

# ENERJİ TAŞIYICISI OLARAK HİDROJEN VE HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Zafer Ömer Özdemir<sup>1</sup>, Halil Mutlubaş<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Sağlık Bilimleri Üniversitesi, Analitik Kimya Anabilim Dalı, 34668 İstanbul, Türkiye.

<sup>2\*</sup> Kırklareli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 39000 Kırklareli, Türkiye.

## Öz

Son yıllarda artan nüfus doğrultusunda kullanılan enerji miktarında da artış görülmüştür. Ulaşım sektöründeki yakıt ihtiyacı ağırlıklı olarak fosil kaynaklı yakıtlardan karşılanmaktadır. Dünya genelinde kullanılan fosil yakıtların rezerv ömürleri her geçen yıl azalmaktadır. Fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan sıkıntılar düşünüldüğünde ulaşım sektöründeki yakıt ihtiyacı yenilenebilir enerji kaynakları ile karşılanarak sürekli hale gelmelidir. Devamlı artan CO<sub>2</sub> salımı, çevre kirliliği ve yükselen fosil yakıt maliyetleri yakın gelecekte alternatif enerji kaynaklarını aramayı kaçınılmaz hale getirmektedir. Bu amaçla ulaşım sektöründe yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı için hidrojen gibi bir enerji taşıyıcısına ihtiyaç duyulmaktadır. Hidrojen doğada en çok bulunan element olduğu için uygulama alanı geniştir. Hidrojen elementi doğada serbest halde diatomik yapıda bulunur. Hidrojen, kokusuz, tatsız, renksiz ve en hafif yanıcı gazdır. Temiz enerji taşıyıcısı olarak hidrojen kütle bazında yüksek enerji içeriğine sahiptir. Hidrojenin yanma ısısı yüksek olup zehirli etkisi bulunmamaktadır. Kimyasal tepkimelerde yanma sonrası sadece su buharı oluşur. Petrol türevlerine göre hidrojenin verimi 1.13 kat daha fazladır. Hidrojen, motor veya gaz türbinlerinde elektrik üretiminde yakıt pili olarak kullanılır. Fosil yakıt türevlerinin atmosfere ve yeryüzüne verdiği zararlar düşünüldüğünde hidrojenin ne kadar önemli olduğu anlaşılacaktır. Enerji verimliliği, kaynak çeşitliliği ve çevresel etkiler açısından hidrojenin, fosil yakıtlara kıyasla üstünlüğü açıkça görülmektedir. Hidrojen, hidrokarbonlu bileşiklerin gazlaştırılması, buhar reformasyonu, ayrışma gibi teknikler kullanılarak elde edilebilir. Hidrojen elektroliz yöntemiyle de üretildiği için sonsuz bir enerji kaynağıdır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri çevreye olumsuz bir etki oluşturmadığı için temiz yakıt sınıfındadır. Bu çalışmada hidrojenin özellikleri anlatılmış olup, hidrojenin enerji kaynakları ile ilişkisi, hidrojen üretim yöntemleri açıklanmıştır. Ayrıca hidrojen depolama çeşitleri ve Türkiye'deki hidrojen uygulamaları hakkında bilgi verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidrojen, Hidrojen depolama, Hidrojen üretim yöntemleri, Türkiye'de hidrojen kullanımı.

## HYDROGEN AS AN ENERGY CARRIER AND HYDROGEN PRODUCTION METHODS

### Extended Abstract

In recent years, there has been an increase in the amount of energy used in line with the increasing population. The fuel demand in the transportation sector is mainly met by fossil fuels. The reserve life of fossil fuels used in the world decreases every year. Considering the problems arising from the use of fossil fuels, the fuel need in the transportation sector can be met with renewable energy sources and become continuous. Increasing CO<sub>2</sub> emissions, environmental pollution, and rising fossil fuel costs make it inevitable to look for alternative energy sources in the near future. For this purpose, an energy carrier such as hydrogen is needed for the use of renewable energy sources in the transportation sector. Hydrogen is the most abundant element in nature and its application area is wide. The hydrogen element is found free in nature in diatomic structure. Hydrogen is odorless, tasteless, colorless and lightest flammable gas. Hydrogen, a clean energy carrier, has a high energy content on a mass basis. Hydrogen has a high combustion temperature, and it has no toxic effect. In chemical reactions, only water vapor occurs after combustion. According to petroleum derivatives, the yield of hydrogen is 1.13 times higher. Hydrogen is used as a fuel cell in electricity generation in engine or gas turbines. Considering the damage caused by fossil fuel derivatives to the atmosphere and the earth, it will be understood

### \*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Halil Mutlubaş; Kırklareli University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Energy Systems Engineering, 39000, Kırklareli, Turkey.  
Tel: +90 (552)2564592  
E-mail: halil.mutlubas@hotmail.com

Geliş (Received) : 29.03.2019  
Kabul (Accepted) : 23.07.2019  
Basım (Published) : 31.07.2019

how important hydrogen. In terms of energy efficiency, resource diversity and environmental impacts, the superiority of hydrogen over fossil fuels is evident. Hydrogen can be obtained by using techniques such as gasification of hydrocarbonaceous compounds, steam reforming, decomposition. Hydrogen is an infinite source of energy because it is produced by electrolysis. Chemical and physical properties do not have a negative impact on the environment and therefore have a clean fuel class. In this study, the properties of hydrogen are explained and the relationship between hydrogen and energy sources and hydrogen production methods are explained. In addition, there is information about the kinds of hydrogen storage and hydrogen applications in Turkey.

**Keywords:** Hydrogen, Hydrogen Production Methods, Hydrogen Storage, Hydrogen Usage in Turkey.

## 1. GİRİŞ

Yirmi birinci yüzyılda enerji, insanlık için vazgeçilmez bir yaşam kaynağıdır. Artan nüfus doğrultusunda enerjiye olan ihtiyaç da artmaktadır. Fosil kökenli yakıtların tükenebilir olması ve kullanımından kaynaklanan çevresel etkiler göz önüne alındığında, insanoğlu yeni enerji kaynakları arayışı içine girmiştir (Hilooğlu & Sözen, 2018; Yu vd., 2019). Kullanılacak olan enerji kaynağının hem yenilenebilir olması hem de çevre dostu olması araştırmaları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımında bazı kısıtlı noktalar bulunmaktadır. Bu kısıtlanmaları ortadan kaldırmak için enerji uzmanları yenilenebilir enerji kaynakları ile birlikte hidrojen kullanımını öngörmüşlerdir. Hidrojen, bir enerji kaynağı değil bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen, bütün klasik yakıtların ağırlığı başına en yüksek enerji içeriğine sahip olması ile birlikte evrende en çok bulunan elementtir. Hidrojen elementinin dağılımı atmosferde %0.07 ve yer kabuğunda %0.14 şeklindedir. En hafif element olan hidrojenin 1 litrelik (L) hacmi 0.09 grama (g) tekabül eder. Hidrojen, yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su veya su buharı olduğundan enerji taşıyıcısı olarak kullanımı uygun görülmüştür. Hidrojen sayesinde üretilen enerji bir yerden başka bir yere güvenli bir şekilde taşınabilmektedir. Hidrojeni ideal bir enerji taşıyıcısı yapan bir diğer özellik ise yüksek enerji içeriğine sahip olmasıdır (Wendler vd., 2010). Hidrojen, bir enerji taşıyıcısıdır ve hidrojen, yapı olarak elektrik ile benzerlik göstermesine karşın elektrikten daha verimli bir biçimde enerjiyi taşıyabilmektedir. Hidrojen, ideal yakıt sınıfındadır. Hidrojen, doğaya karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) salımı yapmaz. Tek salımı sudur (H<sub>2</sub>O) ve karbon bileşimi içermez. Hidrojen, ısı ve elektrik enerjisine kolaylıkla dönüşebilir. Diğer yakıtlarla kıyaslandığında, patlama ve yanma tehlikesi hidrojen için daha azdır. Hidrojen, oksijen (O<sub>2</sub>) ve hava ile 450-500 °C üzerinde kendi kendine tutuşur. 450-500 °C sıcaklık değerlerinin altında ise platin (Pt), paladyum (Pd) ve elektrik kıvılcımı gibi katalizörlerle reaksiyon başlatılırsa yanma olayı gerçekleşir ve ürün olarak su oluşur. Farklı durumlarda ise azot oksitlerde (NO<sub>x</sub>) oluşabilir. Bu durum 800 °C' deki sıcaklıklarda yanma ile giderilebilir (Ball vd., 2016). Hidrojen sahip olduğu çeşitli özellikler sayesinde birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin: Hidrojen, kimyasal reaksiyonlarda reaktan olarak kullanılarak hidrokarbonları parçalar, ortamda bulunan azot ve kükürt bileşiklerini uzaklaştırır. Yakıt olarak roket ve jet motorlarında ve elektrik jeneratörlerinin soğutucu sistemlerinde kullanılır.

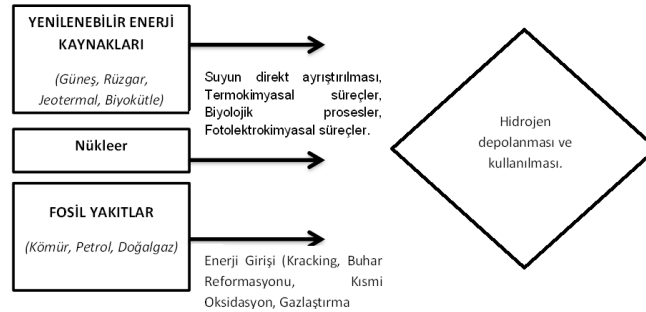
Enerji taşıyıcısı olan hidrojen, diğer proseslerde üretilen enerjiyi taşır. Hava ile etkileşime girdikten sonra ürün olarak azot (N<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> oluşur. Petrol ve türevlerinin kullanıldığı yanmalı motorların oluşturduğu azot oksit emisyonları, hidrojen motorlarında çok daha azdır. Tablo 1'de hidrojenin sahip olduğu yakıt özellikleri gösterilmektedir. Hidrojen, biyolojik ve kimyasal olarak iki farklı biçimde üretilebilir. Kimyasal yöntemler maliyetli olduğu için çok tercih edilmez. Biyolojik yöntemler ise maliyeti düşük, sürdürülebilir çevre dostu yöntemlerdir. Bu çalışmada hidrojenin üretim yöntemlerinden, depolanma özelliklerinden ve Türkiye'de hidrojen kullanımından bahsedilecektir.

