

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

SODYUM BORHİDRÜRÜN
HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN
ETKİN KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ

FERHAT ORHAN BAYDAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA

ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SODYUM BORHİDRÜRÜN
HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN
ETKİN KATALİZÖRLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

Ferhat Orhan BAYDAROĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. Ali ATA
II. DANIŞMAN: Dr. Ercan ÖZDEMİR
GEBZE

2013



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 04/01/2013 tarih ve 2013/01.. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11/03/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ferhat Orhan BAYDAROĞLU'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE

(II. DANIŞMAN) : Dr. Ercan ÖZDEMİR

ÜYE

: Prof. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: SODYUM BORHİDRÜRÜN HİDROLİZİNDEN HİDROJEN ELDESİ İÇİN ETKİN KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

YAZAR ADI: FERHAT ORHAN BAYDAROĞLU

Bu tez çalışması kapsamında yapılan çalışmalarda hidrojen taşıyıcısı olarak sodyum borhidrür ele alınmıştır. Alkali sodyum borhidrür çözeltilerinden elde edilen hidrojen gazının PEM (polimer elektrolit membran) tipi yakıt hücreleri gibi mobil sistemlerde kullanılabilmesini mümkün kılmak amacıyla sodyum bor hidrürün katalitik hidroliz reaksiyonunu hızlandıracak destekli katalizörlerin (karbon, metal oksit ve zeolit destekli) ve desteksiz katalizörlerin (metal borür katalizörler) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen katalizörlerin aktiviteleri laboratuvar ortamında test edilerek, hidrojen üretim hızları belirlenmiş, reaksiyon hızı ve verimine katkıları araştırılmıştır. Son olarak seçilmiş aktif katalizörler kullanılarak sodyum borhidrürün hidrolizi üzerine sıcaklık, NaOH derişimi gibi farklı reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sodyum borhidrür, hidrojen, kobalt katalizörü

SUMMARY

THESIS TITLE: DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR HYDROGEN PRODUCTION FROM HYDROLYSIS OF SODIUM BOROHYDRIDE

AUTHOR NAME: FERHAT ORHAN BAYDAROGLU

In this thesis, as a hydrogen carrier sodium borohydride was studied. In order to enable utilization of hydrogen gas for mobile applications such as PEM (Proton Exchange Membrane) type Fuel Cells, supported catalyst (carbon, metal oxide and zeolite supported) and unsuported (metal boride catalyst) catalysts, which accelerate catalytic hydrolysis of alkaline solutions of sodium borohydride, was synthesized and characterized. The synthesized catalysts was tested in the laboratory and then their hydrogen production abilities, reaction rates and their contribution to the yield was investigated. Finally, the effects of different reaction parameters such as temperature, NaOH concentration on sodium borohydride hydrolysis were investigated by using selected active catalysts.

Key Words: Sodium borohydride, hydrogen, cobalt catalyst.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, akademik açıdan tecrübelerini sonuna kadar benimle paylaşan saygıdeğer danışmanım ve değerli büyüğüm Prof. Dr. Ali ATA' ya teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarında akademik bilgi birikimlerini paylaşmasının yanı sıra günlük yaşantımda dostane desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen eş danışmanım saygıdeğer Dr. Ercan ÖZDEMİR' e teşekkür ederim.

San-tez projesi (00891-STZ.2011-1) kapsamında gerekli maddi desteği sağlayan Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı' na ve Kale Grubu' na teşekkür ederim.

Başta Ar. Gör. Aydın HAŞİMOĞLU, Emre ATA, Mehbare DOĞRUSÖZ ve Begüm ÜNVEROĞLU olmak üzere laboratuar, ofis ve okuldaki sevgili arkadaşlarıma ve bir çok deneysel ölçümdeki yardımları dolayısıyla Sayın Ömer Faruk DENİZ' e teşekkürlerimi sunuyorum.

Hayatımda her zaman her konuda desteklerini, dualarını ve sevgilerini benden eksik etmeyen değerli annem Semiha BAYDAROĞLU ve değerli babam Bayram BAYDAROĞLU' na ve abim Talha Osman BAYDAROĞLU ' na en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ KAYNAKLARI	3
2.1. Fosil Yakıtlar	3
2. 1.1. Rezerv Durumu	3
2. 1.2. Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri	5
2.2. Hidrojen Enerjisi	6
2.2.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri	10
2.2.3. Hidrojenin Depolanması	16
3. SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ	21
3.1 Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Hidrürlerin Seçimi	21
3.2 Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Sodyum Borhidrür	23
3.2.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri	24
3.2.2 Sodyum Borhidrürün Kristal Yapısı	27
3.3. Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltilerinin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi	28
3.3.1. Sodyum Borhidrürün Hidrolizi Üzerine Homojen Katalizörlerin Katalitik Etkisi	30
3.3.2. Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltilerinin Hidrolizine Heterojen Katalizörlerin Katalitik Etkisi	31

3.4. Heterojen Katalizörler ve Performans Karşılaştırmaları	32
3.5. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları	37
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar	39
4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar	40
4.3. Yöntem	41
4.3.1. Metal Borür Katalizör Sentezi	41
4.3.2. Destekli Katalizör Sentezi	41
4.4. Test Düzeneklerinin Hazırlanması	43
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44
5.1. Metal Klorür ve Metal Borür Katalizörlerinin Aktivite Testleri	44
5.2. Metal Oksit ve Karbon Destekli Katalizörlerin Aktivite Testleri	49
6. BULGULAR	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
θ	Theta
$^{\circ}$	Derece
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrat
Kg	Kilogram
gr	Gram
dk	Dakika
T	Sıcaklık
mL	Mililitre
L	Litre
(ΔH°_f)	Standart oluşum entalpi değişimi
ΔH	Entalpi değişimi
rpm	Dönme hızı
CA	Aktif karbon
CB	Karbon siyahı
Co	Kobalt
CoCl_2	Kobalt (II) klorür
NiCl_2	Nikel (II) klorür
FeCl_3	Anhidrit demir (III) klorür

SEM	Scanning electron microscopy (Taramalı elektron mikroskobu)
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy (Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi)
XRD	X-ray diffraction (X-ışınları kırınımı)
BET	Brauner - Emmet - Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
PEM	Proton exchange membrane (Polimer elektrolit membran)
IEA	International energy agency (Uluslararası enerji ajansı)
NPC	National petroleum council (Ulusal petrol konseyi)
W.E.O	World energy outlook (Dünya enerji görünümü)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 2005 yılı global enerji tüketim payları	4
2.2. (a). Dünya fosil yakıt rezervleri (b) Fosil yakıt rezervlerinin ömürleri	4
2.3. Hidrojen üretim metotlarına ait genel akış şeması	10
2.4. Buhar dönüşümü ile hidrojen üretimi	12
3.1. Kimyasal hidrürlerin hidrojen içerikleri	22
3.2. Çeşitli hidrürlere ait hidroliz ısı değerleri	23
3.3. Sodyum borhidrürün özellikleri üzerine yapılan bilimsel çalışmaların yıllara göre dağılımı	24
3.4. Farklı sıcaklıklardaki NaBH_4 ' ün sudaki çözünürlüğü	27
3.5. Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı	27
3.6. NaBH_4 (ağ.%) derişimine bağılı olarak üretilebilecek hidrojen miktarı	29
3.7. Metal katalizör varlığında sulu NaBH_4 ' ün katalitik reaksiyon mekanizması	33
3.8. TiO_2 destekli bazı rutenyum katalizörlerin hidrojen üretim hızları	34
3.9. Çeşitli metal oksitlerin kullanılmasıyla 20-23°C'de elde edilen hidrojen üretim hızları	35
3.10. Farklı katalizörlerin hidrojen üretim hızları	36
3.11. Pt-LiCoO ₂ katalizörü üzerinde, su molekülleri ile NaBH_4 moleküllerinin reaksiyon modelinin şematik gösterimi	37
4.1. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek	56
4.2. Destekli katalizör sentezinin şematik gösterimi	42
5.1. Farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş metal borürlerin X-ışınları kırınım desenleri a)Fe-B b)Ni-B c)Co-B	48
5.2. Karbon destekli kobalt borid katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (a) Co-B/AC (b) Co-B/CB	52

5.3. γ -Al ₂ O ₃ destekli kobalt katalizör varlığında NaBH ₄ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi	53
5.4. γ -Al ₂ O ₃ destekli kobalt katalizör varlığında NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi	54
5.5. γ -Al ₂ O ₃ destekli kobalt katalizör varlığında tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızına etkisi	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Hidrojenin bazı özellikleri	9
2.2. Hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması	17
3.1. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri	25
3.2. Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü	26
4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	39
4.3. Taşıyıcıların BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları	43
5.1. Sentezlenen metal klorür ve metal borür katalizörlerinin standart koşullardaki hidrojen üretim hızları, (%10 NaBH ₄ , %5 NaOH, T=40 °C)	45
5.2. Kalsinasyon sıcaklığının hidrojen üretim hızlarına etkisi	46
5.3. Farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş metal borürlerin X-ışınları kırınım açıları	49
5.5. Karbon destekli Co-B katalizörlerinin elementel analiz değerleri	52
5.6. Hidrojen üretim hızları ve hız sabitleri	55

1. GİRİŞ

Enerji, günlük yaşamın her anında ve yapılan her etkinlikte insanın en önemli gereksinimidir. Çevresel değerleri dolayısıyla insan sağlığını tehdit etmeyen enerji sağlama ve kullanma toplumların en önemli sorunudur. Dünyadaki nüfusun artmasıyla birlikte insanların ihtiyaç duyduğu enerji talebi de artmaktadır. Buna ek olarak gün geçtikçe artan nüfusun gelişen teknolojiyle birlikte daha iyi yaşam koşullarına ulaşma isteği ihtiyaç duyulan enerji miktarını daha da artırmaktadır.

Dünyada kullanılan enerjinin çoğu kömür, turba, petrol, ve doğal gaz gibi yenilenemeyen fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bu yakıtların kullanımı sonrası oluşan kül, tozlar, cüruf ve atmosfere salınan CO ve sera etkisi yapan CO₂ gibi zehirli gazlar hem çevre kirliliği oluşturmakta hem de insan sağlığına zarar vermektedir. Bu etkilerinin dışında küresel ısınma, asit yağmurları, bitki örtüsünün zarar görmesi, çölleşme ve biyolojik çeşitlilikte azalmalar gibi ekolojik dengeyi bozan olaylara da sebep olmaktadır.

Fosil yakıtlar, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerinin yanı sıra gelecekte Dünya'nın enerji ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalacaklardır. Bu durum yeni enerji teknolojileri kapsamında, yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının gerekliliğini ortaya koymaktadır (Barbir, 2005). Doğada var olan bu temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından başlıcalar hidrojen, rüzgar, güneş, biyokütle, hidroelektrik ve deniz-dalga enerjileridir.

Alternatif yakıtlar içinde en verimlisi ve kullanışlısı Hidrojendir (European Commusion, 2003). Hidrojen, birincil enerji kaynağı olmamasına rağmen, yakılmasıyla direkt kullanıldığı gibi, yakıt pili kullanan araçlarda enerji kaynağı olarak da kullanılabilir.

Hidrojen, suyun elektrolizi, doğal gazın dönüşümü ve metan buharı dönüşümü, buhar/oksijen dönüşümü ve otomatik ısı dönüşümü gibi teknolojiler kullanılarak üretilir. Ancak hidrojenin üretilmesinde kullanılacak kaynakların araştırılması, bu kaynaklardan üretim sırasında çevresel zararların oluşmaması (CO_x emisyonları), üretim maliyetlerinin düşük olması ve hedeflenen üretim miktarlarının karşılanması hususları hedeflenmelidir.

Diğer bir konu ise hidrojenin depolanmasıdır. H_2 gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı sızdırmazlık ve yüksek depolama maliyetidir. Depolama için uygulanacak yeni yöntemlerin bulunması ve depolamada kullanılacak yeni malzemelerin araştırılıp geliştirilmesi en önemli hususlardan birini oluşturmaktadır.

Üretim aşamasından sonra depolanan hidrojenin en etkin kullanım yolu yakıt pillerinde kullanımıyla kimyasal enerjiden elektrik enerjisinin elde edilmesidir (Sossina, 2003). Yakıt pilleri temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verime sahip enerji dönüştürücüleridir. Yakıt hücresi hidrojen ve oksijen gazından elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal ünitelerdir. Yakıt ile oksidan arasındaki katalizör tabakasında tetiklenen reaksiyon sonucunda elektrik üretilmektedir. Bir yakıt piline dışarıdan sürekli olarak saf hidrojen beslendiği takdirde yan ürün olarak ısı ve su buharı oluşur, bu ürünler çevre açısından zararsızdır.

Yakıt pillerinde kullanılacak hidrojenin saf olması gerekmektedir. Çok eser miktarda CO varlığında bile yakıt pillerinin performansları düşmektedir (Baschuk and Li, 2001). Saf hidrojenin üretilmesi ve hidroliz reaksiyonlarının kontrol edilebilir olmalarından dolayı kimyasal hidrürler büyük önem taşımaktadırlar. Bu kimyasal hidrürler içerisinde, alkali çözücülerdeki kararlılığı, yenilenebilirliği, yanmama özelliği, çevreye zarar vermemesi ve yüksek hidrojen içeriği (%10.8) gibi özelliklerinden dolayı $NaBH_4$ diğer hidrürlere göre daha avantajlıdır. $NaBH_4$ ' ün alkali sulu çözeltilerinin uygun katalizör varlığında hidroliz edilmesi sonucu açığa çıkarılan saf hidrojen gazının bir yakıt piline bağlanarak mekanik enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi oldukça pratik durağan ve mobil sistemlerin tasarlanabilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerine yapılacak olan bir çalışma, dünyanın gelecekte yenilenebilir alternatif enerji kaynağı olarak görülen hidrojen için oldukça önem arz etmektedir.

2. ENERJİ KAYNAKLARI

2.1. Fosil Yakıtlar

Fosil yakıtlar petrol, doğal gaz ve kömürden oluşan yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Hâlihazırda enerji üretiminde en büyük pay fosil yakıtlara aittir. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %85' i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Günümüzde bu kaynaklara ilişkin yeni yataklar bulunmakla birlikte, rezervleri sonsuz değildir.

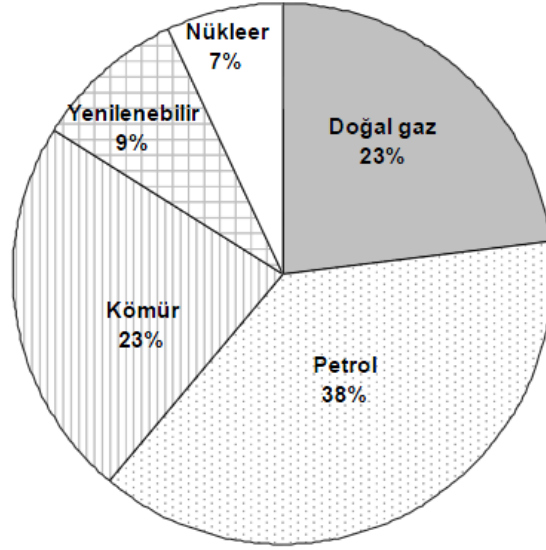
İnsanoğlu enerji kaynağı olarak ilk kez kömürü kullanmıştır. Kömürden elde ettikleri yüksek sıcaklıklar sayesinde endüstriyel açıdan gelişmeler sağlamışlardır (İnan, 2001). 20 yy.' da günlük hayatta elektriğin kullanılmasıyla birlikte teknolojik açıdan gelişmeler artmıştır. Gelişen teknoloji ile birlikte petrol ve doğalgazın kullanımına geçilerek sanayileşme süreci hızlanmış ve bunun bir sonucu olarak üretim süreci artış göstermiştir.

Temel enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların çevreye verdiği olumsuz etkiler ve rezerv durumu dikkate alındığında alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarını gerekliliği ve kullanımı kaçınılmazdır.

2. 1.1. Rezerv Durumu

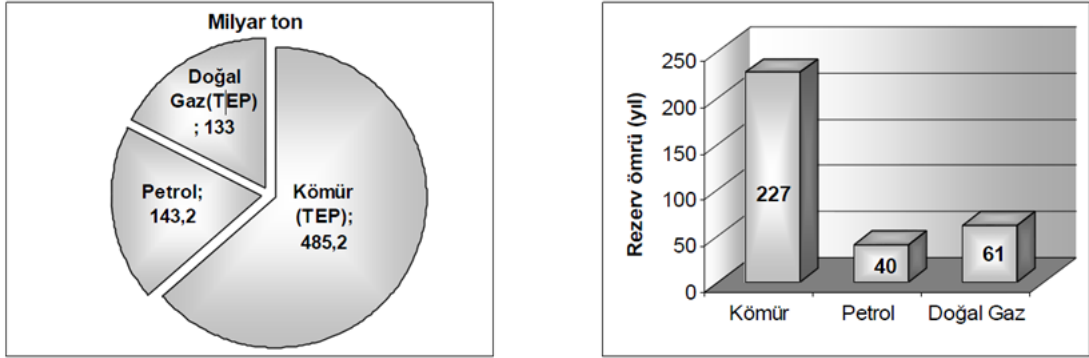
Dünya nüfusu her geçen gün artmaktadır. 1950' den günümüze dünya nüfusu 2.5 kat artarken enerji talebi de yedi kat artmıştır. Uluslararası Enerji Ajansı dünya enerji talebinin 2030 yılında % 50 oranında artacağını öngörmektedir (World Energy Outlook, 2008). Artan enerji talebinin karşılanmasında petrol, doğal gaz ve kömür en çok tüketilen enerji kaynakları olarak yerlerini koruyacaklardır.

Günümüzde kullanılmakta olan enerji kaynaklarının toplam potansiyel içerisindeki tüketim oranları Şekil 2.1' de verilmiştir. En büyük payın fosil yakıtlara ait olduğu görülmektedir (NPC, 2006).



Şekil 2.1. 2005 yılı global enerji tüketim payları (IEA, 2006 and NPC, 2006).

