

6.2. HİDROJEN

Ref. e-makaleleri, Yakıtlar Yağlar

Hidrojen “su yaratıcı” anlamında bir sözcüktür. Saf hidrojen (H₂) yapay bir maddedir; doğal olarak yeryüzü atmosferinde sadece 1 ppm gibi eser miktarlarda bulunur, oysa Jüpiter’in %75’i, Evrendeki atomların %90’ı hidrojendir. Yeryüzündeki hidrojen su molekülünde, canlılarda ve fosil maddelerde bulunur.

Hidrojeni 1520’de ilk defa Paracelsus kullandı, element olarak keşfi ise 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish tarafından gerçekleştirildi. Antoine-Laurent de Lavoisier, bu elemente 1781 de, havada yandığı zaman su meydana geldiğinden Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adını verdi ve ilk hidrojen gazı 1782 de Jacques Charles tarafından üretildi.

Hidrojen, geçmişten yakın zamana kadar endüstriyel bir kimyasal madde olarak kullanılmıştır; en yaygın kullanım alanı rafinerilerde hampetrolün işlenmesi prosesleridir. Hidrojenin bir kimyasal madde olmasının dışında, bir enerji kaynağı olarak kullanılabilirdiği teknolojilerin geliştirilmesi çağımızın önemli buluşlarındanır; 19. Yüzyılda Jules Verne de, bilim adamlarımız günümüzde gerçekleştirdiği bu gelişimi öngörerek, gelecekte hidrojenden bir enerji kaynağı olarak yararlanılabileceğini söylemiştir.

6.2.1. ÖZELLİKLERİ

Hidrojen periyodik sistemin ilk elementidir; H sembolüyle gösterilen hidrojen atomu +1 değerli bir çekirdek ve 1 elektrondan oluşur, atom ağırlığı 1.008’dir; buna protyum denir. İki hidrojen izotopu daha vardır; bunlar az miktarda bulunan deuteriyum (bir proton ve bir nötron) ve doğal olarak bulunmayan yapay olarak üretilen radyoaktif trityumdur (bir proton ve iki nötron).

Hidrojen molekülü, bir elektronu olan pozitif yüklü iki hidrojen atomundan oluşur; normal şartlar altında renksiz, kokusuz, toksik olmayan, havadan ve helyumdan daha hafif ve gaz halindedir, -253 °C’nin altında (20.3 K) sıvı (deuteriyum) ve 11 K derecede katı (trityum) haldedir (Tablo-2).

Boron (NaBH₄) bileşikleri metal hidratlar arasında en güvenli hidrojen kaynakları ve depolarıdır; suda %50’den fazla konsantrasyonlardaki çözeltisine “sodyum

borohidrür" denir, yakıt olarak kullanılır ve bu konsantrasyonlarda alevlenmez. Borohidrür toksik değildir, yandığı zaman çevreye zarar vermeyen normal boraksa dönüşür. Türkiye Dünyadaki en büyük boron üreticisidir (Tablo-3); önemli boron mineralleri tinkal, kolemanit ve uleksittir.

Tablo-2: Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

	Hali	ρ , g/cm ³	AA	KN, K	T _c , K	DN, K	M, kg/mol	ID, MJ/Nm ³
Hidrojen, NŞA	gaz	0.089 9	1.008	20.28	33.30	14.01	0.002	10.76- 12.71
Deuteryum, 20.3 K	sıvı	70.8	2.016					
Trityum, 11 K	katı	76.0	3.024					

ρ : yoğunluk, AA: atom ağırlığı, KN: kaynama noktası, T_c: kritik nokta, DN: donma noktası, M: kütle, ID: ısı değeri

Tablo-3 : Dünya Boron Rezervleri (Milyon Ton)

	Saptanan Rezerv	Olası Rezerv	Toplam Rezerv	Toplam- daki %	Yeterlilik, yıl
Türkiye	224	375	563	64	389
USA	40	40	80	9	55
Kazakista	14	1	15	2	10
Rusva	40	60	100	11	69
Cin	27	9	36	4	25
Sili	8	33	41	5	28
Bolivva	4	15	19	2	13
Peru	4	18	22	2	15
Ariantin	2	7	9	1	6

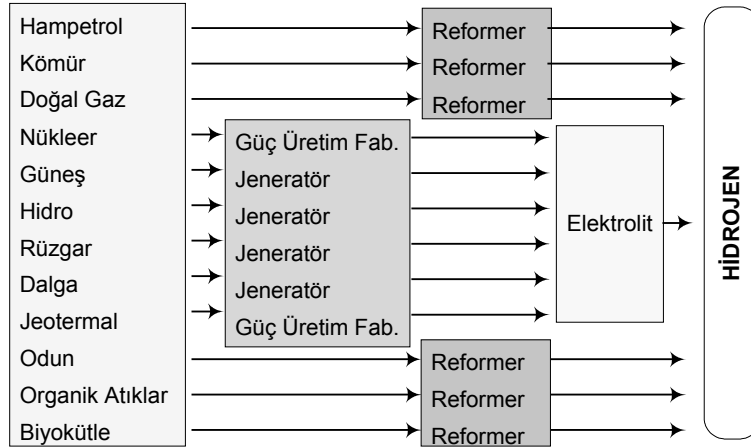
Boron mineralleri için en önemli endüstriyel kriter mineralin içerdiği B_2O_3 miktarıdır; Türkiye'deki mineraller bu yönden çok zengindir.

Diğer bir hidrojen kaynağı hidrojen sülfürdür; Karadeniz'in 60 m derinliğinden sonra 2.5-3.0 milyon ton kadar H_2S içerdiği biliniyor. Bu büyük potansiyel hidrojen yakıtı kaynağı olarak değerlendirilebilir.

6.2.2. ÜRETİM

Doğal halde gaz hidrojen oldukça az miktarlardadır; atmosferde, yükseklikle değişen oranlarda, 150000-200000 m yükseklikte sadece 1 kısım bulunur. Doğal hidrojen volkanlardan, kömür yataklarından, petrol kuyularından meydana gelir.

Hidrojen evrenin en temel maddesidir, güneş ve yıldızlarda bulunan ana bileşiktir. Yeryüzündeki hidrojenin genellikle tamamı diğer elementlerle bileşik halindedir. Su molekülü iki atom hidrojenin bir atom oksijenle olan bileşimidir; dolayısıyla tüm okyanuslar çok büyük hidrojen depolarıdır. Ayrıca, bitkiler, hayvanlar ve fosil maddelerini de kapsayan tüm organik maddelerin önemli bir parçası hidrojendir. Volkanik gazların bulunduğu yerlerde hidrojen serbest halde, yani H_2 halindedir; fakat çok hafif olduğundan hemen dağılır, kazanılamaz. Hidrojen, ayrıca alkali metallerle kimyasal olarak birleşmiş halde bulunur ($NaBH_4$ gibi).



Şekil-8: Hidrojen üretim kaynakları ve prosesler

Hidrojen üretiminde kullanılan çeşitli kaynaklar ve teknolojiler vardır; doğal gaz, kömür, benzin, metanol veya biyokütleden ısıyla; bakteriler ve alglerden fotosentezle; elektrik veya güneş ışığıyla suyu parçalayarak hidrojen üretilir.

Bugün hidrojen üretiminin çoğu fosil hammaddelerden yapılır. Dünya hidrojen üretiminin %48 i doğal gazdan (%90 dan fazlası metandır), %30 u rafineri ürünlerinden, %18 i kömürden ve kalan %4 ü de suyun elektroliziyle elde edilmektedir (Şekil-8). Bunların dışında geliştirilmiş ve geliştirilmekte olan yeni hidrojen üretim prosesleri vardır.

Hidrojen üretim metotları hammaddeye, elde edilmek istenen hidrojen miktarına ve saflık derecesine göre değişir. Yeni geliştirilmekte olan yöntemler de dikkate alındığında hidrojen üretim teknolojileri üç grup altında toplanabilir,

- Fosil Hammaddelerden: Kömürün Gazlaştırılması, Buhar Reforming, Ototermal Reforming, Termal Disosiyasyon.
- Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından: Suyun Elektrolizi, Fotoelektroliz, Suyun Termal Parçalanması, Biyokütle Gazlaşması
- Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma: Rafineriler (buhar veya metanol reforming fabrikaları proses gazı gibi) ve kimyasal madde fabrikaları (amonyak veya metanol sentezi gibi) gibi işletmelerde hidrojen zengin atık gazlardaki hidrojeni arıtma.

1.Fosil Hammaddelerden

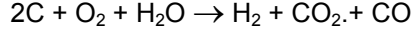
Çok basitleşmiş olarak tanımlandığında bu gruptaki proseslerde hidrokarbonlar, buhar ve bazı hallerde hava veya oksijen ısıtılır, sonra bir reaktörde birleştirilir. Hidrojen hem sudan ve hem de hidrokarbondan kazanılır; su molekülü ve hammadde parçalanarak H_2 , CO ve CO_2 oluşur.

Diğer bir metot hidrokarbonların, buhar veya hava olmaksızın ısıtılarak hidrojen ve karbona parçalanmasıdır. Aşağıda fosil hammaddelerden hidrojen üretimi proseslerine kısaca değinilmiştir.

a. Kömürün Gazlaştırılması

Hidrojenin kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilmesi en eski üretim metodudur. Eski gaz fabrikalarında üretilen bu gaz %60 hidrojen ve büyük miktarlarda CO içerir. Hidrojen üretiminin %18 i bu prosesle elde edilir. Proseste kömür $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye

ısıtılır, gaz hale dönüşür, sonra buharla ve oksijenle karıştırılır ve genellikle nikel bazlı (veya 1130 K ve FeO-CrO₂-ThO₂) bir katalizörden geçirilir.