Tablo 1. Hidrojen elementinin yakıt özellikleri (Demirbaş, 2009)

Özellik	Birim	Değer
Kaynama noktası	K	20.41
Donma noktası	K	13.97
Yoğunluk (sıvı)	kg/m <sup>3</sup>	70.80
Sabit basınçta özgül ısı	kJ/kg K	14.89
Havadaki patlama sınırları	% (Hacim)	4-75
Havada tutuşma enerjisi	mJ	0.02
Ateşleme sıcaklığı	K	585
Havadaki alev sıcaklığı	K	2318
Alev yayıcılığı	%	17-25
Havada stokiometrik karışım	%	29.53
Stokiometrik hava / yakıt	kg/kg	34.3/1
Alev hızı	cm/s	2.75
HHV ve LHV*	MJ/kg	141.90 - 119.90
HHV ve LHV	MJ/m <sup>3</sup>	11.89 - 10.05

## 2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Enerji; klasik enerji kaynakları ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak iki ana sınıfta incelenir. Klasik enerji kaynakları fosil ve nükleer yakıtlardır. Biyokütle, jeotermal, güneş ve rüzgâr enerjisi ise yenilenebilir kaynaklardandır (Acar & Dinçer, 2019). Şekil 1’de hidrojen üretimi için kullanılan enerji kaynakları gösterilmektedir. Çalışmanın bu kısmında hidrojen üretimi için kullanılan üretim yöntemleri açıklanacaktır.



Şekil 1. Hidrojen üretim yöntemleri (Çimen, 2006)

### 2.1. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimi

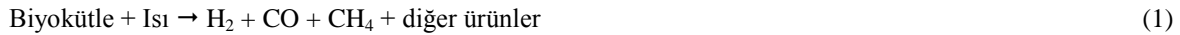
#### 2.1.1. Biyokütle enerjisinden hidrojen üretimi

Biyokütle enerjisiyle hidrojen üretimi iki genel kategoriye ayrılır. Bunlar; termokimyasal ve biyolojik proseslerdir. Bu kısımda termokimyasal proseslerden olan süperkritik su, geleneksel gazifikasyon ve piroliz yöntemleri ile biyolojik proseslerden olan direkt biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, foto fermantasyon, biyolojik yoldan suyun gaza dönüşümü ve karanlık fermantasyon yöntemleri açıklanacaktır.

#### Termokimyasal yöntemler

##### Piroliz yöntemiyle hidrojen üretimi

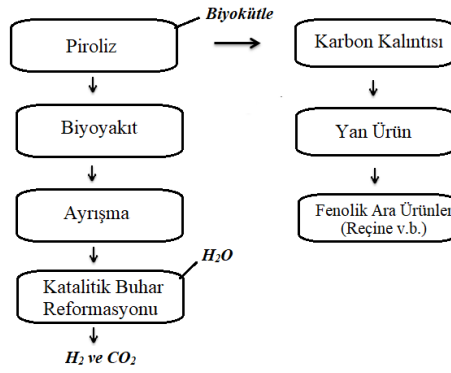
Piroliz işlemi, oksijensiz ortamda 0.1-0.5 megapascal (MPa)’da 650-800 K sıcaklıklarında biyokütlenin ısıtılarak katı organik kömür, sıvı yağ ve gaz içerikli bileşiklere dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz düşük piroliz ve hızlı piroliz olarak iki şekilde sınıflandırılır. Genellikle ürünler organik kömür olduğu için düşük piroliz fazla tercih edilmemektedir. Hızlı piroliz ise yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Hızlı piroliz süreçlerinde ürünler katı, sıvı ve gaz halde bulunabilir. Örneğin: Katı; inert materyallere ek olarak saf karbon materyallerden meydana gelir (Salama vd., 2018). Sıvı; asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH), metanol (CH<sub>3</sub>OH) ve aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) gibi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan katran ve yağ formda maddeleri içermektedir. Gaz; CO<sub>2</sub>, karbon monoksit (CO), metan (CH<sub>4</sub>), H<sub>2</sub> gibi gazları içerir.



Hidrojen enerjisi üretimini artırabilmek için suyun gaza dönüşümü gerçekleştirilebilir.



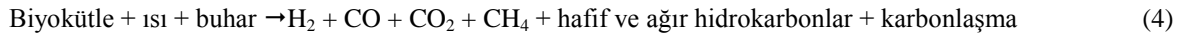
Gaz formda bulunan ürünlerin dışında, yağ halinde bulunan ürünler hidrojen üretimi için işleme alınabilir. Proliz yağı iki farklı fraksiyona ayrılabilir. Bunlar; suda çözünen ve suda çözünemeyen şeklindedir. Şekil 2’de piroliz ile hidrojen üretim basamakları gösterilmektedir. Piroliz prosesinin kontrol parametreleri için sıcaklık, alıkonma zamanı, ısınma hızı ve katalizör tipi önem arz etmektedir. Son yıllarda pirolizle hidrojen üretiminde plastik, katran yağı, kolza tohumu, tarımsal ürün artıkları gibi malzemeler kullanılmaktadır (Duman & Yanık, 2017).



Şekil 2. Piriliz yöntemi ile biyokütle hidrojenine çevrimi (URL-1, 2019)

### Biyokütle gazifikasyonu ile hidrojen üretimi

Piriliz yönteminin farklı bir formu olan gazifikasyon yöntemi temel olarak; H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve CO gibi maddelerin azot içinde kısmi oksidasyonuna dayanır. Gazifikasyon yönteminin termal verimliliği düşüktür. Bunun nedeni ise biyokütle kaynaklarının içerisinde bulunan rutubet miktarıdır. 800-1000 °C'lik yüksek sıcaklık şartlarında dahi gazifikasyon yöntemiyle katran üretilebilir. Bu süreçte biyokütle kısmi oksidasyona uğrar ve karbonlu madde ve gaz üretilir. Üretilen karbonlu madde ve gaz son olarak CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> şeklinde azaltılabilir.



Gazifikasyon yönteminin ana sorunu katran oluşumudur. Katran oluşumunu minimum seviyeye indirmek için kullanılan yöntemler; gazlaştırıcının tasarımı, uygun çalışma ortamı, kontrol panelinin ayarlanması, katkı maddelerinin ve katalizörün seçimidir. Gazifikasyon yönteminin bir diğer problemi de kül oluşumudur. Oluşan kül çökme, sinterleşme, kirlenme, yığın oluşturma ve cürufleme gibi sebeplere yol açar. Süreç içindeki külü azaltmak için damıtma işlemi kullanılır (Seçer vd., 2018). Tablo 2'de örnek olarak gazifikasyon prosesiyle hidrojen üretimleri gösterilmektedir. Doğru katalizör seçimiyle birlikte akışkan yataklı gazlaştırıcı aracılığıyla yaklaşık %55-60 verimle hidrojen üretimi sağlamak mümkün hale gelebilir.

Tablo 2. Hidrojen üretiminde biyokütle gazifikasyonu kullanılarak yapılan bazı çalışmalar (Ni vd., 2006)

Hammadde	Reaktör Tipi	Katalizör	Hidrojen Üretimi (v. %)
Talaş	Geri devirli	Kullanılmıyor	810°C'de 10.5
Odun hammaddesi	Sabit yatak	Kullanılmıyor	550°C'de 7.7
Talaş	Akışkan yatak	Bilinmiyor	800°C'de 57.4
Çam talaşı	Akışkan yatak	Bilinmiyor	700-800°C'de 26-42
Küspe	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700-800°C'de 29-38
Pamuk sapı	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700-800°C'de 27-38
Eucalyptus gobulus	Bilinmiyor	Bilinmiyor	700-800°C'de 35-37

### Süperkritik su gazifikasyonu

Gazifikasyon süreçlerinde kritik nokta, suyun ortaya çıkan özelliklerinde kimyasal reaksiyonlar için önemli bir parametredir. Kritik noktanın altında gaz ve sıvı safhaların her ikisi de farklı özellik göstermektedir. Son aşamada ise kritik nokta değerine ulaşıldığında sıcaklık 374°C'nin altında olur. Basınç ise 22 MPa'nın altındadır. Böylece her iki safhada özdeş özellik sergiler. Süper kritik su gazifikasyonlarını yüksek nem içerikli biyokütle ile tek başına reaksiyon verebildiği için biyokütle kaynaklarının nem değeri düşürülmemelidir (Gong vd., 2018).

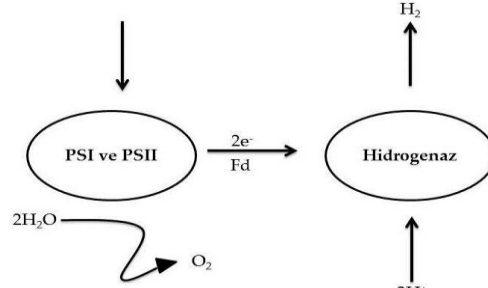
### Biyolojik süreçler

Biyolojik yollarla hidrojen üretimi beş grup ile sınıflandırılmaktadır. Bunlar: Direkt biyofotoliz, dolaylı biyofotoliz, biyolojik yöntemlerle suyun gaza çevrimi, fotofermantasyon ve karanlık fermentasyondur. Bahsedilen süreçlerin tümü nitrogenaz ve hidrogenaz gibi hidrojen üreten enzimler ile kontrol edilir (Ni vd., 2006).

### Direkt biyofotoliz

Direkt biyofotoliz ile hidrojen üretimini gerçekleştirmek için güneş enerjisi kimyasal enerjiye çevrilir. Süreçte bulunan iki fotosentetik sistem fotosentez sürecinden sorumludur. Bu sistemler: CO<sub>2</sub> miktarını azaltmak için kullanılan indirgeyici üretecek fotosistem I (PSI) ve oksijen miktarını açığa çıkaran ve suyu bileşenlerine

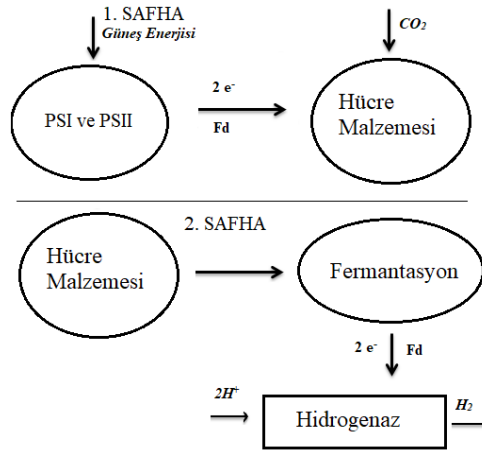
ayrıştıran fotosistem II (PSII)'dir. Yeşil bitkilerde karbon azalımının görülmesi hidrogenaz eksikliğinden kaynaklanır. Mavi-yeşil algler ve yeşil algler hidrogenaz içerir. Bu sayede hidrojen üretebilirler. Şekil 3'te gösterilen süreçte PSII ışık enerjisini absorpladığı anda elektronlar üretilir. Daha sonraki aşamada PSI tarafından soğurulan güneş enerjisi ferredoksine (Fd) transfer edilir. Hidrojen enerjisi açığa çıkarmak için Fd, elektronları kabul eder. Hidrogenaz oksijene duyarlıdır. Hidrojen üretiminin sürekli hale getirilmesi için oksijen miktarını %0.1' in altındaki seviyelerde tutmak gerekmektedir (Bolatkhani vd., 2019).



