

## Potasyum Borhidrürün Formik Asit Katalizörü Varlığında Hidrolizi

Mehmet Emre Kenar<sup>1</sup> , Ömer Şahin<sup>2</sup> , Fatma Elif Genceli Güner<sup>3</sup>

<sup>1</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

**Öz** – Günümüzde artan enerji ihtiyacına paralel olarak özellikle fosil yakıtların tükenmesiyle birlikte alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim hızla artmaktadır. Artan bu eğilim ile birlikte, önemli bir enerji taşıyıcı kaynağı olan hidrojen öne çıkmaktadır. Hidroliz ile kolay, güvenilir ve hızlı bir şekilde hidrojen elde edebilme imkânı sağlayan borhidrürler bu kaynakların başında gelir. Ancak borhidrürlerin sulu ortamdaki hidrolizleri oldukça yavaş olduğundan reaksiyonu hızlandırmak amacıyla katalizörlerin kullanılması gerekir. Bu katalizörler homojen veya heterojen olabilirken, homojen katalizörlerin endüstriyel uygulamalarda daha fazla avantajı bulunur. Bu çalışma kapsamında potasyum borhidrürün (KBH<sub>4</sub>) asit bazlı homojen bir katalizör olan formik asit varlığında hidroliz reaksiyonu ele alınmıştır. Reaksiyonun kinetik davranışı formik asit miktarı, sıcaklık ve potasyum borhidrür konsantrasyonu parametreleri incelenerek belirlenmiştir. Farklı sıcaklık verilerinden yola çıkılıp reaksiyon hız eşitlikleri kullanılarak potasyum borhidrürün formik asit varlığında hidroliz reaksiyonunun hızı 5 litre H<sub>2</sub>/g<sub>kat</sub>dk civarında, reaksiyon hız derecesi 1.1, aktivasyon enerjisi 57.92 kJ/mol, reaksiyon entalpisi 55.32 kJ/mol, entropi azalışı 58.11 J/molK olarak bulunmuştur. Hidroliz reaksiyonuna ait Gibbs serbest enerjileri ise 20, 30, 40 ve 60 °C için sırasıyla 72.35, 72.93, 73.51, 74.67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak potasyum borhidrürün hidrolizi sonucu elde edilen hidrojenin, küçük ölçekli PEM yakıt hücrelerinin ihtiyacını karşılamak için yeterli seviyede olduğu, hidroliz reaksiyonunun hız değerlerinden anlaşılmaktadır.

### Makale Tarihiçesi

Gönderim: 25 Aralık 2023

Kabul: 29 Nisan 2024

Yayın: 25 Haziran 2024

### Araştırma Makalesi

**Anahtar Kelimeler** – Formik asit, hidroliz, homojen katalizör, kinetik, potasyum borhidrür

## Hydrolysis of Potassium Borohydride using Formic Acid Catalyst

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical-Metallurgical Engineering, İstanbul Technical University, İstanbul, Türkiye

**Abstract** – Nowadays, in parallel with the increasing energy requirements, especially with the depletion of fossil fuels, the trend towards alternative renewable energy sources is rapidly increasing. With this increasing trend, hydrogen, an important energy carrier source, comes to the fore. Borohydrides provide the opportunity to obtain hydrogen easily, reliably and quickly by hydrolysis. However, since the hydrolysis of borohydrides in aqueous solutions is slow, catalysts have to be used to accelerate the reaction. While these catalysts can be homogeneous or heterogeneous, homogeneous catalysts have more advantages in industrial applications. In this study, in the presence of formic acid, an acid-based homogeneous catalyst, the hydrolysis reaction of potassium borohydride (KBH<sub>4</sub>) was investigated. The kinetic behavior of the examined reaction was determined depending on formic acid amount, temperature, and potassium borohydride concentration. Based on different temperature data and reaction rate equations, the hydrolysis reaction rate is found as around 5 liters of H<sub>2</sub>/g<sub>cat</sub>min, the reaction rate is 1.1, the activation energy is 57.92 kJ/mol, the reaction enthalpy is 55.32 kJ/mol, and the entropy decrease is 58.11 J/molK. The Gibbs free energies of the hydrolysis reaction were calculated as 72.35, 72.93, 73.51, 74.67 kJ/mol for 20, 30, 40 and 60 °C, respectively. As a result, it is understood from the hydrolysis reaction rate that the hydrogen obtained at the end of potassium borohydride hydrolysis is sufficient to meet the needs of small-scale PEM fuel cells.

### Article History

Received: 25 Dec 2023

Accepted: 29 Apr 2024

Published: 25 Jun 2024

### Research Article

**Keywords** – Formic acid, homogeneous catalyst, hydrolysis, kinetics, potassium borohydride

<sup>1</sup>kenarme@itu.edu.tr; <sup>2</sup>omersahinr@itu.edu.tr; <sup>3</sup>genceli@itu.edu.tr (Corresponding Author)

## 1. Giriş

Son yıllarda artan nüfusla birlikte kullanılan enerji miktarlarında hızlı bir artış meydana gelmiştir. Dünya üzerinde enerji ihtiyacı ağırlıklı olarak fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ancak fosil yakıtların yol açtığı çevre kirliliği ve rezervlerinin yıllar içinde azalması ile birlikte meydana gelen sürdürülemez durum, yakın gelecekte alternatif enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu hale getirmektedir. Günümüzde gelecek vadeden en önemli temiz enerji kaynaklarından biri hidrojenidir. Hidrojen doğada en çok bulunan element olmakla birlikte, hidrojenin uygulama alanı geniştir. Hidrojen; kokusuz, tatsız, renksiz, hafif ve yanıcı bir gazdır. Temiz enerji taşıyıcısı olan hidrojen, kütle bazında yüksek enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin yanma ısısı yüksektir ve zehirli etkisi yoktur. Hidrojendeki kimyasal enerji, yakıt pilleri kullanılarak elektrik enerjisine çevrilir. Sonuç olarak, enerji verimliliği ve çevresel etkiler açısından değerlendirildiğinde hidrojenin, fosil yakıtlara kıyasla avantajları oldukça fazladır. Bu sebeple hidrojen, gelecekte kullanılacak en önemli temiz enerji taşıyıcılarından biridir [1, 2].