Tüketim oranlarının yanında kaynakların mevcut potansiyellerine de bakılması, tüketimin kaynaklara göre nasıl bir gelişim gösterebileceği konusunda bilgi vermektedir. Burada önemli olan tüketimin % 80' inden fazlasını oluşturan fosil yakıtların gelecekteki durumudur. Şekil 2.2' de fosil yakıtların rezerv durumlarına ve tüketime bağlı olarak kullanım ömürleri verilmektedir.



Şekil 2.2. (a). Dünya Fosil Yakıt rezervleri. (b) Fosil Yakıt rezervlerinin Ömürleri.

Şekil 2.2' den de görülebileceği gibi, şu anda kullanılan enerji kaynakları içerisinde uzun vadede tek güvenilir ve en büyük rezerv kaynağı kömürdür. Bunu sırasıyla petrol ve doğalgaz izlemektedir. Bu verilere göre kömür 227, doğalgaz 61, petrol ise 40 yıl sonra tükenecektir.

2. 1.2. Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri

Son yıllarda çevre kirliliğinin hızlı artışında dünya enerji talebinin büyük bir kısmını oluşturan fosil yakıtların kullanımının payı büyüktür. Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımı sonucu sera gazları ve asit yağmurları oluşmaktadır. Asit yağmurları ve sera gazları çevreyi kirletmelerinin yanı sıra insan sağlığını da olumsuz etkilemektedir.

Fosil yakıtlardan açığa çıkan bazı kirleticiler:

- Azot oksitler (NO_x)
- Karbon oksitler (CO_x)
- Kükürt oksitler (SO_x)
- Hidrokarbonlar
- Halojenli bileşikler

Fosil yakıtların CO_2 emisyonu:

- Kömür 85.5 kg/GJ
- Petrol 69.4 kg/GJ
- Doğalgaz 52.0 kg/GJ

Dünyanın geleceğini etkileyen küresel ısınmanın başlıca sebebi petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtların kullanımı sonrasında oluşan sera gazlarıdır. Fosil yakıtlar içerisinde çevreye olumsuz etkisi en az olan düşük karbondioksit emisyonuna sahip doğalgazdır. Sera gazları azot oksitler, kükürt oksitler, oksidanlar, karbon monoksit ve karbondioksit gibi gazlardan oluşmaktadır. Küresel ısınmaya sebep olan sera gazlarının başında karbon monoksit ve karbondioksit gelmektedir (İlbaş, 2008).

Sera gazları, atmosferin yeryüzüne yakın bölgesinde birikerek bir örtü tabakası oluşturmaktadır. Güneşten dünyaya gelen ısınma ışınlarının bir kısmı olması gerektiği gibi tekrar atmosfere yansıtılmaktadır. Ancak uzun dalga boylu ısınma ışınları sera gazlarının birikmesiyle oluşan örtü tabakası tarafından hapsedilerek atmosfere geri yansıtılmazlar ve ısıya dönüşürler. Oluşan ısı dünyanın daha fazla ısınmasına neden olmaktadır. Son elli yılda dünyanın 1.7 °C ısındığı belirlenmiştir.

Buzul çağından günümüze kadar dünyamızın sadece 3 °C ısındığı düşünüldüğünde yakın geçmişteki artışın ne kadar ciddi boyutlarda olduğu daha rahat anlaşılmaktadır.

Fosil yakıtların kullanımı sonucu oluşan ve çevreyi olumsuz yönde etkileyen bir başka faktörde asit yağmurlarıdır. çevre ve insan sağlığına zarar veren asit yağmurları; Sülfürik asit buharı, nitrik asit buharı, nitrat ve sülfat tuz partiküllerinden oluşmaktadır. Fosil yakıtların kullanımı sonucu oluşan SO₂ ve NO₂ gibi gaz molekülleri su buharı ile reaksiyona girerek sülfürik asit ve nitrik asit formlarına dönüşmektedirler. Oluşan bu asitler yağışlarla birlikte yeryüzüne ulaşmaktadır. Toprağa düşen bu asitler toprakta bulunan magnezyumu yıkayarak çözmektedir. Yıkılan magnezyum su kaynaklarına karışarak içme sularında kirliliğe neden olmaktadır. Asit yağmurlarının bir diğer etkisi de toprağın pH' ını değiştirmesidir. Toprakta meydana gelen pH değişimi bitki fizyolojisini olumsuz yönde etkilemektedir (İlbaş, 2008).

2.2. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp güneş, rüzgar, dalga ve fosil yakıtlar gibi enerji kaynaklarından yararlanılarak üretilen sentetik bir yakıttır. Hidrojen dünyada bileşenler biçiminde bol miktarda bulunmasına karşın serbest biçimde bulunmamaktadır. Suyun %11' i, metanın %25' i, kömürün %1-5' i, petrolün yaklaşık %15' i hidrojenden oluşmaktadır.

20.yy' da elektrik enerji taşıyıcısı konumundayken 21.yy' da yavaş yavaş yerini hidrojene bırakmaktadır. Yakıt olarak ilk hidrojen kullanımı ABD' de 1956 yılında B-57 Canberra deneme uçağında gerçekleştirilmiştir. Sovyetler Birliği' nde 1988 yılında Tupolev-155 deneme uçağında yakıt olarak hidrojen kullanmıştır. Halen tüm roketlerde rakipsiz bir yakıt olarak kullanılmaktadır.

Hidrojen günümüzde önemli bir enerji kaynağıdır ve enerji ihtiyaçlarının karşılanması amacıyla "Amerikan ulusal hidrojen program" adı altında ciddi çalışmalar yapılmakta ve 2025 hedefi olarak tüm enerji piyasası içerisinde % 8' lik dilimi hidrojene dayalı hale getirmek bulunmaktadır (Coffey, 2003). Hidrojenin yanıcı bir yakıt olarak sıvı veya gaz halinde depolanabilmesi ve boru hatlarıyla taşınabilmesi gibi özellikleri ile uzun dönemde doğal gazın yerini alabileceği

düşünülmektedir. Farklı endüstriyel ve laboratuvar ölçekli üretim metotları mevcut olup termokimyasal hidrojen üretim metotları da son zamanlarda önem kazanmıştır.

Hidrojen enerji teknolojisi, hidrojenin üretim teknolojisi, hidrojenin taşınması, hidrojenin depolanması ve hidrojenin kullanım teknolojisi bölümlerine ayrılır. Bu bölümler için gelişmeler sağlanmış olup yakın bir gelecekte kullanılabilecek teknoloji birikimi bulunmaktadır.

2.2.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Renksiz, kokusuz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen zehirleyici olmayan bir yakıttır. Hidrojenin yanması sonucu sadece su buharı açığa çıktığından yanma ürünlerinin de zehirleyici etkisi yoktur.

Hidrojenin yapısında karbon, azot ve sülfür bulunmadığından yanma ürünleri arasında küresel ısınmanın başlıca nedenlerinden olan sera gazları ve asit yağmurlarına sebep olan kükürt oksit türevleri, karbon oksit türevleri ve uçucu organik kimyasallar yoktur.

Hidrojen, 2.016 g molekül ağırlığı ile doğadaki en hafif kimyasal elementtir. Standart sıcaklık ve basınçta yoğunluğu havanın yoğunluğundan 14 kat küçüktür. İçten yanmalı motorlarda kullanılan diğer alternatif yakıtlarla karşılaşma yapıldığında gaz halindeki hidrojenin metan gazından yaklaşık olarak 10 kat daha hafif, sıvı hidrojenin ise sıvı hidrokarbonlara oranla yaklaşık 10 kat daha hafif olduğu görülmektedir.

Hidrojenin saf oksijenle yanması sonucu çevre ve insan sağlığına hiçbir zararı olmayan su buharı oluşur. Toprak, hava ve su kirliliğine neden olmaz.

Hidrojen-hava karışımlarını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür. Bu durum tutuşma garantisi sağlaması açısından Otto ilkesi ile çalışan motorlar da avantaj sağlamakla birlikte erken tutuşma ve geri yanma gibi sorunları da beraberinde getirmektedir.

Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığının ve oktan sayısının oldukça yüksek olması, hidrojenin dizel motorlardan çok Otto ilkesi ile çalışan motorlar için

daha uygun bir yakıt olacağını göstermektedir. Dizel motorlarda hidrojen tek basına veya mazotla birlikte kullanımının gerçekleştirildiği örneklerde bulunmaktadır.

Hidrojenin motorlarda yakıt olarak kullanılması durumunda petrol kökenli motor yakıtlara oranla birçok önemli avantaj sağlanmaktadır. Yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneği, düşük ateşleme enerjisi gerektirmesi, geniş yanma sınırları, yüksek ısı değeri ve termik verim, kirletici egzoz gazı emisyonlarının azlığı ve sahip olduğu yüksek oktan sayısı ile vuruntu direnci hidrojeni çekici kılmaktadır. Ayrıca benzin veya motorinle çeşitli karışım oranlarında çift yakıtlı motor olarak çalışabilme olanağına sahip olması, geçiş döneminde mevcut motorlarda önemli değişiklikler yapılmadan hidrojen kullanımını olanaklı kılacaktır.

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliklerden birisi de, hidrojenin çok fakir karışımlardan, çok zengin karışımlara kadar uzanan geniş hava-yakıt karışım oranı aralığı içerisinde tutuşabilir olmasıdır. Hava fazlalık katsayısının 0,15 – 4,35 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmektedir.

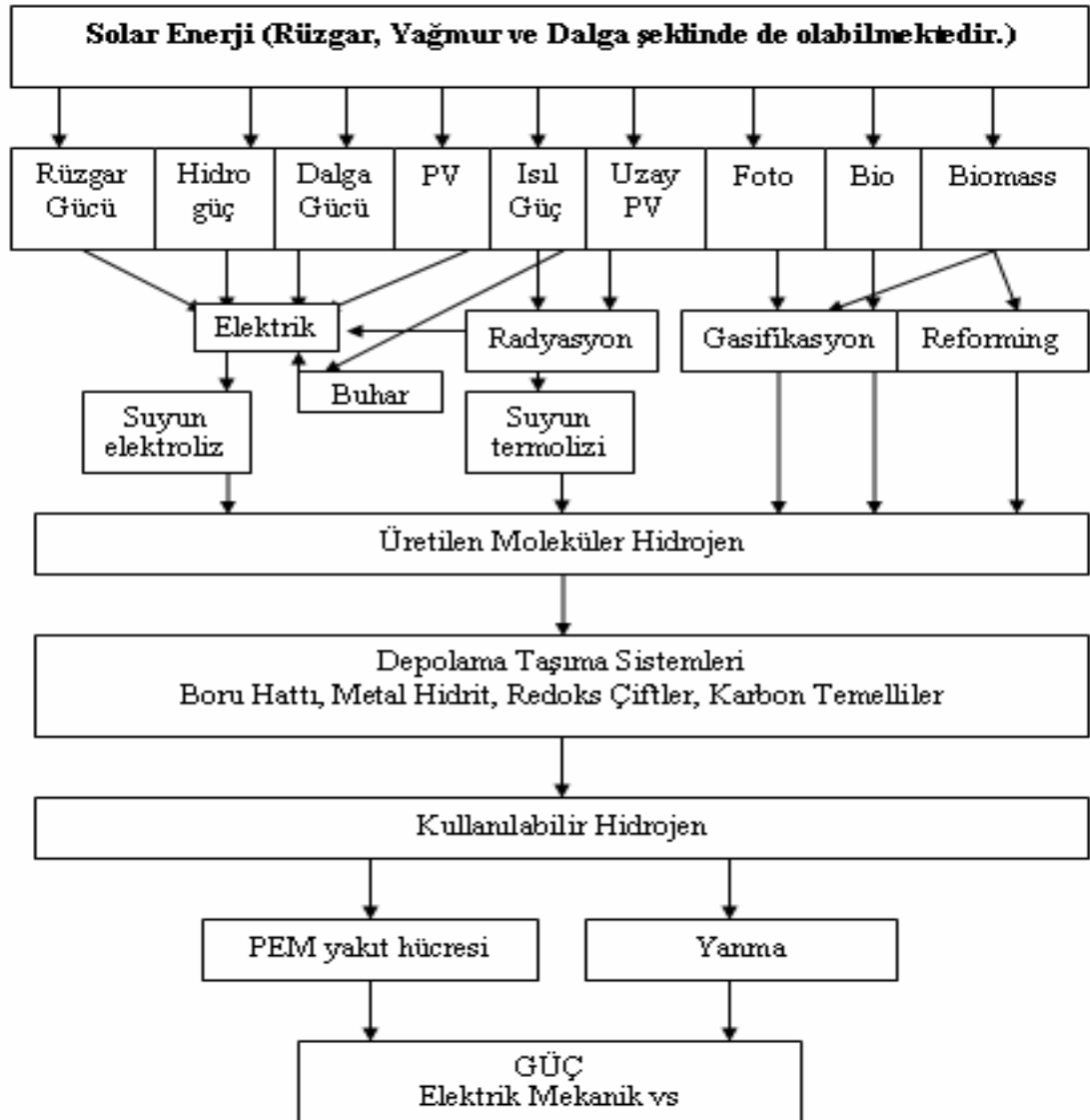
Hidrojen hava karışımlarını ateşlemek için gerekli minimum enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla daha düşüktür. Hidrojenin birim kütle başına enerji içeriği diğer yakıtlara göre en fazla olan yakıttır. Isıl değeri 141.9 MJ/kg' dır ve benzinin ısıl değerinden üç kat daha fazladır (Barbir, 2003).

Çizelge 2.1. Hidrojenin bazı özellikleri (Veziroğlu, 1998).

Molekül ağırlığı	2.016	Kg/kmol
Yoğunluğu	0.0838	Kg/m ³
Yüksek ısıl değeri (Kütlesel)	141.9	MJ/kg
Yüksek ısıl değeri (Hacimsel)	11.89	MJ/m ³
Düşük ısıl değeri (Kütlesel)	119.9	MJ/kg
Düşük ısıl değeri (Hacimsel)	10.05	MJ/m ³
Kaynama noktası	20.3	K
Sıvı yoğunluğu	70.8	Kg/m ³
Kritik sıcaklığı	32.94	K
Kritik basıncı	12.84	bar
Kritik yoğunluğu	31.40	Kg/m ³
Alev alma sıcaklığı	858	K
Havada tutuşma limitleri	4-75	% hacimsel
Havada stokiometrik karışım	29.53	% hacimsel
Havada alev sıcaklığı	2318	K
Difüzyon katsayısı	0.61	cm ² /s
Özgül ısısı	14.89	KJ/kg.K

2.2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Günümüzde endüstriyel ölçekli birçok farklı hidrojen üretim metodu mevcuttur. Ancak, laboratuvar ortamında yüksek saflıkta ve verimde hidrojen üretim amaçlı çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Genel olarak Sürdürülebilir hidrojen zinciri üretimi şekil 2.3' de verilmiştir.

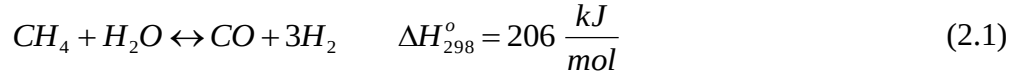


Şekil 2.3. Hidrojen üretim metotlarına ait genel akış şeması (Gosselink, 2002).

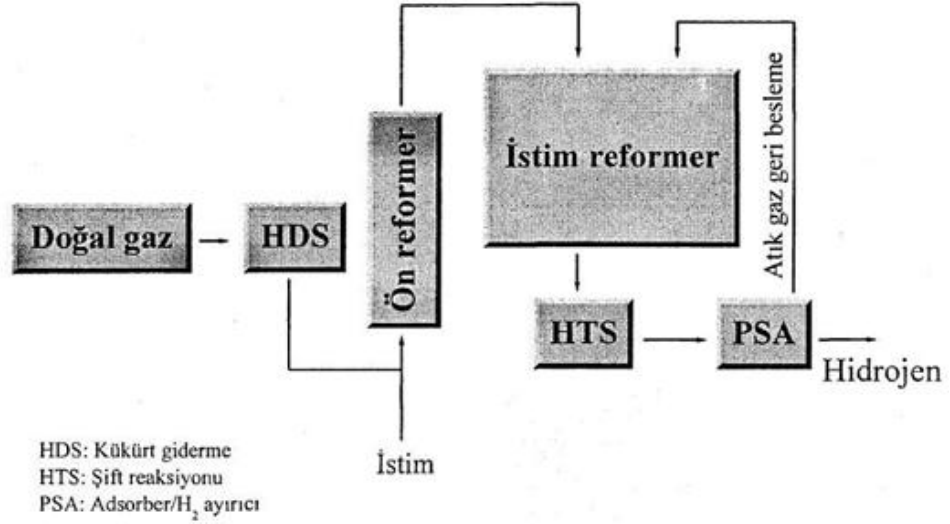
2.2.2.1 Hidrokarbon Bazlı Üretim Yöntemleri

a) Su Buharı Dönüşümü

Doğal gazdan hidrojen üretiminde günümüze kadar en çok kullanılan endüstriyel yöntemdir. Katalitik su buharı dönüşümü ilk defa 1926' da çalışılmış ve ilk tesis ABD' de 1930 yılında kurulmuştur. Tepkime aşağıdaki gibidir:



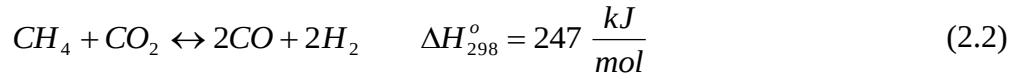
Doğalgazdan su buharı dönüşümü genel olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşama ön dönüşümdür. Bu süreç doğalgazda az da olsa bulunan metanın dışındaki hidrokarbonların dönüşümünü kapsar. Yüksek moleküllü hidrokarbonların parçalanması için metana göre daha az enerjiye ihtiyaç olduğundan ön dönüşüm 620-820 K' de gerçekleştirilir. İkinci dönüşüm aşamasında ise 1000-1300 K' de geride kalan büyük miktardaki metan, H₂ ve CO karışımına dönüştürülür (Recupero et al, 1998). İkinci dönüşüm sürecinde tepkime şiddetli endotermik olduğu için çok yüksek bir ısı gereksinimi ve kompleks reaktör tasarımlarına ihtiyaç duyar. Su buharı dönüşümünde diğer önemli bir sorun katalizörde koklaşma ile deaktivasyon olmasıdır. Katalizörün koklaşmasını önlemek için su buharı oranı yüksek tutulur. Bu nedenle tepkime şartlarının özenle seçilmesi gerekir. Bu proseste, günümüze kadar katalizör bileşimleri ve tepkime şartları önemli ölçüde geliştirilmiş olmasına rağmen (Adris, 1996) sık rejenerasyona ihtiyaç duyan koklaşma problemi yeterince çözülememiş ve oldukça kompleks olan bu proses düşük maliyette ve taşıt uygulamalarına uygun hale getirilmesini sağlayacak basitlikte tasarlanamamıştır. İkinci bir sorun ise gereken yüksek ısı ihtiyacı prosesin enerji maliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Şekil 2.4' de şematik olarak basit bir su buharı dönüşümü prosesi görülmektedir.



