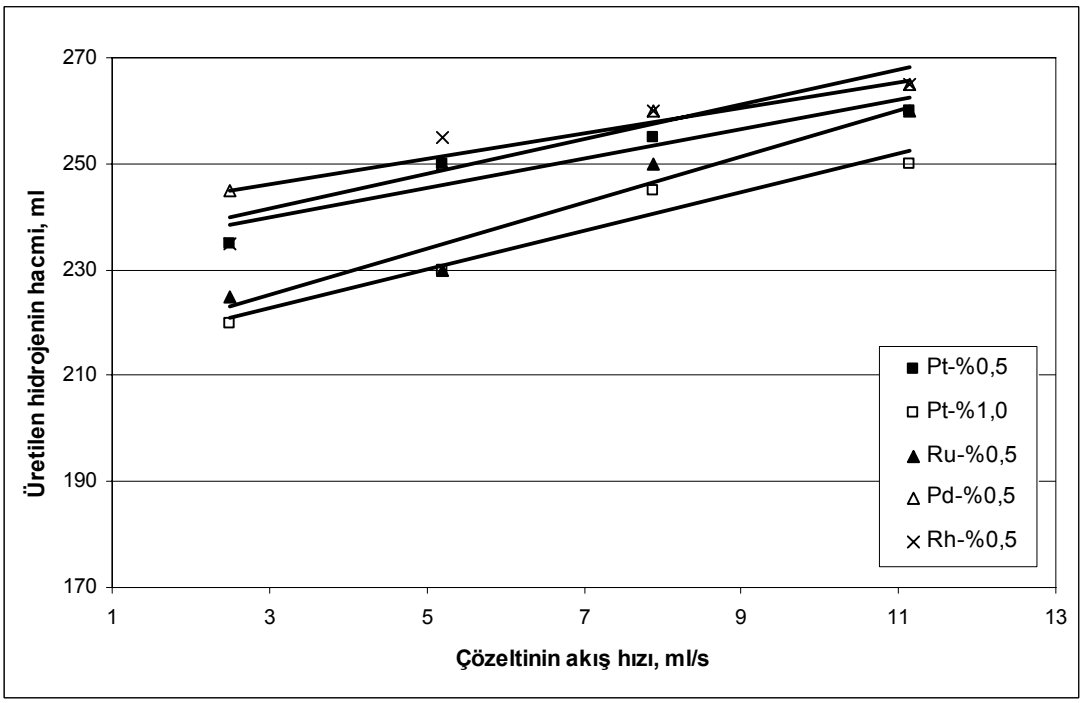
Şekil 4.24. Pt-%1,0 katalizörü için % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi

4.4. Değişik NaOH Konsantrasyonlarda ve Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

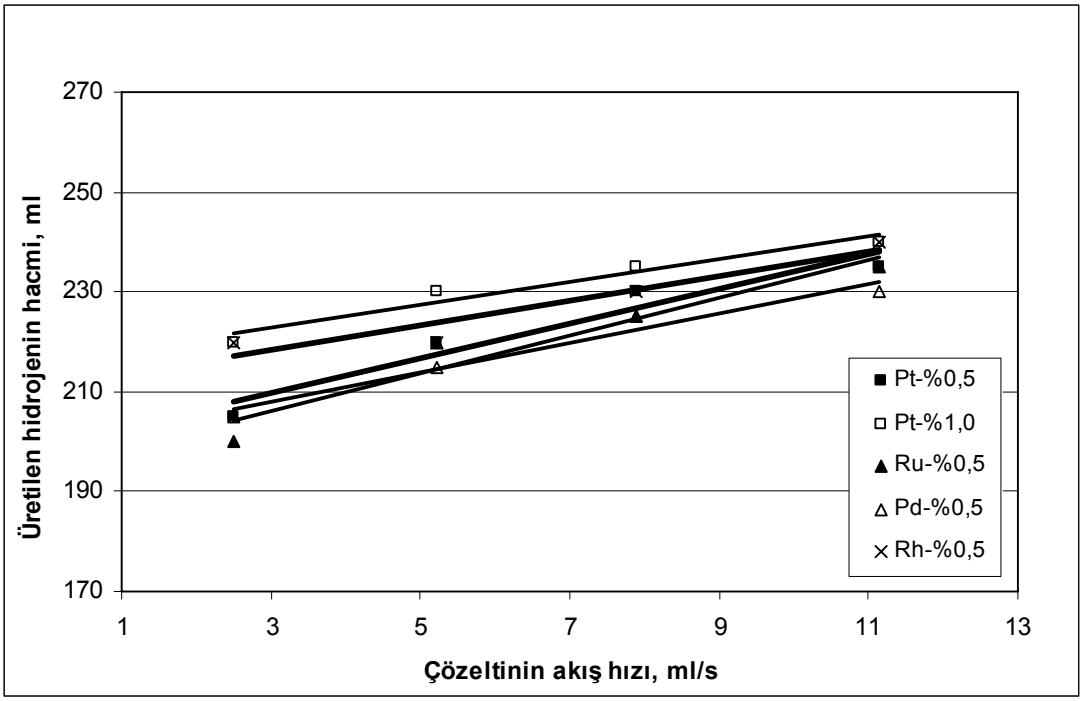
Değişik NaOH konsantrasyonlarında, farklı sıcaklıklarda ve beş değişik katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi üzerine etkisi incelenmiştir. Buradan elde edilen bulgular çizelgeler EK-4 ve EK-5'deki çizelgelerde verilmiştir. Bu çizelgelerdeki bulgulardan yararlanarak aşağıda verilen şekiller çizilmiştir. 20^{o}C sıcaklıklar için Şekil 4.5, 4.7 ve 4.10'da daha önceden verilmişti. 40^{o}C ve 60^{o}C için ise Şekil 4.25 ile 4.30 arasında verilmiştir. Bu grafiklerden, daha önceden de belirtildiği gibi sıcaklığın artmasıyla üretilen hidrojen gazı hızının arttığı görülmektedir. Ayrıca her bir katalizör için sıcaklığın artmasıyla çözelti akış hızına göre üretilen hidrojen gazının hızı da azalmaktadır. Bu durum literatürde de belirtilmektedir [35, 40, 57].



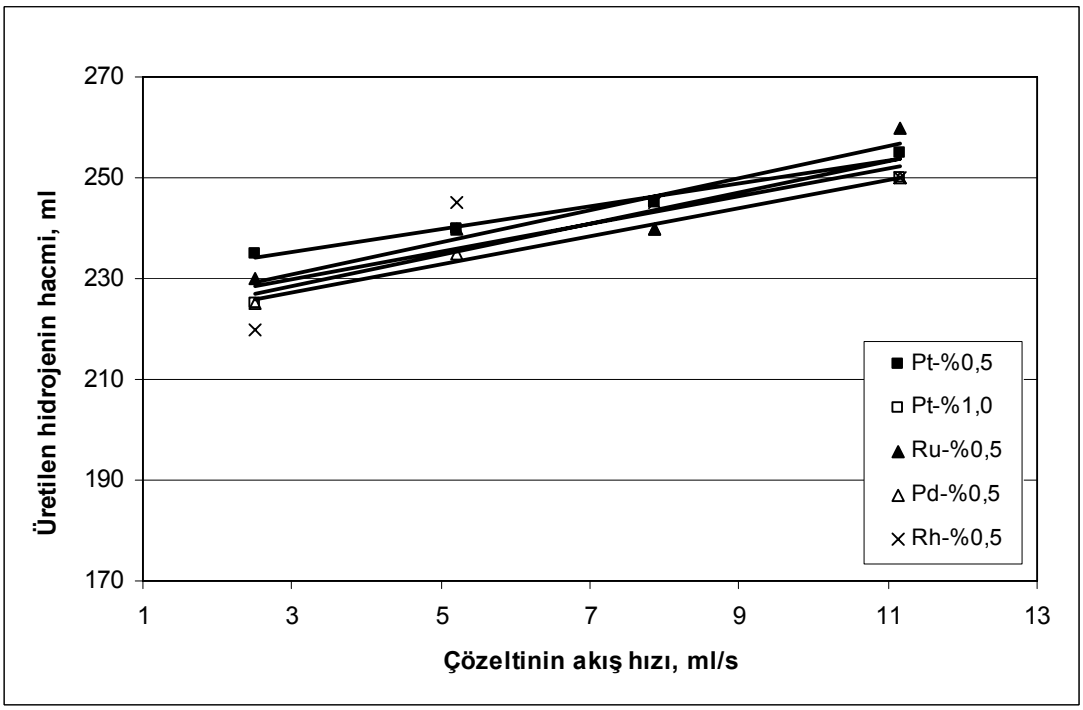
Şekil 4.25. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C)



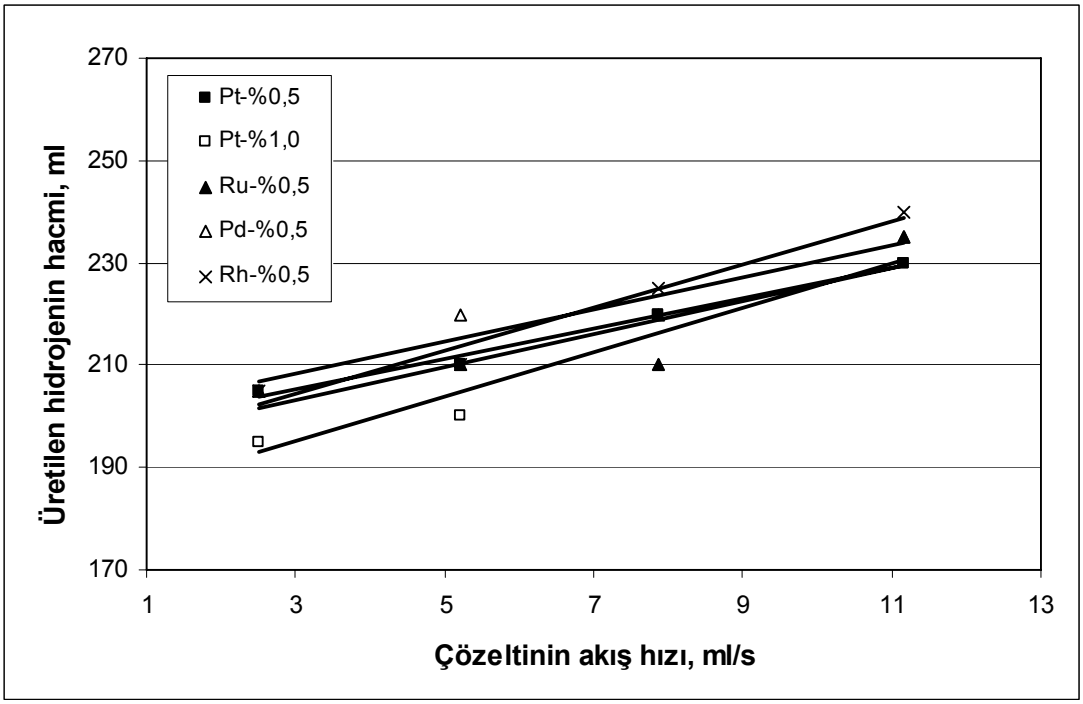
Şekil 4.26. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)



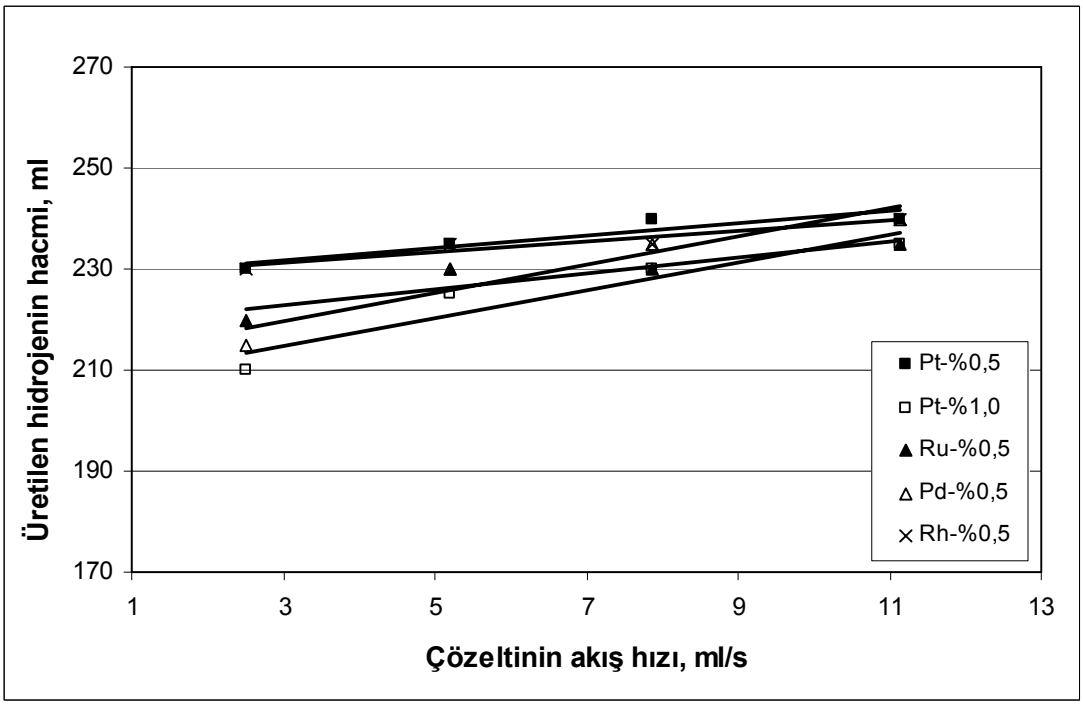
Şekil 4.27. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C)



Şekil 4.28. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)