Şekil 3. Direkt biyofotoliz işlemi (Şentürk, 2010).

### Dolaylı biyofotoliz

Dolaylı biyofotoliz dört aşamada meydana gelir. Şekil 4'te dolaylı biyofotoliz aşamaları gösterilmektedir. Fotosentezle biyokütle üretimi, biyokütle zenginleşmesi, aerobik karanlık fermantasyon (2 mol asetat+alg hücresi) ve asetatın 2 mol hidrojene dönüşümü aşamalarıdır (Sengmee vd., 2017). Gerçekleşen reaksiyonlar:



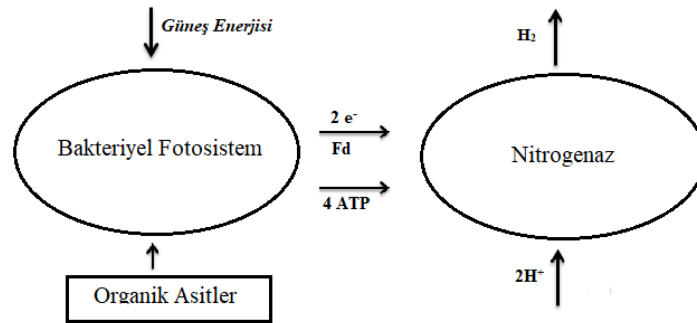
Şekil 4. Dolaylı biyofotoliz aşamaları (Ni vd., 2006).

### Karanlık fermantasyon

Karanlık fermantasyon süreci ile hidrojen üretimi karbondhidratlarca zenginleştirilmiş substrat üzerinde anaerobik bakterilerin reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Gerçekleşen reaksiyonlar mezofilik (25-40 °C), termofilik (40-65 °C), aşırı termofilik (65-80 °C) ve hiper termofilik (80°C üzeri) sıcaklıklarda gerçekleşir. Bu süreçte bulunan anaerobik bakteriler ile üretilen gaz; H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO ve bazı hidrojen sülfidlerin karışımıdır. Safsızlıklardan arındırılmış hidrojeni elde edebilmek için ayırma işlemi yapılmalıdır. Bu süreç ayrıca asetik, bütirik ve diğer organik asitleri de üretir. Üretilen asitler organik kimyasal üretim yönündeki metabolik akışa yön vererek hidrojen verimini etkiler. Ayrıca asitler sistemi kompleksleştirir. Bu durum maliyetlerde artışa yol açar (Lunprom vd., 2019).

### Foto fermantatif süreçler

Foto fermantatif süreçler, fotosentetik bakteriyel hidrojen üretimi olarak da bilinmektedir. Bu süreçte *Klorofil*, *Carotenoids* ve *Phycobilin*'ler gibi ışığı tutan pigmentler kullanılmaktadır. Toplanan ışınlardan ışık enerjisi ayrılır ve ayrılan enerji fotolitik organizmalar içinde bulunan algler ile membran reaksiyon merkezlerine transfer edilir Güneş ışığı, suyu protonlara, elektronlara ve oksijene dönüştürür. Nitrogenaz katalizörler; hidrojen, amonyak ve adenin di fosfat (ADP) oluşturmak için azot ve adenin tri fosfat (ATP) ile proton ve elektronları tepkimeye sokar. Bu bakteriler çok farklı koşullarda kullanılabilir. Örneğin; kesikli süreçler, agar jel, gözenekli cam, aktivite edilmiş cam veya poli üretan köpük gibi ortamlarda kullanılabilir. Bu sürecin dezavantajı, organik asitlerin sınırlı kullanılabilirliği ve nitorogenaz enziminin yavaşlatıcı özelliğe olmasıdır. Ayrıca sürecin ara sıra yüksek miktarda enerji gerektirmesi ve hidrojeni tekrar oksidasyon etmesi gerekmektedir. Fermantasyon sürecinde oluşan sorunları çözmek için, yüksek enerji içeriğine sahip nitrogenaz enziminin kullanılması, güneş enerjisi dönüşüm verimliliğinin düşük seviyede olması ve geniş yüzeyleri kapsayacak anaerobik foto biyoreaktörlerin hazırlanması gerekir. Şekil 5'te foto-fermantasyon süreci gösterilmektedir. Belirtilen nedenlerden dolayı foto fermantasyon süreçleri hidrojen üretimi için uygun rekabet ortamı oluşturmaz (Zhang vd., 2017).



Şekil 5. Foto-fermantasyon aşamaları (Barişık, 2015).

### Biyolojik yollardan suyun gaza dönüşüm süreci

Bazı fotoheterotrofik bakteriler (*Rhodospirillum rubrum*) H<sup>+</sup>'yı H<sub>2</sub>'ye indirgemesi ve CO oksitlenme reaksiyonlarını birleştirerek ATP üretir. Karbon kaynağı olarak sadece CO kullanılır. Böylece bakteriler karanlık şartlarda bile hayatta kalabilirler (Yasin vd., 2015).



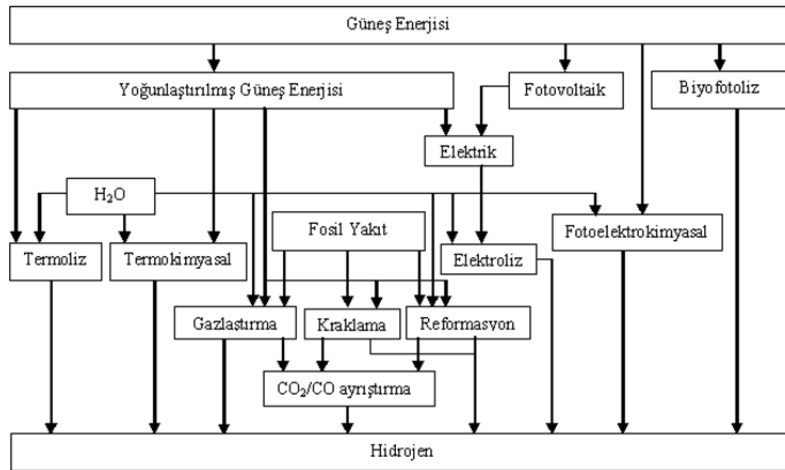
Reaksiyon sonunda açığa CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> çıktığı için bu süreç hidrojen üretiminde tercih edilmektedir. Biyolojik yolla suyun gaza dönüşüm prosesleri hidrojen üretiminde hala laboratuvar ölçekli olup birkaç çalışma analiz edilmiştir. Çalışmaların ortak amacı üretim oranını değerlendirip karbon monoksit bileşiklerini yüksek oranda tutacak mikroorganizmaları tayin etmektir. Denklem (7)'de CO'nin CO<sub>2</sub>'e oksidasyonu suyun gaza dönüşüm reaksiyonu kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak yapılan hidrojen dönüşüm oranı diğer biyolojik proseslere nazaran daha yüksektir.

#### 2.1.2 Güneş enerjisinden hidrojen üretimi

Hidrojen üretiminde güneş enerjisi kullanımı dört temel grupta sınıflandırılabilir. Bunlar;

1. Fotovoltik (PV),
2. Fotoelektrokimyasal
3. Fotobiyolojikel
4. Güneş termal enerji.

Güneş enerjisinden elde edilen enerji düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık altında kullanılır. Düşük sıcaklık uygulamalarında fotovoltik, fotoelektrokimyasal ve fotobiyolojik hidrojen üretim sistemleri yer alırken; yüksek sıcaklık uygulamalarında termoliz, güneş termokimyasal çevrimler, güneş reformasyon, güneş enerjili gazlaştırma, güneşli kraklama yer alır. Şekil 6'da güneş enerjisi kullanılarak elde edilen hidrojenin üretim basamakları gösterilmektedir (Touili vd., 2018).

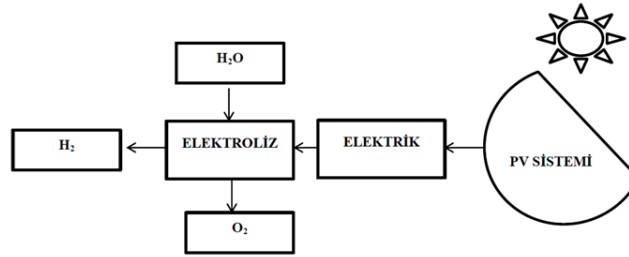


Şekil 6. Güneş enerjisi-hidrojen üretim prosesleri (Öztürk vd., 2011).

### Düşük sıcaklık uygulamalarıyla hidrojen üretimi

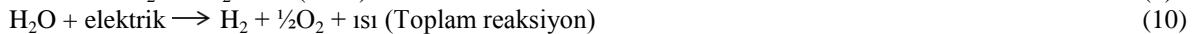
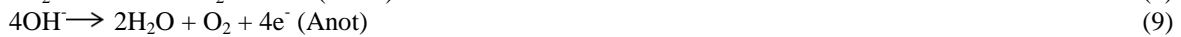
#### Elektroliz yöntemi

Elektroliz, suya doğru akım uygulanarak suyun, hidrojen ve oksijene ayrılması işlemidir. Şekil 7’de fotovoltaik üretim prosesi gösterilmiştir.



Şekil 7. Fotovoltaik sistemle hidrojen üretim aşamaları (Joshi vd., 2010).

