

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(DOKTORA TEZİ)

**DOĞALGAZ YAKITLI KATI OKSİTLİ YAKIT
PİLLERİ İÇİN İZOTERMAL BUHARLI YAKIT
DÖNÜŞTÜRÜCÜ OPTİMİZASYONU VE DİZAYNI**

Özer ÖĞÜÇLÜ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. M. Turhan ÇOBAN

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu : 625.05.00

Sunuş Tarihi : 24.02.2011

Bornova-İZMİR

2011

Özer Öğüçlü tarafından Doktora tezi olarak sunulan “Doğalgaz Yakıtlı Katı Oksitli Yakıt Pilleri İçin İzotermal Buharlı Yakıt Dönüştürücü Optimizasyonu ve Dizaynı” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 15.09.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Yrd.Doç.Dr. M.Turhan ÇOBAN
Raportör Üye	: Prof.Dr. Necdet ÖZBALTA
Üye	: Doç.Dr. Dilek KUMLUTAŞ
Üye	: Doç.Dr. Aytunç EREK
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Özay AKDEMİR

ÖZET

DOĞAL GAZ YAKITLI KATI OKSİTLİ YAKIT PİLLERİ İÇİN İZOTERMAL BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ OPTİMİZASYONU VE DİZAYNI

ÖĞÜÇLÜ, Özer

Doktora Tezi, Makina Mühendisliği Bölümü
Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. M. Turhan ÇOBAN
Eylül 2010, 134 sayfa

Bu tezde doğalgaz ile çalışan katı oksitli yakıt pillerinde kullanılmak üzere küçük boyutlu, ısı değiştirici tipinde, izotermal buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli kurulmuştur. Bilgisayarda söz konusu sayısal modelin oluşturulmasında ticari COMSOL 3.5a uygulama programı kullanılmıştır.

Yakıt dönüştürme işlemindeki katalitik reaksiyonlar için gerekli olan ısının, katı oksitli yakıt pilinden çıkan sıcak yanma gazlarından elde edilmesi düşünülmüş, böylece ısı değiştiricinin bir tarafından bu gazların geçmesi tasarlanmıştır. Isı değiştiricinin diğer tarafında içinde katalistin bulunduğu ve üzerinden doğalgazın büyük kısmını oluşturan metan gazı ile su buharı karışımının geçtiği bölge bulunmaktadır. Katalist taneleri nedeni ile bu bölge gözenekli bir ortam olarak modellenmiştir.

Kurulan sayısal model ile yakıt dönüştürücü çıkışında elde edilen hidrojen miktarı ile değişen model parametrelerine bağlı olarak bu miktarın değişimi incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Yakıt pilleri, buharlı yakıt dönüşümü, hidrojen, doğalgaz, COMSOL.

ABSTRACT

**OPTIMIZATION AND DESIGN OF
ISOTHERMAL STEAM REFORMER FOR
SOLID OXIDE FUEL CELLS FED BY NATURAL GAS**

ÖĞÜÇLÜ, Özer

Doctoral Thesis in Mechanical Eng.
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. M. Turhan ÇOBAN
September 2010, 134 pages

In this thesis, it has been modelled a compact heat exchanger type isothermal steam reformer for solid oxide fuel cells fed by natural gas. It has been used the commercial CFD code COMSOL 3.5a for modelling the steam reformer.

It has been considered that the heat for the endothermic catalytic reactions in the steam reforming processes is gained from the hot exhaust gases from of the solid oxide fuel cell. Thus it has been modelled that these hot gases flow through one side of the heat exchanger. In the other side of the heat exchanger, there is the catalyst area in which the mixture of steam and methane flows. This area has been modelled as a porous medium because of the catalyst particles.

It has been investigated that the hydrogen yield at the exit of the steam reformer and that the change of amount of the hydrogen yield connected with various model parameters.

Keywords: Fuel cell, steam reforming, hydrogen, natural gas, COMSOL.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince; kıymetli görüşlerinden yararlandığım, yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç Dr. M. Turhan ÇOBAN'a, tez değerlendirme jürisine katılarak tezin biçimlenmesinde değerli katkılarını aldığım, Sayın Prof Dr. Necdet ÖZBALTA, Sayın Doç. Dr. Dilek KUMLUTAŞ, Doç. Dr. Aytunç EREK ve Yrd. Doç. Dr. Özay AKDEMİR'e, çalışmalarım süresince yardımlarını hiç eksik etmeyen arkadaşım Dr. Cüneyt EZGİ'ye teşekkürü bir borç bilirim. Emeklerini ve desteklerini tüm yaşamamımda hissettiğim ve hissedeceğim aileme de derin sevgi ve şükranlarımla...

