

**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SODYUM BOR HİDRÜRDEN
HİDROJEN ELDESİ**

Mehmet Sait İZGİ

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2006**

Doç. Dr. Ömer ŞAHİN danışmanlığında, Mehmet Sait İZGİ' nin hazırladığı “Sodyum Borhidrürden Hidrojen Eldesi” konulu çalışma 01/06/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZDEMİR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Feridun DEMİR

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. İbrahim BOLAT

**Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No : 714**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafları kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLERDİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Sodyum Bor Hidrürlerden Hidrojen Eldesi.....	3
2.2. Sodyum Bor Hidrür Çözeltileri ve Katalizörler.....	5
2.2.1. Sodyum bor hidrürde hidrojen üretiminde kullanılan diğer önemli katalizörler...	6
2.3. Hidrojen Üretim Hızına Sodyum Hidroksit'in Etkisi.....	7
2.4. Hidrojenin Üretim Hızına Sodyum Borhidrürün Konsantrasyonun Etkisi.....	9
2.5. Hidrojenin Üretim Hızına Sıcaklığın Etkisi.....	9
2.6. Sodyum Borhidrürün Çözeltilisinin Enerji İçeriği.....	9
2.7. Sodyum Borhidrürün Çözeltilisinin Kapasite Verimliliği.....	10
2.8. Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi.....	10
2.9. Sodyum Borhidrürün Geri Dönüşümü.....	10
2.9.1. MgH ₂ ile sodyum borhidrür sentezi.....	11
2.9.2. Mg ₂ Si kullanarak sodyumbor hidrür sentezi.....	12
2.9.3. Sodyum metaborat ve kok kullanarak sodyum borhidrür sentezi.....	12
2.9.4. Metan ve sodyum metaborat ile sodyum borhidrür sentezi.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	15
3.1. Enerji Kaynakları Hakkında Genel Bilgiler.....	15
3.1.1. Fosil yakıtlar.....	15
3.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	18
3.2.1. Hidrolik enerji.....	19
3.2.2. Güneş enerjisi.....	20
3.2.3. Rüzgar enerjisi.....	21
3.2.4. Jeotermal enerji.....	22
3.2.5. Biyokütle (Biomass) enerjisi.....	23
3.2.6. Hidrojen enerjisi.....	23
3.2.6.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri.....	24
3.2.6.2. Hidrojenin kimyasal özellikleri.....	25
3.3. Hidrojen Üretim Kaynakları.....	26
3.3.1. Suyun elektrolizi.....	26
3.3.2. Su Buharı-hidrokarbon reforming işlemi.....	27
3.3.3. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu prosesleri.....	28
3.3.4. CO ₂ tutunmasını içeren ve metanın geri alındığı kömür yataklarındaki hidrojen üretimi.....	29
3.3.5. Su gazı- Subuharı prosesi.....	29
3.4. Hidrojenin Taşınması.....	29
3.5. Hidrojenden Enerji Üretimi.....	30
3.6. Hidrojenin Depolanması.....	32
3.6.1 Uygun hidrojen saklama maddeleri.....	35
3.6.1.1. Karbon adsorpsiyon tekniği.....	35
3.6.1.2. Hidrojenin basınçlı gaz olarak depolanması.....	35
3.6.1.3. Hidrojenin sıvı olarak depolanması.....	35
3.7. Hidrojen Enerjisinin Dünyadaki Durumu.....	37
3.8. Materyal.....	39
3.8.1. Deneysel kullanılan materyaller.....	39
3.9. Yöntem.....	39
3.9.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	41

4.1. Elektriksel Alanın Sodyum Borhidrür Hidrolizine Etkisi.....	41
4.1.1. Doğru akımla oluşturulan elektriksel alanın sodyum bor hidrolizine etkisi.....	41
4.1.2. Alternatif akım ile oluşturulan elektriksel alanın sodyum bor hidrürün elektrolize etkisi.....	50
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	60
ÖZET.....	61
SUMMARY.....	62

ÖZ

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM BOR HİDRÜRDEN HİDROJEN ELDESİ

Mehmet Sait İZGİ

**Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Ömer ŞAHİN

Yıl: 2006, Sayfa: 62

Sodyum borhidrür' ün hidrolizi hem DC akım tarafından hem de alternatif akımla oluşturulan elektriksel alanın varlığında konsantrasyon, frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Aynı zamanda seyreltik sodyum bor hidrür çözeltisi kullanılarak doğru akım varlığında oluşturulan elektriksel alanın suyun elektrolizini nasıl etkilediği incelendi. Farklı DC voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın varlığında voltajın artmasıyla sodyum bor hidrürün hidrolizi azalırken suyun elektrolizi ise arttığı belirlendi. % 10- %30 konsantrasyonları arasında sodyum bor hidrür içeren çözeltilerin elektriksel alan varlığında gerçekleştirilen hidrolizinde, % 20 sodyum bor hidrür içeren çözeltilerin elektrolizi arttığı, fakat daha yüksek konsantrasyonlardaki sodyum bor hidrür çözeltilerinin elektroliz üzerinde fazla etkin olmadığı belirlendi. Alternatif akımla oluşturulan elektriksel alanla kare dalganın sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerine etkin olduğu ve çözelti konsantrasyonunun artmasıyla hidrolizin arttığı belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Sodyum borhidrür, Hidrojen, Katalizör, Elektriksel alan, Alternatif akım

ABSTRACT
Msc Thesis

HYDROGEN PRODUCTION FROM
SODIUM BOROHYDRIDE SOLUTION

Mehmet Sait İZGİ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ömer ŞAHİN
Year: 2006, Page: 62

Hydrolysis of sodium borohydride was determined under electrical field formed by DC (direct current) and AC (alternative current) with dependency of frequency, concentration and temperature. At the same time the effect of electrical field on water electrolysis was determined by using diluted sodium borohydride solutions in the presence of DC. In the presence of electrical fields formed by different DC voltages it was determined that the hydrolysis of sodium borohydride decreases and electrolysis of water increases with increasing voltage. It was seen that in the study of 10 % and 30 % concentrations of sodium borohydride solutions under electrical field, in the presence of 20 % boron hydride solution, the electrolysis increases, but in higher concentrations there is no too effects on electrolysis. In the presence of electrical field formed by AC and square wave there is an increasing effect on hydrolysis by increasing solution concentrations

KEY WORDS: Sodium Borohydride, H₂ Productioc, Catalyst, Electrical field, Alternative current

TEŞEKKÜR

Tez alıőmam esnasında bana her türlü desteği sağlayan, görüő ve düőünceleriyle beni yönlendiren danıőmanım, sayın Doç.Dr. Ömer ŞAHİN' e, yakın ilgi ve desteklerinden dolayı Dr. Halil DEMİR, Yrd.Doç.Dr. Faruk SÜZERGÖZ, Yrd.Doç.Dr. Mustafa ÖZDEMİR ve Arő. Gör. E.Sabri CENNETKUŐU'na, deneysel çalıőmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen Arő. Gör. Hacer DOLAŐ'a teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yaőantımın her safhasında olduğu gibi, öğretim hayatımda da yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen aileme sevgi ve teőekkürlerimi bir borç bilirim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Fosil yakıtların oluşumu, biyolojik yanma, teknik yanma ve emisyonlar.....	16
Şekil 3.2. Farklı enerji güçlerinden hidrojen üretim şeması.....	24
Şekil 3.3. Polimer elektro yakıt pilinin şeması.....	31
Şekil 3.4. Hidrojen saflaştırmanın şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.5. Doğru akım varlığında yapılan deneyler için hazırlanan düzeneğin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.6. Alternatif akım varlığında yapılan deneyler için hazırlanan düzeneğin şematik gösterimi.....	40
Şekil 4.1. Farklı DC voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle katot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	42
Şekil 4.2. Farklı DC voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle anot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	43
Şekil 4.3. Farklı elektriksel alanların anot ve katotta üretilen H ₂ oranlarına etkisi.....	44
Şekil 4.4. farklı konsantrasyona sahip sodyum bor hidrürün çözeltisi varlığında elektriksel alanın etkisiyle katot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	45
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyona sahip sodyum bor hidrür çözeltisi varlığında elektriksel alanın etkisiyle anot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	46
Şekil 4.6. Farklı yüzdeliklerde sodyum bor hidrür ile 6-8 volt elektriksel alanda. yapılan deneyde anot ve katot bölmelerinde oluşan toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	47
Şekil 4.7. Farklı elektrolitlerin suyun elektrolizine farklı elektrikse alanlar varlığındaki etkisi. (Sodyum Hidroksitsiz).....	48
Şekil.4.8. Sodyum bor hidrür ve sodyum hidroksit'in elektriksel alan varlığında elektroliz ve hidratasyonu sonucu anot ve katot bölmelerinde oluşan gazların zamanla değişimi.....	49
Şekil 4.9. Farklı dalga tipleriyle oluşturulan elektriksel alanların NaBH ₄ 'in hidrolizine etkisi. (%10 NaBH ₄ , 319 kHz 30 °C , V _b :1.9 V, I _b :148ma, V _s :1,9 ,I _s :51ma).....	50
Şekil 4.10. Kare dalga varlığında oluşturulan sabit elektriksel alanın farklı konsantrasyonlarına sahip sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinin zamanla değişimi. (30 °C, 319 kHz, kare dalga boyu).....	51
Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda kare dalga varlığında oluşturulan sabit elektriksel alanın sodyum bor hidrür çözeltisinin hidrolizine etkisi. (% 30 sodyum bor hidrür çözeltisi, farklı sıcaklıklar V: 4.4 volt Akım: 80.5 amper).....	52
Şekil 4.12. Farklı frekanslara sahip kare dalganın etkisiyle oluşturulan elektriksel alanın 60°C de %30 sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi. (% 30 sodyum bor hidrür çözeltisi, 60 °C' de farklı şiddetlerdeki dalga boyu farkı).....	53

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Sodyum bor hidrürün MgH_2 ile beklenen reaksiyonları ve verimleri.....	11
Çizelge 3.1. Türkiye dahil bazı ülkelerdeki kişi başına enerji tüketimleri.....	17
Çizelge 3.2. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	26
Çizelge 3.3. Çeşitli hidrojen saklayan maddelerin Hidrojen İçerikleri.....	34

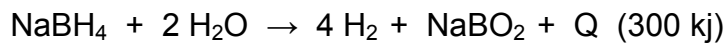
SİMGELER DİZİNİ

ΔG°	Standart serbest enerji
ΔH	Entalpi
MPa	Mega paskal
ΔS	Entropi
DC	Doğru akım
AC	Alternatif akım
T	Mutlak sıcaklık
t	Zaman
R	İdeal gaz sabiti (J/molK)
P	Basınç
QRG	Güneş ışıma enerjisi
QM	Magma tabakası
MH	Metal hidrür
E	Aktivasyon enerjisi
V	Volt
I	Akım
kHz	Kilohertz

1. GİRİŞ

Hidrokarbon yakıtlarının zamanla azalması ve ileride ihtiyaca cevap veremeyebilir düşüncesi ve bu yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan yanmamış hidrokarbon, is (kurum), koku, CO ve sera etkisi yapan CO₂ gibi zehirli atıkların çevre kirliliği ile ekolojik dengeyi bozarak insan sağlığına verdiği zararlar göz önünde tutulduğunda; gelecekte çevre ve enerji sorunlarını aşacak alternatif enerji kaynakları araştırılmakta ve hidrojenin temiz enerji olarak kullanımıyla ilgili teknolojiler geliştirilmektedir. Hidrojen modern toplumlarda, sentetik kimya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan önemli bir kimyasal materyaldir. H₂, kimyasal enerjisinin elektrik enerjisi, ısı ve suya çevrildiği PEM (Proton Değişim Membranı) yakıt pilleri için ideal bir anodik yakıttır. H₂' nin oksijende yanmasının yan ürünü sadece su veya su buharıdır. Hidrokarbon yakıtlarından çevreye salınan zehirli emisyonlar ve kirler oluşmaz. Sadece H₂ havada yandığı zaman çok az miktarda NO_x gazı oluşur. Bu da kuru yakıt karışımının yanma sıcaklığının azaltılmasıyla en aza çekilebilir. H₂ gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verim yetersizliğidir. H₂ yakıtlı araçlarda istenilen öncelikli teknik özellik, güvenli üretim, taşınma ve yeterli miktarda H₂ gazı depolayabilmedir.

Bu nedenle diğer kimyasal hidritlerle karşılaştırmalı olarak yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan borhidritler, hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanır. Ayrıca sodyum bor hidrür suda hidroliz olurken üretilen hidrojenin yarısının borhidritten diğer yarısının ise sudan karşılanması açısından önem arz eder. Fakat sodyum borhidrürün hidrolizinde karşılaşılan azı sorunlar vardır. Sodyum borhidrür,



reaksiyonuna göre hidroliz olmakta ve reaksiyon kinetik olarak sıfırıncı dereceden olduğu için hidrojen üretim hızı katalizör tarafında kontrol edilmektedir. Katalizör kullanmanın da zehirlenme, zamanla aktif grupların yok olması ve çok miktarlarda

kullanıldığında çevre kirliliği gibi sorunları vardır. Hidrojen üretiminde en temiz ürün veren yöntemlerde biri de suyun elektrolizidir. Suyun elektrolizi temiz ürün vermesine rağmen enerji olarak fosil yakılardan oldukça pahalı bir yöntemdir. Bu nedenle gerek suyun elektrolizinin ve gerekse de sodyum bor hidrürün hidrolizi üzerine yapılacak olan bir çalışma, hem dünyanın gelecekte alternatif enerji kaynağı olarak bakılan su ve de hidrojen için oldukça önemlidir.

Bu tür çalışmalar, dünyanın en zengin bor cevherlerine sahip olan ülkemiz içinde oldukça önemlidir. Zira ülkemiz enerji akımında özellikle fosil yakıtı olarak kullanılan enerji kaynakları bakımında dışa bağımlı durumdadır. Bu nedenle yeni enerji kaynakları ile ilgili olarak yapılacak çalışmaların bizim gibi ülkeler için öncelikli önem arz etmektedir. Diğer tarafta bor bileşikleri ile ilgili yapılacak çalışmalarda elde edilecek sonuçlar kendi ülkemizde üretim yapılmış olması dünyada ülkemizi bu konuda söz sahibi haline getirecektir. Çünkü ham madde olarak kullanılan bileşikler kendi ülkemizde hiçbir ülkede olmayandan daha çok miktarlarda bulunmaktadır.

Bu çalışmada sodyum borhidrürün hem hidrolizi ve suyun elektrolizinden farklı şekillerde oluşturulan elektriksel alan etkisinde doğru akım ve alternatif akım etkisi incelenerek, konsantrasyon, sıcaklık, voltaj ve frekans etkinliğine bakılarak en iyi hidrojen üretimi ve depolanması konusunda uygun şartlar belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Sodyum Bor Hidrürlerden Hidrojen Eldesi

Temel bor hidrürleri Sodyum Borhidrür (NaBH_4), Lityum Borhidrür (LiBH_4), Potasyum borhidrür (KBH_4) şeklinde sayabiliriz. Bunlardan hidrojen içeriği % 37 olan LiBH_4 birinci sırada yer almaktadır.

Bor hidrürlerden hidrojen elde etmek için, bu bileşiklerin öncelikle istenilen sıcaklıkta sulu çözeltileri hazırlanır ve daha sonraki aşamalarda çözeltide borhidrürün suyla reaksiyona girmesini hızlandıran bir katalizör ortama katılarak H_2 üretimi gerçekleştirilebilir. Reaksiyonda H_2 'den başka Li, K ve sodyum metaboratlar oluşur. Lityum borhidrürün hidroliz reaksiyonunu aşağıdaki gibi gösterilebiliriz (Kojima ve ark., 2004).



Lityum bor hidrürün hidroliz reaksiyonunun standart entalpi değişimleri -190.8 kJ(LiBH_4), -571.6 kJ($2\text{H}_2\text{O}$), -1032.2 kJ(LiBO_2) ve 0 (4H_2) alındığında -270 kJ olarak bulunur.

2.1. reaksiyonu gereğince başlangıçta ilave edilen su miktarının artmasıyla hidrojen üretimi artmakta ve belli bir su miktarından sonra düşmektedir. Maksimum hidrojenin üretildiği $\text{H}_2\text{O}/\text{LiBH}_4$ oranı $1/3$ olarak bulunur (Kojima ve ark., 2004).

Bu reaksiyon Pt-LiCoO_2 varlığında 296 °C' de yürümektedir. Reaksiyon hızı sıfırcı dereceden olup aşağıdaki gibi bir eşitlikle ifade edilebilir.

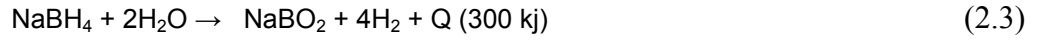
$$-\frac{1}{4} \cdot \frac{d[\text{LiBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte geçen k reaksiyon hız sabitidir. Reaksiyon sıfırcı dereceden olduğu için reaksiyonun katalizör kontrollü olduğunu söyleyebiliriz (Kim ve

ark.,2004). Fakat LiBH_4 ' ü Pt-LiCoO_2 katalizörü ile bozundurmak için kullanılması gereken katalizör miktarı, LiBH_4 ' ün %15' i gibi yüksek bir değere sahiptir.

Bor hidrürlerden en güvenilir ve kullanım açısından en kolay olanı NaBH_4 olup, hidrojen depolama konusunda pratik kullanıma sahiptir. Ancak havadaki neme karşı kararsız ve hassastır (Kim ve ark.,2004).

Sulu bazik NaBH_4 çözeltisi seçilmiş katalizörle temas ettirildiğinde H_2 gazı ve suda çözünülebilir NaBO_2 vermek üzere aşağıdaki reaksiyona göre hidrolizlenir.



Bu reaksiyonu cazip hale getiren ürün olarak oluşan hidrojenin yarısının NaBH_4 'ten diğer kalan yarısının ise sudan üretilmesidir. Bu reaksiyona göre su, reaksiyona giren bileşiklerden biri olduğu için bir bakıma suyu da yakmış oluyoruz.

Bu reaksiyon $\text{pH} < 9$ ' da herhangi bir katalizör olmadan bile düşük bir dönüşüm verimiyle oluşur. Bununla beraber NaBH_4 çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere NaOH eklenir. H_2 üretiminde katalizli bir reaksiyon kullanmanın amacı bazik NaBH_4 çözeltisinde H_2 üretimi, sadece bu çözeltilerin seçilmiş heterojenli katalizörlerle temas ettiği zaman meydana gelmesindedir. Katalizörsüz yüksek pH 'ya sahip bazik NaBH_4 çözeltileri hissedilir biçimde H_2 üretmez. Reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup reaksiyonun yürümesi için ayrıca bir enerji vermeye gerek yoktur. Bu reaksiyon tamamen inorganik bileşikler tarafından gerçekleşmekte olup sülfür içermez.

Katalitik olarak NaBH_4 çözeltilerinden H_2 üretimi aşağıdaki avantajları taşır.

1. NaBH_4 çözeltileri yanmaz.
2. NaBH_4 çözeltileri havada aylarca kararlıdır.
3. H_2 üretimi sadece seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşir.
4. H_2 yanında oluşan diğer ürünler sadece su buharıdır.
5. Reaksiyon ürünleri çevresel olarak güvenlidir.
6. H_2 üretim hızı kolaylıkla kontrol edilebilir.
7. Volumetrik ve gravimetrik H_2 kapasite verimi yüksektir.

8. Reaksiyon ürünleri geri dönüşümlüdür.
9. H₂ üretimi 0 °C' de bile gerçekleşir (Amendola ve ark., 2000).

2.2. Sodyum Bor Hidrür Çözeltileri ve Katalizörler

Oda sıcaklığında NaBH₄ ve H₂O hidroliziyle teorik olarak elde edilmesi beklenen H₂ miktarının sadece küçük bir yüzdesi elde edilebilir. Ancak hidroliz katalizör kullanılarak artırılır. Bu amaçla çeşitli katalizörler kullanılmıştır. Bunlar metal hidrürler, kolloidal platin, aktif karbon, fluorinatlı Mg bazlı hidritler (Suda ve ark., 2001) Ru kaplı anyon değişim reçineleri (Amendola ve ark., 2000), Kobalt-Nikel karışımları (Kim ve ark., 2004), Nikel boritlerdir (Hua ve ark., 2003). Farklı yöntemlerle sentezlenen Pt-TiO₂ katalizörleri kullanılarak NaBH₄'de H₂ üretim hızı ve miktarı kıyaslanmış ve bu metotlardan süper kritik metot kullanılarak sentezlenen Pt-TiO₂ katalizörü ile elde edilen üretim hızı ve miktarı, diğer bir yöntem olan konvansiyonel emdirme metodu kullanılarak sentezlenen Pt-TiO₂ katalizöründen daha fazla olduğu bulunmuştur. Farklı yöntemlerle elde edilen aynı katalizörlerin kullanımıyla NaBH₄'de H₂ üretiminde elde edilen sonuçlar şu şekildedir. Katalizör kullanılmadan yapılan denemede yaklaşık % 7'lik bir çevrilme (H₂ oluşumu) söz konusuysen, konvansiyonel metoduyla hazırlanmış ağırlıkça %1.5 Pt içeren Pt-TiO₂ katalizörüyle yapılan denemede %30'luk bir çevrilme, süper kritik metotla hazırlanmış % 3.1 Pt içerikli Pt-TiO₂ katalizörüyle yapılan denemede %93-94' lük bir çevrilmenin olduğu ortaya konmuştur. Pt-TiO₂ katalizörleri hazırlamakta kullanılan iki farklı metodu kısaca şu şekilde açıklayabiliriz.

Bu açıklamalara göre hidrojen üretim hızını hem metalin hem de metal oksidin etkilediği ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle süper kritik metotla sentezlenen TiO₂ üzerinde farklı metaller için elde edilen hidrojen üretim hızlarına göre Pt metali en yüksek hidrojen üretim hızını göstermiştir. Farklı metal oksitlerin hidrojen üretim hızlarına etkisi kıyaslandığında ise Li-CoO₂ kullanılarak elde edilen hidrojen üretim hızının diğer metal oksitlerle elde edileninkinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Konvansiyonel metotla hazırlanan Pt-LiCoO₂ katalizörü süper kritik metotla hazırlanan Pt-CoO katalizörüyle yaklaşık aynı değerde hidrojen üretim hızı göstermektedir bu katalizörle elde edilen H₂ miktarı stokiyometrik değer %100' üdür (Kojima ve ark., 2002).