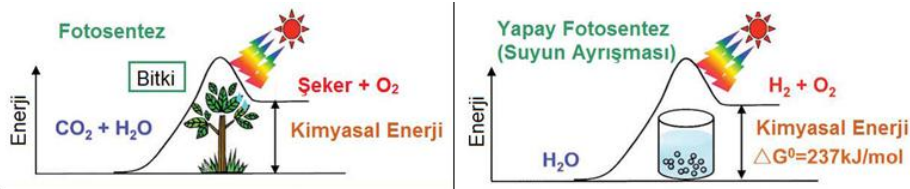
Elektroliz sistemi için gerekli olan elektrik enerjisi, doğrudan güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik gözelerden sağlanmaktadır. Elektroliz sistemi için gerekli elektrik enerjisi ayrıca yoğunlaştırılmış güneş enerjisi ile buhar elde edip, buhar türbinleriyle üretilen enerjinin yine elektroliz sistemlerde kullanılmasıyla olanaklıdır. Önemli nokta düşük maliyet ve yüksek çevrim verimi sağlamasıdır. Fotovoltaik sistemlerin çalışma prensibi şu şekildedir: Elektroliz hücresi içinde genel olarak bir düzlem metal veya karbon içerikli plakalar yer alır. İki elektrot ve elektrolit sıvısı bulunur. Doğru akım kaynağı elektrota bağlanarak iletken sıvı yardımıyla pozitif elektrottan (anot) negatif elektrota (katot) akım aktarılır. İşlem sonunda elektrolit içindeki su, hidrojen (katottan gelen) ve oksijene (anottan gelen) ayrışır. Aşağıda elektrokimyasal reaksiyonlar gösterilmektedir (Amikam vd., 2018).



Güneş enerjisi ile hidrojen üretiminde fotovoltaik elektrolizör sistemler iki basamaklı halde üretim yaparlar. İlk basamakta silisyumdan ya da eşdeğer maddelerden yapılan güneş pilinden doğru akım elde edilir. Elde edilen akım bir elektroliz hücresinin elektrotlarından aktararak hidrojen ve oksijenin ayrıştırılması sağlanır. Kullanılan güneş gözeleri güneş enerjisini direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken yapılardır. Elektroliz yöntemiyle hidrojen üretiminin verimi elektrik düşünüldüğünde %80 civarındadır. Üretilen elektriğin ısı verimi hafif su reaktörlerinde %34 civarında, geliştirilmiş sistemlerde %50 dolaylarında değişim gösterir ve ortalama %30-40 arasındadır. Elektroliz sistemleri düşük verimlerine karşın çevre dostu sistemler olması önem arz etmektedir.

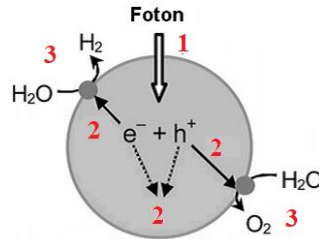
### Fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik hidrojen üretimi

Suyun hidrojen ve oksijen gazlarında ısı enerjisi yardımıyla ayrışma reaksiyonu büyük bir Gibbs serbest enerji değişimi ile gözlemlenir. Fotokatalitik hidrojen üretimi yenilenebilir hidrojen üretimi ve çevre dostu enerji üretimleri için büyük önem taşır. Fotokatalitik üretim yeşil bitkilerin ve klorofil taşıyan canlıların gerçekleştirdiği fotosenteze çok benzerdir. Bu bağlamda suyun ayrışmasıyla hidrojen üretimi de yapay fotosentez olarak tanımlanabilir. Yapay fotosentez işleminde hidrojen üretimi için pozitif Gibbs serbest enerjisi tek başına reaksiyon gösteremediği için katalizöre veya fotokatalizöre ihtiyaç vardır (Carrasco vd., 2019). Şekil 8’de fotosentez ve yapay fotosentezin grafiksel gösterimi mevcuttur.



Şekil 8. Klorofil taşıyan bitkiler tarafından fotosentez ve bir fotokatalizör varlığında suyun fotokatalitik ayrışması reaksiyonu (yapay fotosentez) (Kudo & Miseki, 2009)

Fotoelektrokimyasal ve fotokatalitik hidrojen üretiminde yarı iletken katalizör kullanıldığında üç ana basamakta işlem gerçekleşir. Şekil 9’da fotokatalitik yöntemle suyun ayrışması gösterilmiştir.



Şekil 9. Fotokatalitik yöntemle suyun H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ayrışması (Aslan, 2014).

Şekil.9’da gösterilen fotokatalitik yöntemle suyun ayrışması işleminin 1. aşamasında yarı iletken fotokatalizör üzerine iletilen fotonların absorplama işlemi gerçekleşerek, elektron boşluk çifti birbirinden ayrılır. 2. aşamasında ise ayrılan yüklerin reaksiyonun gerçekleşeceği alana transferi sağlanır. 3. aşamada da yüzeyin aktif kısımlarında uyarılmış elektronun suyu indirgeyerek H<sub>2</sub> üretimi ve sudaki boşluk yükselttilerek O<sub>2</sub> üretimi gerçekleşir. Fotokatalitik reaksiyonun tamamlanması için gönderilen fotonun enerjisi, yarı iletken fotokatalizör band aralığından yüksek olması gerekir. Yüksek enerjiye sahip fotonun, fotokatalizör üzerine iletilmesiyle yükler birbirinden ayrılır. Orbital boşluğu, ayrılan elektronun göçü esnasında oluşur. Bu yöntemin zorluğu ise, ortamda oluşan oksijen gazının sulu çözeltilerde çözünerek hidrojen üretiminde aksaklık oluşturmasıdır. Fotoelektrokimyasal sistemler suyun tam ayrışmasında sıklıkla kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemde oksijen ve hidrojen gazları fiziksel olarak birbirinden ayrılan anot ve katotta oluşum gösterir. Yöntemin bu kısıtlamaları elektron verici çözeltiler kullanılarak fotokatalitik hidrojen üretimi gerçekleştirilerek giderilir. Elektron alıcı çözeltilerde ise fotokatalitik oksijen üretimi gerçekleşir (Lee vd., 2019).

### Fotobiyolojiksel yöntemle hidrojen üretimi

Hidrojen üretiminde biyolojiksel metotlar iki grupta sınıflandırılır. Bunlar; ışığa bağlı prosesler ve ışıktan bağımsız proseslerdir. Işığa bağımlı prosesler direkt veya indirekt fotofermantasyonu içermektedir. Işığa bağımsız prosesler ise karanlık fermentasyonu içerir. Fotobiyolojiksel metotlarla hidrojen üretiminde yeşil algler ve bakterilerin doğal fotosentetik aktivite özelliği kullanılır. Fotosentez reaksiyon denklem (11-13)’te gösterilmektedir (Poudyal vd., 2015).



Katalitik sistemlerde hidrojen üretimi %24 civarında verim sağlarken, gelişim aşamasında olan biyolojiksel proseslerin kullanımında bazı sorunlar bulunmaktadır. Biyolojiksel sistemlerde hidrojen üretimi siyano bakterilere ve yeşil alglerin varlığına bağlıdır. Yeşil algler aneorobik şartlar altında kuluçka evresinden sonra



hidrojen üretir. Siyano bakteriler ise nitrogenaz enzimi varlığında hidrojen üretmeye başlarlar. Fotobiyolojiksel yöntemlerde verimlilik %10'a ulaşmaktadır. Yöntemin en büyük zorluğu, algleri güneş sabitinin üzerinde tutabilmek için boyutlarının küçültülememesidir. Teknik engel ise hidrojen üretiminin yanında oksijen üretiminin de gerçekleşmesidir. Oksijenin varlığı hidrojen değiştirme enzim sistemlerinde hasara sebep olur.

### Yüksek sıcaklık uygulamalarıyla hidrojen üretimi

#### Güneş termoliz yöntemi

Termoliz işlemi, suyun yüksek sıcaklıklarda termal olarak parçalanıp hidrojen üretme işlemi olarak bilinir. Bu metotta sıcaklık 1500°C sıcaklığa veya daha yüksek sıcaklığa çıkartılarak buhar moleküllerinin oksijen ve hidrojeni parçalaması sağlanır. Sıcaklık ne kadar yükselirse parçalanma o kadar fazla olur. Aynı işlem buhar basıncı düşürülerek de yapılabilir. Endüstriyel alan için hidrojen üretiminde sıcaklık 2900-3000°C'ye kadar çıkartılabilir. Bu sıcaklığı temin etmenin en kolay yolu güneş kule sistemlerinin kullanılmasıdır. Bu sistemlerin tepe noktasına alıcı monte edilir (Yoğunlaştırma yaparak ısı üretimi sağlanır). Üretimde kimyasal madde kullanıma gerek olmadığı için çevresel kirlilik olmadığı gibi yüksek verim elde edilir. Prosesin dezavantajları arasında; yüksek sıcaklığın ticari olarak maliyeti arttırması ve hidrojenin yüksek sıcaklıklarda diğer kimyasal gazlardan ayrılmasının zor olduğu yer alır (Chen vd., 2019). Termoliz yönteminin kimyasal reaksiyonu denklem (14)'te gösterilmektedir.



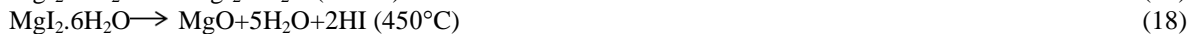
Denklemden gösterilen a,b ve c harfleri mol kesirlerini ifade eder. Reaksiyonda dikkat edilmesi gereken husus, oksijen ve hidrojenin yüksek sıcaklık formunda birbirinden ayrılıp gaz faza geçmesidir. Burada gazlar birbirlerinden izole edilmelidir. Termoliz prosesinde yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulduğu için bazı materyal sorunları ortaya çıkmaktadır. Bu durumda absorpsiyon verimi düşüp, güneş ışığının önemli miktarını geri yansıtma problemleri ortaya çıkar.

#### Güneş termokimyasal çevrimler

Termokimyasal çevrim yönteminde H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ayrışım problemleri bulunmadığı için düşük sıcaklıklarda (Maksimum 1000°C) uygulama alanı bulup, termoliz yöntemlerine nazaran daha fazla uygulama alanında kullanılır. Termokimyasal çevrimlerde hidrojen üretimi için su ve birkaç reaktan kimyasal tepkimlere sokulur. Kimyasal değişim sonucu H<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> gazı elde edilir. Tepkimede kullanılan reaktanlar tekrardan kullanılır. Suyun bozunması termokimyasal açıdan üç aşamada gerçekleşir. Bunlar; hidrojen üretimi, oksijen üretimi ve kullanılan malzemelerin geri kazanımıdır (Fu vd., 2019). Termokimyasal çevrimlerin temel basamakları şunlardır:

1. Elektrik ve ısı üretimi,
2. Termokimyasal olarak suyun bozunması,
3. Elde edilen O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'nin saflaştırılmasıdır.

