

**ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN
KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ**

Esra KARAPINAR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2008

ANKARA

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

Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Atilla BIYIKOĞLU

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 08 / 07 /2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Esra KARAPINAR

ALKALİ SODYUM BORHİDRÜR ÇÖZELTİSİNDEN KATALİTİK HİDROJEN ÜRETİMİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Esra KARAPINAR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2008

ÖZET

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

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

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

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

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

Bilim Kodu : 912.1.038

**Anahtar Kelimeler : Sodyum borhidrür, hidroliz, hidrojen üretimi,
katalizör**

Sayfa Adedi : 110

Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Özkan Murat DOĞAN

**CATALYTIC HYDROGEN PRODUCTION FROM ALKALI SODIUM
BOROHYDRIDE SOLUTIONS**

(M.Sc. Thesis)

Esra KARAPINAR

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2008

ABSTRACT

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

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

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

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

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

Science Code :912.1.038

Key Words :Sodium borohydride, hydrogen production, hydrolysis, catalyst

Page Number :110

Adviser :Assoc. Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. ALTERNATİF YAKIT HİDROJEN.....	5
2.1. Hidrojen Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları.....	5
2.1.1. H ₂ kullanımının avantajları.....	5
2.1.2. H ₂ kullanımının dezavantajları.....	8
2.2. Elde Edilen Kaynaklar.....	8
2.2.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi.....	8
2.2.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi.....	9
2.2.3. Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi.....	9
2.2.4. Hidrojenin elektrolizle üretilmesi.....	10
2.2.5. Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi.....	11
2.3. Kullanım Alanları.....	12
2.4. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması.....	13

Sayfa

2.4.1. Hidrojenin depolanması.....	13
2.4.2. Hidrojenin taşınması.....	23
2.5. Yakıt Pilleri.....	24
2.6. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Edilmesinde Yapılan Çalışmalar.....	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	39
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	39
3.2. Deneysel Yöntem.....	40
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
4.1. Farklı NaBH_4 ve Katalizör Miktarları ile Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi.....	44
4.2. Çeşitli NaOH Konsantrasyonlarında Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar.....	47
4.3. Zamanla Üretilen Toplam Hidrojenin Hacminin Değişimi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	54
4.4. Değişik NaOH Konsantrasyonlarda ve Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi.....	59
4.5. Sıcaklığın Üretilen Hidrojen Hacmi Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi.....	63
4.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması.....	73
4.7. Üretilen Hidrojenin Maliyetinin Belirlenmesi.....	73
5. SONUÇLAR.....	74
6. ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	76
EKLER.....	82
EK-1. Hidrojen miktarının teorik olarak hesaplanması.....	83

Sayfa

EK-2. Farklı NaBH_4 ve NaOH miktarları ile yapılan deneysel çalışma.....	85
sonucunda üretilen hidrojen	
EK-3. $0,6 \cdot 10^{-4}$ g/ml ve $1,25 \cdot 10^{-4}$ g/ml NaBH_4 konsantrasyonlarında ~3 ve ~10 g katalizör yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen miktarları.....	86
EK-4. Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları.....	89
EK-5. Farklı NaOH konsantrasyonları ile farklı sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda üretilen hidrojen miktarları.....	96
EK-6. SEM-EDS analizleri.....	102
EK-7. Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz.....	107
ÖZGEÇMİŞ.....	110

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Hidrojen, benzin ve metanın yakıt özellikleri.....	7
Çizelge 2.2. Değişik ortamlarda depolanabilecek H ₂ miktarı ve enerji yoğunlukları.....	15
Çizelge 3.1. İncelenen parametreler ve madde miktarları.....	41

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Hidrojende depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri.....	14
Şekil 2.2. Otomotiv ve benzer uygulamalar için sıvı esaslı sodyum borhidrür sisteminde akış diyagramı.....	22
Şekil 2.3. Yakıt pilinde elektrik akımı üretimi.....	26
Şekil 3.1. NaBH_4 'ten H_2 gazı üretiminde izlenilen deneysel yöntem.....	42
Şekil 4.1. Değişik NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonlarının üretilen hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.2. $0,6 \cdot 10^{-4}$ g/ml NaBH_4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	46
Şekil 4.3. $1,25 \cdot 10^{-4}$ g/ml NaBH_4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 10 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	46
Şekil 4.4. $1,25 \cdot 10^{-4}$ g/ml NaBH_4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 3 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	47
Şekil 4.5. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	48
Şekil 4.6. % 3 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	48
Şekil 4.7. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	49
Şekil 4.8. % 7 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$).....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. % 9 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	50
Şekil 4.10. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	50
Şekil 4.11. % 15 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	51
Şekil 4.12. Pt-%1,0 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	52
Şekil 4.13. Pt-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	52
Şekil 4.14. Ru-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	53
Şekil 4.15. Pd-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	53
Şekil 4.16. Rh-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C).....	54
Şekil 4.17. Pt-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H ₂ hacmi.....	55
Şekil 4.18. Pt-%1 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H ₂ hacmi.....	55
Şekil 4.19. Ru-%0,5 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H ₂ hacmi.....	56
Şekil 4.20. Pd-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H ₂ hacmi.....	56
Şekil 4.21. Rh-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H ₂ hacmi.....	57
Şekil 4.22. Pt-%1,0 katalizörü için % 1 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 4.23. Pt-%1,0 katalizörü için % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	58
Şekil 4.24. Pt-%1,0 katalizörü için % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi.....	59
Şekil 4.25. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40°C).....	60
Şekil 4.26. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60°C).....	60
Şekil 4.27. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40°C).....	61
Şekil 4.28. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60°C).....	61
Şekil 4.29. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40°C).....	62
Şekil 4.30. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=60°C).....	62
Şekil 4.31. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi.....	63
Şekil 4.32. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi.....	64
Şekil 4.33. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi	64
Şekil 4.34. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi	65
Şekil 4.35. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	66

Şekil	Sayfa
Şekil 4.36. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	66
Şekil 4.37. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	67
Şekil 4.38. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	67
Şekil 4.39. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	68
Şekil 4.40. % 1 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	68
Şekil 4.41. % 5 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	69
Şekil 4.42. % 10 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	69
Şekil 4.43. % 1 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	70
Şekil 4.44. % 5 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	70
Şekil 4.45. % 10 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	71
Şekil 4.46. % 1 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi	71

Şekil	Sayfa
Şekil 4.47. % 5 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi.....	72
Şekil 4.48. % 10 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi	72

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin resmi.....	40
Resim 3.2. Deney sisteminin resmi.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
M_A	Molekül Ağırlığı, g/mol
m_{NaBH_4}	$NaBH_4$ 'ün Ağırlığı, g
n_{NaBH_4}	$NaBH_4$ 'ün Mol Sayısı, mol
T	Sıcaklık, °C
V	H_2 Hacmi, L
v	Çözelti Akış Hızı, ml/s
ρ_{H_2}	H_2 Yoğunluğu, g/L
Kısaltmalar	Açıklama
H_2	Hidrojen
İ.Y.M	İçten Yanmalı Motor
$NaBH_4$	Sodyum borhidrür
$NaBO_2$	Sodyum metaborat
$NaOH$	Sodyum hidroksit
O_2	Oksijen
PEM	Polimer Elektrolit Membran
Pd-%0,5	Paladyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
PPM	Pompa Besleme Hızı
Pt-%0,5	Platin Katalizörü [%0,5 (a/a)]
Pt-%1,0	Platin Katalizörü [%1,0 (a/a)]
Rh-%0,5	Rodyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
Ru-%0,5	Rutenyum Katalizörü [%0,5 (a/a)]
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

1. GİRİŞ

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

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

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

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

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

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

Fosil yakıtların içindeki karbonun, havadaki oksijen ile birleşmesi sonucu, CO₂ (tam yanma halinde) veya CO (yarım yanma halinde veya yanma havasının az olması) gazları ortaya çıkmaktadır. Yine yakıt içerisinde eser miktarda bulunan kurşun, kükürt gibi elementler yanma sıcaklığında oksijen ile birleşerek insan sağlığı açısından önemli tehdit oluşturan bileşikler (SO_x, PbO, NO_x...) oluşturmaktadır. Bu yanma ürünleri atmosfere bırakılmakta ve atmosfer içerisinde birikmektedir. Fotosentez, çürüme gibi tabi dönüşümler bu birikime engel olabilse de, aşırı yakıt tüketimi kısa süreli bir birikime neden olmakta ve atmosfer içinde biriken bu yanma gazları, güneş ve yer arasında tabi olmayan bir katman meydana getirerek, insan ve bitki hayatı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Sera Etkisi (Isı enerjisinin karbondioksit gibi gazlar tarafından emilip atmosferde alıkonmasıyla ortaya çıkan ısı artışı) olarak da bilinen bu etki bugün önemle üzerinde durulan konulardan birisi olmuştur [3].

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

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

Hidrojen, evrenin temel enerji kaynağı olup, en basit ve en çok bulunan elementidir. Doğada bileşik biçimde, örneğin su olarak bol miktarda bulunan hidrojen serbest biçimde bulunmadığından, bir doğal enerji kaynağı değildir. Enerji kaynağından çok bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmektedir. Elektriğe 20. yüzyılın enerji taşıyıcısı, hidrojene ise 21. yüzyılın enerji taşıyıcısı diyen çevreler vardır. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir. Ülkemizde suni gübre sanayi (25 000 m³), bitkisel yağ (margarin) üretimi (16 000 m³), petrol arıtım rafinerisi (1 200 m³), petrokimya endüstrisi (30 000 m³), hidrojene hayvansal yağ üretimi (200-300 m³) ve çeşitli yerlerde kullanılmak üzere basınçlı silindirlerde gaz veya sıvı hidrojen üretimi (6 000 m³) sadece sanayide kullanılmak üzere üretilmektedir.

H₂ enerjisi teknolojisinin dünyadaki gelişimi; hidrojenden, yakıt pili teknolojisi ile elektrik elde edilmesi üzerine ilerlemektedir. Bugüne kadar, yakıt pillerini çeşitli yönleriyle inceleyen 200'den fazla araştırma NASA tarafından desteklenmiştir. Bugün, Apollo ve Space Shuttle görevlerinde güvenli olarak elektrik (ve su) sağlamış olmaları nedeniyle, yakıt pilleri uzaydaki rollerini ispatlamış bulunmaktadır.

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

H₂ elde etmede büyük önem kazanan bor bileşiklerinin en önemli özelliği, hidrojeni serbest halde değil de sodyum borhidrür şeklinde bir kimyasal bileşikte depo edebilmesidir. Yakıt pilleri için gerekli hidrojen yüksek basınç altında depo edilmeye gerek kalmadan bu bileşikte depo edilebilir. Türkiye'nin bilinen rezervleri incelendiğinde ise, önceliği başta toplam dünya

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

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

2. ALTERNATİF YAKIT HİDROJEN

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

2.1. H₂ Kullanımının Avantajları ve Dezavantajları

2.1.1. H₂ kullanımının avantajları

Geleceğin yakıtı yenilenebilir ve çevre kirliliğinden bağımsız olarak kullanılabilir. Fazla miktarda üretilebilir olması ve kirliliğin çok az olması sebebiyle H₂ gelecek için desteklenebilecek bir yakıttır [8].

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

Yakıt olarak hidrojen

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

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

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

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

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

Hidrojen, kimyasal yapısı itibarıyla karbon ve kükürt içermemekte, reaksiyon sonucu diğer yakıtların sebep olduğu, zararlı atıklar olarak bilinen CO, CO₂, C_nH_m, SO_x, NO_x vb. oluşumların aksine sadece su buharı oluşturmaktadır. Sadece havada yer alan azot nedeniyle, NO_x oluşumu söz konusudur [7,9].

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2. H₂ kullanımının dezavantajları

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

2.2. Elde Edilen Kaynaklar

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

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

2.2.1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi

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

hidrojenin saf olarak üretilmesine engel olmaktadır [8].

2.2.2. Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

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

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

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

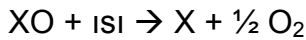
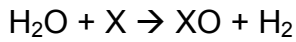
2.2.3. Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi

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

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

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

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



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

2.2.4. Hidrojenin elektrolizle üretilmesi

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

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

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

2.2.5. Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi (steam reforming)

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

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

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

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

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

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

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

2.3. Kullanım Alanları

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

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

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

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

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

2.4. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması

2.4.1. Hidrojenin depolanması

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

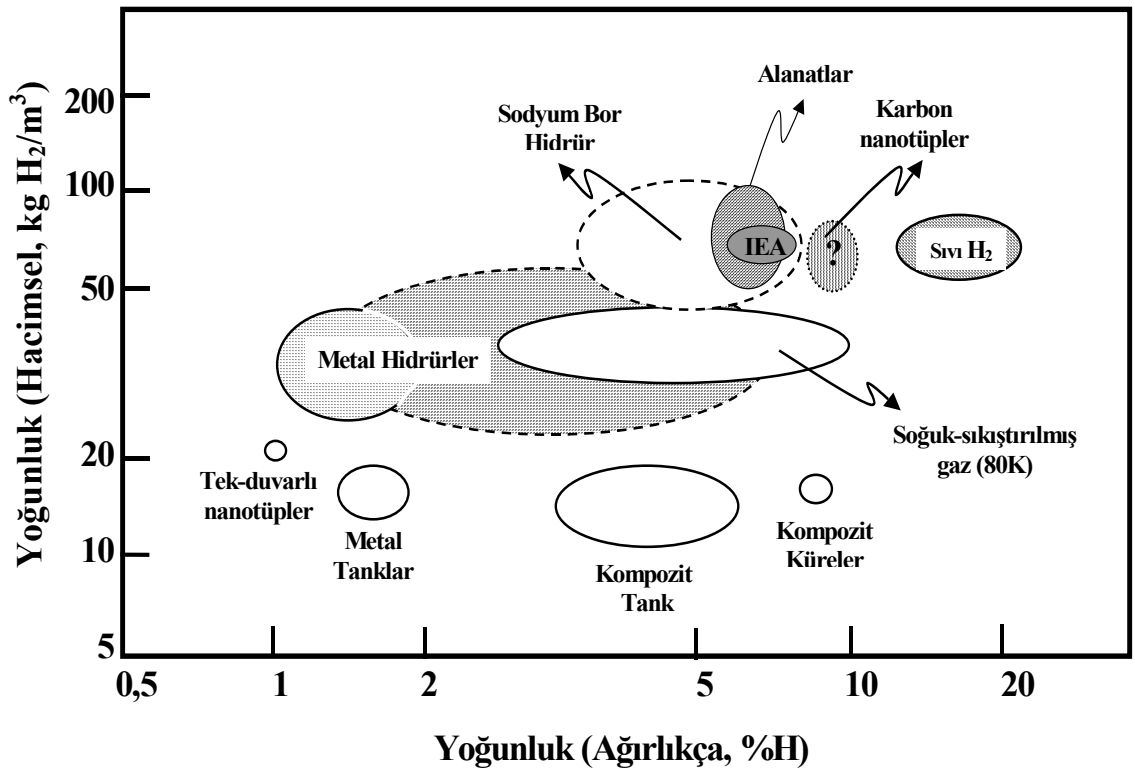
Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gerekmektedir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik de önem kazanmaktadır.

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

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

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

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



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

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

Çizelge 2.2. Değişik ortamlarda depolanabilecek H₂ miktarı ve enerji yoğunlukları

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (ağ.%)	Hacimce Yoğunluk* (H atomu/l) (x10 ²⁵)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ/kg	MJ/l
Gaz halde H ₂ (150 atm)	100,00	0,5	141,90	1,20
Sıvı H ₂ (-253 °C)	100,00	4,2	141,90	9,92
MgH ₂	7,65	6,7	9,92	14,32
VH ₂	2,10	11,4	-	-
Mg ₂ NiH ₄	3,60	5,9	4,48	11,49
TiFeH _{1.95}	1,95	5,5	2,47	13,56
LaNi ₅ H _{6.7}	1,50	7,6	1,94	12,77
NaAlH ₄	7,40	-		8.25
NaBH ₄ (katı)	10,60	6,8	-	-
NaBH ₄ -20 Sol.	4,40	-	44	-
NaBH ₄ -35 Sol.	7,70	-	77	-
Nanotüpler	1-10(?)	-	?	?
Benzin	-	-	47,27	6,6-9,9
Metanol	-	-	22,69	5,9-8,9
* Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.				

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

Tanklarda depolama

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

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

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

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu arttırmanın bir yöntemi de gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253°C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeyde olup, hidrojeninden sağlanacak enerjinin yaklaşık $\frac{1}{4}$ 'ü kadardır.

Nanotüplerde depolama

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

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

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

kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının m¼mk¼n olmadığını belirtmişlerdir [17-18].

Karbon nanot¼plerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla, nanot¼p¼n cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), t¼plerin kapalı veya açık olmasına, t¼p ¼l¼lerine (t¼p çapı ve uzunluğu vb.) ve t¼p y¼zeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik g¼stermektedir, Darkrim ve ark. (2002). Son 10 yılda karbon nanot¼plerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, birbirinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Chen ve ark. (1999), alkali metal-ilaveli çok duvarlı nanot¼plerde, 380°C'de ve atmosferik basınçta, ağırlıkça % 20 hidrojen depoladıklarını belirtmişlerdir. Yang (2000) ise aynı ¼retim metodu ve koşullar için kuru hidrojen gazında % 2,5'lik, yaş hidrojen için % 12'lik, depolama elde etmiştir. Yang, yaptığı değerlendirme sonucunda Chen ve ark. (1999)'nın elde ettiği y¼ksek kapasiteyi emilen su molek¼llerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değerin altında olduğunu belirtmiştir [14, 19, 20].

Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanot¼plerde depolanabilecek hidrojen miktarının g¼venilir tarzda tespiti amacıyla t¼m Avrupa genelinde ¼niversite ve araştırma enstit¼leri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır, Atkinson ve ark. (2001). İlk resmi sonuç Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı t¼pler için geri d¼n¼ř¼ml¼ depolama miktarı ağırlıkça % 1 olarak rapor edilmiştir [16].

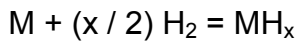
Nanot¼pler konulu depolama çalışmalarında ağırlık kazanan diğer bir malzeme bor nitr¼r (BN) d¼r. Bor nitr¼rde depolama nanot¼p, nanokaps¼l veya nanokafeslerde yapılabilmektedir. Oku ve Kuno (2003), BN'de ağırlıkça % 3 hidrojen depolamanın m¼mk¼n olabileceğini belirtmektedirler [21].

Wang ve ark. (2002), mekanik ¼đ¼tme ile elde ettikleri nano-BN'n¼n hidrojen atmosferi altında yapılan ¼đ¼tme sonucunda ağırlıkça % 2,6 hidrojeni

depoladığını belirtmişlerdir. Buna ilaveten, depolanan hidrojenin 300°C civarında geri bırakıldığını tespit etmişlerdir [22].

Metal Hidrürlerde depolama

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



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

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

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

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

Douglas ve Derek (1983) tarafından, hidrojen depolama açısından değişik türdeki hidrürlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından hidrürün çok kararlı olmaması temel bir özelliktir. Bu tarzda hidrojen depolayabilen farklı sistemler ana olarak AB₅, AB, AB₂, AB₃+A₂B₇ arametalleri ve Mg esaslı alaşımlardır. Yukarıdaki temel parametreler açısından verilen sistemlerin kıyaslamalı bir değerlendirmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir. AB₅ ve AB arametalleri (örneğin, sırası ile LaNi₅ ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte, özellikle AB₅, hidrojen depolayıcı malzemelerin gaz içerisinde O₂, H₂O, CO veya CO₂ olması durumunda gaz emici özelliklerini kalıcı olarak yitirmesi olarak isimlendirilen zehirlenmeye karşı iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı % 1-2'yi geçememektedir. Farklı sistemlerde elde edilen hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 2.2'de verilmektedir [26].

Çizelge 2.2'de görüleceği gibi söz konusu olabilecek metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağırlık % 7,6) ve düşük yoğunluğu ile (1,74 g/cm³, hidrür halinde 1,45 g/cm³) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumunun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450°C'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

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

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

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

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

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

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

Alanatlarda depolama

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

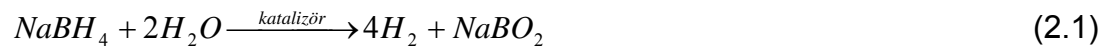
Alanatlarda hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalar da mevcuttur [31]. Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7,4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda birkaç aşamada gerçekleşmektedir,

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

Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, 1. ve 2. reaksiyonlar esas alınarak geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, reaksiyon hızlarının artırılması odaklı olarak sürdürülmektedir [33]. Özellikle son birkaç yıldır yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın C, Ti, TiCl₃ gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir. Örneğin, Zaluska ve ark. (2000) sodyum alanatı karbon ile mekanik olarak öğütterek, 80-140°C sıcaklık aralığında ağırlıkça % 2,5-3 hidrojeni dönüşümlü olarak depolayabilmişlerdir. 150-180°C aralığında ise geri dönüşümlü olarak depolanabilecek hidrojen miktarı % 4,5-5 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada sodyum alanat hidrojenin emilimi için 80-90 barlık bir basınç düzeyi gerektirmektedir, Mg için bu değer sadece 3-5 bardan ibarettir. Mekanik öğütme ile reaksiyonun kinetiği iyileşmiş olmakla beraber süreler metal hidrürlere oranla daha uzundur [34].

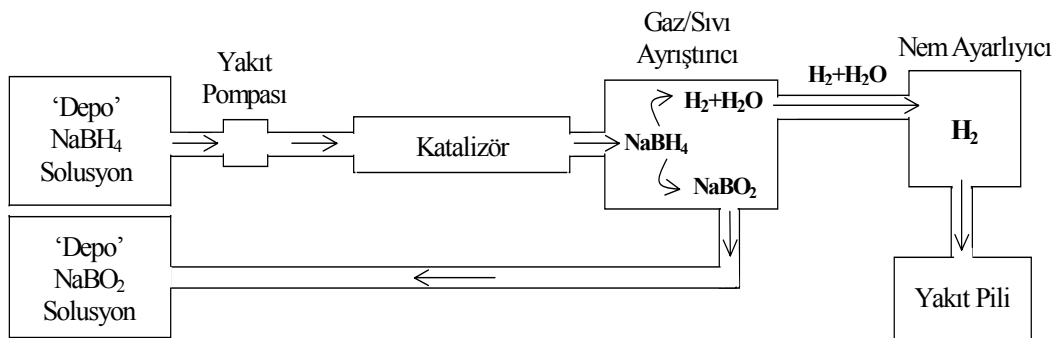
Bor esaslı depolama

Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum borhidrürü (NaBH₄) esas almaktadır. NaBH₄, katı halde ağırlıkça % 10,6 hidrojen içermektedir. Literatürdeki sodyum borhidrür konulu çalışmalar alanatlar ve yukarıda değinilen katı haldeki çalışmalardan farklı olarak sıvı halde kullanımı esas almaktadır. Çözelti halinde, sodyum borhidrür, aşağıdaki reaksiyona göre



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

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



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

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

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

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

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

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

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

2.4.2. Hidrojenin taşınması

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

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

2.5. Yakıt Pilleri

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

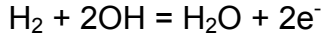
Yakıt pilleri, yakıt (direkt kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda ise; doğal gaz, LPG, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava veya oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çevirerek güç üreten sistemler olarak tanımlanmaktadırlar [38].

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

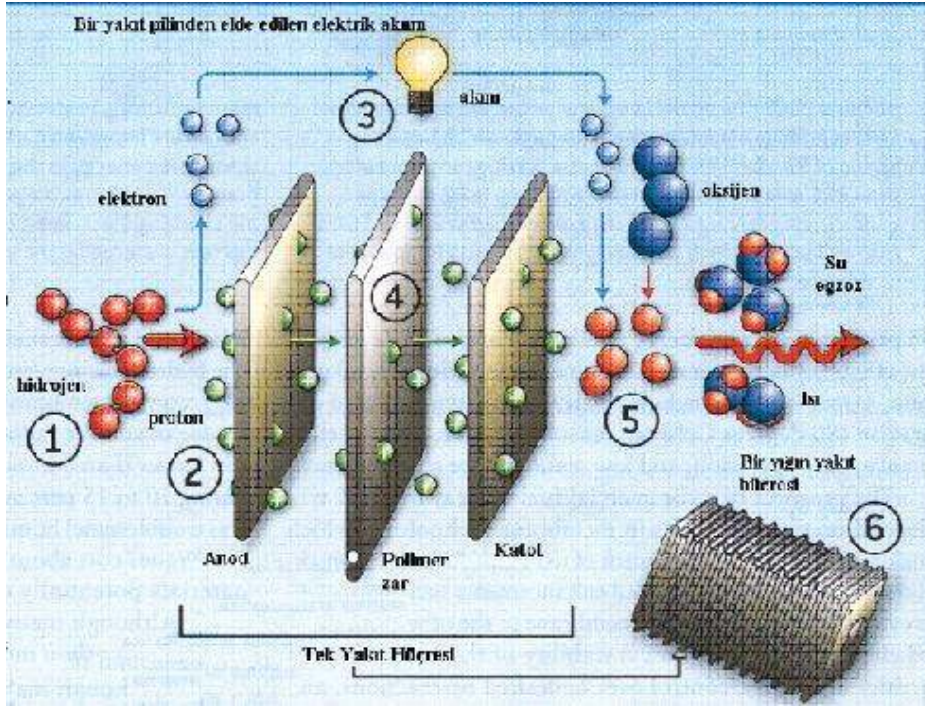
- ✓ Fosforik asit yakıt pili
- ✓ Katı oksit yakıt pili
- ✓ Erimiş karbonat yakıt pili
- ✓ Polimer elektrolit yakıt pili (PEM)
- ✓ Alkali yakıt pili

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

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



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



Şekil 2.3. Yakıt pilinde elektrik akımı üretimi

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

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

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

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

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

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

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

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

H₂ üretim hızı, yakıt pillerinin istenilen şiddette elektrik akımı verecek şekilde ayarlanır. Sudaki çözeltinin alevlenme ve patlama tehlikesi yoktur. Dolayısıyla hidrojen tanklarının neden olduğu tehlike bu teknik için söz konusu değildir. Otomobiller, teknoloji ticari hale dönüştüğünde benzin yerine depolarını notrium veya benzeri bor bileşikli yakıtlar ile dolduracaklardır [6].