2.2.1. Sodyum bor hidrürde hidrojen üretiminde kullanılan diğer önemli katalizörler

NaBH_4 'ün hidrolizinde geniş spesifik yüzey alanlı kobalt tozu ve ince teli Ni tozu pasta metoduyla hazırlanıp H_2 elde etmede kullanılmıştır. Bu metotta bağ yapıcı materyal olarak % 60'lık politetrafloroetilen (PTFE) yada stilen-bütadien-plastik(SBR) kullanılmıştır. Böylece hazırlanan SBR' li ince telli Ni ve PTFE' li ince telli Ni katalizörlerinden SBR' li telli Ni katalizörü diğer katalizörden daha etkilidir. Çünkü SBR hidrofilik özelliktedir ve NaBH_4 molekülleri katalizörün reaktif sitelerine kolaylıkla ulaşır; oysa PTFE hidrofobik özelliğe sahiptir. Bu nedenle NaBH_4 'ün katalizördeki reaktif sitelerine sızmasını engeller. SBR'nin fraksiyonu arttıkça yapılan çalışmalarda H_2 üretim hızının azaldığı ortaya konulmuştur. Çünkü uygulama esnasında aktif materyalin substrattan ayrılması söz konusudur (Kim ve ark., 2004).

NaBH_4 hidrolizinde üstün katalitik etkiye sahip kobalt da çok etkin bir rol alır. Bu nedenle ağırlıkça %0-40 aralığında değişen ince telli Ni içerikli kobalt katalizör elektrodu ile elde edilen H_2 üretim hızı incelendiğinde ince telli Ni içeriği arttıkça maksimum H_2 üretim hızı da artmakta ve %20 ince telli Ni içerikli kobalt tozu katalizörüyle 89 ml/sn'lik bir maksimum hıza erişilmektedir. Ancak % 20 den daha yüksek içerikte ise hız azalmaktadır (Liu ve ark., 2006).

Bor hidritten hidrojen eldesinde kullanılan diğer bir katalizör ise Ni_xB 'dir. 80°C 'de hava ortamında kurutulan Ni_xB sadece %20 ml/sn'lik bir hidrojen üretim hızı gösterirken; 150°C 'de vakumda işlenen nikel borit 70 ml/sn'lik bir hidrojen hızı sergilemiştir (Kim ve ark., 2004). Katalitik aktiflik katalizörün hazırlanma işlemlerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

NaBH_4 'ün hidrolizinde kullanılan katalizörlerden biri de Ru destekli iyon değişim reçine tanecikleridir (Amendola ve ark., 2000). Bu katalizörün hazırlanması 2 adımda gerçekleşir. 1. adım iyon değişimini içerir. $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ deiyonize suda çözülüp HCl ile asitlendirilir. Böylece RuCl_3 , RuCl_6^{-3} kompleksine dönüşür. Bu çözeltiye IRA-400 iyon değişim reçine tanecikleri eklenir yıkanır ve 50°C ' de kurutulur. Bu reçinelerin 0.42 mm çaplı olanları yaklaşık 30 m^2/gr yüzey alanına sahiptir. Bu çözelti 24 saat normal sıcaklıkta karıştırılır. İkinci adım olan H_3RuCl_6 '

nın kimyasal olarak indirgenmesi gerçekleştirilir. Böylece hazırlanan katalizör NaBH₄ hidrolizinde kullanılmıştır (Amendola ve ark.^a, 2000; Amendola ve ark.^b, 2000).

NaBH₄ çözeltilerinin katalizör kullanılmadan sudaki iyonlaşma hızı çözeltinin sıcaklığına ve pH'ına bağlıdır. Bu,

$$\log t_{1/2} = \text{pH} - (0,34T - 1,92) \quad (2.4)$$

Burada $t_{1/2}$ NaBH₄ çözeltisinin yarılanma ömrü, T ise sıcaklıktır (Kelvin). Yarılanma ömrü, çözelti pH'ına ve sıcaklığına bağlıdır. pH =14 ve 25 °C'de yarılanma ömrü 430 günken; seçilmiş bir katalizör ile hidroliz hızı yüksek pH'ta bile artar. İyon değişim reçine tanecikleriyle (Ru destekli) katalizlenen NaBH₄ çözeltisinden üretilen H₂ hacmi eşitlik 1'e göre teorik değer %93'ü kadardır (Amendola ve ark., 2000).

Ru katalizör destekli anyonik değişim reçine tanecikleri ile üretilen hidrojen hacmi zamanla liner bir şekilde artmaktadır.

$$\frac{d[\text{NaBH}_4]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{4dt} = k \quad (2.5)$$

k, verilen sıcaklık değeri için reaksiyon hız sabitidir (Amendola ve ark., 2000). Hidrojen üretim hızı yaklaşık sabittir ve NaBH₄ miktarından bağımsızdır. Böylece hidrojen üretim hızı sıfırıncı mertebede olup sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Bu tip bir reaksiyonda elektron, BH₄⁻ iyonundan katalizöre tahliye olur ve BH₄⁻'deki H okside olur. Diğer taraftan bu elektron sudaki H⁺'yi indirger ve hidrojen gazı üretilir (Kojima ve ark.,2002).



2.3. Hidrojen Üretim Hızına Sodyum Hidroksit'in Etkisi

Sodyum borhidritin sulu çözeltisi depolandığında hidrolizlenir. Bu hidroliz reaksiyonu büyük oranda sodyum hidroksit eklenmesiyle inhibe edilir. Örneğin; 30 °C' de 12 gün 0.1M NaOH çözeltisinde kalan NaBH₄ çözeltisinin %31.2'si hidrolizlenirken; aynı şartlar altında 2.5 M NaOH çözeltisindeki NaBH₄ %2.1

hidrolizlenir (Hua ve ark., 2003). Sodyum hidroksit miktarı arttıkça verilen NaBH_4 yüzdesi için H_2 üretim hızı azalmaktadır. Bu da daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonlarında suyun aktifliğinin azalmasından diğer bir ifade ile OH^- iyonlarının suyla güçlü kompleks vermesinden kaynaklanır. Böylece NaBH_4 hidrolizi için gereken serbest H_2O miktarı azalır. Bu sodyum hidroksitin gerekmediği anlamına gelmez. Çünkü sodyum hidroksitsiz NaBH_4 çözeltisi yavaş ama devamlı bir şekilde kendi kendine hidroliz olur ve bu yüzden raf ömrü kısalmıştır. Dolayısıyla NaBH_4 çözeltisine küçük bir miktar NaOH katılmalıdır (Amendola ve ark., 2000). Nikel borit katalizli reaksiyon ortamında sodyum hidroksit yokken hidrojen üretimi çok ölçülü bir şekilde ilerler ve sodyum hidroksit konsantrasyonunun artmasıyla hızlanır. Ru katalizli reaksiyonda BH_4^- iyonunun hidroliz hızı sodyum hidroksit konsantrasyonunun artmasıyla azalmaktadır. Bazı çözeltilerde NaBH_4 'ün yavaş iyonlaşması katalizli BH_4^- hidrolizi için OH^- iyonlarının inhibitör gibi rol oynaması ve proton konsantrasyonunun azalmasından kaynaklanır. Bu etki suyun aktifliğinin azalması ve daha yüksek sodyum hidroksit konsantrasyonunda reaksiyon ürünü olan NaBO_2 çözünürlüğünün düşmesi şeklinde yorumlanmıştır (Amendola ve ark., 2000). Bu açıklama nikel borit katalizli reaksiyonda gözlenen sodyum hidroksidin hızlandırıcı etkisi için geçerli değildir. Nikel borit katalizli NaBH_4 hidrolizinde muhtemelen OH^- iyonlarıyla nikel borit yüzey reaksiyonlarının güçleştirildiği farklı bir mekanizma üzerinden ilerler.

NaOH ' ın bu hızlandırıcı etkisi hidrojen jeneratörleri için yararlı olabilir. Hidroliz işleminde su, stokiyometrik oranda tüketilir ve NaOH konsantrasyonunda bir artış gözlenir. Eğer H_2 üretim hızı NaOH konsantrasyonu artışıyla azalırsa hidrojen jeneratörlerinin verimi uzun bir reaksiyon boyunca düşer (Hua ve ark., 2003).

2.4. Hidrojenin Üretim Hızına Sodyum Bor Hidrürün Konsantrasyonu Etkisi

Başlangıç H_2 üretim hızı, NaBH_4 ' ün sulu çözeltideki konsantrasyonuna ve katalizör çeşidine bağlı olarak değişir. Ru katalizörü varlığında yapılan deneysel çalışmalarda çözeltideki NaBH_4 yüzdesi arttıkça, başlangıç H_2 üretim hızı artmakta ve %7,5-12,5 NaBH_4 içeren çözelti durumunda bir maksimuma varmaktadır. Daha

yüksek NaBH_4 içerikli çözeltilerde ise başlangıçta H_2 üretim hızı düşmekte ve % 25 NaBH_4 içeren çözelti ile yapılan deneylerde ise çözeltinin NaOH içeriğine bağlı olarak bir minimum başlangıç H_2 üretim hızına ulaşmaktadır (Amendola ve ark., 2000). Daha düşük NaBH_4 içerikli çözeltilerde H_2 başlangıç üretim hızının yüksek olmasının nedeni, çözeltinin viskozitesinin ve kütle transferinin düşük olmasından ve daha fazla NaBH_4 ve suyun katalizör yüzeyine temasına izin vermesinden dolayıdır.

2.5. Hidrojenin Üretim Hızına Sıcaklığın Etkisi

Herhangi bir reaksiyonda tüketilen veya üretilen bileşenlerin üzerine sıcaklığın etkinliği incelenirken öncelikle aktivasyon enerjisinin belirlenmesi gerekir. NaBH_4 eldesinde reaksiyon sıfıncı mertebede olduğundan hidrojen üretim hızı NaBH_4 konsantrasyonuna bağlı olmayıp sadece katalizörün cinsine bağlıdır. Dolayısıyla katalizörün cinsine göre de aktivasyon enerjisi değişecektir. NaBH_4 'de H_2 eldesinde çeşitli katalizörler için H_2 üretiminde gerekli aktivasyon enerjileri şu şekildedir; Ru katalizörü ile 56 kJ/mol' lük (Amendola ve ark.,2000).

Bir aktivasyon enerjisi hesaplanırken; nikel borür ile 38 kJ/mol, kobalt ile 75 kJ/mol ve nikel ile 71 kJ/mol değerinde aktivasyon enerjisi hesap edilmiştir (Kaufman and Sen, 1985).

2.6. Sodyum Bor Hidrürün Çözeltisinin Enerji İçeriği

Eşitlik 1' e göre %100 H_2 verimi alındığı kabul edilerek her bir mol NaBH_4 için 4 mol H_2 üretilir ki; bu da 1 atm ve 25°C ' de 98 Lt H_2 demektir. NaBH_4 'ün %100 çevrilmesi söz konusu olduğunda ise 1 litre %35' lik NaBH_4 çözeltisi 9.3 mol NaBH_4 eder. Bu 74 gr. H_2 ' ye karşılık gelir. Diğer taraftan %35' lik 14.2 kg NaBH_4 çözeltisi 1 kg H_2 depolayabilir (13.5 litre çözelti)(Amendola ve ark., 2000).

2.7. Sodyum Bor Hidrürün Çözeltisinin Kapasite Verimliliği

Temel olarak 5 kg H_2 ' nin kriyojenik kaplarda (sıvı fazda), basınç altında ve NaBH_4 çözeltisinde saklamak için gerekli hacimsel karşılaştırmaları yapalım. Kriyojenik olarak sıvı H_2 için gerekli net hacim 71 Lt (sıvı H_2 yoğunluğu $0,07 \text{ gr/cm}^3$) olarak bulunur(bu hacme kabın kendi hacmi dahil değildir). Aynı miktar H_2 '

yi 34 MPa basınç altında sıkıştırırsak gerekli hacim yaklaşık 180 Lt dir. Oysa 5 kg H₂ elde etmek için %35 lik NaBH₄ çözeltisi için gerekli hacim sadece 65 Lt dir. Bu da H₂' nin saklanması için en uygun ve tehlikesiz yöntemin NaBH₄ çözeltileri olduğunu ortaya koyar. Böylelikle 74 gr H₂ depolayan %35' lik 1 Lt NaBH₄ çözeltisinin H₂ kapasite verimi yaklaşık %7' dir (Amendola ve ark., 2000).

2.8. Maksimum Hidrojen Depolama Kapasitesi

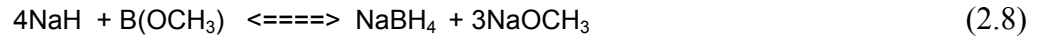
NaBH₄' ün hidrolitik reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyona göre her 1 mol NaBH₄ en az 4 mol suyun (OH)⁻'i e çevrilmesiyle 4 mol H₂ üretmek için hidroliz olur. Reaksiyonun %100 oluştuğunu kabul edersek, NaBH₄ sistemleri için hidrojen üretim kapasitesi ağırlıkça % 7.3'e ulaşabilir. Maksimum hidrojen depolama % 10 NaOH için % 6.8 ve % 20 NaOH için % 6.3' e erişir. Ayrıca sistemin hidrojen depolama kapasitesi NaBH₄'ün çözünürlüğü ve onun hidroliz ürünleriyle sınırlıdır (Hua ve ark., 2003) .

2.9. Sodyum Bor Hidrürün Geri Dönüşümü

Sodyum borhidrür sentezi ile ilgi 1950' ye kadar sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Bunlardan biride 1 mol metil borat ile 4 mol sodyum hidrürün 225-275 °C' deki hızlı reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (Schlesinger ve ark., 1953).



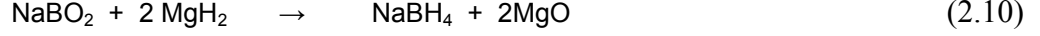
Sodyum borhidrit, H₂ üretiminde bir kez hidroliz olduğundan geri dönüşemeyen bir kimyasal hidrittir. Bu yüzden NaBO₂' nin NaBH₄' e geri dönüşümü çok önemli bir avantajdır. NaBH₄' ün ticari üretimi bor oksit ile sodyum hidritin reaksiyonuyla gerçekleşir.



Bu reaksiyon 330-350 °C' de gerçekleşmekte olup reaksiyon verimi %60 civarındadır.

2.9.1. MgH₂ ile sodyum bor hidrür sentezi

Bu sentez aşağıdaki reaksiyonla 550 °C ve 7MPa basınç altında gerçekleşir.



Bu reaksiyonun standart serbest enerjisi $\Delta G^\circ = -270.22 \text{ kJ}$ 'dür. $\Delta G^\circ_{f(\text{NaBO}_2)} = -920.7 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ_{f(2\text{MgH}_2)} = -71.8 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ_{f(\text{NaBH}_4)} = -123.86 \text{ kJ}$, $\Delta G^\circ_{f(2\text{MgO})} = -1138.86 \text{ kJ}$ bu yüzden reaksiyon istemlidir.

MgH₂'ün boraks ile olan diğer reaksiyonlarında da sodyum bor hidrür elde etmek mümkündür. Bu reaksiyonların bazıları standart Gibbs enerjilerini ve verimlerini kapsayacak şekilde Çizelge 2.1' de verilmiştir (Schlesinger ve ark., 1953; Schubert ve ark., 1963; Goerrig ve ark., 1956).

Çizelge 2.1. Sodyum bor hidrürün MgH₂ ile beklenen reaksiyonları ve verimleri

Reaksiyon	$\Delta G^\circ(\text{kJ/mol NaBH}_4)$	Maksimum % verim
$8\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 4\text{NaBH}_4 + 8\text{MgO} + \text{CO}_2$ (6)	- 254.4	78
$9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + 2\text{H}_2$ (7)	-360.6	64
$9\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 4\text{NaBH}_4 + 9\text{MgO} + \text{H}_2$ (8)	-438.4	67
$4\text{MgH}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2\text{NaBH}_4 + 4\text{MgO} + \text{B}_2\text{O}_3$ (9)	-239.7	43

Bilindiği gibi boraksta borakstaki Na/B oranı 1:2 iken elde edilecek ürünün Na/B oranı 1:1 dir. Bu nedenle sodyum bor hidrür verimini artırmak için bazı sodyum bileşikleri, sodyum kaybını önlemek amacıyla ortama verilir. Bu amaçla NaCO₃, NaOH ve Na₂O₂ kullanılabilir (Li ve ark., 2003).

2.9.2. Mg₂Si kullanarak sodyum bor hidrür sentezi

NaBH₄ sentezi için MgH₂ ve NaBO₂ kullanıldığında



Reaksiyonu için 25 °C deki Gibbs serbest enerjisi $\Delta G^\circ = -342,02 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Bu tepkimenin verimi 550 °C' de % 10' dur. Magnezyum

partiküllerinin birbirlerine yapıştığı tahmin edilir. Böylece bütün magnezyumu yüksek sıcaklıkta korumak için Mg₂Si gibi magnezyumlu alaşımlar kullanılarak elde edilen verim %98 yükseltilmiştir.

2.9.3. Sodyum metaborat ve kok kullanarak sodyum borhidrür sentezi

Bu yöntemde ilk olarak CO ve H₂O 200-500 °C' de Al₂O₃-Fe₂O₃ katalizörü ile H₂ üretir.



400°C'de H₂ atmosferinde Mg ısıtılarak MgH₂ elde edilir.



MgH₂ ile NaBH₄'ün veya 550°C'de H₂ ortamından Mg₂Si ile NaBO₂'nin ısıtılmasıyla NaBH₄ elde edilir.

(2.7) eşitliğinde üretilen MgO silikon gibi bir indirgeyici maddeyle karıştırılır. Karışım 10⁻³ mmHg altında bir basınçta 1200 °C' de tepkimeye sokulur.

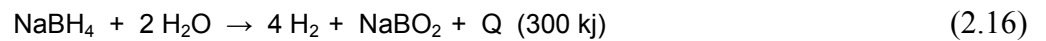


Silikon, ferrosilikon alaşımının oluşumunda kullanılır. Ferrosilikon ise ortamda demir varken silikonun karbotermal indirgeme ile hazırlanmasından oluşur.



Eşitlik (2.10),(2.12) ve (2.15) birleştirilirse

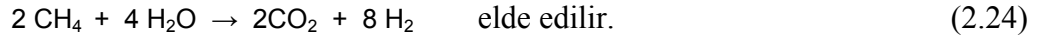
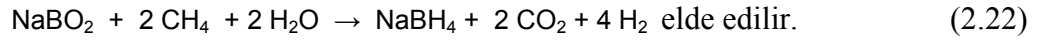
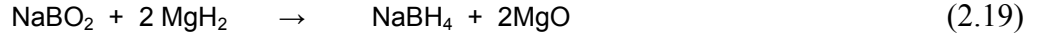
NaBO₂ + 2C + 2H₂O → NaBH₄ + 2CO₂ denklemi ele geçer. Ve bu denklemle aşağıdaki denklem birleştirilirse;



elde edilir. Böylece 2 mol kok ile 4 mol hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir.

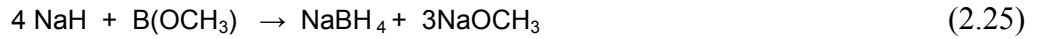
2.9.4. Metan ve sodyum metaborat ile sodyum borhidrür sentezi

NaBH₄ metan kullanılarak yeniden elde edilebilir. Metan 850-950 °C' de C ve H₂' ye parçalanır.

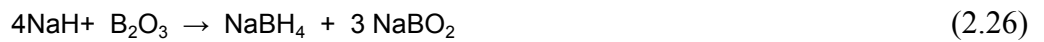


Böylece 2 mol metanla 8 mol H₂ elde edilebilir. Ancak metanın C' a prolizi hem verimsiz hem de ekonomik değildir (Kojima ve ark., 2002).

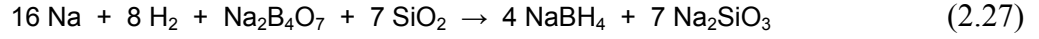
1950' lerde borhidrit sentezinde 1 mol metil boratla 4 mol sodyum hidroksitin tepkimesi 225-275 °C' de gerçekleştirilmiştir.



Yüksek sıcaklıkta sodyumhidrit ve boroksit %60 verimle tepkime verir.



Ayrıca susuz boraks, quartz ve sodyum metali ile 450-500 °C' de hidrojen gazı altında tepkime verir.



NaH ve CaH₂ de NaBO₂ ile NaBH₄ sentezi için aynı sıcaklık aralığında kullanılabilir.



Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Mekanokimyasal metotla oda sıcaklığında indirgeyici madde olarak NaH ve CaH₂' den daha fazla H₂ içerdiği düşünülen MgH₂ kullanılarak susuz boraks NaBH₄ hazırlamak üzere tepkimeye sokulmuştur. Bu tepkime NaBH₄' ün patlama olasılığından dolayı oda sıcaklığında gerçekleştirilir ve Na₂B₄O₇' den NaBH₄' e çevrilme hızının geliştirilmesi için sodyum bileşikleri ortama eklenmiştir. Borhidrit ve oksit oluşturmak için boratlarla hidritler tepkime verir. Kütle korunumu kanununa göre Na₂B₄O₇ ile tepkime veren indirgen madde NaH yerine MgH₂ kullanıldığı zaman oluşan üründeki ^{Na}/_B oranı ¹/₁ iken reaktantınki ^{Na}/_B = ¹/₂' dir. İşte bu düşük sodyum içeriğinin borhidrit oluşumunu engelleyebileceği düşünülebilir. Bu nedenle verim artsın diye bazı sodyum bileşikleri mevcut sodyum yetersizliğini telafi etmek için ortama eklenir.