Şekil 2.4. Buhar dönüşümü ile hidrojen üretimi.

b) Karbon Dioksit Dönüşümü

Karbon dioksit dönüşümü uzun yıllardır bilinmesine rağmen günümüze kadar yaygın endüstriyel uygulaması olmamıştır. Fakat endüstride atık gaz olarak oluşan CO₂' nin değerlendirilmesi ve artan hidrojen ihtiyacının karşılanması için diğer bir dönüşüm prosesi olarak üzerindeki çalışmalarda artış meydana gelmiştir. Ana tepkime aşağıdaki gibidir:

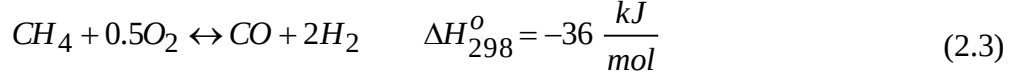


Bu prosesin en önemli sorunu, istim dönüşümüne benzer olarak şiddetli endotermik özelliğinden dolayı yüksek ısı gereksinimi ve katalizörde yüksek koklaşma problemidir. Bu tepkime için bazı soy metallerin koklaşmayı azalttığı bildirilmesine rağmen yeni, maliyeti düşük ve deaktivasyona daha dirençli katalizör bileşimlerine ihtiyaç vardır.

c) Katalitik Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Dönüşüm

1980' li yıllardan sonra genel olarak katalitik tepkimelerde koklaşmaya dirençli katalizörlerin geliştirilmeye başlanmış ve metan dönüşümünde maliyetin

düşürülmesi potansiyeline sahip olan kısmi oksidasyon üzerindeki çalışmalar 1990' lı yıllardan sonra artış göstermiştir. Ana tepkime aşağıdaki gibidir;

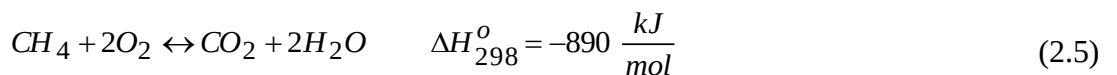
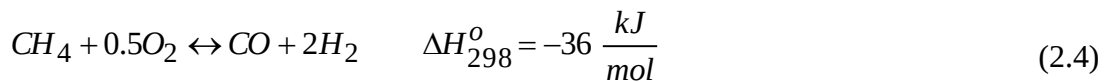


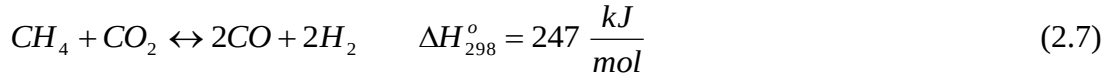
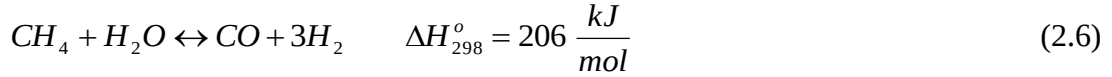
Metanın katalitik kısmi oksidasyonu diğer iki dönüşüm tipinden farklı olarak ekzotermiktir. Bu özelliği dolayısıyla proses ısı gereksinimi daha düşüktür ve reaktörü kompleks iç ısıtma donanımlarına gerek duymaz. İstim dönüşümünün aksine tek reaktörde H₂ ve CO gazı üretilebilir, tepkime hızı yüksektir ve yaklaşık 10⁻³ saniye gibi kısa temas zamanlarında yüksek hidrojen seçiciliğine erişilir. Ayrıca reaktör boyutunun daha küçük olabilmesi nedeniyle taşıtlar için yakıt hücresi uygulamalarında kullanma potansiyeli yüksektir. Zira pratik uygulamasının gerçekleşmesi durumunda istim dönüşümüne kıyasla enerji gereksiniminde %10-15 ve yatırım maliyetinde de %25-30 düşüş öngörülmektedir (Bharadway and Schmidt, 1995). Günümüze kadar endüstriyel uygulaması bulunmayan bu tepkimenin termodinamik analizlerinin ortaya konulması ve mekanizmanın aydınlatması gibi temel çalışmaların yapılmasına ihtiyaç vardır (Zhu, 2005).

Ototermal dönüşümde ise kısmi oksidasyon ve istim dönüşümü beraber yürümektedir. Bu proseste genel özellikler aşağıdaki gibidir:

- Egzotermik kısmi oksidasyon ile sağlanan tepkime ısını eşzamanlı olarak gerçekleşen endotermik istim dönüşümü kullandığı için enerji gereksinimi istim dönüşümüne kıyasla daha azdır.
- Birim katalizör başına üretilen hidrojen miktarı istim dönüşümünden daha fazladır.
- CH₄/O₂/H₂O oranları değiştirilerek ürün bileşimi düzenlenebilir.

Oluşan ara ürünlere de bağlı olarak mekanizması oldukça karmaşık olmasına rağmen başlıca tepkimeler aşağıdaki gibidir;



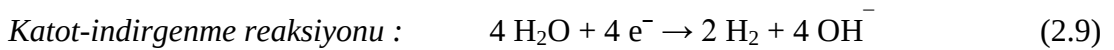
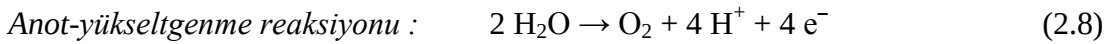


2.2.2.2 Hidrokarbon Bazlı Olmayan Üretim Yöntemleri

a) Suyun Elektrolizi ile Hidrojen Üretimi

Elektroliz, kendiliğinden oluşmayan redoks reaksiyonlarının bir dış kaynaktan sağlanan elektrik enerjisi ile oluşturulması işlemidir. Suyun elektrolizi de bir elektrik akımı ile bir dizi kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrokimyasal bir prosestir. Su moleküllerine elektrik şarjı uygulanarak hidrojen ve oksijen atomlarının bağlarının kopması sağlanır. Oluşan yüklü parçacıklar dan hidrojen iyonu pozitif elektrik yüküne sahiptir ve negatif elektrotta toplanır. Oksijen ise negatif yüke sahip olduğundan pozitif elektrotta doğru hareket eder. Negatif yüklenen elektrot katottur ve indirgeme yarı reaksiyonu için elektron sağlar. Su molekülleri katotta indirgenirler ve elektron kazanarak hidrojen gazını oluştururlar. Anotta su molekülleri oksijene yükseltgenir ve elektron kaybeder.

Elektrik iletkenliğinin sağlanması ve prosesin verimliliğini arttırmak amacıyla suya az miktarda tuz gibi elektrolitler katılır. Katot ve anotta gerçekleşen redoks tepkimeleri aşağıda verilmiştir (Konstantopoulou and Giannopoulos, 2005):



25 °C sıcaklık ve 1 atm basınçta saf su içersindeki hidrojen ve oksijeni ayırmak için gerekli gerilim 1,24 Volttur. Bir mol suyun elektrolizi için gerekli en düşük enerji miktarı 65,3 watt-saat ve 1 m³ hidrojen üretmek için gerekli en düşük enerji miktarı 4,8 kW-saattir.

Yüksek saflıkta hidrojen üretimi sağlamasına karşın hidrojen üretiminde kullanılan elektrik maliyeti bu metodun kullanılabilirliğini ciddi oranda kısıtlamaktadır.

b) Amonyagın katalitik ayrıştırılması ile hidrojen üretimi

Proses sonucunda istenmeyen CO ve karbon içerikli yan ürünlerin oluşmamasından dolayı amonyaktan hidrojen elde edilmesi işlemi gelişen teknoloji ile birlikte ileride daha önem kazanacağı düşünülen bir hidrojen üretim yöntemidir. Amonyagın oda koşullarında sıvı olarak depolanabilirliğinin mümkün olması da bu yöntemle olan ilgiyi arttırmaktadır. Bir adet azot atomunun bünyesinde 3 adet hidrojen atomunu bağlayabilmesi ve oda koşullarında sıvı olarak bulunması halen çalışmaları sürmekte olan bir diğer kaynak olarak değerlendirilen bor elementi gibi hidrojen üretiminde ve taşınmasında önemli kaynak elementler arasında olmasını sağlamaktadır. Amonyaktan hidrojen üretimi reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur. Temel çalışma reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Bu prosesinde yüksek verimde hidrojen üretimi, istenmeyen yan ürünlerin oluşmaması ve yan ürün olarak yalnız saf olan N_2 oluşumundan dolayı diğer yöntemlere göre tercih edilebilir bir avantaj sağlamaktadır.

Ancak, günümüzde amonyagın üretim maliyetinin yüksek olması bu yöntemin temel kullanım metotları arasına girebilmesini ve kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır.

c) Biyolojik yöntem ile hidrojen üretimi

Bu yöntem ile hidrojen üretiminde çeşitli bakteriler ve yeşil yosunlar kullanılır ve bu biyolojik yapılar güneş ışığını absorbe ederek değişik kimyasallar ve enzimler içeren ortamlarda diğer birçok kimyasalın yanı sıra Hidrojen gazı da oluştururlar. Uzun vadede düşünüldüğünde verimli olarak değerlendirilen bu metot için iki önemli sınırlama mevcuttur. Birincisi düşük ışık enerjisi ile hidrojen üretimi veriminin düşmesidir ve Güneş enerjisinin ancak % 5-6' sı bu kimyasal dönüşümde kullanılabilir. İkincisi ise hidrojen üretimi için gerekli olan suyun tuzlu olmasıdır.

İkinci sınırlayıcı faktör ise reaksiyonun sulu ortamda gerçekleşmesi nedeni ile ayrılan hidrojenin büyük kısmı oluşan diğer enzimler veya oksijen ile reaksiyona girerek Hidrojenin saf elde edilebilen miktarının azalmasıdır.

2.2.3. Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin güvenli bir şekilde iletimi ve düşük maliyetli hidrojen dağıtım ağının kurulması çok hassas çalışmalar gerektiren zorlu bir süreçtir. Gaz üretim tesislerinde üretilen hidrojen genellikle tankerlerle taşınma yolu ile iletilerek endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Hidrojen talebi arttıkça endüstri, hidrojenin depolanması ve iletimi için boru hattı yapımında ileri teknolojiler kullanarak hidrojenin iletimi ve taşınmasındaki artan üretime karşılayabileceklerdir.

Hidrojen, gaz halinde, sıvı halinde veya bir kimyasal bileşik içinde depolanabilir. Daha çok gaz halinde saklanmaktadır. Fakat hidrojen çok düşük yoğunluğa sahip olduğundan hacimce çok yer kaplar. Bunun için basınçlı tanklarda ve tüplerde sıkıştırılmış olarak saklanır. Tank malzemeleri güvenlik açılarından geliştirilmektedir. Genellikle yüksek basınca dayanıklı malzemelerle üretilmiş yekpare tank veya tüpler kullanılmaktadır.

Sıvı hidrojen hacimce gaz formuna nazaran daha az yer kaplar. Fakat hidrojenin sıvılaştırılması için çok yüksek enerji (sıvılaştırılan hidrojenin enerji değerinin 1/3' ü kadar) gerekir.

Katı şekilde hidrojen depolaması için metal hidrürler kullanılmaktadır. Hidrojen gazı metal hidrürlerin yüzeyinde ve iç kısımlarında bulunan gözeneklerde depolanır. Bu yöntemin dezavantajı metal hidrürlerin ağır olmalarıdır. Bu sorunun çözülmesi için ağırlığı daha hafif ve daha yüksek yüzey alanına sahip karbon nanotüpler geliştirilmektedir.

Hidrojen depolamada amaçlanan özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Maksimum geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- 2) Minimum geri bırakım sıcaklığı
- 3) Maksimum tekrarlanabilir dolum sayısı

Hidrojenin depolama yöntemleri ve farklı depolama yöntemlerine ait depolama kapasitesi, ağırlıkça % hidrojen içeriği gibi verileri çizelge 2.2' de verilmiştir (Nuralın, 2008).

Çizelge 2.2. Hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması.

Depolama Tipi	Hidrojen Miktarı % Ağırlık	Depolama Kapasitesi g/mL	Yanma Isısının Enerji Yoğunluğu	
			Cal/g	Cal/mL
MgH ₂	7.0	0.101	2373	3423
MgNiH ₄	3.16	0.081	1071	2745
VH ₂	207	?	701	?
FeTiH _{1.95}	1.75	0.096	593	3245
TiFe _{0.7} Mn _{0.2} H _{1.9}	1.72	0.090	583	3050
LaNi ₅ He ₇	1.37	0.089	464	3051
R.E.Ni ₅ H	1.35	0.090	458	3050
Sıvı Hidrojen	100	0.070	33900	2373
Gaz Hidrojen (100 atm basınçta)	100	0.007	33900	244

2.2.3.1. Hidrojeni Gaz Olarak Tanklarda Depolama

Hidrojenin depolanmasında en yaygın olarak kullanılan ve bilinen depolama yöntemi, gaz olarak basınçlı tanklarda depolamaktır. Ancak bu yöntemin mobil sistemlerde kullanılabilir olması, kompozit türünde hafif, dayanıklı ve güvenli tankların geliştirilmesine bağlıdır. Katı halde hidrojenin depolanması gaz ve sıvı halde depolamayla karşılaştırıldığında daha uygun olduğu ve en umut verici depolama yöntemi olduğu görülmektedir (Gasın, 2006). Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak depolanmasının temel sebebi, hidrojenin hafif olmasından dolayı hacimsel enerji yoğunluğu düşüktür ve yüksek basınç sebebiyle depolama tankları çok ağır olmaktadır. Bu durum ise verimi düşürmektedir. Bu nedenle hidrojenin gaz olarak depolanması, hidrojenin geri kullanım verimliliğini arttırmaktadır.

Kompozit tank kullanımı sayesinde depolama basınçları 700 bar' a kadar çıkarılabilmektedir. Ancak hangi tip tank kullanılırsa kullanılsın yüksek basınçta depolama güvenlik sorunları oluşturmaktadır.

2.2.3.2. Hidrojenin Sıvı Olarak Depolanması

Hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvı hale gelmektedir. Yaklaşık olarak 20 K ve 2 bar basınç altında sıvılaşmaktadır. Bu düşük sıcaklıklar için özel imal edilmiş, süper izoleli çift cidarlı kaplar ile depolama yapılmaktadır. Bu sıvılaştırma ve taşınır hale getirme yöntemlerine üzerine çalışmalar devam etmektedir. Yaygın kullanıma engel olan temel faktörler şu şekilde sıralanabilir (Eward, 1998).

- Depolama sistemlerinin yüksek hacmi
- Sıvı Hidrojen maliyetinin yüksekliği
- Hidrojenin buharlaşma kayıpları

Hidrojenin sıvı olarak depolanmasında kullanılan tanklar diğer yakıt tanklarına nazaran daha hafif olmalarına rağmen hacimce daha büyüktürler. Örneğin bir sıvı Hidrojen deposu için 117 lt' lik bir depo 65 kg tank ağırlığına ve sistem olarak 73 kg' a ulaşmaktadır.

2.2.3.3. Nanotüplerde Depolama

Hidrojen grafit tabakalarının tüp şekline dönüşmüş hali olan karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüplerin çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı ve çok-duvarlı olmak üzere iki tipde üretilmektedir.

Hidrojen, fiziksel ve kimyasal olmak üzere nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf -van der Waals etkileşimi- sonucu fiziksel olarak depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve kayıp olmaksızın sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların oluşumu ile kimyasal olarak depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabildiği için çok uygun ve verimli bir yöntem değildir (Atkinson et al., 2001).

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün tek duvarlı veya çift duvarlı olmasının yanısıra, tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp

ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu v.b) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Son yıllarda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusu önde gelen araştırma konuları içerisinde yer almaktadır.

2.2.3.4. Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ara metallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Metal alaşımları ile kimyasal bileşikler şeklinde depolanabilen ve daha sonra sistemin ısıtılması şeklinde hidrojenin tekrar gaz haline getirildiği sistemlerdir.

Bu yöntemle depolamada, gaz hidrojenin küçük moleküllere sahip oluşu ve yüksek difüzyon özelliğinden faydalanılır. Bu özelliğe sahip olan gaz hidrojen katı metallerin kafes şeklindeki iç yapılarına nüfuz ederek kristal yapının çeşitli yerlerine bağlanır. Hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılır. Kullanım sırasında da ısıtma ile hidrojen salınır. Metal hidrat sistemleri güvenilir ve az yer kaplar ancak ağır ve pahalıdır. Araştırma aşamasındaki uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir ancak yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Reaksiyon, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Şarj prosesinin ekzotermik ve deşarj prosesinin endotermik olduğu reaksiyonlar Eş. 2.11. ve Eş. 2.12.'de verilmiştir (Yıldız, 2004).



Genellikle atomlarındaki dış yörüngeleri elektronlarla tamamen dolu olmayan maddeler hidrat reaksiyonlara daha uygundur, bu durumda bileşik oluşumu kolaylaşmaktadır. Reaksiyon hızı maddenin alanı ile de artmaktadır bunun için toz haline getirmek yararlı olacaktır.