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

2.6. Sodyum Borhidrürden Hidrojen Elde Edilmesinde Yapılan Çalışmalar

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

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

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

Kojima ve ark. (2002), sodyum borhidrür çözeltisi ve metal oksit üzerine kaplanmış metal katalizör kullanımının H_2 üretimine etkisini incelemişlerdir. Sodyum borhidrür su ile yavaşça reaksiyona girerek oda sıcaklığında, bileşikten 4 mol H_2 /mol oranında H_2 açığa çıkarır. Pt-TiO₂, Pt-CoO ve Pt-LiCoO₂ gibi metal-metal oksit katalizörleri kullanarak H_2 üretimi hızlandırılır. Metal kristallerinin boyutu azaltılır ve miktarı artırılırsa H_2 üretim oranı artar. Pt ve LiCoO₂ kullanılarak elde edilen H_2 üretim oranı, sırasıyla diğer metal ve metal oksitlerde elde edilen H_2 oranına göre oldukça yüksektir. Süperkritik CO₂ metot kullanımı, üstün özellikte katalizör vermektedir. Borhidrür iyonları NaOH ağırlığının en az % 5'ini içeren alkali çözelti içinde dengelenir. NaBH₄'ün kararlı alkali çözeltisi, hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir. Bu çalışmada kararlı halde NaBH₄ çözeltisinden H_2 elde etmede Pt-LiCoO₂'nin mükemmel bir katalizör olduğu bulunmuştur [39].

Hua ve ark. (2003) tarafından, oldukça kararlı ve aktif nikel borit katalizörü (Ni_xB) hazırlanarak, alkali NaBH₄ çözeltisinin katalitik hidrolizi için test edilmiştir. 150°C'de vakum ile ısıtılmasının ardından Ni_xB katalizörünün, katalitik aktiviteyi büyük oranda artırdığı ve kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Deneysel şartlarda hidroliz reaksiyonu ile hidrojen üretiminin 45°C'de kütlece % 6,75 olduğu ve oda sıcaklığında bile bu oranın kütlece %4'den büyük olduğu gözlemlenmiştir. Hidroliz reaksiyonunun, hidrojen depolanması için halen kullanılan alaşımlardan, çok daha fazla hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Ni_xB katalizörünün, ucuz ve hazırlanması kolay olduğundan, yerinde ve değiştirilebilir ortamlarda yapılan pratik hidrojen üretimi uygulamalarında kullanımının uygun olduğu ifade edilmektedir [40].

Wu ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada, proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde (PEMFC) hidrojen üretimi incelenmiştir. Emdirme (impregnation) methodu ile karbon destekli platin katalizörler sentezlenmiş ve NaBH₄ çözeltisinin hidrolizinde kullanılmıştır. Bu katalizörler mükemmel oranda H_2 üretimi sağlamakta ve verimi yaklaşık olarak % 100 olabilmektedir.

Bu hidrojen üretim sistemi, 100 mg % 20 Pt/C katalizörü ile PEMFC'ye 299 W sağlayacak kapasitededir ve PEMFC'de direk yakıt olarak kullanılabilir. Desteğin spesifik yüzeyi, H₂ üretiminde çok etkileyici bir faktör olmamakla birlikte, Pt yüklemesi, Pt partiküllerinin boyutu, dağılımı, ölçeği ve mikrogözenek yapısı H₂ üretim reaksiyonunda önemli rol oynamaktadır [41].

Kim ve ark. (2004) tarafından, alkali NaBH₄ çözeltisinin hidrolizinden hidrojen üretimi ve yüksek performanslı katalizör gelişimi üzerinde çalışılmıştır. Katalizör elektrodu bağlı iken stilen-butadien-kauçuk etkilidir çünkü hidrofilik özellik, katalizör içinde sıvı yakıtın süzülmesini artırır. NaBH₄'ün hızlı hidrolizinde, yüksek performanslı ve kısa bekleme süreli Co katalizörüyle karıştırılmış ipliksi (filamentary) Ni geliştirilmiştir. 96,3 ml/dk g gibi yüksek bir oranda hidrojen üretimi görülmüştür. Hidrojen gazının oda sıcaklığında da üretilebildiği, % 99,99'dan daha yüksek saflığa sahip olabildiği ve bu hidrojenin, Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerinde (PEMFC) doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [42].

Kim ve ark. (2004) tarafından, Ni katalizörünün dayanıklılık karakteristikleri araştırılmış ve katalizörün mekanik bozulmasının kapsamlı bir araştırması yapılmıştır. Pasted filamentary Ni katalizörünün kullanımı ile H₂ üretim oranı çevrimde yavaşça azalmış ve başlangıç değeri % 76'ya gelmiştir. H₂ üretim oranı 200. çevrimde sabit kalmıştır. 200 çevrimden sonra SEM görüntüleri pasted katalizörü üzerindeki filmde ve katalizör partikülünde yığılma göstermiştir. BET analizine göre katalizördeki kümeleşme spesifik yüzey alanda azalma ile sonuçlanır. Bor oksit (B₂O₃), potasyum borat bileşikler (KB_xO_y) ve Na₂B₄O₇·10H₂O içeren B, Na alkali çözeltisinden, potasyum kümeleşmesinin meydana gelmesiyle, macun katalizörün üzerinde bir film oluştuğu, XRD ve XPS analizleri sonucunda görülmüştür. Sonuç olarak NaBH₄'ün hidrolizinde katalizör bozunmasının, katalizör kümeleşmesi ve katalizör üzerinde oluşan filminden kaynaklandığı tespit edilmiştir [43].

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

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

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

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

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

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

çalışmada, NaBH_4 hidrolizi için katalizör olarak rutenyum kullanılmıştır. Rutenyum, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'nun indirgenmesiyle hazırlanmış ve asetat iyon kullanılarak kararlı hale getirilmiştir. NaBH_4 'in hidrolizinde deaktivasyondan önce, 25°C 'de 5170 kez işleme girmiştir. 2,8nm partikül boyutundaki rutenyum TEM, XPS ve FTIR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Kinetik çalışmalar göstermektedir ki, NaBH_4 'ün hidrolizinde rutenyum, katalizör konsantrasyonunda ilk sırada yer almıştır, substrat konsantrasyonunda ise önemli denebilecek bir etkisi yoktur. Rutenyum NaBH_4 'ün hidrolizi için düşük aktivasyon enerjisi göstermiştir. Aktivasyon enerjisinin, bazik çözeltide dahi katalizör olarak karbon destekli rutenyum kullanılmasından daha düşük seviyede olduğu görülmüştür [48].

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

Ay ve ark. (2006), Proton Değişim Membranlı (PEM) yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, sodyum tetraboratın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ayrışım sentezini incelemişlerdir. Bu amaçla, $450\text{-}500^\circ\text{C}$ de hidrojen atmosferi ve $25\text{-}40^\circ\text{C}$ 'de atmosferik basınç altındaki NaBH_4 'ün, ayrışma reaksiyonu için, uygulamalardaki yaygın sıcaklık aralığı seçilmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'nin başlangıç molar değeri, 0,5 mol aralıklarla 1 molden 6 mole kadar değiştirilmiştir. Kütlece % 7,5 NaBH_4 , % 1 NaOH ve % 91,5 H_2O ile NaBH_4 çözeltisi hazırlanmıştır ve NaBH_4 'ün molar değeri saptanmıştır. PEM yakıt hücreleri için gerekli hidrojen üretim oranı, NaBH_4 çözeltisi içinde sırasıyla, 25°C , $32,5^\circ\text{C}$ ve 40°C 'de 60 g, 65 g, 70 g ve 75 g katalizör kullanımı ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, 40°C 'deki birim alan başına en yüksek hidrojen üretim oranı, 75 g katalizör için $3,834 \cdot 10^{-5} \text{ g H}_2 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ olarak

bulunmuştur. Hidrojen üretiminin % 80'ninden yararlanarak, 5 atm basınç altında 80°C'de birim alan başına PEM yakıt hücrelerinden üretilen maksimum güç miktarı ve 40°C'de NaBH₄ çözeltisi ile 75 g katalizörden 0,016 cm için üretilen hidrojen oranı, 1,121 W cm⁻² olarak tahmin edilmiştir [50].

Pinto ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, uzun bir depolama sonunda bile yüksek aktivite sergileyen güçlendirilmiş Ni tabanlı katalizör kullanılarak, alkali NaBH₄ çözeltisinin katalitik hidrolizi üzerinde çalışılmıştır. Bu kolay hazırlanan katalizör daha önce kullanılmasına rağmen daha yüksek bir aktivite göstermiştir. Sıcaklığın etkisi, NaBH₄ konsantrasyonu ve NaOH konsantrasyonunun H₂ üretimi üzerinde basınç etkisi araştırılmıştır. Burada belirli özellik basınç etkisidir ve bu nedenle ulaşılan maksimum H₂ basıncı tahminlerden daha düşüktür. Bunun nedeni çözünülebilirlik etkisidir. H₂'nin çözünürlüğü reaksiyon sırasında yükselen basınç nedeniyle büyük ölçüde artmıştır ve bu durum sıvı haldeki H₂'nin depolanmasına neden olmuştur. Bu etki, bu tip katalizörlerin kullanımı için yeni metotların, H₂ üretim yapılması için reaktörlerin ve hatta taşınabilir ve yerinde uygulamalar için taşıyıcıların kullanılmasında yeni yollara neden olmuştur [51].

NaBH₄'ün katalitik hidrolizi H₂ depolamada gelecek vaat eden bir teknolojidir. Zhang ve ark. (2006), tarafından yapılan çalışmada, hidrojen depolama sisteminin, desteklenmiş katalizör ile kullanım performansı incelenmiştir. Dinamik reaktörün çalıştırılması ve karakteristik cevabı, sabit yataklı katalizör reaktörü kullanılarak, farklı H₂ şartlarında ölçülmüştür. Katalizör reaktörü yakıtın ön ısıtmasına gerek kalmadan çalıştırılmıştır. Katalizör dayanıklılığının 700 saatten fazla olduğu, LHSV'de (saatteki sıvı beslemeli akış hızı) yaklaşık 15 sa⁻¹ ve 483 kPa basınç altında NaBH₄'ün % 95 üzerinde dönüşüm oranıyla kanıtlanmıştır [52].

Krishnan ve ark. (2007) bu çalışmada, NaBH₄ çözeltisinden hidrojen üretimi için, çeşitli PtRu destekli katalizörlerin katalitik aktivitelerini karşılaştırarak,

PtRu-LiCoO₂ katalizörünün üstün katalitik performansını incelemişlerdir. Üç destek materyali, sırasıyla kobalt oksit (Co₃O₄), lityum nikel oksit (LiNiO₂) ve lityum mangan oksit (LiMnO₂) sentezlenmiş ve XRD kullanılarak karakterize edilmiştir. Sekiz farklı destek materyal ile PtRu destekli katalizör hazırlanmış ve XRD ve BET yüzey alanı ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar hidrojen üretiminde, sodyum borhidrürün hidrolizi için Co₃O₄ ve LiCoO₂'nin çok iyi performans sergilediğini göstermiştir. Aslında Co₃O₄ ve LiCoO₂'nin katalitik aktiviteleri, sodyum borhidrürün kullanımıyla oksitlerin azalmasıyla, CoB'nin bir oluşumudur. XPS çalışmaları bu oluşumu doğrulamıştır. Üstelik Co₃O₄ ve LiCoO₂ çeşitli metal katalizörleriyle de kıyaslanmıştır. Co₃O₄'nin performansı, düşük seviyedeki sodyum borhidrür konsantrasyonu ve yüksek konsantrasyondaki metal tabanlı katalizörlerle ve neredeyse baş başadır [53].

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

Cho ve Kwon (2007), alkali NaBH₄ çözeltisinden hidrojen üretmek için, H₂PO₂⁻ iyonları eklendiğinde ve eklenme olmadığı durumda sülfat tabanlı çözelti içerisinde Cu üzerine elektrokaplanmış Co ve Co-P katalizörlerinin geliştirilmesi üzerinde çalışmışlardır. NaBH₄'ün hidrolizi için, 0,01 A/cm² Co-P katalizörünün, Co polikristal katalizöründen 18 kez daha yüksek katalitik aktive gösterdiği sonucuna varılmıştır. NaBH₄'ün hidrolizinde Co-P katalizörünün katalitik aktivitesinin, katodik akım yoğunluğunun ve kaplama zamanının bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkarılmıştır ki bu parametreler, Co-P

katalizörü içerisinde P konsantrasyonunu sınırlar. Özellikle 1080 s'de, 0,01 A/cm² katodik akım yoğunluğunda Co-P banyosu içerisinde Cu üzerine kaplanmış % P Co-13 katalizörünün, 30°C de ağırlıkça % 1 NaOH + % 10 NaBH₄ çözeltisinde 954 ml/dk g-katalizör oranında en iyi hidrojen üretimi sağladığı bulunmuştur [55].

Liu ve ark. (2008), alkali sodyum borhidrür çözeltilerinin termal özelliklerini incelemişlerdir. Alkali sodyum borhidrür çözeltileri yakıt hücreleri için potansiyel hidrojen kaynağıdır. NABH₄-NaOH-H₂O üçlü sistemin termal özellikleri DSC ve ısı yükseltme kalorimetresiyle ölçülmüştür. Sıvı sıcaklığı, depolamada ve NaOH konsantrasyonunun % 20'den az olduğu durumlarda 0°C altındaki çözeltileri kullanmanın mümkün olduğunu göstermiştir. Sodyum borhidrürün çözünürlüğü bu çözeltiler içerisinde fazladır. Fakat NaOH konsantrasyonunun artırılmasıyla bu durum azaltılabilir. Alkali borhidrür çözeltilerinin optimum bileşimi, hidrojen depolama yoğunluğu ve sıvı sıcaklıkları hesaba katıldığında, % 10 NaOH konsantrasyonunda ağırlıkça % 15 NaBH₄ olarak saptanmıştır [56].

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

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

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

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

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Malzemeler

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

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

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

- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %0,5 (a/a) ($\text{Pt-}\%0,5/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0 (a/a) ($\text{Pt-}\%1,0/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rutenyum %0,5 (a/a) ($\text{Ru-}\%0,5/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Paladyum %0,5 (a/a) ($\text{Pd-}\%0,5/\text{Al}_2\text{O}_3$)
- 3,2 mm çaplı ve 3,4 mm yükseklikteki silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Rodyum %0,5 (a/a) ($\text{Rh-}\%0,5/\text{Al}_2\text{O}_3$)

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

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



Resim 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan katalizörlerin resmi

3.2. Deneysel Yöntem

Parametrelerin Belirlenmesi

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

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

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

Çizelge 3.1. İncelenen parametreler ve madde miktarları

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

Deneysel çalışmalara, aşağıdaki parametreler incelenerek devam edilmiştir.

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

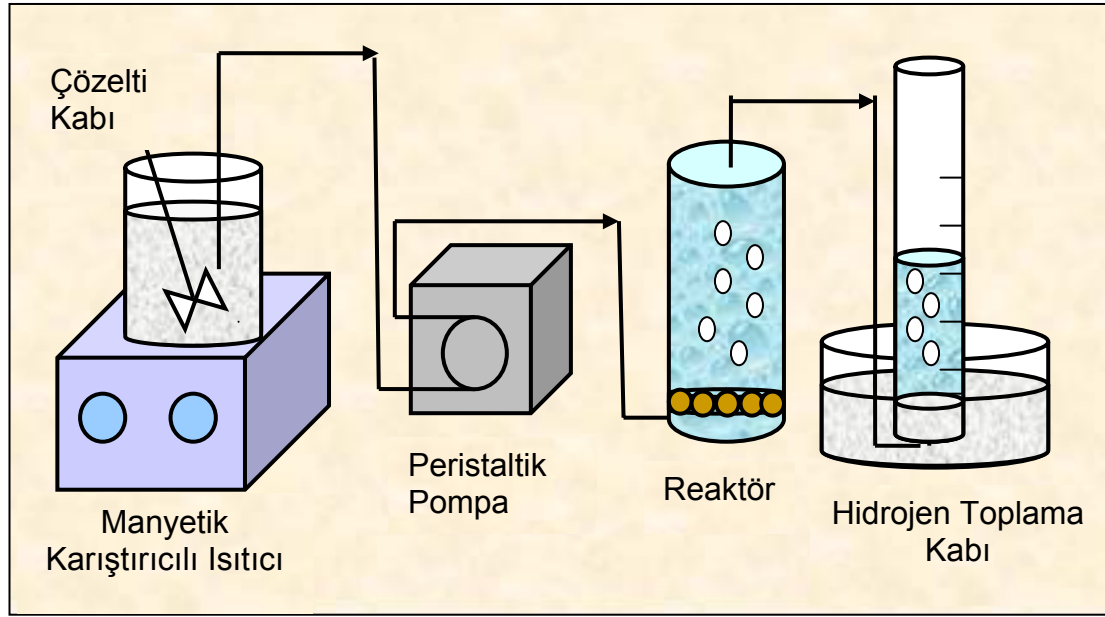
Hidroliz Basamakları

NaBH₄'ün hidrolizi ile H₂ gazı üretiminde uygulanan deneysel yöntem aşağıda basamaklar halinde verilmektedir.

1. Belirlenen NaOH konsantrasyonunda 2 L NaOH çözeltisi hazırlanır.
2. Çözeltiye belirlenen miktarda NaBH₄ eklenir.
3. Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı yardımıyla çözelti istenilen sıcaklığa getirilir.
4. Peristaltik pompa yardımıyla akış hızı ayarlanarak NaBH₄, NaOH ve saf sudan oluşan çözelti reaktöre gönderilir.
5. Çözelti, reaktör içine doldurulmuş katalizörle temas eder.

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

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



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

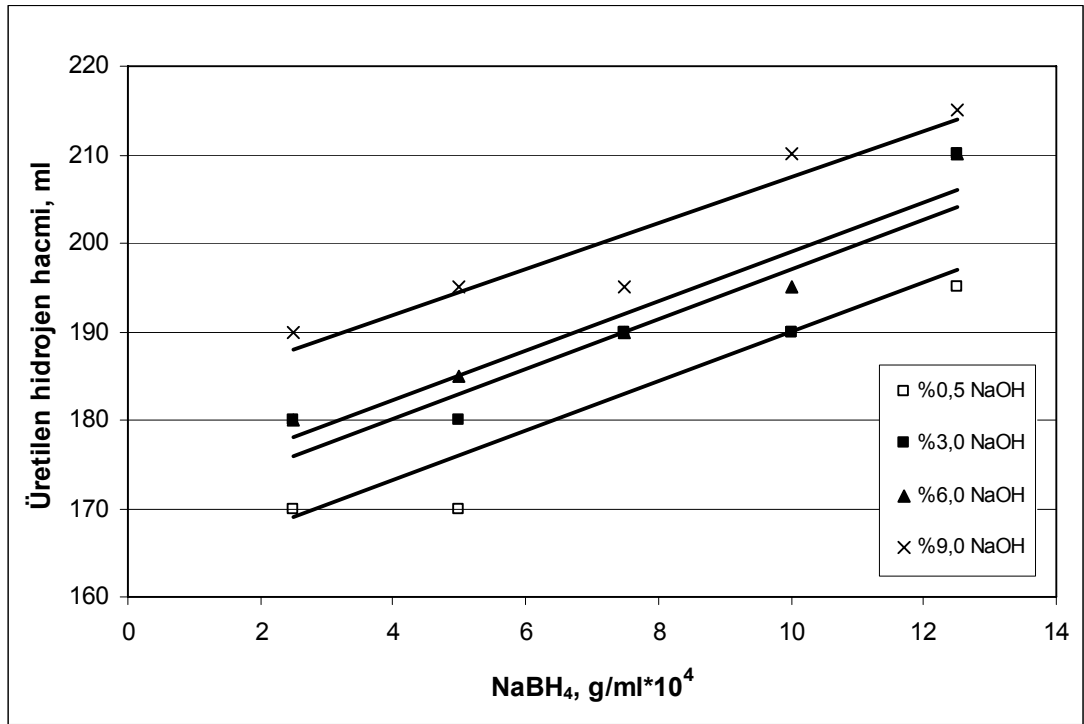


Resim 3.2. Deney sisteminin resmi

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

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

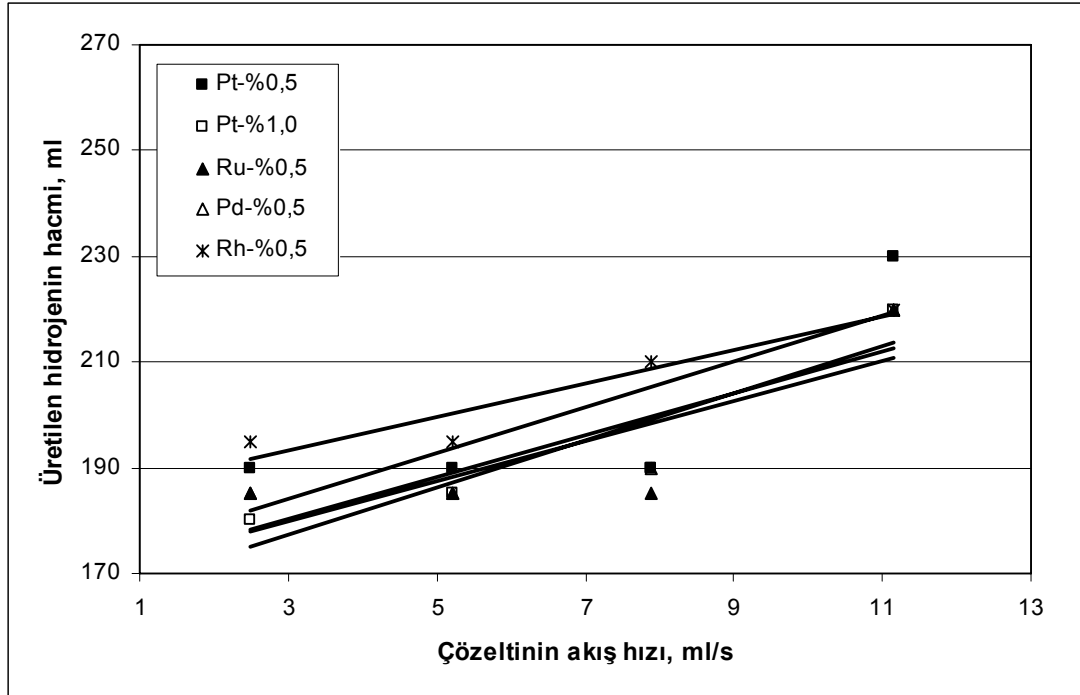
Bu çalışmanın kapsamı daha önce yapılan bir çalışmanın sonuçları dikkate alınarak belirlenmiştir [60]. Öncelikle kullanılacak NaBH_4 miktarının belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. NaBH_4 maliyetinin yüksek olması ve sistemin özellikleri (yarı kesikli diferansiyel reaktör) gibi özellikler dikkate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



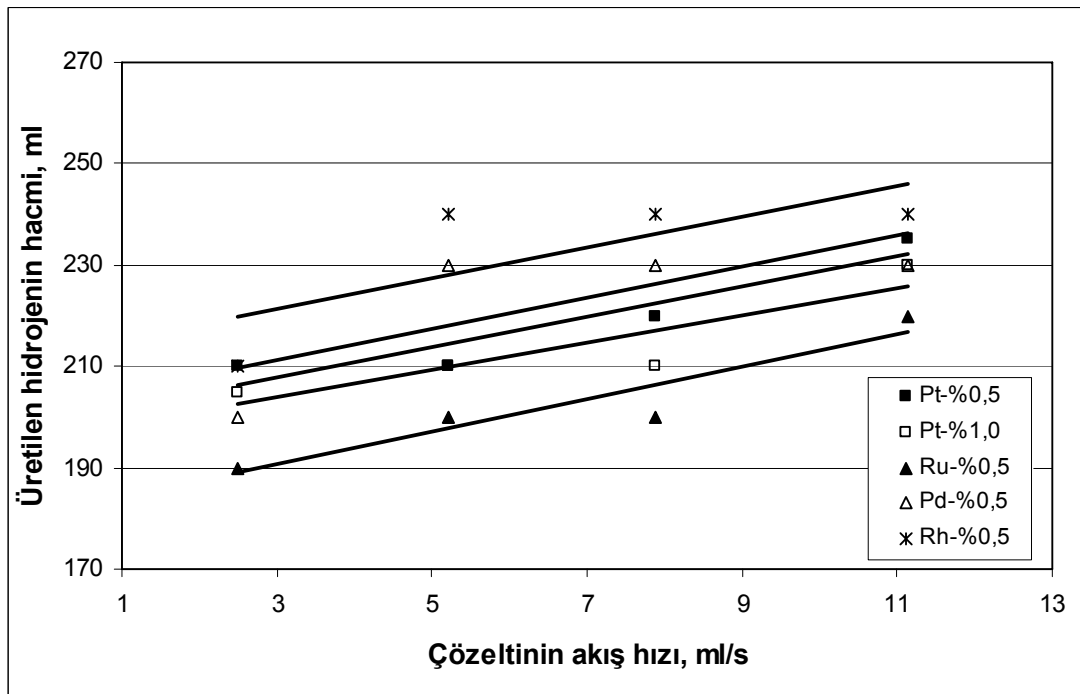
Şekil 4.1. Değişik NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonlarının üretilen hidrojen hacmi üzerine etkisi

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi NaBH_4 'ün ve NaOH 'un konsantrasyonlarının artmasıyla üretilen hidrojenin hacminde de bir artış gözlenmiştir. NaBH_4 'ün konsantrasyonundaki artışla üretilen hidrojenin hacmindeki artış doğru orantılı olmasına rağmen beklenildiği kadar olmamıştır. Yani daha önceden de belirtildiği gibi $0,6 \times 10^{-4}$ kg/L'lik NaBH_4 konsantrasyonuna sahip çözeltiden yaklaşık 0,28 L hidrojen üretilmesi gerekmektedir. Fakat yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlardan bu orantıda hidrojenin üretilmediği belirlenmiştir. $0,6 \times 10^{-4}$ kg/L'lik çözeltiden 0,28 L Hidrojen üretimi mümkünken $12,5 \times 10^{-4}$ kg/L'lik çözeltiden yaklaşık 6 L hidrojen üretiminin olması gerekmektedir. İlgili çizelge ve Şekil 4.1 incelendiğinde yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında üretilen hidrojenin 0,2 L civarında olduğu görülmüştür. Kullanılan NaBH_4 'lü çözelti sistemde geri döndürülerek tekrar kullanılmadığından NaBH_4 'ün konsantrasyonunun büyük olması hidrojen üretim maliyetini etkileyeceğinden minimum değerinde tutulmasına karar verilmiştir. Bundan dolayı, bundan sonra yapılacak çalışmalarda NaBH_4 konsantrasyonu $0,6 \times 10^{-4}$ kg/L olarak sabit alınmıştır.

