

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜREKLİ BİR SİSTEMDE SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

ESRA BALKANLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ HALİT EREN FİGEN**

İSTANBUL, 2018

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜREKLİ BİR SİSTEMDE SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ
REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

ESRA BALKANLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ HALİT EREN FİGEN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜREKLİ BİR SİSTEMDE SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ
REAKSİYONUN İNCELENMESİ

Esra BALKANLI tarafından hazırlanan tez çalışması 27.11.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Halit Eren FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Halit Eren FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Korkut AÇIKALIN
Yalova Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-07-01-GEP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Enerji değişimindeki geçiş sürecinde hidrojenin depolanıp kullanılabilmesinde bir yol olan sodyum borhidr rl  sistemler, sürekli hale getirilerek daha kolay sürdürülebilir döngüye katılabilmektedir. Sürekli bir sistemde sodyum borhidrürün hidrolizinde etmen faktör olan katalizörün geliştirilmesi ve sistem optimizasyonları bu çalışmada incelenmiştir

Bu çalışmada ve Yüksek Lisans programı boyunca bana destek olan danışmanım Dr. Öğretim  yesi Halit Eren Fiğen'e, yardımlarından dolayı Prof. Dr. Sema Z. BAYKARA'ya ve bu süreçte yanımda olan ailem ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Kasım, 2018

Esra BALKANLI

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
HİDROJEN ENERJİSİ	5
2.1 Hidrojen	5
2.2 Hidrojenin Özellikleri	6
2.3 Hidrojen Ekonomisi	6
BÖLÜM 3	
HİDROJEN DEPOLAMA SİSTEMLERİ.....	9
3.1 Fiziksel Depolama	10
3.1.1 Sıkıştırılmış gaz olarak depolanması	11
3.1.2 Hidrojenin sıvı halde depolanması	11
3.2 Hidrojenin Malzemeler içerisinde Depolanması	12
3.2.1 Geniş yüzey alanlarına sahip malzemelerde depolama.....	12
3.2.2 İntermetalik hidritlerde depolama.....	13
3.2.3 Kompleks yapıli metal hidritlerde depolama.....	13
3.2.4 Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması.....	13

3.3	Yakıt ve Depolama Malzemesi Olarak Sodyum Borhidrür	14
BÖLÜM 4		
SODYUM BOR HİDRÜR HİDROLİZİ VE HİDROJEN DEPOLAMA		
SİSTEMİNDEKİ ÖNEMİ		17
4.1	Sodyum Borhidrür	17
4.2	Sodyum Borhidrür Hidrolizi	18
4.2.1	Sodyum borhidrürün hidrolizinde suyun etkisi	18
4.2.1.1	Suyun buhar formunun katı NaBH_4 hidrolizindeki etkisi.....	19
4.2.2	Katalitik hidroliz reaksiyonu	20
4.2.2.1	Heterojen katalizörler: hidrolizde metal katalizörlerin etkisi	20
4.2.2.2	Hidrolizde asit katalizörün etkisi	23
4.2.2.3	Katalizör miktarının hidrolize etkisi	25
4.2.3	Hidrolizde NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi	26
4.2.4	Sodyum hidroksit konsantrasyonunun hidrolize etkisi.....	28
4.2.5	Sıcaklığın hidroliz üzerine etkisi	29
4.2.6	Hidrolizde pH'ın etkisi	30
4.2.7	Reaktör taban şeklinin hidroliz üzerinde etkisi.....	31
4.2.8	Reaktör pozisyonunun hidroliz üzerine etkisi	32
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		34
5.1	Malzemeler	34
5.2	Cihazlar	34
5.3	Katalizörün Hazırlanması.....	34
5.4	Karakterizasyon	35
5.5	Hidrojen Üretim Sistemi.....	36
5.6	Katalizörün Rejenerasyonu	36
BÖLÜM 6		
DENEYSEL SONUÇLAR		38
6.1	Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	38
6.2	Sürekli Sistemde Katalizör Performans Testleri	44
6.3	Sürekli Sistemde Katalizör Rejenerasyonu	48
BÖLÜM 7		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		50
KAYNAKLAR		65
ÖZGEÇMİŞ		70

SİMGE LİSTESİ

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
ΔH°	Oluşum entalpisi
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
F	Fahrenheit
K	Kelvin
m^3	Metreküp
$m_{\text{katalizör}}$	Metal tuzu yüklendikten sonraki katalizör ağırlığı (gram)
m_{destek}	Yüklenme öncesi destek materyalinin ağırlığı (gram)

KISALTMA LİSTESİ

Atm	Atmosferik basınç
Kg	Kilogram
kJ	KiloJoule
km	Kilometre
kWh	KiloWattsaat
L	Litre
MJ	MegaJoule
MPa	MegaPaskal
Örn.	Örneğin
PEM	Proton dönüşüm zarlı (proton exchange membrane) yakıt pili
Sn.	Saniye
Vd	Ve diğerleri
Yy	Yüzyıl

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3. 1	Hidrojen yoğunluğunun belirli basınçlarda sıcaklık ile değişimi [9].....	10
Şekil 3. 2	Millenium Cell, “Hydrogen on Demand” sistemi akım şeması [16].....	16
Şekil 4. 1	Katalizör miktarının hidrojen üretimine etkisi [2].....	26
Şekil 4. 2	NaBH ₄ konsantrasyonunun hidroliz hızına etkisi [45].....	27
Şekil 4. 3	Hidroliz reaksiyonuna NaBH ₄ ile NaOH miktarının etkisi [32].....	29
Şekil 4. 4	Hidrojen üretiminde sıcaklığın etkisi[2].....	30
Şekil 4. 5	Reaktör pozisyonunun hidrolize etkisi: a) reaktörün bölümleri, b) ısı değiştirici desteksiz reaktör, c) ısı değiştirici destekli reaktör [52].....	32
Şekil 5. 1	Sürekli hidroliz sistemi akım şeması.....	36
Şekil 6. 1	Geliştirilen katalizörlerin X-ışınları kırınım desenleri.....	39
Şekil 6. 2	Katalizörlerin X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) grafikleri a) kobalt (Co), b) bakır (Cu), c) paladyum (Pd), d) platin (Pt) bağlanma enerjisi pikleri.....	40
Şekil 6. 3	SiC tabanlı seramik köpük destek malzemesinin SEM görüntüleri.....	41
Şekil 6. 4	LiCo katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS grafikleri.....	42
Şekil 6. 5	CuCo katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS grafikleri.....	43
Şekil 6. 6	Üretilen katalizörlerin oda koşulları ve 1 ml/dk. akış hızında hidrojen üretim performansları.....	44
Şekil 6. 7	Sıcaklık farkının a) Pd-LiCO ve b) Pd-CuCo katalizörleri üzerine etkisi.....	45
Şekil 6. 8	Pd-LiCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının (mmol/sn.) a) 20 °C, b) 40 °C ve c) 60°C deki; toplam hidrojen üretimlerinin (ml) d) 20°C, e) 40°C ve f) 60 °C’deki grafikleri.....	46
Şekil 6. 9	Pd-CuCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının (mmol/sn.) a) 20 °C, b) 40 °C ve c) 60°C deki; toplam hidrojen üretimlerinin (ml) d) 20°C, e) 40°C ve f) 60 °C’deki grafikleri.....	47
Şekil 6. 10	Rejenere edildikten sonar reaktöre tekrar yüklenen a) Pd-LiCo ve b) Pd-CuCo katalizörlerinin hidrojen üretim performans sonuçları.....	48

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Hidrojenin özellikleri.....	6
Çizelge 3. 1 M(BH ₄) bileşiklerindeki hidrojen yoğunlukları [28].....	14
Çizelge 4. 1 Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [30].....	17
Çizelge 4. 2 Hidrojen dönüşümünde katalitik hızlandırıcıların etkisi [41].....	21
Çizelge 4. 3 Hidrolizde soy metal katalizörlerin etkisi [47].....	23
Çizelge 4. 4 Asit katalizörün hidrojen dönüşümündeki etkisi [41].....	24
Çizelge 4. 5 Sıcaklığın hidrolizde zamana karşı etkisi[41].....	30
Çizelge 4. 6 Reaktör tabanının hidrolizde etkisi [33].....	31
Çizelge 4. 7 Reaktör pozisyonuna göre yakıt akışı [52].....	33
Çizelge 6. 1 Geliştirilen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları.....	38
Çizelge 6. 2 Katalizörlerin X-ışınları fotoelektron spektrometresi sonucu tayin edilen oksit fazları.....	40

SÜREKLİ BİR SİSTEMDE SODYUM BORHİDRÜR HİDROLİZ REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

Esra BALKANLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Halit Eren FİGEN

Sodyum borhidrür, hidroliz reaksiyonu sayesinde sudan da hidrojen olarak %10,6'lık bir hidrojen taşıma kapasitesinde yakıt görevi görebilmektedir. Ancak hidroliz reaksiyonlarının yüksek verimle gerçekleşebilmesi için katalizör ortamında bulunması gerekmektedir. Yakıt özelliğini sürekli bir sisteme entegre etmek ve bu sistem için yüksek verimli, ucuz ve kolay rejenere olacak katalizörlerin üretilmesi ve üretilen katalizörlerin gelişmiş yüzey özelliklerine sahip olarak hidroliz sistemine uyum sağlaması önemlidir.

Bu çalışmada, katalitik sürekli bir sistemde hidrojen üretiminde bimetalik ve trimetalik katalizörlerin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon sırasındaki dönüşümün verimliliğini artırma ve yan ürün etkisini azaltmak amacı ile seramik köpük üzerine bimetalik Lityum-Kobalt ve Bakır-Kobalt oksitleri kaplanarak sürekli sistemde kullanılmıştır. Ayrıca üçüncü metal olarak ve soy metalin reaksiyondaki etkisini görmek üzere platin veya paladyum oksitleri hazırlanmış, bimetalik oksitlere ve seramik köpüğe eklenmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin, morfolojik yapı analizleri için SEM, yüzey alan ölçümleri için BET, metalik içerik oranları için ICP-MS, kristal yapı analizleri için ise XRD ve XPS kullanılarak analizleri yorumlanmıştır. Katalizörlerin hidrojen üretim performansları katalizörün tipi, alkali NaBH_4 çözeltisi oranı, akış hızı ve sıcaklık parametreleri dikkate alınarak sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen üretimi, sodyum borhidrür, hidroliz, katalizör, seramik köpük



ABSTRACT

INVESTIGATION OF SODIUM BOROHYDRIDE HYDROLYSIS IN CONTINUOUS REACTION SYSTEM

Esra BALKANLI

Department of Chemical Engineering

MSc. Thesis

Adviser: Assist. Prof. Dr. Halit Eren FİGEN

Sodium borohydride, a hydrogen carrier due to the hydrolysis reaction, can serve as a fuel at a capacity of 10.6% by taking hydrogen from water. However, hydrolysis reactions must take place in the catalyst environment in order to achieve high efficiency. Important properties for such hydrolysis systems involve integrating the fuel characteristic of Sodium Borohydride into a continuous system and producing highly efficient, inexpensive, easy to regenerate and adaptable catalysts to the hydrolysis system with improved surface properties.

In this study, different bimetallic and trimetallic catalysts have been investigated in a continuous hydrogen generation system of sodium borohydride (NaBH_4). With the aim of eliminating the 'byproduct effect' and increasing the efficiency, ceramic foams, coated with bimetallic lithium-cobalt and copper-cobalt oxides were used in a continuous reactor as catalysts. In addition, trimetallic catalysts have been prepared by adding oxides of Pt and Pd to bimetallic oxides and coated on ceramic foam.

Prepared foam catalysts have been characterized by SEM for morphological structure analysis, BET for surface area measurements, ICP-MS for elemental composition, XRD and XPS for crystal structure analysis. Hydrogen production yield has been examined in terms of catalyst type, $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ rate, flow rate and reaction temperature in continues reaction system.

Key Words: Hydrogen generation, sodium borohydride, hydrolysis, catalyst, ceramic foam



1.1 Literatür Özeti

Dünya nüfusundaki artış ve yüksek yaşam standartları yeni enerji ihtiyaçlarını ortaya çıkarmıştır. 2017 yılında diğer yıllara göre enerji verimliliğinin azalması ile enerji ihtiyacı diğer yıllara göre %2,1 artmış ve bununla beraber karbonmonoksit (CO) emisyonu ve bunun yol açtığı olumsuz çevresel etkileri artmıştır [1], [2]. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kullanılan fosil kaynaklarının çevreye verdiği zararları azaltmak ve yakıt kullanımında dekarbonizasyona veya düşük karbon salınımına sahip yakıt bulunması alternatif enerji arayışındaki en zorlu iştir [3]. Alternatif enerji kaynaklarının çoğu yenilenebilir temiz teknolojiler olsa da taşıma ve depolama sorunlarını içermektedir. Hidrojen tüm bu problemlerin üstesinden gelebilecek karbon içermeyen, yüksek enerji kapasiteli bir alternatif enerji kaynağıdır [4].

Bugünün teknoloji ve inovasyonları ile herhangi bir kirlilik ve emisyon yaratılmadan hidrojen üretimi yapılabilmektedir. Hidrokarbon ve su içerisinde doğal olarak bulunan hidrojen yenilenebilir ve fosil kaynakların yer aldığı metotlar kullanılarak üretilir. Her ne kadar alternatif ve ümit vaat eden bir enerji kaynağı olsa da hidrojenin de transferi ve depolanması gelişmesi gereken alanlarındandır [3], [5], [6].

Hidrojenin depolanması, düşük kritik sıcaklık ve düşük yoğunluk sebebiyle zordur. Hidrojenin depolanması ve taşınmasında bugün de kullanılanların yanında fiziksel veya kimyasal olarak birkaç yol vardır[3], [7] Hidrojenin yanabilme özelliği 1700'lü yıllarda bulunmuştur. Evrende en çok bulunan element olan hidrojen kokusuz, renksiz, zehirsiz ve havadan 14,4 kat daha hafiftir. Yaklaşık olarak -253°C'de (-423 F veya 20 K) sıvılaştırılarak depolanmakta olup sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700 katıdır. Diğer yakıtlara göre birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahip

olmasına rağmen birim enerji başına hacmi yüksektir. Bu durum depolanmasını zor ve maliyetli kılmaktadır. Hidrojenin üretilmesi, depolanması ve kullanılması için çeşitli yöntemler mevcuttur [3].

Hidrojen doğada kimyasal bileşik olarak genellikle su ve hidrokarbonların içerisinde bulunmakta ve fosil yakıtlardan veya yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmektedir. Doğalgaz reforming, kömürün gazlaştırılması, biyogazın gazlaştırılması ve yenilenebilir enerji kaynakları ile suyun elektrolizinin sağlanması ile endüstriyel alanda üretimi gerçekleştirilmektedir [3], [8], [9].

İkincil enerji olan hidrojen uygun bir formda taşınabilmekte ve genellikle yakıt pilleri ile enerjiye dönüşebilmektedir. Ancak hidrojenin depolanması düşük kritik sıcaklık, düşük yoğunluk ve depolandığında hacimce çok alan kaplaması sebebiyle zordur ve maliyet oluşturmaktadır [10], [11]. Hidrojenin depolanması iki temel başlık altında toplanabilir; fiziksel depolama ve materyal içerisinde depolama olmak üzere. Bu başlıklar içerisinde yer alan yöntemlerden bazıları günümüzde kullanılmasının yanı sıra bazıları ise araştırma ve geliştirme aşamasında umut vadetmektedir. Buradaki her bir depolama yönteminin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları vardır [2], [11].

Hidrojenin fiziksel olarak depolanması özellikle sıkıştırılmış gaz olarak kullanılan en yaygın yöntemdir. Sıkıştırılmış gaz sistemlerinde hidrojen yüksek basınçlı tanklarda depolanmakta ancak depolama hacimce büyük miktarlarda gerçekleştiği için oldukça pahalı ve yüksek basınçlarda çalışıldığı için ise düşük güvenliğe sahip bir yöntem olarak görülmektedir. Hidrojenin sıvı depolanması ise eskiden beri kullanılan bir yöntem olup, yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde de depolanabilmektedir. Hidrojenin sıvı hale getirilebilmesi için sıcaklığın -253 °C olması gerekmektedir. Ancak bu sıcaklığa kadar soğutma için uzun zaman ve enerji harcanmakta ve kullanılan ekipmanlar maliyeti arttırmaktadır [11].

Hidrojenin belirli bir materyal içerisinde depolanması ise, hidrojeni kolaylıkla içerisinde alıp aynı şekilde serbest bırakabilen katı materyaller ile sağlanır. Bu tip sistemler genellikle bir yakıt hücresine sahip düzeneklerde kullanılır ve termal koşullar göz önüne alınır. Hidrojenin depolanmasını kimyasal ve/veya fiziksel absorpsiyon ile gerçekleştiren bu katı materyaller geniş yüzey alanına sahip materyaller, intermetalik malzemeler, kompleks yapıları metal hidritler, kimyasal hidritler şeklinde sınıflandırılabilir [8], [11], [12].

Materyal bazlı depolama kategorisine giren metal hidrürlerde hidrojen kimyasal olarak depolanmaktadır. Bu tip depolama yöntemleri, diğer yöntemlere göre hafif ve güvenilir olmasının yanı sıra birim hacimde daha fazla hidrojen depolayabilmektedirler. Metal hidrürler, bu özellikleri ve entegre edilebildikleri mobil uygulamalar sayesinde hidrojen depolamada öne çıkmaktadırlar.

Sodyum bor hidrür (NaBH_4), hidrojen depolama maddesi olarak kimyasal hidritler arasında pek çok avantaja sahiptir. Kullanım kolaylığı, yanıcı olmaması, çözeltilerinin uzun raf ömrüne sahip olması, hidroliz sırasında kullanılan katalizörde optimum kontrol sağlanabilmesi ve stabilitesi en önemli avantajlarındandır [2], [8], [11], [13].

Sodyum borhidrürün, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta hidrolizi kendiliğinden gerçekleşmekte ve düşük verim ve kararsızlıkla sona ermektedir. Ancak, hidroliz asit katalizörlerin varlığında ya da alkali sulu çözeltilerin içerisinde metal katalizör varlığında gerçekleştirildiğinde daha kararlı ve sabit hale gelebilmekte ve verimi artırılabilir. Sodyum borhidrürün katalitik alkali hidroliz reaksiyonları sonucu açığa çıkarılan hidrojen gazı, yakıt pili içeren bir elektrik üretim sisteminde kullanılması ile pratik sistemlerin tasarımı sağlanabilmektedir. Bu sistemlerin, taşıt uygulamalarında araç üstünde istenen anda hidrojen üretilmesi ve üretim esnasında CO_x 'leri oluşturmaması açısından birtakım avantajlarının bulunması, sodyum borhidrüre dayalı hidrojen üretimini ilgi çekici kılmaktadır [14], [15], [16].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada sodyum borhidrürün hidrolizinin sürekli sisteme entegre edilmesi ve bu sistem için uygun, maliyetli ve reaktöre kolaylıkla adapte olabilecek katalizörün üretilmesi amaçlanmıştır. Buna göre sürekli sistem için yapısı ve şekillendirilebilir olması özelliklerinden dolayı silisyum karbür (SiC) bazlı seramik köpük destek materyali olarak seçilerek üzerine LiCo , CuCo ve bu iki alt tabana ek Paladyum ve Platin metal katalizörleri yüklenmiştir. Çalışmada, üretilen katalizörlerin karakterizasyonları incelenmiş olup sürekli sistemdeki hidroliz reaksiyonları katalizör bileşiminin yanı sıra, sıcaklık besleme akış hızı parametreleri ile incelenerek, bu tip sistemler için optimal şartlarda en aktif katalizörler belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Sürekli sistemlerde NaBH_4 'ün hidrolizi için çalışırken katalizörün reaktöre adaptasyonu, şekillendirilebilmesi ve reaktör içerisinde hidrojen çıkışı için de kolaylık sağlaması ön plana çıkmaktadır. Bu gibi özellikler ve yüksek aktivite için destek üzerine katalizörlerin kaplanması ile elde edilebilmektedir. Bu çalışmada literatürden farklı olarak, seramik köpükler reaktör için aranan bu özelliklere uyumlu olması ve geniş porlara sahip olarak sıvı temas alanını arttırmasından dolayı destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bakır oksitlerin yan ürünün bir sonucu olarak oluşan katalizör deaktivasyonundan az etkilenmesi ve maliyet açısından bakır-kobalt kombinasyonu [17] ve literatürdeki yüksek aktivasyon verimi göz önüne alınarak lityum-kobalt kombinasyonu [18] bimetalik katalizör olarak incelenmiştir. Bu tezde elde ettiğimiz deneysel sonuçlara göre seçilen bimetalik katalizörler arasında Cu-Co (20 ± 3 °C'de 3,82 ml/dk.) katalizörü Li-Co (20 ± 3 °C'de 3,01 ml/dk.) katalizörüne göre daha iyi hidrojen üretim performansı göstermiştir.

