

Sodyum Bor Hidrürün Hidrolizinde Nikel / Paladyum Metal ve Komplekslerinin Katalizör Olarak Kullanılması

Ömer Şahin, Dilek Kılınç, Orhan Baytar, Eşref Taş

Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölüm, Ş.Urfa

osahin@harran.edu.tr; dkilinc_83@myynet.com; Orhan_baytar@myynet.com.tr; etas@harran.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, aktif karbon üzerine adsorbe edilen paladyum ve nikel asetat ile onların iki kompleksinde hazırlanan dört yeni katalizörün sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi incelendi. Sodyum bor hidrürün hidrolizi Ni asetat, Pd asetat ve kullanılan komplekslerinin başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla arttığı bulundu. Diğer taraftan, en iyi hidroliz verimi aktif karbon yüzeyine adsorbe edilen Ni ve Pd katalizörleri varlığında gözlemlendi. Bütün deneylerde, %1 sodyum bor hidrür çözeltisi kullanıldı ve en iyi hidroliz verimi %95 olarak aktif karbon yüzeyine adsorbe edilen Ni ve Pd katalizörü varlığında gerçekleştiği belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Sodyum bor hidrür, katalizör, Nikel ve paladyum, Hidroliz

Abstract

In this study, the effect of four new catalysts prepared from nickel, paladium acetat and their two complexes adsorbed on the activated carbon, on hydrolysis of sodium borohydride were investigated. It was found that the hydrolysis of sodium borohydride increases with increasing initial concentration of Ni(Ac), Pd(Ac) and their complexes. On the other hand, the best hydrolysis yield was observed in the presence of Ni and Pd paladium catalysts adsorbed onto activated carbon. In the all experiments, %1 NaBH₄ aqueous solution was used and the best hydrolysis yield was investigated as %95 in the presence of Ni and Pd catalysis adsorbed onto activated carbon.

Key Words: Sodium boronhydride, catalyst, Nickel and paladium, hydrolysis

1. GİRİŞ

Hidrojen diğer yeni enerji kaynaklarından daha avantajlı olması nedeniyle geleceğe yönelik yeni bir enerji kaynağı olarak ümit vermektedir. Avantajlarında bir tanesinde hidrojenin yanması sonucu elde edilen ürünün su gibi zararsız bir madde olmasıdır. Diğer taraftan, hidrojen rüzgar [1,2] ve güneş enerjisi [3,4] gibi yenilenebilen kaynaklarda elde edilen enerji kullanılarak suyun elektrolizi ile üretilir. Hidrojen üretimi doğal gaz [5,6], kömürün gazlaştırılması [7], biokütlelenin pirolizi ve gazlaştırılması [8], elektrolitik ve fotokatalitik olarak

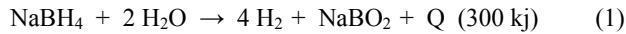
suyun parçalanması [1-4] ve kimyasal hidrürlerin hidrolizi [9,10] gibi çok sayıda method vardır.

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 [9]

Hidrojen kompreslenmiş [11,12] yada sıvılaştırılmış [13], aktif karbon[14] veya H₂ tanklarında, karbon nano tüpleri [13, 15] üzerinde adsorpsiyonla, hidrojen depolayan alaşımlarda [16] ya da NaBH₄ [9, 17], NaH [18] , LiH [19] veya NaAlH₄ [19] gibi kimyasal hidritlerde depolanabilir. Bu metotlar arasında hidrojen depolayan alaşımların FCV'lerde (Fuel cell vehicle-yakıt hücreli araçlarda) önemli bir rol oynadığı düşünülür. Ancak bu metod için alaşımın yapısından kaynaklanan ağırlığı (birim kütle başına çok az H₂ depolama), tekrar eden depolama ve H₂ salınımlarında alaşımın daha ince partiküllere dönüşmesi veya yapısının değişimi (deterioration), gibi bir çok problemler vardır [20]

Bu nedenle diğer kimyasal hidritlerle karşılaştırmalı olarak yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan borhidrürler, hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanır. Örneğin, NaBH₄ ağırlıkça %10.6'lık hidrojen içeriğiyle çoğu hidrojen depolayan alaşımların sahip olduğu değerden çok daha fazla hidrojen içerir. Ayrıca borhidrürün hidrolizi hidrojen üretiminde elde edilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısının ise sudan karşılanması açısından önem arz etmektedir [21].