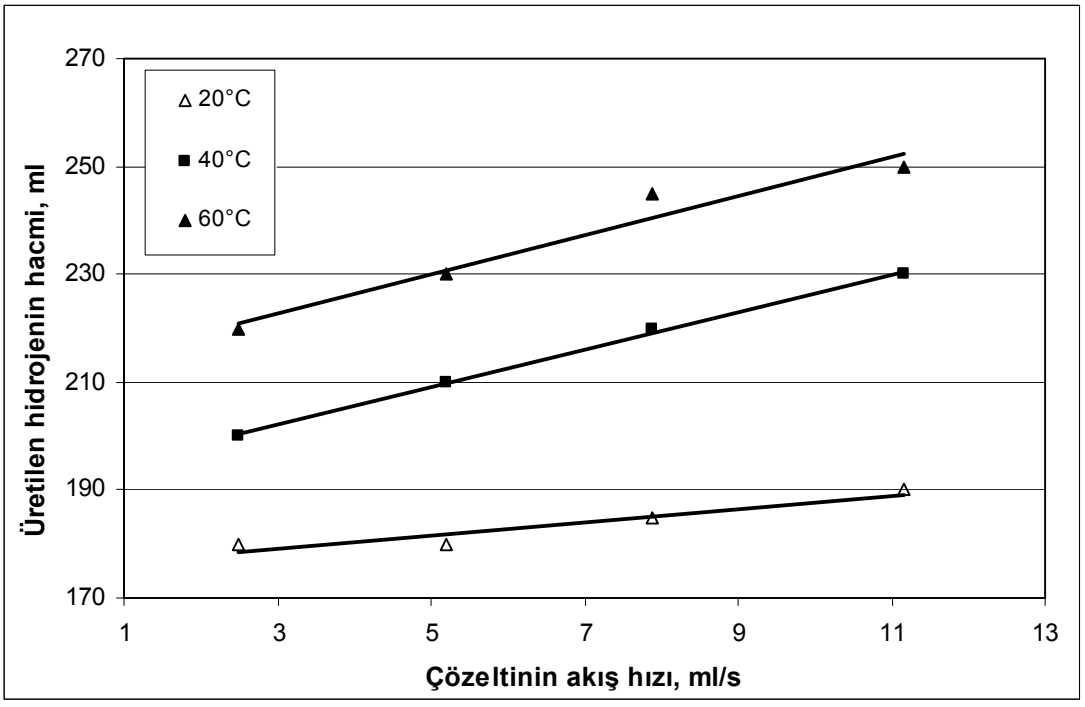
Şekil 4.29. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40^{o}C)



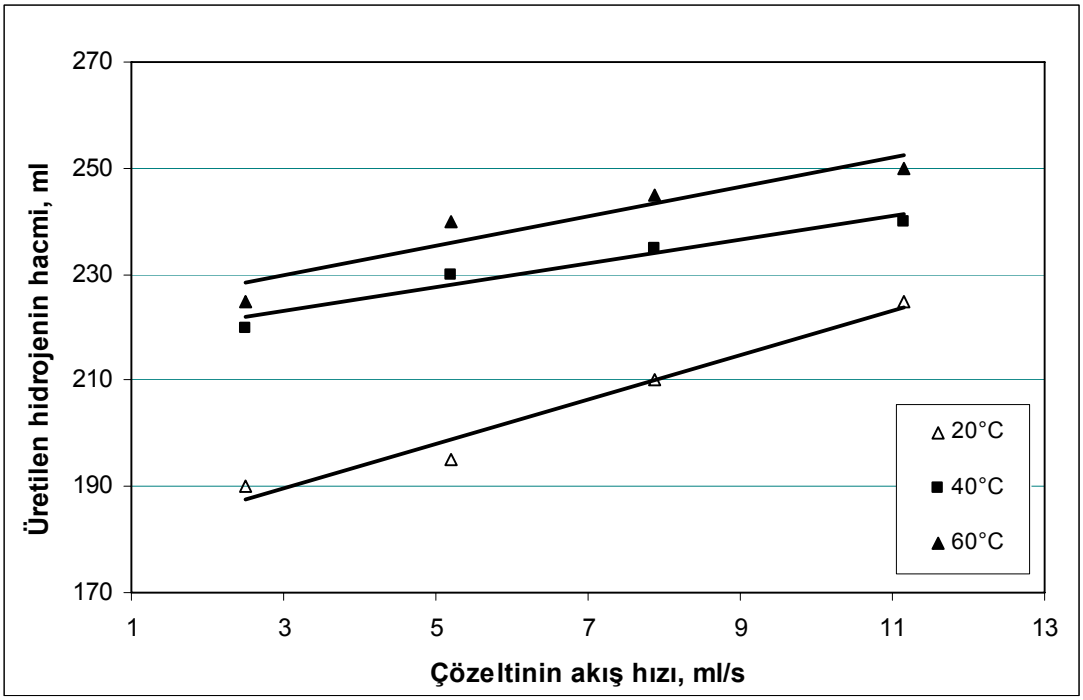
Şekil 4.30. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60^{o}C)

4.5. Sıcaklığın Üretilen Hidrojen Hacmi Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi

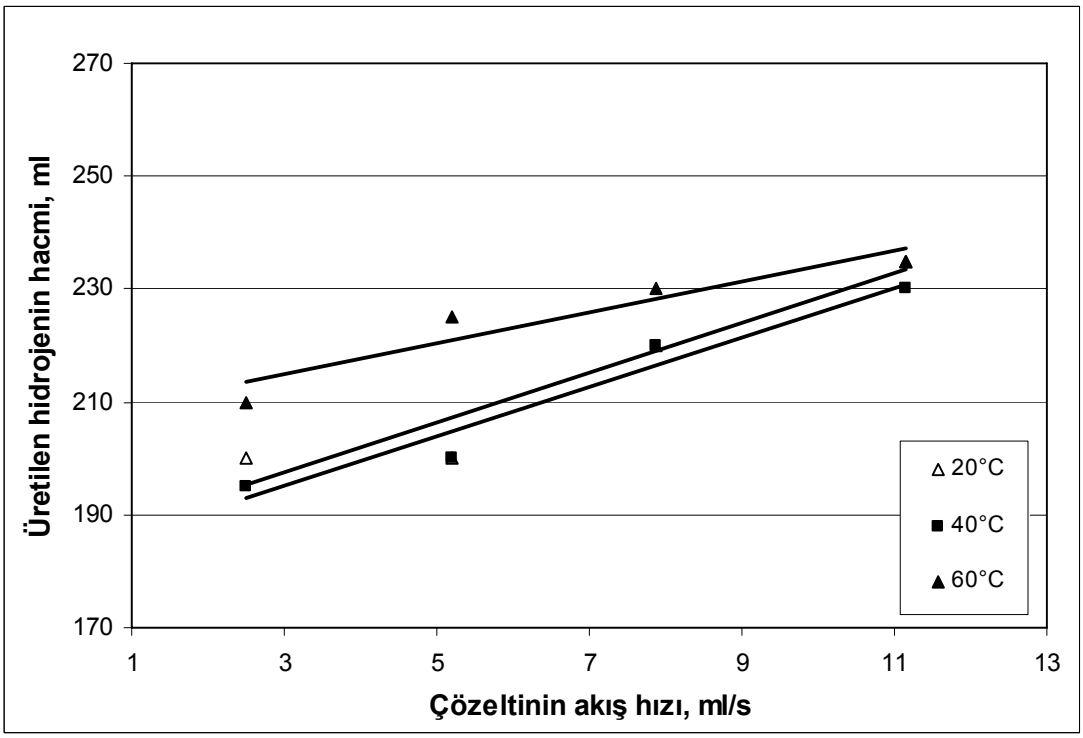
Beş farklı katalizör, üç farklı NaOH konsantrasyonu (% 1, 5, 10) ve üç farklı sıcaklığın üretilen hidrojen hacmine etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla örnek olarak Pt-%1'lik katalizör için elde edilen bulguların gösterildiği grafikler Şekil 4.31 ile 4.33 arasındaki şekillerde gösterilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, sıcaklığın ve çözelti akış hızının artmasıyla üretilen hidrojen hacminin de arttığı görülmüştür. Bu durum Amendola ve ark (2000) yaptığı çalışmada da belirtilmiştir [35]. Ancak burada belirtilmesi gereken ilginç bir husus da şudur: Daha önceden 20°C için % 10 NaOH konsantrasyonu daha iyi sonuçlar vermesine rağmen burada sıcaklığın artmasıyla % 5 NaOH konsantrasyonu daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu durum literatürde yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir [41].



Şekil 4.31. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi



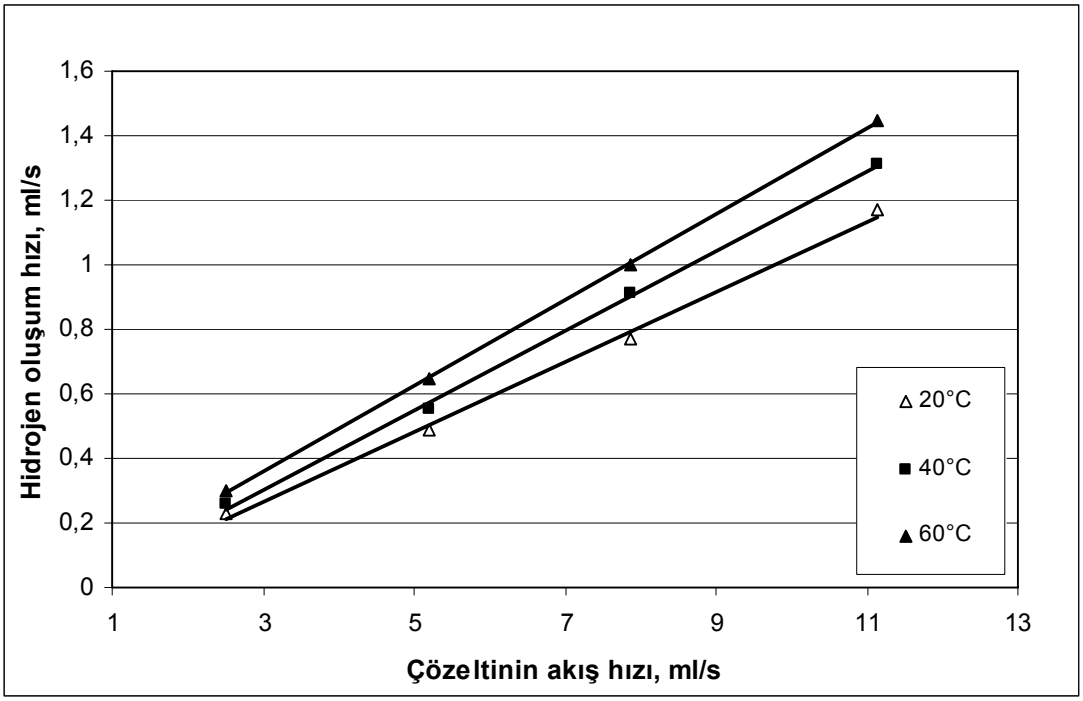
Şekil 4.32. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi



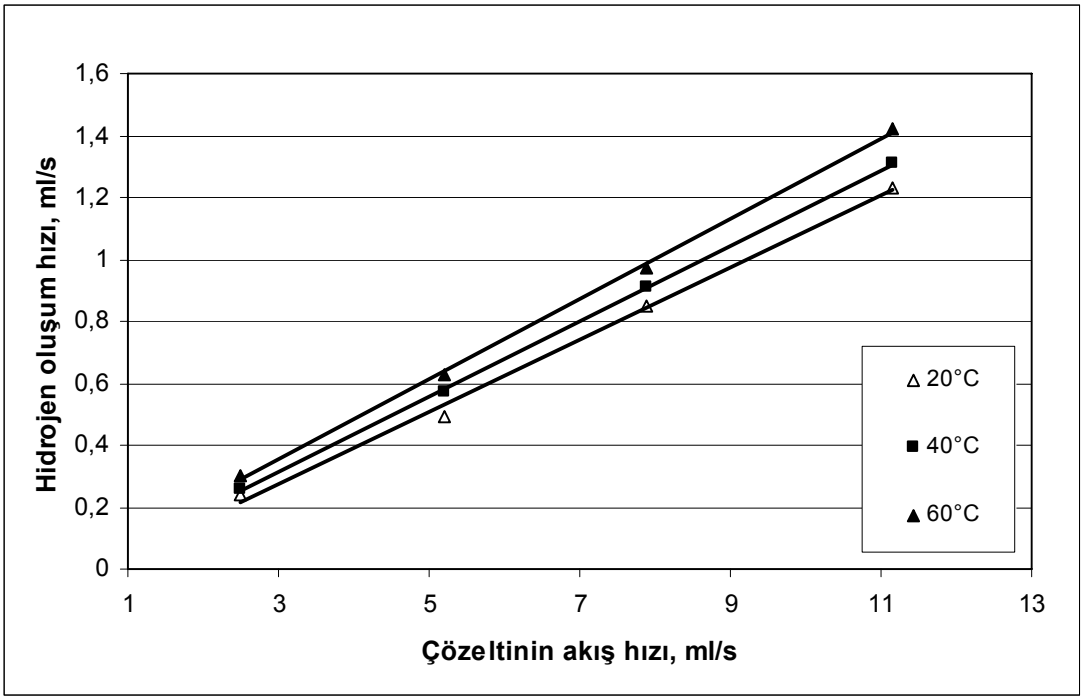
Şekil 4.33. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi

Bütün bunların yanı sıra, Amendola ve ark (2000) yaptığı çalışmada, 25°C, % 13 $NaBH_4$ ve % 1 NaOH konsantrasyonlarında en yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği gözlenmiştir [36]. Düşük $NaBH_4$ konsantrasyonlarında ise NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını ifade etmektedirler. Yapılan bu çalışmada $NaBH_4$ konsantrasyonu çok düşüktür. Bundan dolayı çalışılan aralıkta NaOH konsantrasyonunun çok etkili olmayacağı düşünülmektedir.