Soy metal katalizörlerin LiCo ve CuCo katalizörler ve SiC destekteki hidroliz performanslarını gözlemek adına paladyum ve platin metalleri seçilmiştir. Literatürde platin içeren katalizörlere kıyasla, paladyum katalizörünün düşük hidrojen üretim profiline [19] rağmen yapılan çalışmada paladyum katalizörü için CuCo ve LiCo ile trimetalik formları açısından önemli bir hidrojen üretim performansı göstermiştir. Katalizörlerin ortam sıcaklığında sürekli sistemdeki hidrojen üretim performansları: Pd-LiCo için 4,76 ml/dk., Pd- CuCo için 4,69 ml/dk., Pt-CuCo için 4,61 ml/dk., Pt-LiCo için 4,49 ml/dk., CuCo için 3,82 ml/dk. ve LiCo için ise 3,01 ml/dk. bulunmuştur.

HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen, alternatif yakıtlar içerisinde en yüksek verimli ve uygun olanıdır. Reaksiyonlar sonucunda üretilen hidrojen, yakıt pilinin artı ucuna gider ve basit bir elektrik jeneratörü oluşturur [20]. Enerji üretimi için kullanılan hidrojen, daha güvenilir ve çevre dostu enerji sağlamaktadır. Hidrojen bu özelliğiyle nikel, kadmiyum, kobalt gibi bataryalarda rastlanan zehirli malzemelerin yerine geçmiştir. Enerji taşıyıcı olarak hidrojenin yaygın bir biçimde kullanılmasındaki en önemli engel; depolama, taşınma ve enerji üretiminde en uygun yöntemi seçme probleminin tam olarak çözülememesine bağlıdır [21].

2.1 Hidrojen

Hidrojen evrendeki en yaygın ve varlığı 16 yy. 'den beri bilinen bir elementtir. Güneş, kütlece %80 oranında hidrojen içerirken yıldızların tamamı hidrojenden oluşmaktadır [22]. Atom ağırlığı 1,0079 olup, elementler içinde en hafif olan gazdır. Kimyasal aktivasyonu yüksek olması sebebi ile kolayca diğer maddelerle etkileşime geçerek bileşik oluşturabilir. Hidrojen molekülleri, genel olarak oksijen ve karbon ile birlikte, bütün canlı organizmalarda görülebilir. Hidrojen, enerjiyi bir yerden başka bir yere iletmek için taşıyıcı olarak kullanılır. Bu özelliğiyle hidrojen, mobil, sabit ve taşınabilir uygulamalarda kullanılabilir [23]. Yakıt olarak kullanılan hidrojen temiz, güvenli, depolanabilen, birim kütle başına yüksek kalori değerine sahip, kolay taşınabilen ve tükenmeyen ideal bir yakıttır [24].

Hidrojenin yanma tepkimesi yüksek verimle gerçekleşmektedir. Hidrojenin sahip olduğu bu özellikler sayesinde ileride diğer yakıtların yerini alacağı umulmaktadır. Hidrojen, yakıt olarak bütün bu özellikleri içeren, yalnız önümüzdeki yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olarak kabul edilmektedir.

2.2 Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen bir proton ve bir elektrondan oluşur. Hidrojen renksiz, tatsız ve kokusuz bir moleküldür. Havadan on dört kat daha hafiftir. Soğutma işlemi sırasında hidrojen -253 °C 'de yoğunlaşır ve -259 °C'de katılaşır. Hidrojen, atmosfer basıncında, helyumdan sonra (-268,92 °C) ikinci en düşük kaynama noktasına sahiptir. Standart sıcaklık ve basınçta yoğunluğu 0,08376 kg/m³'dür [25].

Çizelge 2. 1 Hidrojenin özellikleri [24]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	2,01594
Gaz halde yoğunluğu (0 °C ve 1 atm)	0,08987 kg/m ³
Katı halde yoğunluğu (-259 °C)	858 kg/m ³
Sıvı halde yoğunluğu (-253 °C)	708 kg/m ³
Kaynama sıcaklığı	-259 °C
Erime sıcaklığı (1 atm)	-253 °C
Kritik sıcaklık	-240 °C
Kritik basınç	12,8 atm
Kritik yoğunluk	31,2 kg/m ³
Erime ısısı (-259 °C)	58 kJ/kg
Buharlaştırma ısısı (-253 °C)	447 kJ/kg
Isı iletim katsayısı	0,019 kJ/(m.s °C)
Viskozite (25 °C)	0,00892 santipoise
Isı kapasitesi (C _p) -256 °C	14,3 kJ/(kg °C)
Isı kapasitesi (C _p) 25 °C	8,1 kJ/(kg °C)
Isı kapasitesi (C _p) -259,8 °C	2,63 kJ/(kg °C)

Hidrojen normal sıcaklıklarda reaktif olmayan bir elementtir. Hidrojen, bazı organik maddeler ve kimyasal bileşiklerle tepkime verebilir. Hidrojen diğer elementlerle de bileşik oluşturabilir. Hidrojenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2. 1'de özetlenmiştir.

2.3 Hidrojen Ekonomisi

Artan popülasyon ve gelişen teknolojiler enerji ihtiyacını arttırmakla birlikte, dünya üzerinde sera gazı emisyonlarının yönetilmesi gerektiği konusunda artan küresel bir fikir

birliği de oluşmaktadır. Bu durum sürdürülebilir ekonomilere enerji sağlamanın yanı sıra emisyonları en iyi şekilde kullanmanın yollarını aramayı ve buna uygun enerji kaynağı bulmayı gerektirmektedir. Küresel enerji talebindeki öngörülen artış ve petrol ihtiyacındaki eksikliklerin ekonomik ve jeopolitik etkileri, gelecekteki enerji tedariki konusundaki tartışmayı büyük lde etkileyen faktörler olmuştur. ngrlr biçimde petrolün tedarik edilmesinde yaşanacak kesintiler esas olarak en fazla kullanılan ve dünyada neredeyse tamamının bağlı olduğu petrol kullanan ulaştırma sektörünü etkileyecektir. Bu durum alternatif otomotiv yakıtları arayışını giderek daha fazla tetiklemektedir.[3], [11].

Fosil yakıtların yerini alabilecek mümkün olan en iyi yakıtın seçilmesi ve ekonomide tamamen fosil yakıtları sınırlandırılması beklenilmekte ve bu konuda üretimler yapılmaktadır. Bunun için sentetik benzin, sentetik doğal gaz (metan), metanol, etanol ve hidrojen gibi birçok aday vardır. Ancak fosil yakıtların yerine geçecek olan enerji kaynağının belirli koşulları sağlaması gerekmektedir. Bu yakıtlar;

- Nakliye için uygun olmalı,
- Kullanıcı tarafında çok yönlü olmalı veya diğer enerji formlarına kolaylıkla dnşebilmeli,
- Kullanımda yüksek verimliliğe sahip olmalı,
- Kullanması güvenli olmalıdır.

Tüm bunlara ek olarak, seçilecek yakıt kullanılan fosil yakıt enerji sisteminin yerini alacak çevresel olarak uyumlu ve ekonomik olmalıdır [26].

Sonuç olarak, fosil yakıtlara, özellikle de petrole alternatif olarak yenilenen düzenlemeler ile yenilenebilir enerji, biyoyakıtlar, nükleer enerjiye ve hidrojen kullanımını teşvik ederek yeni teknoloji girişimlerinin artması amaçlanmaktadır. Ayrıca fosil yakıt pazarında değişen fiyatlar ve enerji-güvenlik kaygıları her şeyden önce, yerli enerji kaynakları ve kaynaklarına daha fazla güvenme eğilimi oluşturmakta ve yapılan düzenlemeleri buna uygun hale getirmektedir [11], [27], [28].

Yakıt olarak hidrojen, fosil yakıtların yerini alabilecek ve yukarıda belirtilen koşullara uygun olan bir yakıttır. Hidrojen ekonomisi ise, hidrojenin, elektrikle birlikte ana enerji taşıyıcısı olduğu bir ekonomidir. Bu ekonomide fosil yakıtların kullanılması ile başlatılan enerji sisteminin yerini, hidrojenin doğrudan veya dolaylı olarak enerji üretimine katılıp alması ile depolama, taşıma ve kullanım sürecine katılması sağlanmaktadır. Teori olarak

ele alındığında, hidrojen ve elektrik insanlığın tüm enerji ihtiyaçlarını karşılayabilir, ayrıca diğer enerji kaynaklarından bağımsız, kalıcı olacak bir enerji sistemi oluşturabilir. Hidrojen, onu ideal bir enerji kaynağı yapan benzersiz özelliklere sahiptir [8];

1. Yüksek verimliliklerde üretilip elektriğe dönüştürülebilmesi,
2. Üretim için hammaddesi olan materyallerin doğada bolca bulunması (örneğin; suyun hidrolizi)
3. Tamamen yenilenebilir bir yakıt olması
4. Gaz halinde (büyük ölçekli depolama için uygun), sıvı halde (hava ve uzay taşımacılığı için uygun) veya metal hidrit formunda (yüzey araçları ve diğer nispeten küçük ölçekli depolama için uygun) saklanabilmesi
5. Boru hatları üzerinden veya tankerler ile uzak mesafelere taşınabilmesi
6. Diğer enerji türlerine farklı şekillerde ve diğer yakıtlara göre daha verimli olarak dönüştürülebilir (katalitik yanma, elektrokimyasal dönüşüm ve hidratlama gibi) ve
7. Üretim, depolama, nakliye ve son kullanımının herhangi bir kirlenici (az miktarda azot oksitler hariç), sera gazları veya çevre üzerindeki diğer zararlı etkileri olmadığı için çevre açısından uyumludur.

Hidrojen ekonomisine geçişin sağlanması için düzenlemeler yapılmakta ve üretim, depolama, taşıma ve kullanım süreçlerinde geçişin sağlanabilmesi için araştırma ve geliştirmeler devam etmektedir. Bu geçişte, hidrojeni özellikleri bakımından, diğerlerine göre biraz daha zorlanılan konu, hidrojen depolanmasının kolay sağlanamamasıdır[10]. Hidrojen ekonomisine geçişin hızlanabilmesi ve kullanımın yaygınlaşması, hidrojenin kullanımının pratik kazanması ve depolamanın hedeflenen seviyeye ulaşıldığında daha da zenginleşecektir.

HİDROJEN DEPOLAMA SİSTEMLERİ

Hidrojenin depolanması, düşük kritik sıcaklık ve düşük yoğunluk sebebiyle zordur [10]. Bu yüzden hidrojen depolanması, teknik ve ekonomik açıdan uygun bir hidrojen ekonomisinin oluşturulmasında çözülecek en kritik konulardan biri olarak kabul edilmektedir. Etkili depolama sistemleri olmadan, güçlü bir hidrojen ekonomisinin elde edilmesi zor olacaktır.[4], [11].

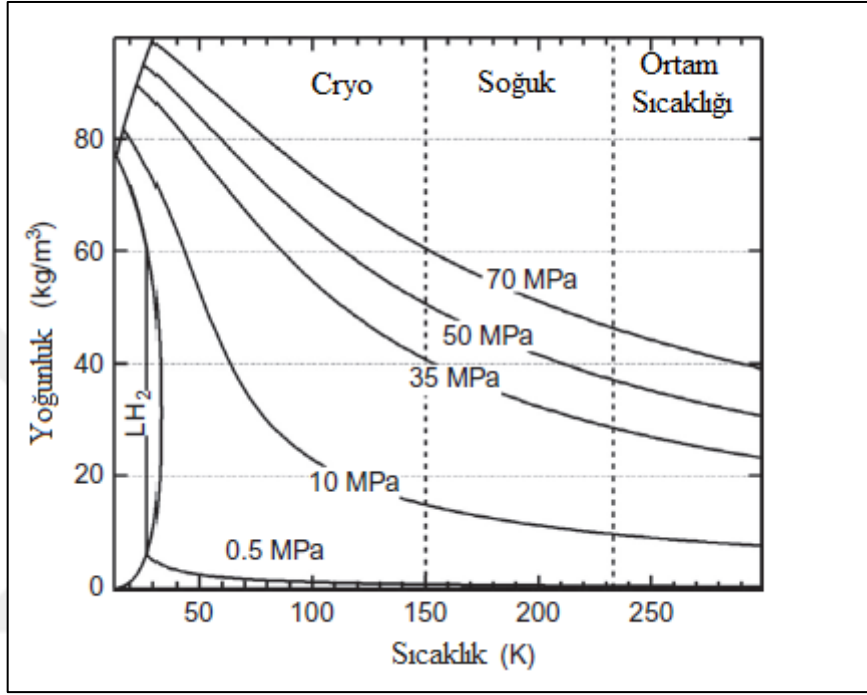
Hidrojenin büyük ölçekli sanayi kullanımında, üretim sahasından kullanıcılara kadar iyi bir güvenlik, depolama ve nakliye gerektirir. Bundan dolayı hidrojen depolama materyallerinin kullanılır, güvenli ve maliyetinin düşük olması beklenmektedir [29].

Hidrojenin depolanması küçük ölçekli mobil uygulamalar için de ele alındığında uygulanması gereken bazı kriterler vardır. Hidrojen yakıtlı yolcu araçlarının 500 km yol yapabilmesi için, 4-5 kg Hidrojenin (130–160 kWh) küçük ölçekli, düşük ağırlıkla tanklarda depolanması gerekmektedir. Ancak, hidrojenin gravimetrik enerji yoğunluğu oldukça yüksek olmasına rağmen volumetrik depolama yoğunluğu düşüktür. Genel olarak 5 kg H₂ depolanması için 5 m çaplı bir alana ihtiyaç vardır ki bu da kabaca şişirilmiş sıcak hava balonunun hacmine denk gelmektedir. Sonuç olarak pratik bir hidrojen depolama sisteminde üstesinden gelinmesi gereken en önemli teknik ve ekonomik durum, sistem ile ilgili depolama yoğunluğu (tank, ısı yönetimi ve valfler dâhil), sistemin maliyetleri, güvenliği, kısa bir yakıt ikmal süresi ve sürüş çevrimi sırasında yeterli hidrojen verme yeteneğidir [11].

Genel olarak, hidrojenin depolanması, fiziksel ve materyal bazlı depolama olmak üzere iki farklı kategoriye ayrılabilir. Her depolama yönteminin kendine özgü avantajları ve dezavantajları olmasının yanı sıra hidrojen depolama sistemleri, içten yanmalı motora veya yakıt hücresine göndermek için yüksek basınçta hidrojen içerebilmektedirler [2].

3.1 Fiziksel Depolama

Hidrojenin fiziksel olarak depolanmasında, basınç ve / veya sıcaklık optimizasyonu ile hidrojenin yoğunluğu değiştirilirken, hidrojenin depolanmasında bir yapısal kabın kullanılmasını esas alınır. Şekil 3. 1’de ortam sıcaklığına yakın basınçlı kaplarda, soğuk basınçlı kaplarda, kriyo-basınçlı kaplarda, sıvı hidrojenin (LH₂) depolanma basıncında sıcaklık ve yoğunluk değişim grafiği verilmiştir [9].



Şekil 3. 1 Hidrojen yoğunluğunun belirli basınçlarda sıcaklık ile değişimi [9]

Şekil 3. 1 'den açıkça görüleceği üzere, H₂'nin yoğunluğunun, özellikle sıcaklık ve artan basınç veya bunların kombinasyonları ile değişken sıcaklık ve basınç kombinasyonları üzerinde dinamik olarak değişim özelliği vardır. Bu nedenle otomotivde kullanılabilen hidrojen depolama yöntemleri aşağıdaki gibi açıklanabilir [9];

1. Yüksek basınç kapları (sıkıştırılmış) 70 MPa gibi yüksek basınç ve ortam sıcaklığına yakın şartlarda çalışmaktadır;
2. Soğuk-basınçlı hidrojen kapları yüksek basınçlarda (50 MPa) ancak düşük sıcaklıklarda (<273 K ve >150 K) çalışmaktadır;
3. Kriyo-basınçlı hidrojen kapları 35 MPa basınç ve 150 K den düşük sıcaklık şartlarında çalışmaktadır ve
4. Sıvı hidrojen depolama kapları düşük basınçlarda (<0,6 MPa) ve düşük sıcaklıklarda (H₂'nin normal şartlarda kaynama noktasına yakın, 20 K) çalışmaktadır.

Hidrojenin fiziksel depolanması sıkıştırılmış gaz olarak ve sıvı halde olmak üzere ikiye ayrılarak açıklanmıştır.

3.1.1 Sıkıştırılmış gaz olarak depolanması

Hidrojenin sıkıştırılmış gaz olarak metal silindirlerde depolanıp taşınması klasik bir yöntem olup [30], en uzak 1880 yılında Britanyalılar, Asya ve Afrika'daki seferler sırasında hidrojeni savaş balonlarına doldurmak için dövme demir metal silindirler kullanmışlardır [8].

Mevcut hidrojen depolaması için yakın zamanlı teknoloji, 35 ve 70 MPa nominal çalışma basıncı ve ortam sıcaklığında hidrojenin depolandığı gaz kaplarıdır. Sıkıştırılmış bir hidrojen depolama sisteminin kullanılmasının temel avantajı, araçları yaklaşık 3 ila 5 dakika içinde hızla yakıt ikmali kabiliyetidir. Bununla birlikte, yüksek basınçlarda hidrojen yoğunluğu ideal davranıştan saptığı ve artan basınca göre yoğunluk çok daha yavaş bir şekilde arttığından, yüksek basınçlara dayanmak için sağlam basınçlı kaplar oldukça önemli ve maliyetlidir [9]. Hidrojenin yüksek basınçta sıkıştırılarak depolanması güvenlik sorunu oluşturduğundan dolayı, gaz tüplerinin ve basınçlı kapların tasarımı, üretimi, taşınması ve kullanımı devletler tarafından belirtilen yönetmelikler ile düzenlenir[8]. Bu kapların bir diğer dezavantajı ise, yüksek basınçtan dolayı kullanılan tanklar çok ağır olmakta ve doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin % 20'si kadarı harcanmaktadır [31].

3.1.2 Hidrojenin sıvı halde depolanması

Tarihsel olarak, sıvı hidrojen ve kriyojenik sıvılaştırma ile depolaman, toplu taşıma ve depolama için hidrojen yoğunluğunu arttırmak üzere tercih edilen yöntem olmuştur. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde de depolanabilmektedir. Hidrojenin sıvı hale getirilebilmesi için sıcaklığın $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ olması gerekmektedir [31]. Hidrojeni sıvı olarak depolamadaki amaç yüksek enerji yoğunluğunun elde edilebilmesindendir. 0,1 MPa basınçta ve $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta sıvı hidrojenin enerji içeriği 8,49 MJ/l'dir [31]. Hidrojen, 20 K kaynama noktasında, atmosfer basıncında litre başına yaklaşık 71 gramlık bir yoğunluğa sahip bir sıvıdır. Şekil 3. 1'de gözlemlendiği gibi kriyojenik sıcaklıkların ve basıncın uygulanmasıyla, yoğunlukta daha fazla artış beklenmektedir. Bununla birlikte, her bir teknoloji, buharlaşma kaybını önlemek ve hidrojenin havalandırma yoluyla kayıp olmadan saklanabileceği süresini en üst düzeye çıkarmak için, iyi yalıtılmış ve pahalı

kriyojenik depolama kapları gerektirmektedir. Ayrıca, sıvılaşma sürecinde çok fazla enerji harcanmakta, hidrojenin enerji içeriğinin yaklaşık % 25-30'unu tüketmektedir.

Sıvı hidrojenin üretilmesi için başlangıç enerji harcamaları dikkate değer olmakla birlikte, depolama kabı duvarları boyunca ısı sızıntısına bağlı kaynama kaybı belki de uzun süreli için sıvı hidrojen depolaması için en büyük zorluk teşkil etmektedir [8], [9].

3.2 Hidrojenin Malzemeler içerisinde Depolanması

Son yıllarda, büyük miktarlarda hidrojeni kolaylıkla alabilen ve serbest bırakabilen bir katı madde ile depolamaya dayanan hidrojen depolama alternatifi ön plana çıkmaktadır. Bu tip sistemlerin termal özellikleri yakıt hücresinin çalışma koşullarına uygun olmalıdır çünkü Hidrojeni depodan serbest bırakmak için gerekli sıcaklık, yakıt hücresinin egzoz gazının sıcaklığını, ısı içeriğini ve yakıt hücresinin çalışma sıcaklığını aşmamalıdır. Bu durumda, yakıt hücresinin egzoz gazının ısısı, katı maddeden hidrojeni serbest bırakmak için kullanılır ve ilave enerji gerekmemektedir [11].

Katı durumdaki materyallerde hidrojen depolanmasında uygulamada iki temel bağlanma mekanizması vardır [11]:

1. Kemisorpsiyon (hidrojenin absorpsiyonu), hidrojen moleküllerinin hidrojen atomlarına ayrışmasını ve atomların bir konak matrise kimyasal olarak bağlanmasını içermektedir. Böylece, hidrojen bir metalin, bir alaşımın veya kimyasal bir bileşiğin kafesine entegre edilmektedir.
2. Fiziksel absorpsiyon, hidrojen moleküllerinin zayıf Van der Waals kuvveti ile gözenekli materyallerin iç yüzeyine tutunmasıdır. Adsorpsiyon çeşitli nanomateriyallerde, örneğin nanocarbonlar, metal organik çerçeveler ve polimerler, çalışılmıştır.

Katı materyallerde hidrojenin depolanması materyallerin türü açısından sınıflandırılabilir; geniş yüzey alanına sahip materyaller, intermetallik malzemeler, kompleks yapıları metal hidritler, kimyasal hidritler gibi.