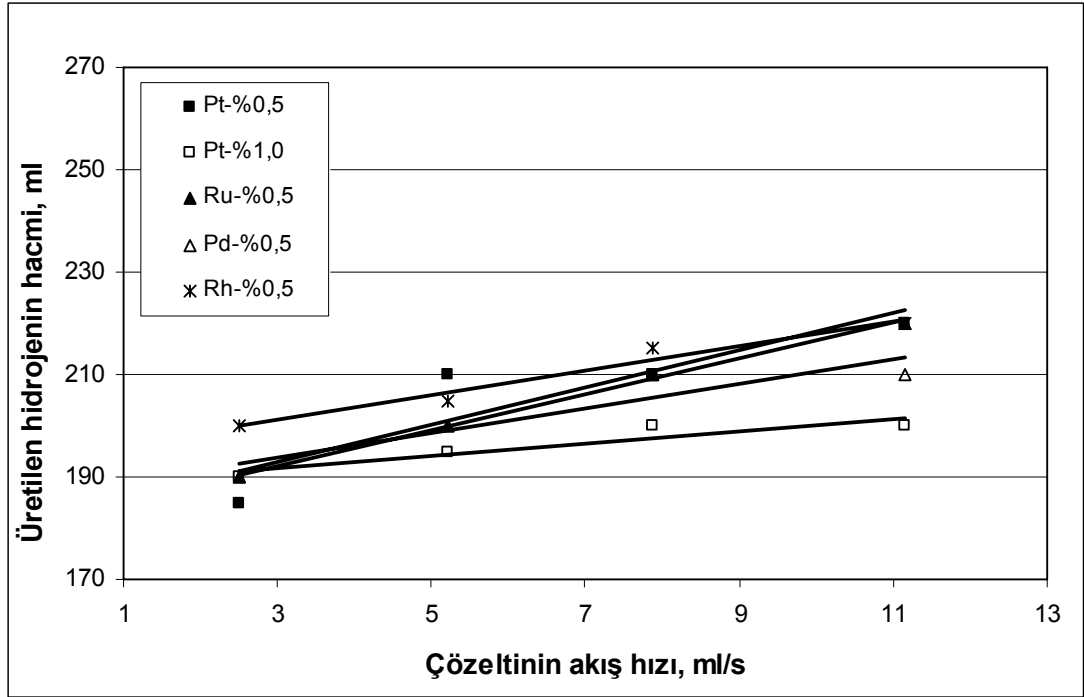
NaBH_4 'ün konsantrasyonu belirlendikten sonra ikinci olarak kullanılacak katalizör miktarının belirlenmesi amacıyla iki farklı katalizör miktarında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar EK-3 Çizelge 3.1-3.3'de verilmiştir. Bu sonuçlar kullanılarak Şekil 4.2 - 4.4 çizilmiştir. Buradan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



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



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

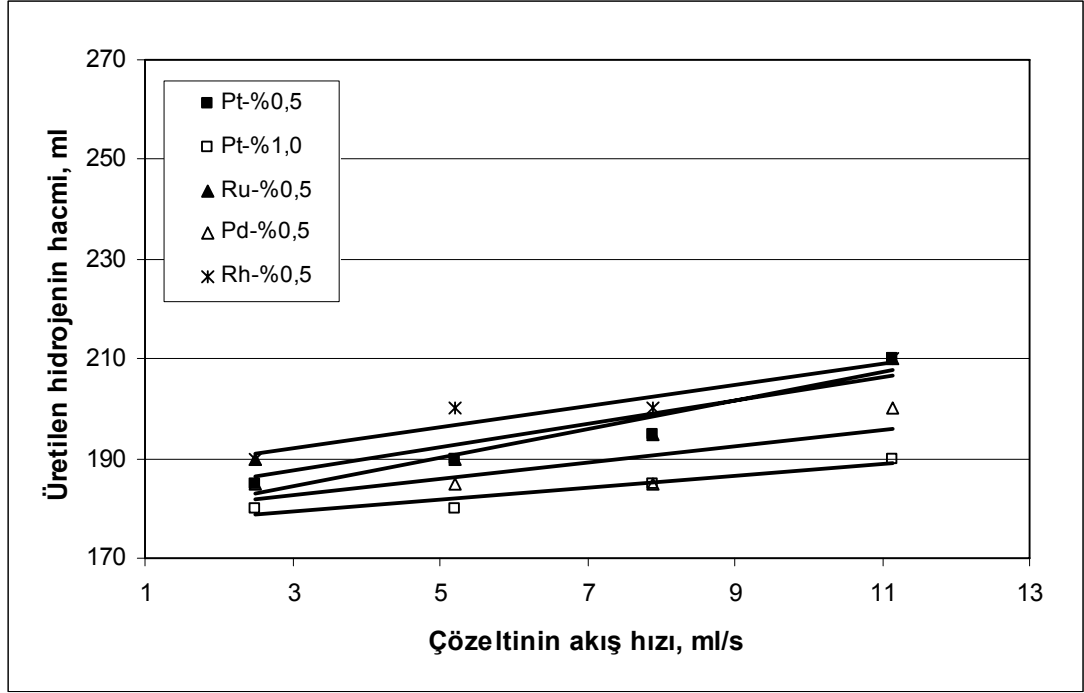


Şekil 4.4. $1,25 \cdot 10^{-4}$ g/ml NaBH_4 ve % 3 NaOH konsantrasyonlarında 3 g katalizör için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^\circ\text{C}$)

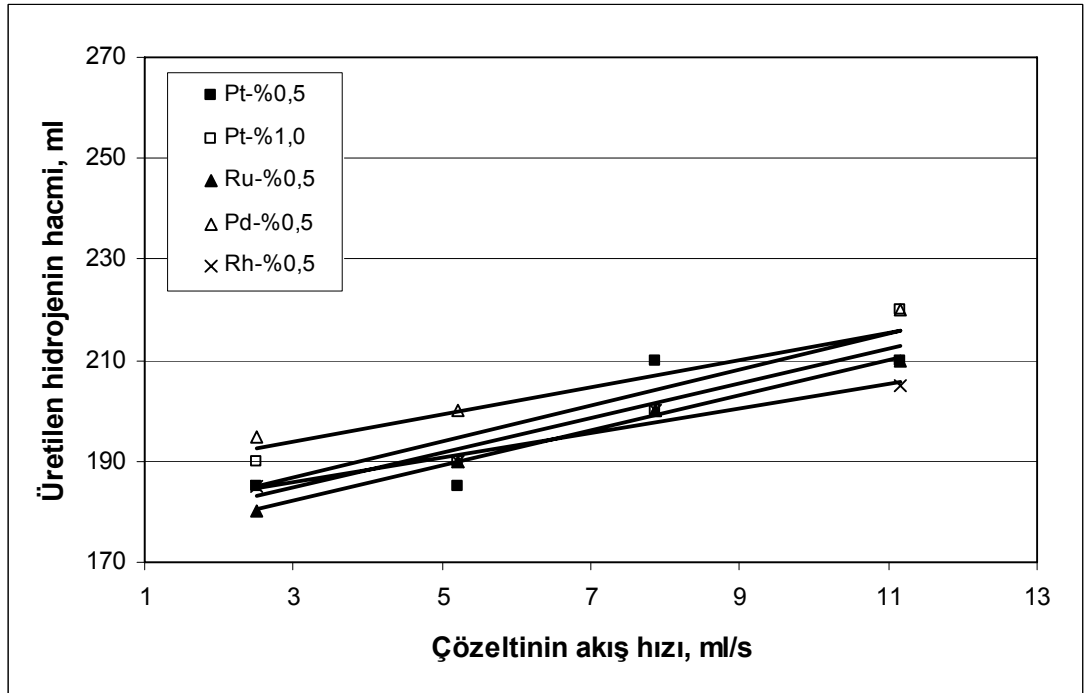
Çalışmanın bu bölümünde elde edilen sonuçlar ile literatürde buluna bazı çalışmalar benzerlik gösterdiği de görülmüştür [37, 42, 45, 57].

4.2. Çesitli NaOH Konsantrasyonlarında Yapılan Deneysel Çalışmalardan Elde Edilen Sonuçlar

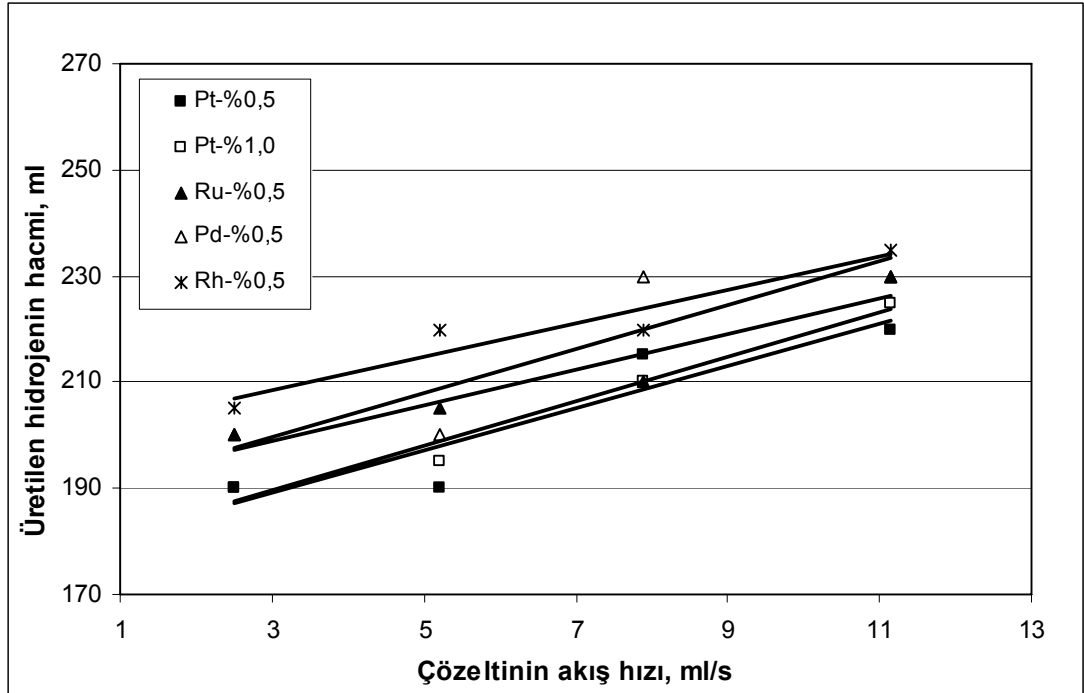
Değişik NaOH konsantrasyonlarında (% 1, 3, 5, 7, 9, 10, 15), beş farklı katalizörle, farklı çözelti akış hızlarında ve 20°C 'de yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar EK-4 Çizelge 4.1 - 4.7'de verilmiştir. EK-4'de yer alan çizelgelerde yedi farklı konsantrasyon için bulunan değerler çözelti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



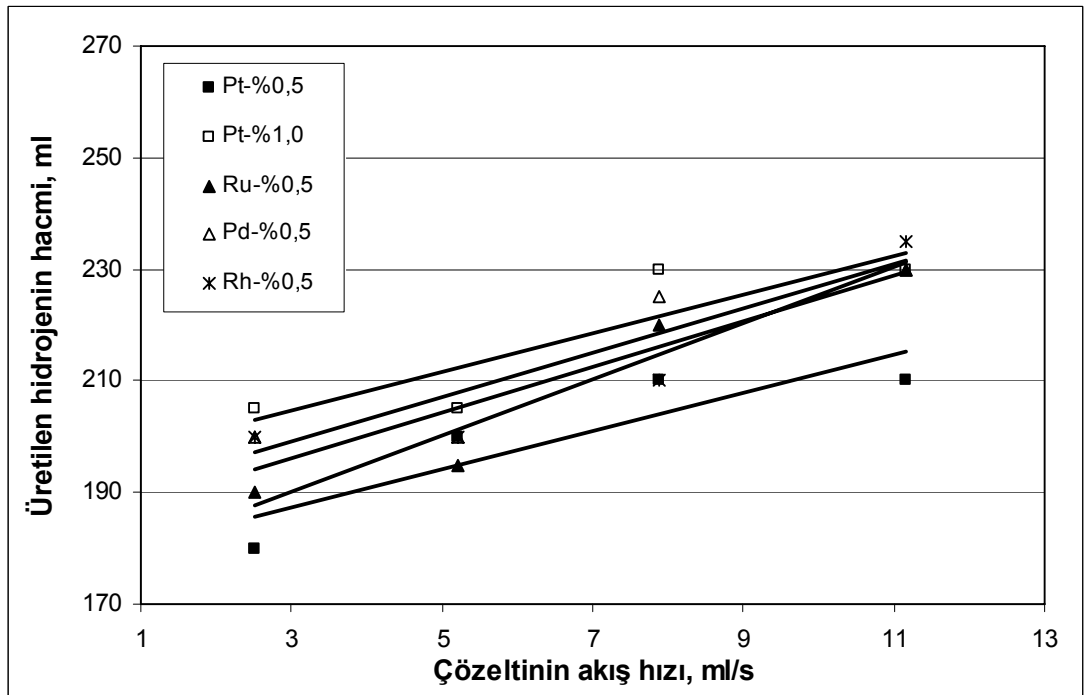
Şekil 4.5. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



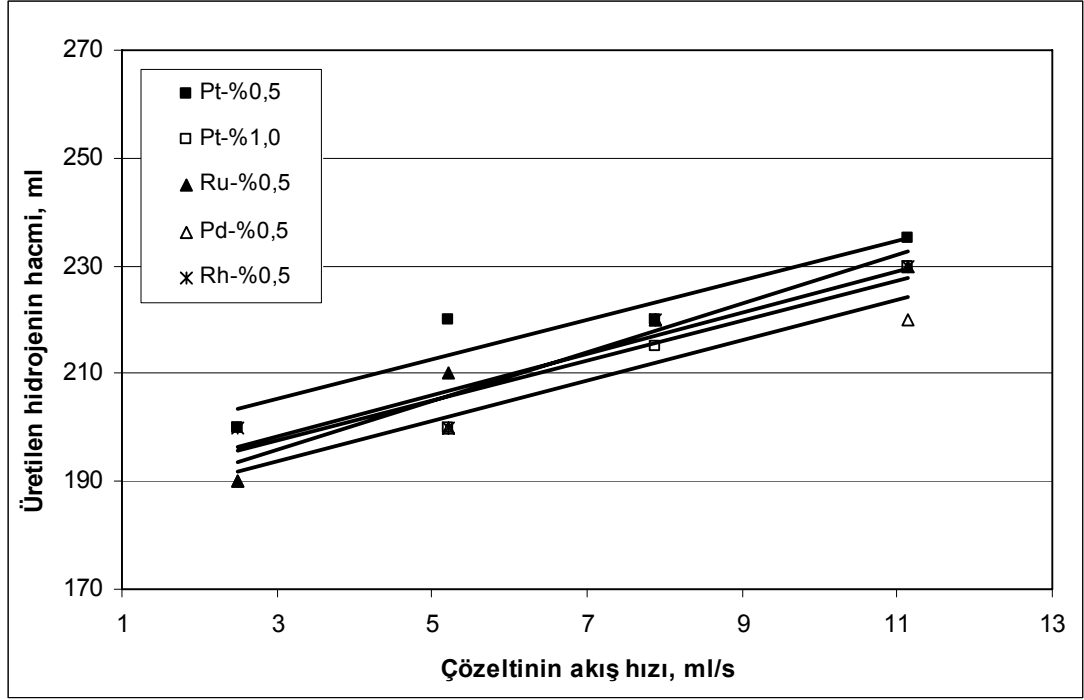
Şekil 4.6. % 3 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



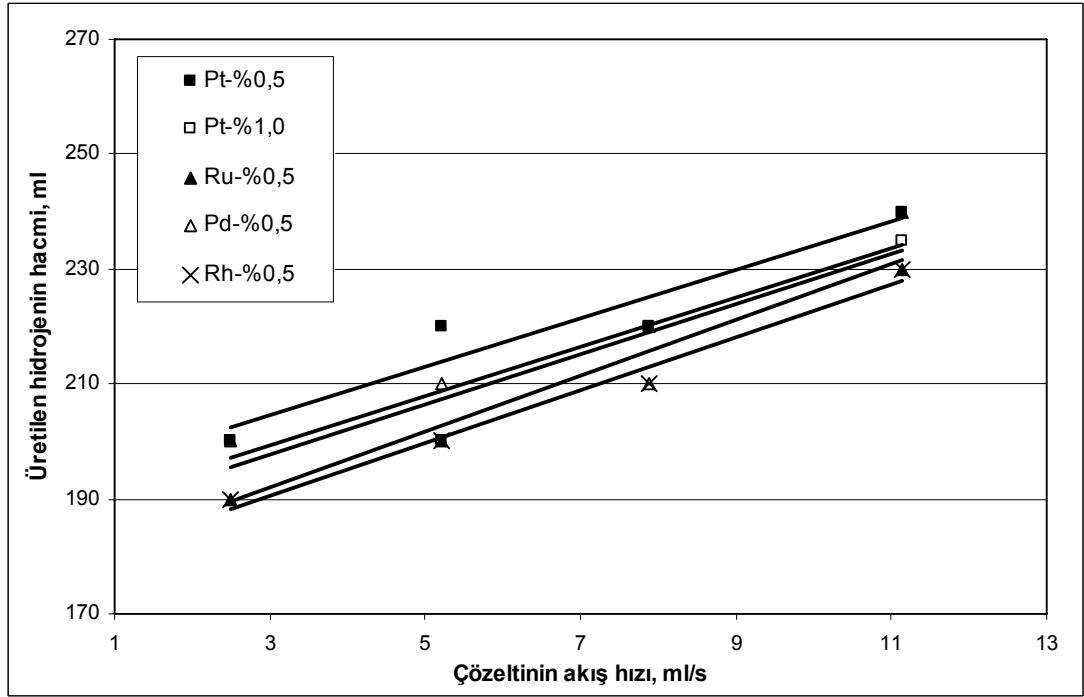
Şekil 4.7. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^{\circ}\text{C}$)



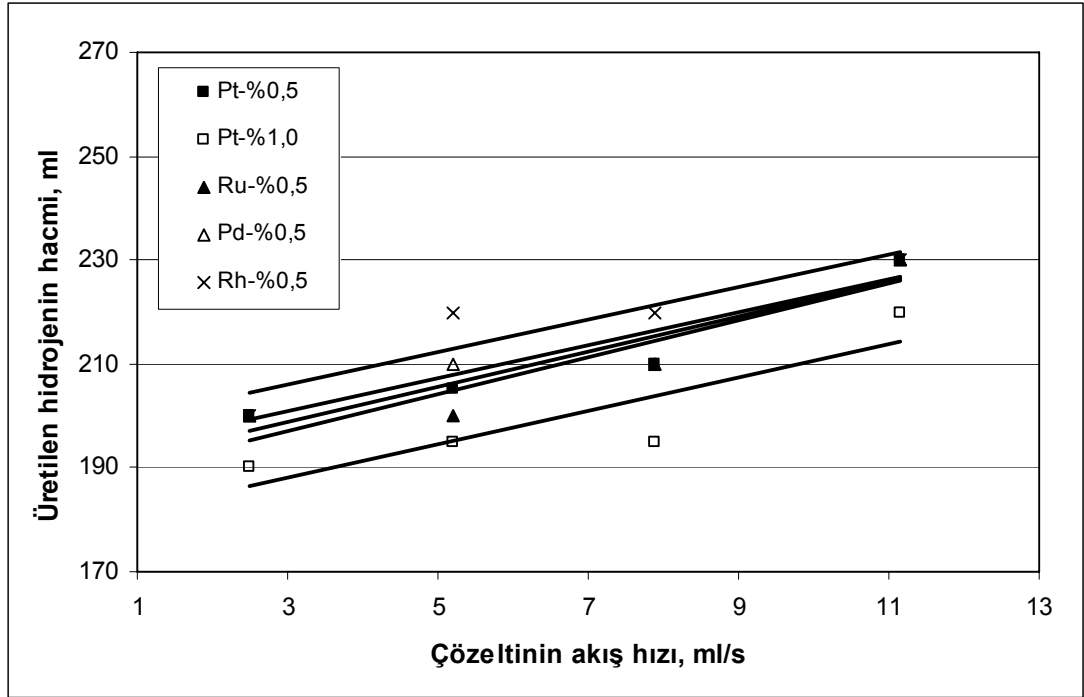
Şekil 4.8. % 7 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^{\circ}\text{C}$)



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



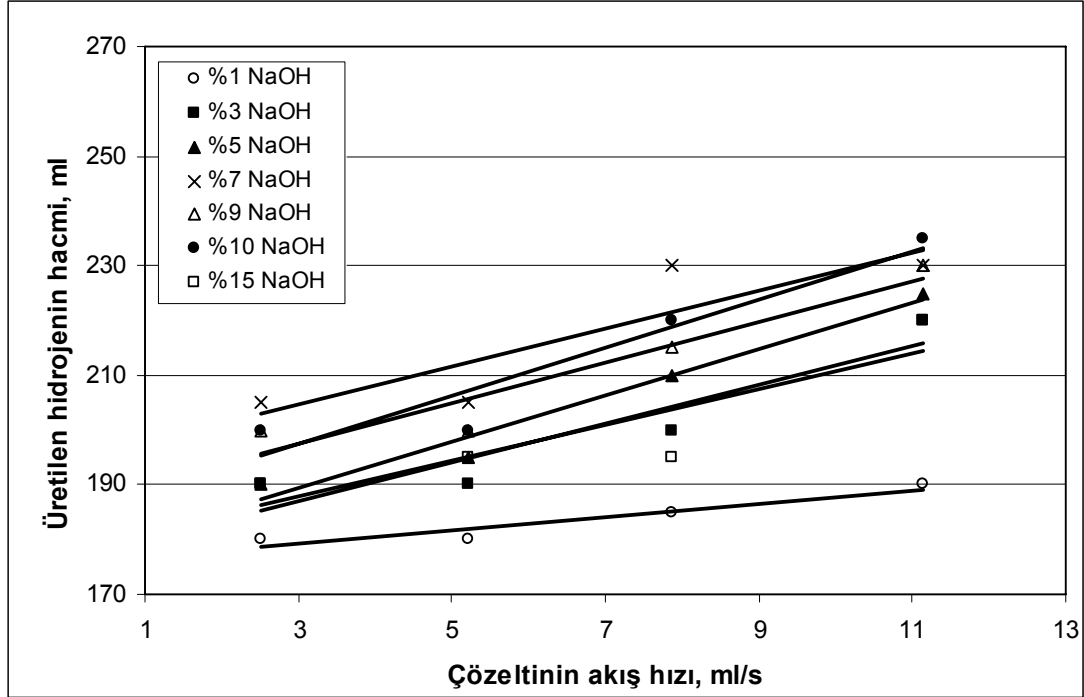
Şekil 4.10. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