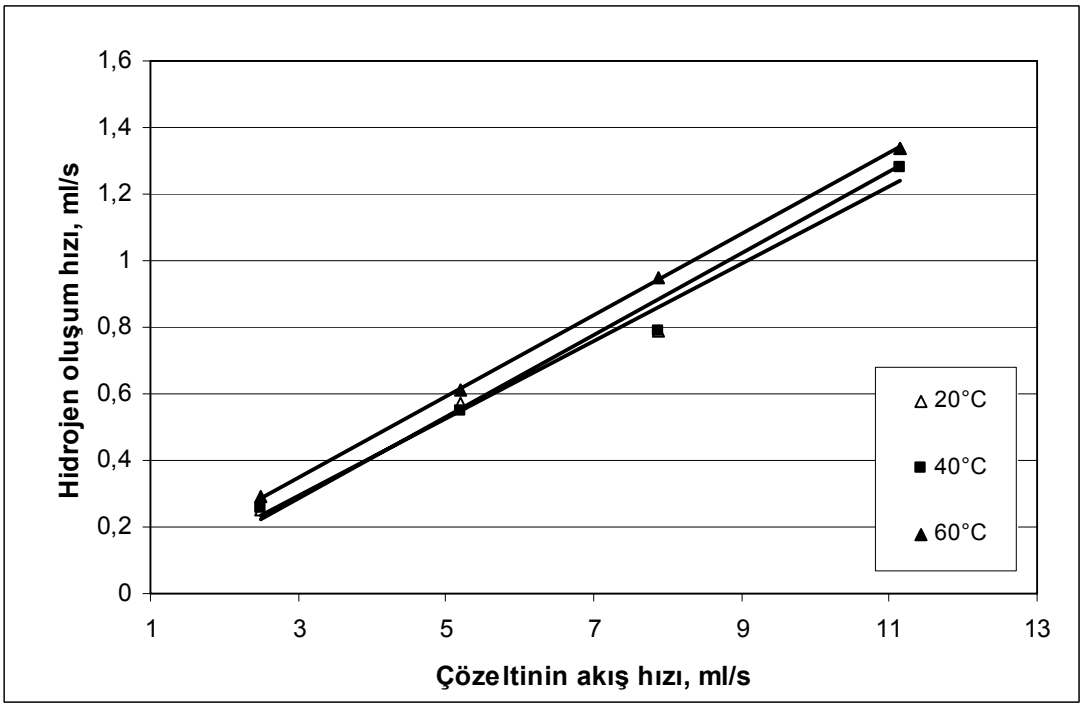
Şekil 4.34 - 4.48 arasında verilen grafiklerde; beş farklı katalizörde, farklı NaOH konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklar için çözeltinin akış hızına karşı hidrojenin oluşum hızı grafiğe geçirilmiştir. Her bir durum için çözelti akış hızının ve sıcaklığın artmasıyla birlikte hidrojen oluşum hızının arttığı görülmüştür.



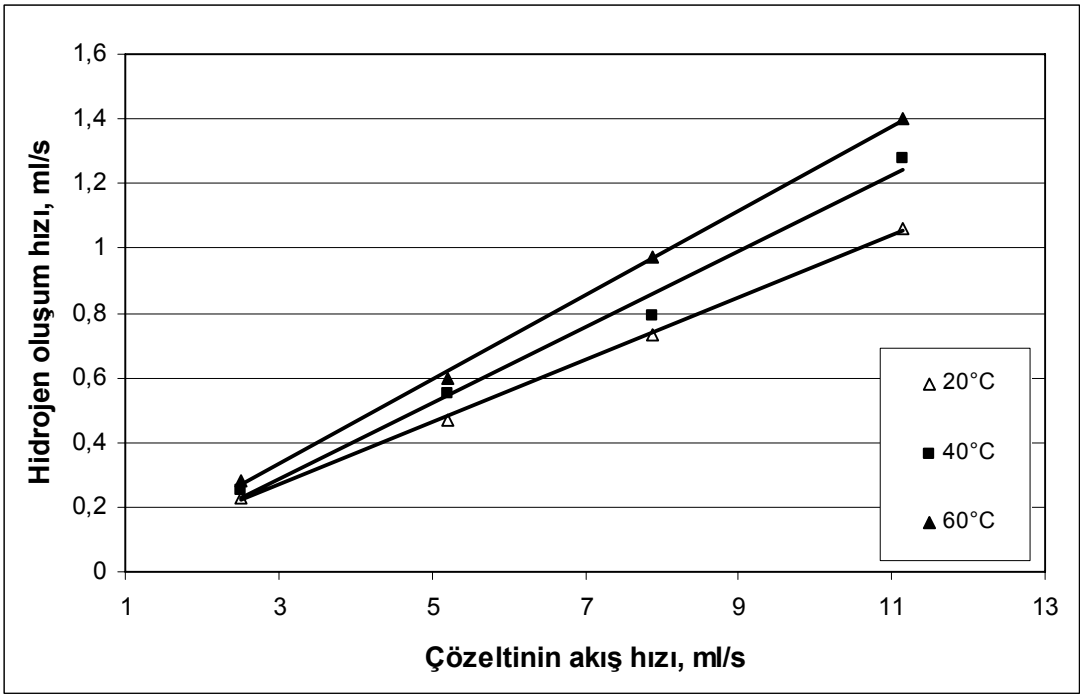
Şekil 4.34. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



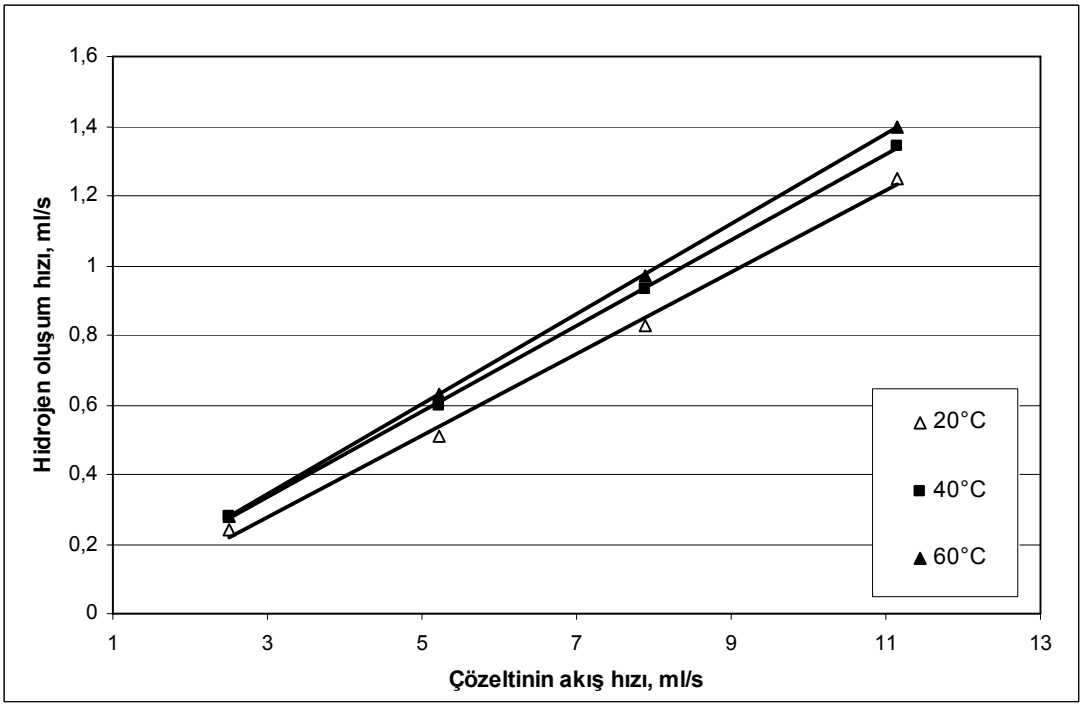
Şekil 4.35. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



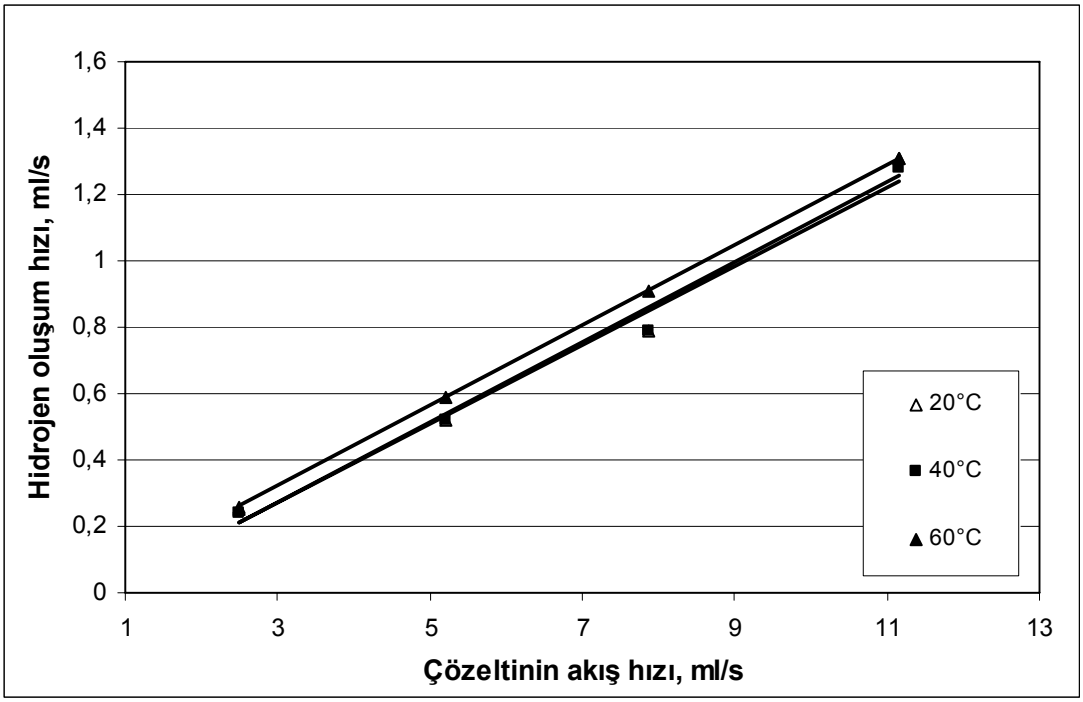
Şekil 4.36. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



Şekil 4.37. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



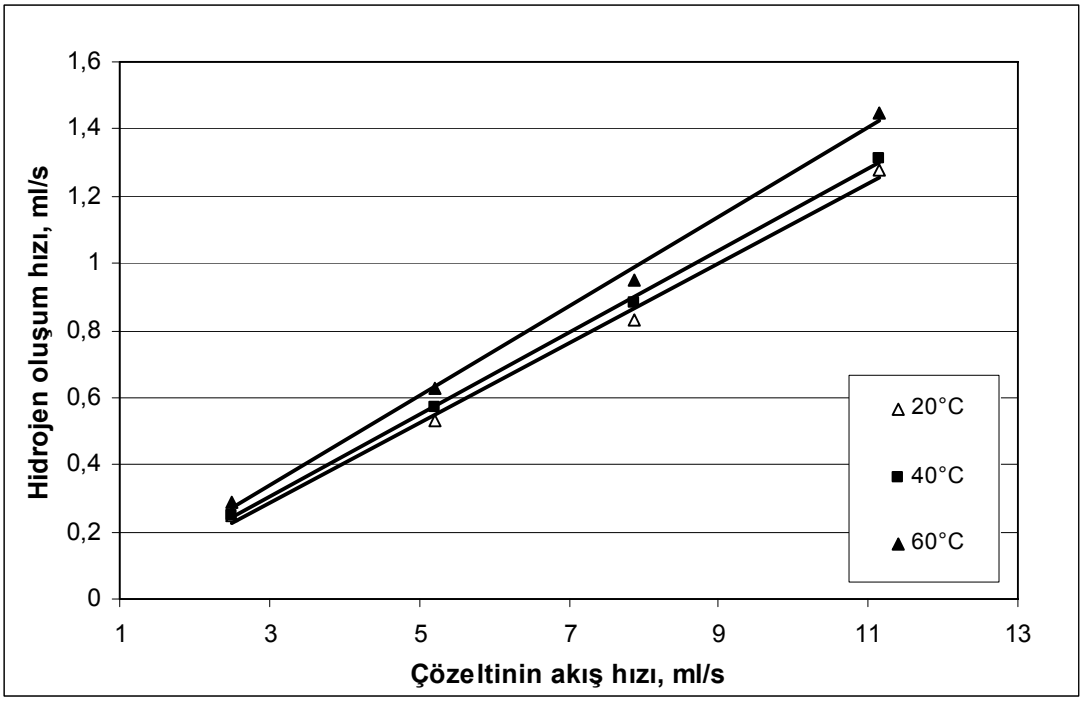
Şekil 4.38. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



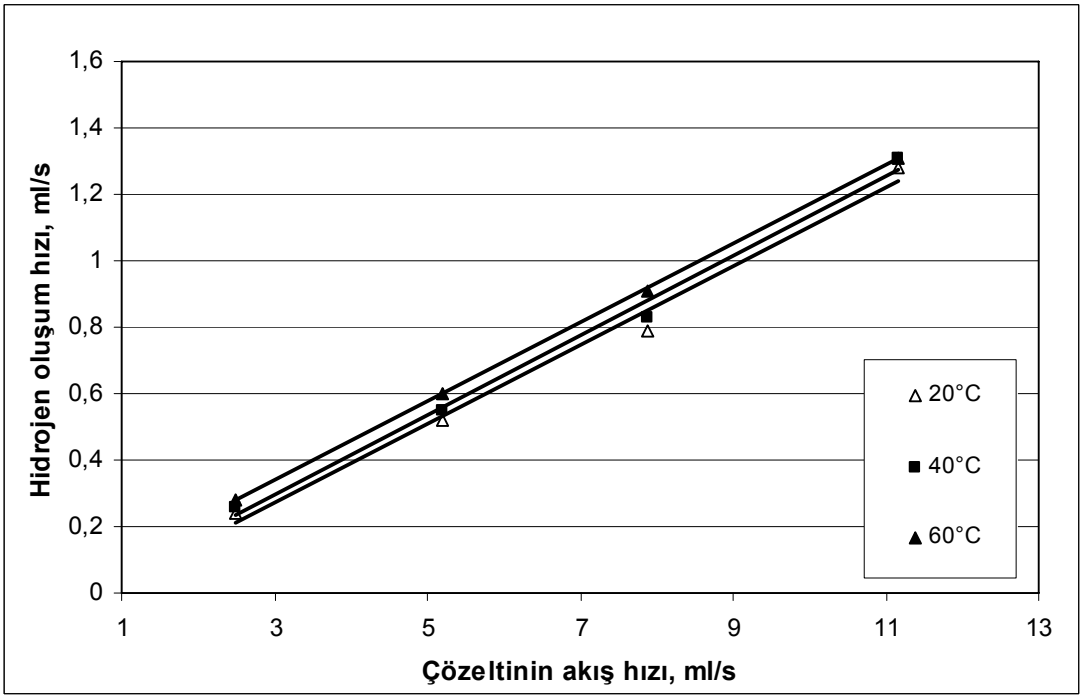
Şekil 4.39. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