Sodyum borhidrür güvenli ve hidrojen depolama konusunda pratik kullanıma sahiptir. Ancak havadaki neme karşı kararsız ve hassastır [22]. Sulu bazik NaBH₄ çözeltisi seçilmiş katalizörlerle temas ettiğinde H₂ gazı ve suda çözünebilir sodyum metaboratı vermek üzere aşağıdaki reaksiyona göre hidrolizlenir.

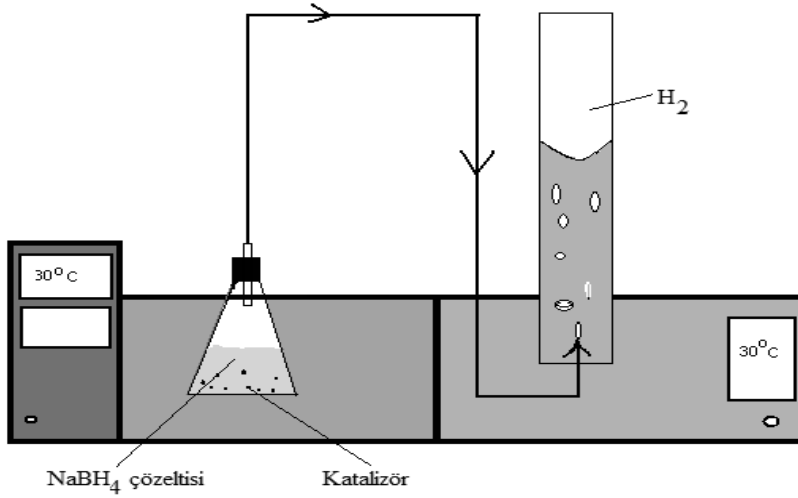


Bu reaksiyon pH<9'da herhangi bir katalizör olmadan bile düşük bir dönüşüm verimiyle oluşur. Bununla beraber NaBH₄ çözeltisinin raf ömrünü uzatmak için bu çözeltilere NaOH eklenir. H₂ üretiminde katalizli bir reaksiyon kullanmanın amacı bazik NaBH₄ çözeltisinde H₂ üretimi, sadece bu çözeltilerin seçili heterojenli katalizörlerle temas ettiği zaman meydana gelmesindedir. Katalizörsüz yüksek pH'ya sahip bazik NaBH₄ çözeltileri hissedilir biçimde H₂ üretmez.

Bu çalışmada ise sodyum bor hidrürün hidrolizi ile hidrojen üretim verimine aktif karbon üzerine adsorbe edilmiş paladyum ve nikel metal komplekslerinin etkisi ayrı ayrı incelenmiştir.

2. UYGULAMA

Deneyisel çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 1'de verilmiştir. Sistem kapaklı bir erlen, bir gaz büreti ve bir adet termostatlı çalkalayıcıda oluşmaktadır. Kapaklı erlene konan belirli miktar ve konsatrasyona sahip sodyum bor hidrür hidrolizinin gerçekleşmesi için daha önceden hazırlanan ve aktif karbona emdirilen nikel, nikel kompleksi ve paladyum, paladyum komplekslerinin katalizörleri varlığında gerçekleştirildi. Bu katalizörlerin miktarlarına bağlı olarak elde edilen hidrojen gazı su tuzağı kullanılarak gaz büretinde toplandı. Elde edilen hidrojen gazının hacimleri belirlenen zaman aralıklarında okunarak katalizörün etkinliği tespit edildi. Deneyisel çalışmalarda kullanılan katalizörlerin ayrıntılı şekilde açıklaması aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan sistem