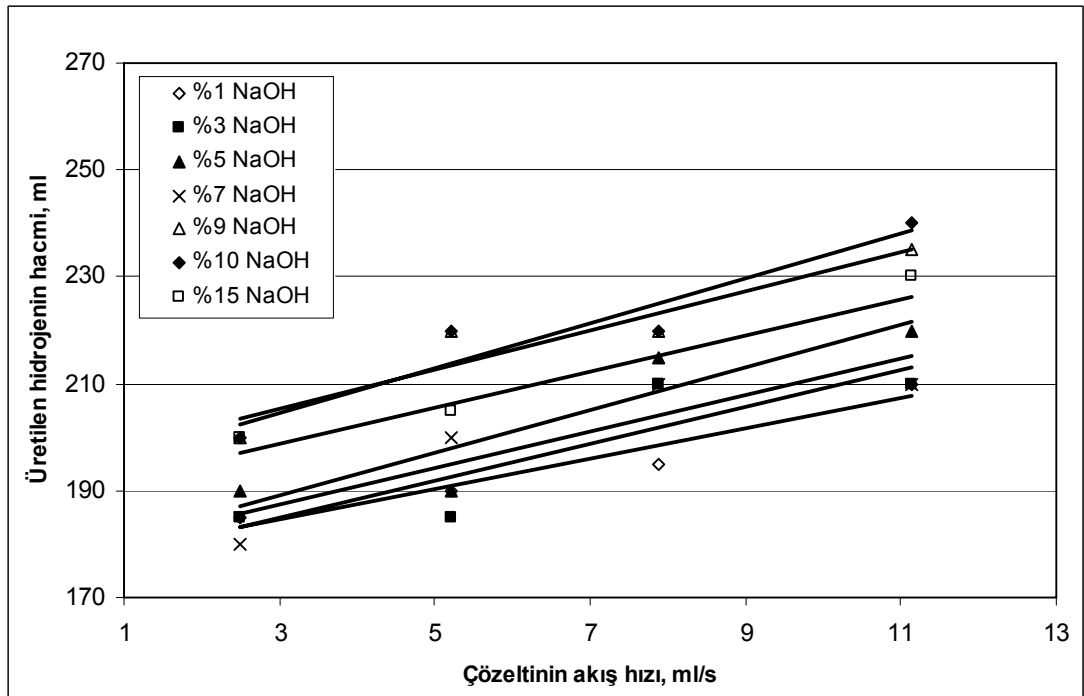
Şekil 4.11. % 15 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)

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

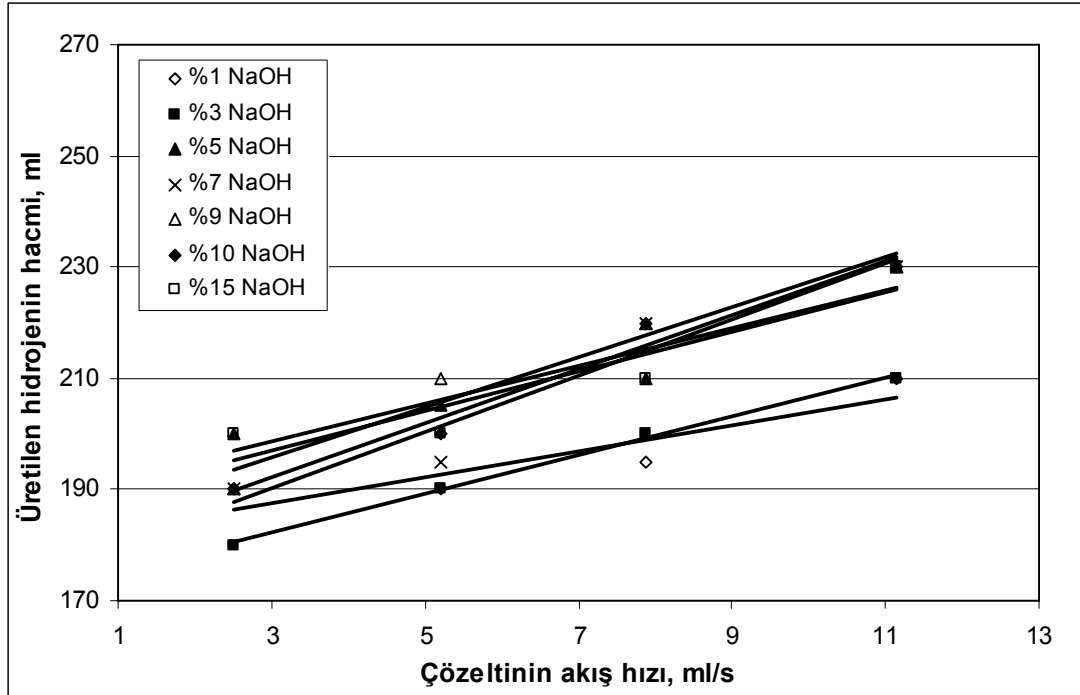
Benzer şekilde yine aynı verileri kullanarak her bir katalizör için Şekil 4.12 – 4.16 arasındaki grafikleri çizmek mümkündür. Bu grafiklerden katalizörler için ayrı ayrı bir değerlendirme yapıldığında, yüksek NaOH konsantrasyonunda üretilen hidrojenin hacminin diğerlerine göre daha fazla olduğu tekrar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



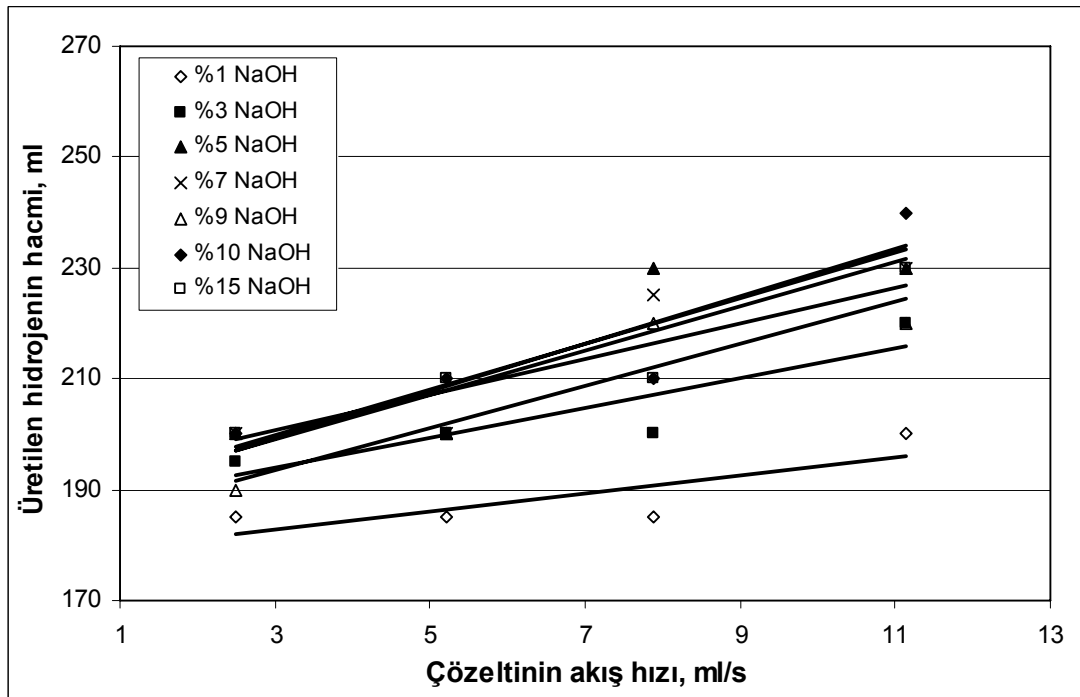
Şekil 4.12. Pt-%1,0 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



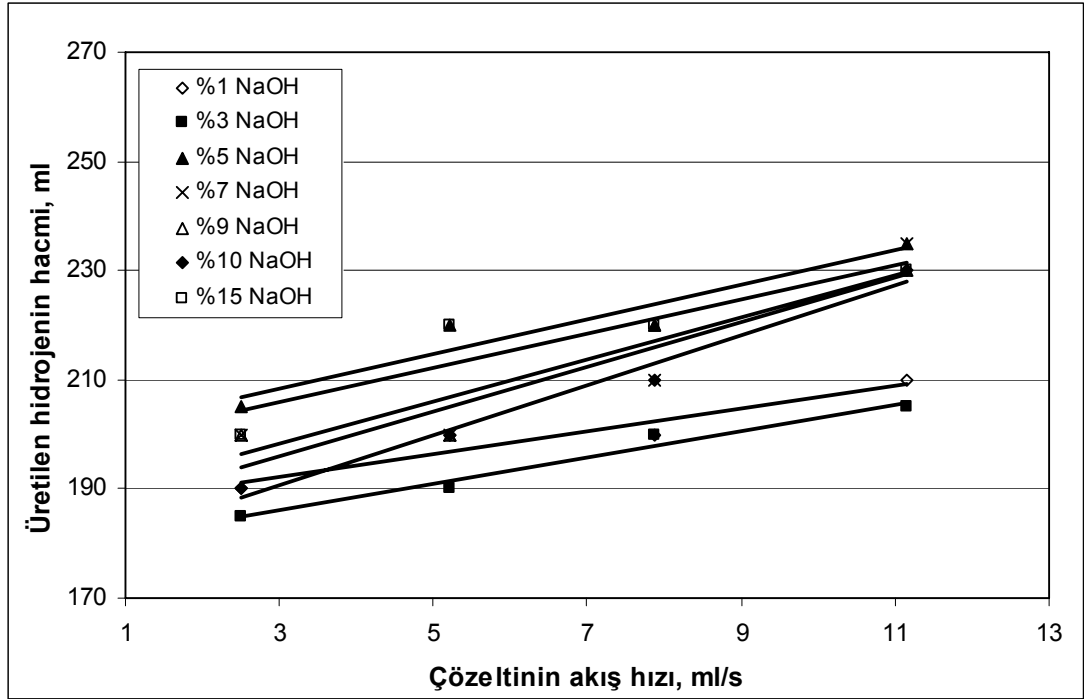
Şekil 4.13. Pt-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



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



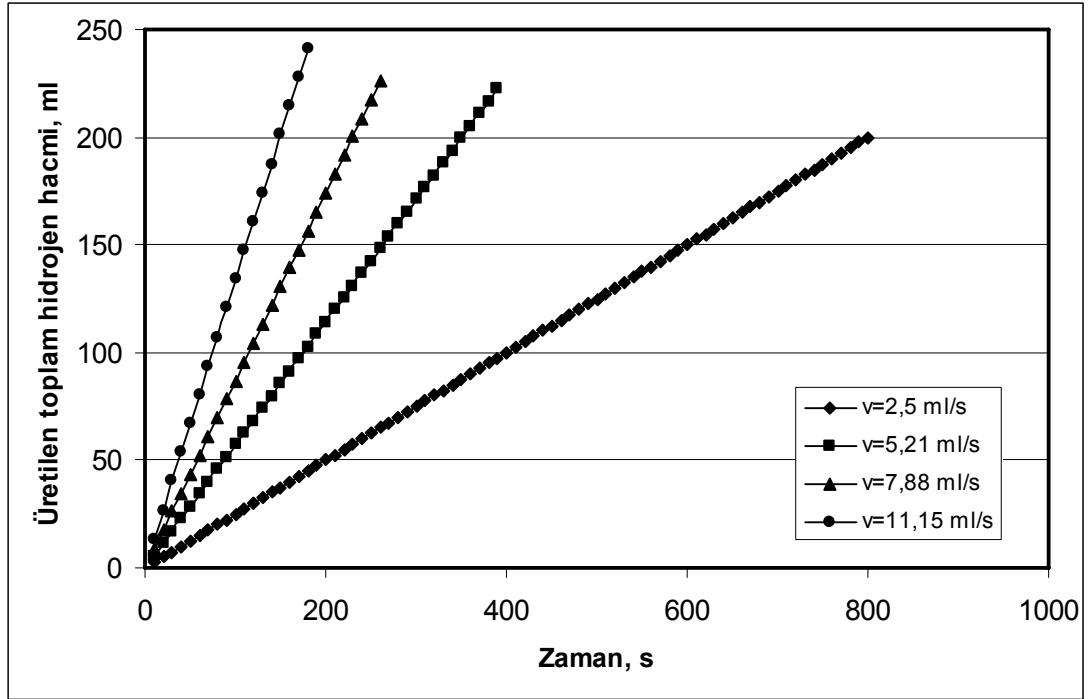
Şekil 4.15. Pd-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=20°C)



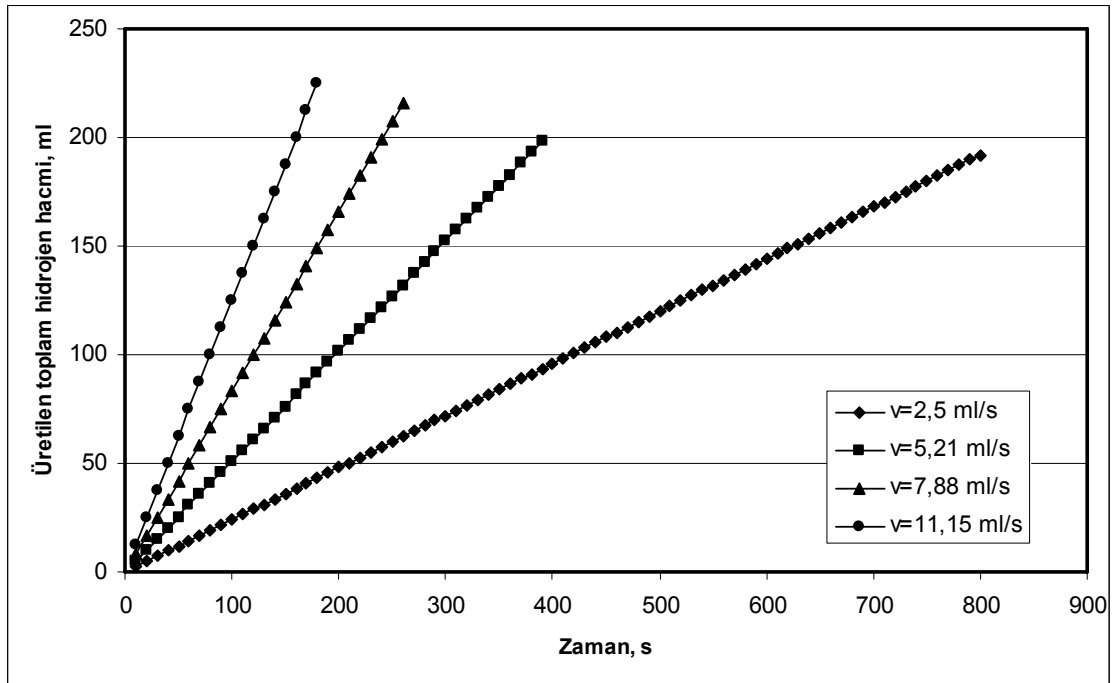
Şekil 4.16. Rh-%0,5 ve farklı NaOH konsantrasyonları için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=20^{\circ}\text{C}$)

4.3. Zamanla Üretilen Toplam Hidrojenin Hacminin Değişimi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

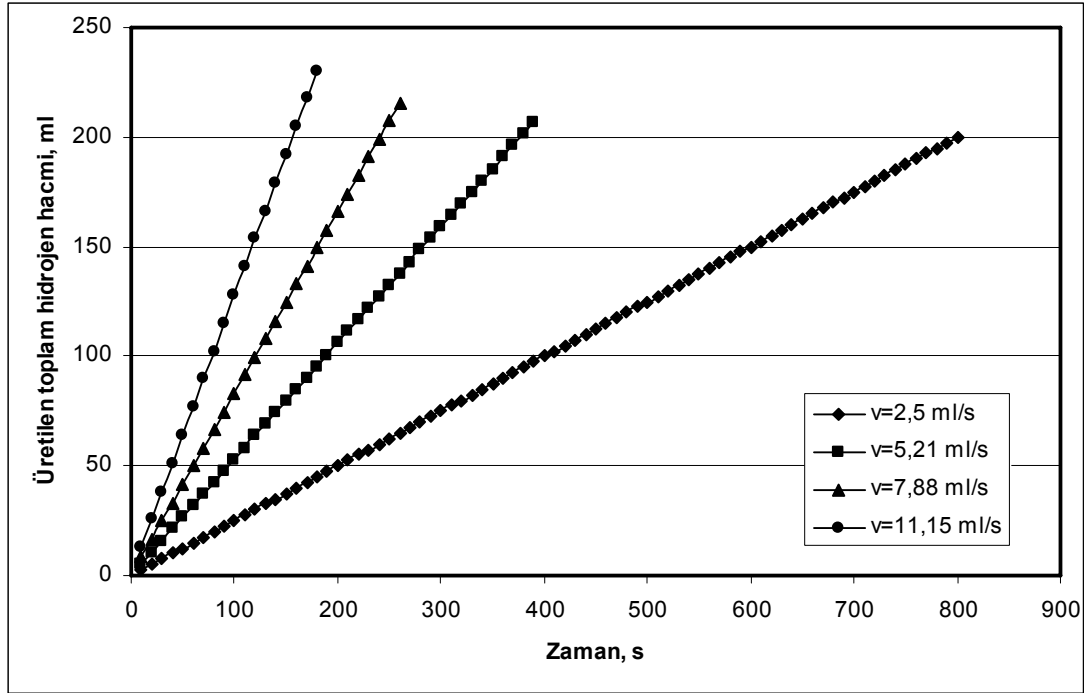
Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verileri kullanarak zamanla üretilen toplam hidrojenin hacmindeki değişiminin nasıl olduğu belirlemek de mümkündür. Bu amaçla Şekil 4.17 ile 4.21 arasındaki grafikler çizilmiştir. Bu şekiller incelendiğinde, her bir katalizör tipi için zamanla çözelti akış hızı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



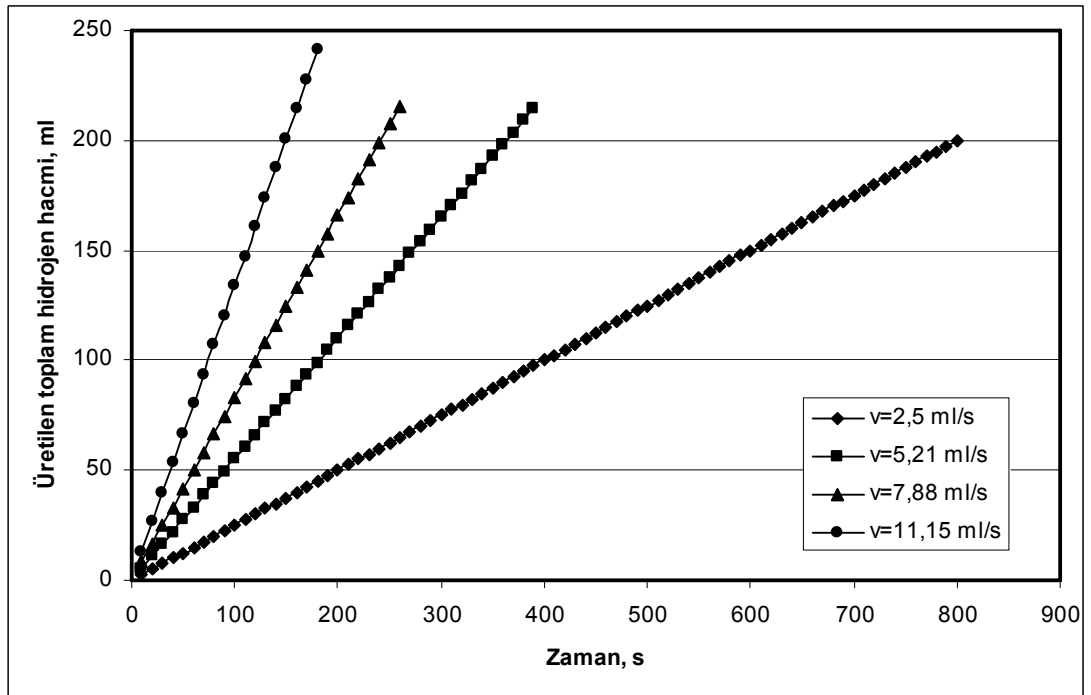
Şekil 4.17. Pt-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H₂ hacmi



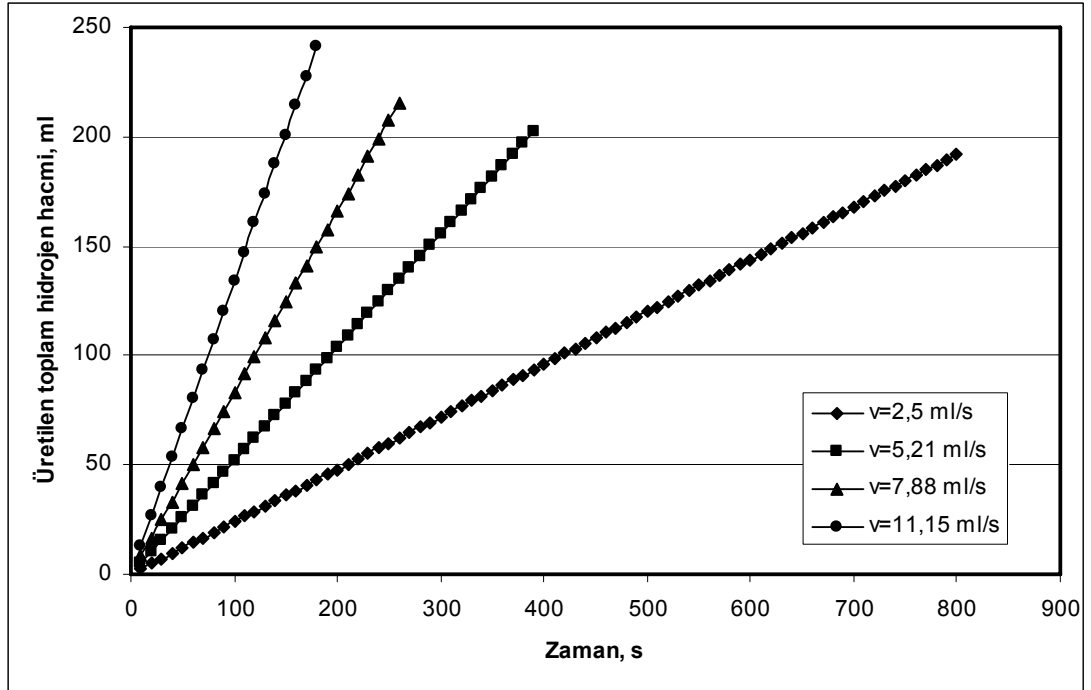
Şekil 4.18. Pt-%1 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H₂ hacmi



Şekil 4.19. Ru-%0,5 katalizörü ile % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H₂ hacmi

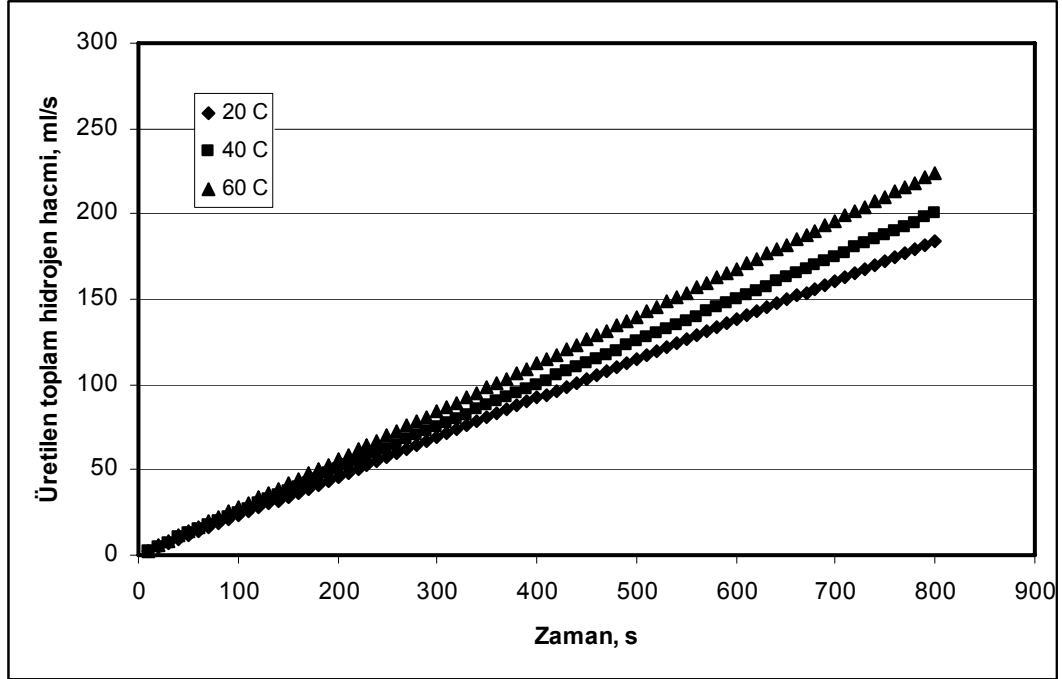


Şekil 4.20. Pd-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H₂ hacmi

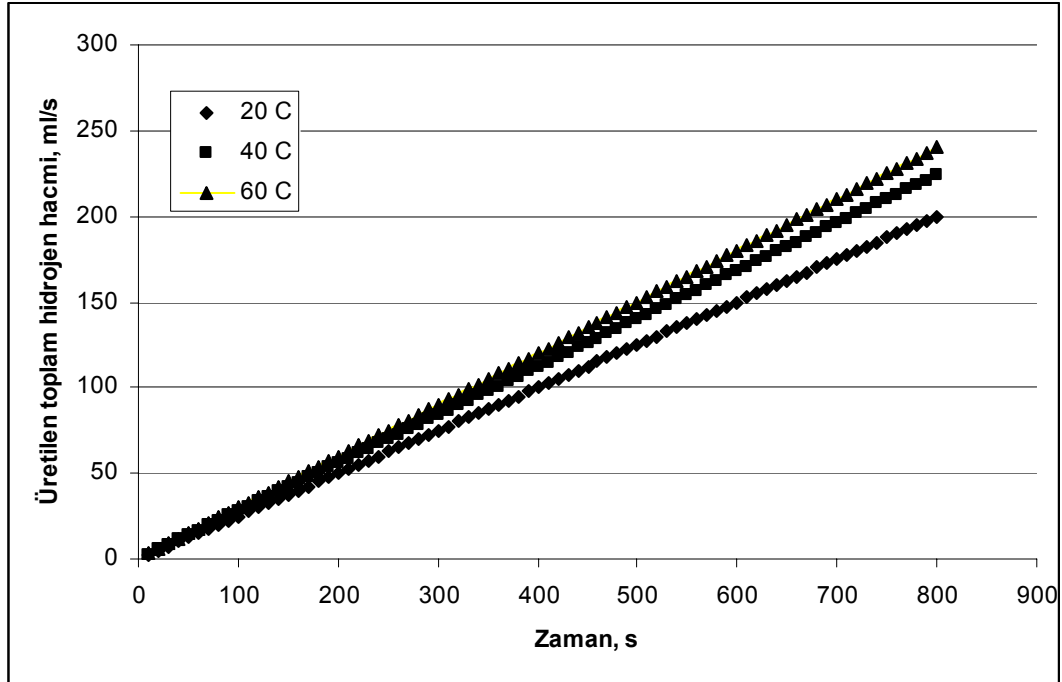


Şekil 4.21. Rh-%0,5 katalizörü ile % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 20°C'de üretilen toplam H₂ hacmi