Tüm avantajlarına rağmen, hafif bir element olduğu için hidrojenin üretildikten sonra depolanma sorunu ortaya çıkmaktadır. Günümüzde hidrojen, sıkıştırılmış gaz şeklinde basınçlı tanklarda, çok düşük sıcaklıklarda sıvı halde, metal hidrürlerde ve karbon nanotüplerde olmak üzere dört temel yöntemle depolanabilmektedir. Bunlar içerisinde en güvenilir yöntemlerden biri olarak, hidrojenin metal hidrürlerde depolanması görülür [3-5]. Metal hidrürlerden biri olan borhidrürler kolay taşınabilir ve hidrojen depolama kapasiteleri yüksektir. Hidrojen depolamada, amonyum borhidrür, sodyum borhidrür, potasyum borhidrür ve lityum borhidrür öne çıkmaktadır. Borhidrürlerin yüksek pH'lardaki çözeltileri zehirsiz ve kararlı olup bu çözeltilerin alev alma, yanma ve patlama riskleri yoktur. Borhidrürlerin hidroliziyle, hızlı bir şekilde hidrojen elde edilebilmesi için reaksiyonları hızlandıran katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla literatürde, farklı borhidrür çeşitleriyle -özellikle metal bazlı- katalizörler kullanılarak, çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir [6-9].

Literatürde, hidroliz edilecek çözeltiyle aynı fazda bulunmayıp genellikle katı olarak sentezlenen metal bazlı kobalt, nikel gibi heterojen katalizörler ve asetik asit, fosforik asit, sülfürik asit, formik asit gibi asit bazlı homojen katalizörler ile çalışmalar yapıлып, hidrojen oluşum hızları hesaplanmıştır [10].

Homojen katalizlemede, katalizör gaz veya sıvı formda olup reaktanlar ile aynı fazdadır. Homojen katalizörler, reaksiyon ortamında çözünebilir kimyasal türlerdir ve ortama katı madde olarak eklenmezler. Bu tip katalizörler, reaksiyon başlamadan önce reaktiflerle birleşerek aktif merkezleri oluştururlar. Bu aktif merkezler, reaksiyon mekanizmalarına etki edip geçici ara ürünlerin oluşmasını sağlayarak reaksiyon hızını artırır. Katalizör, reaksiyonun hızını artırmak için sürekli kendini tekrarlar ve yüksek miktarda ürün oluşmasına yardımcı olur. Homojen katalizörlerin etkinliği, aktif merkezlerin doğru biçimde oluşması, reaktiflerle verimli etkileşim, reaksiyon koşulları ve çözücünün türü gibi parametrelere bağlıdır. Heterojen katalizörlerde ise homojen katalizörlerin aksine yüzey alanının sınırlı olması, katalitik aktiviteyi azaltan önemli bir faktördür [11].

Literatürde genellikle sodyum borhidrür ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. NaBH<sub>4</sub> hidrolizi ile hidrojen üretiminde kullanılan homojen kataliz türleri asitler (örneğin H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ve CH<sub>3</sub>COOH) ve metal kompleksleri (örneğin Co, Ni, Pd kompleksleri) olarak iki grup altında kategorize edilebilir [7, 12-17].

Sodyum borhidrürün hidrolizinde homojen katalizör olarak kullanılan farklı türdeki asitlerin hidrojen oluşum hızlarına etkisinin kontrol edildiği araştırmalar belgelenmiştir [18, 19]. Ayrıca potasyum borhidrürün (KBH<sub>4</sub>) hidrolizinde homojen katalizör olarak fosforik asidin kullanıldığı ve hidrojen oluşum hızlarından yararlanılarak hidroliz reaksiyonuna ait kinetik modelin çıkarıldığı ve ilgili bu hidroliz reaksiyonu sonucunda en fazla 4296 ml·dak<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup><sub>kat.</sub> hidrojen üretme hızı olduğu raporlanmıştır [14].

Hidroliz reaksiyonunda homojen katalizör olarak asit kullanımı i) optimum koşullarda yüksek reaktivite, ii) minimum yan reaksiyon, iii) ucuzluk, iv) enjeksiyon ve kullanım kolaylığı, v) yüksek kontrol edilebilirlik gibi avantajlara sahiptir [7, 20].

Araştırmalarda genellikle stabilitesi yüksek, hidrojen depolama kapasitesi %10.8 olan, toksik ve yanıcı olmayan sodyum borhidrür kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise hidroliz reaksiyonunun entalpi ve aktivasyon enerjisini düşürebilmek amacıyla potasyum borhidrür kullanılmış olup [21], homojen bir katalizör olan formik asitin potasyum borhidrürün hidrolizinde kullanılması ilk kez araştırılmıştır.

Potasyum borhidrürün hidrolizi sıcaklık, potasyum borhidrür konsantrasyonu ve formik asit konsantrasyonu parametrelerine bağlı olarak yürütülmüştür. Potasyum borhidrürün formik asit varlığındaki hidrolizi, açığa çıkan hidrojen hacimlerinin zamanla değişimine bağlı olarak incelenip ilgili tepkimeye ait reaksiyon mertebesi, aktivasyon enerjisi ile Gibbs enerjisi değerlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

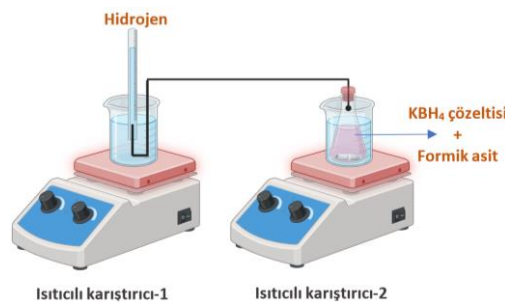
## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal ve Kimyasallar

Bu deneysel çalışmada, potasyum hidroksit (KOH, saflık derecesi >%99, Merck), potasyum borhidrür (KBH<sub>4</sub>, saflık derecesi >=%98, Sigma-Aldrich), formik asit (HCOOH, saflık derecesi %98-100, Merck) kimyasalları kullanılmıştır.