3.2.1 Geniş yüzey alanlarına sahip malzemelerde depolama

Geniş yüzey alanına sahip grafen ve nanotüpler, gözenekli silika ve metal organik çerçeveler gibi karbon bazlı nanoyapılı malzemeler hidrojen depolanmasında kullanılmaktadır. Bu malzemeler yüksek gravimetrik hidrojen depolama yoğunlukları ve iyi geri dönüşüm döngüleri (hidrojen adsorpsiyonu ve desorpsiyonu) sunabilmekte, ancak

pratik uygulama için istenilenin altındaki (298 K'nin altında) sıcaklıklarda çalışmaktadır [12], [14].

3.2.2 İntermetalik hidritlerde depolama

İntermetalik hidritler, neredeyse ortam koşulları altında hidrojeni absorplar ve serbest bırakırlar. Hidrojen, interstisyel bölgeler içinde depolanır ve böylece konakçı kafesleri etkilemez. Bunlar genellikle yapı tiplerine göre AB_5 (örn., $LaNi_5$), AB (örn., $FeTi$), A_2B (örn., Mg_2Ni) ve AB_2 (örn., $TiMn_2$) olmak üzere dört kategoriye ayrılır. Bununla birlikte, bu tür sistemlerin gravimetrik hidrojen depolama yoğunlukları, taşınabilir uygulamalar için çok düşüktür (<ağırlıkça % 5) [14].

3.2.3 Kompleks yapılı metal hidritlerde depolama

Kompleks metal hidritler(örn., $NaAlH_4$, $LiAlH_4$) genellikle A'nın bir alkali metal katyonu olduğu ve B'nin hidrojen atomlarının kovalent olarak bağlandığı bir metal veya metaloid olduğu, $A_xB_yH_n$ formülüne sahiptir. MgH_2 ve AlH_3 gibi belirli ikili metal hidritler ayrıca kovalent olarak bağlanmış hidrojen atomlarına sahiptir ve böylece hidrojen depolama özelliklerinde intermetalik hidritlerden daha karmaşık metal hidritlere daha benzerdirler. Kompleks metal hidritler, yüksek teorik gravimetrik ve volumetrik hidrojen depolama yoğunlukları nedeniyle özellikle ümit vericidir. Bununla birlikte, yavaş alım ve serbest bırakma kinetiğinden muztarıptirler, yani depolanan hidrojenin çoğunun, serbest kalması için gereken süreden dolayı pratik olarak erişilebilir olmadığı anlamına gelir [14].

3.2.4 Hidrojenin kimyasal hidrürlerde depolanması

Kimyasal hidrürler (örn., $NaBH_4$, NH_3BH_3), yüksek gravimetrik hidrojen depolama yoğunluklarına sahip olup ve su ile reaksiyona girerek hidrojen açığa çıkarmaktadırlar. Hidrojen genel olarak kimyasal hidratta depolanmasının yanı sıra su ile reaksiyonunda ekstra hidrojen çıkmaktadır [14]. Bunun yanı sıra hidrojenin depolanmasının hafif ve güvenilir olması bu tarz depolama yöntemlerini ön plana çıkarmakta; birim hacimde depolanan hidrojen yoğunluğu ile fiziksel depolama yöntemlerinden ayrılmaktadır [32]. Çizelge 3. 1'de farklı bor hidrür bileşiklerindeki hidrojen yoğunlukları verilmiştir.

Çizelge 3. 1 M(BH₄) bileşiklerindeki hidrojen yoğunlukları [32]

Bileşik	Hidrojen Yoğunluğu (ağ.%)	Hidrojen Yoğunluğu(kg/m ³)
LiBH ₄	18,5	122,1
NaBH ₄	10,8	114,5
KBH ₄	7,5	87,8
Ca(BH ₄)	11,6	124,1
Al(BH ₄) ₃	16,9	133,5
Mg(BH ₄) ₂	14,9	147,4

Çizelge 3. 1’de örnekleri verilen metal hidrürler sıvı halde kullanılabilmeleri dolayısıyla yakıt özelliği göstermektedir. Özellikle sodyum borhidrürün (NaBH₄) sulu çözeltilerinin hidrolizinden hidrojen üretimi diğerlerine göre bazı özelliklerinden dolayı ön plana çıkmaktadır. NaBH₄’ün Sulu çözeltilerinin yanmamazlığı, havadaki kararlılığı, lityum alüminyum hidrür gibi diğer potansiyel malzemelere, yanmazlık (sodyum borhidrit çözeltilerinin), havada kararlılık ve reaksiyon yan ürünlerinin (teorik olarak) geri dönüştürülebilmesi, lityum hidrür, alüminyum hidrür gibi diğer potansiyel malzemelere göre avantaj sağlayan özelliklerdir [14].

3.3 Yakıt ve Depolama Malzemesi Olarak Sodyum Borhidrür

Artan enerji ihtiyaçları ve geleneksel enerji kaynağı olan fosil yakıtın azalması alternatif enerji kaynağının gerekliliğini kabul ettirmekte; çevre koruma, küresel iklim değişikliği ve enerji tedarik güvenliği gibi konular da alternatif yakıt gelişimini çok önemli hale getirmektedir. Araç teknolojileri için Yakıt hücresi ile çalışan ve akü-yakıt hücresi hibrit elektrikli araçlar ile hidrojen, alternatif yakıtlar arasından teknolojinin merkezinde yer almaktadır [16].

Hidrojen kütsel olarak oldukça zengin fakat hacimsel olarak zayıf bir enerjidir. Hidrojen depolama düşük yoğunluğu ve düşük kritik sıcaklığından dolayı oldukça zordur. Bu yüzden hidrojen yakıtlı araçların geliştirilmesinde karşılaşılan en büyük zorluklar; taşınması ve depolanmasıdır. Büyük hacimli hidrojen güvenli bir şekilde depolanıp taşınmalıdır. Son yıllarda yapılan araştırmalar ve bilimdeki ilerlemeler ile hidrojen depolamaya uygun birçok teknoloji geliştirilmiştir. Yüksek basınç kapları, sıvılaştırma,

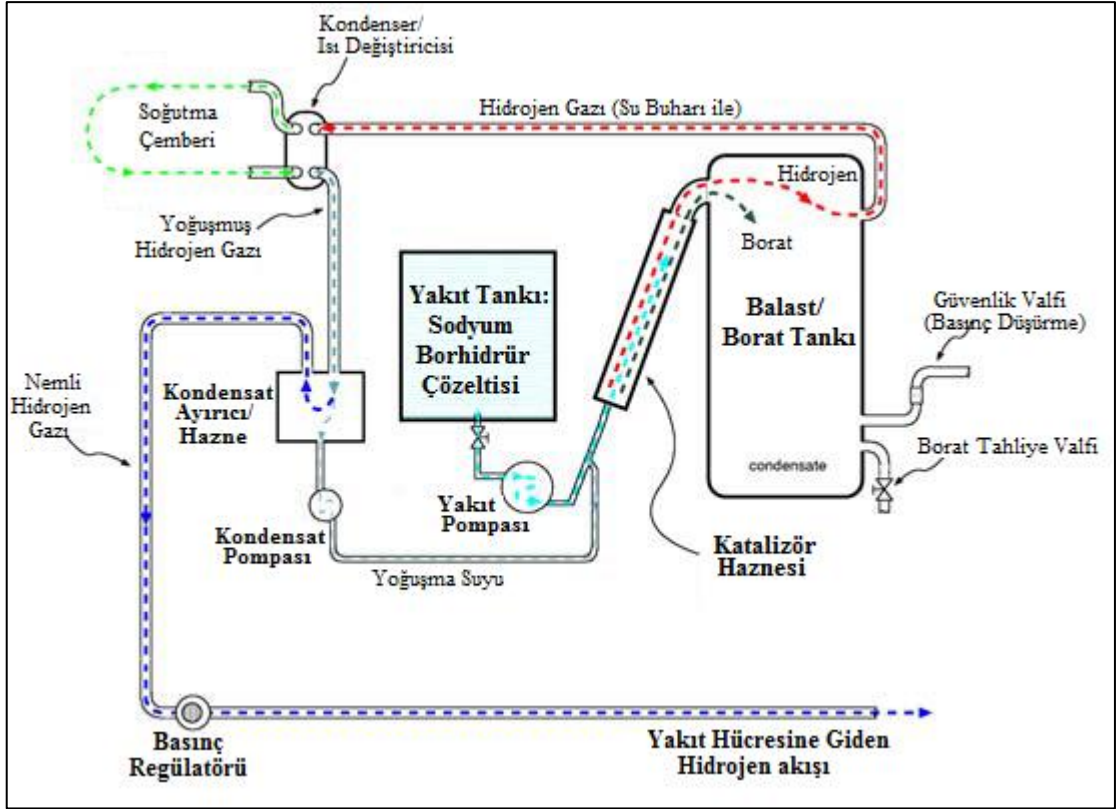
karbon yüzeyinde adsorpsiyon ve metal hidritler bu teknolojilerden bazıları olmakla beraber mobil araçlarda metal hidrürler dikkat çekmektedir [11], [15], [16].

Yakıt olarak sodyum borhidrür kullanılabilmesi hakkında günümüzde önemli çalışmalar yapılmaktadır. Sodyum borhidrürün uygun ortam koşullarında tepkimesi Denklem 3.1’de verilmektedir:



Denklem 3.1’de gösterilen reaksiyonda kullanılan sodyum borhidrür çözeltisi, yakıt olarak kullanılmaktadır. Su içinde çözünen sodyum borhidrür bir karışım olarak depolanmaktadır [15].

Millennium Cell, çevre dostu hammaddelerden güvenli bir şekilde saf hidrojen üreten Hydrogen on Demand TM adlı özel bir proje geliştirmiştir. Hidrojen bu sistem içerisinde sıvı bir yakıt olarak da görülebilen ve stabil bir sulu çözeltisi bulunan alkali NaBH₄ içerisinde depolanmıştır. Sodyum borohidrit, küresel olarak önemli doğal rezervlerde bulunan bir materyal olan borakstan yapılır. İşlem, sıkıştırma veya sıvılaştırma için ihtiyaç olmaksızın (ve ilişkili enerji cezaları olmaksızın) enerji uygulamaları için saf hidrojen sağlamaktadır. Milllenyum Cell’in üzerinde çalışıp patentini aldığı sistem Şekil 3. 2’deki gibidir [15], [16].



Şekil 3. 2 Millenium Cell, “Hydrogen on Demand” sistemi akım şeması [16]

Sekil 3. 2’de verilen sisteme göre, sodyum borhidrür çözeltisi tankından yakıt pompası ile katalizör haznesine taşınır. Burada çözelti katalizöre temas ettiği gibi hidrojen ve sodyum metaborat üretmeye başlamaktadır. Hidrojen ve metaborat çözeltisi, hidrojen gazı için küçük bir depolama balastı olarak da işlev gören ikinci bir bölmede ayrılır. Hidrojen, belirli bir çığ noktası elde etmek için bir ısı değiştirici ile işlenebilir ve daha sonra bir regülatörden yakıt hücresine veya içten yanmalı motora gönderilir [16].

Bu sistem tarafından üretilen hidrojen, çok çeşitli güç gereksinimlerine hitap eden çok sayıda uygulama için kullanılabilir. Özellikle, bu sistemler otomobillerde yakıt hücreleri ve içten yanmalı motorlar için hidrojen sağlamak için uygulanabilir [16].

SODYUM BOR HİDRÜR HİDROLİZİ VE HİDROJEN DEPOLAMA SİSTEMİNDEKİ ÖNEMİ

4.1 Sodyum Borhidrür

Sodyum borhidrür (NaBH_4) çok güçlü bir indirgeyicidir. Sodyum bor hidrür, ağırlıkça %60,8 B, %28,6 Na, %10,8 H'den oluşur. Sodyum borhidrür, oda sıcaklığında, beyaz kristal halinde bulunan bir maddedir. Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4. 1'de gösterilmiştir. Sodyum borhidrür yanıcı ve patlayıcı değildir. Sodyum borhidrür çözeltileri havaya açık ortamda aylarca kararlılığını korur [33]. Sodyum borhidrür, termal olarak karardır ve ancak (vakum altında) 400 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır.

Çizelge 4. 1 Sodyum borhidrürün fiziksel ve kimyasal özellikleri [34]

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı (g/mol)	37,84
Safılık	>% 98,5
Renk	Beyaz
Kaynama noktası (2-6 atm)	500 °C
Bozunma sıcaklığı (vakum altında)	400 °C
Yoğunluk (g/cm^3)	1,074
Isı kapasitesi (J/mol K)	86,8
Kristal yapısı	Kübik
Oluşum entalpisi (kJ/mol)(ΔH° , 25°C)	-188,6
Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol) (ΔG , 25°C)	-123,9
Entropi (25°C) (J/mol K)	101,3

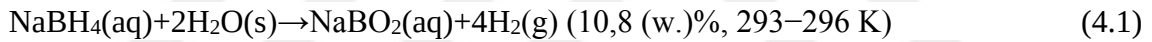
Havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplar, uzun sürede bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur. NaBH_4 'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağlı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Sıcaklık

arttıkça NaBH_4 ' ün karalılığı azalır. Bu azalma kostik ilavesi ve sodyum borhidrür derişiminin arttırılması ile telafi edilebilir [22], [31],[34]

4.2 Sodyum Borhidrür Hidrolizi

Hidrojen depolama özelliğı bakımından Sodyum borhidrür, termoliz ve hidroliz reaksiyonlarından dolayı hem metal hidrit hem de kimyasal hidrit kategorisine girmektedir. Sodyum borhidrürün termolizinde depolanan hidrojen ısı ile açığa çıkarılmaktadır. Ancak bu yöntem de NaBH_4 , 400 °C de kararlı durumda olması taşınabilir cihazlar için alternatif teşkil etmemektedir [14].

Hidroliz reaksiyonu ise üç temel faktörden dolayı dikkat çekmektedir. İlk olarak reaksiyon kararlı ve ekzotermik olup katalizör varlığında kolayca kontrol edilebilmektedir. İkinci olarak ise sodyum borhidrürün yanında hidrojenin yarısı da sudan gelmektedir. Bu sayede teorik hidrojen üretimi 23 °C de %10,8 e çıkmaktadır (Denklem 4.1) [14], [35]. Son olarak ise reaksiyon oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda hatta 0 °C sıcaklıkta da gerçekleşebilmektedir. Reaksiyonda hidrojenin serbest hale geçmesi için dışarıdan ısı teminine gerek yoktur [36].

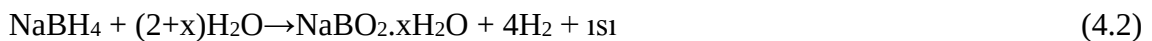


Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ideal olarak yüksek verim sağlasa da gerçekte su ile temasında hızlı bir reaksiyon dönüşümü başlatır ve kısa sürede çok düşük verimle sonlanır. Self-hidroliz reaksiyonu genelde, pH'ın 9'dan küçük olduğu, herhangi bir katalizör olmadan bile düşük bir dönüşüm verimiyle oluşur [36].

Hidroliz sonucu oluşan ürünler (su buharı ve NaBO_2) toksik özellik göstermezler ve çevresel zararları yoktur. Yan ürün olarak oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) yakıta geri dönüşümü kömür ya da metan kullanılarak gerçekleştirilmektedir ve yeniden NaBH_4 üretiminde kullanılabilir. [10], [16].

4.2.1 Sodyum borhidrürün hidrolizinde suyun etkisi

Su, hidroliz reaksiyonunun önemli bir reaktanıdır. Reaksiyon gerçekleşirken suyun hidrolizinin yanında açığa çıkan hidrojene ek olarak NaBH_4 ün indirgenmesi sonucu oluşan hidrojen eklenir. Bu sayede bor hidrürlü hidrolizde yüksek verim elde edilir. Ancak bu reaksiyon her zaman ideal olarak gerçekleşmez (Denklem 4.2).



Denklem 4.2 genellikle, NaBH_4 reaksiyonunun ideal olmadığı durumda görüldüğü formdur. Bu reaksiyondaki 'x' reaksiyon için gerekli olan su miktarını belirtir ve büyük kısmı depolama için NaBH_4 'ün çözünmesini sağlar ya da çözelti için yan ürünleri tutar. Eğer 'x' 2'den küçükse ($x < 2$), reaksiyona girmemiş hidrür vardır. 'x > 2' durumunda ise reaksiyonu tamamlayıcı suyun ortamda yeterli miktarda olduğunu gösterir [37].

Hidrolizde karşılaşılabilen problem yeterli miktar suyun reaksiyon için sağlanabilmesidir. Denklem 4.1 sitokimiyetik kimyasal reaksiyonu gösterir, ancak gerçekte reaksiyondaki her bir sodyum borohidrit molü için en az 4 molar eşdeğer su gereklidir. Bunun iki nedeni vardır: İlk olarak, Denklem 4.1'de gösterildiği gibi, sodyum metaborat (NaBO_2) hızla hidratlanır, ikinci neden ise NaBH_4 ün sudaki çözünürlüğü ($25\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 100 g da 55 g NaBH_4) düşüktür. NaBH_4 'ün reaksiyonda, suda çözünür kalmasını sağlamak için su miktarı önem taşımaktadır. Bu durum, sodyum metaboratın, NaBH_4 e göre daha da düşük çözünürlüğü ($25\text{ }^\circ\text{C}$ ' de 100 g su için 28 g) ile karıştırıldığında, sodyum metaboratın çökmemesi ve katalizör ile reaktörü bozmaması için 100 g suda 16 g'ın altında NaBH_4 çözeltisinin tutulması gerekmektedir. Tüm bu faktörler göz önüne alındığında, gerçekte gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi sodyum borhidrür için ideal olan %10,8 altına düşmekte ve NaBH_4 ün otomotiv uygulamalarında kullanılması Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından "faydasız" olarak görülmektedir [14], [38]. Bu problemi çözmek adına son zamanlarda yapılan çalışmalar da, katı NaBH_4 tozu kullanımına yönelmişlerdir. Katı sodyum borhidrür (NaBH_4) hidrolizinin reaksiyonunda sıvının formu (sıvı veya gaz hal) önemli rol oynar. Asit ya da metal katalizör su içinde çözünür. Diğer durumda ise katı katalizöre buhar gönderilir [39].

4.2.1.1 Suyun buhar formunun katı NaBH_4 hidrolizindeki etkisi

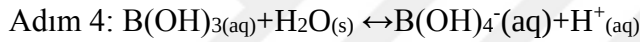
Hidroliz reaksiyonunda sodyum borhidrürün katı toz halinde kullanımı ilk kez Kong vd. (1999) [40] tarafından tanıtıldı. Küçük ölçekli reaktörde reaksiyon, katı NaBH_4 tozu ile su buharı varlığında gerçekleştirilmiştir. Deneyin sonucunda, gravimetrik enerji yoğunluğu %21,3'lük bir değer ile günümüze kadar rapor edilen en yüksek orana ulaşılmıştır. Ancak, Kong vd. (1999) raporunda higroskopik NaBH_4 tozları etkin bir sıvı olan suda çözdürülüp süzildikten sonra reaktörün dibine yerleştirilmeden, NaBH_4 'ün su buharıyla reaksiyona girmediğini açıklamışlardır.

Marrero-Alfonso vd. (2007) [41] raporunda da, katı sodyum borhidrür ile katı katalizör karışımı buharla hidroliz edilmiştir ve deney sonunda hidrojen gazı ile katı hidrit

üretmişlerdir. Deneyde boru şekilli sabit yatay reaktör sistemi kullanılmıştır. Bu reaktöre yerleştirilen NaBH₄ katısı üzerinden su buharı geçirilerek hidrojen üretimi sağlanmıştır. Bu deneyin sonucunda, su buharı ile gerçekleşen hidrolizde teorik olarak %80 oranında hidrojen üretimi görülmüştür. Bu yöntem ile fazla su hidrasyonu minimum seviyeye indirgenmiştir.

4.2.2 Katalitik hidroliz reaksiyonu

Sodyum borohidrit, su ilavesi üzerine hızlıca hidrolize uğrar ve düşük verimle gerçekleşir, bunun engellenmesi için hidroksitin eklenmesiyle çözelti sabit hale getirilir (kendi kendine hidroliz reaksiyon hızı, pH 13'ün üzerinde ihmal edilebilir seviyeye düşer) [42]. Self hidroliz reaksiyonunun adımları aşağıdaki gibidir [43]:



Bazik ortamdaki proton miktarındaki azalma, self-hidrolizin Denklem 4.2'nin 2. adımının sonuçsuz kalmasına yol açar ve hidrojen üretim süreci bu şekilde yavaşlar. Hidrojen üretimini hızlandırmak için Denklem 4.2, adım 2'deki sürece proton yüklenmesi yapılır, bu yüklenme de homojen asit katalizörler ile sağlanır. Kendiliğinden hidroliz oluşumundan kaynaklı verim düşüşünü engellemenin diğer bir yolu ise, reaksiyonu kontrollü bir hale getirebilmek için reaksiyon pH'ını 7'nin üzerine çıkartarak yani çözelti alkali hale getirerek, NaBH₄-H₂O arasındaki reaksiyonu durdurmaktır. Durdurulan reaksiyon katalizörlerle çalıştırılarak hidrojen üretimi sağlanır. Bu sayede kontrol edilebilir aç-kapat sistemi oluşturulur. Burada kullanılan katalizörler genellikle metal tabanlı ve heterojendir [14].