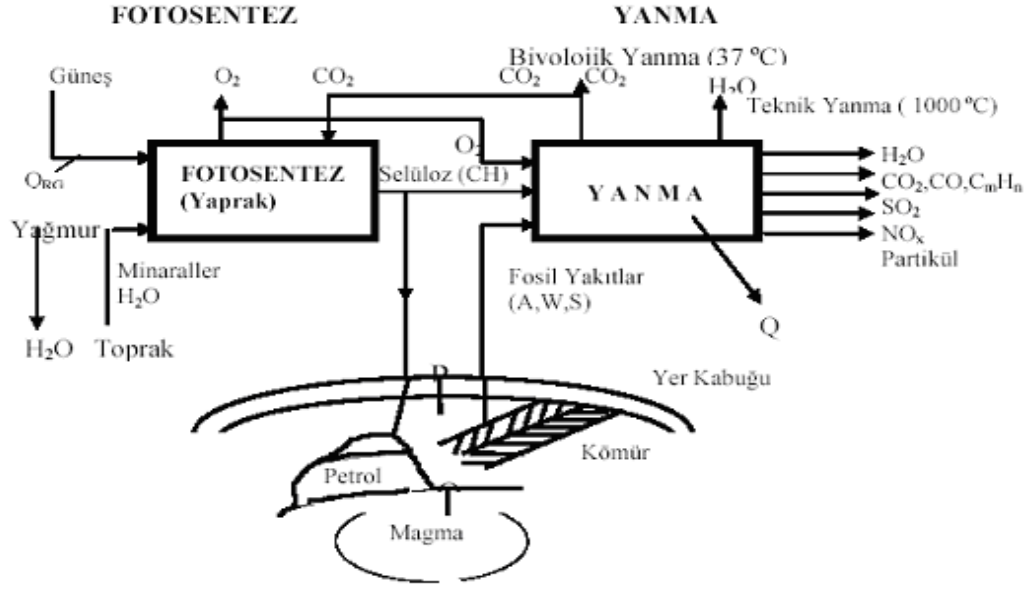
Bütün bu katkı maddelerinden Na₂CO₃ verimi arttıran en etkin maddedir. (NaBH₄'ü tüketme yönünde çok az reaktiflik gösteren kararlı bir tuz olduğundan dolayı) Bunun yanında Na₂O₂ çok güçlü yükseltgen (okside edebilme) olduğundan dolayı oluşan NaBH₄'ün oksidasyonu kaçınılmazdır. Ortama NaOH eklenmesi durumunda ise, Na₂B₄O₇' nin H₂O ve NaBO₂' yi oluşturmak üzere NaOH ile tepkime vermesinden dolayı üretilen su reaksiyon 2.3'e göre H₂ vermek üzere NaBH₄'ün bir kısmıyla tepkimeye girer. Böylelikle yüzde borhidritin oluşma verimi düşer.



Bu yüzden sodyum eksikliğini telafi için seçilen sodyum bileşiği reaktant ve ürünün tepkimesini engellemelidir (Li ve ark., 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Enerji Kaynakları Hakkında Genel Bilgiler****3.1.1. Fosil yakıtlar**

Dünyamızda son çeyrek yüzyılda yaşanan enerji kökenli sorunlar ile 30-40 yıldır, genelde bölgesel boyutta yaşanan yoğun çevresel sorunların (ekolojik denge) tam olarak kavranabilmesi için; dünyanın, atmosferin, fosil yakıtların oluşum ve gelişim süreçlerinin kısaca ele alınması, konunun evrensel boyutta anlaşılması bakımından yararlı olacaktır. Güneşteki bir patlama sonucu bir alev topu biçiminde güneşten kopan dünya, güneş sisteminde yerini almış ve böylelikle dünyanın soğuma ve gelişme süreci başlamıştır. Bu soğuma sürecinde çeşitli reaksiyonlarla açığa çıkan tozlar ve gazlar (CO_2 , H_2 , O_2 , N_2 , vb.), ilk ham atmosferi oluşturmuştur. Atmosferdeki tozların yere inmesi ile yer kabuğu, H_2 ve O_2 ' nin reaksiyonu ile oluşan suyun yere inmesi ile denizler oluşmuştur. Yarı işlenmiş atmosferde depolanmış CO_2 ' nin yeryüzüne çekilerek devasa orman ve canlılar biçimine dönüşümü (karbon çağı), Şekil (3.1)' de verildiği biçimde fotosentez süreci ile olmuştur.



Şekil 3.1. Fosil yakıtların oluşumu, biyolojik yanma, teknik yanma ve emisyonlar

Şekil 3.1’ de görüldüğü gibi atmosferdeki CO_2 ’nin yer yüzüne selüloz (odun) biçiminde çekilmesi, atmosferden emilen CO_2 ’nin yerden sağlanan su ve mineraller ile yaprakta(orman, yeşil kuşak) güneş ışınma enerjisi (Q_{RG}) altında fotosentezi ile olmuştur. Fotosentez ile oluşan devasa canlı ve bitkiler, yüzeysel taşlama olayları ile (jeolojik, atmosferik, vb.) çukurlara (denizlere) taşınmış, üzerleri toprak ile örtülerek yüksek basınç (p) ve ısı (Q_M) (magma tabakası) altında milyonlarca yıl süren karbonizasyon süreci ile fosil yakıtlara dönüşmüştür. Fotosentez, yanma ürünü CO_2 ’i selüloza (hidrokarbonlar, karbonhidratlar) dönüştüren ve O_2 veren (O_2 , C_mH_n kaynağı, CO_2 kuyusu) bir süreçtir ve doğal dengenin sürekliliğini sağlar. Yanma ise fotosentez ürünleri (C_mH_n , O_2) ile beslenir; biyolojik, sosyal ve ekonomik yaşamın sürekliliği için gerekli olan ısı enerjisini (Q) üretir ve yanma atıkları olarak tanımlanan emisyonları yayar.

Biyolojik yanma, karbonhidrat (besin) girdili, biyolojik yaşamın sürekliliği için gerekli ısıyı sağlayan düşük sıcaklık yanmasıdır. Biyolojik yanma sonucu oluşan maddeler fotosentez tarafından işlenebilen türdendir. (CO_2 , H_2O) faydalı emisyonlardır. Sosyo-ekonomik yaşamda kas enerjisinin, dolayısı ile biyolojik yanmanın etken olduğu sanayi devrimi öncesi dünyamızda, günümüz anlamında bir çevre sorunu söz konusu olmamıştır. Teknik yanma, fosil yakıt girdili, sosyo-

ekonomik yaşamın çok hızlı artan enerji gereksiniminin karşılanmasını sağlayan 1000 °C üzerinde gerçekleşen yüksek sıcaklık yanmasıdır. Yakıt ve yanma özellikleri nedeni ile teknik yanmada, CO₂ ve H₂O dışında, fotosentez süreci tarafından özümlemeyen ve çevreye zarar veren genelde gaz (CO, CmHn, SO₂, NOx vb.) ve partikül (toz, is, kurum vb.) biçimde olan emisyonlar yayılır. Bu emisyonlar günümüz çevre sorunlarının temel nedenidir. Sanayi devrimi ardından günümüze kadar geçen sürede, fosil yakıt kullanımındaki hızlı artış ile bir yandan atmosfere verilen CO₂ miktarı aşırı biçimde artmış, diğer yandan ormanların azalması, toprak erozyonu vb. nedenlerle yer kabuğunun fotosentez yeteneği giderek azalmıştır. Çizelge 3.1.' de Türkiye dahil Bazı Ülkelerdeki Kişi Başına Enerji Tüketimleri (KEP) gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Türkiye dahil bazı ülkelerdeki kişi başına enerji tüketimleri (KEP)

Ülkeler	Nüfus (Milyon)	Tüketilen Enerji (MTEP)	Kişi Başı Enerji Tüketimi (KEP)
ABD	285.9	2281.4	7.979
Almanya	82.3	351.4	4.264
Arjantin	37.5	57.6	1.536
Avustralya	19.5	115.6	5.939
Birleşik Krallık	58.8	235.2	4.000
Brezilya	172.4	185.1	1.074
Fransa	60.9	265.6	4.360
Hindistan	1032.4	531.5	0.515
İsrail	6.4	21.2	3.332
İsveç	8.9	51.1	5.736
İtalya	57.9	172.0	2.969
Japonya	127.2	520.7	4.093
Kanada	31.1	248.2	7.985
Meksika	99.1	152.3	1.536
Rusya	144.8	621.4	4.293
Yunanistan	11.0	28.7	2.619
Türkiye	68.6	72.5	1.056

Kişi başına enerji tüketimi açısından yeterli gelişmişlik seviyesine uyan ülkemizde, enerji tüketimi ile ilgili rakamların da gelişmiş ülkelerin gerisinde olduğu gözlenmektedir (International Energy Agency, 2003).

Fakat dünya enerji tüketimi her ne kadar gelişmişliğin bir ölçücüsünde olsa o nispeten atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu giderek artmaktadır. Bu artış, CO₂' in sera etkisi ile atmosfer sıcaklığının artması ve bunun sonucu kutuplardaki buzulların erimesi ve denizlerin yükselmesi ile bir doğal felaketin oluşabileceği endişesini ciddi biçimde gündeme getirmektedir. Uyumlu ve dengeli fotosentez/yanma süreçleri ile O₂, CO₂ ve H₂O geri kazanımları ve döngüleri sağlanarak dünyanın doğal dengesi korunur. Şekil 3.1. Bu dengenin korunmasında tekniğine uygun yakma ve bilinçli enerji kullanımı önemli bir rol oynamaktadır (Durmaz, 1998 ; Topal, 2000).

3.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyada artan nüfusa bağlı olarak, enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %4-5 arasında artmaktadır. Buna karşılık fosil yakıt rezervleri ise hızla azalmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre en geç 2030-2050 yılları arasında petrol, kömür, doğal gaz rezervleri tükenme aşamasına gelecek ve ihtiyacı karşılayamayacaktır (Erdoğan, 2003).

Fosil yakıtların kullanımı dünya ortalama sıcaklığını 500 bin yılın en yüksek seviyesine ulaştırmıştır. Bu durum son yıllarda yoğun hava kirliliğine, sel, fırtına ve doğal afetlerin hızla artmasına sebep olmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile deniz seviyesinde bulunan birçok adada yerleşim alanları, buzulların erimesi ve su seviyesinin yükselmesinden dolayı boşaltılmıştır. Önlem alınmaması durumunda yakın gelecekte, deniz kenarlarındaki birçok şehir sular altında kalacaktır. Yakın gelecekte alternatif enerji kaynaklarına geçilmemesi durumunda birçok bitki ve hayvan soyu tükenecektir. Bu durumda doğal denge bozulacak ve yaşam şartları ağırlaşacaktır. Egzoz gazlarındaki kükürtle doğan zihinsel özürlü çocuk sayısı hızla artmaktadır. Asit yağmurları nedeniyle birçok doğal eko sistemler tamamen ölmüş, doğadaki gıda ve madde zinciri ile ağır metaller insan vücuduna besinlerle girmeye başlamıştır. Bu olumsuz yönlerden dolayı alternatif enerji kaynakları çok önem kazanmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarına geçilmesiyle,

daha değişik dünya görüşü hayatımıza girecektir. Sınırsız ve sorumsuz harcanan enerji tüketiminin yerini bilinçli, çevreye saygılı ve ihtiyacı karşılamaya yönelik enerji tüketimi alacaktır. Böyle bir ortamda refah düzeyini, en fazla enerji tüketen yerine, enerjiyi en verimli kullanan belirleyecektir. Fosil yakıtları bitmeden temiz enerji dediğimiz alternatif enerji kaynaklarına yönelmek son çare olacaktır (Erdoğan, 2003).

Yenilenebilir enerji kaynakları ;

- Hidrolik (Su) Enerjisi
- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Jeotermal Enerji
- Biyokütle (Biomass) Enerjisi
- Hidrojen Enerjisi

olmak üzere 6 grupta incelenir.

3.2.1. Hidrolik enerji

Suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye çevrilmesiyle elde edilen enerjidir. Hidrolik enerji, kirlilik oluşturmaz, doğal kaynak kullanıldığından dışa bağımlı değildir. Pik enerji ihtiyacında çok hızlı devreye girer ve acil durumlarda da hızlı devreden çıkabilir. Yapılan yatırım enerji üretimi yanında, sulama amaçlı olarak da kullanılabilir. Elektrik enerjisi üretiminde fosil ve nükleer yakıtlı termik, doğalgazlı santraller yanında hidroelektrik santrallerinin yenilenebilir "puant" çalışabilme gibi iki özelliği vardır. Hidroelektrik santraller ilk yatırım maliyeti yönünden özel haller ve doğal gazlı santraller dışında termik ve nükleer santrallerle rekabet edecek durumdadır. İşletilmesi ekonomik ve çevreye zararı en az olan santrallerdir. Bununla birlikte, bu enerji kaynağının yatırım maliyeti yüksek, inşaat süresi uzundur ve aşırı yağışlardan olumsuz etkilenebilmektedir (Erdoğan, 2003).

Türkiye’ de 26 akarsu havzasına dağılmış olan su kaynaklarının enerji üretimi açısından toplam debisi $186 \text{ km}^3/\text{yıl}$ düzeyindedir. Bu doğal olanakta havzaların en büyük payları sırasıyla; Fırat % 17, Dicle % 11.5, Doğu Karadeniz % 8, Doğu Akdeniz % 6 ve Antalya % 5.9 düzeyindedir.

Hidrolik enerji 2002 yılında toplam elektrik enerjisi üretiminin %26' sını sağlamıştır. 1990 yılında 2 Mtep (23148 GWh) olarak gerçekleşen hidrolik enerji üretimi, yıllık ortalama %3,2 artışla 2002 yılında 2,9 Mtep'ne (33648 GWh) ulaşmıştır. 2002 yılı sonu itibariyle 126 milyar kilowatt saat olan toplam hidrolik enerji potansiyelinin %34'ü değerlendirilmiş durumdadır. Önümüzdeki yıllarda hidrolik enerji üretim artışının devam etmesi planlanmaktadır (Anonymous, 2002).

3.2.2. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi eskiden beri bilinen ve tarihin değişik zamanlarında yararlanılması için çaba gösterilen enerji türlerinden biridir. Kendini ışın ve ısı olarak ortaya koyar (Wieder, 1982).

Güneş enerjisi, bilinen en eski birincil enerji kaynağıdır ve bütün enerji kaynakları güneş enerjisinden türemiştir. Temizdir, yenilenebilir ve dünyanın her tarafında yeterince vardır. Güneş' ten yeryüzüne 8 dakikada gelen enerji, tüm dünyada kullanılan enerji miktarına karşılık gelir. Güneş enerjisi kesikli ve değişken, günlük ve mevsimlik değişimler gösterir. Diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında güneş enerjisinin yoğunluğu düşüktür. Güneş enerjisi fotosentetik ve fotokimyasal olayları başlatmak için gereken özelliklere sahiptir. Yarı iletkenlerde, fotoelektrik ve termoelektrik etkileri kullanılarak güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çevirmek mümkündür. Güneş enerjisinden yararlanabilmek için ilk aşama, bu enerjinin depolanmasıdır. Toplama işlemi, ısı ve elektriksel yöntemle yapılmaktadır. Basit ve ucuz olmasından dolayı toplama yöntemi tercih edilir (Erdoğan, 2003).

Türkiye, coğrafi konumu nedeniyle sahip olduğu güneş enerjisi potansiyeli açısından birçok ülkeye göre şanslı durumdadır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğünde (DMI) mevcut bulunan 1966-1982 yıllarında ölçülen güneşlenme süresi ve ısınım şiddeti verilerinden yararlanılarak EIE tarafından yapılan çalışmaya göre Türkiye'nin ortalama yıllık toplam güneşlenme süresi 2640 saat (günlük toplam 7,2 saat), ortalama yıllık toplam ısınım şiddeti 1311 kWh/m²-yıl olduğu tespit edilmiştir. Bu verilerin değerlendirilmesi ile Türkiye bir yılda 26,4 milyon TEP termal, 8,8 milyon TEP elektrik enerjisi teknik potansiyeline sahip olduğu

belirlenmiştir. Türkiye'nin en fazla güneş alan bölgesi Güney Doğu Anadolu Bölgesi olup, bunu Akdeniz bölgesi izlemektedir.

Türkiye' de güneş enerjisinin en yaygın kullanımı sıcak su ısıtma sistemleridir. Halen ülkemizde kurulu olan güneş kolektörü miktarı 2001 yılı için 7,5 milyon m² civarındadır. Çoğu Akdeniz ve Ege Bölgelerinde kullanılmakta olan bu sistemlerden yılda yaklaşık 290 bin TEP ısı enerjisi üretilmiştir. Sektörde 100'den fazla üretici firmanın bulunduğu ve 2000 kişinin istihdam edildiği tahmin edilmektedir. Yıllık üretim hacmi 750 bin m² olup bu üretimin bir miktarı da ihraç edilmektedir. Bu haliyle ülkemiz dünyada kayda değer bir güneş kolektörü üreticisi ve kullanıcısı durumundadır (Anonymous, 2002).

3.2.3. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları içinde en gelişmiş ve ticari açıdan en elverişli türdür. Bütünüyle doğa ile uyumlu, çevreye zarar vermeyen ve tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Sera gazı emisyonlarını önlemenin ötesinde, rüzgar enerjisi civa, kükürt, kükürt dioksit ve azot oksit gibi zararlı fosil kirleticileri önler, hava ve suyun daha temiz olmasını sağlar. Uygun rüzgar alanlarında fosil yakıtlar ve nükleer enerji ile rekabet edebilir. Rüzgar teknolojisi ilerledikçe ve kullanım alanları genişledikçe maliyetleri düşmektedir. Bu enerji kaynağının bazı dezavantajları da vardır. Türbin için geniş yer gereklidir. Bu alanlar aynı zamanda tarım amaçlı olarak da kullanılabilir. Görsel ve estetik açısından olumsuz, gürültülü ve çok az da olsa kuş ölümlerine sebep olabilirler. Rüzgar enerjisi kaynağı doğal olsa da, rüzgarın tutularak enerjiye dönüştürülmesi için bir maliyet gerekir. Rüzgardan verimli enerji eldesi rüzgarın hızına, esme süresine, seçilecek bölgenin meteorolojik özelliklerine ve seçilecek türbin tasarımına bağlıdır. Uygun bölge seçimi, ölçümler sonucu yapılan istatistiksel yöntemlerle hesaplanan kararlı rüzgâr rejimlerine göre yapılır. Rüzgarın sürekliliği, rüzgar hızı ve yön ölçümleri, tomografik yapı ve arazi pürüzlülüğü önemlidir (Erdoğan, 2003).

Rüzgar enerjisi bakımından en zengin olan bölgelerimiz Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyılarıdır. Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün 113 istasyonunun saatlik rüzgar kayıtlarını temel olarak EİE İdaresi Genel Müdürlüğü

tarafından yapılan değerlendirme çalışmasına göre Türkiye'nin ortalama rüzgar hızı 2,5 m/sn, yıllık ortalama rüzgar gücü yoğunluğu 24 W/m^2 dir. Yerleşim alanları dışında 10 m yükseklikteki rüzgar hızı yıllık ortalaması, Ege Bölgesi ve diğer kıyı alanlarında 4,5-5,6 m/sn, iç kesimlerde ise 3,4-4,6 m/sn civarındadır.

Türkiye'nin bugünkü koşullarda rüzgar enerjisi teknik potansiyeli 88000 MW, ekonomik potansiyelinin ise 10000 MW civarında olduğu tahmin edilmektedir. 2002 yılı sonu itibarıyla 18,9 MW kurulu gücündeki 2 adet rüzgar santralinden 48 GWh'lik elektrik enerjisi üretilmiştir (Anonymous, 2002).

3.2.4. Jeotermal enerji

Yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ısının oluşturduğu, sıcaklıkları atmosfer sıcaklığının üstünde olan sıcak su, buhar, ve gazlar olarak tanımlanır. Jeotermal enerji, yerkabuğunun derinliklerinden gelen ısının doğal olarak yer altındaki sulara aktarılması ve yeraltı sularının yeryüzüne çıkması ile oluşan enerji türüdür. Çevre dostudur, temizdir, suyun ısıtılması ve buharlaştırılması için fosil enerjiye gereksinimi yoktur. Yer altı sularının, paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması ve içerdiği Bor, H_2S , CO_2 gibi maddeler nedeniyle uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınması gerekmektedir. Jeotermal kuyular CO_2 üretimi için kaynak olarak kullanılabilir. Kabuklaşma sorunu akışkana kimyasal inhibitör katılmasıyla çözülmüştür. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye zararlı etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir.

Dünyada jeotermal isisi kullanımı ve kaplıca uygulamalarındaki ilk 5 ülke Çin, Japonya, ABD, İzlanda ve Türkiye'dir. Türkiye'de keşfedilmiş olan 170 adet jeotermal alan ve alt sıcaklık sınırı 20°C kabul edilen toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağının varlığı ile ülkemiz Avrupa'da birinci sırayı almaktadır. Bilinen jeotermal alanların %95'i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına, diğerleri de elektrik üretimine uygundur. Sadece doğal jeotermal kaynakların boşalimleri değerlendirildiğinde potansiyel 600 MWt'dir. MTA verilerine göre Türkiye'nin ispatlanmış termal kapasitesi 3173 MWt'dir. Muhtemel jeotermal potansiyelimiz ise 31500 MWt'dir. Bu da Türkiye'deki konut sayısının %30'una karşılık gelmektedir.

2002 yılında, jeotermal enerjinin toplam birincil enerji kaynakları arzına katkısı 105 GWh' lik elektrik enerjisi üretimiyle birlikte 820 Btep olmuştur (Anonymous, 2002).

3.2.5. Biyokütle (Biomass) enerjisi

Biomass enerji, uygun bitkilerin yetiştiriciliğine bağlı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerli kaynak olarak değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenir. Klasik biomass enerji, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşur. Bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddeler Biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerji biyokütle enerji adını alır. Modern biomass kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Biomass kütleler çeşitli biomass yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biomass yakıt üretmek için piroliz, hidrogazifikasyon, hidrojenlendirme, parçalayıcı distilasyon, asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır (Erdoğan, 2003).