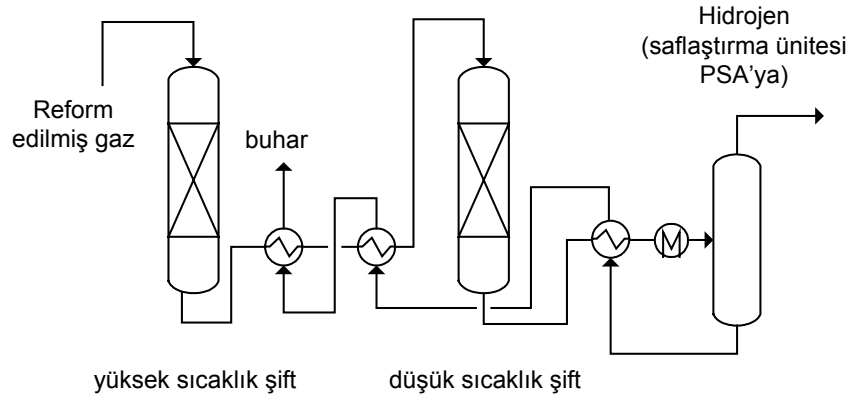


Yöntem, yüksek sıcaklıklar gerekmesi ve kirlilikler yaratması nedenlerinden fazla tercih edilmez. Kömürün gazlaştırılmasında daha kompleks bazı prosesler de vardır, ancak temel işlem yüksek sıcaklıklarda kömürün buhar ve oksijenle reaksiyona sokularak H₂, CO ve CO₂ elde edilmesidir.

b. Buhar Reforming

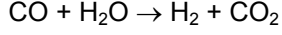
Hidrojen üretiminde kullanılan en popüler metot buhar reforming prosesidir. Prosesin temeli buharla hidrokarbonların bir katalizör varlığında (örneğin, nikel-bazlı) 750-1000 °C reaksiyona sokularak hidrojen ve karbon oksitlerin elde edilmesidir. Reaksiyon endotermik olduğundan dışarıdan ısı verilmesi gerekir.

Reform edilmiş gaz akımı fazla miktarda karbon monoksit içerir. Bu nedenle reformerden çıkan akım CO-şift prosesinden geçirilerek karışımdaki karbon monoksit hidrojen ve karbon dioksit'e dönüştürülür, dolayısıyla hidrojen verimi artırılır. Şift reaksiyonu, CO ve buhar arasındaki reaksiyonun tam olması için yüksek sıcaklık (300-500°C) ve düşük sıcaklıkta (200°C) yapılan iki kademeli bir prosestir; her kademede farklı katalizörler kullanılır (Şekil-9).



Şekil-9: Karbon monoksit şift prosesi akım şeması

202 BÖLÜM 6.2. HİDROJEN



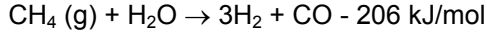
Reaksiyonlarda açığa çıkan karbon dioksiti uzaklaştırmak için geliştirilmiş (ve geliştirilmekte olan) çeşitli prosesler vardır; bunlar arasında absorpsiyon, adsorpsiyon, membran separasyon metotları sayılabilir.

Buhar reforming prosesleri ile hidrojen üretiminde çeşitli hammaddeler kullanılabilir; bunlar, doğal gaz (metan), metanol, LPG buhar, benzin buhar reforming, etanol, Fischer Tropsch (FT) reaksiyonlarından elde edilen distilatlardır.

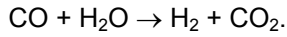
Doğal Gaz (Metan) Buhar Reforming: Su buharıyla yapılan endotermik ve çok uygulanan bir reforming prosesidir, Ancak reaksiyonun endotermik olması dışarıdan ısı verilmesini gerektirdiğinden oldukça komplekstir.

Doğal gazın buhar reformingi ile hidrojen üretimi Dünya üretiminin %50'sini oluşturur; metanın ağırlıkça %25'i hidrojendir, reaksiyon 3-25 bar basınçtaki katalizörlü (Co-Ni) reaktördeki metana 700-1000 °C sıcaklıktaki buhar verilerek yapılır.

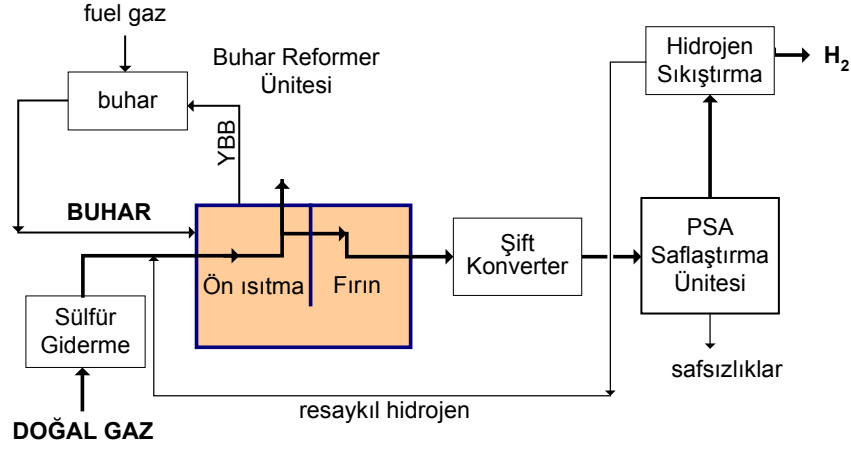
Metan reforming reaksiyonu:



Şift reaksiyonu



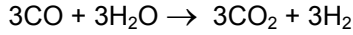
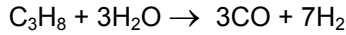
Bu yöntemde açığa çıkan CO miktarı 2000 ppm den büyüktür; bu değer biryüksük sıcaklık şift konverterde CO <1000 ppm seviyesine düşürülür (Şekil-10). Buradan çıkan akım PSA (Pressure Swing Adsorption) saflaştırma ünitesine verilerek kalan karbon monoksit (<10 ppm düşürülür.), karbon dioksit, metan, nitrojen, v.s., uzaklaştırılır ve ~%99.9995 saflıkta hidrojen elde edilir.



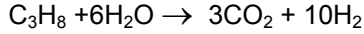
Şekil-10: Metan buhar reforming prosesi akım şeması.

LPG Buhar Reforming: Sıvı petrol gazlarının buhar reformingini doğal gazın (metan) reformingini ile hemen hemen aynıdır.

LPG Buhar Reforming

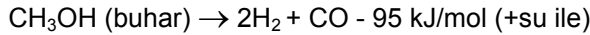
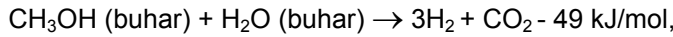


Toplam reaksiyon;



LPG ~ 380 °C ye ısıtılır, kobalt molibden katalizör ve çinko oksit yataktan geçirilerek kükürttten arındırılır. Buradan çıkan gaz akımı buharla karıştırılıp 480 °C de ön-ısıtma yapıldıktan sonra nikel katalizörlü bir reformerde verilir ve karbon monoksit ile hidrojene dönüştürülür (1). Reaktörden çıktıktan sonra (800 °C) ~350 °C ye soğutulur, demir katalizörlü ikinci bir reaktöre gönderilir, CO ve buhar, hidrojen ve CO₂ e dönüştürülür (2). Kalan CO ve diğer safsızlıklar bir saflaştırma ünitesinden (PSA) geçirilir ve %99.9995 saflıkta H₂ elde edilir.

Metanol Buhar Reforming: Bu reaksiyon endotermiktir ve dışarıdan ısı verilmesini gerektirir.



204 BÖLÜM 6.2. HİDROJEN

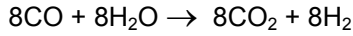
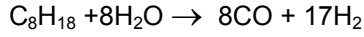
Metanolün hidrojen ve karbon dioksit'e parçalanması reaksiyonu prosesinin ilk kademesinde buhar kullanılmaz. Buhar veya su, sadece suyun karbon monoksit'e hidrojene parçalanmasında kullanılır. Reaksiyon 300 °C gibi oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır; düşük sıcaklık metanole, doğal gaz'a göre avantaj sağlar. Doğal gaz buhar reformingde hidrojen verimi 67-70 arasında iken, bu proseste %80 dolayındadır.

Proses aşağıdaki kademelerden oluşur: Metanol ve demineralize suyun karıştırılması, karışımın ısıtılması ve buharlaştırılması, metanolün parçalanması ve şift konversiyonu; toplam reaksiyon endotermiktir ve ilave ısı gerekir. Proses gazı soğutulup kondensat ayrılır. Son aşama saflaştırmadır.

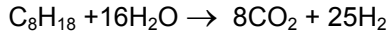
Benzin Reforming: Benzin reformu yakıt pilleriyle çalışan araçlar için çok önemlidir. Benzin, araç dolum istasyonlarında da reform edilebilir ve elde edilen hidrojen sıkıştırılarak araç depolarına verilir. Benzin reformerler henüz ticari boyutlarda değildir, fakat bazı hidrojen üretici sistemler yapan firmalar nafta reformerler yapmaktadırlar.

Nafta ve LPG reformerler birbirine benzer, aynı katalizörlerle ve aynı sıcaklıklarda çalışırlar. Benzin de aynı koşullarda reform edilebilir; oktan molekülünün benzini temsil ettiği varsayıldığında, reaksiyonlar soldaki gibidir.