Metal hidrürler hidrojen depolamanın bir aracı olarak değerlendirilebileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısıya ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine dayalı ısıtma-soğutma

uygulamalarıdır. Bu tür uygulamalarda reaktör de ısı ve sıcaklık kontrolü önem kazanmaktadır.

Metal hidrürler şeklinde depolama işleminin gram metal başına depolanan hidrojen hacminin ağırlıkça % 0-5 ila 2 arasında olması bu yöntemin yüksek depolama verimi sunmadığı için mobil kullanımlar için uygun olmadığı gerçeğini ortaya koymaktadır. Ayrıca bu yöntemde esas olan Hidrojenin safsızlık içermesi ihtimali metal yapının tekrarlı şarj deşarj işlemleri sonrası ciddi performans kaybını netice vermekte ve metal yapının değişim gerekliliği nedeni ile kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Yıldız, 2004).

2.2.3.5. Alanatlarda Depolama

Alanatlarda hidrojen depolama hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum-alimünyum hidrür üzerinde yoğunlaşmaktadır ve bu çeşit depolama yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Hidrojenin alanatlarda depolanmasının kullanım amacı, hidrojenin metal hidrür olarak depolama sistemine göre daha ucuz olmasıdır.

2.2.3.6. Bor Esaslı Depolama

Bor elementinin yapısal özelliği nedeni ile çok hidrojen bağlayabileceği üzerine son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır. Kimyasal hidrürler yüksek hidrojen içerikleri açısından oldukça önemlidirler. Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır.

Sodyum bor hidrür'ün depolamada tercih edilmesinin en önemli nedeni depolanan hidrojenin uygun katalizör varlığında düşük sıcaklıklarda bile geri alınabilmesidir. NaBH_4 'ün hidrojen depolamada yaygın olarak kullanılabilmesi için geri dönüşümünün nispeten basit ve ekonomik tercihen ayrıştırma gerektirmeyen yöntemlerle gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır. NaBH_4 'ün hidrolizi sonucu çevreye zararlı olan yan ürünlerin oluşmaması bir başka avantajıdır.

3. SODYUM BORHİDRÜRDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

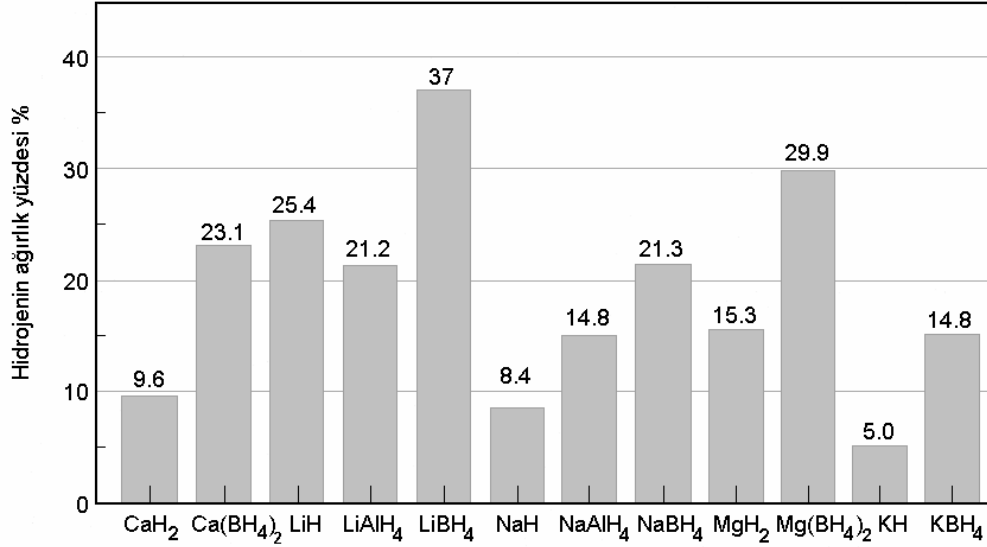
3.1. Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Hidrürlerin Seçimi

Hidrojen depolama özelliklerinden dolayı hidrürler oldukça önemlidirler. Hidroliz reaksiyonları sonucu hidrojen gazının elde edilmesinden dolayı basit hidrürler, alüminyum hidrürler ve Na, Mg, Ca, Li borhidrürler hidrojen taşıyıcısı olarak oldukça tercih edilmektedirler. Belirtilen hidrürlerin hidrojen depolama bileşikleri olarak uygunluğu 1992 yılında Macpherson tarafından ortaya konulan bazı kriterler dikkate alınarak değerlendirilebilirler (Güldal, 2006). Bu kriterler;

- 1) Maksimum hidrojen içeriği
- 2) Standart şartlardaki faz ve yoğunluk
- 3) Hidroliz reaksiyonunun kontrol edilebilirliği
- 4) Depolanabilirlik
- 5) Geri kazanımı
- 6) Çevresel etki
- 7) Reaksiyon ısısı

a) Maksimum Hidrojen İçeriği

Hidrojen taşıyıcı hidrürler içerisinde ağırlıkça en yüksek hidrojen içeriğine sahip ilk üç hidrür sırası ile; LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ ve LiH dür. Bu özelliklerinden dolayı bu hidrürler birçok kullanım açısından avantaj sağlamaktadır. Şekil 3.1' de çeşitli iyonik hidrürlerin yapılarındaki ağırlıkça hidrojen içeriği açısından kıyaslanması grafiksel olarak verilmiştir.



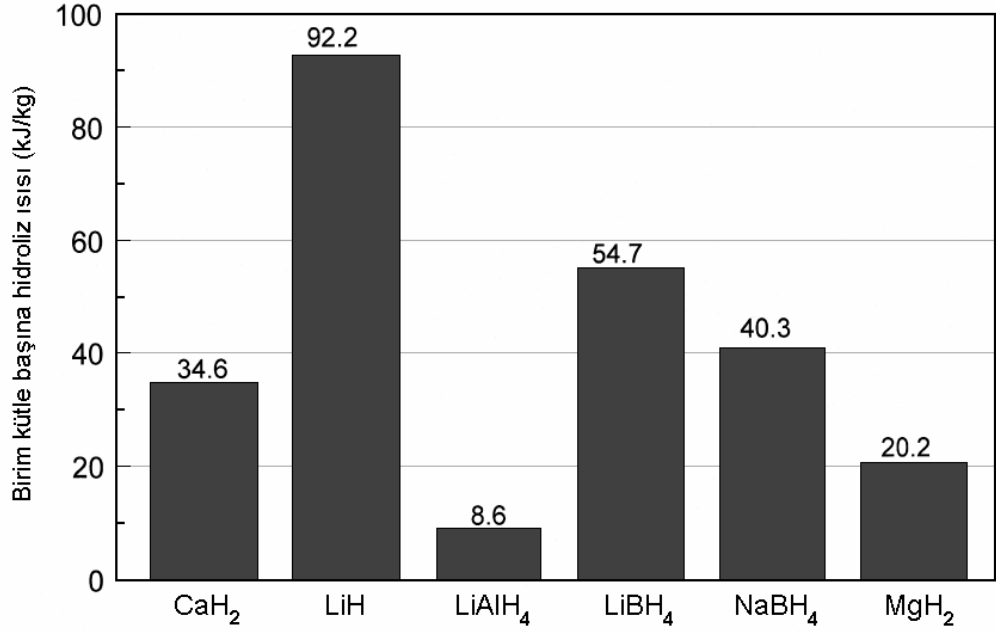
Şekil 3.1. Kimyasal hidrürlerin hidrojen içerikleri (Kong et al.,1999).

b) Standart şartlardaki faz ve yoğunluk

Hidrürlerin katı yada sıvı fazda olmaları kullanılımları açısından daha kolaydır. Hangi alanda olursa olsun hidrürlerden hidrojen üretimi düşünülüyorsa uygulanacak sistem hacmi dikkate alınarak birim hidrojen başına en düşük hacimli hidrür tercih edilmelidir. Bu özellikler dikkate alındığında borhidrürler diğer hidrürlere göre daha avantajlıdır.

c) Hidroliz reaksiyonunun kontrol edilebilirliği

Kimyasal hidrürlerin hidrolizinden kontrollü bir şekilde hidrojen üretmek için bu hidrürlere ait spesifik veya molar tepkime ısılarının dikkate alınması gerekir. Hidroliz edildiğinde yüksek ısılar açığa çıkaran hidrürlerin kullanılması sistemin kontrol edilebilirliği açısından pratikte zorluklar oluşturmaktadır. Bu yüzden bu tarz özelliğe sahip hidrürlerin hidroliz tepkimesi sırasında ortam sıcaklığı stabil hale getirilmelidir. Ayrıca tepkime ortamındaki sıcaklık yükselmesi hidrürün yapısına zarar verebileceği gibi hidrürün faz değiştirmesine de yol açabilir. Şekil 3.2' de bazı hidrürlere ait birim kütle başına hidroliz ısı değerleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Çeşitli hidrürlere ait hidroliz ısı değerleri (Kong et al.,1999).

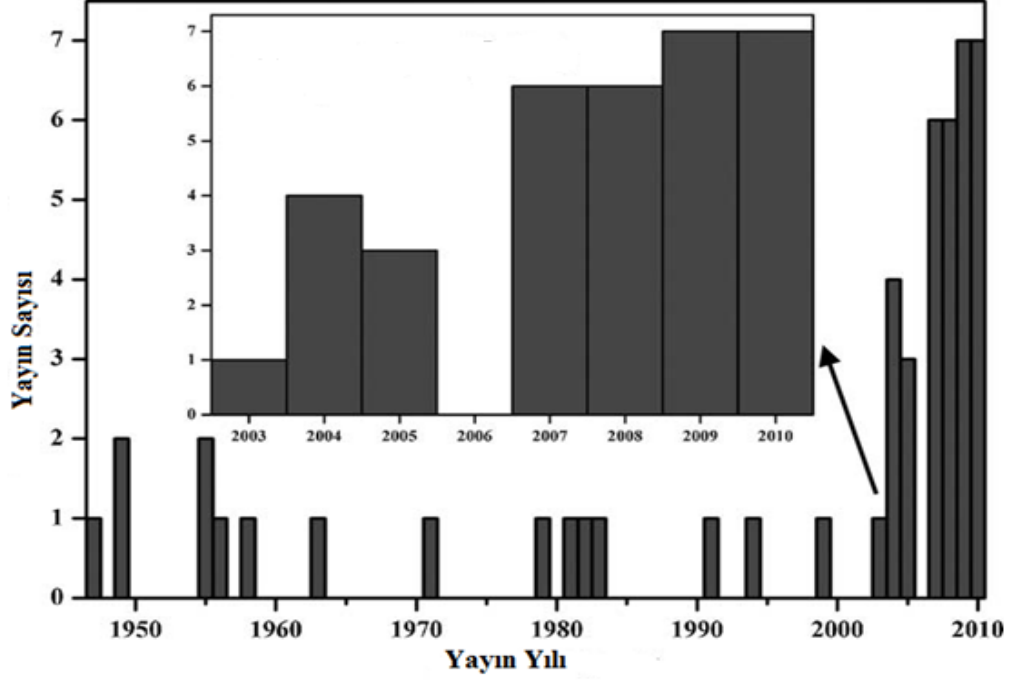
Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. Sodyum bor hidrür düşük hidroliz reaksiyon ısısına sahip olmasından dolayı kontrollü hidrojen üretimi açısından oldukça önemlidir. Hidrojen taşıyıcısı olarak Sodyum bor hidrürün en önemli üstünlüklerinden biride depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir.

3.2. Hidrojen Taşıyıcısı Olarak Sodyum Borhidrür

Yakıt olarak saf hidrojen gazının kullanıldığı yakıt pillerinde veya enerji dönüşüm sistemlerinde hidrojen gazı üretimi üzerine prosesler geliştirilmiş ve geliştirilmesine devam edilmektedir. Bir yandan da bu proseslere alternatif yeni yöntemlerin bulunması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Alternatif yeni yöntemlerden birisi de sodyumbor hidrürün kullanımıdır.

Günümüzde, hidrojen taşıyıcı olarak NaBH₄ ekonomik, çevresel, yenilenebilirlik ve enerji bazı zorlukları aşmak zorundadır. Dolayısıyla NaBH₄, hidrojen taşıyıcı özelliğinin yanı sıra enerji taşıyıcı olarak da birçok araştırmacı tarafından yoğun ilgi görmektedir (Demirci and Miele, 2008). Şekil 3.3' de sodyum borhidrürün karakterizasyonu üzerine yapılmış bilimsel çalışmaların yıllara göre

dağılımı verilmiştir (Santos and Sequeira, 2011). Grafik incelendiğinde 21. yüzyılın sonlarına doğru doğal bir artışın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3. Sodyum borhidrürün özellikleri üzerine yapılan bilimsel çalışmaların yıllara göre dağılımı.

3.2.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri

Sodyum tetrahidroborat olarak da bilinen sodyum borhidrür NaBH_4 (CAS numarası:16940-66-2) kimyasal formülüne sahip bir hidrürdür. Beyaz renkli, genelde toz veya granül halinde bulunan bir kimyasal maddedir. Aşırı nem çekici özelliğe sahip olan sodyum borhidrür 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda yavaşça bozunmaya başlar (Yamamoto, 2003). Katı haldeki sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 3.1' de görülmektedir.

Çizelge 3.1. Sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Görünüm	Toz veya granül halde
Renk	Beyaz
Koku	Kokusuz
Molekül ağırlığı	37.83 g/mol
Yoğunluk	1.03 g/cm ³
Kristal enerjisi	697.5 kJ/mol
Erime noktası (10 atm H ₂ basıncında)	~500 °C
$\Delta_f H^\circ$ (25 °C)	-183 kJ/mol
$\Delta_f G^\circ$ (25 °C)	-123,9 kJ/mol
Entropi (°S)	-101.3 kJ/mol

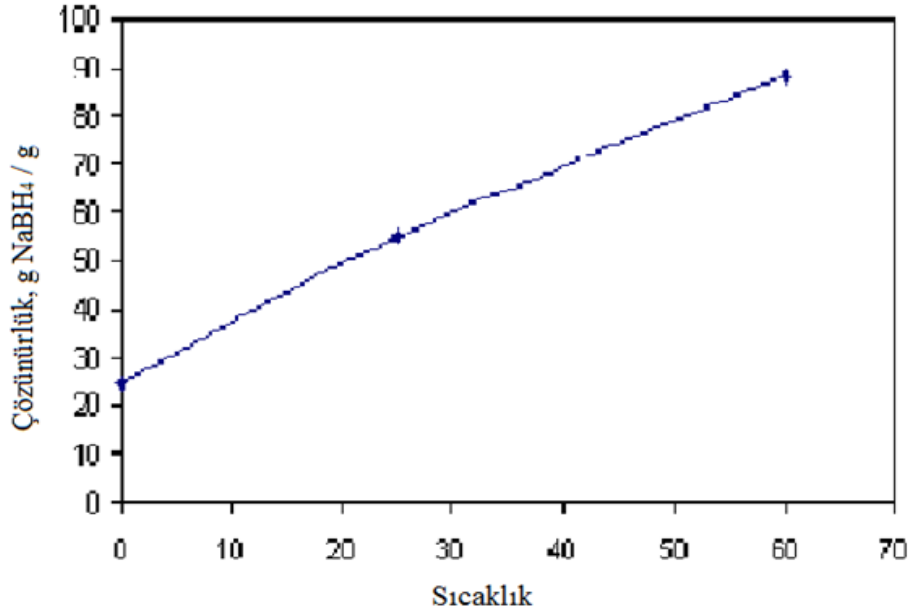
Genel olarak NaBH₄, hidroksi veya amin grubu içeren polar çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. NaBH₄' ün farklı çözücülerdeki ve oda sıcaklığındaki çözünürlük değerleri çizelge 3.2' de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Sodyum borhidrürün çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü (Yamamoto, 2003).

Çözücü	Çözücü Kaynama Sıcaklığı (°C)	Çözünürlük (25 °C, g/100g çözücü)
Su	100	55.0
Metanol	37.7	16.4
Etanol	78.5	4.00
İsopropil amin	34.0	6.00
Dieiti eter	36.0	Çözünmez
Tetrahidrofuran	65.0	0.10
Toluen	111	Çözünmez
Amonyak	- 33.3	104
Dimetilformamid	153	18.0
Pridin	115.3	3.10
Etilen glikol mono etil eter	125	16.7
Dietilen glikol dimetil eter (diglim)	162	5.50
Dimetil sülfoksit	189	5.80

Hidroliz hızı pH azaldıkça ve sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. NaBH_4 'ün 25°C' deki çözünürlüğü için en fazla kullanılan çözücü sıvı amonyaktır. NaBH_4 'ün farklı sıcaklıklarda sudaki çözünürlük değerleri şekil 3.4' de verilmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi bazlar eklenerek alkali çözeltileri halinde depolanır . Normal saklama koşullarında, %12' lik NaOH ' teki NaBH_4 çözeltisinin yıllık kaybı % 0.1'

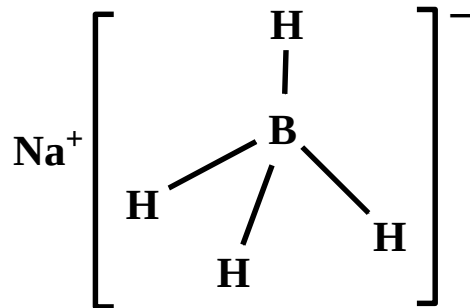
den daha azdır. Sulu ortamdaki çözünürlüğü, çözeltinin alkalitesi arttıkça azalır ve pH=13 civarında sulu çözeltilerde hidroliz çok yavaştır.



Şekil 3.4. Farklı sıcaklıklardaki NaBH₄' ün sudaki çözünürlüğü (Othmer, 1978).