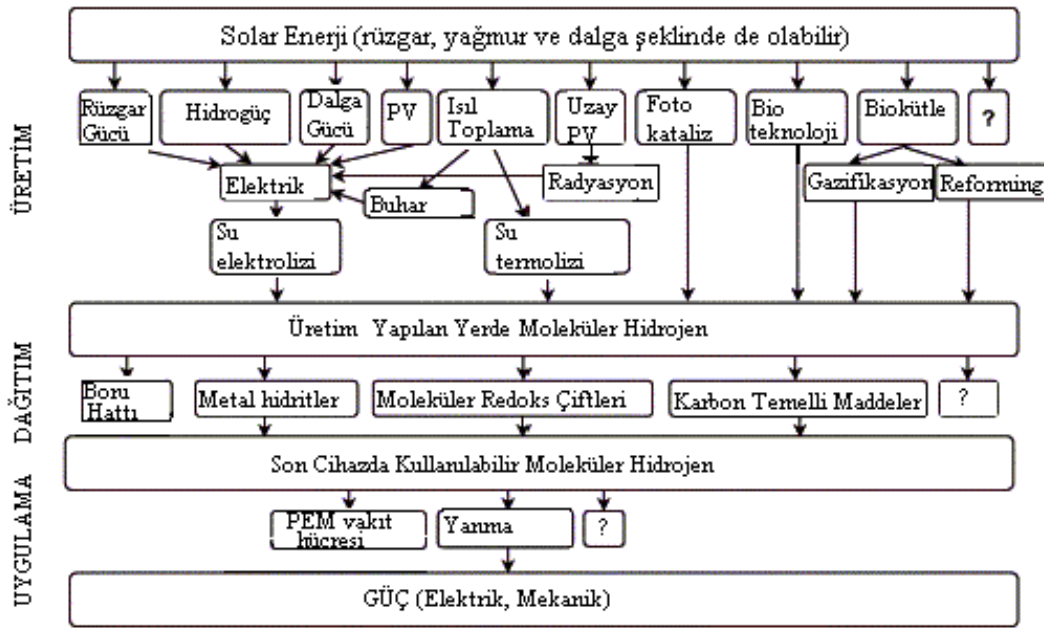
Türkiye biomass materyal üretimi açısından, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun olan ülkedir. Türkiye'de kültürel yetiştiriciliğe ve gıda üretimi dışında fotosentezle kazanılabilecek enerjiye bağlı olarak biomass enerji brüt potansiyeli teorik olarak 135-150 Mtep/yıl kadar hesaplanmakla birlikte, kayıplar düşüldükten sonra net değer 90 Mtep/yıl olacağı varsayılmaktadır. Ancak, ülkenin tüm yetiştiricilik alanlarının yıl boyu yalnızca biomass yakıt üretim amacıyla kullanılması olanaklı değildir. Olabilecek en üst düzeydeki yetiştiriciliğe göre teknik potansiyel 40 Mtep/yıl düzeyinde bulunmaktadır. Ekonomik sınırlamalarla 25 Mtep/yıl değeri, Türkiye' nin ekonomik biomass enerji potansiyeli alınabilir (Anonymous, 2002).

3.2.6. Hidrojen enerjisi

Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesi ile elde edilen ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" da denir. Hidrojen 21. yüzyıla damgasını vuracak bir enerji

taşıyıcısıdır. Kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınmasında çok az enerji kaybı olan, her yerde (sanayide, evlerde ve taşıtlarda) kullanılabilen, tükenmez, temiz, kolaylıkla ısı, elektrik ve mekanik enerjiye dönüşebilen, karbon içermeyen, ekonomik ve hafif olan hidrojenin yalnız 21. yüzyılın değil, güneş ömrü olarak kestirilen gelecek 5 milyar yılın da yakıtı olacağı söylenebilir (Eral, 1998).

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Üretilmesi aşamasında buhar iyileştirme, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, foto süreçler, termokimyasal süreçler, radyoliz gibi alternatif birçok hidrojen üretim teknolojileri mevcuttur (Bkz. Şekil 3.2) (Dincer, 2002). Üretilen hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir (birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir) (Barbir, 2003).



Şekil 3.2. Farklı enerji güçlerinden hidrojen üretim şeması

3.2.6.1. Hidrojenin fiziksel özellikleri

Yoğunluğu: 0.0899 kg/m^3

Erime noktası: $-259.14 \text{ }^\circ\text{C}$ (14.01K)

Kaynama noktası: -252.87°C (20.28K)

Molar hacmi: 11.42 ml/mol

Isı iletkenliği(300): 0.1815 W m⁻¹ K⁻¹

Özgül ısı: 14.304 J g⁻¹ K⁻¹

Buharlaşma Entalpisi: 0.452 kJ mol⁻¹

Atomlaşma Entalpisi: 218 kJ mol⁻¹

3.2.6.2. Hidrojenin kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu: 1s¹

Kabuk yapısı: 1

Elektron ilgisi: 72.8 kJmol⁻¹

Elektronegatiflik: 2.20 (Pauling birimine göre)

2.59 (Sanderson elektronegatifliğine göre)

Atomik Yarıçapı: 25 pm (53 pm hesaplama ile)

A-metal s-blok elementi

Hidrojen ilk olarak 1776 yılında Henry Cavendish tarafından keşfedilmiştir. Hidrojen ismi ise Antoine Lavoisier tarafından verilmiştir.

Hidrojen enerjisi; verimli, sınırsız ve yeryüzünde bolca bulunmaktadır. Çizelge 3.2' de hidrojen ve diğer bazı yakıtların karşılaştırılması verilmiştir. Otomotiv sektöründen hava taşımacılığına kadar tüm sanayi kollarında enerji olarak kullanılabilme özelliğine sahiptir. Yakılmasıyla direkt kullanılabilirdiği gibi, yakıt pili kullanan araçlarda enerji kaynağı olarak da kullanılabilir. Alternatif yakıtlar içinde en verimlisi ve kullanışlısı hidrojendir. Hidrojen enerji teknolojisi, hidrojenin üretim teknolojisi, hidrojenin taşınması, hidrojenin depolanması ve hidrojenin kullanım teknolojisi bölümlerine ayrılır. Bu bölümler için gelişmeler sağlanmış olup yakın bir gelecekte kullanılabilir teknoloji birikimi bulunmaktadır.

Çizelge 3.2. Hidrojen ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Veziroğlu ve ark., 1998)

Özellik	Benzin	Metan	Hidrojen
Yoğunluk (kg/m ³)	4.4	0.65	0.0838
Hava içindeki difüzyonu ^a (cm ² /s)	0.05	0.16	0.61
Sabit basınçtaki özgül ısı ^a (kJ/kg.K)	1.20	2.22	14.89
Havada ateşlenme sınırı (hacim)	1.0-7.6	5.3-15.0	4-75
Havada ateşlenme enerjisi,(mJ)	0.24	0.29	0.02
Ateşleme sıcaklığı (°C)	228-471	540	585
Havada alev sıcaklığı (°C)	2197	1875	2045
Alev yayılması	34-43	25-33	17-25
Isıl kapasitesi , (MJ/kg)	45.5	50	141.9
	38.65	23	11.89
Patlama enerjisi ^b (grTNT/kJ)	0.25	0.19	0.17

^a Normal basınç ve sıcaklıkta

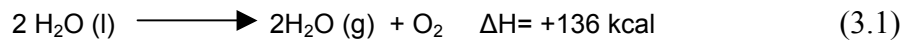
^b Maksimum teorik, gerçek teoriğin %10'u

3.3. Hidrojen Üretim Kaynakları

Hidrojen suyun elektrolizinden veya hidrokarbonlardan elde edilir. Üretimi için kullanılan başlıca yöntemler, suyun elektrolizi, su buharı hidrokarbon reformingi, hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, kömür gazlaştırma, metal alaşımları ve bor hidritleri prosesleridir. Hidrojen ayrıca daha az önemde olan su gazı-su buharı prosesi kok fırını gazlarından ayırma ve rafineri çıkış gazlarından ayırma yöntemleri ve su buharı demir prosesi ile de elde edilir.

3.3.1. Suyun elektrolizi

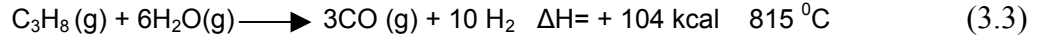
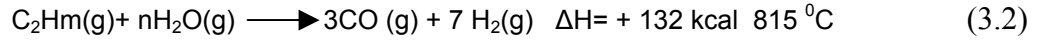
Ticari elektroliz ünitelerinde %10-25 NaOH veya KOH çözeltisi bulunan bir elektroliz kabına daldırılmış bir demir katot ve nikel ile kaplanmış bir demir anot arasından doğru akım geçirilir. Elektroliz kaplarına sadece distile su katılır, çünkü elektrolit harcanmaz. Elektroliz üniteleri, hidrojen (katotta) ve oksijen (anotta) toplama şekline, büyüklüklerine ve yapılış ayrıntılarına göre birbirlerinden farklılıklar gösterirler.



Hidrojen, NaCl çözeltisinin elektrolizi ile de üretilebilir. Ana ürünler NaOH ve Cl₂' dir; H₂ ise yan üründür.

3.3.2. Su Buharı-hidrokarbon reforming işlemi

Su buharı-hidrojen reforming prosesi, hidrojen üretimi için kullanılan ve en verimli metottur. Bu proseste başlangıç maddesi hidrokarbonlar (özellikle metan), bir katalizör üzerinden su buharı ile olan reaksiyon sonucunda hidrojen ve karbon oksitler karışımına (CO, CO₂) dönüştürülürler. Aşağıdaki temel reaksiyonlar meydana gelir.



Aynı reaksiyonlar metan için göz önüne alındığında şu şekilde gerçekleşmektedir.



Bu proseste üretilen 4 mol H₂' nin 2 molü metandan ve 2 molü sudan gelmektedir. Dolayısıyla teorik olarak mol H₂ başına düşen enerji 40.73 kJ/mol H₂ dir. Bu prosesin en önemli dezavantajı 850-950 °C ve 35 atm' de gerçekleştiğinden dolayı yüksek miktarda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu prosesin termal verimliliği nadir olarak %50' den daha fazladır (Steinberg and Cheng, 1988; Cromatry, 1992).

Kullanılan katalizör, genellikle krom bileşikleriyle promote edilmiş olan demir oksittir. son zamanlarda kullanılmaya başlayan düşük sıcaklık değişim- dönüşüm katalizörleri ise alümina üzerine yerleştirilmiş bakır çinko katalizörlerdir.

Gaz karışımındaki hidrojenin yanındaki CO' nun ve CO₂ ve H₂' ye dönüşümü reaksiyonundan sonra gaz karışımına saklandırma işlemi uygulanır: Gaz karışımı soğutulur ve CO₂ monoetanolamin ile absorblanmak suretiyle hidrojenen ayrılır. Daha sonra kalıntı CO₂ ve CO metanlaştırıcıda nikel katalizörler üzerinden geçirilerek metana dönüştürülür.

Su buharı reformingi için yüklenen hidrokarbonun katalizörün aktivitesini yok eden kükürtlü bileşiklerden arındırılmış olması gerektiğinden, su buharı reforminginden önce hidrokarbonun kükürdünün giderme işlemi yapılır.

3.3.3. Hidrokarbonların kısmi oksidasyonu prosesleri

Bu yöntem; kapalı bir yanma ünitesinde başlangıç hidrokarbonun, su buharı eşliğinde, sınırlı miktarda O₂ ile katalitik olmayan kısmi yanması sağlanır. Alev sıcaklığı 1300-1500 °C arsında olması gerekir. Katalizör kullanıldığında ise 600-900 °C yeterlidir. Reaksiyon sonunda hidrojen ve karbon monoksit ile bunların yanında az miktarda CO₂, CH₄, v.b. içeren ham sentez gazları üretebilir. Başlangıç maddeleri olarak doğalgaz, rafineri gazı veya diğer gaz hidrokarbon karışımları kullanılabilir, bunun yanında ayrıca, gas-oil (bir petrol fraksiyonu), dizel yağı ve hatta ağır fuel oil gibi sıvı hidrokarbon başlangıç maddeleri ile de çalışılabilir. Ayrıca kısmi oksidasyon basamağından önce, bir kükürt giderme işlemine gerek yoktur. Bu yüzden bu proses tipinin büyük bir esnekliği vardır. Buna karşılık, proseste % 95 -99 saflıkta oksijen kullanıldığından buda normal olarak bir sıvı hava- ayırma tesisinde elde edildiğinden, tesis kuruluş ve işletme giderleri önemli ölçüde artar. Bu nedenle, hidrojen üretim kısmi oksidasyon prosesleri 1965' den sonra ancak doğal gazın veya sıvı hafif hidrokarbonların(nafta dahil) bulunmadığı yada bunarın kalıntı fuel-oil veya ham yağa göre ekonomik olmadığı yerlerde kullanılmaktadır.

Doğal gaz kullanıldığındaki ilgili reaksiyonlar :



İlk reaksiyon oldukça ekzotermiktir ve diğer iki endotermik reaksiyon için yeterli ısıyı sağlar. Toplam reaksiyon,



Bu reaksiyona göre her bir mol CH₄' ten 2 mol H₂ üretmektedir.

3.3.4. Karbondioksit tutunmasını içeren ve metanın geri alındığı kömür yataklarındaki hidrojen üretimi

CO₂ tutulduğu ve metanın iyileştirilmesinin yapıldığı kömürlerden H₂ eldesi için ortak çalışmalar; Ulusal yenilenebilir enerji laboratuvarı (NREL) ve federal enerji teknoloji merkezi tarafından yapılmıştır. Bu analizlerin amacı mantıklı ekonomik CO₂ emisyonu ve H₂ üretim enerji dengesi şemalarını incelemektir. Aynı zamanda CO₂ tutunması durumu ve maksimum H₂ üretiminin eldesi içindir. Daha önceki çalışmalarda elde edilen bilgiler ışığında kömür yatağın açığa çıkan her bir mol CH₄ için 2 mol CO₂ enjekte edilir (Hendriks, 1994; Anonymous, 1995; Gunter ve ark., 1996; Anonymous, 1998).

3.3.5. Su gazı- Subuharı prosesi

Bu proses NH₃ sentez gazı, petrol rafinasyonun da, metanol sentezi için gerekli hidrojeni üretmek amacıyla kullanılır (Rostrup-Nielsen, 1984; Anonymous, 1995).

Su gazının (%40 CO + %50 H₂), su buharı ile orta yükseklikteki sıcaklıklarda olan katalitik reaksiyonunda sonuçta hidrojen ve karbondioksit elde edilir. CO₂, gaz karışımından yıkanmak suretiyle ayrılarak giderilir. Geriye oldukça saf hidrojen kalır. Proses. Özellikle amonyak sentezi için hidrojenin yanında azot , metanol sentezi içinde hidrojen ile birlikte CO içerecek şekilde , bazı değişikliklerle sentez gazları üretimi için de düzenlenebilir.

3.4. Hidrojenin Taşınması

Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve/veya tankerlerle taşınabilmektedir. Doğal gaz boru hatlarının gelecekte hidrojen taşınması için kullanılabilmesi belirtilmektedir.

Hidrojenin üretilmesinden sonra ihtiyaç olan yerlere ulaştırılması, kullanılması ve kullanımının azaldığı durumlarda da hidrojenin depolanmasına ihtiyaç vardır. Genel olarak hidrojenin kullanıldığı her yerde depolanmasına ihtiyaç vardır. Taşıtlarda hidrojenin kullanılması durumunda depolama daha fazla önem kazanmaktadır. Bu nokta da hidrojenin depolanmasını makro ve mikro olmak üzere

ikiye ayırabiliriz. Makro düzeyde merkezi bir jeneratör, güneş hidrojen enerji sistemi, rüzgâr hidrojen enerji sistemi vb. merkezi olarak üretilen hidrojenin depolanmasıdır. Mikro düzey ise kullanım yeri (pişirme, ısınma vb.) veya hidrojen yakıtlı taşıtlarda hidrojenin depolanmasıdır.

Kullanım yerine ve yöntemine bağlı olarak farklı tipte depolama yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Depolama sistemlerinin maliyet verimliliği geleceğin enerji seçeneklerinden biri olan hidrojen gazının kullanımı için en kritik faktördür.

Bu günün depolama yöntemleri çok pahalıdır ve çeşitli uygulamaların gereksinim gösterdiği performansları karşılamamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlığa sahip taşınabilir (araç üstü) depolara ihtiyaç duyulmaktadır. Normal sıcaklık ve basınç şartlarında, hidrojen çok düşük enerji yoğunluğuna (benzine göre yaklaşık 1/3300) sahiptir. Bu sebeple depolama konusunda uzun vadede amaç, ağırlık ve hacimsel olarak depolama yoğunluğu açısından benzine karşılaştırılabilir teknolojilerin gerçekleştirilmesidir.

Ekonomik ve pratik hidrojen depolama sistemi kapasiteye, depo malzemelerinin yapısal bileşenine toplam maliyet ve hidrojen emniyetli kullanım için gerekli olan basınç ve sıcaklık şartlarına bağlıdır. Araçta enerji depolama sistemlerinin özellikleri aşağıdaki çizelgede yer almaktadır.

3.5. Hidrojenden Enerji Üretimi

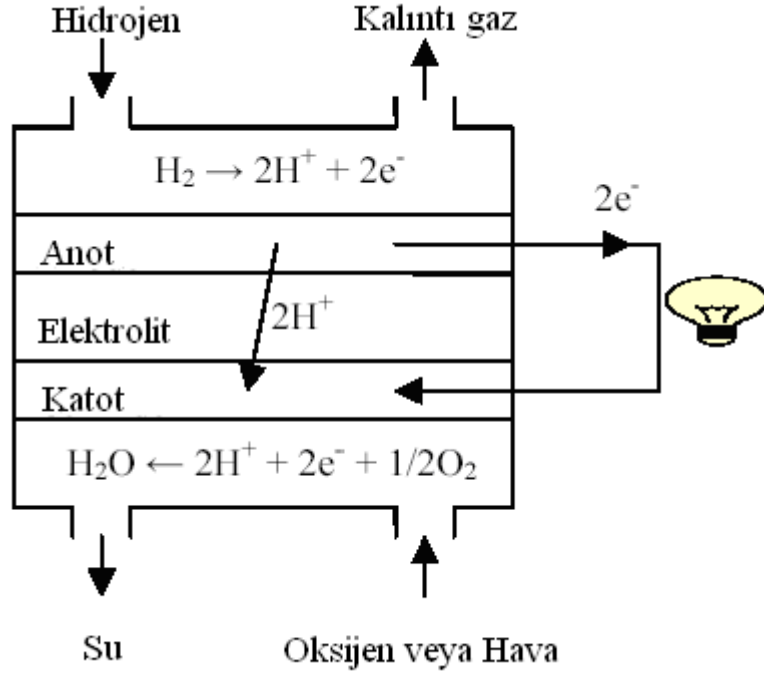
Hidrojenin oksidasyonunun kimyasal enerjisi içten yanmalı uygun bir motorda termal enerji ve daha sonra da mekanik enerjiye çevrilebilir. Hidrojen, otomotiv yakıtı olarak benzinden daha yararlıdır. Bu yararları bu şekilde sıralayabiliriz;

i. Hidrojenin havada yanması yüksek sıcaklığa sahip olur ve buda NO_x gazlarının oluşmasına sebep olur. Fakat bunların miktarı benzinde çalışan bir motorun sadece %20 si kadardır (Durbin, 1996).

ii. Hidrojenin enerji yoğunluğu (28,700 kcal/kg) oysa bu miktar benzinin enerji yoğunluğu olan 10,630 kcal/kg den yaklaşık 3 katı kadar daha fazladır.

iii. Hidrojenin yanmasıyla oluşan CO₂ gazlarının miktarı 0 iken benzinin yanmasıyla 2,27 kg/Q kadar CO₂ gazı üretir. Burada geçen Q, bir litre benzinin ısı değeridir. Üstelik hidrojenin tutuşma sıcaklığı benzininkinden daha düşüktür. Hidrojen, benzinden daha fazla havayla karışmakta ve bunun sonucu olarak tam yanma reaksiyonu tamamen gerçekleşmekte ve bu yüzden verim daha fazla olmaktadır. Ne yazık ki bu olay, bir yanma silindirin ortamındaki sıcak gazların sirkülasyonunu zorlaştırmaktadır (Furuhama, 1996).

Hidrojenin oksidasyonunun kimyasal enerjisini kullanmak için başka bir yol da direk elektrik enerjisine çevirmektir. Bu durumda bir yakıt pili kullanılabilir. (Şekil 3.2) tipik bir polimer yakıt pilini göstermektedir.



Şekil 3.3. Polimer elektro yakıt pilinin şeması

Bu şekle göre hidrojen, yakıt piline girdiğinde anotta bulunan platinyum katalizörü onu, hidrojen iyon ve elektronlarına ayrıştırır. Elektronlar dış devreden elektrik devresine geçerek katotta bulunan O₂ ile platinyum vasıtası ile birleşirler. Elektrolit membrandan geçen H₂ iyonları katottaki O₂ ile reaksiyona girmekte ve su oluşturmaktadır (Thomas and Zalowitz, 1999).

Yakıt pillerinin en önemli avantajı onların yüksek verimle enerji dönüşümüdür. Yakıt pili ile üretilen ısı kullanıldığında yakıt pilinin enerji dönüşümü %80 olmaktadır. Diğer taraftan elektrik santralleri kimyasal enerjisini termal enerjiye, daha sonra ise elektrik enerjisine çevirmekte ve bu tip bir santralin verimi sadece % 40 tan daha azdır (Appleby, 1993). Fakat yakıt pilleri daha gelişime ihtiyaç duymaktadırlar. Ömürlerinin uzun olmaması pratiksel problemlerden birisidir. Çünkü onların CO₂, CO, sülfür bileşikleri veya kendi elementlerinin difüzyonlarından dolayı kendiliğinden bozunmakta ve bu sebeple elektrot ve elektrolitlerin zehirlenmesine neden olmaktadır. Bir elektrolit membranların kırılması durumunda çok miktarda O₂ ve H₂ veya hava birbiriyle karışmakta ve patlamaya sebep olmaktadır. Elektrot ve elektrolitik membranlar için elektro kataliz ve maddeleri için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ne yazık ki pahalı maddeler ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Barendrecht, 1993).

3.6. Hidrojenin Depolanması

Hidrojen birçok insan tarafından ideal bir yakıt düşünülmesine rağmen onun depolanması dağıtımı ve taşınması problem olmaya devam etmektedir. H₂ saklamanın yolu gaz, sıvı ve katı olmak üzere 3 farklı şekilde saklanabilir.

Katı halde Hidrojen Depolanması, Hidrojen atomları çok küçük olduğundan atomlar arasındaki boşluğa kolay girmekte ve Titanyum, zirkonyum ve Vanadyum veya nadir elementleri ile kolaylıkla M-H bağları oluşturabilmektedir. Bu H₂, hidrojen saklayan maddeler olarak isimlendirilen maddelere bağlanmakta veya absorbe edilmektedir. Yukarıda 3 farklı hidrojen saklama yaklaşımından söz edilmektedir. Bunlardan katı halde saklama gaz halinde sıkıştırılmış (150 atm) olandan 8 kat ve sıvı halde olandan birkaç kat H₂ yoğunluğu olarak daha fazladır. Bunun anlamı H₂ saklama katıları, hidrojeni daha yoğun bir şekilde saklamaktadır. Üstelik hidrojen saklama katıları hidrojeni hava ortamı ve basıncında saklarken gaz ve sıvı durumda saklamalarda yüksek basınca ve ya oldukça düşük sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden katı halde saklamak, emniyetli, güvenilir ve H₂ saklama yolunun en uygun olduğu yoldur. Üstelik katı halde saklama geri dönüşüme sahiptir. Eğer hidrojen saklama maddeleri ile sıvı hidrokarbonların hidrojen içeriklerinin bir

karşılaştırılması yapılacak olunursa hidrojen saklama maddelerinin daha fazla hidrojene sahip olduğu söylenebilir.