Şekil 4.40. % 1 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



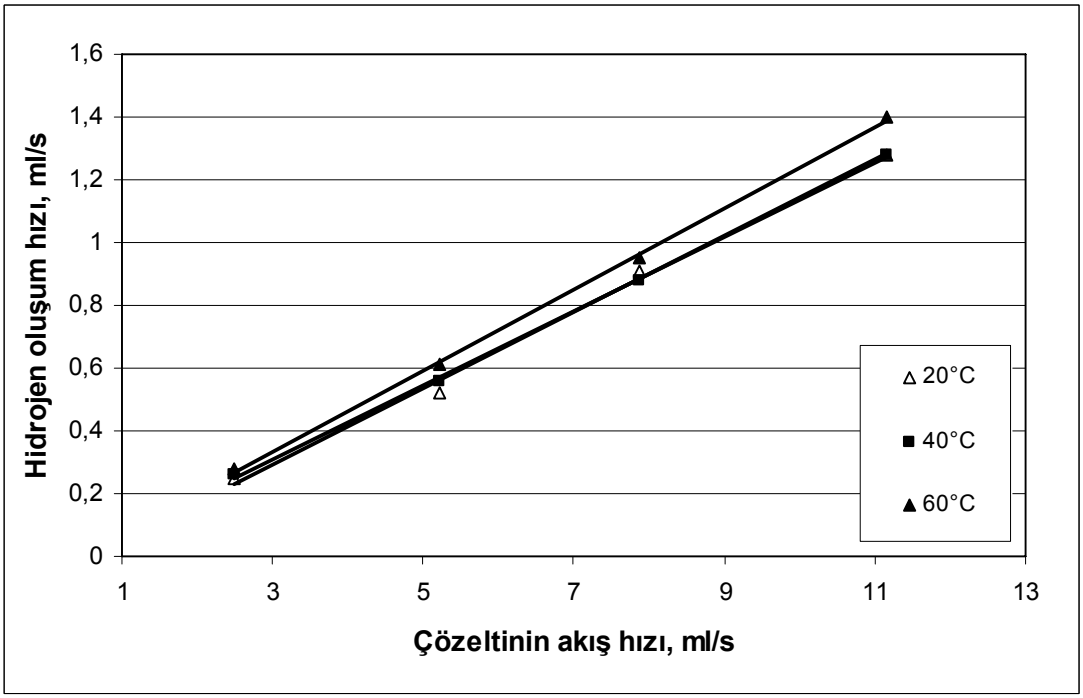
Şekil 4.41. % 5 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



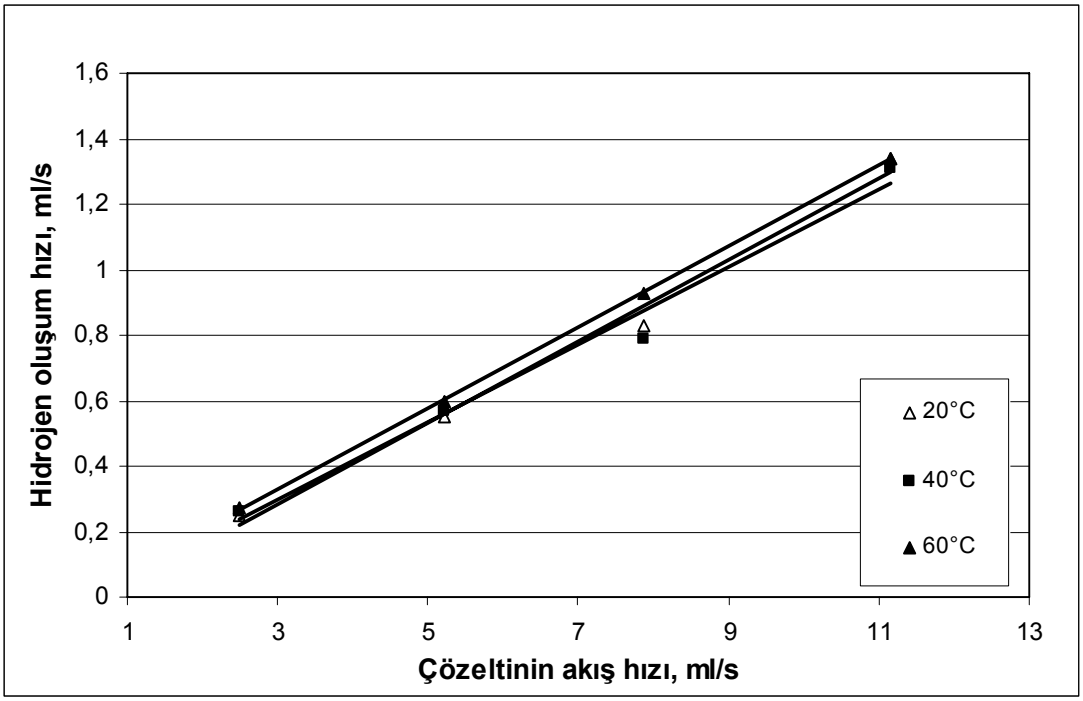
Şekil 4.42. % 10 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



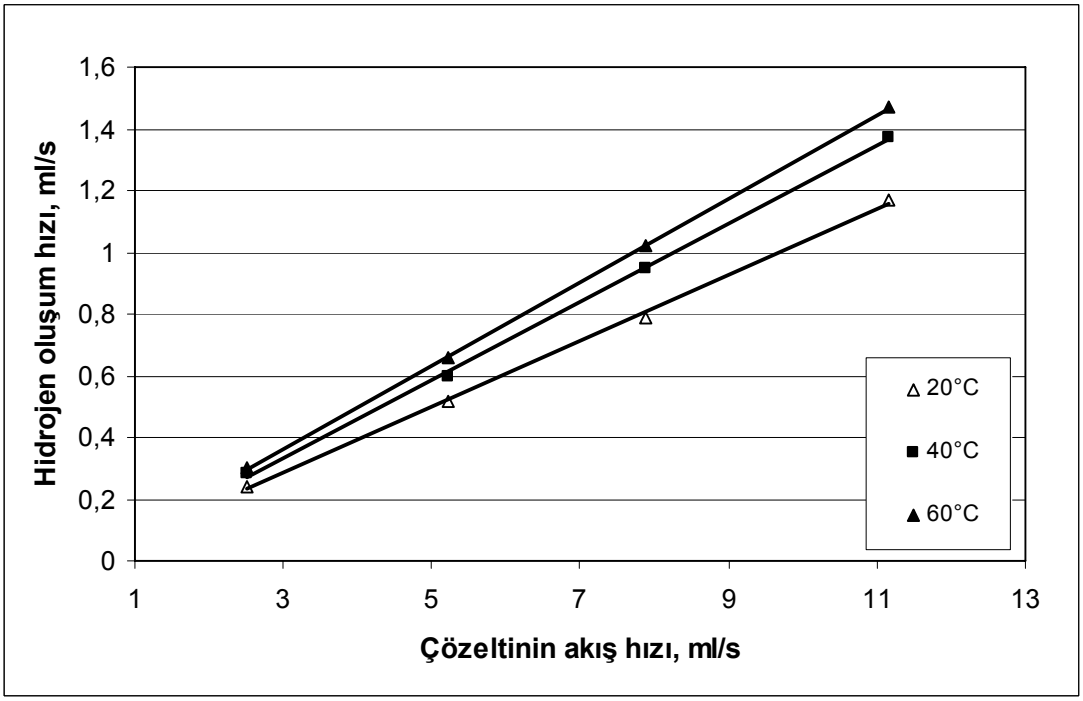
Şekil 4.43. % 1 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



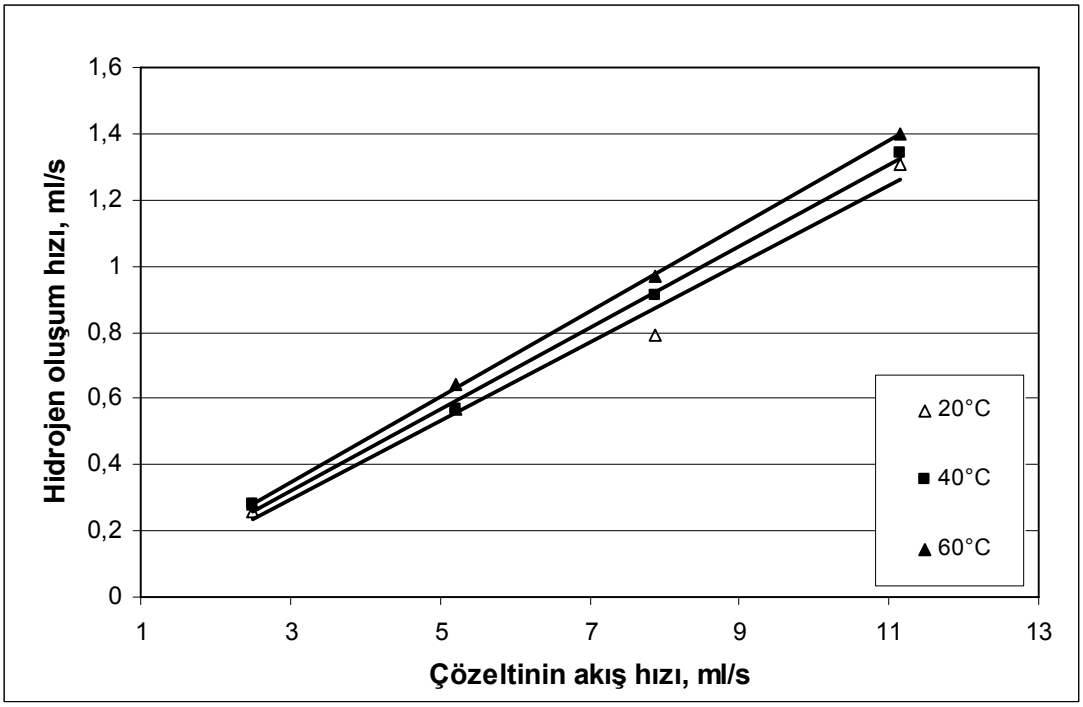
Şekil 4.44. % 5 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



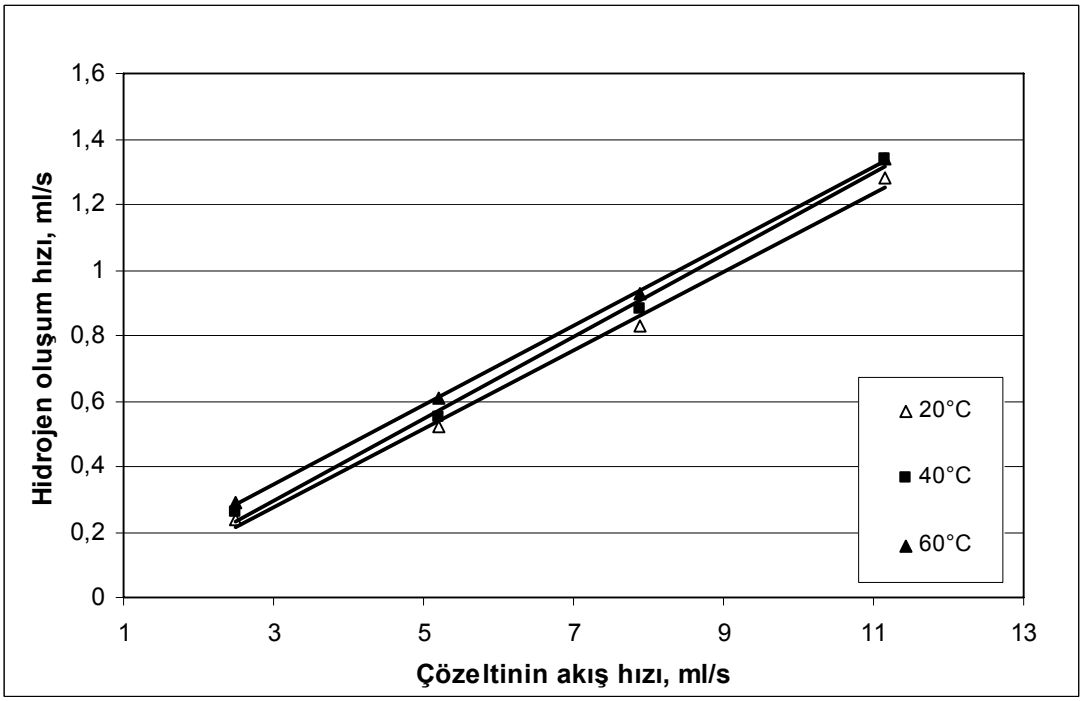
Şekil 4.45. % 10 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



Şekil 4.46. % 1 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



Şekil 4.47. % 5 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



Şekil 4.48. % 10 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi

4.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan beş farklı katalizörün etkinliğinin azalıp azalmadığını belirlemek amacıyla kullanılmamış ve kullanılmış katalizörlerin SEM-EDS analizleri yaptırılmıştır. Yapılan bu analizlerle ilgili fotoğraflar ve bilgiler EK-6'da verilmiştir. Her bir katalizör için aktif yüzeylerde bir kirlilik gözlenmemiştir. Dolayısıyla katalizörler uzun süre aktifliğini kaybetmeden kalmaktadır.

