

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR YAKIT PİLİ – ISI MAKİNASI  
HİBRİT SİSTEMİNİN MODELLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Osman Sinan SÜSLÜ**

**Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji**

**Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji**

**MART 2011**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**BİR YAKIT PİLİ – ISI MAKİNASI  
HİBRİT SİSTEMİNİN MODELLENMESİ**

**DOKTORA TEZİ  
Osman Sinan SÜSLÜ  
(301032002)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Eylül 2010**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Mart 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İpek BECERİK (İTÜ)  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN (İTÜ)  
Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL (İTÜ)  
Prof. Dr. Turgut ÖZAKTAŞ (İTÜ)  
Prof. Dr. Engin TÜRE (Haliç Üniversitesi)**

**MART 2011**



## ÖNSÖZ

Çağımız teknolojisi ve ekonomisi, mümkün olan en düşük maliyetle en fazla yararı sağlayarak, dünyanın sunduğu doğal kaynakları, insan ihtiyaçlarını karşılayacak ürünlere dönüştürmeyi amaçlar. Doğal kaynakların fiyatı, çoğu zaman piyasa ekonomisinin arz talep dengesine göre oluşmaktadır; kaynakların kısıtlı hale gelmesi, dönüşüm sürecinin veriminin artırılması için itici bir güçtür. Bu itici güç, teknolojinin kaynakları daha verimli kullanmasını sağlar. Enerjinin insan ihtiyaçlarına göre dönüştürülmesi sürecinde tüketilen O<sub>2</sub>, her ne kadar doğal bir kaynak olsa da, bunun kısıtlılığında söz etmek mümkün değildir. Bu sebeple mevcut ekonomik sistem, bu dönüşüm sürecinde ortaya çıkan ve bir sera gazı olan CO<sub>2</sub>'i maliyetlendiremez. Ancak nüfus artışı ve değişen tüketim alışkanlıkları, teknolojinin, kısıtlı kaynakların verimli kullanılmasını sağlamanın ötesinde, önce insan sonra da çevre sağlığını dikkate alarak gelişmesini gerektirir. Günümüz teknolojisi, salınımları azaltmak için, daha fazla yenilenebilir kaynağı daha verimli kullanmaya mecburdur.

CO<sub>2</sub> salınımlarının son yıllarda en hızlı artış gösterdiği alan, artan adetlerinden dolayı kara taşıtlarının motorlarıdır. Bunların ısı verimini artırıp, yenilenebilir yakıtlarla çalıştırmak, CO<sub>2</sub> salınımlarını azaltır. Bu çalışmada farklı disiplinler altında incelenen içten yanmalı motor ve yakıt pili teknolojilerinin, bu amaca hizmet edecek şekilde bir arada çalışmasının, bu konuda bazı katkılar sağlayacağı öne sürülmektedir. Bu öngörü, yapılan hesaplamalarla da desteklenmektedir. Tez çalışması kapsamında düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin, araçta depolanmış hidrojen yerine, araçta metanolden üretilen hidrojenle çalıştırılması incelenmiştir. Dönüşüm için gerekli ısı da, motorun egzoz ısısından geri kazanılabilir. Bu tezin hazırlanmasında beni destekleyen sayın hocam Prof. Dr. İpek Becerik'e teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2010

Osman Sinan Süslü

Makina Yüksek Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR .....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ .....	xiii
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Sera Gazlarının Atmosfer Ve Ekosfer Üzerindeki Etkisi.....	1
1.2 Sera Gazı Salınımının Azaltılması İçin Alınabilecek Tedbirler.....	4
1.3 Önerilen Hibrit Sistemin Ve Bunun Isıl Verim Artışındaki Faydaları.....	7
<b>2. TEZ KONUSU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>11</b>
2.1 Hibrit Sistem Gereksinimini Doğuran Nedenler .....	11
2.2 Hidrojen Üretiminde Kullanılabilecek Yakıtlar .....	14
2.3 Taşıtta Yakıt Reformlamanın Faydaları Ve Karşılaşılan Güçlükler .....	19
2.4 Taşıtta Yakıt Reformlamada Hibrit Sisteminin Sağladığı Faydalar.....	21
2.4.1 Membranlı katalitik reaktörlerin kullanımı.....	26
2.5 Atık Gazın İçten Yanmalı Motorda Değerlendirilmesi.....	29
2.6 Metanol Üretimi .....	34
<b>3. YAKIT PİLİ – ISI MAKİNASI HİBRİT SİSTEMİ YAPITAŞLARININ MODELLENMESİ .....</b>	<b>39</b>
3.1 Hibrit Sistem İçin Uygun Yakıt Seçimi .....	41
3.2 Reformler.....	45
3.3 Membran .....	53
3.4 Yakıt Pili .....	56
3.5 İçten Yanmalı Motor .....	62
3.5.1 Kimyasal dengedeki molar içeriğin belirlenmesi .....	64
3.5.2 Ötelemeli piston geometrisi .....	74
3.5.3 Karışım teşkili ve emme zamanı.....	76
3.5.4 Soğutma .....	83
3.5.5 Sıkıştırma, yanma ve genişleme zamanı.....	86
3.5.6 Egzoz zamanı .....	90
3.5.7 İndike güç ve verimin hesaplanması.....	91
<b>4. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN YÖNTEM.....</b>	<b>95</b>
<b>5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>99</b>
5.1 Hibrit Sistem Isıl Veriminin Sistem Elemanlarının Isıl Verimiyle Hesabı..	100
5.2 Farklı Yakıt Ve Yakıt Karışımları İçin Isıl Verimin Hesaplanması.....	111
5.3 Metanolden Elde Edilen Sentez Gazının Yanma Ürünlerine Etkisi.....	125
5.4 Metanol Ve Benzinin İşletme Maliyeti Açısından Karşılaştırılması .....	128
<b>6. BEKLENTİLER VE ÖNERİLER .....</b>	<b>133</b>

<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>137</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>147</b>



## KISALTMALAR

<b>AÖN</b>	: Alt Ölü Nokta
<b>CNG</b>	: Sıkıştırılmış doğal gaz
<b>EES</b>	: Engineering Equation Solver
<b>HC</b>	: Hidrokarbonlar
<b>HFK</b>	: Hava Fazlalık Katsayısı
<b>ICE</b>	: Internal Combustion Engine
<b>IGCC</b>	: Entegre gazlaştırma kombine çevrimi
<b>İYM</b>	: İçten Yanmalı Motor
<b>kWh</b>	: Kilovat saat
<b>KMA</b>	: Krank mili açısı
<b>LPG</b>	: Sıvılaştırılmış doğal gaz
<b>LPMEOH</b>	: Sıvı fazda metanol üretim prosesi
<b>MYÖ</b>	: Milyon yıl önce
<b>NO<sub>x</sub></b>	: Azotoksitler
<b>PEM</b>	: Polimer Elektrolitli Membran
<b>S</b>	: Sentez gazındaki stökiyometri faktörü
<b>SBCR</b>	: Kabarcıklı bulamaç kolonu reaktörü
<b>SNG</b>	: Sentetik doğal gaz
<b>ÜÖN</b>	: Üst Ölü Nokta
<b>YP</b>	: Yakıt pili



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 3.1:</b> Endotermik reformlama tepkimeleri ve buna bağlı parametreler [17]..	42
<b>Çizelge 3.2:</b> Hesaplamlarda kullanılan motorun özellikleri. ....	93
<b>Çizelge 5.1:</b> Hibrit sistem verimi.....	124
<b>Çizelge 5.2:</b> 4.4.2011 tarihinde 95 oktan kurşunsuz benzinin litre fiyatı.....	129
<b>Çizelge 5.3:</b> 4.4.2011 itibariyle benzin ve metanolün kWh fiyatı.....	130



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Kıtaların konumu (a) Kıtaların günümüzdeki konumu (b) Kıtaların ve Tetis denizinin 90 MYÖ tebeşir devrindeki konumu [9].	3
<b>Şekil 2.1:</b> İkincil enerji kaynaklarının salınım ve üretim maliyetleri [53].	21
<b>Şekil 2.2:</b> Yakıt pili–ısı makinası hibrit sistemi [59].	24
<b>Şekil 2.3:</b> Katalitik membran reaktörün hidrojenle beslediği yakıt pili [70].	29
<b>Şekil 3.1:</b> Çalışmada önerilen hibrit sistemin akım şeması.	41
<b>Şekil 3.2:</b> Ürünlerin molar oranlarının (y) sıcaklığa göre (T) değişimi ( $\lambda=1,25$ ) (a) Çalışma kapsamında ortaya konan yanma modeline göre elde edilen ürünlerin mol oranı, (b) Kaynakçadaki kuramsal sonuçlar [124].	72
<b>Şekil 3.3:</b> Ürün molar oranlarının (y) eşdeğer orana göre ( $\phi=1/\lambda$ ) değişimi $T=2750$ K (a) Çalışma kapsamında ortaya konan yanma modeline göre sonuçlar (b) Kaynakçanın elde ettiği kuramsal sonuçlar [89].	73
<b>Şekil 3.4:</b> Ötelemeli piston geometrisi [74].	74
<b>Şekil 3.5:</b> Sübap açılma alanı, Safgönül ve arkadaşları [130].	81
<b>Şekil 5.1:</b> Reformer ve Membran’da akan gazların molar akımları.	104
<b>Şekil 5.2:</b> Membran Reformerin $H_2$ verimi.	106
<b>Şekil 5.3:</b> Yakıt Pili’nin Nernst Potansiyeli’nin basınca bağlı değişimi.	107
<b>Şekil 5.4:</b> Çalışma Potansiyeli ( $V_c$ ), Verim ( $\eta_{YP}$ ) ve Güç Yoğunluğu ( $P_{YP}$ ).	107
<b>Şekil 5.5:</b> Hibrit Sistem’in ısı verimi.	111
<b>Şekil 5.6:</b> Yakıt – hava karışımının standart şartlardaki enerji yoğunluğu.	114
<b>Şekil 5.7:</b> Metanol-hidrojen-hava karışımının enerji yoğunluğu.	118
<b>Şekil 5.8:</b> Emme zamanındaki silindir basıncı.	119
<b>Şekil 5.9:</b> Motordaki mol adedinin KMA’ya bağlı değişimi.	120
<b>Şekil 5.10:</b> Sıkıştırma zamanı ve yanma olmaması halinde silindir basıncı ( $p_m$ ).	121
<b>Şekil 5.11:</b> Sıkıştırma zamanı veya yanma olmaması halinde sıcaklık ( $T_m$ ).	122
<b>Şekil 5.12:</b> Yanma Basıncı.	124
<b>Şekil 5.13:</b> Önkarişım oranının adyabatik alev sıcaklığına etkisi.	125
<b>Şekil 5.14:</b> Adyabatik yanma ürünleri: NO.	126
<b>Şekil 5.15:</b> Adyabatik yanma ürünleri: CO.	127
<b>Şekil 5.16:</b> $\lambda$ ’nın NO oranına etkisi.	128
<b>Şekil 5.17:</b> İzooktana oranla farklı sıcaklıkta önkarişımlı dolgunun NO oranı.	128



## SEMBOL LİSTESİ

<u>Sembol</u>	<u>Boyut</u>	<u>Açıklama</u>
a	m	Krank milinin yarıçapı
$a_i$		i gazının aktivitesi
$a_{ki}$		Element korunum matrisinin k satır i sütunundaki elemanı
A	$m^2$	Alan
<b>A</b>		Element korunum matrisi
$A_{mem}$	$m^2$	Membranın yüzey alanı
$A_p$	$m^2$	Silindirin kesit alanı
$A_{perm}$	$mol/s \ m \ kPa^{0,5}$	Geçirgenlik sabiti
$A_{ref}$	$m^2$	Reformerin kesit alanı
$A_r$	$m^2$	Sübab kanalının en dar kesit alanı
$A_R$	$kg_{kat} \ s \ kPa^{0,083}/mol$	Katalitik reformlama tepkimesinin tepkime sabiti
$A_T$		Homojen bir tepkimenin tepkime sabiti, birim tepkimeye göre değişir
$A_\theta$	$m^2$	Silindirin iç çeper yüzeyinin sıcaklıkla değişimi
ch		Önkarışımli dolgudaki $CO_2$ 'in $H_2$ 'in mol adedine oranı
$c_p$	J/mol K	Sabit basınçtaki molar özgül ısı
$c_{p,b}$	J/mol K	Yanmış gazların sabit basınçtaki molar özgül ısısı
$c_{p,u}$	J/mol K	Yanmamış gazların sabit basınçtaki molar özgül ısısı
$c_v$	J/mol K	Sabit hacimdeki molar özgül ısı
$c_{v,b}$	J/mol K	Yanmış gazların sabit hacimdeki molar özgül ısısı
$c_{v,u}$	J/mol K	Yanmamış gazların sabit hacimdeki molar özgül ısısı
$C_D$		Aerodinamik direnç katsayısı
$e^-$	C	Elektron Yüğü
$d_1$	m	Emme veya egzoz kanalı çapı
$d_2$	m	Sübab sapı çapı
D	m	Silindir çapı
$D_{mem}$	m	Membran çapı
$D_{ref}$	m	Reformer çapı
$E_{rev}$	V	Yakıt pilinin Nernst Potansiyeli
$E^0$	V	Yakıt pilinin standart şartlardaki açık devre potansiyeli
$E_a$	J/mol	Tepkimenin eşik enerjisi
$E_{a,perm}$	J/mol	Geçirgenlik eşik enerjisi
$f_c$		İçten yanmalı motorun çevrim katsayısı
$f_j$	mol /mol yakıt	J gazının molar akım oranı
$f_T$	mol /mol yakıt	Reformer ürünlerinin toplam molar akım oranı
F	C/mol	Faraday Sabiti
$F_0$	mol/s	Bir tepkenin reaktör girişindeki molar akımı
$F_c$	mol/s	Reformerin kalan gazının içindeki $CO_2$ 'in molar akımı
$F_h$	mol/s	Kalan gazdaki $H_2$ 'in molar akımı
$F_{h,perm}$	mol/s	Membrandan geçen $H_2$ 'in molar akımı

$F_j$	mol/s	j gazının molar akımı
$F_{m0}$	mol/s	Metanolün reformer girişindeki molar akımı
$F_T$	mol/s	Reformer ürünlerinin toplam molar akımı
$g$	J/mol	Molar serbest entalpi
$G$	J	Serbest Entalpi
$h$	J/mol	molar entalpi
$h_c$	$W/m^2 K$	Silindir içindeki gazlarla, silindirin iç duvarı arasındaki ısı geçiş katsayısı
$h_\theta$	m	Sübab kalkma yüksekliği
$H$	J	Entalpi
$H_u^\circ$	kJ/mol	Bir yakıtın standart şartlara göre alt ısı değeri
$I$	A	Akım
$i$	$A/m^2$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Akım yoğunluğu
$i_0$	$A/m^2$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Dahili akım yoğunluğu
$i_l$	$A/m^2$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Limit akım yoğunluğu
$i_n$	$A/m^2$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Dahili akım yoğunluğu
$J$	mol/m <sup>2</sup> s	Birim alandan geçen molar akım
$k$		Bir tepkimenin hız sabiti, birim tepkimeye göre değişir
$k_{perm}$	mol/s m kPa <sup>0,5</sup>	Geçirgenlik hız sabiti
$k_R$	kg <sub>cat</sub> s kPa <sup>0,083</sup> /mol	Reformlama tepkimesinin hız sabiti
$k_D$	mol/kg <sub>cat</sub> s	Bozunma tepkimesinin hız sabiti
$k_W$	mol/kg <sub>cat</sub> s	Su gazı tepkimesinin hız sabiti
$l$	m	Biyel kolunun uzunluğu
$L_{ref}$	m	Reformerin uzunluğu
$M$	kg / mol	Molar kütle
$m$	kg	Kütle
$\dot{m}$	kg/s	Kütle akımı
$m_c$	kg	Egzoz sübabı kapandığında sıkıştırma hacminde kalan egzoz gazının kütlesi
$\dot{m}_{krit}$	kg/s	Kritik kütle akımı
$mh$		Önkarışımli dolgudaki Metanol ve H <sub>2</sub> 'in mol adetlerinin oranı
$m_r$	kg	Egzoz sonunda silindirde kalan egzoz gazı kütlesi
$m_T$	kg	Motora emme zamanı sürecinde giren dolgunun kütlesi
$n$	mol	Bir gazın mol adedi
<b>n</b>	<b>mol</b>	Tepkimenin ürün vektörü
<b>n0</b>	<b>mol</b>	Tepkimenin tepken vektörü
$n_{0i}$	mol	Standart şartlarda strok hacminin içerdiği mol adedi
$n_{0T}$	mol / mol Yakıt	Emme sübabı kapandığında silindir içindeki gazların toplam mol adedi
$n_c$	mol	Egzoz sübabı kapandığında sıkıştırma hacminde kalan egzoz gazının mol adedi
$n_d$	s <sup>-1</sup>	Krank milinin devir sayısı
$n_T$	mol / mol Yakıt	Yanma ürünlerinin toplam mol adedi
$n_{Yk}$	mol	Silindire bir çevrimde emilen yakıtın mol adedi
$n_\theta$	mol	Silindir içindeki gazların KMA'na bağlı mol adedi
$n_p$	mol	Emme zamanı sonunda silindirdeki gazların mol adedi
$N_A$	mol <sup>-1</sup>	Avogadro sayısı
$o_{min}$	mol O <sub>2</sub> /mol Yakıt	Bir yakıtın tam yanması için gereken en az oksijen



$p$	Pa	Basınç
$p^0$	atm	Standart basınç
$p_{emme}$	Pa	Emme zamanındaki silindir içi basıncı
$p_{gen}$	Pa	Genişleme zamanındaki silindir içi basıncı
$p_{h,perm}$	kPa	Hidrojenin membran tarafındaki kısmi basıncı
$p_i$	Pa	Manifold basıncı
$p_j$	mol/s	j gazının kısmi basıncı
$p_m$	K	Sıkıştırma zamanında veya yanma olmaması halinde genişleme zamanında KMA'ya bağlı basınç
$p_{ref}$	kPa	Reformer basıncı
$p_{sat}$	atm	Bir buharın doyma basıncı
$p_Y$	Pa	Yanma sürecinde silindir içi basıncı
$p_{YP}$	atm	Yakıt pili basıncı
$p_{\theta}$	Pa	Krank mili açısına bağlı silindir içi basıncı
$P$	W	Güç
$P_i$	W	İçten yanmalı motorun indike gücü
$q_{YK}^{\circ}$	$\text{kJ/m}^3$	Standart şartlarda silindire girecek dolgunun enerji yoğunluğu
$\dot{Q}_d$	W	Birim zamanda dolguya direk karıştırılan yakıt enerjisi
$\dot{Q}_{eg}$	W	Reformerde birim zamanda egzoz gazından geri kazanılan ısı
$\dot{Q}_p$	W	Birim zamanda dolguya karıştırılan ön karışimli yakıt enerjisi
$Q_s$	J	Silindirin bir çevrim sırasındaki soğutma yükü
$\dot{Q}_s$	W	Silindirin anlık soğutma yükü
$\dot{Q}_t$	W	Birim zamanda motorda yakılan yakıtın enerjisi
$Q_{Yk}$	J	Silindire emilen dolgudaki yakıtın enerjisi
$r$	$\text{mol / s m}^3$	Tepkime Hızı
$r'$	$\text{mol / s kg}_{cat}$	Katalitik tepkime Hızı
$r^{\circ}$	$\text{kJ/mol}$	Yakıtın buharlaşma entalpisi
$r_p$	-	Ön karışım oranı
$r_R$	$\text{mol / s kg}_{cat}$	Reformlama tepkimesinin tepkime hızı
$r_T^{\circ}$	$\text{kJ/mol}$	Stökiyometrik su yakıt karışımının buharlaşma entalpisi
$r_{\Omega}$	$\Omega \cdot \text{m}^2$ ( $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Özgül direnç
$R$	$\text{J/kg K}$	Bir gazın gaz sabiti
$R_u$	$\text{J/mol K}$	Evrensel gaz sabiti
$s$	$\text{J/mol K}$	Molar entropi
$s_p$		Süpürme oranı
$s_h$	m	Strok
$T$	K	Sıcaklık
$T_{ad}$	K	Adyabatik alev sıcaklığı
$T_b$	K	Yanmış dolgunun sıcaklığı
$T_d$	K	Silindir duvarının gaz tarafındaki sıcaklığı
$T_i$	K	Emme manifoldundaki dolgunun sıcaklığı
$T_m$	K	Yanma olmaması halinde KMA'ya bağlı sıcaklık
$T_u, T_0$	K	Yanmamış dolgunun sıcaklığı

$u$	J/mol	Molar iç enerji
$U$	J	İç enerji
$U_{YP}$	V	Yakıt pilinin çalışma gerilimi (potansiyeli)
$U_A$	V	Yakıt pilinin aktivasyon katsayısı
$U_B$	V	Yakıt pilinin kütle taşınım katsayısı
$v$	$m^3/kg$	Molar hacim
$V$	$m^3$	Reaktör hacmi
$V_0$	$m^3/s$	Tepkenlerin reaktör girişindeki debisi
$V_b$	$m^3$	Yanmış dolgunun hacmi
$V_c$	$m^3$	Silindirin sıkıştırma hacmi
$V_h$	$m^3$	Silindirin strok hacmi
$V_\theta$	$m^3$	Silindirin KMA'ya bağlı hacmi
$x_0$		Alev oluştuğunda, yanmış dolgu kütlelerinin, toplam kütle oranı
$x_b$		Dolgunun yanmış kütlelerinin toplam kütlelerine oranı
$x_c$		İYM'un sıkıştırma hacminde kalan egzoz gazı oranı
$x_\theta$	m	Pistonun KMA'na bağlı üst ölü noktaya mesafesi
$X$	mol /mol yakıt	Tepkimenin dönüşüm oranı
$V_{kat}$	$m^3$	Katalitik kütlelerin reaktördeki hacmi
$w$		Reformer girişindeki suyun molar akımının metanolün molar akımına oranı
$w_\theta$	m/s	Silindir içindeki gazların ortalama hızı
$W$	$kg_{cat}$	Katalizör kütlesi
$W_i$	J	Silindirin bir çevrimde ürettiği indike iş
$W_v$	J	Hacim değiştirme işi, işin yönü pistondan silindire doğru pozitif kabul edilmiştir
$y$	mol /mol karışım	Molar oran
$\mathbf{y}$	mol /mol karışım	Ürünlerin molar oran vektörü
$y_j$	mol /mol karışım	j gazının molar oran
$z$	m	Reformerin eksenindeki bir noktanın girişe uzaklığı
$Z$		Silindir adedi

Sembol olarak kullanılan Yunan harflerinin Latin alfabesindeki karşılığı

$\alpha, \delta, \Delta, \epsilon, \eta, \kappa, \lambda, \mu, \nu, \pi, \rho, \tau, \omega, \Omega, \zeta$

$\alpha$	rad	Sübab oturma açısı
$\delta_m$	m	Membran kalınlığı
$\epsilon$		Sıkıştırma oranı
$\Delta G_f^\circ$	kJ/mol	Tepkimenin serbest entalpi değişimi
$\Delta h$	J/mol	Sıcaklığa bağlı entalpi değişimi
$\Delta h_f^\circ$	kJ/mol	Bir molekülün oluşum entalpisi
$\Delta H_r^\circ$	kJ/mol	Tepkime entalpisi
$\Delta H_{ref}^\circ$	kJ/mol $H_2$	Özgül reformlama entalpisi
$\eta$		Isıl verim
$\eta_i$		İndike verim
$\eta_{ref}$		Reformerin verimi
$\eta_v$		Volumetrik verim
$\eta_{YP}$		Yakıt pili verimi
$\kappa$		Bir gazın molar ısı oranı
$\kappa_b$		Yanmış gazların molar ısı oranı

$\kappa_u$		Yanmamış gazların molar ısı oranı
$\lambda$		Hava fazlalık katsayısı
$\lambda$		Belirlenmemiş çarpanlar vektörü
$\lambda_C$		Karbon elementinin belirlenmemiş çarpanı
$\lambda_H$		Hidrojen elementinin belirlenmemiş çarpanı
$\lambda_N$		Azot elementinin belirlenmemiş çarpanı
$\lambda_O$		Oksijen elementinin belirlenmemiş çarpanı
$\eta$		Isıl verim
$\eta_i$		İYM'un indike verimi
$\eta_{iR}$		Reformerdeki kütle transferinin iç etkinlik katsayısı
$\mu_i$		i gazının kimyasal potansiyeli
$\mu_F$		Yakıt yararlanım oranı
$\nu_j$	mol/mol yakıt	Tepkenin stökiyometrik katsayısı
$\phi$	-	Katalizörün gözenekliliği
$\theta$	rad	Krank mili açısı
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Yoğunluk
$\rho_{ref}$	-	Stökiyometrik su yakıt karışımının buharlaşma entalpisinin, buharlaşmayı da içeren toplam tepkime entalpisine oranı
$\rho_{kat}$	kg <sub>kat</sub> /m <sup>3</sup>	Katalitik kütle yoğunluğu
$\rho_\pi$	kg/m <sup>3</sup>	Emme zamanı sonunda silindirdeki gazın yoğunluğu
$\tau$	s	Kalma süresi
$\omega$	s <sup>-1</sup>	Krank milinin açısal hızı
$\zeta$		Reformerin eksenindeki bir noktanın reformer girişine mesafesinin, reformer uzunluğuna oranı
İndisler		
°		Fiziksel bir değişkenin standart şartlardaki (1 atm, 25°C) değeri
ad		Bir değişkenin adyabatik şartlarda yanma sonucunda aldığı değer
b		Yanmış bir gaz karışımının fiziksel bir değişkeninin değeri
c		Karbondioksit
eg		Egzoz gazıyla ilgili bir değişken
h		Hidrojen
m		Metanol
perm		Membranın veya membran tarafındaki bir gazın özelliği
ref		Reformer
R		Reformlama tepkimesi
s		Süpürme gazının fiziksel bir özelliği
u		Yanmamış bir gaz karışımının fiziksel bir değişkeninin değeri
w		Su
Yk		Yakıt



## BİR YAKIT PİLİ – ISI MAKİNASI HİBRİT SİSTEMİNİN MODELLENMESİ

### ÖZET

Taşıtlarda depolanmış hidrojen yakıtıyla çalıştırılan yakıt pillerinin piyasaya sunulabilmesi için gelişmiş hidrojen altyapısı gereklidir. Hidrojenin araçta depolanması dışında bir seçenekse, hidrokarbonların, taşıtta su buharıyla reformlanarak, yakıt ve sudan elde edilen hidrojenin, yakıt pilinde yükseltgenmesidir. Ancak bu tepkime hidrokarbonun su buharıyla yükseltgenmesini gerektirdiğinden endotermik olup tepkime için ilave ısı gerektirir. Tepkime ısısının bir ısı makinasının egzoz gazının hissedilir ısısından geri kazanılabilir. Isı geri kazanımı sayesinde, ısıl verim artırılırken üretilen kilovat saat (kWh) başına salınımlar azalacaktır.

Önerilen hibrit sistem, membran reformer, yakıt pili ve öteleme pistonlu içten yanmalı motor (Isı Makinası) içeren bir tasarımdan oluşmaktadır. Yakıt, membran reformerde su buharıyla reformlanarak, oluşan  $H_2$  membran içine seçimli sızdırmayla saflaştırılır.  $H_2$ 'in membrandan sızmayan kısmı, reformerin kalan gazıyla motora akarak, burada içten yanmayla ilave güç üretimi için değerlendirilerek ısıl verim artırılır. Membran içine sızan saflaştırılmış  $H_2$ , yakıt pilinin anodunda yükseltgenerek, elektrik gücü üretilir. Paladyum membranlı katalitik reformerler, paladyumun hidrojene karşı sonsuz seçiciliğe sahip olması sebebiyle, membranın hidrojeni 100% saflıkla süzmesini sağlar. Bu saflıktaki hidrojen yakıt pilinin ömrünü ve verimini artırır. Ayrıca, yakıt pili anoduyla membran arasında bulunan saf hidrojen döngüsü, yakıt pilinin, yakıt yararlanım oranını 100%'e çıkararak, verime ilave bir katkıda bulunmaktadır.

Metanol, incelenmiş yakıtlar arasında, buharlı reformlama için en düşük egzoz gazı sıcaklığını ve üretilen hidrojen miktarına oranla en düşük enerjiyi gerektirir. İçten yanmalı motora gönderilen kalan gazın içinde, metanoldeki karbonun yükseltgenmesiyle oluşan  $CO_2$ 'in yanında, membrandan geçmeyen  $H_2$ , biraz reformlanmamış metanol ve az miktarda da CO gibi yakılabilecek bulunur. Bu gazların içerdiği kimyasal enerji, içten yanmalı motorda (İYM) mekanik güç üretilerek değerlendirilir. Metanolün reformlanması için gereken ısıysa, membran reformerin dış kabuğunda bulunan eşanjörün içinden geçen, motorun egzoz gazından geri kazanılır. Böylece çift taraflı bir ısı ve gaz geri kazanımı sağlanarak, ısıl verim artırılır. Yakıt pili ve motorun kalan gazdan ürettiği güç anlık yükü karşılamada yetersiz kalırsa, motorda yakılan dolguya ilave sıvı yakıt da karıştırılabilir.

Literatürde paladyum temelli bir membran reformerde bir yakıt pili için saf hidrojen üretilmesi önerilmiştir. Bu kaynakça tepkenlerin buharlaştırılması ve metanolün reformlanması için gereken ısının, reformerin dış kabuğunda bulunan bir katalitik yakıcıda, membran reformerin kalan gazının yakılmasıyla geri kazanılabileceğini öne sürmüştür. Ancak reformerin ısıl ataleti, soğuk kalkış sürecinde buharlaştırma ve tepkime ısısının gereken çalışma sıcaklığında üretilmesinin sağlanması için gereken süreyi uzattığından, bu tür bir sistemin çabuk bir kalkış için gereken gücü üretmesi

gecikir. Kaynakçadaki düzeneğe karşın bu tez çalışmasında, kalan gazın direk yakılması yerine, İYM’da yakılarak yakıt pilinin ürettiği elektrik gücüne yanında mekanik güç de üretilmesi ve metanolün reformlanması için gereken ısının motorun egzoz gazından geri kazanılması önerilmiştir. Mevcut otomotiv endüstrisinde kullanılan İYM sayesinde, soğuk kalkışta yakıtın motorda direk yakılarak mekanik güç üretilebilmesi, soğuk kalkış için reformerin ısınmasının beklenmesi gerekmez. Ayrıca böyle bir hibrit sistem İYM’un kullanılmadığı sadece reformer/yakıt pili içeren bir düzeneğe oranla ani yük değişimleriyle daha iyi başa çıkabilmektedir, çünkü reformerdeki ısı ve kütle geçişindeki değişim yavaş olduğundan, reformerde üretilen hidrojen ve bundan yakıt pilinde üretilen elektrik gücü istenilen hızda değiştirilemeyebilir. Motorda direk yakılan sıvı yakıtla, kalan gazın enerjisinin toplamı, dolgunun toplam enerjisidir. Buna karşın, reformerin kalan gazının enerjisinin, motorda yakılan toplam yakıt enerjisine oranı olan önkarişım oranının, dolguya enjekte edilen sıvı yakıt oranının artırılarak düşürülmesi, üretilen gücün ani yük artışıyla baş edebilecek hızda artmasını sağlar.

Bir diğer kaynakçadaysa, etanolün bir İYM’un egzoz gazından geri kazanılan ısıyla reformlanması önerilmiştir. Üretilen tüm hidrojeni içeren reformatın bir PEM yakıt pilinin anodunda yükseltgenmesinden önce bir su gazı reaktöründe CO’dan temizlenmelidir. Yakıt pilinin anodundan çıkan gazın motorun dolgusuna karıştırılarak İYM’da yakılması önerilmiştir. Üretilen gücün yüke yetişmemesi halindeyse, dolguya ilave etanol karıştırılabilecektir. Böylece gerek soğuk kalkış, gerekse hızlı değişken yükler, etanolün motor dolgusuna uygun önkarişım oranında karıştırılmasıyla karşılanabilecektir. Ancak su gazı reaktörü, kalan gazdaki CO miktarını, yakıt pilinin elektrokatalizörünü zehirlemeyeceği seviyeye düşürmede yeteri kadar aktif olmamıştır. Bu tez çalışmasında önerilen modelde, reformerin bir membran bulundurması ve membrana sızan saf hidrojenin yakıt pilinin anoduna gönderilmesi açısından kaynakçadan farklılık göstermektedir. Yoğun paladyum membran sayesinde yakıt pilinin anot çevriminde saf hidrojen akmaktadır. Ayrıca yakıt pilinin kalan gazı yerine reformerin kalan gazı İYM’da yakılırken, yakıt pilinin anodundan çıkan yükseltgenmemiş saf H<sub>2</sub> tekrar anod girişine yönlendirilip tamamen geri kazanıldığından, yakıt pilinin yakıt yararlanım oranı 100%’e ulaşmaktadır.

Literatürdeki 2 farklı düzeneğin olumlu yanlarının yeni bir tasarımda sentezi, bu çalışmanın bilimsel katkısını oluşturmaktadır. Önerilen yakıt pili – ısı makinası sisteminin orijinal modelinin yanında, bu modelin hesaplanması sırasında kullanılan yöntemler de bazı yenilikler içermektedir. Yakıtın bir yakıt pilinde kullanılmak için öncelikle hidrojene dönüştürülmesi söz konusuysa, yakıtların sadece enerji yoğunluğu açısından değerlendirilmesi uygun görülmemiştir. Literatürden farklı olarak üretilen hidrojen miktarının maksimize edilmesi için, yakıtın enerji yoğunluğunun, bunun H<sub>2</sub>’e dönüşümü için gereken enerjiyle karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma, çalışma sürecinde sayısal örneklerle irdelenmiştir. Ayrıca, kimyasal proseslerin kimyasal denge varsayılarak hesaplanmasında kullanılan Lagrange çarpanlar yöntemi de, için radikalleri de içeren kimyasal dengeye bağlı yanma ürünlerinin belirlenmesi için uygulanmıştır. Gerek tepkenler, gerekse ürünler, vektörlerle tanımlanarak, parametrelerin farklı değerleri için daha çabuk ve esnek hesaplama mümkün olmuştur.

Yakıt pilinin İYM’a göre bir avantajı da, kısmi yüklerdeki ısı veriminin maksimum yükteki ısı veriminden yüksek olmasıdır. Bir PEM yakıt pilinin maksimum güçte ısı verimi takriben % 40 olup, yükün düşmesiyle ısı verim %50’ye kadar artış gösterir. Daha yüksek bir verimse ancak çok düşük yüklerde mümkündür. Dıştan ateşlemeli

bir içten yanmalı motorunsa, maksimum yüke yakın değerlerdeki maksimum ısı verim %35 civarında olup, yükün azalmasıyla bu değer düşer. Önerilen hibrit sistem, yakıt pilinin yüksek verimiyle, İYM'un esnekliğini birleştirir. Yakıt pilinin verimi yükü düşerken, İYM'un veriminin yükü artması, sistemin ısı veriminin, bunun parçalarına oranla, yükten daha bağımsız olmasını sağlar.

İYM metanolden elde edilen hidrojenle bol sentez gazıyla çalıştırıldığında, gerek benzin gerekse metanole oranla adyabatik alev sıcaklığını düşürür. Bunun sonucunda eksik yanma ürünleri olan CO ve NO<sub>x</sub> gibi salınımların egzoz gazındaki oranı azalır. Ayrıca, sentez gazında bulunan hidrojen sayesinde, motorda daha fakir karışımların ateşlenebilmesi de kısmi yüklerde adyabatik alev sıcaklığında ilave bir düşüşün yanında motorun kısmi yük veriminin artmasının da sağlar. Metanol üretiminde son yıllarda sağlanan teknolojik gelişmenin yanında, hampetrol fiyatlarındaki devamlı artış, metanolün kilovat saat fiyatının, benzinin kilovat saat fiyatına oranla ucuzlamasını sağlamıştır. Bu sayede ısı verim artışının yanında işletme maliyetinde düşüş sağlanarak, metanol temelli sentez gazının motorda kullanımı için yapılacak ilave yatırım maliyetinin daha kısa sürede amortize etmesi sağlanabilecektir.





## MODELLING A FUEL CELL – HEAT ENGINE HYBRID SYSTEM

### SUMMARY

Fuel cells operated with pressurized hydrogen stored on board require advanced infrastructure for commercialization. An alternative to on board storage is on board fuel processing via steam reforming of hydrocarbons, where hydrogen is extracted out of fuel and steam prior to its oxidation in the fuel cell. However such a reaction is endothermic and requires additional heat input, because the hydrocarbon must be oxidized by steam. The reaction enthalpy for steam reforming can be recovered from the exhaust gas of a heat engine. Due to heat recovery, the system efficiency is increased and CO<sub>2</sub> emissions per kWh energy produced is decreased.

The proposed hybrid system comprises a design consisting of a membrane reformer, a fuel cell and a reciprocating internal combustion engine (ICE). The fuel is reformed by steam in the membrane reformer to hydrogen, which is purified by selective permeation through the membrane. The portion of hydrogen not permeated through the membrane, flows with the membrane reformer's bleed gas into the ICE, where it is utilized by internal combustion for further power output to increase thermal efficiency. Hydrogen purified by permeation into the membrane is oxidized at the fuel cell's anode and produces electric power. Palladium based catalytic membrane reformers filter hydrogen to a purity of %100, because palladium has an infinite selectivity towards hydrogen permeation. Such hydrogen purity increases the lifetime and efficiency of proton exchange membrane fuel cells. Moreover such hydrogen purity enables an almost closed operation of the anode cycle between the fuel cell and the membrane, so the fuel utilization within the cycle nears 100%, increasing the cell efficiency further.

Compared to other investigated liquid hydrocarbon fuels, methanol requires the lowest temperature level and the least energy amount to be fully reformed to H<sub>2</sub> with respect to the amount of H<sub>2</sub> produced. The retantate gas flowing into ICE includes besides CO<sub>2</sub>, generated by the oxidation of carbon in methanol, H<sub>2</sub> not permeated through the membrane, some unreformed methanol and a minor amount of CO as combustible gases. The calorific value of these gases is exploited in an ICE to produce mechanical power. Exhaust gases of the internal combustion flow through a heat exchanger, located at the external shell of the membrane reformer to provide the required energy for methanol steam reforming. Such a setup enables a double sided heat and gas recovery to increase the thermal efficiency. If the power produced by the fuel cell and the internal combustion of the retantate gas in the engine do not provide the immediate power requested, additional liquid methanol can be directly mixed to the charge, that is combusted in the engine.

A reference proposes a palladium based membrane reformer to produce pure hydrogen for a fuel cell. This reference suggests energy recovery for reforming and evaporation of the reactants by combustion of the reformer's retentate gas in a catalytic burner located at the external shell of the reformer. But the reformer's warm

up at cold start increases the time to commence steam reforming at the appropriate temperature level, consequently such a setup would not provide the required power for an immediate start up. In contrast to such a setup, this thesis work suggests to combust the retentate gas in an ICE to provide direct mechanical energy for the propulsion besides fuel cell and to recover the energy for methanol reforming from the exhaust gases of the engine. Thanks to state of the art ICEs in automotive industry, the liquid fuel can be directly combusted in the engine and the cold start does not have to wait for the warm up of the reformer. Moreover such a hybrid system can better cope with immediate load changes compared to a reformer/fuel cell configuration without an ICE, because the transition to an increased heat and mass transfer in the reformer to increase its hydrogen output may be too slow to increase the power output of the fuel cell at the requested rate. In contrast to that decreasing the premixed fuel ratio, the ratio of the retentate gas' energy to the total charge energy, by increasing the liquid fuel injection, helps to cope with an immediate increase of power demand.

Another reference paper proposes to reform ethanol with heat recovered from the exhaust gases of an ICE. The produced reformat including all hydrogen produced should be cleaned in a water gas shift reactor from CO, before the oxidation in a fuel cell. The retentate gas of the fuel cell is mixed with the charge of the engine to be combusted in the ICE. Additional liquid ethanol can be inducted to the charge, if the power produced does not catch up with the load. Such a design solves problems in connection with cold start-up and varying loads by mixing ethanol directly to the charge at a proper premixed fuel ratio. But the water gas shift reactor was not active enough in decreasing the CO amount in reformat to the requested level to operate a PEM fuel cell stack without poisoning its electrocatalysts. The model proposed in this thesis work differentiates from such a setup, because the reformer includes a membrane to permeate hydrogen into the fuel cell's anode cycle. Thanks to the dense palladium membrane, the fuel cell's anode cycle is flown with pure hydrogen. Moreover, retentate gas, the reformer's retentate gas is combusted in the ICE instead of the fuel cell's retentate gas, whereas unoxidized pure hydrogen leaving the fuel cell's anode can be fully recycled to the anode entrance to increase the fuel utilization of the fuel cell to unity.

The synthesis of the positive sides of both references in a new design provides the scientific contribution of this thesis work. Besides a novel model of a fuel cell – heat engine hybrid system, the methodology used to calculate this model includes some original aspects. If the intention is to reform a fuel to hydrogen prior to its utilization in a fuel cell, comparison of energy densities can not be considered as the only criteria of choice. In contrast to the references, the energy density of the fuel is referred to the energy required to reform it to hydrogen, in order to maximize the hydrogen amount produced. This comparison is fulfilled with numeric examples. Moreover, the method of Lagrange undetermined multipliers applied to chemical equilibrium calculations in chemical processes is used to determine the equilibrium composition of combustion products, including radicals as well. The reactants and products of the combustion are defined in reactant and product vectors respectively, to allow a fast and flexible computation due to variation of several parameters.

Another superiority of the fuel cell compared to an ICE is its higher partial load efficiency compared to its maximum load efficiency. PEM fuel cells' efficiency at its maximum power output is about 40% and increases up to 50% at partial load. Higher efficiencies are only possible at marginally low loads. A spark ignited ICE's best

thermal efficiency is about 35% at near maximum load, which decreases with decrease of the load. Consequently, the hybrid system proposed utilizes the efficiency of the fuel cell and the flexibility of the ICE technologies. Since fuel cell efficiency decreases with load and ICE efficiency increases with load, the system efficiency is less load dependent compared to its elements.

The internal combustion of methanol based synthesis gas in the engine decreases the adiabatic flame temperature in the engine compared to the combustion of methanol and gasoline. Consequently, incomplete combustion products like CO and NO<sub>x</sub> in exhaust gases can be decreased. Moreover, hydrogen in the syngas generated by reforming of methanol enables the combustion of leaner air fuel mixtures, which provides a further decrease in adiabatic flame temperature and an increase of the engine's partial load efficiency as well. Besides steady increase of crude oil prices, recent advances in methanol production technologies cheapened the methanol kilowatt-hour (kWh) price compared to the gasoline's. Thanks to higher efficiency and lower operational costs, additional investment costs to operate an engine with methanol based syngas fuel can be amortised more rapidly.



## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kimyasal enerjiden yüksek verimlilik ve düşük sera gazı salınımıyla güç üretiminin önemi, enerjiye olan küresel talep ve atmosferde bulunan sera gazı miktarının artışına bağlı olarak önem kazanmaktadır. Fosil enerji kaynakları küresel birincil enerji tüketiminin %90'ını karşılarken, bu tüketimin %60'ı sadece hampetrol ve doğalgazdan karşılanmaktadır [1]. A.B.D. Enerji Bakanlığı'nın 2010'da yapmış olduğu uluslararası enerji tahminine göre dünya enerji talebi 2007 yılından 2035 yılına kadar %49 oranında artacakken, aynı dönemde karbondioksit salınımının 29,7 milyar tondan, 42,4 milyar tona çıkacağı tahmin edilmektedir. Enerji talebinin bu süre zarfında OECD ülkelerinde sadece % 14 artarken diğer gelişmekte olan ülkelerde % 84 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Aynı dönemde enerji tüketiminin sebep olduğu CO<sub>2</sub> salınımının gelişmiş OECD ülkelerinde sabit kalırken, küresel salınım artışının tamamının gelişmekte olan ülkelere kaynaklanacağı öngörülmektedir. Bu tahminler, küresel enerji talebi ve buna bağlı salınımların, ekonomik gelişmeyle doğrudan bağlantılı olduğunu göstermektedir [2].

### 1.1 Sera Gazlarının Atmosfer Ve Ekosfer Üzerindeki Etkisi

Dünyamız, fosil yakıtların tükenmesi ve buna bağlı çevresel zararın sebep olduğu çifte krizle karşı karşıyadır [3]. Ekonomik büyümenin küresel enerji talebini arttırması ve talebin, üretimi dünyanın belli bölgelerinde bulunan fosil kaynaklardan karşılanması, bu kaynakların fiyatlarında dalgalanmalara sebep olarak küresel ekonomik dengeyi tehdit etmektedir. Ancak asıl sorun, fosil enerji kaynaklarının tüketiminin, CO<sub>2</sub> ve diğer sera gazlarının atmosfere salınımını ve birikimini arttırmasıdır. Atmosferdeki sera gazı derişiminin artması, ortalama sıcaklığı yükselterek, küresel ekolojik dengeyi uzun vadede tehdit etmektedir [4]. 1956 yılıyla 2005 yılı arasındaki 50 yılda ortalama küresel hava sıcaklığı on yıl başına 0.13°C artarken bu artış hızı, 1906-2005 arasındaki artış hızının 2 katıdır. Ancak dünyanın soğuk bölgelerindeki ortalama sıcaklık, alçak ve ekvatora yakın ılıman bölgelerdeki ortalama sıcaklıktan daha hızlı arttığından, buzullar beklenenden daha hızlı

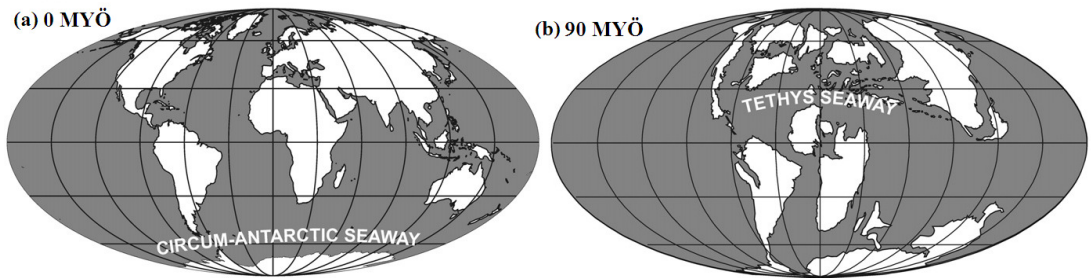
erimektedir. 1961 yılıyla 2003 yılı arasında 1.8 mm olan yıllık ortalama deniz seviyesi artışı, 1993-2003 yılları arasında ortalama 3.1 mm'ye ulaşmıştır. Deniz seviyesi artışının %57'si deniz suyu sıcaklığının artışına bağlı genişmeden, geri kalanı da kıtasal ve polar kara buzullarının erimesinden kaynaklanmaktadır. 1978'den günümüze kadarki uydu görüntülerinin karşılaştırılması sonucunda kuzey kutbunda yaz döneminde buzla kaplı bölgenin her onyılıda %7.4 oranında azaldığı tespit edilmiştir [5].

Aktif ve pasif mikrodalga uydu verilerine göre, her yaz sezonunda 1979-2003 yılları arasında Grönland'daki buz örtüsünün ortalama 455.000 km<sup>2</sup>'sinin eridiği tespit edilmişken, 2002 yılında bu erimenin 690.000 km<sup>2</sup>'ye çıktığı görülmüştür [6]. Yine küresel ısınma neticesinde güney İsviçre'de azalan karla kaplı gün sayısına bağlı olarak, ormanlardaki bitki örtüsündeki yabancı ağaç türlerinin artışı görülmektedir. 20. yüzyılda bu bölgede karlı kaplı gün sayısının %75 oranında azalması, 19 adet bölgeye özgün olmayan ağaç türünün, değişen şartlar sonucunda bölgeye özgü türlere üstün gelerek, iğne yapraklı ağaçların, yeni iklim şartlarına daha iyi ayak uyduran geniş yapraklı ağaçlar tarafından baskılanmasına sebep olmuştur [7].

Fosil yakıtların tüketimi bu şekilde devam ederse, bunun sebep olacağı CO<sub>2</sub> salınımindan kaynaklanan sera etkisinin, önümüzdeki yüzyılda ortalama hava sıcaklığını 1.1-6.4°C arasında arttıracacağı, buna bağlı olarak da kutuplardaki karasal buzulların erimesinin, küresel deniz seviyesini 18-59 cm arasında yükselteceği tahmin edilmektedir [8]. Ancak sera gazlarının sıcaklık ve deniz seviyesi üzerindeki etkisiyle ilgili tahminler birçok varsayıma dayanmaktadır. Bu varsayımların kutup bölgelerinde buzul tabakası altında bulunan katı gaz hidratların, erime neticesinde atmosfere CO<sub>2</sub>'den 23 kat daha etkili bir sera gazı olan metan gazını salması [9] veya artan CO<sub>2</sub> derişimi ile ph değeri düşen deniz suyunun, fotosentez yapan planktonları tehdit etmesi gibi ikincil etkileri hesaba katması oldukça zordur. Denizlerdeki planktonların ölümü, okyanuslardaki CO<sub>2</sub> oranını hızla arttırıp besin zincirini kırarak, daha büyük organizmaların ölümüne sebep olabilir. Okyanusların ekolojik dengesinin bu şekilde bozulması, ilave CO<sub>2</sub> salınıma sebep olacaktır [10]. Sera gazlarının iklimi binlerce yıl değiştirmeye devam edeceği öngörüldüğünden, uzun vadedeki etkilerin iklim modelleriyle kesin hesaplanması zordur [11].

Günümüzde tüketilmekte olan petrol ve doğalgaz gibi hidrokarbon yakıtların bir kısmı, dünyanın jeolojik çağlarından 250 ile 65.5 MYÖ (milyon yıl önce) arasındaki mezozoik dönemde (dinozorlar çağı) oluşmuştur. Mezozoik dönemin son kısmı olan tebeşir devri (Kretase, 142-65.5 MYÖ) 65.5 milyon yıl önce, muhtemelen bir göktaşının dünyaya çarpması sonucunda yeryüzündeki tüm türlerin %60-80 arasındaki kısmının kitlesel yokoluşuyla bitmiştir [12]. Bu dönem sürecinde ve sonunda kıtalar arasındaki Tetis denizinin dibine çökelen tekhücreli canlı fosilleri, milyonlarca yıl boyunca kayaçların arasında çok yüksek basınçta sıkışarak, önceki uzun devirlerle karşılaştırıldığında, nispeten kısa bir sürede günümüzde kullandığımız petrol rezervlerinin 1/3'ünü oluşturmuştur [13].

**Şekil 1.1**'de de görüldüğü gibi yüzeyle yakın petrol ve doğalgaz rezervlerinin büyük kısmının bulunduğu Kuzey Afrika ve Ortadoğu'nun bugün bulunduğu enlem ve boylam, tebeşir devrinde çok sayıda adanın bulunduğu Tetis denizinin doğusundaki sığ bölgelerde yer almaktaydı. Bu dönemdeki dünya atmosferinin CO<sub>2</sub> derişiminin, endüstri devrimi öncesinin 2 ile 8 katı arasında olması sonucundaki sera etkisi, bu dönemdeki tropik bölgelerdeki ortalama deniz yüzeyi su sıcaklığının 34 ile 42°C, kutup bölgelerindeki ortalama deniz yüzeyi su sıcaklığının 0 - 15°C arasında olmasına yol açmıştır [9]. Buna karşın günümüz tropik bölgelerinde, yüzeydeki deniz suyu ortalama sıcaklığı 27°C, kutup bölgelerindeki buzun ortalama sıcaklığıysa -20°C ve altındadır [14]. Grönland ve Alaska'da bulunan bitki fosillerinin incelenmesi sonucunda, bugün buzullarla kaplı olan bölgelerde, tebeşir devrinde yaşamış ve bugün ancak 20° Kuzey ile 20° Güney enlemleri arasında görülen tropik ağaçların fosillerine rastlanmıştır [15]. **Şekil 1.1**'de görüldüğü gibi gerek Alaska gerekse Grönland 90 MYÖ de kuzey kutbuna yakın 60/70°C kuzey enlemleri arasında yer almaktaydı.



**Şekil 1.1:** Kıtaların konumu (a) Kıtaların günümüzdeki konumu (b) Kıtaların ve Tetis denizinin 90 MYÖ tebeşir devrindeki konumu [9].

Atmosferdeki CO<sub>2</sub>'in bu dönemde yaşamış plankton türü tekhücreli canlılar tarafından emilmesi ve bunların deniz dibine çökelerek, jeolojik hareketler sayesinde kayaçlar arasında sıkışması, bunların tekrar atmosfere geri dönmemesini sağlamıştır. Bu sayede, yeryüzünün geniş karasal bölgelerinde dinazorlar gibi sürüngenler yerine insanoğlu gibi memeli canlıların hüküm sürdüğü atmosfer şartları ortaya çıkmıştır. Tebeşir devri boyunca, atmosferdeki CO<sub>2</sub> derişimi endüstri devrimi öncesi CO<sub>2</sub> derişimi olan 280 ppm'in 2 ile 8 katı arasındaydı. Günümüzdeki derişim artışı yüzyıl başına 200 ppm olup fosil yakıt tüketiminin artışıyla bu artış hızlanmaktadır. Mevcut fosil yakıt tüketiminin devamı halinde, endüstri devrimi öncesi derişimin 2 katına 2070 yılında, 8 katınaysa 2300 yılında ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Sera gazı salınımının azaltılması ve durdurulması konusunda gerekli önlemlerin alınmaması halinde, küresel atmosferin 2070-2300 yılları arasında tebeşir devrindeki sıcaklıklara yaklaşmasından korkulmaktadır. [9]

## **1.2 Sera Gazı Salınımının Azaltılması İçin Alınabilecek Tedbirler**

Yukarıdaki senaryonun gerçekleşmemesi veya etkilerinin azaltılması, fosil enerji kaynaklarının mümkün olduğunca yenilenebilir kaynaklarla ikame edilmesi ve birincil enerji kaynaklarının daha verimli şekilde tüketilmesiyle mümkün olacaktır. Birincil enerji kaynaklarının daha verimli tüketimiye, güç ve ısı ihtiyacımızı karşılamamızı sağlayan cihaz ve termodinamik çevrim teknolojilerinin geliştirilmesine bağlıdır. Böylece zararlı gazların salınımı, tüketilen toplam enerjiye oranla azalacaktır. 1990 ile 1999 yılları arasındaki CO<sub>2</sub> salınımı artışı incelendiğinde, ulaşım sektörü 500 milyon tonluk salınım artışıyla toplam artıştaki en yüksek paya sahipken, bu sektörü elektrik ve ısı üretimi izlemektedir. Ulaşım sebebiyle oluşan küresel CO<sub>2</sub> salınımının % 90'ı karayolu ulaşımından kaynaklanmaktadır [16]. Bu sebeple otomotiv sanayinde kullanılan tahrik sistemlerinin verimliliğinin artışı ile CO<sub>2</sub> salınımı azaltacak yenilenebilir biyoyakıtların tercih edilmesi, küresel fosil enerji talebi ile CO<sub>2</sub> salınımlarını azaltma konusunda ciddi bir etki yaratacaktır. Ancak bu motorlarda kullanılan termodinamik çevrimler, gelişen teknolojiyle birlikte enerji verimliliği açısından kendi teknik sınırlarına yaklaşmıştır. Çevrim verimliliğinin teknik sınırlarının yükseltilmesi, yakıt pilleri ve buna bağlı teknolojilerin, ısı makinelerinin çevrimleriyle bütünleştirilmesiyle mümkün kılınacaktır [17].



Yakıt pilleri, bir yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine doğrudan çevrimini sağlayan aygıtlardır. Yakıt pilleri, omik kayıplar, aktivasyon ve derişim kayıpları gibi tersinmezliklerden dolayı, kimyasal enerjinin ancak bir kısmını elektrik enerjisine dönüştürebilmektedirler. Ancak içten yanmalı motorlardaki yanma sürecinin oluşturduğu tersinmezliğin sebep olduğu kullanılabilirlik kayıpları, yakıt pillerine oranla daha yüksektir. Bu sebeple yakıt pillerinin kimyasal enerjiden güç üretiminde kullanılmasının, ısı verimi artırarak CO<sub>2</sub> salınımı ve yakıt tüketimini azaltacağı öngörülmektedir. Isı makinalarının birincil enerjisi olan mekanik enerji bir jeneratör vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilebilirken, yakıt pilinin birincil ürünü olan elektrik enerjisi de bir elektrik motoru yardımıyla mekanik enerjiye oldukça yüksek bir verimle dönüştürülebilmektedir. Gerek ısı makinası, gerekse yakıt pilinde birincil ürünün üretiminde meydana gelen tersinmezliklerin sebep olduğu atık ısıdan, bazı şartlar altında ikincil bir ürün olarak yararlanılabilir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin atık ısı ve gazının yüksek sıcaklıkta açığa çıkması, bu atık ısının bir ısı makinasında güç üretimi için değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu çeşit hibrit enerji sistemleri yakıt pili çevrimini diğer termodinamik çevrimlerle birleştiren en verimli sistemlerdendir. Ancak, bu tür atık ısıdan güç üreten ısı makinalarının, buhar ve gaz türbinleri gibi büyük ölçekli üretimde verimli olan sistemler olduğu göz önüne alındığında, bu yakıt pillerinin kullanımı, merkezi enerji üretimi uygulamalarıyla sınırlanmaktadır. Fakat bu tür yakıt pilleri, petrol ve doğalgaz kaynaklı birçok ticari yakıtla çalıştığından, verimliliğin başlıca önşart olmadığı hallerde, atık ısının değerlendirilmediği ve bu sebeple hacimli ısı makinalarının olmayacağı taşınabilir sistemler için de cazip avantajlar sunabilir.

Diğer taraftan düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri ise kimyasal enerjinin daha yüksek bir kısmını elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Ancak düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin atık ısı, ortam sıcaklığına yakın sıcaklıklarda serbest kalmaktadır; bu sebeple Carnot çevrimine göre çalışan ısı makinalarıyla bu ısıdan güç üretmek mümkün değildir. Üstelik çalışma sıcaklığının düşük olması da yakıtın yükseltgenmesi ve oksijenin indirgenmesi için elektrotlarda platin gibi düşük sıcaklıklarda da aktif olabilen pahalı soymetallerin kullanımını gerektirdiğinden, elektrokatalizörler hakkında yapılan çalışmalar bu soymetallerin çok az miktarda kullanılabilmesi konusunda yoğunlaşmaktadır. Yakıtın yükseltgenmesi oksijenin

indirgenmesine kıyasla daha düşük aşırı gerilime sebep olduğundan, anot katalizörlerinde katot katalizörlerine kıyasla daha az miktarda platin kullanılabilir. Anot yüzeylerinde kullanılan platin miktarı  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  kadar düşürülmüştür [18]. Katot yüzeylerinde kullanılan platin miktarıysa  $4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 'den  $0,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 'ye kadar düşürülmüştür [19]. Son yıllarda  $\text{O}_2$  indirgenmesi için Pt dışında soy metal olmayan metallerin de kullanılması konusunda araştırmalar yapılmakta olup özellikle kobalt bileşikleri ( $\text{CoN}_x/\text{C}$ ) iyi sonuçlar vermektedir [20]. Suda çözünen Co ftalosiyaninin ( $\text{NhtCoPc}$ ) iletken polianilin filmlerinin doplanmasında kullanılması, elektrodun daha pürüzlü olmasını sağlayarak, gerek akım yoğunluğu gerekse indirgenme potansiyeli açısından, oksijenin aynı filmdeki Platin üzerinde indirgenmesine yakın sonuçlar vermiştir [21]. Ancak elektrodun aktif maddesi olan Platin, yakıtların anottaki yükseltgenmesi sırasında ortaya çıkan ara ürünlerden olan karbonmonoksit tarafından zehirlenmeye açıktır. Karbonmonoksit zehirlenmesinin yakıt pilinin ömrünü birkaç saatle sınırlaması, proton geçirgen membranlı yakıt pilleri gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin, hidrokarbonlar yerine hidrojenle çalıştırılmalarını gerektirmektedir.

Hidrojenin yakıt olarak kullanımının başlıca iki sorunu bulunmaktadır. Hidrojenin doğadaki en düşük mol kütlesi olan gaz olmasının yanı sıra, apolar moleküler yapısı, bu gazın, standart şartlar altında, doğadaki en düşük yoğunluktaki gaz olmasına sebep olmaktadır. Hidrojenin yoğunluğunun düşük olması, bu gazın yeterli miktarda depolanması için, çok yüksek basınçta sıkıştırılarak veya çok düşük sıcaklıklarda sıvılaştırılarak ya da metalhidratlarda çözülerek saklanması gerektirmektedir. Bu şartlar altında, güvenlik sorunları çözülsün bile, depo sistemi oldukça hantal olacak ve de deponun hacmi ile ağırlığı mobil uygulamalar için sorun teşkil edecektir.

İkinci sorun ise hidrojenin doğal kaynak olarak var olmayıp, elektrik gibi doğalgaz, kömür veya yenilenebilir birincil enerji kaynaklarından üretilmesi gereken ikincil bir enerji kaynağı olmasıdır. Günümüzün teknolojik ve ekonomik şartları gözetildiğinde, hidrojenin ancak doğalgaz, petrol veya kömür gibi fosil hidrokarbon kaynaklarından üretimi yeteri kadar verimlidir. Doğal olarak, sabit tesislerde hidrojenden elektrik enerjisi üretimi, aynı enerji direk olarak hidrojenin üretildiği kaynaklardan üretilebilecekken anlamsızdır. Fakat hidroelektrik, rüzgar enerjisi ve güneş pilleri gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanan elektrik enerjisi fazlası bulunan güç ağlarında, elektrik enerjisinden hidrojen üretimi, enerjinin periyodik olarak

depolanması, tüketilmesi ve başka ağırlara taşınmasında istisnai bir avantaj sağlayabilir.

Aynı şartlar, taşıtlar için kullanılması gereken tahrik mekanizmalarının ve yakıtların karşılaştırılmasında da söz konusudur. Sadece hidrojen, benzin, dizel yakıtı gibi ikincil enerji kaynaklarının, yakıt pili veya İYM'da güce çevriminin ısı verimliliğini veya salınım etkisini incelemek ve karşılaştırmak yeterli değildir. Bu ikincil kaynakların birincil kaynaklar olan fosil ve yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilme süreçlerinin verimliliği de, öne sürülen hidrojen ekonomisinin ne kadar sürdürülebilir olduğunu anlamak için gereklidir. Enerji verimliliğini ya da CO<sub>2</sub> salınımını incelerken, depodan tekerleğe olan ısı verim ile salınımın yanında, kaynaktan depoya olan yakıt üretiminin verimliliğinin de gözetilmesi gerekmektedir.

Hidrojenin doğal gaz ve alkol gibi bazı basit yapıları hidrokarbonlardan hidrojene dönüştürülme süreci, boyutları bakımından yeteri kadar küçültülebilirse, bu yakıtların yerinde ya da taşıtta hidrojene dönüşümü, polimer elektrolit yakıt pillerinin hidrojene olan bağımlılığını ortadan kaldıralabilir. Her ne kadar küçük bir ünite hidrojenin başka bir hidrokarbondan üretimi ve bunun yakıt pilinde yükseltgenmesinin ısı verimi, hidrojenin merkezi bir ünite üretilerek bunun taşıtta ya da yerinde yükseltgenmesine oranla daha düşük olsa da, bir hidrojen altyapısının gerekmececece olması, taşıtta hidrojen üretimi için avantaj olmaktadır.