3.2.2. Sodyum Borhidrürün Kristal Yapısı

Lityum dışındaki alkali metal borhidrürlerin kristal yapısı yüzey merkezli kübiktir. Ortam koşullarda NaBH₄, NaCl yapısındadır. Örgü parametreleri, Na ve B atomları arasındaki ve aynı zamanda tetrahedral yapıya sahip olan BH₄⁻ anyonunda ki bor ile hidrojen atomu arasındaki uzaklık sodyum atomunun atom numarasına bağlıdır. Şekil 3.5' de sodyum bor hidrürün kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 3.5. Sodyum borhidrürün kimyasal yapısı

3.3. Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltilerinin Hidrolizi ile Hidrojen Üretimi

Sodyum borhidrürün su ile olan hidroliz reaksiyonu:



(3.1) reaksiyonuna göre uygun katalizör varlığında alkali sodyum borhidrür çözeltisi hidrolize uğrar. Sodyum bor hidrürün hidrolizi süreci, genellikle oda sıcaklığına yakın koşullarda değişik heterojen ve homojen katalizörler kullanılmasıyla gerçekleştirilmektedir.

Sodyum bor hidrürün hidrolizi sürecinde kullanılan heterojen katalizörlerin, homojen katalizörlere göre bazı avantajları vardır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir.

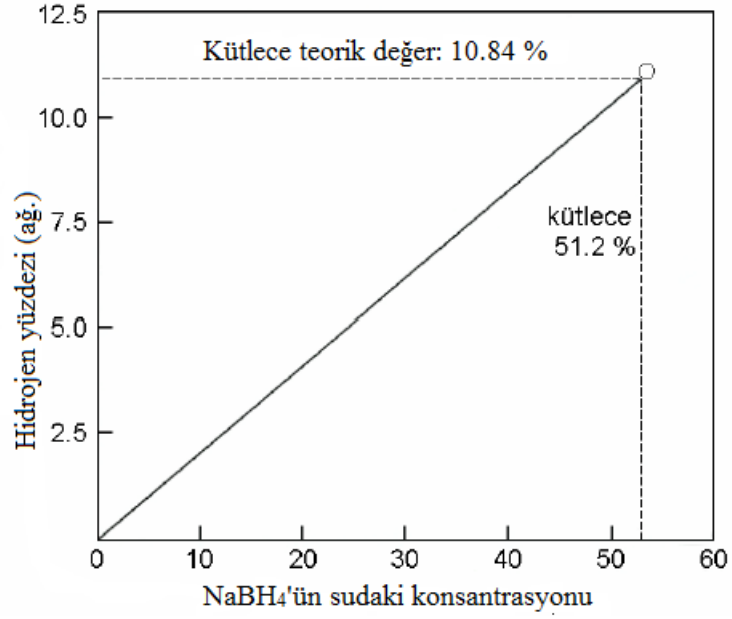
- Katalizörün daha uzun süre çalışması,
- Katalizörün hidroliz tepkimesinde yan ürün olarak oluşan sodyum metaborat çözeltisinden kolaylıkla ayrışması,
- Hidroliz tepkimesi sürecinde, sodyum metaboratın dışında, diğer yan ürünlerin, özellikle de üretilen hidrojeni kirletebilecek gazların oluşmamasıdır.

Katalitik aktiviteyi hızlandırıcı özellik gösteren katalizörlerde aranan bazı özellikler; yüksek yüzey alanına sahip olması, reaksiyon şartlarından etkilenmemesi ve tekrarlanabilirliğinin olması olarak sıralanabilir.

Reaksiyon sonucu üretilen hidrojen gazının teorik olarak ağırlık yüzdesi:

$$\frac{8 \text{ gr H}_2}{37.83 \text{ gr NaBH}_4 + (2 \times 18) \text{ gr H}_2\text{O}} \times 100 \quad (3.2)$$

(3.2) eşitliğindeki stokiyometrik orana göre % 10.8' dir.



Şekil 3.6. NaBH₄ (ağ.%) derişimine bağı olarak üretilebilecek hidrojen miktarı (Suda, 2003).

Hidroliz reaksiyonunda toplamda üretilen 4 mol H₂' nin 2 molü sudan diğ er 2 molüde BH₄⁻ iyonundan sağlanmaktadır. Dolayısıyla 1 mol NaBH₄' ün su ile hidrolizi sonucu 4 mol veya sodyum borhidrüre göre ağırlıkça % 21.2 hidrojen oluşmaktadır.

Ekzotermik özellik gösteren hidroliz reaksiyonunda ağırlıkça % 10.8 hidrojen üretilmektedir ve açığa çıkan ısınn teorik değ eri 53 kJ/mol H₂' dir. Teorik reaksiyon ısısı tepkimeye giren bileşiklerin standart oluşum entalpilerinden hesaplanmaktadır (Zhang et al., 2006).

$$(\Delta H^{\circ}_f) \text{NaBH}_4 = -192 \text{ kJ/mol}, \quad (3.3)$$

$$(\Delta H^{\circ}_f) \text{H}_2\text{O} = -285.8 \text{ kJ/mol}, \quad (3.4)$$

$$(\Delta H^{\circ}_f) \text{NaBO}_2 = -975.7 \text{ kJ/mol}, \quad (3.5)$$

$$(\Delta H^{\circ}_f) \text{H}_2 = 0 \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}} &= (\Delta H^{\circ}_f) \text{NaBO}_2 + (\Delta H^{\circ}_f) \text{H}_2 - (\Delta H^{\circ}_f) \text{NaBH}_4 - 2(\Delta H^{\circ}_f) \text{H}_2\text{O} \\ &= -212.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned} \quad (3.7)$$

3.3.1. Sodyum Borhidrürün Hidrolizi Üzerine Homojen Katalizörlerin Katalitik Etkisi

Sodyum bor hidrür çözeltilerinden hidrojen gazı üretmek amacıyla katalizör olarak kullanılan organik veya inorganik asitler homojen katalizörler olarak adlandırılmaktadır.

İlk kez 1950' li yıllarda Schlesinger ve arkadaşları homojen katalizörlerin Sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerine katalitik etkisini incelemişler ve oksalik asit, suksinik asit gibi kuvvetli asitlerin hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı özellik gösterdiğini, reaksiyon hızının ise sadece pH' a bağlı olduğunu bulmuşlardır (Schlesinger et al., 1953).

Ancak, asitlerin varlığında NaBH_4 ' ün hidroliz reaksiyonunun kontrol edilebilirliğinin zor ve tekrarlanabilirliğinin mümkün olmamasından dolayı günümüze kadar yapılan çalışmalar sınırlı sayıda kalmıştır.

Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, Özkar ve arkadaşları NaBH_4 ' ün hidrolizinde homojen katalizör olarak rutenyum(III) asetilasetonu kullanmışlar ve katalitik aktiviteyi arttırıcı özellik gösterdiğini fakat hidroliz reaksiyonunun durdurulabilirliğinin zor olduğundan dolayı kontrol edilebilirliğinin güç olduğunu, bu yüzden de uygun bir katalizör olmadığını tespit etmişlerdir (Keçeli and Özkar, 2008).

3.3.2. Alkali Sodyum Borhidrür Çözeltilerinin Hidrolizine Heterojen Katalizörlerin Katalitik Etkisi

Bir çok tepkime, uygun bir katalizör yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenebilir. Katalizör ve tepkimeye giren maddelerin farklı fazlarda bulunduğu bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde adsorplanır ve tepkime katı yüzeyinde gerçekleştirilerek katalizlenir. Böyle bir kataliz, heterojen katalizdir. Heterojen katalizde birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metalleri kullanılır. Heterojen katalitik tepkimeler kimyasal ve fiziksel reaksiyon basamaklarından oluşur. Katalitik prosesin oluşması için reaktantlar katalizör yüzeyine taşınmalıdır.

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı katalitik proses genel olarak şöyledir;

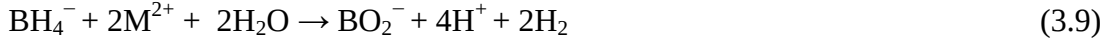
- Reaktantların gözenekler içine difüzyonu
- Gözeneklerde reaktantların adsorpsiyonu
- Katalizör yüzeyinde kimyasal reaksiyon
- Ürünlerin katalizör yüzeyinden ayrılması
- Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu

Geçiş metalleri d orbitallerinde bulunan serbest elektronlardan dolayı katalitik etki gösterirler. Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip olmaları bazı indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde katalitik etki yapmalarını sağlar (Petrutcci and Harwood, 1993).

Sodyum Borhidrürün katalitik hidrolizinde katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri çoğunlukla metalin tuzundan elde edilir. Metal kaynağı olarak tuzların suda çözünebilir versiyonları olan klorürlü veya nitratlı bileşikleri kullanılır. Yaygın olarak kullanılan metal tuzları; CoCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, H_2PtCl_6 vb. gibidir.

Geçiş metalleri tuzlarının sodyum borhidrürle indirgenmesi sonucu metaller (M^0) veya metallere ait borür formları (M_xB) oluşmaktadır. İndirgenme işlemi sonucunda ilgili metale ait siyah renkli çökelti elde edilir (Levy et al., 1960).

Yi Chen, metal klorürlerin sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonlarının genel olarak 3 basamaklı olduğunu ortaya koymuştur (Chen, 1998).



3.4. Heterojen Katalizörler ve Performans Karşılaştırmaları

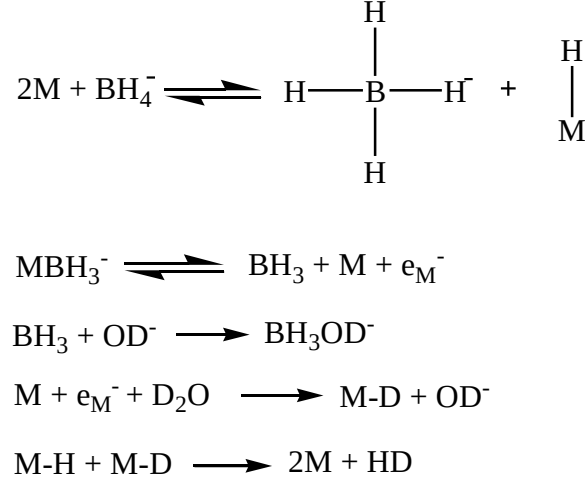
Sodyum borhidrürün hidrolizinden saf hidrojen eldesi için heterojen katalizörler üzerine birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir. Yapılan çalışmalar hidroliz reaksiyonunun hızlı ve verimli bir şekilde gerçekleşmesi için etkin katalizörlerin sentezlenmesi üzerine olmuştur. Bu amaçla birçok araştırmacı farklı katalizörler varlığında en iyi reaksiyon verimini elde etmek için deneysel çalışmalar yapmaktadır. Ancak sodyum bor hidrürün katalitik hidrolizi katalizör türünün yanı sıra sıcaklık, sodyum hidroksit ve sodyum bor hidrürün yoğunluğu gibi diğer parametrelere de bağlıdır. Araştırmacılar çeşitli katalizörlerin varlığında bu parametrelerin NaBH_4 'ün hidroliz hızına etkisini incelemişlerdir.

Yapılan birçok çalışmada Rh, Ru, Pd, Pt gibi soy metallerin yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Ancak bu metallerin yeryüzünde bulunabilirliğinin düşük olması ve buna bağlı olarak maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı araştırmacılar alternatif metaller üzerine yönelmişlerdir. Alternatif metaller içerisinde Co, Ni, Fe, Cu gibi metaller bulunmaktadır. Katalizörlerin aktivitelerini arttırmak amacıyla bu metaller yüksek yüzey alanına sahip metal oksit, karbon türevleri gibi taşıyıcı bir yüzey üzerine kaplanarak sentezlenmişlerdir. Destek malzemesi kullanımında ki temel amaç, metali yüksek yüzey alanına sahip bir taşıyıcı üzerinde homojen bir şekilde dağıtarak katalizörün kullanımı sırasında oluşabilecek partikül topaklaşmasının (aglomerasyon) önüne geçmektir.

Schlesinger ve arkadaşları metal klorürlerin NaBH_4 'ün katalitik hidrolizi üzerine etkilerini incelemişler ve en yüksek aktivitenin CoCl_2 katalizörü varlığında olduğunu, NiCl_2 'nin kobalt klorüre nazaran daha düşük aktivite gösterdiğini, CuCl_2 , FeCl_3 ve MnCl_2 ise birbirlerine benzer şekilde düşük aktivite gösterdiklerini tespit etmişlerdir (Schlesinger et al., 1953).

Sonraki çalışmalarda CoB katalizörlerin katalitik yapıları üzerine çalışmalar yapılmış ve katalitik aktivitenin başlıca NaBH_4 derişimi olmak üzere sıcaklıkla değiştii bulunmuştur (Levy et al., 1960).

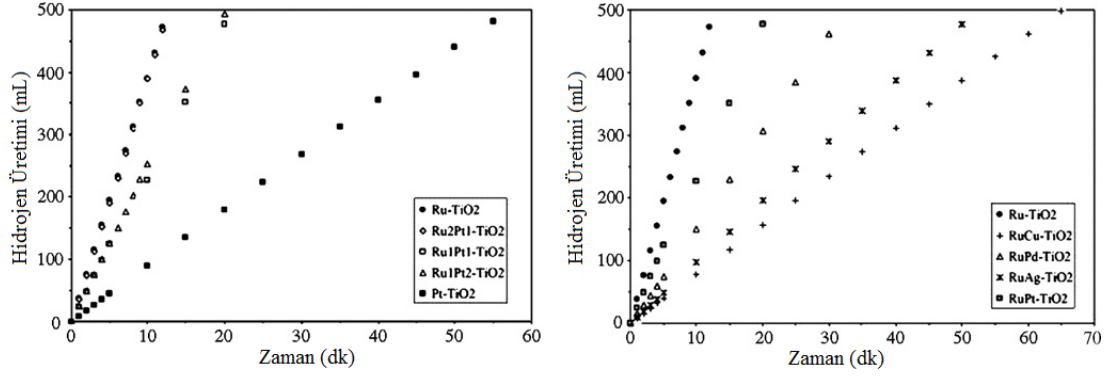
İlk kez 1971 yılında Holbrook ve Twist gözlenen reaksiyon kinetiğini hesaplamak için bir çalışma mekanizması önermişlerdir (Holbrook and Twist, 1971).



Şekil 3.7. Metal katalizör varlığında sulu NaBH_4 ' ün katalitik reaksiyon mekanizması.

Dong ve arkadaşları ısıt işlemin nikel borür (Ni_xB) katalizörü üzerine etkisini incelmışlerdir. Vakum ortamında 150 °C' de kalsine edilen katalizörün aktivitesinde görünür şekilde artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Sentez sonrası karakterize ettikleri katalizörün amorf yapıda olduğunu, ısıt işlem sonrasında kristalizasyonunun arttığını, bununla katalitik aktiviteyi olumlu şekilde etkilediğini önermişlerdir (Dong et al., 2003).

RuM (M: Cu, Pd, Ag, Pt) gibi değerli metallerin alaşımları Demirci ve Garin tarafından önerilmiştir. Rutenyumun platin ile yapılan alaşımlarının saf Ru ile aynı aktivitede olduğu fakat Cu, Pd yada Ag gibi inaktif metallerin rutenyumun performansını azalttığı şekil 3.8' de gösterilmektedir.

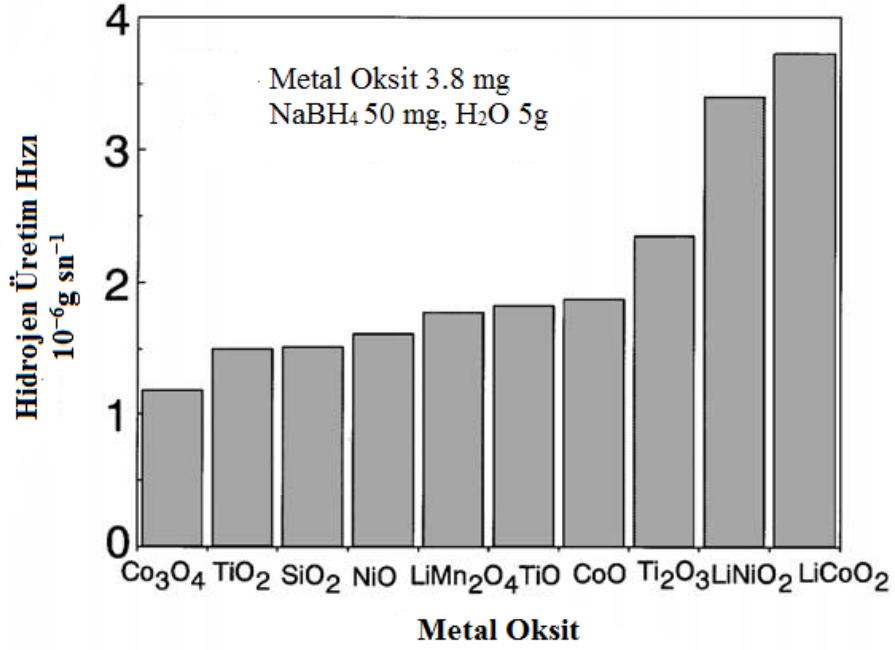


Şekil 3.8. TiO₂ destekli bazı rutenyum katalizörlerin hidrojen üretim hızları (Demirci and Garin, 2008).

Homojen bir şekilde katalizör dağılımını sağlamak ve yüksek aktivite elde etmek için karbon destekli katalizörler geliştirilmiştir. Örneğin, Ru/C (Shang and Chen, 2006) ve karbon destekli platinyum katalizörler mükemmel aktivite sergilemişlerdir. Grafitik karbon destek malzemeleri haricinde karbon nanotüplerinde (CNT) destek malzemesi olarak kullanılabileceği Pena-Alonso ve arkadaşları yaptıkları çalışmada göstermişlerdir (Alonso et al., 2006).