EK-6'da verilen şekillerdeki bilgilere dikkat edilecek olursa, kullanılmış katalizörlerdeki ağırlıkça Na miktarı kullanılmamış katalizörlerdeki Na miktarından fazladır. Bu da Eş. 4.1'deki reaksiyon sonucu oluşan $NaBO_2$'ın özellikle aktif yüzeyler dışında biriktiğini göstermiştir. Bu durum EK-6'da verilen EDS sonuçlarından açıkça anlaşılmaktadır.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{katalizör} 4H_2 + NaBO_2 \qquad (4.1)$$

4.7. Üretilen Hidrojenin Maliyetinin Belirlenmesi

Yapılan bu çalışma sonucunda üretilen hidrojenin maliyeti de belirlenmiştir. Maliyetle ilgili detaylı hesaplamalar Ek-7'de verilmiştir. 1 g katalizör ve üretilen 1 L hidrojen başına maliyet 30 ile 60 YTL arasında değişmektedir. Bu da azımsanamayacak bir değer olarak karşımıza çıkmaktadır.

5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, sodyum borhidrürün alkali çözeltisinden H_2 üretimi gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür çözeltisinden H_2 elde etmek amacıyla Pt-%0,5, Pt-%1,0, Ru-%0,5, Pd-%0,5 ve Rh-%0,5 olmak üzere beş değişik katalizörle çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, $NaBH_4$ miktarının, çözelti konsantrasyonunun, katalizör miktarının, akış hızının ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre;

- Sistem özelliklerinden dolayı kullanılan $NaBH_4$ miktarı $0,6x10^{-4}$ kg/L olarak sabit alınmıştır.

- Ağırlıkça % 5 - 10 NaOH konsantrasyonu aralığında üretilen hidrojenin miktarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

- Çözelti akış hızının ve sıcaklığın artmasıyla üretilen hidrojen miktarının arttığı görülmüştür.

- Beş farklı katalizör kullanılmış olup, katalizörler arasına belirgin bir üstünlük saptanmamıştır. Maliyetinin düşük olmasından dolayı Pt-%0,5 kullanımının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

- Katalitik reaksiyon sonucu oluşan $NaBO_2$'ın alümina pellet üzerinde biriktiği gözlenmiş fakat katalizörlerin aktifliği bozulmamıştır.

- 1 g katalizör ve 1 Litre üretilen hidrojenin başına maliyeti 30 ile 60 YTL arasında değişmiştir.

6. ÖNERİLER

- Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda daha geniş aralıklarda ve yüksek konsantrasyonlarda $NaBH_4$ ve daha fazla miktarda katalizör kullanımı ile deneysel çalışmalar yapılarak H_2 üretimine etkisi incelenebilir.

- Yapılan çalışmada çözelti her defasında tekrar hazırlanarak kullanıldığı için $NaBH_4$ miktarının ekonomik olarak uygunluğu da gözönüne alınarak daha düşük miktarlarda olması tercih edilmiştir. Ancak sistemin sürekli olarak çalıştırılması ya da sisteme farklı katkılar yapılarak daha yüksek $NaBH_4$ konsantrasyonlarında çalışarak daha yüksek miktarlarda H_2 elde etmek mümkün olabilir.

- Yapılan deneysel çalışmalar süresince kullanılan katalizörler arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiş olup, ekonomik açıdan değerlendirildiğinde Pt-%0,5 katalizörünün daha uygun olduğu görülmüştür. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda daha farklı ve değişik % bileşiminde katalizörler kullanarak H_2 üretimine etkisini incelemek mümkündür.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi "Başlıca Enerji Kaynakları" http://www.yildiz.edu.tr/~kanat/ogrenci2.htm (2008).

2. İnternet: TMMOB Makine Mühendisleri Odası "Türkiye'de Biyodizel ve Alternatif Akaryakıt Kaynaklarının Sanayi Ve Ticaret Boyutunun Değerlendirilmesi"http://www.mmo.org.tr/index.php?id=562&option=com_content&task=view (2008).

3 İnternet: Habitat ve Gündem 21 Gençlik Derneği "Yakıt Olarak Hidrojen" http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/hidrojen/fosildonemi.htm (2008).

4 İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımının Çevresel Olumlu Etkileri" www.yildiz.edu.tr/~kvarinca/Dosyalar/ Yayinlar /yayin006.pdf (2006).

5. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü "Hidrojen Enerjisi" http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html (2008).

6. İnternet: Hürriyet Gazetesi "En Stratejik Maden Üzerindeyiz- Prof.Dr. Cengiz Yalçın" http://www.hurriyet.com.tr/teknoloji/6600761.asp?gid= 161 (2007).

7. İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi "Türkiye'nin Enerji Politikası" http://www.adtk.yildiz.edu.tr/makaleler/sangi_enerjipolitikasi.htm (2008).

8. İnternet: Gazi Üniversitesi "Hidrojen Enerjisinin Araçlarda Yakıt Olarak Kullanılması"http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/hirojen_arabada_kullanimi.htm (2008).

9. GÜVENDİREN M., "Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama", ***Mimar ve Mühendis Dergisi***, 523: 20-30 (2003).

10. İnternet: Elektronik Ansiklopedi "Hidrojen" http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen_#_Kimyasal_ve_Fiziksel_.C3.96zellikleri (2008).

11. İnternet: TMMOB Makina Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi "Hidrojen Enerjisi Kullanımında Temel Kriterler" www.mmoistanbul.org./yayin/tesisat/72/4/ (2002).

12. Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V., "Magnesium and Magnesium alloy hydrides", ***Int. J Hydrogen Energy***, 11(3): 169-192 (1986).

13. Ewald R., "Requirements for Advanced Mobile Storage Systems", ***Int. J Hydrogen Energy***, 23(9): 803-814 (1998).

14. Darkrim F.L., Malbrunot P., Tartaglia G.P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", ***Int. J Hydrogen Energy***, 27: 193-202 (2002).

15. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.M., ve Diğerleri, "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes", ***J Alloys and Compounds***, 330-332: 654-658 (2002).

16. Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W., "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", ***Fuel Cells Bulletin***, 4(38): 9-12 (2001).

17. Türker L., Erkoç Ş, "AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped Fullerene, nH@C_{60}", ***Journal of Molecular Structure (Theochem),*** 638: 37–40 (2003).

18. Meregalli V., Parrinello M., “Hydrogen storage in sonicated carbon materials”, ***Applied Physics A-Materials Science & Processing***, A72(2): 129-132 (2001).

19. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L., “High H_2 Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures”, ***Science***, 285: 91-93 (1999).

20. Yang R.T., “Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes" ***Carbon***, 38: 623-626 (2000).

21. Oku T., Kumo M., "Synthesis, Argon/Hydrogen Storage and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanotubes and Nanocapsules", ***Diamond and Related Mat***., 12: 840-845 (2003).

22. Wang P., Orimo S., Matsushima T., Fujii H., Majer G., "Hydrogen in Mechanically Prepared Nanostructured h-BN: A Critical Comparison With That in Nanostructured Graphite", ***Appl. Phys. Let***., 80(2): 318-320, (2002).

23. Dantzer P., "Metal-Hydride Technology: A Critical Review" ***Topics in Applied Physics***, 73: 279-340 (1997).

24. Kaplan Y., Veziroğlu T.N., "Mathematical Modelling of Hydrogen Storage in a $LaNi_5$ Hydride Bed", ***Int. J Energy Res.***, 27: 1027-1038 (2003).

25. Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M.C., Dodelet J.P., "Recent Developments in the Application of Nanocrystalline Materials to Hydrogen Technologies", ***Materials Science and Engineering***, A267: 240-245 (1999).

26. Douglas G.I., Derek O.N., "Storing Energy in Metal Hydrides: a Review of the Physical Metallurgy", ***J Materials Science***, 18: 321-347 (1983).

27. Güvendiren M., Baybörü E., Öztürk T., "Taşınabilir Enerji Kaynağı Olarak Hidrojenin Metal Tozlarda Depolanması", Savunma Teknolojileri Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, Ed. Yıldırım O. ve diğerleri, ***ODTU,*** Ankara, 115-122 (2002).

28. Güvendiren M., Unalan H.E., Öztürk T., "Hidrojen Depolama Amacıyla Magnezyum Tozlarının Öğütülmesinde Katkı Maddelerinin Etkisi", ***Müh. Mak.***, 44(517): 12-16 (2003).

29. Güvendiren M., Bayboru E., Ozturk T., "Effects of Additives on Mechanical Milling and Hydrogenation of Magnesium Powders", ***Int. J Hydrogen Energy,*** 29: 491–496 (2004).

30. Jain I.P., Vijay Y.K., Malhotra L.K., Uppadhyay K.S., "Hydrogen Storage in Thin Film Metal Hydride-a Review", ***Int. J Hydrogen Energy***, 13(1): 15-23 (1988).

31. Huot J., Boily S., Grüther V., Schulz R., "Synthesis of Na3AlH6 and Na2LiAlH6 by Mechanical Milling", ***J. Alloys Comp.***, 383: 304-306 (1999).

32. Meisner G.P., Tibbetts G.G., Pinkerton F.E., Olk C.H., Balogh M.P., "Enhancing low pressure hydrogen storage in sodium alanates", ***J. Alloy. Comps.***, 337: 254-263 (2002).

33. Sandrock G., Gross K., Thomas G., Jensen C., Meeker D., Takara S., "Engineering Considerations in the use of Catalyzed Sodium Alanates for Hydrogen Storage" ***J. Alloy. Comps.,*** 330-332: 696-701 (2002).

34. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O., "Sodium alanates for reversible hydrogen storage" ***J. Alloy. Comps***., 298: 125-134 (2000).

35. Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", ***Journal of Power Sources***, 85: 186-189 (2000a).

36. Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using

Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", ***Int. J Hydrogen Energy***, 25: 969-975 (2000b).

37. Kojima Y., Haga T., "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride",***Int. J Hydrogen Energy***, 28(9): 989-993 (2003).

38. ORAL E., "Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi" ***Mimar ve Mühendis Dergisi***, 46(540): 30-40 (2005).

39. Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide" , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 27: 1029-1034 (2002).

40. Hua , D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst" , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 28: 1095-1100 (2003).

41. Wu, C., Zhang, H., Yi, B., "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells" , ***Catalysis Today***, 93-95: 477-483 (2004).

42. Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H., Song, M., Lee, J., "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance" , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 29: 263-267 (2004).

43. Kim, J., Kim, K., Kang, Y., Kim, H., Song, M., Lee, Y., Lee, P., Lee, J., "Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride" , ***Journal of Alloys and Compounds***, 379: 222-227 (2004).

44. Salgado, J., R., C., Antolini, E., Gonzalez, E., R., "Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst" , ***Journal of Power Sources***, 138: 56-60 (2004).

45. Özkar, S., Zahmakıran, M., "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst" , ***Journal of Alloys and Compounds***, 404-406: 728-731 (2005).

46. Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., "PtRu-$LiCoO_2$-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", ***Journal of Power Sources***, 143: 17-23 (2005).

47. Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., “Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline $NaBH_4$ solution” , ***Materials Letters***, 59: 1748-1751 (2005).

48. Zahmakıran, M., Özkar, S., “Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohyride”, ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,*** 258: 95–103 (2006).

49. Ma, H., Xue, X., Liao, J., Liu, C., Xing, W., “Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst”, ***Applied Surface Science*** 252: 8593–8597 (2006).

50. Ay, M., Midilli, A., Dincer, I., “Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells” , ***Journal of Power Sources***, 157: 104-113 (2006).

51. Pinto , A., M., F., R., Falcão, D., S., Silva, R., A., Rangel, C., M., “Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors” , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 31: 1341-1347 (2006).

52. Zhang, Q., Smith, G., Wu, Y., Mohring, R., “Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an auto-thermal fixed-bed reactor” , ***International Journal of Hydrogen Energy***, 31: 961-965 (2006).

53. Krishnan, P., Hsueh, K., Yim, S., “Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells”, ***Applied Catalysis B: Environmental***, 77: 206–214 (2007).

54. Xu, D., Zhang, H., Ye, W., “Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst”, ***Catalysis Communications***, 8: 1767–1771 (2007).

55. Cho, K.W., Kwon, H.S., “Effects of electrodeposited Co and Co–P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution”, ***Catalysis Today***, 120: 298–304 (2007).

56. Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., “Thermal properties of alkaline sodium borohydride solutions”, ***Thermochimica Acta***, 471: 103–105 (2008).

57. Moon, G.Y., Lee, S.S., Lee, K.Y., Kim, S.H., Song, K.H., “Behavior of hyrogen evolution of aqueous sodium borohyride solutions”, ***Journal of Industrial and Engineering Chemistry***, 14: 94-99 (2008).

58. Keçeli, E., Özkar, S., “Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride”, ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*** 286: 87–91 (2008).

59. Zhang, J., Fisher, T., S., Gore, J., P., Hazra, D., Ramachandran, P., V., “Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis”, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 31: 2292–2298 (2006).

60. Güzel, M., “$NaBH_4$ çözeltisinden H_2 eldesi”, Lisans Araştırma Projesi, ***Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı***, Ankara, 1-15 (2007).

EKLER

EK-1 Hidrojen miktarının teorik olarak hesaplanması

Sodyum borhidrürün ($NaBH_4$) su (H_2O) ile verdiği reaksiyon sonucu hidrojen (H_2) ve sodyum metaborat ($NaBO_2$) oluşur. Reaksiyon bir katalizör yardımıyla gerçekleşir. Reaksiyon eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{katalizör} 4H_2 + NaBO_2$$

Reaksiyona göre 1 mol $NaBH_4$ ile 2 mol H_2O reaksiyona girerek 4 mol H_2 ve 1 mol $NaBO_2$ oluşur.

Reaksiyon eşitliğine göre 0,12 g $NaBH_4$ kullanıldığında, elde edilen H_2 aşağıdaki şekilde hesaplanır.