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. HİDROJEN ENERJİSİ	7
2.1 Hidrojen Enerjisinin Özellikleri	7
2.1.1 Fiziksel özellikleri	8
2.1.2 Kimyasal özellikleri	9
2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri	9
2.2.1 Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	9
2.2.2 Biyokütleden hidrojen üretimi	10
2.2.2.1 Gazlaştırma	11
2.2.2.2 Piroliz (karbonlaştırma)	12
2.2.2.3 Alkol fermantasyonu	12

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2.4 Anaerobik dönüşüm	13
2.2.2.5 Biyolojik prosesler	13
2.2.2.6 Biyokütleden metanol ve hidrojen üretimi	13
2.2.3 Sudan hidrojen üretimi.....	14
2.2.3.1 Suyun doğrudan bozunmasıyla hidrojen üretimi	14
2.2.3.2 Isıl mekanik yöntemlerle hidrojen üretimi.....	14
2.2.3.3 Foto dönüşümler	15
2.2.3.4 Suyun elektrolizi	20
2.3 Hidrojenin Depolanması	21
2.4 Dünyada Hidrojen Enerjisi Kullanımı	25
2.5 Hidrojen Enerjisinin Türkiyedeki Durumu	27
2.5.1 Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi	28
2.5.2 Türkiye'deki projeler	29
2.5.3 Türkiye'de hidrojen enerjisinin geleceği	32
2.6 Hidrojen Enerjisi ile İlgili Darboğazlar	33
2.7 Hidrojen Enerjisinin Ekonomisi ve Potansiyeli	33

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. YAKIT PİLLERİ	37
3.1 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması	40
3.2 Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP) Sistemi	42
4. BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ	47
4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürme	48
4.2 Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Yakıt Dönüştürücüler	49
4.3 Plasma Yakıt Dönüştürücüler	49
4.4 Dahili Yakıt Dönüştürücüler	50
4.5 Çeşitli Buharlı Yakıt Dönüştürücü Geometrileri ve Çalışma Şartları.....	50
4.6 Buharlı Yakıt Dönüştürücü Katalist Özellikleri.....	57
5. BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ SAYISAL MODELİ.....	61
5.1 Gözenekli Katalist Yapıdaki Akış.....	65
5.2 Gözenekli Katalist Yapıdaki Enerji Aktarımı	65
5.3 Gözenekli Katalist Yapı içinde Kütle Geçişi	66
5.4 Isıtıcı Kanallarda Gaz Akışı.....	67
5.5 Isıtıcı Kanallardaki Enerji Geçişi	68
5.6 Yakıt Dönüştürücü Giriş ve Çalışma Şartları	68