Ancak literatürde önerilen reformer/yakıt pili sistemleriyle hidrojenin bir hidrokarbondan taşıtta üretilip yakıt pilinde yükseltgenerek elektriğe dönüştürülmesi ve nihayetinde elektrik motorunun taşıtı tahrik etmesi, bu hidrokarbonun İYM'da yakılarak mekanik güce dönüştürülmesi ile karşılaştırılınca ısı verim açısından avantaj sağlamamaktadır. Hatta son yıllarda piyasaya sunulan elektrik motoru ve İYM'un paralel veya seri olarak çalıştırıldığı ve de aracın frenleme enerjisinin akülerde depolandığı hibrit motorların verimi, bir benzinden üretilen hidrojenle beslenen yakıt pilinin tahrik ettiği bir aracın veriminden daha yüksek değerlere ulaşmıştır [22].

### **1.3 Önerilen Hibrit Sistemin Ve Bunun Isıl Verim Artışındaki Faydaları**

Bu çalışmada hidrojenin taşıtta üretilmesi sürecinin ısı verimliliğinin artırılması için bir yakıt pili-ısı makinası hibrit sistemi önerilmektedir. Önerilen sistemde yakıt pili

için hidrojen üreten reformer, hidrojenin yakıt piline girmeden önce saflaştırılması için paladyum esaslı bir membran bulundurmaktadır. Yakıt olarak metanol önerilmekle beraber, metanol gibi düşük sıcaklıklarda hidrojene reforme edilebilecek, üretim maliyeti nispeten düşük ve kısmen yenilenebilir kaynaklardan da üretilebilecek her tür yakıt amaçlanan sistem için düşünülebilir. Metanol reformerinde su buharıyla endotermik bir tepkimeyle hidrojene yükseltgenmektedir. Endotermik tepkime için gerekli olan ısı, İYM'un egzoz gazlarının ısısından sağlanmaktadır; bu sebeple düşük sıcaklıkta reforme edilebilecek bir yakıtın kullanılması gerekmektedir. Yapılan çalışmada yakıtın içerdiği oksijen miktarının, yakıttan bir mol hidrojen üretilmesi için gereken ısı miktarını azalttığı belirlenmiştir.

Membrandan geçemeyen hidrojen ile reformerde dönüşmeyen metanol ise İYM'da hava ile yakılarak gerektiğinde motora ilave sıvı yakıt püskürtülmesiyle mekanik enerjiye dönüştürülecektir. Literatürde katalitik membran reaktörlerin yanabilir atık gazıyla İYM'un çalıştırılması ile ilgili bir çalışmaya rastlanmadığından, konunun yeni ve önemli olduğu görülerek tez konusu olarak incelenmesi uygun görülmüştür. Membranda üretilen saf hidrojenle yakıt pilinde elektrik üretimi için kullanılacak, üretilen elektrikse elektrik motorunda mekanik güce dönüştürülerek İYM'un sağladığı güce ilave olacaktır. Sistemde böylece bir taraftan içten yanmalı motorlarda yararlanılamayan egzoz gazlarının ısısı hidrojen üretmek için kullanılırken, reformerin dönüşmüş yakıt buharı, CO ve H<sub>2</sub> gibi yakılabilir gazlar ihtiva eden atık gazı da İYM'da değerlendirilerek, çift taraflı bir ısı ve gaz geri kazanımı sağlanacaktır. Ayrıca yakıt pilinde yükseltgenen hidrojenden oluşan su buharının bir kısmı da yoğunlaştırıldığından, taşıta sıvı yakıtla beraber, bunun hidrojene dönüştürülmesi için ikmal edilmesi gereken su miktarı azalacaktır. Bu çalışmada önerilen hibrit sistemin, bir hidrokarbondan reforme edilen hidrojenle beslenen yakıt pili tarafından tahrik edilen motorların ısıl verimini arttıracaklarını elde edilen sonuçlar göstermektedir.

Yukarıda bahsedilen hibrit sistemle sağlanan taşıtta yakıt dönüşümü ve neticesindeki güç üretiminin verimlilik dışında, özellikle motorun değişen yüklere (anlık güç/nominal güç) uyum sağlayabilmesi konusunda da yakıt pili/reformer sistemlerine oranla bazı avantajları olacaktır. Aracın ilk çalışmasında reformer soğuk olduğundan, yakıt pili için gerekli olan hidrojen üretilmeyecektir. Fakat soğuk kalkış sırasında, yakıtın İYM'a doğrudan enjekte edilerek yakılması, yakıt pili devreye girmeden de

aracın tahrik edilmesini sağlayacak, ayrıca egzoz gazlarının ısısı da reformerin ısıtılması için ilave yakıtın direk yakılmasını da gerektirmeyecektir. Ayrıca literatürde görülen reformer-yakıt pili sistemi, günümüz kara taşıtlarının motorlarından talep edilen ani yük artışlarına cevap vermekte zorlanmaktadır. Bu durumda da İYM'un yük artışlarına çabuk cevap vermesi, sistemin ani yük değişimlerini karşılamasını kolaylaştıracaktır. Düşük yüklerde yakıt pili, yüksek yüklerde ise İYM'un verimi yüksektir. Haliyle bu iki sistemin paralel çalışması, sistem veriminin yüke daha az bağımlı olmasını da sağlayacaktır.

İçten yanmalı motorlar, alkoller, sıvı veya gaz hidrokarbon veya bunların karışımından oluşan çok farklı yakıtlarla çalıştırılabilmektedirler. Metanol ve bunun gibi düşük sıcaklıklarda hidrojene dönüştürülebilen sıvı yakıtlarsa, gerek motorun çalıştırılması, gerekse yakıt pili için hidrojen üretimine elverişlidir. Ancak bu tür hibrit sistemlerin piyasaya ilk arz edilişinde, metanolün tüm istasyonlarda bulunamaması halinde, motorun benzinle de çalışabiliyor olması, metanol ikmalinin mümkün olmadığı bölgelerde reformer/yakıt pili sisteminin kapatılarak, sadece motorun tahrik gücüyle taşıtın çalıştırılmasını da sağlayacaktır. Bu durumda araçta çift yakıt deposu bulunacak, motor benzinle çalışacak şekilde düzenlenecek, reformer içinse istenilen oranda saf veya sulu metanol depolanacaktır. Metanol ikmal altyapısı yeteri kadar geliştiğinde, motorun sadece metanolla çalışacak biçimde imal edilmesiyle, çift yakıt ikmaline gerek duyulmayacaktır. Metanol ikmal altyapısının gelişmesi biraz da tüketici talebine bağlı olduğundan ve ortalama tüketici de kararını ekonomik gerekçelere bağlı olarak verdiği için, metanol/benzin fiyat oranı bu tür hibrit sistemlerin talep edilmesinde etkin bir parametre olacaktır.

Bu tez çalışması sürecinde önce hibrit sistemin reformerindeki hidrojen üretimi ele alınacaktır. Hidrojen üretiminde kullanılacak yakıtların bazıları incelenecek ve bu inceleme için yakıtların hidrojene dönüşümünü tanımlayan parametreler tanımlanacaktır. Katalitik membran reaktörü kullanımı durumunda kinetik şartlar altındaki hidrojen üretimi incelenerek, hidrojenin membrandan geçişi ve yakıt pilindeki elektrik üretiminin verimi irdelenecektir. Reaktörde kalan gazın İYM'da yakılarak mekanik enerjiye dönüşümü ise kimyasal denge şartları altında incelenerek irdelenecektir.

Tez çalışmasında ortaya konan sonuçların hesaplanması için sistemle ilgili deneylerin yapılması yerine sistem parçaları hakkında literatürde oldukça geniş

biçimde bulunan deneysel sonuçlar kullanılmıştır. Örneğin metanolün hidrojene dönüşümü ile ilgili kinetik bağıntılar, kaynaklardan alınarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Tez çalışmasında önerilen sistemin hidrojen üretimi ve ısıl veriminin hesaplanması için Mathematica programında yazılan kodlar, enerji ve kütle korunumu ile kimyasal denge denklemlerinin gerek nümerik gerekse cebirsel çözümü için kullanılmıştır. Aynı program, literatürde verilen denklikler yardımıyla gazların termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi için de kullanılmıştır. Ayrıca EES (Engineering Equation Solver) adlı programla hesaplanan bu termofiziksel değerlerin teyit edilmesi sağlandığından, entalpi, entropi, serbest entalpi ve denge sabiti gibi değerlerin hesaplamalara doğru yerleştirildiği anlaşılmaktadır.

## 2. TEZ KONUSU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1 Hibrit Sistem Gereksinimini Doğuran Nedenler

Bir yakıtın kimyasal enerjisini, elektrik veya mekanik enerjiye dönüştüren bir cihazın ısı verimi, üretilen enerjinin tüketilen yakıtın kimyasal enerjisine oranıdır. Yakıtın kimyasal enerjisi, tüketilen yakıtın miktarıyla alt ısı değerinin çarpımıdır. Alt ısı değerinin, üst ısı değerine tercih edilmesinin sebebi, mevcut teknolojilerle elektrik ve mekanik enerji üreten cihazların çalışma sıcaklıklarının, oluşan egzoz gazındaki subuharını yoğunlaştırmak için çok yüksek olmasıdır. Kimyasal enerjiden, elektrik veya mekanik güç üreten enerji sistemlerinin ısı verimi, üretilen gücün toplam kapasiteye oranına bağlı olarak değişmektedir. Kara taşıtlarının güç ihtiyacının son derece değişken olması sebebiyle, üretilecek güç, ısı veriminin en yüksek olduğu miktara değil, karşılanması gereken yüke bağlıdır. Bu sebeple kara taşıtlarının motorları, çoğu zaman ulaşabilecekleri ısı veriminin çok altında çalışmaktadır.

Hibrit (veya hibrit) bir güç sistemi, aynı anda birden fazla sayıda tahrik sistemiyle çalışır. Son yıllarda trafiğe çıkan hibrit içten yanmalı motorlarda, bir elektrik motoruyla bir İYM, seri veya paralel çalışarak, taşıtı tahrik eder. Elektrik motorunun jeneratör modunda da çalıştırılabilir olması, aracın frenlenmesi esnasında, kinetik enerjisinin bir kısmının jeneratör tarafından elektrik enerjisine dönüştürülerek, birbirine bağlanmış pillerde depolanmasını sağlar. Enerjinin, piller vasıtasıyla depolanabilmesi, frenleme enerjisinin geri kazanımının yanında, İYM'un üretmesi gereken gücün, ihtiyaç duyulan anlık yükten nispeten bağımsız kalabilmesini sağlar. Bu sayede motor, ısı veriminin maksimum olduğu noktaya daha yakın bir bölgede çalıştırılır veya çok düşük yüklerde tamamen kapatılarak, araç, pil tarafından beslenen elektrik motoruyla tahrik edilir. Hibrit içten yanmalı motorların yanında, yakıt piliyle tahrik edilecek araçların da, hibrit yakıt pili olarak düzenlenmesiyle, aracın frenleme enerjisinin bir kısmının, hibrit içten yanmalı motorlarda olduğu gibi pillerde depolanması mümkündür.

Yakıt pili – ısı makinası hibrit sistemlerindeyse, yakıt pili, elektriği, yakıttan direk veya bir yakıt dönüştürücüsünün ürettiği hidrojen den üretmekte, ısı makinasıysa, bu üretimden arta kalan kimyasal enerjiyle çalıştırılmakta ve hidrojen üretimi için gerekli ısıyı sağlamaktadır. Amaç elektrik üretimiye, motorun mekanik gücü, jeneratör yardımıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Kara taşıtlarında mekanik güç üretimi amaçlandığından, yakıt pilinin ürettiği elektrik, elektrik motoru vasıtasıyla mekanik enerjiye dönüştürülecektir. Bu sistemlerin literatürde rastlanılan örnekleri, genellikle merkezi enerji üretimi veya kojenerasyon maksadıyla tasarlanmıştır. Ancak yakıt pili - ısı makinası hibrit sistemleri de, kara taşıtlarının tahrik edilmesi için tasarlanırsa, bunların ilave pillerle donatılarak, pilin kapasitesine bağlı oranda enerji depolaması sağlanabilir. Hibrit sistemlerin kara taşıtlarına uygulanmasında karşılaşılan başlıca sorun, farklı tahrik sistemlerinin, ürettikleri toplam gücün ağırlık toplamına oranının, mevcut tahrik sistemlerinden fazla olmayacak şekilde tasarlanmasıdır.

Tersinir bir yakıt pilinin üretebileceği elektrik enerjisi, yakıtın yükseltgeme tepkimesinin serbest entalpi değişimine eşittir. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığının artışıyla, serbest entalpi değişimi azalacağından, tersinir yakıt pilinin ısı verimi de çalışma sıcaklığıyla düşecektir [23]. Fakat gerçek tersinir yakıt pilleri söz konusu olduğunda, sıcaklığın düşüşüyle beraber tepkime kinetiğinin yavaşlaması, polarizasyon ve aktivasyon kayıplarının artmasına sebep olur. Bu tür kayıpların artmasıyla, düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin gerçek verimi, yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerine oranla akım yoğunluğuyla çok daha hızlı azalır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta çalışan bir yakıt pilinden çıkan gazların enerjisi de bir ısı makinasında güce dönüştürülebilir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin anot çıkışında değerlendirilemeyen sıcak yanabilir gazlarının, gaz türbini ve/veya buhar türbinleri gibi ısı makinalarında ilave güce dönüştürülmesi önerilmiştir [24]. Yakıt pili ve ısı makinasının beraber çalıştıkları bu sistemler yakıt pili - ısı makinası hibrit sistemleri olarak tanımlanmıştır. Sung ve arkadaşları bu tür bir hibrit sistemle ilgili yaptıkları termodinamik analizde, yüksek sıcaklıkta çalışan tersinir bir yakıt pili ile bu yakıt pilinin atık ısı ve gazını değerlendiren Carnot ısı makinasının ısı veriminin, standart şartlarda (25°C, 1 atm) çalışan tersinir bir yakıt pilinin verimine eşit olacağını kanıtlamışlardır [25]. Winkler'e göreyse yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pili – ısı



makinası hibrit sistemleriyle %80'lere varan sistem verimliliğine ulaşılması mümkündür [26]. Bu oran 1999'dan bu yana A.B.D. Enerji Bakanlığı tarafından hedef olarak belirlenmiştir [27].

Ancak hareketli bir aracı çalıştıran tahrik sisteminin ısı veriminin yanında, araçta kapladığı hacim ve ağırlık da tahrik sisteminin teknik olarak uygulanabilmesi için gerekli bir şart olacaktır. Bunun sebebi aracın ataleti ve sürtünmesinin kütlesiyle beraber artmasıdır. Bu bağlamda tahrik sistemi, öncelikle sağladığı gücün, hacmine oranı olan güç yoğunluğu (güç/hacim) ya da tahrik sisteminin kütlesine oranı olan özgül güçle (güç/kütle) değerlendirilebilir [23]. Katı oksit yakıt pili 0,1 kW/kg'lık özgül güce 950°C'de, ergimiş karbonat yakıt pili 0,04 kW/kg'lık özgül güce 650°C'de, fosforik asit yakıt pili 0,09 kW/kg'lık özgül güce 190°C'de, proton taşıyan membranlı (PEM) yakıt pili de 0,8 kW/kg'lık özgül güce 80°C'de ulaşmaktadır.

Farklı yakıt pillerinin özgül güç ve çalışma sıcaklıkları karşılaştırıldığında otomotiv alanındaki uygulamalar için PEM yakıt pillerinin daha uygun olduğu görülmektedir, çünkü çalışma sıcaklığının düşük olması, motorun en kısa sürede devreye girmesi için, en düşük enerjiyi gerektirmektedir. Ayrıca özgül gücün yüksek olması da aracın ivmelenmesini kolaylaştıracaktır [28]. Günümüz içten yanmalı motorlarının güç yoğunluğu 1 kW/L'deyken, PEM yakıt pillerindeki teknolojik ilerlemelerle beraber 1 kW/kg'lık özgül güce ulaşmıştır [29]. Diğer taraftan içten yanmalı motorların maliyeti 10\$/kW civarındayken [23], A.B.D Enerji Bakanlığı tarafından 2000 yılında yapılan bir araştırmaya göre yakıt dönüştürücüsünü de içeren 50 kW güç üreten bir PEM yakıt pilinin maliyeti 300 \$/kW'tır [30]. Ancak yakıt pillerinin otomotiv ve diğer sanayi kollarında ticarileşebilmesi için maliyetten önce çözülmesi gereken çok farklı teknik sorunlar da bulunmaktadır. Aşağıda bu teknik sorunlar irdelenerek, bunların çözümü hakkında literatürdeki öneriler anlatılmaktadır.

Yukarıda farklı yakıt pili türleri için verilen değerler, tahrik sisteminin güç yoğunluğu olmakla beraber, gerçek bir karşılaştırma yapılabilmesi için tahrik sisteminin yanında, yakıtla doldurulmuş deponun da güç yoğunluğunun dikkate alınması gerekmektedir, çünkü tahrik sisteminin yanında depo da araçta bir yük oluşturarak ivmelenmesini ve buna bağlı yakıt tüketimini etkilemektedir. Diğer taraftan deponun ağırlığının, aracın toplam ağırlığına oranının, otobüs, kamyon gibi

daha büyük araçlarda daha az olması, özellikle direk hidrojenle çalışan yakıt pili teknolojisi uygulamalarının ilk olarak bu tür araçlarda uygulanmasını sağlamıştır.

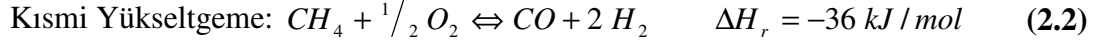
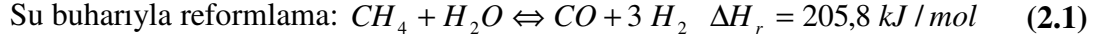
Bu amaçla Ballard'ın 5. kuşak yakıt pili teknolojisi ile donatılmış 27 adet Citaro marka otobüs, Avrupa için temiz kentsel ulaşım programı kapsamında Avrupa'nın 9 farklı şehrinde düzenli sefere konmuştur [31]. Otobüs sürücülerinin görüşüne göre araçta depolanan hidrojenin enerjisiyle beslenen yakıt pillerinin tahrik ettiği otobüsler, egzoz salınımı, koku, konfor ve güvenlik konusunda kurulu teknolojiye oranla gelişme göstermişken, hız ve ivme konusunda yeterli değildiler [32]. Bu öznel görüşün ortaya çıkmasında, yakıt pilinin 1 kW'lık maximum güce ulaşabilmesi için 3 saniye gerekmesi de önemli rol oynamaktadır [33].

Hidrojenin araçlarda bir yakıt olarak kullanılması için gerekli bir şart da, yakıt ikmali için kullanılacak akaryakıt istasyonu ile buna bağlı üretim ve dağıtım altyapısının, aracın menziline sınırlamayacak şekilde yaygınlaşmış olmasıdır. Şehir içi ulaşımında kullanılacak otobüslerin, taşıtta depolanmış hidrojenle çalıştırılması, otobüs filosunun belli hatlarda çalıştırılarak, tek bir merkezde yakıt ikmalinin planlanmasıyla mümkün olabilir. Ancak otomobillerin taşıtta depolanmış hidrojenle çalıştırılması için, hidrojenin merkezi bir tesiste üretimi ve depolanması, bunun istasyonlara dağıtımı ve istasyonlardan araçlara ikmalini sağlayan gelişmiş ve de yaygın bir hidrojen altyapısı gerekmektedir. Bunun sebebi otomobillerin hareketlilik konusunda kullanıcılarına sağlaması gereken özgürlükten dolayı, planlanmış hatlarda çalıştırılmamasının yanı sıra, bunları kullanan tüketicilerin, ikmal konusunda tek merkezden yapılacak bir planlamaya da tabi olamamasıdır. Ayrıca dolu hidrojen deposunun ağırlığının, aracın toplam ağırlığına oranı, aracın aynı menzile ulaşabilmesi için, otomobillerde otobüslere oranla daha fazla olacaktır. Bu sebeple otomobillerin yakıt piliyle çalıştırılması için sıvı yakıtların hidrojene dönüşümünü araçta sağlayacak yöntemler dikkate alınmaktadır.

## **2.2 Hidrojen Üretiminde Kullanılabilecek Yakıtlar**

Hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde ilk aşama, bunların su buharı ve/veya oksijen ihtiva eden hava ile CO ve H<sub>2</sub> karışımı olan sentez gazına (syngas) dönüştürülmesi olan gazlaştırmadır. Doğalgaz içinde en fazla oranda bulunan metan gazı, hidrokarbonlardan en küçük ve hidrojen/karbon oranı en yüksek olanıdır. Denklem

(2.1)'deki metanın su buharıyla reformlanması endotermik bir tepkimeyken, metanın oksijen ya da oksijen ihtiva eden hava ile gazlaştırılması olan denklem (2.2)'deki kısmi yükseltgeme tepkimesi, ekzotermik bir tepkimedir.



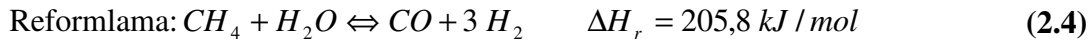
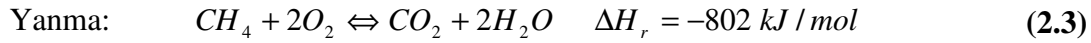
$\Delta H_r$  : Tepkime Entalpisi

Denklem (2.1)'deki buharlı reformlama ile denklem (2.2)'deki kısmi yükseltgeme karşılaştırılırsa, hidrojen saflığı açısından su buharındaki hidrojenin de ürüne dönüştürülebilmesinden dolayı su buharıyla reformlama daha uygun görünmektedir [34]. Ayrıca kısmi yükseltgemedeki oksijen kaynağı olarak hava kullanılırsa, denklem (2.2)'deki gibi bir stökiyometrik tepkimede bir mol metanın ürünlere dönüşümü sürecinde 1,88 mol azot da tepkime ürünlerini seyreltmektedir. Yaygın bir doğalgaz altyapısının var olması ve doğalgazın ana yapıtaşı olan metanın, hidrojen – karbon oranı en yüksek olan hidrokarbon olması nedeniyle, endüstriyel hidrojen üretiminde doğalgazın su buharıyla katalitik reformlanması tercih edilmektedir. Xu ve diğerleri tarafından metanın buharla katalitik reformlanması için matematiksel bir model önerilmiştir [35].

Yanma tepkimeleri haricindeki kimyasal tepkimelerde, tepkenlerin ancak bir kısmı ürüne dönüşür. Tepkenlerin ürünlere dönüşümü, sayısal olarak dönüşüm oranıyla ifade edilir. Yukarıdaki tepkimelerde dönüşüm oranı, tepkime sürecinde sentez gazına dönüşen, yani kaybolan metan miktarının, reformer girişindeki metan miktarına oranıdır. Metanın ya da doğalgazın sadece su buharıyla reformlanması endotermik bir tepkime olduğundan, dönüşüm oranı ve ürünün istenilen miktara ulaşabilmesi için çok geniş ısı değiştirici yüzeylerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple bu yöntem daha çok yüksek saflıkta merkezi hidrojen üretiminde kullanılmaktadır.

Diğer taraftan yükseltgeme tepkimeleri ekzotermik olmalarından dolayı daha hızlı gerçekleştiklerinden, küçük bir reaktörde kısmi yükseltgeme tepkimesinin dönüşüm oranı ve ürün eldesi aynı reaktör hacminde gerçekleşen, endotermik buharlı reformlamaya göre çok daha yüksek olacaktır [36]. Bu sebeple hidrokarbonlardan hidrojen üretiminde, bu iki yöntemin yanında, bunların adyabatik bileşimi olan,

ototermal reformlamayla (autothermal reforming) beraber, başlıca 3 yöntem uygulanmaktadır [37]. Ototermal reformlamada, buharlı reformlamının gerçekleştiği ortama hava da sokularak, buharlı reformlama için gereken tepkime ısı, ortamda bulunan metanın bir kısmının oksijenle yakılmasıyla elde edilir. Ototermal reformlama sürecinde aynı anda gerçekleşen başlıca tepkimeler denklem (2.3), denklem (2.4) ve denklem (2.5)'de gösterilmiştir. Ortamda su buharı ve CO'in bulunması, denklem (2.5)'deki su gazı tepkimesinin de belli oranlarda gerçekleşmesini sağlar. Tepkimelerin dönüşüm oranı, tepkenlerin birbirine oranına ve sıcaklığa bağlıdır. Termodinamiğin I. Kanunu ve II. Kanunu aynı anda uygulanarak dönüşüm oranları teorik olarak hesaplanabilir.

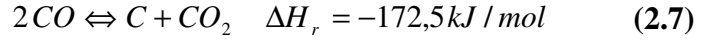
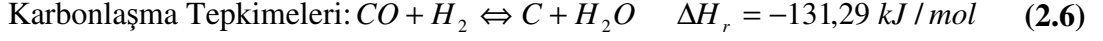


Ototermal reformlamada yanma ve reformlama tepkimeleri aynı yer ve zamanda gerçekleştiğinden, hava/su buharı oranına bağlı olarak, istenilen ürün dağılımı ve sıcaklığına, eşanjör kullanılmadan da ulaşılabilir. Tepkimenin dönüşüm oranı ve üretilen hidrojenin saflığı arasında bir orta yol teşkil etmesi sayesinde doğalgazın ototermal reformlanması, küçük ölçekte hidrojen üretimi (ve bunu takiben üretilen hidrojenin elektriğe çevrilmesi) için uygun görünmektedir.

Metanın ve daha büyük alkanların reformlanması sonucunda öncelikle H<sub>2</sub> ve CO oluşmaktayken, denklem (2.5)'deki su gazı tepkimesiyle CO'in CO<sub>2</sub>'e dönüşmesi, genellikle ayrı bir reaktörde gerçekleştirilir [38]. Ancak su gazı tepkimesinin, egzotermik olması, tepkimenin yeterli oranda gerçekleşmesi için reformatın soğutulmasını gerektirir. Eğer reformatın PEM yakıt pili gibi düşük sıcaklıkta çalışan bir yakıt pilinde elektriğe dönüştürülmesi düşünülüyorsa, ürünlerin soğutulması yakıt pilinin çalışma sıcaklığına ulaşılması için de gereklidir. Reformatın soğutulmasından elde edilecek ısı, kısmen tepkenlerin şartlandırılması (ısıtma ve buharlaştırma) için kullanılabilir.

Doğalgaz, benzin gibi yüksek sıcaklıklarda sentez gazına dönüştürülebilen alkanlardan elde edilen sentez gazının soğutulması sırasında ortaya çıkan ve istenmeyen bir yan ürün de karbondur. Sentez gazının soğutulması sırasında, CO

yeterli miktarda su buharıyla yükseltgenemezse, denklem (2.6)'daki gibi ortamda mevcut hidrojeni veya denklem (2.7)'deki gibi başka bir CO molekülünü yükseltgeyerek karbona dönüştür. Bu şartlar altında CO, karbon oluşumunun başlangıcını teşkil etmektedir. Karbon parçacıkları katalizörlerin aktif bölgelerini tıkayarak buralarda reformlama tepkimesinin adımlarının gerçekleşmesini engeller.

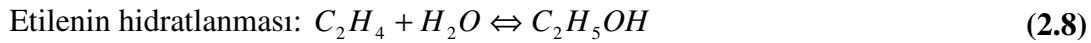


Denklem (2.6) ve (2.7)'deki tepkimelerin egzotermik olması ve CO'in bu tepkimelerin hepsinde tepken olarak yer alması, tepkimelerin rekabetini ortaya çıkarmaktadır. Karbonlaşma tepkimelerinin, su gazı tepkimesinden daha egzotermik olmasıysa, alkanların gazlaştırılmasında olduğu gibi, CO'in oluştuğu tepkime ortamında, karbon oluşumunun engellenebilmesi için sıcaklığın yüksek tutulmasını gerektirmektedir. Bu sebeple alkanlar, buharlı reformlama sürecinde sıcaklığın yeteri kadar yüksek olmaması durumunda karbonlaşma eğilimi gösterir.

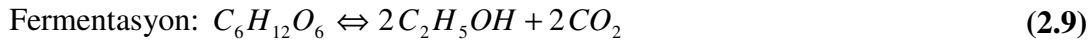
Karbon oluşumunu azaltmak için su buharı/yakıt oranının artırılması da diğer bir seçenektir. Ancak gerek tepkime sıcaklığının, gerekse su buharı/yakıt oranının artışıyla, tepkenlerin şartlandırılması için gereken ısı miktarı arttığından, reformerin verimliliği düşmektedir. Her ne kadar reformatın, PEM yakıt pili sıcaklığına düşürülmesi sürecinde bir miktar ısı serbest kalsa da, bunun ancak bir kısmı tepkenlerin şartlandırılmasında kullanılabilir. Sistem verimliliğinin artırılması için, ısı geri kazanımı amacıyla eşanjörlerin yüzey alanının artırılmasıysa, ağırlığı arttıracığından, alkanların reformlanarak yakıt pillerinde, hidrojen kaynağı olarak kullanılması, kara taşıtları için uygun değildir.

Alkoller OH grubu içeren, hidrokarbon temelli, standart şartlarda sıvı halde bulunan yakıtlardır. OH grubundaki hidrojen atomu komşu bir molekülün oksijen atomu ile hidrojen köprüsü oluşturur. Moleküllerdeki polarite sonucu oluşan hidrojen köprüleri, aynı molekül ağırlığına sahip olan apolar moleküllere oranla, polar moleküllerin kaynama noktalarının çok daha yüksek sıcaklıklara çıkmasını sağlamaktadır [39]. Bu sayede metan, etan gibi alkanları, yüksek basınçta saklamak gerekirken, bunların alkolleri olan metanol ve etanol gibi hidrokarbonlar, standart şartlarda sıvı halde depolanabilirler.

Doğalgaz, benzin gibi alkan karışımlarının reformlanması, öncelikle H<sub>2</sub> ve CO oluşmakta, CO ise su gazı tepkimesiyle CO<sub>2</sub>' e dönüştürülmekteyken, alkollerin reformlanması H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> direkt oluşmaktadır [40]. Yakıt dönüşümünün alkanlara oranla nispeten düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi ve CO oluşumunun bu sebeple daha az olmasından dolayı alkoller araçta yakıt dönüşümü için alkanlara göre daha uygun görünmektedir. Metanol ve etanolün reformlanmasıyla ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Etanol, günümüzde ticari olarak, petrol naftasının termal parçalanmasıyla üretilen etilenin, denklem (2.8)'deki gibi hidratlanmasıyla üretilir [41].



Biyomasın fermentasyonu olan denklem (2.9)'daki oksijensiz ortamda glikozun etanol ve CO<sub>2</sub>'e dönüşümüyle, etanolün yenilenebilir üretim yöntemidir [42].



Denklem (2.10)'daki etanolün su buharıyla stökiyometrik reformlanması, metanın reformlanmasına oranla daha fazla hidrojen üretmekteyken, daha az enerji gerektirir.

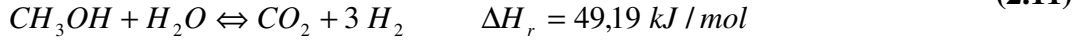
Etanolün Reformlanması :



ZrO<sub>2</sub> tarafından desteklenmiş, ağırlıkça % 2 oranında Rh içeren katalizörler, etanolü su buharı/etanol oranının 8 olması halinde, 300°C'de % 57,4'e ulaşan hidrojen seçiciliğiyle tamamen dönüştürmektedir [43]. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tarafından desteklenmiş, ağırlıkça % 20,6 oranında Ni içeren katalizörlerse, etanolü su buharı/etanol oranının 3 olması halinde, 250°C'de % 43,1'e ulaşan hidrojen seçiciliğiyle dönüştürmektedir [44]. Bu sıcaklık düzeyi doğalgaz veya benzinle karşılaştırıldığında daha uygundur.

Taşıtta hidrojen üretimi için kullanılacak bir diğer alkol de metanoldür. Denklem (2.11)'deki metanolün su buharıyla reformlanmasında, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tarafından desteklenen katalizörde CuO aktif madde, ZnO ise promotör olarak kullanılmaktadır. Tepkime sıcaklığı 200-300°C, tepkime basıncıysa 1-3 bar aralığındadır [41]. Metanolün reformlama tepkimesi için stökiyometrik şartlarda gerekli olan su buharı miktarının, tepkime sıcaklığının ve tepkime ısısının, diğer yakıtlara oranla oldukça düşük olması, metanolün taşıtta reformlama için uygun bir yakıt olmasını sağlamaktadır.

Metanolün Reformlanması:



### 2.3 Taşıtta Yakıt Reformlamanın Faydaları Ve Karşılaşılan Güçlükler

A.B.D'deki şehirçi sürüş çevrimine göre olağan İYM, hibrit İYM ve hibrit yakıt pili ile donatılmış araçların depodan tekerleğe verimi sırasıyla %12,6, %27,2 ve %26,6 olarak hesaplanmıştır [22]. Her üç tahrik sisteminin de kurulu bir altyapısı bulunan benzinle beslendiği varsayılarak, karşılaştırılan sistemlerin aynı kaynaktan tekerleğe verime sahip olması sağlanmıştır. Yakıt pilli tahrik sisteminin beklenmeyecek derecede düşük bir verime sahip olmasının sebebi, benzinin hidrojene dönüşümü ve bunu takip eden hidrojenin yakıt pilindeki yükseltgenme sürecinin %35 gibi çok düşük bir verimliliğinin bulunmasıdır.

Benzinin hidrojene dönüştürülmesindeki verimliliğin düşük olmasının sebebi, bu tepkimenin oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinin sonucunda, reformatın PEM yakıt pili sıcaklığına soğutulması sürecinde ortaya çıkan ısı kayıplardır. Amerikan Enerji Bakanlığı taşıtta yüksek sıcaklıkta ototermal reformlamayla üretilen hidrojenle çalıştırılan yakıt pilli araçlarda sağlanan yakıt tasarrufunun, hibrit içten yanmalı motorlarınkinden daha fazla olmadığına karar vererek, bununla ilgili araştırmalara sağladığı desteği çekmiştir. Bu karara yakıt tasarrufu yanında 50 kW'lık bir araç için konan, 20°C ortam sıcaklığında kalkış süresinin 1 dakikadan kısa, kalkış için gerekli olan enerji miktarının 2 MJ'den az olma hedefine ulaşamaması sebep olmuştur [45].

Hidrojene dönüştürülen sıvı yakıt yerine araçta depolanmış hidrojenle beslenen yakıt pili tahrikli bir motorun, depodan tekerleğe verimiyse çok daha yüksek olacaktır. A.B.D'deki birleşik şehirçi ve şehirdışı sürüş çevrimlerine göre 1920 kg ağırlığındaki taşıtta depolanmış hidrojenle beslenen aracın yakıt verimliliği, 1695 kg ağırlığındaki hibrit içten yanmalı motordan 2,9 kat daha fazla olurken, ivmelenmede iki araç da aynı başarıyı göstermişlerdir [46]. Ancak ticari açıdan hidrojenin taşıtta depolanması, hidrojen altyapısı, yakıt ikmalindeki mekanik sorunlar, sınırlı menzil, deponun sebep olduğu ilave ağırlık ve yüksek basınçta hidrojen taşımaya bağlı ilave güvenlik önlemleri gibi sorunları beraberinde getirmektedir [47].

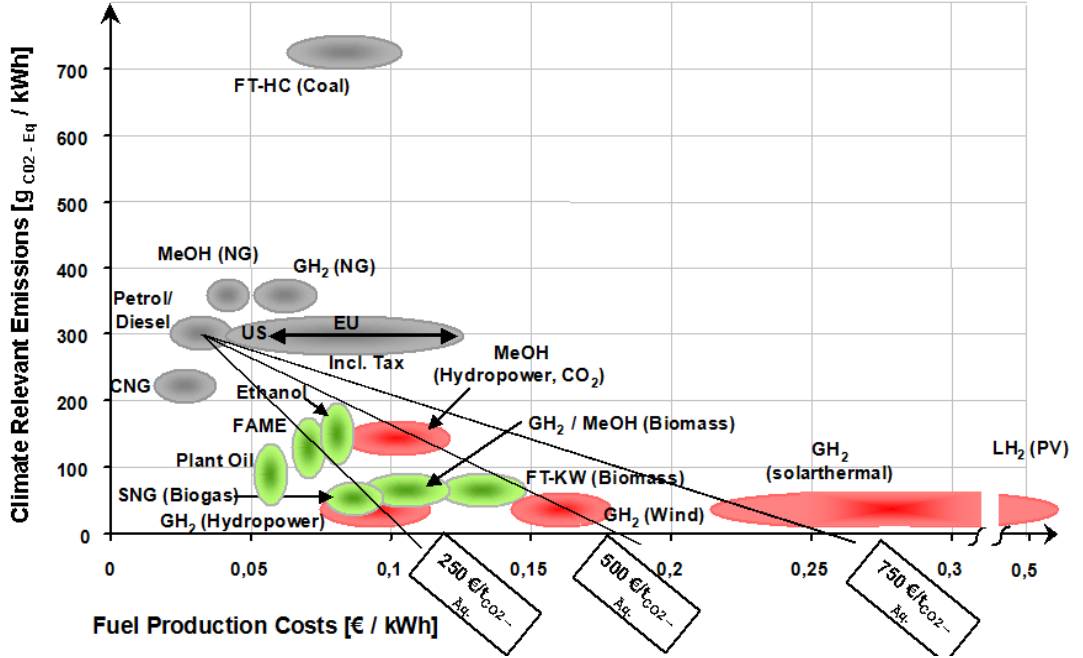
Hidrojenin 120 kJ/kg olan alt ısı değeri, metanol (21 kJ/kg), etanol (28 kJ/kg) ve benzin (45 kJ/kg) gibi diğer sıvı yakıtlara oranla çok daha yüksektir. Ancak hidrojenin saklandığı dolu bir deponun enerjisinin, yakıt ve deponun toplam ağırlığına oranı olan toplam enerji yoğunluğu, hidrojeninde diğer sıvı yakıtlara oranla çok daha düşüktür [48]. Hidrojen, metanol, etanol ve benzin depolarının, yakıtla doldurulduğunda 50 kg ağırlığı olduğu varsayılacak olursa, 340 atm 'de depolanmış olan hidrojenin kütlesi, dolu deponun kütesinin sadece %7,5'ini oluşturmaktadır. Darası 12 kg ve hacmi 50 litre olan sıvı yakıt depoları ise metanolla doldurulduğunda 51,35 kg ( $12+50*0.787$  kg/L), etanolla doldurulduğunda 51,45 kg ( $12+50*0.789$  kg/L), benzinle doldurulduğundaysa 49 kg'dır ( $12+50*0.74$  kg/L). Sonuç olarak sıkıştırılmış hidrojen, metanol, etanol ve izooktanla modellenen benzinin toplam enerji yoğunlukları sırasıyla 9 ( $120*7,5\%$ ), 16,2 ( $21*50*0,787/ 51,35$ ), 21,3 ( $28*50*0,789/ 51,45$ ) ve 33,9 ( $45*50*0,74/ 49$ ) kJ/g depo olmaktadır. Hidrojenin toplam enerji yoğunluğu dikkate alındığında, sadece tren, gemi, otobüs, kamyon gibi büyük araçların hidrojenin taşıtta depolanması için yeterli hacmi karşıladıklarından, araçta depolanan hidrojenle “0 salımlı araç” olarak çalıştırılması mümkündür [49].

Yukarıda “0 salımlı araç” olarak kastedilen, araçların sadece depodan tekerleğe olan salınımidir. Ancak bir aracın sebep olduğu gerçek CO<sub>2</sub> salınımı, hidrojenin benzin istasyonuna dağıtımını da kapsayan, birincil enerji kaynağının hidrojene dönüştürülerek, araç deposunda tüketime hazır hale getirilene kadar sebep olduğu salınımları da kapsamaktadır. Haliyle bu tür araçların sıfır salınıma ulaşmaları için kaynaktan depoya salınımla, depodan tekerleğe olan salınım toplamının sıfır olması gerekmektedir. Bu sebeple hidrojenle beslenen yakıt pili veya hidrojenin yakıldığı İYM ile tahrik edilen araçların mevcut yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlardan daha temiz olduğunun iddia edilebilmesi için öncelikle hidrojenin farklı birincil kaynaklara göre kaynaktan depoya salınımlarının belirlenerek mevcut yakıtlarla karşılaştırılması gerekir.

Bir PEM yakıt pilinin direk olarak beslenebileceği tek yakıt hidrojen olmasa da, PEM yakıt pili gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinin, formik asit [50], orta büyüklükte hidrokarbonlar [51] ve alkollerle [52] beslenmesi, koklaşma, katalizör zehirlenmesi, düşük katalitik aktivite, polarizasyon kayıpları ve yakıt atlaması gibi teknolojik sorunlara sebep olmaktadır. Alternatif yakıtlar yenilenebilir birincil kaynaklardan üretilse de, kaynaktan depoya salınımla ilgili kaygılar yenilenebilir



yakıtlar için de söz konusudur. Bazı ticari yakıtlar ile ikincil enerji kaynakları, bunların birincil enerji kaynaklarının iklimi etkileyen salınımları ( $g_{CO_2}/kWh$ ) ile üretim maliyetlerine ( $€/kWh$ ) bağlı olarak **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir [53].



**Şekil 2.1:** İkincil enerji kaynaklarının salınım ve üretim maliyetleri [53].

#### 2.4 Taşıtta Yakıt Reformlamada Hibrit Sisteminin Sağladığı Faydalar

Bir tahrik sisteminin çoğu zaman veriminin en yüksek olduğu yükte çalıştırılmaması, ortalama verimliliğin en yüksek verimlilikten çok daha düşük kalmasına sebep olur. Isı makinaları en yüksek verime en yüksek kapasitelerine yakın yüklerde ulaşmaktayken, yakıt pilleri, en yüksek kuramsal verime açık devre potansiyelinde, yani üretilen gücün minimum olduğu sifıra yakın yükte ulaşırlar; yakıt pillerinin verimliliği ürettikleri gücün artışıyla beraber düşer. Yakıt pilleri ve ısı makinaları hakkındaki gerçekçi gelişmelere bağlı görünüm, kurulu kapasitenin %45'inden daha düşük yüklerde yakıt pillerinin içten yanmalı motorlardan daha verimli çalışacaklarını göstermektedir [54].

İçten yanmalı motorların verimini arttırmak için bu motorların kapasitelerinin de düşürülmesi mümkündür. Ancak tüketiciler araçları yakıt ekonomisinin yanında, araçtan elde edebilecekleri en yüksek ivmelenme ve hızın bağlı olduğu motor gücüne bağlı olarak da değerlendirmektedirler. İçten yanmalı motorla yakıt pilinin yüke bağlı verimlilik fonksiyonlarında birinin veriminin en düşük olduğu bölgede diğeri en

yüksek verime ulaşmaktadır. Bu sebeple belli bir nominal gücün üretimi için, yakıt pili ve içten yanmalı motor paralel çalışırsa, yük-verim fonksiyonu bunların aynı gücü ayrı ayrı üretmesine oranla yüke bağlı olarak daha az dalgalanmaktadır.

Japonya’da tasarlanmış olan bir hibrit kojenerasyon sistemi, hidrojen – doğal gaz karışımı ile çalışan bir gaz motorunu bir PEM yakıt piliyle paralel çalıştırmaktadır. PEM yakıt pilinin hidrojenini üreten reformer, talep edilen elektrik yükünün, yakıt pilinin kapasitesini aşması halinde, ürettiği ilave hidrojenin bir kısmıyla gaz motorunu da beslemektedir. Yakıt pili, hibrit kojenerasyon sisteminin kısmi yükünü karşılarken, yükte artış yönünde dalgalanmalar olması halinde, gaz motoru da devreye girerek, ilave yükü karşıladığından, hibrit sistemin en yüksek verimi yakıt pilinin verimine, tam yükteki verimi ise gaz motorununkine benzemektedir [55].

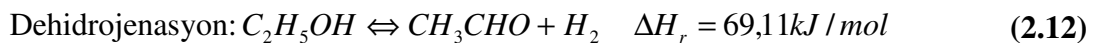
Kojenerasyonda olduğu gibi mobil araçlarda kullanılacak hibrit bir tahrik sisteminin yükündeki ani artışlar, içten yanmalı motor tarafından karşılanırken, yakıt pili kısmi yükte aracı çok daha yüksek verimde çalıştıracaktır. Yukarıda tanıtilen hibrit sistem kavramı, sabit bir uygulama olmasına rağmen, hibrit sistemle tahrik edilen bir aracın, sadece yakıt pili ile tahrik edilen bir araca oranla daha ekonomik olabileceğini göstermektedir. Bunun sebebi hibrit sistemin toplam kapasitesinin içten yanmalı motor tarafından karşılanması planlanan kısmının, yakıt piline oranla daha düşük bir ilk yatırım maliyetiyle karşılanabilmesidir. Ancak asıl sorun hareketli tahrik sisteminin güç yoğunluğunun, sabit bir uygulama olan kojenerasyona oranla, çok daha yüksek bir değere ulaşmasının gerekmesidir.

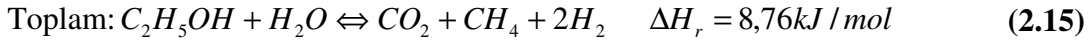
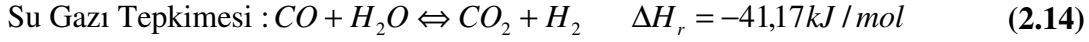
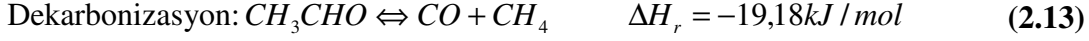
Gerek soğuk kalkış, gerekse yükteki dalgalanmalar araçta depolanmış hidrojenle beslenen yakıt pili için ciddi sorun teşkil etmemekle beraber, yakıt dönüştürücüsü-yakıt pili sistemi için değişken yükler gibi soğuk kalkış da çözülmesi gereken ciddi sorunlara sebep olmaktadır. Ototermal bir metanol dönüştürücüsü için dışarıdan ilave ısıtma olmadan, olağan sıcaklık ve ürün dağılımına ulaşılabilmesi için gerekli olan süre 175 saniyedir [56]. Soğuk kalkış sorununun çözümü için Zur Megede tarafından içten yanmalı motor-yakıt pili hibrit sistemi bir patentte önerilmiştir. Bu tasarımda içten yanmalı motorun egzoz gazlarının ısısı, yakıt dönüştürücüsünün, yakıt pili için gerekli olan hidrojeni üretebileceği sıcaklığa ulaştırana kadar, araç sıvı yakıtla beslenen bir içten yanmalı motor tarafından tahrik edilmektedir. Yakıt pili ve içten yanmalı motorun soğutma sistemlerinin ortak olması, ekonomik ve hafif bir çözüm

olmanın yanı sıra, aracın soğuk kalkışıyla beraber ısınan motor, soğutma suyunu da ısıtarak yakıt pilini çalışma sıcaklığına ısıtmaktadır. Yakıt pilinin devreye alınmasından sonra içten yanmalı motor kapatılsa da, ortak soğutma sisteminin sıcaklığı yakıt pili sayesinde istenilen sıcaklıkta kaldığından, içten yanmalı motorun elektrik motoruna destek olabilmesi için tekrar çalıştırılması, çok daha az kirletici gaz salınımına sebep olacaktır [57].

İçten yanmalı motorun atık ısısının yakıt dönüşümü için kullanılması, kojenerasyon uygulamalarında da önerilmiştir. Obara ve arkadaşları tarafından önerilen hibrit kojenerasyon sistemi, biyokütle ile çalıştırılan bir Stirling Motoru ve bir yakıt pilinden oluşmaktadır. Yakıt pili için doğalgazdan hidrojen üreten reformerin ısı ihtiyacı, Stirling Motorunun egzoz gazlarının ısisından karşılanmaktadır. Stirling motoru ve yakıt pilinin ürettikleri güç ve ısı, toplu konutların ısı ve elektrik yükünün kojenerasyon yoluyla karşılanması ve talebe göre dengelenmesini sağlar [58].

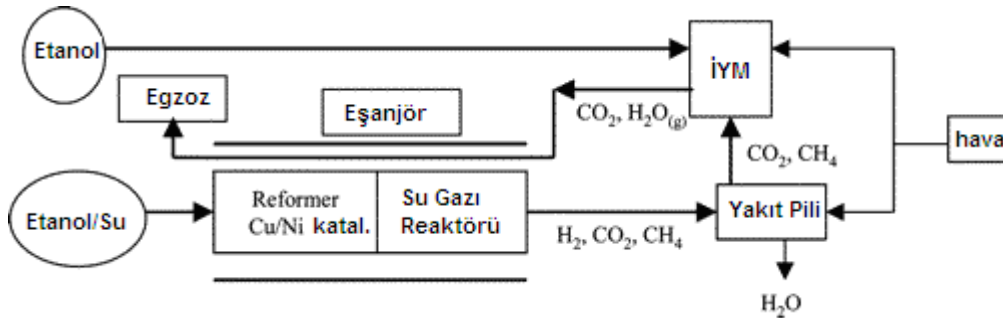
İçten yanmalı motorun atık ısısının, yakıt dönüşümü için kullanılmasının yanı sıra, yakıt pilinin anot çıkışındaki kalorifik değer içeren gazların, içten yanmalı motorda mekanik güce dönüştürülmesi de sistem verimliliğini artırabilir. Düşük sıcaklıkta etanolden dönüştürülen gazların sırasıyla önce yakıt pilinde daha sonra da buna seri bağlanan içten yanmalı bir motorda değerlendirildiği **Şekil 2.2**'deki hibrit sistem Morgenstern ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [59]. Etanol, yeni bir tür bakır-nikel katalizörde, denklem (2.12)'deki gibi düşük sıcaklıkta asetaldehite dehidrojenize edildikten sonra, asetaldehit, denklem (2.13)'de görüldüğü gibi, CO ve metana dekarbonize edilir. Etanolla beraber katalizöre giren su buharı da, burada oluşan CO'yu, CO<sub>2</sub>'e yükseltgeyerek, hidrojene dönüşür. 3 ara tepkimenin toplanması neticesinde elde edilen denklem (2.15)'deki tepkimenin stökiyometrik katsayılarına göre 1 mol etanolden ancak 2 mol hidrojen elde edilir. PEM yakıt pilinde sadece hidrojen yükseltgendiğinden, bu yöntemle elde edilen hidrojenden üretilen elektrik, denklem (2.10)'daki yöntemle kıyasla daha düşük olacaktır. Ancak bir mol etanolün dönüşümü için sadece bir mol su buharı gereklidir. Sonuçta, Denklem (2.10)'da gösterilmiş olan etanolün direk reformlanmasına oranla, denklem (2.15)'deki tepkime, gerek daha az su buharı, gerekse daha az ısı gerektirmesinden dolayı, taşıtta reformlama için daha uygun bir seçenektir.





Reformatın içindeki metan gazı yakıt pilinde herhangi bir tepkimeye girmeden, dönüşmeyen etanolla beraber içten yanmalı motorda mekanik enerjiye dönüşmekteyken, içten yanmalı motorun egzoz gazları da reformeri ısıtarak endotermik tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli ısıyı sağlamaktadır. Böylece çift taraflı bir ısı ve gaz geri kazanımıyla, ısıl verimin artırılması hedeflenmiştir. Gerekliğinde içten yanmalı motora direk etanol enjekte edilerek tam yükün karşılanması sağlanmaktadır. Ancak kullanılan katalizörün su gazı tepkimesindeki seçiciliğinin çok düşük kalması, bu tepkime için ilave bir su gazı reaktörüne gereksinim duyulmasına sebep olmuştur [59]. Su gazı reaktörü çıkışında, ürünlerin içinde kalan CO miktarının PEM yakıt pili için uygun seviyeye düşürülmesi için ilave reaktörler gerekmektedir.

PEM Yakıt Pili'nin katalizörü Pt veya CO'e daha dayanıklı Pt alaşımları (PtRu) içermektedir. Platin içeren katalizörlerde besleme gazındaki CO miktarı 10 ppm'in altında olması gerekirken, Rutenyum alaşımlar 100 ppm'e kadar zehirlenmeye direnç gösterebilmektedir [60]. Bu oranların üzerinde CO tersinmez bir biçimde katalizör tarafından adsorbe edildiğinden ve de CO tarafından tıkanan katalitik bölgeler de H<sub>2</sub>'i adsorbilemediğinden, hidrojenin katalitik bölgelerde protona iyonize edilmesi engellenmiş olur. Su gazı tepkimesi kimyasal dengeyle sınırlanmış olduğundan istenilen CO oranına ticari katalizörler ulaşmamaktadır. Ancak su gazı tepkimesi CO'ü azaltırken, aynı anda H<sub>2</sub> eldesini de arttırdığından, bu tepkime, reformat karışımının CO'den temizlenmesinde öncelikli olarak uygulanır [61].

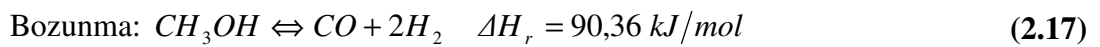
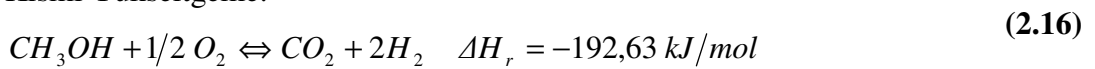


Şekil 2.2: Yakıt pili-ısı makinası hibrit sistemi [59].

Su gazı tepkimesinden sonra kalan CO'nin hidrojenle metanlaştırılması bir temizleme yöntemi olarak mümkün olsa da gaz karışımında CO'e oranla çok daha fazla miktarda bulunan CO<sub>2</sub>'in de metanlaşma eğilimi göstermesi hidrojen eldesini düşürecektir. Metan içten yanmalı motorda değerlendirilebilse de CO ve CO<sub>2</sub>'in metanlaşma eğilimi gösterdiği sıcaklıklar arasındaki pencere çok dar olduğundan tek kademeli temizleyicilerde metanlaştırma istenilen sonucu vermemektedir. Bir diğer yöntem olan seçimli yükseltgeme, CO'nin H<sub>2</sub>'e kıyasla daha fazla olan yükseltgenme potansiyelinden yararlanmaktadır. Gaz karışımına %2 oranında hava karıştırılarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde desteklenen Pt, Ru ve Rh soymetallerden oluşan katalizörlerde, CO oksijenle, CO<sub>2</sub>'e yükseltgenmektedir. Süreç sırasında bir miktar hidrojen de su buharına yükseltgenebildiğinden, seçimli yükseltgeme yöntemiyle reformata karıştırılan hava miktarının artırılmasıyla CO'nin tamamı hidrojen eldesini etkilemeden yükseltgenemez [62].

PEM yakıt pilinin verimi, çalışma şartlarının yanında reformer tarafından üretilen gazdaki hidrojenin saflığına da bağlıdır. Düşük sıcaklıkta metanolden hidrojen üreten bir katalitik ototermal reformerin, laboratuvar ölçeğinde yapılan testlerinde, reformere ortam sıcaklığında giren metanol, su ve havadan, 200°C'de reformat üretilmiştir. Reformerde, denklem (2.16)'daki metanolün kısmi yükseltgenmesi, denklem (2.11)'deki metanolün buharla reformlanması, denklem (2.17)'deki metanolün bozunması ve denklem (2.14)'deki su gazı tepkimesi gerçekleşmektedir.

Kısmi Yükseltgeme:



Reformerin ürün karışımı hacmen %50 H<sub>2</sub>, %29 N<sub>2</sub>, %20 CO<sub>2</sub> ve %1 oranında CO içermektedir. Reformere giren gazların molar oranı dikkate alındığında hidrojen üretimi kuramsal açıdan üretilebilecek miktarın %90,9'udur [56]. Bunun sebebi tepkimenin kinetik açıdan sınırlı olması sebebiyle metanol dönüşümünün tam olarak gerçekleşmemesidir. Reformatın seçimli yükseltgenmesiyle karbonmonoksit miktarı azaltıldıktan sonra reformatın yakıt pili için şartlandırılması gerekmektedir. Reformata su püskürtülmesiyle şartlandırma yöntemi, damlacıkların buharlaşmasıyla yakıt pilinin çalışma sıcaklığına soğutulmasının yanında, nem oranını da istenilen

seviyeye yükseltilir. Reformatın yakıt pilinin anoduna girmeden önce, nem oranının gereken seviyenin altında kalması, membranı kurutarak, omik direncin sebep olduğu kayıpları arttırırken, fazla olursa membrandan geçen su katodu basar [63].

#### **2.4.1 Membranlı katalitik reaktörlerin kullanımı**

Ogden ve arkadaşları tarafından taşıtta reformlama yoluyla üretilen ve taşıtta depolanan hidrojenle çalışan yakıt pili tahrik sistemleri karşılaştırılmıştır. Hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler kısmi yükseltgeme veya buharlı reformlama olup, su gazı tepkimesinden sonra karbonmonoksitten temizleme yöntemi olarak seçimli yükseltgeme seçilmiştir. Taşıtta depolanan hidrojen saf hidrojenken, metanolün buharlı reformlanmasıyla üretilen reformattaki hidrojen oranı hacmen %75, benzinin kısmi yükseltgegenmesindeyse % 35 oranında olup reformat CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O tarafından seyreltilmiştir. Yakıt pilinin beslendiği hidrojenin saflığı yakıt pilinin güç yoğunluğu ve performansını arttırmaktadır. Ayrıca yakıt pilinde saf hidrojen kullanılması, anot çıkışındaki gazın sadece H<sub>2</sub> içermesinden dolayı, beslenen hidrojen gazına karıştırılarak geri kazanımını mümkün kılar. Ancak reformatla beslenen yakıt pilinin anot çıkışındaki H<sub>2</sub> ve diğer inert gazları içeren atık gazının besleme gazına karıştırılması mümkün değildir. Seyrelmiş reformatın içindeki inert gazlar (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) yakıt pilinde tüketilmediğinden, giriş gazındaki hidrojen oranını devamlı olarak azaltacağından, reformat ile beslenen yakıt pilinin atık gazının katalitik yakıcıda yakıldıktan sonra egzozu gönderilmesi gerekmektedir [64].

Sonuç olarak yakıt dönüştürücüsü ilave ağırlığa sebep olmanın yanı sıra, bununla beslenen yakıt pilinin verimliliğinin daha düşük olmasından dolayı, aynı gücün sağlanabilmesi için daha büyük ve daha ağır bir yakıt pilinin kullanılması gerektiğinden, yakıt dönüştürücüsü bulunduran araçlar daha ağır olacaktır. Metanol dönüştürücüsü bulunduran araç, taşıtta hidrojen depolayan araçtan %10 daha ağırken, benzin dönüştürücüsü bulunduran araçsa %19 daha ağırdır. Literatüre göre 100 birimlik birincil enerjiden (ham petrol), 66 birim metanol, 76 birim hidrojen, 94 birimse benzin, ikincil enerji olarak araca ikmal edilmektedir. Taşıtta depolanan hidrojenle çalışan yakıt pili, reformattaki karbonmonoksit miktarının 20 ppm olması durumuna göre, %30 ile %60 arasında daha fazla güç sağlamaktadır [64].

Bu iddialara rağmen metanol gibi sıvı yakıtla beslenen yakıt dönüştürücülerinin yakıt pilli araçların ticarileştirilmesi, pazara daha çabuk girişi ve yakıt pili teknolojisinin

yaygınlaşmasını kolaylaştıracağı da düşünülmektedir [65]. Ancak küçük reformer ve reformat temizliyicilerinin mevcudiyeti, yakıt dönüştürücülerinin araçlarda kullanılabilmesi için bir önkoşuldur. Kimya endüstrisinde bilinen reformlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, bu gaz üretim sisteminin küçük hacimli olmanın yanı sıra son derece etkili ve değişken yük koşullarına çabuk cevap verebilmesi gerekmektedir. Bu tür bir sistemin 0,4 kW/L'lik güç yoğunluğuna ulaşabileceği tahmin edilmektedir [49].

Katalitik membranlı reaktörler, hem reformatın CO'dan temizlenme adımlarını azaltıp hem de hidrojen saflığını yükselterek, güç yoğunluğunu ve verimliliği artırır. Bunun sebebi ürünün membrandan geçirilerek tepkime ortamından uzaklaştırılarak, tepkime dengesinin ürünler tarafına kaymasının sağlanmasıdır. Bu tür yakıt dönüştürücülerinin geliştirilmesi, yukarıda bahsedilen zorlukların aşılabilmesi için uygun olabilir. Gözeneksiz katalitik membranlı reaktörler, CO yanında, CO<sub>2</sub> ile N<sub>2</sub> gibi H<sub>2</sub> dışındaki tüm inert gazları, reformattan ayrıştırılarak, çok yüksek hidrojen derişimlerine ulaşmak için, bir saflaştırma teknolojisi olarak uygulanabilir. Katalitik membranlı reaktörler, heterojen bir katalizör ile ince bir film veya tabaka olan seçimli geçirgen bir membrandan oluşmaktadır. Gözeneksiz seçimli geçirgen tabaka, bir karışımın sadece bir bileşenin bu tabaka üzerinden, saflaştırıldığı tarafa süzülmesine izin verir [66]. Saflaştırılan bileşenin tabaka üzerinden sızmasını sağlayan itici güç, bu gazın sızdığı taraftaki kısmi basıncının, diğer taraftaki kısmi basıncından daha az olmasıdır. Hidrojen üreten katalitik membranlı reaktörlerde, geçirgen tabaka üzerinden süzülerek saflaştırılan gaz hidrojendir.

Hidrojenin membran duvarından yayılarak sızdığı tarafta, hidrojenin duvardan emilmesini sağlayan bir süpürme gazı akmaktadır. Hidrojenin membran duvarından su buharıyla süpürülmesi, hidrojen gazını aynı zamanda nemlendirme suretiyle şartlandıracağından, PEM yakıt pili için istenen çalışma şartlarının ayarlanmasını da sağlayacaktır [67]. Katalitik membranlı reaktörlerin en belirgin avantajı, kataliz ve saflaştırma işlevlerinin bütünleştirilerek, ayrıştırma ve istenmeyen tepkime ürünlerinin bertaraf edilmesi için gerekli tepkime adımlarının azaltılmasının yanında, uygun reaktör tasarımıyla ürün eldesi ve tepkime seçiciliğinin de artırılmasıdır [68].

Bugüne kadar hidrojen üretimi için çalışılan gözeneksiz katalitik membranların birçoğunda paladyum alaşımları kullanılmıştır. Katalitik membranlı reaktörün,

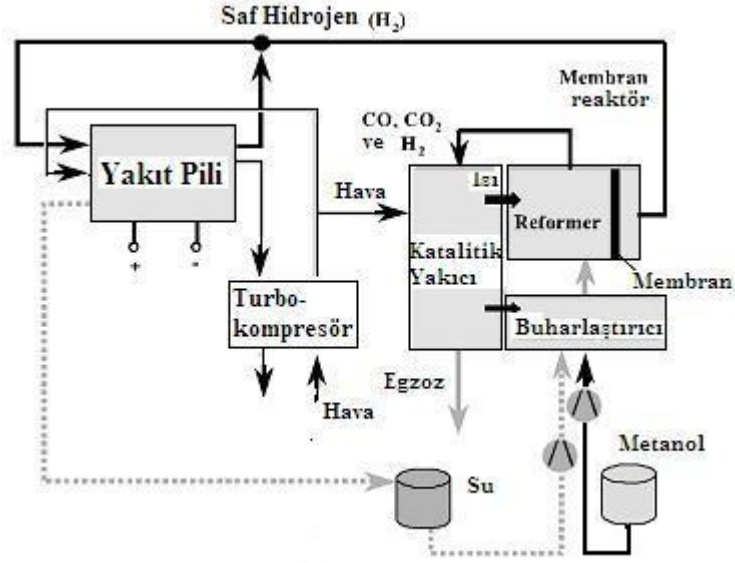
katalizör tarafında kalan gaz; dönüşmeyen tepkenler ve arta kalan tepkime ürünleri olan hidrokarbonlar, su buharı, CO, CO<sub>2</sub> ve membrandan geçemeyen hidrojenden oluşmaktadır. Kalan gazın CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O haricindeki içeriği, yakıt dönüşümünü sağlayan katalizöre komşu bir kanalda bulunan yanma katalizöründe yakılarak, buharlı reformlama tepkimesi için gereken ısının üretiminde kullanılabilir. Katalitik yanma sonucunda oluşan egzoz gazı, hava fazlasıyla ve nispeten düşük ancak gerekli ısı transferini sağlayabilecek sıcaklıkta gerçekleştiğinden, ne CO ve NO, ne de yanmamış ya da yarı yanmış hidrokarbonlar içermektedir. Katalizör tarafındaki sistem basıncının, kalan gazın kalorifik değerinin endotermik tepkimeyi gerçekleştirecek miktara ayarlanmasıyla, metal membrandan geri kazanılan hidrojen miktarı optimize edilir.