4.2.2.1 Heterojen katalizörler: hidrolizde metal katalizörlerin etkisi

Hidrojen üretiminde kullanılan katalitik hidroliz reaksiyonu tersinmez, heterojen ve ekzotermik bir reaksiyondur. Sodyum hidroksit çözeltisi ile kontrol altına alınan bu reaksiyon katı (heterojen) katalizör eklenmesi ile başlatılır. Metal katalitik reaksiyonlar genellikle heterojen olarak gerçekleşir [44]. Katalizörsüz ortamda, güçlü alkali NaBH₄

çözeltisi ürün vermez [36]. Metal katalizör kullanmak bir takım avantaj ve dezavantajı yanında getirir. Avantaj olarak [45];

- Az miktarda katalizör ile yüksek verim elde edilebilir,
- Katalizörün üretimi sonucu oluşan siyah çökelti azdır ve hızı etkilemez,
- Reaksiyon tamamlanana kadar neredeyse sabit hızla ilerler.

Dezavantaj olarak ise, çözelti reaksiyon ilerledikçe daha alkali (bazık) hale gelir ve bunun sonucu olarak çözeltide ciddi bir köpürme oluşabilmektedir.

Schlesinger vd. (1952) [45] ve Muir vd. (2011) [46]'in raporlarına göre, metal katalizörleri soy olmayan metaller ve soy metaller olarak iki kısımda inceleyebiliriz.

Soy olmayan metal katalizörler

İlk olarak Schlesinger vd. (1952) [45] tarafından araştırılan katalizör sodyum borhidrürün katalitik hidrolizinde, katalizör olarak aktif ve kolay elde edilebilen mangan(II), demir (II), kobalt (II), nikel (II) ve bakır (II) klorürler kullanılmıştır. Ayrıca bu metaller bor hidrür çözeltisi ile de hızlıca reaksiyona girerler. Schlesinger vd. (1952) [45] yaptığı deneyler ile kullanılabilecek en uygun katalizör, Çizelge 4. 2'de gösterilmiştir.

İlk olarak katalitik ortamda Schlesinger tarafından araştırılan heterojen katalizör varlığındaki reaksiyonlar için günümüze kadar çeşitli katalizörler denenmiştir. Heterojen katalizörler destek olmadan metaller ile üretilebilirken destek üzerine toz veya diğer şekillerde de üretimi yapılmıştır [14].

Katalizörler içerisinde en fazla araştırılan katalizör kobalt metali olup bunun nedeni yüksek aktivite ve ucuzluğudur [36], [47]. Schlesinger vd. (1952) [45]'in denediği ilk metal tuzlarının performansları Çizelge 4. 2'de gösterilmektedir. Daha sonraki araştırmalarla soy metaller de eklenmiş ve günümüze kadar genişlemiştir.

Çizelge 4. 2 Hidrojen dönüşümünde katalitik hızlandırıcıların etkisi [45]

Katalizör-klorürler	Hidrojen oluşumu%		
	5 dk	10 dk	15 dk
Mangan (II)	CuCl ₂ den düşük		
Demir (II)	38	53	65
Kobalt (II)	46	97	-
Nikel (II)	42	74	99
Bakır (II)	32	43	49

Çizelge 4. 2'ye göre, kobalt (Co) (II) klorürün, diğer metal klorürler olan mangan, demir, nikel ve bakıra oranla hidroliz reaksiyonunda daha aktif olduğu bulunmuştur. Ayrıca

yapılan deney sonucunda Co-B katalizörünün, NaBH_4 hidrolizi reaksiyonu sonunda yıkanıp tekrardan kullanılabilirdiği görülmüştür [45].

Metal tuzlarının katalizör olarak kullanımında; Muir vd. (2011) [46], hazırladığı soy olmayan metal katalizörler ile gerçekleşen deneylerin araştırmasını içeren raporda, Co-B katalizörünün aktifliğinin diğer elementler ile birleştirildiğinde arttırılabileceğini göstermiştir.

Varin vd. (2013) [48], yaptıkları çalışmada, CoB katalizör Ni köpük ile desteklenmiştir. Bu çalışmaya göre desteklenmiş katalizörünün, gözenekli yapısı sayesinde reaksiyonun yüzey alanı katalizörün kapasitesi ve reaksiyon hızı artmaktadır.

Bir diğer çalışma da Ding vd. (2010) [49] tarafından yapılmıştır. Bu araştırmaya göre katalizör olarak Co-Cu-B kullanılmıştır ve deneyde Co-Cu oranının reaksiyon hızına etkisi gösterilmiştir. Deneyde ağırlıkça %7,5 NaBH_4 ve %7,5 NaOH çözeltisi 3:1, 1:1, 2:1, 1:2 ve 4:1'lik Co/Cu oranlı katalizörlerle hidroliz edilmiştir. Deneyin sonucuna göre, maksimum hidrojen üretim Co/Cu oranı 3:1 olan katalizörde ölçülmüştür. Ayrıca Eugenio vd. (2016) [17] çalışmasında bakır metalinin sodyum metaboratın katalizörü yıpratıcı etkisinden diğerlerine göre çok az etkilendiğini bulmuştur.

Tüm bu araştırmalar göz önüne alındığında, soy olmayan metaller kolay elde edilmeleri, diğer elementler ile desteklenerek aktifliklerinin artabilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır.

Soy metal katalizörler

Katalizör olarak aktifliği iyi bilinen soy metaller NaBH_4 'ün hidroliz reaksiyonunda da kullanılabilirler. Brown ve Brown (1962) [19] raporlarında, soy metallerin hidrolizdeki katalizör aktifliğini ilk kez incelemişlerdir [50]. Araştırmalarına göre, platin, rutenyum ve rodyum tuzlarının sıvı çözeltilerinin, sodyum borhidrür hidrolizinde son derece aktif olduğu görülmüştür. Çizelge 4. 3, Brown ve Brown'ın (1962) [19] araştırmasının sonucunu, sulu sodyum borhidrür çözeltisinden mevcut hidrojenin yarısının ayrılması için gerekli zaman üzerinden göstermektedir.

Çizelge 4. 3 Hidrolizde soy metal katalizörlerin etkisi [19]

Metal	Kullanılan Bileşim	Zaman (dk.)
Demir	FeCl ₂	38
Kobalt	CoCl ₂	9
Nikel	NiCl ₂	18
Rutenyum	RuCl ₃	0.3
Rodyum	RhCl ₂	0.3
Paladyum	PdCl ₂	180
Osmiyum	OsO ₄	18.5
İridyum	IrCl ₄	28
Platin	H ₂ PtCl ₄	1

Deneylerin bir özetini gösteren Çizelge 4. 3'e göre soy metaller (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, platin), soy olmayan Co, Ni, Fe metallerine göre hidrolizde daha aktiflerdir. Ayrıca verilen soy metaller içinde rutenyum ve rodyum metalleri hidrojen üretimini diğerlerine göre daha hızlı gerçekleştirirler.

Amendola vd. (2000) [36] yılında yaptıkları araştırmalarında Brown ve Brown'ın (1962) [19] araştırmalarındaki sonucu temel alarak katalizörlerini Rutenyum metali olarak belirlemişlerdir. Rutenyum metali düşük maliyetlidir ve hidroliz reaksiyonunu rodyum metaline göre daha hızlı gerçekleştirir. Araştırmalarında, NaBH₄'ün indirgenmesi reaksiyonunu sabitlediğinden dolayı, rutenyum katalizörüne destek olarak iyon değiştirici reçine kürecikleri seçilmiştir. Araştırmalar sonucunda, katalizörün reaksiyonda defalarca yeniden kullanılabilirdiği ve hidrojen üretim hızının, (ağırlıkça) %5 rutenyum katalizöründe maksimum olduğu görülmüştür.

4.2.2.2 Hidrolizde asit katalizörün etkisi

Asit katalizör ile sodyum borhidrür hidrolizi Schlesinger vd.'nın (1952) [45] açıkladığı bir diğer procestir. Schlesinger vd., (1952), 30 farklı asidik materyali incelemiş ve hidrojen üretim hızlarını karşılaştırmıştır. Araştırmalarında, değişik asit çözeltilerinde pH'ın hidrolize etkisi incelenmiş ve araştırmanın sonucunda, asidin pH'ı ne kadar düşüğe hidrolizin o kadar hızlı gerçekleştiği bulunmuştur.

Kim vd. (2010) [51] çalışmasında, asit katalizör ile rutenyum metal katalizörünün hidrojen üretimindeki etkisini PEM yakıt pili testi ile karşılaştırmıştır. Deneyde her iki katalizör ile elde edilen hidrojen PEM yakıt pilinin anoduna beslenmiş ve üretilen enerjiler gözlemlenmiştir. Deneyin sonucunda, rutenyum katalizörü ile gerçekleştirilen hidrolizin PEM yakıt pilindeki performansının asit katalizörüne göre oldukça düşük olduğu görülmüştür. Üretilen hidrojendeki sodyum iyonları yakıt hücresinin ara yüzey direncini yükseltmiş ve PEM yakıt pilinin performansını düşürmüştür. Kim vd. (2010), deneylerinde asit katalizörü ile yapılan hidrolizde NaOH kullanılmasına gerek olmamasından dolayı bu sorunun minimum seviyede tutulabileceğini göstermişlerdir.

Asit katalizörlerle ilgili bir diğer araştırma Javed vd. (2008) [52] tarafından yapılmıştır. Yayınladıkları rapora göre hidroklorik asit çözeltisini katalizör olarak kullanıp katı NaBH_4 tozu ile reaksiyonu başlatmışlardır. Sonuç olarak, sıvı asit ile katı NaBH_4 tozunun etkileşiminin yüzey alanının artması ile arttığı ve bunu hidrojen üretim verimini artırdığını göstermişlerdir.

Çizelge 4. 4 Asit katalizörün hidrojen dönüşümündeki etkisi [45]

Katalizör	Katalizör g./100g. NaBH_4	Ayrılan Hidrojen, %10 dk	Katalizör	Katalizör g./100 g. NaBH_4	Ayrılan Hidrojen, % min.		
					3 dk	6 dk	10 dk
Kalsiyum Klorür	100	0	Oksalik asit	60	90	93	95
Sodyum Borflorür	100	15	Kehribar asidi	60	86	92	95
Ftalik acid	75	54	Malonik asit	60	88	93	94
Salisilik asit	100	54	Sitrik asit	60	75	81	85
Alum	100	64	Tartarik asit	60	72	78	83
Benzoik asit	100	64	Oksalik asit	75	Sert reaksiyon		
Ftalik Anhidrit	75	65	Kehribar asidi	75	95.5	98	99
Sulfamik asit	60	69	Malik asit	75	98	93	95
Amonyum alum	100	74	Sitrik asit	75	84	88	90
Amonyum klorür	100	75	Borik oksit	75	74	84	89
Maleik anhidrit	100	76	Oksalik asit	100	Sert reaksiyon		
Sodyum asid sulfat	100	78	Kehribar asidi	100	Çok hızlı		

Çizelge 4. 5 Asit katalizörün hidrojen dönüşümündeki etkisi [45] (Devamı)

Katalizör	Katalizör g./100g. NaBH ₄	Ayrılan Hidrojen, %10 dk	Katalizör	Katalizör g./100 g. NaBH ₄	Ayrılan Hidrojen, % min.		
					3 dk	6 dk	10 dk
Sodyumdiasit fosfat	100	80	Sitrik asit	100	96	99	-
Aluminyum sülfat	100	82	Tartarik asit	100	95	98	-
Maleik asit	100	85	Mucic asit	100	89	93	95
Amonyum karbonat	100	90	Borik oksit	100	86	95	97,5

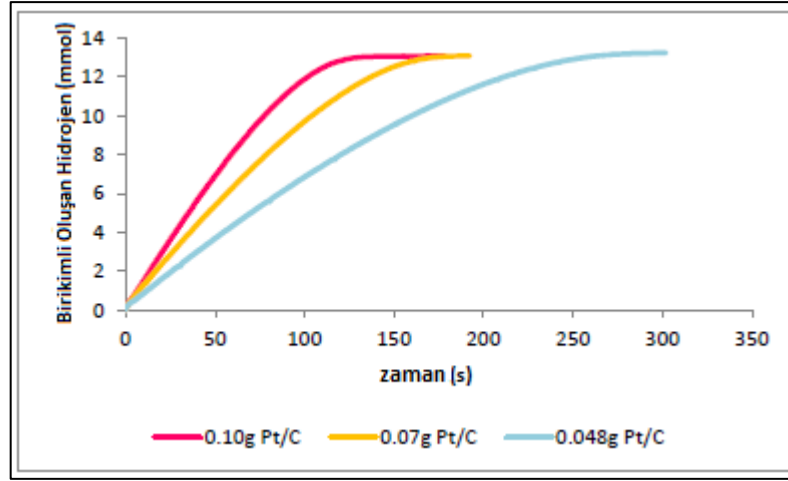
Schlesinger vd. (1952) [45] deneyinin sonuçları Çizelge 4. 4.'de özetlenmiştir. Buna göre, oksalik asidin az miktarda sudan oluşan çözelti ile gerçekleşen reaksiyonu, aşırı ısınmadan dolayı alev almıştır. Schlesinger vd. (1952)'in deney sonucuna göre asit katalizör olarak sitrik asit ya da tartarik asit seçilebilir.

Tüm bu deney ve araştırmaların sonucuna göre, asit katalizör kullanımının pek çok avantajı vardır. Asit katalizörde reaksiyon oluşum hızı metal katalizöre göre daha hızlıdır. Reaksiyonun heterojen olarak gerçekleşmesi yüzey alanını artırır ve hidrojen üretimi buna bağlı olarak artar. Metal katalizöre göre daha hızlı olması PEM yakıt pili için daha uygundur. NaOH kullanılmasına gerek olmaması sayesinde de fazladan Na⁺ iyonu oluşumu görülmez [45].

Tüm bunlara karşılık olarak, reaksiyon oldukça yanıcıdır ve karışma problemleri vardır. Ayrıca metal katalizöre göre oldukça büyük miktarda kullanılması gerekmektedir.

4.2.2.3 Katalizör miktarının hidrolize etkisi

Katalizörün miktarı arttıkça reaksiyon hızının artışı Şekil 4. 1.'de zamana göre dağılım gösterilmiştir. [2].



Şekil 4. 1 Katalizör miktarının hidrojen üretimine etkisi [2]

Katalizör miktarının artışı üretilen maksimum hidrojen miktarını değiştirmemiş, hidrojen üretim hızında etkili olmuştur.

4.2.3 Hidrolizde NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi

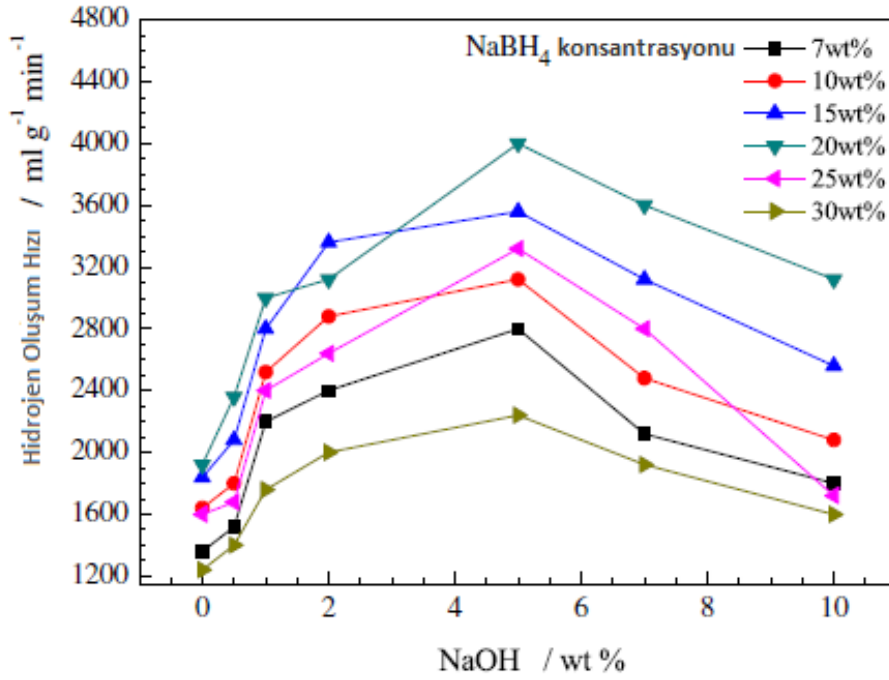
Sodyum bor hidrür çözeltisi, kolay depolanabilir, petrol yakıtı gibi bir yerden diğer yere taşınıp dağıtılabilir. Araçlarda, benzin gibi, yakıt ikmali özelliği taşır. Sodyum borhidrür (NaBH_4) hidrolizinden oluşan atık ürün ise bir tanka gönderilip tekrar reaksiyona katılabilmesi için geri dönüştürülebilir [36] Sodyum borhidrür, hidroliz reaksiyonunun ana maddesidir ve reaksiyon hızında önemli bir rol oynar. Reaksiyonda oynadığı rol yapılan araştırmalarda da görülebilir.

Amendola vd. (2000) [36] yaptığı deneylerde NaBH_4 ün etkisini incelemek için, NaOH konsantrasyonunu %1,5–10 (ağırlıkça) değerleri arasında belirleyip katalizör eklemiştir. Deneyin sonucu olarak, hidrojen üretim hızı en yüksek $7,5 \pm 12,5$ NaBH_4 konsantrasyonunda bulunmuş, daha yüksek NaBH_4 konsantrasyonunda hidrojen üretim hızında gözle görülür bir azalma olmuştur.

Bir diğer deney, Ding vd. (2010) [49] tarafından yapılmıştır. Katalitik olarak gerçekleşen hidrolizde, NaBH_4 ve NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Katalizör olarak, hidrolizin en yüksek hızda gerçekleştiği Co-Cu oranının 3:1 olduğu kobalt-bakır-borür katalizörü kullanılmıştır. Deney sonunda %5'lik NaOH için hidroliz hızının ağırlıkça %20 NaBH_4 içeren çözeltiye kadar arttığı daha yüksek NaBH_4 oranlarında ise azaldığı görülmüştür. Deney sonucunda; kontrolünün kolay olması ve yüksek verimle hidrojen üretmesi sayesinde, ağırlıkça %15 NaBH_4 içeren çözeltisi ideal olarak belirlenmiştir.

Ayrıca, NaBH_4 'ü çözelti olarak kullanan ve Pinto vd. (2006) [53] tarafından gerçekleştirilen bir başka deneyde, %10'luk ve %20'lik NaBH_4 çözeltileri 45 °C'de ve oluşan hidrojen basınçları temel alınarak incelenmiştir. Sonuç olarak ağırlıkça %10 NaBH_4 içeren çözeltinin %20'lik çözeltiye oranla daha yüksek basınçta hidrojen ürettiği ölçülmüş, %20'lik çözeltide reaksiyon hızının daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir.

Sıvı bir çözelti olan NaBH_4 ile yapılan deneylerde de görüldüğü üzere, seçilen katalizör ve NaOH konsantrasyonun da gerçekleşen reaksiyonun en hızlı olduğu maksimum bir NaBH_4 konsantrasyonu vardır. Bunun üzerine eklenen veya daha yüksek kullanılan NaBH_4 konsantrasyonlarında reaksiyonun yavaşladığı ya da veriminin düştüğü görülür. Bu durum Şekil 4. 2' de farklı NaBH_4 ve NaOH konsantrasyonlarındaki hidrojen üretim hızlarının karşılaştırmasında da görülebilir.



Şekil 4. 2 NaBH_4 konsantrasyonunun hidroliz hızına etkisi [49]

Sodyum borhidrürün katı toz olarak kullanıldığı deneylerin de çözelti olarak kullanılan deneylerle aynı etkide olduğu görülür. Javed vd. (2008) [52] yaptıkları deney de asit katalizörü ile yarı sürekli reaktörde mili ölçekli bir hidrojen üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bu deneye göre, reaktöre NaBH_4 tozu yerleştirilmiş, HCl ve su içeren çözelti ile beslenmiştir. Analiz işlemi NaBH_4 tozu 0,5 mg (0,01 mM)'dan 5,0 mg (0,13 mM)'a kadar 3 ve 6 N HCl -su çözeltisi için yapılmıştır. Deney sonunda, hidrojen verimi 2 mg (0,05

M)'lık NaBH_4 eklenmesine kadar kademeli olarak artarken, 2 mg üstünde NaBH_4 tozu için hidrojen üretiminde artış ya da azalış etkisi görülmemiştir.