Öncelikle $NaBH_4$'ün molekül ağırlığı (M_A) hesaplanır.
$M_{A(Na)}$ = 22,990 g/mol
$M_{A(B)}$ = 10,81 g/mol
$M_{A(H)}$ = 1 g/mol

$M_{A(NaBH4)}$ = (22,990 g/mol) + (10,81 g/mol) + (1*4 g/mol)
= 37,8 g/mol

0,12 g $NaBH_4$'ün mol sayısı aşağıdaki gibi hesaplanır.

m (g) = n (mol) * M_A (g/mol)

0,12 (g) = n (mol) * 37,8 (g/mol)

$NaBH_4$'ün miktarı (mol) = $3,17*10^{-3}$ mol olarak bulunur.

EK-1. (Devam) Hidrojen miktarının teorik olarak hesaplanması

$NaBH_4 + 2\ H_2O \xrightarrow{\text{Katalizör}} 4H_2 + NaBO_2$ eşitliğine göre,

1 mol 4 mol

$3{,}17*10^{-3}$ mol $1{,}269*10^{-2}$ mol olarak bulunur.

$1{,}269*10^{-2}$ mol olarak bulunan H_2 miktarı 0,0254 g 'dır.

H_2 'nin hacimce miktarı ise,

$m = V * \rho$

$\rho_{H_2} = 0{,}0899$ g/L alınarak

V= 0,0254 / 0,0899

$= 2{,}8253*10^{-1}$ L bulunur.

Sonuç olarak teorik hesaplama ile 0,12 g $NaBH_4$ kullanılarak elde edilen H_2 miktarı V=282,53 mL olarak bulunur.

Yukarıda yapılan hesaplamalara göre Çizelge 1.1'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 1.1. Teorik hesaplama ile elde edilen H_2 miktarları

No	Kullanılan $NaBH_4$ miktarı (g)	Teorik olarak elde edilecek H_2 hacmi (mL)
1	0,05	117,7
2	0,10	235,4
3	0,12	282,5
4	0,15	353,1
5	0,20	470,8
6	0,30	706,2
7	0,50	1177
8	1,0	2354

EK-2 Farklı $NaBH_4$ ve NaOH miktarları ile yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

Çizelge 2.1. Sabit çözelti akış hızında (3,2 ml/s), Pt-%1,0 katalizörüyle, farklı $NaBH_4$ ve NaOH miktarları ile yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	**NaOH konsantrasyonu (%)**	**$NaBH_4$ konsantrasyonu (g/ml)*10^4**	**Üretilen hidrojen hacmi (ml)**
1	0,5	2,5	170
		5,0	170
		7,5	190
		10,0	190
		12,5	195
2	3,0	2,5	180
		5,0	180
		7,5	190
		10,0	190
		12,5	210
3	6,0	2,5	180
		5,0	185
		7,5	190
		10,0	195
		12,5	210
4	9,0	2,5	190
		5,0	195
		7,5	195
		10,0	210
		12,5	215

EK-3 $0,6*10^{-4}$ g/ml ve $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ konsantrasyonlarında ~3 ve ~10 g katalizör yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 3.1. $0,6*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$, % 3 NaOH konsantrasyonunda ve T = 20°C'de ~10 g katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 10,10 g)	24	2,50	180	0,23
		62	5,21	185	0,48
		100	7,88	190	0,75
		150	11,15	220	1,23
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 10,98 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	190	0,75
		150	11,15	230	1,28
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 10,13 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	185	0,48
		100	7,88	185	0,73
		150	11,15	220	1,23
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 10,02 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	185	0,48
		100	7,88	190	0,75
		150	11,15	220	1,23
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 10,07 g)	24	2,50	195	0,24
		62	5,21	195	0,51
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	220	1,23

EK-3. (Devam) $0,6*10^{-4}$ g/ml ve $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ konsantrasyonlarında ~3 ve ~10 g katalizör yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 3.2. $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$, % 3 NaOH ve T = 20°C'de ~10 g katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 10,34 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 10,95 g)	24	2,50	210	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	235	1,31
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 10,03 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	220	1,23
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 10,31 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	230	1,28
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 10,10 g)	24	2,50	210	0,26
		62	5,21	240	0,63
		100	7,88	240	0,95
		150	11,15	240	1,34

EK-3. (Devam) $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$ konsantrasyonlarında ~3 ve ~10 g katalizör yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 3.3. $1,25*10^{-4}$ g/ml $NaBH_4$, % 3 NaOH ve T = 20°C'de ~3 g katalizör ile yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	195	0,51
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	200	1,12
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	220	1,23
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	220	1,23
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	210	1,17
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	205	0,53
		100	7,88	215	0,85
		150	11,15	220	1,23

EK-4. Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.1. % 1 NaOH ve T= 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,33 g)	24	2,50	180	0,23
		62	5,21	180	0,47
		100	7,88	185	0,73
		150	11,15	190	1,06
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,33 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	195	0,77
		150	11,15	210	1,17
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	195	0,77
		150	11,15	210	1,17
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,33 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	185	0,48
		100	7,88	185	0,73
		150	11,15	200	1,12
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	210	1,17

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.2. % 3 NaOH ve T= 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	220	1,23
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	185	0,48
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	210	1,17
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	180	0,23
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	210	1,17
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	195	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	220	1,23
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	185	0,23
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	200	0,79
		150	11,15	205	1,14

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.3. % 5 NaOH ve T= 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	195	0,51
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	225	1,25
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	190	0,49
		100	7,88	215	0,85
		150	11,15	220	1,23
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	205	0,53
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	230	1,28
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	235	1,31

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.4. % 7 NaOH ve T = 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	205	0,53
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	230	1,28
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	180	0,23
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	210	1,17
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	195	0,51
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,32 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	225	0,88
		150	11,15	230	1,28
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	235	1,31

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.5. % 9 NaOH ve T = 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	215	0,85
		150	11,15	230	1,28
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	235	1,31
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	220	1,23
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.6. % 10 NaOH ve T = 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	235	1,31
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	240	1,34
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	240	1,34
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28

EK-4. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 4.7. % 15 NaOH ve T = 20°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	190	0,24
		62	5,21	195	0,51
		100	7,88	195	0,77
		150	11,15	220	1,23
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	205	0,53
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	230	1,28
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,34 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28

EK-5. Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.1. % 1 NaOH ile T= 40°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	235	1,31
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	215	0,56
		100	7,88	235	0,93
		150	11,15	240	1,34
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	210	0,26
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	240	1,34
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	225	0,28
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	240	0,95
		150	11,15	245	1,37

EK-5. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.2. % 1 NaOH ile T= 60°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,37 g)	24	2,50	220	0,28
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	245	0,97
		150	11,15	250	1,40
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	235	0,30
		62	5,21	250	0,65
		100	7,88	255	1,00
		150	11,15	260	1,45
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	225	0,28
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	250	0,99
		150	11,15	260	1,45
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	245	0,31
		62	5,21	250	0,65
		100	7,88	260	1,02
		150	11,15	265	1,47
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	235	0,30
		62	5,21	255	0,66
		100	7,88	260	1,02
		150	11,15	265	1,47

EK-5. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.3. % 5 NaOH ile T= 40°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	220	0,28
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	235	0,93
		150	11,15	240	1,34
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	235	1,31
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	200	0,25
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	225	0,88
		150	11,15	235	1,31
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	215	0,56
		100	7,88	225	0,88
		150	11,15	230	1,28
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	220	0,28
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	240	1,34

EK-5. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.4. % 5 NaOH ile T= 60°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	225	0,28
		62	5,21	240	0,63
		100	7,88	245	0,97
		150	11,15	250	1,40
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	235	0,30
		62	5,21	240	0,63
		100	7,88	245	0,97
		150	11,15	255	1,42
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	230	0,29
		62	5,21	240	0,63
		100	7,88	240	0,95
		150	11,15	260	1,45
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,35 g)	24	2,50	225	0,28
		62	5,21	235	0,61
		100	7,88	240	0,95
		150	11,15	250	1,40
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	220	0,28
		62	5,21	245	0,64
		100	7,88	245	0,97
		150	11,15	250	1,40

EK-5. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

Çizelge 5.5. % 10 NaOH ile T= 40°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

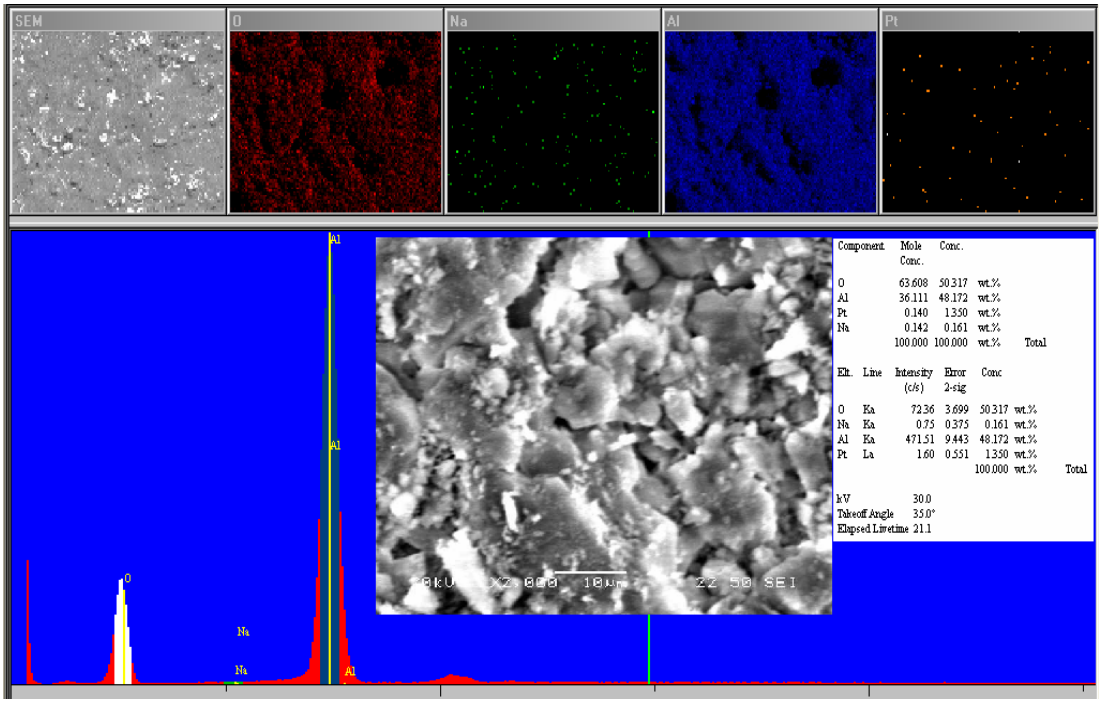
No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	195	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	210	0,83
		150	11,15	235	1,31
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	220	0,57
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	235	1,31
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	205	0,26
		62	5,21	210	0,55
		100	7,88	225	0,88
		150	11,15	240	1,34

EK-5. (Devam) Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları

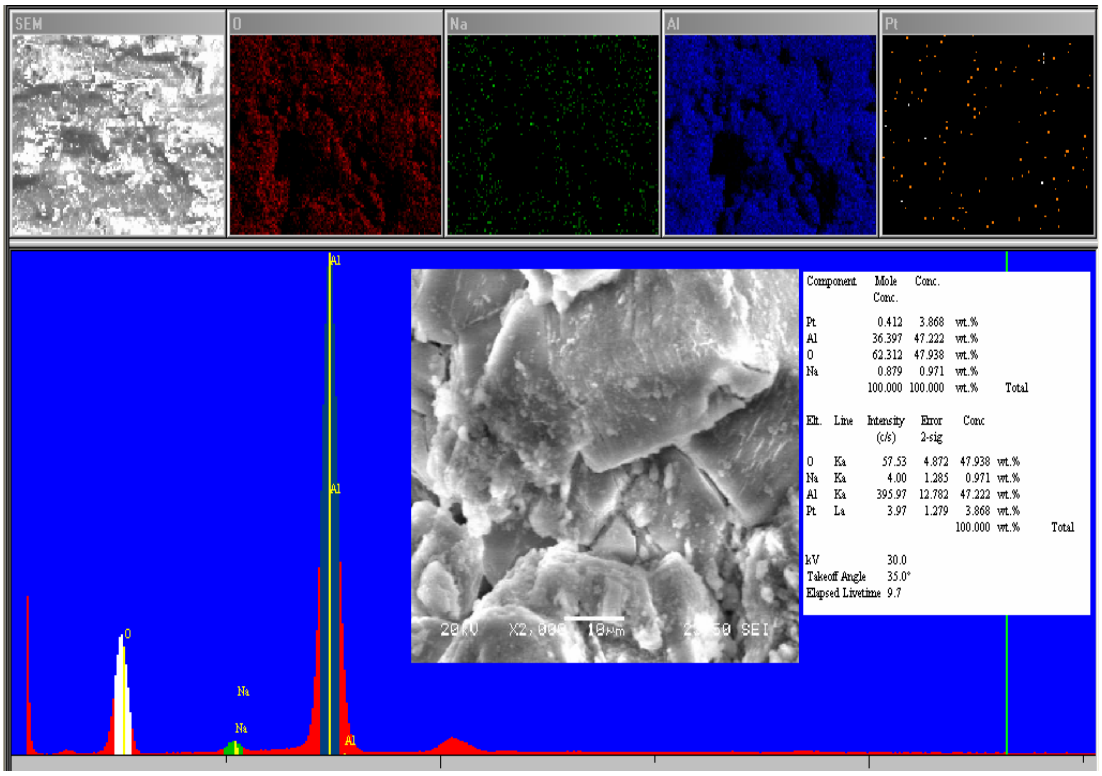
Çizelge 5.6. % 10 NaOH ile T= 60°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	210	0,26
		62	5,21	225	0,59
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	235	1,31
2	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	230	0,29
		62	5,21	235	0,61
		100	7,88	240	0,95
		150	11,15	240	1,34
3	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5(a/a) (m= 3,38 g)	24	2,50	220	0,28
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	230	0,91
		150	11,15	235	1,31
4	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5(a/a) (m= 3,39 g)	24	2,50	215	0,27
		62	5,21	230	0,60
		100	7,88	235	0,93
		150	11,15	240	1,34
5	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	230	0,29
		62	5,21	235	0,61
		100	7,88	235	0,93
		150	11,15	240	1,34