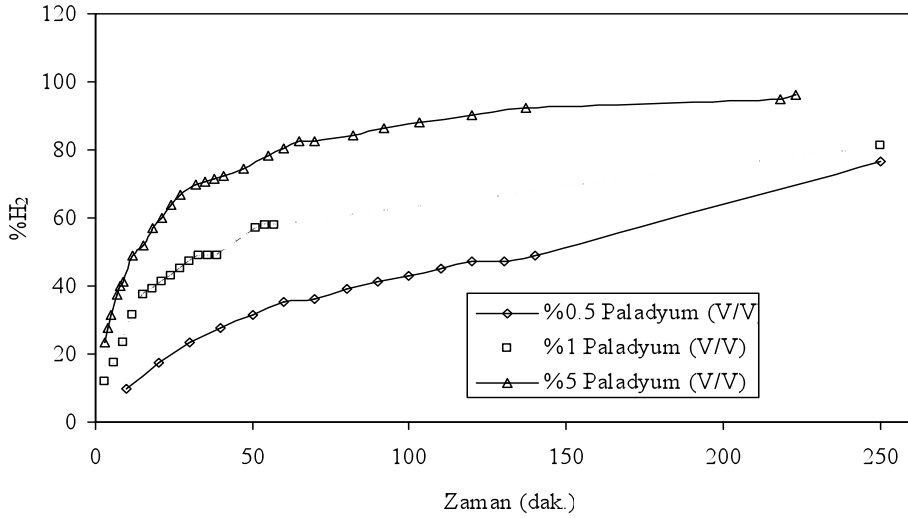
- ***Pd metal katalizörünün hazırlanışı***

%1-5'lik Pd(Ac) (etil alkol) çözeltisi hazırlandı. Ayrı bir erlende ise kütlece %1 aktif karbon saf suya konularak, paladyum çözeltisi ile birlikte ayrı kaplarda 50 °C ye ısıtıldı. Daha sonra ısıtılmış Pd çözeltisine, alkali hidroksit/Karbonat eklenerek pH artışı sağlandı (pH yaklaşık 0,1 den 4'e çıkar). Pd çözeltisi hızlı bir şekilde çalkalandı, aktif Karbon, Pd çözeltisi üzerine eklendi ve pH kaydedildi. pH 5.5'den 7'e yükseltildi(aktif karbonun bazlığından dolayı). İyice çalkalanarak ve %10 luk NaHCO₃ çözeltisi eklendi. Bir sonraki adımda çözelti

30 dk bekletilerek dekantasyon yapıldı ve saf suyla birkaç kez yıkandı. Elde edilen Pd katalizörü, stikiyometrik olarak 10 katı kadar Formaldehit eklendi ve bu şekilde indirgenme yapıldı ve 160 °C'ye ısıtıldı daha sonra katalizör süzülde, katalizör havaya karşı duyarlı olduğu için kurutma vakumlu Etüvde yapıldı. Sonradan kullandığımız katalizörler saf suda bekletildi. Aynı şekildi Pb(L3) kompleksi, Nikel metal katalizörü (Ni asetat kullanılarak) ve Ni(DO1) katalizörleri aktif karbon yüzeyine adsorbe edilerek katalizör olarak kullanıldı. Yukarıda kullanılan notasyonlar: L₃:N,N'-bis(2,7 difenil)-3,5-DTB Salisilaldimin, DO₁:N,N'-bis(3,4-dibenzofenon)-3,5-DTB salisaldimin

3.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

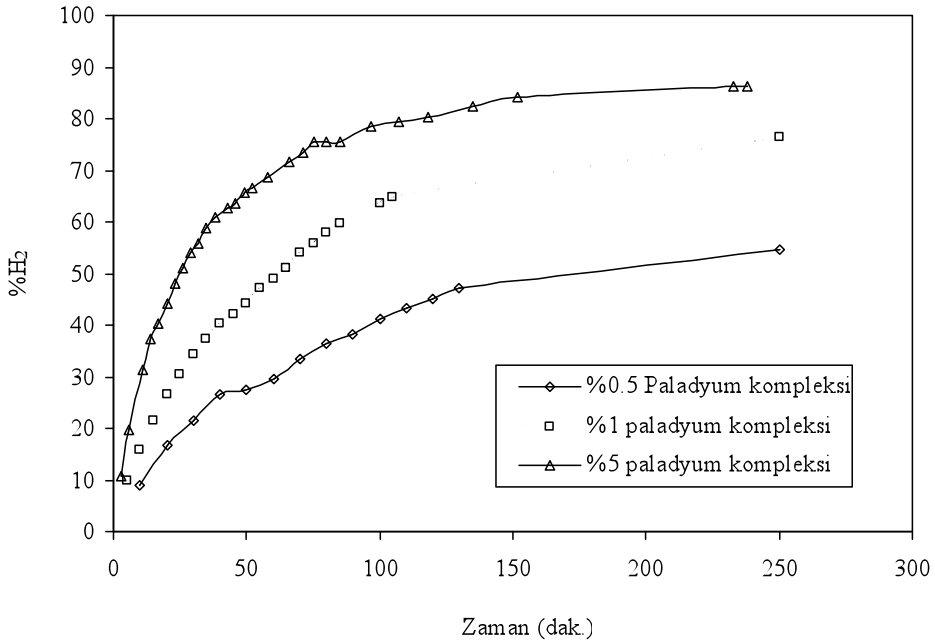
Uygulama bölümünde verilen şekilde farklı yüzdelerde paladyum asetat içeren çözelti ortamına aktif karbonun konması ile hazırlanan paladyum katalizörünün %1'lik sodyum borhidrür çözeltisine konması ile zamana bağılı olarak hidrojen çıkışı Şekil 1'de verilen sistem kullanılarak gözlemlenmiştir. Bütün çalışmada %1'lik sodyum hidrür kullanılmasının nedeni düşük konsantrasyonlarda etkin olabilen bir katalizörün yüksek konsantrasyonlarda dahada aktif olabileceğidir. Elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Farklı konsantrasyonlarda paladyum metali içeren çözeltinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun sodyum bor hidrür hidrolizine etkisi