Benzin reforming

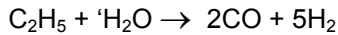
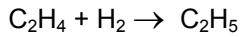
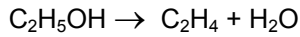


Toplam reaksiyon

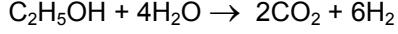


Etanol Buhar Reforming: Ticari amaçlı hidrojen üretiminde etanolün buhar reforming'i uygulanmaz. Bazı araştırma programlarında çok-yakıtlı reformerler ve ~15 kW lık yakıt pili sistemleri üzerinde çalışılmaktadır.

Etanol, metan veya LPG den daha düşük, fakat metanolden daha yüksek sıcaklıklarda reform edilir. Reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Toplam reaksiyon:



Fischer Tropsch (FT) Distilat Reformingi: Distilatlar ve ağır fuel oiller, petrol rafineleri ve benzeri tesislerde başarıyla kullanılan hammaddelerdir. Dünya hidrojen üretiminin yaklaşık %30'u petrol hammaddelerden sağlanır.

Fischer Tropsch distilatlar sülfürsüz ve kaynama aralıkları dar karışımlar olduğundan buhar reforming için cazip hammaddelerdir (Bak. 6.1.1. Fischer Tropsch Sentezleri).

c. Ototermal Reforming (ATR)

Ototermal reforming kısmi oksidasyon ve buhar reformingin birleştirilmiş halidir. Kısmi oksidasyon, hidrokarbonların gerekenden az oksijenli ortamda yakılmasıdır. Ototermal terimi, endotermik buhar reformingi ile ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonları arasındaki ısı alış verişini tanımlar. Hidrokarbonlar bir "termo reaktörde" katalizör ve oksijen+buharla reaksiyona sokulur.

Ototermal reforming prosesleri, birleştirilmiş tek bir ototermik reaktörde veya gaz-ısıtmalı-ototermik reaktörler kombinasyonunda yapılabilir. Proses, yanma (~2200 K) ve reforming (1200-1400 K) bölgelerinde gerçekleşir.

Yanma bölgesi:

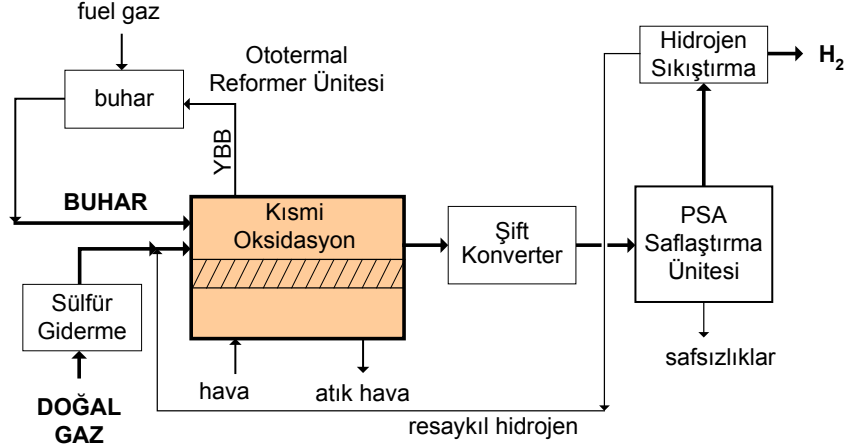


Reforming bölgesi:

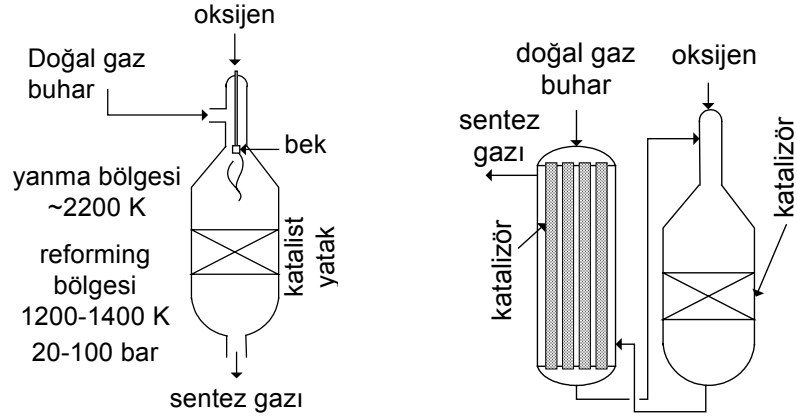


Isıyla tamamlanan reformerlerde ototermal reformerden alınan sıcak gaz steam reformingde kullanılır.

Şekil-11'de ototermal reforming akım şeması, Şekil-12'de bir ototermik reaktör ile birleştirilmiş bir ototermik reaktör sistemleri görülmektedir.



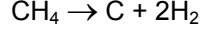
Şekil-11: Ototermal reforming akım şeması



Şekil-12: Bir ototermik reaktör ve birleştirilmiş ototermik reaktör sistemleri

d. Termal Disosiyasyon

Hidrokarbon bileşikleri oksijensiz ortamda ve çok yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak parçalanır, hidrojen ve karbon elde edilir. Bu tip proseslerin en avantajlı tarafı sera gazları emisyonunun olmamasıdır. Hidrokarbon metan ise reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşir.

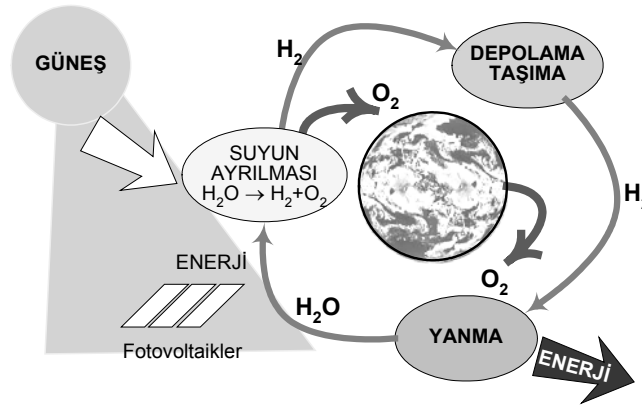


1 mol metan → 2 mol hidrojen

Bu amaçla geliştirilmiş bir teknoloji plazma reformerlerdir; bunlar ~2000 °C da çalışır, avantajı, ağır yağ fraksiyonları da dahil her tür hidrokarbonun reform edilebilmesi ve organik maddelerin hava ve oksijensiz ortamda parçalanarak termal disosiyasyonla, karbon dioksit meydana gelmeden hidrojen ve is şeklinde karbon elde edilmesidir.

2. Yenilenir Enerji Kaynaklarından

Yeryüzünün %70'den fazla kısmı suyla kaplıdır ve suyun %11.2 si hidrojenidir; dolayısıyla su çok bol bulunan bir hidrojen üretim kaynağıdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının avantajı havadaki oksijenle birleşerek yandığında su meydana gelmesidir. Bunun anlamı hidrojenin tamamen "yenilenir" olmasıdır, yani sudan hidrojen alırken yanma sonucunda tekrar su meydana gelerek "kiralananmış" su iade edilmektedir. Örnek olarak Şekil-13'de güneş enerjisinden hidrojen üretim çevrimi görülmektedir.



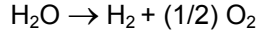
Şekil-13: Hidrojen çevrimi

Sistemdeki çevrimi: Güneş enerjisi fotovoltaik piller yoluyla elektrik enerjisine dönüştürülür, elektrik enerjisi suyu oksijen ve hidrojene ayırmada kullanılır, oksijen atmosfere verilirken hidrojen depolanır, taşınır ve dağıtımına verilir. Son olarak hidrojen ve oksijenin birleşmesiyle açığa çıkan enerji iş ve ısı için harcanır; bu sırada oluşan su (veya buhar) atmosfere verilir ve çevrim tamamlanır.

a. Suyun Elektrolizi

Suyun %11.2 si hidrojendir, Dünya hidrojen üretiminin %20 sini oluşturan bu yöntemle en saf hidrojen elde edilir. 1950'lerde çok kullanılan bu hidrojen üretim yöntemi artık çok az uygulanmaktadır.

Suyun elektrolizi



Suyun elektrolizinde, bir yakıt hücresindeki reaksiyonların tersi reaksiyonlar gerçekleşir. Elektrolizler genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır.

Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektroliz sistemi %25'lik potasyum hidroksit çözeltisi olan alkali elektrolizerlerdir.

Diğer bir elektrolizer polimer membran elektrolitlerin (PEM) kullanıldığı sistemlerdir. Alkali elektrolizerlere göre çok yeni bir teknoloji ve veriminin daha düşük olmasına karşın rağmen PEM cihazları özellikle değişken üretimlerin yapıldığı küçük fabrikalarda kullanılmaya başlanmıştır. Büyük işletmeler alkali sistemleri tercih etmektedirler. PEM yakıt pillerinin ters çalıştırılmasıyla hidrojen elde edilirse de, elektrik üretim ve hidrojen üretim koşulları oldukça farklıdır.

Üçüncü bir tip elektroliz cihazı buhar elektrolizerleridir; bunlarda seramik iyon-iletici bir elektrolit kullanılır, verimi çok yüksektir fakat ekonomik değildir.

b. Fotoelektroliz

Güneş ışığından önce elektrik, sonra da bu elektriği kullanarak sudan hidrojen ve oksijen elde edilmesi işlemleri tek bir proseste birleştirilmiştir. Bu amaçla geliştirilen sistemlerde fotovoltaik piller bir katalizörle birleştirilerek elektroliz cihazı gibi çalışmaları sağlanır. Silikon bazlı pillerle yapılan çalışmalarda normal güneş ışığından ~%8 kadar verim alınmıştır; verimin ve pillerin ömrünü uzatmak için çalışmalar devam etmektedir.