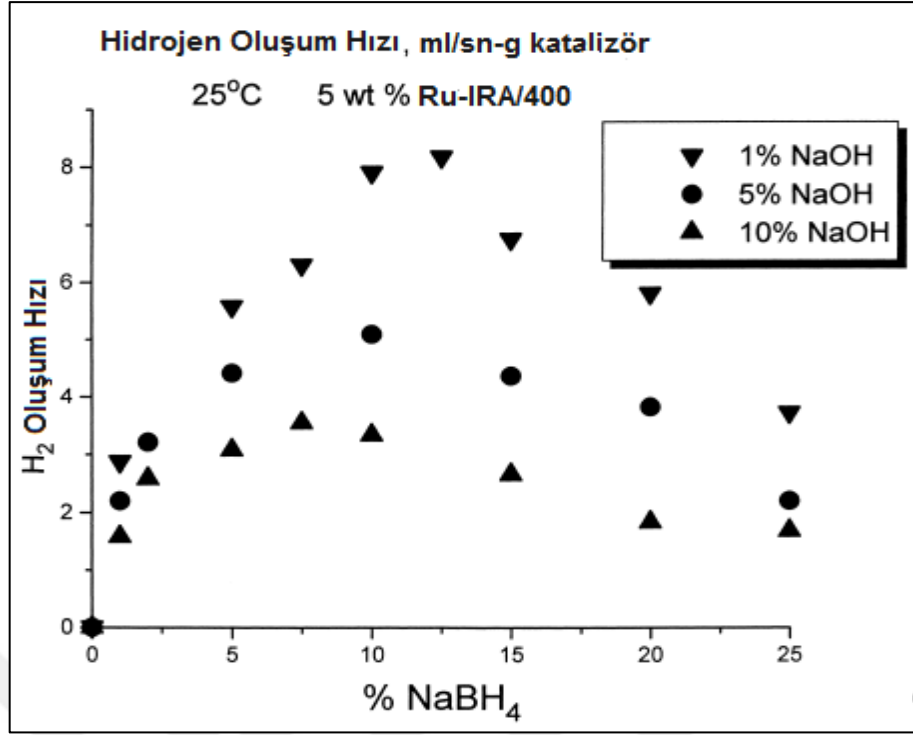
Sodyum borhidrürün her iki durumu için karşılaştırma yapıldığında, optimumun üzerinde eklenen NaBH_4 için sıvı çözeltilerde üretim hızında azalma olurken katı NaBH_4 de, miktar artışı, reaksiyon hızın artmasına dair hiçbir etki göstermez (Şekil 4. 2).

Amendola vd.'nın (2000) [36], yaptığı açıklamaya göre sıvı çözelti olarak kullanılan NaBH_4 için optimumun üzerindeki konsantrasyonlarda oluşan azalmanın nedeni, reaksiyon ürünü olan NaBO_2 'nin çözünürlük limitini aşması ve solüsyonun dışına çökmesidir. Bu durumda katalizörün aktivitesi düşer ve reaksiyonun hızında azalmalar görülür. Çıkarılan bu sonuç, yapılan deneyler ile ispatlanmıştır. Sonuç olarak hidrojen üretim hızı, NaBH_4 konsantrasyonuna bağlıdır. Optimum NaBH_4 miktarı ile reaksiyon yüksek verimli gerçekleşir.

4.2.4 Sodyum hidroksit konsantrasyonunun hidrolize etkisi

Sodyum borhidrürün hidrolizi reaksiyonu ilk olarak Schlesinger vd. (1952) [45] tarafından bulunmuştur. Sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonunun, pH'ın 9'dan küçük olduğu durumlarda dahi katalizör olmadan gerçekleştiği görülür. Ancak üretilen hidrojen ağırlıkça %7–8 oranındadır. Buna ek olarak reaksiyon hızı, başlangıçta kademeli olarak artıp maksimuma ulaştıktan sonra aniden azalır. Kendiliğinden gerçekleşen bu hidroliz reaksiyonundan teorik miktardan daha az hidrojen üretilir, reaksiyonun kontrolü güç olur ve raf ömrü kısadır. Bütün bu etkileri azaltmak veya tamamen durdurmak amacıyla NaBH_4 çözeltisine sıvı NaOH çözeltisi katılır. Katılan NaOH, pH'ı yükselterek NaBH_4 ile su arasında oluşan reaksiyonu durdurur ve NaBH_4 çözeltisi güçlü alkalik çözelti olarak muhafaza edilir [36].

Amendola vd. (2000) [36] tarafından gerçekleştirilen ve soy metal olan Ru desteli katalizör kullanılan deneyin sonucu elde edilen farklı NaBH_4 ve NaOH oranlarına karşılık hidroliz üretim hızı olarak Şekil 4. 3'de gösterilmektedir. Deneyde ağırlıkça %1 (0,25 M), %5 (1,3 M) ve %10'luk (2,8 M) NaOH çözeltilerine göre, yüzdelik dilim arttıkça reaksiyonun hızının azaldığı görülmektedir.



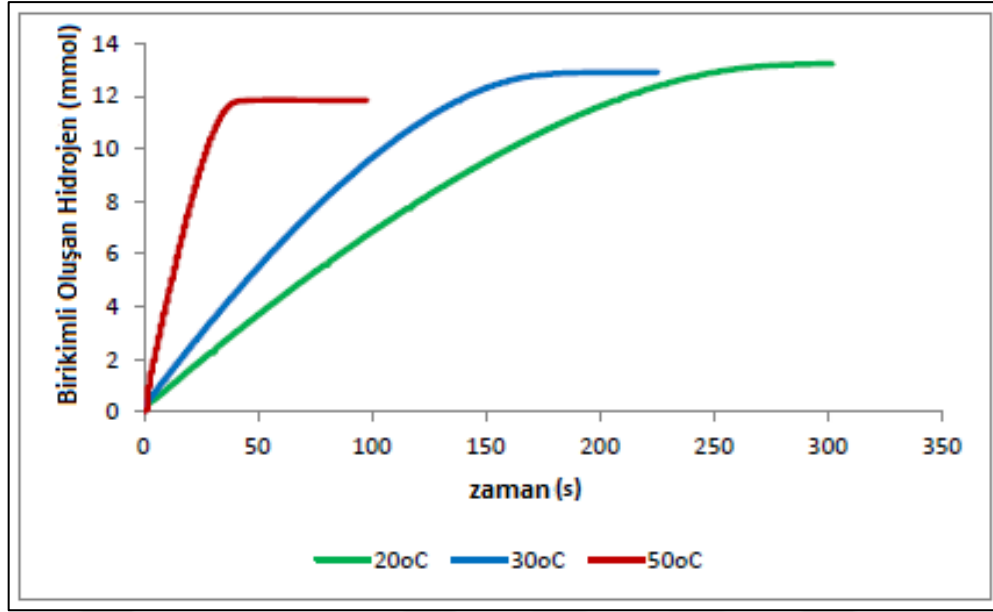
Şekil 4. 3 Hidroliz reaksiyonuna NaBH₄ ile NaOH miktarının etkisi [36]

Amendola vd.'nin (2000) [36] sonuçlarını gösteren Şekil 4. 3'de de görüldüğü üzere, optimum NaOH çözeltisinde reaksiyon hidrojen üretiminde maksimum hıza ulaşır. Optimum NaOH çözeltisi suyun aktivitesini azaltır ve reaksiyonu katalizör eklenene kadar durdurur. Böylece reaksiyon ancak katalizör eklenmesiyle başlar. Yüksek oranda NaOH, çözeltide OH⁻ miktarını artırır ve serbest haldeki su molekül miktarı azalır. Bu da katalizör ile birleştiğinde derişimi değiştirir.

4.2.5 Sıcaklığın hidroliz üzerine etkisi

Sodyum borhidrürün hidrolizi her sıcaklıkta gerçekleşebilir. Sıcaklık arttıkça, reaksiyon hızı doğru orantılı olarak artar. Pinto vd.'nin (2006) [53] yayınladığı raporda, 25°C, 45°C, 55°C sıcaklıklarındaki reaksiyon hızlarını karşılaştırılmış, sonuç olarak da sıcaklığın reaksiyon hızını arttırdığını gösterilmiştir. Buna ek olarak Javed vd.'nin (2008) [52] raporunda kullanılan asit katalizörüne rağmen tıpkı Pinto vd.'nin (2006) [53] çalışması gibi reaksiyon hızının sıcaklıkla arttığını görülmüştür.

Hidrojen üretim hızı, Boran'ın (2011) [2] tez çalışmasında, 50 °C için 505,63 mmol/min.g_{cat}, 30 °C için ise 132,5 mmol/min.g_{cat} olarak açıklamıştır. Boran'ın (2011) [2] raporunun sıcaklık etkisi Şekil 4. 4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 Hidrojen üretiminde sıcaklığın etkisi[2]

Sıcaklık üzerine farklı bir çalışma ise Schlesinger vd. (1952) [45] tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmanın sonucunun özetlendiği Çizelge 4. 5’de, ağırlıkça %10 susuz kobalt (II) klorür katalizörü ile gerçekleşen hidrolizin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 4. 6 Sıcaklığın hidrolizde zamana karşı etkisi[45]

Sıcaklık (°C)	1	15	25	40
Zaman (dk.)	56	17	9	2.5

Çizelge 4. 5’te de görüldüğü üzere, Schlesinger deneylerinde sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı artmaktadır.

4.2.6 Hidrolizde pH’ın etkisi

Sodyum borhidrürün hidrolizi, pH’ın 9’dan küçük olduğu durumlarda da kendiliğinden gerçekleşir. Daha öncede belirtildiği üzere (NaOH konsantrasyonunun hidroliz üzerine etkisi) reaksiyon başlangıçta hızlı bir şekilde artış gösterirken daha sonra aniden düşer ve pH’a duyarlı olan bu reaksiyonun kontrolü güçtür. Bütün bunlara rağmen, çeşitli katalizörler ile NaBH₄ hidrolizinin kinetiği üzerinde yoğun çalışmalar yapılmış ve reaksiyon hızının pH’dan bağımsız olabileceği bulunmuştur [39].

Schlesinger vd. (1952) [45], kendiliğinden gerçekleşen sodyum borhidrürün hidroliz reaksiyonu ile oluşan olumsuzlukların, metal katalizör ve asit katalizör ile engellenebileceğini ve reaksiyonun veriminin artabileceğini bulmuşlardır.

Metal katalizör kullanılan hidroliz reaksiyonlarında pH çoğunlukla 9'dan büyüktür ve reaksiyon katalizör eklenmesiyle başlar. Bu reaksiyonlarda NaBH_4 ile aynı iyonu içerdiği için genellikle NaOH kullanılır. Bir diğer proses olan asit katalizörün kullanıldığı hidrolizde, pH düşürülerek reaksiyon hızı artırılır.

4.2.7 Reaktör taban şeklinin hidroliz üzerinde etkisi

Reaktör tabanının hidroliz üzerinde etkisini ilk olarak Ferraira vd. (2011) [37] tanımlamışlardır. Araştırmanın sonucunda, $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ molar oranının optimizasyonu için reaktör tabanının şeklinin önem taşıdığını görülmüştür. Çizelge 4. 6, NaBH_4 tozu ve Ni/Ru katalizör karışımının (Ni-Ru katalizör/ NaBH_4 : 0,2-0,3 g/g-0,25 g'ı kullanılmış katalizör) kullanıldığı deneyin sonucunu özetler. Deney standart basınç ve sıcaklıkta (1 bar ve 25 °C), 1,2 g katı NaBH_4 ve farklı hidrasyon faktörlerinde, 0,229 L SRf (düz tabanlı küçük reaktör) ve SRc (konik tabanlı küçük reaktör)' de gerçekleşir.

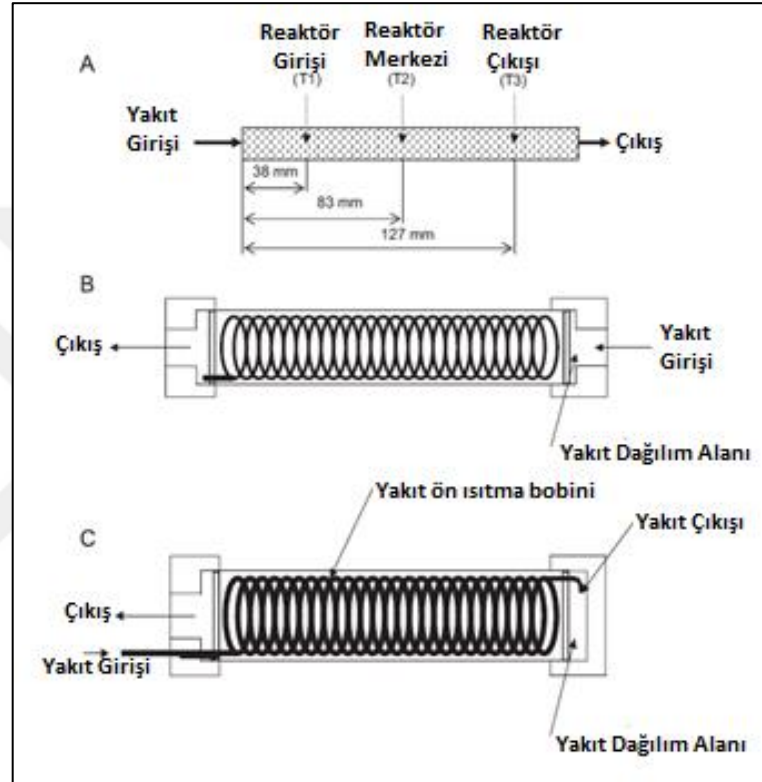
Çizelge 4. 7 Reaktör tabanının hidrolizde etkisi [37]

Reaktör 229 cm ³	X hidrasyon faktörü	(2+x) H_2O (mol)	Katalizörün geri kullanım sayısı	Gecikme süresi (s)	Son basınç (bar)	Hacim (H_2) STP (L)	H_2 verimi (%)
SRf (Düz tabanlı)	0	2	317	740	4.95	1,1	37
	1	3	318	280	7.59	1,7	57
	2	4	319	190	10.01	2,2	76
SRc (konik tabanlı)	0	2	313	20	10.31	2,3	79
	1	3	312	80	11.64	2,6	89
	2	4	311	60	12.67	2,9	96

Gecikme süresi, üretilen H_2 basıncında 0,5 bar fark gözlemlemek için gereken süre olarak kabul edilir. Çizelge 4. 6'dan elde edilen sonuçlara göre düz tabanlı reaktörde, konik tabanlıya oranla gecikme süresi daha yüksektir ve konik tabanlı reaktörden en yüksek verim elde edilir.

4.2.8 Reaktör pozisyonunun hidroliz üzerine etkisi

Reaktörün yatay ya da dikey pozisyonunun hidroliz üzerindeki etkisini, Zhang vd. (2007) [54] reaktöre entegre edilmiş ısı değiştiricisi olan yeni bir sistem kullanarak araştırmışlardır. Oluşturdukları sistemi yatay ve dikey olarak, ısı değiştirici kullanılmamış reaktör ile karşılaştırmışlardır (Şekil 4. 5). Sistemlerine göre, yakıt olarak NaBH_4 ve NaOH çözeltisi, katalitik yataktan oluşan ısı değiştirici ile desteklenmiş reaktöre beslenmiştir.



Şekil 4. 5 Reaktör pozisyonunun hidrolize etkisi: a) reaktörün bölümleri, b) ısı değiştirici desteksiz reaktör, c) ısı değiştirici destekli reaktör [54]

Deneylerinde, reaktörü giriş, orta ve çıkış olarak üç bölüme bölmüşler (Şekil 4. 5-a) ve her bölüm içerisinde ısı değiştiricisi ile desteklenmemiş (Şekil 4. 5-b) ve desteklenmiş (Şekil 4. 5-c) reaktörleri hidrojen üretim performansı için incelemişlerdir. Zang vd. (2007) [54] yaptıkları deneyin sonuçları, %20 NaBH_4 -%3 NaOH çözeltisi için, Çizelge 4. 7'de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 8 Reaktör pozisyonuna göre yakıt akışı [54]

Reaktör	Yakıt Akış Durumu	Maksimum yakıt akışı (g/dk)
Isı değiştirici ile	Yatay	>253
Isı Değiştiricisiz	Yatay	<95
Isı değiştirici ile	Dikey aşağı	>210
Isı Değiştiricisiz	Dikey aşağı	<65

Çizelge 4. 7'ye göre reaktörün pozisyonu hidroliz dönüşümünde etkili olmazken, kullanılacak yakıt dağılım alanını etkilemekte, yatay reaktör, dikeye reaktöre göre daha az alan gerektirmektedir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Malzemeler

Sodyum borhidrürün sürekli sistemdeki davranışlarının gözlemlenebilmesi için dolgulu reaktör kullanılmış, katalizör reaktöre yüklenmek üzere şekillendirilmiştir. Bunun yanısıra katalizörün dayanıklı olması, geniş geometrik yüzey alanına sahip olması dikkate alınarak seramik köpükler seçilmiş ve bunlar Yamer Endüstriyel Ürünler şirketinden temin edilmiştir.

Seçilen destek üzerine katalizör sentezi için kullanılan kobalt nitrat heksahidrat, ABCR GmbH&Co.KG,'den (CoN_2O_6 ,99%), lityum nitrat heksahidrat (LiNO_3 ,99%) ve hidrojen heksakloroplatinat (IV) heksahidrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%) Alfa Aesar'dan, bakır (II) nitrat($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2.3\text{H}_2\text{O}$) Carlo Erba'dan ve paladyum (II) nitrat hidrat ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2.x\text{H}_2\text{O}$) Aldrich Kimya'dan temin edilmiştir.

5.2 Cihazlar

Katalizör sentezi ve hidrojen üretim performans testlerinde sabit akış hızları Cole Parmer MasterFlex (L/S 7518-40, $\pm 0,1$) marka peristaltik pompa kullanılarak elde edilmiştir. Katalizörlerin kurutma işlemleri için Nüve FN 500 model etüv, kalsinasyon işlemleri için ise Protherm PLF 130/6 model fırın ve performans testleri sırasında reaktör sıcaklığını ayarlamak için kullanılan su banyosunda, MTops MS 300HS model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

5.3 Katalizörün Hazırlanması

Destek malzemesi olan Seramik köpükler silisyum karbür tabanlı %80-90 poroziteye sahip materyallerdir. Metal tuzları ile kaplanmadan önce, seramik köpükler saf su ile

yıkılarak 393 °C de 30 dk. boyunca kurutuldular ve daha sonra 1273 K de 5 saat boyunca kalsine edildiler. Daha sonra 7x20 mm ölçülerinde şekillendirilerek reaktöre yüklenmeye uygun hale getirildiler. Şekillendirilen destek malzemeleri oda sıcaklığında 1:1 M oranlarına sahip LiNO₃ ve Co(NO₃)₂ ve Cu(NO₃)₂.3H₂O ve Co(NO₃)₂ çözeltileri ile entegre sürekli sistemde 30 dk. boyunca yıkılarak kaplandılar. Yıkama işleminden sonra metal tuz kaplı destek malzemeler önce 30 dk. 393 °C de kurutuldu daha sonra ise 973 K sıcaklığında 2 saat boyunca kalsine edildiler. Yüklenen katalizör miktarı Denklem 5'e göre belirlendi ve kaplama işlemi, yükleme yüzdesi 8-10 aralığına ulaşınca kadar tekrarlandı. Böylelikle LiCo ve CuCo metal kaplı katalizörler elde edildi. Trimetalik katalizörlerin yapımında ise hazırlanan LiCo ve CuCo katalizörler yeniden aynı sistemde 0.05 M H₂PtCl₆.6H₂O ve 0,05 M Pd(NO₃)₂.xH₂O çözeltileriyle bir çevrimde yıkılarak kaplandı.

$$\% \text{ metal içeriği} = \frac{m_{\text{katalizör}} - m_{\text{destek}}}{m_{\text{destek}}} \times 100 \quad (5)$$

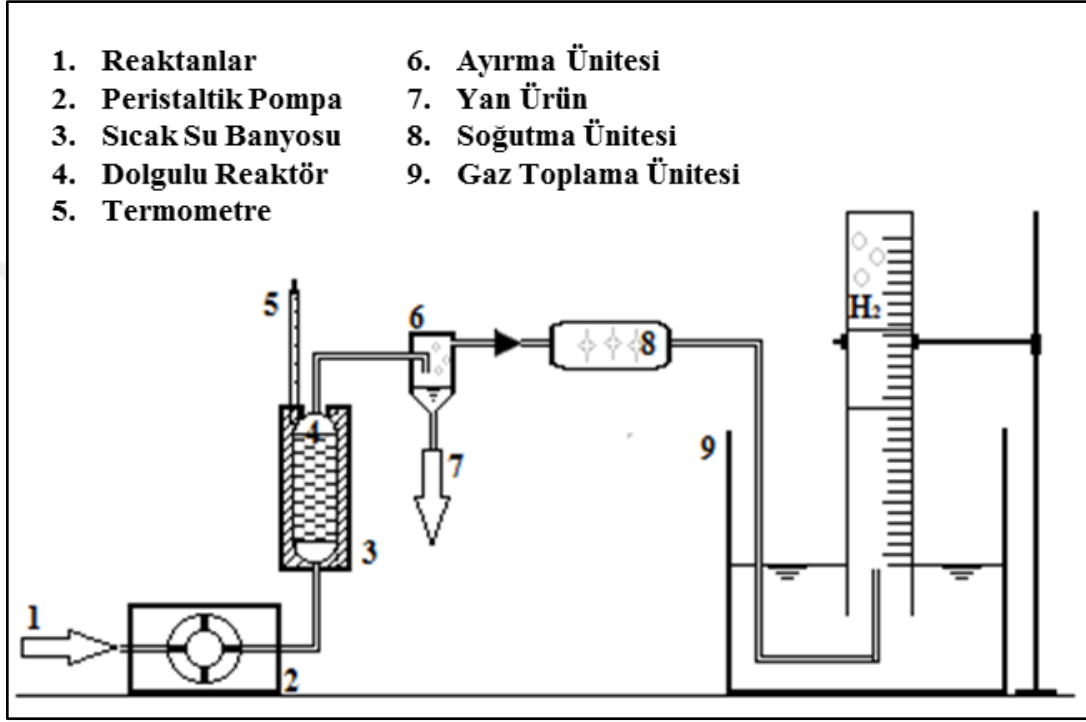
Hazırlanan katalizörler aktive edilmek için 0,075 M NaBH₄ çözeltisi varlığında kimyasal olarak indirgenerek batch sistemde reaksiyonda kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.