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.7 Gaz Karışımlarının Termofiziksel Özelliklerinin Hesaplanması.....	70
5.7.1 Gaz karışımlarının mol kütlesinin hesaplanması	70
5.7.2 Gaz karışımlarının özgül ısı değerlerinin hesaplanması	71
5.7.3 Gaz karışımlarının viskozitesinin hesaplanması	72
5.7.4 Gaz karışımlarının ısı iletim katsayılarının hesaplanması	75
5.7.5 Gaz karışımlarının difüzyon katsayılarının hesaplanması	77
5.8. Gözenekli Ortamlarda Taşınım ve Termofiziksel özellikler.....	79
5.8.1 Gözenekli ortamın özellikleri.....	79
5.8.2 Gözenekli ortamların toplam ısı iletim katsayısının hesaplanması.....	82
5.8.3 Gözenekli ortamların diğer termofiziksel özellikleri	82
5.9 Deneysel Sonuçlar ile Sayısal Modelinin Karşılaştırılması.....	83
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	87
Ek Açıklamalar A	107
Ek Açıklamalar B.....	117
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Katı Oksitli Yakıt Pili çalışma prensibi	43
4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrileri	51
4.2 Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrisi	51
4.3 İki kademeli Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrisi.....	52
4.4 İki farklı Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrisi.....	52
4.5 Isı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü.....	53
4.6 Yanma odalı ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü	53
4.7 Kademeli ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü	54
4.8 Yanma odalı ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü	54
4.9 Isı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü.....	55
4.10 Plaka ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü.....	55
4.11 Boru ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü.....	56
4.12 Elektrik dirençli ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü.....	57
4.13 Çeşitli Katalist Geometrileri	58
4.14 BASF firmasının SG – 9301 katalisti	58
4.15 Haldor Topsoe firmasının R – 67 – 7H katalisti.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.16 Etkinlik Oranlarının Yakıt Dönüştürücü boyunca değişimi	59
5.1 Yakıt Dönüştürücünün 3 Boyutlu Geometrisi	61
5.2 Gözenekli Katalist Yapının Geometrisi	62
5.3 Isıtıcı Kanalların Geometrisi	62
5.4 Yakıt Dönüştürücünün 2 Boyutlu Çözüm Geometrisi	63
5.5 Deneysel Yakıt Dönüştürücü Geometrisi	84
5.6 Yakıt Dönüştürücü Sıcaklığına Bağlı Olarak Deneysel olarak ölçülen ve Sayısal Model ile hesaplanan Metan ve Su Buharı Mol Oranı Değişimleri	85
5.7 Yakıt Dönüştürücü Sıcaklığına Bağlı Olarak Deneysel olarak ölçülen ve Sayısal Model ile hesaplanan Hidrojen, Karbondioksit ve Karbonmonoksit Mol Oranı Değişimleri	86
6.1 Gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi	87
6.2 Sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi	88
6.3 Gözenekli katalist bölgesindeki CH ₄ kütle oranı değişimi	88
6.4 Gözenekli katalist bölgesindeki H ₂ O kütle oranı değişimi	89
6.5 Gözenekli katalist bölgesindeki H ₂ kütle oranı değişimi	90
6.6 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların kütle oranları değişimi	90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.7 Gözenekli katalist bölgesindeki ve sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi.....	91
6.8 Sıcak gazların bölgesindeki farklı kenarlardaki sıcaklık değişimi.....	92
6.9 Gözenekli katalist bölgesindeki farklı kenarlardaki sıcaklık değişimi ...	92
6.10 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların mol oranları değişimi.....	93
6.11 Su-Karbon oranına bağlı olarak metan dönüşüm oranı değişimi.....	94
6.12 Su-Karbon oranına bağlı olarak CO ₂ ve CO kütle oranı değişimi.....	94
6.13 Su-Karbon oranına bağlı olarak H ₂ kütle oranının değişimi.....	95
6.14 Metan – Su Buharı karışımı giriş basıncına bağlı olarak H ₂ kütle oranı değişimi.....	96
6.15 Metan – Su Buharı karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak H ₂ kütle oranı değişimi.....	97
6.16 Sıcak gazların giriş sıcaklığına bağlı olarak H ₂ kütle oranı değişimi	98
6.17 Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları etkinlik oranlarına bağlı olarak H ₂ kütle oranı değişimi	99
6.18 Gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi.....	99
6.19 Gözenekli katalist bölgesindeki H ₂ kütle oranı değişimi.....	100
6.20 Yakıt Dönüştürücü taşıyıcı gövde sıcaklık değişimi.....	101

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.21 Gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki gazların sıcaklık değişimi	101
6.22 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki metan kütle oranı değişimi.....	102
6.23 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki su buharı kütle oranı değişimi	103
6.24 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki hidrojen kütle oranı değişimi	103
6.25 Sıcak gazların kanallardan çıkış sıcaklığı değişimi	104
A.1 Sabitlerin COMSOL programında girilmesi.....	109
A.2 Denklemlerin COMSOL programında girilmesi	111
A.3 Altbölge ayarlarının COMSOL programında girilmesi	114
A.4 Sınır şartlarının COMSOL programında girilmesi	115
A.5 Model geometrisinin meşlenmesi	115
A.6 Solver Manager sayfası	116
B.1 Model Settings sayfası.....	117
B.2 Plug – Flow reaktör	118
B.3 Reaction Settings sayfası.....	119
B.4 Species sayfası.....	120
B.5 Gazların reaktör boyunca molar akış miktarı değişimleri	125