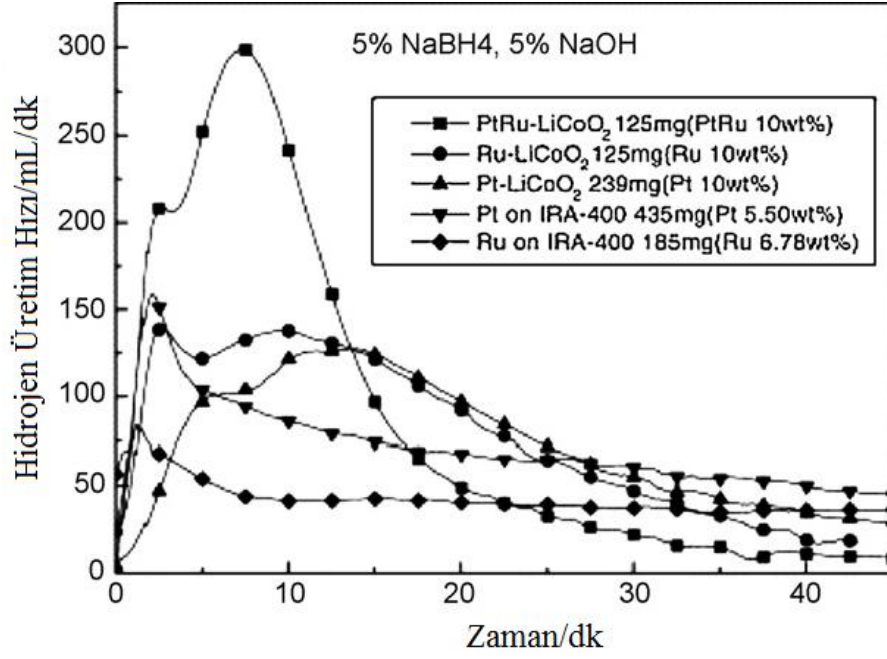
Metal oksitler, bir destek malzemesi olarak kullanılmalarının yanı sıra, NaBH₄ çözeltilerinden H₂ gazı üretmek amacıyla katalizör olarak kullanıldıklarında belirli bir katalitik etki göstermeleri bu metal oksitlerin kullanımını cazip kılmaktadır.

Kojima ve arkadaşları Platin metalinin çeşitli metal oksit destekli katalizör formları üzerine çalışmalar yapmış ve en yüksek aktivite değerine Pt-LiCoO₂ katalizör varlığında ulaşmışlardır (Yoshitsugu et al., 2004).



Şekil 3.9. Çeşitli metal oksitlerin kullanılmasıyla 20-23°C’de elde edilen hidrojen üretim hızları (Kojima et al., 2002).

Krishnan ve arkadaşları destek malzemesi olarak IRA-400 ve LiCoO_2 taşıyıcılarını kullanarak destekli Pt/IRA-400 ve Ru/IRA400 anyon reçine, Pt/ LiCoO_2 , Ru/ LiCoO_2 ve bimetalik Pt-Ru/ LiCoO_2 katalizörlerinin katalitik aktivitelerini inceleyerek hidrojen üretim kinetiklerini karşılaştırmıştır (Krishnan et al., 2005). Şekil 3.10’ da gösterildiği gibi destek malzemesi olarak LiCoO_2 kullanıldığı katalizörlerin iyon değiştirici reçine destekli katalizörlere göre daha iyi performans gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

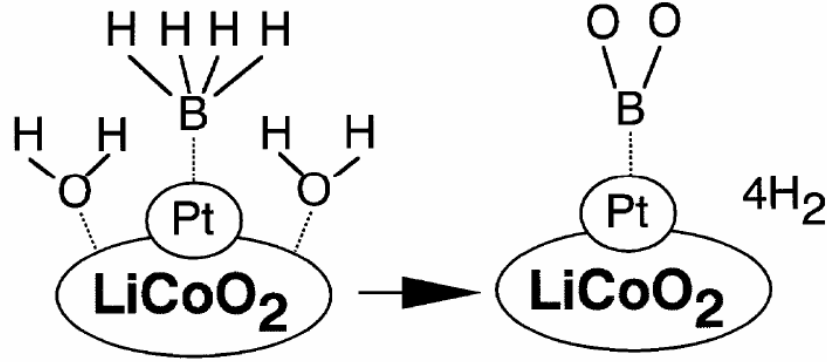


Şekil 3.10. Farklı katalizörlerin hidrojen üretim hızları (Krishnan et al., 2005).

Taşıyıcı olarak LiCoO₂ destek malzemesinin kullanıldığı katalizörlerin katalitik aktivitelerinin yüksek olmasının nedeni, suyun adsorpsiyonunun taşıyıcı üzerinde gerçekleşmesi olarak gösterilmektedir. BH₄⁻ anyonunun yapısında buluna H⁻ iyonunun sudaki H⁺ iyonunu indirgeyerek H₂ gazını oluşturmaktadır. Katalizörün aktif olan bölgelerinin çevresinde su moleküllerinin bulunması hidroliz reaksiyonunu hızlandırıcı etki göstermektedir. (Krishnan et al., 2005).

Kojima ve arkadaşları katalizör yüzeyinde hidrojen gazının oluşumunu aşağıdaki şekilde önermişlerdir (Kojima et al., 2002).





Şekil 3.11. Pt-LiCoO₂ katalizörü üzerinde, su molekülleri ile NaBH₄ moleküllerinin reaksiyon modelinin şematik gösterimi (Kojima et al., 2002).

Yapılan çalışmalar içerisinde en aktif katalizörün Simagina ve arkadaşları (360.000 mL H₂/dk/g_{Rh}) tarafından TiO₂ destekli Rh olduğu bulunmuştur (Simagina et al., 2007). Ancak, katalizör aktivite testinin 40 °C' de gerçekleştirildiği göz ardı edilmemelidir. Çünkü pek çok diğer katalizör 10-15 °C daha düşük sıcaklık değerlerinde test edilmiştir. Aynı TiO₂ destekli Rh katalizörünün 23 °C' de yapılan katalitik aktivite testinin sadece 21.000 mL H₂/dk/g_{Rh} olduğu bir başka çalışmada bulunmuştur (Larichev et al., 2010). Tüm bunlara ek olarak Rh metalinin özellikle Pt ve diğer pek çok metale göre daha pahalı olması , rodyum bazlı katalizörlerin kullanımını kısıtlamaktadır (Sean and Xiangdong, 2011).

3.5. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları

Sodyum borhidrür, endüstriyel ölçekteki kimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra ilaç imalatında ara ürünlerin elde edilmesinde ve hassas kimyasal üretim işlemlerindeki uygulamalarda kullanılan metal tuzları için önemli bir indirgeyicidir. Aldehit ve ketonlardan alkollerin elde edilmesinde de kullanılan sodyum bor hidrür, LiAlH₄' ün aksine esterler, amidler ve karboksilik asitlerle reaksiyon vermez.

Endüstriyel uygulamalarda diğer bor hidrürlerin üretilmesinde de sodyum bor hidrür başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, potasyum bor hidrürün endüstriyel ölçekteki üretimi (3.12)' deki reaksiyona göre gerçekleşir.



3 ve 4 değerlikli alkali toprak bor hidrürler ise aşağıda verilen tepkime üzerinden sentezlenir.



M: Periyodik tablonun 3 ve 14 no' lu grupları arasında ki alkali metaller,

X: F, Cl, Br gibi halojenler,

n: Alkali metallerin değerlikleri.

Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak kullanılmaktadır.

Sodyum borhidrür, yakıt pilleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için bir hidrojen kaynağı olarak da değerlendirilmektedir. Sodyum borhidrür, yakıt pilinde bir anodik yakıt olarak doğrudan kullanılabileceği gibi hidrojen depolayan bir ortam olarak da görev yapabilmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Sodyum bor hidrürün hidrolizi ile PEM tipi yakıt hücrelerine gerekli hidrojenin kontrollü bir şekilde sağlanması, bunun gerçek bir uygulama için yeterli hızlarda olduğunun gösterilmesi ve hidroliz reaksiyon hızını arttıracak etkili heterojen katalizörlerin üretimi, karakterizasyonu ve katalizör tiplerinin reaksiyon üzerindeki etkilerinin araştırılmıştır.

Sentezlenen heterojen katalizörler, enstrümantal tekniklerle analiz edilmiştir. Son olarak, üretilen katalizörlerin farklı süreç koşullarında aktivite testleri yapılarak hidroliz tepkimesinde ki performansları belirlenmiştir.

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler.

Kimyasal	Alındığı Firma
Nikel (II) klorür heksahidrat (NiCl ₂ .6H ₂ O, 99%)	Alfa Aesar
Kobalt (II) klorür heksahidrat (CoCl ₂ .6H ₂ O, 99%)	Alfa Aesar
Anhidrit demir (III) klorür (FeCl ₃ , 98%)	Alfa Aesar
γ-Al ₂ O ₃	Alfa Aesar
Aktif karbon	Alfa Aesar (Norit GSX)
NaBH ₄ (98%)	Merck
SiO ₂	Saint Gobain Nor Pro
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Saint Gobain Nor Pro
Karbon siyahı	Vulcan XC-72
NaOH	Alfa Aesar
Etanol (99.9%)	Sigma-Aldrich

4.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Ekipmanlar

Çizelge 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.

Ekipman	Marka/Model
Kriyostat	Lauda Proline
Yüksek sıcaklık fırını	Protherm
Santrifüj	Nüve
Vakumlu etüv	Nüve
Etüv	Binder VD 53
Vakum pompası	KNF
Isıtıcıli manyetik karıştırıcı	IKA
Ultrasonik karıştırıcı	U400S
Dijital hassas terazi	Kern&Sohn
Su saflaştırma sistemi	Sartorius Arium UV ultra-purification system

Deneysel çalışmalarda kullanılan cam malzemeler:

- 50 mL' lik balon joje
- 80, 100 mL' lik beher
- 10 mL' lik numune kapları
- 10, 25 ve 100 mL' lik mezür
- 25 ve 100 mL' lik büret

4.3. Yöntem

4.3.1. Metal Borür Katalizör Sentezi

Saf etil alkolde çözünmüş metal klorür çözeltisi (MCl_x) önceden hazırlanmış 1M sodyum borhidrür çözeltisi ile buz banyosunda sürekli karıştırma altında kontrollü bir şekilde damla damla ilave edilerek indirgenmiştir. İndirgemenin tam olarak sağlanabilmesi için $NaBH_4:MCl_x$ mol oranı beş olarak seçilmiştir. İndirgeme işlemi eşitlik 4.1' te verilen stokiometrik oran üzerinden gerçekleşmektedir.



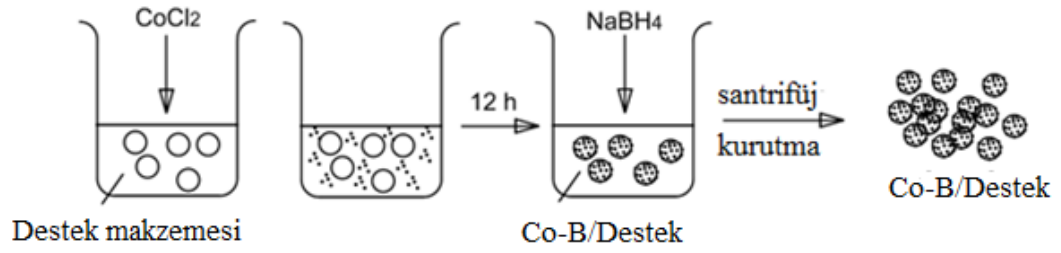
(M: Co, Ni)

Hidrojen gaz çıkışı kesildikten sonra borik asit veya sodyum klorür gibi çözünebilir safsızlıklar su - etil alkol karışımı ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve santrifüj yardımıyla katalizör sıvı fazdan ayrılmıştır. Elde edilen katalizör vakum ortamında 120 °C' de kurutulup depolanmıştır.

4.3.2. Destekli Katalizör Sentezi

Desteklenmiş katalizör sentezi çalışmalarında kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar edilebilirlik yönünden avantajlı bir yöntem olan yaş emdirme-indirgeme yöntemi seçilmiştir. Etüvde kurutulan destek malzemesi, uygun miktarda yüklemeye karşılık gelecek şekilde saf etil alkolde çözünmüş metal klorür çözeltisine (MCl_x) ilave edilerek ultrasonik banyoda 10 dakika karıştırılmıştır. Bu karışım oda sıcaklığında 12 saat süreyle bekletilmiştir. Süre sonunda vakumlu etüvde etil alkol buharlaştırılmış ve elde edilen katalizör 120 °C' de kurutulmuştur. Metal emdirilen katalizörler tepkimeden hemen önce indirgenmiştir. İndirgeme aşamasında 1M sodyum bor hidrür çözeltisi hazırlanmış, buz banyosunda sürekli karıştırma altında kontrollü şekilde damla damla çözeltiye eklenmiştir. İndirgemenin tam olarak sağlanabilmesi için $NaBH_4:MCl_x$ mol oranı beş olarak seçilmiştir.

Hidrojen gaz çıkışı kesildikten sonra borik asit veya sodyum klorür gibi çözünebilir safsızlıklar su - etil alkol karışımı ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve santrifüj yardımıyla katalizör sıvı fazdan ayrılmıştır.



Şekil 4.1. Destekli katalizör sentezinin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında Sodyum Borhidrür' den PEM tipi yakıt pillerinde gerekli hidrojeni üretmek için aşağıda ayrıntılarıyla gösterilen heterojen katalizörler sentezlenmiştir.

[1] Metal borür ve klorür katalizörler

- Ni-B, Co-B, Fe-B
- NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_3

[2] Metal oksit ve zeolit destekli katalizörler

- %10 CoCl_2 /Zirkonya
- %10 CoCl_2 /Klinoptilolit
- %10 CoB/TiO_2
- %10 $\text{CoB}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- %5 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, %10 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, %15 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
- %5 $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$, %10 $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$, %15 $\text{CoCl}_2/\text{SiO}_2$
- %5 $\text{CoCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %10 $\text{CoCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %15 $\text{CoCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- %5 $\text{NiCl}_2/\text{SiO}_2$, %10 $\text{NiCl}_2/\text{SiO}_2$, %15 $\text{NiCl}_2/\text{SiO}_2$
- %5 $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %10 $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, %15 $\text{NiCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

[3] Karbon destekli katalizörler

- %10 CoCl_2/C_A (aktif karbon),
- %10 CoCl_2/C_B (karbon siyahı)

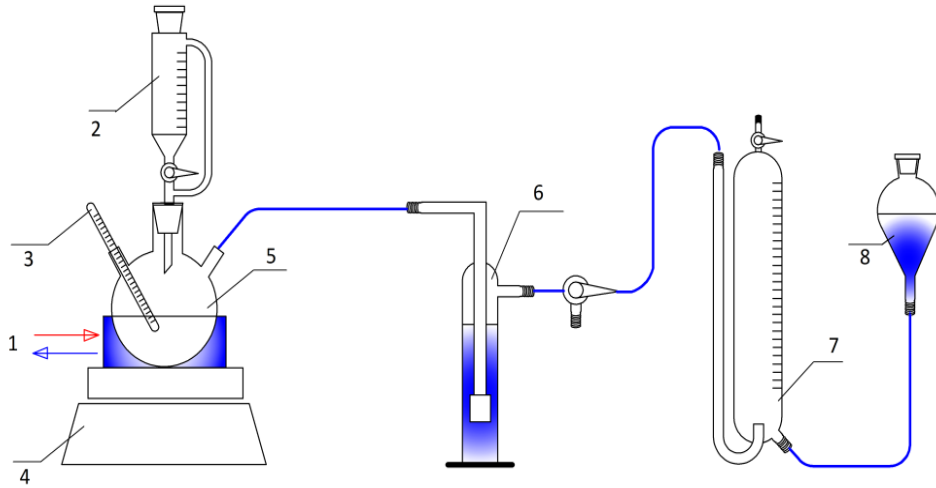
Kullanılan taşıyıcıların azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri 77 K' de Quantachrome Autosorb-1B cihazı kullanılarak elde edilmiş, yüzey alanı BET yöntemi ile gözenek boyut dağılımları BJH yöntemi ile hesaplanarak Çizelge 4.3' de verilmiştir. Ölçümlerden önce numuneler 200 °C' de gazsızlaştırılmıştır.

Çizelge 4.3. Taşıyıcıların BET yüzey alanları ve ortalama gözenek çapları.

Taşıyıcı	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	Ortalama gözenek çapı ($^{\circ}\text{A}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	204.9	59.11
SiO_2	184.1	52.06
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	399.1	29.19
Aktif karbon (AC)	1292.0	14.97
Karbon siyahı (CB)	430.8	18.21

4.4. Test Düzenekinin Hazırlanması

Sentezlenen katalizörlerin sodyum borhidrürün hidrolizindeki katalitik etkinliklerini test etmek amacıyla şekil 4.2' de verilen deney düzenek hazırlanmıştır. Bu düzenekte yoğunluğu yüksek sıvıları karıştırabilen manyetik karıştırıcı üzerindeki ceketli ısıtıcı içerisindeki 50 mL' lik tepkime kabının sabit sıcaklıkta kalması için -30 °C ile 60 °C aralığında ceketten su sirkülasyonunu sağlayan kriyostata bağlanmıştır. Tepkime sıcaklığı reaktör içine yerleştirilmiş termometreyle belirlenmiştir. Reaktördeki karıştırma manyetik karıştırıcı ile sağlanmış ve tüm denemelerde 700 rpm' de sabit tutulmuştur. Reaktöre katalizör yerleştirildikten sonra hızlı bir şekilde NaBH_4 çözeltisi beslenmiştir. Tepkime esnasında açığa çıkan hidrojen, gaz yıkama ünitesinden geçtikten sonra zamanla su seviyesindeki azalmaya bağlı olarak gaz bütetinden ölçülmüştür.



1.Kriyostat, 2.NaBH₄ besleme (basınç borulu) 3. Termometre 4. Manyetik karıştırıcı 5. Reaktör 6. Yıkama şişesi 7. Gaz büreti 8. Seviye ayarlama hunisi

Şekil 4.2. Katalitik tepkimelerde kullanılan düzenek.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

5.1. Metal Klorür ve Metal Borür Katalizörlerinin Aktivite Testleri

Katalizörlerin aktivitelerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması için %5 NaOH ile stabilize edilen %10 luk NaBH₄ çözeltisi hazırlanmıştır. Tepkime sıcaklığının 40 °C' de sabit tutularak gerçekleştirilen denemeler sonunda reaksiyon hızları birim zamanda elde edilen hidrojen gazının hacmine göre belirlenmekte ve daha sonra, kullanılan katalizörün 1 gramı başına elde edilebilecek hız değerlerine dönüştürülmektedir (mL H₂ dk⁻¹. g⁻¹_{katalizör}). Bu şekilde sistematize edilmiş hız değerlerinin kullanılması, aktivite testi yapılan katalizörlerin performans karşılaştırmaları için oldukça uygundur.

