

Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretiminde Lantan Katkılı Katalizörlerin Rolü

Hüseyin Kahraman^{1*}, Ömer Seçgin²

¹Makina Mühendisliği /Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye

²Makina Mühendisliği /Teknoloji Fakültesi, Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Türkiye

*huseyink@subu.edu.tr Başlıca yazarın mail adresi

Özet –Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri, teknolojinin gelişmesiyle birlikte hidrojen depolamada tercih edilen birincil kaynaklardan birisi haline gelmiştir. Bu alandaki önemli kaynaklardan birisi de sodyum borhidrürdür (NaBH₄, kütlece %10,8 H₂). Çalışmamızda hidrojen enerjisi ve kullanım alanları incelenmiş olup, hidrojenin üretimi, depolanması ve taşınması açıklanmıştır. Sodyum borhidrürün hidrojen kaynağı olarak kullanımının incelenmiş ve bu kimyasaldan hangi yöntemlerle enerji üretilebileceği belirtilmiştir. Bu yöntemler içerisinde en çok kullanılan yöntem olan hidroliz yöntemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Son olarak, sodyum borhidrürden hidrojen üretiminin termodinamik analizi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Sodyumborhidrür, Hidrojen, Hidroliz, Katalitik Hidroliz, Enerji, Ekserji.

I. GİRİŞ

Enerji ihtiyacı insanlığın varlığının başından itibaren barınma ve beslenme ihtiyacı kadar gerekli ve önemli olmuştur [1]. Gelişen teknoloji ve yenilenen çağ ile enerji ihtiyacı katlanarak artmaktayken fosil yakıtlar bu ihtiyacı uzun vadede karşılayabilecek durumda değildir [2]. Fosil yakıtların oluşumunun uzun bir süreç gerektirmesi ancak enerji ihtiyacının her geçen gün katlanarak artması bu duruma sebep olmaktadır. Aynı zamanda teknolojinin gelişimiyle birlikte fosil yakıtların aşırı kullanımının doğanın ekolojik dengesini bozduğu fark edilmiştir. Tüm bu etkenler göz önünde bulundurulduğunda yeni bir enerji kaynağı ihtiyacı gün yüzüne çıkmıştır [3].

Sürdürülebilir enerji kaynağı olan hidrojen, doğal bir yakıt olmayıp birincil enerji kaynaklarından faydalanılarak su, hava, kömür, bor minerali ve doğal gaz gibi farklı hammaddelerden üretilebilen sentetik bir yakıt olarak tanımlanmaktadır [4].

Hidrojenin yüksek verimliliğine karşın depolanması aşamasında yeni teknolojiler geliştirmek oldukça zordur. Hidrojen depolama yöntemlerinden birisi olan basınçlı tanklarda depolamak veya sıvılaştırmak hem güvenlik açısından tehlikeli hem de yüksek maliyetlidir. Bu nedenle hidrojenin depolanması için

alternatif yollar arayan bilim insanları hidrojenin karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak kararlı hidrür bileşiklerinden sodyum bor hidrür ve amonyak boran gibi malzemelerde kimyasal bileşik olarak depolanması yöntemlerini keşfetmişlerdir. Hidrojenin kimyasal hidrürlerden elde edilmesindeki en büyük avantajı depolanmadan ihtiyaç halinde istenilen yerde üretilebilmesidir [5].

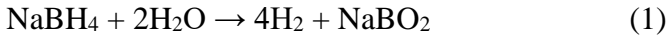
Bu alanda sodyum bor hidrür (SBH) kimyasal hidrürler içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip malzemelerden biridir. Saf sodyum bor hidrür kütlece %10.8 hidrojen içermektedir. Literatürde hidrojenin katalitik olarak bazik SBH'nin sulu çözeltisinden elde edildiği çalışmalar çoğunluktadır. Bu yöntemin en büyük dezavantajı hidroliz yan ürünü olan sodyum metaboratın (NaBO₂) katalizör yüzeyini kaplaması ve katalizörün deaktivasyonuna neden olmasıdır. Katalitik olmayan sistemlerde buharla 110°C - 150°C'de SBH'den hidrolizi mümkündür Bu yöntemle yüksek verimde hidrojen eldesi mümkün olabilmektedir [6].