Şekil 2'de görüleceği gibi paladyumca yüksek konsantrasyona tabi tutulan aktif karbon yüzeyinde paladyum miktarı arttıkça katlizör etkinliğide artmakta ve sodyum bor hidrürün hidroliz hızıda artmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, %1 paladyum çözeltisinde bekledilen aktif karbon varlığında sodyum bor hidrürün hidrolizi %80 iken aynı şekilde %5 paladyum çözeltisinde bekletilen aktif karbonda sodyum borhidrürün hidrolizi %95 civarında gerçekleşmektedir. Şekil 2'ye göre sodyum bor hidrürün hidrolizi farklı katalizör yüzdeleri varlığında iki farklı adım üzerinde yürümekte olup bu iki adımda yüksek katalizör varlığında daha da net olarak görülebilir. Zira %1 ve %5 katalizör varlığında ilk adım 30 dakikada gerçekleşirken ikinci adım ise bu süreden sonra başlamaktadır.

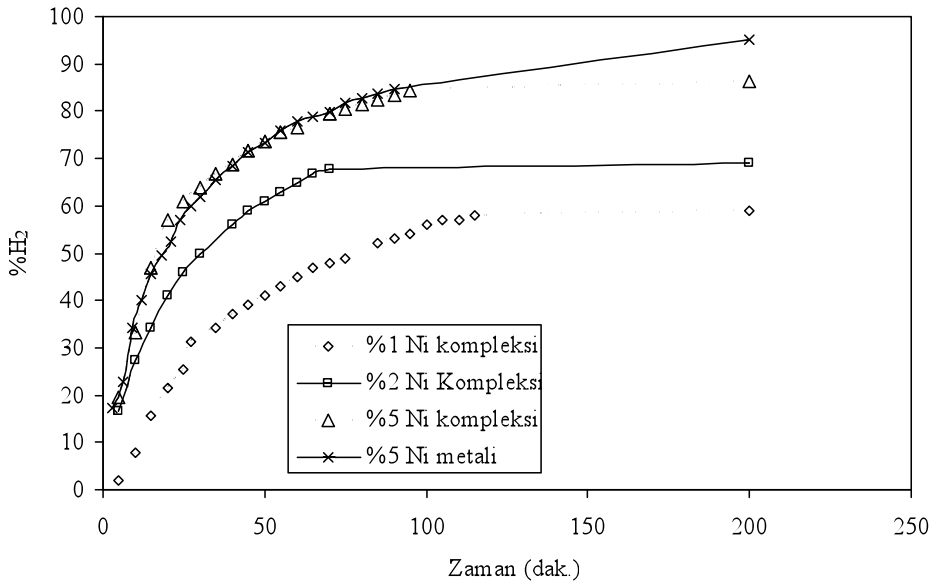
Şekil 3'te ise tıpkı paladyum katalizöründe olduğu gibi paladyum N,N'-bis(2,7 difenil)-3,5-DTB Salisilaldimin kompleksi kullanıldı. Farklı paladyum kompleksi içeren aktif karbon varlığında %1 sodyum borhidrürün hidrolizinde elde edilen hidrojen veriminin zamanla değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Şekilde görüleceği gibi burada da tıpkı paladyum metalinde olduğu gibi aktif karbondaki paladyum kompleksi arttıkça sodyum bor hidrürün hidrolizide artmaktadır.