Böyle bir reaktörde metanolden üretilen kuru hidrojenin % 99.9999'dan daha fazla oranda saflaştırılması mümkündür. Bu oranda saflaştırılmış hidrojenin PEM yakıt pilinin anoduna beslenmesi, anot atık gazının geri dönüşümünü sağladığından, yakıt pilinin hidrojenden faydalanma oranını %100'e çıkarması da mümkündür. Faydalanma oranının bu şekilde 100%'e çıkarılması, çıktılarında hidrojen ve su buharı haricinde CO<sub>2</sub> ve azot da bulunduran seçimli yükseltgeme saflaştırma reaktörlerinde mümkün değildir. Han ve arkadaşlarına göre bu çeşit bir reaktör tasarımının hacmi 40 litre kütleliyse 50 kg olduğundan, 0.77 kW/L'lik güç yoğunluğu ve 0.6 kW/kg'lık özgül güce ulaşmak mümkündür [69]. Güç yoğunluğunun 0.77 kW/L ulaşması, metanolün ototermal reformlanarak seçimli yükseltgemeyle saflaştırıldığı tasarımdaki 0.4 kW/L'lik değere göre daha yüksek olmasının yanı sıra, yakıt pilinin beslendiği hidrojenin seyreltici gazlar içermemesi de Nernst potansiyelini arttırarak yakıt pilinin verimini yükseltecektir.

Wieland ve arkadaşları bir katalitik membran reaktörünün metanolden ürettiği hidrojenin bir yakıt pili bloğunu beslediği **Şekil 2.3**'deki devre şemasını önermişlerdir. Hidrojenin yakıt pilinin katotunda yükseltgenmesiyle ortaya çıkan su buharı, katodun atık gazından yoğunlaştırılır. Bu şekilde üretilen saf su, şekilde görülen katalitik yakıcının ısıttığı buharlaştırıcıda su buharına dönüştürülür. Üretilen buhar gerek süpürme gazı olarak gerekse metanolün reformlanması için kullanılır. Suyun katot atık gazından yoğunlaştırılarak üretilmesi, araçta dışarıdan ikmal yoluyla doldurulan ilave su tankı yerine, küçük bir su haznesinin yeterli olmasını mümkün kılar. Önerilen sistemde de %100 saf hidrojen üretildiğinden, anot çıkışındaki gazın



tamamının girişe karıştırılmasıyla hidrojenlen faydalanma oranı da %100'e çıkmaktadır [70].



**Şekil 2.3:** Katalitik membran reaktörünün hidrojenle beslediği yakıt pili [70].

Katalitik membran reaktörlerin metanolden hidrojen üretiminde % 89 gibi oldukça yüksek bir termal verime ulaşabilmeleri, bu tür bir dönüştürücü için metanolün ideal bir yakıt olabileceğini göstermektedir. Katalitik membran reaktörlerin, reaktörde üretilen hidrojenin tamamını membran duvarından sızdıramaması, üretilen hidrojenin tamamının yakıt pili anoduna ulaşamamasına sebep olmaktadır. Ancak reaktörde gerçekleşen endotermik buharlı reformlama tepkimesi için ısı gerektiğinden, sızmayan hidrojenin Şekil 2.3'de katalitik yakıcıda yakılması, tepkime için gereken ısıyı sağlamaktadır. Reaktörün kalan gazının katalitik yakıcıda yakılmasıyla, gazın sahip olduğu ekserji kaybedilecektir. Ancak kalan gazın yakılması yerine, içten yanmalı bir motorda mekanik enerjiye dönüştürülerek, motorun egzoz gazının, reaktörün ısı ihtiyacını karşılamasıysa, sistem verimliliğini daha da arttırabilecektir [17]. Bu sebeple hidrojen içeren gazların içten yanmalı motorlarda yakılmasının salınım ve verimliliğe etkileri incelenecektir.

## 2.5 Atık Gazın İçten Yanmalı Motorda Değerlendirilmesi

İçten yanmalı motorların egzoz gazındaki başlıca zararlı gazlar azotoksitler (NO<sub>x</sub>) ile eksik yanma ürünleri karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC), is ve partiküllerdir. Bu zararlı gazlardan is ve partiküller, içten ateşlemeli dizel motorlarda

meydana çıkmaktayken, normal çalışma şartlarında dıştan ateşlemeli benzin motorlarının egzozunda bulunmamaktadırlar. Partikül ve is haricinde kalan zararlı salınımların, katalitik egzoz gazı konvertörleri yardımıyla bertaraf edilebilmesi sebebiyle, dıştan yanmalı motorlardaki çevrim, bu konvertörlerin kullanılacağı şekilde tasarlanmaktadır.

Yukarıdaki zararlı gazların dışında, fosil kaynaklı yakıtların içerisinde farklı oranlarda bulunan kükürtün sebep olduğu salınımlar da ortaya çıkmaktadır. Ancak yukarıda sayılan kirletici gazların azaltılması için alınan önlemler daha çok motorların tasarım ve çalışma prensibini etkilerken, kükürte bağlı salınımların azaltılması için yakıtların üretildiği rafinerilerde alınan önlemler etkin olmaktadır. Egzoz gazındaki CO<sub>2</sub>, insan ve çevre sağlığı açısından, bu gazlar kadar zararlı bir gaz olmamakla beraber, sera gazı olarak atmosferi uzun vadede etkilemektedir. Bu gazın salınımını azaltmak, çevrim verimliliğinin artırılarak daha az yakıt harcanması, daha az karbon içeren fosil yakıtların kullanılması veya üretiminde atmosferdeki karbonu bağlayan yenilenebilir kaynakların kullanıldığı yakıtların tüketilmesiyle mümkündür.

Azotoksitler İYM'de gerçekleşen çevrimin yüksek sıcaklıkta olduğu yer ve zamanda oluşan radikallerin azot moleküllerini parçalaması sonucunda ortaya çıkarlar. Bu radikallerin oksijen olduğu mekanizma Zeldovich [71], hidrokarbon olduğu mekanizma ise Fenimore [72] mekanizması olarak tanımlanır. Her ne kadar yanma sürecinde mutlak surette oluşan bu radikaller, azot molekülünün parçalanmasında etken olsa da; azot molekülündeki üçlü bağ [73], radikalın bile bu bağı parçalaması için oldukça yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirmektedir ki, bu da ancak yüksek sıcaklıklarda mümkün olur. Aktivasyon enerjisinin yüksek olması sebebiyle, yanma olayının bitişiyle ortamda kalan azotoksitler, düşen sıcaklıkta diğer gazlarla etkileşime giremeyerek egzozla beraber çevreye yayılır.

Motorda oluşan maksimum sıcaklıkları sınırlamak, NO<sub>x</sub> oluşumunu sınırlayacak olsa da, bunu sağlayacak çözümlerden sıkıştırma oranının düşürülmesi, motorun termodinamik verimini düşürecektir. Ayrıca yakıtı beslenen karışımın hava fazlalık katsayısının artırılarak, karışımın daha fakir bir karışım haline getirilerek sıcaklığın düşürülmesiyle, motorun tekleyerek eksik yanma sonucunda artan hidrokarbon salınımına sebep olmasıyla sınırlanmıştır [74]. Hidrokarbon salınımı, motorda yerel olarak sıcaklık veya oksijenin yetersiz olmasından dolayı, yanmanın tam olarak

gerçekleşmemesi sonucunda ortaya çıkar. Yerel karışım oranının çok zengin veya çok fakir olması, tepkimelerin yavaş gerçekleşmesine ve yanma odasının soğuk cidarlarında oluşan ısı kayıpları sonucunda alevin sönmesine yol açmaktadır. Aslında yakıtta mevcut olmayabilen bu hidrokarbonlar, eksik yanma sürecinde yakıtın parçalanmasıyla meydana gelen alkil gruplarından oluşur [75]. Sıcaklığın genişleme sürecinde hızla düşmesi ve oksijenin bölgesel olarak yetersiz kalması nedeniyle bu alkilerin bazıları birleşerek polisiklik aromatik hidrokarbonları meydana getirir [76]. Birbiriyle birleşen aromatların aglomerasyonu da duman ve partikül salınımı ortaya çıkar [77].

Motordaki yanmada yakıt veya havanın yetersiz kalması halinde motor tekler ve yanma yarım kalır. Yanmanın gerçekleşebildiği en yüksek HFK, motorun tekleme sınırındır. Alev sıcaklığı, HFK'nın bu sınırın üstünde bir değerde olması halinde, yanmanın devam edebilmesi için çok düşük kalmaktadır. Tekleme sınırının altında kalma şartıyla, hava fazlalık katsayısını arttırmak, motorun en sıcak noktalarındaki sıcaklıkları düşürerek NO<sub>x</sub> salınımını azaltsa da, bu önlem, nispeten soğuk bölgelerdeki sıcaklıkları düşürerek, HC ve buna bağlı olarak partikül salınımının artmasına yol açacaktır. Motorda oluşan sıcaklıkları sınırlamanın bir diğer yolu da taze dolguya inert bir gaz ilave etmektir ki, bunu sağlamanın en pratik yöntemi egzoz gazının bir kısmını motora geri beslemektir. Motora giren taze dolguya egzoz gazı katmak (egzoz resirkülasyonu) bir taraftan çevrimin sıcaklık seviyesini düşürerek NO<sub>x</sub> oluşumunu azaltacaktır. Diğer taraftansa alev ilerleme hızı düşeceğinden, yanma süreci uzayacak ve NO<sub>x</sub> ların denge durumunda donma oranı azalacak (sıcaklığın aniden düşmesi sonucunda tepkenlerin denge konumuna ulaşabilecek süreye sahip olamaması), yanmamış gazların da daha fazla azotoksiti indirgemesi sağlanacaktır. Ancak egzoz gazının besleme havasına karıştırılması suretiyle devridaim yöntemi NO<sub>x</sub> salınımı azaltmak için uygun bir yöntem olmakla beraber, sıcaklıkları düşürdüğünden duman ve partikül salınımını arttırdığı gibi yakıt tüketimini de olumsuz yönde etkilemektedir.

Hidrojen İYM'da benzin, motorin gibi bilinen hidrokarbon yakıtları kısmen veya tamamen ikame ederek, motor performansını arttırarak, salınımları azaltabilme konusunda en iyi yakıtlardan biridir. Hidrojenin benzinli motorlarda katkı maddesi olarak kullanılması durumunda, hidrojen havayla beraber silindire emilmektedir. Hidrojenin yanabilme sınırları çok geniş olduğundan, NO<sub>x</sub> salınımlarının düştüğü

fakir karışımlarda da, motorun teklemeyen çalıştırılması mümkün olduğundan, gerek benzin gerekse dizel motorlarda, NO<sub>x</sub>, HC ve partikül salınımını aynı anda azaltmak mümkündür [78].

Benzinli veya dizel motorların besleme havasına taşıtta depolanmış hidrojen katmak deneysel veya kuramsal olarak incelenebilecek bir konu olsa da, bunu uygulamaya geçirmek, iki farklı yakıtın ikmal ve depolanmasının yanında, hidrojenin bir yakıt olarak kullanılmasının getirdiği ekonomik ve teknik sorunlardan dolayı pek de uygun görünmemektedir [79]. Ancak aynı etkiyi, motorda yakılan mevcut hidrokarbon yakıtı, motorun egzoz gazıyla reforme ederek, araçta üretilecek hidrojenle elde etmek çok daha pratik bir çözümdür [80]. Egzoz gazıyla reformlamada, egzoz gazı resirklasyonunda olduğu gibi sıcak egzoz gazının bir kısmı çevreye atılmadan önce, motorun emme manifolduna geri beslenir. Motora beslenen sıvı hidrokarbon yakıtın bir kısmı, egzoz gazı devridaim sistemine yerleştirilmiş bir katalitik reformere püskürtülerek, hidrojen zenginleştirilmiş gaz karışımı elde edilir. Bu karışımsa hidrojen katkısıyla çalıştırılan deneysel motorlarda yapıldığı gibi emme havasına karıştırılarak çevrime sokulur.

Tsolakis vd. dizel motorlarında egzoz gazıyla yakıt reformlamasını deneysel olarak, nkarışımlı dizel motorların çalışmasına destek olmak amacıyla incelemişlerdir [81]. İYM'ye beslenen asıl sıvı yakıtın bir kısmının hidrojen zengin bir gaz karışımıyla ikame edilmesinin, gerek NO<sub>x</sub> gerekse duman salınımını aynı anda azlattığını tespit etmişlerdir. Söz konusu olan sadece İYM için hidrojenli bir karışım elde etmekse, egzoz gazıyla reformlama yeterli olacaktır. Ancak yakıt pili için hidrojen üretilecekse, kullanılan sıvı yakıtın, egzoz gazıyla temas etmesi halinde elde edilecek karışımın hidrojen açısından saflığı yakıt pili için son derece düşük olacaktır. Özellikle egzoz gazından kaynaklanan diğer gazlar temizlense de, reformlanan yakıtta hidrojeni N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> yakıt pilinde kullanılamayacak derecede seyreltecektir.

Bu sebeple, egzoz gazının kendisi yerine ısısını, eşanjör vasıtasıyla membranlı reaktöre aktarmak daha uygun bir seçenektir. Fakat benzin, motorin gibi yakıtların yüksek sıcaklıklarda reformlanabilmesi ve ısı değiştiricideki ısı geçişinin sınırlı olması sebebiyle, mevcut sıvı hidrokarbonlara göre daha düşük sıcaklıklarda reforme edilebilecek, metanol gibi oksijen açısından nispeten zengin alkollerden hidrojen üretmek daha uygun bir seçenektir. Membranlı reaktörün kalan gazı çoğunlukla H<sub>2</sub>,

CO<sub>2</sub> ile az miktarda dönüştürülmemiş metanol, subuharı ve CO içermektedir. Bu gazın hidrojen derişimi, egzoz gazıyla reformlanan sıvı hidrokarbonlara kıyasla çok daha yüksektir. Reaktörün kalan gazının egzoz gazından kaynaklanan azot içermemesi, yukarıda anlatılan egzoz gazıyla reformlamaya oranla, taze dolguya daha az azot karıştırılmasını sağlayarak, motorda egzoz gazıyla reformlaya oranla da, daha az miktarda azotoksit oluşumuna sebep olacaktır. Kalan gazın kalorifik değeri, önkarişimli motorların terminolojisinde tanımlandığı gibi, önkarişimli yakıt enerjisi ( $\dot{Q}_p$ ) olarak tanımlanmıştır. Bu gazın alt ısıl değeri reaktörün kalan gazının içindeki yanabilir gazların alt ısıl değerlerinin toplamına eşittir. Denklem (2.18)'e göre önkarişimli yakıt enerjisinin, içten yanmalı motora beslenen tüm yakıtın toplam enerjisine ( $\dot{Q}_i$ ) oranı önkarişim oranıdır ( $r_p$ ) [82,83].

$$r_p = \frac{\dot{Q}_p}{\dot{Q}_i} [-] \quad (2.18)$$

$\dot{Q}_p$  [kW]: Önkarişimli yakıtın (gaz) enerjisi,  $\dot{Q}_i$  [kW]: Yakıtın toplam enerjisi  
 $r_p$ [-]: Önkarişim oranı

Önkarişimli yakıt enerjisiyle, silindire püskürtülen yakıtın enerjisinin ( $\dot{Q}_d$ ) toplamıysa, denklem (2.19)'a göre toplam yakıt enerjisine eşittir.

$$\dot{Q}_i = \dot{Q}_d + \dot{Q}_p \Rightarrow \dot{Q}_d = \dot{Q}_p \cdot \frac{1-r_p}{r_p} \quad (2.19)$$

$\dot{Q}_d$  [kW]: Direk yakıtın (sıvı) enerjisi

Membran reaktörün kalan gazı CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> içermektedir. Bu içerik sentez gazı olarak tanımlanmaktadır. Sentez gazının gerek fosil gerekse yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi sebebiyle, içten yanmalı motorların sentez gazıyla çalıştırılması konusunda araştırmalar bulunmaktadır [84]. Ancak araçta depolanmış sentez gazıyla yeterli toplam enerji yoğunluğuna ulaşılabilmesi için yakıtın hidrojen gibi yüksek basınçlarda saklanması gereklidir. Bu sebeple sentez gazının hareketli içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılması zorlaşmaktadır. Önerilen sistemde sıvı yakıttan bu gazın elde edilmesi, araçta depolamadaki sorunları çözmektedir.

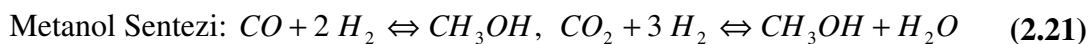
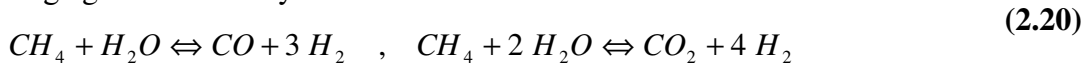
Sentez gazının dıştan ateşlemeli benzin motorlarında yakıt olarak kullanılmasının, hampetrol kökenli yakıtlara oranla ısıl verimi arttırdığı, gerek deneysel [85] gerekse

teorik [86] olarak kanıtlanmıştır. Bunun sebebi dıştan ateşlemeli motorlara oranla çok daha yüksek sıkıştırma oranlarında çalışabilen, içten ateşlemeli dizel motorlarının modifiye edilerek [87], gazlı yakıtla dıştan ateşlemeli (bujiliye) moda çalıştırılmasının mümkün olmasıdır [88]. Sentez gazında bulunan CO ve CO<sub>2</sub> aynı sıkıştırma oranında, yakıtın gerek benzin, gerekse saf hidrojen olmasına oranla vuruntuyu engellemektedir. Bu sayede sentez gazıyla çalışan motorlar daha yüksek sıkıştırma oranına göre tasarlanabildiğinden, ısı verimleri benzinli ve hidrojenli dıştan ateşlemeli motorlara oranla daha yüksektir. Ayrıca CO<sub>2</sub> inert bir gaz olarak yanma sürecinde ortaya çıkan en yüksek sıcaklığı azaltarak NO<sub>x</sub> salınımını da azaltmaktadır [89].

## 2.6 Metanol Üretimi

Günümüzde metanol üretiminin %75'i doğalgazdan yapılmaktadır [90]. Üretim 3 temel adımdan oluşmaktadır: öncelikle doğalgaz denklem (2.20)'deki gibi reformlanarak sentez gazına dönüştürülür, bunu denklem (2.21)'deki sentez gazından metanolün sentezlenmesi izler, son adımda ise ürün damıtılarak metanolün istenilen saflığa ulaşması sağlanır. Metanolün reformlanması kullanılan katalizörler, sentezlenmesinde de kullanılırken, reformlama standart basınca yakın basınçlarda gerçekleşirken, sentezleme için yüksek basınç gerekmektedir.

Doğalgazın su buharıyla reformlanması:



Ancak sentez gazı üretiminde, ham madde olarak doğalgazın yanında, kömür ve biyomas gibi diğer fosil ve yenilenebilir birincil enerji kaynakları da kullanılabilir. Sentez gazının üretiminde geniş bir hammadde yelpazesinden yararlanılabilmesi, ulaşım kaynaklı yakıt talebinin, biyomas gibi yenilenebilir kaynaklardan karşılanabilmesini sağlayabilecektir. Yenilenebilir yakıtların kullanımının yaygınlaşması, yakıtın üretim maliyetinin yanında, kullanılacak kaynakların yeterli mevcudiyeti ve bunların üretimden tüketimine kadar sebep olabilecekleri çevresel sorunlara bağlıdır [91]. Farklı yakıtların eşdeğer CO<sub>2</sub> salınımı ve tahmini özgül maliyetleri (€/kWh) ile ilgili bir genel taslak **Şekil 2.1**'de bulunmaktadır.

Yenilenebilir yakıtların değerlendirilmesinde ticari kaygıların yanında CO<sub>2</sub> salınımını azaltma potansiyeli, biyobozunma, tedarik güvenliği ve hatta etik değerler de göz önüne alınmalıdır. Birim alanda yüksek getiri sağlayan biyoçevrim teknolojileri, metan içeren doğalgaz ikame edebilecek (SNG) fermentasyon temelli yöntemler ile hidrojen ve sentez gazından elde edilebilen metanol gibi yakıtların üretiminde kullanılan termokimyasal gazlaştırma yöntemleridir [92].

Yenilenebilir yakıtlar etik açıdan hektar başına elde edilebilen yakıt enerjisiyle değerlendirilir. Bunun sebebi nüfusu artan bir dünyadaki sınırlı zirai alanların, bu yakıtların elde edildiği biyolojik hammaddenin üretiminde kullanılmasının, aynı alanda gıda üretimi amaçlı zirai etkinlikleri engellemesidir. Biyoetanol ve biyodizel üretimi, tarım alanlarında sadece yakıt üretimi için kullanılacak bitkilerin yetiştirilmesini gerektirirken, biyometanol, kentsel, tarımsal ve orman atıklarının gazlaştırılmasıyla üretilebilir. Bu sayede tarım alanlarının kullanımında yakıt veya gıda üretimine tahsis ikilemi ortadan kalktığı gibi çevreye zarar verebilecek bazı atıkların da bertaraf edilmesi mümkün olacaktır.

Vogt ve arkadaşları tarafından A.B.D.'nin batı eyaletlerinin birincil enerji kaynağı seçenekleri hakkında yapılan bir araştırmaya göre, kentsel, tarımsal ve orman atıklarından elde edilebilecek mevcut biyomasın biyometanol üretiminde kullanılmasının, ekonomik ve ekolojik açıdan önemli ölçüde yarar sağlayacağı görülmüştür. A.B.D.'nin batı eyaletlerinden Idaho, Montana, Oregon ve Washington'da mevcut biyomas, öncelikle orman atıklarından kaynaklanmaktayken, California eyaletinde en fazla kentsel atıklardan kaynaklanmaktadır. Washington eyaletinde yangın riski yüksek orman bölgelerinde 5,1 – 22,9 cm aralığında çapa sahip dalların budanıp seyreltilerek, bunların mevcut motorlarda benzini kısmen ikame edebilecek biyometanol üretiminde kullanılması, yılda hektar başına 3,3 – 6,6 ton arasında karbon salınımını engelleyebilecektir. Orman yangını riski içeren bu atıkların yakıt üretimi amacıyla bertaraf edilmemesi halindeyse, sadece bu eyalette muhtemel bir orman yangınında hektar başına 7,9 ton karbon atmosfere salınabilecektir. Bu beş eyalette hasat edilebilecek yüksek risk teşkil eden tüm orman atıklarının metanole dönüştürülmesi, yılda 36.000 ile 71.500 milyon litre arasında biyometanol üretimini sağlayacaktır. Bu kaynaktan üretilen biyometanol en az % 36 ile %102 arasında, en çoksa %72 ile % 204 arasında benzinin mevcut içten yanmalı motorlarda ikame edilmesini mümkün kılacaktır [93]. Yangın riski taşıyan çalı ve

ağaç parçalarının biyometanol üretimi için toplanmasının sağlayacağı ekonomik yarar, orman yangını felaketlerini engelleyecektir. Ayrıca yakıt üretimi için ağaçlandırma faaliyetlerinin artırılması, atmosferdeki karbonun biyolojik olarak bağlanmasıyla karbon salınımı yanında atmosferin karbon içeriğini de azaltacaktır.

Biyometanol üretimi, fosil yakıtlardan metanol üretimine göre en az 2-3 kat daha pahalıdır. Ancak vergilendirilmemiş yenilenebilir metanolün fiyatı, vergiyi de içeren benzin fiyatı ile karşılaştırılınca, fark fazla olmayabilir [94]. **Şekil 2.1**'e göre biyometanol üretimi kilovatsaat başına 0,1 € maliyete ve 70 g CO<sub>2</sub> salınımına sebep olmaktadır. Varil fiyatının 30 \$ olması halinde, hampetrol temelli benzin ve motorin gibi yakıtların üretimi, yenilenebilir metanol üretiminin sadece %30'u kadar bir maliyette gerçekleştirilebilirken, kilovatsaat başına 300 g CO<sub>2</sub> salınımına sebep olmaktadır. Doğalgazdan sentezlenen metanolsel, hampetrol temelli benzin ve motorinden biraz daha pahalı olup, biraz daha fazla karbon salınımına sebep olmaktadır.

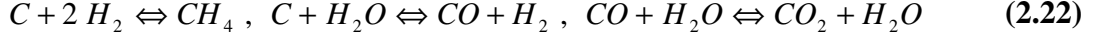
Biyometanol sentezinin maliyetinin yüksek oluşu, fosil yakıtların biyomasa ilave edilerek biyometanol üretiminin ekonomik bir seçenek olmasını sağlamaktadır. Biyomasdaki hidrojen miktarı, bundan elde edilen sentez gazındaki stökiyometri faktörünün metanol üretimi için en uygun seviye olan  $S=2$ 'nin ( $S = \frac{p_{H_2}}{p_{CO} + p_{CO_2}}$ ) altında kalmasından dolayı, biyomasdan hidrojen eldesinin en yüksek seviyeye ulaşması için sentez gazına hidrojen ilavesi veya sentez gazından CO<sub>2</sub>'in çekilmesini gerektirmektedir. Stökiyometri faktörünün bu yolla artırılmasıysa maliyeti artırmanın yanı sıra, yakıt üretimindeki verimi de düşürmektedir [92]. Stökiyometri faktörünün, sentez gazının içeriğinin değiştirilerek artırılmasından farklı bir seçenekse, biyomasa doğalgaz ilavesidir, çünkü doğalgaz metanol sentezi için gerekenden fazla hidrojen içermektedir. Doğalgazdan elde edilen sentetik yakıtların üretiminde, yenilenebilir birincil kaynaklar da kullanılmaktaysa, elde edilen yakıt CO<sub>2</sub> salınımı açısından etkisiz olmamakla beraber, kullanılan yenilenebilir kaynak oranına bağlı olarak, sentetik yakıtın CO<sub>2</sub> salınımı azalacaktır.

Hynol prosesi, düşük CO<sub>2</sub> salımlı metanol üretimi için ekonomik bir yöntem olarak duyulan ihtiyaca cevap vermesi için önerilmiştir. Bu yöntem üç farklı tepkime adımından oluşur. Bu adımlar (a) denklem (2.22)'deki biyomasın hidrojen ve su



buharıyla hidrogazlaştırılması, (b) hidrogazlaştırmayla üretilen metan ve ilave doğalgazın denklem (2.20)'deki gibi su buharıyla reformlanması ve (c) denklem (2.21)'deki gibi H<sub>2</sub>, CO ve CO<sub>2</sub>'den ham metanolün sentezlenmesinden oluşmaktadır.

Biyomasın Hidrogazlaştırılmasında gerçekleşen başlıca tepkimeler:



Ham metanolün üretiminden arta kalan hidrojen zengin gazın, biyomasın hidrogazlaştırılması için geri kazanımının, reformlama için ilave enerji ihtiyacını nispeten azaltması, ticari biyomas gazlaştırıcılarında kullanılan pahalı oksijen reaktörlerine olan ihtiyacı ortadan kaldırmaktadır. Yıllık üretimi 1,085 milyar galon olan bir Hynol tesisinin, metanol üretim maliyeti, galon başına 0,43 dolarla şu anki A.B.D. metanol fiyatı ve buna eşdeğer benzin fiyatıyla rekabet edebilir [95]. Benzinin yakıt olarak mevcut kullanımına oranla CO<sub>2</sub> salınımında toplamda %41'lik bir düşüşe ulaşmak mümkün olacaktır.

Ham petrol fiyatlarındaki artış da kömür ve biyomasdan üretilen yakıtların tercih edilmesine sebep olmaktadır. Metanolün kömürden elde edilmesi biyomasa oranla daha ucuz olmasına rağmen, kömürden elde edilen metanolün sebep olduğu CO<sub>2</sub> salınımı, hampetrolden elde edilen benzin ve motorine oranla daha fazladır. Diğer taraftan kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazının bir gaz türbininde değerlendirilmesi, kömürün direk yakılarak bu enerjinin kapalı Rankine prosesiyle buhar türbininde değerlendirilmesine oranla daha temizdir. Bunun sebebi elde edilen sentez gazının hacminin, yanma sonucunda ortaya çıkan gaz hacminden çok daha az olmasıdır. Hacmin az olması da gazların temizlenmesi için gereken reaktörün kapasitesini ve buna bağlı olarak maliyetini düşürmektedir [96].

Kömürün işlenmesi için daha temiz ve verimli bir proses olan LPMeOH™ (Liquid Phase Methanol Process) yönteminde inert bir madeni yağın içine dağılmış çok küçük katalitik partiküller kullanılmaktadır. Katalitik parçacıklar katalizör çamuru içinde fıkurdayan tepken gaz tarafından süspanse edilmektedir. Bu tip bir reaktör kabarcıklı bulamaç kolonu reaktörü (slurry bubble column reactor, SBCCR) olarak adlandırılır. LPMeOH teknolojisinin en ilginç özelliği, gazlaştırma ve kombine çevrim (integrated gasification combined cycle, IGCC) santrallerini bütünleştirebilmesidir. Bu bütünleştirme sayesinde metanol, elektrik üretimi için

gereken talebi aşan fazla sentez gazından üretilebilecektir. Elektrik talebinin zirve yaptığı zamanlarda sentez gazının tamamı güç üretiminde kullanılırken, güç talebinin düştüğü zamanlarda kapasite fazlası metanol üretimi için kullanılarak, reaktörün kapasite kullanımını artırılabilir. Bütünleştirilmiş gazlaştırma ve kombine çevrim santraline bağlı bu tür bir reaktörde üretilen metanolün maliyetinin galon başına 40 ile 50 sent arasında olacağı tahmin edilmektedir [97].

### 3. YAKIT PİLİ – ISI MAKİNASI HİBRİT SİSTEMİ YAPITAŞLARININ MODELLENMESİ

Literatürde paladyum temelli bir membran reaktörde üretilen saf H<sub>2</sub>'den yakıt pilinde elektrik üretilmesi önerilmiştir [70]. **Şekil 2.3**'de gösterilmiş olan bu düzenekte tepkenlerin buharlaştırılması ve metanolün reformlanması için gereken ısıyı, reformerin dış kabuğunda bulunan bir katalitik yakıcıda, membran reformerin kalan gazının yakılmasıyla elde edilebileceği öne sürülmüştür. Ancak reformerin ısı ataleti, soğuk kalkış sürecinde buharlaştırma ve tepkime ısısının gereken çalışma sıcaklığında üretilmesinin sağlanması için gereken süreyi uzattığından, bu tür bir sistemin kalkış için gereken gücü üretmesi gecikir. Bu tez çalışmasında ise, kalan gazın direk yakılması yerine, içten yanmalı motorda yakılarak ilave mekanik güç üretilmesi ve gereken ısının motorun egzoz gazından geri kazanılması bakımından literatürden farklılık göstermektedir. Mevcut otomotiv endüstrisinde kullanılan içten yanmalı motor sayesinde, soğuk kalkışta yakıtın motorda direk yakılarak mekanik güç üretilmesi, bu sürecin sorunsuz atlatılabilmesini sağlar. Ayrıca reformerdeki ısı ve kütle geçişindeki değişim yavaş olduğundan, reformerde üretilen hidrojen ve bundan yakıt pilinde üretilen elektrik istenilen hızda değiştirilemeyebilir. Buna karşılık motorda direk yakılan sıvı yakıt miktarına bağlı olarak, kalan gazın enerjisinin, dolgunun toplam enerjisine oranı olan önkarişim oranının hızla değiştirilmesi mümkündür. Değişken önkarişim oranı, üretilen gücün, sürücünün ihtiyacına göre kısa sürede değiştirilmesini sağlar.

Bir diğer çalışmada, etanolün bir reformerde reformlanarak, gazın tamamının önce bir PEM yakıt pilinin anoduna gönderilmesi, yakıt pilinin anodundan çıkan gazların da içten yanmalı motorda yakılması önerilmiştir [59]. **Şekil 2.2**'de gösterilen bu düzenekte, gerek soğuk kalkış, gerekse hızlı değişken yükler, etanolün uygun önkarişim oranında motorda direk yakılmasıyla karşılanabilecektir. Ancak kalan gazın CO içermesi, yakıt pilinin zehirlenmesine sebep olmuştur. Bu tez çalışması, reformerin bir membran bulundurması ve membrana sızan saf hidrojenin, yakıt piline gönderilmesi açısından literatürden farklılık göstermektedir. Membran sayesinde

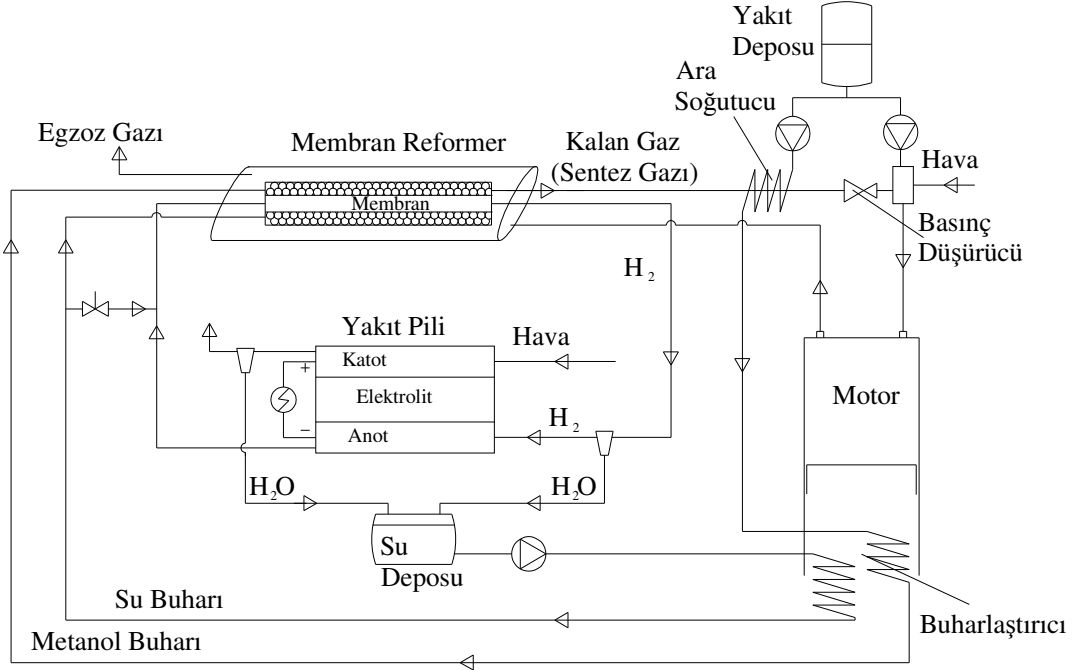
anod çıkışıındaki yükseltgenmemiş saf H<sub>2</sub> tekrar anod girişine yönlendirilirken, içten yanmalı motora reformerin kalan gazının gönderilmesi önerilmiştir.

Yukarıda da görüldüğü gibi literatürdeki 2 farklı düzeneğin olumlu yanlarının sentezi, bu çalışmadaki modelin orjinalliğini oluşturur. Önerilen sistemin orjinalliğinin yanında, çalışma sürecinde bu modelin hesaplanması sırasında kullanılan yöntemler de bazı yenilikler içermektedir. Yakıtın bir yakıt pilinde kullanılmak için öncelikle hidrojene dönüştürülmesi söz konusuysa, yakıtların sadece enerji yoğunluğu açısından değerlendirilmesi uygun görülmemiştir. Literatürden farklı olarak, yakıtın enerjisinin, H<sub>2</sub>'e dönüşüm için gereken enerjiyle karşılaştırılmasının daha uygun olacağı, çalışma sürecinde sayısal bir karşılaştırmayla irdelenmiştir. Ayrıca, kimyasal denge süreçlerinde kullanılan Lagrange çarpanlar yöntemi de, yanma sürecine uygulanmış, gerek tepkenler, gerekse ürünler, vektörlerle tanımlanarak, parametrelerin farklı değerleri için daha çabuk ve esnek hesaplama mümkün olmuştur.

**Şekil 3.1**'de gösterilmiş olan, önerilen sistemin devre şeması, içten yanmalı motor, membranlı reformer ve yakıt pilinden oluşmaktadır. Membranlı reformerin dış kabuğundaki ısı değiştiricisi, katalizörde gerçekleşen endotermik buharlı reformlama tepkimesi için gerekli olan ısıyı, içten yanmalı motorun egzoz gazından geri kazanmaktadır. Katalizör, ısıtıcı dış kabuk ile katalizörde üretilen hidrojeni seçerek ortamdan süzen membran arasında bulunmaktadır. Hidrojenin sızdığı membranın iç tarafı, süpürme gazının aktığı yakıt pilinin anoduyla bağlı olan, anot çevrimidir. Katalizörden çıkan kalorifik değer içeren kalan gaz, Wieland ve arkadaşlarının [70] önerdiği gibi katalizörün dış çeperinde yakılmak yerine, içten yanmalı motorun besleme havasına ilave edilerek ilave mekanik gücün elde edilmesi için geri kazanılır.

Bu tez çalışmasının yapıldığı dönemde içten yanmalı bir motorun, bir katalitik membran reaktörün atık gazıyla beslendiği bir düzeneğe literatürde rastlanılmamıştır. Önerilen düzenek, henüz deneysel olarak uygulanmamış olduğundan, sistem verimliliği sistem elemanlarının verimliliğine bağlı olarak hesaplanacaktır. Sistem tasarımının, farklı seçenekler arasından en uygun özelliklere sahip yakıtın seçimi üzerinde büyük etkisi vardır. Bu sebeple öncelikle hidrojene reformlanabilecek muhtemel yakıtların bazı sayısal özellikleri tanımlanıp hesaplandıktan sonra,

sistemin parçaları olan katalitik membran reaktörü, yakıt pili ve içten yanmalı motorun sistem içinde nasıl çalıştığı sunulacaktır.



**Şekil 3.1:** Çalışmada önerilen hibrit sistemin akım şeması.

### 3.1 Hibrit Sistem İçin Uygun Yakıt Seçimi

Otomotivde uygulanabilecek yakıt dönüştürücülü yakıt pili tahrik sistemi için seçilecek yakıtın bazı şartları yerine getirmesi gerekmektedir. Yakıtın, enerji yoğunluğu yeteri kadar yüksek, kolay depolanabilir ve taşınabilir, standart şartlar veya bu şartlara yakın şartlarda sıvılaştırılabilir ve ucuz olması gerekmektedir. Ayrıca seçilecek yakıtın araca ve istasyona ikmal kolay, insan ve çevre sağlığı açısından tehlikesiz ve de hidrojene dönüştürülme süreci basit ve küçük boyutlu hale getirilebilir olmalıdır [47]. Benzin ve mazotun, kurulu ve gelişmiş bir altyapısı varken, metanol ve daha büyük alkoller için dağıtım altyapısının az da olsa değiştirilmesi gerekmektedir [98].

Standart şartlarda sıvı halde olan yakıtlar, gaz yakıtlara oranla daha kolay depolanabilir ve taşınabilir. Her ne kadar sıvı yakıtların ve bunları reformlayacak suyun, katalitik reaktöre girişten önce buharlaştırılması için ilave ısı gerekse de, buharlaştırma için gereken ısının sıcaklık düzeyi, İYM'nin egzoz gazından ya da soğutma suyundan geri kazanılabilir. Yakıt pilinin atık ısısının sıcaklık düzeyiye,

yakıtın buharlaştırılması için uygun değildir. Bu sebeple yakıt pilinin soğutulmasında İYM'nin radyatörü kullanılabilir [57].

Yakıtın hidrojene dönüştürülmesinde buharlı reformlama, reformattaki hidrojen oranının daha yüksek olmasından dolayı önerilmektedir. Reformattaki hidrojen oranı arttıkça, hidrojenin kısmi basıncı artacağından, membrana sızacak olan hidrojen miktarı da artacaktır. Kısmi yükseltgeme veya ototermal reformlama daha küçük tasarımları mümkün kılmakla beraber, süreçte havanın kullanılması, reformatın içine bolca azot karıştırarak, hidrojenin kısmi basıncını düşürerek, sistem verimini azaltacaktır. Ayrıca ototermal veya kısmi yükseltgeme süreçleri, tepkime için ısı gerektirmeyeceğinden, egzoz gazından ısı geri kazanımı yoluyla sistem verimliliğinin artırılmasına imkan vermeyecektir. **Çizelge 3.1**'de sıkıştırılmış doğal gaz (CNG), sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), benzin, metanol ve etanolün su buharıyla reformlanma tepkimeleri gösterilmiştir. Bu yakıtlardan ilk üçü farklı maddelerden oluşan karışım olduklarından, hesaplamaların kolaylaştırılması için metan, propan ve izooktanla modellenmişlerdir.

**Çizelge 3.1:** Endotermik reformlama tepkimeleri ve buna bağlı parametreler [17].

Yakıt	Reformlama ve Su gazı Tepkimesi	Hu <sup>a</sup>	n <sub>H2</sub> <sup>b</sup>	ΔH <sub>r</sub> <sup>0</sup> <sup>c</sup>	ΔH <sub>ref</sub> <sup>0</sup> <sup>d</sup>	r <sup>0</sup> <sup>e</sup>	n <sub>H2O</sub> <sup>f</sup>	r <sub>T</sub> <sup>0</sup> <sup>g</sup>	ρ <sub>ref</sub> [-] <sup>h</sup>
CNG	CH <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub>	802,27	4	165,07	41,27		2	88,02	34,78%
LPG	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + 6 H <sub>2</sub> O → 3CO <sub>2</sub> + 10 H <sub>2</sub>	2043,16	10	375,19	37,52	15,06	6	279,12	42,66%
Benzin	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> + 16 H <sub>2</sub> O → 8CO <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub>	5115,79	25	930,09	37,20	41,46	16	745,62	44,50%
Metanol	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub>	676,22	3	49,29	16,43	37,90	1	81,91	62,43%
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3 H <sub>2</sub> O → 2CO <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub>	1277,55	6	173,46	28,91	42,34	3	174,37	50,13%

<sup>a</sup> Hu: Yakıtın alt ısıl değeri, <sup>b</sup> n<sub>H2</sub>: Hidrojenin stökiyometrik katsayısı, <sup>c</sup> ΔH<sub>r</sub><sup>0</sup>: Tepkime entalpisi (3.1),

<sup>d</sup> ΔH<sub>ref</sub><sup>0</sup>: Özgül reformlama entalpisi (3.2), <sup>e</sup> r<sup>0</sup>: Yakıtın buharlaşma entalpisi,

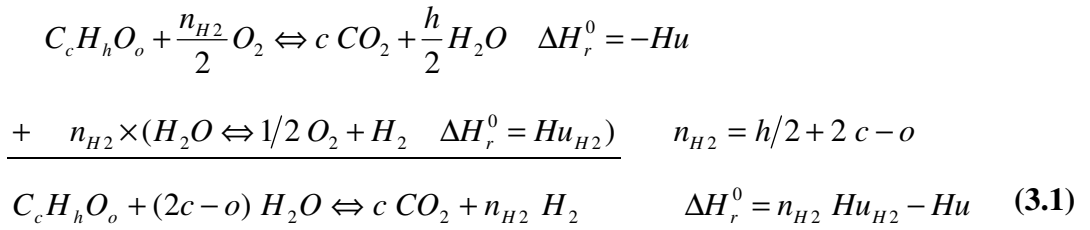
<sup>f</sup> n<sub>H2O</sub>: Su buharının stökiyometrik katsayısı, <sup>g</sup> r<sub>T</sub><sup>0</sup>: Toplam buharlaşma entalpisi (3.3),

<sup>h</sup> ρ<sub>ref</sub>: Özgül buharlaşma ısısı oranı (3.4)

Yukarıdaki çizelgede yakıtların karşılaştırılabilmesi için, yakıtların buharla reformlanması ile ilgili bazı parametreler tanımlanmış ve hesaplanmıştır. Yakıtların reformlama tepkimesinin entalpisi denklem (3.1)'de, Hess kanununun, bunların yanması ve suyun parçalanma tepkimesine uygulanmasıyla belirlenmiştir. Bu yöntem sadece tepkime entalpisinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Ancak reformlama, katalitik ara tepkimelerden oluşup, ürünler de sadece CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> 'den ibaret değildir.

Yakıtın yanma tepkimesinde oksijen tepkenken, suyun parçalanması tepkimesindeyse üründür. Reformlama tepkimesinde oksijen yer almadığından, suyun parçalanması tepkimesi, uygun bir katsayı ile çarpılarak, yakıtın yanma tepkimesiyle toplanır. Ortaya çıkan yeni tepkimede oksijen elendiğinde, toplam tepkime, ürünleri sadece CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> olan reformlama tepkimesi olacaktır. Suyun parçalanma tepkimesindeki katsayı, reformlama tepkimesinde yer alan hidrojenin stökiyometrik katsayısına (n<sub>H2</sub>) eşittir.

Denklem (3.1)'deki toplama işleminde, tepkimelerin stökiyometrik katsayılarının yanında tepkime entalpileri de toplanacağından, elde edilen reformlama tepkimesinin tepkime entalpisi (ΔH<sub>r</sub><sup>0</sup>) de standart şartlarda, 1 mol yakıtın hidrojene dönüştürülmesi için gereken enerji olarak hesaplanmıştır [99]. Tepkime entalpisinin formülünde bulunan hidrojenin alt ısıl değeri (Hu<sub>H2</sub>) 241.84 kJ/mol'dur.



Hu [kJ / mol Yakıt]: Yakıtın alt ısıl değeri, Hu<sub>H2</sub> [kJ / mol H<sub>2</sub>]: H<sub>2</sub>'in alt ısıl değeri, n<sub>H2</sub> [mol H<sub>2</sub>/mol Yakıt]: H<sub>2</sub>'in stökiyometrik katsayısı

Etanolün reformlanması **Çizelge 3.1**'e göre metanla karşılaştırıldığında, dönüştürülen yakıtın 1 molü için daha fazla enerji gerektirmektedir. Ancak harcanan enerji üretilen hidrojenin mol adedine oranlandığında yakıttan elde edilen 1 mol hidrojen için gereken enerji açısından, etanolün reformlanması metanın reformlanmasına oranla daha az enerji gerektirmektedir. Reformlama tepkimesinin amacı hidrojen üretimi olduğundan, özgül reformlama entalpisi (ΔH<sub>ref</sub>) denklem (3.2)'de, 1 mol yakıtın reformlanması için gereken enerjinin, elde edilecek hidrojenin mol adedine oranı olarak tanımlanmıştır. Sonuçta belli bir miktar atık ısı, tepkime ısısı olarak geri kazanılmaktaysa, bundan elde edilecek hidrojen miktarı, özgül reformlama entalpisinin azalmasıyla artacaktır.

$$\Delta H_{ref}^0 = \frac{\Delta H_r^0}{n_{H_2}} = Hu_{H_2} - \frac{Hu}{n_{H_2}} \quad (3.2)$$

ΔH<sub>ref</sub><sup>0</sup> [kJ/mol H<sub>2</sub>]: Özgül reformlama entalpisi

Kullanılan diğ er bir parametreyle, buharlı reformlama tepkimesinin sıvı tepkenleri olan yakıt ve suyun buharlaştırılması için gereken denklem (3.3)'deki toplam buharlaştırma entalpisidir ( $r_T^0$ ). Bu denklemdeki su buharının buharlaşma entalpisinin ( $r_{H_2O}^0$ ) sayısal değeri 44,01 kJ/mol'dur.

$$r_T^0 = r^0 + (2c - o) r_{H_2O}^0 \quad (3.3)$$

$r_T^0$ [kJ/mol yakıt]: Yakıt ve stokiyometrik miktarda suyun buharlaşma entalpisii  
 $r^0$ [kJ/mol yakıt]: Yakıtın Buharlaşma entalpisii

Yakıt ve suyun buharlaştırılması için gereken enerji de tepkime entalpisii gibi İYM'nin atık ısısından geri kazanılmaktadır. Toplam buharlaştırma ısısının, geri kazanılması gereken toplam ısıya oranı olan, özgül buharlaşma oranı ( $\rho_{ref}$ ) denklem (3.4)'de tanımlanmıştır. Tepkime entalpisii için gereken ısının sıcaklık seviyesi, katalizöre ve tepkimeye bağlıyken, buharlaşma için gereken ısının sıcaklık seviyesi katalizördeki basın a bağlıdır. Bu basınç seviyesiye mevcut atık ısının sıcaklığına göre ayarlanabilir. Özgül buharlaşma ısısı oranının ( $\rho_{ref}$ ) artması, reformerin kalan gazının İYM'de yakılarak g c üretilmesiyle ortaya çıkan atık ısının, daha kolay geri kazanılabileceğini gösterir.

$$\rho_{ref} = \frac{r_T^0}{r_T^0 + \Delta H_r^o} \quad (3.4)$$

$\rho_{ref}$  [ - ] : Özgül buharlaşma ısısı oranı

Reformlamada tepken tarafında bulunan su buharının oluşum entalpisinin negatif olması, reformlama için gereken su miktarının azalmasıyla, tepkimenin daha az ısı gerektirmesini sağlamaktadır. Alkollerde bulunan oksijen, reformlamada yakıtın yükseltgenmesi için oksijen kaynağı olarak kullanılan su buharı miktarını azaltır. Bu sebeple yakıtta bulunan oksijen miktarı arttıkça yakıtın reformlanması için gereken enerji de azalacaktır. Denklem (3.2) ve (3.4)'te tanımlanmış olan parametrelerin ** izelge 3.1**'de hesaplanmış değerlerine göre de alkoller, alkanlara oranla taşıtta yakıt dönüşümü için daha uygundur, bunun sebebi de yukarıda açıklandığı üzere oksijen içermeleridir. Metanolün  zg l reformlama entalpisii de 16.43 kJ/mol H<sub>2</sub> ile çizelgede sıralanmış yakıtların arasında en d şuk değerdir,  unk  oksijen/karbon oranı 1 olup bu listedeki en yüksek değerdir.



Metanolün aracın deposunu da kapsayan genel enerji yoğunluğu 16.2 kJ/g depo ile benzinin 33.9 kJ/g depo olan genel enerji yoğunluğunun yarısı olmasına rağmen, benzinin çizelgeye göre sahip olduğu özgül reformlama entalpisi 37.2 kJ/mol H<sub>2</sub> ile metanolden 2.3 kat daha fazladır. Buna göre 50 litre hacmi ve 12 kg darası olan bir depoda bulunan metanol, benzin ve etanolün depo ve yakıtın oluşturduğu 1 gram yükten elde edilen ısıyla, yakıttan hidrojene dönüştürülen miktar sırasıyla 0.99 mol H<sub>2</sub>/g Depo (16.43/16.2), 0.91 mol H<sub>2</sub>/g Depo (37.2/33.9) ve 0.74 mol H<sub>2</sub>/g depodur (28.9/21.3). Görüldüğü gibi aynı depoda saklanan farklı yakıtların sahip olduğu enerjiden üretilebilecek hidrojen miktarları karşılaştırıldığında metanol, benzine oranla % 8 ( $^{0.99}/_{0.91} - 1$ ) daha fazla hidrojen üretme kapasitesine sahiptir.

Yukarıdaki değerlendirme sadece 1. kanun göz önüne alınarak yapılmış olup, söz edilen değerler standart şartlarda gerçekleşecek tepkimeler için geçerlidir. Ancak metanolün, C-H bağına oranla kırılması daha yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektiren C-C bağı bulundurmaması, metanolün reformlanması için gereken sıcaklıkları diğer yakıtlara oranla azaltmaktadır. 2. Kanunun'da gözetildiği bir hesaplamada, benzinin ve diğer hidrokarbonların hidrojene dönüşümü, metanolün hidrojene dönüşümüne göre çok daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşecektir. Tepkenlerin bu sıcaklığa ısıtılması ve bu sıcaklıkta reformlanması için, İYM'nin egzoz gazı sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta ve miktarca daha fazla ısıya ihtiyaç duyulacaktır. Sonuçta aynı depoda saklanan benzinden, metanole oranla hesaplanan farktan (%8) daha az miktarda hidrojen elde edilecektir. Metanolün buharla reformlanması için gereken tepkime sıcaklığı 280°C civarındayken, benzinden hidrojen üretimi, çok yüksek sıcaklıklar gerektirmesinden dolayı genelde kısmi yükseltgeme yöntemiyle gerçekleştirilebilmektedir. Kısmi yükseltgeme yöntemiyle üretilen reformat, N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gibi inert gazlarla, buharlı reformlamaya oranla daha fazla seyreltiğinden, hidrojenin saflaştırılması daha zordur. İntert gazlarla seyrelen hidrojenin kısmi basıncının düşmesi de yakıt pilinin açık devre potansiyelini azaltır.

### 3.2 Reformer

Denklem (3.5)'deki gibi bir stökiyometrik tepkimenin katsayıları, tepkenlerin tükenme hızıyla, ürünlerin oluşum hızı arasındaki bağıntıyı gösterir. Ürün miktarı arttığından, bunların stökiyometrik katsayısı ( $v_P$  ve  $v_Q$ ), tepkime denklemindeki katsayıya ( $p$  ve  $q$ ) eşitken, tükenmekte olan tepkenlerin stökiyometrik katsayısı bu

katsayının negatifi ( $v_A=-1$ ,  $v_B=-b$ ) olarak tanımlanmıştır. Tepkime hızı, tepken ya da ürünün derişiminin zamana (veya konuma) göre nasıl değiştiiğini gösterir. Tepkimenin hızı, birim zamanda ( $\Delta t$ ) oluşan ürün ( $\Delta[P]$  veya  $\Delta[Q]$ ) veya tüklenen tepkenin ( $\Delta[A]$  veya  $\Delta[B]$ ) derişim değişiminin, ilgili ürün ( $p$  veya  $q$ ) veya tepkenin stökiyometrik katsayısına ( $-1$  veya  $-b$ ) oranıdır. Bu şekilde ifade edilen tepkime hızı ortalama bir hızken, denklem (3.5)'de tanımlanan anlık tepkime hızı ( $r$ ), tepkenlerden birinin derişiminin zamana göre türevinin, ilgili tepkenin stökiyometrik katsayısının negatiline bölünmesiyle elde edilir [39].

$$A + b B \Leftrightarrow p P + q Q \Rightarrow v_A = -1, v_B = -b, v_P = p, v_Q = q$$

$$- \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{1}{q} \cdot \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} \quad r = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} - \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = - \frac{d[A]}{dt} \quad (3.5)$$

$r$  [ $\text{mol}/\text{m}^3 \text{ s}$ ]: Anlık tepkime hızı,  $v_A$  ve  $v_B$  [-]: Tepkenlerin stökiyometrik katsayıları,  $v_P$  ve  $v_Q$  [-]: Ürünlerin stökiyometrik katsayıları

Denklem (3.5)'deki örnekte tepkenlerden birinin (A) katsayısı 1 olacak şekilde tepkime denklemi yazılmıştır. Çünkü bu çalışmada olduğu gibi bir yakıtın yanması ya da hidrojene dönüşmesi söz konusuysa, yakıtın stökiyometrik katsayısının 1 olmasıyla, tepkime entalpisi ile diğer tepken ve ürünlerin mol adetleri, yakıtın mol adedine bağlı olarak ifade edilir. Her tür tepkimede bunun yapılması mümkündür, bunun için tepkimedeki katsayılar, katsayısı 1 olması istenen tepkenin (veya ürünün) stökiyometrik katsayısına bölünür.

Denklem (3.5)'de tepkime ortamının kapalı olduğu, daimi olmayan (transient) kesikli bir reaktör için hız sabiti tanımlanmıştır. Ancak bizim çalışmamızda kullanılan reformer, sürekli katalitik bir reaktör olup, açık ve daimi bir sistemdir. Sürekli bir reaktörde, tepkime hızı, sistem daimi olduğundan, zamana göre değil reaktörün hacmine göre değişir. Bu durumda tepken derişimleri de ( $F_j$  [ $\text{mol}/\text{s}$ ]) zamana göre değil, reaktörde buldukları yere göre değişeceklerdir. Reaktör girişinde tepkenlerin derişimi daha fazlayken, çıkışta ürünlerin derişimi daha fazla olacaktır. Herhangi bir tepken veya ürünün reaktördeki debisinin, reaktör hacmine göre türevi, ( $dF_j/dV$ ) bunun stökiyometrik katsayısıyla ( $v_j$ ), tepkime hızının çarpımına eşittir. Eğer reaktörün kesit alanı sabitse, denklem (3.6)'daki gibi hacim yerine konum ( $z$ ) da debinin belirlenmesi için kullanılabilir [102].

$$\frac{dF_A}{dV} = v_A \cdot r, \quad \frac{dF_B}{dV} = v_B \cdot r, \quad \frac{dF_P}{dV} = v_P \cdot r, \quad \frac{dF_Q}{dV} = v_Q \cdot r \Rightarrow \frac{dF_j}{dV} = v_j \cdot r \quad (3.6)$$

$$V = A \cdot z, \quad A = \text{const.} \Rightarrow dV = A \cdot dz \Rightarrow \frac{dF_j}{dz} = v_j \cdot A \cdot r, \quad j \in \{A, B, P, Q\}$$

F [mol/s]: Molar akım, v [mol/mol Yakıt]: Stökiyometrik katsayı, A [m<sup>2</sup>]: Kesit alan  
V [m<sup>3</sup>]: Reaktör Hacmi, z [m]: Reaktör girişine uzaklık

Gazların tepkime hızının belirlenmesinde, derişimler yerine bunların kısmi basınçları kullanılır, çünkü bir gazın karışım içindeki derişimi, bunun kısmi basıncına bağlıdır. İdeal gaz kanunuyla, gazların basıncıyla ürün ve tepkenlerin miktarı arasında bir bağıntı kurulabilir. Tepkime hızı ile tepken derişimleri arasındaki bağıntı, hız denklemdir. Denklem (3.7)'deki hız denklemine göre tepkime hızı, sadece sıcaklıkla değişen hız sabitiyle k(T), sadece ürün ve tepkenlerin derişimlerine (gazlar için kısmi basınçlarına) bağlı bir fonksiyonun ( f(p<sub>A</sub>, p<sub>B</sub>, p<sub>C</sub>, p<sub>D</sub>) kısaca f(p<sub>j</sub>) ) çarpımıdır [100].

$$r = k(T) \cdot f(p_j) \quad (3.7)$$

k(T): Hız sabiti, p<sub>j</sub> [kPa]: j gazının kısmi basıncı

Yukarıdaki f fonksiyonu üstel bir fonksiyon olup, deneysel olarak belirlenir [101]. Ancak bu fonksiyonun, gerçekleştiği varsayılan elementar ara tepkimelerin yardımıyla belirlenmesi durumunda, deneysel sonuçların da kullanılmasıyla, varsayılan elementar tepkimelere bağlı tepkime kinetiği de teyit edilebilir. Hız sabitinin birimi f fonksiyonunun tipine bağlı olarak değişir.

Tepkimeler belli oranlarda tersinirdirler; zamanla oluşan ürünlerin de tepkenlere dönüşümünün sonlu bir hızı vardır. Bu yüzden kimyasal tepkimenin hızı, tepkenlerin ürünlere dönüşüm hızıyla, ürünlerin tepkenlere geri dönüşüm hızı arasındaki farktır. Tersinir bir tepkimede, ürünler de tepkenlere dönüşmekte olduğundan, tepkime hızının deneysel ifadesinde, ürünlerin kısmi basınçlarının (p<sub>C</sub>, p<sub>D</sub>) üstel değerleri de bulunur. Ürünler tepkimenin ters yönde ilerlemesine sebep olarak tepkimeyi yavaşlattığından bunların üstel değerleri negatiftir.

Ancak bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi için, tepkenlerin aynı ortamda bulunması yetmez. Tepkimeler, tepkenlerin birbiriyle çarpışması sonucunda meydana gelmektedir, fakat bir çarpışma sonucunda tepkimenin gerçekleşerek, ürünün ortaya çıkması için çarpışan tepken moleküllerinin belli bir kinetik enerjiye sahip olmaları

gerekir. Bu kinetik enerjiye, eşik enerjisi ( $E_a$ ) denir. Eyring'e göre bu kinetik enerjiye sahip tepkenlerin çarpışması neticesinde, tepkenlerden, etkinleşmiş kompleks (geçiş hali molekülü) oluşur. Bu kompleksin parçalanmasıyla da ürün molekülleri ortaya çıkar. Tersinir bir tepkimenin tepkime entalpisi de, tepkimenin eşik enerjisi ile ters tepkimenin eşik enerjisi arasındaki fark olacaktır [39].

Moleküllerin kinetik enerjisi, sıcaklıklarıyla beraber artar. Arrhenius, tepkimelerin hız sabitinin, sıcaklıkla aşağıdaki şekilde değiştiğini belirlemiştir. Denklem (3.8)'deki Arrhenius bağıntısı, aynı zamanda eşik enerjinin belirlenmesi için de kullanılır. Bir tepkimenin iki farklı sıcaklıktaki ( $T_1$  ve  $T_2$ ) hız sabitlerinin belirlenmesi ( $k_1$ ,  $k_2$ ) ve tepkime sabitinin ( $A_T$ ) tepkimenin parametrelerinden bağımsız olup değişmediği varsayılarak, eşik değeri hesaplanabilir.  $R_u$  evrensel gaz sabiti olup, sayısal değeri 8.3145 J/mol K'e eşittir. Belirlenen eşik enerji, hız sabiti ( $k_1$ ) ve sıcaklıkla ( $T_1$ ) da  $A_T$  sabiti belirlenir.

$$k(T) = A_T \cdot e^{(-E_a/R_u T)} \Rightarrow E_a = \frac{R_u \cdot \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad A_T = \frac{k_1}{e^{(-E_a/R_u T_1)}} \quad (3.8)$$

$A_T$ : Tepkime sabiti,  $E_a$  [kJ/mol] :Eşik enerji,  $R_u$ [J/mol·K]:Evrensel gaz sabiti

Bir tepkimenin dönüşüm oranı ( $X$ ), reaktörde ürüne dönüşen tepkenin, reaktör girişindeki molar akışına oranıdır. Dönüşüm oranı genellikle stökiyometrik katsayısı 1 olan tepkene ( $A$ , bu çalışma için metanol) bağlı olarak tanımlanır. Bu tanıma bağlı olarak, sürekli bir reaktör için denklem (3.9)'da dönüşüm oranının türevi ( $dX$ ), reaktör hacminin türevine ( $dV$ ) bağlı olarak belirlenmiştir. Dönüşüm oranı 0-1 arasında birimsiz bir değer olduğundan, farklı boyutlardaki reaktörlerin karşılaştırılması açısından önem kazanmaktadır [102].

$$X = \frac{F - F_0}{F_0}, \quad r = \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dF}{dV} \quad \text{ve} \quad v_A = -1 \Rightarrow dX = \frac{dF}{F_0} = -\frac{r}{F_0} \cdot dV \quad (3.9)$$

$X[-]$ : Dönüşüm oranı,  $F_0$ [mol/s]: Yakıtın reaktör girişindeki molar akımı

Tepkime hızı, tepkenlerin ürünlere dönüşmesiyle sifira yaklaşır, çünkü ürünlerin oluşmasıyla, ters tepkimenin hızı artarken, tepkenler azaldığından, tepkime hızı azalır. Net tepkime hızı, sifira eşitlendiğinde, tepkime kimyasal dengededir. Gerçek bir reaktörde kimyasal dengeye ulaşılmaz, sadece yaklaşılır. Buharlı reformlama tepkimesi endotermik olduğundan, tepkime hızının artırılarak kimyasal dengeye

yaklaşılması için sıcaklığın artırılması gerekmektedir. Böylece hidrojen üretimi artacaktır. Ancak bu çalışmada kullanılan ısı kaynağı egzoz gazı olduğundan, bunun sıcaklığının artırılması için alınacak önlemler, motorun üreteceği gücü azaltacaktır.