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Borhidrürler içerisinde en bilineni, indirgen maddeler olarak tanımlanan ve hidrojen kaynağı

olarak birçok kimyasal reaksiyonun oluşmasında kullanılan sodyum bor hidrürdür (NaBH₄) [7]. Sodyum borhidrür, güçlü bir indirgeyici olmasından dolayı pek çok organik ve inorganik bileşikler ile reaksiyona girebilme yetisine sahiptir. Sodyum borhidrür, tarihte ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile üretilmiştir. Schlesinger prosesiyle sodyum borhidrür elde edimi, aşağıdaki eşitlikte görüleceği üzere, borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda Sodyum borhidrür üretiminin gerçekleşmesine dayanmaktadır [8].

Sodyum borhidrür beyaz renkli kristal yapıda ve atmosfer koşullarında kübik yapıda bulunan bir maddedir. Molekül kütlesi 37,84 g/mol'dür ve ve polar çözücülerde çözünebilme özelliğine sahiptir. Saf sodyum bor hidrürün yoğunluğu 1.07 g/cm³, erime noktası ise 400 °C'dir [9]. Kuru havada kararlı bir yapı göstermesi, hidroliz tepkimesi sonucunda yan ürün olarak elde edilen sodyum metaboratın çevreye zarar vermemesi ve geri dönüştürülebilir olması, geri dönüşümün nispeten basit ve ekonomik, tercihen ayırıştırma gerektirmeyen yöntemlerle yapılabilmesi, tepkimenin gerçekleştirilmesi için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaması, tepkimenin katalizör yardımı ile kontrol edilebilme imkanı, sıvı halde sodyum bor hidrür çözeltisinin alevle temas halinde bile güvenli olması gibi etkenler diğer depolama materyallerine göre tercih edilmesine sebep olmaktadır. Sodyum bor hidrür ile alakalı yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak, sodyum bor hidrürün üretimini, uygun katalizörlerin geliştirilmesini ve tepkime ürünü olan sodyum metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülmesini ele almaktadır. NaBH₄'ten hidrojen üretiminde gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibidir:

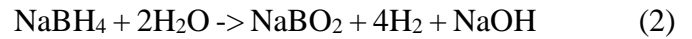


Ağırlıkça hidrojen içeriği %10,8 olan NaBH₄'ün hacimsel hidrojen kapasitesi, sıvılaştırılmış hidrojen ve sıkıştırılmış gazı göre de fazladır. Tepkime sonucu elde edilen hidrojenin saflık oranı, proton değişim membran yakıt hücrelerinde (PEMFC) kullanılmasına olanak vermekte, ayrıca PEMFC'de oluşan suyun bir kısmı sodyum bor hidrür hidrolizinde tekrar kullanılabilir. Hidrolizinde tekrar kullanılabilir.

A. Katalitik Hidroliz

Katalitik hidroliz işlemi, sodyumborhidrür ve suyun bir katalizör eşliğinde reaksiyona girmesiyle gerçekleştirilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırmak ve hidrojen üretimini verimli hale getirmek için kullanılır. Platinyum, palladyum ve iridyum gibi metal katalizörler genellikle kullanılır.

Katalitik hidroliz işlemi sırasında, sodyumborhidrür ve su katalizörün etkisi altında reaksiyona girer ve hidrojen gazı, sodyum borat (NaBO₂) ve sodyum hidroksit (NaOH) üretir. Reaksiyon şöyle gösterilebilir:



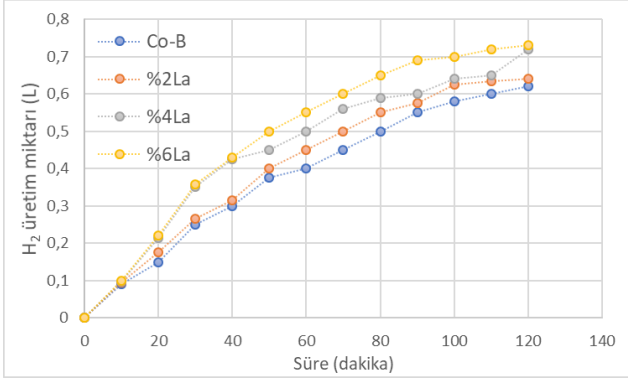
Hidroliz işlemi, sodyumborhidrürün hidrojen üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir çünkü su, kolayca bulunabilen ucuz bir malzemedir ve hidrojen üretimi için gerekli olan enerji gereksinimleri düşüktür. Bununla birlikte, hidroliz işlemi sırasında oluşan sodyum borat ve sodyum hidroksit gibi yan ürünler, çevresel olarak zararlı olabilir ve atık yönetimi için ek önlemler gerektirebilir. Hidroliz reaksiyonu sonucunda hidrojenin yanı sıra sodyum metaborat oluşur. Sodyum metaborat, sodyum borhidrür üretiminde tekrar kullanılabilir. Katalitik hidrolizin avantajları arasında oda sıcaklığı civarında gerçekleşebilmesi, sodyum borhidrürün yaklaşık olarak kütlece %6'sının hidrojene dönüştürülebilmesi ve hidrojen salınımının kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesi sayılabilir [10].