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
B.6 Gazların reaktör boyunca sıcaklık değişimleri.....	125
B.7 Gazların reaktör boyunca basınç değişimleri	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması	38
4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürücü katalistleri	55
5.1 Gazların Özgül Isı fonksiyonu katsayıları	72
5.2 Gazların kritik özellikleri ve ω , η değerleri	75
5.3 Gazların Isı İletim Katsayısı fonksiyonu katsayıları.....	77
5.4 Difüzyon Hacimi.....	78
5.5 Gözenekli malzemelerin özellikleri	81
5.6 Deneysel sonuçlar ile modelin karşılaştırılması	83
A.1 Sabitler	110
A.2 Denklemler	110
B.1 Gazların akış özellikleri	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
R_i	Reaksiyon oranı
P_i	Kısmi basınç (Pa)
k_i	Reaksiyon sabiti
K_i	Reaksiyon sabiti
m_c	Katalist yükü (kg/m^3)
T	Sıcaklık (K)
ρ	Gaz yoğunluğu (kg/m^3)
μ, η	Viskozite (Pa.s)
κ	Gözenekli yapının geçirgenliği (m^2)
k	Isı iletim katsayısı (W/mK)
Q	Isı kaynağı (W/m^3)
u	Akışkan hızı (m/s)
H	Reaksiyon entalpisi (kJ/mol)
q	Isı akısı (W/m^2)
h	Isı taşınım katsayısı ($\text{W/m}^2\text{K}$)
y_{mi}, w_i	Kütle oranı

y_i, x_j	Mol oranı
D_{ij}	İkili difüzyon katsayısı (m^2/s)
P	Basınç (Pa)
C_p	Özgül ısı (J/molK)
M_i	Mol kütlesi (kg/mol)
n	Karışımdaki gaz sayısı
V_c	Kritik hacim (cm^3/mol)
Ω_v	Viskozite kollozyon integrali
T_r	İndirgenmiş sıcaklık
T_c	Kritik sıcaklık (K)
ω	Aksentrik faktörü
η_r	Boyutsuz dipol momenti
η	Dipol momenti (debye)
Γ	Isı iletim direnci (mK/W)
$(\Sigma_v)_A$	Atomik Difüzyon Hacimleri toplamı (cm^3)
ε	Gözeneklilik
τ	Akış yatağı

κ Geçirgenlik (m²)

d_p Tane çapı (m)

Kısaltmalar

BP British Petroleum

BOS Birleşik Oksijen Sanayi

BMW Bavarian Motor Works

CUTE Clean Urban Transport for Europe

DPT Devlet Planlama Teşkilatı

EİE Elektrik İşleri Etüt İdaresi

EÜAŞ Elektrik Üretim Anonim Şirketi

GM General Motors

ICHET International Centre for Hydrogen Energy Technologies

IGT Institute of Gas Technology

IHEA Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği

IHEC Uluslararası Hidrojen Enerji Kongresi

IHI Ishikawajima Heavy Industries

İGDAŞ İstanbul Gaz Dağıtım Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi

KOYP Katı Oksitli Yakıt Pili

KTI Kinetic Technology International

KWU	Power Generation Group
MAM	Marmara Araştırma Merkezi
PEMYP	Proton Geçiren Polimeri Membranlı Yakıt Pili
PV	Fotovoltaik
TİDEB	Teknoloji İzleme ve Değerlendirme Başkanlığı
TPAO	Türk Petrolleri Anonim Ortaklığı
TTGV	Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization
UTC	United Technologies Company
WHEC	Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansları

1. GİRİŞ

Yakıt pilleri kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üreten elektrokimyasal makineler olarak adlandırılabilir. Yakıt pilleri, içerisinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alır. Aynı zamanda bu elektrolitler hidrojen ya da hidrojen içeren yakıtın cinsine göre belirlenir. Bu yakıt pilleri, yakıt olarak saf hidrojenin yanı sıra doğal gaz, metanol veya kömür gazlarını kullanır.

Yakıt pillerinde atık olarak su, ısı ve çok düşük seviyede emisyon üretimi gerçekleşir ve sessiz çalışır. Yakıt pillerinin küçük boyutta olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olması önemli özelliklerdir.