Sıcaklığın artırılmasının dışındaki bir seçenek de, tepkenlerle daha hızlı ara tepkimelere girerek, kendi kimyasal içeriği değişmeden ürün oluşumunu sağlayan katalizörlerin kullanımınıdır. Bizim çalışmamızda sözü geçen katalizörler, gazları katalitik metal yüzeyinde ayrıştırarak, tepkime hızını arttıran metal katalizörlerdir. Tepkenler, katalizör molekülleriyle, katalizörün etkin bölgelerinde etkinleşmiş kompleksler oluştururlar. Bu komplekslerin oluşumları için gereken eşik enerjisi, tepkenlerin katalizör olmadan kendi aralarında oluşturacağı komplekslerin eşik enerjisinden daha az olduğundan, katalizör içeren katalitik reaktörlerle, kimyasal dengeye aynı sıcaklıkta daha fazla yaklaşılır. Bu sayede tepkime hızı artacağından, daha düşük sıcaklıklarda da yüksek dönüşüm oranlarına erişmek mümkündür. Tepken ve katalizör farklı fazlarda (gaz ve katı faz) bulunduğu için, tepkime ortamı heterojendir [39].

Bu çalışmada yakıtın dönüştürülmesi için kullanılan reformer, sürekli katalitik reaktördür. Katalitik tepkimeler, ilgili tepkimeyi hızlandıran katalitik metallerin yüzeyinde meydana gelir. Tepkimenin dönüşüm oranının artırılması için, tepkime yüzeyinin artırılması gereklidir. Yüzeyin artırılması için katalitik metal peletler, gözeneklidir. Katalizör, gözeneklerindeki boşluklardan dolayı, reaktör hacminin tamamını doldurmaz. Gazlar gözeneklerdeki boşluklardan geçerek, katalitik peletlerin yüzeyinde tepkimeye girer. Peletlerin gözeneklerindeki boşluğun, reaktörün toplam hacmine oranı, reaktörün gözenekliliğidir ( $\phi$ ). Reaktör hacminin katalitik maddeyle dolu olan kısmıyla ( $V_{kat}$ , [m<sup>3</sup>]), katalizör yoğunluğunun ( $\rho_{kat}$ , [kg kat/m<sup>3</sup>]) çarpımıysa katalizörün (kat.) kütlesine ( $W$ , [kg<sub>kat</sub>]) eşittir. Denklem (3.10)'daki bağıntıyla reaktör hacminin değişimi de ( $dV$ ), katalitik kütlenin değişimine ( $dW$ ) bağlı olarak elde edilmiş olur.

$$V_{cat} = (1 - \phi) \cdot V \Rightarrow W = \rho_{kat} \cdot (1 - \phi) \cdot V \Rightarrow dV = \frac{dW}{\rho_{kat} \cdot (1 - \phi)} \quad (3.10)$$

$W$ [kg<sub>kat</sub>]: Katalitik kütle,  $\phi$ [-]: Gözeneklilik,  $\rho_{kat}$ [kg<sub>kat</sub>/m<sup>3</sup>]: Katalizörün yoğunluğu,  $V_{kat}$ [m<sup>3</sup>]: Katalitik kütlenin kapladığı hacim

Denklem (3.10)'daki reaktör hacminin türevi, denklem (3.6)'ya yerleştirilirse, sürekli reaktörler için geçerli olan tasarım denkleminden, katalitik sürekli reaktörler için geçerli olan tasarım denklemi elde edilir. Sürekli katalitik bir reaktör için denklem (3.11)'de tanımlanan katalitik tepkime hızı  $r'$  [ $\text{mol/s}\cdot\text{kg}_{\text{kat}}$ ], reaktörün akış yönünde, tepkenin (veya ürünün) molar akımının ( $F_j$ , [ $\text{mol/s}$ ]), reaktörde bulunan katalizör kütlesine göre türevinin ( $dF_j/dW$ ), tepkenin (veya ürünün) stökiyometrik katsayısına ( $v_j$ ) oranıdır

$$dF_j = v_j \cdot r \cdot dV = v_j \cdot \frac{r}{\rho_{\text{kat}} \cdot (1 - \phi)} \cdot dW, \quad r' = \frac{r}{\rho_{\text{kat}} \cdot (1 - \phi)} \Rightarrow \quad (3.11)$$

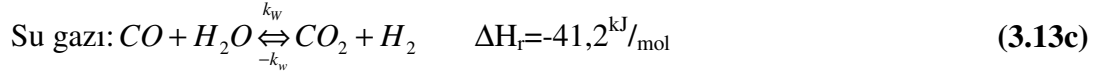
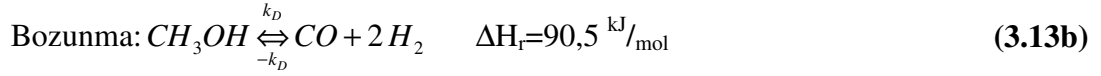
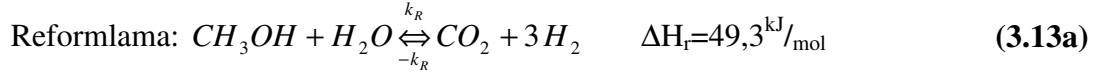
$$dF_j = v_j \cdot r' \cdot dW, \quad \Rightarrow r' = \frac{1}{v_j} \cdot \frac{dF_j}{dW}$$

$r'$  [ $\text{mol/s kg}_{\text{kat}}$ ]: Katalitik tepkimenin hız sabiti

Katalitik tepkimenin hızı, tepkime ortamının parametrelerine bağlı bir fonksiyon olarak bilinmekteyse, reaktör çıkışındaki tepkenin molar akışı belirlenebilir. Katalitik tepkimenin hız sabiti ( $r'$ , [ $\text{mol/s kg}_{\text{kat}}$ ]), deneysel sonuçlarla belirlendiğinden, yukarıda katalizörün yoğunluğu ve gözenekliliğini de içinde bulunduracak şekilde tanımlanmıştır [102]. Katalitik sürekli reaktörün dönüşüm oranının hesaplaması için denklem (3.9)'da reaktör hacmine bağlı olarak belirlenen dönüşüm oranı kullanılır. Bu denkleme, denklem (3.10)'daki hacimle katalizör kütlesi arasındaki bağıntı yerleştirilirse, dönüşüm oranı denklem (3.12)'de sürekli reaktördeki benzer bir biçimde, katalitik kütleye bağlı olarak elde edilir.

$$dX = -\frac{r}{F_0} \cdot dV, \quad dV = \frac{dW}{\rho_{\text{kat}} \cdot (1 - \phi)} \Rightarrow dX = -\frac{r'}{F_0} \cdot dW \quad (3.12)$$

Önerilen sistemde kullanılan sürekli katalitik reaktörde, metanol ve su buharı  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tarafından desteklenen  $\text{CuO/ZnO}$  katalizör tarafından  $160^\circ\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girerek,  $\text{CO}_2$  ve az miktarda  $\text{CO}$  içeren hidrojen zengin bir gaz karışımına dönüşür [103]. Bakırın aktif katalitik bölgeleri içerdiği tepkime, hidrojen seçiciliği,  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $1\text{-}3$  bar basınç aralığında daha yüksek değerlere ulaşır [104]. Metanolün denklem (3.13a)'daki buharlı reformlama tepkimesi sürecinde, denklem (3.13c)'deki su gazı ve denklem (3.13b)'deki metanol bozunması ara tepkimeleri de gerçekleşir [105].



Peppley ve arkadaşları metanolün, içeriği CuO40%-ZnO40%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>20% olan bir katalizörde buharla reformlanması hakkında geniş kapsamlı bir yüzey tepkimesi mekanizması geliştirerek, bu mekanizmayla reformat içindeki CO miktarının değişimi ve hidrojen eldesini belirleyebilmeyi amaçlamışlardır. Bunun için yukarıdaki tepkimelerin herbirinin tepkime oranının belirlenmesi, metanolün dönüşümü, yakıt pili için istenmeyen CO de dahil olmak üzere tüm tepken ve ürünlerin derişiminin belirlenmesi için gereklidir [106]. Aynı tepkimeyi tarif etmek için Lee ve arkadaşları bu katalizörün içeriğine benzeyen bir katalizörle (CuO(%64)-ZnO(%10)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%24) ile MgO(2%) promotör) atmosferik basınç ve 160 – 260°C arasındaki sıcaklıklarda kinetik bir çalışma yapmıştır. Bu sıcaklık düzeyi, içten yanmalı motorun egzoz gazından ısı geri kazanımı için uygun görünmektedir.

Katalitik peletlerin poröz yapısının kütle transferi üzerindeki etkisi kaynakçada incelenmiş ve kütle transferinin “iç etkinlik katsayısı“ belirlenmiştir. Reformerin tasarım denkleminde yer alan bu katsayı ( $0 < \eta_{iR} < 1$ ) sıcaklık ve tepkenlerin kısmi basıncıyla beraber düşmektedir. Tepkime hızının ( $r_R$ ) bu katsayıyla çarpılması, katalizör yüzeyiyle gaz akışı arasında akıma dik yönde gerçekleşen hareketin, tepkime üzerindeki etkisini gözetir. Denkleminde kullanılan reformlama tepkimesinin hızı ( $r_R$ ), kütle transferinin, tepkime üzerindeki etkilerinden arındırılmış tepkime hızıdır. İç etkinlik katsayısına bağlı olarak tanımlanmış katalitik tepkime hızının ( $r'$ ), denklem (3.11)'e yerleştirilmesiyle, denklem (3.14)'de reformerin tasarım denklemi elde edilmiştir.

$$r' = \eta_{iR} \cdot r_R \quad , \quad j \in \{m, w, h, c\} \quad \Rightarrow \quad dF_j = v_j \cdot \eta_{iR} \cdot r_R \cdot dW$$

$$F_j(W) = \int_0^W \eta_{iR} \cdot v_j \cdot r \cdot dW' \quad (3.14)$$

$r_R$ [mol/kg<sub>kat</sub>·s]: Reformlama tepkimesinin hızı,  $\eta_{iR}$ [-]: İç etkinlik katsayısı, w: H<sub>2</sub>O  
m: Metanol, h:H<sub>2</sub>, c:CO<sub>2</sub>,

Elde ettikleri deneysel sonuçlara göre, dönüşüm oranı metanolün kısmi basıncıyla artarken, hidrojenin kısmi basıncıyla azalmaktadır. Bu da hidrojenin tepkime üzerindeki inhibisyonunu göstermekteyken, CO<sub>2</sub>'in kısmi basıncının metanolün dönüşümü üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür. Ayrıca su buharının kısmi basıncının metanolün kısmi basıncından fazla olduğu sürece, su buharının metanolün dönüşüm oranını etkilemediği sonucunu elde etmişlerdir. Ürünler H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve az miktarda CO (<1%) olmakla beraber, CO miktarı kimyasal dengeye göre hesaplanan değer altında kalmaktadır. Bu durum, metanolün öncelikle hidrojene reformlandığını, daha sonraki adımdaysa H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'in ters su gazı tepkimesiyle CO'ü oluşturduğu, ortamdaki su buharı kısmi basıncının bu ters su gazı tepkimesini inhibe ederek CO oluşumunu yavaşlattığı görülmektedir [107].

Yaptıkları kinetik analizde metanolün bozunumu ve su gazı tepkimesini ihmal ederek, ortaya koydukları üstel bağıntıyla metanol dönüşümünü sadece metanolün reformlanması tepkimesine göre hesaplamışlardır. Katalitik membran reaktörün H<sub>2</sub> eldesinin hesaplanması için bu yeterli olmaktadır. Her ne kadar CO'in mevcudiyeti Pd yüzeyinde adsorblanan H<sub>2</sub> miktarını azaltsa da, yeterli miktarda H<sub>2</sub> adsorblanırsa, düşük derişimde CO'in, membrandan sızan H<sub>2</sub> miktarına etkisi olmayacaktır [108].

Ancak su buharı kısmi basıncı stökiyometrik oranın altına düşerse, ters su gazı tepkimesinin oranı artacak, bu da CO seçiciliğini arttırarak, CO'in H<sub>2</sub> ile Pd yüzeyini kaplama konusunda rekabete girmesine sebep olacaktır. Han ve arkadaşları reformatla beslenen membrandan geçen hidrojen miktarının, aynı membranın saf hidrojenle beslenmesine oranla %25 azaldığını tespit etmişlerdir [69]. Ayrıca su buharı oranının stökiyometrik oranın altında kalmasıyla, artan CO, denklem (2.6)'daki gibi H<sub>2</sub> tarafından indirgenerek, katalizörde koklaşmaya sebep olacak ve katalitik bölgeleri karbonla tıkayacaktır. Su buharı/metanol oranının stökiyometrik oranın biraz üstünde seçilerek koklaşmanın (veya karbonlaşma) önüne geçmek mümkündür [62].

Metanolün reformlanması tepkime hızını ( $r_R$ ) belirlemek için, Lee ve arkadaşları denklem (3.7)'deki gibi bir hız denklemini, denklem (3.15)'de deneysel olarak belirlemişlerdir. Genel formu, denklem (3.8)'de verilmiş olan, denklem (3.16)'daki metanolün reformlama tepkimesinin hız sabitinin ( $k_R(T)$ ) parametreleri olan eşik enerjisi ( $E_a$ ) ve tepkime sabitini ( $A_R$ ) de yaptıkları deneylerle belirlemişlerdir. Ayrıca



su-yakıt oranının 1'den büyük olması halinde, tepkime hızında ( $r_R$ ) bulunan üstel fonksiyonun da  $f(p_m, p_h)$  sadece hidrojen ve metanolün kısmi basınçlarına bağlı olduğu ortaya çıkmıştır [107].

$$r_R = k_R(T) \cdot p_m^{0.564} \cdot (11.6kPa + p_h)^{-0.647} \quad (3.15)$$

$$k_R(T) = A_R \cdot e^{-\frac{E_a}{R_u \cdot T}} \quad A_R = 2,19 \cdot 10^9 \quad E_a = 103 \text{ kJ/mol} \quad (3.16)$$

$A_R$ [kg<sub>cat</sub>·s·kPa<sup>0,083</sup>/mol]: Tepkime sabiti,  $p_h$ [kPa]: H<sub>2</sub>'nin reformerdeki kısmi basıncı  
 $p_m$ [kPa]: Metanolün reformerdeki kısmi basıncı,  $k_R$ [kg<sub>cat</sub>·s·kPa<sup>0,083</sup>/mol]: Hız sabiti

### 3.3 Membran

Paladyum kaplamalı membran, hidrojenin, membrana adsorblanması, atomlarına ayrışması ve membranın diğer tarafına geçişindeyse atomların tekrar birleşmesinin sağlanmasında çok yüksek katalitik aktivite göstermektedir [109]. Gözeneksiz membranlardan sızan hidrojenin, birim alandaki molar akımının ( $J_h$ ) belirlenmesi için denklem (3.17)'deki Richardson denklemi kullanılmıştır. Buna göre membrandan geçen hidrojen akımı, membran kalınlığıyla ( $\delta_m$ ) ters, geçirgenlik hız sabiti ( $k_{perm}$ ) ile doğru orantılıdır. Ayrıca hidrojenin reaktör tarafındaki kısmi basıncının ( $p_h$ ) karekökü ile sızıntı tarafındaki kısmi basıncının ( $p_{h,perm}$ ) karekökü arasındaki farkla da doğru orantılıdır. Paladyum membranın geçirgenlik sabiti sıcaklıkla beraber Arrhenius tipi bir bağıntıya göre artmaktadır. Sıcaklığın geçirgenlik hız sabitini arttırmasının sebebi, difüzyonun endotermik eşik enerjisinin, hidrojenin paladyum yüzeyindeki egzotermik adsorblanmasının eşik enerjisinden fazla olmasıdır [110]. Bu iki eşik enerjinin farkı olan geçirgenlik eşik enerjisiyle ( $E_{a,perm}$ ), geçirgenlik sabiti ( $A_{perm}$ ), en küçük kareler yönteminin deneysel verilere uygulanmasıyla belirlenir.

Kalın membran kaplamaları ( $\delta_m \sim 1\text{mm}$ ) ve düşük hidrojen kısmi basınçları için, kısmi basınçların denklem (3.17)'deki üstü olan 0.5 değeri, hidrojen molekülünün, paladyumun içine yayınarak (diffusion) bununla ideal bir çözelti oluşturduktan sonra, 2 hidrojen atomuna ayrışmasını ifade etmektedir [111]. Bu üstel ifadenin, deneysel verileri en uygun biçimde yansıtan değeri, 0.5 ile 1 arasında değişmektedir. Bu değer membrandan geçişi sağlayan basınç farkıyla artarken [112], membran kalınlığıyla azalmaktadır. Molekülün paladyum içinde ayrışmasının yanında, gazın metal

yüzeyinde çözünmesi de [113], hız belirleyici adımı etkilediğinden, deneysel verileri en iyi yansıtan üstel değer, hidrojenin geçirgenliğinde hangi etkinin daha belirleyici olduğuna bağlı olarak 0.5'den 1'e doğru artar.

$$J_h = k_{perm} \frac{(P_h^{0.5} - P_{h,perm}^{0.5})}{\delta_m} \quad k_{perm} = A_{perm} e^{-(E_{a,perm}/RT)} \quad (3.17)$$

$J_h$ [mol/s·m<sup>2</sup>]: Membrandan sızan hidrojenin birim alandaki molar akımı  
 $k_{perm}$ [mol/s·m·kPa<sup>0.5</sup>]: Geçirgenlik hız sabiti,  $A_{perm}$ [mol/s·m·kPa<sup>0.5</sup>]:Geçirgenlik sabiti  
 $p_{h,perm}$ [kPa]: Membran içindeki H<sub>2</sub>'nin kısmi basıncı,  $\delta_m$ [m]: Membran kalınlığı  
 $E_{a,perm}$ [kJ/mol]: Geçirgenlik eşik enerjisi

Paladyumun bakır veya gümüşle olan alaşımlarının, saf paladyuma göre bazı avantajları vardır. Bu metallerin paladyuma oranla daha ucuz olmasının yanında, Pd'a gümüşün belli oranda karıştırılmasıyla, alaşımının saf paladyuma oranla geçirgenliği artmaktadır. Hidrojenin gümüş yüzeyde çözünmesi paladyuma oranla daha iyiyken, gazın gümüşün içindeki yayılımı daha düşüktür. Bu alaşımlarda gümüşün kütlece % 23 oranında olması halinde hidrojen geçirgenliği en yüksek değere ulaşmaktadır [114]. Ayrıca reaktörün çalışma sıcaklığı ile ortam sıcaklığı arasında, saf paladyumun kristal yapısındaki,  $\alpha$ - $\beta$  fazları arasındaki geçiş, saf paladyumun kırılkan olmasına sebep olmaktayken, gümüşlü alaşımda faz değişimi olmaması, mekanik dayanımı arttırmaktadır [115].

Membranlı katalitik reaktörlerin çok yüksek saflıkta hidrojen üretmesinin yanında aynı katalizör kütlelerinin kullanıldığı bir reaktöre göre tepkime hızını arttırması, reaktörün boyutlarını küçülterek, tahrik sisteminin enerji yoğunluğunu arttıracaktır. Bunun sebebi bu tip reaktörlerin, tepkime ürünlerini ortamdaki uzaklaştırarak, bunların tepkime hızını düşürmesini engellemesidir. Metanol reformlmasında kullanılan, membranlı katalitik bir reaktör, sızıntı tarafındaki basıncın 1 barda sabit tutularak, reaktör tarafındaki basıncın 20 bara çıkarılması halinde, membransız bir katalitik reaktörün kimyasal denge halindeki dönüşüm oranını geçmektedir. Yüksek tepkime basınçlarında ulaşılan, yüksek geçirgenlik hızı sayesinde, alaşımı Pd75Ag25 olan membranlı katalitik reaktör, hidrojen eldesi açısından mümkün olan en yüksek değere ulaşmaktadır [70].

Katalitik reaktörün, PdAg alaşımlı membranının denklem (3.17)'deki geçirgenlik hız sabitinin belirlenmesi için Basile ve arkadaşları tarafından önerilen parametreler kullanılmıştır. Membran geçişinin deneysel verilere en uygun eşik enerjisinin

( $E_{a,perm}$ ) 33.310 [J/mol], en uygun geçirgenlik sabitininse ( $A_{perm}$ )  $1,66 \cdot 10^{-5}$  [ $\frac{\text{mol}}{\text{s m}^2 \text{kPa}^{0.5}}$ ] olduğu belirlenmiştir [116]. Membrandan geçen hidrojen miktarı denklem (3.18)'de, akımın membran yüzeyi boyunca integralinin alınmasıyla elde edilir.

$$dF_{h,perm} = J_h dA \Rightarrow F_{h,perm} = \int_0^A J_h dA' \quad (3.18)$$

$F_{h,perm}$ [mol/s]: Membran içine sızan  $H_2$ 'in molar akımı

Membrandan geçen hidrojen akımı, membranın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, hidrojenin reaktördeki kısmi basıncına da bağlıdır. Denklem (3.18)'deki ifadenin, hidrojenin katalitik reaktörde oluşumunu belirleyen denklem (3.14)'deki ifadeden çıkarılmasıyla, denklem (3.19)'da reaktörü kalan gaz içinde terkeden  $H_2$ 'in molar akımı ( $dF_h$ ) bulunur.

$$dF_h = \eta_{iR} 3 r_R dW - J_h dA \quad [mol H_2/s] \quad (3.19)$$

$F_h$ [mol  $H_2$ /s]: Reformeri kalan gazla terkeden (membrana sızmayan)  $H_2$  akımı

Gözeneksiz membrandan geçmeyen  $H_2$  dışındaki gazlar için denklem (3.20)'deki reformerin tasarım denklemi geçerlidir. Membrandan sızan hidrojen akımı, denklem (3.19) ve (3.20)'deki denklem sisteminin eşzamanlı çözülmesiyle elde edilir.

$$dF_m = -\eta_{iR} r_R dW, \quad dF_w = -\eta_{iR} r_R dW, \quad dF_c = \eta_{iR} r_R dW \quad (3.20)$$

$F_m$ [mol/s]: Metanolün molar akımı,  $F_w$ [mol/s]: Su buharının molar akımı

$F_c$ [mol/s]:  $CO_2$ 'nin molar akımı

Membranlı reformerin, membrandan geçen ve reaktör çıkışında kalan ürün çıktısının belirlenmesiyle, membran reformerin hidrojen verimi belirlenmiş olur. Membran reformerin amacı saf hidrojen üretmek olduğundan, reformer verimi bu çalışmada membrandan sızan hidrojenin ( $F_{h,perm}$ ) enerjisinin ( $\dot{Q}_{h,perm}$ ), reaktöre giren metanolün ( $F_{m0}$ ) enerjisine ( $\dot{Q}_{m0}$ ) oranı olarak tanımlanmıştır. Her iki enerji de, gaz akımlarının, molar alt ısı değeriyle ( $H_u$ ) çarpımı olarak denklem (3.21)'de tanımlanmıştır.

$$\eta_{REF} = \frac{\dot{Q}_{h,perm}}{\dot{Q}_{m0}} = \frac{F_{h,perm} H_{u_{H_2}}}{F_{m0} H_{u_m}} \quad (3.21)$$

$\eta_{ref}$ [-]: Membran reformer verimi,  $H_{u_m}$ [kJ/mol]: Metanolün alt ısı değeri

$F_{m0}$ [mol/s]: Metanolün reformer girişindeki molar akımı

$\dot{Q}_{m0}$ [kW]: Metanolün reaktör girişindeki kimyasal enerjisi

$\dot{Q}_{h,perm}$  [kW]: Membran içine sızan  $H_2$ 'in kimyasal enerjisi

Membran bulundurmeyen olağan bir reaktörde üretilen hidrojenin tamamı, diğer ürün ve tepkenlerle reaktörden çıkan gazın içinde bulunmaktadır. Bu reaktörün ısı verim oranındaki pay, reaktörde üretilen tüm hidrojenin enerjisidir. Membranlı reformerde membrandan geçemeyen hidrojenin enerjisi pay içinde bulunmadığından, ilk bakışta membranlı reformerin olağan reformere göre veriminin daha düşük olduğu düşünülebilir. Ancak reformerde gerçekleşen tepkime endotermik bir tepkime olduğundan, tepkime ısısı, komşu kanalda yanan yakıttan elde edilir. Bu yakıtın enerjisinin paydaya ilave edilmesi gereklidir. Membran reformerdeyse buna gerek yoktur, çünkü membrandan geçmeyen H<sub>2</sub> ve diğer yakılabilir gazlar reaktörden çıktıktan sonra, tepkime ısını sağlayan kanalda yakılır.

Bu çalışmada önerilen hibrit sistemdeyse, reaktörün kalan gazının yakılması yerine, bunun kullanılabilirliğinin (ekserjisinin) daha iyi değerlendirilmesi için, bir İYM'de yakılarak, ilave mekanik güç üretimi önerilmektedir. Kalan gaz yerine, İYM'nin yanmış egzoz gazının, reaktörün ısı ihtiyacını karşılamasının, sistem verimini arttıracığı iddia edilmektedir. Bu sebeple denklem (3.21)'deki membran reformer verimi, bir ısı verim olmak yerine, reaktöre giren kimyasal enerjinin hangi oranda yakıt pili ve İYM'ye dağıldığını belirleyen faktördür.

### 3.4 Yakıt Pili

Bir yakıt pilinin enerji çıktısı olan elektrik enerjisinin, girdisi olan yakıtın kimyasal enerjisine oranı, yakıt pilinin verimi ( $\eta_{YP}$ ) olarak tanımlanabilir. Birim zamanda üretilen iş, güce ( $P_{YP}$ ) eşit olup bu da, yakıt pilinin ürettiği akım  $I$  [A] ile geriliminin  $U_{YP}$  [V] çarpımıdır. Birim zamanda tüketilen kimyasal enerjiyse, denklem (3.22)'ye göre, membrandan gelen hidrojen akımıyla, alt ısı değerinin çarpımıdır [117].

$$\eta_{YP} = \frac{P_{YP}}{\dot{Q}_{h,perm}} = \frac{U_{YP} \cdot I}{F_{h,perm} \cdot Hu_{H_2}} \quad [-] \quad (3.22)$$

$I$ [A]:Yakıt pilinden elde edilen elektrik akımı,  $P_{YP}$ [kW] Yakıt pilinin ürettiği güç,  $\eta_{YP}$ [-]:Yakıt pilinin verimi,  $U_{YP}$ [V]: Yakıt pilinin gerilimi,

Yakıt pilinin anoduna giren H<sub>2</sub>'nin tamamı anotta yükseltgenmemektedir; bir kısmı tepkimeye girmeden anodu terk eder. Denklem (3.23)'de anotta yükseltgenen

hidrojen miktarının ( $F_{h,react}$ ) anoda giren hidrojen miktarına oranı ( $F_h=F_{h,perm}$ ) yakıt kullanım katsayısı ( $0<\mu_F<1$ ) olarak tanımlanmıştır.

$$\mu_F = \frac{F_{h,react}}{F_{h,perm}} \Rightarrow F_{h,perm} = \frac{F_{h,react}}{\mu_F} \quad (3.23)$$

$F_{h,react}$ [mol/s]: YP'de yükseltgenen  $H_2$ 'in molar akımı,  $\mu_F$ [-]: Yakıt kullanım katsayısı  
 Anotta yükseltgenen 1 mol  $H_2$ 'den 2 mol elektron dış devreye geçerek devrede 2 mol elektronun elektrik yükünün akmasına sebep olarak, buna bağlı bir elektrik akımı üretir. Bu sebeple denklem (3.24)'de tanımlanan dış devrede akan elektrik akımı, anotta yükseltgenen hidrojenin akımıyla, tepkime sonucunda serbest kalan 2 mol elektronun elektrik yükünün çarpımına eşittir. Bu denklikten dış devredeki elektrik akımına bağlı olarak, anotta yükseltgenen hidrojen miktarı belirlenir. 1 mol elektronun yükü 1 Faraday'a ( $1 F = N_A \cdot e^-$ ) eşit olup, bu sabit, 1 elektronun yüküyle ( $e^-$ ) Avogadro sayısının ( $N_A$ ) çarpımına eşittir.

$$I = 2 F F_{h,react} \Rightarrow F_{h,perm} = \frac{I}{2 F \mu_F}, \quad F = N_A \cdot e^- \quad (3.24)$$

$F$ [C]: Faraday Sabiti, 1 mol elektronun elektrik yükü,  $e^-$ [C]:Elektronun elektrik yükü  
 $N_A$ [-]: Avogadro sayısı

Denklem (3.24)'de yakıt pilinin elektrik akımı ve yakıt kullanım oranına bağlı olarak belirlenmiş, hidrojenin molar akımının, denklem (3.22)'ye yerleştirilmesiyle, yakıt pilinin verimi, yakıt kullanım oranı ve yakıt pili potansiyeline ( $U_{YP}$ ) bağlı olarak denklem (3.25)'de belirlenmiştir. Paydada bulunan hidrojenin alt ısıl değerinin ( $Hu_{H_2}$ ), 2 mol elektronun elektron yüküne oranı her yakıt için farklı olan bir sabittir (Hidrojen için 1.25 V). Bu sabit, hidrojenin alt ısıl değerinin tümünün elektrik enerjisine dönüştürülebilmesi gibi, Termodinamiğin II. kanuna göre mümkün olmayan bir halde, elde edilecek potansiyeli ifade etmektedir.

$$\eta_{YP} = \mu_f \frac{U_{YP}}{Hu_{H_2}/2 \cdot F} = \mu_f \frac{U_{YP}}{1.25} \quad [-] \quad (3.25)$$

Bir yakıt pili saf hidrojenle besleniyorsa, yakıt pilinin anot çıkışındaki gazın tekrar girişe döndürülmesi sağlanarak, yakıt piline giden yakıtın tamamının tüketilmesi sağlanabilir. Bu durumda yakıt kullanım oranı %100'e çıkar [23]. Yakıt pilinin, gözeneksiz bir membrandan süzülen hidrojenle çalışması durumunda, gözeneksiz

membrandan sadece hidrojen sızdığından, anot çıkışındaki gazın girişe yönlendirilerek geri kazanılması mümkün olur. Yakıt piline giren gaz H<sub>2</sub> yanında, süpürme gazı olarak kullanılan su buharı da içermektedir. Su buharı aynı zamanda yakıt pilinin elektrolitinin nemlendirilmesi için de kullanılır. Elektrolitin nemlendirilmesi bunun iletkenliği için gereklidir. Membran reformerle beslenen yakıt pilleriyle ilgili kaynaklarda, yakıt pilinin, anottan çıkış olmayan “çıkılmaz sokak” modunda [118] veya anot çıkışının tekrar girişe yönlendirilmesi [70] yoluyla beslendiği belirtilmektedir.

Yakıt pilinin anoduna hidrojenle beraber akan su buharı, hidrojenin anotta elektronlarını kaybederek parçalanması sonucu ortaya çıkan protonların sebep olduğu elektro ozmotik sürüklemeye, elektrolit içinden yakıt pilinin katoduna akar. Süpürme gazı olarak kullanılan ve katoda ulaşan protonların oksijeni indirgemesiyle oluşan su buharı, katottan çıkan nemli atık gazın yoğunlaştırılmasıyla geri kazanılarak, tekrar süpürme gazı veya metanolün reformlanması için kullanılabilir. Membranda kullanılan süpürme gazı aynı zamanda yakıt pilinin nemlendirilmesi için de kullanıldığından, süpürme gazı olarak kullanılan su buharı miktarının, yakıt pilini kurutmayacak kadar fazla, ama aynı zamanda da yakıt pilinin elektrolitinde fazladan yoğunlaşarak bunun su altında kalmamasını sağlayacak kadar az olmalıdır.

Yakıt pilinin standart açık devre potansiyeli ( $E^0$ ), standart basınç ve sıcaklıkta (STP), su buharı oluşum tepkimesinin serbest enerji değişiminin ( $\Delta G_{f,H_2O}$ ), elde edilen 2 mol elektronun elektrik yüküne oranıdır. Denklem (3.26)'daki bu potansiyel, standart şartlarda II. Kanuna göre de elde edilebilecek en yüksek potansiyeldir.

$$E^0 = \frac{-\Delta G_{f,H_2O}^0}{2 \cdot F} \quad [V] \quad (3.26)$$

$\Delta G_{f,H_2O}^0$  [J]: Standart şartlarda su buharı oluşumunun serbest enerji değişimi  
 $E^0$  [V]: Yakıt pilinin standart açık devre potansiyeli

Standart şartlardan farklı sıcaklık (T) ve basınçta (p) çalışan yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeli ( $E_{rev}$ ) Nernst potansiyelidir. Bu potansiyel denklem (3.27)'de, yakıt pilinin tepken ve ürünlerinin 1'den farklı aktiviteleri ( $a_i$ ) ve yakıt pilinin çalışma sıcaklığına bağlı olarak tanımlanmıştır.

$$E_{rev} = E^0 + \frac{R_u \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[ \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right] \quad [V] \quad (3.27)$$

$a_{H_2}[-]$ :  $H_2$ 'in aktivitesi,  $a_{O_2}[-]$ :  $O_2$ 'in aktivitesi,  $a_{H_2O}[-]$ : Su buharının aktivitesi  
 $E_{rev}[V]$ : Nernst potansiyeli,  $T[K]$ : Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı

İdeal bir gazın aktivitesi, gazın kısmi basıncının ( $p_i$ ) standart basınca ( $p_0$ ) oranıdır. Bir gazın, karışım içindeki molar oranıysa, gazın kısmi basıncının, mutlak basınca ( $p$ ) oranıdır. Denklem (3.28)'de ideal bir gazın aktivitesi, bu gazın karışım içindeki molar oranı ( $y_i$ ) ve karışımın mutlak basıncına bağlı olarak belirlenmiştir.

$$a_i = \frac{p_i}{p_0}, y_i = \frac{p_i}{p} \Rightarrow a_i = y_i \cdot \frac{p}{p_0} \quad [-] \quad (3.28)$$

$p_i[atm]$ : Bir gazın kısmi basıncı,  $a_i[-]$ : Bir gazın aktivitesi,  $y_i[-]$ : Bir gazın molar oranı  
 $p[atm]$ : Mutlak basınç,  $p_0[atm]$ : Standart basınç

Ancak denklem (3.27)'de bulunan su buharının aktivitesinin ( $a_{H_2O}$ ) hesaplanması diğer tepkenlere oranla biraz daha farklıdır, bunun sebebi su buharının yakıt pilinin çalışma şartlarında sıvı ve gaz fazında aynı anda bulunabilmesidir. Hesaplamanın kolaylaştırılması için yakıt pilindeki bağıl nemin %100 olduğu varsayılmıştır. Bu oran membranın çok kuru ya da ıslak olmasını engeller. Süpürme gazının molar akışının, yakıt pilindeki nem oranının %100 olacak şekilde ayarlanması, bu varsayımın geçerliliğini sağlayacaktır. Ancak bu miktarın kontrol edilmesi, bu çalışma kapsamında incelenmeyecektir. Bağıl nemin 100% olması, su buharının yakıt pilinin çalışma sıcaklığındaki doyma basıncının ( $p_{sat}$ ), kısmi basıncına eşit olması demektir. Su buharının molar oranı ( $y_{H_2O}$ ), bu varsayımla denklem (3.29)'da hesaplanmıştır.

$$y_{H_2O} = \frac{p_{sat}}{p} \quad [-] \quad (3.29)$$

$y_{H_2O}[-]$ : Su buharının molar oranı,  $p_{sat}[atm]$ : Su buharının doyma basıncı

Yakıt pilinin çalışma şartlarının, tepkenlerin ideal gaz olarak varsayılabilmesini mümkün kılması sebebiyle, denklem (3.28) ve (3.29)'un, denklem (3.27)'ye yerleştirilmesiyle, aktivite değerleri elemine edilir. Bu sayede denklem (3.30)'daki Nernst potansiyeli, tepkenlerin molar oranı, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak

belirlenmiştir. Anot ve katodaki basınçların eşit olması, yakıt pilinde gerçekleşen mekanik gerilimleri minimize ederek, tasarımı kolaylaştırmak açısından gereklidir.

$$E_{rev} = E^0 + \frac{R_u \cdot T}{2 \cdot F} \ln \left[ \frac{y_{H_2} \cdot y_{O_2}^{1/2}}{y_{H_2O}} \cdot \left( \frac{P}{P_O} \right)^{1/2} \right] [V] \quad (3.30)$$

Anot ve katodu besleyen gazlar içindeki tepkenlerin mutlak basıncının ortam basıncının üstünde olması veya bunların molar oranın artırılması denklem (3.30)'a göre yakıt pilinin Nernst potansiyeli arttıracaktır. Aktivasyon kayıplarının düşürülmesi için sıcaklığın artırılmasıysa, bağıl nemin 100% oranında kalması için, su buharının doyma basıncını arttıracığından, Nernst potansiyeli azaltacaktır. Bir diğer alternatif de mutlak basıncın artırılmasıdır, ancak bu durumda reaktörden yakıt pilinin anot çevrimine sızan H<sub>2</sub> miktarı azalacaktır. Mutlak basıncın, yakıt pilinin Nernst potansiyeli ile membranın hidrojen kazanımı üzerindeki etkilerinin, yakıt pilinin verimini en yüksek değere ulaştıracak şekilde ayarlanması gerekmektedir.

100°C'nin altında çalışan bir yakıt pilinin Nernst potansiyeli 1,2 V civarındadır. Ancak yakıt pilinin çalışma gerilimi (U<sub>YP</sub>), bundan güç çekilmesi halinde (I>0), akımla azalır. Aynı tipte ancak farklı güç ve büyüklüklerdeki yakıt pillerinin çalışma geriliminin Nernst potansiyelinden daha düşük kalmasına sebep olan kayıpların, akım yoğunluğu ile benzer şekilde arttığı görülmüştür. Akım yoğunluğu i, [A/m<sup>2</sup>], yakıt pilinden üretilen akımın birim yüzey alanına oranıdır. Aşağıda yakıt pilinde oluşan kayıpların neler olduğu ve hangi sebeplerden kaynaklandığı anlatılmıştır.

a) Yakıt atlaması ve dahili akım: Elektrolitin, sadece iyonların akmasına izin vermesi gerekir. Ancak hidrojenin anotta iyonize olmadan membran üzerinden katoda geçişi olan yakıt atlaması ve elektrodta oluşan elektronların dış devre yerine, yine membran üzerinden katoda geçişi olan dahili akımla bu kayıp oluşur. Yakıt atlaması ve dahili akım elektrolit üzerinden gerçekleştiği için devre açık ve akım yoğunluğu 0 olsa da, elektrolit üzerinden sonlu bir akım akar. Bu akımın sebep olduğu kayıplar, dahili akım yoğunluğu (i<sub>n</sub>) olarak ifade edilmiştir. Yakıt pilinin ürettiği elektrik akımı, akım yoğunluğuyla dahili akım yoğunluğunun toplamı olduğundan diğer kayıpların hesaplanmasında bu toplam kullanılmaktadır.



- b) Omik kayıplar: Yüklü parçacıkların, elektrod, elektrolit ve hücreleri birbirine bağlayan malzemeler üzerinden akarken karşılaştıkları elektrik direncinin sebep olduğu kayıplardır. Denklem (3.31)'de 2. sırada bulunan Omik gerilim kaybı, akım yoğunluğuyla dahili akım yoğunluğunun toplamının ( $i+i_n$ ), yakıt pilinin özgül direnciyle  $r_\Omega$  [ $\Omega \cdot m^2$ ] çarpımına eşittir. Akım yoğunluğu  $i$  [ $A/m^2$ ] ve özgül direncin  $r_\Omega$  [ $\Omega \cdot m^2$ ] çarpımı gerilimdir. ( $[V] = [A \cdot \Omega]$ ). Akım yoğunluğunun birimi [ $mA/cm^2$ ] ise, özgül direncin bununla uyumlu birimi [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]'dir [23].
- c) Aktivasyon (polarizasyon) kayıpları: Elektrod yüzeyinde gerçekleşen katalitik tepkimelerin sonlu bir hızının olması sonucunda ortaya çıkar. Elde edilebilecek gerilimin bir kısmının, tepkimenin istenilen hızda devam edebilmesi için harcanması gerekmektedir. Denklem (3.31)'de 3. sırada olan bu kaybı belirleyen faktörlerden aktivasyon sabiti  $U_A$ [V], yavaş bir tepkimede daha yüksek, değişimli akım yoğunluğuysa  $i_0$  [ $A/m^2$ ] daha fazladır. Akım yoğunluğunun artmasıyla bu kayıp artar, çünkü ( $i+i_n$ )'in değeri değişimli akım yoğunluğundan fazladır. Her iki parametre de Tafel diyagramının deneysel olarak belirlenmesiyle elde edilir.
- d) Kütle taşınım kayıpları: Elektrod yüzeylerinde gerçekleşen tepkimelerde, tepkenlerin gazdan elektrod yüzeyine, ürünlerin de yüzeyden gaza hareketinin sonlu bir hızda olması gerekir. Bunun için ürünlerin derişimi elektrod yüzeyinde daha fazla, tepkenlerin derişimiye gazda daha yüksektir. Böylece yüksek derişimden düşük derişime doğru kütle akımı olur. Ancak gazdaki derişimler, elektrod yüzeyindeki derişimlerden ne kadar farklıysa, Denklem (3.30)'a göre Nernst potansiyeli de o kadar düşer. Tepkime hızı, limit akım yoğunluğu ( $i_l$ ) ile sınırlanmıştır, akım yoğunluğu bu değerün üstüne çıkamaz. Limit akım yoğunluğu ne kadar fazlaysa, kütle taşınım kaybı da o kadar düşük olacaktır. Denklem (3.31)'in 4. terimindeki logaritmanın içindeki değer, 1'den az olduğundan, logaritmanın değeri negatiftir. Derişim sabitinin ( $U_B$ ) artışıyla taşınım kaybı artar.

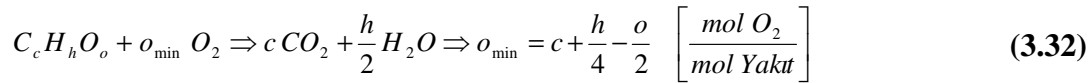
$$U_{YP} = E_{rev} - (i + i_n) \cdot r_\Omega - U_A \cdot \ln \left[ \frac{i + i_n}{i_0} \right] + U_B \cdot \ln \left[ 1 - \frac{i + i_n}{i_l} \right] \quad [V] \quad (3.31)$$

$i$  [ $mA/cm^2$ ]: Akım yoğunluğu,  $U_A$ [V]: Aktivasyon sabiti,  $U_B$ [V]: Derişim sabiti  
 $i_0$  [ $mA/cm^2$ ]: Değişimli akım yoğunluğu,  $i_n$  [ $mA/cm^2$ ]: Dahili akım yoğunluğu  
 $i_l$  [ $mA/cm^2$ ]: Limit akım yoğunluğu,  $r_\Omega$ [ $k\Omega \cdot cm^2$ ]: Özgül direnç

Yakıt piliyle ilgili yapılan hesaplamalarda kullanılan denklem (3.31)'deki parametrelerden dahili akım yoğunluğu ( $i_n=2 \text{ mA/cm}^2$ ), değişimli akım yoğunluğu ( $i_0=0.067 \text{ mA/cm}^2$ ), limit akım yoğunluğu ( $i_l=900 \text{ mA/cm}^2$ ), özgül direnç ( $r_\Omega=30 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ), ve sabitler ( $U_A=0,06V$ ,  $U_B=0,05V$ ) kaynakçadan alınarak hesaplamaya uyarlanmıştır [23].

### 3.5 İçten Yanmalı Motor

Motordaki çevrimin incelenmesinden önce, yakıtın yanarak ısı ve egzoz gazına dönüşümü incelenecektir. 1 mol yakıtın tam yanması için gerekli olan denklem (3.32)'de tanımlanan minimum oksijen miktarı, ( $o_{\min}$  [mol  $O_2$  /mol Yakıt]) yakıtın tamamının  $H_2O$ ,  $CO_2$ 'e dönüştüğü ve  $O_2$ 'in tamamının tüketildiği miktardır. Oksijen miktarının bu miktardan az olması durumunda CO ve  $H_2$  gibi eksik yanma ürünleri ortaya çıkacaktır.



$o_{\min}$ [mol  $O_2$ /mol Yakıt]: Minimum  $O_2$  miktarı, c:Yakıtın içerdiği karbon miktarı,  
h: Yakıtın içerdiği hidrojen miktarı, o: Yakıtın içerdiği oksijen miktarı

Oksijen kaynağı olarak kullanılan havadaki azot da tepkime ortamına girmektedir. Atmosferdeki azot/oksijen oranına ( $^{79}/_{21}=3,76$ ) bağlı olarak 1 mol  $O_2$ 'le beraber 3.76 mol  $N_2$  da yanmada yer alır. Tam yanma için gerekli olan minimum oksijen miktarını ihtiva eden hava miktarından daha fazla hava motora emilerek, eksik yanma ürünleri olan CO,  $H_2$  ve diğer hidrokarbonların azaltılması sağlanır. Motora emilen hava miktarının, yanma için gereken minimum hava miktarına oranı hava fazlalık katsayısıdır ( $\lambda$ ). Tam yanma olması için hava fazlalık katsayısının 1'den fazla seçilmesi gerekir. Tam yanma ürünleri ve mol adetleri, denklem (3.33)'de gösterilmiştir. Yanma ürünlerinin toplam mol adedi, ( $n_T$ ) tam yanma için yakıtın özellikleri ve hava fazlalık katsayısına bağlı olarak aşağıda hesaplanmıştır. Hava fazlalık katsayısının 1'den az olması veya diğer sebeplerden dolayı, eksik yanma ürünleri de egzoz gazında bulunursa, yanma ürünlerinin toplam mol adedi aşağıda tanımlanan değerden farklı olacaktır.

$$C_c H_h O_o + o_{\min} \cdot \lambda (O_2 + 3,76 N_2) \Rightarrow c CO_2 + \frac{h}{2} H_2O + o_{\min} ((\lambda - 1)O_2 + \lambda \cdot 3,76 N_2) \quad (3.33)$$

$$Tam \ Yanma \Rightarrow n_T = c + \frac{h}{2} + (4,76 \cdot \lambda - 1) \cdot o_{\min}$$

$\lambda[-]$ : Hava fazlalık katsayısı,  $n_T$ [mol/mol Yakıt]: Tam yanma ürün mol adedi

Hava fazlalık katsayısı 1'den fazla seçilse de, gerek yanma sürecinde oluşan gazlar, gerekse egzoz gazı  $O_2$ 'in yanında, eksik yanma ürünleri de içermektedir. Yanma sırasındaki yüksek sıcaklıklarda, tam yanma ürünleri ısıl ayrışmayla eksik yanma ürünlerine dönüşmekte, yanmayı takip eden genişleme sırasında da sıcaklığın ani düşüşü sonucunda bunların bir kısmı, ortamda  $O_2$  yeterli bulursa da, tekrar tam yanma ürünlerine dönüşmemektedir. Bu tür bir yanma, kısmi eksik yanma olarak tanımlanmıştır [119]. Yanma ve genişleme sırasında gazın pistona uyguladığı basıncın ve buna bağlı olarak motorun ürettiği gücün hesaplanabilmesi için, değişen sıcaklık ve basınçla kısmi eksik yanma ürünlerinin dağılımının belirlenmesi gereklidir. İYM'nin farklı zamanlarında silindir içindeki gazlar arasındaki tepkimeler, tepkime hızıyla motorun dönüş hızı arasındaki orana bağlı olarak aşağıdaki gibi tasvir edilebilir:

- a) Tepkime hızı o kadar yüksektir ki, motordaki sıcaklık ve basınçta olması gereken kimyasal dengeye bağlı içerik, gaz karışımının anlık içeriğine neredeyse eşittir. Karışımın ateşlenerek yanması sürecinde ortaya çıkan yüksek sıcaklıklar, farklı tepkimelerin hızlarını, karışımdaki gazlar arasında kimyasal denge oluşturacak kadar yükseltir. 1700 K üzerindeki sıcaklıklarda yanmış gazların kimyasal dengede bulunduğu varsayılabilir [89].
- b) Yanmanın sonlanması ve genişleme sürecinde sıcaklık hızla düşer. Bu süreçte, önce  $NO_x$ , daha sonra da CO gibi kirlenici gazları oluşturan ve tüketen tepkimelerin hızı sonlu ( $0 < r < \infty$ ) değerlere düşer. Çünkü bu tepkimeleri gerçekleştiren radikaller, sıcaklığın düşüşüyle azalmış ve radikallerin yer aldığı ara tepkimeler „hız belirleyen adım“ haline gelmiştir. Belli sıcaklık sınırlarının aşağı doğru kırılmasıyla, ilgili tepkime hızı, bu tepkimede yer alan gazların ortamdaki miktarını değiştiremeyecek kadar yavaşlar. Bu süreçte eksik yanma ürünleri, kimyasal denge yerine ara tepkimelerin hızına bağlı olarak değişir.

c) Tepkime hızı, motorun dönme hızına kıyasla o kadar düşüktür ki, gaz karışımının içeriğinde, krank mili açısına bağlı olarak sıcaklık ve basınç değişse de, bir değişiklik olmaz. Bu durum karışımın kimyasal dengeye ulaşamayacak biçimde "dondduğu" şeklinde tasvir edilir. "Donma" tabiri, sıcaklığın, tepkime hızını 0'a indirecek kadar düşmüş olmasından kaynaklanmaktadır [89]. Özellikle emme ve egzoz zamanlarıyla, sıkıştırma başlangıcında karışımın içeriğinde dikkate değer bir değişiklik olmaz.

Motorun ürettiği gücün ve buna bağlı olarak ısıl verimin hesaplanması için, yanma sürecinde (a) bendindeki, yanmanın olmadığı zamanlardaysa (c) bendindeki durumun varsayılması yeterlidir. Ancak motordan çıkan egzoz gazının içerdiği kirletici gazların doğruya yakın oranda hesaplanabilmesi için (b) bendinde anlatılan, belli sıcaklık aralıklarında bazı tepkimelerin, sonlu hızda gerçekleştiği dikkate alınır [89].

### 3.5.1 Kimyasal dengedeki molar içeriğin belirlenmesi

Kimyasal dengenin motordaki sıcaklık ve basınca bağlı olarak belirlenmesinde ilk olarak motorda bulunduğu varsayılan herhangi bir gazın belli bir haldeki (p,T) molar serbest entalpisinin (g, [J/mol]) belirlenmesi gereklidir. Aşağıda 1.Kanun'un yardımıyla molar iç enerji değişimi (du) ve entalpi tanımının türevinin alınmasıyla da, molar entalpi değişimi (dh), basınç, sıcaklık, molar hacim (v) ve molar entropiye (s) bağlı olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin, molar serbest entalpinin tanımının türevine yerleştirilmesiyle de, molar serbest entalpi değişimi (dg) denklem (3.34)'de basınç, sıcaklık, hacim ve entropiye bağlı olarak belirlenmiştir.

Molar serbest entalpiyi oluşturan formüldeki termodinamik parametreler, hal değişiminin şekline yani yola bağlı olarak değil, hal değişiminin ilk ve son değerine bağlı olarak değişim gösterir. Bu sebepten molar serbest entalpi de hal değişiminin ilk ve son değerlerine bağlı olarak değişecektir. Molar serbest entalpinin standart şartlar ( $p_0, T_0$ ) altında bilinen bir değerinden farklı basınç ve sıcaklıktaki (p,T) bir değerinin hesaplanması için bu özeliğin standart şartlardan başlayan biri sabit basınçta (dp=0) diğeri ise sabit sıcaklıkta (dT=0) gerçekleşen iki farklı hal değişimi sonucundaki toplam değişimi hesaplanır. Toplam değişim, molar serbest entalpinin standart şartlardaki değerine ilave edildiğinde, mevcut şartlardaki değeri elde edilir.

$$\begin{aligned}
h &= u + p \cdot v \Rightarrow dh = du + p \cdot dv + v \cdot dp, \\
du &= T \cdot ds - p \cdot dv \Rightarrow dh = T \cdot ds + v \cdot dp \\
g &= h - T \cdot s \Rightarrow dg = dh - T \cdot ds - s \cdot dT \Rightarrow \underline{\underline{dg = v \cdot dp - s \cdot dT}} \quad (3.34)
\end{aligned}$$

h[J/mol]: Molar entalpi, u[J/mol]: Molar iç enerji, v[m<sup>3</sup>/mol]: Molar iç hacim  
g[J/mol]: Molar iç enerji, s[J/mol K]: Molar entropi

Aşağıda, karışımdaki i gazının tepkime sıcaklığında, standart basınçtan gazın kısmi basıncına (p<sub>0</sub>⇒p<sub>i</sub>) ulaşana kadar geçirdiği izotermal (dT=0) hal değişimi sürecindeki molar serbest entalpi değişimi hesaplanarak, bu değişim denklem (3.35)'de, standart basınçtaki molar serbest entalpiye g<sub>i</sub>(T,p<sub>0</sub>) ilave edilmiştir. Standart basınçtaki özellikler <sup>0</sup> işaretiyle gösterildiğinden, standart basınçtaki molar serbest entalpi de g<sub>i</sub>(T,p<sub>0</sub>) = g<sub>i</sub><sup>0</sup>(T) olarak ifade edilmiştir.

$$\begin{aligned}
dg &= v \cdot dp - s \cdot dT \quad dT = 0, v = \frac{R \cdot T}{p} \Rightarrow \int_{g_i^0(T)}^{g_i(T,p_i)} dg = R \cdot T \cdot \int_{p_0}^{p_i} \frac{dp}{p} \\
g_i(T, p_i) &= g_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_i}{p_0} \Rightarrow \\
\underline{\underline{g_i(T, p_i) = g_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln y_i \cdot \frac{p}{p_0}}} & \quad (3.35)
\end{aligned}$$

g<sub>i</sub><sup>0</sup>(T) [J/mol]: i gazının standart basınçtaki molar serbest entalpi fonksiyonu

Denklem (3.35)'deki standart basınçtaki i gazının molar serbest entalpisinin (g<sub>i</sub><sup>0</sup>(T) ) elde edilmesi için, standart sıcaklıktan (T<sub>0</sub>) tepkime sıcaklığına (T) kadar sabit basınçta (p=p<sub>0</sub>, dp=0) gerçekleşen hal değişimi denklem (3.36)'da hesaplanmıştır. Aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi bu hal değişimi sırasındaki molar serbest entalpi değişimi, entalpi değişimi ile standart basınç ve tepkime sıcaklığındaki molar entropiye s<sub>i</sub><sup>0</sup>(T) bağlı olacaktır.

$$\begin{aligned}
dg &= v \cdot dp - s \cdot dT \quad dp = 0 \Rightarrow dg = -s \cdot dT = T \cdot ds - d(T \cdot s) \\
T \cdot ds &= dh - v \cdot dp \quad dp = 0 \Rightarrow dg = dh - d(T \cdot s) \\
\int_{g_i^0(T_0)}^{g_i^0(T)} dg &= \int_{T_0}^T dh_i - \int_{T_0}^T d(T \cdot s_i) \Rightarrow \underline{\underline{g_i^0(T) = g_{i,T_0}^0 + \int_{T_0}^T cp_i \cdot dT - T \cdot s_i^0(T) + T_0 \cdot s_{i,T_0}^0}} \quad (3.36)
\end{aligned}$$

cp<sub>i</sub>[J/mol·K]: Molar özgül ısı, s<sub>i,T<sub>0</sub></sub><sup>0</sup> [J/mol·K]: Standart şartlardaki molar entropi

s<sub>i</sub><sup>0</sup>(T) [J/mol·K]: Standart basınçtaki molar entropi fonksiyonu

Denklem (3.36)'da bulunan standart basınç ve tepkime sıcaklığındaki entropinin  $s_i^0(T)$  elde edilmesi için, denklem (3.37)'de entropinin sabit basınçta, standart sıcaklık ile tepkime sıcaklığı arasındaki değişimi ( $\Delta s(T, p_0) = \Delta s_T^0$ ) hesap edilerek, bu fark standart sıcaklık ve basınçtaki entropiye  $s_{i, T_0}^0$  ilave edilir.

$$T \cdot ds = dh - v \cdot dp \quad dp = 0 \Rightarrow ds = dh/T = c_p \cdot dT/T$$

$$\Delta s_T^0 = \int_{s_{i, T_0}^0}^{s_i^0(T)} ds = \int_{T_0}^T \frac{c_{p_i}}{T} \cdot dT \Rightarrow s_i^0(T) = s_{i, T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_{p_i}}{T} \cdot dT \quad (3.37)$$

$\Delta s_T^0$  [J/mol K]: Standart basınçta, standart sıcaklık ile tepkime sıcaklığı arasındaki entropi farkı

Denklem (3.37)'de hesaplanan standart basınçtaki entropi ( $s_i^0(T)$ ) denklem (3.36)'ya yerleştirilirse, molar serbest entalpinin standart basınçtaki sıcaklığa bağlı değişimi, denklem (3.38)'de karışımdaki gazlardan herhangi biri için elde edilir.

$$\Delta h_{f,i}^0 = g_{i, T_0}^0 + T_0 \cdot s_{i, T_0}^0 \quad s_{i, T_0}^0 = (\Delta h_{f,i}^0 - \Delta g_{f,i}^0)/T_0 \Rightarrow$$

$$g_i^0(T) = \Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_i} \cdot dT - T \cdot (s_{i, T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_{p_i}}{T} \cdot dT) \quad (3.38)$$

$\Delta g_{f,i}^0$  [J/mol]: i gazının standart şartlarda oluşum serbest entalpi

$\Delta h_{f,i}^0$  [J/mol]: i gazının standart şartlarda oluşum entalpi,

Denklem (3.38)'deki bir gazın standart basınçta sıcaklığa bağlı molar serbest entalpi, denklem (3.35)'e yerleştirilecek olursa, denklem (3.39)'da gazın standart basınç ve sıcaklıktaki oluşum entalpi ve entropisinden, herhangi bir sıcaklık ve kısmi basınçtaki molar serbest entalpi hesaplanabilir. Gibbs teoremine göre karışımda bulunan ideal bir gazın kimyasal potansiyeli  $\mu_i(p, T)$ , bu gazın saf halinin, karışımın sıcaklığı (T) ve gazın karışım içindeki kısmi basıncındaki ( $p_i$ ) molar serbest entalpisine eşittir.

$$\mu_i(p, T) = g_i(T, p_i) = g_i^0(T) + R_u \cdot T \cdot \ln y_i \cdot \frac{p}{p_0}$$

$$\mu_i(p, T) = \Delta h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T c_{p_i} \cdot dT - T \cdot (s_{i, T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_{p_i}}{T} \cdot dT) + R_u \cdot T \cdot \ln y_i \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.39)$$

$\mu_i(p, T)$  [J/mol]: i gazının tepkime şartlarındaki kimyasal potansiyeli

Denklem (3.39)'daki kimyasal potansiyelin formülünde bulunan, standart basınçta sıcaklığa bağlı olarak değişen entalpi ( $\int c_{p_i} dT$ ) ve entropinin ( $\int c_{p_i} dT/T$ ) hesaplanması için gazın sabit basınçtaki molar özgül ısısının ( $c_{p_i}$ ) belirlenmesi gerekmektedir. İdeal bir gaz için özgül ısı, sıcaklığa bağlı bir fonksiyondur. Sabit basınçtaki molar özgül ısı, sıcaklığa bağlı, deneysel elde edilmiş polinom fonksiyonlarıyla yakınsanır [120]. Birimsiz olan bu polinom fonksiyonunun, molar özgül ısıya birimini veren evrensel gaz sabitiyle çarpımı, denklem (3.40)'da sabit basınçtaki molar özgül ısı fonksiyonunu belirler. Birimsiz polinomun katsayıları olan A, B, C ve D en küçük kareler optimasyonu yönteminin, bu polinomla entalpi değişiminin ( $\Delta h(T)$ ) hesaplanmasında ortaya çıkan hatanın minimizasyonu ile belirlenir.

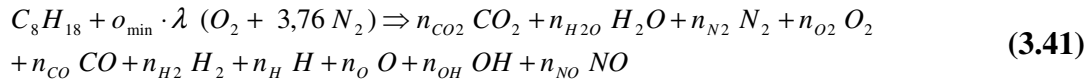
$$c_p(T) = R_u \cdot (A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^{-2}) \Rightarrow \Delta h(T) = \int_{T_0}^T c_p(T) \cdot dT \quad (3.40)$$

$\Delta h(T)$  [J/mol]: Standart sıcaklıkla tepkime sıcaklığı arasındaki molar entalpi değişimi

Daha kesin molar ısı değerlerine ulaşmak için bu polinom fonksiyonlarının belli sıcaklık aralıkları (örneğin  $300 < T < 1000$  ve  $1000 < T < 3000$ ) için farklı polinom katsayılarıyla da yakınsanması söz konusu olabilir [121]. Ancak motor içindeki gazların motorun çalışması sırasında bir sıcaklık aralığından diğerine geçmesi, programlama açısından pratik değildir. Bu sebepten bu çalışmada kaynakçadaki [120] denklem (3.40)'da gösterilen polinom tipi kullanılmıştır. Ancak bu kaynakçanın verdiği polinom katsayıları için geçerli olan sıcaklık aralığı, İYM'nin çalışma sıcaklığı için yeterli olmamıştır. Bundan dolayı denklem (3.40)'da verilen polinomun katsayıları, en küçük kareler yönteminin birçok termodinamik kitabının sıcaklığa bağlı ideal gaz entalpisi verileri için referans gösterdiği başka bir kaynakçadaki [122] sayısal verilere uygulanmasıyla, çalışma kapsamında belirlenmiştir.

Kaynakçada [124] izooktanın ( $C_8H_{18}$ ) kimyasal dengede, hava fazlalık katsayısının 1'den fazla olması halinde yanmasında, denklem (3.41)'de H, O ve OH radikalleriyle NO,  $H_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $CO_2$ ,  $O_2$  ve  $N_2$  moleküllerinin tepkime ürünü olarak sistemde buldukları varsayılmıştır. Bu çalışma kapsamında ortaya koyulan yanma modelinin doğruluğunun kanıtlanması için, ilk aşamada aynı yakıtın yanmasında, aynı radikal ve moleküllerin ortamda olduğu varsayılarak, hesaplanan ürün içeriği,

kaynakçanın ürün içeriğiyle (ürünlerin molar oranları) karşılaştırılacaktır. Her ne kadar elde edilecek sonuç, bu çalışmanın elde etmeyi amaçladığı sonuç olmasa da, yapılacak karşılaştırmayla, daha sonra elde edilecek sonuçların hesaplanmasında kullanılacak olan yanma modelinin doğru çalıştığı gösterilecektir. İzooktanın, yanma sürecinde oluşan kimyasal denge halinde, ürünler içindeki miktarı ihmal edilebilecek düzeyde olduğundan, bunun kaynakçada da varsayıldığı gibi tamamen ürünlere dönüştüğü varsayılmıştır.