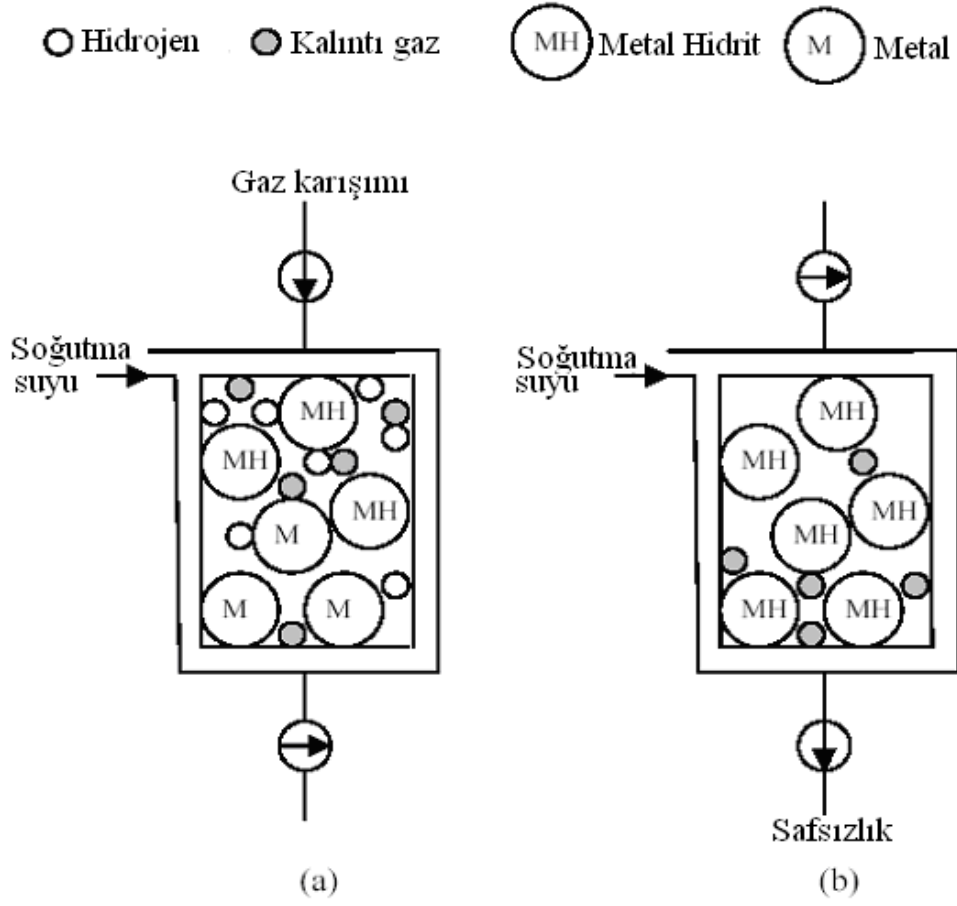
Bu nedenle uzun süreli hidrojen enerjisinin kullanımı için katı halde saklama fosil yakıtlara dayanan enerji sektörüne bir alternatif olarak bakılabilir (Pietrogrande and Bezzeccheri, 1993).

MH-Ni(OH)₂ pillerinin gravimetrik ve hacimsel enerjisi yoğunlukları şarj edilebilir lityum pillerinden daha düşük olmasına rağmen MH- Ni(OH)₂ pilleri emniyet ve fiyat açısından pillerinden daha avantajlıdır (Scrosati, 1997).

Hidrojen saklama maddeleri H₂ saflaştırma işlemlerinde kullanılabilir. H₂ saklama maddeleri hidrojeni seçici karışımında absorbe ve desorbe ettikleri için bir gaz karışımında çok saf H₂ üretebilir. Ham gaz H₂ saklama maddesi ile doldurulan ortama konulmakta ve H₂ şekil 3.4.a' da görüldüğü gibi onunla reaksiyona girmektedir. Bilindiği gibi absorpsiyon düşük sıcaklıkta desorpsiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Bu nedenle sistem, hidrojenin absorplanabilmesi soğutulmaktadır. Safsızlık sistemin dışında kalmakta ve sadece saf hidrojen Şekil 3.4.b' de görüldüğü gibi hidrit formatta metal yapısında kalmaktadır.

Bu metot diğer metotlara nazaran çok daha ucuz olmaktadır. Çünkü diğer metodlar kullanıldığında , hidrojeni gaz karışımından ayırmak için hidrojenin kaynama noktası olan 20 K'e inmek gerekebilir. Üstelik hidrojen saklama maddelerinin saflaştırılmasında kullanılması durumunda hidrojen zaten metal ile girdiği için yüksek basınca ihtiyaç duyulmaz (Sastri, 1998).

Çizelge 3.2' de görüleceği gibi bir çok hidrojen saklama materyalleri hacimsel hidrojen yoğunlukları yüksek olduğundan onların sabit sistemde kullanımı uygundur. Ancak metal hidritlerdeki hidrojen ağırlık fraksiyonu sıvı hidrojeninkinden daha düşük olduğundan metal hidritler hareketli saklama sistemlerinde kullanıldığından dezavantaja sahiptir. Örneğin 200 kg, % 2 H₂ içeren (TiFe) hidrojen saklama alaşımı 44 kW gücüne sahip bir arabayı sadece 150 km götürmektedir. Bu ise düşünülen 500 km'nin oldukça altındadır (Buchner, 1978).



Şekil 3.4. Hidrojen saflaştırmanın şematik gösterimi

Çizelge 3.3. Çeşitli hidrojen saklayan maddelerin hidrojen içerikleri.

Ortam	Yoğunluk (g/ml)	H ₂ İçeriği (Wt.% H ₂)	Hacimsel H yoğunluğu (10 ²² atoms H/ml)
H ₂ , sıvı (20 K)	0.071	100.0	4.2
H ₂ , gaz, 100 atm.	8.2 × 10 ⁻⁵	100.0	0.5
NH ₃ , sıvı	0.60	17.7	6.5
CaH ₂	1.80 4.8	5.1	
MgH ₂	1.40 7.6	6.7	
ZrH ₂	5.60 2.2	7.3	
TiH ₂	3.80 4.0	9.1	
VH ₂	4.50 2.1	11.4	
Mg ₂ NiH ₄	2.60 3.8	5.9	
LaNi ₅	8.25 1.5	7.6	

3.6.1. Uygun hidrojen saklama maddeleri

Ancak oluşan hidritler çok stabil olduğu için hidrojeni koparmak kolay olmadığından hidrojen, saklama maddeleri için kritik bir iş olmaktadır. Diğer taraftan Fe ve Ni gibi bazı maddeler, stabil olmayan hidritler oluşturmazlar. Stabil hidritler oluşturan metaller stabil oluşturmayan metallerle karıştırıldığında alaşımlar hidrojeni kolaylıkla absorbe veya desorbe etmektedir. Bu alaşımlar hidrojen saklama maddeleri olarak isimlendirilir (Sastri, 1998).

3.6.1.1. Karbon adsorpsiyon tekniği

Bu teknik hidrojeni basınç altında oldukça gözenekli süper aktif grafit yüzeyine depolar. Bazı uygulamalarda soğuk ortam bazılarında oda sıcaklığı gereklidir. Mevcut sistem ağırlıkça % 4 hidrojen depolar. Bu verimin %8'e çıkması beklenmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz depolamaya benzer, ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulur. Grafitler ek ağırlık getirmesine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir (Dincer, 2002).

3.6.1.2. Hidrojenin basınçlı gaz olarak depolanması

Bu yöntem en ekonomik çözüm şekli olmakla birlikte hidrojenin enerji yoğunluğunun oldukça düşük oluşu ve taşıt boyutlarına bağlı olarak basınçlı kapların belirli boyutlarda yapılma zorunluluğu nedeni ile depolanan hidrojen miktarı ağırlık olarak yetersiz kalmaktadır. Üstelik kullanılan basınçlı kapların emniyetli olmaları gereği nedeniyle kap içindeki hidrojenin az olmasına karşın kabın boş ağırlığı da fazla olmaktadır. Bu durum küçük boyutlardaki taşıtlar için önemli sorunlar yaratmakta ve taşıtın bir depo yakıtla kat edebileceği mesafe kısalmaktadır. Depolama ve taşıma çevre sıcaklığında yapılabilir. Yüksek basınçtan dolayı depo içerisinde sıvı hale geçen kısmın enerji kaybı söz konusu değildir.

3.6.1.3. Hidrojenin sıvı olarak depolanması

Sıvı hidrojen bilinen yakıtlar içerisinde kaynama noktasındaki yoğunluğu en küçük ve özgül itme kuvvetinin en yüksek olması sebebiyle roketler, süpersonik ve

hipersonik uzay araçlarında yakıt olarak kullanılır. Hidrojen yaklaşık 20 K ve 2 bar' da sıvılaşır. Sıvı hidrojen ısı transferini ve kaynama olayını minimize eden süper izoleli dizayn edilmiş çift cidarlı kriojenik kaplarda depolanır. Taşıtlar için gerekli yakıt hem sıvı hem de gaz fazdan çekilerek motora sevk edilir. Hidrojen taşıtları için sıvı hidrojenin (LH2) tankları Japonya, Almanya ve Amerika' da gösterimin amacı ile başarı ile kullanılmaktadır.

Hidrojenin sıvı halde depolanmasının bir takım yararları ve zararları vardır.

- a) Ağırlık olarak nispeten hafif bir depolama şeklidir.
- b) Hidrojen yakıtı, yüksek basınç sıvı hidrojen pompası yardımı ile silindire, direkt olarak püskürtülebilir. Eğer gaz silindire ölü hacmin tam merkezinden püskürtülürse sıkıştırma oranı dizel motorlarındakine yakın bir değere çıkartılabilir.
- c) Taşıtta eğer klima ünitesi varsa sıvı hidrojen soğutma amaçlı kullanılabilir.
- d) Kontrolsüz yanma önlenir ve NO_x emisyonlarında azalma sağlanır.
- e) Sıvılaştırma için gerekli enerji büyüktür. Sıvılaştırma için hidrojen gazı kullanılmaktadır. Hidrojenin gaz halden sıvı hale geçerken bir kısmı buharlaşır bu sebeple faz değişiminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir.
- f) Sıvı olarak hidrojenin tanklarda depolanması ve kullanılması sırasında buharlaşma kayıpları meydana gelir. Hidrojenin tanklarda depolanması, düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden kullanılacak yakıt tankının, ısı yalıtımının çok iyi yapılması gerekmektedir. Depo yalıtımının tam anlamı ile yapılması nedeni ile oluşan ısı transferi, depo basıncının artmasına neden olur. Basıncın artmasını önlemek için buharlaşan hidrojenin atmosfere atılması gerekir.

Genel sonuç olarak hidrojen kompreslenmiş (Ogston ve ark., 2000; Billon ve ark.,1997) ya da sıvılaştırılmış (Billon ve ark., 1997), H₂ tanklarında veya aktif karbon (Noh ve ark., 1987) üzerinde adsorbsiyonla, H₂ depolama alaşımlarından sodyum bor hidrür (Schlesinger ve ark., 1953; Amendola ve ark.,2000), NaH (Di Pietro and Skolnik 2000), LiH₂ (Mcclain ve ark., 2000) ve NaAlH₄ (Bogdanovic ve ark., 2000) gibi kimyasal hidritler kullanılarak depolanabilir. Bu metotlar arasında yukarıda bahsedilen H₂ depolayan oluşumların kullanılması yakıt hücreli araçlarda önemli bir rol oynadığı düşünülebilir. Ancak bu metot için alaşımın yapısından kaynaklanan ağırlığı (birim kütle başına çok az H₂ depolama) tekrar eden depolama

ve H₂ salınımlarından alaşımın daha ince partiküllere dönüşmesi ve yapısının değişmesi gibi birçok problemler vardır. Bu nedenle H₂ depolayan alaşımların araçlarda H₂ yakıt amaçlı kullanılması pek uygun düşmemektedir.

Bu nedenle son zamanlarda dikkatler, NaBH₄ (Amendola ve ark.,2000; Kojima ve ark., 2002; Li ve ark.,2003), LiBH₄ (Dunn ve ark., 1991; Kong ve ark., 1999; Aiello ve ark., 1999; Zuttel ve ark., 2003; Kojima ve rak., 2004) gibi fazla hidrojen içeren kimyasal hidrürler üzerinde toplanmıştır. Çünkü bu bileşikler, hem ağırlık hem de hacim yüzdesi olarak daha fazla hidrojen içermektedirler (Amendola ve ark.,2000; Kojima ve ark., 2002; Li ve ark.,2003; (Dunn ve ark., 1991; Kong ve ark., 1999; Aiello ve ark., 1999; Kojima ve rak., 2004) (Dunn ve ark., 1991; Kong ve ark., 1999; Aiello ve ark., 1999; Zuttel ve ark., 2003; Kojima ve rak., 2004).

3.7. Hidrojen Enerjisinin Dünyadaki Durumu

Dünyada çeşitli ülkelerde hidrojen enerji araştırmaları yapılmaktadır. Brezilya ve Güney Amerika'da en büyük hidrogüç tesisi Haipu' dur. Burada elektrolitik hidrojen üretilir. Üretilen hidrojen gazdır. Japonya'da WE-NET (World Energy Network) projesi ile Tokyo metropolitan bölgesinde hidrojen kullanımı ile oluşacak azot oksit emisyonundaki azalma potansiyeli araştırılmaktadır (Momirlan and Veziroğlu,2002; Hijikata, 2002). WE-NET Programı Japonya' nın Uluslar arası Ticaret ve Endüstri Bakanlığınca desteklenmektedir. Bu programda Japonya hidrojen enerji sisteminde ilerleme sağlamak üzere 2020 yılına kadar 4 milyar\$ harcamayı planlamaktadır. Gelecekte de Pasifik denizinin ekvator bölgesinde yapay bir adada solar radyasyon kullanarak deniz suyundan elektrolizle hidrojen üretmeyi planlamaktadırlar.

Almanya da ise Neurenburg yakınlarında mini bir hidrojen enerji sisteminin kurulduğu bir program yürütülmektedir. Solar-Wasserstoff-Bayern burada solar hidrojen tesisi, depolama sistemi ve hidrojen kullanma sistemleri kurmuştur. Almanya ayrıca Suudi Arabistan ile ortak yürüttüğü Hysolar programı ile Suudi Arabistan'ın Riyad yakınında solar hidrojen üretim tesisi kurulması planlanmaktadır (Abaoud and Steeb, 1998) . Suudi Arabistan ayrıca solar hidrojeni sürekli ihraç etmeyi planlamaktadır. Diğer uluslararası başarılı program Avrupa ve Kanada arasındaki Euro-Quebec'tir (Drolet, 1996). Bu programda nispeten ucuz olan

hidrogüçten üretilerek Kanada'dan Avrupa'ya ithal edilecek sıvı hidrojenin deniz aşırı taşınımı, depolanması ve kullanım alanları araştırılmaktadır. İzlanda da ise hükümet, üniversiteler, taşıma şirketleri, fabrikalar ve çok uluslu araba ve petrol şirketleri konsorsiyum oluşturmuş ve 2030 yılına kadar İzlanda' nın tamamen hidrojen ekonomisine geçmesini planlamışlardır (Goltsov and Veziroğlu, 2001; Arnason and Sigfusson, 2000). Bunlardan başka INTA solar hidrojen tesisi (İspanya), SAPHYS küçük ölçekli fotovoltaik-hidrojen enerji sistemi (İtalya, Almanya, Norveç) ve PHOEBUS pilot tesisi (Almanya) gibi birçok proje yürütülmektedir (Elam ve ark.,2003).

Son yıllarda hidrojenin kara taşıtlarında kullanımına yönelik olarak hidrojen yakıtını kullanan araçlar gösterime girmiştir. Yolcu araçlarında BMW (LH₂), Renault (LH₂) ve ZEVCO(CGH₂); kamyonet tipi araçlarda Daimler-Benz (CGH₂), Hamburg Hidrojen Derneği (CGH₂), PSA (CGH₂) ve ZEVCO (CGH₂) ve şehir otobüslerinde ise Ansaldo (LH₂), Daimler-Benz (CGH₂), Hidrojen sistemleri (LH₂), MAN (LH₂ ve CGH₂), Neoplan (CGH₂) firmaları hidrojen ile çalışan araçlarını gösterime sokmuşlardır [8]. Bunlara ek olarak araçların %65' inin skoter (küçük motosiklet) olduğu Tayvan' da yakıt hücreli skoter kullanımı desteklenmekte ve ZES (sıfır emisyonlu skoter) Asya Pasifik Yakıt Hücre Teknolojisi Ltd. ve Kwang-Yang Motor Co. işbirliği ile üretilmektedir (Tso and Chang,2003).

Petrol şirketlerinin enerji ortamı olarak hidrojene bakışları kuşku dolu olsa da son yıllarda bu bakış açısı değişmektedir. Bu şirketlerden Londra' da Royal Dutch Shell, Shell Hidrojen adını verdikleri şubelerine hidrojen konusunda araştırma yapmaları için 500M\$ yatırım yapmıştır. BP' de benzer bir girişimde bulunmuştur (Bockris, 2002).

3.8. Materyal

3.8.1. Deneyde kullanılan materyaller

- Sodyum bor hidrür (NaBH_4)
- Multimetre
- Aumetre (UNI-T DT830B)
- Frekans Jeneratörü
- Potasyum hidroksit (KOH)
- Sodyum hidroksit (NaOH)
- Platin elektrot (Pt elektrot)
- Hassas terazi (Rad Wag)
- (Çalkalayıcı)(ST 402)

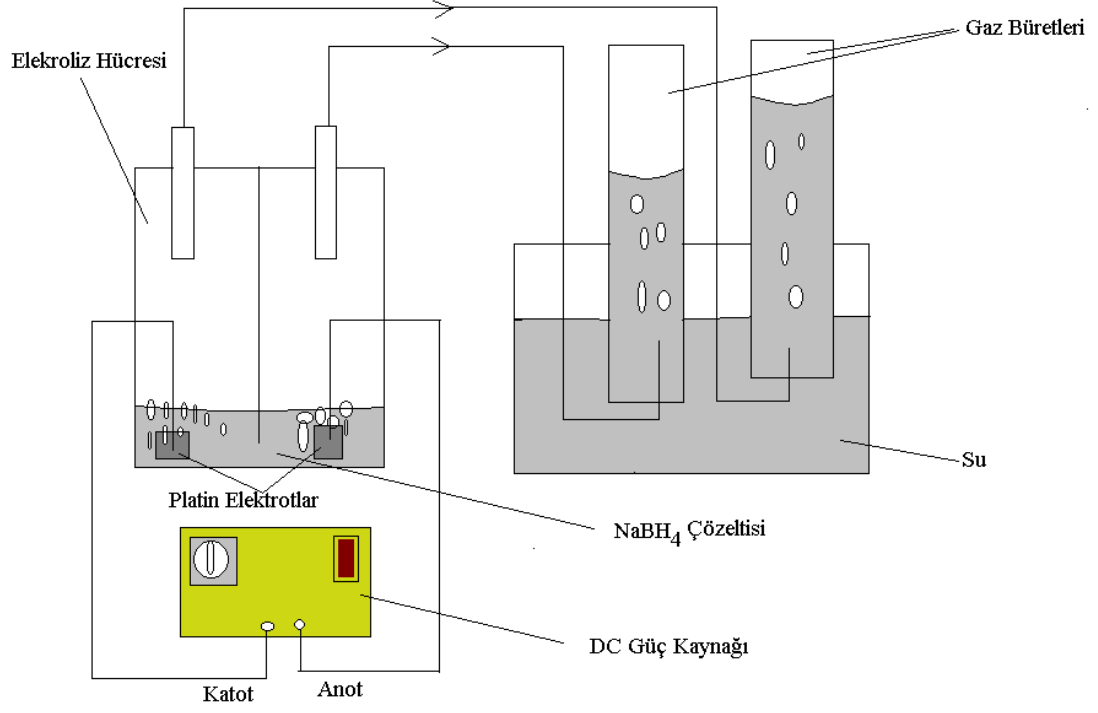
3.9. Yöntem

Sodyum borhidrürün hidrolizi üzerine elektriksel alanın etkisinin incelendiği deneylerimizde izlenen yol aşağıda anlatıldığı gibidir. DC voltajla (Doğru akımla) uygulanan elektriksel alanın etkisini görmek için özel hücre hazırlandı bu hücre anot ve katot olmak üzere iki bölmeye sahip iç hacmi yaklaşık 30-35 mL' lik fiber glas dan yapılmış basit bir elektroliz hücresidir. Her bölme oluşan gazın birbirine karışmasını engellemek için çözeltinin alt kısımlarına kadar erişebilen bir ara duvarla ayrılmıştır. Her bölmede uygulanan gerilimi taşıyan bakır elektrot plakalar bulunmaktadır. DC voltaj bu plakalara güç kaynağından bakır teller bağlanarak iletim sağlanmıştır. Oluşan gaz ise bu bölmelerden dışa birer cam ve silikon hortum sayesinde taşınmış ve gazın hacmi, kurulan su tuzağı düzeneğiyle oluşan gaz bir mezürde toplanarak belirli zaman aralılarında okunmuştur. Kullanılan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 3.5-6' da verilmiştir. İstenilen sıcaklığa getirilmiş termostata yerleştirilmiş düzenek istenilen yüzdelere sahip distile su ile hazırlanmıştır. Çözelti ile üst kısmından doldurulduktan hemen sonra süre başlatılarak gaz hacmi toplanmaya başlamıştır.