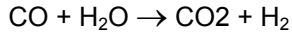
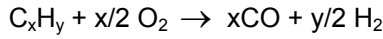
c. Suyun Termal Dekompozisyonu

Merkezi bir kolektörle sağlanan bir termal güneş gücü fabrikasında sıcaklık 3000 °C ye kadar çıkar. Oysa su 2000 °C nin üstünde ısıtıldığında hidrojen ve oksijene parçalanır, dolayısıyla doğrudan güneş enerjisiyle suyu parçalamak çok ekonomik bir prosestir. Bu konuda, disosiyasyonun daha düşük sıcaklıklarda olması amacıyla çeşitli katalizörler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

d. Biyokütle Gazlaştırma (Piroliz)

Ormanlardaki ağaç atıkları, samanlar, yerleşim yerleri katı atıkları, v.s. gibi biyokütlenin termal gazlaştırılmasıyla da hidrojen elde edilebilir. Biyokütlerdeki hidrojen yaklaşık Ağırlıkça %6-6.5 kadardır (doğal gazda ~%25).

Biyokütle gazlaştırma



Biyokütleden hidrojen üretimi fosil yakıtlarından hidrojen üretimine benzer. Önce gazlaştırma yapılır; gaz temel olarak H_2 , CO ve CH_4 dan oluşur. Metan buharla reform edilerek hidrojen ve karbon monoksit, karbon monoksit te şift reaksiyonuyla da hidrojene dönüştürülerek hidrojen verimi artırılır. Prosesin gaz yan ürünü CO_2 tir, fakat biyokütleden çıkan karbon dioksit sera gazlarıyla kıyaslandığında "nötr"dir, yani Atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunu artırmaz. Ayrıca H_2+CO_2 gaz karışımı yakıt pillerinde elektrik elde etmek için de kullanılabilir.

Biyokütle pirolizinde biyo-oil denilen petrole benzer bir sıvı elde edilir; petrolden farkı biyokütlerde bulunan karbonhidratlar ve lignin nedeniyle çok reaktif oksijenli bileşikler içermesidir. Bu bileşikler hidrojen dahil çeşitli ürünlere dönüştürülebilir. Prosesin safsızlıkları H_2S , COS, HCN, Ni/Fe karboniller, karbon ve küldür.

3. Atık Gaz Akımlarından Hidrojen Kazanma

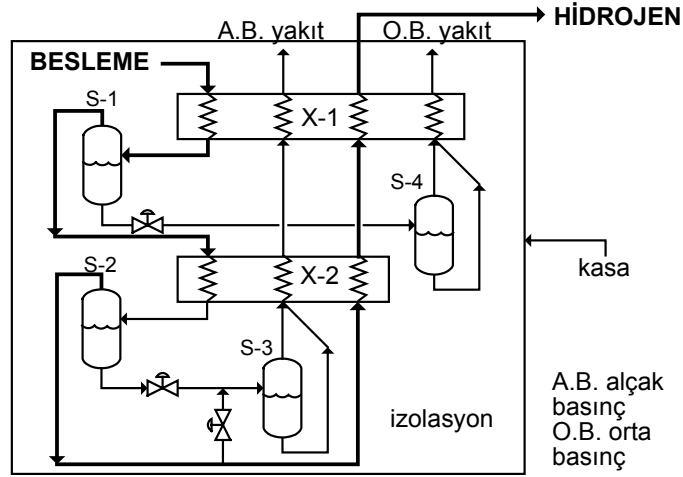
Rafineri gaz akımlarından hidrojen elde etmede çeşitli prosesler uygulanabilir; bunlar arasında Kriyojenik distilasyon (enerji intensiv), Absorbsiyon (yüksek saflık elde edilemez), Adsorbsiyon (TSA, temperature swing adsorbsiyon, PSA, pressure swing adsorbsiyon) ve Membran Separasyon sayılabilir.

a. Kriyojenik Distilasyon

Kriyojenik proses düşük sıcaklıklarda yapılan bir ayırma prosesidir ve karışımdaki bileşenlerin kaynama noktaları farklılığına dayanır. Hidrojen, hidrokarbonlarla kıyaslandığında çok uçucu bir bileşendir. En basit ve çok kullanılan kriyojenik proses kısmi kondensasyon prosesidir. Proseste gerekli soğutma yoğunlaşan hidrokarbonların sıkıştırılmasıyla (joule-Thomson soğutması) sağlanır. İlave soğutma gerektiğinde dışardan başka bir sistemden yararlanılır, veya üretilen hidrojenin genişletilmesiyle elde edilebilir.

Kısmi kondensasyon prosesi hidrojen/hidrokarbon akımlarına uygulanır (Şekil-14). Proseste ön-işleme yapılmış hidrojen/hidrokarbon besleme 300-1200 psi basınç ve ortam sıcaklığında kriyojenik ünitesine verilir; X-1 ısı değiştiricide C2 hidrokarbonlar yoğunlaşacak kadar soğutulur.

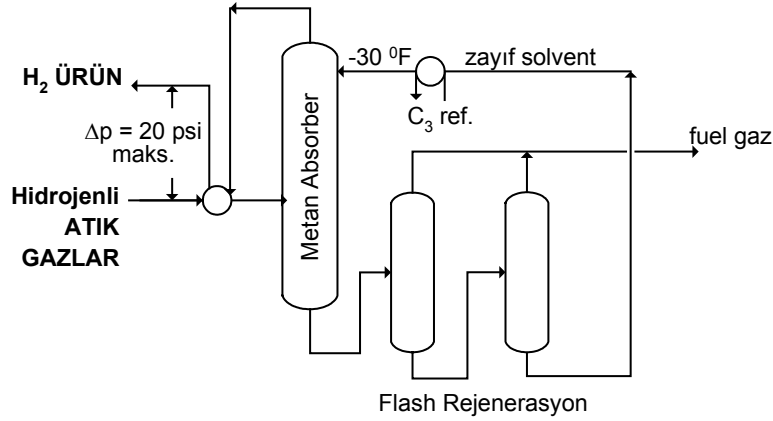
İki fazlı akım S-1 separatöründe ayrılır, hidrojen-metan buharı X-2 ısı değiştiriciye gönderilir ve orada istenilen hidrojen saflığı elde edilecek derecede soğutulur. S-2 separatörüne giren soğuk akımdaki hidrojen tekrar ısıtılarak (X-1'den geçirilerek) saflaştırılmış hidrojen elde edilir.



Şekil-14: Tipik bir kısmi kondensasyon prosesi akım şeması

b. Absorbsiyon Prosesi

Rafineriler ve petrokimya sanayiinde çıkan ve fuel gaz olarak kullanılan atık gaz akımlarında ve bazı fabrikaların (amonyak ve metanol üretimleri gibi) çevrim gazlarında önemli miktarlarda hidrojen vardır. Bu akımlar fuel gaz sistemine verilmeyerek veya reaktörlere geri döndürülmeyerek hidrojen üretiminde kullanılabilir. Bu prosesle atık akımdaki hidrojenin %95 i %95 saflıkta elde edilir.



Şekil-15: Absorbsiyon prosesiyle hidrojen elde etme ünitesi

Absorbsiyon prosesi, hidrojen içeren gazlardan metan ve daha ağır hidrokarbonların uygun bir solventle çekilerek ayırmada uygulanan bir prostedir. Absorbsiyon kolonundan saflaştırılan hidrojen çıkar. Absorblanan metan ve ağırlar absorber dip akımının basıncı düşürülerek solventten ayrılır; bunlar fuel gaz olarak çıkar. Sıvı kısım (zayıf veya fakir solvent) metan absorber kolonunun tepesinden tekrar prosese gönderilir.

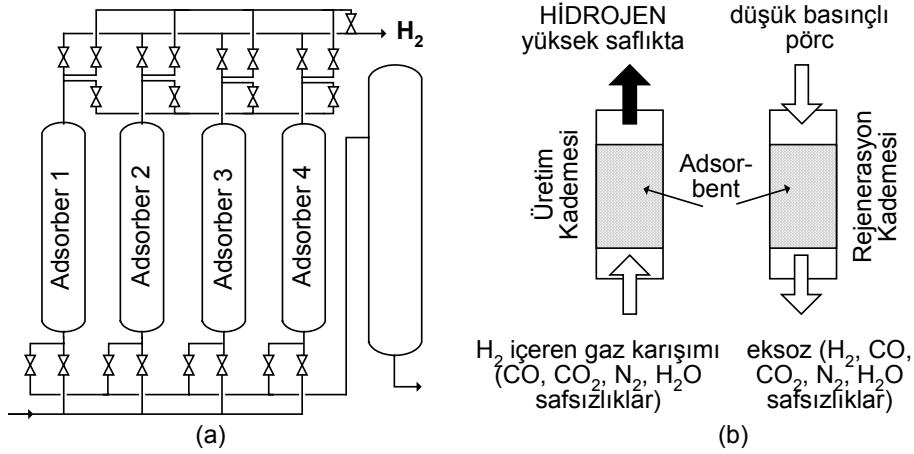
c. Adsorbsiyon

Genel olarak kullanılan adsorbsiyon prosesleri PSA (pressure swing adsorbsiyon) ve TSA (temperature swing adsorbsiyon) teknolojileridir.

PSA 1960'larda uygulanmaya başlanmış olan, oksijen, azot ve hidrojen üretiminde ve saflaştırılmasında çok yaygın uygulama alanına sahip bir gaz

saflaştırma teknolojisidir. PSA prosesi, aktif karbon ve zeolitler gibi bazı maddelerin, özel bazı gazları (gaz basıncındaki dalgalanmalara göre) adsorblama ve desorplama kapasitelerine dayanır. Prosesle bir gaz karışımındaki tek bir gaz saf olarak ayrılabilir. Tipik bir PSA sisteminde adsorbent doldurulmuş ve birbirine bağlı kolonlar vardır; bunların basınçları peşpeşe yükseltilip alçaltılarak saflaştırılacak gaz akımında süreklilik sağlanır (Şekil-16).