5.4 Karakterizasyon

Katalizörlerin karakterizasyonu iyi bilinen enstrümantal tekniklerle gerçekleştirilmiştir: X-ışınları difraktometresi (XRD, Philips Panalytical X'Pert-Pro diffractometer) kullanılarak kristal yapı incelenmiş, faz tanımlanması Uluslararası Kristal Merkezi (ICCD) 2018 veri tabanı baz alınarak yapılmıştır; X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS, Thermo K-Alpha X-Ray Photoelectron Spectrometer) ile bağlanma enerjisi kalibrasyonları 284,5 eV da C 1s piki baz alınarak yapılmış ve aliminyum anodu (Al K α = 1468,3 eV) ile elektron yapısı tayin edilmiştir; Brunauer-Emmet-Teller (BET, Quantachrome) autosorb cihazı ile azot (N₂) adsorptif gazı ve helyum (He) taşıyıcı gazı altında 77 K de (0,6 Pa ve 473 K'da gaz giderildikten sonra) yüzey alanları hesaplanmıştır; indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS, Agilent 7700) de metal yoğunluğunun belirlenmesinde kullanılmış ve ICP-MS okumasından önce örnekler mikrodalga dijestör sisteminde işleminden geçirilmiştir; taramalı elektron mikroskobu (SEM, SEM, Zeiss Evo LS 10) da katalizörlerin yüzey morfolojisi ve mikro yapısının tayininde kullanılmıştır.

5.5 Hidrojen Üretim Sistemi

Katalizörlerin hidrojen üretim performans testleri entegre edilmiş sürekli sistemde gerçekleştirilmiştir. Hidrojen üretim sistemi peristaltik pompa ((Cole Parmer MasterFlex L/S 7518-40, ± 0.1), silikon hortumlar, dolgulu reaktör, özel dizayn sıvı-gaz ayırma ünitesi ve üretilen hidrojenin okunduğu basit sıvı –gaz değişim bölümünden oluşmaktadır. Şekil 4. 1’de hidrojen üretim sistemi gösterilmektedir.



Şekil 5. 1 Sürekli hidroliz sistemi akım şeması

Hazırlanan 1:1 molar oranındaki $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ çözeltileri pompa yardımıyla değişik hızlarda (1,2, 0,5 ml/dk) dolgulu reaktöre aşağıdan beslenmekte, üretilen gaz daha sonra sıvı-gaz ayırma ünitesinde sıvı ürün ve reaktandan ayrılmakta ve gaz toplama bölümüne gelmeden önce içerisindeki su buharı yoğusturucuda ayrıştırılmaktadır. Reaksiyon 20, 40 ve 60 °C sıcaklıklarda gerçekleşmiş, sıcaklık kontrolü için reaktörü içerisine alan su banyosu kullanılmıştır.

5.6 Katalizörün Rejenerasyonu

Hidrojen üretim performansları gözlemlendikten sonra kullanılan katalizörler sürekli bir çevrim içerisinde yıkanmış ve tekrar reaktöre yüklenerek hidrojen üretiminde kullanılmışlardır. Denklem 4.1’de (Hidroliz reaksiyonu) verildiği üzere NaBH_4 ’ün hidrolizi sonucu oluşan sodyum metaborat, katalizör üzerindeki aktif merkezlerin üzerine

tutunarak kapatmakta ve katalizörün aktifliğini düşürmektedir [17]. Katalizörün rejenerasyonu için metaboratın sıcaklık arttıkça sudaki çözünürlüğünün arttığı baz alınarak bir sistem oluşturulmuştur. Sistem sürekli bir çevrim ile çalışmakta ve peristaltik pompa, silikon hortum ve ısıtıcı içermektedir. Sürekli sistemde sıcak suda (kaynama sıcaklığı) yıkanan katalizörler 393 K sıcaklığında 30 dk. boyunca kurutulmuş ve reaktöre tekrar doldurulmuştur



BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Katalizörlerin Karakterizasyonu

Entegre sürekli sistemde hazırlanan katalizörlerin karakterizasyon sonuçları bizlere katalizörlerin yüzey yapı ve oksit özellikleri hakkında geniş bilgiler vermektedir Çizelge 6. 1’de katalizör maddeler ile destek materyalinin kristal yapı ve fazları, yüzey alanları ve metal içerikleri hakkında XRD, BET ve elementel analiz sonuçları verilmektedir.

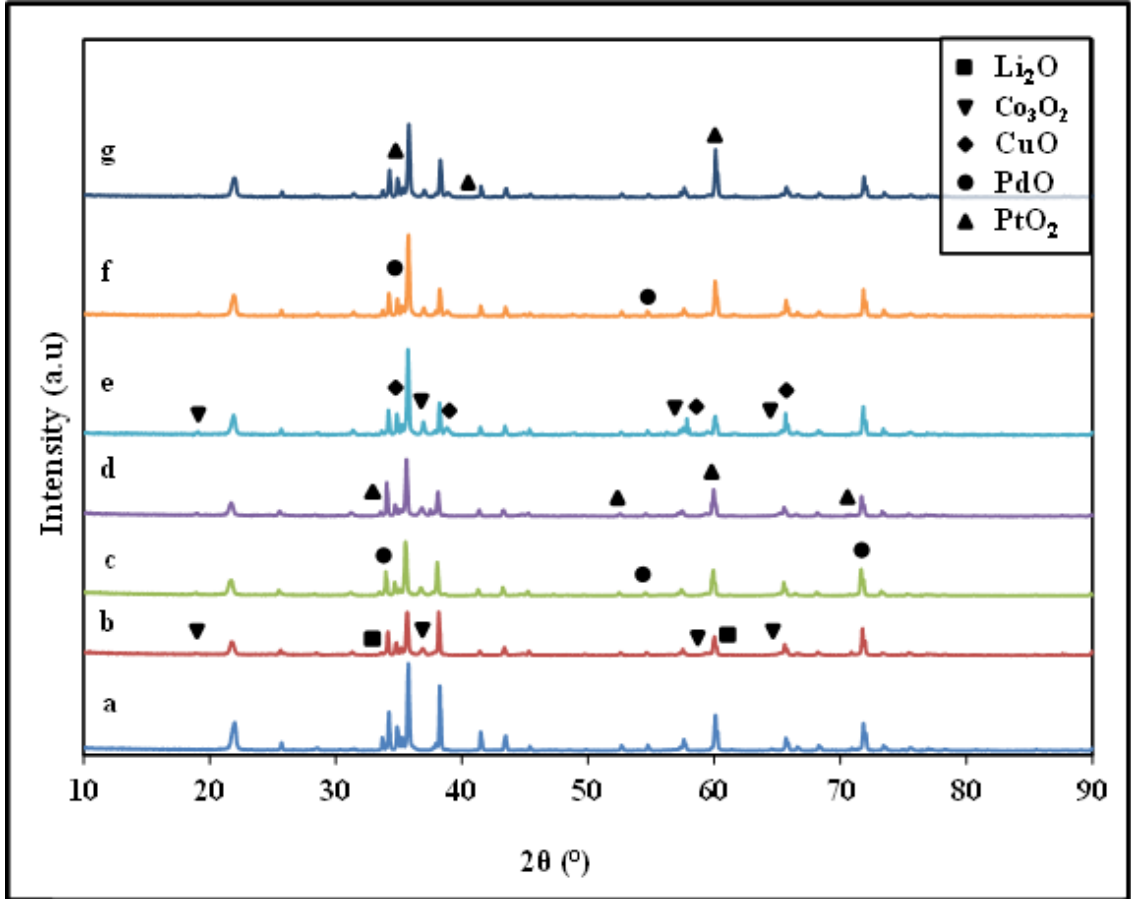
Çizelge 6. 1 Geliştirilen katalizörlerin karakterizasyon sonuçları

Katalizör	Kristal Faz	Faz Yapısı	Metal İçeriği (Ağırlıkça, %)	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)
Silikon Karbür (Seramik Köpük)	SiC	Hekzagonal	-	4,041
Li-Co	Li ₂ O Co ₃ O ₄	Kübik Kübik	0,19 – 6,24 (Li – Co)	5,172
Pd-Li-Co	PdO Li ₂ O Co ₃ O ₄	Tetragonal Kübik Kübik	0,05 – 0,11 – 4,62 (Pd – Li – Co)	7,301
Pt-Li-Co	PtO ₂ Li ₂ O Co ₃ O ₄	Tetragonal Kübik Kübik	0,07– 0,14 – 7,84 (Pd – Li – Co)	5,026
Cu-Co	CuO Co ₃ O ₄	Monoklinik Kübik	5,95 – 6,49 (Cu –Co)	4,316
Pd-Cu-Co	PdO CuO Co ₃ O ₄	Tetragonal Monoklinik Kübik	0,06 – 2,95 – 3,18 (Pd – Cu – Co)	11,821
Pt-Cu-Co	PtO ₂ CuO Co ₃ O ₄	Tetragonal Monoklinik Kübik	0,05 – 0,11 – 4,62 (Pt – Cu – Co)	5,615

Çizelge 6. 1’de görüldüğü üzere silikon karbür destek malzemesinin yüzey alanı 4,041 m²/g olmakla beraber destek üzerine metal kaplandıkça yüzey alanı artmıştır. En yüksek yüzey alanı Pd-Cu-Co metal içerikli katalizör (11,821 m²/g) için gözlemlenmiş olmakla

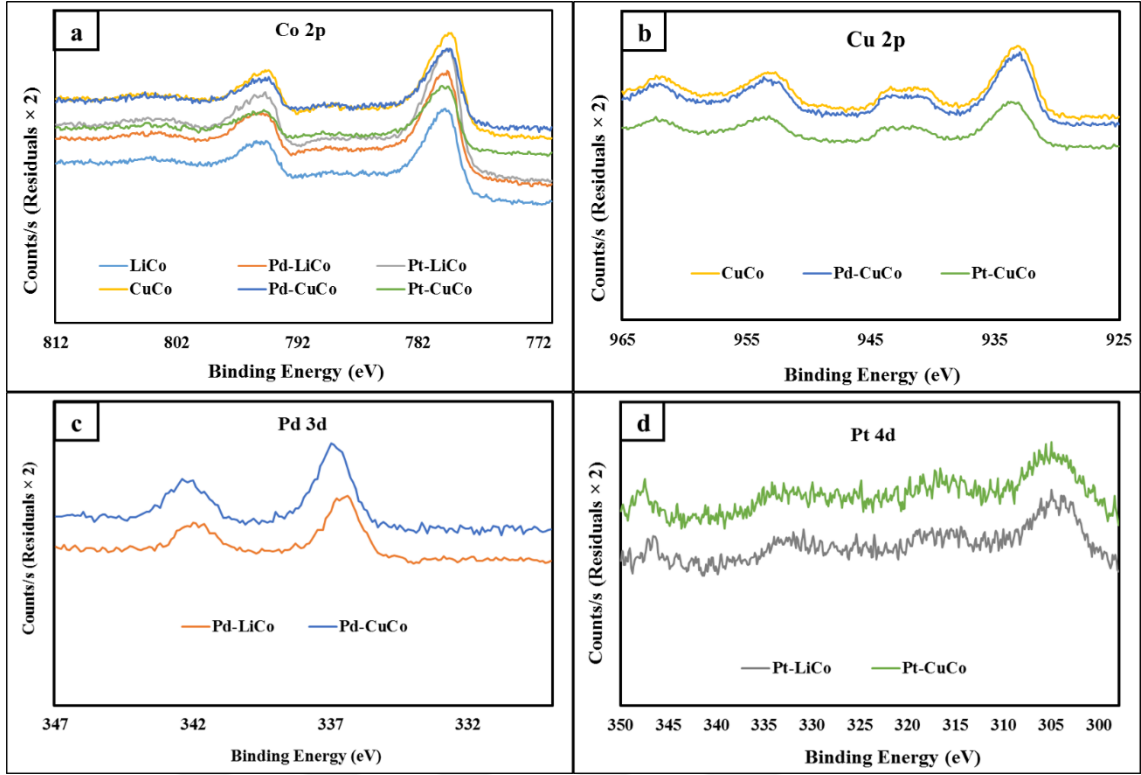
beraber, Pd metalinin yüklenmesinin yüzey alanını diğer metallere göre daha fazla arttırdığı görülmektedir. Katalizörlerin metal içerikleri Çizelge 6. 1’de verilmekte olup, soy metaller için düşük yüzdelerde yükleme görülürken lityum, bakır ve kobalt yüklemeleri karşılaştırıldığında kobalt en fazla yüzeye tutunan metal olmuştur.

XRD analizi sonucu bulunan oksit fazlar Çizelge 6. 1’de kristal yapıları ile gösterilmiş olup metal oksitlerin faz pikleri grafik Şekil 6. 1’deki gibidir.



Şekil 6. 1 Geliştirilen katalizörlerin X-ışınları kırınım desenleri

Çizelge 6. 1 ve Şekil 6. 1 göre bulunan fazlar ve kristal yapıları sıralaması; Li_2O ve Co_3O_4 kübik, PdO ve PtO_2 tetragonal ve CuO ise monoklinik kristal yapılarındadırlar. Ancak XRD grafiğinde de görüldüğü üzere destek materyalinin pikleri yüklediğimiz metallerin pikleri ile örtüşmekte ve kristal faz analizini zorlaştırmaktadır. Bunun için XRD analizinin yanında XPS analizi yapılmış ve bulunan fazlar doğrulanmıştır (Şekil 6. 2)



Şekil 6. 2 Katalizörlerin X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS) grafikleri a) kobalt (Co), b) bakır (Cu), c) paladyum (Pd), d) platin (Pt) bağlanma enerjisi pikleri

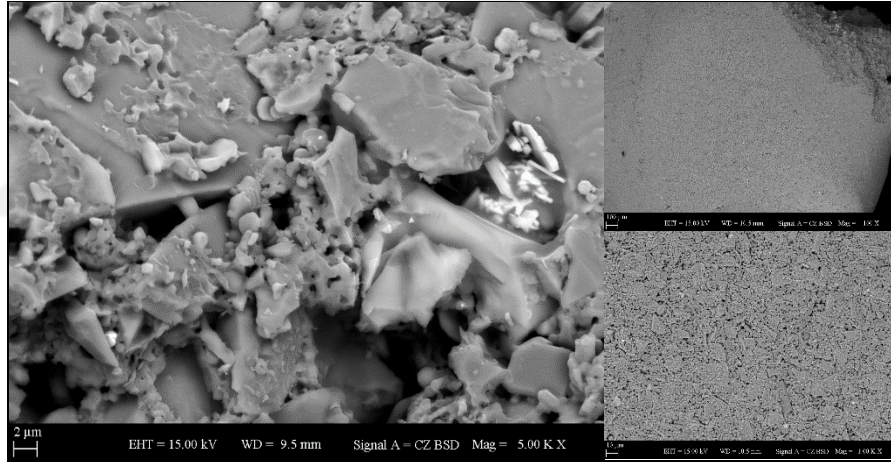
Yapılan XPS analizinin her bir katalizör için bulunan satelitleri Şekil 6. 2’de, grafik açıklamaları ve bağlanma enerjileri Çizelge 6. 2’de verilmektedir. Yüklenen metaller içerisinde lityum elementinin varlığının XPS cihazında görülmesi zor olacağı ve yanlış yönlendirileceği için lityumun grafiği verilmemiştir [55].

Çizelge 6. 2 Katalizörlerin X-ışınları fotoelektron spektrometresi sonucu tayin edilen oksit fazları

Katalizör	Pik	Bağlanma Enerjisi	Tayin edilen oksit fazı
Li-Co	Co2p3	779,85	Co ₃ O ₄
Pd-Li-Co	Co2p3	779,85	Co ₃ O ₄
	Pd3d5	336,6	PdO
Pt-Li-Co	Co2p3	779,8	Co ₃ O ₄
	Pt4d5	317,38	PtO ₂
Cu-Co	Co2p3	779,85	Co ₃ O ₄
	Cu2p3	933,47	CuO
Pd-Cu-Co	Co2p3	779,77	Co ₃ O ₄
	Cu2p3	933,47	CuO
	Pd3d5	336,97	PdO
Pt-Cu-Co	Co2p3	779,79	Co ₃ O ₄
	Cu2p3	933,5	CuO
	Pt4d5	316,79	PtO ₂

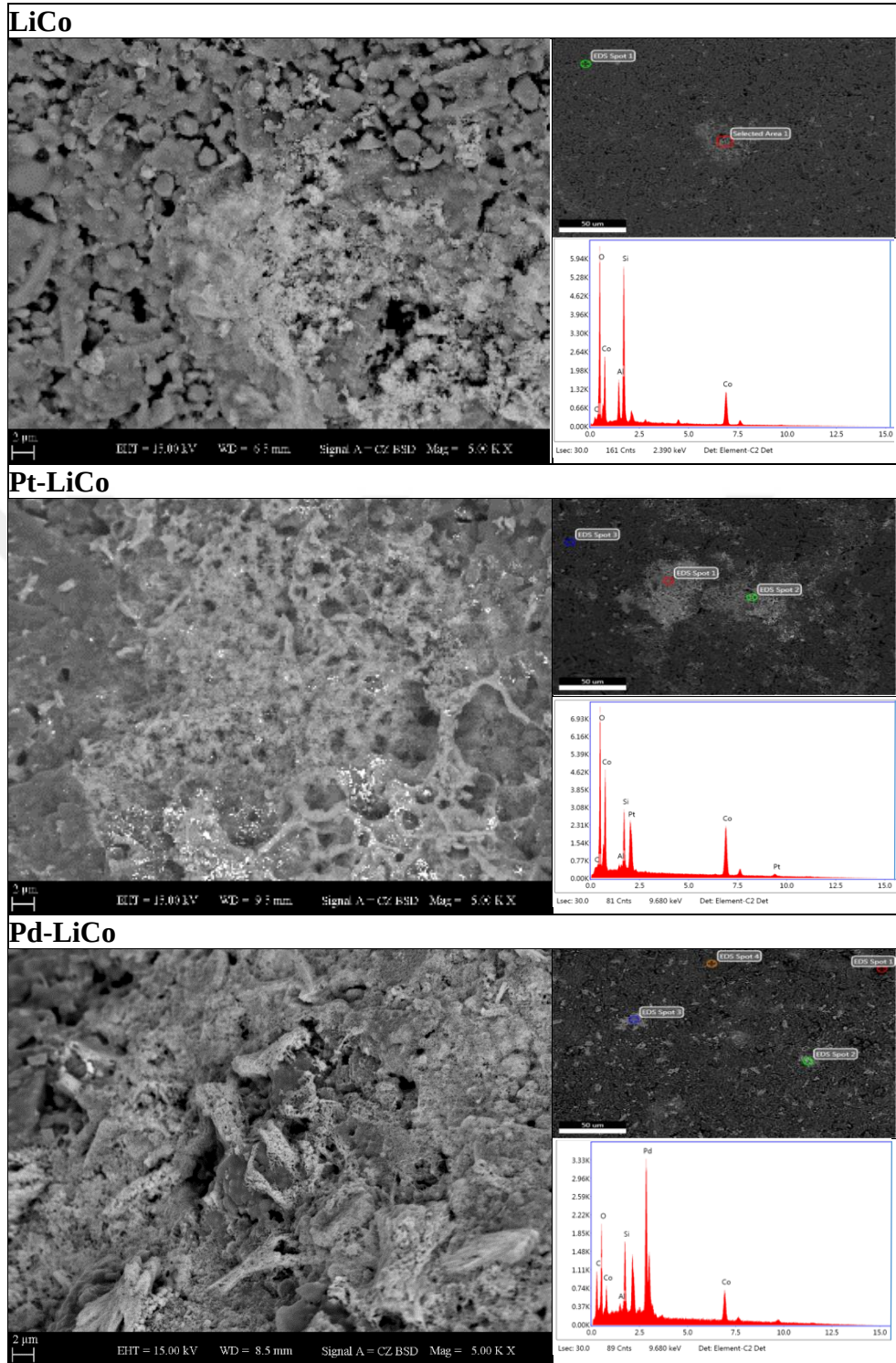
Şekil 6. 2.a’da verilen grafikte kobalt için spesifik bağlanma piki $\text{Co}2p3$ ’tür ve tüm metal katalizörlerde neredeyse aynı bağlanma enerjileri aralığındadır (en düşük 779,77 ve en yüksek 779,85). Kobalt metalinde bulunan bağlanma enerjisi literatür ile karşılaştırıldığında 779,7 eV bağlanma enerjisi ile Co_3O_4 metal oksitine denk geldiği görülmüştür [56]. Bakır içeren katalizörlerin Şekil 6. 2.b’de verilen bağlanma piki $\text{Cu}2p3$ ’tür ve tüm katalizörlerde neredeyse aynı enerji aralığındadır. Bulunan bağlanma enerjisi değerleri literatürdeki 993,5 eV’luk, CuO yapısına uymaktadır [57]. Aynı durum kaplanan soy metaller içinde geçerli olup $\text{Pd}3d5$ için 336,7 eV’luk bağlanma enerjisi PdO yapısına [58], $\text{Pt}4d5$ için $317\pm3\text{eV}$ ’luk bağlanma enerjisi PtO_2 yapısına uymaktadır [59]. Yapılan yüzey analizi sonuçları bulunan değerlerimizin doğruluğunu kanıtlamakta ve yapılan kaplamanın başarılı olduğunu göstermektedir.