Birinci grup denemelerde metal klorür ve borür katalizörlerinin testleri gerçekleştirilmiş ve çizelge 5.1' de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. Sentezlenen metal klorür ve metal borür katalizörlerinin standart koşullardaki hidrojen üretim hızları, (%10 NaBH₄, %5 NaOH, T=40 °C).

No	Katalizör	Katalizör Miktarı	Reaksiyon süresi (dk.)	Hidrojen Üretim Hızı (mL g ⁻¹ dk. ⁻¹)
1	NiCl ₂	50 mg	48.0	987.500
2	CoCl ₂	50 mg	25.0	1896.00
3	FeCl ₃	50 mg	101	469.310
4	Ni-B	20 mg	148	800.680
5	Co-B	10 mg	46.0	5152.17
6	Fe-B	40 mg	120	493.750

Test edilen katalizörler arasında en aktif metalin kobalt olduğu ve aktivitenin Co-B>>CoCl₂> NiCl₂> Ni-B> FeCl₃> Fe-B> şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

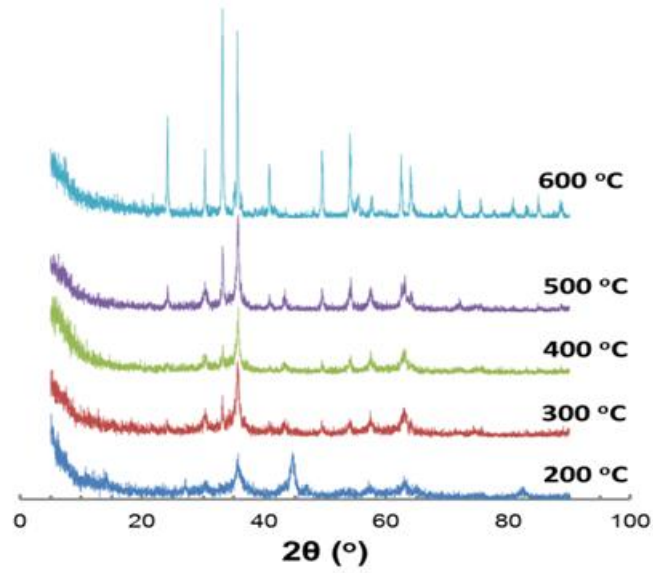
Kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisinin incelenmesi için sentezlenen katalizörler 200 – 600 °C aralığında 100 °C' lik artırımlarla, 6 saat süreyle ısıtılma tabi tutulmuştur. Kalsinasyon sıcaklığının hidrojen üretim hızlarına etkisi çizelge 5.2' de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kalsinasyon sıcaklığının hidrojen üretim hızlarına etkisi.

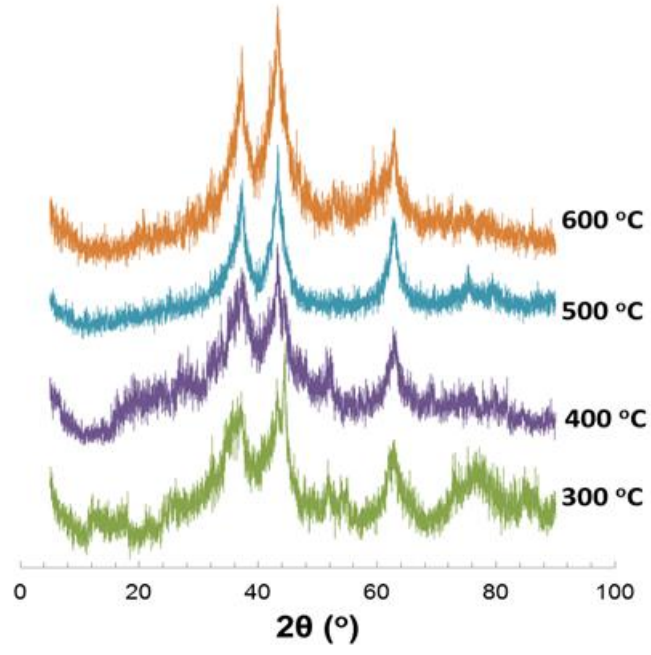
No	Katalizör	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Katalizör Miktarı	Reaksiyon Süresi (dk)	Hidrojen Üretim Hızı (mL g ⁻¹ dk ⁻¹)
1	Co-B-200	200	10 mg	58.0	4086.210
2	Co-B-300	300	10 mg	22.0	10772.73
3	Co-B-400	400	10 mg	40.0	5925.00
4	Co-B-500	500	10 mg	19.0	12473.60
5	Co-B-600	600	10 mg	31.0	7645.160
6	Ni-B-200	200	100 mg	263	90.1100
7	Ni-B-300	300	100 mg	-	<25
8	Ni-B-400	400	100 mg	-	-
9	Ni-B-500	500	100 mg	-	<10
10	Ni-B-600	600	100 mg	-	<10
11	Fe-B-200	200	100 mg	107	221.490
12	Fe-B-300	300	100 mg	131	180.920
13	Fe-B-400	400	100 mg	-	<15
14	Fe-B-500	500	100 mg	-	<20
15	Fe-B-600	600	100 mg	-	<20

Kalsine edilen örneklerin XRD desenleri incelendiğinde (Şekil 5.1), hazırlandıkları sıcaklıkta elde edilen katalizörlerin amorf özellikte olduğu, kalsinasyon sıcaklığının artması ile kırınım desenindeki yeni piklerin varlığından kristal yapıya dönüştüğü anlaşılmaktadır.

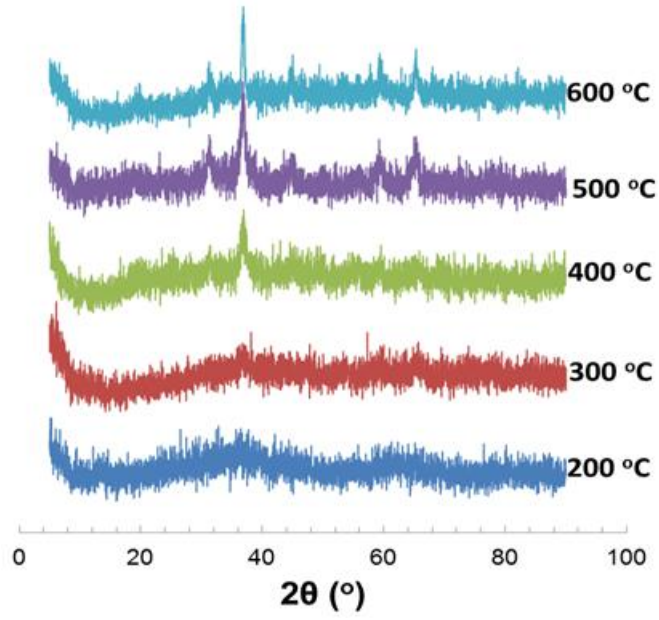
Kalsine edilen Ni-B ve Fe-B katalizörlerinin hidroliz tepkimesinde düşük aktivite gösterdiği bunun aksine Co-B nin ise en yüksek aktiviteye 500 °C' de kalsinasyon sonrası ulaşıldığı gözlemlenmektedir. Artan sıcaklıkla beraber kristal boyutlarının büyümesi ve buna bağlı olarak aktivitenin düşmesi beklenmektedir. Ancak kobalt'ın kristal formunun daha aktif olduğu yapılan geçmiş çalışmalarda da tespit edilmiştir (Wu et al., 2005; Demirci et al, 2010). Katalizörlerin kalsinasyonu hava atmosferinde yapıldığından yüksek sıcaklıkta metallerin metal oksitlere dönüştüğü XRD desenlerinden anlaşılmakta ve bu nedenle düşük aktivite gösterdikleri düşünülmektedir.



a)



b)



c)

Şekil 5.1. Farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş metal borürlerin X-ışınları kırınım desenleri a) Fe-B b) Ni-B c) Co-B

Çizelge 5.3. Farklı sıcaklıkta kalsine edilmiş metal borürlerin X-ışınları kırınım açıları.

Komponent	2θ
Fe	44.29 (100), 82.093
Fe ₂ O ₄ (magnetit)	30.08, 35.47 (100), 57.066, 62.67
Fe ₃ BO ₆ (demir borat)	24.12,30.29 (100)
Ni	43.18 (100),61.66
NiB (nikel borür)	33.10,38.76 (100)
NiO (bunsenit)	32.14,37.25,43.34 (100), 62.83
Co ₃ O ₄ (kobalt oksit)	7.6, 18.88, 31.16, 37.04 (100), 44.73, 59.47, 65.36

5.2. Metal Oksit ve Karbon Destekli Katalizörlerin Aktivite Testleri

Birinci grup denemeler sonucunda en aktif olarak tespit edilen Co/B katalizörünün farklı metal oksit, zeolit ve karbon taşıyıcılar ile desteklenmiş katalizörleri ile bimetalik platin-kobalt katalizörlerinin standart koşullarda performans testleri yapılmıştır. Her katalizör için elde edilen toplam hidrojen miktarı zamana bağlı olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak ortalama hidrojen üretim hızları ($\text{mL g}^{-1} \text{ dk.}^{-1}$) hesaplanmış ve Çizelge 5.4' de topluca gösterilmiştir.

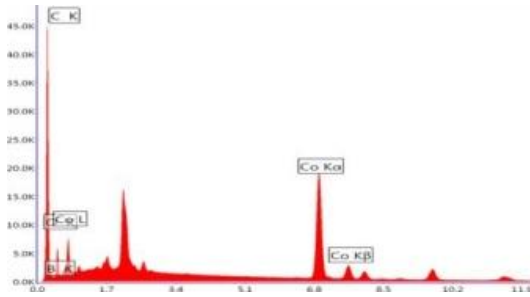
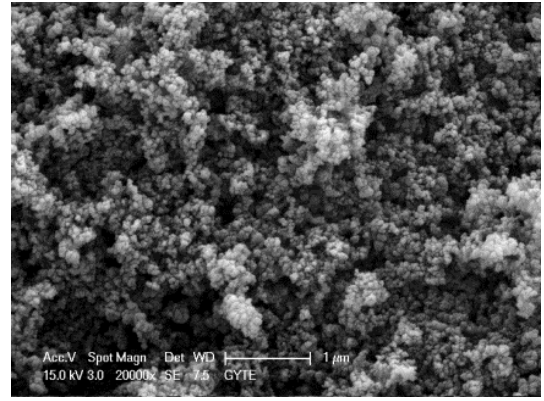
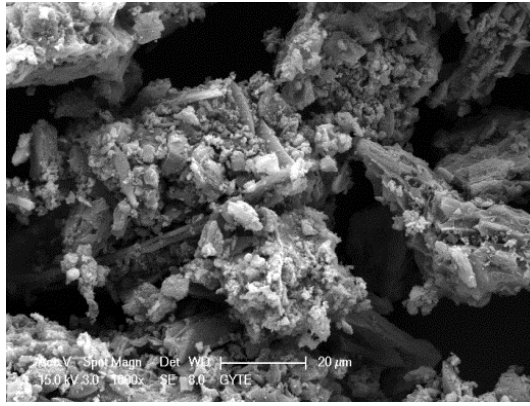
Çizelge 5.4. Sentezlenen destekli katalizörlerin standart koşullardaki hidrojen üretim hızları (%10 NaBH₄, %5 NaOH, T=40 °C).

No	Katalizör	Katalizör Miktarı (g)	Reaksiyon süresi (dk.)	Hidrojen Üretim Hızı (mL g ⁻¹ dk. ⁻¹)
1	%10 CoB/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0.2	28.5	4121.7
2	%10 CoB/SiO ₂	0.2	27.0	4388.8
3	%10 CoB/Klinoptilolit	0.2	32.0	3703.1
4	%10 CoB/ZrO ₂	0.2	15.0	7900.0
5	%10 CoB/TiO ₂	0.2	15.0	7900.0
6	%10 CoB/γ-Al ₂ O ₃	0.2	11.5	10304.3
7	%10 CoCl ₂ /AC	0.1	36.0	6583.3
8	%10 CoCl ₂ /AC	0.05	80.0	5925.0
9	%10 CoCl ₂ /CB	0.02	17.0	6970.6
10	%10 CoCl ₂ /CB	0.05	70.0	6771.4
11	%30 CoCl ₂ /CB	0.05	32.0	4937.5
12	%4 Pt/CB	0.11	59.0	9129.4
13	%4 Pt _{0,7} -Co _{0,3} /CB	0.11	131.0	4090.9
14	%4 Pt _{0,5} -Co _{0,5} /CB	0.11	103	5229.0
15	%4 Pt _{0,3} -Co _{0,7} /CB	0.11	52.0	7596.0
16	%4 Pt _{0,1} -Co _{0,9} /CB	0.11	51.7	10425.0
17	%4 Co-B/CB	0.125	28.5	16631.0
18	%4 Co-B/AC	0.125	38.5	12311.0
19	%4 Pt _{0,5} -Co _{0,5} /AC	0.11	249.0	2454.0

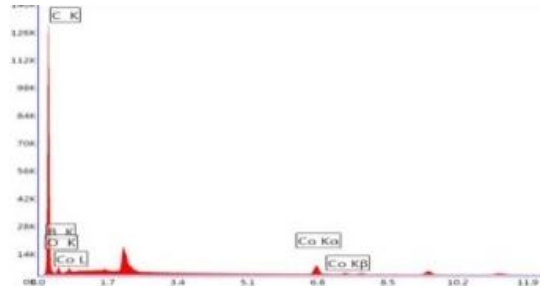
Çizelge 5.4' te görüldüğü gibi hidrojen üretim hızlarına göre destek malzemeleri $CB > AC > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 \sim \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 > \text{Klinoptilolit}$ şeklinde sıralanmaktadır. En iyi hidroliz veriminin alüminyum oksit ve karbon siyahı (Vulcan XC-72) desteğiyle hazırlanan katalizörler varlığında olduğu gözlemlenmiştir. Tablodan görüldüğü gibi kobalt içeren katalizörlerin aynı miktarda platin içeren katalizörlerden daha aktif olduğu anlaşılmaktadır. %4 Pt/CB katalizörü $9129.4 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1} \text{ H}_2$ üretirken, toplamda aynı miktarda metal içeren katalizör kompozisyonunda kobalt miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı da artmaktadır (Çizelge 5-4: No 12-16). Tamamen kobalt içeren %4 CoB/C katalizöründe (No:17) ise $16631 \text{ mL g}^{-1} \text{ dk}^{-1} \text{ H}_2$ açığa çıkmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak Co-B katalizörlerin, PEM yakıt dizinlerine hidrojen sağlayan jeneratörlerde yıllardır kullanılan ve pahalı bir soy metal olan platinyum katalizörden daha yüksek aktivite göstermesi, bu çalışmanın da ana hedeflerinden biri olan ucuz ve etkili katalizör geliştirme ile örtüşmektedir.

Karbon destekli katalizörler karşılaştırıldığında; CoB/CB' na göre daha yüksek yüzey alanına sahip olan CoB/CA katalizörünün daha düşük katalitik aktivite göstermesi, bu iki karbon türü dikkate alındığında Co-B katalizörler için yüzey alanının hidrojen üretim hızına etki eden en önemli faktör olmadığını göstermektedir. Daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, aktif fazı daha iyi disperse etmesine karşın gerek daha mikro-gözenekli yapısı ($<2 \text{ nm}$) gerekse hidrofobik özelliği ile sodyum bor hidrürün iç yüzeylere difüzyonunu zorlaştırmakta ve hidroliz sürecinde aktif faz ile NaBH_4 temasını azalmaktadır.

Karbon destekli katalizörlerin SEM görüntüleri (Şekil 5.2) ve EDX spektrumları (Çizelge 5.5) incelendiğinde Co-B/CB destek malzemesinin iç kısımlarındansa yüzeyde daha yüksek oranda kobalt borid taneciklerinin var olduğu görülmektedir. Elementel analiz değerlerinden yola çıkarak aktif karbon yüzeyinde ağırlıkça %2.82 Co, karbon siyahında ise %3.80 Co 'ın var olduğu tespit edilmiştir.



(a)



(b)

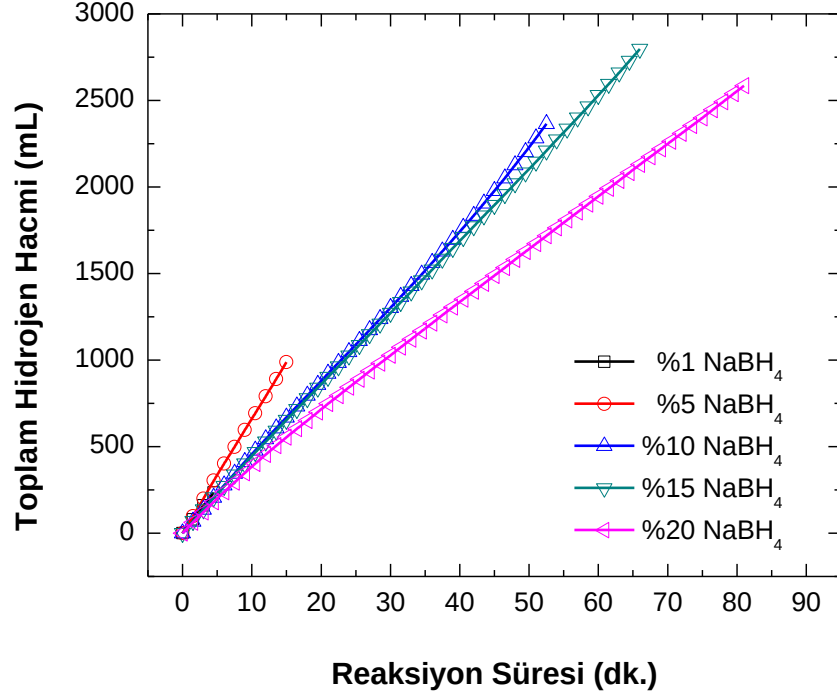
Şekil 5.2. Karbon destekli kobalt borid katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDX spektrumları (a) Co-B/AC (b) Co-B/CB.