### 2.2. Deneysel Yürütülüşü

Deneysel çalışmalarda kullanılan ağırlıkça KBH<sub>4</sub> kütlelerinin, hacimce KBH<sub>4</sub> sulu karışımına oranı  $\left( \frac{m_{KBH_4}}{V_{(KBH_4+H_2O)}} \left[ \frac{g}{ml} \right] \right)$  % 1.5 olarak hazırlanan çözeltinin kendi kendine bozunmasını önlemek için %2.5 ağırlık/hacim oranında potasyum hidroksit çözelti ortamında çalışılmıştır. Elde edilen bu potasyum borhidrür çözeltisi 30 °C'ye ısıtılıp karıştırılarak, termal dengeye gelince üzerine belirlenen miktarda formik asit (HCOOH) eklenip, reaksiyon başlatılmıştır. Deneysel düzeneği Şekil 1'de sunulmaktadır. Reaksiyon sırasında çıkan hidrojenin hacmi, dereceli bir mezür yardımıyla zamana göre kaydedilmiştir. Değişen formik asit miktarı (150, 350, 450 µl) ile bu deney tekrarlanmış ve asit miktarının reaksiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Daha sonraki deneylerde, sabit tutulan asit miktarı (250 µl) ile reaksiyon farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60 °C) gerçekleştirilerek, sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Deneylerin son kısmında, %1.5'lük olan potasyum borhidrür çözelti konsantrasyon yüzdesi değiştirilerek (%0.25, %0.5, %1), sabit miktarda formik asit (250 µl) ile sabit sıcaklıkta (30 °C) çalışmalar yürütülmüştür. Tüm deneyler, %2.5'lük potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerde formik asit, mikropipet yardımıyla çekilmiştir. Reaksiyon için hazırlanan potasyum borhidrür çözeltisi, her bir deneyde 10 ml'dir. Çalışma boyunca çözeltiler için % ifadesi, ağırlık/hacim oranı cinsinden kullanılmıştır.



Şekil 1. Deneysel düzeneği

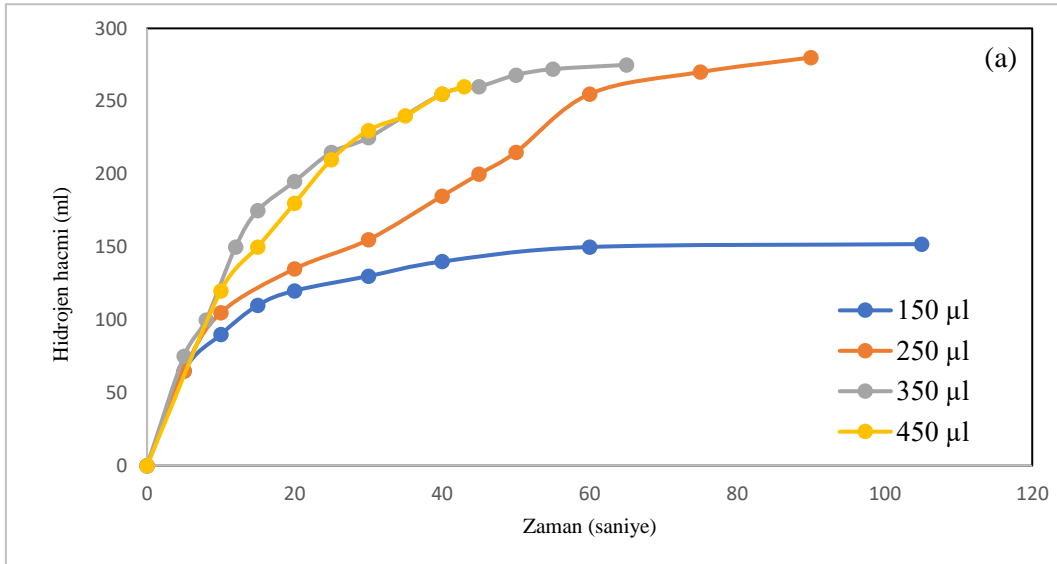
### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada potasyum borhidrürün hidrolizi formik asit varlığında katalizör miktarı, sıcaklık, potasyum borhidrür konsantrasyonu gibi parametrelere bağlı olarak incelenmiş olup kinetik davranış çıkarılmıştır. Bu parametrelerden elde edilen veriler ayrı ayrı ele alınarak aşağıda verilmiştir.

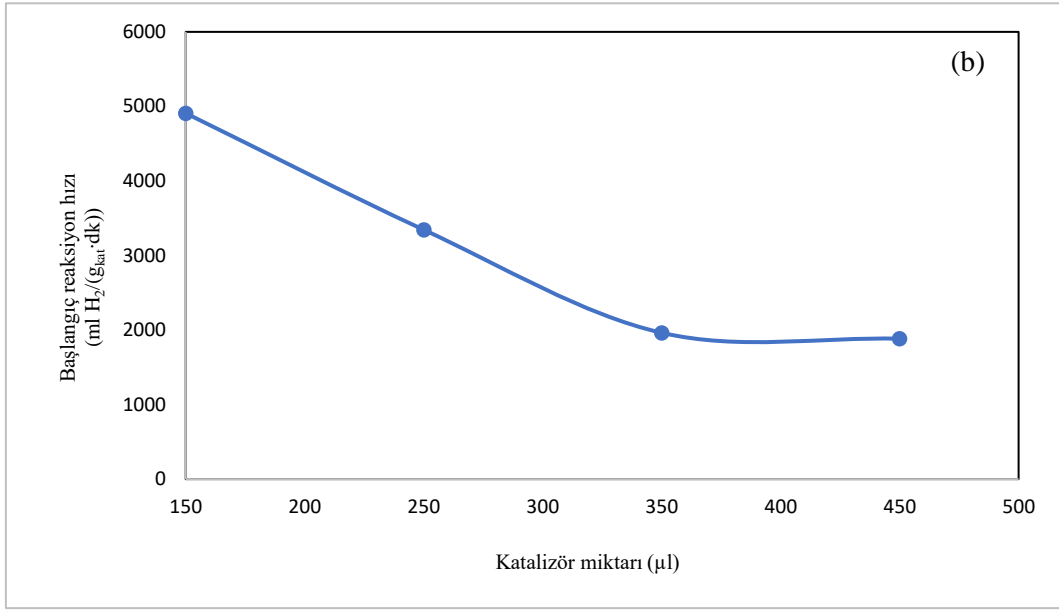
#### 3.1. Potasyum Borhidrürün Hidrolizine Farklı Katalizör Miktarlarının Etkisi

Katalitik bir reaksiyon olan potasyum borhidrürün hidrolizi, 30 °C'ye getirilen 10 ml %1.5'luk  $\text{KBH}_4$  çözeltisine homojen bir katalizör olan formik asidin farklı miktarları eklenerek, 400 rpm hızla karıştırılmıştır. Hidrolizin başlatılmasıyla elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 2a'da verilmiştir. Grafiğe göre 150  $\mu\text{l}$  formik asit katalizörü varlığında,  $\text{KBH}_4$ 'ün tamamının bozunmasıyla elde edilecek  $\text{H}_2$  gazı ideal gaz denklemi ile 276 ml hesaplanmıştır. Deneysel çalışmada kazanılmış olan 150 ml  $\text{H}_2$  miktarının bu %100 teorik dönüşüm miktarına oranı %54'tür ve bu nedenle reaksiyonun tamamlanmadığı söylenebilir. 250  $\mu\text{l}$  ve üzerindeki asit katalizörü varlığında dönüşüm %100 civarındadır. 350 ve 450  $\mu\text{l}$  katalizör varlığında hidroliz eğrilerinin çoğunlukla üst üste çakıştığı görülebilir. Şekil 2a'da ve daha sonraki grafiklerde bu gibi eğrilerin elde edilmesinde, reaksiyonun 100 saniye gibi kısa bir zaman sürecinde sonlanmasının etkili olduğu düşünülmektedir. %1.5  $\text{KBH}_4$  için en uygun katalizör miktarının hangi değer olduğunu belirlemek amacıyla, her bir katalizör miktarı için, Şekil 2a'da verilen davranışa ait başlangıç reaksiyon hızları çıkarılmıştır.