Denklem (3.41)'deki tepkime ürünlerinin miktarının belirlenmesi için, öncelikle molekülleri oluşturan elementlerin kütle korunumu, element korunum denklemleriyle ifade edilmelidir. Denklem (3.42)'de tanımlanan element korunum matrisi (**A**), satır (k) ve sütunlarındaki (i) element korunum katsayılarından ( $a_{ki}$ ) oluşmaktadır. Bu katsayılar, matrisin i sütununda bulunan ve tepkime ortamında olduğu varsayılan denklem (3.41)'deki tepkime ürünlerinin birinin içindeki, k satırındaki elementin (C, H, O, N) adedini belirlemektedir. Kaynakçada [124] benzin, izooktan ( $C_8H_{18}$ ) ile modellendiğinden, karşılaştırma için kullanılan yakıt da izooktandır. İzooktanın sabit basınçtaki molar özgül ısı fonksiyonu kaynakçadan [120] alınan polinom katsayılarıyla yakınsanmıştır. Yanma ürünleri arasında bulunmamalarına rağmen izooktan ve karbon element korunum matrisine dahil edilmişlerdir. Bunun sebebi, bu maddelerin içinde bulunan elementlerin tepkime sürecinde korunmasıdır.

$$A = \begin{matrix} & H & O & OH & NO & H_2 & H_2O & CO & CO_2 & O_2 & N_2 & C_8H_{18} & C \\ \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 8 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 18 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} C \\ H \\ O \\ N \end{matrix} \end{matrix} \quad (3.42)$$

**A:** Element korunum matrisi

Yakıtın havayla yanmasından önce, tepkenlerdeki elementlerin miktarıyla, yanma sonucunda ortaya çıkan ürünlere bulunan elementlerin miktarı eşit olacaktır. Denklem (3.43)'deki kütle korunum denklemi bunun matematiksel ifadesidir. Kütle korunum denkleminin sol tarafında bulunan tepken vektörü  $n_0$ , denklem (3.41)'deki 1 mol yakıt başına, motora emilen tepkenleri teşkil etmektedir. Bu denklem sisteminin sağ tarafındaki ürün vektörü ise  $n$ , denklem (3.41)'de miktarları



bilinmeyen tepkime ürünleridir. Element korunum matrisinin tepken vektörüyle çarpımı, motora emilen elementlerin miktarını gösterir. Element korunum matrisinin ürün vektörüyle çarpımıysa, tepkime ürünlerinin içindeki elementlerin miktarını, miktarları henüz bilinmeyen ürünlerin mol adetlerine bağlı olarak gösteren vektördür. Kütle korunumu sebebiyle her iki vektörün birbirine eşit olması sonucunda, her biri, bir elementin korunumunu gösteren 4 adet denklem elde edilir.

Ürünlerin mol adetleri yerine, hesaplamalarda bunların molar oranları kullanılmıştır. Ürün vektörü  $\mathbf{n}$ , denklem (3.43)'deki 5. Denklem'de de gösterildiği gibi, molar oran vektörünün ( $\mathbf{y}$ ), ürünlerin toplam mol adediyle ( $n_T$ ) çarpımıdır. Ürünlerin mol adetleri herhangi bir pozitif reel sayıyken, molar oranlar 0 ile 1 arasında bir değerdir. Bu sebeple nümerik hesaplamada tanım aralığı daha küçük olan molar oranın hesaplanması tercih edilmiştir. Nümerik hesaplamada toplam mol adedinin başlangıç değeri, denklem (3.33)'deki tam yanma ürünlerinin toplam mol adedi olarak seçilerek, hesaplamanın mümkün olduğunca çabuk yakınsaması sağlanmıştır.

$$\begin{aligned} \mathbf{n0} &= [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, o_{\min} \cdot \lambda, o_{\min} \cdot \lambda \cdot 3,76, 1, 0]^T \\ \mathbf{n} &= [n_H, n_O, n_{OH}, n_{NO}, n_{H_2}, n_{H_2O}, n_{CO}, n_{CO_2}, n_{O_2}, n_{N_2}, 0, 0]^T \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{n0} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{n}, \quad \mathbf{n} = n_T \cdot \mathbf{y} \Rightarrow \mathbf{A} \cdot \mathbf{n0} = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{y}) \cdot n_T \\ \mathbf{y} &= [y_H, y_O, y_{OH}, y_{NO}, y_{H_2}, y_{H_2O}, y_{CO}, y_{CO_2}, y_{O_2}, y_{N_2}, y_{C_8H_{18}}, 0]^T \\ (1) \text{ C:} \quad & 8 = (y_{CO} + y_{CO_2}) \cdot n_T \\ (2) \text{ H:} \quad & 18 = (y_H + y_{OH} + 2 \cdot y_{H_2} + 2 \cdot y_{H_2O}) \cdot n_T \\ (3) \text{ O:} \quad & o_{\min} \cdot \lambda = (y_O + y_{OH} + y_{NO} + y_{H_2O} + y_{CO} + 2 \cdot y_{CO_2} + 2 \cdot y_{O_2}) \cdot n_T \\ (4) \text{ N:} \quad & 3,76 \cdot o_{\min} \cdot \lambda = (y_{NO} + 2 \cdot y_{N_2}) \cdot n_T \\ (5) \quad & n_T = \sum_{i=1}^{10} n_i = \sum_{i=1}^{10} y_i \cdot n_T \end{aligned} \tag{3.43}$$

$\mathbf{n0}$ : Tepken vektörü,  $\mathbf{n}$ : Ürün vektörü,  $\mathbf{y}$ : Molar oran vektörü

Denklem (3.42)'deki element korunum matrisinin son kolonunda karbon bulunmaktadır. Her ne kadar İYM'deki şartlarda karbon ortaya çıkmasa da, daha sonra da görüleceği gibi karbon, içinde karbon bulunduran moleküllerin serbest entalpisinin hesaplanabilmesi için element korunum matrisine ilave edilmiştir. Ortamda karbon oluşmaması sebebiyle, ürün vektörünün ( $\mathbf{n}$ ) son satırında karbonun miktarını gösteren değer de baştan 0 olarak varsayılmıştır. Tepkime ortamında yer alan gazların, denklem (3.38)'deki serbest entalpilerinin sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesiyle, tepkime ortamında gerçekleşen farklı tepkimelerin her birinin denge

sabiti belirlenebilir. Kaynakçada serbest entalpi hesaplaması yerine, denge sabitleri, sıcaklığa bağlı fonksiyonlarla en küçük kareler yöntemiyle yakınsanarak direk hesaplanmıştır [123]. Bu tepkime sabitlerinin kullanılmasıyla, İYM'deki farklı basınç ve sıcaklıklarda, tepkime ortamındaki ürün dağılımının hesaplanması önerilmiştir [124]. Ancak bu çalışma kapsamında denge sabitleri yönteminin kullanılarak, denge ve kütle korunum denklemlerinin nümerik çözümünde, ortamda gerçekleştiği varsayılan tepkime adedinin 2'yi aşması halinde, bir takım zorluklarla karşılaşmıştır. Bu zorluklar özellikle nümerik çözümde kullanılan başlangıç değerlerinin farklı ortam şartları için (p,T ve tepken kompozisyonu) değiştirilmesinin gerekmesinden kaynaklanmıştır.

Nümerik hesaplamada kullanılan başlangıç değerlerinin farklı şartlar için devamlı olarak değiştirilmesinin gerekmesi, bilgisayarla yapılan hesaplamalar açısından pratik değildir. Özellikle çok sayıda tepkimenin bir arada gerçekleştiği bilgisayar ortamında çözülmesi istenen çoklu tepkime dengesinin belirlenmesinde, Lagrange'ın belirlenmemiş çarpanlar yöntemi farklı kaynakçalarda önerilmiştir [120,125] Kimyasal denge halinde ortamda bulunan maddeler için geçerli olan denklem sistemi denklem (3.44)'de gösterilmiştir. Bu yöntemin türetilmesi kaynakçada [120] gösterilmiş olup, bu çalışmada ideal gaz karışımlarına uygulanması anlatılacaktır.  $\lambda$  vektörü, Lagrange'ın belirlenmemiş çarpanlarını içermektedir ve ortamdaki maddeleri oluşturan her elementin, bu vektörde bir belirlenmemiş çarpanı vardır.

$$\lambda = [\lambda_C, \lambda_H, \lambda_O, \lambda_N]$$

$$\Delta G_{ji}^0 + R \cdot T \cdot \ln y_i \cdot \frac{p}{p_0} + \sum_{k=1}^4 \lambda_k \cdot a_{ik} = 0 \quad i \in \{1, \dots, 10\} \quad (3.44)$$

$\lambda$ : Belirlenmemiş çarpanlar vektörü,  $a_{ik}$ : Element korunum katsayısı

Denklem (3.44)'de denkliğin solunda, sıfıra eşit olan toplamdaki ilk iki elemanın toplamı, ortamdaki i maddesinin kimyasal potansiyelini teşkil ederken, son elemana, belirlenmemiş çarpanlar vektörünün, element korunum matrisi ile çarpımıdır. Kaynakçada tepkime ortamında karbon bulunduğundan son sütun denklem sistemine ilave edilmişken, bu çalışmadaki söz konusu tepkime ortamında saf karbon ortaya çıkmamaktadır. Ayrıca yakıtın tamamının ürünlere dönüştüğü varsayıldığından, element korunum matrisinin son 2 sütununda bulunan maddeler ( $C_8H_{18}$  ve C) denklem (3.44)'deki denklem sisteminden çıkarılmıştır.

Langrange'ın belirlenmemiş çarpanlar yönteminde, sistemde gerçekleşen tepkimelerin varsayılması yerine, sadece sistemde bulunan ürün ve tepkenler varsayılır [120]. Ürünlerin oluşum tepkimelerinin serbest entalpi değişimi olan oluşum serbest entalpisi değişimi ( $\Delta G_f^0$ ), bir tepkime ürününün, bunu oluşturan elementer moleküllerden ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  ve  $C$ ) oluşumunun serbest entalpi değişimine eşittir. Elementer moleküllerin oluşum serbest entalpi değişimi ise 0'dır. Tüm ürünlerin oluşum serbest entalpisinin, bunların oluşum tepkimelerinde bulunan tepkenlerin serbest entalpileriyle tek tek hesaplanması yerine, oluşum entalpileri bir vektör olarak ifade edilip, bu vektör element korunum matrisinden elde edilebilir. Konuyla ilgili kaynakçalarda, bu hesaplama vektörel formda ifade edilmemiştir. Denklem (3.45)'deki bu ifade şekli çok sayıda tepkenle hesaplamının basitleştirilmesi için bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur.

$$\Delta G_{f,i}^0 = \frac{g_i^0(T) - g_C^0(T) \cdot a_{1i} - g_{H_2}^0(T) \cdot \frac{a_{2i}}{2} - g_{O_2}^0(T) \cdot \frac{a_{3i}}{2} - g_{N_2}^0(T) \cdot \frac{a_{4i}}{2}}{\Delta \mathbf{G}_f^0 = \begin{bmatrix} g_H^0(T) - g_{H_2}^0(T)/2 & 1/2 H_2 \Leftrightarrow H \\ g_O^0(T) - g_{O_2}^0(T)/2 & 1/2 O_2 \Leftrightarrow O \\ g_{OH}^0(T) - g_{H_2}^0(T)/2 - g_{O_2}^0(T)/2 & 1/2 H_2 + 1/2 O_2 \Leftrightarrow OH \\ g_{NO}^0(T) - g_{O_2}^0(T)/2 - g_{N_2}^0(T)/2 & 1/2 O_2 + 1/2 N_2 \Leftrightarrow NO \\ 0 & H_2 \Leftrightarrow H_2 \\ g_{H_2O}^0(T) - g_{H_2}^0(T) - g_{O_2}^0(T)/2 & H_2 + 1/2 O_2 \Leftrightarrow H_2O \\ g_{CO}^0(T) - g_C^0(T) - g_{O_2}^0(T)/2 & C + 1/2 O_2 \Leftrightarrow CO \\ g_{CO_2}^0(T) - g_C^0(T) - g_{O_2}^0(T) & C + O_2 \Leftrightarrow CO_2 \\ 0 & O_2 \Leftrightarrow O_2 \\ 0 & N_2 \Leftrightarrow N_2 \end{bmatrix} \quad (3.45)}$$

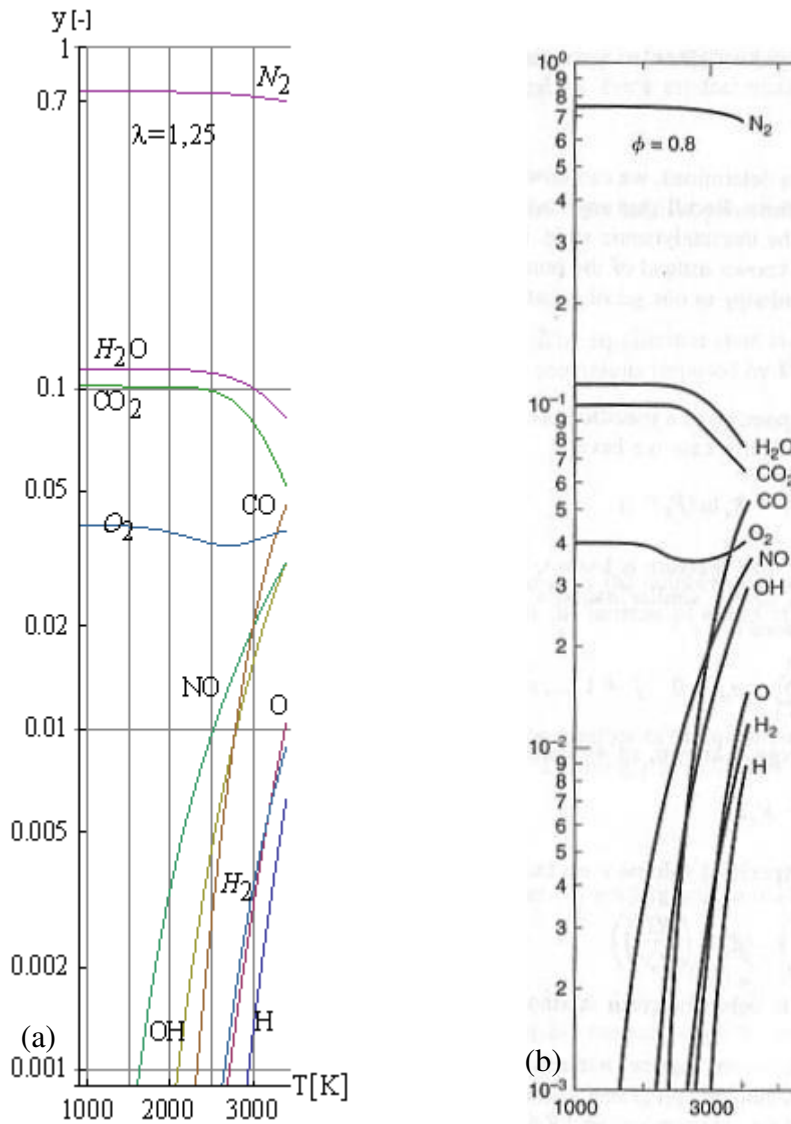
$\Delta G_{f,i}^0$  [J/mol]: Standart basınçta i gazının oluşum serbest entalpi değişimi fonksiyonu

$\Delta \mathbf{G}_f^0$ : Oluşum serbest entalpi değişimi vektörü

Denklem (3.45)'de hesaplanan ortamdaki moleküllerin serbest entalpi değişimleri denklem (3.44)'e yerleştirilir. Daha sonra ortamdaki 10 adet gazın molar oranları, 4 adet Lagrange çarpanına bağlı olarak, denklem (3.44)'deki 10 adet denklemin çözümüyle bulunur. 10 adet gazın molar oranı, denklem (3.43)'deki denklem sistemine yerleştirilerek, 5x5'lik bu denklem sistemi (kütle korunum denklemleri) çözülür. Sonuç olarak 4 adet bilinmeyen Lagrange çarpanıyla, ürünlerin toplam mol adedi belirlenmiştir. Kütle korunum denklemlerinden elde edilen Lagrange

çarpınları, denklem (3.44)'deki denklem sistemine yerleştirildiğinde, ortamdaki gazların molar oranları ( $y_i$ ) hesaplanır. Bu molar oranların her birinin ortamdaki toplam gaz miktarıyla ( $n_T$ ) çarpımı, ortamdaki ilgili gazın miktarının ( $n_i$ ) tepkimeye giren yakıtın mol adedine oranıdır.

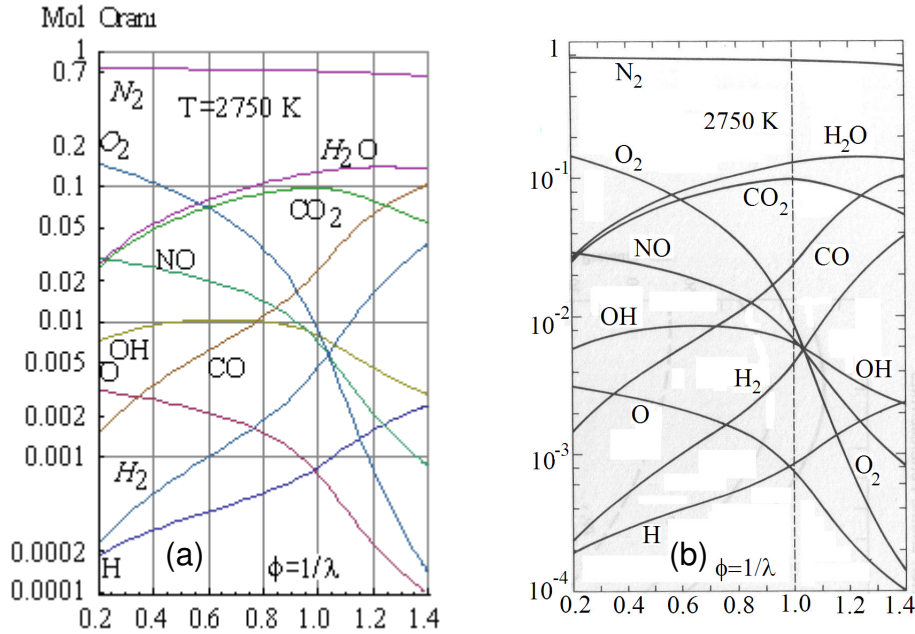
Şekil 3.2'de bu çalışma kapsamında ortaya konan kimyasal dengede yanma modeline bağlı olarak elde edilen ürünlerin molar dağılımı, kaynakçadaki sonuçlarla karşılaştırılmıştır [124]. Tepkime şartları için  $p=50$  bar ve  $\lambda=1,25$  parametreleri kullanılmış olup, sıcaklığın 1000-3400 K arasındaki değişimiyle, ürünlerin nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Ürünlerin molar oranlarının ( $y$ ) sıcaklığa göre ( $T$ ) değişimi ( $\lambda=1,25$ )  
(a) Çalışma kapsamında ortaya konan yanma modeline göre elde edilen ürünlerin mol oranı, (b) Kaynakçadaki kuramsal sonuçlar [124].

**Şekil 3.2b**'nin alındığı kaynakça, hava fazlalık katsayısı yerine eşdeğer oranını ( $\phi=1/\lambda$ , equivalence ratio) kullanmaktadır. **Şekil 3.2**'de 0.8 olan eşdeğer oran, 1,25'lik hava fazlalık katsayısına tekabül etmektedir. **Şekil 3.2**'de yanmanın başlamasını sağlayan ve devam ettiren radikallerin sıcaklıkla arttığı görülmektedir. **Şekil 3.2a**'da gösterilen bu çalışmanın sonuçlarıyla, **Şekil 3.2b**'deki kaynakçanın sonuçları arasındaki farkların, kaynakçanın denge sabitlerini, sıcaklığa bağlı fonksiyonlarla belirlemesinden kaynaklanmış olabilir.

**Şekil 3.3**'de kimyasal dengede yanma modeline bağlı olarak elde edilen ürünlerin molar dağılımı, yukarıdaki kaynakçadan daha farklı bir kaynakçayla karşılaştırılmıştır [89]. Basınç 30 atmosferde, sıcaklıkta 2750 K'de sabit tutularak hava fazlalık katsayısının ürün dağılımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kaynakça bir öncekinde olduğu gibi İngilizce Literatür'de bulunduğu için hava fazlalık katsayısı yerine eşdeğer oranı ( $\phi=1/\lambda$ ) kullanmaktadır. Kaynakçada yapılan hesaplamalarda NASA tarafından geliştirilen bir model kullanılmıştır [126]. Bu model yukarıdaki kaynakçadan farklı olarak bu çalışmadaki gibi Lagrange'ın belirlenmemiş çarpanlar yöntemini hesaplamada kullanmaktadır.



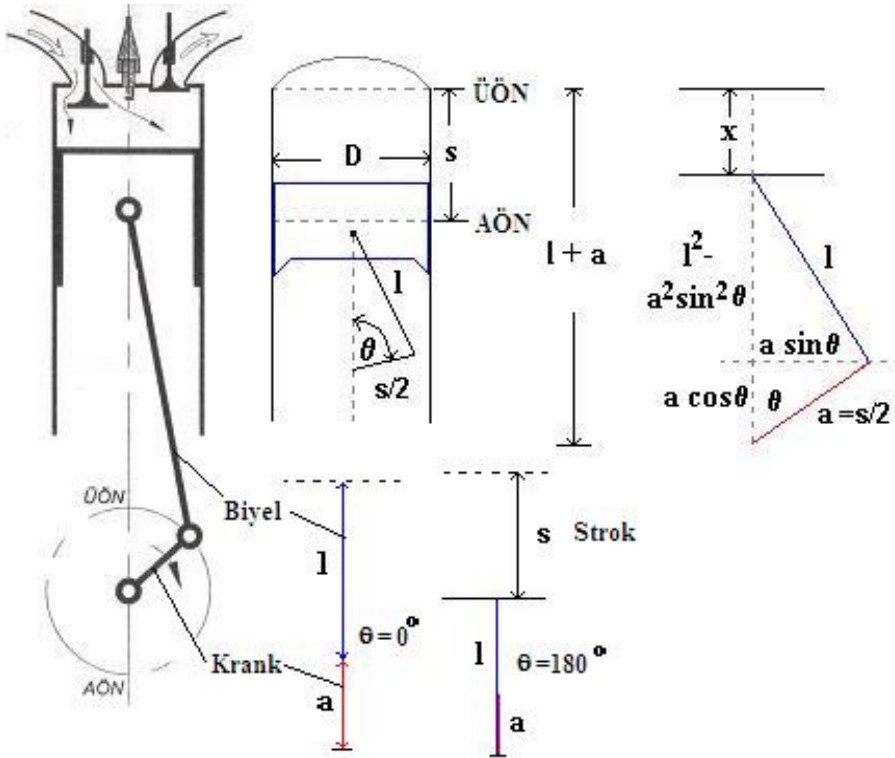
**Şekil 3.3:** Ürün molar oranlarının ( $y$ ) eşdeğer orana göre ( $\phi=1/\lambda$ ) değişimi  $T=2750$  K  
 (a) Çalışma kapsamında ortaya konan yanma modeline göre sonuçlar  
 (b) Kaynakçanın elde ettiği kuramsal sonuçlar [89].

**Şekil 3.3**'e göre hava fazlalık katsayısının artışıyla, içinde yakıttan kaynaklanan karbon ve hidrojen bulundurmeyen ürün (NO) ve radikallerin (O) artmakta olduğu

görülmektedir. Yakıttan kaynaklanan elementleri bulunduran ürün ( $H_2$ ,  $CO$ ) ve radikallerin ( $H$ ), miktarınınsa, hava fazlalık katsayısıyla azaldığı gözlenmektedir. Karşılaştırma incelenirse, bu kaynakçanın elde ettiği sonuçlarla sol tarafta bulunan bu çalışmanın kullandığı modelin sonuçları arasındaki farkların yukarıdaki farklılıklara göre daha az olduğu görülmektedir. OH radikali haricindeki tüm molekül ve radikaller için elde edilen sonuçlar, kaynakçayla farklılık göstermemektedir. OH radikalının derişimininse en yüksek değere sahip olduğu HFK değerinde, referans değere göre 2 ppm daha yüksek olduğu görülmüştür. Motorla yakıtın yanması belli bir sürede gerçekleştiğinden, yanmanın tamamı aynı sıcaklıkta gerçekleşmemektedir. Motorun hareketinin, sıcaklık ve buna bağı olarak yanma üzerindeki etkisi bundan sonraki konularda incelenecektir.

### 3.5.2 Ötelemeli piston geometrisi

İçten yanmalı motorların otomobil uygulamalarında, genellikle 4 zamanlı, Şekil 3.4'deki ötelemeli pistonlu motorlar kullanılmaktadır. Ötelemeli pistonlu araçlarda silindir (çap= $D$ ) içinde hareket eden pistonun doğrusal hareketi, bir biyel kolu (boy= $l$ ) vasıtasıyla, krank miline (yarıçap= $a$ ) aktararak, dairesel harekete dönüştürülür.



Şekil 3.4: Ötelemeli piston geometrisi [74].

Aracın hareketi sırasında, tekerleklerle aktarma organları vasıtasıyla bağlanmış olan krank mili, belli bir devirle ( $n_d$ ) dönerken, piston harmonik hareket yaptığından, pistonun pozisyonu krank milinin açısına ( $\theta$ ) göre tanımlanır. Pistonun emme zamanının başlangıcında, üst ölü noktadan (ÜÖN), alt ölü noktaya doğru hareketine başladığı yer, harmonik hareketin başlangıç noktası olarak tanımlanmış olup, bu sıradaki krank mili açısı (KMA) sıfır derecedir (veya 0 radyan). Piston hareketinin yön değiştirdiği ve doğrusal hızın sıfır olduğu ölü noktalar arasında katedilen yolun uzunluğu strok ( $s_h$ ) olarak tanımlanmışken, bu uzunluk **Şekil 3.4**'de görüldüğü gibi krank milinin çapına ( $s_h=2a$ ) eşittir.

4 zamanlı motorun her bir zamanı, (sırayla emme, sıkıştırma, genişleme, egzoz) ölü noktalar arasındaki hareket boyunca sürmekteyken,  $180^\circ$  lik ( $\pi$  radyan) krank mili açısına tekabül eder. Pistonun, strok yolunu katederken, silindir içinde taradığı hacim, strok hacmidir ( $V_h$ ). Bu hacim denklem (3.46)'ya göre pistonun kesit alanıyla ( $A_p$ ) strokun çarpımıdır. Piston ÜÖN'dayken silindirin hacmi, sıkıştırma hacmine ( $V_c$ ) eşittir. Piston, AÖN'da bulunduğu sıradaki silindir hacminin, ÜÖN'da bulunduğu sıradaki silindir hacmine oranı, sıkıştırma oranı ( $\epsilon$ ) olarak tanımlanır. Sıkıştırma hacmi, denklem (3.46)'da strok hacmi ve sıkıştırma oranına bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$A_p = \frac{\pi \cdot D^2}{4}, \quad V_h = A_p \cdot s_h = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot s_h, \quad \epsilon = \frac{V_h + V_c}{V_c} \Rightarrow V_c = \frac{V_h}{\epsilon - 1} \quad (3.46)$$

$V_h[m^3]$ : Strok hacmi,  $A_p[m^2]$ : Pistonun kesit alanı,  $D[m]$ : Silindir çapı,  $s_h[m]$ : Strok  
 $V_c[m^3]$ : Sıkıştırma hacmi,  $\epsilon[-]$ : Sıkıştırma oranı

Biyel kolunun krank mili üzerindeki atalet kuvvet ve momentumunun dengelenmesi için, öteleme pistonlu motorlarda 1'den fazla ( $Z$  adet) silindir krank miline bağlanmıştır. 4 silindirli bir motorda her an 4 silindirden biri genişleme zamanında güç üretmekteyken diğerleri de farklı zamanlarda bu gücün bir kısmını krank mili üzerinden dolguya aktardığından, tekerleklerle aktarılan net tork, üretilen torkla, tüketilen torklar arasındaki farktır. Silindirler aynı geometriye sahipse, bir silindir için elde edilen sonuçlar, tüm motorun hesaplanabilmesi için yeterli olur. Pistonun strok yolu boyunca yaptığı hareket sırasında ÜÖN'ya mesafesini belirleyen doğrusal konumu piston ötelemesi olarak tanımlanmış ( $x_\theta$ ) ve denklem (3.47)'de KMA, biyel boyu ( $l$ ) ve stroka ( $s_h$ ) bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$x_{\theta} = s_h \cdot \left( \frac{1 - \cos \theta}{2} + \frac{l}{s_h} - \sqrt{\left( \frac{l}{s_h} \right)^2 - \left( \frac{\sin \theta}{2} \right)^2} \right) \quad [\text{m}] \quad (3.47)$$

$l$ [m]: Biyel boyu,  $\theta$ [rad]: Krank mili açısı,  $x_{\theta}$ [m]: Piston ötelemesi,

Silindirdeki gaz basıncının ideal gaz bağıntısıyla belirlenmesi için, bu gazların hacmi ( $V_{\theta}$ ) denklem (3.48)'de pistonun ötelemesine ( $x_{\theta}$ ) bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$V_{\theta} = V_c + \frac{\pi \cdot D^2 \cdot x_{\theta}}{4} = V_c + \frac{x_{\theta}}{s_h} \cdot V_h = V_h \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon - 1} + \frac{x_{\theta}}{s_h} \right) \quad (3.48)$$

$V_{\theta}$ [m<sup>3</sup>]: Silindirin hacmi

Motor çalışması esnasında, bir radyatör vasıtasıyla sıcaklığı sabit tutulan suyla soğutulmaktadır. Bu sebeple silindirin iç yüzeyinin motorun çalışması sırasındaki sıcaklığı fazla değişmemektedir. Gazların silindire aktardığı ısının KMA'ya bağlı hesaplanabilmesi için, gazların silindirle temas ettiği yüzeylerin toplam alanının ( $A_{\theta}$ ) pistonun ötelemesine bağlı olarak belirlenmesi gerekir. Bu alan denklem (3.49)'a göre, silindirin çeper alanı, pistonun kesit alanı ( $A_p$ ) ile silindir kafasının alanının toplamıdır. Hesaplamanın kolaylaştırılması maksadıyla, silindir kafasının alanının, pistonun kesit alanına eşit olduğu varsayılmıştır.

$$A_{\theta} = 2 \cdot A_p + \pi \cdot D \cdot x_{\theta} = A_p \cdot \left( 2 + 4 \cdot \frac{x_{\theta}}{D} \right) \quad (3.49)$$

$A_{\theta}$ [m<sup>2</sup>]: Gazların silindirle temas ettiği yüzeylerin toplam alanı

### 3.5.3 Karışım teşkili ve emme zamanı

Dıştan ateşlemeli (benzinli) motorlarda genellikle motora emilmeden önce hazırlanmış olan yakıt-hava karışımı, emme zamanında emme sübabının açılmasıyla motora akar. Motora emilen karışım kısaca dolgu olarak da adlandırılır. Dıştan ateşlemeli motorlarda benzinin ateşlenebilmesi için hava fazlalık katsayısının 1'e yakın bir oranda olması gerekir. Ancak motorun yükünün düşmesi halinde motorda yakılacak benzinin azaltılması gerekir.

Bunun için emme manifolduna yerleştirilen bir kelebek vasıtasıyla, manifoldun kesit alanı daraltılarak, motora emilen dolgunun basıncı, atmosfer basıncından ( $p_0$ ), manifold basıncına ( $p_i$ ) düşürülerek, motorun üretmesi gereken gücü sağlayacak miktarda dolgunun emilmesi sağlanır. Böylece önceden hazırlanan dolgunun, hava



fazlalık katsayısı değişmediği halde, motora emilen yakıtın miktarı azaltılmış olur. Emme zamanı sonunda piston AÖN'dayken pistonun sıkıştırdığı gazın basıncı, atmosfer basıncından daha düşük olduğundan, sıkıştırma sonunda elde edilecek basınç, dolgunun atmosfer basıncından sıkıştırılmaya başlanmasına oranla daha düşüktür. Oysa motor üretebileceği en yüksek gücü ürettiği sırada, kelebek akışa paralel halde durarak, manifoldun kesit alanını azaltmadığında, silindir içindeki emme zamanı sonundaki basınç, atmosfer basıncına daha yakın olacaktır.

Emme basıncının düşürülmesi sebebiyle ortaya çıkan kayıplar pompalama kaybı olarak tanımlanır. Dolgunun emme sübabından silindire emilebilmesi için silindir içindeki basıncın ( $p_0$ ) emme zamanı boyunca manifold basıncından ( $p_i$ ) daha az olması gerekmektedir. Emme zamanı boyunca, pistonun ÜÖN'dan AÖN'ya hareket ederek, içerideki hacmi arttırarak yarattığı vakum etkisiyle, motor içindeki gazın sürekli olarak manifold basıncından daha düşük bir basınca genişmesi sağlanır. Bu sebeple silindir içindeki basınç emme zamanında da KMA'na bağlı bir fonksiyondur.

Önerilen sistemde yakıt olarak benzin yerine reformerin kalan gazı olan sentez gazı kullanılmakta, ancak kısmi yükten tam yüke çıkılması gerektiğinde, karışıma metanol ilave edilmektedir. Reformerin sağladığı sentez gazı  $CO_2$  (%30-%50) ve  $H_2$ 'den (%50-%70) oluşmakta, bunun içinde bir miktar dönüşmemiş metanol ve yakıt/su oranına bağlı olarak CO veya su buharı da olabilmektedir. Reformerden elde edilen sentez gazının motora emilmeden önce, bunu yakabilecek miktarda havayla karıştırılması gerekir. Sentez gazındaki hidrojen, benzin gibi sıvı yakıtlara oranla ( $\lambda=0,3-1,7$ ) çok daha geniş bir hava fazlalık katsayısı aralığında ( $\lambda=0,15-4,35$ ) ateşlenebilir [127]. Bu sayede farklı yüklerin motor tarafından üretilebilmesi için, dolgunun basıncında yapılması gereken değişiklik daha az olacağından, pompalama kayıpları benzinle çalışan motorlara oranla daha azdır.

Hidrojenle çalışan motorlarda emisyonları ve motor performansını etkileyen en önemli faktör karışımın hazırlanış şeklidir. Sentez gazı, atmosferik basınca yakın basınçlarda reformerde üretildiğinden, yakıtın dizel motorlarında olduğu gibi silindire direk püskürtüldüğü dahili karışım yönteminin söz konusu motorda kullanılması mümkün değildir. Bunun yerine karışımın motorun giriş manifoldunda, kelebekten sonra, harici (silindir dışında) olarak hazırlanması daha uygun olacaktır. Basit bir gaz karıştırıcı içinde hava ile sentez gazı, atmosfer basıncına yakın

basınçlarda karıştırılabilir. Hidrojenin difüzyon hızının yüksek olması, yüksek motor devir sayılarında da homojen bir karışımın elde edilmesini sağlamaktadır.

Ancak hava – yakıt karışımının harici olarak hazırlanmasının getirdiği en önemli sorun, hidrojenin tutuşma enerjisinin düşük olması nedeniyle, karışımın emme zamanında silindir içinden manifolda doğru geri tutuşması veya sıkıştırma zamanında buji tarafından ateşlenmeden önce erken tutuşmasıdır. Önerilen sistemde yakıt olarak hidrojen yerine sentez gazı kullanılması ve sentez gazının içindeki CO<sub>2</sub>'in bu sorunu azaltacağı düşünülmektedir, çünkü CO<sub>2</sub>'in özgül ısısı diğer gazlara oranla daha yüksektir ve parçalanma tepkimesinin son derece endotermik olması, erken tutuşmayı sağlayacak ısıyı absorblamasını sağlar. Ayrıca, düşük yüklerde HFK'nın yüksek seçilmesi, hidrojeni önemli ölçüde seyreletecektir. Yükün artmasıyla beraber, kalan fazla havanın kullanılması için karışıma ilave sıvı metanol püskürtülmesiyle, bunun buharlaşması için karışımdan çekilen ısı sayesinde, karışımın sıcaklığı ciddi miktarlarda düşürülecek; böylece hidrojenle çalışan motorlarda karşılaşılan bu sorunun çözülmesi sağlanacaktır.

Benzin motorunda, stökiyometrik karışımda yakıt buharının hacmi, yanma odasının toplam hacminin sadece %1.7'siyken, havayla stökiyometrik oranda karışmış hidrojen, yanma odasının %30'unu kaplamaktadır [128]. Diğer taraftan benzin buharının standart şartlardaki birim hacminin ısıl değeri (5115.8 kJ/mol / 22.4 lt/mol= 228 kJ/lt) hidrojenin aynı şartlardaki birim hacminin ısıl değerinin (241.84/ 22.4=10.8 kJ/lt) 21 (228/10.8) katıdır. Bu durumda, yanma odasındaki stökiyometrik hava-benzin karışımının enerjisi (%1,7 \*21/0.3-1=%20) stökiyometrik hava hidrojen karışımının enerjisinden %20 daha yüksektir. Bununla ilgili yapılan kesin hesaplamalar sonuçlar bölümünde **Şekil 5.6**'da HFK'na bağlı olarak gösterilmiştir. Sentez gazının kullanılması durumunda hidrojene kıyasla yakıtın hacmi artarken, içerdiği CO<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak ısıl değeri azaldığından, aynı yakıt hava karışımından elde edilebilecek enerji miktarı daha da azalacaktır.

Sentez gazıyla çalışan bir motordan, benzin motoruyla çalışan bir motorun güç yoğunluğuna yakın bir güç yoğunluğunun elde edilememesi sebebiyle, bu motorların kullanımı sabit enerji üretimi ve kojenerasyon uygulamalarıyla sınırlanmıştır. Ancak söz konusu sistemde sentez gazının üretimi için metanolün kullanılması, gerektiğinde bu sıvı yakıtın da İYM'de direk yakılmasını mümkün kılmaktadır. Bu sebepten,

yükün daha da artmasıyla beraber, karışıma verilen sentez gazı miktarı kısıllacak, bu hacmin bir miktarı, manifolda metanol püskürtülerek metanolle ikame edilecek ve tam yükte karışım sadece metanol ve havadan teşkil edilecektir. Böylece motora farklı yüklerde emilen dolgunun mol adedi çok fazla değişmediği halde, dolgunun içerdiği enerji, yakıtın metanol/sentez gazı oranına bağlı olarak değiştirilebilecektir.

Kelebeğin hava girişi yerine, manifolda emilen sentez gazı girişine yerleştirilmesi, yukarıda anlatılan karışım teşkilini mümkün kılar. Motora emilen dolgu miktarı değişmezken, içeriğinin değiştirilmesiyle, dıştan ateşlemeli motorların kısmi yükteki verimliliğini, içten ateşlemeli dizel motorlarına oranla çok daha fazla azaltan pompalama kayıpları ortadan kaldırılabılır. Yükün artmasıyla artan sıcaklık ve basınç, hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında erken tutuşma ve vuruntuya sebep olurken, bu şartlarda oktan sayısı yüksek olan metanolün kullanımı bu sorunları engelleyecektir. Düşük yüklerdeyse, egzoz gazının ısısının bir kısmının sentez gazı üretimi için geri kazanılması, ısıl verimin düşük yüklerde fazla düşmemesini sağlayacaktır.

Dıştan ateşlemeli motorlarda, motordan elde edilen güç, silindirlere emilen dolgu miktarıyla artar. Sübabdan geçen akımın izantropik (eşentropili) bir akım olduğu varsayılarak motora emilen dolgunun debisi denklem (3.50)'de hesaplanmıştır.

$$\dot{m} = \frac{C_D \cdot A_r \cdot p_i}{(R \cdot T_i)^{1/2}} \cdot \left( \frac{p_\theta}{p_i} \right)^{1/\kappa} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \left( 1 - \left( \frac{p_\theta}{p_i} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right)} \quad (3.50)$$

$\dot{m}$  [kg/s]: Dolgunun kütle akımı,  $p_i$ [Pa]: Manifold basıncı,  
 $p_\theta$ [Pa]: Silindir içi basınç,  $C_D$  [-]: Aerodinamik direnç katsayısı,  
 $A_r$  [m<sup>2</sup>]: Emme sübabı açık kalma alanı,  $\kappa$  [-]: Özgül ısı oranı,  
 $T_i$ [K]: Dolgunun manifolddaki sıcaklığı,  $R$ [J/kg K]: Dolgunun gaz sabiti

Yukarıdaki denklemde,  $\kappa$  gazın özgül ısı oranı ( $\kappa=c_p/c_v$ ),  $C_D$  akımın gerçek gaz olması sebebiyle ideal gaz varsayımına oranla debideki farklılıkları gözetilen aerodinamik direnç katsayısı,  $R$  dolgunun gaz sabiti,  $A_r$  sübab kanalındaki en dar kesitin alan olan sübab açık kalma alanı,  $T_i$  ve  $p_i$  manifolddaki gazın sıcaklık ve basınçlarıdır. Dolgunun gaz sabiti ( $R$ ), evrensel gaz sabitinin  $R_u$ , ( $R_u=8,314$  J/mol K) yanmamış dolgunun ortalama mol kütlelerine  $M_u$  oranıdır. Dolgunun ortalama mol kütleleri denklem (3.51)'de, bunu oluşturan gazların molar oranlarının  $y_{0j}$ , bunların mol kütleleriyle  $M_j$  çarpılarak elde edilen, kısmi molar kütlelerin toplanmasıyla

bulunur. Kütle [kg] cinsinden elde edilmek isteniyorsa, molar kütlelerin [kg/mol] birimine göre yerleştirilmesi gerekir.

$$R = \frac{R_u}{M_u}, \quad M_u = \sum_{j=1}^n y_{0j} \cdot M_j \quad (3.51)$$

$M_u$ [kg/mol]: Dolgunun ortalama mol kütlesi,  $M_j$ [kg/mol]: j gazının molar kütlesi  
 $y_{0j}$ [-]: j gazının molar oranı, n[-]: Tepken vektörünün eleman sayısı

Özgül ısı oranı sıcaklık ve gazların içeriğine bağlı olarak değişir. Özgül ısı oranı denklem (3.52)'de, emilen gazların sabit basınçtaki ortalama molar özgül ısısı  $c_{p,u}$  ve evrensel gaz sabitine bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$\kappa = \frac{c_{p,u}}{c_{v,u}} = \frac{c_{p,u}}{c_{p,u} - R_u}, \quad c_{p,u} = \sum_{j=1}^n y_j \cdot c_{p,j} \Rightarrow \kappa = \frac{1}{1 - R_u / c_{p,u}} \quad (3.52)$$

$c_{p,u}$  [J/mol K]: Dolgunun sabit basınçtaki ortalama molar özgül ısısı

$c_{v,u}$  [J/mol K]: Dolgunun Sabit hacimdeki ortalama molar özgül ısısı

Gazın molar ısısı  $c_{p,j}$  denklem (3.40)'da gösterildiği gibi sıcaklığa bağlı olarak polinomlar yardımıyla yakınsanmıştır. Ancak silindir içindeki basıncın, manifold basıncına oranı belli bir kritik değer altına düşerse, sübaptan geçen gazın hızı, ses hızına ulaşacak ve kanal akış debisinin sonik koşulla kesin bir şekilde sınırlandırıldığı boğulma olayı, gazın bu hızı aşamamasına sebep olacaktır [129]. Denklem (3.53)'de belirlenen bu orana bağlı kritik kütle akımı, sübaptan geçerek silindire akabilecektir.

$$\frac{p_\theta}{p_i} \leq \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} \Rightarrow \dot{m}_{krit} = \frac{C_D \cdot A_r \cdot p_i}{(R \cdot T_0)^{1/2}} \cdot \kappa^{1/2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \kappa}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa+1}{2 \cdot (\kappa-1)}} \quad (3.53)$$

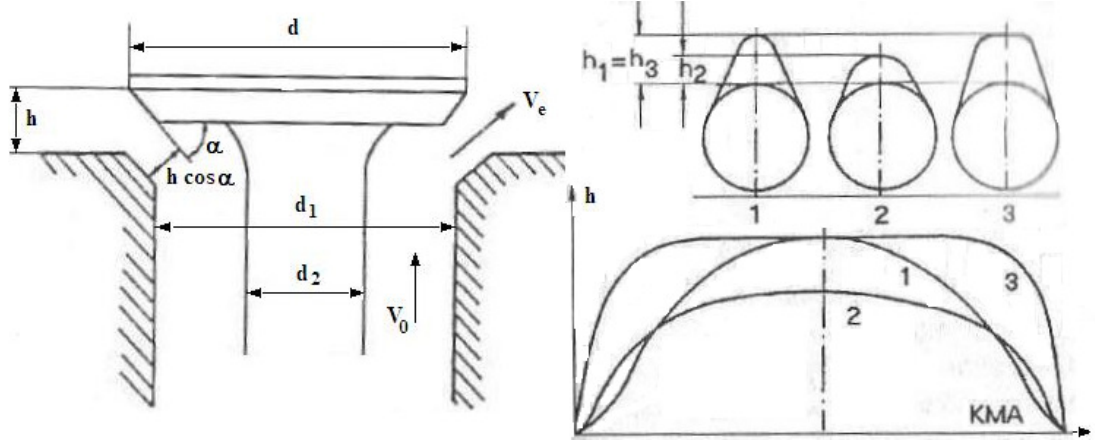
$\dot{m}_{krit}$  [kg/s]: Dolgunun kritik kütle akımı

Gerek egzoz sübabının gerekse emme sübabının en dar kesit alanı  $A_r$  olan subap açık kalma alanının hesaplanması da silindire girecek dolgunun belirlenmesi için gereklidir. Şekil 3.5'de de görüldüğü gibi, denklem (3.54)'de bu alan supap kalkma yüksekliğine ( $h_\theta$ ), supap oturma açısına ( $\alpha$ ) ve emme kanalının çapına ( $d_1$ ) bağlıdır. Ancak en yüksek supap kalkma yüksekliği, supap açık kalma alanı, emme kanalının kesit alanından ( $\pi (d_1^2 - d_2^2)/4$ ) fazla olmayacak şekilde seçilir. Çünkü aksi halde,

emme kanalının kesit alanı en dar alan olacak ve sübapın daha fazla kalkması en dar kesit alanının artmasını sağlamayacaktır [130].

$$A_r = \pi \cdot d_1 \cdot h_\theta \cdot \cos \alpha < \frac{\pi}{4} \cdot (d_1^2 - d_2^2) \quad (3.54)$$

$h_\theta$ [m]: Sübap kalkma yüksekliğine,  $\alpha$ [rad]: Sübap oturma açısı



Şekil 3.5: Sübap açılma alanı, Safgönül ve arkadaşları [130].

Çift emme ve egzoz subabı kullanılırsa, silindir kafasının daha büyük bir kısmı gaz değişimi için kullanılabilir ve daha küçük sübaplar kullanıldığından, bunların atalet kuvvetleri de daha az olacaktır. Sübap kalkma yüksekliği KMA'ya bağlı bir fonksiyondur, çünkü sübapların hareketi krank milinin yarı hızıyla dönen kam mili üzerindeki, Şekil 3.5'de sağ üst tarafta gösterilen kamlarla düzenlenmektedir. Egzoz ve emme sübaplarının hareketlerini düzenleyen kamların şekline göre kalkma yüksekliği KMA'ya bağlı olarak değişir.

Silindir içinde gerçekleşen farklı zamanlar sürecinde gazların basıncının KMA'ya bağlı olarak hesaplanması, elde edilecek indike gücün hesaplanması için gereklidir. Silindirin içindeki dolgu bir termodinamik sistem olarak düşünülürse, emme zamanında bu sistem daimi olmayan (transient) açık bir sistem olarak hesaplanabilir. Denklem (3.55)'de açık ve daimi olmayan sistem için Termodinamiğin 1. Kanunu yazılmıştır. Buna göre sistemin iç enerjisinin ( $dU$ ) değişimi, sistemdeki hacim değiştirme işi ( $dW_v = -p_\theta \cdot dV$ ), sisteme giren dolgunun entalpisi ( $dH_i = h_i \cdot dn_i$ ) ve sistem sınırından giren (veya çıkan) ısının ( $\delta Q_s$ ) toplamına eşittir. Emme sübapının açık olduğu sürelerde, sisteme giren kütle KMA'ya bağlı olarak sıfırla sonlu pozitif bir değer arasında değişmektedir. Sübap kapandığında, bu kütle akımı sıfıra indiğinden, sistem daimi olmayan kapalı bir sisteme dönüşecek ve buna göre hesaplanacaktır.

$$-p_{\theta} dV_{\theta} + \delta Q_s + h_i \cdot dn_i = dU = c_v \cdot (T_{\theta} \cdot dn_{\theta} + n_{\theta} \cdot dT_{\theta}) \quad (3.55)$$

$T_{\theta}$ [K]: Silindirdeki gaz sıcaklığı,  $n_{\theta}$ [mol]: Silindirdeki gazların mol adedi

$Q_s$ [J]: Çevrim başına silindir cidarına geçen konvektif ısı

Ayrıca ideal gaz karışımı olarak kabul edilebilecek dolgu için ideal gaz denklemi geçerlidir. İdeal gaz denkleminin türevinin alınmasıyla, denklem (3.55)'de denklemin sağındaki iç enerjinin değişimi, denklem (3.56)'da basınç ve hacme bağlı olarak hesaplanabilir.

$$d(p_{\theta} \cdot V_{\theta}) = R_u \cdot d(n_{\theta} \cdot T_{\theta}) \Rightarrow T_{\theta} \cdot dn_{\theta} + n_{\theta} \cdot dT_{\theta} = \frac{p_{\theta} \cdot dV_{\theta} + V_{\theta} \cdot dp_{\theta}}{R_u} \quad (3.56)$$

Denklem (3.57)'de sübaplar aracılığıyla emme zamanında silindire giren taze dolgunun entalpisi ( $h_i$ ) tanımlanmıştır. Bu entalpi ortalama sabit basınçtaki molar özgül ısıyla ( $c_{p,u}$ ), sıcaklığının ( $T_i$ ) çarpımıdır. Manifolddan emilen dolgunun manifolddaki sıcaklığının sabit olduğu varsayılacaktır.

$$h_i = c_{p,u} \cdot T_i \quad (3.57)$$

$h_i$ [J/mol]:  $i$  gazının manifolddaki molar entalpisi

Sabit basınçtaki molar özgül ısıyla ( $c_p$ ), sabit hacimdeki molar özgül ısının ( $c_v$ ) farkı evrensel gaz sabiti, bunların birbirine oranıysa özgül ısı oranıdır. Denklem (3.55)'deki denklemde bazı sadeleştirmelerin yapılabilmesi için, her iki molar özgül ısı da, denklem (3.58)'de özgül ısı oranı ve evrensel gaz sabitine bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$R_u = c_p - c_v \quad , \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \Rightarrow c_v = \frac{R_u}{\kappa - 1}, \quad c_p = \frac{\kappa \cdot R_u}{\kappa - 1} \quad (3.58)$$

Denklem (3.56)'daki iç enerji değişimi, denklem (3.57)'deki gazların entalpileri ve denklem (3.58)'deki molar özgül ısılar, denklem (3.55)'e yerleştirilerek, gerekli sadeleştirmeler yapılır. Sonuç olarak denklem (3.59)'da elde edilen basınç değişimi ( $dp_{\theta}$ ), denklem (3.48)'de KMA'na bağlı olarak hesaplanan silindir hacmine ve bunun türevine bağlı olarak elde edilir.

$$dp_{\theta} = \frac{\kappa}{V_{\theta}} \cdot \left( R_u \cdot T_i \cdot dn_i - p_{\theta} \cdot dV_{\theta} + \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \delta Q_s \right) / \cdot \frac{d(\cdot)}{d\theta} \Rightarrow$$

$$\frac{dp_{\theta}}{d\theta} = \frac{\kappa}{V_{\theta}} \cdot \left( R_u \cdot T_i \cdot \frac{dn_i}{d\theta} - p_{\theta} \cdot \frac{dV_{\theta}}{d\theta} + \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} \right) \quad (3.59)$$

Denklem (3.59)'da bulunan silindirdeki mol adedi değişimi  $dn_i$ , subabtan geçen kütle değişimine bağlı olarak denklem (3.50)'de verilen kütle akımına göre denklem (3.60)'da hesaplanmıştır. Bunun için kütle akımının, dolgunun molar kütlelerine ( $M_u$ ) oranının, krank milinin açısal hızına ( $\omega$ ) bölünmesi gerekir. Kütle akımını denklem (3.50)'de ifade eden formülde bulunan silindir içi basınç haricindeki değişkenlerin tamamı manifold şartlarına bağlıdır.

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = \frac{dm}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} = \frac{d(M_u \cdot n_i)}{d\theta} \cdot \omega, \quad \omega = 2\pi \cdot n_d \Rightarrow dn_i = \frac{\dot{m}}{M_u \cdot \omega} \cdot d\theta \quad (3.60)$$

$\omega$ [rad/s]: Krank milinin açısal hızı,  $n_d$ [s<sup>-1</sup>]: Krank milinin saniyedeki devir adedi

### 3.5.4 Soğutma

Soğutmanın motorun tüm zamanlarında gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Silindir içinde etkili olan gaz basıncının hesaplanması için geçerli olan denklem (3.59)'un çözülebilmesi için, sistemin çevreyle olan ısı alışverişi  $\delta Q_s$  belirlenmelidir. İYM'da yanma sırasında ortaya çıkan en yüksek sıcaklıklar 2500 K civarındadır. Bu sebepten yanma sürecinde silindir duvarlarına akan ısı 10 MW/m<sup>2</sup>'ye ulaşmaktayken, yanma süreci dışındaki zamanlarda silindir duvarlarına aktarılan ısı, bu ısının yanında ihmal edilebilecek seviyeye düşmektedir [89]. Dıştan ateşlemeli benzinli motorlardaki yanma ürünlerinin motorun tüm çevrimi boyunca ulaştığı ortalama sıcaklıksa 800°C civarındadır [131]. Ancak motorun birçok parçasının dayanabileceği sıcaklık sınırının, bunun altında kalmasının yanı sıra, motorun yağlanması sağlayan yağın zarar görmemesi için, yanma odasının yüzey sıcaklığının da, 180°C'yi geçmemesi gerekir [89]. Bu sebeple motor bloğu, çalışması sürecinde soğutma suyuyla soğutulur. Ayrıca dıştan ateşlemeli motorlarda, basınç ve sıcaklığın belli sınırları aşması durumunda, yanma sonuna doğru henüz yanmamış kalan son gaz, alev ulaşmadan kendiliğinden yanarsa, motorda düzensiz titreşimlere sebep olan vuruntu ortaya çıkar. Diğer taraftan soğutma suyuna aktarılan ısıyla ( $\delta Q_s$ ) beraber, silindir içindeki gazların sıcaklığı ve basıncı da düşecek, buna bağlı olarak da çevrim başına

motorun üreteceği güç de düşeceğinden, soğutma suyunun sıcaklığı, motor parçalarının ve yağlama yağının dayanabileceği ve vuruntunun olmayacağı sıcaklıkta tutulmalıdır.

Silindir içindeki gazlardan silindir duvarına ısı, hem konveksiyon hem de ışıyım yoluyla geçer. Dıştan ateşlemeli motorlarda ışıyım yoluyla soğutma sistemine aktarılan ısı ihmal edilebilir [89]. Konveksiyonla gazlardan duvara aktarılan ısı denklem (3.61)'e göre, gaz sıcaklığıyla (T) duvarın gaz tarafındaki sıcaklık ( $T_d$ ) farkı, silindirin gazla temas eden çeper yüzeyi ( $A_\theta$ ) ve ısı geçişi katsayısının ( $h_c$ ) çarpımına eşittir. Çeper yüzeyi KMA'na göre denklem (3.49)'da hesaplanmıştır. Sisteme giren ısı denklem (3.55)'e göre, pozitif kabul edildiğinden, sıcaklık farkı, ısı akışının cidardan gaza doğru olmasına göre tanımlanmıştır. Gaz sıcaklığı, emme zamanı haricinde cidar sıcaklığından fazla olacağından ve ısının yönü de gazdan cidara doğru olduğundan, motorun ısı alışverişi ( $Q_s$ ) negatiftir. Her ne kadar gaz sıcaklığı KMA'ya bağlı olarak değişse de, duvar sıcaklığı, soğutma suyu sıcaklığı, radyatörle ilk çalışma haricinde sabit tutulduğundan (genellikle 90°C), KMA'ya göre değişmemektir. Ancak silindirin ÜÖN'ya yakın yerleri, AÖN'ya yakın bölgelere göre daha sıcaktır. Duvar sıcaklığı ortalama olarak 400 K olacak şekilde hesaplamalar yapılacaktır [131]. Denklem (3.61)'de hesaplanmış olan anlık ısı geçişinden, denklem (3.59)'daki çevrim sürecinde soğutma suyundan silindire akan ısının değişiminin ( $\partial Q_s / \partial \theta$ ) denklem (3.62)'de belirlenmesi için, anlık ısı geçişinin, krank milinin açısal hızına ( $\omega$ ) bölünmesi gerekir.

$$\dot{Q}_s = h_c \cdot A_\theta \cdot (T_d - T_\theta) \quad [W] \quad (3.61)$$

$$\dot{Q}_s = \frac{\partial Q_s}{\partial t} = \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} \cdot \omega, \quad \omega = 2\pi \cdot n_d \Rightarrow \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} = \frac{\dot{Q}_s}{\omega} \quad [J] \quad (3.62)$$

$T_d$ [K]: Silindir cidarının gaz tarafındaki sıcaklığı,  $Q_s$ [W]: Soğutma yükü

Isı geçişi katsayısı, Woschni bağıntısına göre değerlendirilecektir. Denklem (3.63)'teki bu bağıntı, ısı geçiş katsayısını deneysel olarak, silindir çapı, gaz sıcaklığı ve basıncıyla, silindir içindeki gazların ortalama hızına ( $w_\theta$ ) bağlı biçimde ifade eder. Bağıntı için geçerli olan sabit (3.26), ilgili değişkenlerin aşağıdaki formülde belirtilen parantez içindeki birimlerine bağlı sayısal değerleri için geçerlidir



[89]. Bağıntının kaynakçada verildiği şekliyle geçerli olması için basıncın kPa olarak yerleştirilmesi gereklidir.

$$h_c = 3.26 \cdot D^{-0.2} [m] \cdot p_\theta^{0.8} [kPa] \cdot T_\theta^{-0.55} [K] \cdot w_\theta^{0.8} [m/s] \quad (3.63)$$

$h_c$ [W/m<sup>2</sup>·K]: Isı geçiş katsayısı

Basıncın hesaplanması için, denklem (3.59)'da gösterilen diferansiyel denkleminde sıcaklık kullanılmadığından, gaz sıcaklığı ideal gaz denklemini kullanılarak, KMA'ya göre denklem (3.48)'de belirlenen hacim, basınç ve silindirdeki gazların mol miktarına bağlı olarak ifade edilecektir. Gazların mol miktarı yanma haricinde sabit kalırken, yanma sürecinde mol adedi tepkime kinetiğine bağlı olarak dolgunun mol adedinden egzoz gazlarının mol adedine doğru KMA'ya bağlı bir artış gösterir. Evrensel gaz sabiti SI birimlerine ( $R_u=8.314$  J/mol K) göre yerleştirilirken, basınç da kPa'dan Pa dönüştürülerek, denklem (3.64)'deki ifadede çevrim hesabının sonuçları olan sıcaklık ve basınçtan sadece basıncın yer alması sağlanır.

$$T_\theta = \frac{p_\theta \cdot V_\theta}{n_\theta \cdot R_u} \Rightarrow h_c = 3.26 \cdot \left( \frac{p_\theta [Pa]}{10^3} \right)^{0.25} \cdot \left( \frac{R_u \cdot n_\theta}{V_\theta} \right)^{0.55} \cdot \frac{w_\theta^{0.8}}{D^{0.2}} \quad (3.64)$$

Gazların ortalama hızının farklı zamanlar için düzeltilmesi amacıyla Woschni tarafından ilave bir bağıntı önerilmiştir. Denklem (3.65)'deki bağıntıya göre yanma ve genişleme zamanı haricinde gazların ortalama hızı, sadece pistonun ortalama hızına bağlıyken, yanma ve genişleme sürecinde, gazların basınç, sıcaklık ve miktarı da bunların ortalama hızını etkiler. Genişleme ve yanma sürecinde  $C_2$ 'nin çarpıldığı parametreler, yanma olmaması halindeki KMA'ya bağlı gaz basıncı ( $p_m$ ), strok hacmi ( $V_h$ ) ve subabın kapandığı andaki basınç, sıcaklık ve hacmin referans alındığı değerlerdir [89].

$$w_\theta = C_1 \cdot U_p + C_2 \cdot \frac{V_h \cdot T_\theta}{p_\theta \cdot V_\theta} \cdot (p_\theta - p_m) \quad (3.65)$$

$U_p$ [m/s]: Pistonun ortalama hızı,  $w_\theta$ [m/s]: Gazların ortalama hızı,  $C_1, C_2$ [-]: Sabitler,  $p_m$ [Pa]: Yanma olmaması halindeki KMA'ya bağlı gaz basıncı

Yukarıdaki denklemde,  $C_1$  sabitinin emme ve egzoz zamanlarındaki değeri 6.18, diğer zamanlarda 2.28,  $C_2$  sabitinin değeri yanma ve genişleme zamanında  $3.24 \cdot 10^{-3}$  olup, diğer zamanlarda sıfırdır. Denklem (3.60)'daki denklemin emme

sübabının açık kaldığı KMA boyunca entegre edilmesiyle, sübab kapandığı anda silindirde bulunan dolgunun toplam mol adedi ( $n_{0T}$ ) hesaplanabilir. Denklem (3.65)'de kaynakçadan alınan formüldeki referans değerler yerine, ideal gaz denklemini kullanılarak, denklem (3.66)'da dolgunun toplam mol adedi yerleştirilecektir, çünkü dolgunun toplam mol adedinin hesaplanması, yanmanın hesaplanması için de gereklidir.

$$w_{\theta} = C_1 \cdot U_p + C_2 \cdot \frac{V_h}{R_u \cdot n_{0T}} \cdot (p_{\theta} - p_m) \quad (3.66)$$

$n_{0T}$ [mol]: Yanmamış dolgunun toplam mol adedi

### 3.5.5 Sıkıştırma, yanma ve genişleme zamanı

Sıkıştırma ve genişleme zamanlarında basıncın hacimle değişimi, bazı kaynaklarda politropik bir üssün kullanılmasıyla tahmin edilmiştir. Ancak gaz sıcaklığının değişmesiyle, soğutma suyuna aktarılan ısının oranını devamlı olarak değiştirdiğinden sıkıştırma ve genişleme süreçlerinde, politropik üs sabit kalmamaktadır. Sonuçta bu tür bir hesaplama teorik olarak doğru bir temele oturmamakla beraber, ideal çevrim hesaplamaları yardımıyla, genel bir ısı verim tahmini için geçerlidir. Sıkıştırma zamanı her ne kadar pistonun AÖN'dan ÜÖN'ya doğru hareket etmesiyle başlasa da, emme sübabının kapanma gecikmesi açısı sürecinde, bir miktar daha dolgu silindire girdiğinden, denklem (3.59) emme sübabı kapanana dek geçerlidir. Emme sübabı kapandıktan sonraysa, sistem taze dolgunun sıkıştırıldığı denklem (3.67)'deki daimi olmayan kapalı bir sisteme dönüşür.

$$dp_{\theta} = \frac{\kappa}{V_{\theta}} \cdot \left( -p_{\theta} \cdot dV_{\theta} + \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \delta Q_s \right) \quad (3.67)$$

Piston ÜÖN'ya gelmeden önce buji elektrodları arasında çakan bir kıvılcımla, milisaniye mertebesindeki bir sürede, bujinin elektrodları arasında kalan gaz, 10000°C civarında bir sıcaklığa ulaşır. Bu sıcaklıkta, bujiden gaza geçen ısı, yanmayı başlatmak için gerekli olan radikallerin, sıkıştırma zamanında ısınmış olan dolgudan elde edilmesini sağlar. Radikallerin mevcut dolguda tetiklediği zincir tepkimeler, alev çekirdeğini oluşturduktan sonra, alev çekirdeği genişler ve bunun alev yüzeyi halinde yanma odasına yayılmasıyla yanmanın başlangıç fazı biter.