Hidrojen birincil yenilenebilir kaynak değildir ve doğada saf halde bulunmaz. Bu nedenle ikincil kaynaklardan hidrojen elde etme gerekliliği doğmuştur. Isıl ve elektrokimyasal yöntemler hidrojen üretimi için temel yöntemler olarak gelişmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalar ile düşük maliyetli hidrojen üretim süreçlerinin gerçekleştirilmesi ve hidrojen zengin kaynakların sürdürülebilir biçimde sağlanması hidrojen kullanan yakıt pillerinin geleceğini belirleyecektir.

1968 yılından günümüze kadar birçok yakıt dönüştürücü sayısal modeli geliştirilmiştir. Bunları sınıflandırarak örnekler verebiliriz;

- 1) Bir Boyutlu Homojen Modeller; Davies ve Lihou (1971), Golebiowski ve Walas (1973) ile Singh ve Saraf (1979) bu tip modeller geliştirmişlerdir. Bu modeller gerçek yakıt dönüştürücü çalışma değerleri ile uyum sağlamasına rağmen, tam olarak yakıt dönüştürücüde gerçekleşen olayları detaylı olarak gösterememektedir. Çünkü herhangi bir yakıt dönüştürücü elemanı homojen faz olarak göz önüne alınmakta, ayrıca kütle iletimi sınırlamaları dikkate alınmamaktadır.
- 2) Bir Boyutlu Heterojen Modeller; Elnashaie ve arkadaşları (1992) ile Xu ve Froment (1989) bu tip modeller geliştirmişlerdir. Bu modellerde kütle iletimi sınırlamaları gözönüne alınmıştır. Bununla birlikte bu modeller, aksel yönde olmak üzere sadece bir boyutlu olarak yakıt dönüştürücü çalışmasını göstermekte geçerlidirler.
- 3) İki Boyutlu Heterojen Modeller; Ferreria ve arkadaşları (1992) ile Pedernera ve arkadaşları (2003) bu tip modeller geliştirmişlerdir. Kütle iletimi sınırlamalarını gözönüne alan bu modeller, yakıt dönüştürücü çalışmasını hem aksel hemde radyal yönde tanımlamak için geliştirilmişlerdir.

Buharlı yakıt dönüşümü işlemi kuramsal ve uygulamalı yönlerden Rostrup – Nielsen (1984) ile Ridler ve Twigg (1989) tarafından geniş bir şekilde incelenmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü işleminin kinetiği ve reaksiyon mekanizması üzerinde yapılan geniş çalışmalar Elnashaie ve Elshishini (1993)

tarafından yapılan çalışmada mükemmel bir şekilde incelenmiştir. Xu ve Froment (1989) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına paralel olarak oluşan su gazı değişimi reaksiyonunu da göz önüne alarak genelleştirilmiş Langmuir – Hinshelwood tipinde kinetik modeli geliştirmişlerdir.

Ayrıca Xu ve Froment (1989) geliştirdikleri bu modeli başarılı bir şekilde endüstriyel bir yakıt dönüştürücüyü uygulayarak geçerliliğini kanıtlamışlardır. Geliştirdikleri kinetik model bundan sonra geniş bir kabul görmüş ve endüstriyel yakıt dönüştürücülerin modellenmesinde kullanılmıştır.

De Deken ve arkadaşlarının (1982) işaret ettiği gibi, bu alanda yapılan ilk çalışmalarda katalist tanelerinin içinde gerçekleşen reaksiyonlara olan kütle dirençlerinin etkisinin önemi vurgulanmıştır. Bu çalışmalar; reaksiyona katkıda bulunan, katalist yüzeyine yakın çok ince bir tabakayı içeren, çok küçük etkinlik oranlarına işaret etmektedir. Etkinlik oranı; katalist içindeki difüzyon sınırlamalarını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Bu sonuç daha sonra Xu ve Froment (1989) ile Elnashahie ve arkadaşlarını (1990) yönlendirerek, yarı – homojen modeller yerine heterojen modeller kullanarak yaptıkları çalışmalar ile bazı reaksiyonlara ait etkinlik oranlarının negatif olduğunu göstermişlerdir.