Şekil 3. Farklı konsantrasyonlarda paladyum kompleksi içeren çözeltinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonun sodyum bor hidrür hidrolizine etkisi

Şekil 3'te görüleceği gibi %0.5 paladyum kompleksi varlığında bekletilen aktif kömürün kataliz etkisiyle 250 dakika sonunda hidroliz verimi %50 civarında iken %5 paladyum kompleksi varlığında %90'ı bulmaktadır.

Sonuç olarak paladyum kompleksi varlığında aktif karbona emdirilip aktifleştirilen paladyum katalizörünün sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi paladyum metali kadar değildir. Şekil 4'te ise Ni metali ve Ni kompleksinin aktif karbona adsorpsiyonu ile elde edilen katalizörlerin sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi zamanabağılı olarak verilmiştir.

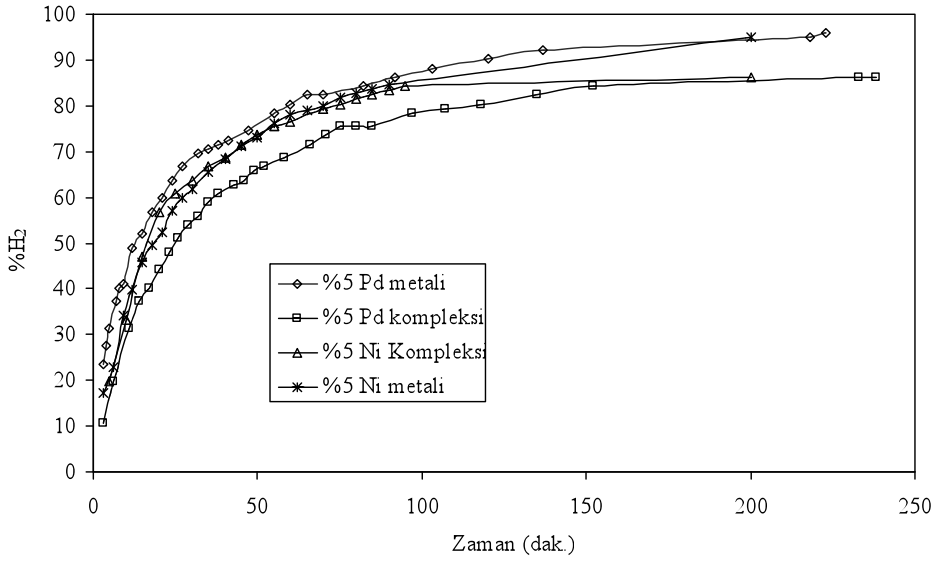


Şekil 4. Farklı konsantrasyonlarda paladyum metali ve kompleksi içeren çözeltinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonun sodyum bor hidrür hidrolizine etkisi

Şekil 4'te görüleceği gibi aktif karbonun içereisinde bekletildiği çözeltinin metal veya kompleks konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa elde edilen katalizörün kataliz etkinliği o derecede yüksek olmaktadır. Aynı şekilde Ni metali ve nikel kompleksi ile elde edilen kataliz 100. dakikaya kadar hemen hemen aynı hidroliz etkisine sahip iken 100. dakikada sonra nikel kompleksinin katalizör etkinliği durmakta fakat nikel metalin katalizör etkinliği ise hidroliz verimi %95 olana kadar devam etmektedir.

Eğer Ni, Pd metalleri ile bunların seçilen komplekslerinde aynı şartlarda elde edilen katalizörlerin etkinliğini %1 sodyum bor hidrürün hidroliz verimine etkinliğini zamana bağlı olarak incelediğimizde elde edilen sonuçlar Şekil 5'teki gibi olur.

Şekil 5'te görüleceği gibi en düşük hidroliz verimi Pd ve Ni kompleks katalizörleri varlığında elde edilirken en iyi verim ise Pd ve Ni metali varlığında %95 olarak gerçekleşmektedir.



Şekil 5. Aktif karbon yüzeyine adsorbe edilen Pd ve Ni katalizörlerin sodyum bor hidrürün hidrolizine etkisi

Sonuç olarak, geleceğin hidrojen depolama yöntemlerinde biri olan sodyum bor hidrürün hidrolizini hızlandırmak için Pd, Ni metalleri ve komplekslerinin katalizör olarak kullanılabilineceği deneysel sonuçlar bize göstermektedir. Bu katalizörler içerisinde en etkili olanı ise Pd ve Ni metallerinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu sonucu aktifleştirilendir. Bu katalizörlerle ilgili sıcaklık, farklı NaBH_4 konsantrasyonu gibi parametrelerin ayrıca incelenmesi yerinde olur.