Yüzey morfoloji sonuçları metal kaplanmadan önceki destek malzemesi olan SiC köpük için Şekil 6. 3’de, kaplanan katalizörler için ise Şekil 6. 4. ve 6. 5’de verilmektedir.



Şekil 6. 3 SiC tabanlı seramik köpük destek malzemesinin SEM görüntüleri

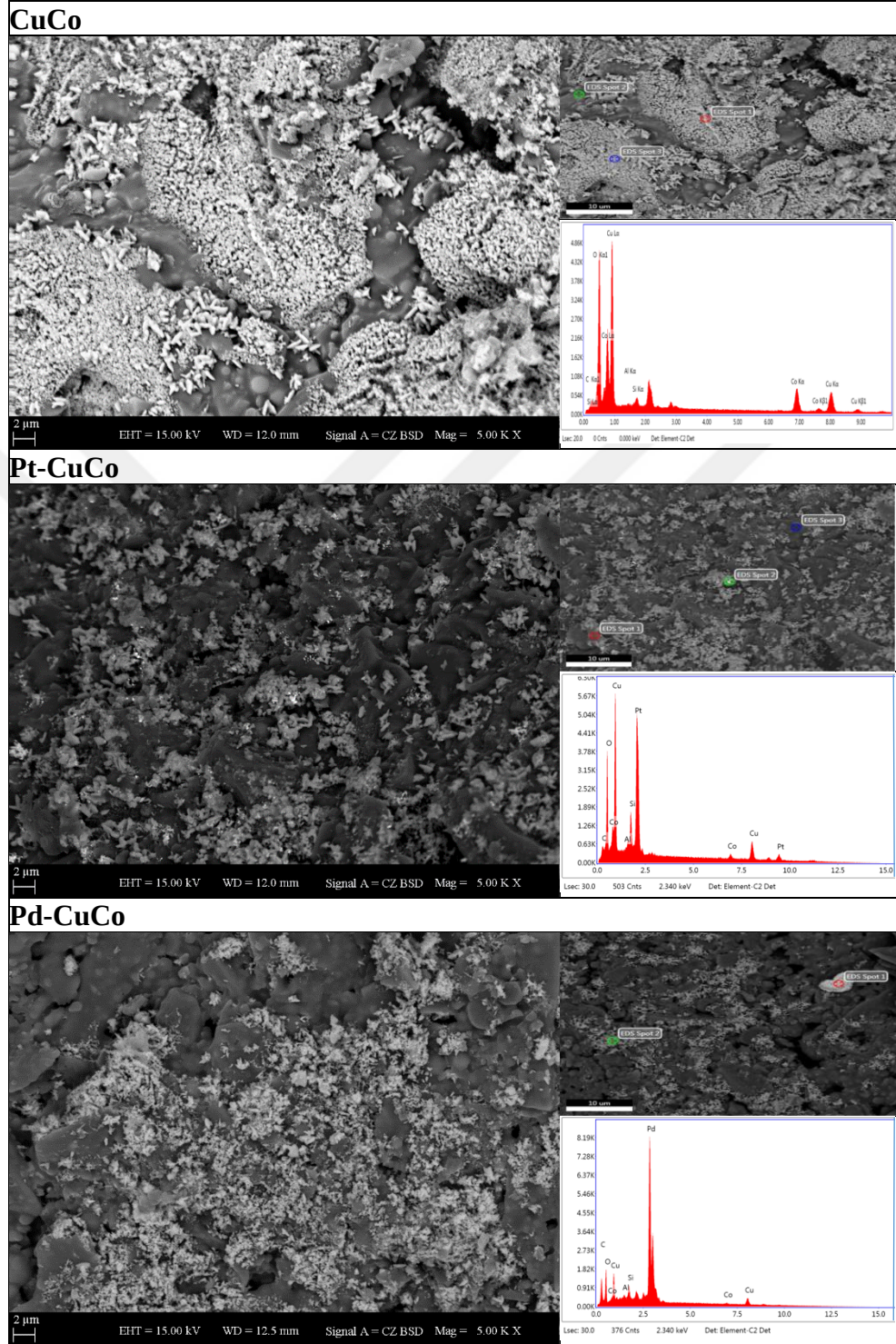
Sekil 6. 3’de görüldüğü üzere SiC köpük sert ve şekil verilmesi açısından zor bir materyal olsa da metallerin tutunabileceği boşluklu bir yüzeye sahiptir.



Şekil 6. 4 Li-Co katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

Şekil 6. 4'te verilen LiCo tabanlı katalizörlerin SEM sonuçlarına göre metaller SiC köpük desteğin yüzeyine bölgesel tutunmuş, homojen dağılım göstermemişlerdir. Lityum metali

için ise SEM cihazının EDS detektörü ile atom numarası küçük olduğu için veriler alınamamış ancak ICP-MS sonuçları ile Lityumun varlığı kanıtlanmıştır.



Şekil 6. 5 Cu-Co katalizörlerinin SEM görüntüleri ve EDS grafikleri

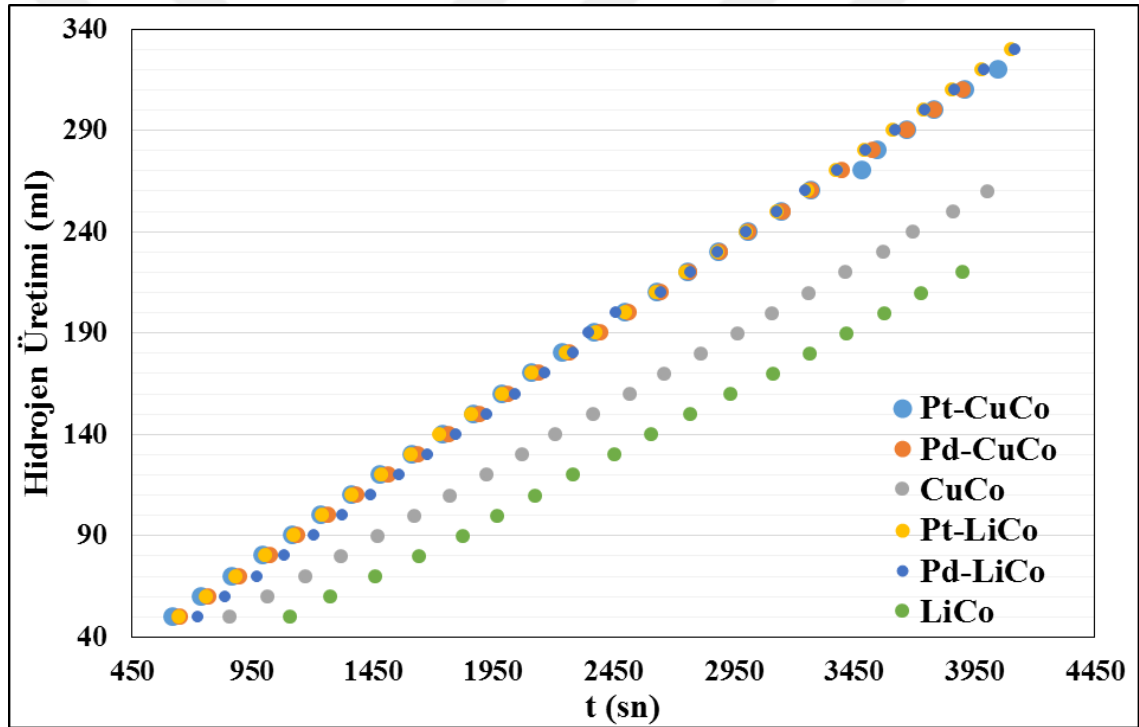
Sekil 6. 5’de ise CuCo tabanlı katalizörlerin SEM sonuçları verilmektedir. LiCo a göre daha belirgin olan bakır metali LiCo katalizörlerin dağılış biçimine benzer bir özellik göstermektedir. Yapılan SEM analizlerine göre metaller bölgesel dağılımlar göstermekte

ve ortak komün oluşturmaktadırlar. Yapılan analiz sonuçlarında destek üzerine metal kaplanmasının başarılı olduğu görülmüş ve performans testlerinde bulunan sonuçlarla bağdaştırılabileceği görülmüştür.

6.2 Sürekli Sistemde Katalizör Performans Testleri

Hazırlanan katalizörlerin aç/kapat özelliği gösteren sistemde değişken koşullarda testleri yapılmıştır. Sisteme yerleştirilen katalizör belirli oranlarla hazırlanan $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ çözeltisinin sisteme girişi ile aktive edilmiştir.

Şekil 6. 6, 1:1 $\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$ konsantrasyonlarında oda sıcaklığında ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) 1 ml/dk. hızlarla sisteme beslenen çözelti için her bir katalizörün (LiCo, Pt-LiCo, Pd-LiCo, CuCo, Pt-CuCo ve Pd-CuCo) hidrojen üretim performansını göstermektedir.



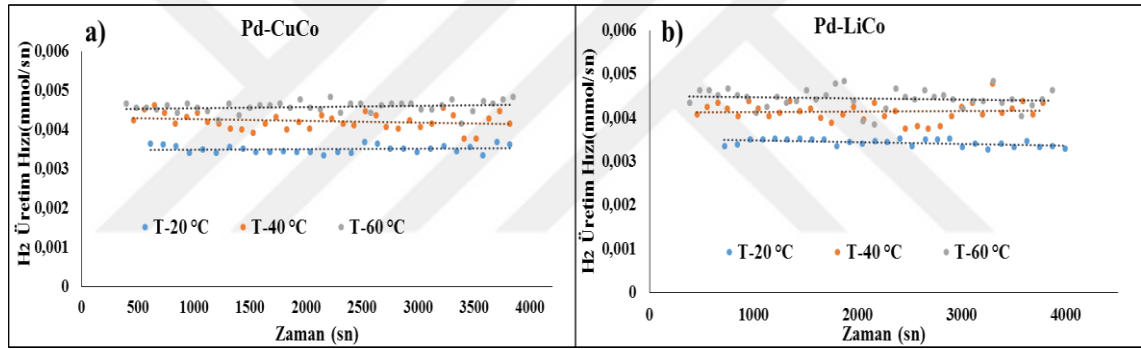
Şekil 6. 6 Üretilen katalizörlerin oda koşulları ve 1 ml/dk. akış hızında hidrojen üretim performansları

Şekil 6. 6 'da görüldüğü üzere LiCo en düşük hidrojen üretim performansı göstermiş olup soy metallerin olduğu katalizörler, olmayanlara göre daha yüksek performans göstermiştir. Grafiğe göre soy metallerin hidrojen üretimlerinde çok az fark görülmekte ve her bir katalizör verilen zaman aralığında sabit bir trendle hidrojen üretmektedir.

Katalizörleri farklı yönleri olan lityum ve kobalt metalleri açısından karşılaştıracak olursak, bakır içeren katalizörün lityum içeren göre daha aktif olduğu görülmektedir.

Bunlara ek olarak, CuCo katalizörleri için kütlece %0,05 Pt yüklenmesi halinde hidrojen üretimi %22, kütlece % 0,06'lık Pd yüklenmesi halinde ise hidrojen üretimi %17 artmaktadır. LiCo için ise kütlece %0,07 Pt yüklendiğinde hidrojen üretimi %53, kütlece %0,05 Pd yüklendiğinde ise üretim %59 artmaktadır. Buna göre düşük miktarlarda soy metal yüklenmesinin performansı arttırdığı gözlemlenmiştir. Katalizörlerin hidrojen üretim hızları oda koşullarında yüksekten düşüğe; Pd-LiCo (4,76 ml/dk.); Pd- CuCo (4,69 ml/dk.); Pt-CuCo (4,61 ml/dk.); Pt-LiCo (4,49 ml/dk.); CuCo (3,82 ml/dk.) ve LiCo (3,01 ml/dk.) şeklindedir.

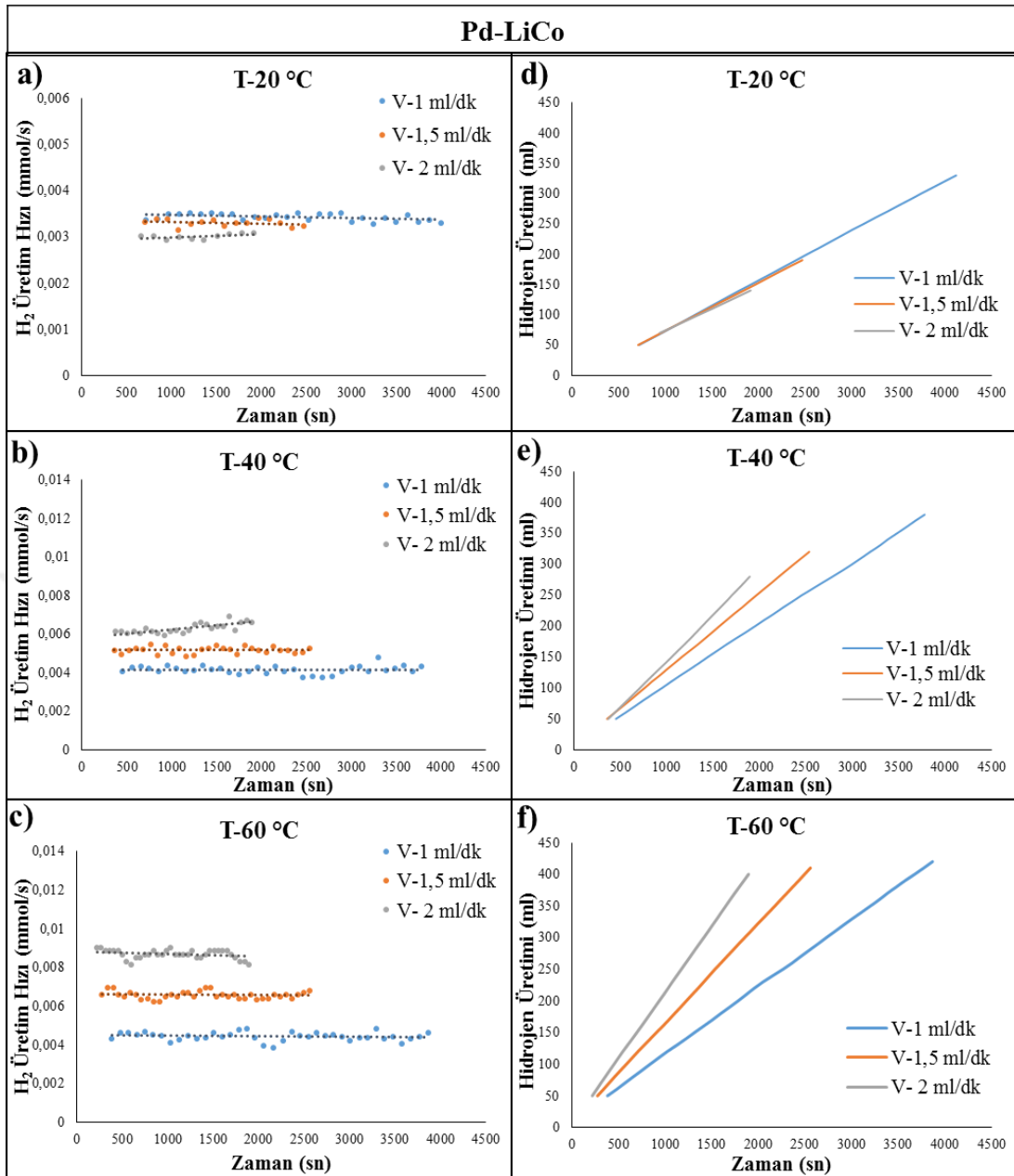
Verilen değerlere göre Pd eklenen katalizörlerin Pt eklenenlere göre çok daha az aktif olduğu görüldüğü için bu Pd içeren katalizörlerin koşullar değiştirilerek performansları detaylıca araştırılmıştır. Şekil 6. 7'de sırasıyla Pd-LiCo ve Pd-CuCo katalizörlerinin 1 ml/dk.'lık akış hızı ve 1:1 molarlık çözelti konsantrasyonlarında farklı sıcaklıktaki performansları verilmiştir.



Şekil 6. 7. Sıcaklık farkının a)Pd-LiCO ve b)Pd-CuCo katalizörleri üzerine etkisi

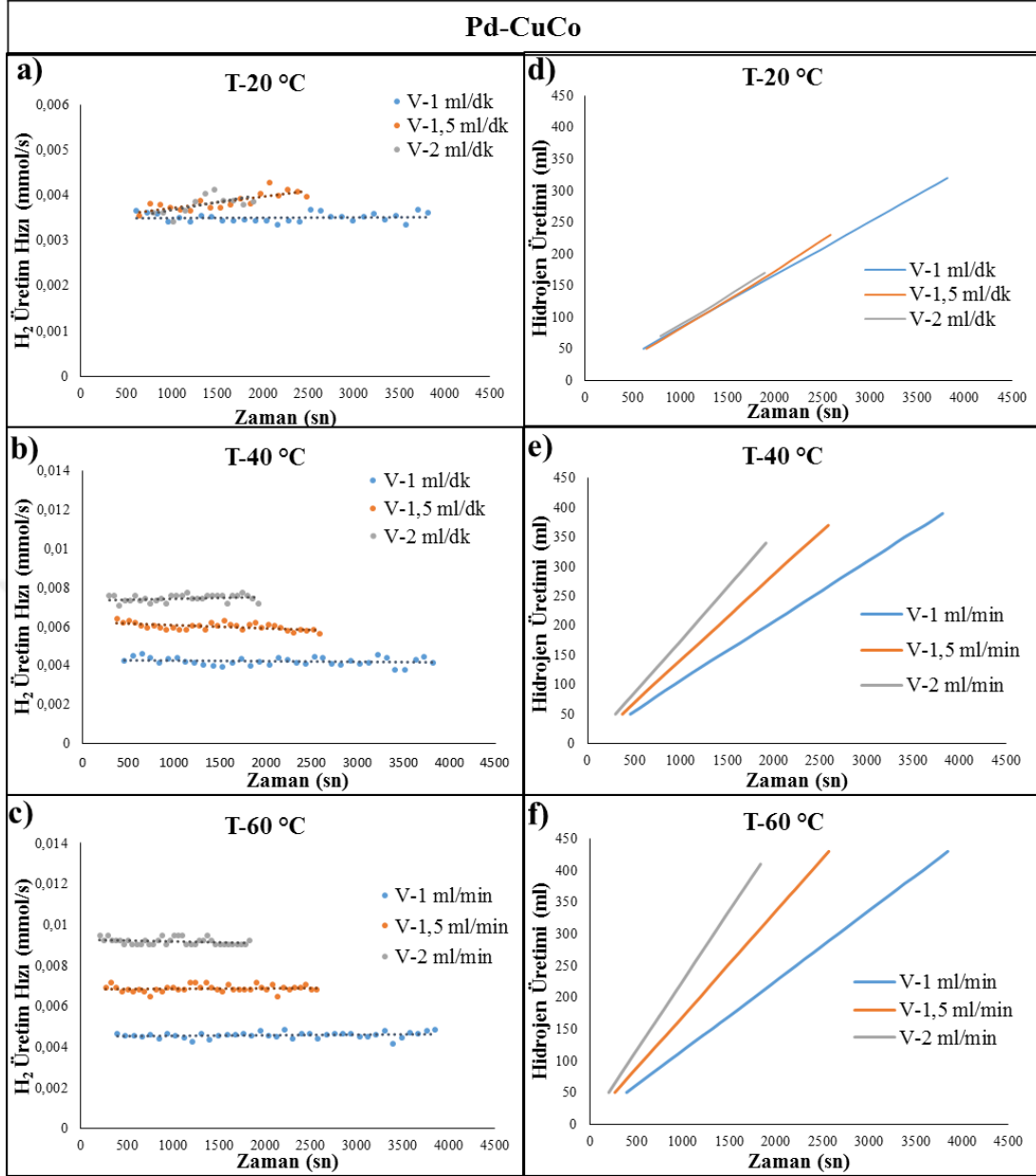
Şekil 6. 7.'de görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça hidrojen performanslarında artış görülmüştür. İki katalizör de sıcaklık artışı ile benzer davranışlar göstermiş hidrojen üretim hızlarının neredeyse benzer olduğu görülmüştür. Pd-CuCo katalizörü için sıcaklıklar 20 °C'den 40 °C'ye ve 40 °C'den 60 °C'ye arttırıldığında hidrojen üretim hızlarında sırasıyla %25 ve %5 artış görülmekte, Pd-LiCo katalizörü için ise bu değerler %19 ve %8 olmaktadır.

Pd-LiCo ve Pd-CuCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının (mmol/sn.) ve toplam hidrojen üretimlerinin (ml) verildiği sonuç grafikleri sırasıyla Şekil 6. 8 ve Şekil 6. 9'da gösterilmektedir.



Şekil 6. 8 Pd-LiCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının (mmol/sn.) a) 20 °C, b) 40 °C ve c) 60 °C deki; toplam hidrojen üretimlerinin (ml) d) 20°C, e) 40°C ve f) 60 °C’deki grafikleri

Buna göre Şekil 6. 8.a ve 6. 9.a’da verildiği üzere 20 °C de her iki katalizör için hidrojen üretim hızları aynı görülmektedir. Ancak sıcaklık arttıkça farklı akış hızları ile yapılan testlerin sonuçları arasındaki fark farklı akış hızları için açılmakta, 2 ml/dk. hız için 20 °C’den 60 °C’ye çıkıldıkça her iki katalizöründe hızlarında 2,5 katlık bir artış görülmektedir [Şekil 6. 8.(a, b, c) ve Şekil 6. 9.(a, b, c)].