Şekil 2b'de katalizör miktarı arttıkça başlangıç reaksiyon hızları süratle düşmektedir. Başlangıç reaksiyon hızları dikkate alındığında, bu grafiğe göre en uygun katalizör miktarının 150  $\mu\text{l}$  formik asit olduğu görülmektedir. Bu şartlar uygulandığında gram katalizör başına dakikada yaklaşık 5 litre  $\text{H}_2$  gazı elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonunda 150  $\mu\text{l}$  formik asit katalizörü varlığında hidrojen salınımının, teorik değer %54'ünde kaldığı bulunmuştur (Şekil 2a). Bu sebeple deneysel çalışmaların bundan sonraki parametreleri incelenirken, en uygun katalizör miktarı olarak 250  $\mu\text{l}$  seçilmiştir.



**Şekil 2.** (a) Potasyum borhidrürün hidrolizinde formik asit katalizör miktarı-elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiği (10 ml çözelti, %1.5  $\text{KBH}_4$ , %2.5 KOH) (b) Başlangıç hızlarının katalizör miktarıyla değişim grafiği (Başlangıç reaksiyon hızının maksimum seviyede olduğu kabulünden yola çıkarak, Şekil 2a'daki verilere uyan polinom denklemlerinin x katsayısının katalizör kütlesine oranı, başlangıç reaksiyon hızını vermektedir)



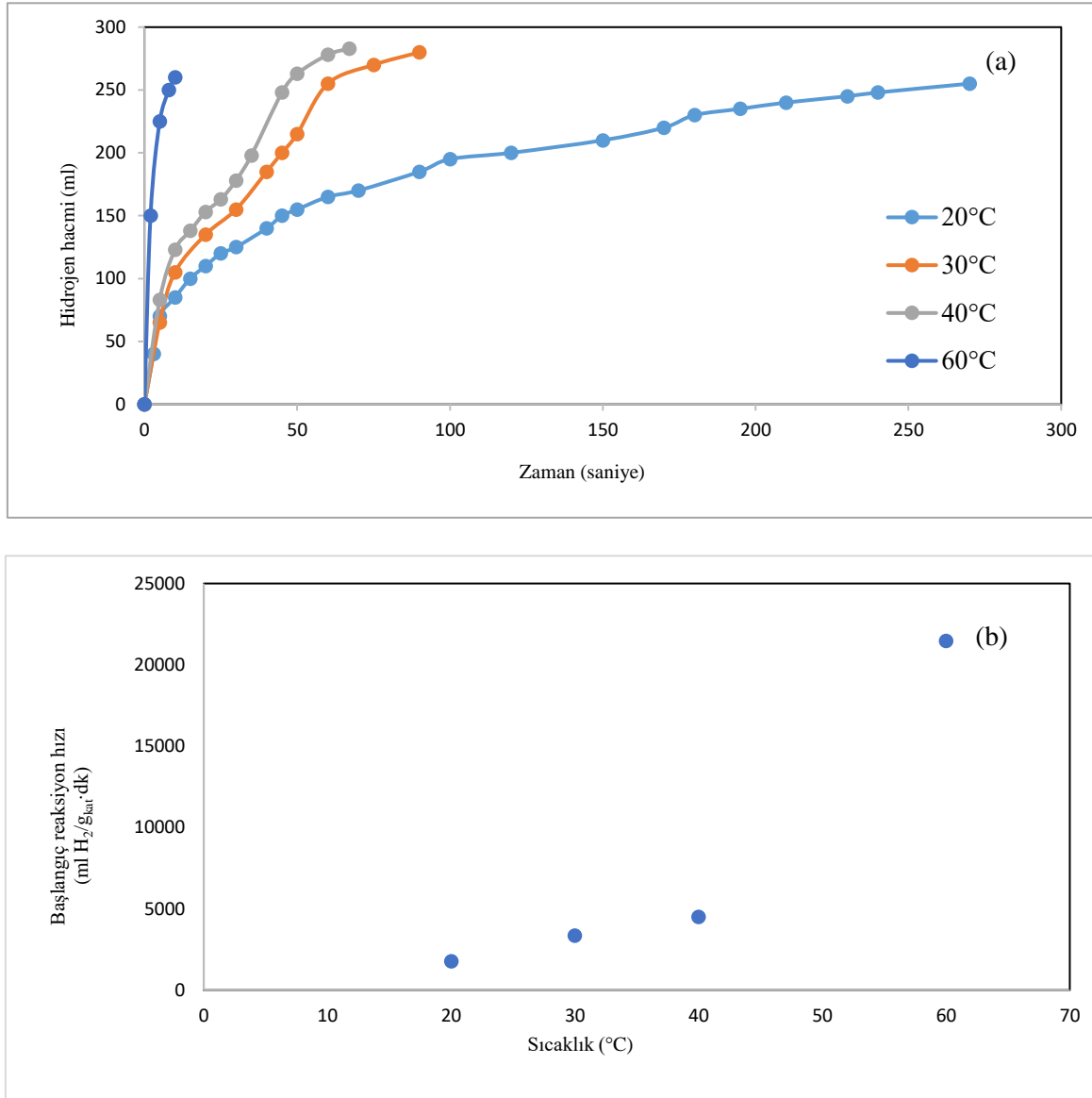
**Şekil 2.** (Continued) (a) Potasyum borhidrürün hidrolizinde formik asit katalizör miktarı-elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiği (10 ml çözelti, %1.5 KBH<sub>4</sub>, %2.5 KOH) (b) Başlangıç hızlarının katalizör miktarıyla değişim grafiği (Başlangıç reaksiyon hızının maksimum seviyede olduğu kabulünden yola çıkarak, Şekil 2a'daki verilere uyan polinom denklemlerinin x katsayısının katalizör kütlelerine oranı, başlangıç reaksiyon hızını vermektedir)

### 3.2. Potasyum Borhidrürün Hidrolizine Farklı Sıcaklıkların Etkisi

Potasyum borhidrürün 20-60 °C arasındaki hidrolizi formik asit katalizörü varlığında 4 farklı sıcaklık için incelenmiş olup elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiği Şekil 3a'da verilmiştir. Burada görüleceği gibi hidroliz hızı, sıcaklığın yükselmesi ile birlikte artmaktadır. Şahin vd. [22]'nin katalizör katkısız KBH<sub>4</sub> hidrolizi araştırmasında, 20-60 °C sıcaklık aralığında hidrojen salınım oranının 5 saat sonunda bile en fazla %60 mertebelerine ulaşabildiği raporlanmıştır. Bu bulgu, katalizör varlığının reaksiyon hızının yüksek, dönüşümün fazla olması için elzem olduğunu gösterir.