Çizelge 5.5. Karbon destekli Co-B katalizörlerinin elementel analiz değerleri.

Katalizör	B (wt%)	C (wt%)	O (wt%)	Co (wt%)
Co-B/AC	10.15	81.80	5.23	2.82
Co-B/CB	10.22	77.69	8.29	3.80

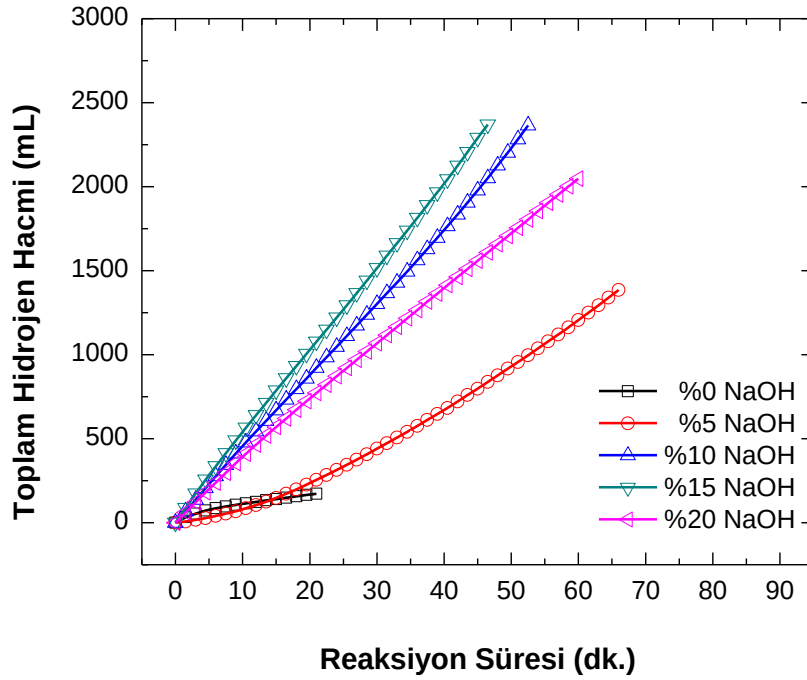
Sodyum bor hidrürün hidrolizi ile hidrojen üretimi katalizör performansının yanı sıra tepkime sıcaklığı ve NaBH_4 derişimi gibi diğer parametrelere de bağlıdır. Bu parametrelerin hidrojen üretimine etkisinin aydınlatılabilmesi için sıcaklık (30 °C), alkali miktarı (%5 NaOH) ve sodyum borhidrür konsantrasyonu (%10 NaBH_4)

değerlerinden ikisi sabit tutularak diğer parametrenin etkisi yapılan çalışmalarda metal oksit destekli katalizörler içerisinde en yüksek katalitik aktivite gösteren %10' luk Co-B/ γ -Al₂O₃ katalizörü varlığında belirlenmiştir.



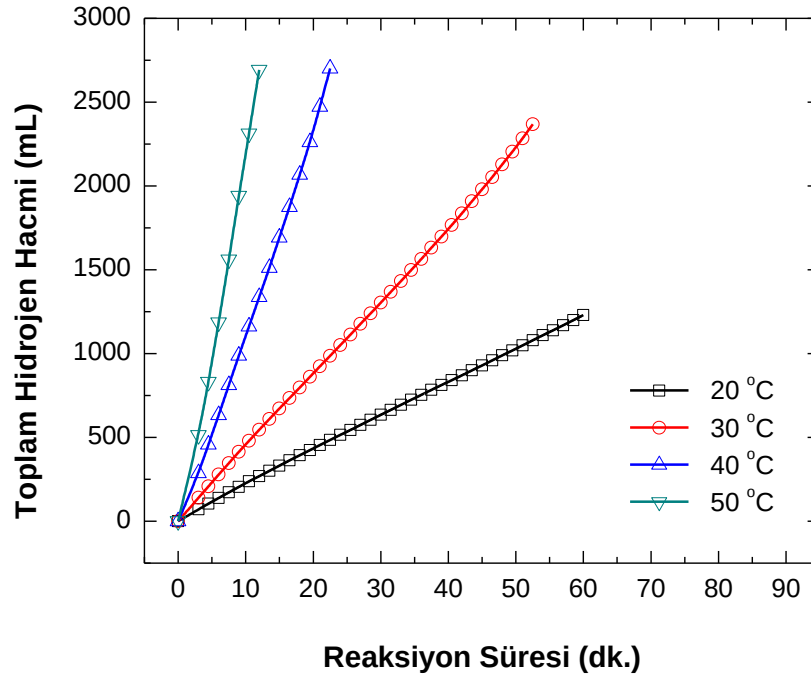
Şekil 5.3. γ -Al₂O₃ destekli kobalt katalizör varlığında NaBH₄ derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi.

NaBH₄ başlangıç derişimi ne bağılı olarak 30 °C tepkime sıcaklığında elde edilen zamana bağılı olarak üretilen toplam hidrojen miktarları Şekil 5.3' de verilmiştir. Bilindiği gibi NaBH₄ derişimi arttıkça enerji yoğunluğu da artmaktadır. Ancak, sodyum bor hidrür derişimi arttıkça hidrojen üretim hızının azaldığı gözlemlenmektedir. Sodyum bor hidrür miktarının artması ile çözeltinin viskozitesi artmaktadır. Viskozite artışı sodyum bor hidrürün çözültiden katalizör yüzeyine transferini zorlaştırmaktadır.



Şekil 5.4. γ - Al_2O_3 destekli kobalt katalizör varlığında NaOH derişiminin hidrojen üretim hızına etkisi.

NaOH derişiminin etkisinin incelendiği denemelerde, NaOH miktarının %0' dan %15' e kadar artması ile kademeli olarak hidrojen üretim hızı artmakta olduğu, NaOH derişimi %15 den %20' ye yükseltildiğinde ise üretim hızında ciddi bir düşüş olduğu gözlemlenmektedir. Çözeltide sodyum hidroksitin varlığı birbiri ile yarışan iki mekanizma gerçekleştirmektedir. Birincisi, artan NaOH konsantrasyonu aktif faz olan kobalt borid oluşumunu artırmakta bu da aktiviteye olumlu etki yapmaktadır. Diğer taraftan, artan NaOH derişimi ile çözeltinin pH' sı artmakta, hidroliz tepkimesinde OH^- iyonlarının inhibitör rolü oynaması ve proton derişiminin azalmasına neden olmaktadır. NaBH_4 ' ün bu şekilde yavaş iyonlaşması katalitik aktiviteyi olumsuz etkilemektedir. Bu iki mekanizma dikkate alındığında %15' lik NaOH derişimine kadar birinci mekanizmanın sonrasında ise ikinci mekanizmanın daha aktif rol oynadığı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.5. γ -Al₂O₃ destekli kobalt katalizör varlığında tepkime sıcaklığının hidrojen üretim hızına etkisi.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneysel çalışmada gözlemlendiği gibi sıcaklığın 20 °C' den 50 °C' ye artışı ile hidrojen üretim hızı artmaktadır. Tüm sıcaklıklarda hidrojen üretim hız grafiğinin lineer olarak artması, katalizörün reaksiyon sonuna dek sabit aktiviteyle çalıştığını veya başka bir deyişle stabil olduğunu göstermektedir. Katalizör aktivitesini literatür değerleri ile karşılaştırmak için, hidrojen üretim hızları (k hesaplanmış) ve Arrhenius eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6. Hidrojen üretim hızları ve hız sabitleri.

Sıcaklık (K)	Hidrojen üretim hızı (mL min ⁻¹ g ⁻¹)	Hız sabiti (mol min ⁻¹ g ⁻¹)
293	1721.13	0.0715
303	3500.73	0.1400
313	8567.55	0.3336
323	16704.00	0.6303

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (4.2)$$

burada k_0 hız sabitini ($\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$), E_a aktivasyon enerjisini (kJ mol^{-1}), R gaz sabitini ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T ise reaksiyon sıcaklığını (K) göstermektedir. $\ln k$ ya karşı çizilen mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) grafiğinde, lineer doğru $\ln k = -6248.3 1/T + 18.705$ ($R^2 = 0.9879$) olarak bulunmuş, aktivasyon enerjisi bu doğrunun eğiminden 51.948 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Literatürde Yi Chun ve arkadaşları aktivasyon enerjisini 56.8 kJ/mol olarak bulmuşlardır(Yi Chun et al.,). Yapılan bu çalışmada aktivasyon enerjisi 51.948 kJ/mol ' e düşürülerek yaklaşık olarak %8.5' lik bir iyileşme sağlanmıştır.

6. BULGULAR

Günümüzde enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtların çevreye verdiği olumsuz etkilerin yanı sıra gelecekte Dünya enerji ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalacak olmaları yeni enerji teknolojileri kapsamında alternatif enerji kaynaklarının kullanımının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Alternatif yakıtlar içinde en verimlisi ve kullanışlısı olarak kabul edilen hidrojen, yakılarak doğrudan enerji üretiminde kullanılabilirliğinin yanı sıra, en etkin kullanım yolu yakıt pillerinde kullanımıyla elektrik enerjisinin elde edilmesidir.

Hidrojen depolayıcı olarak sodyum borhidrürün tercih edilmesinin en önemli nedeni depolanan hidrojenin uygun katalizör varlığında düşük sıcaklıklarda bile kontrollü bir şekilde üretilbilmesidir. Bu tez çalışması kapsamında PEM tipi yakıt hücreleri gibi mobil sistemlerde kullanılabilmesini mümkün kılmak amacıyla sodyum bor hidrürün katalitik hidroliz reaksiyonunu hızlandıracak destekli ve desteksiz katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilerek aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır:

1. Katalizör sentezi çalışmalarında kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar edilebilirlik yönünden avantajlı bir yöntem olan yaş emdirme-indirgeme yöntemi kullanılarak destekli ve desteksiz metal katalizörler sentezlenip, aktivite testleri yapılarak karakterize edilmişlerdir.
2. Desteksiz metal borür katalizörler içerisinde yapılan aktivite karşılaştırmalarında kobalt borür katalizörlerin en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.
3. Kalsinasyon sıcaklığının katalitik aktiviteye etkisinin incelendiği metal borür katalizörlerde, sentez sonrası amorf yapıda olan katalizörlerin ısıl işlemle birlikte kristal yapıya sahip oldukları ve buna bağlı olarak da aktivitenin yükseldiği gözlemlenmiştir.
4. Destek malzemesi kullanılarak geliştirilen tüm katalizörlerin desteksiz formlarına göre daha yüksek aktiviteye sahip olduğu, özellikle metal oksit ve karbon destekli katalizörlerin yüksek performans gösterdikleri görülmüştür.

5. Alkali sodyum bor hidrürün hidrolizi ile hidrojen eldesinde, metal oksit destekli kobalt katalizör aktivitelerinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 \sim \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2 > \text{Klinoptilolit}$ şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir.

6. Karbon destekli katalizörler içerisinde aktif karbona göre daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen karbon siyahı destekli kobalt katalizörün daha yüksek aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

Adris A.M, Lim C.J., Grace J.R., "The fluidized-bed membrane reactor for steam methane reforming: Model verification and parametric study", Chemical Engineering Science, pp 1609-1622, (1997).

Alonso R.P., Sicurelli A., Callone E., Carturan G., Raj R., "A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH_4 for fuel cells", Journal of Power Sources 165 315–323, (2006).

Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grunwald W., "Carbon nanostructures: An efficient hydrogen Storage medium for fuel cells", Fuel Cells Bulletin, Vol.4, Issue.38, 9-12, (2001).

Barbir F., "PEM Fuel Cells: Theory and practice sustainable world series", Elsevier Academic Press, (2005).

Barbir F., "Safety issues of hydrogen in vehicle", Fuel Cell Vehicles Conference, IIR Ltd., London, (2003).

Baschuk J.J., Xianguo Li., "Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells", International Journal of Energy Research, 25, pp 695-713, (2001).

Bharadwaj S.S., Schmidt L.D, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas", Fuel Processing Technology, 42(2-3), 109-127, (1995).

Chen Yi, "Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles", Catalysis Today, pp 3-16, (1998).

Chuan Wu, Feng Wu, Ying Bai, Baolian Yi, Huamin Zhang, "Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution", Materials Letters, Vol. 59, p. 1748–1751, (2005).

Coffey T., "Hydrogen as a fuel for department of defens", Defense Horizons, 36: 3-4, (2003).

Demirci U.B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P., "Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell, Fuel Cells, vol. 10(3), p. 335 - 350, (2010).

Demirci U.B., Garin f., "Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate", Journal of Alloys Compounds 463 107-111, (2008)

Demirci U.B., Miele P., "Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen Carrier, its history", Comptes Rendus Chimie, 1-8, (2008).

Dong H., Yang H., Ai X., Cha C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride using Ni boride catalyst", International Journal of Hydrogen Energy, 28, pp. 1095–1100 (2003).

European Commusion, "Hydrogen energy and fuel cells: A vision of our future", European Commusion, (2003).

Eward R., "Requirements for advenced mobile storage system", International Journal of Hydrogen Energy, 23: 803-814, (1998).

Gasam H., "Hidrojenin depolanması ve taşınması", Hidrojen Eğitim Konferansı, Bahçeşehir Üniversitesi, (2006).

Gosselink J.W., "Pathways to a more sustainable production of energy: Sustainable hydrogen a research objective for shell international", International Journal of Hydrogen Energy, 27: 1125-1129, (2002).

Güldal N.Ö., "Sodyum Tetrahidroborattan hidrojen üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2006).

Holbrook K.A., Twist P.J., "Hydrolysis of the borohydride ion catalysed by metal–boron alloys", Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, (1971).

İlbaş A.İ., "Enerji ve Çevre", (2008).

İnan D., "Geçmişten bugüne enerji kullanımı", Temiz Enerji Vakfı Yayınları, (2001).

Kojima Y., Yasuaki K., Haruyuki N., Shinichi M., "Compressed hydrogen generation using chemical hydride", Journal of Power Sources, 135 36–41, (2002).

Kong V.C.Y., Foulkes F.R., Kirk D.W. ve Hinatsu J.T., "Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydride", International Journal of Hydrogen Energy, 24: 665-675, (1999).

Konstantopoulou P., Giannopoulos M.F., "Multicriteria analysis of hydrogen production technology", International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, İstanbul, 115-122, (2005).

Krishnan P., Tae H.Y., Won Y.L., Chang S.K., "PtRu-LiCoO₂—an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", Journal of Power Sources, 143 17–23, (2005).

Larichev Y.V., Netskina O.V., Komova O.V., Smagina V.I., "Comparative xps study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, 35 pp. 6501–6507, (2010).

Levy A., Brown J.B., Lyons C.J., "A practical controlled source of hydrogen-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride", Industrial & Engineering Chemistry Research, 52 (3), pp 211–214, (1960).

NPC, "Facing the hard trust about energy", National Petroleum Council, (2006).

Nuralın L., "Kontrollü hidrojen üretimi", Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).

Othmer K., "Encyclopedia of chemical technology", John Wiley and Sons., NewYork, (1978).

Özkar S., Keçeli E., "Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, (2008).

Petrucci R.H., Harwood W.S., "Genel kimya: Prensipler ve modern uygulamalar", 6.baskı, MacMillan, New York, (1995).

Recupero H., Pino L., Maggio G., "Modeling polymer electrolyte fuel cells: An innovative approach", *Journal of Power Source*, 71, 208, (2001).

Santos D.M.F., Sequeira C.A.C., "Sodium borohydride as a fuel for the future", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 3980-4001, (2011).

Schlesinger H.I., Herbert C.B., Finholt A.E., Gilbreath J.R., Hoekstra H.R., Hyde E.K., "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen", *Journal of the American Chemical Society*, 75 (19, pp 215-219, (1953).

Sean S.M., Xiangdong Y., "Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, pages 5983–5997, (2011).

Shang Y., Chen R., "Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH₄ basic solution: optimization of NaBH₄ concentration", *American Chemical Society*, 20 (5), pp 2142-2148, (2006).

Smagina V.I., Storozhenko P.A., Netskina O.V., Komova O.V., Odegova G.V., Samoilenko T.Y., "Effect of the nature of the active component and support on the activity of catalysts for the hydrolysis of sodium borohydride", *Kinetics and Catalysis*, 48 pp. 168–175, (2007).

Sossina M. H., "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia*, 51, 5981-6000, (2003).

Suda, S., , "Aqueous borohydride solution", 115-120, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., "Handbook of fuel cells: Volume 3 fuel cell technology and applications part 1", John Wiley & Sons, Chichester, (2003).

Veziroğlu T., Nejat ve Barbir F., "Hydrogen energy technologies", UNIDO, A 1400 Vienne, Austria, (1998).

"World energy outlook", International Energy Agency (IEA), (2008).

"World energy outlook", International Energy Agency (IEA), (2006).

Yamamoto J., "The sodium borohydride digest", Rohm and Haas, (2003).

Yıldız İ.E., "Buji ateşlemeli motorda LPG ve hidrojen kullanımının performans ve emisyonlara etkisinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-14, (2004).

Yi-Chun L., Miao-Sheng C., Yu-Wen C., "Hydrogen generation by sodium borohydride hydrolysis on nanosized CoB catalysts supported on TiO₂, Al₂O₃ and CeO₂", International Journal of Hydrogen Energy, pages 4254-4258, (2011).

Zhang J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra D. ve Ramachandran P.V., "Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis", International Journal of Hydrogen Energy, 31 (15): 2292-2298, (2006).

Zhu, J., "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over ZrO₂-based defective oxides", PhD Thesis, Twente University, (2005).

ÖZGEÇMİŞ

Ferhat Orhan BAYDAROĞLU 1984 yılında Bursa' da dünyaya geldi. Lise öğrenimini Turhan Tayan Anadolu Lisesi' nde bitirdi. 2004 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü' nde başladığı lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı. Denizli' de kısa dönem olarak vatani görevini tamamladıktan sonra, 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü' nde yüksek lisans öğrenimine başladı.