III. BULGULAR

Co-B katalizörünün katalitik aktivitesini artırmak için La elementi Co-B katalizörüne katlandırılmıştır. NaOH eklenmeden önce farklı La konsantrasyonları (%2-%6 arası) kullanılarak hazırlanan çözeltilerin zamana karşı hidrojen hacmi değişim eğrileri Şekil 1'de gösterilmiştir. Numunelerin katalitik aktivitesi, NaBH₄ hidrolizi için alkali çözeltide değerlendirilmiştir. 10 mL %2,5 ağırlıkça NaBH₄ çözeltisi hidrolizi için 25 mg katalizör kullanılmıştır.

Şekil 1'de, farklı La metali konsantrasyonlarının kullanıldığı Co-La-B katalizörlerinin NaBH₄ hidrolizi için zamana karşı hidrojen hacmi eğrileri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. La katkısının Co-B katalizörünün katalitik aktivitesi üzerindeki etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Co-B katalizörü %1 La ile katlandığında katalizörün aktivitesi artmaktadır. Bu, La metali ile katkılamanın Co-B katalizörüne ait katalitik yüzey alanını ve aktif bölge sayısını arttırdığını gösterir.

Ayrıca, La katkı oranı %2 ile %6 arasında artırıldığında hidrojen üretim hızının arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, La katkı oranı yüksek olduğunda tabakaların üst üste gelerek katalitik aktivitenin azalması olabilir. En iyi La katkı oranının %6 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. La eklentisinin katalitik aktiviteye etkisi.

Genel olarak, yüzey alanı ve yapı, katalitik aktiviteyi etkileyen temel faktörlerdir. Bu nedenle, Co-La-B katalizörü, NaBH₄ hidrolizi için artan sayıda aktif bölge sağlayabilen bir yapı sergiler.

IV. TARTIŞMA

Sodyumborhidrür'den hidrojen üretim verimini artırmak için birkaç farklı katalizör kullanılabilir. Bazı örnekler şunlardır:

1. Kobalt (Co) katalizörleri: Kobalt katalizörleri, sodyumborhidrürün hidrolizini hızlandırmak için sıkça kullanılan bir katalizördür. Co katalizörlerinin kullanımı, hidrojen üretim verimini artırabilir.
2. Nikel (Ni) katalizörleri: Nikel katalizörleri de sodyumborhidrür hidrolizi için etkili bir seçenektir. Ni katalizörleri, hidrojen üretim verimini artırabilir ve ayrıca düşük maliyetli bir seçenek olarak da öne çıkabilir.
3. Platin (Pt) katalizörleri: Platin katalizörleri, hidrojen üretiminde oldukça etkili bir katalizördür. Ancak, Pt katalizörleri genellikle daha yüksek maliyetli olduğundan, sodyumborhidrür hidrolizinde kullanılmaları daha sınırlı olabilir.
4. Lantan (La) katalizörleri: Yukarıda da bahsedildiği gibi, Lantan katalizörleri de sodyumborhidrür hidrolizinde kullanılabilir ve hidrojen üretim verimini artırabilir.
5. Palladyum (Pd) katalizörleri: Palladyum katalizörleri de sodyumborhidrür

hidrolizinde etkili bir seçenek olarak değerlendirilebilir. Pd katalizörlerinin kullanımı, hidrojen üretim verimini artırabilir.

Bu katalizörlerin hangisinin kullanılacağı, uygulamanın özelliklerine, örneğin üretim hacmine, üretim sürecinin özelliklerine ve ekonomik faktörlere bağlı olarak belirlenebilir. Platin gibi nobel metal katalizörler, yüksek verimlilikleri nedeniyle tercih edilen seçeneklerdir, ancak maliyetleri de oldukça yüksektir. Alternatif olarak, kobalt, nikel, demir, paladyum ve rutenyum gibi diğer metal katalizörler de hidrojen üretiminde kullanılabilir ve daha uygun maliyetlidirler.

Ayrıca, bazı katalizörlerin hazırlanması daha kolay ve daha ucuzdur. Örneğin, kobalt ve nikel katalizörleri, çeşitli hazırlama yöntemleri kullanılarak kolayca sentezlenebilirler. Bununla birlikte, katalizörün verimliliği, sentezleme yöntemi ve katalizörün kullanım koşullarına bağlı olarak değişebilir.