4. KAYNAKLAR

1. Battista, H.D., Mantz R.J. and Garelli, F., (2006) Power conditioning for a wind-hydrogen energy system, *J. Power Sources* Vol.155 pp.478-486.
2. Miland, H., Glockner, R., Taylor, P., Jarle Aaberg, R. and Hagen, G., (2006) Load control of a wind- hydrogen stand-alone power system, *Int.J. Hydrogen Energy* Vol.31 pp.1215-1235.
3. Ulleberg, O.(2004) The importance of control strategies in PV-hydrogen systems, *Solar Energy*. Vol.76 pp.323-329.
4. Kelly, N.A., Gibson, T.L. (2006) Design and characterization of robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol.31 pp. 1658-1673.
5. Farrauto, R.J. (2005) Fuel processing and PEM fuel cells: Advanced catalysts, adsorbents and electrocatalysts-preface, *Appl. Catal. B* Vol.56 pp. 3-7.
6. Heinzl, A., Vogel, B. and Hubner, P. (2002) Reforming of natural gas - hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems, *J. Power Sources*. Vol.105 pp. 202-207.
7. Stiegel, G.J., Ramezan, M. (2006) Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future, *Int. J. Coal Geol.* Vol. 65 pp. 173-190.
8. Iojoiu, E.E., Domine, M.E., Davidian, T., Guilhaume, N. and Mirodatos, C. (2007) Hydrogen production by sequential cracking of biomass-derived pyrolysis oil over noble metal catalysts supported on ceria-zirconia, *Appl. Catal. A*. Vol.323 pp.147-161.
9. Amendola, S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. and Binder, M. (2000) A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol.25, pp.969-975.
10. Kim, J.-H., Kim, K.-T., Kang, Y.-M., Kim, H.-S., Song, M.-S., Lee, Y.-J., Lee, P.S, and Lee, J.-Y. (2004) Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride, *Alloys Compd.* 379 (2004) 222-227.
11. Ogston, JM. and Kreutz, TG. (2000) Steinbugler MM. Fuels for fuel cell vehicles, *Fuel Cell Bull* Vol.3(16) pp.5-13
12. Billon, AC., Jones, KM., Bekkedahl, TA., Kiang, CH., Bethune, DS. and Behen, MJ. (1997) Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes, *Nature* Vol.386 pp.377-9
13. Noh, JS., Agarwari, RK., Schwarz, JA.(1987) Hydrogen storage systems using activated carbon. *Int J Hydrogen Energy* Vol.12 pp.693-700

14. Dillon, AC., Gennet, T., Alleman, JL., Jones, KM., Parilla, PA. and Heben, MJ.(2000) Carbon nanotube materials for hydrogen storage proceedings of the 2000 DOE, Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890
15. Sandrock, G. (1997) State-of-the-art review of hydrogen storage in reversible metal hydrides for military fuel cell applications, Final report contract N00014-97-M-0001, pp.1-159.
16. Schlesinger, HI., Brown, HC., Finholt, AE., Gilbreath, JR., Hoekstra, HR. and Hyde, EK. (1953) Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen. J Am Chem Soc vol.75 pp.215-9
17. Di Pietro, JP., Skolnik, EG. (2000). Sodium hydride-based hydrogen storage system proceeding of the 2000 DOE, Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
18. McClain, AW., Breault, RW., Larsen, C., Konduri, R., Rolfe, J., Becker, F. and Miskolczy, G. 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-570-28890,2000.
19. Bogdanovic, B., Brand, RA., Marjanovic, A., Schwickardi M. and Tölle, J.(2000) Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials. J Alloys and Compounds Vol.302 pp.36-58
20. Kojima, Y., Suzuki, KI., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H. (2002) Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. Int J Hydrogen Energy Vol.27 pp.1029-1034
21. Li ZP, Morigazaki N, Liu BH, Suda S. Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH_2 with dehydrated borax through ball milling at room temperature. J Alloys and Compounds 2003;349:232-236.
22. Kim, JH., Lee, H., Han, SC., Kim, HS., Sang, MS., Lee, JY.(2004) Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance. J Hydrogen Energy Vol.29 pp.263-267.