Yanmanın ana fazında alev yüzeyinin ulaştığı bölgedeki gazların sıcaklığı ve mol adedi arttığından, bunlar genişmekte, bunların genişmesiyle beraber, yanmış ve yanmamış bölgelerdeki gazlar sıkıştırıldığından yanma odasındaki basınç hızla artmaktadır. Ana fazda maksimum basınca ÜÖN geçildikten hemen sonra ulaşılır. Alevin yayılma hızı devir sayısı ile artmaktadır. Maksimum basınçtan sonra, son faz başlar ve genişleme zamanında yakıt bitinceye kadar devam eder.

Yanma sürecinde alev cephesi ve yanmış bölgede kimyasal dengenin varsayılmasıyla, anlık sıcaklık ve basınca bağlı olarak yanmış gazların içeriği ve yakıtın alt ısı değerine bağlı olarak yanmış gazların sıcaklığı hesaplanabilir. Her ne kadar HFK'na bağlı olarak elde edilecek adyabatik alev sıcaklığı tüm dolgu için yanma başlangıcında aynı olsa da, yanma belli bir sürede olduğundan, ilk yanan gazlar, yanma sürecinde basıncın artmasıyla sıkıştırıldığından, sonradan yanan dolguya göre daha sıcak olacaktır. Özellikle NO<sub>x</sub> salınımlarının hesaplanması için yanmış bölgedeki sıcaklık dağılımı, bu bölge, alevin çeşitli KMA'larında ulaştığı parçalara ayrılarak hesaplanabilir.

Ancak basınç, sıcaklık gibi yere göre değil sadece KMA'na (zamana) göre değişmekte olup, yanma sürecinde, silindirin her yerinde eşit olduğu kabul edilir. Bu çalışmadaki amaç, öncelikle pistonu aktarılan basınç ve buna bağlı olarak indike gücün hesaplanması olduğundan, silindir içindeki sistem, birbiriyle kütle alışverişinde bulunan, yanmış ve yanmamış bölge ile alev cephesi olmak üzere 3 alt sistem olarak incelenecektir. Bu hesaplama yöntemi bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur. Alev cephesinin ulaştığı gazlar, henüz yanmamış bölgenin ( $T_u$ , unburned) sıcaklığıyla ( $T_u$ ) alev cephesine girerek, alev cephesinden, yanmış bölgeye, adyabatik alev sıcaklığıyla ( $T_{ad}$ ) geçerler. Ancak yanmış bölgenin sıcaklığı ( $T_b$ ) bu sıcaklıktan farklıdır. Alevin ilerleme hızına bağlı kinetik enerjisinin değişimi, yakıtların alt ısı değeri yanında ihmal edilmiştir. Ayrıca, alev cephesinin çok ince olduğu varsayıldığından, bunun hacim değişimi enerjisi ( $dW_v$ ) de ihmal edilmiştir. Alev cephesinin yanmış ve yanmamış bölgelerle arasındaki ısı değişimi de bunlarla arasındaki kütle değişimine bağlı entalpi değişimi yanında ihmal edildiğinden, adyabatik alev sıcaklığı, alev cephesinin denklem (3.68)'deki gibi daimi bir adyabatik açık sistem olduğu varsayılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Alev: } \sum_{\text{tepkeler}} n_{0,i} \cdot (\Delta h_{f,i} + h_{T_{u,i}} - h_{T^0,i}) = \sum_{\text{ürünler}} n_i \cdot (\Delta h_{f,i} + h_{T_{ad,i}} - h_{T^0,i}) \quad (3.68)$$

$n_{0,i}$ [mol/mol yakıt]: i gazının tepken vektöründeki katsayısı

$n_i$ [mol/mol yakıt]: i gazının ürün vektöründeki katsayısı

$h_{T_{u,i}}$ [J/mol]: Yanmamış dolgudaki i gazının entalpisi

$h_{T_{ad,i}}$ [J/mol]: Alev cephesindeki i gazının entalpisi

Gerek yanmış gerekse yanmamış bölge, bunlarla alev cephesi arasında devamlı bir kütle akımının olduğu, farklı sıcaklık, fakat aynı basınçtaki 2 açık ve daimi olmayan termodinamik sistem olarak hesaplanacaktır. Bu 2 sistemden yanmamış olan için denklem (3.69), yanmış olan için denklem (3.70) geçerlidir. Alev cephesinin enerji denklemi, tek bir denklem gibi görünse de, bunun ürünler tarafındaki ürün vektörü  $\mathbf{n}$ , adyabatik alev sıcaklığı ve basıncın denklem (3.44)'deki kimyasal denge denklemine yerleştirilmesi ve denklem (3.43)'deki element korunum denklem sisteminin dikkate alınmasıyla hesaplanır. Denklem (3.68), (3.69), ve (3.70)'den oluşan denklem sisteminin aynı anda çözülmesi gerekmektedir, çünkü adyabatik alev sıcaklığı, yanmamış bölge sıcaklığına ve basınca bağlıdır, diğer taraftan basınç ve yanmamış bölge sıcaklığı da denklem (3.69) ve denklem (3.70)'in çözülmesiyle elde edilir.

$$\text{Yanmamış Bölge: } \frac{dp_{\theta}}{d\theta} = \frac{\kappa_u}{V_{\theta}} \cdot \left( R_u \cdot T_u \cdot \frac{dn_u}{d\theta} - p_{\theta} \cdot \frac{dV_u}{d\theta} + \frac{\kappa_u - 1}{\kappa_u} \cdot \frac{\partial Q_{s,u}}{\partial \theta} \right) \quad (3.69)$$

$$\text{Yanmış Bölge: } \frac{dp_{\theta}}{d\theta} = \frac{\kappa_b}{V_{\theta}} \cdot \left( R_u \cdot T_{ad} \cdot \frac{dn_b}{d\theta} - p_{\theta} \cdot \frac{dV_b}{d\theta} + \frac{\kappa_b - 1}{\kappa_b} \cdot \frac{\partial Q_{s,b}}{\partial \theta} \right) \quad (3.70)$$

$Q_{s,u}$ [J]: Yanmamış dolgudan cidara geçen ısı,  $Q_{s,b}$ [J]: Yanmış dolgudan cidara geçen ısı

$\kappa_u$ [-]: Yanmamış dolgunun özgül ısı oranı,  $\kappa_b$ [-]: Yanmış dolgunun özgül ısı oranı

$n_u$ [m<sup>3</sup>]: Yanmamış dolgunun mol adedi,  $n_b$ [m<sup>3</sup>]: Yanmış dolgunun mol adedi

$V_u$ [m<sup>3</sup>]: Yanmamış dolgunun hacmi,  $V_b$ [m<sup>3</sup>]: Yanmış dolgunun hacmi

$T_u$ [K]: Yanmamış dolgunun sıcaklığı,  $T_{ad}$ [K] Adyabatik alev sıcaklığı

Alev cephesinden yanmış bölgeye geçen ürünlerin mol adedinin hesaplanmasında, öncelikle kütle korunum denklemi dikkate alınmalıdır. Yanmış sistemin kütlesiyle ( $m_b$ ), yanmamış sistemin kütlesinin ( $m_u$ ) toplamı, dolgunun toplam kütlesine ( $m_T$ ) eşit olup bu miktar değişmemektedir. Bu denklemin türevi alındığında, yanmamış sistemin kütle değişiminin ( $dm_u$ ), yanmış sistemin kütle değişiminin ( $dm_b$ ) negatifi olacağı denklem (3.71)'de görülür. Ayrıca alev cephesinin arkasında kalan, yanmış

gazların hacmiyle, yanmamış gazların hacimlerinin toplamı da, KMA ile değişen, denklem (3.48)'deki silindir hacmine  $V_\theta$  eşit olacaktır.

$$m_T = m_b + m_u = const. \Rightarrow m_u = m_T - m_b, \quad dm_u = -dm_b, \quad V_\theta = V_b + V_u \quad (3.71)$$

$m_b$ [kg]: Yanmış dolgunun kütlesi,  $m_u$ [kg]: Yanmamış dolgunun kütlesi  
 $m_T$ [kg]: Dolgunun toplam kütlesi

Dolgunun KMA'na bağlı olarak nasıl yandığını gösteren bir bağıntı, yanmış gaz kütlesinin KMA ile nasıl arttığını ifade etmek için gereklidir. Laminer alev hızı ve bundan elde edilebilecek türbülanslı alev hızı, yanan gaz miktarını belirlemek için kullanılabilir. Ancak bu hızlar özellikle gaz sıcaklığı ve basıncı gibi hesaplamaların sonuçlarını da içeren farklı parametrelere bağlıdır. Bu hızların kullanılması, aynı anda çözülmesi gereken diferansiyel denklem sistemi adedini artırır. Bunun yerine Wibe tarafından ortaya atılmış bir bağıntının çalışmanın amacı için yeterli kesinlikte sonuç vereceği düşünülmüştür. Denklem (3.72)'deki bağıntıya göre, yanmış gazların kütlesinin ( $m_b$ ) silindirdeki toplam gaz kütlesine ( $m_T$ ) oranı olan yanmış kütle oranı ( $x_b$ ), KMA'na bağlı bir fonksiyon [132] olarak ifade edilir. Bu bağıntıda bulunan  $\theta_0$ , alevin ortaya çıktığı KMA'nı,  $\Delta\theta$  ise yanmanın başlayıp sonlandığı KMA'larının arasındaki farkı gösterir. Formülde bulunan diğer parametreler  $a$  ve  $m$ , elde edilen deneysel değerler, aşağıdaki formülle en iyi biçimde yakınsanacak şekilde seçilir. Benzinli motorlarda  $a$  için 5,  $m$  içinse 2, deneysel sonuçların yakınsanmasında uygun değerlerdir [133]. Ancak bu ifadedeki parametrelerin, deneysel olarak ilgili motor ve yakıt için belirlenmesi, daha kesin sonuçların elde edilmesi için gereklidir.

$$x_b = \frac{m_b}{m_T}, \quad x_b = 1 - e^{-a \left( \frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta} \right)^{m+1}} \quad (3.72)$$

$x_b$ [-]: Yanmış kütle oranı,  $\theta_0$ [rad]: Yanma başlangıcı,  $\Delta\theta$ [rad]: Yanma süresi  
 $m, a$ [-]: Parametre

Yanmış gaz oranının, KMA'na bağlı olarak belirlenmesiyle, denklem (3.73)'de yanmış bölgedeki gazların mol adedi ve bunların türevi, toplam dolgu kütlesi ve yanmış gazların ortalama molar kütlesine bağlı olarak elde edilir.

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{x_b \cdot m_T}{M_b} \Rightarrow dn_b = \frac{m_T}{M_b} \cdot dx_b \quad (3.73)$$

Denklem (3.71)'deki kütle korunumunun uygulanmasıyla, yanmamış sistemdeki mol adedi ve bunun türevi denklem (3.74)'de elde edilir. Yanmış kütlelerin türevi, yanmamış kütlelerin türevinin negatifiyken, yanmış ve yanmamış gazların mol adetlerinin türevi, bunların molar kütleleriyle ters orantılıdır.

$$n_u = \frac{m_u}{M_u} = \frac{m_T - m_b}{M_u} = \frac{m_T \cdot (1 - x_b)}{M_u} \Rightarrow dn_u = -\frac{m_T}{M_u} \cdot dx_b = -\frac{M_b}{M_u} \cdot dn_b \quad (3.74)$$

### 3.5.6 Egzoz zamanı

Egzoz sübabı, genişleme zamanı sonuna doğru, egzoz sübabı açılma avansına bağlı olarak AÖN'dan önce açılır. Egzoz sübabının açılmasıyla, silindir basıncının egzoz basıncına oranı, kritik oranın altına düşene kadar, basınç eşentropili bir genişlemeyle hızla azalır. Bu süreçte kesit alanı ( $A_{eg}$ ) olan egzoz sübabından geçen kütle akımı, kritik kütle akımına eşittir. Egzoz manifoldunun karşı basıncının ( $p_e$ ), silindir içi basıncına ( $p_\theta$ ) oranı, çoğunlukla kritik oranın altında kaldığından, bu oran aşıldıkça kadar silindir içinde eşentropili bir genişleme olmakta ve egzoz sübabından geçen gaz debisi bu süreçte ancak silindir içindeki gazların ses hızına bağlı, denklem (3.75)'deki kritik kütle debisi ( $m_{krit}$ ) kadar olabilmektedir.

$$\frac{p_e}{p_\theta} \leq \left( \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\kappa/(\kappa-1)} \Rightarrow m_{krit} = \frac{C_D \cdot A_{eg} \cdot p_\theta}{(R \cdot T_\theta)^{1/2}} \cdot \kappa^{1/2} \cdot \left( \frac{2 \cdot \kappa}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa+1}{2 \cdot (\kappa-1)}} \quad (3.75)$$

$p_e$ [Pa]: Egzoz manifoldu basıncı,  $A_{eg}$ [m<sup>2</sup>]: Egzoz sübabı açık kalma alanı

Eşentropili genişlemeyi takip eden, pistonun ÜÖN'ya doğru hareketiyle, egzoz gazı piston tarafından egzoz manifolduna süpürülür. Egzoz gazı sıcaklığı bu süreçte soğutmaya bağlı olarak KMA'yla yavaşça azalır. Kütle akımı için emme zamanında verilen denklemler, silindirden egzoz manifolduna akan gazlar için de geçerli olacaktır. Denklem (3.50)'deki, emme manifold basıncı ( $p_i$ ) yerine, silindir basıncı ( $p_\theta$ ), silindir basıncı yerineyse egzoz manifoldundaki egzoz karşı basıncı ( $p_e$ ) konularak, egzoz manifolduna akan kütle akımı denklem (3.76)'da hesaplanmıştır. Emme zamanında manifolddaki gaz sıcaklığı sabit kabul edilmişken, egzoz zamanında gaz sıcaklığı daimi olmayan açık sistemin çözümüyle elde edilir.

$$\dot{m} = \frac{C_D \cdot A_r \cdot p_e}{(R \cdot T_\theta)^{1/2}} \cdot \left(\frac{p_e}{p_\theta}\right)^{1/\kappa} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \kappa}{\kappa - 1} \cdot \left(1 - \left(\frac{p_e}{p_\theta}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}\right)} \quad (3.76)$$

Egzoz zamanı sonunda, piston ÜÖN'ya ulaştığı sırada, silindirin sıkıştırma hacminde kalan egzoz gazları silindirden atılamayacaktır. Her ne kadar egzoz sübabı, egzoz sübabı kapanma gecikmesi açısından bağlı olarak sübab bindirmesi sürecinde bir miktar daha açık kalsa da, sıkıştırma hacminde kalan gaz sonraki çevrimde silindirde kalacaktır. Kalan gaz miktarının, çevrimin hesaplanması için tahmin edilmesi gerekmektedir, çünkü bu gaz miktarı silindire emilecek taze dolgu miktarının azalmasına sebep olacaktır. Kalan gaz kütlelerinin ( $m_c$ ), silindirin toplam gaz kütlelerine ( $m_T$ ) oranı olan denklem (3.77)'deki kalan gaz oranı ( $x_c$ ), sübabların ilgili zamanların başında ve sonunda açılıp kapandığı motorun ideal çevrimine göre kaynakçada hesaplanmıştır [124]. Sübab bindirmesinin ve soğutmanın da dikkate alındığı, motorun gerçek çevriminde, bu oranın denklem (3.59)'a göre hesaplanması mümkün olmakla beraber, diferansiyel denkleminin çözümünde, bu oranın başlangıç değeri olarak varsayılması gerekir.

$$x_c = \frac{m_c}{m_T} = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left(\frac{p_e}{p_4}\right)^{1/\kappa} \quad (3.77)$$

$x_c[-]$ : Kalan gaz oranı,  $p_4$ [Pa]: Egzoz subabı açıldığı anki silindir basıncı  
 $m_c$ [kg]: Sıkıştırma hacminde kalan egzoz gazı kütlesi

### 3.5.7 İndike güç ve verimin hesaplanması

Yanma ve genişleme zamanında pistonu etkileyen basınç kuvveti, biyel kolunu iterek krank miline tork ve iş aktarır. İndike iş ( $W_i$ ) olarak tanımlanan pistonun ürettiği iş, aktarma organlarına dağıtılan efektif işten azdır, çünkü sürtünmeden kaynaklanan mekanik enerji kayıplarının, indike işten çıkarılması gereklidir. Bu kayıpları ifade eden sürtünme işinin, her motor için deneysel olarak belirlenmesi gerekli olup, bu konu tez kapsamının dışındadır. Bundan sonraki hesaplamalara indike iş, indike güç ve indike verimle devam edilecek ve bunlar karşılaştırılacaktır.

Motorun bir çevrimde ürettiği indike iş, bir silindirin çevrim süresinde ürettiği işin, silindir adediyle ( $Z$ ) çarpımıdır. İndike güç ( $P_i$ ), motorun bir çevrimi boyunca ürettiği indike işin ( $Z \cdot W_i$ ), devir sayısı ( $n_d$  [1/s]) çarpılarak, çevrim katsayısına ( $f_c$ ) bölünmesiyle denklem (3.78) elde edilmiştir. Çevrim katsayısı, motorun bir

çevriminin bitirilmesi için krank milinin kaç defa döndüğünü belirler. Çevrim katsayısı motorun zaman adedinin yarısıdır. Örneğin bu çalışmadaki söz konusu 4 zamanlı motorun krank mili, motorun bir çevriminin bitmesi için, 2 defa döndüğünden, çevrim katsayısı 2'dir.

$$P_i = Z \cdot \frac{W_i \cdot n_d}{f_c}, \quad Z = 4, f_c = 2 \Rightarrow P_i = 2 \cdot W_i \cdot n_d \quad (3.78)$$

$P_i$ [W]: İndike güç,  $W_i$ [J]: İndike iş,  $Z$ [-]: Silindir adedi,  $f_c$ [-]: Çevrim katsayısı

Denklem (3.78)'de tanımlanan indike gücün hesaplanması için öncelikle bir çevrim boyunca silindirden elde edilen indike işin belirlenmesi gerekir. İndike iş İYM'un tüm zamanlarında KMA'na bağlı olarak pistonu etkileyen basınç fonksiyonunun hesaplanarak, bu fonksiyonla silindir hacminin türevinin çarpımının tüm çevrim boyunca integralinin bulunmasıyla hesaplanır [89]. Çevrim hesabının amacı, silindirdeki basıncın KMA'na bağlı olarak tüm zamanlar için belirlenerek, denklem (3.79)'daki integralin hesaplanmasıdır. Denklem (3.79)'daki integral bu çalışmada 6 parçaya bölünerek hesaplanmıştır. Bunlar sırayla, emme, sıkıştırma, yanma, genişleme ve egzoz zamanıdır. Puflama, egzoz subabının açılmasıyla başlar, egzoz manifoldundaki basıncın, silindir basıncına oranı kritik oranı aşana dek devam eder.

$$W_i = \oint p \cdot dV = \int_0^{4\pi} p_\theta \cdot \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} \cdot d\theta \quad (3.79)$$

Denklem (3.80)'de tanımlanan motorun birim zamanda tükettiği toplam kimyasal enerji de, denklem (3.78)'e benzer şekilde silindirde bir çevrimde harcanan kimyasal enerjinin ( $Q_{yk}$ ), devir ve silindir sayısı ile çarpılarak, çevrim katsayısına bölünmesiyle elde edilir.

$$\dot{Q}_t = Z \cdot \frac{Q_{yk} \cdot n_d}{f_c}, \quad Z = 4, f_c = 2 \Rightarrow \dot{Q}_t = 2 \cdot Q_{yk} \cdot n_d \quad (3.80)$$

$Q_{yk}$ [J]: Çevrim başına harcanan kimyasal enerji

Silindirin bir çevriminde yakılan kimyasal enerji, denklem (3.81)'e göre yakıtın alt ısıl değeriyle ( $H_{uYK}$ ) silindire emme zamanında emilen yakıtın mol adedinin ( $n_{YK}$ ) çarpımıdır.



$$Q_{yk} = Hu_{yk} \cdot n_{yk} \quad (3.81)$$

$Hu_{yk}$ [J/mol]: Yakıtın alt ısıl değeri,  $n_{yk}$ [mol]: Bir çevrimde emilen yakıtın mol adedi  
Denklem (3.82)'de tanımlanmış olan motorun indike verimi  $\eta_i$ , üretilen indike gücün ( $P_i$ ), birim zamanda tüketilen kimyasal enerjiye oranıdır. İndike güç ve kimyasal enerjinin tanımları denkleme yerleştirilirse, indike verim, silindirin bir çevriminde ürettiği indike işin, yaktığı kimyasal enerjiye oranı olarak bulunur.

$$\eta_i = \frac{P_i}{\dot{Q}_{yk}} = \frac{W_i}{Q_{yk}} \quad (3.82)$$

$\eta_i$ [-]: İndike verim

Sonuçlar kısmında yapılacak hesaplamalarda kaynakçadaki [134] motorun **Çizelge 3.2**'deki parametreleri sabit tutulurken, yakıtın özellikleri değiştirilerek, bunun motorun indike verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

**Çizelge 3.2:** Hesaplamalarda kullanılan motorun özellikleri.

Silindir Çapı	Biyel Boyu	Strok	Sıkıştırma Oranı	Silindir Sayısı
D = 73 mm	l = 120 mm	$s_h = 71,5$ mm	$\epsilon = 8,8$	Z = 4
Emme Açılma Avansı	Emme Kapanma Gecikmesi	Egzoz Açılma Avansı	Egzoz Kapanma Gecikmesi	Devir Sayısı
EmAA = 10°	EmKG = 30°	EgAA = 50°	EgKG = 50°	$n_d = 40/s$

EmAA: Emme subabı açılma avansı, EmKG: Emme subabı kapanma gecikmesi  
EgAA: Egzoz subabı açılma avansı, EgKG: Egzoz subabı kapanma gecikmesi



#### 4. TEZ ÇALIŞMASINDA KULLANILAN YÖNTEM

Bu tez çalışması kapsamında önerilen hibrit sistemin verimliliğinin hesaplanması için kullanılan metodoloji, hibrit sistemi oluşturan parçaların tanımlanarak, bunlar için geçerli olan denklemlerin çözülmesiyle sağlanmıştır. Bu hesaplamalarda kullanılan entalpi, entropi, iç enerji v.s. gibi termokimyasal veriler, ilgili gazların ideal gaz olduğu varsayımına bağlı olarak kaynakçada [122] verilen sıcaklığa bağlı molar entalpi verilerinden hesaplanmıştır. Bu molar entalpi verileri ve Mathematica programının en küçük kareler fonksiyonuyla, gazların sabit basınçtaki molar özgül ısıları, sıcaklığa bağlı polinom fonksiyonlarıyla yakınsanarak, tüm termokimyasal veriler, 3.5.1’de anlatıldığı gibi bu fonksiyonlara bağlı olarak hesaplanmıştır. İdeal gaz varsayımının, bu çalışma kapsamındaki gaz karışımları için büyük ölçüde doğru olduğu kabul edilebilir. Karışımlardaki gazların kısmi basınçlarının düşük, sıcaklıklarınsa doymuş buhar bölgesindeki sıcaklıklardan yeteri kadar fazla olması, ideal gaz varsayımını doğrulayacak niteliktedir. Hesaplanan termokimyasal verilerin sayısal değerleri, bu termokimyasal veriler için gerekli veritabanlarını bulunduran EES (Engineering Equation Solver) programıyla teyit edilmiştir.

Hibrit sistemin parçalarını oluşturan ve 3 numaralı konu başlığında anlatılan hesaplamalar, termokimyasal verilerin de kullanılmasıyla Mathematica programında yapılmıştır. Fortran gibi mühendislik hesaplamalarında yaygın olarak kullanılan programlarda, öncelikle sonlu elemanlar veya sonlu farklar gibi nümerik yöntemlerin bu dilde kodlanarak yazılması gerekmekte, hazırlanan bu kodların vereceği çözümlerse nümerik sonuçlardan oluşmaktadır. Mathematica programıysa bu programlardan farklı olarak, hesaplamaları sembolik olarak da yapabilmektedir. Sembolik hesaplamada, denklem sistemleri, nümerik olarak değil formül şeklinde girilmekte, sonuçlar da program tarafından eğer mümkünse formül olarak verilebilmektedir. Sembolik hesaplamaların mümkün olmadığı hallerde, nümerik hesaplamalar için programda mevcut komutlardan yararlanılarak, türev, integral ve diferansiyel denklemleri çözülebilir. Hatta bu nümerik hesaplamalar bu çalışma

sürecinde fonksiyonlar olarak tanımlanmış olup, nümerik çözümler bu fonksiyonlara istenilen argümanların girilmesiyle tek adımda elde edilmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar da farklı parametrelere bağlı olarak, diyagramlarda program tarafından gösterildiğinden, bu diyagramların direk tez dökümanına kopyalanması mümkündür.

Bu çalışma kapsamında, gerektiğinde, Mathematica tarafından hesaplanan sonuçlar, Excel tabelalarına aktarılarak, bu programda da grafikler çizilmiştir. Grafikler tekil sonuçlar yerine, çok sayıda sonucun farklı parametrelere bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermesi açısından, kısa sürede daha geniş bir bakış açısını okuyucuya sunar. Reformerin hesaplamaları, daimi bir sistem için tek boyutlu olarak yapılmıştır. Reformerin tasarım denklemleri, membran için kullanılan Richardson denklemi ve de yakıt pilinin çalışma potansiyeli ile ilgili denklemler, çeşitli kaynakçalardan alınmıştır. Bu çalışma kapsamında deneysel bir çalışma yapılmamıştır; kullanılan amprik veri ve denklemler, sistem parçaları için kaynakçalardaki deneysel sonuçlara dayanmaktadır.

Membran reformerin hesaplanması sürecinde, denklemler önce boyutsuz hale getirilmiştir. Denklemlerin boyutsuz hale getirilmesi, diferansiyel denklemlerinin çözümünde kullanılan sınır şartlarının formüle edilmesini kolaylaştırmanın yanı sıra, sonuçların kaynakçalardaki diğer farklı boyutlardaki sistemlerin deneysel sonuçlarıyla karşılaştırılmasını mümkün kılmıştır. Denklemlerin boyutsuz hale getirilmesinin bir avantajı da, bunların boyutsuz hale getirilmesi için çarpıldığı bir takım kritik katsayıların belirlenmiş olmasıdır. Bu katsayılar, laboratuvar şartları için tasarlanmış olan membran reformerin, istenilen gücü üretecek endüstriyel boyutlardaki bir prototipin tasarlanması sürecinde, bunun kritik parametrelerinin nasıl değiştirilmesi gerektiği hakkında gerekli bilgileri vermektedir.

İçten yanmalı motorun ve de yakıt pilinin gaz ve hidrojen ihtiyacını karşıladığından, sürekli bir katalitik reaktör olan reformerin boyutlandırılmasında kullanılan parametreler öncelikle tanımlanacaktır. Sürekli reaktörlerde, reaktör için önemli bir parametre olan kalma süresi ( $\tau$  [s], space time) denklem (4.1)'de, reaktör hacminin (V), reaktöre giren tepkenlerin toplam debisine ( $V \cdot \dot{V}_0$ ) oranı olarak tanımlanmıştır. Bu süre aynı zamanda reaktör içinde geçerli olan şartlarda (p,T) bulunan tepkenlerin, ürünlere dönüştürülmesi için gerekli olan süre olarak da düşünülebilir.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0} [s] \quad (4.1)$$

$\dot{V}_0$ [m<sup>3</sup>/s]: Reaktör girişindeki debi,  $\tau$ [s]: Kalma süresi

Bu tez çalışmasında sürekli katalitik reaktör kullanıldığından, denklem (4.2)'de kalma süresi reaktör hacmi yerine katalitik kütleyle bağlı olarak belirlenmiştir. Bunun için denklem (4.1)'deki kalma süresinin tanımındaki reaktör hacmi için, denklem (3.10)'daki ifade yerleştirilmiştir.

$$W = \rho_{kat} \cdot (1 - \phi) \cdot V_{cat}, \quad V = V_{cat} \Rightarrow \tau = \frac{1}{\rho_{kat} \cdot (1 - \phi)} \cdot \frac{W}{\dot{V}_0} [s] \quad (4.2)$$

W: Katalizör kütlesi [kg],  $\phi$ : Reaktörün gözenekliliği [-],

Reaktöre giren metanolün molar akışı ( $F_{m0}$  [mol/s]) ile bunu yükseltgeyen su buharının molar akışının ( $F_{w0}$  [mol/s]) toplamıyla, tepkenlerin molar yoğunlunun ( $\rho_0$ , [mol/m<sup>3</sup>]) çarpımı, reaktör girişindeki debiye ( $\dot{V}_0$ ) eşittir. Su buharının metanol buharına oranıysa su-yakıt oranı ( $w = F_{w0}/F_{m0}$ ) olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlara bağlı olarak belirlenen reaktör girişindeki debinin denklem (4.2)'deki kalma süresine yerleştirilmesiyle, kalma süresi, katalitik kütle ve tepkenlerin parametrelerine bağlı olarak denklem (4.3)'te belirlenmiştir.

$$\dot{V}_0 = \frac{F_{m0} + F_{w0}}{\rho_0} = \frac{1 + w}{\rho_0} \cdot F_{m0} \Rightarrow \tau = \frac{\rho_0}{\rho_{cat} \cdot (1 + w) \cdot (1 - \phi)} \cdot \frac{W}{F_{m0}} \quad (4.3)$$

Yukarıdaki sonuçtan da görüldüğü gibi, katalizör kütesinin, yakıtın molar akımına oranı ( $W/F_{m0}$ ) farklı büyüklüklerdeki reaktörlerin karşılaştırılmasında kullanılan başlıca değişkendir. Bu değişken ölçek katsayısı olarak tanımlanmıştır. Bu değişkenin dışındaki diğer parametrelerin oranı, aynı olduğu sürece, bu değişkenin sabit kalmasıyla, aynı dönüşüm oranı elde edilir. Dönüşüm oranının ( $X$ ) katalizör kütleyle nasıl değiştiğini gösteren denklem (3.12)'deki bağıntının denklem (4.3)'e yerleştirilmesiyle, katalitik reaktörün ve tepken parametrelerinin, dönüşüm oranını nasıl etkilediği denklem (4.4) belirlenmiştir.

$$dX = \frac{-\eta_{iR} \cdot r_R}{F_{m0}} \cdot dW \Rightarrow \frac{dX}{d\tau} = -\eta_{iR} \cdot r_R \cdot \frac{\rho_{cat}}{\rho_0} \cdot (1 - \phi) \cdot (1 + w) \quad (4.4)$$

Tepkimenin hız sabiti ( $r_R$ ), reaktörün boyutlarından bağımsız olup, tepkenlerin kısmi basınçlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Denklem (4.4)'de verilen ifade, reaktör büyüklüğünden bağımsızdır ve görüldüğü gibi su/yakıt oranını arttırmak veya tepkenlerin molar yoğunluğu azaltmak, dönüşüm oranını arttırmak için alınabilecek önlemlerdir. Sonuç olarak dönüşüm oranının, kalma süresine göre türevini gösteren bu çarpımın aynı kaldığı iki reaktörde, aynı dönüşüm oranına ulaşılır. Ancak sürekli reaktörler için, karşılaştırılan reaktörlerin uzunluk/çap oranı da aynı olmalıdır.

Reaktörde elde edilen hidrojenin, membrandan geçen kısmı, elde edilecek üründür. Reaktördeki dönüşüm oranına paralel olarak, membran için bir hidrojen geçirgenlik oranı ( $X_{mb}$ ) tanımlanırsa, bu oran, membrandan geçen hidrojenin ( $F_{h,perm}$ ) reaktörde oluşan hidrojene ( $F_h$ ) oranı olacaktır. Aynı sıcaklık ve reaktör basıncı için membrandan geçen hidrojen, membranın yüzey alanının ( $A$ ) kalınlığına ( $\delta_m$ ) oranıyla artmaktadır. Reaktörde oluşan hidrojen, reaktöre beslenen metanol ( $F_{m0}$ ) ve reaktörün dönüşüm ( $X$ ) oranıyla artmaktadır. Bu durumda farklı boyutlardaki membranlar için, aynı dönüşümü sağlayacak ölçü faktörü, denklem (4.5)'deki gibidir. Buna göre membranın ölçü faktörü, reaktörün dönüşüm oranına da bağlıdır.

$$X_{mb} = \frac{F_{h,perm}}{F_h} \sim \frac{A}{\delta_m} \cdot \frac{1}{X \cdot F_{m0}} \quad (4.5)$$

$X_{mb}[-]$ : Membranın hidrojen geçirgenlik oranı

Membrandan geçen hidrojen, membran yüzeyinden, süpürme gazıyla süpürüldüğünden, yukarıdaki faktörlerin yanında, metanolün molar akımının, süpürme gazının molar akışına ( $F_s$ ) oranının da sabit tutulması gerekmektedir. Tasarlanan sistemin membran reformerinin, yakıt pilinin 10 ile 20 kW arasında bir elektrik gücünü üretecek hidrojen miktarını, yakıt piline sağlaması gerekmektedir. Kaynakçalarda bulunan deneysel sonuçlara bağlı hız sabiti ve membran geçirgenliği ise daha küçük reaktörler için geçerlidir. Ancak yukarıda tanımlanan değişkenlere bağlı olarak bu reaktörlerin ölçüleri büyütüldüğünde, üretilmek istenilen hidrojen miktarı da bu katsayılarla paralel olarak artış gösterecektir.

## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Membran reformerin membrandan geçmeyen H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ile az da olsa CO, su buharı ve dönüşmemiş metanol bu çalışmada “kalan gaz” olarak tanımlanmıştır. Yakıt pili ısı makinası hibrit sisteminin sağladığı en önemli yarar çift taraflı ısı ve gaz geri kazanımıdır. Kalan gazın kalorifik değeri İYM’da güce dönüştürülürken, motorun egzoz gazıysa reformerin egzoz eşanjöründe, reformerde gerçekleşen metanolün buharlı reformlama tepkimesi için ihtiyaç duyulan ısıyı sağlamaktadır. Ancak reformerin tepkenlerinin reformere girmeden önce buharlaştırılmış olması gereklidir. İYM’un soğutma yükünün bir kısmı, reformere gönderilen su ve metanolün buharlaştırılması için kullanılabilir. Bunun içinse İYM’ların soğutma sistemi tasarımında bir takım değişikliklerin yapılması gereklidir.

Mevcut otomotiv teknolojisinde, motorların soğutma suyu sıcaklığı 90°C civarındadır. Metanolün atmosfer basıncındaki kaynama noktası 65°C olup, motorun soğutma suyuyla buharlaştırılması mümkün olmakla beraber, suyun atmosfer basıncındaki kaynama noktası 100°C olduğundan, İYM’un mevcut soğutma teknolojisiyle suyun buharlaştırılması mümkün değildir, fakat egzoz çıkışına ilave edilecek bir buharlaştırıcıyla suyun buharlaştırılması mümkündür. Ancak membrandan geçecek hidrojen miktarının artırılması için, reformer basıncı 15 atm olarak seçilirse, metanol’ün kaynama noktası 154°C’ye, suyun kaynama noktası da 199°C’ye çıkar. Egzoz gazından, reformlama tepkimesinin ısısı geri kazanıldığından, egzoz gazının reformer çıkışındaki sıcaklığı, tepkenlerin bu basınç düzeyinde buharlaştırılması için yeterli ısının geri kazanılmasını mümkün kılmayabilir. Diğer bir seçenekse, **Şekil 3.1**’de de gösterildiği gibi reformere beslenen su ve metanolün, motor bloğunda direk buharlaştırılmasıdır. Bu durumda motor bloğunun içinde yanma odasına yakın bölgelerde ilave kanalların açılması gerekir. Mevcut soğutma sisteminin soğutma suyuysa bu kanallara nispeten uzak bölgelerden akarak, motoru terk edecektir. Bu durumda PEM yakıt pili de mevcut soğutma sistemiyle soğutulabilecektir.

Reformerin kalan gazının, bir ara soğutucu da soğutulması, İYM'a beslenecek dolgunun yoğunluğunu arttıracaktır. Bunun için kullanılan **Şekil 3.1**'deki ara soğutucu metanolla soğutulmaktadır. Metanol ara soğutucuda ısındıktan sonra motor bloğundaki buharlaştırıcıya girecektir. Reformerin kalan gazının motora girmeden önce soğutulması, kalan gazın içindeki H<sub>2</sub>'in, havayla karıştırıldığında veya motorda erken tutuşmasını engellemeyi amaçlamaktadır. Kalan gazın basıncı motorun emme manifolduna girmeden önce bir basınç düşürücüyle, motorun emme basıncına indirilebilir.

Katalitik membran reaktör birbirinin içine geçmiş 3 borudan oluşmaktadır. En dışarıda bulunan boru, egzoz gazının içinden geçtiği, ısıtıcıdır. Onun içinde katalizör bulunmaktadır; egzozdan geçen ısıyla reformlama tepkimesi sağlanmaktadır. En içteki boruysa, membrandır. Bunun içine sızan gaz, yakıt piline akmaktadır. Membran içinde akan süpürme gazı olarak kullanılan su buharı, membrandan geçen hidrojeni membran duvarından süpürür. Gerek reformlama, gerekse süpürme gazı için kullanılan su buharı, yakıt pilinin katot çıkışıındaki nemli gazdan yoğunlaştırılır.

Bu çalışmada yapılan hesaplamalarda, metanolün reformlanması neticesinde oluşan 3 mol hidrojenin, reformer verimliliğine bağlı olarak en az 1 molünün membrandan geçtiği, bu 1 molün yakıt pilinde yükseltgenmesi neticesinde oluşan 1 mol su buharının yoğunlaştırulamayan kısmınınsa, araca ikmal edildiği varsayılmıştır. Membran yüzeyinin, reformer basıncının veya sıcaklığının artırılması, membrandan geçecek hidrojen miktarını arttıracaktır. Ayrıca kullanılan metanolün içinde bulunan safsızlıkların ana kaynağını da su teşkil etmektedir. Membrandan gelen su buharı hidrojen karışımının, sıcaklık ve bağıl neminin, yakıt pili için uygun olacak seviyeye düşürülmesi gerekir. Bu çalışmada, bu karışımın yakıt pilinin anot girişindeki sıcaklığının 80°C'ye indiği, bağıl nemininse %100'de olduğu varsayılarak hesaplama yapılmıştır.

### **5.1 Hibrit Sistem Isıl Veriminin Sistem Elemanlarının Isıl Verimiyle Hesabı**

Kısmi yükte, motorda sadece reaktörün kalan gazı yakılmaktayken, yükün artışıyla beraber, yakıt hava karışımına bir miktar metanol de ilave edilecektir. Yakıt pili tarafından üretilen güç  $P_{YP}$ , motor tarafından üretilen güçse  $P_i$  olarak tanımlanmıştır. Hibrit sistemin tükettiği kimyasal enerji, reformerde reformlanan metanolün



enerjisiyle ( $\dot{Q}_{m0}$ ), dolguya direk karıştırılan sıvı yakıtın enerjisinin ( $\dot{Q}_d$ ) toplamıdır. Üretilen toplam gücün, birim zamanda tüketilen kimyasal enerjiye oranıysa hibrit sistemin ısı verimi  $\eta_{mlz}$  olup, denklem (5.1)'de tanımlanmıştır.

$$\eta_{mlz} = \frac{\dot{P}_{YP} + \dot{P}_i}{\dot{Q}_{m0} + \dot{Q}_d} \quad (5.1)$$

$\eta_{mlz}[-]$ : Hibrit sistemin ısı verimi

Hidrojenin, reformerden membrana akışını sağlayan membran duvarının yüzey alanı ( $A_{mem}$ ), bu çalışmada ( $L_{ref}$ ) uzunluğunda ve ( $D_{mem}$ ) çapındaki bir borunun yüzey alanı olduğu varsayılarak hesaplama yapılmıştır. Ancak reformer içindeki membran borusu sayısını arttırarak veya membran yüzeyini gözenekli hale getirerek bu alanı arttırmak da mümkündür. Denklem (5.2)'deki reformer içinde bulunan katalitik kütle hacminin kapladığı hacmin kesit alanıysa ( $A_{ref}$ ), reformerin boru çapına ( $D_{ref}$ ) bağlı olan silindirin kesit alanıyla, membranın toplam kesit alanı arasındaki farktır.

$$A_{mem} = \pi \cdot D_{mem} \cdot L_{ref}, \quad A_{ref} = \pi \cdot (D_{ref}^2 - D_{mem}^2), \quad (5.2)$$

$L_{ref}[m]$ : Reformerin uzunluğu,  $D_{mem}[m]$ : Membranın çapı,  $D_{ref}[m]$ : Reformerin çapı  
 $A_{mem}[m^2]$ : Membranın yüzey alanı,  $A_{ref}[m^2]$ : Reformerin kesit alanı

Reformer ve membran için geçerli olan denklemler, reformerde gaz akışının olduğu yönde denklem (3.19)'daki tek boyutlu bir diferansiyel denklem sistemi oluşturmaktadır. Bu denklem sistemini boyutsuz hale getirmek için, hesaplamada kullanılan değişkenin ( $0 < z < L_{ref}$ ) reformerin uzunluğuna ( $L_{ref}$ ) oranı, birimsiz uzunluk ( $0 < \xi < 1$ ) olarak tanımlanarak, katalitik kütle ve membranın kesit alanı denklem (5.3)'de birimsiz uzunluğa bağlı olarak belirlenmiştir.

$$\begin{aligned} W &= \rho_{kat} \cdot (1 - \phi) \cdot A_{ref} \cdot L_{ref} \Rightarrow W(z) = \rho_{kat} \cdot (1 - \phi) \cdot A_{ref} \cdot z, \quad z = \xi \cdot L_{ref} \\ &\Rightarrow W(\xi) = \rho_{kat} \cdot (1 - \phi) \cdot A_{ref} \cdot L_{ref} \cdot \xi = W \cdot \xi \\ &\Rightarrow dW = W \cdot d\xi, \quad dA = A_{mem} \cdot d\xi \end{aligned} \quad (5.3)$$

$z[m]$ : Reformer koordinatı  $0 \leq z \leq L_{ref}$ ,  $\xi[-]$ : Boyutsuz reformer koordinatı

Gerek tepken ve ürünlerin molar akışları, gerekse bunların kısmi basınçlarının ortak bir birimsiz değişkene bağlı bir fonksiyonla belirlenerek, çözülmesi gereken diferansiyel denklemlerine oturtulması gerekmektedir. Akım oranı olarak bu

çalışmada tanımlanan bu birimsiz değişken, reformer veya membran içinde akan gazların molar akımlarının, sistem için seçilen karakteristik bir molar akıma oranıdır. Bu karakteristik molar akım reformere beslenen metanolün molar akımıdır ( $F_{m0}$ ). Buna bağlı olarak herhangi bir gazın akım oranı ( $f_j$ ), bu gazın molar akımının, metanolün reformer girişindeki molar akımına oranıdır. Reformerdeki gazların molar akımları birimsiz akım oranlarıyla denklem (5.4)'de hesaplanmıştır.

$$f_j = \frac{F_j}{F_{m0}} [-] \Rightarrow F_j = f_j \cdot F_{m0} \text{ [mol/s]} \quad (5.4)$$

$f_j[-]$ : j gazının akım oranı,

Reformerde akan ürün ve tepkenlerin toplam molar akımı ( $F_T$ ), akım yönünde bu gazların akımlarıyla beraber değişmektedir. Gazların her biri için bir akım oranı belirlemenin yanında, hesaplama birimsiz yapıldığından, toplam molar akım için de bir akım oranı tanımlanmıştır ( $f_T$ ). İdeal bir gaz karışımı için, karışımdaki gazlardan birinin kısmi basıncının, reformer mutlak basıncına oranıysa ( $p_{ref}$ ), bu gazın molar akımının toplam molar akıma oranıdır. Bu şekilde gazların kısmi basınçları, toplam basınç ve akım oranlarına bağlı olarak denklem (5.5)'de hesaplanabilir.

$$F_T = \sum_j F_j, f_T = \frac{F_T}{F_{m0}} \Rightarrow \frac{p_j}{p_{ref}} = \frac{F_j}{F_T} = \frac{f_j \cdot F_{m0}}{f_T \cdot F_{m0}} \Rightarrow p_j = \frac{f_j}{f_T} \cdot p_{ref} \text{ [kPa]} \quad (5.5)$$

$F_T$ [mol/s]: Toplam molar akım,  $f_T[-]$ : Toplam akım oranı,  $p_{ref}$ [kPa]: Reformer basıncı

Denklem (5.5)'de molar oranlara bağlı olarak hesaplanan kısmi basınçlar, denklem (3.16)'ya yerleştirilirse, tepkime hızı, reformer basıncı ve gazların akım oranlarına bağlı olarak denklem (5.6)'da hesaplanır.

$$r_R = K_M(T) \cdot \left( \frac{p_{ref}}{f_T} \right)^{-0,083} \cdot \frac{f_m^{0,564}}{(11,6 \cdot f_T / p_{ref} + f_h)^{0,647}} \quad (5.6)$$

$f_m[-]$ : Metanolün molar akımı,  $f_h[-]$ : Hidrojenin molar akımı

Membran tarafındaki karakteristik molar akım, sızma sürecinde sabit kalan süpürme gazının molar akımı ( $F_s$ ) olarak seçilmiştir. Süpürme gazının molar akımının, metanolün reaktör girişindeki molar akımına oranıysa denklem (5.7)'ye göre süpürme oranıdır ( $s_p$ ). Membrandaki hidrojenin kısmi basıncının ( $p_{h,perm}$ ), membran

basıncına oranı, membranda akan hidrojenin molar akımının ( $F_{h,perm}$ ) toplam molar akıma ( $F_{h,perm}+F_s$ ) oranıdır. Molar akımların, karakteristik akım olan süpürme gazının molar akımıyla sadeleştirilmesiyle, hidrojenin kısmi basıncı membranın mutlak basıncına bağlı olarak denklem (5.7)'de hesaplanmıştır. Karakteristik molar akımların seçimi, diferansiyel denklemlerin sınır şartlarını kolaylaştıracak şekilde yapılmıştır.

$$s_p = \frac{F_s}{F_{m0}} \Rightarrow f_{h,perm} = \frac{F_{h,perm}}{F_s} = \frac{F_{h,perm}}{s_p \cdot F_{m0}} \quad (5.7)$$

$$\frac{p_{h,perm}}{p_{perm}} = \frac{F_{h,perm}}{F_{h,perm} + F_s} \Rightarrow p_{h,perm} = \frac{f_{h,perm}}{f_{h,perm} + 1} \cdot p_{perm}$$

$p_{perm}$ [kPa]:Membran iç basıncı,  $p_{h,perm}$ [kPa]:  $H_2$ 'nin membran içindeki kısmi basıncı  
 $F_s$ [mol/s]: Süpürme gazının molar akımı,  $f_s$ [-]: Süpürme gazının akım oranı  
 $f_{h,perm}$ [-]:  $H_2$ 'in membran içindeki akım oranı,  $s_p$ [-]: Süpürme oranı

Denklem (5.4) ve denklem (5.7)'nin, membran reformerin denklem (3.19) ve denklem (3.20)'deki tasarım denklemlerine yerleştirilmesiyle, tasarım denkleminin boyutsuzlaştırılmış hali elde edilir. Denklem (5.8) ve (5.11) arasındaki boyutsuz tasarım denklem sistemi, reformerde tepkiyen 4 adet gaz ( $CH_3OH$  (m),  $H_2O$  (w),  $H_2$  (h), ve  $CO_2$  (c) ) için 4 adet, membranda akan  $H_2$  ve  $H_2O$  için de 2 adet olmak üzere 6 adet doğrusal olmayan diferansiyel denklem sisteminden oluşmaktadır.

$$H_2 \text{ hariç, reformerdeki gazlar için } j \in \{c,w,m\}: \frac{df_j}{d\zeta} = \eta_{iR} \cdot v_j \cdot r_R \cdot \frac{W}{F_{m0}} \quad (5.8)$$

$$\text{Reformerdeki Hidrojen için:} \quad \frac{df_h}{d\zeta} = \eta_i \cdot 3r_R \cdot \frac{W}{F_{m0}} - \frac{A_{mem}}{F_{m0}} \cdot J_h \quad (5.9)$$

$$\text{Membrana sızan Hidrojen için:} \quad \frac{df_{h,perm}}{d\zeta} = \frac{A_{mem} \cdot J_h}{F_s}, \quad (5.10)$$

$$\text{Membranda akan süpürme gazı (su buharı) için:} \quad \frac{df_s}{d\zeta} = 0 \quad (5.11)$$

$F_s$ [mol/s]: Süpürme gazının molar akımı

Yukarıdaki denklem sisteminin çözümü için reformer için geçerli olan sınır şartları, denklem (5.12)'de tanımlanmıştır. Reformere sadece su buharı ve metanol buharı girdiğinden, ürünlerin girişteki akım oranları 0'dır. Suyun akım oranıysa su/yakıt

oranına ( $w$ ) eşittir. Metanolün molar akımı karakteristik akım olarak seçildiğinden, bunun akım oranı da reformer girişinde 1'e eşittir.

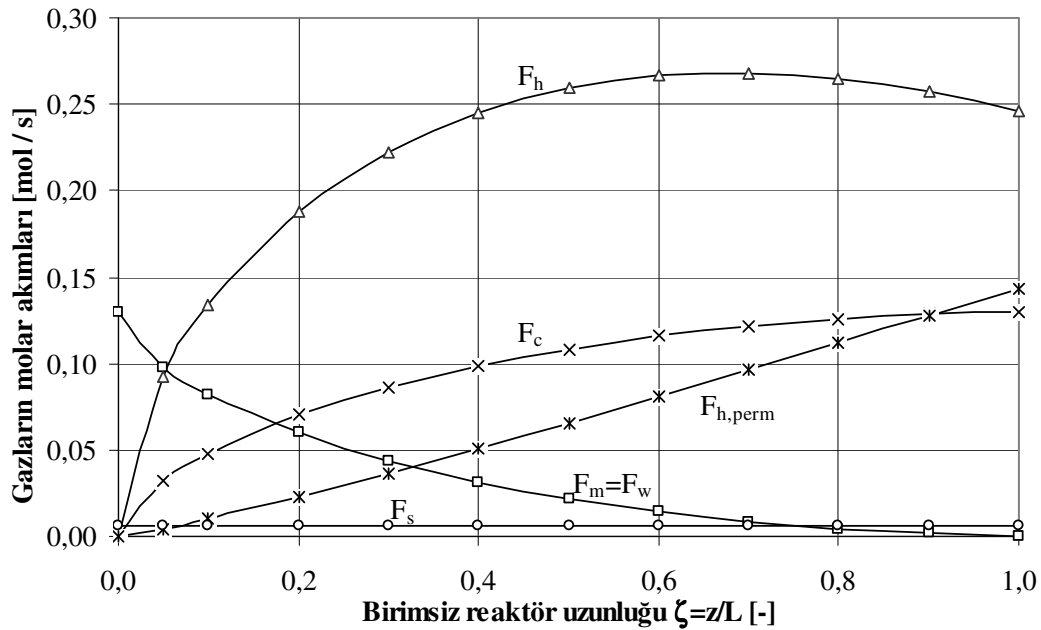
$$\text{Reformer: } f_m[0] = 1, \quad f_w[0] = w, \quad f_c[0] = f_h[0] = 0 \quad (5.12)$$

$f_w[-]$ : Su buharının akım oranı,  $f_c[-]$ : CO<sub>2</sub>'in akım oranı

Membran için geçerli olan sınır şartları (5.13)'de tanımlanmıştır. Membran ve reformerdeki gaz akışı aynı yönde olduğundan, süpürme gazının membran girişindeki akım oranı 1, membrana sızan hidrojenin akım oranıysa 0'dır.

$$\text{Membran: } f_s[0] = 1, \quad f_{h,perm}[0] = 0 \quad (5.13)$$

Denklem (5.8) ile denklem (5.13) arasındaki denklemlerin çözülmesiyle, gerek membran gerekse reformerde akan gazların akım oranları bulunur. Reformerdeki gazların akım oranlarının, metanolün molar akımıyla çarpılmasıyla, bu gazların molar akımları bulunur. Membrana geçen hidrojenin akım oranının ( $f_{h,perm}$ ), süpürme gazının molar akımıyla ( $F_s$ ) çarpılması da membrandan geçip yakıt piline akan hidrojenin ( $F_{h,perm}$ ) molar akımını verecektir. **Şekil 5.1**'de membran ve reformerdeki gazların aynı yönde akması halinde, reaktör boyunca, gazların molar akımlarının nasıl değiştiği ve reformer çıkışındaki gazlar ile membrana geçen hidrojen miktarı görünmektedir.



**Şekil 5.1:** Reforme ve Membran'da akan gazların molar akımları.

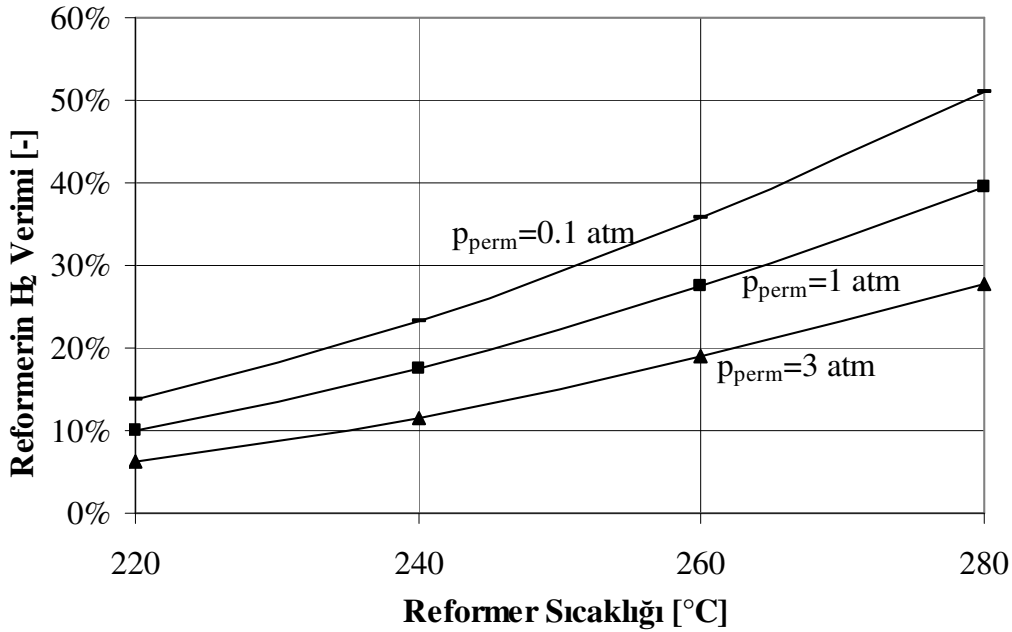
Yukarıda elde edilen sonuçların hesaplanması için reformerdeki basınç 15 atm, membrandaki basınçsa 1 atm olacak şekilde hesaplama yapılmıştır. Aynı hidrojen miktarını, daha düşük reaktör basıncında elde edebilmek için, reaktör sıcaklığının ya da membran yüzeyinin arttırılması da etkili olabilir. **Şekil 5.1**'deki sonuçlar için reaktör sıcaklığı 280°C, reformerin iç etkinlik katsayısı 0.5, süpürme oranı %5, su/yakıt oranıysa 1 olarak seçilmiştir. Süpürme oranının, yakıt pilinin anod girişindeki hidrojen su buharı karışımının nem oranının %100'e ulaşacak şekilde seçilmesi gereklidir.

Diğer parametrelerden, reaktöre beslenen metanol buharı  $F_{m0}$  0,13 mol/s, reaktördeki katalitik kütle 3 kg seçilerek, reformerin ölçek oranı ( $W/F_{m0}$ ) 39 [ $\text{kg}_{\text{kat}} \text{s} / \text{mol}$ ] olarak hesaplamaya yerleştirilmiştir. Bu kütle miktarıysa denklem (5.3)'deki denkleğin kullanılarak, reformerin geometrik özellikleriyle hesaplanabilir. Membranın ölçek oranıysa ( $A_{\text{mem}}/\delta_M F_{m0}$ )  $4,6 \times 10^6$  [ $\text{m s/mol}$ ] olarak hesaplanmıştır. Bu ölçek oranlarına bağlı olarak reformerdeki dönüşüm oranı denklem (5.14)'de hesaplanmıştır. Metanolün reaktör giriş ve çıkışlarındaki akım oranıyla hesaplandığında dönüşüm oranı %99'un üzerine çıkmıştır. Reformerin eksen boyunca, membran duvarından geçen hidrojen miktarının, reformerde oluşan hidrojen miktarına ulaştığı yerde, hidrojen akımı en yüksek değerine ulaşır. **Şekil 5.1**'e göre mevcut parametrelerle bu yer reaktör uzunluğunun %70'idir.

$$X = 1 - f_m[1] / f_m[0] \quad (5.14)$$

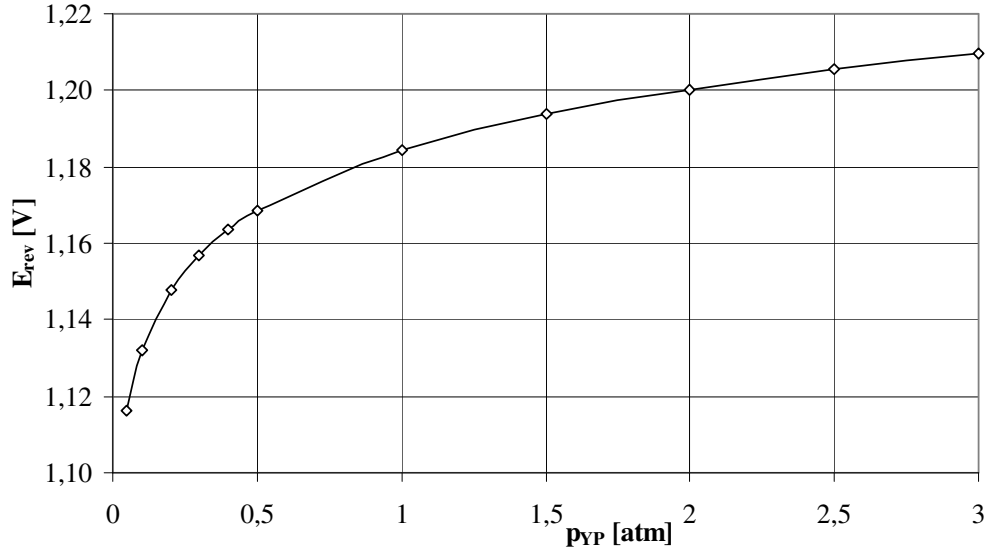
Membran reformerin verimi, üretilen hidrojenin enerjisinin, tüketilen metanolün enerjisine oranı olarak (3.21)'de tanımlanmıştır. Bu verim hesaplanarak, reaktör basıncı ( $p_r$ ) sabit, membranın iç basıncıysa ( $p_{\text{perm}}$ ) değişken olmak üzere, reaktör sıcaklığına ( $T_r$ ) bağlı olarak **Şekil 5.2**'de gösterilmiştir. Aşağıda görüldüğü gibi dönüşüm verimi reaktör sıcaklığıyla artarken, membranın iç basıncıyla azalmaktadır. Özellikle sıcaklık verim üzerinde çok etkilidir, çünkü sıcaklık tepkime hızını arttırmanın yanı sıra, membranın hidrojen geçirgenliğini de arttırmaktadır. Membran basıncının azalmasıyla, membranın içindeki hidrojenin kısmi basıncı azalmakta, bu sayede, hidrojenin reaktörden membrana sızma akımı ( $J_h$ ) iki taraf arasındaki hidrojenin kısmi basınçlarının karekökleri arasındaki farka orantılı olduğundan, daha fazla hidrojen membrana sızmaktadır. Ancak membran tarafının basıncının düşürülmesi de yakıt pilinin anodundaki hidrojen kısmi basıncını düşürür. Bu

basıncın azalmasıysa, yakıt pilinin açık devre potansiyeli olan Nernst potansiyeli azaltacaktır. Bu sebeple yakıt pilinin atmosferik basınçta çalıştırılması için, membranın iç basıncının 1 atm olarak seçilmesi en uygun çözüm olarak görünmektedir. Bu basınç ve 280°C reaktör sıcaklığında reformerden membrana akan hidrojenin molar akımı 0,144 mol/s'dir. Bu molar akım %39,5'lik bir reformer verimine denk gelmektedir.



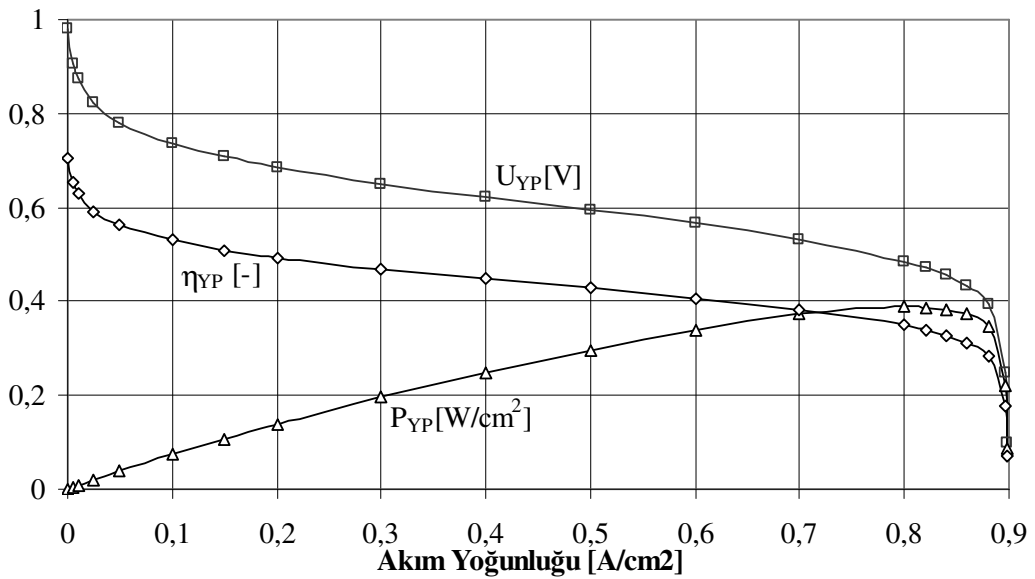
Şekil 5.2: Membran Reformerin H<sub>2</sub> verimi.