Şekil 3a'da hidrolizin kinetik davranışı incelendiğinde, 30-60 °C aralığında açığa çıkan hidrojen hacmi, 20 °C' dekinden farklılık gösterir (bkz. Şekil 3a). Bu davranışın muhtemel nedeni, sıcaklığın artmasıyla birlikte hidroliz reaksiyonunun daha kısa sürede tamamlanmasıdır. 30 °C' de ve üstündeki sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonu 90 saniyeden daha kısa bir sürede sonlanmaktadır. Şekil 3a'daki formik asit katalizörü varlığında potasyum borhidrürün hidrolizi, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda, ilk 10 saniyedeki başlangıç bölgesinde bir adım, sonrasında başka bir adım olmak üzere iki aşamada gerçekleşir. Aynı adımlar 60 °C'de görülememektedir. Bunun nedeni, hidrolizin 10 saniyeden kısa sürede tamamlanması ve bu basamakların üst üste çakışmasıdır.

Şekil 3b'de ise farklı sıcaklıklardaki başlangıç reaksiyon hızları verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde sıcaklık artışıyla birlikte başlangıç hızlarında da artış olduğu görülmektedir. Katalizör miktarı artışı parametresi incelenirken, katalizör miktarı ve başlangıç reaksiyon hızının ters orantılı olarak değiştiği gözlenmiştir (Şekil 2b). Çalışmanın bu kısmında ise artan sıcaklık etkisiyle başlangıç reaksiyon hızının sürekli olarak arttığı hesaplanmıştır.



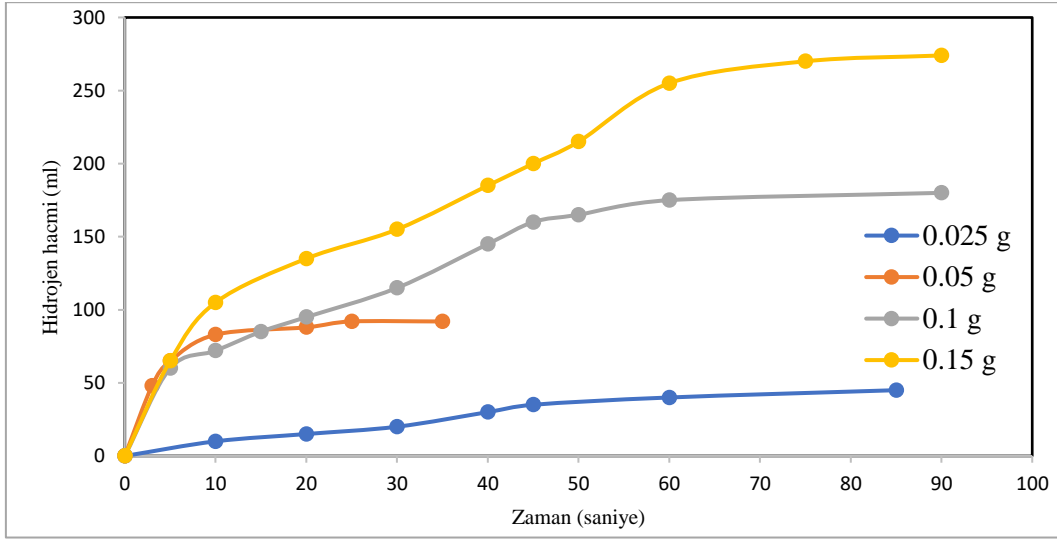
**Şekil 3.** (a) Formik asit katalizörü ile potasyum borhidrür hidrolizinde sıcaklık-elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiği (250  $\mu$ l formik asit, 10 ml çözelti, %1.5 KBH<sub>4</sub>, %2.5 KOH) (b) Başlangıç hızlarının farklı sıcaklıklarla değişim grafiği

### 3.3. Potasyum Borhidrür Konsantrasyonunun Hidrolizine Etkisi

Potasyum borhidrürün hidrolizi 30 °C’de farklı konsantrasyondaki çözeltilerin varlığında 250  $\mu$ l formik asit katalizörü ilave edilerek gerçekleştirilmiş, elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişimi Şekil 4’te verilmiştir. Bu grafikte görüleceği gibi, çözeltilere eklenen potasyum borhidrür miktarı azaldıkça, çıkan hidrojen hacmi azalmıştır. 0.15 g, 0.1 g, 0.05 g ve 0.025 g KBH<sub>4</sub> miktarları için hidrojen salınım teorik değerleri sırasıyla 276 ml, 184 ml, 92 ml ve 46 ml hesaplanmıştır. Bu KBH<sub>4</sub> başlangıç miktarları için deneylerde %100’e yakın hidrojen çıkışı olduğundan (Şekil 4) reaksiyonların tamamlandığı söylenebilir. Bu çalışmayla paralel olarak, literatürde borik asit konsantrasyonu sabitken, NaBH<sub>4</sub> konsantrasyonu artırıldığında, H<sub>2</sub> gazı çıkışında artış gözlenmiştir [23].