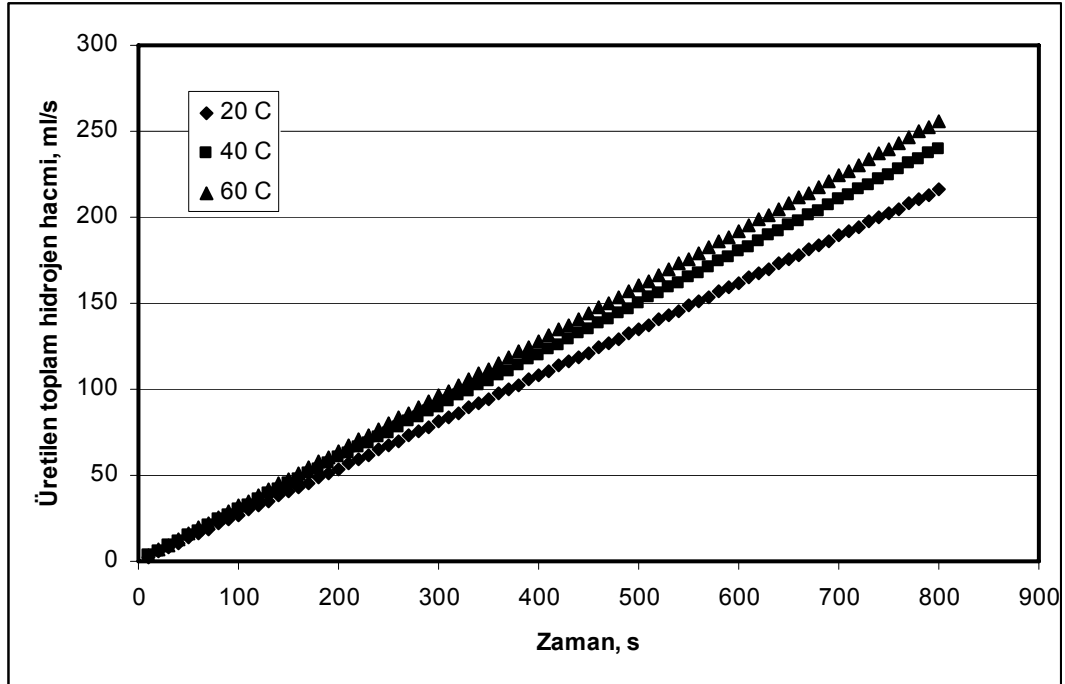
Ayrıca sıcaklık arttıkça sabit çözelti akış hızında üretilen hidrojen gazının hızının da az da olsa arttığı görülmüştür. Bu aynı zamanda Amendola ve ark (2000) yaptığı çalışma sonuçları ile de uyum içindedir [35]. Pt -%1,0'lik katalizöre ait sonuçlar kullanılarak çizilen şekiller Şekil 4.22 - 4.24'de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



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



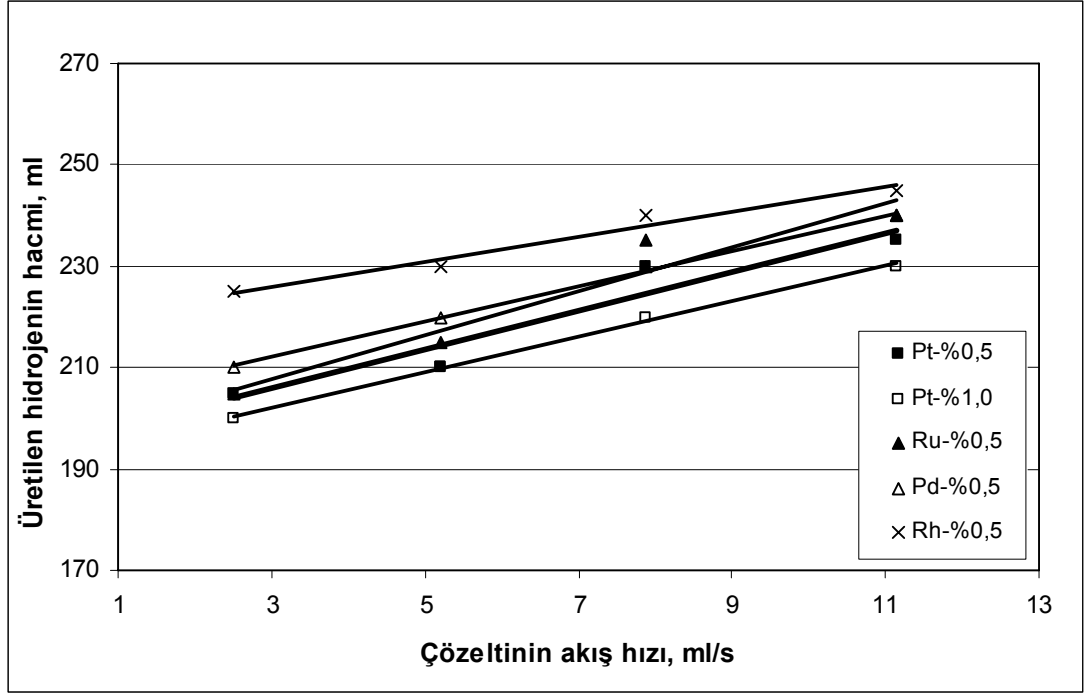
Şekil 4.23. Pt-%1,0 katalizörü için % 5 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi



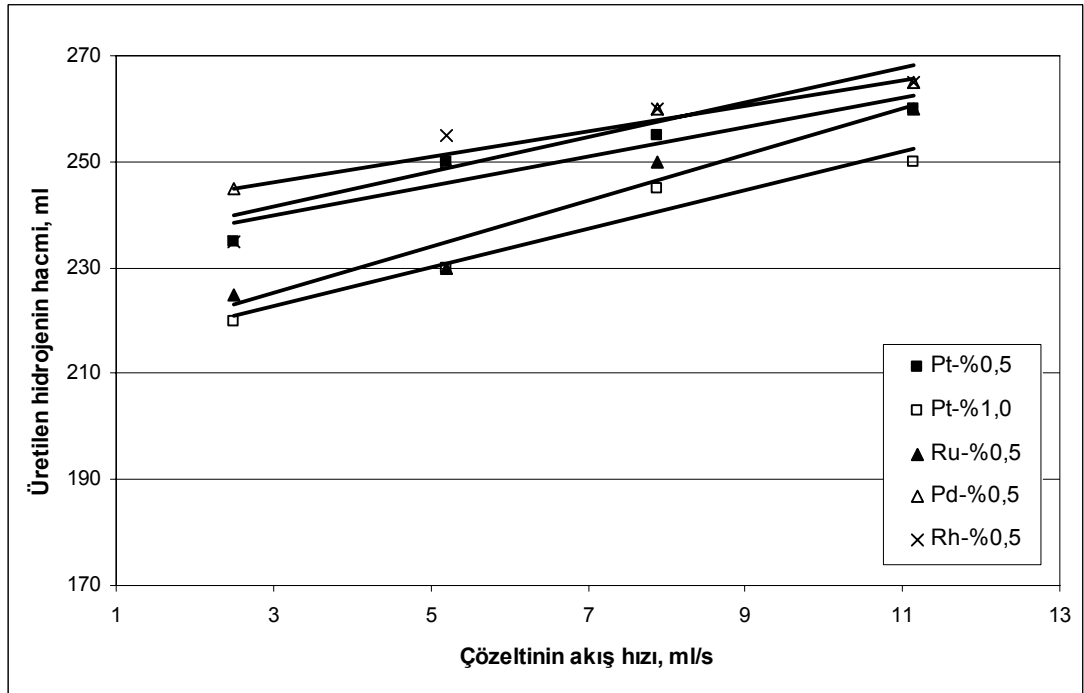
Şekil 4.24. Pt-%1,0 katalizörü için % 10 NaOH konsantrasyonunda ve 2,5 ml/s çözelti akış hızında sıcaklığın zamanla üretilen toplam hidrojen hacmi üzerine etkisi

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

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



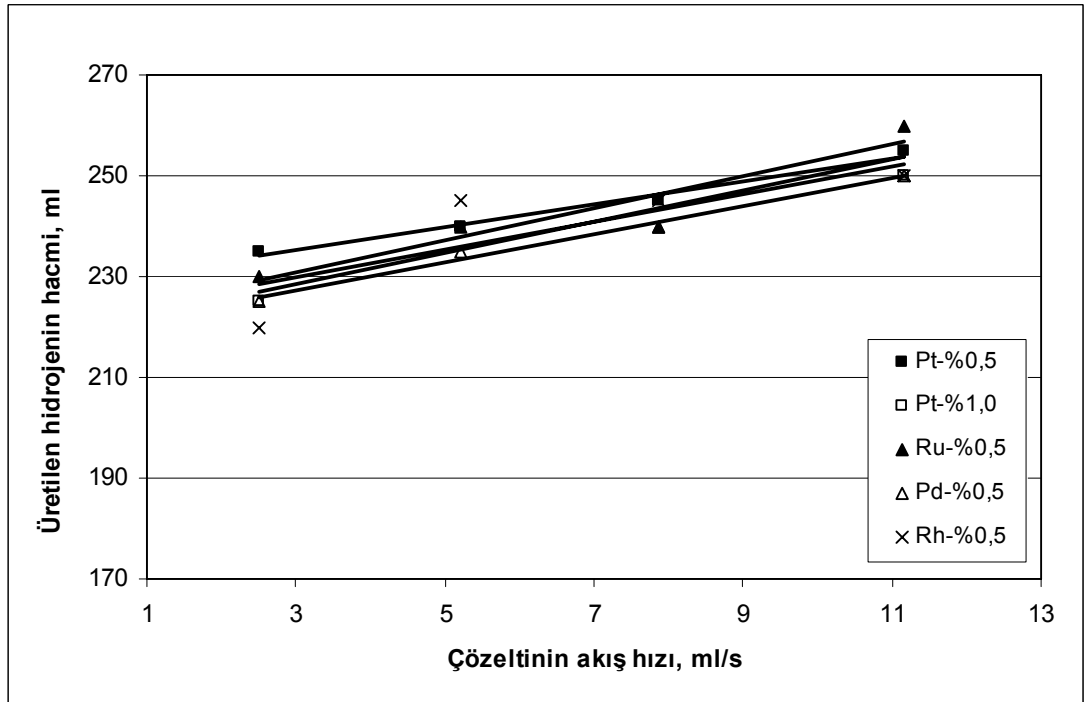
Şekil 4.25. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=40^{\circ}\text{C}$)



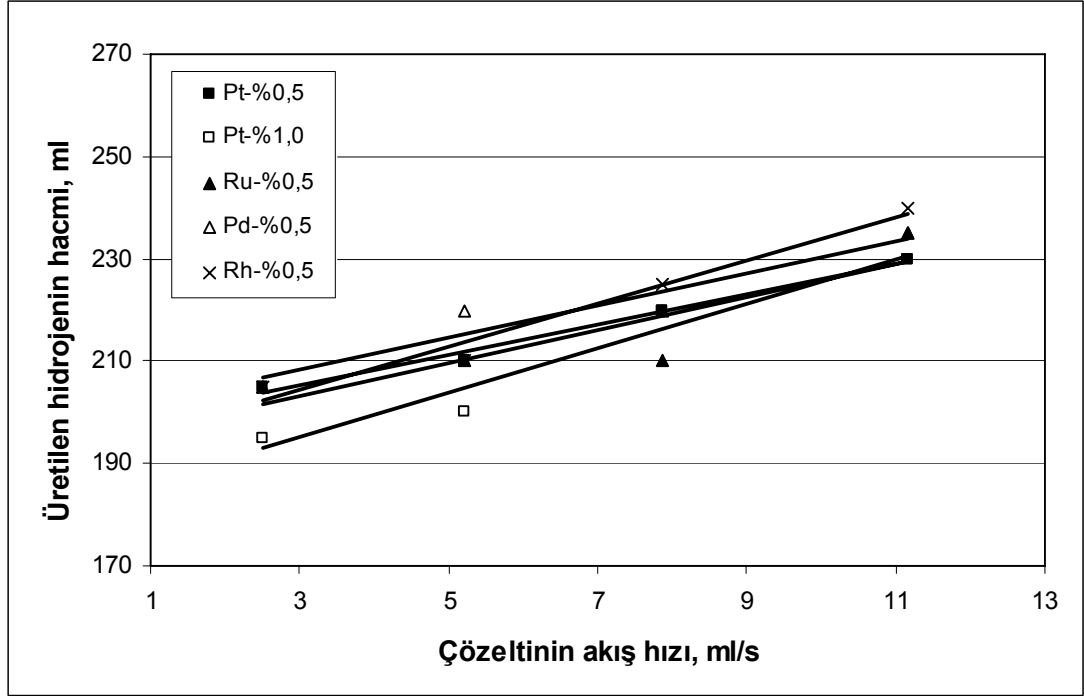
Şekil 4.26. % 1 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=60^{\circ}\text{C}$)



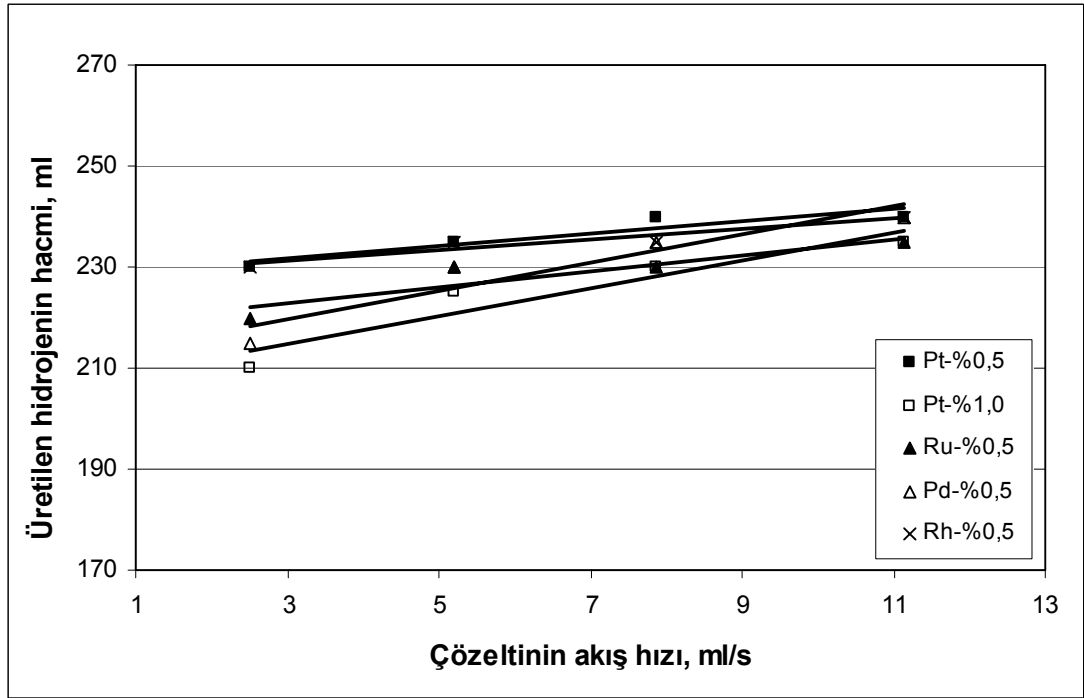
Şekil 4.27. % 5 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi (T=40°C)



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



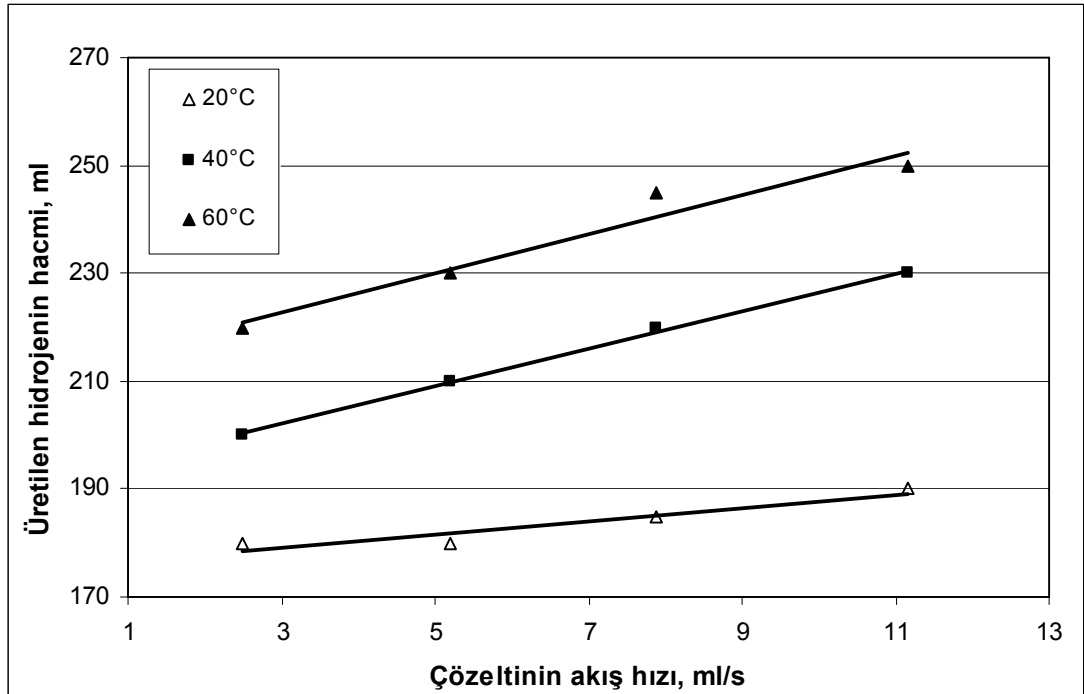
Şekil 4.29. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=40^{\circ}\text{C}$)



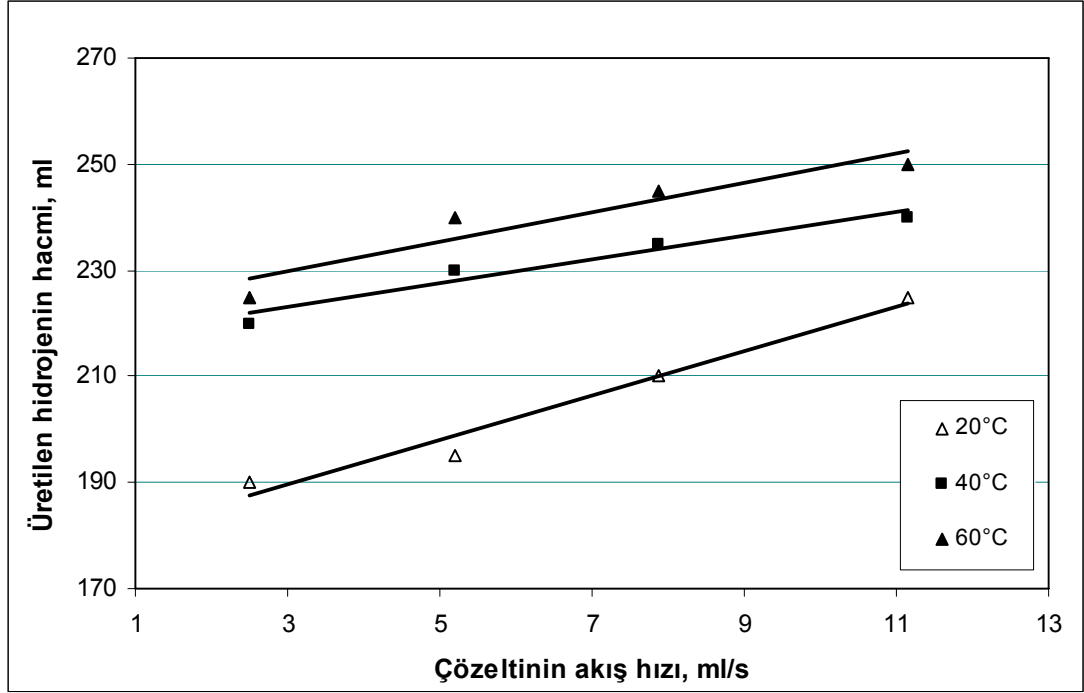
Şekil 4.30. % 10 NaOH konsantrasyonunda ve farklı katalizörler için çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmi ile değişimi ($T=60^{\circ}\text{C}$)

4.5. Sıcaklığın Üretilen Hidrojen Hacmi Üzerine Etkisinin Değerlendirilmesi

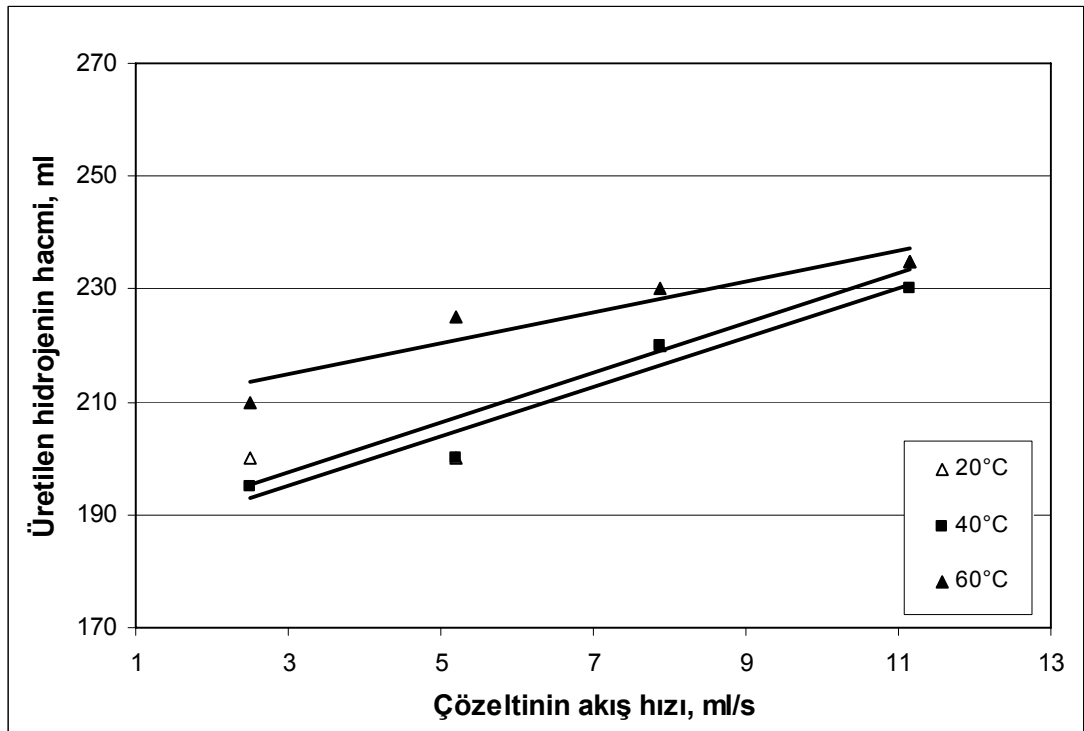
Beş farklı katalizör, üç farklı NaOH konsantrasyonu (% 1, 5, 10) ve üç farklı sıcaklığın üretilen hidrojen hacmine etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla örnek olarak Pt-%1'lik katalizör için elde edilen bulguların gösterildiği grafikler Şekil 4.31 ile 4.33 arasındaki şekillerde gösterilmiştir. Bu şekiller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



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



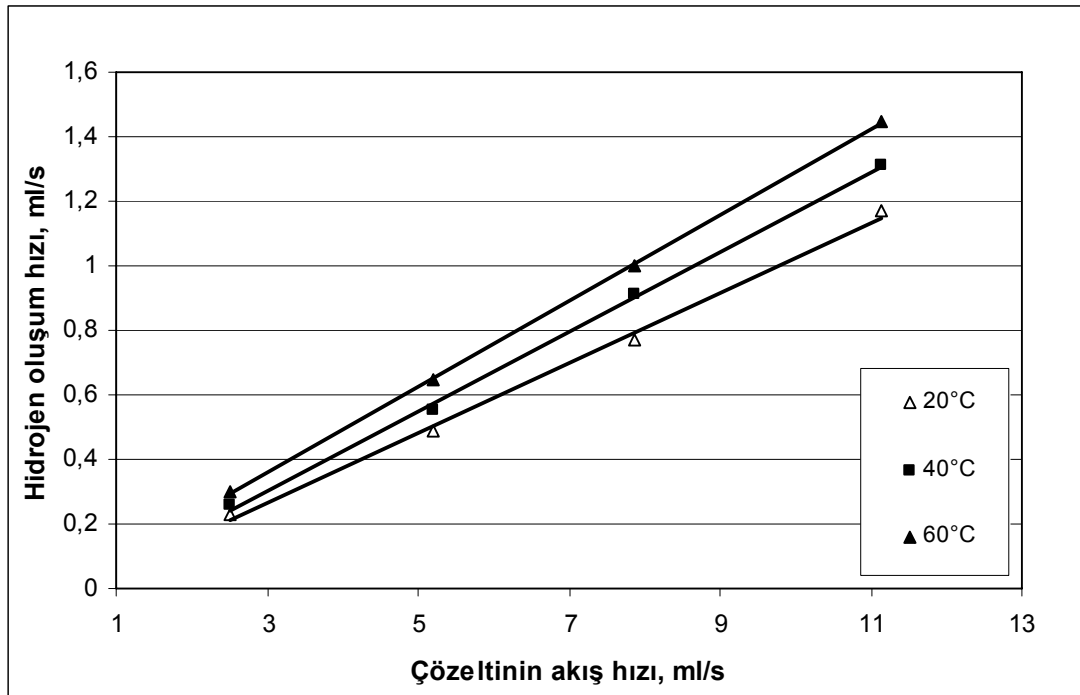
Şekil 4.32. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının üretilen hidrojen hacmine etkisi



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

Bütün bunların yanı sıra, Amendola ve ark (2000) yaptığı çalışmada, 25°C, % 13 NaBH₄ ve % 1 NaOH konsantrasyonlarında en yüksek hidrojen üretim hızının elde edildiği gözlenmiştir [36]. Düşük NaBH₄ konsantrasyonlarında ise NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretim hızı üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını ifade etmektedirler. Yapılan bu çalışmada NaBH₄ konsantrasyonu çok düşüktür. Bundan dolayı çalışılan aralıkta NaOH konsantrasyonunun çok etkili olmayacağı düşünülmektedir.