Aşağıda magnezyum-iyot (Mg-I) termokimyasal çevrimi örnek olarak gösterilmektedir. Mg-I için maksimum sıcaklık 600°C'dir.

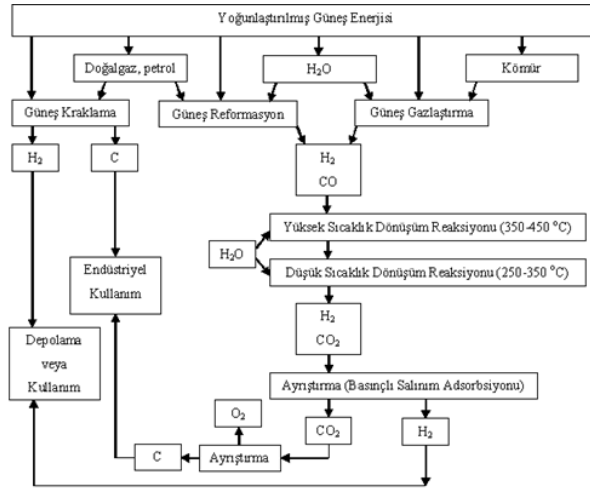


#### Güneş karbonsuzlaştırma yöntemi

Güneş enerjisinin kullanıldığı termokimyasal proseslerde fosil yakıtlardan da hidrojen üretimi sağlanabilir. Güneş termokimyasal prosesler üç alt kısma ayrılır. Bunlar; kraklama, reformasyon ve gazlaştırma. Kraklama prosesi hidrokarbonlu bileşiklerin termal ayrışması ile tanımlanabilir. Kraklama prosesi denklem (20)'de gösterilmektedir.



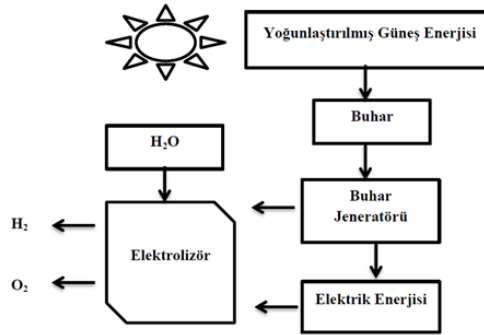
Şekil 10'da güneş kraklama, güneş reformasyon ve güneş gazlaştırma yöntemiyle hidrojen üretiminin aşamaları şematize edilmiştir.



Şekil 10. Güneş karbonsuzlaştırma yöntemlerinin şematik gösterimi (Öztürk vd., 2011).

### Güneş termal esaslı elektrolizör yöntemi

Güneş radyasyonlarının yoğunlaştırılarak yüksek sıcaklığa çıkarılmasıyla özel bir akışkana (Molden tuz karışımları veya faz değiştiren malzemeler) ısı olarak verilir, bu akışkandan elektrik ve buhar elde edilebilir. Yaklaşık olarak 500°C'deki termal enerjiyi özel akışkanlar depolayabilir (Menad vd., 2018). Şekil 11'de güneş termal esaslı elektrolizör yönteminin aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 11. Güneş termal elektroliz ile hidrojen üretim aşamaları (Öztürk vd., 2011).

## 2.2 Fosil Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

### 2.2.1. Doğalgazın buhar reformasyonu

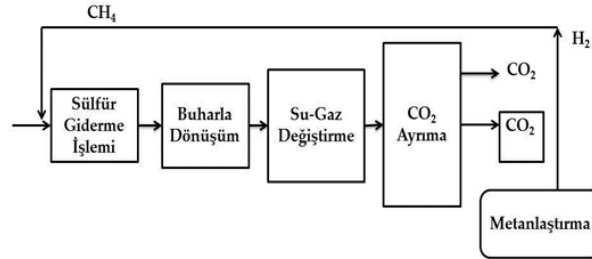
Hidrokarbonlardan hidrojen üretmek için reformasyon yöntemi kullanılmaktadır. Reformasyon, reaksiyona giren gazların atomlarının reaksiyon sonunda tekrardan düzenlenmesi anlamına gelmektedir. Reformasyon yöntemi temel olarak üç aşamada gerçekleşir (Anzelmo vd., 2018). Bunlar:



Buhar reformasyonu, ekzotermik, heterojen katalitik bir reaksiyondur. Ayrıca amonyak ve hidrojen üretiminin ana basamağıdır. Su-gaz değişim reaksiyonları atmosferdeki zehirli gazları temizlemede kullanılır. Kinetik ve termodinamik şartlar doğrultusunda su-gaz değişim reaksiyonunun düşük (200-250°C) ve yüksek (320-450°C)

sıcaklıkta uygulama alanları mevcuttur. Düşük sıcaklıktaki reaksiyonlarda genellikle bakır esaslı katalizörler kullanılırken, yüksek sıcaklıktaki değişim reaksiyonlarında demir esaslı katalizörler kullanılır.

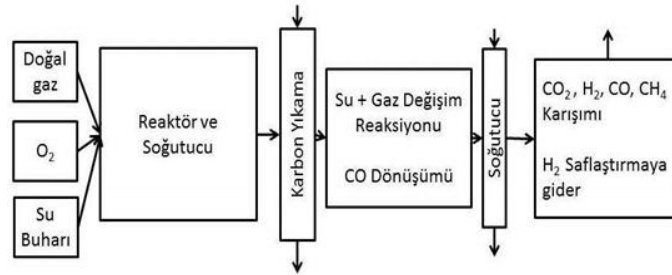
Doğalgazın buhar reformasyonu ile oluşan sıcak gazların soğutulması sonucu oluşan ısı, proseste bulunan suyun buharlaştırılmasında kullanılmaktadır. CO ile su buharının tepkimeye girmesi sonucu ek olarak CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşmaktadır. Önemli olan nokta; üretilen hidrojenin yarısının sudan yarısının da hidrokarbondan meydana geldiğidir. Şekil 12’de reformasyon aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 12. Doğalgazın buhar reformasyonu (Spath&Mann, 2001; Kıncay vd., 2008).

### 2.2.2. Kısmi oksidasyon

Kısmi oksidasyon prosesinde kapalı bir yanma odasının içerisinde hidrokarbonun su buharı ile reaksiyonu gerçekleştirilir. Sınırlı miktarda O<sub>2</sub> eklenerek sıcaklık 1300-1500°C aralığında tutularak katalitik olmayan kısmi bir yanma gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda H<sub>2</sub>, CO ile az miktarda CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve sentez gazı elde edilir (Roseno vd., 2019). Şekil 13’te bahsedilen yöntem gösterilmektedir.



Şekil 13. Kısmi oksidasyon reaksiyonunu işleyişi (Kıncay vd., 2008).

Ayrıca kısmi miktarda CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> üretilir. Kısmi oksidasyon prosesinde kükürt giderme işlemine gerek yoktur. Geniş bir çalışma aralığı olduğundan %95-99 saflıkta O<sub>2</sub> kullanılır. Tepkime aşamaları:



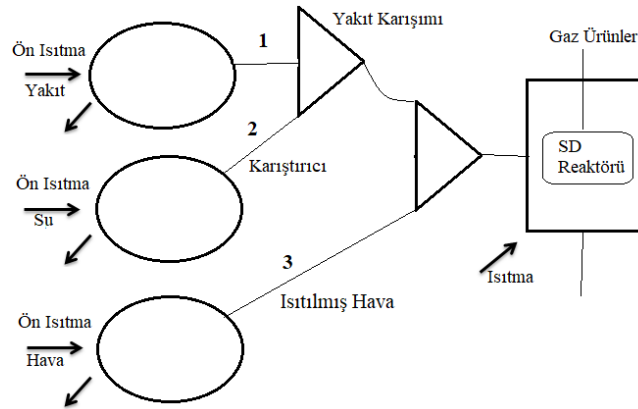
İkinci ve üçüncü tepkimeler endotermik reaksiyondur. Bu tepkimeler için gerekli olan ısı birinci tepkimeden karşılanır. Toplam tepkime ekzotermik olup aynı koşullarda ısının geri kazanımı sağlanabilir.

### 2.2.3. Sıcaklık özdenetimli dönüşüm (SD)

Hidrojen üretimi için son yıllarda endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar birleştirilerek yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu sürecin çalışma prensibine göre hidrokarbonlar, su-oksijen karışımında parçalanmaktadır. Sonuç olarak CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> elde edilir. Reaksiyon, denklem (28)’de gösterilmektedir.



Reaksiyona göre stokiyometrik olarak oksijen-su-yakıt katsayıları birbirine bağımlı değiştirilerek üretimin verimliliği artırılır. Şekil 14’te SD akış şeması gösterilmektedir.

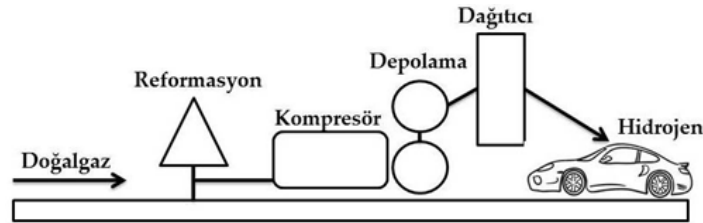


Şekil 14. SD akış şeması (Ersöz vd., 2003).

Oluşturulan proses ile kısmi oksidasyon soğuk ortamda başlar. Isınma işlemi tamamlandıktan sonra buharla dönüşüm yöntemi devreye girer. Ağır özellikteki hidrokarbonlar ile SD etkileşmeye devam eder. Oksitleyici olarak oksijen kullanılır. Fakat bu prosesin otomotiv sistemleri için elverişli olmadığı belirlenmiştir. Su ve hidrokarbon buharlaştırılarak bir karışım odasına alınır. Öte yandan ısıtılan hava ikinci bir karışım kabına (su+hidrokarbon) aktarılmıştır. Aktarım işlemi tamamlandıktan sonra üçüncü bir karışım şeklinde (SD) sisteme giriş yapılmıştır. Bu dönüşüm kullanılarak ortamda bulunan CO'ü CO<sub>2</sub>'ye dönüştürmek planlanmıştır. Ayrıca eş zamanlı bir şekilde H<sub>2</sub> gazı üretilmiştir. Elde edilen hidrojen ile zenginleştirilen gaz, yakıt pili sistemlerine uygun olmadığı için soğutulur kurutulmuştur. SD çıkışlı ürünlerin dönüşüm reaksiyonlarının sıcaklık koşulları 700-900°C olarak ölçülmüştür (Sadati vd., 2015). SD proseslerinde serbest C ve düşük seviyede CO oluşumunu sağlayabilmek için etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), CH<sub>4</sub>, propan (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) ve bütan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) gibi doğalgaz karışımlarının oluşturduğu etkiler göz önüne alınarak SD yöntemi ile en doğru H<sub>2</sub> üretiminin incelenmesi yapılmaktadır (Gnanapragasam vd., 2010).