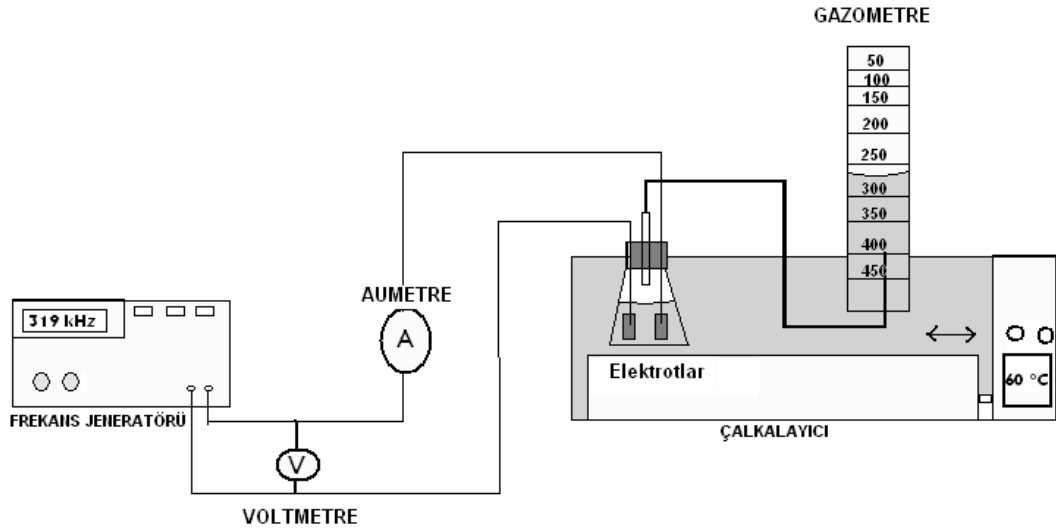
AC (Alternatif akım)uygulanarak oluşturulan elektriksel alanın hidroliz üzerine etkisini görmek için ise ilgili deneyler tek bölmeli cam bir hücre içinde yapılmıştır. Farklı tür dalga boylu frekanslar ise frekans jeneratörü ile sağlanmıştır. Devreden

geçen akım ve uygulanan voltaj ise devreye bağlanan ampermetre ve voltmetre ile ölçülmüştür.

3.9.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan sistemler



Şekil 3.5. Doğru akım varlığında yapılan deneyler için hazırlanan düzeneğin şematik gösterimi.



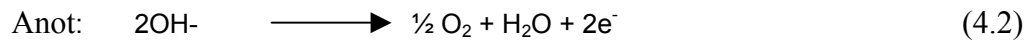
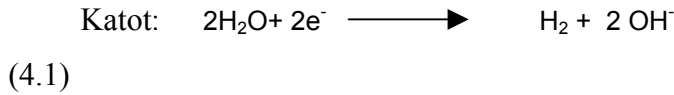
Şekil 3.6. Alternatif akım varlığında yapılan deneyler için hazırlanan düzeneğin şematik gösterimi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

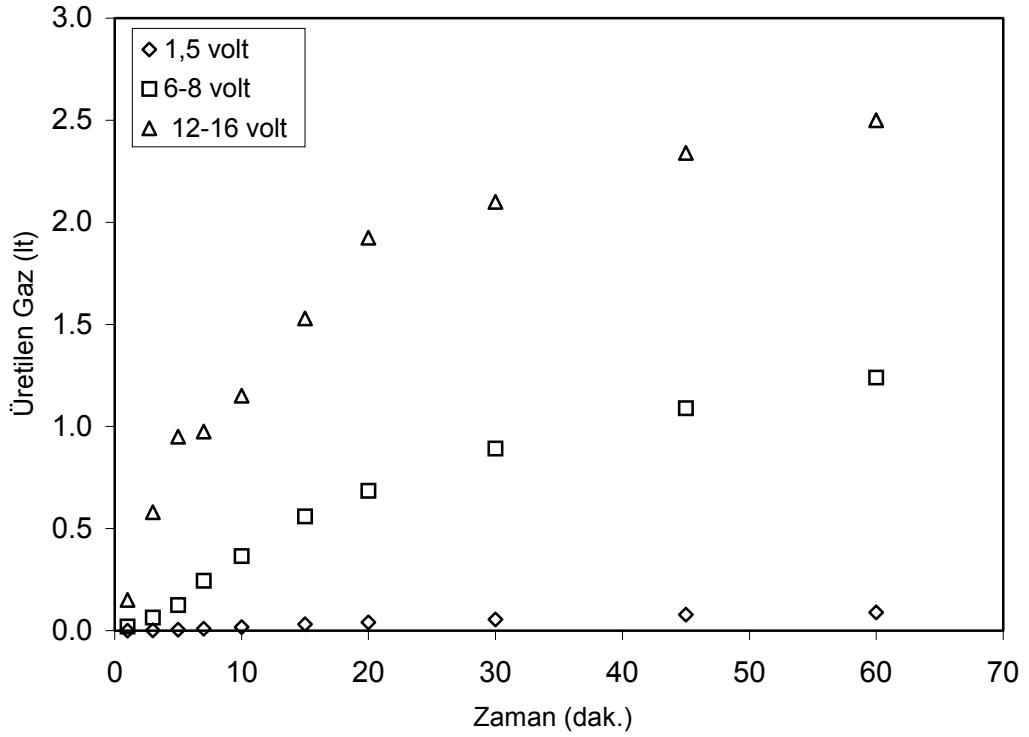
4.1. Elektriksel Alanın Sodyum Bor hidrür Hidrolizine Etkisi

4.1.1. Doğru akımla oluşturulan elektriksel alanın sodyum bor hidrolizine etkisi

Bu amaçla 2 farklı çıkışı olan ve deneysel kısımda verilen elektroliz hücresi kullanılmıştır. Elektroliz hücresine 1.5, 6-8, 12-16 V DC voltaj ayrı ayrı uygulanarak 60 dak. boyunca anot ve katotta çıkan gazların hacimleri gazometrede farklı zaman aralıklarında okunmuştur. Şekil 4.1 Katot elektrotunda çıkan gazların hacimlerinin, Şekil 4.2 ise anotta çıkan gazların hacimlerinin zamanla değişimini vermektedir. Bilindiği gibi KOH ve NaOH gibi iletkenlik sağlayan elektrolitlerin var olduğu bir çözeltiye 2 elektrot DC voltaj ile oluşturulan bir elektriksel alanda bu çözeltiye batırılırsa katot ve anotta şu kimyasal reaksiyonlar oluşur.

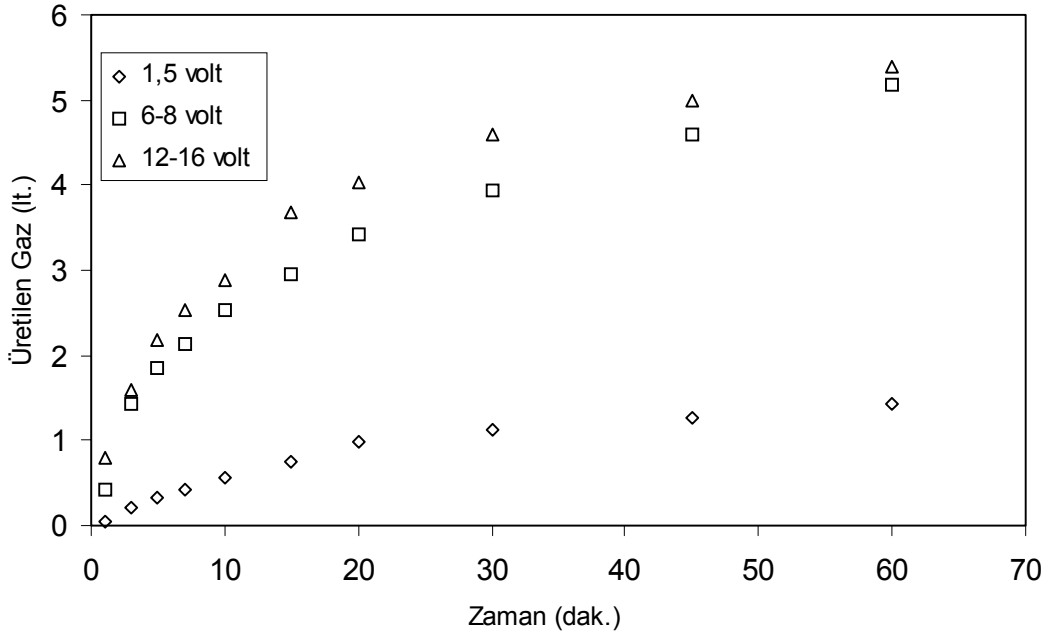


Bu tip bir elektro kimyasal ayrışmada temel sorun elde edilen hidrojen yada aynı hidrojeni üretmek için harcanan enerji fosil yakıtlardan elde edilenden 3-5 kat daha pahalıdır. Bu yüzden çok istenmesine rağmen suyun elektrolizinin kullanımı sınırlıdır. Ayrıca bu proses hem çok temiz hem de güvenilir ve elde edilen hidrojen oldukça saftır. Yukarıdaki elektro kimyasal reaksiyonun standart serbest enerjisi, entalpisi ve entropisi sırasıyla $\Delta G = 1.23 \text{ V}$ veya 237.19 kJ/mol , $\Delta H = 285.85 \text{ kJ/mol}$ ve $\Delta S = 70.08 \text{ kJ/(mol K)}$, $\Delta G'$ nin 1.23 olmasının anlamı elektroliz olayını gerçekleştirmek için verilmesi gereken minimum voltaj olarak değerlendirebiliriz.



Şekil 4.1. Farklı DC voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle katot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi (Sodyum Hidroksitsiz) { %30 NaBH₄; 30°C }

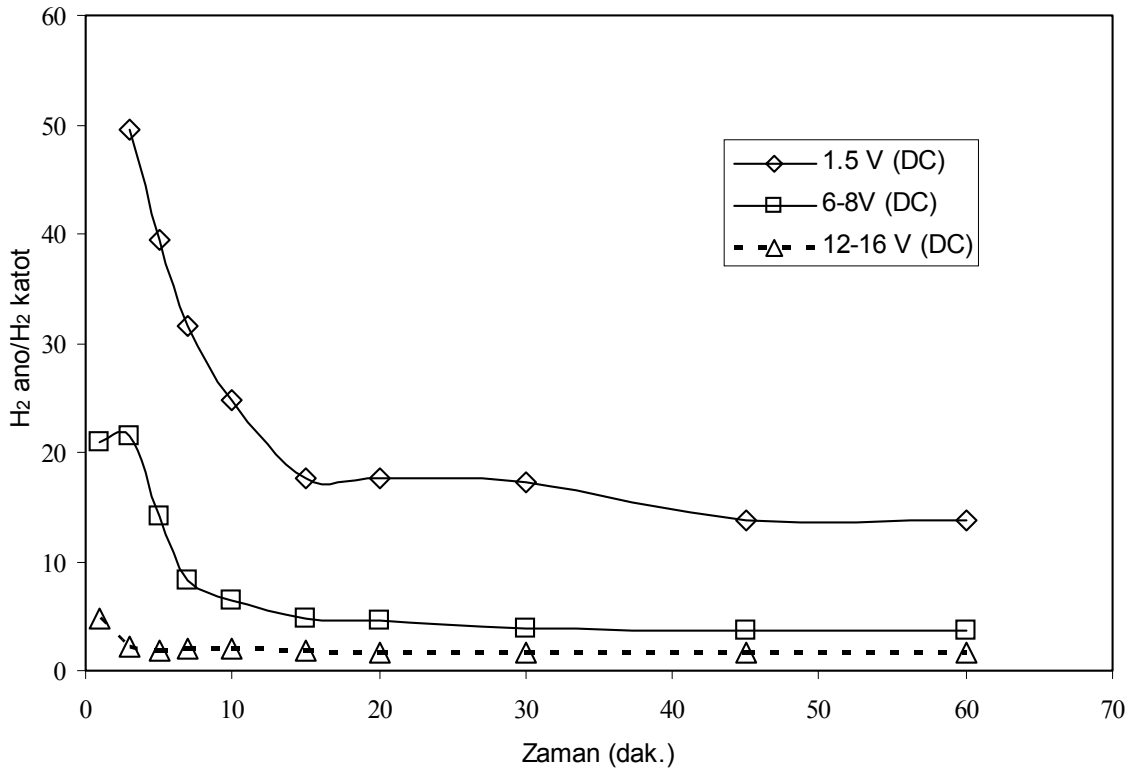
Yukarıda da ifade edildiği gibi suyun elektrolizinde temel sorun verilen enerjile elde edilen hidrojenin arasındaki enerji kayıplarıdır. Bu çalışmaların temel amaçlarından biride NaBH₄'ün varlığının suyun elektrolizini nasıl etkilediğini incelemektir. Şekil 4.1' de katotta oluşan hidrojenin (4.1) reaksiyona göre değişimi verilmektedir. Aynı şekilde görülebileceği gibi 1.5 ve 12-16 DC voltajla oluşturulan elektriksel alanlarda katot bölgesinde çıkan hidrojen gazları arasında oldukça büyük bir fark vardır.



Şekil 4.2. Farklı DC voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle anot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi (Sodyum Hidroksitsiz) { %30 NaBH₄; 30°C }

Şekil 4.2' de ise anot bölgesindeki çıkan gazların zamanla hacim değişimlerini göstermektedir. Anot bölgesinde hem sodyum bor hidrürün hidrolizden gelen hidrojen ve suyun (4.2) no' lu denklemine göre elektrolizinden gelen O₂ karışımı çıkmaktadır. Şekil 4.1' e göre suyun elektrolizi ile 1.5V DC voltajla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle katot bölgesinde çıkan H₂'nin miktarı yaklaşık olarak 90 mL olup (4.2)' nolu reaksiyona göre anot bölgesinde oluşması gereken O₂, 45 ml olması gerekir. Fakat 4.2' nolu şekilde görüleceği gibi oluşan H₂+O₂ karışımı yaklaşık 1400 ml olmaktadır. Bu da bize elektriksel alanın NaBH₄' ün bozunması üzerinde oldukça etkin olduğunu göstermektedir. Bu durumda düşük voltajla oluşturulan elektriksel alanın etkisiyle $\frac{H_2(anot)}{H_2(katot)} = 15$ olmaktadır. Aynı hesabi 12-16 volt DC akımla oluşturulan elektriksel alana uygulayacak olursak $\frac{H_2(anot)}{H_2(katot)} = 1,65$ civarında bir değer bulunur. Bu da elektriksel alanın oluşturulduğu voltajın değeri arttıkça sodyum borhidrürün varlığında anot ve katotta oluşturulan H₂ oranlarının azaldığını dolayısıyla sodyum borhidrürün bozunmasının yanında elektroliz verimini arttığını söyleyebiliriz.

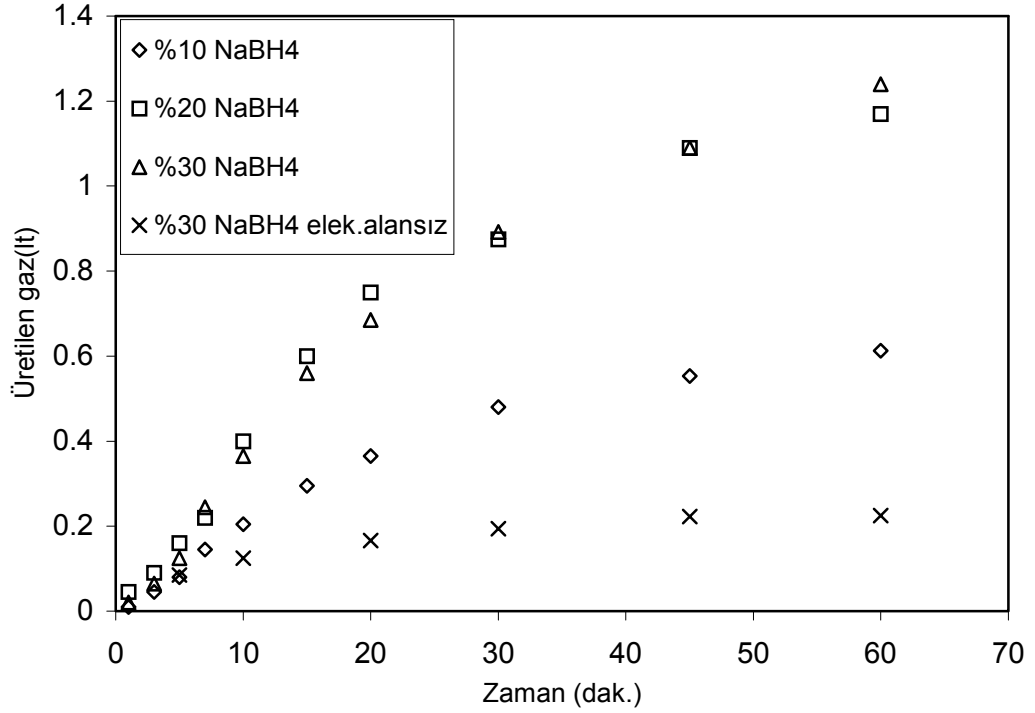
Şekil 4.3’ te $H_2(\text{anot})/H_2(\text{katot})$ oranının farklı voltaj ile oluşturulan elektriksel alan için zamanla değişimini göstermektedir. Şekilde görüleceği gibi bu oran 1,5 voltaj için 15 dakikaya kadar hızlı bir şekilde azalmakta ve 15 dakika sonrasında ise hemen hemen 15 civarında sabitlenmektedir. 6–8 volt için ise aynı şekilde 10dk dakikaya kadar hızlı bir şekilde düşmekte ve daha sonra ise $H_2(\text{anot})/H_2(\text{katot})$ oranı 5 civarında sabitlenmektedir. 12–16 voltta ise ilk 3 dakikaya kadar azalmakta daha sonra ise 2 civarında sabitlenmektedir. Bütün bunlardan çıkarılacak sonuç; voltajın artmasıyla elektrolizinde hızlı bir şekilde artmış olabileceğini fakat bunu yanında da sodyum borhidrürün elektriksel alan etkisiyle hidrolizinin artabileceği göz önüne alınabilir. Diğer taraftan elektrolizdeki bu artışın NaBH_4 ’ün suyun elektrolizi için gerekli olan standart serbest enerjiyi düşürüp düşürmediği konusunda bu değerlerden sonuç çıkarmak oldukça zordur.



Şekil 4.3. Farklı elektriksel alanların anot ve katotta üretilen H₂ oranlarına etkisi

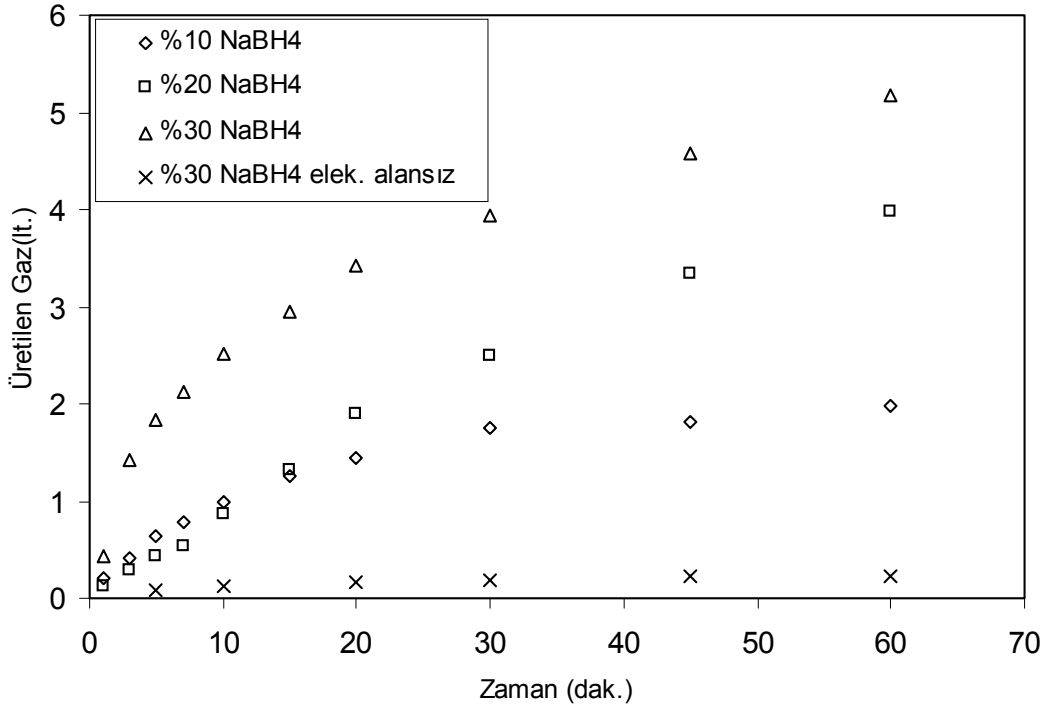
Farklı sodyum borhidrür konsantrasyonlarının etkinliğini incelemek amacıyla, %10, %20, %30 NaBH_4 içeren çözeltilere 6-8 volt DC ile oluşturulan elektriksel

alanın, anot ve katottaki bozunma davranışı 60 dakika boyunca çıkan gazların hacimleri su tuzağı kullanılarak gazometreyle ölçülmüştür. Anot ve katot bölgesindeki gaz çıkışlarından elde edilen sonuçlar Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' te verilmiştir. Aynı şekiller üzerinde sodyum borhidrürün elektriksel alan uygulanmadan kendi kendine bozunması zamana bağlı olarak verilmiştir.