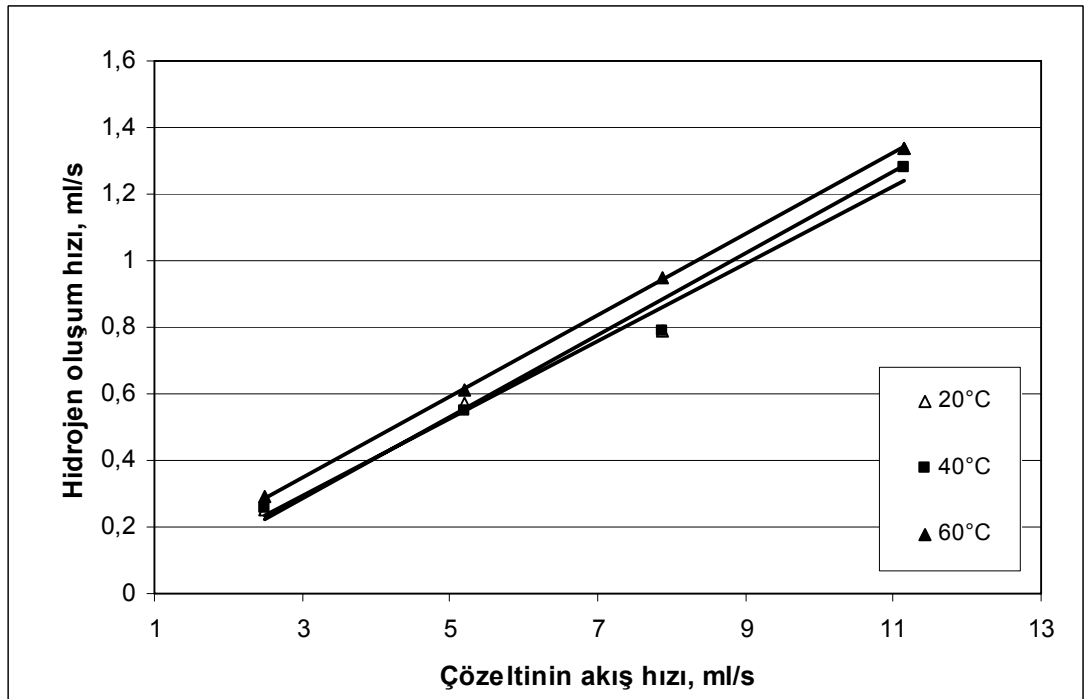
Şekil 4.34 - 4.48 arasında verilen grafiklerde; beş farklı katalizörde, farklı NaOH konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklar için çözeltinin akış hızına karşı hidrojenin oluşum hızı grafiğe geçirilmiştir. Her bir durum için çözelti akış hızının ve sıcaklığın artmasıyla birlikte hidrojen oluşum hızının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



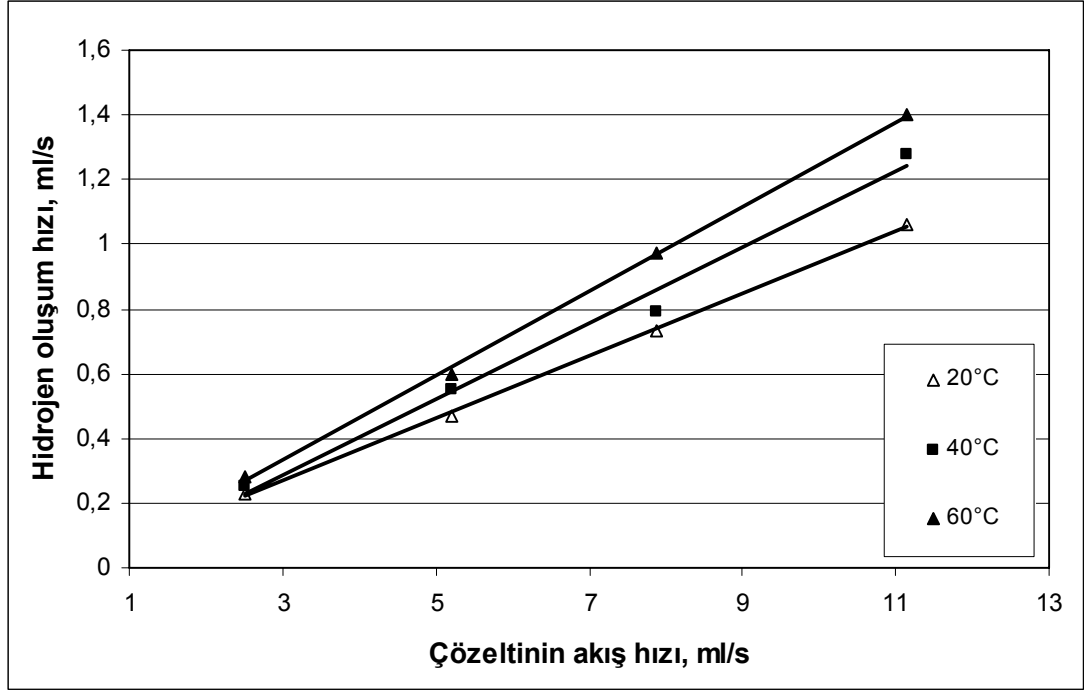
Şekil 4.34. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



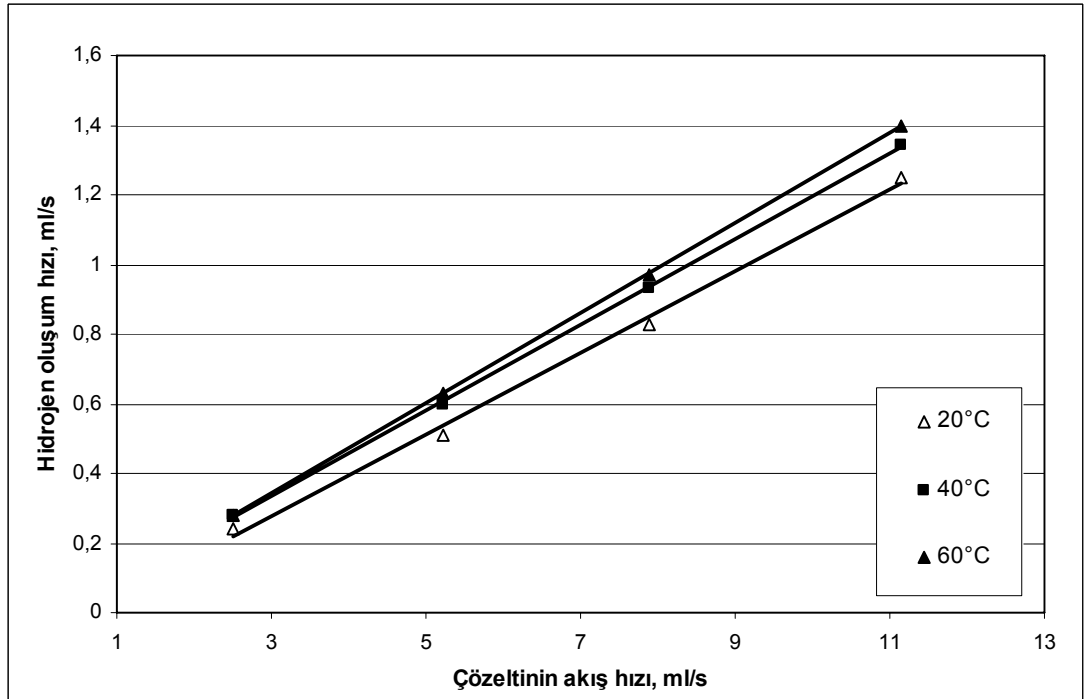
Şekil 4.35. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



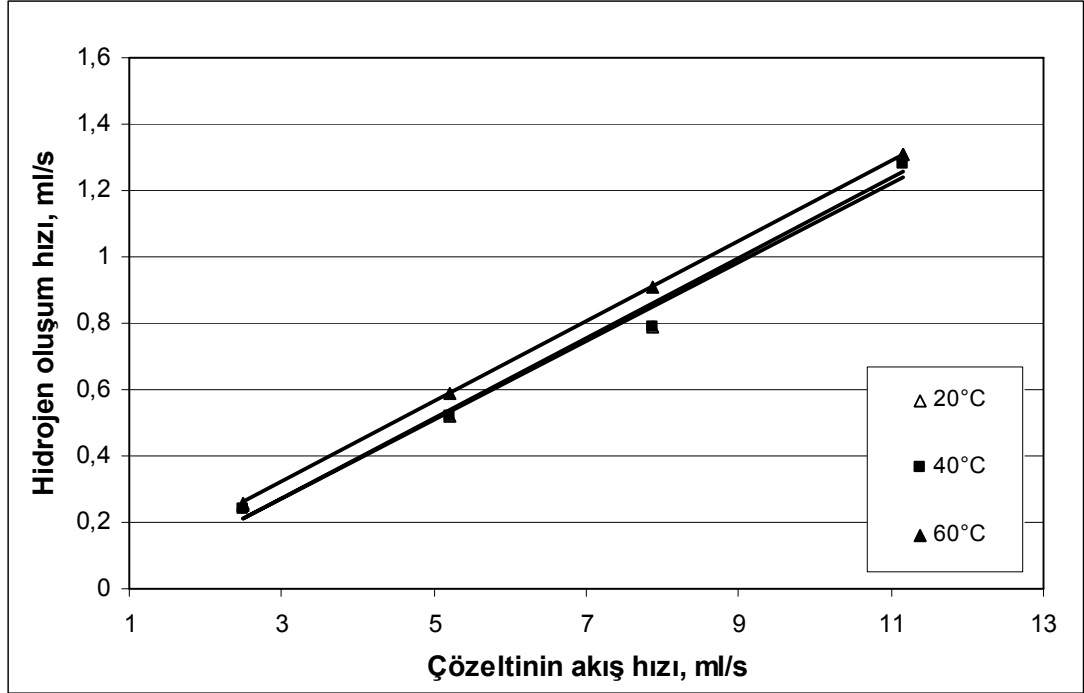
Şekil 4.36. % 10 NaOH konsantrasyonda Pt-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



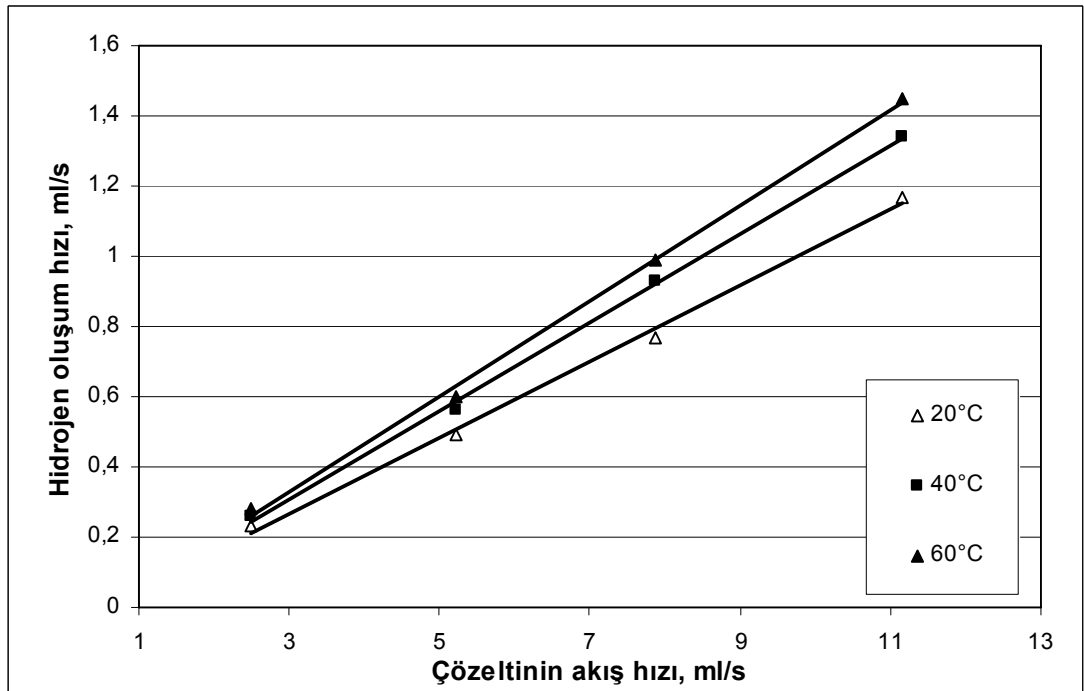
Şekil 4.37. % 1 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



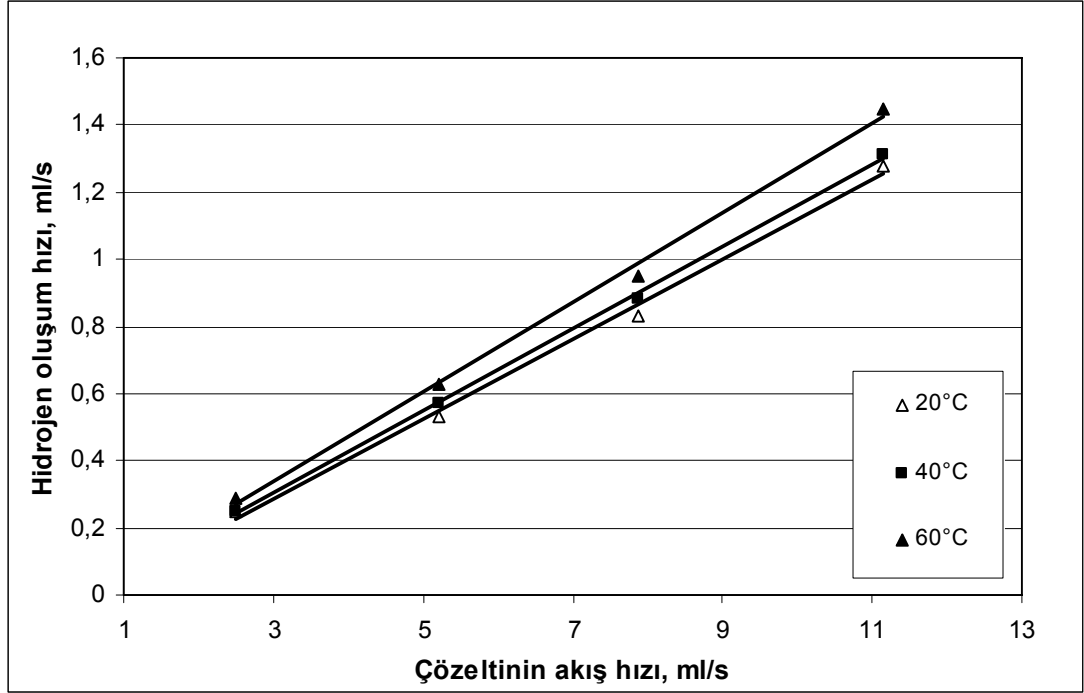
Şekil 4.38. % 5 NaOH konsantrasyonda Pt-%1,0 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



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



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



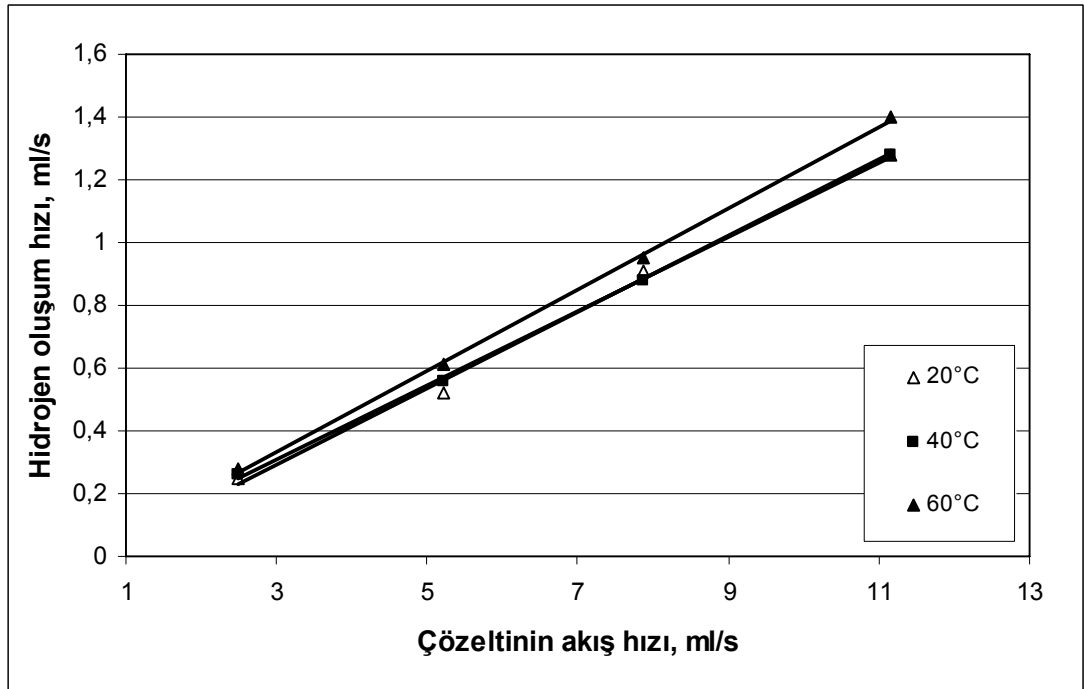
Şekil 4.41. % 5 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



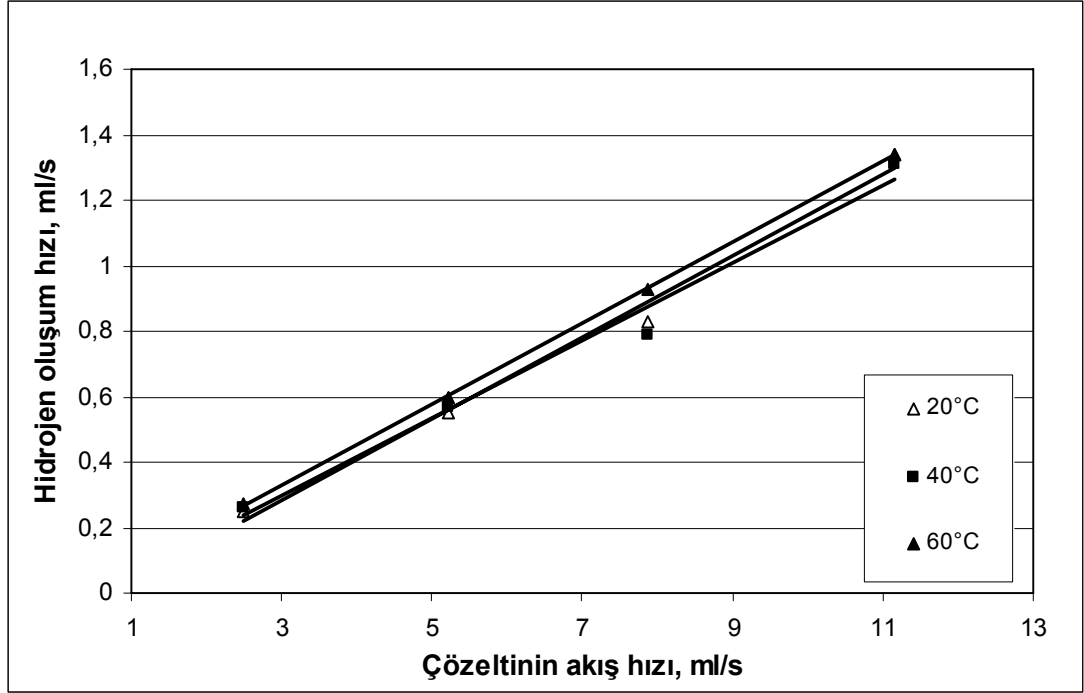
Şekil 4.42. % 10 NaOH konsantrasyonda Ru-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



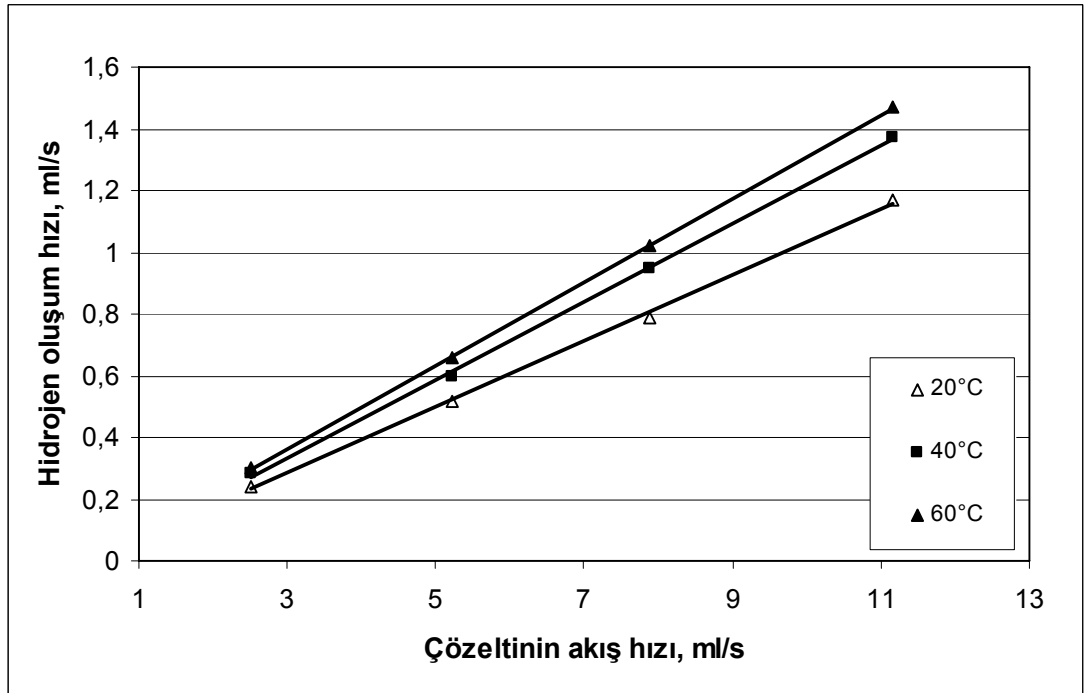
Şekil 4.43. % 1 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