#### 2.2.4. Termal yollar ile doğalgazın parçalanması

2000°C'de ve oksijensiz ortamda hidrokarbon bileşikler ısıtılarak parçalanırlar. Yan ürün olarak siyah karbon üretilir. Bu yöntem ekonomik açıdan oldukça yarar sağlar. Yöntemin en önemli avantajı ise hidrojen üretimi sırasında CO<sub>2</sub> salımı olmamasıdır. Şekil 15'te doğalgazın parçalanması şematize edilmiştir.



Şekil 15. Doğalgazın termal yollarla parçalanması (URL-2, 2019).

#### 2.2.5. Ototermlal reformasyon

Bu yöntemin temeli, buhar reformasyonunun kısmi oksitlenmeyle birlikte kullanılmasına dayanır. Yanma-reformasyon tepkimeleri denklem (29) ve denklem (30)'da gösterilmektedir.



T: 850°C ve üzeri sıcaklıklar

#### 2.2.6. Kömürün gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılması iki aşamalı bir prosesdir. Birinci aşama piroliz, ikinci aşama kömür gazlaştırmadır. Piroliz basamağında, 300-500°C sıcaklıklar arasında düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin oluşumu ele alınır. Bu bileşenler temelde yoğunlaşamayan gazlar veya katrandır. Normal şartlar altında piroliz kalıntısı ya da kömür, gerçek kömürün %55'inden %70'e kadar olanını tanımlar. Yanma ve gazlaşma proseslerinin bilinen sıcaklıklarda pirolize göre kömür gazlaştırma reaksiyonları oldukça yavaştır. Kömürün gazlaştırılması aşamasında aşağıdaki denklem kullanılabilir. Reaksiyon başladığında gazlaşma süreci ilerler ve böylelikle kömür

ağırlık kaybetmeye başlar. Burada yanma hızı, gazlaşma sürecini belirlemede kullanılır (Gnanapragasam vd., 2010). Gazlaşma hızını belirlemede düşünülen 2 ana yol vardır. Bunlar aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.

### 1. Ana Yol

$$r = \frac{1}{w} \cdot \frac{dW}{dt} = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (31)$$

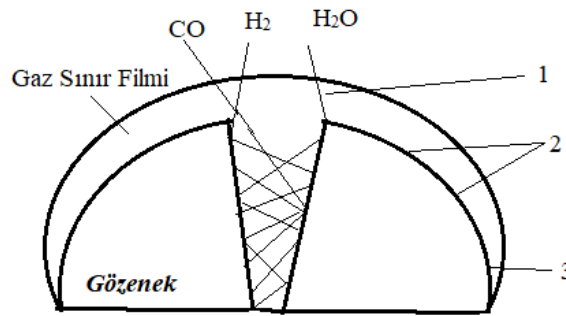
(r: Normalize edilen gazlaşma hızı, t: Zaman, W: t zaman sonraki kömürün sahip olduğu ağırlık, X: Dönüşen kömür)

### 2. Ana Yol

$$r = \frac{-1}{w_0} \cdot \frac{dW}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (32)$$

(r: Gazlaşma hızı, w<sub>0</sub>: Kömürün girişteki kütlesi olarak düşünülebilir.)

Literatür taramasında, araştırmacılar genellikle birinci denklemi kullanmaktadırlar. Kömürün gazlaştırma işleminde karşılaşılan üç taşıma basamağı Şekil 16'da gösterilmektedir.



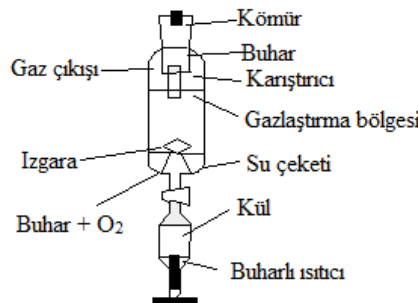
Şekil 16. Kömürlerin gazlaştırma aşamasındaki taşıma mekanizmaları (Canel, 1986).

1. Basamak: Gazlaştırıcının kömür yüzeyinde oluşturduğu hidrodinamik tabak içindeki difüzyon işlemi,
2. Basamak: Kömür gözeneği içindeki difüzyon işlemi,
3. Basamak: Gözenek yüzeylerindeki kimyasal tepkime (Denklem (33) gösterilmektedir.)



Kömürün gazlaştırma işlemlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri incelendiğinde, kullanılan gazlaştırma yöntemleri üç grupta toplanmaktadır. Bunlar:

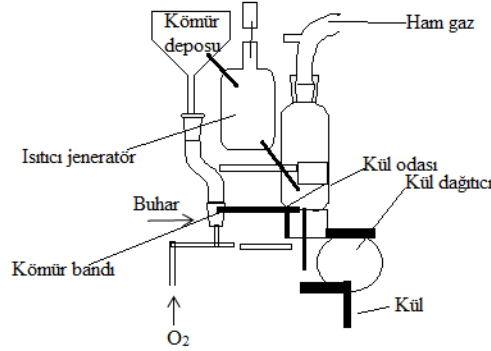
**1. Sabit yataкта gazlaştırma:** Bu işlem ters akım ilkesine göre yapılan ototermik bir işlem olup, üstten verilen kömürün aşağıya ilerlemesiyle reaksiyon başlar. Sırasıyla kurutma, ısıl bozunma ve gazlaşma aşamalarına tabi tutulur. Reaktörün alt kısmına ulaşan karbon içerikli bileşikler ve kok, reaktör kısmına su buharı ile verilen oksijenle yakılarak gerekli ısı sağlanır. Bu metotla ısı ile şişmeyen ya da çok az şişen linyit, turba ve antrasit kokları 10-50 milimetre (mm) büyüklüğe getirilerek gazlaştırılır. Şekil 17'de gazlaştırma düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2 Sabit yataқта gazlaştırma yöntemi (Demirtaş&Danışmaz, 2016; Canel, 1986)

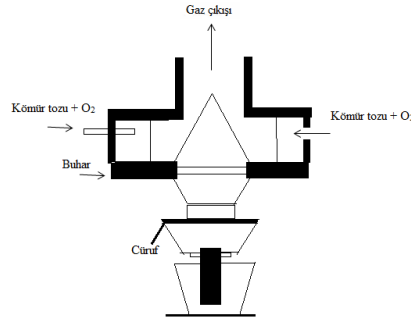
**2. Akışkan yataқта gazlaştırma:** Akışkan yataқта gazlandırmada kömür ya da kok tanecikleri tamamen karıştığı için homojen bir sıcaklık (800-900°C dolayında) dağılımı gazlaştırma odasında oluşur. Katı parçacıklar

gazlaşma odasında ortalama 30 dakika, gazlar 1 dakika kadar bekletilir. Şişme yapan küçük tanecikli kömürler bu yöntemle gazlaştırılır. Şekil 18'de akışkan yatakta gazlaştırma yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 18.3 Akışkan yatakta gazlaştırma yöntemi (Canel, 1986).

**3. Hareketli yatakta gazlaştırma:** Bu sistemde çok ince öğütülmüş (0-1 mm) kömür, oksijen ve su buharı ile karışmış halde reaktöre püskürtülür ve reaksiyon başlar. Sistemde katının hızı, gaza göre daha hızlı azalır. Katı tanecikler ile gaz arasında büyük bağıl hız farkı oluşur. Yüksek sıcaklıklar altında katı ile gaz arasında oluşan sınır bu farktan dolayı bozulur. Böylelikle katının gaza dönüşüm hızı artmış olur. Bu yöntem 1300°C sıcaklık üzerinde gerçekleştiği için her cins kömür ve kokun gazlaştırılmasında kullanılır. Şekil 19'da hareketli yatakta gazlaştırma yöntemi gösterilmektedir.



Şekil 49. Hareketli yatakta gazlaştırma yöntemi (Canel, 1986).

### 2.2.7. Kvaerner yöntemi

Kvaerner yöntemiyle hidrojen enerjisi üretebilmek için fosil kökenli bir yakıtta elektrik enerjisi aktarılır. Ayrıca bu yöntem ile aktif kömürde elde edilir. Bu sistemde hidrokarbonlar, saf karbon ve hidrojene yüksek sıcaklıklarda ayrışabilir. Bu yöntem ilk olarak 1999 yılında Norveç'te bulunan firmalar tarafından kullanılmıştır. Oluşan reaksiyon, denklem (34)'te gösterilmektedir.



Reaksiyon sonunda CO<sub>2</sub> oluşmaması diğer üretim yöntemlerine göre avantaj sağlamaktadır. Elde edilen mevcut enerjinin yaklaşık %40'ı aktif karbon, %10 su buharı ve %48'i hidrojenidir (Lee, 2015).

### 3. Hidrojenin Depolanması

Artan nüfus beraberinde enerjiye olan ihtiyacı da arttırmıştır. Günümüz dünyasında enerji küresel bir güç unsurudur. Enerjinin üretilmesi kadar üretilen enerjinin depolanması da önem arz etmektedir. Bu çalışmada hidrojenin üretim metotları açıklanmaya çalışılmış olup, bu kısımda hidrojenin depolanma çeşitlerinden bahsedilecektir. Hidrojenin depolanma çeşitleri boyutlara ve uygulama şekillerine bağlı olarak farklılık göstermektedir (Tarkowski, 2019). Hidrojen düşük yoğunlukta olduğu için depolanmasında da zorluklar ortaya çıkmaktadır. Hidrojenin belli başlı depolama çeşitleri şunlardır:

**3.1 Sıkıştırılmış gaz:** En yaygın hidrojen depolama yöntemidir. Hidrojen gaz halde basınçlı tanklarda depo edilir. Günümüz şartlarında hidrojen 50 L'lik silindir tanklarda 200-250 bar'lık basınç altında depo edilmektedir.

Hidrojen çok hafif bir gaz olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu da oldukça düşüktür. Depolarda oluşan yüksek basınç sebebiyle tankların ağırlığına fazladır. Bu durum hidrojenin verimini düşürmektedir (Zhao vd., 2019).