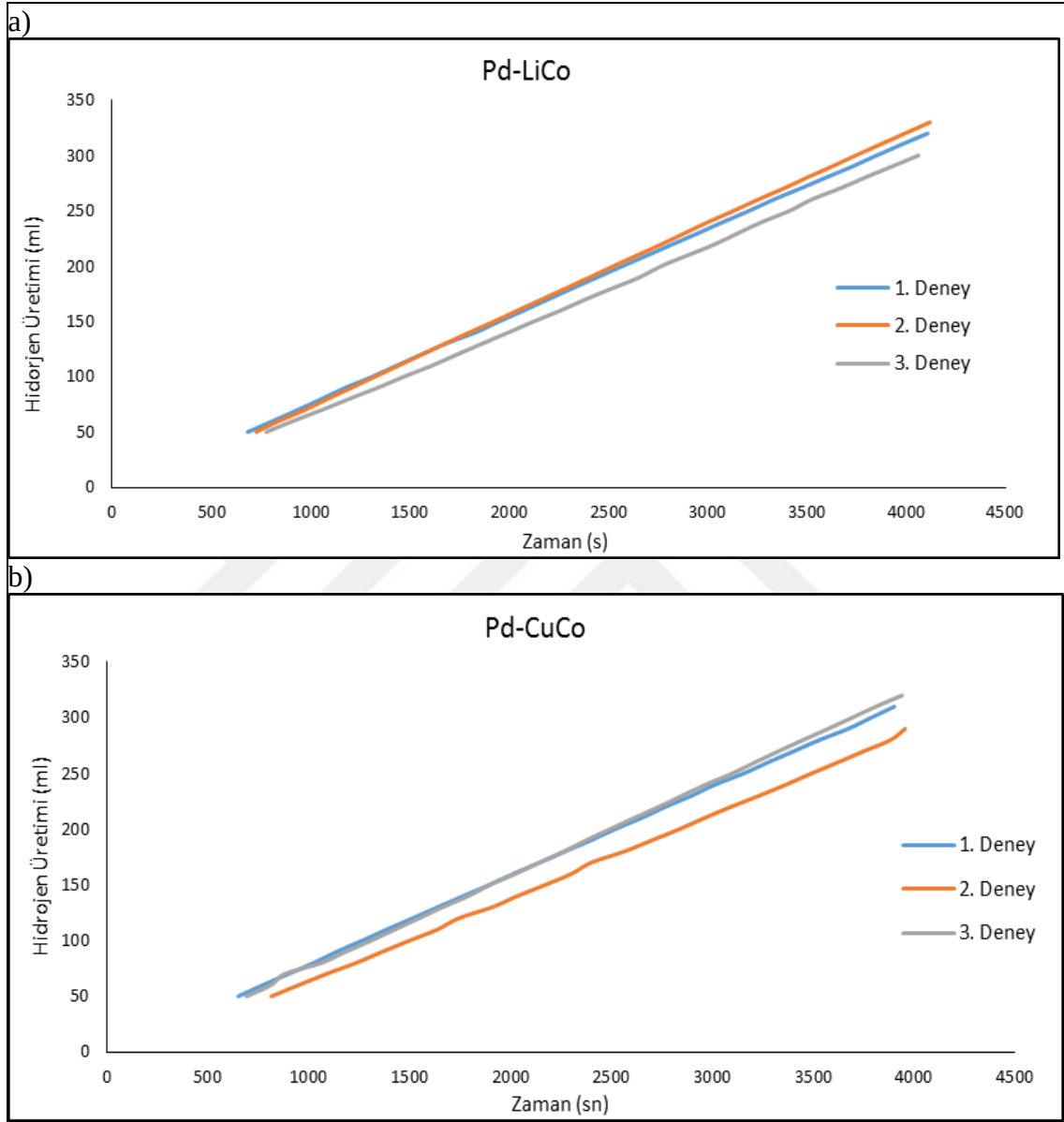


Şekil 6. 9 Pd-CuCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızlarının (mmol/sn.) a) 20 °C, b) 40 °C ve c) 60 °C deki; toplam hidrojen üretimlerinin (ml) d) 20 °C, e) 40 °C ve f) 60 °C’deki grafikleri

Diğer yandan toplam hidrojen üretimine bakıldığında her bir akış hızında 40 °C’de Pd-CuCo’nun hidrojen üretimi Pd-LiCo göre daha fazladır. Katalizörlerden 40 °C için elde edilen verim Pd-LiCo sırasıyla 1;1,5;2 ml/dk. hızları için 86%,73%,65% ve Pd-CuCo için ise 89%, 80%, 76%’dır. 40 °C’den 60 °C’ye çıkıldığında daha fazla dönüşüm olmakta, 2 ml/dk. gibi yüksek hızlarda katalizörlerden maksimuma yakın verim alınabilmektedir.

6.3 Sürekli Sistemde Katalizör Rejenerasyonu

Bölüm 5.6’da belirtildiği üzere sıcak suda sürekli sistemde rejenere edilen Pd-LiCo ve Pd-CuCo katalizörlerinin daha sonra sürekli sistemde 20 °C sıcaklık ve 1 ml/dk. akış hızı için hidrojen üretim performansı Şekil 6. 10’da gösterilmektedir.



Şekil 6. 10 Rejenere edildikten sonra reaktöre tekrar yüklenen a) Pd-LiCo ve b) Pd-CuCo katalizörlerinin hidrojen üretim performans sonuçları

Şekil 6. 10’da verilen grafiklerde görüldüğü üzere kullanılan rejenerasyon sistemi sonrası tekrar reaktöre yüklenen katalizörlerin, her bir tekrar için birbirine yakın performanslar sergilemektedir. Tekrar hidrojen üretim sistemine katılan Pd-CuCo katalizörü için ortalama hidrojen üretim hızı $0,08 \pm 0,005$ mmol/sn, Pd-LiCo için ise ortalama hidrojen üretim hızı $0,079 \pm 0,003$ mmol/sn olarak bulunmaktadır. Bu düzeltme faktörlerine göre

rejenerasyonda uygulanan sistemin, katalizörün üzerindeki metaboratın ayrılıp katalizörün tekrardan aktif hale getirilmesine yardımcı olduğu görülmekte ayrıca sistemin uygulama kolaylığı ve katalizörün sert yapısı sayesinde katalizör kaybı görülmemektedir.



SONUÇ VE ÖNERİLER

SiC tabanlı destek üzerine yıkama yöntemi ile metal kaplanarak hazırlanan LiCo, Pd-LiCo, Pt-LiCo, CuCo, Pt-CuCo, Pd-CuCo katalizörlerinin sürekli sistemdeki performansları ölçülmüş, karakterizasyonları yapılmıştır. Buna göre bulunan sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıdaki gibi verilebilir;

- SiC destek materyali sert bir materyal olmakla birlikte poroz yapısından dolayı katalizörler için iyi bir destek olduğu görülmüş, dayanıklı olmasından dolayı akış sisteminde ve kalsinasyon sırasında bozulmaya uğramamıştır.
- Seramik köpük malzemenin yüzey alanı ($4,041 \text{ m}^2/\text{g}$) metal tuzlarının yüklenmesi ile artmakta olup, en fazla yüzey alanı Pd-Cu-Co yüklenmesinde görülmüştür ($11,821 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Katalizör hazırlanması esnasında SiC köpüğün üzerine metal katalizörler yüklendikçe yüzey alanının arttığı gözlemlenmiş en çok artış Pt-LiCo için görülmüştür.
- Katalizörlerin hidrojen üretim hızları $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta en yüksekten düşüğe; Pd-LiCo için $4,76 \text{ ml/dk.}$; Pd- CuCo için $4,69 \text{ ml/dk.}$; Pt-CuCo için $4,61 \text{ ml/dk.}$; Pt-LiCo için $4,49 \text{ ml/dk.}$; CuCo için $3,82 \text{ ml/dk.}$ ve LiCo için ise $3,01 \text{ ml/dk.}$ olarak ölçülmüştür.
- Bakırın kristal yapısından dolayı (monoklinik) CuCo katalizörün hidrojen üretimi LiCo katalizörüne göre daha yüksek verimde gerçekleşmektedir [17].
- CuCo katalizörleri için kütlece %0,05 Pt yüklenmesinde hidrojen üretimi %22, kütlece %0,06'lık Pd yüklenmesinde ise hidrojen üretimi %17 artmaktadır. LiCo için ise kütlece %0,07 Pt yüklendiğinde hidrojen üretimi %53, kütlece %0,05 Pd yüklenmesinde ise üretim %59 artmaktadır.
- Sıcaklık arttıkça hidrojen üretim hızının arttığı gözlemlenmiştir. Pd-CuCo katalizörü için sıcaklıklar $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ve $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 'den $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye arttırıldığında hidrojen

Üretim hızlarında sırasıyla %25 ve %5 artış görülmekte, Pd-LiCo için ise bu değerler %19 ve %8 olmaktadır.

- Akış hızları değiştiğinde 20 °C sıcaklıkta Pd-CuCo ve Pd-LiCo katalizörlerinin hidrojen üretim hızları arasında belirgin bir fark gözlemlenmemekle birlikte sıcaklık arttıķa aradaki fark açılmış ve 2 ml/dk. hız için 20 °C'den 60 °C'ye çıkıldıkça Pd-LiCo ve Pd-CuCo katalizörlerinin hızlarında 2,5 katlık bir artış görülmüştür. Diğer hızlar için ise bu artış oranı 1 ml/dk. için 1,3 kat; 1,5 ml/dk. için ise yaklaşık 2 kattır.
- Sürekli sistemde ve sıcak su varlığında gerçekleştirilen rejenerasyon kullanım kolaylığı sağlamakta olup, yıkanan katalizör sisteme tekrar yüklendiğinde her hidrojen üretim çevriminde neredeyse aynı performansı göstermiştir.

Sonuç olarak seçilen SiC bazlı seramik köpük üzerine kaplanan Pd-CuCo katalizörü özellikle 40 °C ve 60 °C de 2 ml/dk. hızlarda en aktif katalizör olarak bulunmuştur. Rejenerasyon sistemi sayesinde de katalizörün aktivitesi geri kazanılmakta ve sisteme yeni katalizör gibi eklenebilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] International Energy Agency, (2018). Global Energy & CO₂ Status Report 2017.
- [2] Boran, A., (2011). "Design of Prototype Reactor for Hydrogen Production from Sodium Borohydride", Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Fakültesi, Ankara.
- [3] Ball, M. ve Weeda, M., (2015). "The hydrogen economy - Vision or reality?", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 7903-7919.
- [4] Dutta, S., (2014). "A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20: 1148-1156.
- [5] Dincer, I. ve Acar, C., (2015). "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 11094-11111.
- [6] Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroglu, T.N., (2003). "Principles of hydrogen energy production, storage and utilization", Journal of Scientific & Industrial Research, 62: 46-63.
- [7] Fakioglu, E., Yurum, Y. ve Veziroglu, T.N., (2004). "A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds", International Journal of Hydrogen Energy, 29: 1371-1376.
- [8] Sherif, S.A., Goswami, D.Y., Stefanakos, E.K. ve Steinfeld, A., (2014). Handbook of Hydrogen Energy, CRC Press, Florida.
- [9] Gupta, R., Basile, A.B. ve Veziroglu, T.N., (2015). Compendium of Hydrogen Energy, Woodhead Publishing.
- [10] Shang, Y. ve Chen, R., (2006). "Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH₄ basic solution: Optimization of NaBH₄ concentration", Energy & Fuels, 20: 2142-2148.
- [11] Ball, M. ve Wietschel, M., (2009). The Hydrogen Economy-Opportunities and Challenges, Cambridge University Press, New York.
- [12] Eberle, U., Felderhoff, M. ve Schuth, F., (2009). "Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage", Angewandte Chemie-International Edition, 48: 6608-6630.
- [13] Tabakoğlu, Ö., Kurtuluş, G. ve Türe, İ.E., (2006). "Hidrojen Enerjisi ve Türkiye için Sodyum Borhidrürün Önemi", Türkiye 10. Enerji Kongresi, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, İstanbul.

- [14] Brack, P., Dann, S.E. ve Wijayantha, K.G.U., (2015). "Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH_4) solutions", *Energy Science & Engineering*, 3: 174-188.
- [15] Wu, Y. ve Mohring, R.M., (2003). "Sodium borohydride for hydrogen storage.", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 226: U576-U576.
- [16] Mohring, R.M. ve Luzader, R.E., (2001). "A Sodium Borohydride On-board Hydrogen Generator for Powering Fuel Cell and Internal Combustion Engine Vehicles", *Future Transportation Technology Conference*, California.
- [17] Eugenio, S., Demirci, U.B., Silva, T.M., Carmezim, M.J. ve Montemor, M.F., (2016). "Copper-cobalt foams as active and stable catalysts for hydrogen release by hydrolysis of sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 8438-8448.
- [18] Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Kawai, Y., Kimbara, M., Nakanishi, H. ve Matsumoto, S., (2004). "Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride", *Journal of Power Sources*, 125: 22-26.
- [19] Brown, H.C. ve Brown, C.A.B., (1962). "New, highly active metal catalysts for the hydrolysis of borohydride", *Journal of the American Chemical Society*, 84: 1493-1494.
- [20] Oronzio, R., Monteleone, G., Pozio, A., De Francesco, M. ve Galli, S., (2009). "New reactor design for catalytic sodium borohydride hydrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4555-4560.
- [21] Ross, D.K., (2006). "Hydrogen storage: The major technological barrier to the development. of hydrogen fuel cell cars", *Vacuum*, 80: 1084-1089.
- [22] Özer Gögce, Ö., (2006). Hidrojen Üretiminde Kullanılan Sodyum Borhidrürün Geri Kazanımı, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [23] Léon, A., (2008). *Hydrogen Technology Mobile and Portable Applications*, Springer.
- [24] Gupta, R.B., (2008). *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*, CRC Press.
- [25] Zuttel, A., Borgschulte, A. ve Schlapbach, L., (2008). *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.
- [26] Veziroglu, T.N. ve Sahin, S., (2008). "21st Century's energy: Hydrogen energy system", *Energy Conversion and Management*, 49: 1820-1831.
- [27] Moliner, R., Lázaro, M.J. ve Suelves, I., (2016). "Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 19500-19508.
- [28] Bockris, J.O.M., (2013). "The hydrogen economy: Its history", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 2579-2588.
- [29] Abdalla, A.M., Hossain, S., Nisfindy, O.B., Azad, A.T., Dawood, M. ve Azad, A.K., (2018). "Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review", *Energy Conversion and Management*, 165: 602-627.

- [30] Winter, C.J. ve Nitsch, J., (1988). *Hydrogen as an Energy Carrier-Technologies, Systems, Economy*, Springer.
- [31] Pişkin, S. ve Kantürk, A., (2006). *Alternatif Enerji Taşıyıcısı: Hidrojen ve Yıldız Teknik Üniversitesinde Gerçekleştirilen Çalışmalar*, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, İstanbul.
- [32] Walker, G., (2008). *Solid-State Hydrogen Storage*, Woodhead Publishing.
- [33] Davis, R.L. ve Kennard, C.H.L., (1985). "Structure of Sodium Tetradeuteroborate, NaBD_4 ", *Journal of Solid State Chemistry*, 59: 393-396.
- [34] Patnaik, P., (2003). *Handbook of Inorganic Chemicals*, The McGraw-Hill Companies, United State of America.
- [35] Richardson, B.S., Birdwell, J.F., Pin, F.G., Jansen, J.F. ve Lind, R.F., (2005). "Sodium borohydride based hybrid power system", *Journal of Power Sources*, 145: 21-29.
- [36] Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. ve Binder, M., (2000). "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975.
- [37] Ferreira, M.J.F., Rangel, C.M. ve Pinto, A.M.F.R., (2012). "Water handling challenge on hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 6985-6994.
- [38] Demirci, U.B. ve Miele, P., (2011). "Chemical hydrogen storage: 'material' gravimetric capacity versus 'system' gravimetric capacity", *Energy & Environmental Science*, 4: 3334-3341.
- [39] Retnamma, R., Novais, A.Q. ve Rangel, C.M., (2011). "Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 9772-9790.
- [40] Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W. ve Hinatsu, J.T., (1999). "Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides", *International Journal of Hydrogen Energy*, 24: 665-675.
- [41] Marrero-Alfonso, E.Y., Beaird, A.M., Davis, T.A. ve Matthews, M.A., (2009). "Hydrogen Generation from Chemical Hydrides", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 3703-3712.
- [42] Bartkus, T.P., T'ien, J.S. ve Sung, C.J., (2013). "A semi-global reaction rate model based on experimental data for the self-hydrolysis kinetics of aqueous sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38: 4024-4033.
- [43] Goncalves, A., Castro, P., Novais, A.Q., Rangel, C.M. ve Matos, H., (2008). "Modeling of catalytic hydrogen generation from sodium borohydride", *18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 25: 757-762.
- [44] Ai, L.H., Gao, X.Y. ve Jiang, J., (2014). "In situ synthesis of cobalt stabilized on macroscopic biopolymer hydrogel as economical and recyclable catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis", *Journal of Power Sources*, 257: 213-220.
- [45] Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Finholt, A.E., Gilbreath, J.R., Hoekstra, H.R. ve Hyde, E.K., (1953). "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a

- Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", Journal of American Chemical Society, 75: pp 215–219.
- [46] Muir, S.S. ve Yao, X.D., (2011). "Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems", International Journal of Hydrogen Energy, 36: 5983-5997.
 - [47] Demirci, U.B., (2015). "The hydrogen cycle with the hydrolysis of sodium borohydride: A statistical approach for highlighting the scientific/technical issues to prioritize in the field", International Journal of Hydrogen Energy, 40: 2673-2691.
 - [48] Varin, R.A. ve Wronski, Z.S., (2013). Renewable Hydrogen Technologies Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, Amsterdam.
 - [49] Ding, X.L., Yuan, X.X., Jia, C. ve, Ma, Z.F., (2010). "Hydrogen generation from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using Cobalt-Copper-Boride (Co-Cu-B) catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, 35: 11077-11084.
 - [50] Demirci, U.B., Akdim, O., Andrieux, J., Hannauer, J., Chamoun, R. ve Miele, P., (2010). "Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell", Fuel Cells, 10: 335-350.
 - [51] Kim, H.J., Shin, K.J., Kim, H.J., Han, M.K., Kim, H., Shul, Y.G. ve Jung, K.T., (2010). "Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride", International Journal of Hydrogen Energy, 35: 12239-12245.
 - [52] Javed, U. ve Subramanian, V., (2009). "Hydrogen Generation Using a Borohydride-Based Semi-continuous Milli-scale Reactor: Effects of Physicochemical Parameters on Hydrogen Yield", Energy & Fuels, 23: 408-413.
 - [53] Pinto, A.M.F.R., Falcao, D.S., Silva, R.A. ve Rangel, C.M., (2006). "Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors", International Journal of Hydrogen Energy, 31: 1341-1347.
 - [54] Zhang, Q., Smith, G.M. ve Wu, Y., (2007). "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride in an integrated reactor for hydrogen generation", International Journal of Hydrogen Energy, 32: 4731-4735.
 - [55] ThermoScientificXPS, Lityum, <https://xpssimplified.com/elements/lithium.php>, 10 Temmuz 2018.
 - [56] ThermoScientificXPS, Kobalt, <https://xpssimplified.com/elements/cobalt.php>, 10 Temmuz 2018.
 - [57] ThermoScientificXPS, Bakır, <https://xpssimplified.com/elements/copper.php>, 10 Temmuz 2018.
 - [58] ThermoScientificXPS, Pd., <https://xpssimplified.com/elements/palladium.php>, 10 Temmuz 2018.
 - [59] Shyu, J.Z. ve Otto, K., (1988). "Identification of Platinum Phases on Gamma-Alumina by Xps", Applied Surface Science, 32: 246-252.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esra BALKANLI
Doğum Tarihi ve Yeri : 18.06.1992, Sakarya
Yabancı Dili : İngilizce, Sırpça
E-posta : balkanliesra@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	-
Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lise	Fen Bilimleri	Sakarya Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2016-2017	Aygaz A.Ş.	Sözleşmeli Proje Çalışanı
20015	Aygaz A.Ş.	Stajyer
20012	Şişecam	Stajyer

YAYINLARI

Makale

- 1 Balkanlı, E. ve Figen E.H., (Accepted for Publication). “Sodium Borohydride Hydrolysis By Using Ceramic Foam Supported Bimetallic And Trimetallic Catalysts”, International Journal of Hydrogen Energy.

Bildiri

- 1 Balkanlı, E. ve Figen E.H., (2018). “Catalytic Hydrolysis Of Sodium Borohydride By Using Bimetallic And Trimetallic Foam Catalysts”, 9. Uluslararası Hidrojen Üretimi Konferansı (ICH2P), 16-19 Haziran 2018, Zagreb.

Proje

- 1 Figen E.H. ve Balkanlı, E., (2018). Sodyum Borhidrürün Sürekli Sistemlerde Hidrolizi İle Hidrojen Üretimi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi Projesi, 2013-07-01-GEP03, İstanbul.