Örneğin, CO₂, CO, N₂ veya su gibi safsızlıklar içeren gaz karışımı basınçla ilk kolona verilir, safsızlıklar adsorbent tanecikleri tarafından tutulurken saf hidrojen kolona verilir, safsızlıklar adsorbent tanecikleri tarafından tutulurken saf hidrojen kolonun tepesinden çıkar. Sonra kolon basıncı düşürülerek adsorbentlerin tuttuğu



Şekil-16: (a) Bir PSA sistem, (b) Üretim-rejenerasyon çevrimi

safsızlıklar serbest bırakılır; az miktarda hidrojen gazı ile atık gazlar ikinci saykıl için diğer kolona gönderilir.

Proseste alçak basınçlı gaz (A.B. gaz) akımı da elde edilir; bu akımda, besleme gazındaki tüm safsızlıklarla adsorbentin rejenerasyonunda kullanılan hidrojen vardır. Atık gazın ısı değeri, beslenen ham gazın bileşimine bağlı olarak 1000-2000 k.kal/ Nm³ arasında değişir ve buhar reforming fırınının ısıtılmasında yakıt gazı olarak yararlanır.

TSA bir gaz akımından safsızlıkları ayırmada uygulanan diğer bir adsorbsiyon metodudur. Safsızlıklarla yüklenmiş bir adsorbentin rejenerasyonunda uygulanan klasik yöntem, adsorbentin sıcak bir gazla ısıtılmasıdır; yüksek sıcaklıklarda adsorbentin maddeleri tutma kapasitesi düşeceğinden önceden adsorbladığı safsızlıkları bırakır ve rejenere olur; yeni bir adsorblama işlemine hazır olması için sistemin soğutulması gerekir. TSA etkin bir saflaştırma prosesi olmasına karşın ısıtma ve soğutma sürelerinin zaman alması, dolayısıyla çok sayıda saykılın tamamlanmasının gereken sürelerde tamamlanamaması gibi bir dezavantajı vardır. Ancak kuvvetle adsorblanabilen az miktarlardaki safsızlıkların uzaklaştırılmasında uygun bir procestir.

d. Membran Separasyon

Membran reaktör diğer bazı reforming aşamalarından sonra uygulanan bir post proses kademesidir. Steam reforming veya kısmi oksidasyon veya ototermal reforming gibi proseslerden sonra gaz seçici bir membrandan geçirilerek %90 H₂ verimi elde edilir.

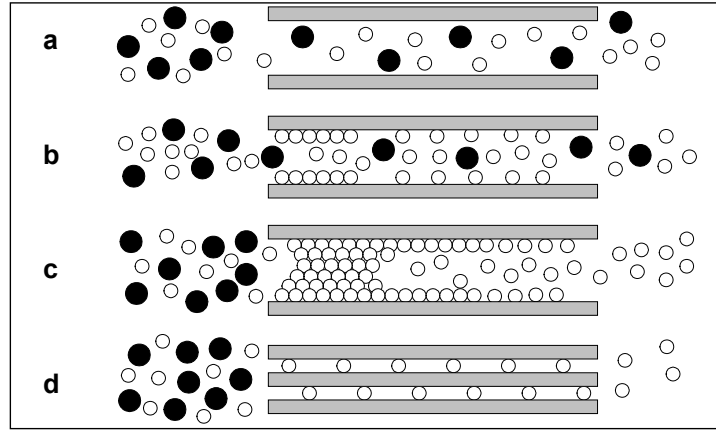
Membran sistemleri, kriyojenik ve PSA ayırma sistemlerine alternatif bir procestir. Amonyak endüstrisinde atık gazlardan hidrojen kazanmak amacıyla 1979 yılından itibaren polimerik membranlar kullanılmaktadır. 1990 yıllarında elektronik endüstrisi palladyum membranlarla saf hidrojen elde etmeye başladı. Diğer sanayi ve iş kollarında, özellikle de rafineri atık gazlarında kullanılan henüz az sayıda çeşitli hidrojen seçici membranlar vardır.

Hidrojen seçici membranlar polimerik (organik), metalik, karbon ve seramik membranlar olmak üzere dört ana grupta toplanabilir. Yeni teknolojiler üzerindeki çalışmaların bazıları pilot fabrika seviyelerindedir. İki temel membran geçirme mekanizması vardır; yoğun membran ve poröz membran.

Yoğun membranlar çözelti/difüzyon mekanizmasına göre çalışır. Bir gaz molekülü membranın bir yüzünde adsorblanır, içinde çözünür, ilerler (difüzlenir) ve diğer yüzünde membrandan ayrılır (desorblanır). Gaz molekülü, membran boyunca olan difüzyonda iyonlar ve elektronlar (proton değiştirici geçiş) veya atomlar (örneğin hidrojenin yoğun metal parçacıkları arasından geçişi) şeklindeyse, adsorbsiyondan sonra iyon veya atomlarına ayrılması ve membran boyunca olan difüzyondan sonra tekrar birleşerek ilk halindeki molekül yapısına dönüşmesi gerekir.

Yoğun membranların seçiciliği yüksektir, ancak akış hızları düşüktür. Bu mekanizma küçük-gözenekli membranlarda da kullanılabilir. Büyük gözenekli membranlarda akış hızı yükselirken seçicilik özelliği azalır.

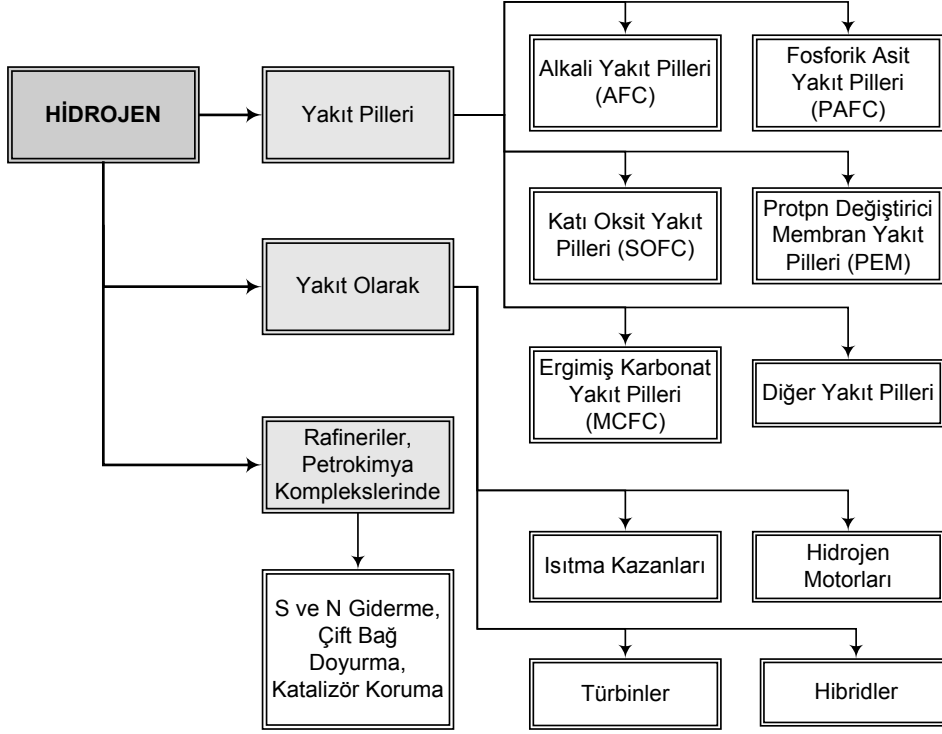
Poröz membran (Noble, 1994) mekanizmasında etkili bir ayırma yapabilmek için dört tip difüzyon mekanizması kullanılabilir. bunlar, Kundsens difüzyonu, yüzey difüzyonu, kapiler kondensasyon ve moleküler elektir (Şekil-17). Bazı hallerde membrandan akan moleküller birden fazla mekanizmadan geçirilirler. Kundsens difüzyonunun ayırma seçiciliği, yüzey difüzyonu ve kapiler kondensasyonu yöntemlerine göre daha düşüktür. Moleküler elek (veya şekil seçici de denir) ayırmada seçicilik yüksektir.



Şekil-17: Poröz membranlarda geçiş mekanizmaları; a. Kundsens difüzyonu, b. Yüzey difüzyonu, c. Kapiler kondensasyon, d. Moleküler elektir

Bu mekanizmalara etki eden faktörler gözenek büyüklüğü dağılımı, sıcaklık, basınç ve ayrılacak gaz akımındaki moleküller ile membran yüzeyleri arasındaki etkileşimlerdir.

6.2.3. KULLANIM ALANLARI



1. Yakıt Pilleri (Bak. BÖLÜM 5.3.)

2. Yakıt Olarak

Hidrojen, hava veya oksijenli ortamlarda kolaylıkla yanar ve açığa çıkan ısı ısıtmada, yemek pişirmede, türbinlerde, buhar kazanlarında veya motorların çalıştırılmasında kullanılabilir.

a. Isıtma Kazanları

Hidrojen standart yakma metotlarıyla yakıldığında çok yüksek sıcaklıklar meydana gelir ve fazla miktarda NO_x açığa çıkar. NO_x miktarının düşük olması

için hidrojenin daha düşük sıcaklıklarda yanması gerekir. Bunun için yakma işlemi uygun bir katalizörün bulunduğu katalitik burnerlerde (bekler) yapılır; böylece, yanma sıcaklığı fazla yüksek olmadığından oluşan NO_x miktarı da düşük olur.