**3.2 Sıvı hidrojen:** Hidrojenin sıvılaştırılarak depo edilmesi uzun ve zor bir süreçtir. Bu işlemler için gereken enerji hidrojenin sahip olduğu enerjinin 1/3'ü kadardır. Sıvılaştırılmış hidrojen genel olarak uzay çalışmaları gibi yüksek depolama yoğunluğu gerekli alanlarda kullanılmaktadır. Yeni gelişen teknolojilerle hidrojen yakıtıyla çalışan otomobillerde özel olarak tasarlanmış hidrojen tankları bulunmaktadır. Sıvılaştırarak depo etmenin nedeni ise hidrojenin petrole göre daha fazla hacim kaplamasıdır. Sıvılaştırma için soğutma sistemlerine ve yüksek basınca gereksinim duyulmaktadır. Sıvı depolama yöntemi gaz sıkıştırmaya göre daha düşük basınç gerektirdiği için güvenilir bir metottur (Shi vd., 2019).

**3.3 Karbon nanotüpler:** Bu yöntem ile hidrojen basınç altında süper aktif grafit yüzey üzerinde depolanır. Uygulama için duruma göre soğuk ortam veya oda sıcaklığı ortamı gerekmektedir. Sistem ağırlığı %4 hidrojen depolayabilmektedir. Verimi iki katına çıkarabilmek için çalışmalar sürmektedir. Bu teknik sıkıştırılmış gaz tekniğine benzerlik gösterse de basınçlandırılmış tanklar grafit ile doldurulmaktadır (Panigrahi vd., 2018).

**3.4 Hidrokarbonlar:** Etanol, bütanol ve metanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar basınç ve birim hacimde saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen taşımaktadırlar. Hidrojeni hidrokarbonlardan ayırmak için yüksek sıcaklıklarda su buharı kullanılır. Hidrokarbonlu bileşikler arasından metanol kolay bir şekilde ayrışır ve düşük miktarda emisyon oluşturur. Yöntemin avantajı; pahalı depolama ve dolun tesislerine ihtiyaç duyulmamasıdır. Dezavantajı ise; araçlarda hidrojen dönüşüm sistemlerine gerek olmasıdır.

**3.5 Metal hidritler:** Metal hidritler hidrojeni kolaylıkla emebilen bir metal olarak bilinir. Metal hidrit oluşum süresince hidrojen molekülleri ayrışıp, elde edilen hidrojen atomları uygun metal kafesler içerisinde tutulur. Metallerin, hidrojeni emmesi ve salması belli parametreler çerçevesinde gerçekleşir. Bu parametreler arasında; hidrojenin basıncı, metal sıcaklığı ve hidrojenin akış hızı yer alır. Hidrit sistemler ile depolanan hidrojen elektrikli otomobillerde, soğutucu sistemlerde, ısı pompa sistemlerinde ve beyaz eşyalarda kullanılması çevresel kirliliği azaltıp, küresel ısınmanın ilerlemesine engel olabilecektir (Manickam vd., 2019).

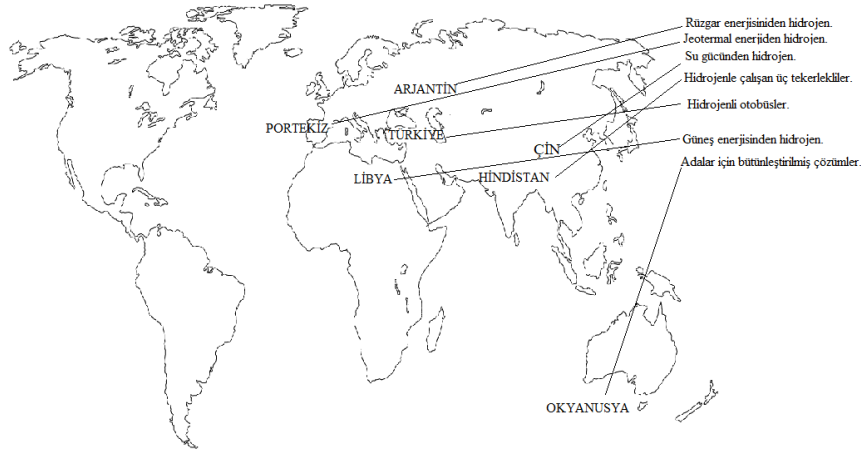
#### 4. Türkiye’de Hidrojen Enerjisinin Kullanımı (UNIDO-ICHET’in Kurulması)

21 Ekim 2003’te Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ve Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı (UNIDO) arasında Viyana’da alınan karara göre UNIDO-ICHET teşkilatı kurulmuştur. ICHET kuruluşu, 2004 yılında Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu başkanlığında faaliyete başlamıştır. UNIDO-ICHET kuruluşunun gerçekleştirdiği faaliyetler şunlardır:

1. Veri Bankası’nın kurulması (Dünya’da yapılan hidrojen enerjisi Ar-Ge faaliyetleri ve endüstriyel gelişmeleri kapsar).
2. Hidrojen enerjisi hakkında çalışmalar yapmak, konferanslar düzenlemek, kısa ve uzun dönemli eğitim programlarını gerçekleştirmek.
3. Hidrojen kullanımı hakkında politikaları belirlemek
4. Pilot tesisler kurarak faaliyete geçmesini sağlamak
5. Hidrojen kullanımını sanayide yaygınlaştırmak
6. Hidrojenin üretim, dağıtım ve depolanmasını kontrol altına almak
7. Hidrojenin endüstriyel alanda kullanımı sağlamak için denemeler yapmaktır (Dinçer&Aslan, 2008).

#### 4.1. UNIDO-ICHET’in Pilot Projeleri

Hidrojen enerjisinin yaygın hale getirebilmek için dünyanın çeşitli bölgelerinde pilot tesisler kurulmuştur. Şekil 20’de UNIDO-ICHET’in dünyadaki pilot tesisleri gösterilmektedir.



Şekil 20. UNIDO-ICHET'in pilot projeleri (Kurtuluş vd., 2004).

Pilot tesis çalışmaları arasında Türkiye'de hidrojenle çalışan otobüs ve Bozcaada'da yer alan rüzgârdan hidrojen üretimi projeleri yer almaktadır. Tasarlanan projeye göre İstanbul ilinde faaliyet gösterecek hidrojenli otobüsler için gerekli olan yakıt gece kullanılmayan elektrikten temin edilecektir. Bozcaada projesinde ise elde edilecek enerji ada halkı tarafından yakıt olarak kullanılacaktır. Diğer pilot tesis çalışmalarına bakıldığında:

Çin: Hidrojeni küçük bir hidroelektrik santralden elde edilecektir.

Arjantin: Hidrojeni rüzgâr türbinlerinden elde edilecektir. Bahsedilen iki proje bölgesel kalkınmayı sağlayacaktır.

Güney Kore ve Hindistan: Hidrojen yakıtı kullanılan taşıtlar üzerinde çalışmalar yapılacaktır. Güney Kore'de Chonnam bölgesinde hidrojenli otobüsler faaliyet gösterecektir. Hindistan'da ise üç tekerlekli araçlardan oluşan bir filo kurularak Delhi bölgesinde faaliyet gösterecektir.

Libya: Hidrojeni güneş panellerinden üretilen olacaktır. Bölgesel kalkınma sağlanacaktır.

Portekiz: Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları ile üretilen olacaktır. Üretilen hidrojen Azores bölgesinin Terceira Adası'nda kullanılacaktır. Dünya genelinde yapılan çalışmalar her geçen gün artacaktır. Mısır, Rusya, Kolombiya ve İtalya gibi ülkelerde hidrojen kullanımı yaygın hale gelecektir.

#### 4.2. Demonstrasyon Projeleri

Türkiye'nin lider ülke konumuna geçebilmesi için UNIDO-ICHET'in organize ettiği hidrojen demonstrasyon projeleri oluşturarak sanayi kuruluşları ile iş birliği yapmaktadır. Örneğin;

1. TEMSA, Türk Hava Yolları (THY), Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) ile Atatürk Hava Alanı'nda hidrojenli otobüs projeleri,
2. BOSCH, Demirer Holding, Çukurova Holding şirketlerinde rüzgârdan elde edilen hidrojenin fabrikalar içerisinde kullanımı (margarin üretimi ve forklift yakıtı olarak),
3. Ankara'da bir hastanede ambulanslarda yakıt olarak hidrojen kullanımı gibi çalışmalar yapılmıştır (Önal&Yarbay, 2010).

#### 5. Sonuç ve Öneriler

Fosil kaynaklı yakıtların kullanımından kaynaklanan CO<sub>2</sub> salımı sebebiyle araştırmalar yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde yoğunlaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve biyokütle enerjisi yer almaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının depolanmasında ve taşınmasında hidrojenin kullanımı önemli bir yer tutmaktadır. Hidrojen, birincil enerji kaynakları arasında yer almamaktadır. Başka enerji kaynaklarıyla beraber



kullanılan sentetik halde bulunan enerji taşıyıcısıdır. Artan nüfus doğrultusunda kullanılan fosil yakıtların neden olduğu küresel ısınma ve tükenen hidrokarbon kaynakları sentetik yakıt olan hidrojeni cazip duruma getirmiştir. Hidrojenin uygulama sahasında; üretim-imalat, taşıma, dağıtım, depolama ve kullanım teknolojileri geliştirilmeye başlanmış ve dünya standartları oluşturulmuştur. Hidrojen, yakın bir gelecekte enerji pazarının her safhasında kullanılabilir olacaktır. Enerji taşıyıcısı olarak hidrojen, ulaşımda, elektrik güç üretim işlemlerinde, uçak yakıtlarında ve katalitik yanma işlemlerinde kısmi olarak kullanılmaktadır.

Mevcut bilgiler doğrultusunda, hidrojen ekonomik gelişimini tamamladığında tamamen yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilecektir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kurulum maliyeti yüksek olduğundan hidrojen kullanımı şuan için yaygın değildir. Daha çok fosil yakıtların taşınmasında ve depolanmasında hidrojen kullanılmaktadır. Hidrojen ekonomilerini oluşturulmasında yeni teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır.

Türkiye hidrojen kullanımına geçiş sürecinde yol haritalarını belirleyerek uygun politikalar oluşturmalıdır. Ar-Ge faaliyetleri kapsamında yapılan çalışmalara maddi destek sağlanmalıdır. Geleceğin yakıtı olarak tanımlanan hidrojen teknolojilerinin hayata geçirilmesi için sanayi ve üniversite iş birliği kurulmalıdır.