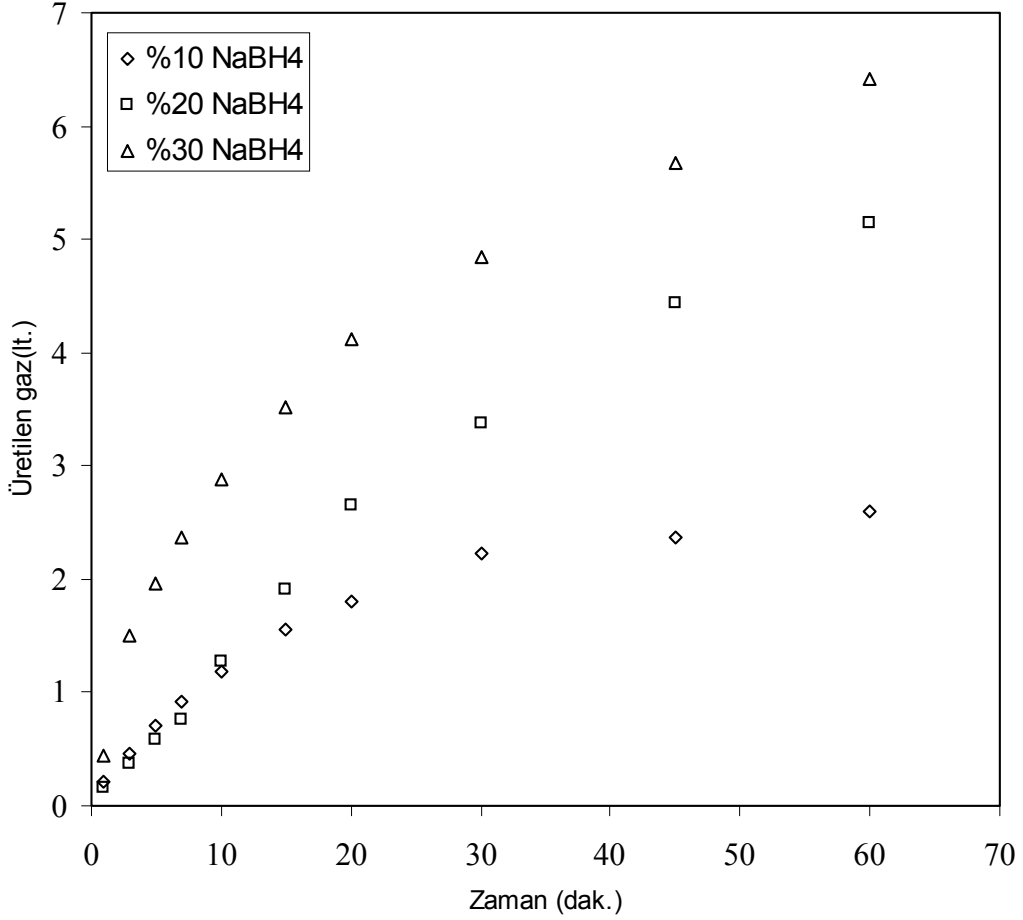
Şekil 4.4. Farklı konsantrasyona sahip sodyum bor hidrürün çözeltisi varlığında elektriksel alanın etkisiyle katot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi (Sodyum Hidroksitsiz)

Şekil 4.4' te % 10 sodyum borhidrür varlığında katotta çıkan gaz miktarı %20 ve %30 sodyum borhidrür varlığına göre oldukça düşüktür. Fakat %20 ve %30 sodyum borhidrür varlığında katotta suyun elektroliziyle oluşturulan hidrojen miktarında fazla bir değişim yoktur. Buda bize %20 sodyum borhidrür içeren çözeltilerin konsantrasyonunun daha fazla artmasıyla elektroliz verimin artmayacağını göstermektedir.



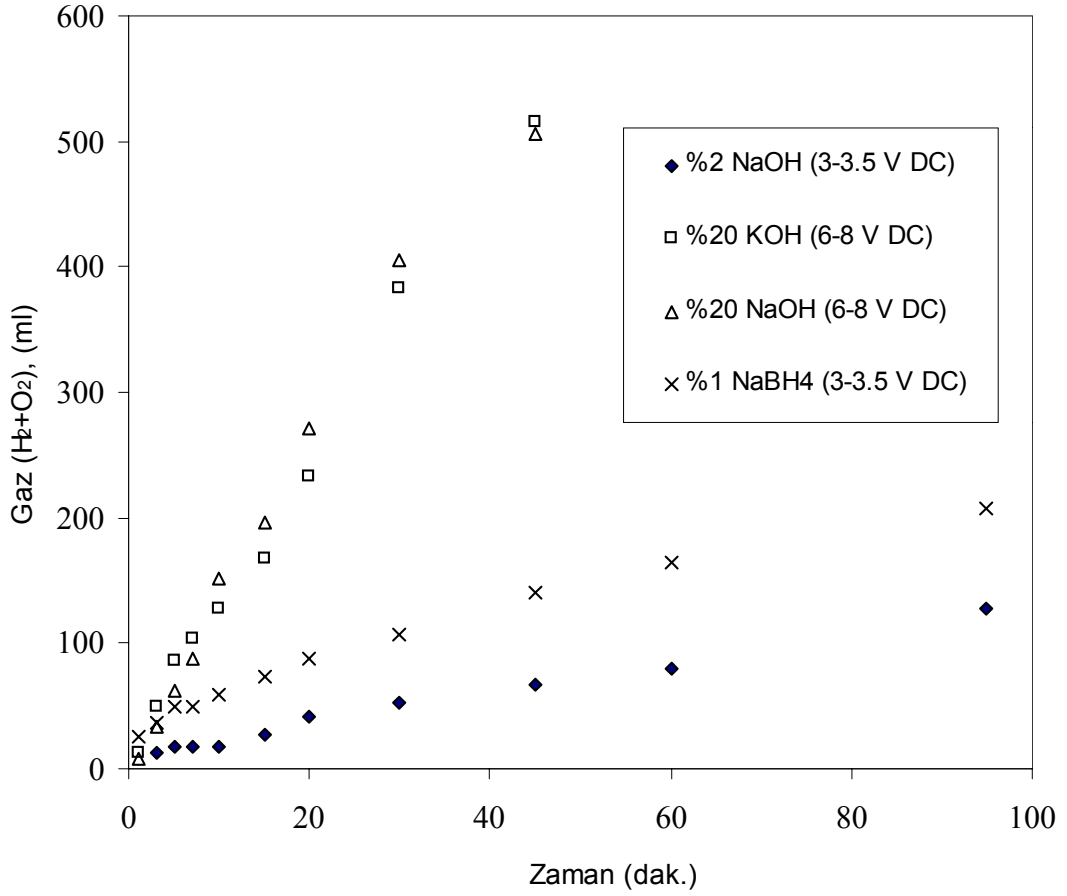
Şekil 4.5. Farklı konsantrasyona sahip sodyum bor hidrür çözeltisi varlığında elektriksel alanın etkisiyle anot bölgesinde çıkan gaz hacimlerinin zamanla değişimi (Sodyum Hidroksitsiz) {6-8 DC volt; 30 °C}

Şekil 4.5' te ise %10, %20, ve sodyum borhidrür varlığında anotta çıkan gazların hacimleri arasında büyük bir fark olduğu kolaylıkla görülebilir. Bu nedenle anotta %20 ve %30 sodyum bor hidrür varlığında çıkan gazların hacimlerinde büyük bir farkın olması sodyum borhidrürün hidrolizinin konsantrasyon arttıkça, arttığını göstermektedir. Hem anot hem katotta elde edilen gazların toplam hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4.6' da verilmiştir.



Şekil 4.6. Farklı yüzdeliklerde sodyum bor hidrür ile 6-8 volt elektriksel alanda yapılan deneyde anot ve katot bölmelerinde oluşan toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi (Sodyum Hidroksitsiz) {6-8 DC volt; 30 °C}

Şekilde görüleceği gibi %10, %20, %30 sodyum bor hidrür içeren çözeltilerde 6-8 volt DC elektriksel alan varlığında üretilen gazların hacimleri sırasıyla 30, 20, 20 dakikaya kadar hızlı bir şekilde değişmekte fakat daha sonra ise lineer olarak davranmaktadır. Bunun muhtemel nedeni ise başlangıçtaki bozunmada sodyum bor hidrürün hidrolizinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesindedir. Fakat %20 ve %30 sodyum bor hidrür içeren çözeltilerde 20 dakikadan sonraki üretilen gazların zamanla değişimi birbirine paralel 2 farklı doğru şekilde takip ederken % 10 sodyum bor hidrür içeren çözelti ise daha düşük bir eğime sahip doğrusal bir davranış göstermektedir. Aynı çalışmanın yapılan diğer bir bölümünde ise suyun elektrolizinde kullanılan NaOH, KOH ve NaBH₄'ün zamanla ürettikleri toplam gaz hacimleri, 2 farklı elektriksel alan varlığında, zaman bağlı olarak Şekil 4.7'de görüleceği gibi incelenmiştir.

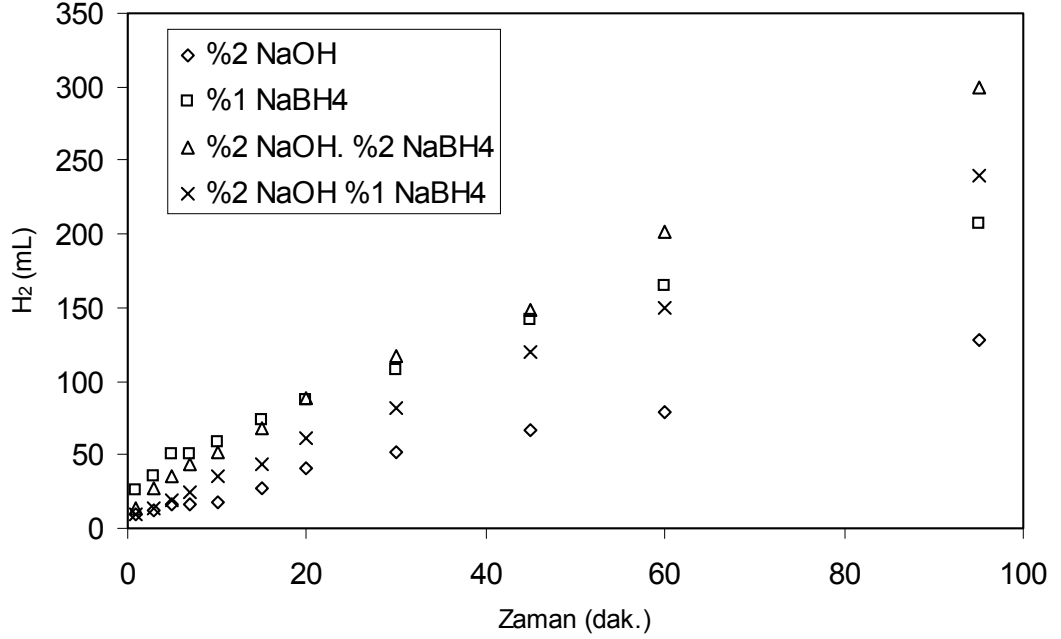


Şekil 4.7. Farklı elektrolitlerin suyun elektrolizine farklı elektriksel alanlar varlığındaki etkisi. (Sodyum Hidroksitsiz) {30 °C}

Şekilde görüleceği gibi %20 NaOH ve %20 KOH varlığında 6-8 volt DC ile oluşturulan elektriksel alan etkisiyle suyun elektrolizinde elde edilen toplam gaz hacimleri hemen hemen aynıdır. Oysa % 2 NaOH içeren ve %1 sodyum bor hidrür içeren ve 3-3.5 DC volt etkisiyle üretilen gaz hacimlerinin zamanla değişimlerinde görüleceği gibi % 1 NaBH₄ varlığında elde edilen gaz miktarı 95 dakika sonunda 200 ml civarında iken % 2 NaOH varlığında elde edilen toplam gaz 120 mL civarındadır.

Bu sonuçlar bizi, düşük konsantrasyonlarda sodyum bor hidrür ve sodyum hidroksit içeren çözeltilerde elektrolizin toplam gaz bazında nasıl etkilendiğini daha ayrıntılı olarak inceleme yolunu açmıştır. Bu amaçla % 2 NaOH ve % 1 NaBH₄, % 2NaOH ile %2 NaBH₄ ve % 2 NaOH ile %1 NaBH₄ çözeltilerinin 3-5 DC volt ile

oluşturulan elektriksel alan etkisiyle elde edilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8' de verilmiştir.

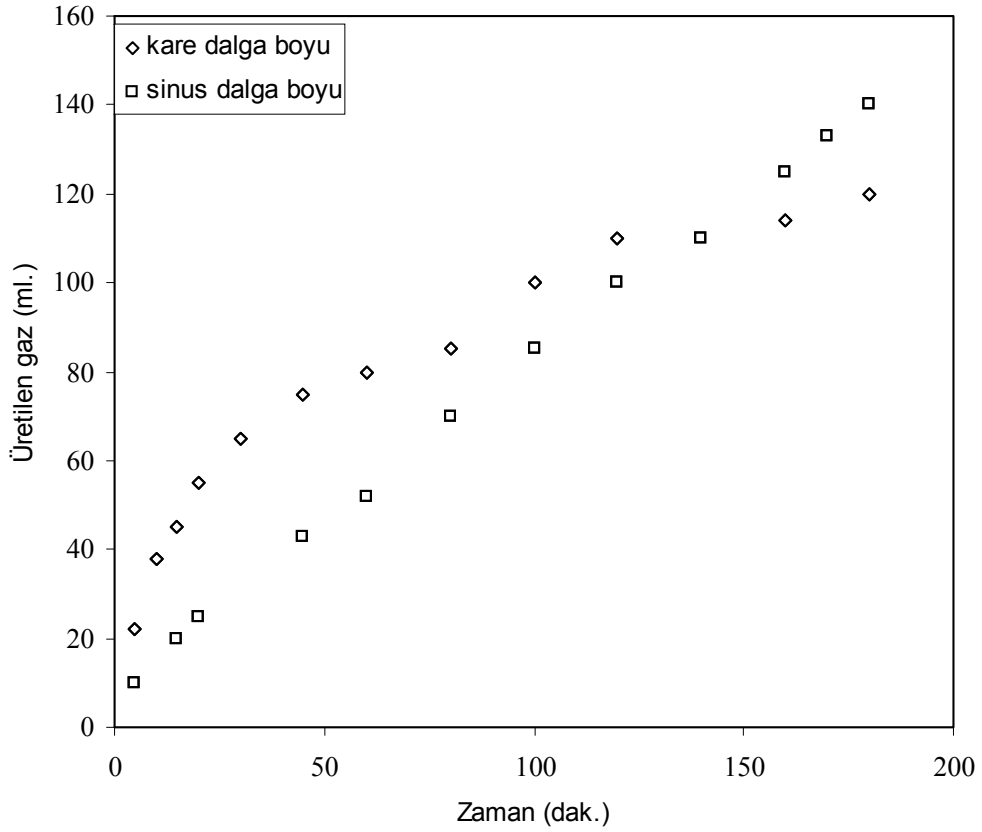


Şekil. 4.8. Sodyum bor hidrür ve sodyum hidroksit'in elektriksel alan varlığında elektroliz ve hidrasyonu sonucu anot ve katot bölmelerinde oluşan gazların zamanla değişimi (30 °C)

Şekilde görüleceği gibi, % 2 NaOH ve %2 NaOH + % 2 NaBH₄ çözeltilerinin elektroliz ve hidrolizinden elde edilen toplam gaz hacimleri zamana bağlı olarak lineer artmaktadır. Fakat % 1 NaBH₄ içeren çözeltinin elektrolizi ile elde edilen gazların hacimleri önce hızlı bir şekilde artmakta ve daha sonra ise azalmaktadır. Bütün bu sonuçlar ışığında elde edilen sonuçlar, göstermiştir ki düşük konsantrasyonlardaki NaOH ve NaBH₄'ün elektroliz ortamında bulunması NaBH₄'ün bozunmasını yavaşlatırken, hatta önlerken NaBH₄'ün tek başına bulunduğu çözeltide oluşturulan elektriksel alan hidrolizin hızlanmasına sebep olmaktadır. Eğer NaBH₄ ve NaOH'ün bir arada bulunduğu çözeltide NaBH₄ hidroliz olsaydı, elde edilen gaz hacminin zamanla değişiminin lineer olmaması gerekirdi.

4.1.2. Alternatif akım ile oluşturulan elektriksel alanın sodyum borhidrürün elektrolize etkisi

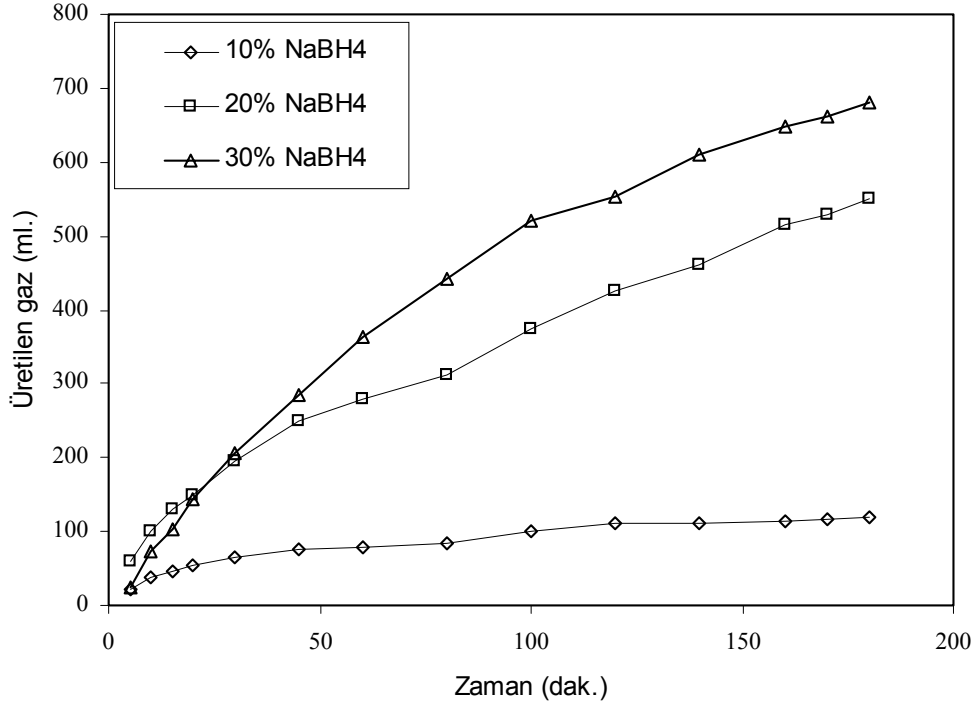
Bu çalışma grubunda ilk önce aynı frekansa sahip Kare ve sinüs dalgalarının % 10 sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizine etkisi incelenmiştir. Bilindiği gibi, alternatif akım ile oluşturulan elektriksel alanın varlığında suyun elektrolizi söz konusu olmadığı için, anot ve katot diye 2 ayrı gaz çıkışına da gerek yoktur. Şekil 4.9, %10 sodyum bor hidrür içeren çözeltinin 30 °C’ deki hidrolizine farklı dalgaların etkisiyle üretilen hidrojenin zamanla değişimini vermektedir.



Şekil 4.9. Farklı dalga tipleriyle oluşturulan elektriksel alanların NaBH_4 'in hidrolizine etkisi (%10 NaBH_4 , 319 kHz 30 °C , V_b :1.9 V, I_b :148ma, V_s :1,9 , I_s :51ma)

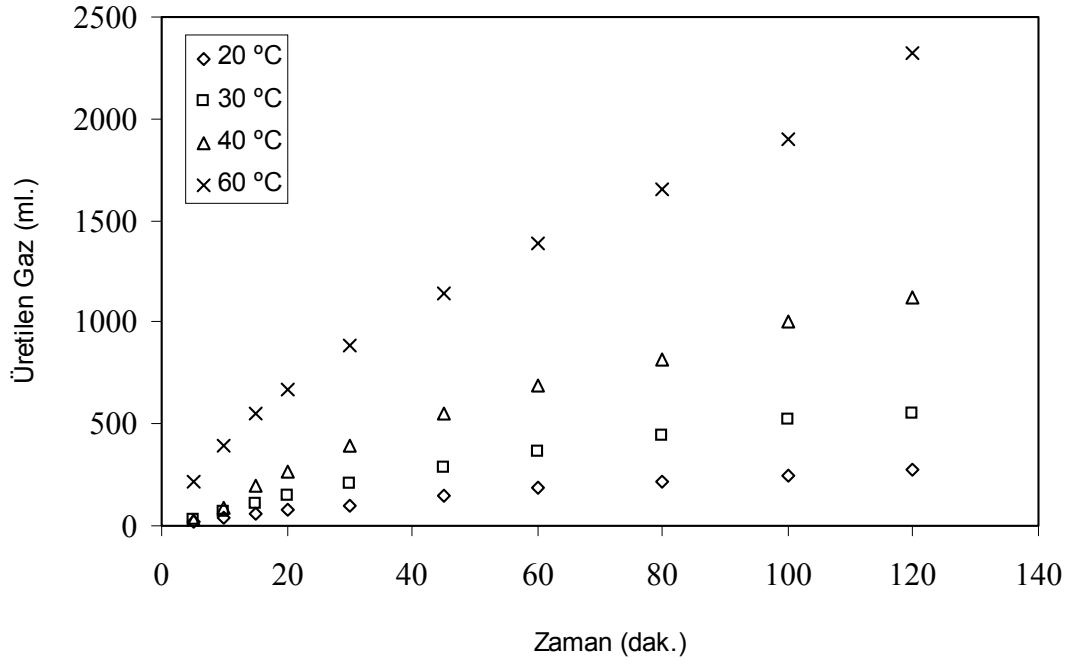
Şekil 4.9’ da görüleceği gibi sinüs dalga varlığında hidroliz olayı kare dalga varlığındakine göre daha düşüktür. Bu nedenle sodyum borhidrürün hidrolizini alternatif akım ile oluşturulan elektriksel alanda incelemek istersek, çalışmanın bundan sonraki kısımlarında kare dalga tipi kullanmanın daha iyi olacağını Şekil 9’da elde edilen sonuçlar bize göstermektedir. Bu amaçla 30 °C de 319 kHz’ e sahip

kare dalga ile oluşturulan elektriksel alanın % 10, % 20, ve % 30 sodyum bor hidrür çözeltilerinin zamana bağlı hidrolizi incelenmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.10' da verilmiştir.



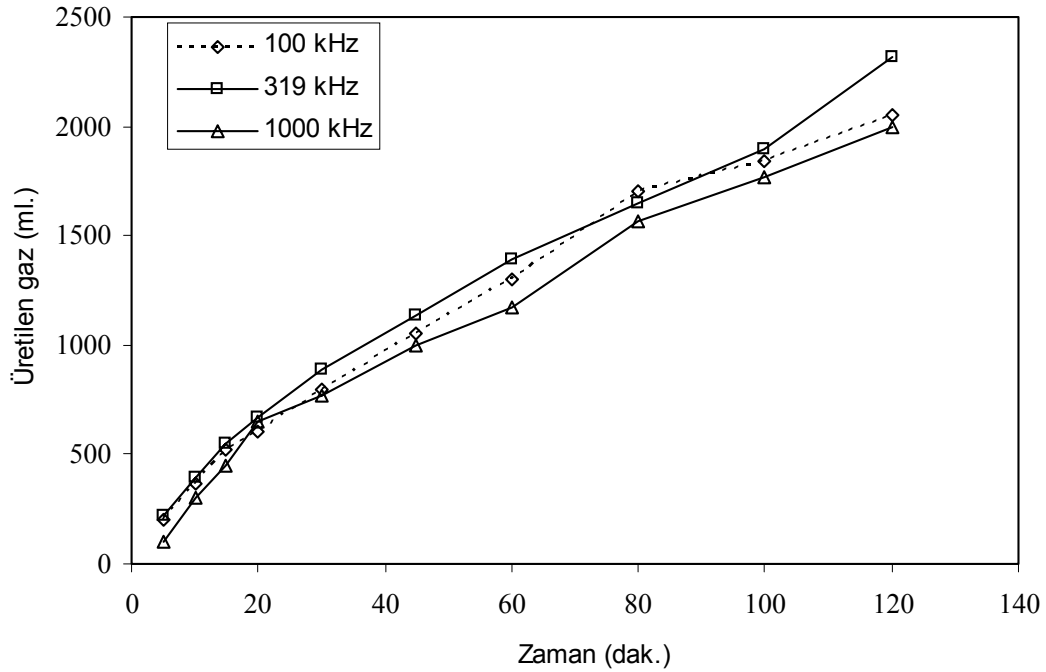
Şekil 4.10. Kare dalga varlığında oluşturulan sabit elektriksel alanın farklı konsantrasyonlarına sahip sodyum borhidrit çözeltilerinin hidrolizinin zamanla değişimi (30 °C, 319 kHz, kare dalga boyu)

Şekil 4.10' da görüleceği gibi sodyum borhidrür konsantrasyonunun artmasıyla üretilen H₂ miktarı da ilk 40 dakika içinde hızlı bir şekilde artarken daha sonra doğrusal olarak artmaktadır. Fakat Şekil 4.10' da görülen sonuçlar, 30 °C de sabit sıcaklıkta yapıldığı için farklı sıcaklıkların sodyum borhidrürün hidrolizini nasıl etkilediği hususunda bize fikir vermekten uzaktır. Bu amaçla % 30' luk sodyum bor hidrür içeren çözeltilere 319 kHz kare dalga kullanarak 20, 30, 40 ve 60 °C de sodyum bor hidrürün hidrolizi zamana bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11' de verilmiştir.