Doğal gaz kullanılan konvansiyonel burnerlerde, herhangi bir değişiklik yapılmasına gerek olmadan %15 hidrojen+%85 doğal gaz karışımı kullanılabilir.

b. Hidrojen Motorları

Rudolf Erren ve arkadaşları iç yanmalı motorları hidrojenle çalışır hale dönüştüren bir yöntem geliştirdiler (1920) ve çok sayıda otomobil, otobüs ve tanker motorunu hidrojenle çalışabilecek şekle dönüştürdüler. USA'da 1970'li yıllarda Roger Billings adında bir genç, Erren'in yönteminden yararlanarak bir Model A Ford motorunu hidrojen yakıt kullanabilecek şekle dönüştürdü. Daha sonra Roger Billings ve arkadaşları Hydrogen Components, Inc. (HCI) olarak bilinen şirketi kurarak çeşitli şirketlere danışmanlık yapmaya başladılar.

Günümüzde bazı otomotiv üreticileri (Mazda, BMW, gibi) hidrojenle çalışan araçlar üzerinde ileri derecelerde üretim ve deneme çalışmaları içindedirler.

Doğal gaz kullanılan sabit elektrik üretim motorları ve ısıtma cihazları motorları kolaylıkla hidrojen yakıtla çalışır şekle dönüştürülebilmektedir.

c. Türbinler

Günümüzde bazı gaz fabrikalarında kömürün gazlaştırılmasıyla çalıştırılan elde edilen sentez gazı (karbon monoksit + hidrojen) kullanılmaktadır; geliştirilen yakma hücrelerinde yüksek oranlarda hidrojen içeren sentez gazı kullanılabilir. Bazı türbin üreticileri, yakıt pillerinden daha ucuz olduğundan hidrojen yakıtıyla çalışan türbinler üretmeyi tercih etmektedirler.

d. Hibridler

Katı oksit yakıt pili teknolojisinin türbinlere adaptasyonu ile bir gaz güç fabrikasının elektrik verimi optimum koşullarda %80 dolayına kadar yükselmektedir. Yakıt pilleri tek başlarına ele alındığında kullanılan yakıtın enerjisinin en fazla %60'undan yararlanılmaktadır; kalan kısım düşük kaliteli ısı oluşumuna harcanır.

Ayrıca yakıtın tamamı kullanılmadığından bir kısım yakıt eksoz gazlarıyla dışarı atılır; buradaki yakıt hibrid sistem türbinlerde kullanılabilir hale getirilir.

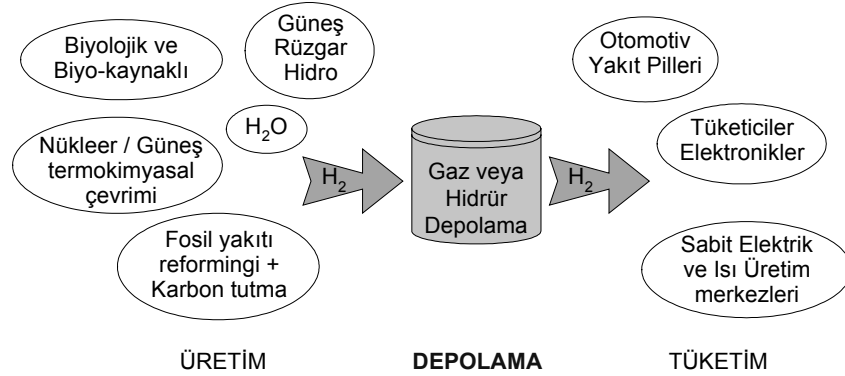
3. Rafineri ve Petrokimya Komplekslerinde

Rafinerilerde işlenen hammaddeler ağırlaştıkça, hafif ürünlerin elde edilmesi için hidrojene olan gereksinim artar. Özellikle çevre yönetmelikleri gereğince bazı petrol ürünlerinde aromatiklerin ve sülfür bileşiklerin sınırlandırılması da hidrojen tüketimini artmasına neden olan faktörlerdir. Rafinerilerde hidrojen kullanılan temel prosesler arasında,

- Sülfürlü ne nitrojenli bileşiklerin uzaklaştırılması için uygulanan işleme (treating) prosesleri,
- Olefinler ve aromatikler gibi çift bağlı veya üçlü bağlı bazı bileşiklerin doymun hidrokarbonlara dönüştürülmesi gerektiği hallerde uygulanan saturasyon prosesleri,
- Kraming reaksiyonlarında oluşan bileşiklerin doyurulması ve katalizörün koklaşmaya karşı korunması, sayılabilir.

6.2.4. DEPOLAMA VE TAŞIMA

Fosil, nükleer, yenilenebilir ve elektrik enerjilerinden üretilen hidrojen çeşitli şekillerde depolanarak tüketiciye ulaştırılır (Şekil-18).



Şekil-18: Hidrojen üretimi, depolanması ve tüketiminin basit şeması

1. Depolama

Hidrojen kullanımının fazla olduğu yerlerde depolama önemlidir; örneğin, araç yakıtı olarak kullanıldığında araç deposunun en az bir benzin deposu kadar güvenli ve bir depo benzinin kat edebildiği kadar yol alabilecek kapasitede olması önemlidir.

- Hidrojen depolama genel olarak üç şekilde yapılabilir;
- Basıncı tankta sıkıştırılmış gaz halinde depolama,
- Sıvılaştırılmış halde özel izolasyonlu tanklarda depolama,
- Özel katı maddeler içinde absorblatılarak depolama

a. Sıkıştırılmış Hidrojen

Hidrojenin sıkıştırılmış halde taşınması yıllardır uygulanan bir taşıma yöntemidir. Hidrojen 800 bar basınca kadar sıkıştırılarak depolanabilir. Ayrıca, doğal gazın depolanmasında uygulanan teknolojiler hidrojen için de kullanılabilir.

Sıkıştırılmış hidrojen depolama tankları çelik, kompozitle (özel alaşımlar)) kaplanmış alüminyum veya kompozitle kaplanmış plastik malzemelerden yapılır. Bunlardan en ekonomik olanı çelik malzemedir, fakat fazla ağır olduğundan sabit depolamalar için uygundur. Ancak taşıtlarda kullanılacak depo tanklarının hafif kompozit malzemelerden yapılması gerekir; bunlar 350 bar basınca kadar (ağırlıkça %10-12 hidrojen) güvenle kullanılabilir. Halen 700 bar basınca dayanıklı hafif kompozit malzemeler üretimine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

b. Sıvılaştırılmış Hidrojen

Hidrojen, süper izolasyonlu vakumlu tanklarda -253°C 'de sıvı halde (LH_2) depolanabilir. Sıvı hidrojen uzun mesafe yolcu araçlarında, uçaklarda ve uzay araçlarında çok avantajlı bir yakıttır. Bu konuda uzun yıllardır yapılan araştırmalarla uygulama için önemli veriler elde edilmiştir. Günümüzde sıvı hidrojen uzay araçlarında kullanılmaktadır, ancak kara araçlarında kullanıma geçilmesi daha sonraki yıllarda olabilecektir.

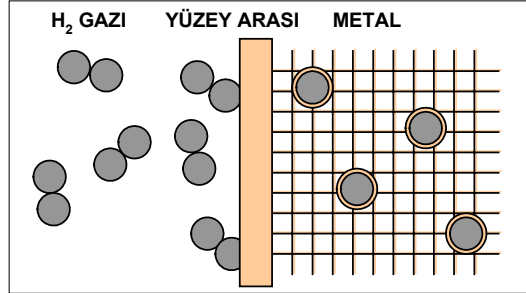
c. Metal Hidrürler

Bazı metaller ve alaşımlar, normal basınç ve sıcaklıkta hidrojen absorblayarak hidrür bileşiklerini meydana getirirler; hidrürler, hidrojen ile bir veya daha fazla başka elementler içeren kimyasal maddelerdir.

Bir metal hidrür tankta bir ısı alışveriş sistemi ile metal granülleri bulunur. Metal granüller, tıpkı bir süngerin suyu emmesi gibi hidrojeni absorblar. Isı alışveriş sistemiyle tanka hidrojen doldurulurken ısı çekilir, tank boşaltılırken de ısı verilir; metal hidrür ısıtıldığında absorbladığı hidrojeni serbest bırakır

Metal hidrür oluşum mekanizması şematik olarak Şekil-19'da gösterilmiştir. Şemada görüldüğü gibi, hidrojen gazı metal ara yüzeylere doğru gider, buralarda herbir hidrojen molekülü iki hidrojen atomuna ayrılır ve metal granüller tarafından absorblanır; böylece metalik matriks içinde depolanır.

Metal hidrür sistemi pahalıdır ve hidrojenin doldurulması uzun zaman alır. Fakat depolama ve taşımada çok güvenlidir; örneğin tankın delinmesi halinde ısı sistemi hemen soğutmaya geçerek hidrojen kaçağını engeller. Güvenlik yönünden benzin depo tanklarından daha üstündür.



Şekil-19: Hidrojenin metal hidrür olarak depolanması

Ticari amaçlı kullanılabilen birkaç metal hidrür vardır. Bu tür depolamada en önemli dezavantaj depolanan hidrojene kıyasla metal hidrürün fazla ağır bir malzeme olmasıdır. Araştırmacılar tarafından daha ucuz, daha hafif ve daha fazla hidrojen absorblayabilen, ayrıca absorbladığı hidrojeni daha düşük sıcaklıklarda serbest bırakacak alaşımlar üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Yeni bulunan bazı alaşımlar %5 kadar hidrojen tutabilmekte ve içerdiği hidrojeni 100 °C da bırakmaktadır.