### Kaynaklar

1. **Acar C. & Dinçer İ. (2019).** Review and evaluation of hydrogen production options for better environment, *Journal of Cleaner Production*, 218(1), 835-849.
2. **Amikam G., Nativ P. & Gendel Y. (2018).** Chlorine-free alkaline seawater electrolysis for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6504-6514.
3. **Anzelmo B., Wilcox J. & Liguori S. (2018).** Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reforming reactions, *Journal of Membrane Science*, 568(15), 113-120.
4. **Aslan, E. (2014).** Nanoparçacık Temelli Hidrojen Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Konya, Türkiye.
5. **Ball, M., Weeda, M. & Veziroğlu, N.T. (2016).** Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy (Woodhead Publishing Series in Energy), 1 St Edition Woodhead Press, Miami, FL, USA.
6. **Barışık, O. B. (2015).** Lignoselülozik Atıklardan Biyolojik Hidrojen Gazı Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İzmir, Türkiye.
7. **Bolatkhan K., Kossalbayev B.D., Zayadan B.K., Tomo T., Veziroglu T.N. & Allakhverdiev S.I. (2019).** Hydrogen production from phototrophic microorganisms: Reality and perspectives, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 5799-5811.
8. **Canel M. (1986).** Kömürün Gazlaştırılması, *Madencilik*, 25: 2, 35-41.
9. **Carrasco-Jaima O.A., Hernandez J.M.M., Torres-Martínez L.M.T. & Moctezuma E. (2019).** A comparative study on the photocatalytic hydrogen production of ATiO<sub>3</sub> (A = Zn, Cd and Pb) perovskites and their photoelectrochemical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371, 98-108.
10. **Chen J., Xia W., Zuo H., Wu X.E.J., Wang T., Zhang F. & Lu N. (2019).** System development and environmental performance analysis of a solar-driven supercritical water gasification pilot plant for hydrogen production using life cycle assessment approach, *Energy Conversion and Management*, 184, 60-73.
11. **Çimen T. (2006).** Sıvı Hidrojen Tanklarının Isıl Analizi ve Optimal Tasarımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, Türkiye.
12. **Demirbaş A. (2009).** Biohydrogen for Future Engine Fuel Demands, Springer-Verlag London Limited, London, New York.
13. **Demirtaş C. & Danışmaz M. (2016).** Gazifikasyon Yöntemiyle Sentez Gazı Üretimi ve Gaz Yakma Sistemlerinde Kullanımı, *International Journal of Nuclear and Radiation Science and Technology*, 1(2), 14-19.
14. **Dinçer M.Z. & Aslan Ö. (2008).** Sürdürülebilir Kalkınma, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Ve Hidrojen Enerjisi: Türkiye Değerlendirmesi, *e-Journal of New World Sciences Academy*, 3(2), 152-160.
15. **Duman G. & Yanık J. (2017).** Two-step steam pyrolysis of biomass for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17000-17008.
16. **Ersöz A., Olgun H., Özdoğan S., Güngör C., Akgün F. & Tırıs M. (2003).** Autothermal Reforming as a Hydrocarbon Fuel Processing Option for PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 384-392.
17. **Fu M., Ma T., Wang L., Dai S., Chang Z., Xu H., Li J. & Li X. (2019).** Hydrogen production via a novel two-step solar thermochemical cycle based on non-volatile GeO<sub>2</sub>, *Solar Energy*, 179, 30-36.

18. **Gnanapragasam N.V., Reddy B.V. & Rosen M.A. (2010).** Feasibility of an energy conversion system in Canada involving large-scale integrated hydrogen production using solid fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4788-4807.
19. **Gnanapragasam N.V., Reddy B.V. & Rosen M.A. (2010).** Hydrogen production from coal gasification for effective downstream CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4933-4943.
20. **Gong Y., Lu J., Jiang W., Liu S., Wang W. & Li A (2018).** Gasification of landfill leachate in supercritical water: Effects on hydrogen yield and tar formation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22827-22837.
21. **Hilooğlu M. & Sözen E. (2018).** Riskleri ve Ekonomik Kullanımları Açısından Türkiye'ye Geçiş Yapan İstilaç Sulak Alan Bitkisi Eichhornia Crassipes (Mart.) Solms, *Bartın University International Journal of Natural and Applied Sciences*, 1(2), 128-137.
22. **Joshi A.S., Dincer I. & Reddy B.V. (2010).** Exergetic assessment of solar hydrogen production methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4901-4908.
23. **Kıncay O., Ağustos H. & Akbulut U (2008).** Doğalgazdan Hidrojen Üretiminde Isıl Yöntemler, *J. Eng. Nat. Sci.*, 26(1), 1-17.
24. **Kudo A. & Miseki Y. (2009).** Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chemical Society Reviews*, 38, 253-278.
25. **Kurtuluş G., Tabakoğlu F.Ö. & Türe İ.E. (2004).** Türkiye'de Hidrojen Enerjisi Çalışmaları ve UNIDO-ICHET", *Dünya Enerj. Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerj. Kongresi*, 459-466.
26. **Lee D.H. (2015).** 12 - Hydrogen production via the Kvaerner process and plasma reforming, *Compendium of Hydrogen Energy*, 349-391.
27. **Lee G.J., Chen H.C. & Wu J.J. (2019).** (In, Cu) Co-doped ZnS nanoparticles for photoelectrochemical hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(1), 110-117.
28. **Lunprom S., Phanduang O., Salakkam A., Liao Q. & Reungsang A. (2019).** A sequential process of anaerobic solid-state fermentation followed by dark fermentation for bio-hydrogen production from *Chlorella* sp., *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(6), 3306-3316.
29. **Manickam K., Mistry P., Walker G., Grant D., Buckley C., Humphries T.D., Paskevicius M., Albert R., Peinecke K. & Felderhoff M. (2019).** Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(15), 7738-7745.
30. **Menad C.A., Gomri R. & Bouchahdane M. (2018).** Data on safe hydrogen production from the solarphotovoltaic solar panel through alkalineelectrolyser under Algerian climate, *Data in Brief*, 21, 1051-1060.
31. **Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. & Sumathy K. (2006).** An Overview of Hydrogen Production from Biomass, *Fuel Processing Technology*, 87, 461-472.
32. **Önal E. & Yarbay R.Z. (2010).** Türkiye'de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği, *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilim. Derg.*, 18, 77-96.
33. **Öztürk M., Elbir A., Özek N. & Yakut A.K. (2011).** Güneş Hidrojen Üretim Metotlarının İncelenmesi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey, s. 231-237.
34. **Panigraha P., Naqvic S.R., Hankel M., Ahuja R. & Hussain T. (2018).** Enriching the hydrogen storage capacity of carbon nanotube doped with polythiated molecules, *Applied Surface Science*, 444, 467-473.
35. **Poudyal RS, Tiwari I, Koirala AR, Masukawa H, Inoue K, Tomo T, Najafpour MM, Allakhverdiev SI, Veziroğlu TN (2015).** 10 - Hydrogen production using photobiological methods, *Compendium of Hydrogen Energy*, 289-317.
36. **Roseno C., Schmal M., Brackmann R., Alves R.M.B. & Giudici R. (2019).** Partial oxidation of methane on neodymium and lanthanum chromate based perovskites for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 8166-8177.
37. **Sadati S.M.T., Vousoughi P. & Eyvazi M. (2015).** Hydrogen Production : Overview of Technology Options and Membrane in Auto-Thermal Reforming Including Partial Oxidation and Steam Reforming, *International Journal of Membrane Science and Technology*, 2(1), 56-67.
38. **Salama M.A., Ahmeda K., Aktera N., Hossaina T., Abdullah B. (2018).** A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(32), 14944-14973.
39. **Seçer A., Küçet N., Faki E. & Hasanoğlu A. (2018).** Comparison of co-gasification efficiencies of coal, lignocellulosic biomass and biomass hydrolysate for high yield hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(46), 21269-21278.

40. **Sengmee D., Cheirsilp B., Suksaroge T.T. & Prasertsan P. (2017).** Biophotolysis-based hydrogen and lipid production by oleaginous microalgae using crude glycerol as exogenous carbon source, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(4), 1970-1976.
41. **Shi L., Qi S., Qu J., Che T., Yi C. & Yang B. (2019).** Integration of hydrogenation and dehydrogenation based on dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen energy carrier, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(11), 5345-5354.
42. **Spath P.L. & Mann M.K. (2001).** Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming, NREL, Golden, Colorado.
43. **Şentürk G.İ. & Büyükgüngör H. (2010).** Biyohidrojen üretim yöntemleri ve kullanılan farklı atık materyallerin incelenmesi, *J. Eng. Nat. Sci.*, 28(362),369–395.
44. **Tarkowski R. (2019).** Underground hydrogen storage: Characteristics and prospects, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 86-94.
45. **Touili S., Merrouni A.B., Azouzoute A., Hassouani Y.E. & Amrani A. (2018).** A technical and economical assessment of hydrogen production potential from solar energy in Morocco, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(51), 22777-22796.
46. **URL-1, (2019).** [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review04/hpd\\_p7\\_evans.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review04/hpd_p7_evans.pdf)
47. **URL-2, (2019).** <https://www.bilgiustam.com/hidrojen-nasil-elde-edilir>.
48. **Wendler K., Thar J., Zhan S. & Kirchner B. (2010).** Estimating the hydrogen bond energy, *J.Phys.Chem.A.*, 114(35), 9529-9536.
49. **Yasin M., Jeong Y., Park S., Jeong J., Lee E.Y., Lovitt R.W., Kim B.H., Lee J. & Chang I.S. (2015).** Microbial synthesis gas utilization and ways to resolve kinetic and mass-transfer limitations, *Bioresour. Technol.*, 177, 361–374.
50. **Yu H., Cocks A.C.F. & Tarleton E. (2019).** The influence of hydrogen on Lomer junctions, *Scripta Materialia*, 166, 173-177.
51. **Zhang Z., Zhou X., Hu J., Zhang T., Zhu S. & Zhang Q. (2017).** Photo-bioreactor structure and light-heat-mass transfer properties in photo-fermentative bio-hydrogen production system: A mini review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 17(27), 12143-12152.
52. **Zhao L., Li F., Li Z., Zhang L., He G., Zhao Q., Yuan J., Di J. & Zhou C. (2019).** Thermodynamic analysis of the emptying process of compressed hydrogen tanks, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(7), 3993-4005.