EK-6. SEM-EDS analizleri

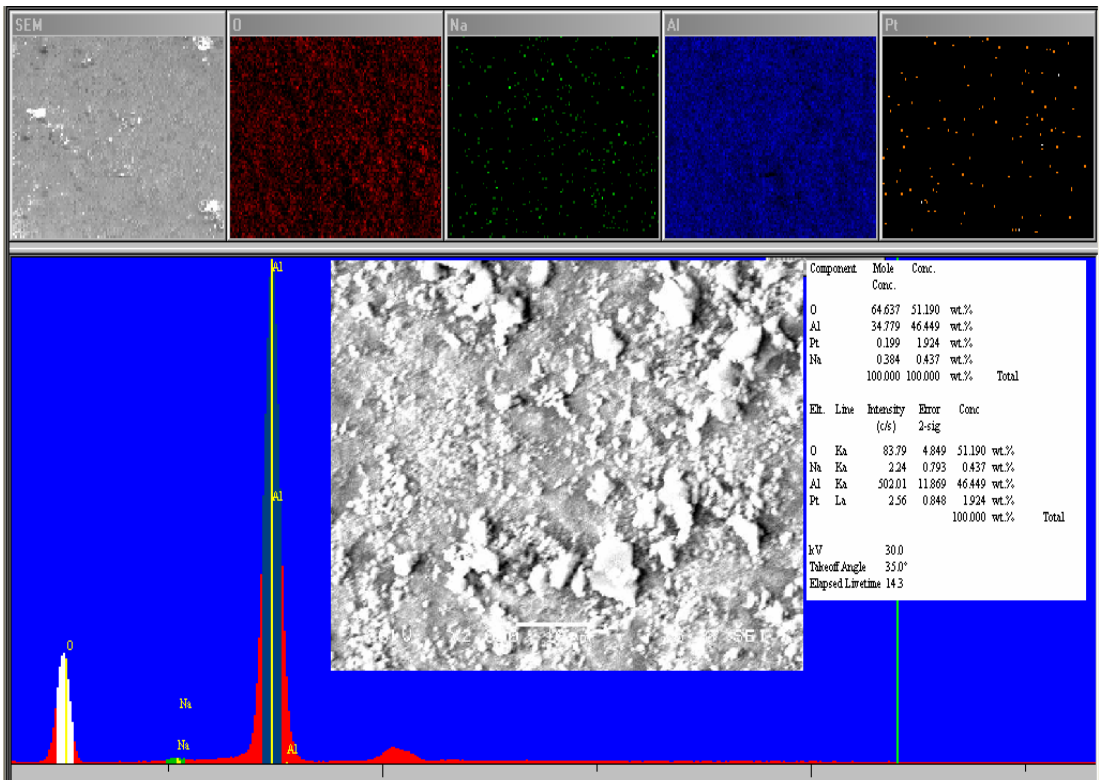


Resim 6.1. Deneysel çalışma öncesinde Pt-%0,5 katalizörü

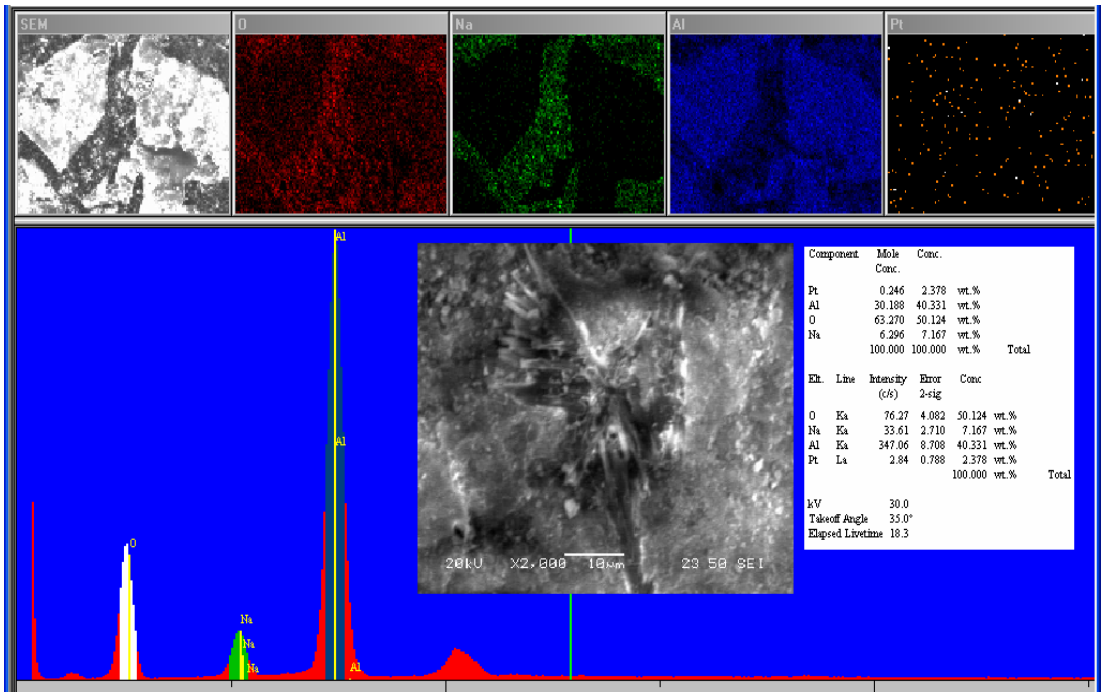


Resim 6.2. Deneysel çalışmada kullanılan Pt-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

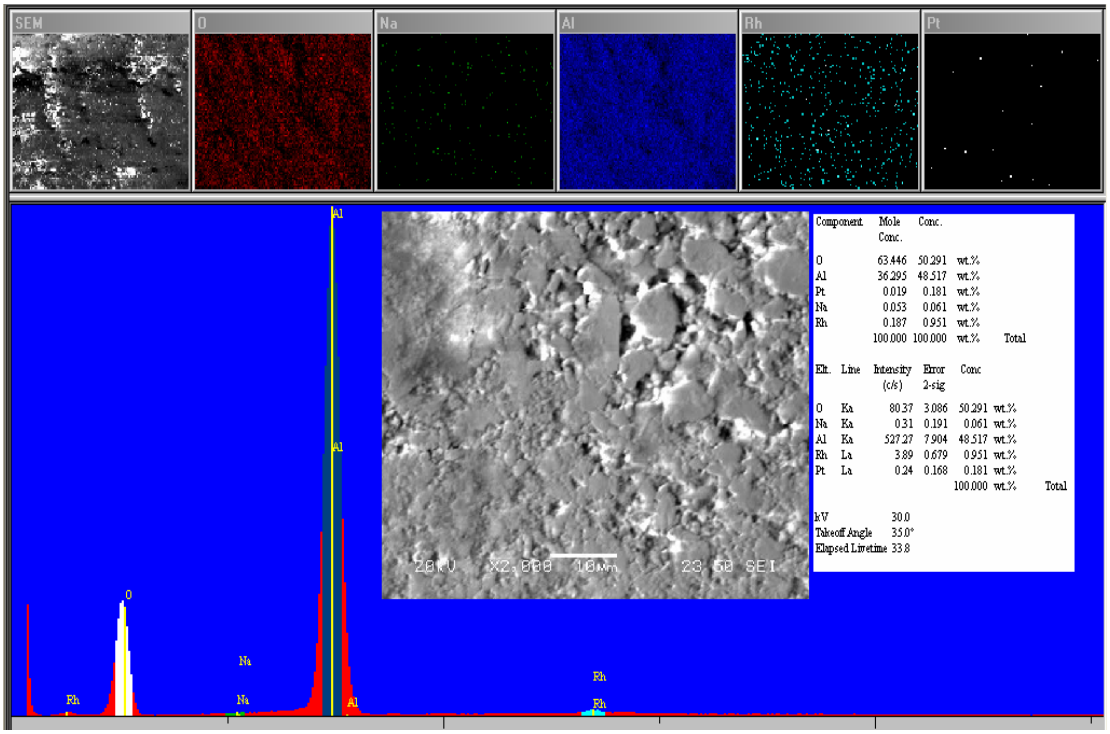


Resim 6.3. Deneysel çalışma öncesinde Pt-%1,0 katalizörü

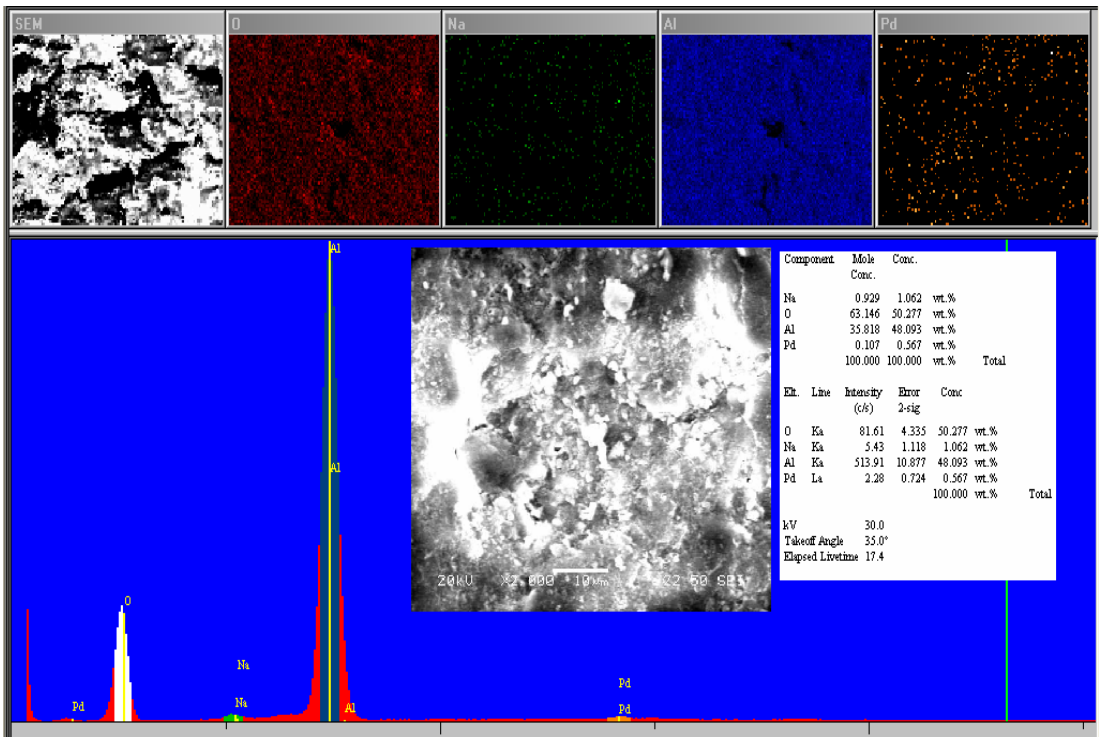


Resim 6.4. Deneysel çalışmada kullanılan Pt-%1,0 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