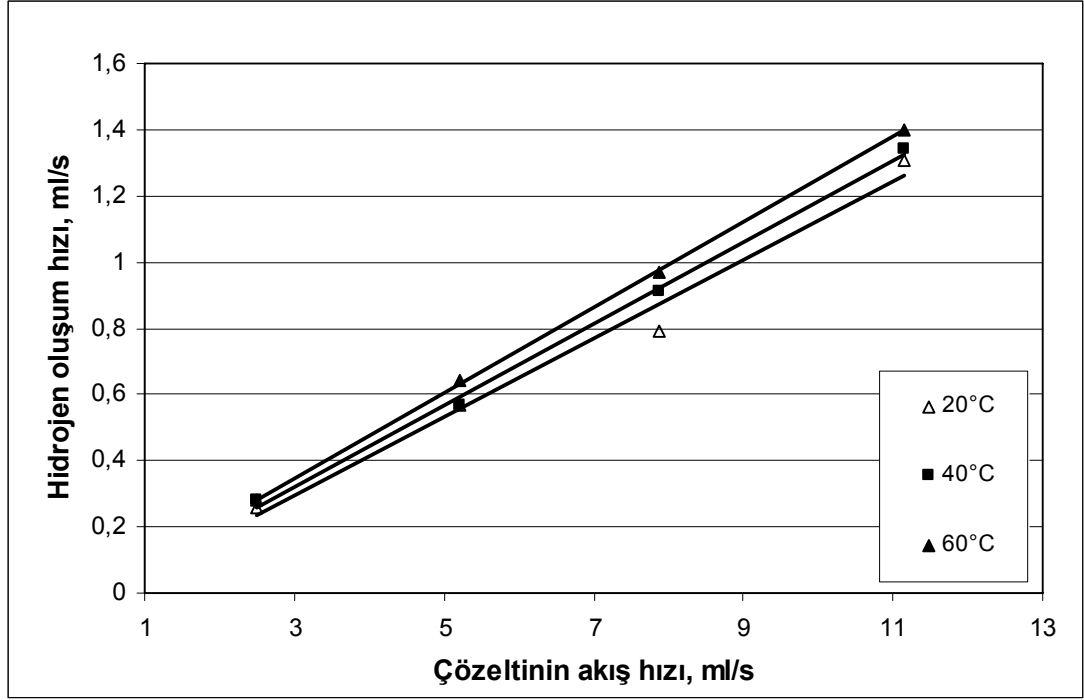
Şekil 4.44. % 5 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



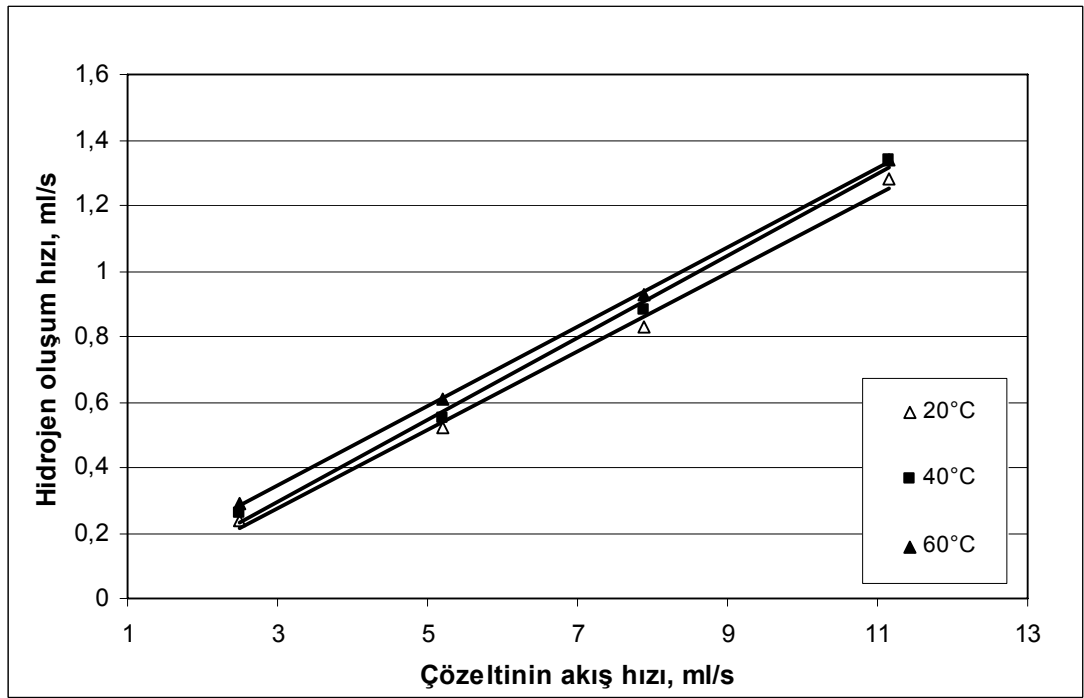
Şekil 4.45. % 10 NaOH konsantrasyonda Pd-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi



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



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

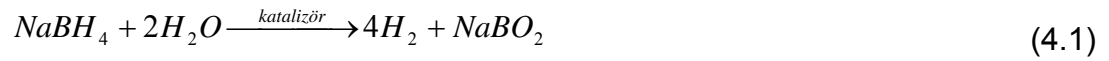


Şekil 4.48. % 10 NaOH konsantrasyonda Rh-%0,5 katalizörü için değişik sıcaklıklarda çözelti akış hızının hidrojen oluşum hızına etkisi

4.6. Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması

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

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



4.7. Üretilen Hidrojenin Maliyetinin Belirlenmesi

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

5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada, sodyum borhidrürün alkali çözeltisinden H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Sodyum borhidrür çözeltisinden H₂ elde etmek amacıyla Pt-%0,5, Pt-%1,0, Ru-%0,5, Pd-%0,5 ve Rh-%0,5 olmak üzere beş değişik katalizörle çalışmalar gerçekleştirilmiş olup, NaBH₄ miktarının, çözelti konsantrasyonunun, katalizör miktarının, akış hızının ve sıcaklığın hidrojen üretimine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre;

- Sistem özelliklerinden dolayı kullanılan NaBH₄ miktarı $0,6 \times 10^{-4}$ kg/L olarak sabit alınmıştır.
- Ağırlıkça % 5 - 10 NaOH konsantrasyonu aralığında üretilen hidrojenin miktarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- Çözelti akış hızının ve sıcaklığın artmasıyla üretilen hidrojen miktarının arttığı görülmüştür.
- Beş farklı katalizör kullanılmış olup, katalizörler arasında belirgin bir üstünlük saptanmamıştır. Maliyetinin düşük olmasından dolayı Pt-%0,5 kullanımının uygun olacağı değerlendirilmiştir.
- Katalitik reaksiyon sonucu oluşan NaBO₂'ın alümina pellet üzerinde biriktiği gözlenmiş fakat katalizörlerin aktifliği bozulmamıştır.
- 1 g katalizör ve 1 Litre üretilen hidrojenin başına maliyeti 30 ile 60 YTL arasında değişmiştir.

6. ÖNERİLER

- Bundan sonraki yapılacak çalışmalarda daha geniş aralıklarda ve yüksek konsantrasyonlarda NaBH_4 ve daha fazla miktarda katalizör kullanımı ile deneysel çalışmalar yapılarak H_2 üretimine etkisi incelenebilir.
- Yapılan çalışmada çözelti her defasında tekrar hazırlanarak kullanıldığı için NaBH_4 miktarının ekonomik olarak uygunluğu da gözönüne alınarak daha düşük miktarlarda olması tercih edilmiştir. Ancak sistemin sürekli olarak çalıştırılması ya da sisteme farklı katkılar yapılarak daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında çalışarak daha yüksek miktarlarda H_2 elde etmek mümkün olabilir.
- Yapılan deneysel çalışmalar süresince kullanılan katalizörler arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiş olup, ekonomik açıdan değerlendirildiğinde Pt-%0,5 katalizörünün daha uygun olduğu görülmüştür. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda daha farklı ve değişik % bileşiminde katalizörler kullanarak H_2 üretimine etkisini incelemek mümkündür.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi “Başlıca Enerji Kaynakları” <http://www.yildiz.edu.tr/~kanat/ogrenci2.htm> (2008).
2. İnternet: TMMOB Makine Mühendisleri Odası “Türkiye’de Biyodizel ve Alternatif Akaryakıt Kaynaklarının Sanayi Ve Ticaret Boyutunun Değerlendirilmesi” http://www.mmo.org.tr/index.php?id=562&option=com_content&task=view (2008).
3. İnternet: Habitat ve Gündem 21 Gençlik Derneği “Yakıt Olarak Hidrojen” <http://www.youthforhab.org.tr/tr/yayinlar/enerji/hidrojen/fosildonemi.htm> (2008).
4. İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Kullanımının Çevresel Olumlu Etkileri” www.yildiz.edu.tr/~kvarinca/Dosyalar/Yayinlar/yayin006.pdf (2006).
5. İnternet: Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü “Hidrojen Enerjisi” http://www.eie.gov.tr/hidrojen/index_hidrojen.html (2008).
6. İnternet: Hürriyet Gazetesi “En Stratejik Maden Üzerindeyiz- Prof.Dr. Cengiz Yalçın” <http://www.hurriyet.com.tr/teknoloji/6600761.asp?gid=161> (2007).
7. İnternet: Yıldız Teknik Üniversitesi “Türkiye'nin Enerji Politikası” http://www.adtk.yildiz.edu.tr/makaleler/sangi_enerjipolitikasi.htm (2008).
8. İnternet: Gazi Üniversitesi “Hidrojen Enerjisinin Araçlarda Yakıt Olarak Kullanılması” http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/hirojen_arabada_kullanimi.htm (2008).
9. GÜVENDİREN M., “Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama”, *Mimar ve Mühendis Dergisi*, 523: 20-30 (2003).
10. İnternet: Elektronik Ansiklopedi “Hidrojen” [# Kimyasal ve Fiziksel .C3.96zellikleri](http://tr.wikipedia.org/wiki/Hidrojen) (2008).
11. İnternet: TMMOB Makina Mühendisleri Odası İstanbul Şubesi “Hidrojen Enerjisi Kullanımında Temel Kriterler” www.mmoistanbul.org/yayin/tesisat/72/4/ (2002).
12. Selvam P., Viswanathan B., Swamy C.S., Srinivasan V., "Magnesium and Magnesium alloy hydrides", *Int. J Hydrogen Energy*, 11(3): 169-192 (1986).

13. Ewald R., "Requirements for Advanced Mobile Storage Systems", **Int. J Hydrogen Energy**, 23(9): 803-814 (1998).
14. Darkrim F.L., Malbrunot P., Tartaglia G.P., "Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes", **Int. J Hydrogen Energy**, 27: 193-202 (2002).
15. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A., Skakalova V., Choi Y.M., ve Diğlerli, "Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes", **J Alloys and Compounds**, 330-332: 654-658 (2002).
16. Atkinson K., Roth S., Hirscher M., Grünwald W., "Carbon Nanostructures: An efficient Hydrogen Storage Medium for Fuel Cells", **Fuel Cells Bulletin**, 4(38): 9-12 (2001).
17. Türker L., Erkoç Ş, "AM1 treatment of endohedrally hydrogen doped Fullerene, $nH@C_{60}$ ", **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, 638: 37-40 (2003).
18. Meregalli V., Parrinello M., "Hydrogen storage in sonicated carbon materials", **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, A72(2): 129-132 (2001).
19. Chen P., Wu X., Lin J., Tan K.L., "High H_2 Uptake by Alkali-Doped Carbon Nanotubes Under Ambient Pressure and Moderate Temperatures", **Science**, 285: 91-93 (1999).
20. Yang R.T., "Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes" **Carbon**, 38: 623-626 (2000).
21. Oku T., Kumo M., "Synthesis, Argon/Hydrogen Storage and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanotubes and Nanocapsules", **Diamond and Related Mat.**, 12: 840-845 (2003).
22. Wang P., Orimo S., Matsushima T., Fujii H., Majer G., "Hydrogen in Mechanically Prepared Nanostructured h-BN: A Critical Comparison With That in Nanostructured Graphite", **Appl. Phys. Lett.**, 80(2): 318-320, (2002).
23. Dantzer P., "Metal-Hydride Technology: A Critical Review" **Topics in Applied Physics**, 73: 279-340 (1997).
24. Kaplan Y., Veziroğlu T.N., "Mathematical Modelling of Hydrogen Storage in a $LaNi_5$ Hydride Bed", **Int. J Energy Res.**, 27: 1027-1038 (2003).

25. Schulz R., Huot J., Liang G., Boily S., Lalande G., Denis M.C., Dodelet J.P., "Recent Developments in the Application of Nanocrystalline Materials to Hydrogen Technologies", **Materials Science and Engineering**, A267: 240-245 (1999).
26. Douglas G.I., Derek O.N., "Storing Energy in Metal Hydrides: a Review of the Physical Metallurgy", **J Materials Science**, 18: 321-347 (1983).
27. Güvendiren M., Baybörü E., Öztürk T., "Taşınabilir Enerji Kaynağı Olarak Hidrojenin Metal Tozlarda Depolanması", Savunma Teknolojileri Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt.1, Ed. Yıldırım O. ve diğerleri, **ODTU**, Ankara, 115-122 (2002).
28. Güvendiren M., Unalan H.E., Öztürk T., "Hidrojen Depolama Amacıyla Magnezyum Tozlarının Öğütülmesinde Katkı Maddelerinin Etkisi", **Müh. Mak.**, 44(517): 12-16 (2003).
29. Güvendiren M., Bayboru E., Ozturk T., "Effects of Additives on Mechanical Milling and Hydrogenation of Magnesium Powders", **Int. J Hydrogen Energy**, 29: 491–496 (2004).
30. Jain I.P., Vijay Y.K., Malhotra L.K., Uppadhyay K.S., "Hydrogen Storage in Thin Film Metal Hydride-a Review", **Int. J Hydrogen Energy**, 13(1): 15-23 (1988).
31. Huot J., Boily S., Grütner V., Schulz R., "Synthesis of Na₃AlH₆ and Na₂LiAlH₆ by Mechanical Milling", **J. Alloys Comp.**, 383: 304-306 (1999).
32. Meisner G.P., Tibbetts G.G., Pinkerton F.E., Olk C.H., Balogh M.P., "Enhancing low pressure hydrogen storage in sodium alanates", **J. Alloy. Comps.**, 337: 254-263 (2002).
33. Sandrock G., Gross K., Thomas G., Jensen C., Meeker D., Takara S., "Engineering Considerations in the use of Catalyzed Sodium Alanates for Hydrogen Storage" **J. Alloy. Comps.**, 330-332: 696-701 (2002).
34. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O., "Sodium alanates for reversible hydrogen storage" **J. Alloy. Comps.**, 298: 125-134 (2000).
35. Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst", **Journal of Power Sources**, 85: 186-189 (2000a).
36. Amendola S.C., Sharp-Goldman S.L., Janjua M.S., Kelly M.T., Petillo P.J., Binder M., "A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator Using

- Aqueous Borohydride Solution and Ru Catalyst", *Int. J Hydrogen Energy*, 25: 969-975 (2000b).
37. Kojima Y., Haga T., "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride", *Int. J Hydrogen Energy*, 28(9): 989-993 (2003).
 38. ORAL E., "Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi" *Mimar ve Mühendis Dergisi*, 46(540): 30-40 (2005).
 39. Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide" , *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034 (2002).
 40. Hua , D., Hanxi, Y., Xinping, A., Chuansin, C., "Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst" , *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100 (2003).
 41. Wu, C., Zhang, H., Yi, B., "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride for proton exchange membrane fuel cells" , *Catalysis Today*, 93-95: 477-483 (2004).
 42. Kim, J., Lee, H., Han, S., Kim, H., Song, M., Lee, J., "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance" , *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 263-267 (2004).
 43. Kim, J., Kim, K., Kang, Y., Kim, H., Song, M., Lee, Y., Lee, P., Lee, J., "Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride" , *Journal of Alloys and Compounds*, 379: 222-227 (2004).
 44. Salgado, J., R., C., Antolini, E., Gonzalez, E., R., "Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst" , *Journal of Power Sources*, 138: 56-60 (2004).
 45. Özkar, S., Zahmakıran, M., "Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst" , *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406: 728-731 (2005).
 46. Krishnan, P., Yang, T., Lee, W., Kim, C., "PtRu-LiCoO₂-an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions", *Journal of Power Sources*, 143: 17-23 (2005).

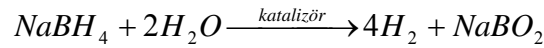
47. Wu, C., Wu, F., Bai, Y., Yi, B., Zhang, H., "Cobalt boride catalysts for hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution", **Materials Letters**, 59: 1748-1751 (2005).
48. Zahmakıran, M., Özkar, S., "Water dispersible acetate stabilized ruthenium(0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 258: 95–103 (2006).
49. Ma, H., Xue, X., Liao, J., Liu, C., Xing, W., "Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst", **Applied Surface Science** 252: 8593–8597 (2006).
50. Ay, M., Midilli, A., Dincer, I., "Investigation of hydrogen production from boron compounds for pem fuel cells", **Journal of Power Sources**, 157: 104-113 (2006).
51. Pinto, A., M., F., R., Falcão, D., S., Silva, R., A., Rangel, C., M., "Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 1341-1347 (2006).
52. Zhang, Q., Smith, G., Wu, Y., Mohring, R., "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an auto-thermal fixed-bed reactor", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31: 961-965 (2006).
53. Krishnan, P., Hsueh, K., Yim, S., "Catalysts for the hydrolysis of aqueous borohydride solutions to produce hydrogen for PEM fuel cells", **Applied Catalysis B: Environmental**, 77: 206–214 (2007).
54. Xu, D., Zhang, H., Ye, W., "Hydrogen generation from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution using Pt/C catalyst", **Catalysis Communications**, 8: 1767–1771 (2007).
55. Cho, K.W., Kwon, H.S., "Effects of electrodeposited Co and Co–P catalysts on the hydrogen generation properties from hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution", **Catalysis Today**, 120: 298–304 (2007).
56. Liu, B.H., Li, Z.P., Suda, S., "Thermal properties of alkaline sodium borohydride solutions", **Thermochimica Acta**, 471: 103–105 (2008).
57. Moon, G.Y., Lee, S.S., Lee, K.Y., Kim, S.H., Song, K.H., "Behavior of hydrogen evolution of aqueous sodium borohydride solutions", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 14: 94-99 (2008).

58. Keçeli, E., Özkar, S., "Ruthenium(III) acetylacetonate: A homogeneous catalyst in the hydrolysis of sodium borohydride", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*** 286: 87–91 (2008).
59. Zhang, J., Fisher, T., S., Gore, J., P., Hazra, D., Ramachandran, P., V., "Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis", ***International Journal of Hydrogen Energy***, 31: 2292–2298 (2006).
60. Güzel, M., "NaBH₄ çözeltisinden H₂ eldesi", Lisans Araştırma Projesi, ***Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı***, Ankara, 1-15 (2007).

EKLER

EK-1 Hidrojen miktarının teorik olarak hesaplanması

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



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

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

Öncelikle NaBH_4 'ün molekül ağırlığı (M_A) hesaplanır.

$$M_{A(\text{Na})} = 22,990 \text{ g/mol}$$

$$M_{A(\text{B})} = 10,81 \text{ g/mol}$$

$$M_{A(\text{H})} = 1 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} M_{A(\text{NaBH}_4)} &= (22,990 \text{ g/mol}) + (10,81 \text{ g/mol}) + (1 \cdot 4 \text{ g/mol}) \\ &= 37,8 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

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

$$m \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \cdot M_A \text{ (g/mol)}$$

$$0,12 \text{ (g)} = n \text{ (mol)} \cdot 37,8 \text{ (g/mol)}$$

$$\text{NaBH}_4\text{'ün miktarı (mol)} = 3,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol olarak bulunur.}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

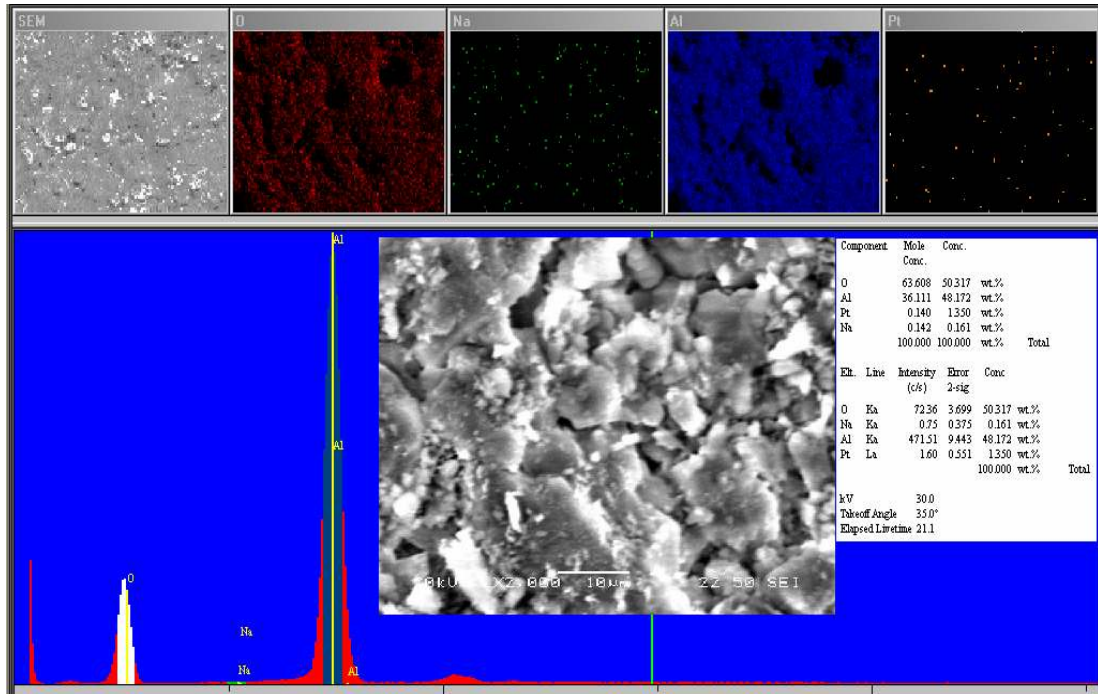
No	Katalizör Tipi	Pompa Besleme Hızı (rpm)	Çözelti Akış Hızı (ml/s)	Üretilen Hidrojenin Hacmi (ml)	Hidrojen Üretim Hızı (ml/s)
1	3,2 mm çaplı silindirik alümina pelletler üzerine kaplanmış Platin %1,0(a/a) (m= 3,36 g)	24	2,50	195	0,24
		62	5,21	200	0,52
		100	7,88	220	0,79
		150	11,15	230	1,28
2	3,2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

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

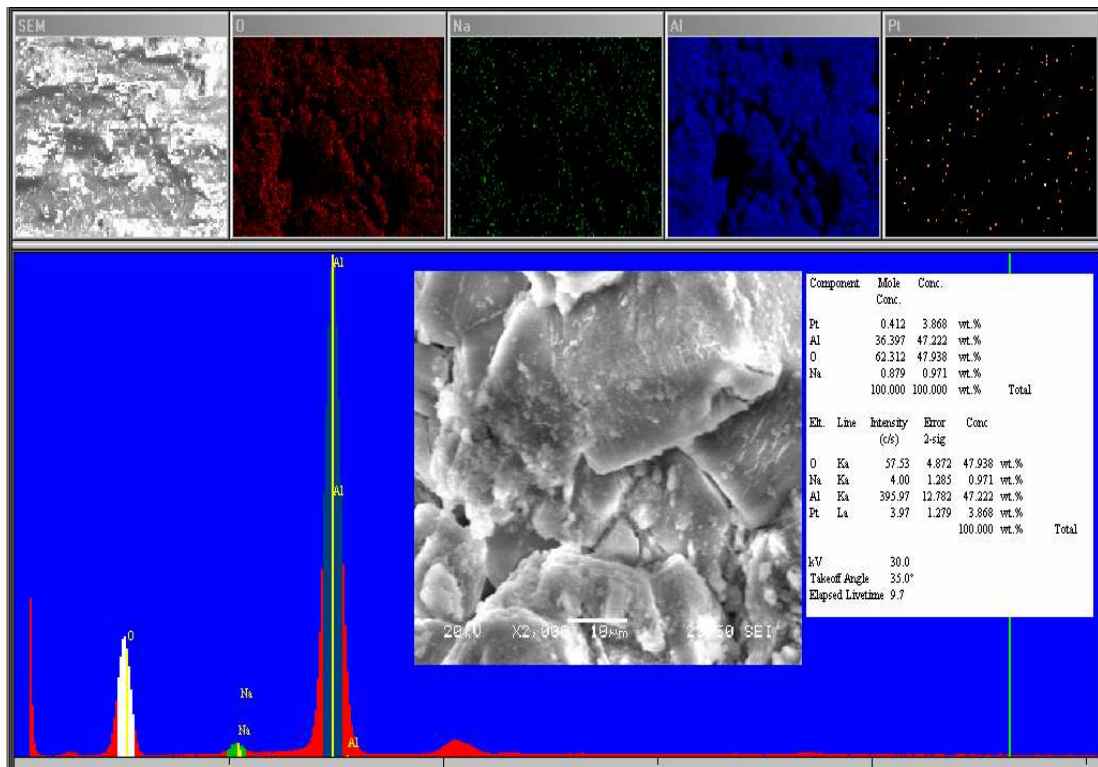
Çizelge 5.6. % 10 NaOH ile T= 60°C'de yapılan deneysel çalışma sonucunda üretilen hidrojen