Heterojen katalizörler kullanıldığında, potasyum borhidrür çözeltilerinin hidrolizi sonucu açığa çıkan potasyum metaboratın katalizörün aktif bölgelerine çökerek katalizörü bloke edebilmesi veya viskozitenin artmasıyla birlikte heterojen katalizörlerin etkinliğini belirleyen kütle transfer adımı hidroliz reaksiyonunun yavaşlayabilmesi mümkündür. Sodyum borhidrür ve potasyum borhidrürlerin hidroliziyle

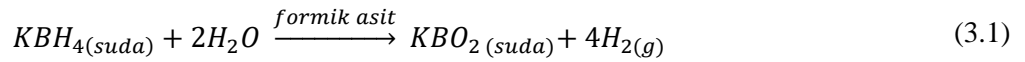
hidrojen üretiminde en önemli sorun, çözeltideki konsantrasyon arttıkça katalizörün etkin yüzey alanının azalmasından dolayı katalizör etkinliğinin düşmesidir [24]. Fakat formik asit gibi homojen katalizörler, çözeltinin içerisinde tamamen dağılmış olduğu için hidroliz sonucu oluşan potasyum metaboratın aktiviteyi düşürmesi söz konusu değildir. Bu davranış sebebiyle homojen katalizörler heterojen katalizörlere nazaran uygulamada üstünlük sağlar. Diğer taraftan şunu da ifade etmekte fayda vardır; formik asit gibi homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı tüm katalizör yüzey alanının etkin olmasından dolayı çözelti ilave edildikten sonra hidroliz reaksiyonunun sonuna kadar devam etmesi, yani istenilen bir ara kademede durdurulamamasıdır [11].



Şekil 4. Formik asit katalizörü ile potasyum borhidrür hidrolizinde potasyum borhidrür konsantrasyonu-elde edilen hidrojen hacimlerinin zamanla değişim grafiği (250 µl formik asit, 10 ml çözelti, %2.5 KOH)

### 3.4. Formik Asit Varlığında Potasyum Borhidrürün Hidroliz Kinetik Çalışmaları

Potasyum borhidrürün formik asit varlığındaki hidrolizine ait kinetik davranışını belirlemek üzere Şekil 3a'da verilen farklı sıcaklıklardaki hidrojen hacimlerinin zamanla değişim değerlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla n. dereceden reaksiyon hızı eşitliği kullanılmıştır. Potasyum borhidrürün hidroliz reaksiyonuna ait reaksiyon (3.1)'de verilmiştir [22].



(3.1)'e ait n. derece hız eşitliği aşağıda verilmektedir:

$$-\frac{dC_{KBH_4}}{dt} = k_{reak} C_{KBH_4}^n C_{H_2O}^m \quad (3.2)$$

$C_{H_2O} \gg C_{KBH_4}$  olduğu için  $k_{reak} C_{H_2O}^m = k$  denilebilir. Bu durumda (3.2),

$$-\frac{dC_{KBH_4}}{dt} = k C_{KBH_4}^n \quad (3.3)$$

denkleme dönüşür. (3.3)'ün reaksiyon şartlarına göre integrali alınırsa,

$$\int_{C_{KBH_4_0}}^{C_{KBH_4}} \frac{-dC_{KBH_4}}{C_{KBH_4}^n} = \int_0^t k dt \quad (3.4)$$

İntegral alınıp sınırlar yerine yazıldığında,

$$\frac{1}{C_{KBH_4}^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{C_{KBH_4_0}^{n-1}} \quad (3.5)$$

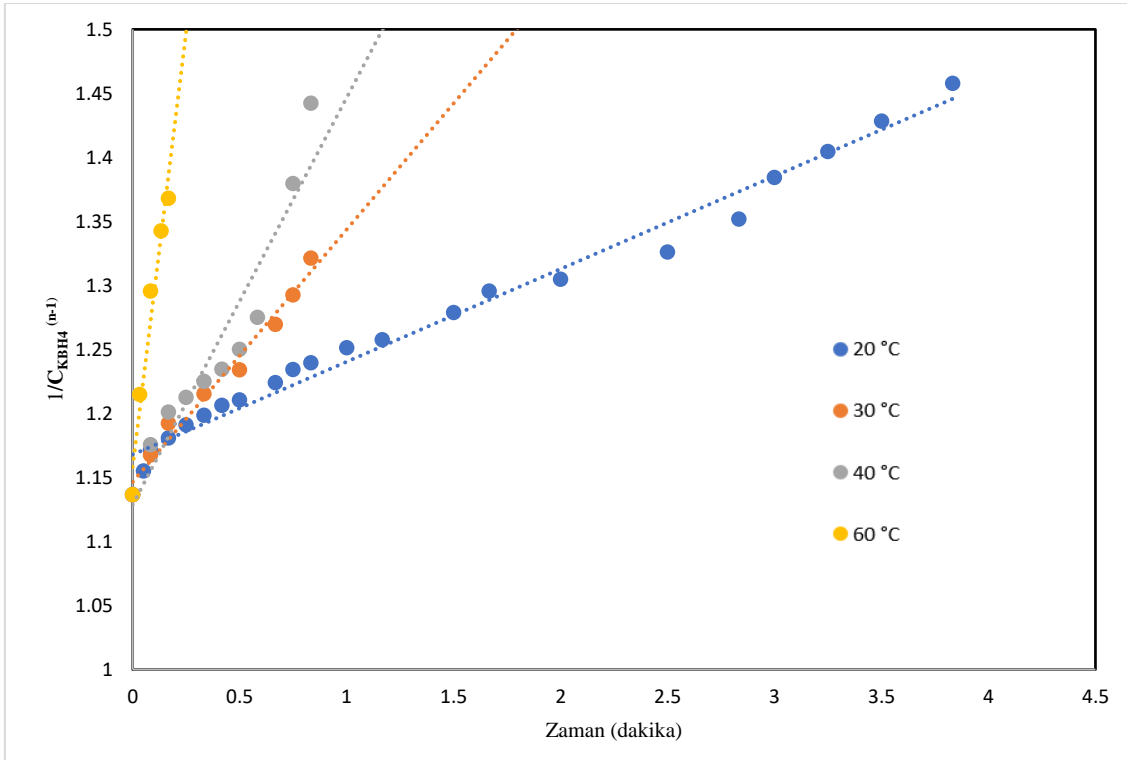
denklemini elde edilir. (3.5)'ten  $\frac{1}{C_{KBH_4}^{n-1}}$ 'e karşı t çizildiğinde Şekil 5'te görüldüğü gibi elde edilen doğruların eğimlerinden hidroliz reaksiyonuna ait farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri olan k değerleri bulunur. Şekil 5'teki reaksiyon hız derecesi ise her bir sıcaklık davranışı için aynı olmak üzere iterasyon yoluyla (regresyon katsayısı takip edilerek) n=1.1 olarak bulunmuştur. Şekil 5'te bulunan farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliği uygulanmıştır. Arrhenius eşitliği (3.6)'da verilmiştir.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6)$$