Membran reformerin ürünlerinin ve verimliliğinin belirlenmesiyle beraber, yakıt pilinin üreteceği güç ve buna bağlı verimin de tahmin edilmesi de mümkün olur. Yakıt pilinin çalışma potansiyeli öncelikle, denklem (3.30)'daki yakıt pilinin basıncının ( $p=p_{YP}$ ) logaritmik bir fonksiyonu olan Nerst Potansiyeline ( $E_{rev}$ ) bağlıdır. Nernst potansiyeli denklem (3.30)'daki çeşitli parametrelerin hesaplanmasıyla, yakıt pili basıncına bağlı olarak Şekil 5.3'de gösterilmiştir. PEM yakıt pilinin ortalama çalışma sıcaklığının 80°C, anottan girecek hidrojen buhar karışımının da aynı sıcaklıkta ve bağıl neminin %100 olduğu varsayılmıştır. Bu varsayıma bağlı olarak, denklem (3.30)'daki su buharının molar oranı ( $y_{H_2O}$ ), su buharının 80°C'deki buhar basıncı olan 0,46 atm'in atmosfer basıncına (1 atm) oranı olarak (0,46) hesaplamaya yerleştirilmiştir. Aynı denklemdeki oksijenin molar oranı ( $y_{O_2}$ ), oksijenin havanın % 21'ini oluşturmasından dolayı bu orana denk gelen 0,21'dir. Hidrojenin molar oranıysa ( $y_{H_2}$ ), anot girişindeki su buharı molar oranının 1'den çıkarılmasıyla 0,54 olarak denklem (3.30)'a yerleştirilmiştir.



**Şekil 5.3:** Yakıt Pili'nin Nernst Potansiyeli'nin basınca bağlı değişimi.

Nernst potansiyelinin belirlenmesiyle, devrenin kapatılarak, yakıt pilinin güç üretmeye başlamasıyla ortaya çıkan çalışma potansiyeli ( $U_{YP}$ ), denklem (3.31)'e göre, akım yoğunluğuna bağlı olarak belirlenir. Yakıt pilinin güç yoğunluğusa akım yoğunluğunun çalışma potansiyeliyle çarpımıdır. Çalışma potansiyeli, güç yoğunluğu ve yakıt pili verimi Şekil 5.4'de akım yoğunluğuna bağlı olarak gösterilmiştir. Yukarıdaki şekilde de görüldüğü gibi çalışma potansiyeli akım yoğunluğuyla azalmakla beraber, akım yoğunluğuyla çalışma potansiyelinin çarpımı olan güç yoğunluğu,  $0,8 \text{ A/cm}^2$ 'ye kadar artarken, akım yoğunluğunun bu değeri aşmasıyla beraber azalmaktadır. Bu akım yoğunluğunda elde edilen çalışma potansiyeli  $0,5 \text{ V}$  güç yoğunluğusa  $0,4 \text{ W/cm}^2$ 'ye denk gelmektedir.



**Şekil 5.4:** Çalışma Potansiyeli ( $V_c$ ), Verim ( $\eta_{YP}$ ) ve Güç Yoğunluğu ( $P_{YP}$ ).

Membran ve yakıt pili basıncı 1 atm ve reaktör sıcaklığının da 280°C olması halinde 0.144 mol/s H<sub>2</sub> membran duvarından geçerek, yakıt pili anoduna doğru akacaktır. Bu miktardaki bir H<sub>2</sub> akımı %90 oranındaki yakıt yararlanma oranıyla denklem (3.24)'e göre 250 A elektrik akımı üretebilir. Toplam yüzey alanı 400 cm<sup>2</sup> olan 100 adet yakıt hücresinin paralel bağlanması halinde 0.63 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu elde edilecek, buna bağlı üretilecek olan çalışma potansiyeliyse 0.56 V olacaktır. Bu potansiyelle elektrik akımının çarpımıysa 14 kW'lık toplam gücün elde edilmesini sağlayacaktır. Yakıt pili bu güçte çalıştırıldığında, denklem (3.25)'e göre 0.56 V çalışma potansiyeliyle %40'lık bir verimin elde edilmesini sağlar. Yükün düşmesiyle reformere giren metanol miktarı kısılarak hidrojen üretiminin düşürülmesi, yakıt pilinin akım yoğunluğunu azaltır. Akım yoğunluğunun düşmesiyle çalışma potansiyeli artacağından, Denklem (3.25)'e göre yakıt pilinin verimi de yükselecektir. Yakıt pilinin kısmi yükteki avantajı Şekil 5.4'de de görülmektedir. Yakıt pillinin verim artışıyla, İYM'nin düşük yüklerdeki verim düşüşü hibrit sistem içinde dengelenebilecektir.

Yakıt pili gücünün elde edilmesi için varsayılan çalışma noktası, reformerin İYM'da ulaştırdığı kalan gaz miktarı da kullanılarak, hibrit sistem verimliliğinin hesaplanması için de kullanılacaktır. Reformerin kalan gazının içinde bulunan hidrojen ve az miktardaki dönüşmemiş metanolün toplam enerjisi, İYM'da değerlendirilecek önkarişimli yakıt enerjisidir (Q<sub>p</sub>). Dıştan ateşlemeli bir motorun egzoz gazı sıcaklığı, içten ateşlemeli bir motora göre yüke daha az bağımlıdır. Bunun sebebi dıştan ateşlemeli motorların hava fazlalık katsayısının yükten bağımsız olmasıdır. Dıştan ateşlemeli bir motorun ortalama egzoz sıcaklığının yükten bağımsız olarak 900-1000 K arasında kalması, reformerin ısı ihtiyacını istenilen sıcaklık seviyesinde karşılar.

Öncelikle İYM'un ısıl verimine ( $\eta_i$ ) ve önkarişim oranına ( $r_p$ ) bağlı olarak hibrit sistemin toplam verimi hesaplanacaktır. Bunun için egzoz gazının reformere verdiği ısı (Q<sub>eg</sub>) denklem (5.15)'de tahmin edilmiştir. Metanolün molar akımının, reformlame tepkimesi entalpisiyle çarpımı kadar tepkime ısını egzoz gazından çekmesi gerekmektedir. Eğer metanol dönüşümü %100 ise egzoz gazından kazanılan ısı da metanolün reformer girişindeki molar akımının tepkime entalpisiyle çarpımına eşit olacaktır. Metanolün molar akımıysa, bunun enerjisinin (Q<sub>m0</sub>), alt ısıl değerine



( $Hu_m$ ) oranıdır. Reformlama tepkimesinin tepkime entalpisinin yakıtın alt ısı değerine oranı egzoz gazından geri kazanılabilecek ısıyı belirler.

$$\dot{Q}_{eg} = F_{m0} \cdot \Delta H_r = \frac{\dot{Q}_{m0}}{Hu_m} \cdot \Delta H_r = \dot{Q}_{m0} \cdot \frac{\Delta H_r}{Hu_m} \quad (5.15)$$

$\dot{Q}_{eg}$ [W]: Birim zamanda egzoz gazından geri kazanılan ısı

Denklem (5.15)'deki reformeri ısıtan egzoz gazından geri kazanılan ısıyla metanolün enerjisinin toplamı ( $\dot{Q}_{m0}$ ), membrana sızan hidrojenin enerjisiyle, kalan gazdaki ön karışimli yakıtın enerjisinin toplamıdır. Membrana sızan hidrojenin enerjisiye, membran reformerin veriminin, reformere giren metanolün enerjisiyle çarpımıdır. Denklem (5.16)'da ön karışimli yakıtın enerjisi, reformere beslenen metanolün enerjisine bağlı olarak belirlenir.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{m0} + \dot{Q}_{eg} &= \dot{Q}_{h,perm} + \dot{Q}_p \quad , \quad \dot{Q}_{h,perm} = \eta_{ref} \cdot \dot{Q}_{m0} \\ \Rightarrow \dot{Q}_p &= \dot{Q}_{m0} \cdot \left(1 + \frac{\Delta H_r}{Hu_m} - \eta_{ref}\right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Denklem (5.17)'de yakıt pilinden elde edilen güç, buna beslenen hidrojenin enerjisiyle ( $\dot{Q}_{h,perm}$ ) yakıt pilinin veriminin çarpımı olarak belirlenmiştir.

$$P_{YP} = \eta_{YP} \cdot \dot{Q}_{h,perm} = \eta_{YP} \cdot \eta_{ref} \cdot \dot{Q}_{m0} \quad (5.17)$$

Denklem (5.1)'de tanımlanmış olan hibrit sistemin ısı verimindeki içten yanmalı motorun gücü, bunun ısı verimiyle, motora giden toplam ısı enerjisinin ( $\dot{Q}_t$ ) çarpımıdır. Ön karışım oranı denklem (2.18)'de tanımlanmıştır. Bu denklem kullanılarak, motora giren toplam ısı enerjisi ön karışimli yakıt enerjisinin, ön karışım oranına ( $r_p$ ) bölünmesiyle elde edilir. Denklem (5.16)'daki bağıntı kullanılarak, İYM'un ürettiği indike güç ( $P_i$ ), reformerin tükettiği metanolün enerjisine bağlı olarak denklem (5.18)'de elde edilmiştir.

$$P_i = \eta_i \cdot \dot{Q}_t, \quad r_p = \frac{\dot{Q}_p}{\dot{Q}_t} \Rightarrow P_i = \frac{\eta_i}{r_p} \cdot \dot{Q}_p \Rightarrow P_i = \frac{\eta_i}{r_p} \cdot \left(1 + \frac{\Delta H_r}{Hu_m} - \eta_{ref}\right) \cdot \dot{Q}_{m0} \quad (5.18)$$

Motora beslenen havaya direk karıştırılan sıvı yakıtın enerjisi ( $\dot{Q}_d$ ) ile ön karışimli yakıtın enerjisi ( $\dot{Q}_p$ ) arasında denklem (2.19)'daki bağıntıdan da yararlanılarak, sıvı

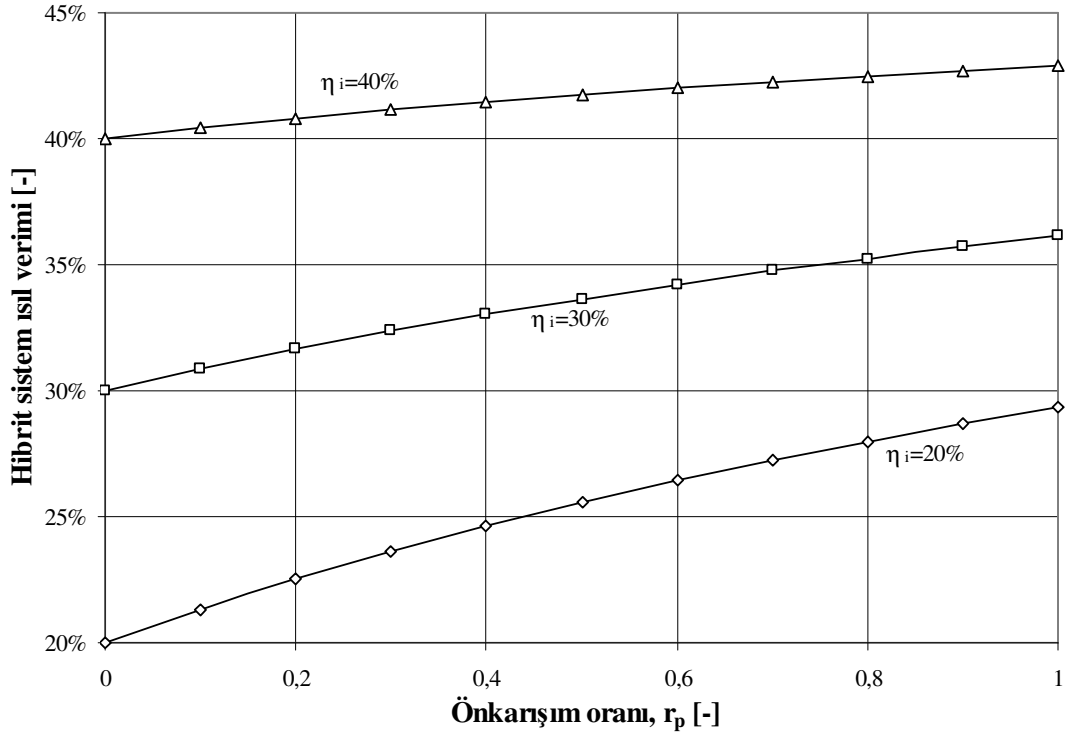
yakıtın enerjisi ( $Q_d$ ), reformere beslenen yakıt enerjisine bağlı olarak denklem (5.19)'da belirlenir.

$$\dot{Q}_d = \frac{1-r_p}{r_p} \cdot \dot{Q}_p \Rightarrow \dot{Q}_d = \frac{1-r_p}{r_p} \cdot \left( 1 + \frac{\Delta H_r}{Hu_m} - \eta_{ref} \right) \cdot \dot{Q}_{m0} \quad (5.19)$$

(5.17), (5.18) ve (5.19) numaralı denklemlerde verilen değişkenlerin denklem (5.1)'e yerleştirilmesiyle, hibrit sistemin ısı verimi elde edilir. Hibrit sistemin ısı verimi, yakıtın reformlama tepkimesinin alt ısı değerine oranı, ön karışım oranı ile yakıt pili, reformer ve İYM'un ısı verimlerine bağlıdır.

$$\eta_{mlz} = \frac{r_p \cdot \eta_{YP} \cdot \eta_{REF} + \eta_i \cdot (1 + \Delta H_R / Hu_m - \eta_{ref})}{r_p + (1 - r_p) \cdot (1 + \Delta H_R / Hu_m - \eta_{ref})} \quad (5.20)$$

Denklem (5.20)'deki hibrit sistem verimliliği, yakıt pilinin %40, reformerinde %39,5 olarak hesaplanmış verimleri sabit kalmak üzere, ön karışım oranına bağlı olarak **Şekil 5.5'**de gösterilmiştir. İYM'un ısı verimi, parametre olarak alınmıştır. Şekilde görüldüğü gibi, hibrit sistemin ısı veriminin, ön karışım oranının 0 olduğu y ekseninde üzerindeki değeri, İYM'un verimine eşittir, çünkü bu noktada reformere yakıt gönderilmemektedir. İYM'un ısı veriminin aynı kalması durumunda, verimlilik eğrileri, ön karışım oranının artışıyla hibrit sistemin ısı verimini arttırmaktadır. Bunun sebebi yakıt pilinin veriminin İYM'un veriminden daha yüksek olmasının yanında, reformer üzerinden bir miktar egzoz ısısının geri kazanılmasıdır. Yükün artışıyla daha fazla güç üretilmesi için aynı hacim enerji yoğunluğu düşük sentez gazı yerine sıvı yakıtla doldurularak, yük arttıkça ön karışım oranı da 0'a yaklaşır. Bu sayede düşük yüklerde İYM'un ısı veriminin düşmesi sonucunda ortaya çıkan kayıplar, yakıt pilinin daha yüksek ısı verimi sayesinde karşılanacaktır. Yükün artmasıyla, kalan gazın düşük enerji yoğunluğundan dolayı, reformerden çekilen sentez gazı azaltılarak, İYM'un dolgusundaki kalan gaz miktarı düşürülürken, sıvı yakıt miktarı arttırılacaktır. Böylece ön karışım oranı azalsa da İYM'un artan yükte ısı verimi arttığından, sistem verimliliğinde düşüş olmayacaktır. Yakıt pilinin artan yükte beraber verimliliği düşeceğinden, yüksek yüklerde yükün daha fazla bir kısmının İYM tarafından karşılanması, hibrit sistemin ısı verimindeki yükten kaynaklanan dalgalanmaları azaltacaktır.



**Şekil 5.5:** Hibrit Sistem'in ısı verimi.

Sonuç olarak hibrit sistemin ısı verimi, sisteme güç sağlayan İYM ve yakıt pillerine oranla, yükte beraber daha az değişecektir. Hibrit sistemin ısı verimi, İYM'un veriminin %20, ön karışım oranının 1 olması halinde %29,5'e kadar çıkarılabilmektedir. Bu sayede ısı verimde %50'lik bir artış sağlandığından, yakıt tüketimi de bu oranda azaltılmış olur. Yükün daha da düştüğü durumlarda sadece İYM'un tüm yükü karşılamasına oranla sağlanan ısı verim artışı daha da etkilidir. Yukarıda İYM'un ısı verimi varsayılarak hesaplama yapılmıştır. Varsayılan bu ısı veriminin hesaplanması için motorun ürettiği indike güç ( $P_i$ ) hesaplanarak, motorda yakılan yakıtın kimyasal enerjisine oranlanacaktır. Önkarışım oranının değiştirilmesiyle İYM'un yakıtının içeriği değiştiğinden, bu durumun motorun ısı verimi üzerindeki etkisi incelenecektir.

## 5.2 Farklı Yakıt Ve Yakıt Karışımları İçin Isıl Verimin Hesaplanması

Emme zamanı sonunda silindire emilmiş olan dolgunun ( $n_\pi$ ) mol adedinin, 1 mol yakıt başına silindire emilen dolgunun mol adedine ( $n_{0T}$ ) oranı, silindire emilen yakıtın mol adedidir ( $n_{YK}$ ). 1 mol yakıtla beraber silindire emilen gazların mol adetleri denklem (3.43)'de tepken vektörüyle ( $\mathbf{n}_0$ ) tanımlanmıştır. Tepken vektörünün elemanlarının toplamı, 1 mol yakıtla beraber silindire emilen gazların

toplam mol adedini ( $n_{0T}$ ) verecektir. Bu toplam mol adedi denklem (5.21)'de, motora yakıt ve havadan başka bir şey emilmediğinden, HFK ve denklem (3.32)'de tanımlanan minimum oksijen miktarına  $o_{\min}$  bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$n_{Y_k} = \frac{n_{\pi}}{n_{0T}}, \quad n_{0T} = \sum_{m=1}^j n_{0m} \Rightarrow n_{0T} = \lambda \cdot o_{\min} \cdot 4,76 + 1 \quad [\text{mol/mol Yakıt}] \quad (5.21)$$

$n_{\pi}$ [mol]:Emme zamanı sonunda motordaki gazların mol adedi

$n_{Y_k}$ [mol]:Bir çevrimde silindire giren yakıt miktarı

$n_{0T}$ [mol/mol Yakıt]: 1 mol yakıtle beraber silindire emilen gazın mol adedi

İzooktan, metanol ve hidrojenin stökiyometrik ( $\lambda=1$ ) yanması için  $n_{0T}$  denklem (5.22)'de hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned} o_{\min}^{C_8H_{18}} &= 12,5 & n_{0T}^{C_8H_{18}} &= 1 \cdot 12,5 \cdot 4,76 + 1 = 60,5 \quad [\text{mol/mol Yakıt}] \\ o_{\min}^{CH_3OH} &= 1,5 & n_{0T}^{CH_3OH} &= 1 \cdot 1,5 \cdot 4,76 + 1 = 8,14 \quad [\text{mol/mol Yakıt}] \\ o_{\min}^{H_2} &= 0,5 & n_{0T}^{H_2} &= 1 \cdot 0,5 \cdot 4,76 + 1 = 3,38 \quad [\text{mol/mol Yakıt}] \end{aligned} \quad (5.22)$$

$o_{\min}^{C_8H_{18}}$  :  $C_8H_{18}$ 'ın minimum oksijen mol adedi,  $o_{\min}^{H_2}$  :  $H_2$ 'nin minimum oksijen mol adedi  
 $o_{\min}^{CH_3OH}$  : Metanolün minimum oksijen mol adedi

Denklem (5.22)'ye göre yakıtın benzin olması halinde silindire emilen dolgu hacminin sadece %1,7'si yakıtken, metanol için bu oran %12'ye, hidrojen içinse %30'a çıkmaktadır. Bu değerler kaynakçadaki değerlerle örtüşmektedir [128]. Silindire emilen dolgunun mol adedinin ( $n_{\pi}$ ) hesaplanması için, emme subabının kapandığı sırada silindir içindeki dolgunun sıcaklık ve basıncının belirlenmesi gereklidir. Bu değerlerin bilinmesi durumunda, ideal gaz denkleminin kullanılmasıyla, dolgunun mol adedi bulunur. Ancak piston içindeki gaz sıcaklığı ve basıncı, emme zamanında pistonun ÜÖN'dan, AÖN'ya hareketi sürecinde değişir. Bu miktar, silindir içindeki basıncın KMA'ya bağlı olarak hesaplandığı, çevrim hesabıyla kesin olarak belirlenecek olsa da, manifold şartlarını kullanarak, buna yakın bir mol adedini ( $n_{0i}$ ) denklem (5.23)'de belirlenmiştir. Silindir içindeki basınç manifold basıncından daha düşük, sıcaklık manifolddaki gaz sıcaklığından daha yüksek olduğundan, emme zamanı sonunda silindirdeki gerçek mol adedi ( $n_{\pi}$ ) bu miktardan ( $n_{0i}$ ) daha az olacaktır. Manifolddaki gerek sıcaklık gerekse basınç için standart şartlar varsayılarak ve de silindir hacminin ( $V_h$ ) yerleştirilmesiyle  $n_{0i}$  hesaplanabilir. Bu değer, silindire emilen gazın içeriğinden bağımsızdır. Motorun parametreleri için Çizelge 3.2'deki değerler kullanılmıştır.

$$n0_i = \frac{p_0 \cdot V_h}{R_u \cdot T_0} \quad [mol], \quad (5.23)$$

$$p_0 = 101325 \text{ Pa}, T_0 = 298K, \quad V_h = s \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \Rightarrow n0_i = 0,012 [mol]$$

$n0_i$ [mol]: Silindirin standart şartlarda silindirin içinde alacağı gaz miktarı

Silindirin volümetrik verimi ( $\eta_v$ ) kaynakçada [74], silindirde emme zamanı sonundaki yoğunluğun ( $\rho_\pi$ ), manifold yoğunluğuna oranıdır. Bu verim denklem (5.24)'de görüldüğü gibi, silindirdeki şartlara göre silindire dolacak mol adedinin, manifold şartlarında silindire girecek mol adedine oranıdır. Bir motorun volumetrik veriminin artışıyla, aynı silindir hacminden, daha fazla güç elde etmek mümkün olur.

$$\eta_v = \frac{\rho_\pi}{\rho_0} = \frac{m_\pi / V_h}{m_0 / V_h} = \frac{n_\pi / V_h}{n0_i / V_h} = \frac{n_\pi}{n0_i} \quad (5.24)$$

$\eta_v$ [-]: Volumetrik verim

Yukarıda hesaplanan mol adedi ve tepken vektörünün elemanlarının toplamının belirlenmesiyle elde edilen, silindire bir çevrimde standart şartlar altında giren yakıt miktarı hesaplanarak, bu değer denklem (3.81)'de gösterildiği gibi yakıtın alt ısıl değeriyle çarpılırsa, standart şartlardaki yakıt hava karışımının enerjisi elde edilmiş olur. Bu enerji, silindirin hacmine bölünerek, ilgili yakıt hava karışımının standart şartlardaki enerji yoğunluğu ( $q_{yk}^\circ$ ) denklem (5.25)'de bulunmuş olur.

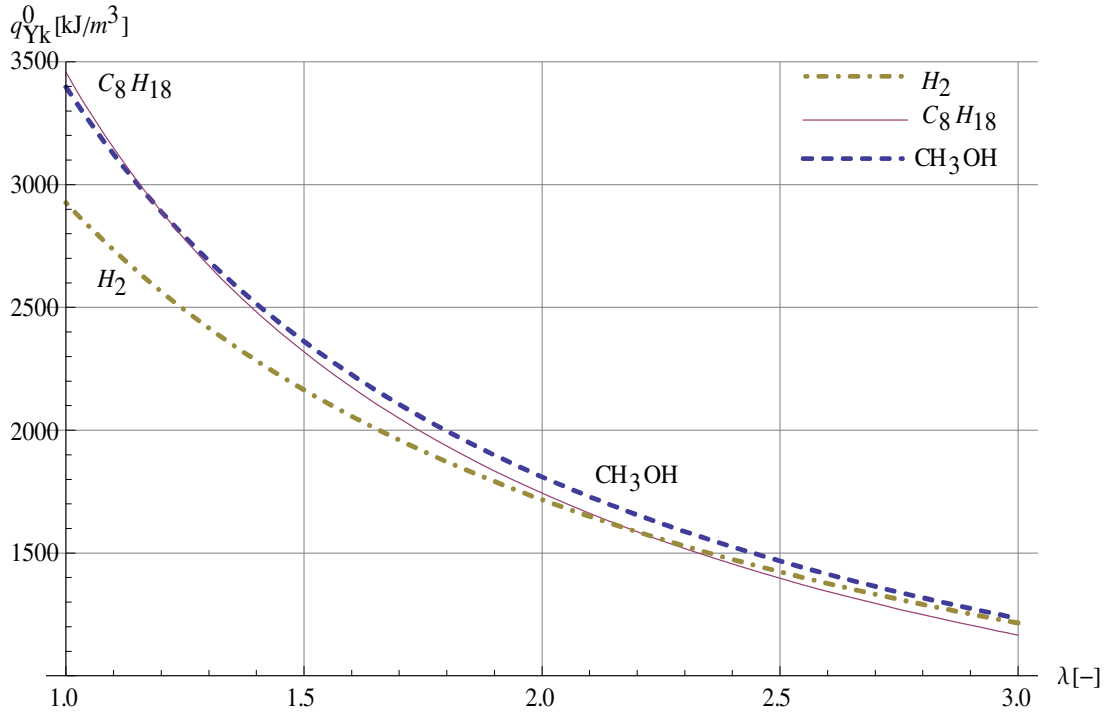
$$q_{yk}^\circ = \frac{Q_{yk}}{V_h} \quad (5.25)$$

$$q_{yk}^\circ = \frac{Hu^\circ \cdot n_{yk}^0}{V_h} = \frac{Hu^\circ}{V_h} \cdot \frac{n0_i}{n0_T} = \frac{p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{Hu^\circ}{n0_T} = \rho_0 \cdot \frac{Hu^\circ}{n0_T} \quad [kJ/m^3]$$

$Q_{YK}$ [kJ]: Çevrim sırasında motora emilen yakıtın enerjisi

$q_{yk}^\circ$ [kJ/m<sup>3</sup>]: Motorun standart şartlarda emdiği dolgunun enerji yoğunluğu

**Şekil 5.6'**da gösterilen H<sub>2</sub>, metanol veya izooktan yakıtlarından birinin havayla karışımından oluşan taze dolgunun, hava fazlalık katsayısına bağlı enerji yoğunluğu gösterilmiştir. Tekil bir yakıt için enerji yoğunluğu, denklem (5.25)'e göre sadece yakıtla ilgili bir özellik olup, motorun parametrelerinden bağımsızdır.



**Şekil 5.6:** Yakıt – hava karışımının standart şartlardaki enerji yoğunluğu.

Şekil 5.6'ya göre stökiyometrik hidrojen hava karışımının enerji yoğunluğu, stökiyometrik izooktan hava karışımının enerji yoğunluğundan %19 daha azdır. Stökiyometrik metanol hava karışımının enerji yoğunluğuyorsa, şekilde görüldüğü gibi, izooktan hava karışımının enerji yoğunluğundan çok da farklı değildir. Hava fazlalık katsayısının artışıyla izooktan-hava karışımının enerji yoğunluğu diğer 2 yakıtın havayla karışımlarına göre daha hızlı düşmektedir. Hava fazlalık katsayısı 1.1'den fazlaysa metanol karışımının enerji yoğunluğu, 2.2'den fazlaysa hidrojen karışımının enerji yoğunluğu, izooktan hava karışımının enerji yoğunluğunu geçer.

Eğer önkarişimli bir yakıt kullanılmaktaysa, bunun alt ısıl değeri, tepken vektörü ve buna bağlı tüm parametreler, tek bir yakıtın kullanılmasına göre farklılık gösterecektir. Bu çalışmada kullanılan önkarişimli yakıtın gerek denklem (3.43)'deki tepken vektörü, gerekse denklem (3.32)'de verilen minimum oksijen miktarı daha farklı şekilde hesaplanır, çünkü silindire giden yakıt karışımı ve dolgunun içeriği, önkarişım oranı ve reformer verimliliğine bağlı olarak değişmektedir. Öncelikle denklem (3.43)'de tek bir yakıtın kullanılması durumunda geçerli olan tepken vektörü, bu çalışmadaki türde bir yakıt karışımının kullanılmasına göre denklem (5.26)'da yeniden tanımlanacaktır. Vektörde bulunan ch katsayısı, dolgudaki CO<sub>2</sub>'in mol adedinin (n<sub>CO2</sub>), H<sub>2</sub>'nin mol adedine (n<sub>H2</sub>) oranıdır. Diğer katsayı mh ise, metanolün mol adedinin (n<sub>m</sub>) H<sub>2</sub>'nin mol adedine oranıdır. Motorun dolgusuna direk

karıştırılan sıvı yakıt, metanolden farklı bir yakıtısa, bu durumda mh, bu yakıtın miktarının H<sub>2</sub>'in miktarına oranıdır.

$$\mathbf{n0} = [H, O, OH, NO, H_2, H_2O, CO, CO_2, O_2, N_2, CH_3OH, C]^T \quad (5.26)$$

$$ch = n_{CO_2} / n_{H_2}, \quad mh = n_m / n_{H_2}$$

mh[mol/mol H<sub>2</sub>]:1 mol H<sub>2</sub> ile emilen metanolün mol adedi

ch[mol/mol H<sub>2</sub>]:1 mol H<sub>2</sub> ile emilen CO<sub>2</sub>'in mol adedi

İYM'un dolgusuna direk karıştırılan metanolün, önkarişimli yakıttaki hidrojene oranının (mh) belirlenmesi için, denklem (2.19)'daki ön karışım oranına (r<sub>p</sub>) bağlı, havaya direk karıştırılan yakıtın enerjisiyle (Q<sub>d</sub>), ön karışimli yakıtın enerjisi (Q<sub>p</sub>) arasındaki bağıntı kullanılır. Böylece mh katsayısı denklem (5.27)'de, önkarişım oranına bağlı olarak belirlenmiş olur. Önkarişimli yakıtta, hidrojenden başka ısıl değer içeren yakıt olmadığı varsayılmıştır. Bunun için reformerdeki dönüşümün %100 olduğu varsayılp, kalan gazdaki CO'in miktar ve enerjisi ihmal edilmiştir. Önkarişım oranıyla, mh arasındaki bağıntı, dolguya ilave edilecek sıvı yakıtın miktarının kontrol edilmesi için kullanılabilir.

$$\dot{Q}_d = \dot{Q}_p \cdot \frac{1-r_p}{r_p} \Rightarrow n_m \cdot Hu_m^\circ = n_{H_2} \cdot Hu_{H_2}^\circ \frac{1-r_p}{r_p}, \quad mh = \frac{n_m}{n_{H_2}} \quad (5.27)$$

$$mh = \frac{Hu_{H_2}^\circ}{Hu_m^\circ} \cdot \frac{1-r_p}{r_p} [-]$$

n<sub>m</sub>[mol]: Dolgudaki metanolün mol adedi

Tepken vektöründe, reformerin kalan gazındaki CO<sub>2</sub> miktarının, yine bu gazdaki H<sub>2</sub> miktarına oranının (ch) denklem (5.28)'de belirlenmesi için, denklem (2.11)'deki metanolün reformlama tepkimesindeki stökiyometrik katsayılar kullanılır. Reformerde dönüşümün 100% olması durumunda H<sub>2</sub>'e dönüşen mol akımı, reformere beslenen metanolün mol akımının (F<sub>m0</sub>) 3 katıdır. Ancak bunun bir kısmı (F<sub>h,perm</sub>) membrandan geçerek yakıt piline giderken, geri kalanı (F<sub>h</sub>), kalan gazın içinde, İYM'un dolgusuna karışır. Membrana sızan hidrojenin miktarı denklem (3.21)'de tanımlanan ve reformerin parametrelerine bağlı olarak hesaplanabilen reformer verimliliğiyle, reformere beslenen metanol miktarına bağlı olarak hesaplanabilir. Kalan gazın içindeki CO<sub>2</sub>'in molar akımıysa (F<sub>c</sub>), 100% dönüşüm halinde metanolün reformer girişindeki molar akımına eşit olacaktır.

$$ch = \frac{F_c}{F_h}, F_h = 3 \cdot F_{m0} - F_{h,perm}, F_c = F_{m0}, F_{h,perm} = \frac{Hu_m^\circ}{Hu_{H2}^\circ} \cdot \eta_{REF} \cdot F_{m0} \quad (5.28)$$

$$\Rightarrow ch = \frac{1}{3 - \eta_{REF} \cdot Hu_m^\circ / Hu_{H2}^\circ} \quad [-]$$

Hesaplanan katsayıda (ch) bulunan reformer verimliliği, sistemde yakıt pili kullanılmaması ve reformlanan gazın tamamının İYM'a gönderilmesi durumunda, 0 olarak yerleştirilir. Bu tür bir sistem, hibrit bir sistem olmasa da, İYM'un egzoz gazının ısısını reformlama tepkimesi yardımıyla değerlendirdiğinden, denklem (5.20)'de hesaplanmış olan hibrit sistem verimi, reformer veriminin 0 yerleştirilmesiyle, aynı şekilde geçerli olur.

Tepken vektöründe bulunan oksijen ve azotun hidrojene bağlı olan mol adedinin denklem (5.29)'da belirlenmesi içinse, yakıt karışımının minimum oksijen ihtiyacı ( $o_{min}$ ) hesaplanır. Bu miktar, dolgudaki her iki yakıtın oksijen ihtiyaçlarının toplamı olarak elde edilir. Karışımdaki metanolün mol adedinin, hidrojenin mol adedine oranı (mh), denklem (5.27)'de ön karışım oranına bağlı olarak hesaplanmıştır. Metanol ve hidrojenin minimum oksijen ihtiyacı denklem (3.32)'deki saf bir yakıtın oksijen ihtiyacına göre belirlenerek denkleme oturtulur.

$$n_{O2} = o_{min} \cdot \lambda \cdot (n_{H2} + n_m) = \lambda \cdot (o_{min}^{H2} \cdot n_{H2} + o_{min}^m \cdot n_m)$$

$$n_{O2} = \lambda \cdot n_{H2} \cdot (o_{min}^{H2} + o_{min}^m \cdot mh) \Rightarrow \frac{n_{O2}}{n_{H2}} = \lambda \cdot (o_{min}^{H2} + o_{min}^m \cdot mh) = \lambda \cdot o_{min} \Rightarrow \quad (5.29)$$

$$o_{min} = (o_{min}^{H2} + o_{min}^m \cdot mh) = 0,5 + 1,5 \cdot mh$$

Tepken vektörünü oluşturan tüm parametrelerin belirlenmesiyle, 1 mol yakıtla beraber, silindire giren dolgudaki gazların toplam mol adedi ( $n_{0T}$ ) denklem (5.30)'da hesaplanmış olur. Tepken vektöründeki tüm değişkenler sadece önkarişım oranı ve reformer verimliliğine bağlıdır. Önkarişım oranı, kalan gazın kısılabildiği kelebek ve motora beslenen sıvı yakıt pompasıyla ayarlanabilirken, reformer verimliliği, reformer parametrelerine bağlı olarak fazla değişiklik göstermeyen bir değerdir. Bu çalışmadaki reformer verimliliği, yukarıda %39,5 olarak hesaplanmıştır.

$$n_{0T} = \sum_{k=1}^j n_{0k} \Rightarrow n_{0T} = 1 + m_h + c_h + 4,76 \cdot \lambda \cdot o_{min} \quad [\text{mol/mol Yakıt}] \quad (5.30)$$



Denklem (2.18)'deki tanıma göre, ön karışimli yakıtın enerjisinin ( $Q_p$ ), ön karışım oranına ( $r_p$ ) bölümü, silindire emilen toplam yakıt enerjisidir. Ön karışimli yakıt enerjisiyse, motora giren hidrojenin mol adediyle alt ısıl değerinin çarpımıdır. Hidrojenin mol adediyle, motora giren dolgunun mol adedinin, denklem (5.30)'daki tepken vektörünün elemanlarının toplamına ( $n_{0T}$ ) oranıdır. Bu tanımlamalara bağlı olarak, bir çevrimde silindire emilen yakıtın toplam enerjisi ( $Q_{Yk}$ ) denklem (5.31)'de hesaplanmıştır.

$$Q_{Yk} = Q_t = \frac{Q_p}{r_p} = \frac{Hu_{H_2}^\circ \cdot n_{H_2}}{r_p}, \quad n_{H_2} = \frac{n_i}{n_{0T}} \Rightarrow Q_{Yk} = \frac{Hu_{H_2}^\circ}{r_p} \cdot \frac{n_i}{n_{0T}} \quad [J] \quad (5.31)$$

Şekil 5.6'da standart şartlardaki metanol, hidrojen ve izooktan hava karışımlarının HFK'na bağlı enerji yoğunluğu gösterilmiştir. Bu defa, denklem (5.31)'de belirlenen ön karışimli yakıtın ısı, silindir hacmine oranlanarak, metanol-hidrojen-hava karışımının standart şartlardaki enerji yoğunluğu, ön karışım oranına bağlı olarak denklem (5.32)'de belirlenmiştir.

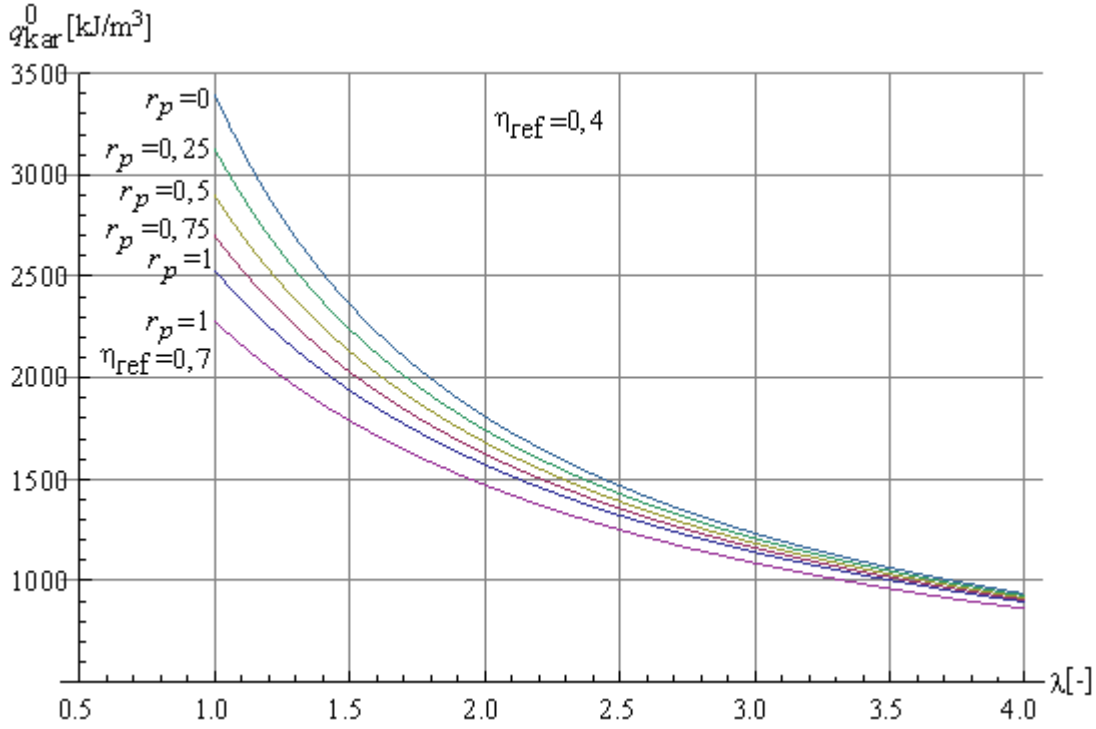
$$q_{kar}^0 = \frac{Q_{Yk}}{V_h} = \frac{n_{0i}}{V_h} \cdot \frac{Hu_{H_2}^\circ}{n_{0T} \cdot r_p} = \frac{\rho_0}{r_p} \cdot \frac{Hu_{H_2}^\circ}{n_{0T}} \quad [kJ/m^3] \quad (5.32)$$

$q_{kar}^0$  [kJ/m<sup>3</sup>]: Önkarişimli dolgunun standart şartlara bağlı enerji yoğunluğu

Metanol-hidrojen-hava karışımının standart şartlardaki enerji yoğunluğu Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Parametre olarak önkarişım oranı kullanılmış, eğrilerin en alta olanı haricinde, diğerleri için reformer verimliliği 0.4 olarak hesaba yerleştirilmiştir. Sadece en alttaki eğri, reformer verimliliğinin, enerji yoğunluğu üzerindeki etkisini göstermek amacıyla farklı bir reformer verimliliği (0.7) için çizilmiştir. Ön karışım oranının artmasıyla, karışım içindeki hidrojen ve CO<sub>2</sub>'in miktarı arttığından, karışımın enerji yoğunluğu azalmaktadır. Reformer verimliliğinin artışı da yakıt piline taşınan hidrojeni arttırmışından dolayı, karışımındaki CO<sub>2</sub> oranını arttırdığından, yine enerji yoğunluğunu azaltır. Enerji yoğunluğu aynı zamanda HFK ile de azalır.

Özellikle yükün düşmesiyle, karışımın enerji yoğunluğunun düşmesi istenilmektedir. Mevcut dıştan ateşlemeli motorlarda, motora giren karışımın basıncının azaltılmasıyla (manifold basıncı) bu mümkündür. Ancak hidrojenin, metanole ama özellikle de benzine oranla daha fakir karışımları da ateşlenebilir. Motora giren karışımın basıncının düşürülmesi yerine, ön karışım oranı 1'de tutularak, HFK

katsayısının artırılmasıyla da karışımın enerji yoğunluğu düşürülür. Yükün artışıyla da daha yüksek güç elde edilmesi için, önce HFK azaltılacak, yani havaya daha çok ön karışimli yakıt eklenecek, yükün daha da artması durumundaysa, ön karışimli yakıtın tamamı metanolla ikame edilerek, ön karışım oranı 0'a yaklaştırılacaktır. Reformer verimliliğinin artışı, aynı önkarişım oranına sahip eğriler arasındaki mesafeyi arttırırken, önkarişım oranı 0 olan eğrinin yeri değişmez.



Şekil 5.7: Metanol-hidrojen-hava karışımının enerji yoğunluğu.

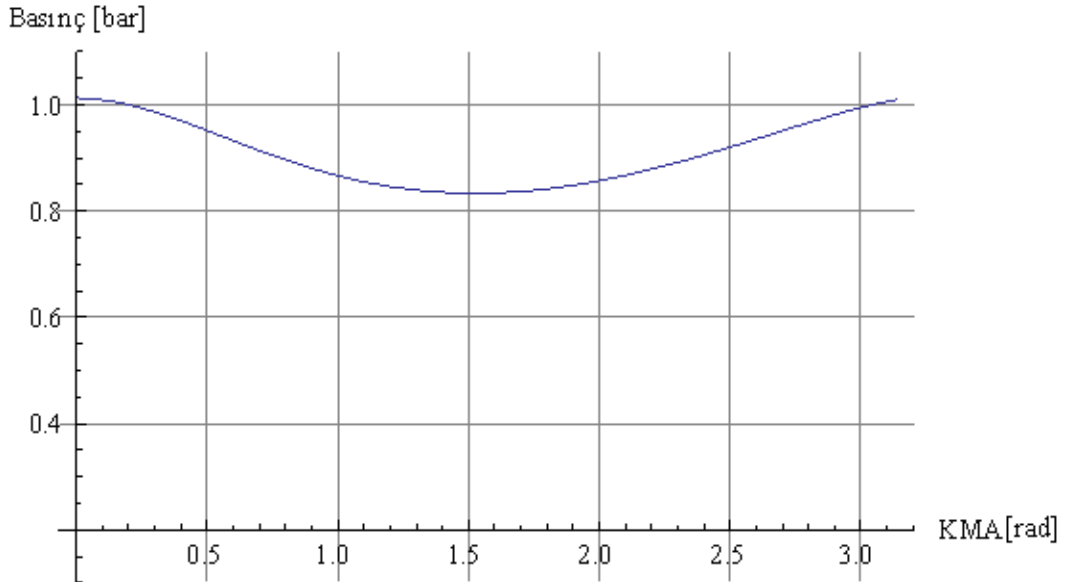
Önkarişimli yakıtın enerjisi ve içeriği farklı parametrelere göre belirlendikten sonra, motorun üreteceği gücün belirlenmesi için yapılacak çevrim analizine geçilir. Çevrim analizinin başlıca amacı, silindir içindeki basıncın KMA'ya göre nasıl değiştiğinin bulunmasıdır. Emme zamanında silindirdeki dolgunun mol adedi değişimi ( $dn_i$ ), denklem (3.59) ve denklem (3.60)'da tanımlanan diferansiyel denklem sisteminin çözülmesiyle elde edilecektir. Denklem sisteminin başlangıç şartları, KMA'nın 0 derece olduğunda, basıncın emme manifoldu basıncına eşit, mol adedininse silindirde egzoz zamanı sonunda kalan gazın mol adedine ( $n_c$ ) eşit olduğu şeklinde denklem (5.33)'de tanımlanmıştır. Sıkıştırma hacminde kalan mol adedi denklem (3.77)'de belirlenen kalan gaz oranı ve emme zamanı sonunda motora emilen toplam kütle ( $m_T$ ) ve egzoz gazlarının molar kütesine ( $M_b$ ) bağlıdır. Ancak bu kütle, denklem

çözülmeden elde edilemeyeceğinden, denklem (5.23)'de hesaplanan standart şartlarda strok hacmine emilen dolgunun mol adediyle  $n_0$  yakınsanmıştır.

$$\frac{dp_\theta}{d\theta} = \frac{\kappa}{V_\theta} \cdot \left( R_u \cdot T_i \cdot \frac{dn_i}{d\theta} - p_\theta \cdot \frac{dV_\theta}{d\theta} + \frac{\kappa-1}{\kappa} \cdot \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} \right) \quad (5.33)$$

$$\frac{dn_i}{d\theta} = \frac{\dot{m}}{M_u \cdot 2\pi \cdot n_d}, \quad n[0] = n_c \approx x_c \cdot n_0, \quad p[0] = p_i$$

Diferansiyel denkleminin çözümüyle, gerek silindir basıncı, gerekse silindir içindeki mol adedi, KMA'ya bağlı bir fonksiyon olarak elde edilmiştir. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi, silindir içindeki basınç, pistonun en yüksek hızla hareket ettiği, ölü noktaların ortasında ( $\theta=\pi/2$ ) minimum değerine ulaşmaktadır.



Şekil 5.8: Emme zamanındaki silindir basıncı.

Emme subabı, emme subabı gecikme açısına bağlı olarak, sıkıştırma zamanının başlangıcında kapanmaktadır. Ancak hesaplamada, emme manifoldundaki gazın, dinamik basıncı yerine statik basıncı kullanıldığından, hesaplamada subabın, silindir AÖN'ya ulaştığında kapandığı varsayılmaktadır. Bunun bir sebebi de, yapılan hesaplamada subabın kesit alanının sabit tutulmasıdır. Oysa gerçekte, sübab kamın şekline göre açıldığından, sübabın kesit alanı da KMA'ya bağlı bir fonksiyondur. Elde edilen mol adedi fonksiyonuna  $n[\theta]$ ,  $\theta=\pi$  değerinin yerleştirilmesiyle, AÖN'da silindir içindeki toplam mol adedi elde edilir. Bu mol adedinden, kalan gazın mol adedinin ( $n_c$ ) çıkarılmasıyla, emme zamanında, dışarıdan emilmiş olan dolgunun ve yakıtın mol adedi denklem (5.34)'de hesaplanmıştır.

$$n_i = n[\pi] - n_c \Rightarrow n_{YK} = \frac{n[\pi] - n_c}{n0_T} \quad [\text{mol}] \quad (5.34)$$

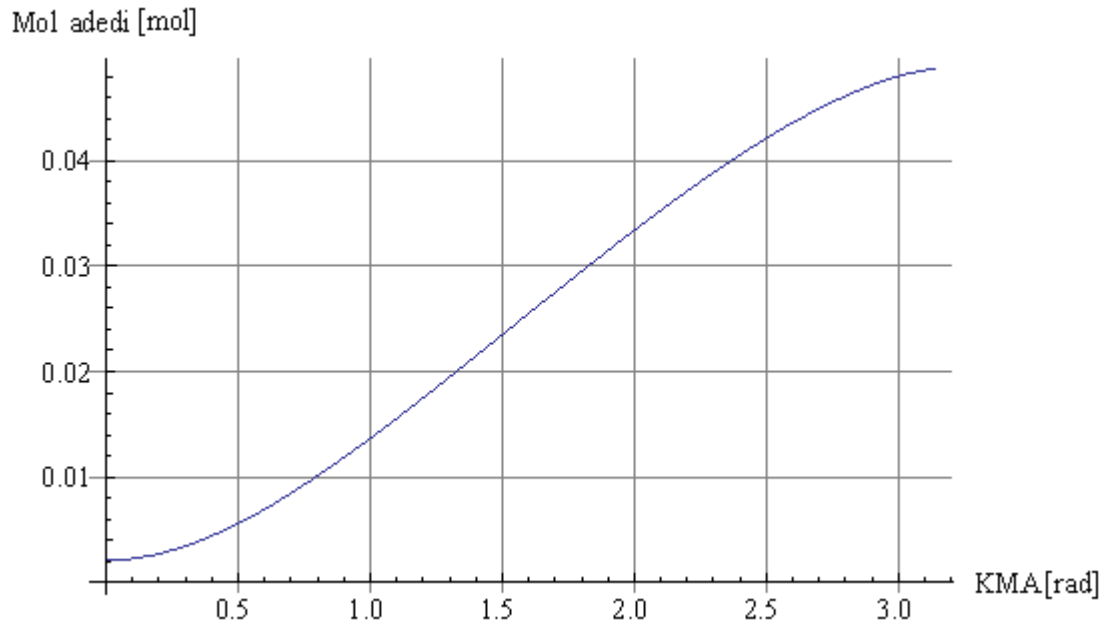
$n[\theta]$  [mol]: Pistondaki gazların mol adedi,  $n_c$  [mol]: Kalan gazın mol adedi  
 $n_i$  [mol]: Emme zamanında pistona emilen dolgunun mol adedi  
 $n_{YK}$  [mol]: Dolgudaki yakıtın mol adedi (önkarışımli dolguda  $H_2$ 'in mol adedi)

Emme zamanının sonundaki mol adedinin, dolgunun ortalama molar kütlesi ( $M_u$ ) ile çarpılmasıyla, silindir içindeki gazların toplam kütlesi ( $m_T$ ) denklem (5.35)'de hesaplanır. Yanma sürecinde mol adetleri değışse de kütle sabit kalır.

$$m_T = M_u \cdot n[\pi] \quad [\text{kg}] \quad (5.35)$$

$m_T$  [kg]: Çevrime giren dolgunun toplam kütlesi

Şekil 5.9'de görüldüğü gibi, pistonun yavaşlayarak yön değıştirdiği ölü noktalara yakın KMA'ları haricinde, dolgunun silindirde birikimi KMA'na göre doğrusal bir fonksiyon olarak görülebilir.



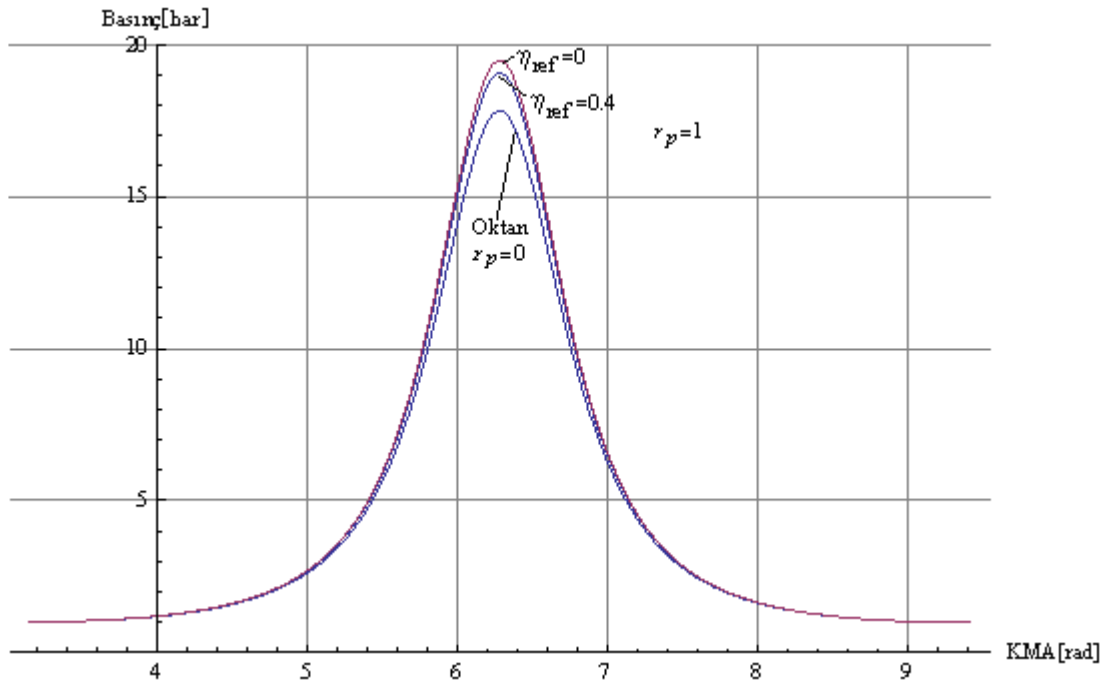
Şekil 5.9: Motordaki mol adedinin KMA'ya bağılı değışimi.

Silindirin sıkıştırma zamanı için geçerli olan diferansiyel denklemi, denklem (3.67)'de verilmiştir. Bu diferansiyel denkleminin, basınç için başlangıç şartı, emme zamanının sonundaki basınç  $p_{emme}[\pi]$  olacak şekilde denklem (5.36)'da tanımlanmıştır. Emme basıncının KMA'ya bağılı değışimi Şekil 5.8'de gösterilmiştir.

$$\frac{dp_{\theta}}{d\theta} = \frac{\kappa_u}{V_{\theta}} \cdot \left( -p_{\theta} \cdot \frac{dV_{\theta}}{d\theta} + \frac{\kappa_u - 1}{\kappa} \cdot \frac{\partial Q_s}{\partial \theta} \right), \quad p[\pi] = p_{\text{emme}}[\pi] \quad (5.36)$$

$p_{\text{emme}}[\theta]$  [Pa]: Emme zamanı sürecindeki basınç

Denklem (5.36)'nın çözümüyle elde edilen basınç, sıkıştırma zamanındaki basınç değişimini göstermekle beraber, aynı zamanda denklem (3.65)'de Woschni'ye göre yanma sırasındaki ısı geçişinin hesaplanması için gazların ortalama hızının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu denklemde  $p_m$  olarak belirtilen bu basıncın, sıkıştırma zamanı dışında ısı geçişinin belirlenmesi için kullanılmasından dolayı, denklemin çözümü, **Şekil 5.10'**da, sıkıştırma başlangıcındaki ve genişleme sonundaki AÖN'lar arasında gösterilmiştir.



**Şekil 5.10:** Sıkıştırma zamanı ve yanma olmaması halinde silindir basıncı ( $p_m$ ).

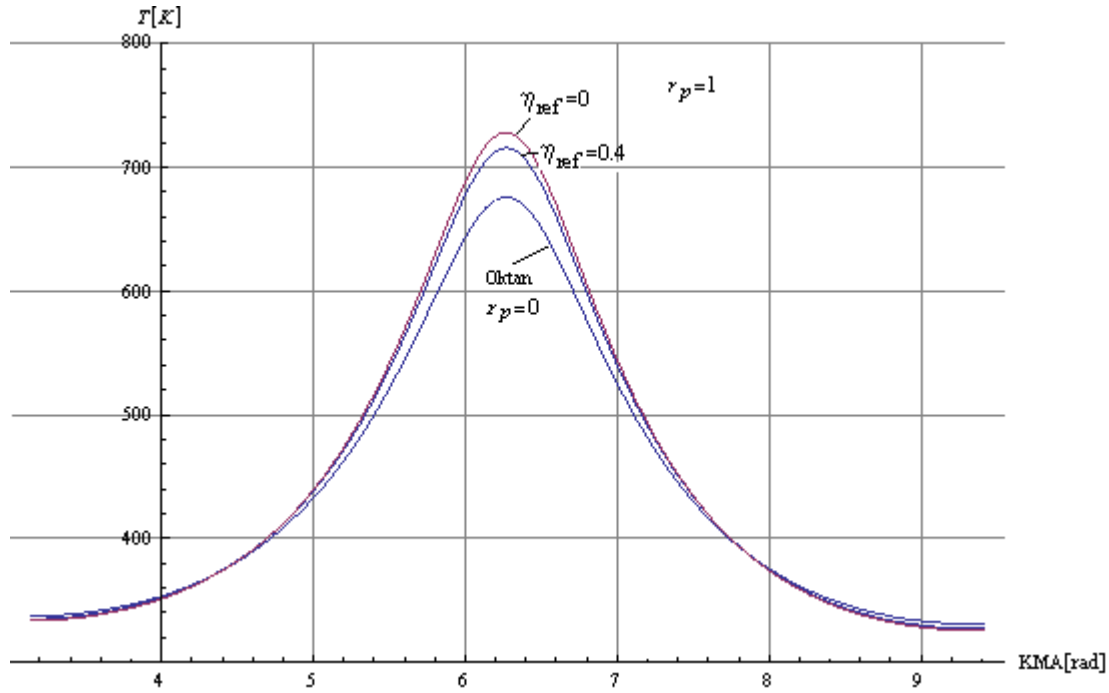
Gerek emme zamanı, gerekse sıkıştırma zamanında silindir içindeki sıcaklık, ideal gaz denkleminin kullanılmasıyla hesaplanmıştır. **Şekil 5.10'**daki sıkıştırma zamanındaki basınç fonksiyonu ve ideal gaz bağıntısıyla **Şekil 5.11'**deki KMA'ya bağlı dolgu sıcaklığı fonksiyonu ( $T_m$ ) elde edilir. Bu sıcaklık fonksiyonu da yukarıdaki basınç fonksiyonu gibi yanma başlangıcına kadar geçerlidir.

Yanma sürecinde KMA'na göre yanmış dolgu oranını gösteren denklem (3.72)'deki Vibe bağıntısı kaynakçadaki [134] parametreleriyle denklem (5.37)'de tanımlanmıştır. Ancak bağıntının  $\theta = \theta_0$  açısında verdiği yanmış dolgu oranının ( $x_b$ )

değeri 0'dır. Denklem (3.69) ve denklem (3.70)'den elde edilen denklem (5.38)'deki denklem sisteminde bölen olarak bulunan yanmış dolgu hacminin 0 olmaması için,  $\theta_0$  anında dolgunun çok az bir kısmının ( $x_0$ ) yanmış olması gerekir. Örneğin  $x_0$ , yanma başlangıcından  $0,01^\circ$  KMA sonra yanmış oran olarak denkleme yerleştirilirse,  $x_0$ 'ın denklem (5.37)'deki değeri  $8,9 \cdot 10^{-15}$  olacaktır. Bu derece küçük bir değer sonuçu üzerinde etkisi olmasa da, bölen kısmında yanmış dolgu hacminin 0 olmasına mani olacaktır.

$$x_b = x_0 + 1 - e^{-6,908 \cdot \left(\frac{\theta - \theta_0}{\Delta\theta}\right)^4} \quad \theta_0 = 2\pi - \frac{25^\circ}{180^\circ} \cdot \pi, \quad \Delta\theta = 2\pi + \frac{53^\circ}{180^\circ} \cdot \pi \quad (5.37)$$

$x_0[-]$ : Ateşlemenin ilk başladığı anda yandığı varsayılan dolgu miktarı



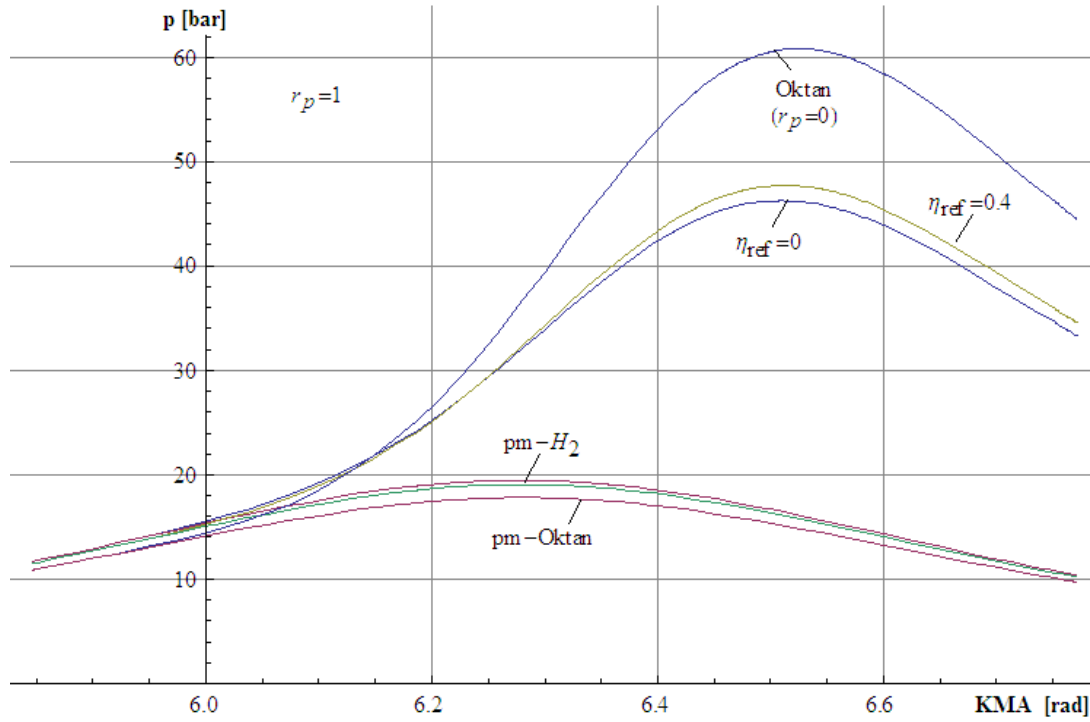
Şekil 5.11: Sıkıştırma zamanı veya yanma olmaması halinde sıcaklık ( $T_m$ ).