220 BÖLÜM 6.2. HİDROJEN

Sodyum alüminyum hidrür (NaAlH_4) de bu sayılan gereksinimlerin çoğunu karşılayan yeni ve gelecek vadeden bir metal hidrürdür; hidrojen absorblama kapasitesi %4, hidrojeni bırakma sıcaklığı 150°C dir (LaNi_5H_6 de ~%2).

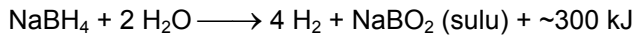
Diğer bir hidrojen depolama bileşiği sodyum bor hidrürdür (NaBH_4). Bu bileşiğin avantajı depoladığı hidrojenin normal şartlar altında ve katalizörlü ortamda kontrollü olarak geri alınabilmesidir. Bu konudaki çalışmalar NaBH_4 elde edilmesi, bu bileşikten hidrojen üretimi ve reaksiyon sonucunda oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülerek kullanıma alınmasını hedeflemektedir.

Sodyum bor hidrür üretim için çeşitli araştırmalar yapılmıştır; örneğin, çalışmaların biri boraks (susuz), kuvarz ve sodyumun $450\text{-}500^\circ\text{C}$ 'de hidrojen atmosferi altında reaksiyona sokulmasına dayanır, bir diğer çalışmada boraks magnezyum hidrür ve değişik sodyum bileşikleriyle normal şartlar altında öğütülerek NaBH_4 elde edilmiştir (2002).

Devam etmekte olan NaBH_4 üretimi çalışmalarının önemli bir bölümü de sodyum bor hidrürden hidrojenin çekilmesinden sonra oluşan metaboratın ekonomik ve basit yöntemlerle tekrar NaBH_4 dönüştürülmesidir; örneğin, sonuçlanmış bir çalışmaya göre sodyum metaborat MgH_2 (veya Mg_2Si) ve hidrojen yüksek sıcaklık ($350\text{-}750^\circ\text{C}$) ve yüksek basınç altında reaksiyona sokularak NaBH_4 'e dönüştürülmüştür (Kojima ve Haga 2003).

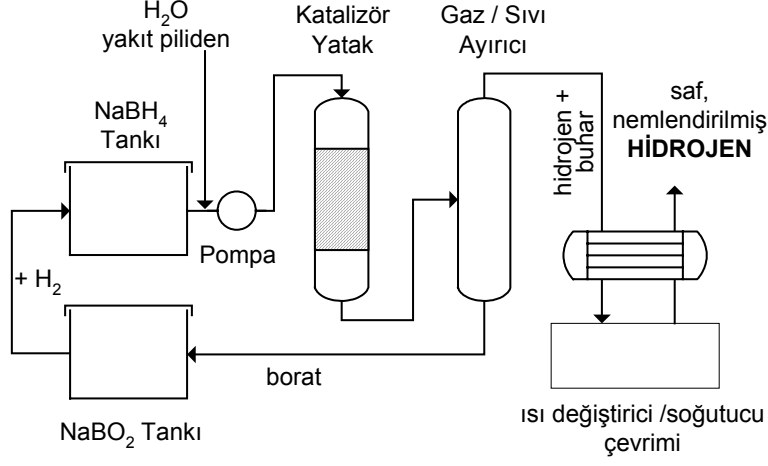
Günümüzde hızla yol alan teknoloji otomotiv sanayiini yoğun enerjili su-bazlı yakıtla (sulu sodyum bor hidrür gibi) çalışan araçlar üzerinde araştırmalara yöneltmiştir; örneğin, ağırlıkça %30'luk NaBH_4 çözeltisinde %6.7 H_2 bulunur. Katalitik ortamda aşağıdaki ekzotermik reaksiyon meydana gelir.

kat.



Ayrılan saf ve nemlendirilmiş hidrojen yakıt pili veya hidrojen motoruna verilir. Reaksiyonda oluşan borat hidrojenle reaksiyona sokularak tekrar sodyum borohidrüre dönüştürülür (Şekil-20).

Volumetrik hidrojen depolama verimi dikkate alındığında, %30'luk NaBH_4 çözeltisinde = $\sim 63 \text{ g H}_2/\text{L}$ bulunur. Bu değer sıvılaştırılmış ve basınçlandırılmış hidrojenle kıyaslanırsa, sıvılaştırılmış hidrojen = $\sim 71 \text{ g H}_2/\text{L}$, 5,000 psi sıkıştırılmış H_2 = $\sim 23 \text{ g H}_2/\text{L}$, 10,000 psi sıkıştırılmış H_2 = $\sim 39 \text{ g H}_2/\text{L}$ olduğu görülür.



Şekil-20: $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{-NaBO}_2$ yakıt prosesi

d. Karbona depolama

Çok yeni ve gelecek vadeden bir teknoloji de özellikle nanofiberler, nanotüpler (Şekil-21) ve fullerenler gibi nano yapıları farklı karbonların ve bazı karbon siyahlarının hidrojen depolayan absorblayıcılar olarak kullanılmasıdır; karbon siyahı daha ucuz ve çok miktarlarda üretilebildiğinden daha avantajlıdır.

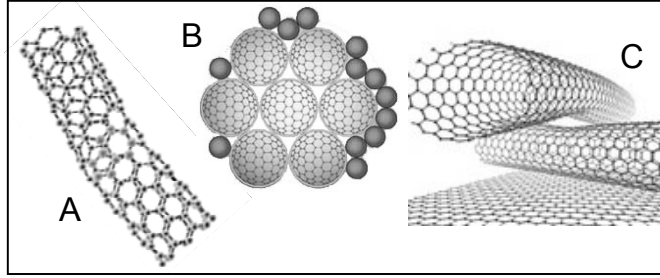
Karbon nanotüpler tüp şeklinde dizilmiş grafit tabakalardır; çapları birkaç nanometre ile 20 nanometre, boyları mikron seviyelerindedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K), nanotüpler de mevcuttur

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir; fiziksel ve kimyasal olarak.

- Fiziksel depolama zayıf van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu bir depolamadır; depolanan hidrojen etkin kuvvetlerin kaldırılmasıyla tekrar geri kazanılır. Depolama ve geri kazanma işlemleri sürekli olarak tekrarlanabilir.
- Kimyasal depolamada atomlar arasında kovalent bağlar oluşur, yüklenen hidrojenin geri kazanılması için bu bağların kırılması, yani yüksek sıcaklıklara gereksinim olur.

Bu konuda yapılan çalışmalar karbon nanotüplerde ağırlıkça yüzde 4-14 arasında hidrojen depolanabildiğini göstermişti. Bunun ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal bazlı olduğu henüz kesin olarak bilinmemektedir.

Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu v.b) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine göre değişir.



Şekil-21: Karbon nanotüpler: A: diodlar, B: hidrojen ve diğer bazı gazların depolanması (yeşil yuvarlaklar hidrojen veya gaz molekülleridir), C: transistörler ve bilgisayar devreleri için amaçlı kullanılan nanotüpler.

Nanotüp (veya, Karbon Nanotüp): Uzun ve ince karbon silindirlere; nanotüpler çapı, uzunluğu ve bükülme şekline göre çeşitli elektronik, termal ve yapısal özellikler gösterirler. Örneğin elektronik bir parça olan diod farklı elektronik özelliklerdeki iki nanobuyotlu karbon tüpün birbirine bağlanmasıyla yapılır.

e. Metanol

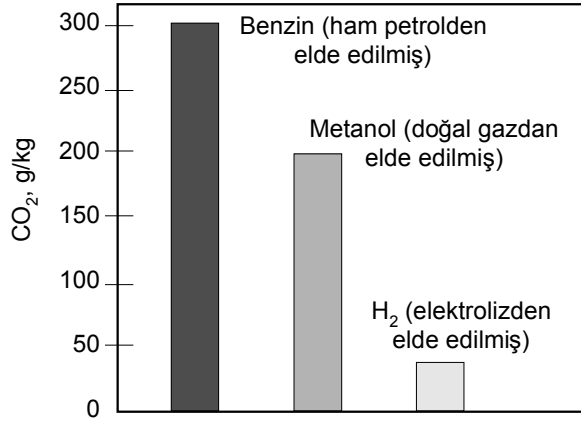
Metanol, hidrojen ve karbon monoksitten elde edilir, normal şartlar altında sıvıdır ve hidrojen içeriği yüksektir; bu özellikleri nedeniyle metanol uygun bir taşıt yakıtı olarak değerlendirilebilir. Kullanım prensibi metanolün parçalanarak hidrojen açığa çıkması ve oluşan hidrojenin yakıt olarak harcanmasıdır. Parçalanma prosesinde enerji kaybı oldukça yüksektir, dolayısıyla sistemin verimi düşük olur. Bu olumsuzluğu yenmek için doğrudan metanolla çalışan yüksek verimli yakıt pilleri geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalara göre metanol reformerli yakıt piliyle çalışan bir araç, benzeri benzinli bir araca kıyasla %40-70 daha fazla CO₂ emitler; ayrıca CO ve hidrokarbon emisyonları da vardır.

Metanol zehirli, suyla karışabilen ve çok korozif bir maddedir. Bu özellikleri dolayısıyla taşıma ve kullanım sırasında benzinle kıyaslandığında, daha özel güvenlik önlemlerine ihtiyaç vardır. Olumsuz özellikleri ve yüksek emisyonları metanolün fazla tercih edilen bir yakıt olmasını engellemektedir.

f. Benzin ve Diğer Hidrokarbonlar

Benzin ve diğer hidrokarbonlar bir reformerden geçirilerek hidrojen üretilebildiğinden bu ürünler birer hidrojen depolama sistemleri olarak düşünülebilir. Ancak benzinden hidrojen üretilmesi için 30 dakika kadar süre gerekir; yani araç kullanılmadan önce 30 dakika ısıtılmalıdır; dolayısıyla araç bataryasının hareketten önce en az 30 dakika dayanıklılığı olması gerekir. Reformer ve batarya bağlantısının karmaşık, zor ve pahalı olması, hidrojen üretimi yanında oluşan hidrokarbonlar ve CO'in uzaklaştırma zorunluluğu, CO'in reformer membranlarını tahrip etme olasılığı ve yüksek sıcaklıklarda çalışma gereğinden dolayı oluşan NOx bileşikleri ve dolayısıyla emisyon sorunları benzin ve hidrokarbonları ideal hidrojen taşıyıcı olmaktan uzaklaştırır.