Şekil 4.11. Farklı sıcaklıklarda kare dalga varlığında oluşturulan sabit elektriksel alanın sodyum bor hidrür çözeltisinin hidrolizine etkisi (% 30 sodyum borhidrür çözeltisi, farklı sıcaklıklar V: 4.4 volt Akım: 80.5 amper)

Şekil 4.11' e göre sıcaklığın artması ile birlikte hidroliz olayı da hızlı bir şekilde artmaktadır. Fakat en fazla artış 40-60 °C arasında gerçekleşmiştir ve 30 dakikadan sonra bütün sıcaklıklardaki hidroliz olayı zamana bağlı olarak lineer bir davranış göstermiştir. Fakat bu lineriteye sahip doğruların eğimleri, sıcaklığın artmasıyla artmıştır.



Şekil 4.12. Farklı frekanslara sahip kare dalganın etkisiyle oluşturulan elektriksel alanın 60°C de %30 sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi (% 30 sodyum bor hidrür çözeltisi, 60 ° C' de farklı şiddetlerdeki dalga boyu farkı)

Sonuç olarak sodyum bor hidrürün hidrolizi alternatif akım varlığında yapılacaksa kare dalga, yüksek konsantrasyon ve yüksek sıcaklık kullanmakla elde edilen hidrojenin verimini artırabiliriz. Alternatif akım varlığında oluşturulan elektriksel alanın sodyum bor hidrürün hidrolizine etki eden diğer bir parametre ise kullanılan dalganın frekansıdır. Şekil 4.12 100, 319, 1000 kHz' lik kare dalga varlığında 60 °C de oluşturulan elektriksel alanın NaBH₄ ün hidrolizine etkisini göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek frekansa sahip kare dalgaların hidrolizi yavaşlattığı, tıpkı düşük frekanslara sahip (100 kHz) olanlarda olduğu gibi. Bunun muhtemel nedeni, yüksek frekansa sahip dalgaların üst üste binmesinden dolayı etkinliğini kaybettiğini, aynı şekilde düşük frekansa sahip kare dalgaların hidrolizi başlatmak için yeteri kadar enerjiye sahip olmadığı sonucuna varabiliriz.

Fakat sodyum borhidrür çözeltisinden hidrojen üretimi, farklı frekanslara sahip alternatif akım ile oluşturulan elektriksel alan varlığında incelenmesi sonucunda, bu şartlarla oluşturulan elektriksel alanın hidrojen üretimini hızlandırdığı ancak elektriksel alan oluşturmada uygulanacak farklı frekansların kendi aralarında kıyaslamasında hemen hemen aynı etkiye sahip olduğunu söyleyebiliriz.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada temel amaç olarak son yıllarda temel hidrojen depolama kaynağı olarak hakkında en çok çalışma yapılan borhidrürlerden olan sodyum borhidrürün hidrolizine hem alternatif hem de doğru akımla oluşturulmuş elektriksel alanın etkisi incelenmiştir. İkinci amaç olarak da suyun elektrolizinde hidrojen üretiminde iletken olarak kullanılan KOH ve NaOH elektrolitleri yerine sodyum borhidrürün kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bütün bu amaçlar doğrultusunda bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Düşük şiddete sahip elektriksel alanların varlığında % 30 Sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizinde hem sudan hem de NaBH_4 'ten elde edilen hidrojen miktarı hızlı bir şekilde artmakta katot ve anotta çıkan hidrojenlerin oranı ortalama olarak 20 civarındadır. Diğer taraftan 12-16 V DC voltaj ile elektriksel alan varlığında anot ve katotta üretilen hidrojen oranları yaklaşık 5 civarındadır. Bütün bu sonuçlar ışığında hidrojenin ayrışma gerilimi 1.23 volt olarak düşünülecek olunursa düşük voltajlarda sodyum borhidrürün hidrolizi ile suyun elektrolizini gerçekleştirmenin daha doğru olacağı sonucuna varmak yerinde olur. Daha yüksek voltajların 30°C gibi düşük bir sıcaklıkla uygulanması çözeltiyi ısıtarak enerji kaybına sebep olmaktadır. Bu nedenle sodyum borhidrür varlığında suyun elektrolizi gerçekleştirilecekse bunun düşük voltajlar ile çok sayıda birbirine paralel yüksek akıma sahip hücreler vasıtasıyla yapmak daha uygun olur.

Aynı şekilde farklı konsantrasyonlara sahip sodyum borhidrür çözeltilerinin varlığında %20' ye kadar suyun elektrolizi üzerine konsantrasyon oldukça etkin olmakta fakat daha yüksek konsantrasyonlarda ise sodyum borhidrür varlığının elektroliz üzerine fazla bir etkisi yoktur. Sodyum borhidrür çözeltisinin hidrolizi elektriksel alan varlığında konsantrasyonun artmasıyla hızlı bir şekilde artmaktadır.

Elektroliz sırasında suya iletkenlik sağlayan potasyum hidroksit, sodyum hidroksit ve sodyum borhidrür çözeltilerinin elektrolizinde sodyum borhidrürün

varlığında elektrolizin hızlı bir şekilde geliştiği belirlenmiş, fakat çözeltide %1 kadar sadece sodyum borhidrür bulunması, zamanla üretilen toplam gaz miktarlarını dolayısıyla sistemim performansını azaltmaktadır. Oysa aynı elektriksel alan varlığında %2 sodyum hidroksit ve %2 sodyum bor hidrür varlığında üretilen toplam gaz hacimlerinin zamanla değişimi lineer olarak artmaktadır. Bu sonuçlara göre eğer, suyun elektrolizinde sodyum borhidrür kullanılacaksa bir miktar sodyum hidroksitinde ortamda bulunması, üretilen gazın verimini de arttırdığı için gereklidir.

Oluşturulan elektriksel alanın sodyum borhidrürün çözeltisinde elektrolize sebep olmadan sodyum borhidrürün hidrolizine etkisi farklı dalga çeşitleri kullanılarak incelendi. Elde edilen sonuçlara göre kare dalga dışında denenen sinüs dalga çeşidinin fazla etkin olmadığı belirlendi. Dolayısıyla kare dalga daha etkin olduğu için sıcaklık ve farklı sodyum borhidrür konsantrasyonlarının üzerine etkisi kare olarak incelendi. Elde edilen sonuçlar ışığında sodyum borhidrürün konsantrasyonu ve sıcaklığı arttıkça hidrolizinde arttığı belirlendi.

KAYNAKLAR

- ABAOUD, H., and STEEB, H., 1998. The German-Saudi HYSOLAR Program, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (6): 445-449.
- AIELLO, R., SHARP, J.H., and MATTHEWS, M.A., 1999. *Int. J. Hydrogen Energy* 24: 1123-1124.
- AMENDOLA, S.C., SHARP-GOLDMAN, S.L., JANJUA, M.S., KELLY, M.T., PETILLO, P.J., and BINDER, M., 2000. An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst, *J. Power sources*, 85: 186-187.
- AMENDOLA, S.C., SHARP-GOLDMAN, S.L., JANJUA, M.S., KELLY, M.T., PETILLO, P.J., and BINDER, M., 2000. A safe, portable hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975.
- AMENDOLA, S.C., SHARP-GOLDMAN, S.L., JANJUA, M.S., KELLY, M.T., PETILLO, P.J., and BINDER, M., 2000, *J. Power Sources*, 85, 186.
- ARNASON, B., and SIGFUSSON, T.I., 2000. Iceland-a Future Hydrogen Economy, *International Journal of Hydrogen Energy* 25: 389-394.
- BARBIR, F., Review of Hydrogen Conversion Technologies, www.iahe.org, 2003.
- BARENDRECHT, 1993. *Electrochemistry of Fuel Cells, Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, pp. 73-119.
- BILLON, A.C., JONES, K.M., BEKKEDAHL, T.A., KIANG, C.H., BETHUNE, D.S., and BEHEN, M.J., 1997. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 9:377-386
- BOCKRIS, J.O.M., 2002. The Origin of Ideas on a Hydrogen Economy and Its Solution to the Decay of the Environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:731-740.
- BUCHNER, H., 1978. The Hydrogen/Hydride Energy Concept, *International J. Hydrogen Energy*, 3:385-406.
- BOGDANOVIC, B., BRAND, R.A., MARJANOVIC, A., SCHWICKARDI, M., and TOLLE, J. 2000. Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. *J Alloys and Compounds*, 302: 36-58.
- CROMATRY, B., 1992. Modern aspects of steam reforming for hydrogen plants, *Proceedings of the 9th World Hydrogen Energy Conference, Paris*.
- DILLON, A.C., GENNET, T., ALLEMAN, J.L., JONES, K.M., PARILLA, P.A., and HEBEN, M.J. 2000. Carbon nanotube materials for hydrogen storage *proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review 2000*, NREL/CP-570-28890.
- DINCER, I., 2002. Technical, "Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285.
- DI PIETRO, J.P., and SKOLNIK, E.G., 2000. Sodium hydride-based hydrogen storage system *proceeding of the 2000 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890*.
- DROLET, B., GRETZ, J., KLUYSKENS, D., SANDMANN, F., and WURSTER, R., 1996. The Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project [EQHHPP]:

- Demonstration Phase, *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(4): 305-316.
- DUNN, P.M., EGAN, C.J., HARBISON, W.L., and PITCHER, G.K., 1991. Proceedings of the 26th Interso. Energy Conversion Eng. Conf. 3: 527-528.
- DURBIN, T. D., 1996. Hydrogen Engines and Vehicles. Characteristics and Development, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Society of Automotive Engineers, Inc., Pennsylvania, pp. 5-25.
- DURMAZ, A., 1998. Kömürün yanması, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, s.353- 394.
- ELAM, C.C., PADRO, C.E.G., SANDROCK, G., LUZZI, A., LINDBLAD, P., and HAGEN, E.F., 2003. Realizing, the Hydrogen Future: the International Energy Agency's Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28: 601-607.
- ERAL, M., 1998. Tübitak-TTGV Bilim-Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu, Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu, Ankara.
- ERDOĞAN, S., 2003. Alternatif Enerji kaynakları ve Türkiye Enerji potansiyeli, 3e Dergisi Sayı 110.
- FURUHAMA, S., 1996. Trend of Social Requirements and Technological Development of Hydrogen-Fueled Automobiles, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, Society of Automotive Engineers, Inc., Pennsylvania, 1996, pp. 37-46.
- GOERRIG, D., SCHABACHER, W., and SCHUBERT, F., 1956. DBP. 1036222.
- LI, Z.P., MORIGAZAKI, N., LIU, B.H., and SUDA, S., 2003. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH₂ with dehydrated borax through ball milling at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 349: 232–236.
- GOLTSOV, V.A., and VEZIROGLU, T.N., 2001. From Hydrogen to Hydrogen Civilization, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26: 909-915.
- GUNTER, W. D., GENTZIS, T., ROTTENFUSSER, B. A., and RICHARDSON, R. J. H., September 1996. Deep Coalbed Methane in Alberta, Canada: A Fuel Resource with the Potential of Zero Greenhouse Gas Emissions. Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal. Cambridge, MA.
- HENDRIKS, C., 1994. Carbon Dioxide Removal from Coal-Fired power Plants. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, Netherlands.
- HIJIKATA, T., 2002. Research and Development of International Clean Energy Network Using Hydrogen Energy (WE-NET), *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 115-129.
- HUA, D., HANXI, Y., XINPING, A., and CHUANSIN, C., 2003. Hydrogen production from catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution using nickel boride catalyst. *J Hydrogen Energy*, 28: 1095-1100.
- KAUFMAN, C.M., and SEN, B., 1985. Hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate: Effects of acids and transition metals and their salts, *J Chem Soc. Dalton Trans*, 307:13-14.
- KIM, J.H., KIM, K.T., KANG, Y.M., KIM, H.S., SONG, M.S., LEE, Y.J., PAUL, LEE, S., and LIU, J.Y., 2004. Study on degradation of filamentary Ni

- catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, Journal of Alloys and Compounds, 379 (1-2): 222-227.
- KIM, J.H., LEE, H., HAN, S.C., KIM, H.S., SANG, M.S., and LEE, J.Y., 2004. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. *J Hydrogen Energy*, 29: 263-267.
- KOJIMA, Y., SUZUKI, K.I., FUKUMOTO, K., SASAKI, M., YAMAMOTO, T., KAWAI, H., and HAYASHI, H., 2000. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- KOJIMA, Y., SUZUKI, K.I., FUKUMOTO, K., SASAKI, M., YAMAMOTO, T., KAWAI, Y., and HAYASHI, H., 2002. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, *Int J Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034.
- KOJIMA, Y., KAWAI, Y., KIMBARA, M., NAKANISHI, H., and MATSUMOTO, S., 2004. Hydrogen generation by hydrolysis reaction of lithium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29: 1213-1214.
- KONG, V.C.Y., FOULKES, F.R., KIRK, D.W., and HINATSU, J.T., 1999. *Int. J. Hydrogen Energy*, 24: 665-666.
- LIU, B.H., LI, Z.P., and SUDA, S., 2006. Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride, *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Corrected Proof.
- LI, Z.P., MORIGAZAKI, N., LIU, B.H., and SUDA, S., 2003. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room temperature. *J Alloys and Compounds*, 349: 232-236.
- LI, Z.P., LIU, B.H., ARAI, K., MORIGAZAKI, N., and SUDA, S., 2003. *Int. J. Hydrogen Energy*, 28: 356-357.
- MCCLAIN, A.W., BREAU, R.W., LARSEN, C., KONDURI, R., ROLFE, J., BECKER, F., and MISKOLOZY, G., 2000. Hydrogen transmission/storage with metal hydride-organic slurry and advanced chemical hydride/hydrogen for PEMFC vehicle. *Proceedings of the 2000 VS DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890*.
- MOMIRLAN, M., and VEZIROGLU, T.N., 2002. Current Status of Hydrogen Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6: 141-179.
- NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY, 1995, *Advanced Hydrogen Production Technologies*, DOE/ GO- 10095065.
- NOH, J.S., AGARWAL, R.K., and SCHWARZ, J.A., 1987. Hydrogen storage systems using activated carbon. *Int. J. Hydrogen Energy*, 12: 693-700.
- PIETROGRANDE, P., and BEZZECCHERI, M., 1993. *Fuel Processing, Fuel Cell Systems*, Plenum Press, pp.121-156, New York.
- OGSTON, J.M., KREUTZ, T.G., and STEINBUGLER, M.M., 2000. Fuels for fuel cell vehicles. *Fuel Cell Bull.*, 3 (16): 5-13.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., 1984, Catalytic steam reforming in Catalytic science and technology, J. R. Anderson and M. Boudard, Ed., Vol. 4, Springer, Berlin, pl.
- SASTRI, M. V. C., 1998. *Chemical Applications of Metal Hydrides, Separation of Hydrogen From Gas Mixtures*, Metal Hydrides Narosa Publishing House, pp. 1-21, New Delhi.

- SASTRI, M. V. C., 1998. Chemical Applications of Metal Hydrides, Separation of Hydrogen From Gas Mixtures, Metal Hydrides Narosa Publishing House, pp. 152-157, New Delhi.
- SCHLESINGER H.I., BROWN, H.C., FINHOLT, A.E., GILBREATH, J.R., HOEKSTRA, H.R., and HYDE E.K.,1953. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. J. Am. Chem. Soc., 75 :215-219.
- SCHLESINGER, H.I., BROWN, H.C., and FINHOLT, A.E., 1953. J.Am. Chem. Soc.75: 205-209.
- SCHUBERT, F., LANG, K., and SCHABACHER, W., 1963. A. Burger, Patent US 3077376.
- SCROSATI, B., 1997. Rechargeable lithium cells, Modern Batteries – An Introduction to Electrochemical Power Sources Second Edition, Vincent, John Wiley & Sons Inc., pp. 198-242, New York.
- SUDA, Y.M., SUN, B.H., LIU, Y., ZHOU, S., MORIMITSU, K., ARAI, Y., ZHOU, N., TSUKAMAMOTO, Y., and CANDRA, Z.P., 2001. LI Metals Mater, Korea, 7: 73-74.
- STEINBERG, M. and CHENG, H., 1998. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels, Proceedings of the 7th World Hydrogen Energy Conference, Moscow, 699p.
- THOMAS, S., and ZALBOWITZ, M. 1999. Characteristics of Fuel Cell Systems, Fuel Cell Systems, Plenum Press, pp. 157-199, New York.
- TOPAL, H., 2000. Eysel ısıtmadan kaynaklanan SO₂ emisyonunun azaltılmasında kireç ve kireç-melas karışımının kullanılması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. J. Fac. Eng. Arch. Gazi Üniversitesi, Ankara, 15 (1): 15-29.
- TSO, C., CHANG, S.Y., 2003. A Viable Niche Market--Fuel Cell Scooters in Taiwan, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (7): 757-762.
- U. S. DEPARTMENT OF ENERGY., 1995. Coal Data: A Reference. Energy Information Administration, Office of Energy Market and End Use. DOE/EIA-0064 (93) Washington D. C.
- U. S. DEPARTMENT OF ENERGY., 1998. Coal Industry Annual 1997. Energy Information Administration, Office of Energy Market and End Use. DOE/EIA-0584(97). Washington D. C.
- WIEDER, S., 1982. An Introduction to Solar Energy For Scientists and Engineers, Fairleigh Dickinson University, WEC, 2002.
- VEZIROGLU, T., and FRANO, N.B., 1998. Hydrogen Energy Technologies, UNIDO, A 1400 Vienne, Austria.
- ZUTTEL, A., WENGER, P., RENTSCH, S., SUDAN, P., MAURON, P., and EMMENEGGER, C., 2003. J. Power Sources 118: 1-2.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Mardin'in Midyat ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Cumhuriyet ilkokulunda, orta ve lise öğrenimini Midyat Lisesinde tamamladı.

1996 yılında yapılan ÖSS ve ÖYS sınavına girerek Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünü kazandı. 1996–1997 öğretim yılında Kimya Bölümüne kaydını yaptırarak 1999-2000 yılında üniversite lisans eğitimini başarıyla bitirdi. 2000–2003 yılları arasında özel bir dershanede Kimya öğretmenliği görevinde bulundu.

2004 yılında Harran Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında yüksek lisans sınavını kazandı. Halen yüksek lisans öğrenimine devam etmektedir.

ÖZET

Bu çalışma son yıllarda hidrojen depolama kaynağı olarak görülen sodyum bor hidrürün, hem suyun elektrolizine hem de kendi çözeltisinin hidrolizine, farklı şekillerde oluşturulan elektriksel alanın etkinliği incelendi. Üç farklı doğru akımla oluşturulan elektriksel alanın varlığında aynı anda hem suyun elektrolizi hem de sodyum bor hidrür'ün hızlandığı anot ve katotta çıkan gaz hacimlerinin ölçülmesiyle belirlendi. Düşük voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın varlığında $H_2(ano t) / H_2(kat ot)$ oranı 20 civarında iken yüksek voltajlarla oluşturulan elektriksel alanın varlığında ise bu oran 5 civarında kalmaktadır.

Diğer taraftan çok seyreltik sodyum bor hidrür'ün varlığında 3-5 volt DC voltajla oluşturulan elektriksel alanla sodyum bor hidrür'ün, suyun elektrolizini hızlandırdığını ve kendisinin de hidroliz olduğu belirlenmiştir. Fakat aynı sodyum bor hidrür çözeltisinde %2 gibi bir NaOH varlığı, sodyum bor hidrür'ün hidrolizini yavaşlatırken, suyun elektrolizini artırmaktadır.

Alternatif akım varlığında oluşturulan elektriksel alanın sadece kare dalga tipinin sodyum bor hidrür'ün hidrolizini hızlandırdığı belirlendi. Farklı konsantrasyonlara sahip sodyum bor hidrür çözeltisine kare dalga ile oluşturulan elektriksel alan konsantrasyonun artmasıyla hidrolizi de artırdı. Farklı sıcaklıklar varlığında ise kare dalga varlığında sodyum bor hidrür'ün bozunması sıcaklığın artmasıyla arttığı belirlendi.

SUMMARY

In this study, we aimed to investigate effects of different electric field conditions on electrolyze of either water or sodium borohydride which have recently been used as a storage hydrogen material. Electrolysis of water and hydrolyses of sodium borohydride were determined at three electrical fields by measuring hydrogen gas volume generated at anode and cathode. While H_2 (anode) / H_2 Cathode ratio was 20 in electrical field which generated by low voltage, the ratio is 5 in the electrical field generated by high voltage.

On the other hand, presence of diluted sodium borohydride solution accelerated the hydrolysis of water at the electrical field generated by 3-5 volt Direct Current and it is also hydrolyzed itself. But when we added 2% NaOH to the same solution, hydrolysis of sodium borohydride was decelerated and hydrolysis of water was accelerated.

At alternative current conditions, it is only square wave accelerate the hydrolysis of sodium borohydride. Hydrolysis of sodium borohydride was accelerated by increasing of its concentration in square electric area condition. Hydrolysis was also affected with temperature changes and it was accelerated by heat.