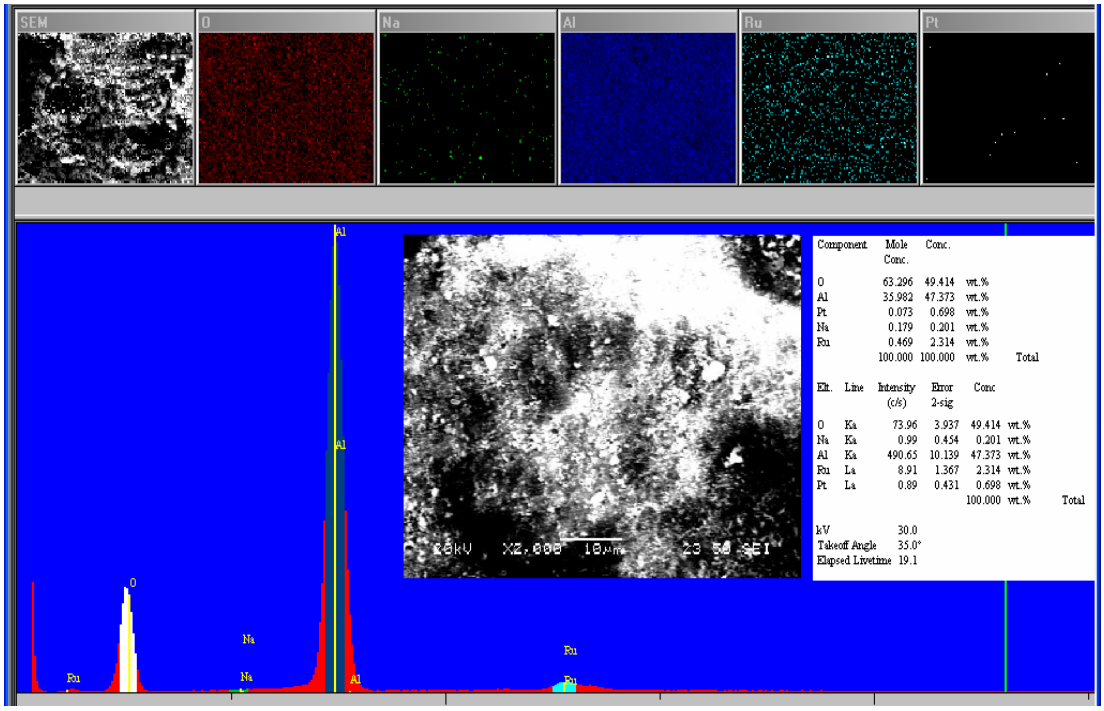


Resim 6.5. Deneysel çalışma öncesinde Pd-%0,5 katalizörü

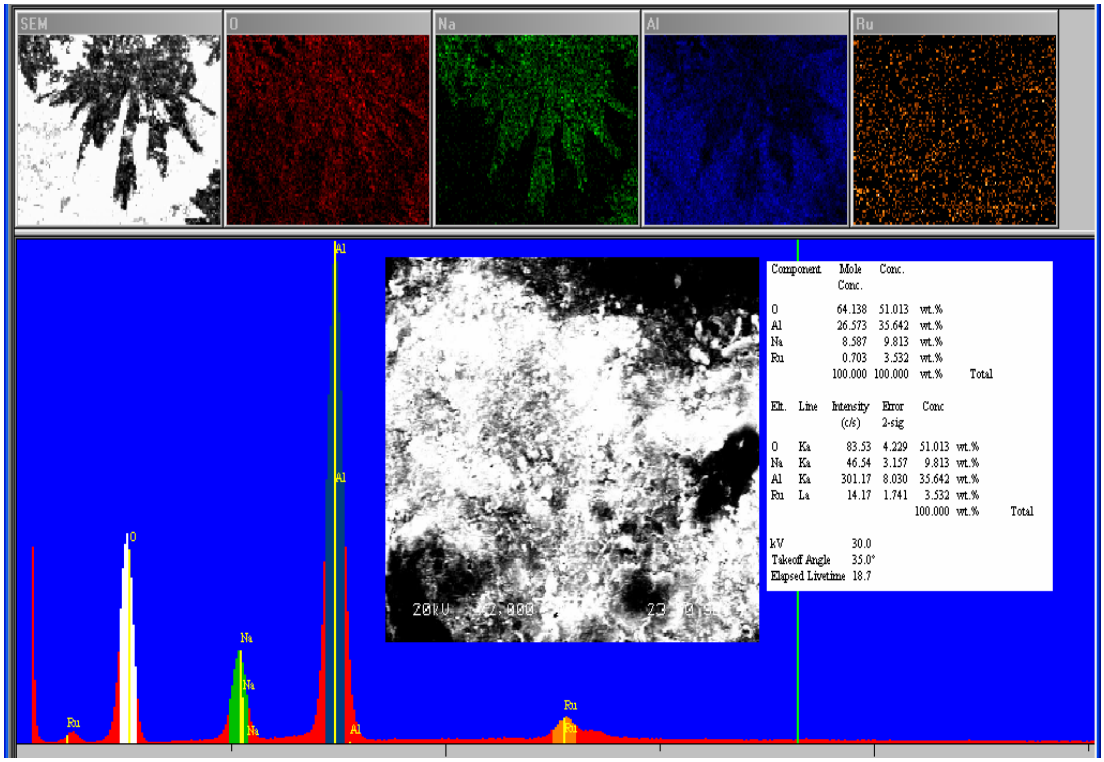


Resim 6.6. Deneysel çalışmada kullanılan Pd-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

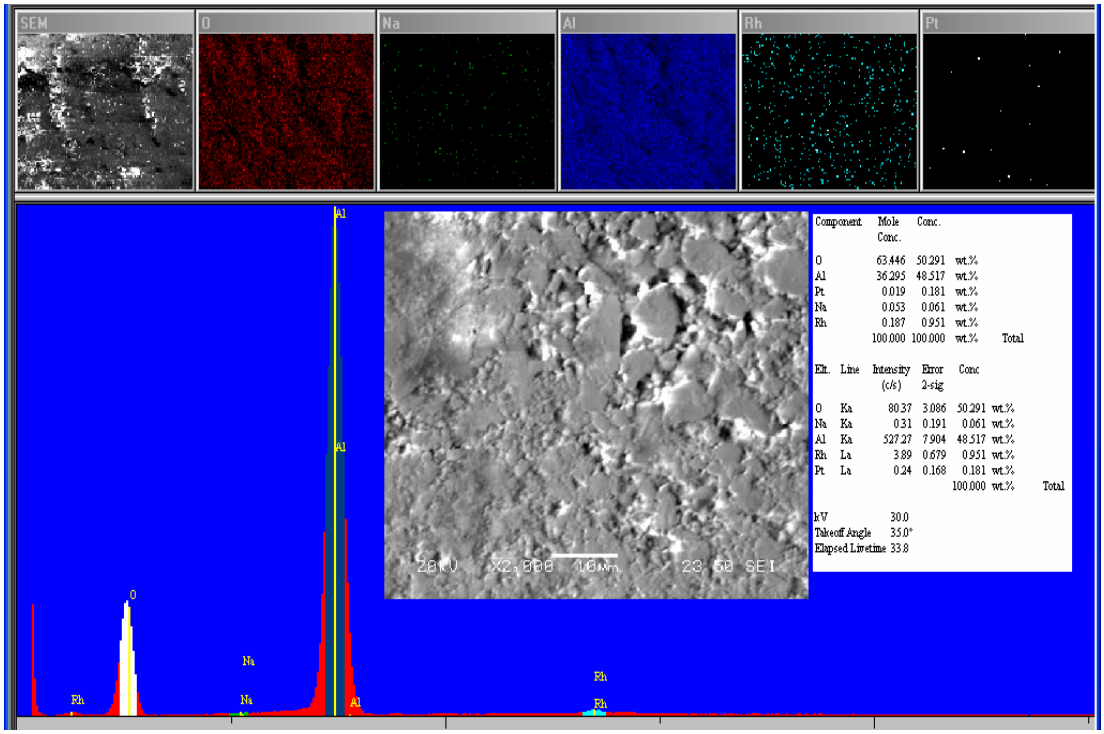


Resim 6.7. Deneysel çalışma öncesinde Ru-%0,5 katalizörü

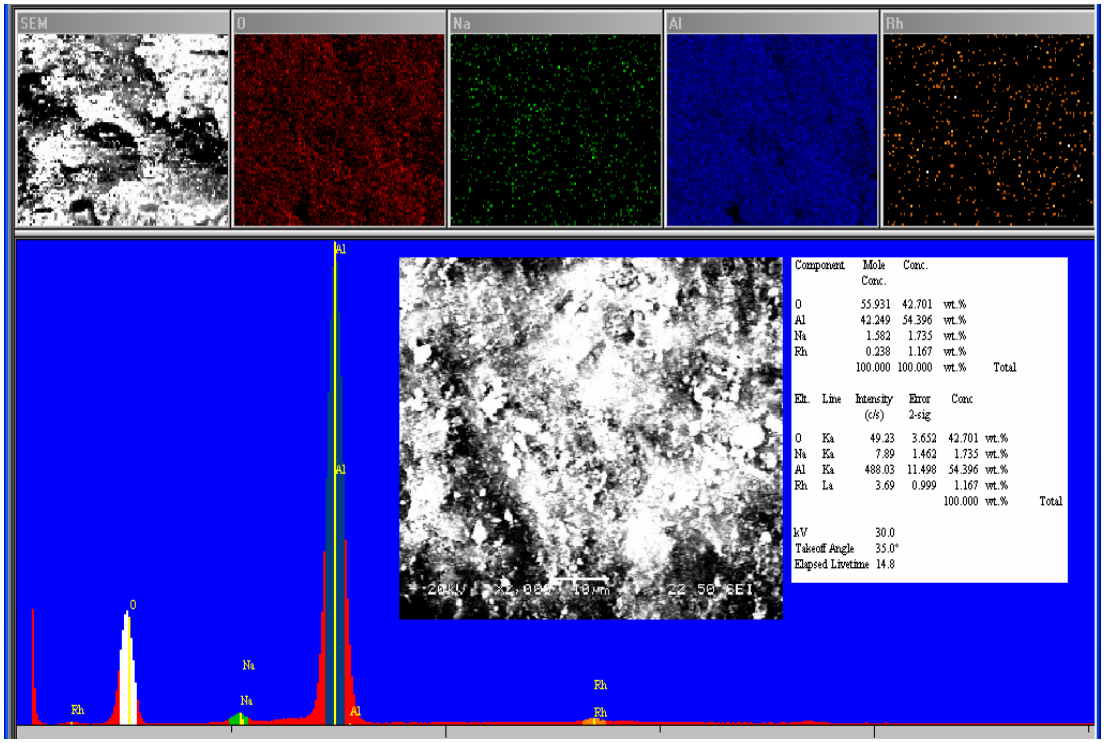


Resim 6.8. Deneysel çalışmada kullanılan Ru-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri



Resim 6.9. Deneysel çalışma öncesinde Rh-%0,5 katalizörü



Resim 6.10. Deneysel çalışmada kullanılan Rh-%0,5 katalizörü

EK-7. Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre bir ekonomik değerlendirme yapıldığında,

- En az H_2 üretimi, Pt-%0,5 ve %7 NaOH konsantrasyonu ile 180 mL olarak ölçülmüş olup, Çizelge 7.1'deki verilere göre maliyeti hesaplandığında 16,40309 YTL olarak bulunur (1€=1,90 YTL).

Çizelge 7.1. En düşük H_2 üretimine ilişkin veriler ve toplam maliyet

	$NaBH_4$	**NaOH**	**Katalizör**	**Pompa Besleme Gücü**	**Karıştırıcı Gücü**
Birim fiyat	85€ /100g	40YTL/ 25kg	Pt-%0,5 280€/100g	0,15219 kWh	0,15219 kWh
Kullanılan miktar	0,12 g	%7 NaOH- 140 g	3 g	125 W* 0,22 saat	630 W* 0,22 saat
Maliyet	0,102 € (0,1938 YTL)	0,224 YTL	8,4 € (15,96 YTL)	$4,19*10^{-3}$ YTL	$2,11*10^{-2}$ YTL
Toplam	16,40309 YTL				

- En fazla H_2 üretimi Rh-%0,5 ve %1 NaOH konsantrasyonu ile 265 mL olarak ölçülmüş olup, Çizelge 7.2'deki verilere göre maliyeti hesaplandığında 44,69154 YTL olarak bulunur.

EK-7. (Devam) Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz

Çizelge 7.2. En yüksek H_2 üretimine ilişkin veriler ve toplam maliyet

	$NaBH_4$	**NaOH**	**Katalizör**	**Pompa Besleme Gücü**	**Karıştırıcı Gücü**
Birim fiyat	85€/100g	40YTL/25kg	Rh-%0,5 780€/100g	0,15219 kWh	0,15219 kWh
Kullanılan miktar	0,12 g	%1 NaOH-20 g	3 g	125W* 0,05 saat	630 W* 0,05 saat
Maliyet	0,102 € (0,1938 YTL)	0,032 YTL	23,4 € (44,46 YTL)	$9,51*10^{-4}$ YTL	$4,79*10^{-3}$ YTL
Toplam	44,69154 YTL				

Çizelge 7.3. Her bir katalizör için üretilen min. ve max. H_2 miktarları

	Pt-%1	**Pt-%0,5**	**Ru-%0,5**	**Pd-%0,5**	**Rh-%0,5**
Katalizör birim fiyatı	5€ /g	2,8€/g	4€/g	3,6€/g	7,8€/g
20 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	180 (%1 NaOH)	180 (%7 NaOH)	180 (%3 NaOH)	185 (%1 NaOH)	185 (%3 NaOH)
20 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	235 (%10 NaOH)	240 (%10 NaOH)	230 (%15 NaOH)	240 (%10 NaOH)	235 (%7 NaOH)
40 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	195 (%10 NaOH)	205 (%1 NaOH)	200 (%5 NaOH)	205 (%5 NaOH)	205 (%10 NaOH)
40 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	240 (%5 NaOH)	235 (%5 NaOH)	240 (%1 NaOH)	240 (%1 NaOH)	245 (%1 NaOH)
60 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	210 (%10 NaOH)	230 (%10 NaOH)	220 (%10 NaOH)	215 (%10 NaOH)	220 (%5 NaOH)
60 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	250 (%5 NaOH)	260 (%1 NaOH)	260 (%5 NaOH)	265 (%1 NaOH)	265 (%1 NaOH)

EK-7. (Devam) Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz

Çizelge 7.4. Üretilen H_2 miktarlarına karşılık gelen YTL değerleri

	Pt-%1	**Pt-%0,5**	**Ru-%0,5**	**Pd-%0,5**	**Rh-%0,5**
Katalizör birim fiyatı	5€ /g	2,8€/g	4€/g	3,6€/g	7,8€/g
20 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	180 (9,75109 YTL)	180 (5,76309 YTL	180 (7,91509 YTL	185 (7,09109 YTL)	185 (15,13509 YTL)
20 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	235 (10,0195 4 YTL)	240 (5,839541 YTL)	230 (8,279541 YTL)	240 (7,359541 YTL)	235 (15,24354 1 YTL)
40 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	195 (10,0390 9 YTL)	205 (5,57109 YTL)	200 (7,97909 YTL)	205 (7,21909 YTL)	205 (15,35909 YTL)
40 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	240 (9,85954 1 YTL)	235 (5,679541 YTL)	240 (7,831541 YTL)	240 (7,071541 YTL)	245 (15,05154 1 YTL)
60 °C'de üretilen min. H_2 miktarı (ml)	210 (10,0390 9 YTL)	230 (5,55509 YTL)	220 (8,13909 YTL)	215 (7,37909 YTL)	220 (15,19909 YTL)
60 °C'de üretilen max. H_2 miktarı (ml)	250 (9,85954 1 YTL)	260 (5,551541 YTL)	260 (7,959541 YTL)	265 (7,071541 YTL)	265 (15,05154 1 YTL)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı	: KARAPINAR, Esra
Uyruğu	: T.C.
Doğum tarihi ve yeri	: 27.02.1982 Ankara
Medeni hali	: Bekar
Telefon	: 0 (312) 410 61 87
Faks	: 0 (312) 417 54 88
e-mail	: esrakarapinar@hotmail.com.

Eğitim

Derece	**Eğitim Birimi**	**Mezuniyet tarihi**
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	2008
Lisans	Ankara Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	2005
Lise	Kırıkkale Anadolu Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	**Yer**	**Görev**
2006-2007	Turhal Şeker Fabrikası	Kalite Kontrol Müh.
2007-2008	Millî Savunma Bakanlığı	Kuruluş/Üretim/Tesis Denetim Uzm.

Yabancı Dil

İngilizce