Lantan, sodyum borhidrürden hidrojen üretiminde kullanılan katalizörler arasında önemli bir yere sahiptir. Literatürde yapılan çalışmalar, lantanın sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için etkili bir katalizör olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, lantanın ucuz ve yaygın bir element olması, maliyet/verim açısından da avantajlıdır. Ayrıca, lantanın yüksek katalitik aktivitesi, stabilitesi ve selektivitesi, hidrojen üretimi için tercih edilmesinde önemli bir faktördür. Bu nedenle, lantan sodyum borhidrürden hidrojen üretimi için uygun ve ekonomik bir seçenek olarak öne çıkmaktadır.

V. SONUÇLAR

Lantan, katalitik hidroliz işleminde sodyumborhidrürün hidrojen üretimi verimliliğini arttırmak için kullanılan bir katkı maddesi olarak kullanılabilir. Lantan elementinin hidrojen üretimi üzerindeki etkisi, lantanın sodyumborhidrür üzerindeki katalitik etkisi nedeniyle gerçekleşir.

Lantanın hidrojen üretimi üzerindeki etkisi, sodyumborhidrür ile su arasındaki reaksiyonu hızlandırarak ve hidrojen gazının üretim verimliliğini artırarak gerçekleşir. Lantanın bu katalitik etkisi, lantanın elektronik yapısının sodyumborhidrür ile etkileşimi sonucu ortaya çıkar.

Lantanın sodyumborhidrür üzerindeki katalitik etkisi, hidrojen üretiminde kullanılan metal katalizörlerin verimliliğini arttırmak için de

kullanılabilir. Bu nedenle, lantan hidroliz işleminde sırasında katalizör olarak da kullanılabilir.

Sonuç olarak, lantanın hidrojen üretimindeki kullanımını, hidrojen üretim verimliliğini artırarak daha çevre dostu ve ekonomik bir yöntem sunabilir. Ancak, lantanın hidrojen üretimi üzerindeki etkisi tam olarak anlaşılmadığı için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Ayrıca, lantanın kullanımının maliyeti ve sodyumborhidrürün yan ürünleri gibi çevresel etkileri de dikkate alınmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Kahraman H, Orhan MF. *Flow field bipolar plates in a proton exchange membrane fuel cell: Analysis & modeling*. Energy Convers Manag 2017;133:363–84.
- [2] Orhan MF, Saka K, Kahraman H. *Analysis and modeling of a membrane electrode assembly in a proton exchange membrane fuel cell*. J Renew Sustain Energy 2020;12:044302.
- [3] Kahraman H, Coban A. *Performance improvement of a single pem fuel cell using an innovative flow field design methodology*. Arab J Sci Eng 2020;45:5143–52.
- [4] Orhan MF, Kahraman H, Babu BS. *Approaches for integrated hydrogen production based on nuclear and renewable energy sources: Energy and exergy assessments of nuclear and solar energy sources in the United Arab Emirates*. Int J Hydrog Energy 2017;42:2601–16.
- [5] Chang H, Tao YB, Ye H. *Numerical study on hydrogen and thermal storage performance of a sandwich reaction bed filled with metal hydride and thermochemical material*. Int J Hydrog Energy 2023.
- [6] Duman S, Kaya B, Caf F, Enez B, Fincan SA. *Innovative hydrogen release from sodium borohydride hydrolysis using biocatalyst-like Fe₂O₃ nanoparticles impregnated on Bacillus simplex bacteria*. Int J Hydrog Energy 2021;46:15410–30.
- [7] Koh JS, Kim DH, Lee SH, Kim MS. *Hydrogen generation system for fuel cells based on high pressure hydrolysis of solid-state sodium borohydride*. Energy Convers Manag 2023;281:116850.
- [8] Avcı Hansu T. *Exergy and energy analysis of hydrogen production by the degradation of sodium borohydride in the presence of novel Ru based catalyst*. Int J Hydrog Energy 2023;48:6778–87.
- [9] Kord S, Fathirad F, Afzali D, Fayazi M. *Boron-Cobalt-Nickel-Yttrium nanocatalysts for hydrogen production from the hydrolysis of alkaline sodium borohydride solution*. Inorg Chem Commun 2022;136:109130.
- [10] Mohammad Pour MT, Paydar MH. *Investigation on the effect of synthesizing temperature on the catalytic activity of nickel cobalt boron catalysts in sodium borohydride hydrolysis process*. Int J Hydrog Energy 2022;47:36372–80.