Şekil-22, benzin motorlu bir araçta hidrojen deposu olarak sıkıştırılmış hidrojen, metanol ve benzin kullanılması halinde, farklı hızlarda ölçülen CO₂ emisyonları verilmiştir. Görüldüğü gibi en düşük CO₂ emisyonu elektroliz yoluyla üretilen hidrojen kullanılması durumunda elde edilmiştir.



Şekil-22: Benzin motorlu bir araçta, hidrojen deposu olarak değişik yakıtlar kullanıldığında CO₂ emisyonları

g. Sabit Depolama

Hidrojen sabit basınçlı tanklarında, yeraltı mağaralarında ve sıvı halde süper izoleli tanklarda depolanabilir. Çok fazla miktarlarda hidrojen depolama için en ekonomik olanı basınçlı yer altı tanklarıdır.

2. Taşıma

Boru Hatlarıyla Taşıma: Boru Hatlarıyla Taşıma: Hidrojenin uzun mesafelere boru hattıyla taşınması ekonomik ve güvenli bir taşıma şeklidir. 2004 yılı itibariyle Avrupa'da 1500 km, Amerika'da 720 km hidrojen boru hattı ağı vardır.

Hidrojen transferinde kullanılan boru hatları 25-30 cm çaplı çelikten borulardan yapılır, 10-20 bar basınç altında kullanılır. Doğal gaz veya LPG naklinde kullanılan bazı boru hatları olduğu gibi veya çok az değişikliklerle hidrojen taşımada da kullanılabilir. Burada önemli kriter boru metalinin içerdiği karbon miktarıdır (hidrojen için düşük karbonlu çelik tercih edilir).

Boru hatları gazların transferinde kullanıldığı gibi bir miktar basınçlandırılarak depolama görevi de yaparlar.

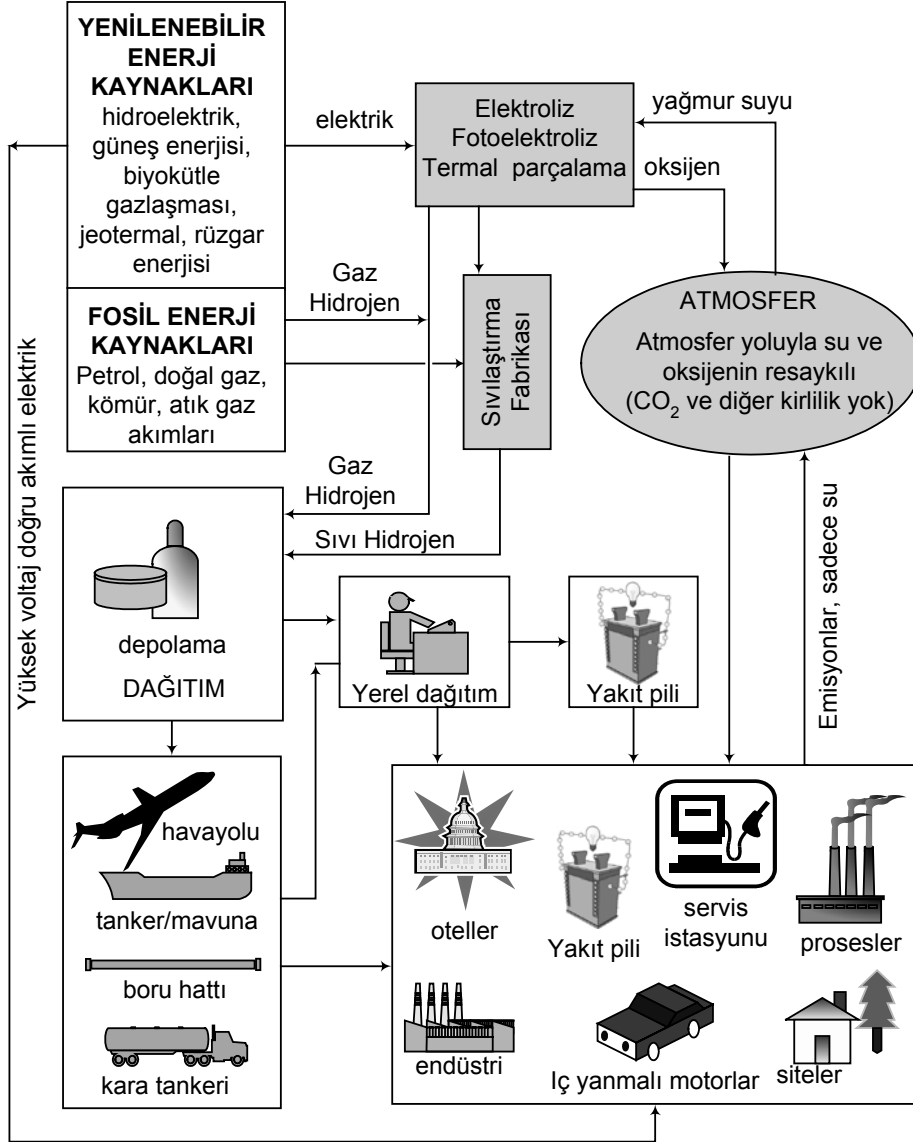
Sıvılaştırılmış Halde Taşıma: Sıvılaştırılmış hidrojen -253°C 'ye soğutulmuştur. Soğutma prosesinde büyük miktarlarda enerji gerekir; fakat uzun mesafelere taşımada ve ayrıca yakıt olarak havacılık ve uzay seyahatlerinde diğer yakıtlara göre hala daha avantajlıdır.

Karayoluyla Taşıma: Karayolu Taşımacılığı: Hidrojen hem sıvı ve hem de sıkıştırılmış gaz halinde özel tankerlerle taşınabilir.

Denizyoluyla Taşıma: Denizyolu Taşımacılığı: LH2, deniz tankerleriyle de taşınır; bunlar LNG tankerlerine benzer, ancak, uzun mesafelere taşındığında daha iyi izolasyonlar gerekir.

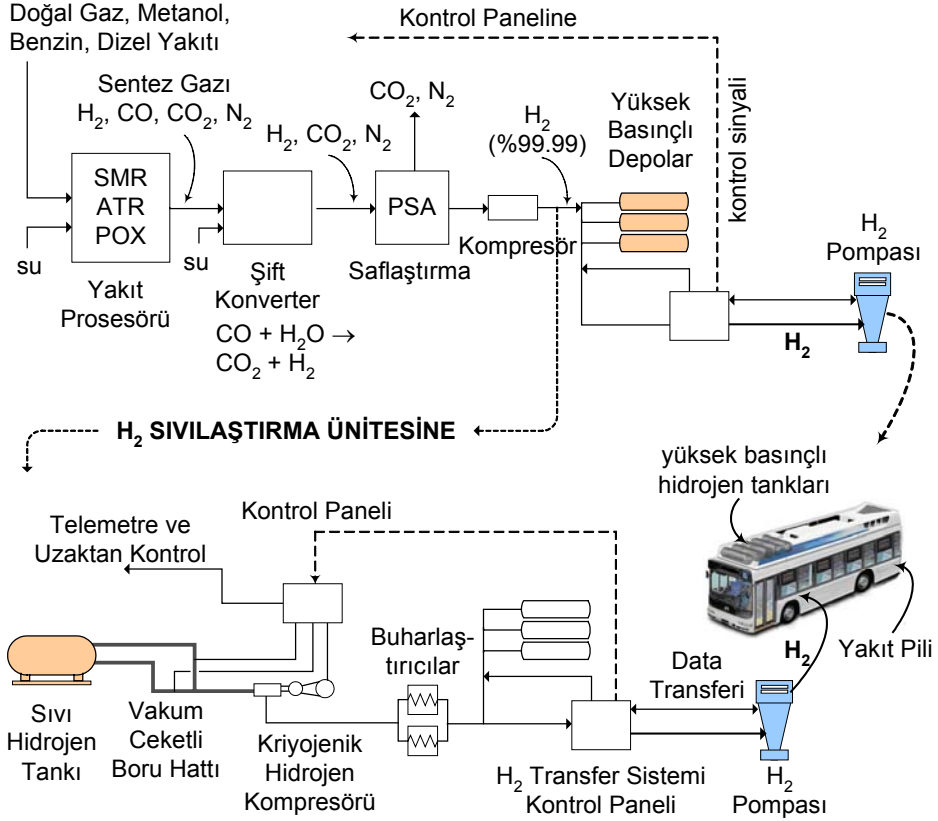
Havayoluyla Taşıma: Sıvı hidrojenin hava yolu ile taşınmasının gemiyle taşımaya kıyasla bazı avantajları vardır. LH2 hafiftir, hava yoluyla teslim yerine çok çabuk ulaştırılacağından buharlaşma kaybı sorunu olmaz.

ek-1

HİDROJEN ENERJİ ÇEVİRİMİ

EK-2. YAKIT İSTASYONU VE HİDROJEN

Bir yakıt istasyonunda hidrojen üretimi ve sıkıştırılmış hidrojen dolum sistemi



[Ref. e makaleleri](#)