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

EK-6. SEM-EDS analizleri

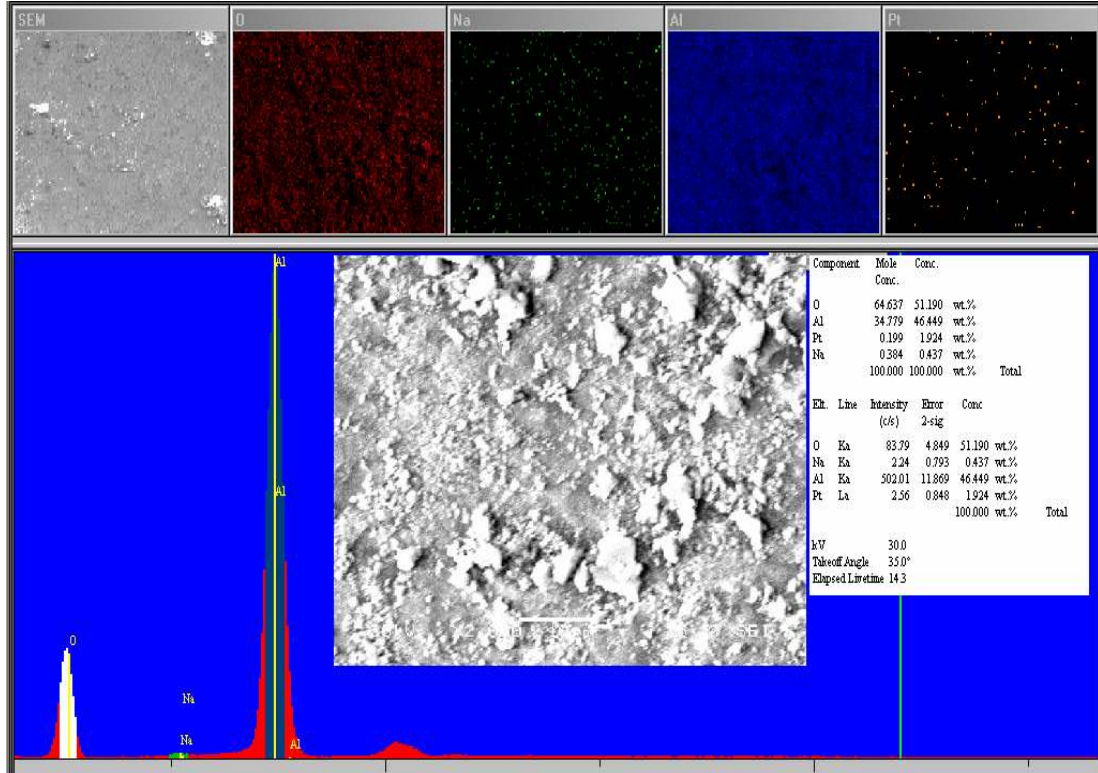


Resim 6.1. Deneysel çalışma öncesinde Pt-%0,5 katalizörü

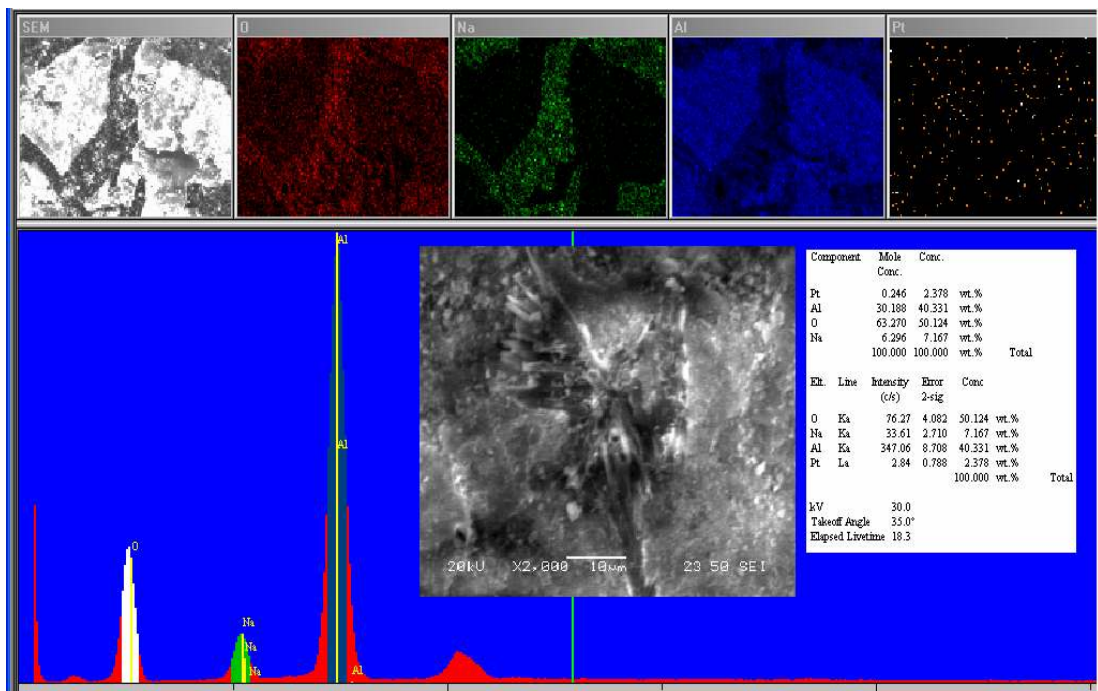


Resim 6.2. Deneysel çalışmada kullanılan Pt-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

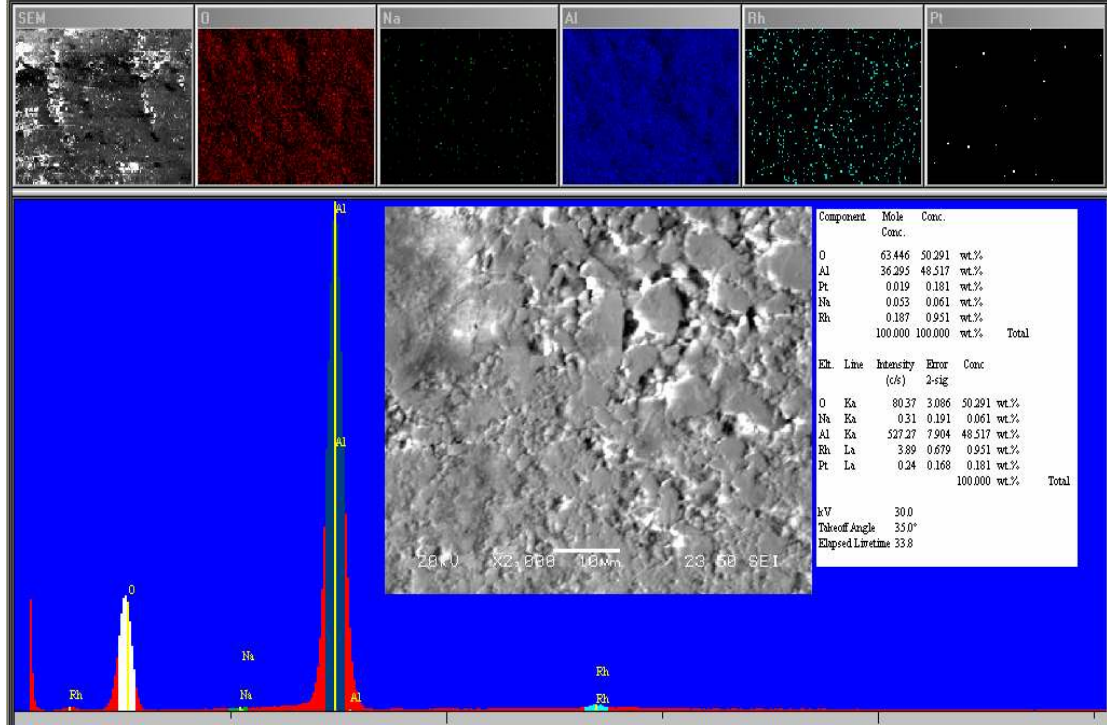


Resim 6.3. Deneysel çalışma öncesinde Pt-%1,0 katalizörü

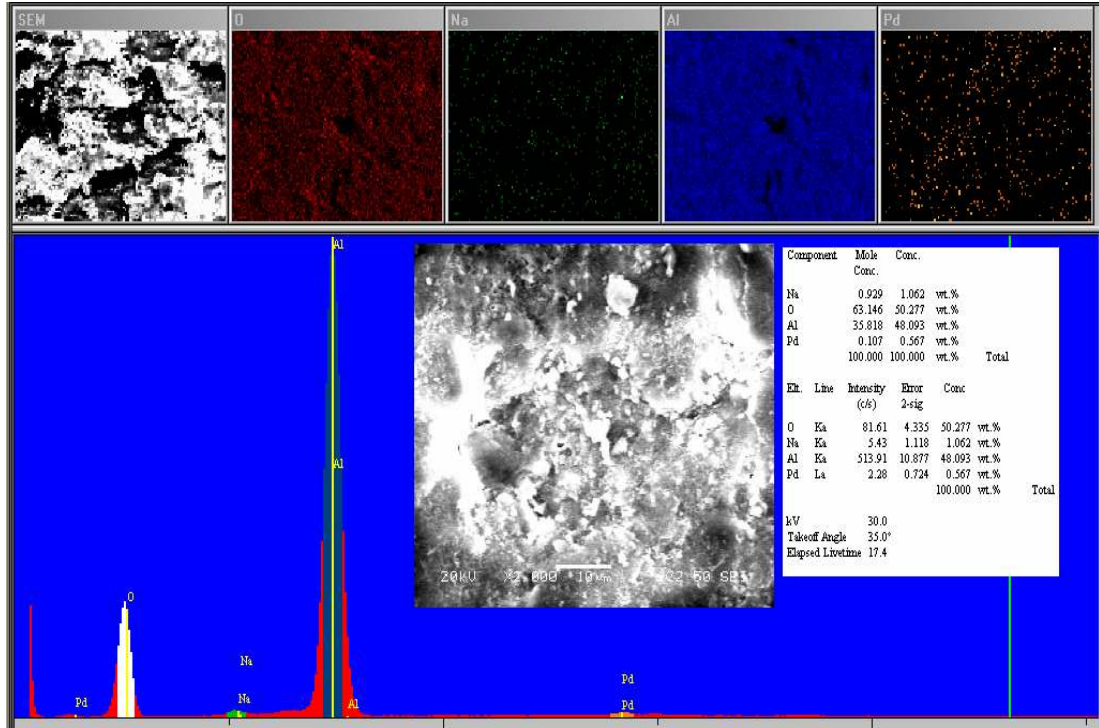


Resim 6.4. Deneysel çalışmada kullanılan Pt-%1,0 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

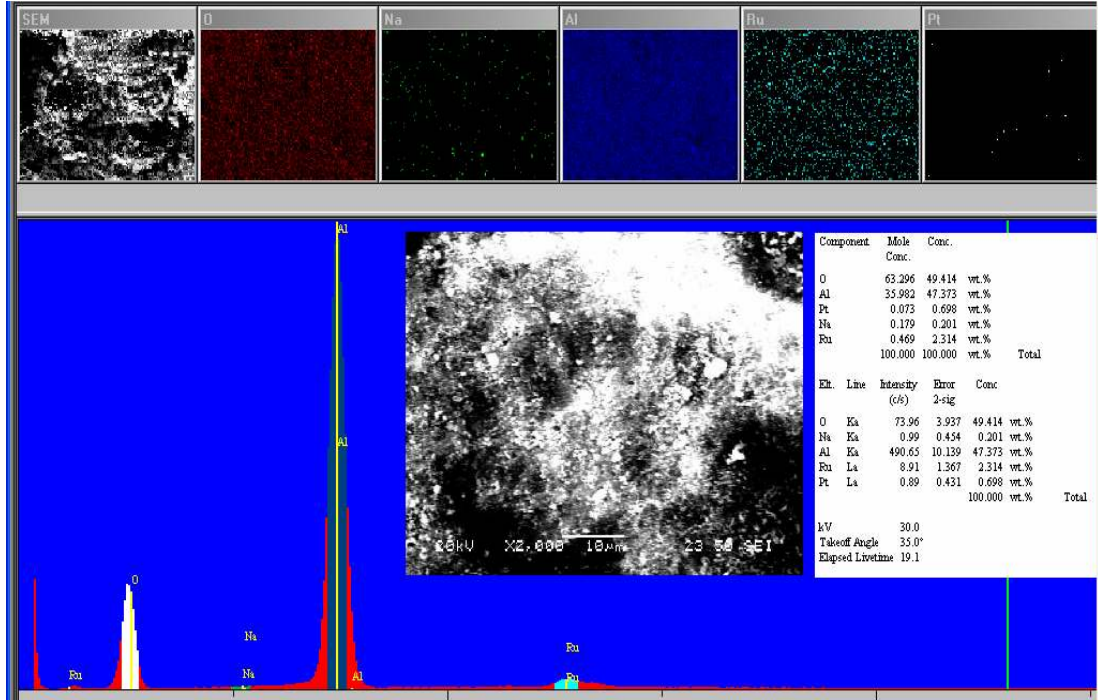


Resim 6.5. Deneyisel çalışma öncesinde Pd-%0,5 katalizörü

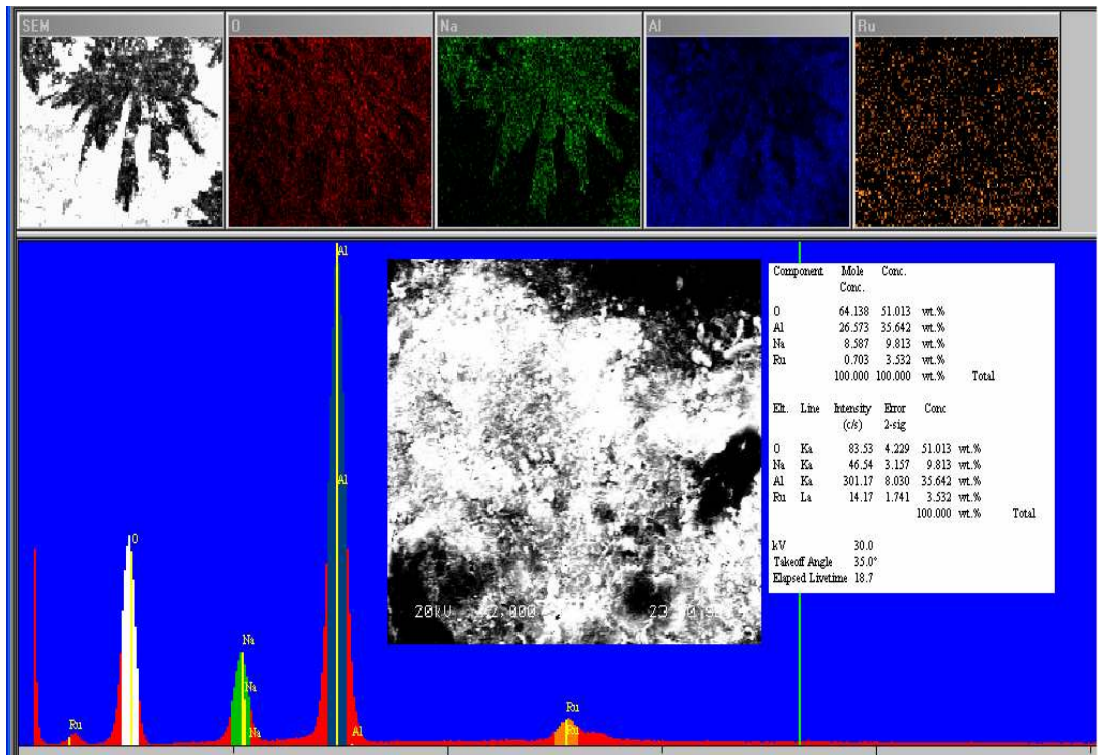


Resim 6.6. Deneyisel çalışmada kullanılan Pd-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri

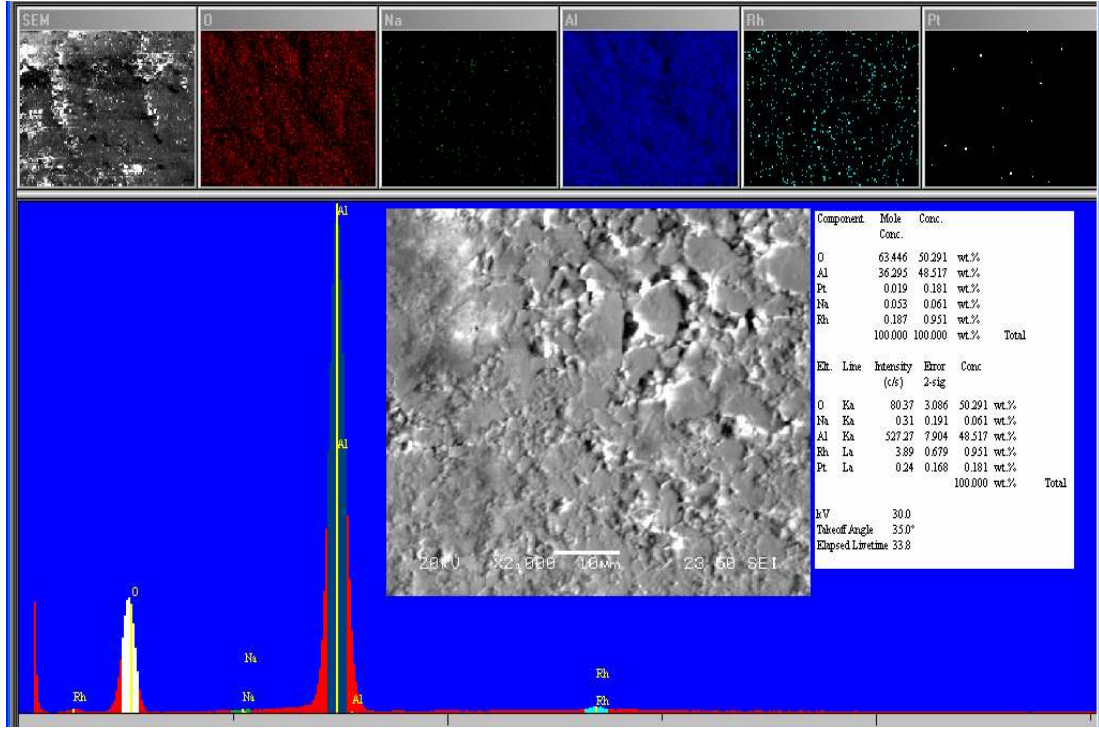


Resim 6.7. Deneysel çalışma öncesinde Ru-%0,5 katalizörü

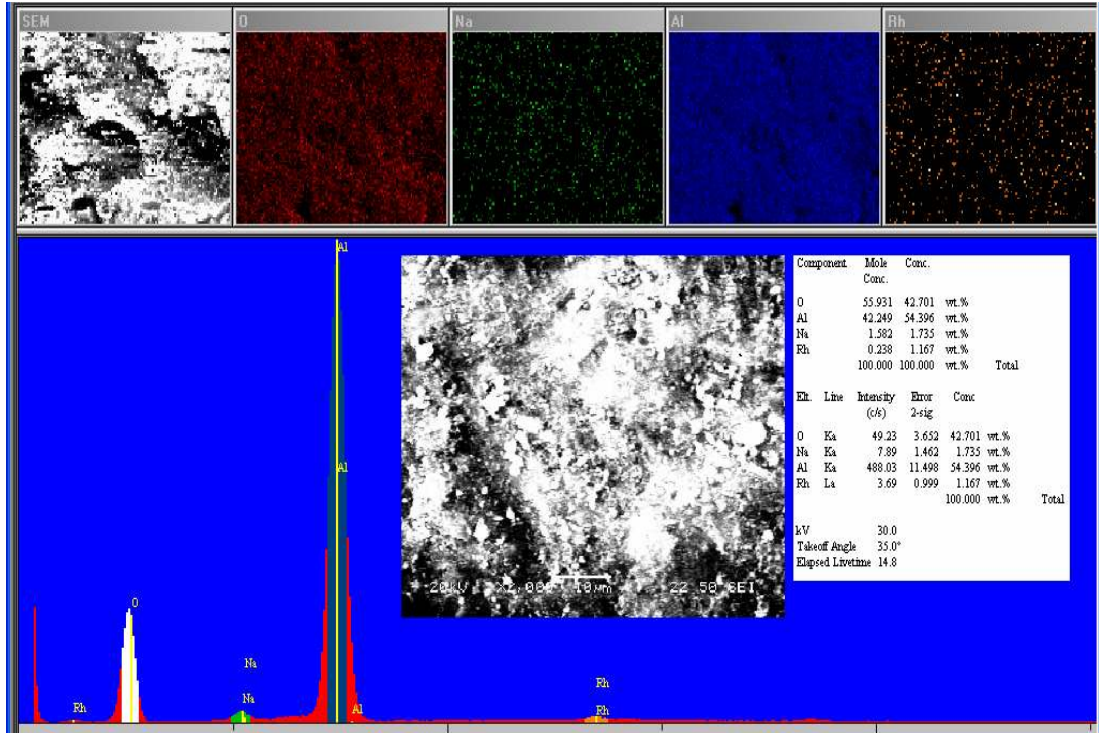


Resim 6.8. Deneysel çalışmada kullanılan Ru-%0,5 katalizörü

EK-6. (Devam) SEM-EDS analizleri



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



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

EK-7. Hidrojen üretimine ilişkin yapılan ekonomik analiz

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

- En az H₂ üretimi, Pt-%0,5 ve %7 NaOH konsantrasyonu ile 180 mL olarak ölçülmüş olup, Çizelge 7.1'deki verilere göre maliyeti hesaplandığında 16,40309 YTL olarak bulunur (1€=1,90 YTL).

Çizelge 7.1. En düşük H₂ üretimine ilişkin veriler ve toplam maliyet

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

- En fazla H₂ üretimi Rh-%0,5 ve %1 NaOH konsantrasyonu ile 265 mL olarak ölçülmüş olup, Çizelge 7.2'deki verilere göre maliyeti hesaplandığında 44,69154 YTL olarak bulunur.

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

Çizelge 7.2. En yüksek H₂ üretimine ilişkin veriler ve toplam maliyet

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

Çizelge 7.3. Her bir katalizör için üretilen min. ve max. H₂ miktarları

	Pt-%1	Pt-%0,5	Ru-%0,5	Pd-%0,5	Rh-%0,5
Katalizör birim fiyatı	5€ /g	2,8€/g	4€/g	3,6€/g	7,8€/g
20 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	180 (%1 NaOH)	180 (%7 NaOH)	180 (%3 NaOH)	185 (%1 NaOH)	185 (%3 NaOH)
20 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	235 (%10 NaOH)	240 (%10 NaOH)	230 (%15 NaOH)	240 (%10 NaOH)	235 (%7 NaOH)
40 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	195 (%10 NaOH)	205 (%1 NaOH)	200 (%5 NaOH)	205 (%5 NaOH)	205 (%10 NaOH)
40 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	240 (%5 NaOH)	235 (%5 NaOH)	240 (%1 NaOH)	240 (%1 NaOH)	245 (%1 NaOH)
60 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	210 (%10 NaOH)	230 (%10 NaOH)	220 (%10 NaOH)	215 (%10 NaOH)	220 (%5 NaOH)
60 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	250 (%5 NaOH)	260 (%1 NaOH)	260 (%5 NaOH)	265 (%1 NaOH)	265 (%1 NaOH)

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

Çizelge 7.4. Üretilen H₂ miktarlarına karşılık gelen YTL değerleri

	Pt-%1	Pt-%0,5	Ru-%0,5	Pd-%0,5	Rh-%0,5
Katalizör birim fiyatı	5€ /g	2,8€/g	4€/g	3,6€/g	7,8€/g
20 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	180 (9,75109 YTL)	180 (5,76309 YTL)	180 (7,91509 YTL)	185 (7,09109 YTL)	185 (15,13509 YTL)
20 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	235 (10,01954 YTL)	240 (5,839541 YTL)	230 (8,279541 YTL)	240 (7,359541 YTL)	235 (15,243541 YTL)
40 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	195 (10,03909 YTL)	205 (5,57109 YTL)	200 (7,97909 YTL)	205 (7,21909 YTL)	205 (15,35909 YTL)
40 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	240 (9,859541 YTL)	235 (5,679541 YTL)	240 (7,831541 YTL)	240 (7,071541 YTL)	245 (15,051541 YTL)
60 °C'de üretilen min. H₂ miktarı (ml)	210 (10,03909 YTL)	230 (5,55509 YTL)	220 (8,13909 YTL)	215 (7,37909 YTL)	220 (15,19909 YTL)
60 °C'de üretilen max. H₂ miktarı (ml)	250 (9,859541 YTL)	260 (5,551541 YTL)	260 (7,959541 YTL)	265 (7,071541 YTL)	265 (15,051541 YTL)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARAPINAR, Esra

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 27.02.1982 Ankara

Medeni hali : Bekar

Telefon : 0 (312) 410 61 87

Faks : 0 (312) 417 54 88

e-mail : esrakarapinar@hotmail.com.

Eğitim

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

İş Deneyimi

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

Yabancı Dil

İngilizce