(3.6) lineerleştirilirse,

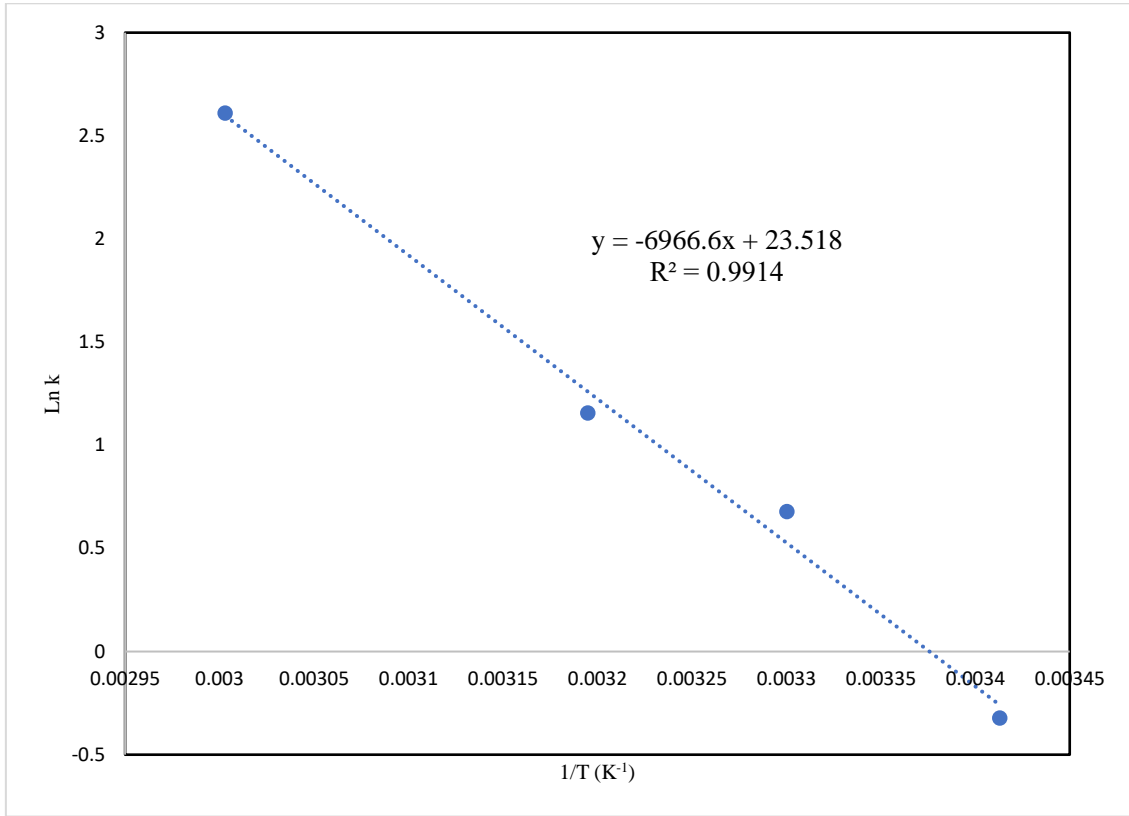
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.7)$$

denklemini elde edilir. (3.7) denklemine göre  $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$  grafiği Şekil 6'da verildiği gibi çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden potasyum borhidrürün formik asit varlığındaki hidrolizi için gerekli olan aktivasyon enerjisi,  $E_a = 57.92$  kJ/mol olarak bulunur.



Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda formik asit homojen katalizörü varlığında  $KBH_4$ 'ün hidrolizinin n. derece kimyasal denkleme göre davranışı (n=1.1'de en iyi uyum sağlamıştır.)





Şekil 6. Potasyum borhidrürün formik asit katalizörü varlığında hidrolizinin Arrhenius eşitliğine göre değerlendirilmesi

### 3.5. Termodinamik Değerlerin Hesaplanması

(3.5)'ten hesaplanan farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri kullanılarak Eyring eşitliğinden termodinamik değerler hesaplanmıştır. Eyring Eşitliği (3.8)'de verilmiştir. Denklemden  $k_B$  ve  $h$  sırasıyla Boltzman ve Planck sabitleridir.

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (3.8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.9)$$

olduğundan

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H + T\Delta S}{RT}} \quad (3.10)$$

(3.10), T'ye bölünüp lineerleştirilirse,

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H}{RT} + \left( \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (3.11)$$

$\ln \frac{k}{T}$  'ye karşı  $\frac{1}{T}$  çizildiğinde, grafiğin eğiminden  $\Delta H$  değeri, kayımdan da  $\Delta S$  değeri Tablo 1'de verildiği gibi bulunmuştur ( $\ln \frac{k_B}{h} = 27.85$ ).  $\Delta G$  değerleri ise her sıcaklık için hesaplanmıştır.

Tablo 1'de formik asit katalizörü varlığında potasyum borhidrürün hidroliz reaksiyonuna ait aktivasyon

enerjisi ( $E_a$ ), reaksiyon entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri ile farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri ( $k$ ) ve Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G$ ) verilmektedir.

**Tablo 1.** Formik asit katalizörü varlığında potasyum borhidrür hidrolizine ait kinetik ve termodinamik parametreler

| T (°C) | $k \frac{1}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)^{n-1} dk}$ | $E_a$ (kJ/mol) | $\Delta H$ (kJ/mol) | $\Delta S$ (J/molK) | $\Delta G$ (kJ/mol) |
|--------|---|----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 20     | 0.725   | 57.92          | 55.32               | -92.11              | 82.31               |
| 30     | 1.971   | 57.92          | 55.32               | -92.11              | 83.23               |
| 40     | 3.178   | 57.92          | 55.32               | -92.11              | 84.15               |
| 60     | 13.60   | 57.92          | 55.32               | -92.11              | 85.99               |

Şekil 6'da sunulan veriler ışığında  $\text{KBH}_4$  hidrolizi için gereken aktivasyon enerjisi 57.92 kJ/mol olarak hesaplanmış olup bu değer literatürde  $\text{NaBH}_4$  hidrolizi için gerekli olan takriben 50 kJ/mol değeri civarı ile paraleldir [7, 25, 26]. Tablo 1'de hesaplanarak verilmiş olan  $\Delta G$  değerleri pozitif bulunduğundan, hidroliz reaksiyonunun ürünler yönünde kendiliğinden gerçekleşmeyeceği, aksine reaktanlar yönüne hareket etme eğiliminin olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada potasyum borhidrürün hidrolizi homojen bir katalizör olan formik asit varlığında gerçekleştirildiğinde hidroliz reaksiyon hızı 5 litre  $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}}\text{dk}$  civarında bulunmuştur. Bu değer küçük ölçekli PEM yakıt hücrelerinin ihtiyacını karşılamak [27, 28] için yeterli olduğundan, formik asitin katalizör olarak kullanımının endüstriyel anlamda uygulanabilir seviyede olduğu söylenebilir.