Piston üst ölü noktaya yaklaşırken, ateşleme avansına bağılı olarak yakıt hava karışımı bujiyle ateşlenir. Ateşleme avansı, karışımın ÜÖN'dan kaç derece önce ateşlendiğini belirler. Isıl verimin artırılması için, maksimum yanma basıncının ÜÖN'dan  $10-15^\circ$  KMA sonra oluşmalıdır [134]. Devir sayısının artışıyla, ateşleme avansının da artırılması gereklidir. Bu çalışmada kullanılan  $40 \text{ s}^{-1}$  krank mili devir sayısı için, ateşleme avansı  $25^\circ$ 'dir. Yanma için geçerli olan denklem (3.68), (3.69) ve (3.70)'de gösterilmiştir. Bu denkleme denklem (5.37)'deki yanmış ve yanmamış mol adetleri yerine yanmış kütle oranı  $x_b$  ve yanmış hacim  $V_b$  konulup, gerekli

sadeleştirmelerin yapılmasıyla, denklem (5.38)'deki denklem sistemi elde edilmiştir. Diferansiyel denkleminin başlangıç şartlarından basınç  $p(\theta_0)$ , yanmanın başladığı KMA'nın, sıkıştırma zamanında elde edilen fonksiyona  $p_m(\theta)$  yerleştirilmesiyle elde edilir. Yanmanın başladığı sıradaki, yanmış hacimse denklem (5.37)'de belirlenen, yanma başlangıcındaki yanmış kütle oranı ( $x_0$ ) ve ideal gaz denklemiyle belirlenir. Aynı ideal gaz bağıntısı, yanmış hacmin sıcaklığının ( $T_b$ ), yerleştirilmesi için de kullanılır. Denklem (5.38)'deki denklem sisteminin nümerik çözümü, yanma sürecindeki basınç ve yanmış bölgenin hacmini, KMA'na bağlı bir fonksiyon verir.

$$\begin{aligned}
 \text{Alev: } \sum_{\text{tepkenler}} n_{0,i} \cdot (\Delta h_{f,i} + h_{T_{u,i}} - h_{T^0,i}) &= \sum_{\text{ürünler}} n_i \cdot (\Delta h_{f,i} + h_{T_{ad,i}} - h_{T^0,i}) \\
 \text{Yanmamış}(u): \frac{dp_\theta}{d\theta} &= p_\theta \cdot \kappa_u \cdot \left( \frac{\frac{dV_b - dV_\theta}{d\theta} - \frac{dx_b}{d\theta}}{V_\theta - V_b} - \frac{1}{1 - x_b} \right) + \frac{\kappa_u - 1}{V_\theta - V_b} \cdot \frac{\partial Q_{s,u}}{\partial \theta} \\
 \text{Yanmış}(b): \frac{dp_\theta}{d\theta} &= p_\theta \cdot \kappa_b \cdot \left( -\frac{\frac{dV_b}{d\theta} + \frac{T_{ad}}{T_b} \cdot \frac{dx_b}{d\theta}}{V_b} + \frac{\kappa_b - 1}{V_\theta - V_b} \cdot \frac{\partial Q_{s,b}}{\partial \theta} \right) \quad (5.38) \\
 T_b &= \frac{p_\theta \cdot M_b}{m_T \cdot x_b \cdot R_u} \cdot V_b, \quad T_u = \frac{p_\theta \cdot M_u}{m_T \cdot (1 - x_b) \cdot R_u} \cdot (V_\theta - V_b) \\
 p[\theta_0] &= p_m[\theta_0], \quad V_b[\theta_0] = \frac{m_T \cdot x_0 \cdot R_u \cdot T_{ad}[\theta_0]}{p_m[\theta_0] \cdot M_b}
 \end{aligned}$$

**Şekil 5.12'**de izooktan ve iki farklı reformer verimi için hidrojenin yanması ile ilgili sonuçlar gösterilmiştir. **Şekil 5.6'**da görüldüğü gibi benzinin enerji yoğunluğu stökiyometrik hava yakıt karışımı için hidrojenin enerji yoğunluğundan %20 daha fazladır. Hidrojenin yanması sonucunda elde edilen en yüksek basınç da bu sebepten benzininkine oranla daha düşük çıkmaktadır. En yüksek basınca ÜÖN'dan 14° KMA sonra ulaşıldığı görülmektedir. Benzin ve metanolün havayla karışımları enerji yoğunluğu açısından benzerlik gösterdiğinden, ön karışım oranının düşürülerek, dolguya, sıvı metanolün direk ilave edilmesi durumunda, yanma basıncı eğrisinin, izooktanın yanma basıncı eğrisine doğru yaklaşacağı açıktır.



**Şekil 5.12:** Yanma Basıncı.

Genişleme zamanında da ortaya çıkan basınç fonksiyonuyla, motorun bir çevrimi boyunca elde edilen basınç fonksiyonunun denklem (3.79)'a yerleştirilmesiyle motorun indike işi ( $W_i$ ) hesaplanır. İndike işin denklem (3.82)'ye yerleştirilmesiyle de indike verim elde edilir. Çizelge 5.1'de çalışılan üç farklı duruma karşı gelen hesaplama için motorun ve yakıt pilinin ürettiği güçlere bağlı olarak hibrit sistem verimi gösterilmiştir. Çizelgenin ilk satırındaki hesaplamada yakıt piline hidrojen gönderildiği duruma karşı gelen hibrit sistem verimi görülmektedir.

**Çizelge 5.1:** Hibrit sistem verimi.

Yakıt	$r_p$	$\eta_{ref}$	$F_{m0}$	$Q_T$	$Q_{iyM}$	$F_{h,iyM}$	$P_{YP}$	$P_{iyM}$	Toplam	$\eta_{mlz}$
	[-]	[-]	[mol/s]	[kW]	[kW]	[mol/s]	[kW]	[kW]	[kW]	[-]
Metanol $\Rightarrow$ H <sub>2</sub>	1	0,4	0,130	87,91	58,3	0,24	14	20,5	34,5	39,25%
Metanol $\Rightarrow$ H <sub>2</sub>	1	0	0,085	61,6	61,6	0,25	0	19,3	19,3	33,62%
Oktan	0	0	0,015	79	79		0	29	29	36,71%

Çizelgedeki diğer sonuçlara oranla en yüksek verimin elde edildiği izlenmektedir. 3. sırada incelenmiş olan, yakıtın benzin (izooktan) olması durumunda, motordan elde edilen güç ve verim, güç yoğunluğunun daha yüksek olması sebebiyle, 2. sıradaki hidrojenin metanolden reformlanarak üretildiği ve tamamının yakıt piline gönderilmeden doğrudan İYM'a beslendiği sonuca göre daha yüksek çıkmıştır.

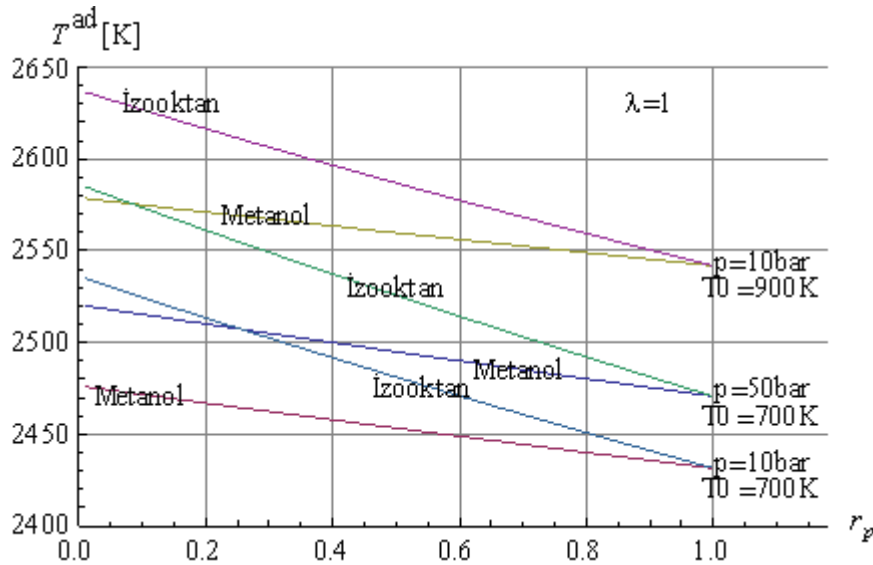


Ancak sıkıştırma oranının hidrojenle çalışılacak şekilde artırılması durumunda, 2. sıradaki hidrojenin sadece İYM’da yakıldığı durumda verimin artması mümkündür.

### 5.3 Metanolden Elde Edilen Sentez Gazının Yanma Ürünlerine Etkisi

Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de çalışmada kullanılan modelin kimyasal dengedeki yanma ürünlerinin dağılımı literatürle karşılaştırılarak, bu hesaplama sisteminin doğruluğu kanıtlanmıştır. Bu karşılaştırmayı takiben, izooktan ve metanolün, önkarişım oranının değiştirilmesinin, yanma ürünlerinden NO ve CO ile adyabatik alev sıcaklığına etkisi hesaplanacaktır. Sonuçlar kimyasal denge için geçerliken, egzoz salınımları, sıcaklığın düşüş hızına bağlı olup, ancak motorun gerçek çevrimiyle elde edilecek yanmış gazların sıcaklığına bağlı kinetik bir hesaplamayla belirlenebilir. Ancak kimyasal denge için geçerli değerler, kinetik hesaplamalarda da kullanılır.

Adyabatik yanma sonucundaki ürünlerin içeriği ve sıcaklığı ( $T^{ad}$ ) yanmamış dolgu sıcaklığına ( $T_0$ ) bağlıdır. Şekil 5.13’de metanol ve izooktanın adyabatik alev sıcaklığı, önkarişım oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Enerjinin korunumu sebebiyle adyabatik alev sıcaklığı yanmamış dolgu sıcaklığıyla artar. Adyabatik alev sıcaklığı yanma basıncıyla da artar. Ayrıca tüm önkarişım oranları için stökiyometrik hava-izooktan karışımının adyabatik alev sıcaklığı, stökiyometrik hava metanol karışımının alev sıcaklığından daha yüksektir.

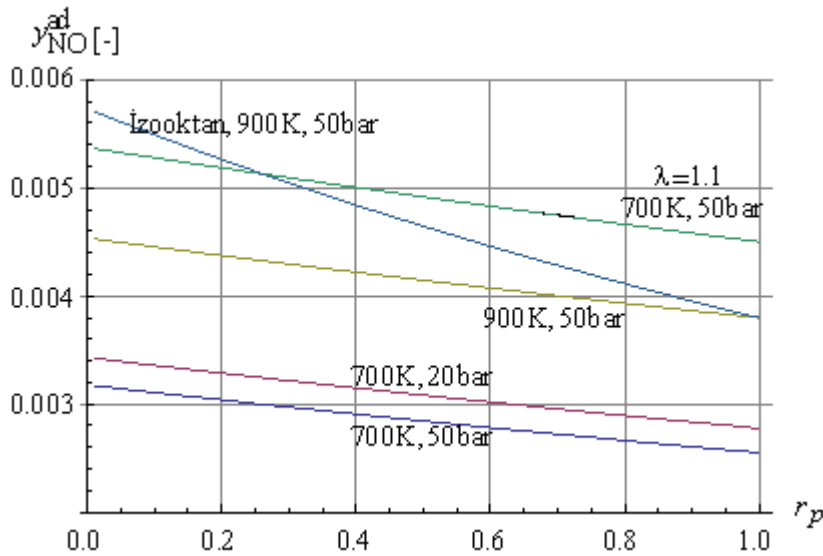


Şekil 5.13: Önkarişım oranının adyabatik alev sıcaklığına etkisi.

Diğer taraftan hidrojenin adyabatik alev sıcaklığı metanol ve izooktanınkinden daha yüksek olmasına rağmen, önkarişım oranının artmasıyla adyabatik alev sıcaklığın

azaldığı görülmektedir. Çünkü metanolden buharlı reformlama tepkimesiyle elde edilen sentez gazı %25 oranında CO<sub>2</sub> ile seyrelir. Yanma ürünleri arasında en yüksek molar özgül ısıya sahip olan CO<sub>2</sub>'in etkisi neticesinde, metanolün önkarişım oranı 0.01'den 1'e çıkarken, adyabatik alev sıcaklığında basınçtan bağımsız, ortalama 50 K'lik düşüş görülür. İncelenen HFK'da benzinin adyabatik alev sıcaklığı, metanolünkünden fazla olduğu için, önkarişım oranı artışıyla, benzinin adyabatik alev sıcaklığı yanma basıncının artışıyla 100 K ile 120 K arasında düşer. Denklem (5.27)'ye göre önkarişım oranının 0'a yaklaşmasıyla, sıvı yakıtın hidrojene oranının (m<sub>h</sub>) sonsuza yaklaşarak tanımsız olması, önkarişım oranının %1 ile %100 arasında değiştirilmesine sebep olmuştur. Bunun sebebi önkarişımlı yakıtın tepken vektörü elemanlarının hidrojenin mol adedine oranlanmasıdır. Sonuçta Şekil 5.13'deki eğriler y eksenini kesmemektedir.

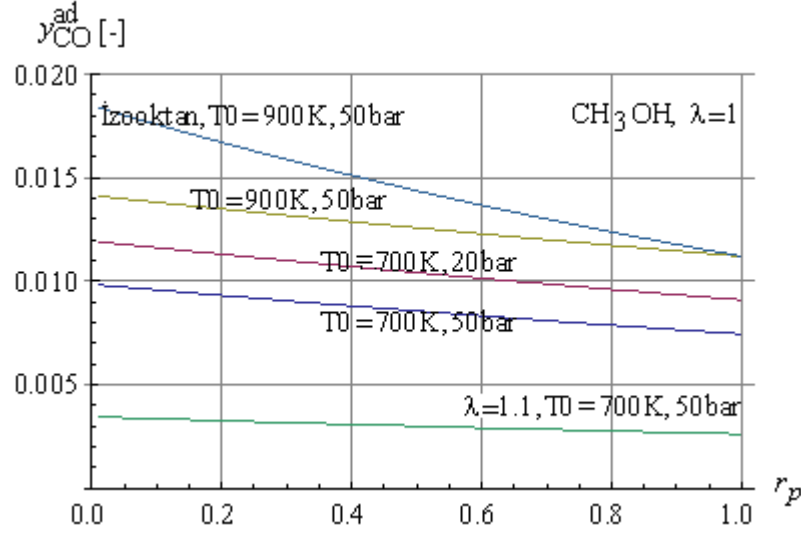
Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de NO ve CO gazlarının adyabatik yanma ürünleri içindeki oranına, farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Eğrilerde aksi belirtilmediği sürece, stökiyometrik hava yakıt karışımı seçilmiştir. Tüm diğer parametrelerden bağımsız olarak, incelenen oranların, önkarişım oranıyla doğrusal azalması, adyabatik alev sıcaklığının düşmesine bağlıdır. Eksik yanma ürünleri tepkime sıcaklığıyla arttığından dolgu sıcaklığı CO ve NO oranını artırır. Sabit yanma sıcaklığındaysa Le Chatalier prensibine göre yanma basıncı, toplam mol adedini (n<sub>Y</sub>) azalttığından, basıncın eksik yanma ürünlerini azalttığı gözlenir.



Şekil 5.14: Adyabatik yanma ürünleri: NO.

Eksik yanma ürünlerinin yanma basıncıyla azalarak daha fazla oranda tam yanma ürününe dönüşmesiyle, daha fazla enerjinin serbest kalmasını sağlayarak, Şekil

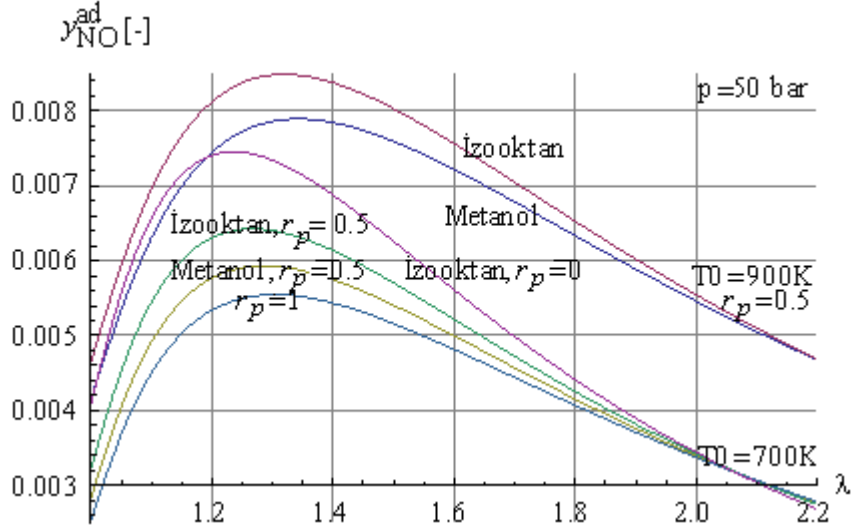
5.13'deki adyabatik alev sıcaklığının basınçla artmasına sebep olur. Ancak piston, kapalı bir sistemi sıkıştırdığı için, sıcaklık ve basınç birbirine bağlıdır. HFK stökiyometrik orandan 1.1'e çıktığında, yanma ürünleri içindeki oksijen arttığından, gerek CO gerekse N<sub>2</sub> daha fazla oranda yükseltgenir. Bundan dolayı HFK'nın bu orana artışı, CO oranını azaltırken, NO oranını artırır.



Şekil 5.15: Adyabatik yanma ürünleri: CO.

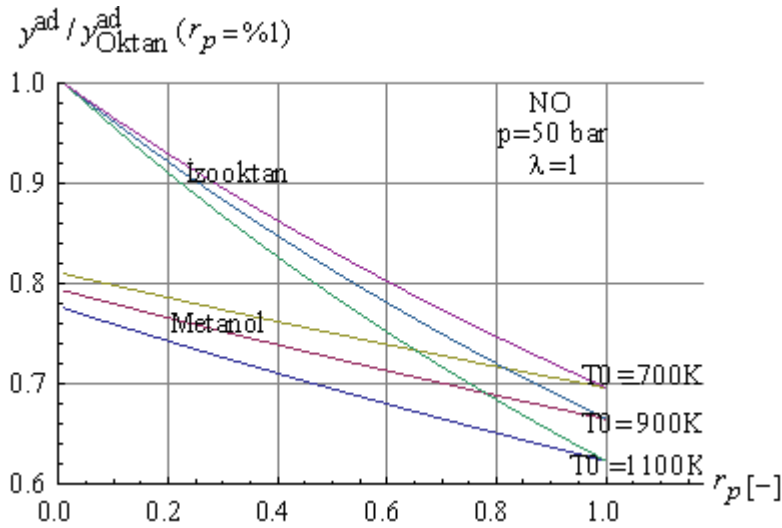
HFK'nın stökiyometrikten daha yüksek değerlere artışı (yani eşdeğer oranın stökiyometrikten daha az değerlere düşmesi), Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, yanma ürünleri içindeki oksijeni artırır. Şekil 5.16'da görüldüğü gibi NO oranı, yanmamış dolgunun sıcaklığı ve yakıtın kimyasal özelliklerine bağlı olarak, belli bir HFK'na kadar artıp, bu noktada en yüksek değerine ulaştıktan sonra, azalmaya başlar. Çünkü bu değeri geçen HFK'da, adyabatik alev sıcaklığındaki düşüşün NO oranına etkisi, oksijen oranı artışının sebep olduğu etkiden fazladır.

Şekil 5.16'ya göre 700 K'de önkarişimli izooktan veya metanolün alevlenmesi neticesinde oluşan yanma ürünlerindeki NO oranı, dolgunun HFK'sı 2.1'e ulaşana kadar, önkarişım oranıyla düşer. HFK'nın bu değerden fazla olması halindeyse, ancak hidrojen önkarişımlı yakıtlar ateşlenebilmektedir, çünkü önkarişım oranı artışıyla, dolgudaki hidrojen miktarı arttığından, daha fakir karışımlar ateşlenebilmektedir. Mevcut önkarişım oranı için daha yüksek bir HFK seçilerek, NO oranının azaltılması sağlanır.



Şekil 5.16:  $\lambda$ 'nın NO oranına etkisi.

Şekil 5.17'de gerek önkarişimli izooktan, gerekse önkarişimli metanolün yanma ürünlerindeki NO oranı, ilgili sıcaklıktaki önkarişimsız izooktanın yanma ürünlerinin içindeki NO yüzdesine oranlanmıştır. Bu sebeple, önkarişimsız izooktan için tüm eğrilerin değeri 1'dir. Sadece benzinden metanole geçiş, %20 oranında daha az NO oluşumuna yol açar. Metanol kaynaklı sentez gazıysa, dolgu sıcaklığına bağlı olarak benzine oranla %30-%40 kadar düşüş sağlar.



Şekil 5.17: İzooktana oranla farklı sıcaklıkta önkarişimli dolgunun NO oranı.

#### 5.4 Metanol Ve Benzinin İşletme Maliyeti Açısından Karşılaştırılması

Türkiye'de benzin fiyatlarının üzerinde ciddi oranda vergi yükü bulunmaktadır. Benzin fiyatının içinde, diğer ürünlerdeki %18'lik Katma Değer Vergisi'nin (KDV) yanında, en fazla %98 olmak üzere değişken oranlı bir ÖTV (Özel Tüketim Vergisi)

bulunmaktadır [135]. Petrol fiyatlarının devamlı olarak değişim göstermesi sebebiyle, devlet diğer ulaşım maksatlı akaryakıtlarda olduğu gibi, benzindeki ÖTV'nin nisbi oranını belirlemek yerine, litre fiyatındaki ÖTV'ni TL cinsinden sabit tutmuştur. Böylece vergi gelirinin akaryakıt fiyatı yerine, akaryakıt tüketimine bağlı olarak değişmesini sağlamıştır. Bu tercihin amacı, tüketimin fiyata göre değil, genel ekonomik duruma göre değişim göstermesinin istenmesi olabilir. Böylece, petrol fiyatına veya döviz kuruna bağlı olarak akaryakıt fiyatının artması durumunda, nisbi oran azalır, fiyatın düşmesi durumunda da nisbi oran artsa da, akaryakıttan elde edilen toplam ÖTV tahsilatı, tüketim değişmediği sürece sabit kalmaktadır.

TÜPRAŞ tarafından gizlilik gerekçesiyle benzinin vergisiz rafineri çıkış fiyatı açıklanmamıştır. Bu fiyat, bir akaryakıt dağıtım şirketinin (OPET) 4.4.2011 tarihi itibarıyla açıklamış olduğu, 95 oktan katkısız benzinin pompa fiyatından (4,12 TL) mevcut vergiler ve varsayılan bayi-dağıtım şirketi payının düşülmesiyle hesaplanmıştır [136]. Ancak hesaplanan fiyat, rafineriye olan mesafeye göre değiştiğinden, en düşük fiyatın geçerli olduğu şehir merkezinin (İzmit) fiyatı esas alınmıştır. Bu fiyattan önce KDV, daha sonra da %15 oranında olduğu varsayılan bayi-dağıtım payı çıkarılarak, vergili rafineri çıkış fiyatı belirlenmiştir. Bu fiyattansa yine aynı dağıtım şirketinin web sitesinde duyurmuş olduğu ÖTV ve EPDK payları indirilerek, benzinin vergisiz rafineri çıkış fiyatı dolaylı olarak hesaplanmıştır [137]. Nakliyat masraflarının, %15'lik bayi-dağıtım şirketi payının içinde olduğu tahmin edilmektedir. Bu şekilde elde edilen vergisiz rafineri fiyatının, metanol fiyatıyla karşılaştırılması mümkün olacaktır. **Çizelge 5.2**'de kontrol amacıyla bu şekilde hesaplanan fiyattan, KDV'li pompa fiyatının geri hesaplanması gösterilmiştir.

**Çizelge 5.2:** 4.4.2011 tarihinde 95 oktan kurşunsuz benzinin litre fiyatı.

Vergisiz rafineri fiyatı	1.15 TL/lt
EPDK payı	0.00174 TL/lt
ÖTV	1.89150 TL/lt
Vergili rafineri çıkış fiyatı	3.04 TL/lt
Bayi payı (%15)	0.46 TL/lt
KDV'siz pompa fiyatı	3.49 TL/lt
KDV (%18)	0.63 TL/lt
KDV'li pompa fiyatı	4.12 TL/lt

Metanolün Türkiye'ye ithalatı özel izne tabii olup, ülkemizde akaryakıt olarak kullanım amacıyla üretimi mevcut değildir. Ancak bu maksatla kullanılacak olursa

benzindeki ÖTV, metanol fiyatına benzer oranda yansıtılabilir. Gerek doğalgaz gerekse petrol talebinin ithalatla karşılanması sebebiyle, maliye bakanlığının bu yönde tercih yapması beklenilmektedir. Bu sebeple benzinin akaryakıt istasyonlarındaki KDV'siz dağıtım fiyatı yerine, vergisiz rafineri çıkış fiyatı, metanolün dünya piyasalarındaki fiyatıyla karşılaştırılacaktır.

Dünyadaki çeşitli bölgelerde metanol rafinerileri bulunan Methanex şirketinin metanol fiyatı, karşılaştırma için baz alınmıştır. Şirketin Avrupa bölgesindeki müşterileri için açıkladığı 30 Haziran 2011 tarihine kadar geçerli 1 ton metanolün CIF (navlun ve sigorta dahil teslim fiyatı) fiyatı 305 Euro'dur [138]. Benzin ve metanolün alt ısı değer ve yoğunlukları farklı olup, karşılaştırma her iki yakıtın yanmasıyla serbest kalacak 1 kWh enerjinin fiyatı üzerinden yapılacaktır. Bunun için öncelikle her iki yakıtın kilo fiyatı hesaplanacak, sonra bu kilo fiyatı alt ısı değerle çarpılarak, yakıtlardan ele edilen 1 kWh enerjinin fiyatı belirlenecektir.

**Çizelge 5.3**'ün 3. satırının sağ tarafında, metanolün Euro karşılığı ton fiyatından, 4.4.2011 tarihindeki Euro kuruyla 1 kg metanolün fiyatı hesaplanmıştır. Aynı satırın sol tarafında, benzinin yoğunluğuna bağlı olarak, 1 kg benzinin fiyatı hesaplanmıştır. Tüpraş'ın web sitesinde mevsimine göre, üretilen yakıtın, 15°C sıcaklıktaki yoğunluğunun 0.720 kg/lt ile 0.775 kg/lt arasında değiştiği bilgisi mevcuttur. Yaz mevsiminde kışa oranla daha yoğun bir benzin üretilerek, mevsimsel sıcaklık farklarının, benzinin buhar basıncı üzerindeki etkisi azaltılmaktadır. Bu sebeple, aşağıdaki hesaplamada yoğunluk olarak bu değerlerin ortalaması alınmıştır.

**Çizelge 5.3:** 4.4.2011 itibariyle benzin ve metanolün kWh fiyatı.

Benzin		Metanol**	
Litre Fiyatı (TL/lt)	1.15	Ton fiyatı (Euro/ton)	305
Yoğunluk (kg/lt)	0.7475	Euro Kuru (TL/Euro)	2.18
kg fiyatı (TL/kg)	1.532	kg fiyatı (TL/kg)	0.665
Alt ısı değer (kJ/kmol)	5115790*	Alt ısı değer (kJ/kmol)	676220
Molar Kütle (kg/mol)	114*	Molar Kütle (kg/kmol)	32
Alt ısı değer (kJ/kg)	44875.35*	Alt ısı değer (kJ/kg)	21131.88
kJ fiyatı (TL/kJ)	0.0000341	kJ fiyatı (TL/kJ)	0.0000315
kWh fiyatı (TL/kWh)	0.1229	kWh fiyatı (TL/kWh)	0.1133

\* Benzin saf bir madde olmadığından, izooktanla idealize edilmiş olup, ilgili fiziksel değer izooktana aittir.

\*\* Methanex'in ürettiği metanolün saflığı AA derece olup, %99.85 oranındadır.

Kütle bazındaki alt ısıl değer, her iki yakıt için **Çizelge 3.1**'de verilmiş olan mol bazındaki alt ısıl değer, yakıtın mol kütlesine bölünmesiyle elde edilmiştir. Son olarak her iki yakıtın kg fiyatının kütle bazındaki alt ısıl değere bölünmesiyle yakıtların kJ fiyatı bulunmuş, ancak kJ birimi çok düşük bir enerji miktarı olduğundan, bu değer 3600 ile çarpılarak, her iki yakıtın kWh değeri hesaplanmıştır. Mevcut parametreler ışığında metanolden üretilen 1 kWh ısı enerjisinin, benzinden üretilen 1 kWh ısı enerjisine kıyasla %8 daha ucuz olduğu tespit edilmiştir. Bu oran, çizelgede mevcut parametrelerin piyasa şartlarına bağlı olarak dalgalanmasıyla farklılık gösterebilir.

Methanex metanolü doğalgazdan ürettiği ve doğalgaz fiyatı da ham petrol fiyatına bağlı olduğundan, ham petrol fiyatındaki değişime bağlı olarak metanol fiyatında da dalgalanmalar olabilir. Ancak petrol fiyatındaki dalgalanmalar, benzin fiyatını da etkileyeceğinden, işletme maliyeti petrol fiyatına bağlı olarak her iki yakıt için de aynı oranda değişecektir. Euro/TL kurundaki yükselme, ithal metanolün TL değerini yükseltecek olsa da, Euro/Dolar çapraz kurunun sabit kalması halinde, petrol fiyatına bağlı olarak benzin fiyatı da artacaktır. Ancak Euro'nun dolara karşı değerlenmesi, euroya bağlı değişen metanolün kWh fiyatını, dolarla değişen benzin fiyatına kıyasla daha fazla arttıracaktır. Uzun vadede petrol fiyatının artışına bağlı olarak, metanol üretimindeki biyomas veya kömür oranının artırılması, metanol fiyatının, benzin fiyatına oranla petrol fiyatından daha az etkilenmesini sağlayabilir.

Yukarıdaki fiyatlar, 1 kWh ısının üretilmesi sırasında ortaya çıkan maliyettir. Aracın krank milinde elde edilen mekanik enerjinin fiyatının belirlenmesi için bu fiyatların, efektif verime bölünmesi gerekir. Ancak her iki yakıtla elde edilen ısıl verim farklıdır. Ayrıca metanolün ısıl verimi, motorda direk yakılmanın yanında, sadece CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> reformlanarak üretilen gazın tamamının yakıt pili kullanılmadan motorda yakılmasıyla veya üretilen H<sub>2</sub>'in bir kısmının yakıt pilinde yükseltgenmesiyle elde edilecek farklı şartlara bağlı olarak da değişebilir.





## 6. BEKLENTİLER VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında otomotiv sanayiinde kullanılabilir özelliklerde bir yakıt pili – ısı makinası modeli tanıtılarak, bu sistemin ısı verim açısından mevcut teknolojiye sağlayacağı katkının belirlenmesine çalışılmıştır. Sistemi oluşturan membran reformer, içten yanmalı motor ve yakıt pilinin ısı verimleri, kaynakçalarda tanıtılan yöntemlerle hesaplanmıştır. Daha sonra tez çalışmasında ortaya konan, hibrit sistem verimi, bu birimlerin verimine bağlı olarak belirlenmiştir. Buna göre hibrit sistemin verimi, yakıt piliyle içten yanmalı motorun verimleri arasında bir değerdedir. İçten yanmalı motorla, yakıt pilinin ters bir yük verim ilişkisine sahip olması, hibrit sistem veriminin yüke bağımlılığının bunlara oranla daha az olması sonucunu ortaya çıkarmıştır.

Alkollerin, özellikle de metanolün diğer hampetrol ürünü hidrokarbonlara oranla, bu tür bir sistemin yakıtı olmaya daha uygun olduğu da görülmüştür. Alkollerin yenilenebilir kaynaklardan da elde edilebilir olması, fosil kaynakların hızla azalması sebebiyle, gelecekte bu sistemlerin, mevcut tahrik sistemlerine tercih edilmesi için bir sebep olacaktır. Gerek ısı veriminin artışı, gerekse yenilenebilir kaynakların kullanımı, önerilen hibrit sistemin, CO<sub>2</sub> salınımı açısından mevcut teknolojilere oranla daha avantajlı bir konuma ulaşmasını sağlar.

Tanıtılan sistemin reformerinin kalan gazı, mevcut dıştan ateşlemeli motorların benzine göre seçilmiş sıkıştırma oranıyla yakılacak şekilde hesaplama yapılmıştır. Özellikle atık gazın enerji yoğunluğunun, benzine oranla düşük olması, motorda yanma sırasında oluşan en yüksek sıcaklık ve basıncın, benzinin yanmasına oranla daha düşük kalmasına sebep olmuştur. Buna rağmen benzinle karşılaştırılabilir oranda ısı verime ulaşılmış olsa da, sıkıştırma oranının, benzinin yanması sonucunda ortaya çıkacak maksimum sıcaklık ve basınca ulaşılacak şekilde artırılması, hibrit sistemin motor verimini ayrıca arttırabilir.

Önerilen sistemin bir diğer avantajı da, reformerin kalan gazlarından biri olarak ortaya çıkan hidrojenin motorda yakılmasıdır. Hidrojen, dıştan ateşlemeli motorlarda

kullanılan diğer yakıtlara oranla çok daha geniş bir HFK aralığında ateşlenebilme özelliğine sahiptir. Bu sebeple, mevcut dıştan ateşlemeli motorlarda, dolgunun basıncının kısılmasıyla yapılan yük kontrolü yerine, içten ateşlemeli motorlarda yapıldığı gibi, HFK'nın değiştirilerek yapılabilecek yük ayarlaması da, pompalama kayıplarını azaltma potansiyeline sahiptir. Son yıllarda dıştan ateşlemeli motorlarda katmanlı dolgu (stratified charge) oluşturularak, benzin hava karışımlarının daha yüksek ortalama HFK ile ateşlenmesiyle, benzinin direk motora enjeksiyonu konusunda ilerleme sağlanmıştır. Bu çalışmada karışım oluşumu her ne kadar emme manifoldunda yapılmış olsa da, sıvı metanol, yükün artması durumunda hidrojen hava karışımına emme zamanı sonunda da direk enjekte edilebilir. Bu durumda motorun enerji yoğunluğunu daha da arttırmak mümkün olabilir.

Hibrit sistemin reformerinin, yakıt pili için hidrojen üretimini en çok etkileyen parametresi, mevcut membran tipinde, reformerin basıncıdır. Reformer basıncının artışı, yakıt piline gönderilecek hidrojen miktarını arttırmakla beraber, üretilmesi gereken buharın kaynama sıcaklığını da artırır. Bu çalışmada, paladyum temelli gözeneksiz bir membran incelenmişse de, bu basınç seviyesinin düşürülmesi için hidrojen geçirgenliği daha yüksek olan, fakat hidrojen seçiciliği sonlu olan gözenekli membranlar da uygun bir seçenek olabilir. Bunların dezavantajıysa, anot membran döngüsünün, membrandan, H<sub>2</sub> ile beraber az da olsa CO ve CO<sub>2</sub> sızmasından dolayı kapalı olmaması ve bu sebepten, yakıt pilinin yakıt yararlanım oranının %100'den daha az olmasıdır.

Önerilen sistemin bir prototip haline dönüşmesindeki ilk aşamada, yakıt pilinin sisteme dahil edilmemesi halinde de, metanol ve su reformerde H<sub>2</sub>'e dönüştürülerek, egzoz ısısı geri kazanımı mümkün olabilecektir. Her ne kadar, hibrit sistemin verimine ulaşılmasa da, bu sistem de egzoz ısısının geri kazanımı sayesinde, mevcut içten yanmalı motorlara oranla yakıt ekonomisi açısından daha olumludur. Bu tür bir sistemde, üretilen gazın enerji yoğunluğunun artırılması açısından, su miktarının stökiyometrik oranın altında tutulmasıyla, metanol bozunması tepkimesiyle, H<sub>2</sub> ile beraber ısıl değere sahip CO de üretilebilir. Paladyum membranlarda, CO'in belli bir miktardan sonra geçirgenliği tersinir de olsa azaltması, bizi hibrit sistemde su ve metanolü stökiyometrik oranda kullanmaya zorlamıştır.

İçten yanmalı motorun önerilen hibrit sistemde daha da verimli çalışabilmesi için, çeşitli tasarım özelliklerinin yeni yakıta göre değiştirilmesi gerekmektedir. Söz

konusu sistemin ilk ticarileşmesi sırasında, yakıt pilinin üreteceği en yüksek güç, İYM'un üreteceği en yüksek güçten bu çalışmada varsayılandan daha az olabilir. Bunun sebebi yakıt pillerinin ilk yatırım maliyetinin İYM'a göre günümüzde oldukça fazla olmasıdır. Ancak zamanla yakıt pillerinin üretiminde sağlanacak ölçek ekonomisiyle, bunların fiyatları da düşebilecektir. Böylece bunların ürettiği gücün, toplam güç içindeki payının da artırılması mümkün olacaktır.



## KAYNAKLAR

- [1] **Kessel, D.G.**, 2000: Global warming – facts, assessment, countermeasures, *Journal of Petroleum Science and Engineering* , **26**, 157-168.
- [2] **U.S. Energy Information Administration**, 2010: International Energy Outlook 2010 – Highlights, <<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/highlights.html>>, alındığı tarih, 17.9.2010.
- [3] **Agarval, A.K.**, 2007: Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**, 233-271.
- [4] **Walther, G., Post, E., Convey P., Menzel A., Parmesank, C., Beebee, T.J.C., Fromentin, J., Hoegh-Guldberg, O. and Bairlein, F.**, 2002: Ecological responses to recent climate change, *Nature*, **416**, p.389-395.
- [5] **Url-1** <[http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr.pdf)> alındığı tarih 2.4.2011, Climate Change 2007: Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [6] **Steffen, K., Nghiem, S.V., Huff, R., Neumann, G.**, 2004: The melt anomaly of 2002 on the Greenland Ice Sheet from active and passive microwave satellite observations, *Geophysical Research Letters*, **31**, L20402, doi:10.1029/2004GL020444.
- [7] **Walther, G.R.**, 2000: Climatic forcing on the dispersal of exotic species, *Phytocoenologia*, **30**, p.409-430.
- [8] **Pachauri, R.K. and Reisinger, A.**, 2007: *Climate Change 2007: Synthesis Report -Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, p.104, Geneva, Switzerland.
- [9] **Hay, W.W.**, 2011: Can humans force a return to a Cretaceous climate, *Sedimentary Geology*, **235**, 5-26.
- [10] **Lenton, T.M., Held, H., Kriegler, E., Hall, J.W., Lucht, W., Rahmstorf, S. and Schellnhuber, H.J.**, 2008: Tipping elements in the Earth's climate system, *Proceedings of the National Academy of Science*, **105**, 1786–1793.
- [11] **Archer, D. And Brovkin, V.**, 2008: The millennial atmospheric lifetime of anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Climate Change*, **90**, 283–297.
- [12] **Url-2** <<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/jeolojik/Fanerozoik/Mezozoik/Kretase/KretaSon.htm>> alındığı tarih 1.4.2011.

- [13] **Klemme, H.D. and Ulmishek, G.F.**, 1991: Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors, *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* **75**, 1809–1851.
- [14] **Levitus, S.**, 1982. *Climatological Atlas of the World Ocean*. NOAA Professional Paper 13.U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- [15] **Knowlton, F.H.**,1912: The relations of paleobotany to geology, *The American Naturalist*, **46**, 207–215.
- [16] **Lefevre-Marton, N., Pershing, J. and Dittrick, L.**, 2002: Dealing with climate Change, policies and measures in IEA member countries, IEA, <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2000/dealing2002.pdf>> alındığı tarih 17.9.2010.
- [17] **Süslü, O.S. and Becerik, İ.**, 2009: On Board Fuel Processing for a Fuel Cell – Heat Engine Hybrid System, *Energy & Fuels*, **23**, 1858 -1873.
- [18] **Wang, J. X., Brankovic, S.R., Zhu, Y., Hanson, J.C. and Adzic, R.R.**, 2003: Kinetic Characterization of PtRu Fuel Cell Anode Catalysts Made by Spontaneous Pt Deposition on Ru Nanoparticles, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, A1108-A1117.
- [19] **Wilson, M.S. and Gottesfeld, S.**, 1992: High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **139**, L28-L30.
- [20] **Ma, Y., Zhang, H., Zhong, H., Xu, T., Jin, H., Tang, Y., and Xu, Z.**, 2010: Cobalt based non-precious electrocatalysts reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, **55**, 7945-7950.
- [21] **Yılmaz İ, Arslan, A., Güney, S. and Becerik, İ.**, 2007: Synthesis, electro-spectroelectrochemical characterization and electrocatalytic behavior towards dioxygen reduction of a new water-soluble cobalt phthalocyanine containing naphthoxy-4-sulfonic acid sodium salt, *Electrochimica Acta*, **52**, 6611-6621.
- [22] **Demirdoven, N. and Deutch, J.**, 2004: Hybrid cars now, fuel cells later, *Science*, **305**, Iss.5686, 974-976.
- [23] **Larminie, J. and Dicks, A.**, 2000: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley and Sons Ltd, p.25, New York.
- [24] **Dicks, A. L., Carpenter, R. J., Erdle, E., Lander, D. F., Lilley, P.D., Melman, A.G. and Woudstra, N.**, 1991: *Solid Oxide Fuel Cell Systems Study*, Vol.1 Euro Report No:13103 EN, Luxembourg.
- [25] **Sung, T.R. and Jeong, L.S.**, 2007: Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view, *Journal of Power Sources*, **167**, 295-301.
- [26] **Winkler, W.**, 1993: *Brennstoff-Waerme-Kraft*, **45**, Iss.6, 302-307.

- [27] **Williams, M.C.**, 1999: Status of Solid Oxide Fuel Cell Development and Commercialization in the U.S., *The Electrochemical Society Proceedings*, **19**, 3-9.
- [28] **Penner, S. S., A. J. Appleby, B. S., Baker, J. L., Bates, L. B., Buss, W. J., Dollard, P. J., Fartis, E. A., Gillis, J. A., Gunsher, A., Khandkar, M., Krumpelt, J. B., O'Sullivan, G., Runte, R. F., Savinell, J. R., Selman, D. A., Shores, P. and Tarman**, 1995: Commercialization of Fuel Cells, *Energy*, **20**, 331-470.
- [29] **Murphy O.J., Cisar A. and Clarke E.**, 1998: Low-cost light weight high power density PEM fuel cell stack, *Electrochimica Acta*, **43**, 3829-3840.
- [30] **Little, A.D.**, 2000: Cost Analysis of Fuel Cell System for Transportation, DOE <[http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/baseline\\_cost\\_model.pdf](http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/baseline_cost_model.pdf)> alındığı tarih 29.3.2010.
- [31] **URL-3** <[http://www.ballard.com/files/pdf/Spec\\_Sheets/bus\\_case\\_study\\_v9.pdf](http://www.ballard.com/files/pdf/Spec_Sheets/bus_case_study_v9.pdf)> alındığı tarih 30.9.2008.
- [32] **Daimler Chrysler**, 2007: *HyFLEET-CUTE European Bus Demonstration Program*.
- [33] **Obara S. and Kudo K.**, 2005: *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers. Series B*, **71**, 1678–1685.
- [34] **Elnashaie, S., Chen, Z. and Prasad, P.**, 2007: Efficient Production and Economics of Clean-Fuel Hydrogen, *International Journal of Green Energy*, **4**, Iss.3, 249 – 282.
- [35] **Xu J. and Froment G.F.**, 1989: Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics, *Journal of American Institute of Chemical Engineers*, **35**, 88-96.
- [36] **Fleys, M., Simon, Y., Swierczynski, D., Kiennemann, A. and Marquaire, P.**, 2006: Investigation of the Reaction of Partial Oxidation of Methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Energy & Fuels*, **20**, 2321-2329.
- [37] **Ahmed, S. and Krumpelt, M.**, 2001: Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 291-301.
- [38] **Haji, S., Malinger, K.A., Suib S.L. and Erkey, C.**, 2006: Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization, *Fuels and Fuel Processing*, Springer.
- [39] **Petrucci, R.H., Harwood, W.S. and Herring F.G.**, 2002: *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, Prentice Hall, 8. Edition.
- [40] **Haji, S., Malinger, K.A., Suib S.L. and Erkey, C.**, 2006: Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization, *Fuels and Fuel Processing*, Springer.
- [41] **Brown, L.F.**, 2001: A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, Iss.4, 381-397.

- [42] Meng, N., Leung, D.Y.C., and Leung, M.K.H., 2007: A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, Iss.15, 3238-3247.
- [43] Diagne, C., Idriss, H., Pearson, K., Gomez-Garcia M.A. and Kiennemann, A., 2004: Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts effect of addition of Zr on CeO<sub>2</sub> for the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>, *Comptes Rendus Chimie*, **7**, 617- 622.
- [44] Sun, J., Qiu, X., Wu F. and Zhu, W., 2005: H<sub>2</sub> from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for fuel – cell application, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, Iss.4, 437-445.
- [45] Department of Energy, 2004: On-Board Fuel Processing Go/No-Go Decision DOE Decision Team Committee Report, <[http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/committee\\_report.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/committee_report.pdf)>, alındığı tarih 30.3.2010.
- [46] Ahluwalia, R.K., Wang, X. and Rousseau A., 2005: Fuel economy of hybrid fuel-cell vehicles, *Journal of Power Sources*, **152**, 233-244.
- [47] Lindström, B. and Pettersson L.J., 2001: Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 923-933.
- [48] Sampaio, M.R., Rosa, L.P., and D’Agosto, M.d.A., 2007: Ethanol-electric propulsion as a sustainable technological alternative for urban buses in Brazil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**, Iss.7, 1514-1529.
- [49] Dönitz, W., 1998: Fuel cells form mobile applications, status, requirements and future application potential, *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**, 611-615.
- [50] Hebling, C., Heinzl, A., Golombowski, D., Meyer, T., Müller, M. and Zedda, M., 1999: Fuel cells for low power applications, *3<sup>rd</sup> International Conference on Microreaction Technology*, **3**, 338-401.
- [51] Sammes, N. M., Boersma, R.J. and Tompsett, G.A., 2000: Micro-SOFC system using butane fuel, *Solid State Ionics*, **135**, Iss.1-4, p.487-491.
- [52] Lamy, C., Lima, A., LeRhun, V., Delime, F., Coutanceau, C. and Léger J.M. 2002: Recent advances in the development of direct fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources*, **105**, Iss.2, 283-296.
- [53] Zuberbühler, U., Specht, M. and Bandi, A., 2004: Proceedings of the 2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, <<http://www.zsw-bw.de/info/papers/renewable/Renevabe.pdf>>, alındığı tarih 10.12.2008.
- [54] Glazebrook R.W., 1982: Efficiencies of heat engines and fuel cells: The methanol fuel cell as a competitor to otto and diesel engines, *Journal of Power Sources*, **7**, Iss.3, 215-256.



- [55] **Obara, S. and Tanno, I.**, 2007: Study on capacity optimization of PEM fuel cell and hydrogen mixing gas-engine compound generator, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 4329-4339.
- [56] **Kumar, R., Ahmed, S. and Krumpelt, M.**, 1996: Fuels processing for small fuel cell systems, *Fuel Cell Seminar Program and Abstracts*, 750-753.
- [57] **Zur Megede, D.**, 2000: *US Patent*, Patent Nr.**6276473**
- [58] **Obara, S., Tanno, I., Kito, S., Hoshi, A. and Sasaki, S.**, 2008: Exergy analysis of the woody biomass Stirling engine and PEM-FC combined system with exhaust heat reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, p.2289-2299.
- [59] **Morgenstern, D.A. and Fornango, J.P.**, 2005: Low-Temperature Reforming of Ethanol over Copper-Plated Raney Nickel: A New Route to Sustainable Hydrogen for Transportation, *Energy & Fuels*, **19**, 1708-1716.
- [60] **Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H.A.**, 2003: *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*; John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, **3**, p.211.
- [61] **Trimm D.L.**, 2005: Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application, *Applied Catalysis A: General*, **296**, Iss.1, 1-11.
- [62] **Haji, S., Malinger, K.A., Suib, S.L. and Erkey, C.**, 2006: *Fuel Cell Technology, Reaching Towards Commercialization*, Springer, 165-202
- [63] **Zawodzinski, T.A., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R.J., Smith V.T., Springer T.E. and Gottesfield, S.**, 1993: Water uptake by and Transport Through Nafion<sup>®</sup> 117 Membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **140**, Iss. 4, 1041-1047.
- [64] **Ogden, J.M., Steinbugler, M.M., and Kreutz, T.G.**, 1999: A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development, *Journal of Power Sources*, **79**, Iss.2, 143-168.
- [65] **Zur Megede, D.**, 2002: Fuel processors for fuel cell vehicles, *Journal of Power Sources*, **106**, Iss.1, 35-41.
- [66] **Armor, J.N.**, 1989: Catalysis with permselective inorganic membranes, *Applied Catalysis*, **49**, Iss.1, 1-25.
- [67] **Basile, A., Gallucci, F. and Paturzo, L.**, 2005: A dense Pd/Ag membrane reactor for methanol steam reforming: Experimental study, *Catalysis Today*, **104**, Iss.2-4, 244-250.
- [68] **Falconer, J.L.; Noble, R.D. and Sperry, D.P.**, 1995: *Catalytic Membrane Reactors, Membrane Separations Technology, Principles and Applications*, Elsevier, 670-712.
- [69] **Han, J., Kim, I. and Choi, K.**, 2000: Purifier – integrated methanol reformer for fuel cell vehicles, *Journal of Power Sources*, **86**, 223–227.

- [70] **Wieland, S., Melin, T. and Lamm, A.**, 2002: Membrane reactors for hydrogen production, *Chemical Engineering Science*, **57**, Iss.9, p.1571-1576.
- [71] **Zeldovich Y.B.**, 1946: The oxidation of nitrogen in combustion and explosions, *Acta Physicochim SSCB*, **21**, p.577.
- [72] **Fenimore C.P.**, 1979: Studies of fuel-nitrogen in rich flame gases, *Proceedings of Combustion Institute*, **17**, p.661.
- [73] **Warnatz, J., Maas, U. and Dibble, R.W.**, 2006: *Combustion*, Springer Verlag, 4th Edition, p.260.
- [74] **Öz, İ.H., Borat, O. ve Sürmen, A.**, 2003: *İçten Yanmalı Motorlar*, Birsen Yayınevi, p.261.
- [75] **Warnatz, J.**, 1981: The structure of laminar alkane-, aklene- and acetylene flames, *Proceedings of Combustion Institute*, **18**, p.369.
- [76] **Alkamade, V. and Homann, K.H.**, 1989: Formation of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapour/propynylhalide, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **161**, p.19.
- [77] **Bockhorn, H.**, 1994: *Growth of Soot formation in combustion*, Springer, Berlin/Heidelberg.
- [78] **Ulutaş, M.**, 1993: Benzin Motorlarına Hidrojen Gazının Takviyesi ve Bilgisayarla simulasyonu, *İ.T.Ü Yüksek Lisans Tezi*.
- [79] **Elam, C.C, Gregoire Pedro C.E., Sandrocj, G., Luzzi, A., Lindblad, P. and Hagen, E.F.**, 2003: Realizing the hydrogen future: the International Energy Agency's efforts to advance hydrogen energy Technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, **28**, p.601-607.
- [80] **Andreatta, D. and Dibble, R.W.**, 1996: An experimental study of air reformed natural gas in spark ignited engines, *SAE Technical Paper Series*, **960852**.
- [81] **Tsolakis, A. and Megaritis, A.**, 2005: Partially premixed charge compression ignition engine with on-board H<sub>2</sub> production by exhaust gas fuel reforming of diesel and biodiesel, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, p.731-745.
- [82] **Suzuki, H., Koike, N., Ishii, H. and Odaka, M.**, 1997: Exhaust Purification of Diesel Engines by Homogeneous Charge with Compression Ignition Part 1: Experimental Investigation of Combustion and Exhaust Emission Behavior Under Pre-Mixed Homogeneous Charge Compression Ignition Method, *SAE Technical Paper*, **970313**.
- [83] **Ishii, H., Koike, N., Suzuki, H. and Odaka, M.**, 1997: Exhaust Purification of Diesel Engines by Homogeneous Charge with Compression Ignition Part 2: Analysis of Combustion Phenomena and NO<sub>x</sub> Formation by Numerical Simulation with Experiment, *SAE Technical Paper*, **970315**.
- [84] **Sridhar, G., Sridhar, H.V., Dasappa, S., Paul, P.J., Rajan, N.K.S. and Mukunda, H.S.**, 2005: Development of producer gas engines,

*Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D, Journal of automobile engineering*, **219**, 423-438.

- [85] **Munoz, M., Moreno, F., Morea-Roy, J., Ruiz J. and Arauzo, J.**, 2000: Low heating value gas on spark ignition engines, *Biomass Bioenergy*, **18**, 431-439.
- [86] **Rakopoulos, C.D. and Michos, C.N.**, 2008: Development and validation of a multi-zone combustion model for performance and nitric oxide formation in syngas fueled spark ignition engine, *Energy Conversion and Management*, **49**, 2924-2938.
- [87] **Ladommatos N. and Stone, R.**, 1991: Conversion of a Diesel engine for gaseous operation at high compression ratio, *SAE Journal*, **910849**.
- [88] **Stone, R. and Ladommatos, N.**, 1991: Design and evaluation of a fast-burn spark-ignition combustion system for gaseous fuels at high compression ratios, *Journal of the Institute of Energy*, **64**, 202-211.
- [89] **J.B. Heywood**, 1988: *Internal Combustion Engine Fundamentals*, Mc Graw Hill, New York.
- [90] **Roan, V., Betts, D., Twining, A., Dinh, K., Wassink, P. and Simmons, T.**, 2004: *An investigation of the feasibility of coal-based methanol for application in transportation fuel cell systems*, University of Florida.
- [91] **Zuberbühler, U., Specht, M. and Bandi, A.**, 2004: *Regenerative Kraftstoffe – Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven*, Tagungsband der Fachtagung 13./14.11. 2003, Stuttgart, Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff Forschung Baden-Württemberg.
- [92] **Specht, M., Zuberbuehler, U. and Bandi, A.**, 2004: Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen – Potentiale, Herstellung, Perspektiven, *Nova Acta Leopoldina NF*, **92**, 339, p.239.
- [93] **Vogt, K.A., Vogt, D.J., Patel-Weynand, T., Upadhye, R., Edlund, D., Edmonds, R.L., Gordon, J.C., Suntana, A.S., Sigurdardottir, R., Miller, M., Roads, P.A. and Andreu, M.G.**, 2009: Bio-methanol: How energy choices in the western United States can help mitigate global climate change, *Renewable Energy*, **34**, Iss.1, 233–241.
- [94] **Specht, M. and Bandi, A.**, 1999: *The methanol cycle – sustainable supply of liquid fuels*. Stuttgart, Germany, Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW).
- [95] **Dong, Y. and Steinberg, M.**, 1997: Hynol - An economical process for methanol production from biomass and natural gas with reduced CO<sub>2</sub> emission, *International Journal of Hydrogen Energy*, **22**, 971-977.
- [96] **Larson, E.D., Worrell, E. and Chen, J.S.**, 1996: Clean fuels from municipal solid waste for fuel cell buses in metropolitan areas, *Resources, Conservation and Recycling*, **17**, Iss.4, 273-298.

- [97] **US Department of Energy**, 2004: Commercial-scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOH) process, **NETL-2004/1199**, Washington DC.
- [98] **Pettersson, L. J. and Westerholm, R.**, 2001: State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, p.243–264.
- [99] **Levenspiel, O.**, 1972: *Chemical Reaction Engineering*, Wiley.
- [100] **Tünay, O. and Kabdaşlı, I.**, 1996: *Fiziksel Kimya*, İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul
- [101] **Thomas, J.M. and Thomas, W.J.**, 2005: *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, 3. Reprint, p.26.
- [102] **Fogler, H. S.**, 2006: *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Pearson International, 4. Baskı, ISBN:0-13-127839-8.
- [103] **Christiansen, J.A.**, 1921: A reaction between methyl alcohol and water and some related reactions, *Journal of American Chemical Society*, **43**, Iss.7, 1670-1672.
- [104] **Brown, L.F.**, 2001: A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell powered automobiles, *International Journal of Hydrogen Energy*, **26**, 381-397.
- [105] **Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. and Mann R.F.**, 1999: Methanol-steam reforming on Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network, *Applied Catalysis A: General*, **179**, Iss.1-2, 21-29.
- [106] **Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. and Mann R.F.**, 1999: Methanol-steam reforming on Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model, *Applied Catalysis A: General*, **179**, Iss.1-2, 31-49.
- [107] **Lee J.K., Ko, J.B. and Kim, D.H.**, 2004: Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: kinetics and effectiveness factor, *Applied Catalysis A: General*, **278**, Iss.1, 25-35.
- [108] **Uemiya, S., Kato, W., Uyama, A., Kajiwara, M., Kojima, T. and Kikuchi, E.**, 2001: Separation of hydrogen from gas mixtures using supported platinum-group membranes, *Separation and Purification Technology*, **22-23**, 309-317.
- [109] **Nowick, A.S. and Burton J.J.**, 1975: *Diffusion in Solids, Recent Developments*, Academic Press, New York, 232–295.
- [110] **Buxbaum, R.E. and Kinney, A.B.**, 1996: Hydrogen Transport through tubular membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium, *Industrial & Engineering Chemistry Reserach*, **35**, Iss.2, 530–537.
- [111] **Buxbaum, R.E. and Marker, T.L.**, 1993: Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium, *Journal of Membrane Science*, **85**, Iss.1, 29–38.

- [112] **Hurlbert, R.C. and Konecny, J.O.**, 1961: Diffusion of Hydrogen through Palladium, *Journal of Chemical Physics*, **34**, Iss.2, 655–658.
- [113] **Morreale, B.D., Ciocco, M.V., Enick, R.M., Morsi, B.I., Howard, B.H., Cugini A.V. and Rothenberger, K.S.**, 2003: the permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures, *Journal of Membrane Science*, **212**, Iss1-2, 87–97.
- [114] **Uemiya, S., Matsuda, T. and Kikuchi, E.**, 1991: Hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics, *Journal of Membrane Science*, **56**, Iss.3, 315-325.
- [115] **Bohmholdt, G. and Wicke, E.**, 1967: Zur Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Palladium und Pd-Legierungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie Neue Folge*, **56**, 133-154.
- [116] **Basile, A., Gallucci, F. and Paturzo, L.**, 2005: A dense Pd/Ag membrane reactor for methanol steam reforming: Experimental study, *Catalysis Today*, **104**, Iss.2-4, 244-250.
- [117] **Boettner, D.D., Paganelli, G., Guezennec, Y.G., Rizzoni, G. and Moran, M.J.**, 2002: Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Model for Automotive Vehicle Simulation and Control, *ASME Journal of Energy Resources Technology*, **124**, Iss.1, 20-27.
- [118] **Manzolini, G. and Tosti, S.**, 2008: Hydrogen production from ethanol steam reforming: energy efficiency analysis of traditional and membrane processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 5571-5582.
- [119] **Borat, O., Balcı M. ve Sürmen A.**, 1992: *Yanma (Aerotermokimya) Bilgisi*, Teknik Eğitim Vakfı Yayınları-4, Ankara.
- [120] **Smith, J.M., Van Ness, H.C., and Abbott, M.M.**, 2001: *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6<sup>th</sup> Edition in SI Units, Mc Graw Hill, Singapore.
- [121] **Gordon, S. and McBride, B.**, 1971: *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouquet Detonations*, NASA SP-273.
- [122] **National Bureau of Standards**, 1971: *JANAF Thermochemical Tables*, NSRDS, NBS-37.
- [123] **Olikara, C. and Borman, G.L.**, 1975: A computer program for calculating properties of Equilibrium Combustion Products with some Applications to I.C. Engines, *SAE Journal*, **750468**.
- [124] **Ferguson, C.R. and Kirkpatrick, A.T.**, 2001: *Internal Combustion Engines Applied Thermosciences*, John Wiley & Sons, Inc., 2<sup>nd</sup> Edition.
- [125] **Dinçer, S.**, 1984: *Kimya Mühendisliğinde Denge Süreçlerinin Termodinamiği*, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları No.319.
- [126] **Shevla, R.A. and Mc Bride, B.J.**, 1973: *Fortran IV Computer Program for Calculation of Thermodynamic and Transport Properties of Complex*

*Chemical Systems*, NASA Technical Note TN D-7056, NASA Lewis Research Center.

- [127] **Soruşbay, C. ve Arslan, E.**, 1988: Hidrojen yakıtlı motorlarda yanma performansı, *Mühendis ve Makine Dergisi*, **29**, 339, 23-28.
- [128] **Ökmen, S. S.**, 1989: Ön karışımli içten yanmalı motorlarda hidrojenin yanması ile ilgili bir yanma modelinin incelenmesi, *İ.T.Ü. Yüksek Lisans Tezi*, S.10.
- [129] **White, F. M.**, Türkçeye çeviren: Kırkköprü, K. ve Ayder, E., 2005: *Akışkanlar Mekaniği*, Literatür Yayınları, 4. Basımın Türkçesi, ISBN: 975-04-0108-5.
- [130] **Safgönül, B., Ergeneman, M., Arslan, E. ve Soruşbay C.**, 2008: *İçten Yanmalı Motorlar*, Birsen Yayınevi, ISBN 978 – 975 – 511 – 119 – 6.
- [131] **Karamangil, M.I., Kaynaklı O. and Sürmen A.**, 2006: Parametric Investigation of cylinder and jacket side convective heat transfer coefficients of gasoline engines, *Energy Conversion & Management*, **47**, 800-816.
- [132] **V.I.I. Vibe**, Rusça'dan Almanca'ya çeviren, Heinrich J. and Meissner F., 1970: *Brennverlauf und Kreisprozess von Verbrennungsmotoren*, Verlag Technik, Berlin.
- [133] **Heywood, J.B., Higgins, J.M., Watts P.A. and Tabaczynski, R.J.**, 1979: Development and Use of a Cycle Simulation to Predict SI Engine Efficiency and NOx Emissions, *SAE Journal*, **790291**.
- [134] **Özaktaş, T.**, 1988: Benzin ve Doğalgaz Motorunun Çevrim Analizinin Matematiksel Model ile Karşılaştırılması, *İ.T.Ü. Doktora Tezi*.
- [135] **URL-4** <<http://www.vergiportali.com/doc/bulten/84-PwCVergiBulteni.pdf>>, alındığı tarih 4.4.2011, Maliye Bakanlığı, 26 Mayıs 2005 tarihli Resmi Gazete.
- [136] **URL-5** <<http://www.opet.com.tr/tr/PompaFiyatlariGuncel.aspx?cat=4&id=33>>, alındığı tarih 4.4.2010.
- [137] **URL-6** <<http://www.opet.com.tr/tr/Icerik.aspx?cat=4&id=35>>, alındığı tarih 4.4.2011.
- [138] **URL-7** <<http://www.methanex.com/products/methanolprice.html>>, alındığı tarih 4.4.2011.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Osman Sinan Süslü

**Doğum Yeri ve tarihi:** İstanbul, 1974

**Lisans Üniversitesi:** Graz Teknik Üniversitesi (Avusturya), Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 1997.

**1. Yüksek Lisans Üniversitesi:** Graz Teknik Üniversitesi (Avusturya), Makina Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Programı, Isı Tekniği Enstitüsü, 2001.

**2. Yüksek Lisans Üniversitesi:** Graz Teknik Üniversitesi (Avusturya), Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Programı, Isı Tekniği Enstitüsü, 2002.

**E-posta:** osmansinan@superonline.com

### Yayın Listesi

#### Tezler

- **Osman Sinan Süslü**, 2001: Messtechnische Analyse einer Absorptionswaerme-pumpe, *Graz University of Technology, Yüksek Lisans Tezi*, Danışman: Prof. Dr. Hermann Halozan.
- **Osman Sinan Süslü**, 2002: CO<sub>2</sub> Klímaanlage als Zuheizmassnahme für PKW, *Graz University of Technology, Yüksek Lisans Tezi*, Danışman: Prof. Dr. Hermann Halozan.
- **Osman Sinan Süslü**, 2011: Bir Yakıt Pili Isı Makinası Hibrit Sisteminin Modellenmesi, *İ.T.Ü. Dr. Tezi*, Danışman: Prof. Dr. İpek Becerik.

#### Makaleler

- **O. Sinan Süslü**, R. Rieberer, H. Halozan, 2003: Investigation of a residential ammonia/water absorption heat pump, *International Congress of Refrigeration*, Washington D.C.
- R. Rieberer, **O. S. Süslü**, H. Halozan, 2003: L'avenir de la climatisation automobile, *Revue Generale du Froid*, **1031**, 45-49.
- **Osman Sinan Süslü**, İpek Becerik, 2009: On Board Fuel Processing for a fuel cell-heat engine hybrid system, *Energy & Fuels*, **23**, 1858-1873.
- **Osman Sinan Süslü**, İpek Becerik, 2011: Sentez gazı önkarişımılı metanolün yanma ürünlerinin Lagrange çarpanlarıyla belirlenmesi, *İ.T.Ü. Dergisi*.

## **Yurtdışı Bildiriler**

- **Osman Sinan Süslü**, İpek Becerik, 2008: New Perspective in Combined Heat and Power Production for Fuel Cell- Heat Engine Hybrid Systems, *59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 6-12 September, Sevilla, Spain.
- **Osman Sinan Süslü**, 2009: Combined Cooling Heating and Power (CCHP) Generation in a Fuel Cell – Heat Pump Hybrid System, *ECS Transactions*, Vol.25, (1), p 2019, 216th ECS Meeting 4/9.10.2009, Vienna, Austria.