Soliman ve arkadaşları (1988) önemli çalışma ve tasarım değişkenlerinin bir yakıt dönüştürücünün çalışmasına olan etkilerini incelemiştir. Geçmişte Hyman (1968), yakıt dönüşüm ve su gazı değişim reaksiyonlarını temel reaksiyonlar olarak alarak bir endüstriyel yakıt dönüştürücüyü modellemiştir. Bu modelde Hyman (1968) boru yüzey sıcaklık profili kabul etmiş ve sonra boru içindeki kütle ve enerji denge denklemlerini çözmüştür. Singh ve Saraf (1979), enerji dengesi hesaplamalarında borulara olan radyasyon ısı iletimini içeren deneysel kinetik model ile, doğrudan yanma gazları ile ısıtılan detaylı bir yakıt dönüştürücü modeli sunmuşlardır. Plehiers ve Froment (1989), fırındaki radyasyon ısı akısını hesaplamak için bölge yöntemi ve Monte Carlo benzetim tekniklerini kullanan bir yakıt dönüştürücü benzetim programı geliştirmişlerdir.

Trimm (1997) yakıt dönüşümü işlemi boyunca kok oluşum mekanizmasını analiz etmiş ve kok oluşumunu azaltacak çalışma stratejileri önermiştir. Hossain (1988), yakıt dönüştürücü için metan dönüşümünü en çok yapan en uygun çalışma şartlarını tanımlamıştır. Birçok yakıt dönüştürücü dengeye yakın şartlarda ürün verdiği için Hossain (1988) bu çalışmasında termodinamik dengeyi göz önüne almıştır.

Elnashaie ve arkadaşları (1990) tekdüze olamayan yakıt dönüşümü kinetiklerini analiz etmiş ve metan dönüşümünü en yüksek yapacak yakıt dönüştürücü beslemesindeki buhar kısmi basıncının en uygun değerinin mevcudiyetini tahmin etmişlerdir. Wagner ve Froment (1992) yakıt dönüştürücü boyutlarının en küçük olması ve aynı anda oluşan kok oluşumunu ortadan kaldırılması için yakıt dönüştürücü beslemesindeki buhar karbon oranının seçilmesi ihtiyacını anlatmışlardır. Kok oluşumu olmayan güvenli çalışma için mümkün olan en küçük buhar karbon oranını elde etmişlerdir.

Zhang ve Yu (1995), üstten ısıtılmalı yakıt dönüştürücüler için detaylı bir ısı iletimi modeli ile Hyman'ın (1968) geliştirdiği kinetik modeli kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu modeli kullanarak, yakıt dönüştürücüde tüketilen enerji miktarının en uygun değerini bulmuşlardır.

Bu çalışmada doğalgaz ile çalışan katı oksitli yakıt pillerinde kullanılmak üzere küçük boyutlu ısı değiştirici tipinde izotermal buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli kurulmuştur. Yakıt dönüştürücüleri, yakıt pillerine hidrojen sağlayarak görevlerini yerine getirirler. Bilgisayarda söz konusu sayısal modelin oluşturulmasında COMSOL 3.5a uygulama programı kullanılmıştır.

Yakıt dönüştürme işlemindeki katalitik reaksiyonlar için gerekli olan ısının, katı oksitli yakıt pilinden çıkan yanma gazlarından elde edilmesi düşünülmüş, böylece ısı değiştiricinin bir tarafından bu gazların geçmesi tasarlanmıştır. Isı değiştiricinin diğer tarafında içinde katalistin bulunduğu ve üzerinden doğalgazın büyük kısmını oluşturan metan gazı ile su buharı karışımının geçtiği bölge bulunmaktadır. Katalist nedeni ile bu bölge gözenekli bir ortam olarak modellenmiştir.

Isı değiştiricinin her iki tarafından geçen çoklu gaz karışımlarının yoğunluk, özgül ısı kapasitesi, viskozite ve ısı iletim katsayısı olarak adlandırılan termodinamik özelliklerinin bulunmasında, çoklu gaz karışımları için geliştirilmiş olan çeşitli denklemler kullanılmıştır. Gözenekli ortam olarak modellenen katalistin bulunduğu bölge, küçük çaplı katalist taneciklerinden oluştuğu tasarlanmıştır. Gözenekli ortamın gözeneklilik, geçirgenlik gibi çeşitli özellikleri incelenmiş ve bunların geliştirilen sayısal modele uygulanması sağlanmıştır.

Geliştirilen sayısal model ile deneysel bir buharlı yakıt dönüştürücü çalışma değerleri karşılaştırılmış ve sayısal modelin uygun ve yeterli olduğu görülmüştür. Kurulan sayısal model ile; yakıt dönüştürücü çıkışında elde edilen hidrojen miktarı ile, değişen model parametrelerine bağlı olarak bu miktarın değişimi incelenmiştir.