Formik asit varlığında potasyum borhidrürün hidrolizine ait aktivasyon enerjisinin 57.92 kJ/mol olduğu, reaksiyona ait hız derecesinin ise 1.1 olduğu bu çalışmada ulaşılan sonuçlardandır. Ayrıca heterojen katalizörler kullanıldığında görülen  $\text{KBH}_4$  konsantrasyonunun artmasıyla birlikte reaksiyon hızında yaşanan düşüşlerin formik asit gibi homojen katalizörler kullanıldığında görülmediği ve bu tip homojen katalizörlerin sodyum borhidrür, lityum borhidrür, amonyum borhidrür gibi diğer borhidrürlerde de kullanılabileceği düşünülmektedir.

#### Yazar Katkıları

İlk Yazar literatür araştırmış, veri toplamış ve analizini yapmıştır. İkinci Yazar analizi planlamış, tasarlamış ve hesaplamaları yapmıştır. Üçüncü yazar araştırmayı kurgulamış, koordine etmiş ve makaleyi yazmıştır. Tüm yazarlar çalışmanın son hâlini okuyup onaylamıştır.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar hiçbir çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Z. Ö. Özdemir, H. Mutlubaş, *Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen ve hidrojen üretim yöntemleri*, Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences 2 (1) (2019) 16–34.
- [2] A. L. Kübra, E. B. Ateş, *Sürdürülebilir hidrojen üretim teknolojileri: biyokütle temelli yaklaşımlar*, Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences 5 (1) (2022) 18–37.
- [3] EnerjiEtüt (2023), <https://www.enerjietutraporu.com/hidrojen-depolama-teknolojileri-nelerdir.html>, Accessed 25 Dec 2023.

- [4] Tesisat (2016), <https://www.tesisat.org/hidrojen-enerjisi-uretimi-ve-depolanmasi.html>, Accessed 25 Dec 2023.
- [5] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review*, International Journal of Hydrogen Energy 32 (9) (2007) 1121–1140.
- [6] M. Paskevicius, L. H. Jepsen, P. Schouwink, R. Černý, D. B. Ravnsbæk, Y. Filinchuk, M. Dornheim, F. Besenbacher, T. R. Jensen, *Metal borohydrides and derivatives—synthesis, structure and properties*, Chemical Society Reviews 46 (5) (2017) 1565–1634.
- [7] H. N. Abdelhamid, *A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride*, International Journal of Hydrogen Energy 46 (1) (2021) 726–765.
- [8] J. Liu, Y. Ma, J. Yang, L. Sun, D. Guo, P. Xiao, *Recent advance of metal borohydrides for hydrogen storage*, Frontiers in Chemistry 10 (2022) 945208.
- [9] F. Xu, J. Ren, J. Ma, Y. Wang, K. Zhang, Z. Cao, Q. Sun, S. Wu, G. Li, S. Bai, *A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution catalyzed by Co-based catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy 50 (D) (2024) 827–844.
- [10] P. Brack, S. E. Dann, K. U. Wijayantha, *Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) solutions*, Energy Science & Engineering 3 (3) (2015) 174–188.
- [11] M. Masjedi, *Homogeneous catalysts for the hydrolysis of Sodium Borohydride: synthesis, characterization and catalytic use*, Doctoral Dissertation Orta Doğu Technical University (2010) Ankara.
- [12] S. Murugesan, V. Subramanian, *Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale devices*, Journal of Power Sources 187 (2009) 216–223.
- [13] O Akdim, U. B. Demirci, P. Miele, *Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride*, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 7231–7238.
- [14] C. Saka, A. Balbay, *Fast and effective hydrogen production from ethanolsis and hydrolysis reactions of potassium borohydride using phosphoric acid*, International Journal of Hydrogen Energy 43 (43) (2018) 19976–19983.
- [15] C. Saka, A. Balbay, *Influence of process parameters on enhanced hydrogen generation via semi-methanolysis and semi-ethanolysis reactions of sodium borohydride using phosphoric acid*, International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 30119–3011926.
- [16] A. Balbay, C. Saka, *The effect of the concentration of hydrochloric acid and acetic acid aqueous solution for fast hydrogen production from methanol solution of NaBH<sub>4</sub>*, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 14265–14272.
- [17] A. Balbay, C. Saka, *Semi-methanolysis reaction of potassium borohydride with phosphoric acid for effective hydrogen production*, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 21299–21306.
- [18] H. J. Kim, K. J. Shin, H. J. Kim, M. K. Han, H. Kim, Y. G. Shul, K. T. Jung, *Hydrogen generation from aqueous acid-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride*, International Journal of Hydrogen Energy 35 (22) (2010) 12239–12245.
- [19] E. Fangaj, A. A. Ceyhan, *Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride*, International Journal of Hydrogen Energy 45 (35) (2020) 17104–17117.
- [20] S. Kwon, M. J. Kim, S. Kang, T. Kim, *Development of a high storage-density hydrogen generator using solid-state NaBH<sub>4</sub> as a hydrogen source for unmanned aerial vehicles*, Applied Energy 251 (2019) 113331.

- [21] D. Kilinc, O. Sahin, *High volume hydrogen evolution from KBH<sub>4</sub> hydrolysis with palladium complex catalyst*, *Renewable Energy* 161 (2020) 257–264.
- [22] Ö. Şahin, H. Dolaş, M. Özdemir, *The effect of various factors on the hydrogen generation by hydrolysis reaction of potassium borohydride*, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (13) (2007) 2330–2336.
- [23] A. Balbay, Ö. Şahin, *Hydrogen production from sodium borohydride in boric acid-water mixtures*, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 36 (11) (2014) 1166–1174.
- [24] S. Özkar, *Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis*, *Applied Surface Science* 256 (5) (2009) 1272–1277.
- [25] C. T. F. Lo, K. Karan, B. R. Davis, *Kinetic studies of reaction between sodium borohydride and methanol, water, and their mixtures*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (17) (2007) 5478–5484.
- [26] A. J. Hung, S. F. Tsai, Y. Y. Hsu, J. R. Ku, Y. H. Chen, C. C. Yu, *Kinetics of sodium borohydride hydrolysis reaction for hydrogen generation*, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (21) (2008) 6205–6215.
- [27] M. T. Gencoglu, Z. Ural, *Design of a PEM fuel cell system for residential application*, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (12) (2009) 5242–5248.
- [28] Y. Wang, Y. Pang, H. Xu, A. Martinez, K. S. Chen, *PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development—A review*, *Energy & Environmental Science* 15 (6) (2022) 2288–2328.