Sayısal model geliştirme çalışmasının aşamaları şu şekildedir;

1) daha önceden yapılan deneysel ve sayısal çalışmalar ve makaleler incelendi.

2) buharlı yakıt dönüştürücülerin fiziksel, kinetik ve termodinamik özellikleri değerlendirildi.

3) hidrojen enerjisi özellikleri, üretilmesi ve depolanması incelendi.

4) yakıt pillerinin fiziksel, kinetik ve termodinamik özellikleri değerlendirildi.

5) sayısal model geliştirme ortamı "COMSOL Multiphysics" bilgisayar uygulama programının özellikleri ve çalışma ortamı öğrenildi.

6) bununla birlikte "COMSOL Reaction Engineering Lab" uygulama programının özellikleri ve çalışma ortamı öğrenildi.

7) yakıt dönüştürücü sayısal model geometrisinin ölçülerine ve şekline karar verildi.

8) yakıt dönüştürücü giriş ve çalışma şartlarına karar verildi.

9) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyoları tespit edildi. sayısal çözümlemede kullanılacak, sıcaklık ve basınca bağlı reaksiyon hızları ve sabitleri belirlendi ve geliştirilen sayısal çözümleme modeline uygun hale getirildi.

10) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyolarına giren ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan gazların oluşturduğu gaz karışımlarının sayısal çözümlemede kullanılacak termofiziksel özelliklerinin hesaplama yöntemleri araştırıldı.

11) gaz karışımlarının termofiziksel özelliklerini hesaplama yöntemleri geliştirilen sayısal çözümleme modeline uygulandı.

12) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyolarına giren ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan gazların herbirinin termofiziksel özelliklerini hesaplama yöntemleri araştırıldı.

13) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyolarına giren ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan gazların herbirinin termofiziksel özelliklerini hesaplama yöntemleri geliştirilen sayısal çözümleme modeline uygulandı.

14) buharlı yakıt dönüştürücülerde kullanılan katalistlerin özellikleri incelendi ve bu özellikler geliştirilen sayısal çözümleme modeline uygulandı.

15) buharlı yakıt dönüştürücüler içinde kullanılan katalist nedeni ile oluşan gözenekli yapı özellikleri incelendi.

16) buharlı yakıt dönüştürücüler içinde kullanılan katalist nedeni ile oluşan gözenekli yapı özellikleri geliştirilen sayısal çözümleme modeline uygulandı.

17) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyolarının sayısal çözümlemesi ilk olarak COMSOL Reaction Engineering Lab 3.5a sayısal çözümleme uygulama programında yapıldı.

18) buharlı yakıt dönüşümü reaksiyolarının sayısal çözümlemesi ve geliştirilen buharlı yakıt dönüştürücü sayısal çözümleme modeli COMSOL Multiphysics 3.5a bilgisayar uygulama programının ortamına aktarıldı.

19) buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli ilk olarak iki boyutlu olarak COMSOL Multiphysics 3.5a bilgisayar uygulama programında çözümüne başlandı.

20) geliştirilen sayısal model sabit ve denklemlerindeki uyumsuzluklar tespit edilerek bunlar giderildi.

21) ortaya çıkan uyumsuzluklar giderildikten sonra buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli iki boyutlu olarak COMSOL Multiphysics 3.5a bilgisayar uygulama programında çözüldü.

22) çözümü elde yakıt dönüştürücü sayısal modeli sonuçları deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Geliştirilen sayısal modelin uygun ve yararlı olduğu görüldü.

23) yakıt dönüştürücü sayısal modelinin çeşitli çalışma ve giriş sayısal parametreleri altındaki değişimleri incelendi.

24) buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli üç boyutlu olarak COMSOL Multiphysics 3.5a bilgisayar uygulama programında çözümüne başlandı ve sonuçlar alındı.

25) buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modelinden elde edilen sonuçlar grafiklere aktarılarak yorumlaması yapıldı.

2. HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen; hydro = su, genes = oluşturan anlamını taşır ve periyodik cetvelin ilk elementi olarak H simgesi ile gösterilir. Atom kütlesi cinsinden değeri 1,00794'dir. Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiştir. 1700'lü yıllarda yanabilme özelliği tespit edilmiştir. Evrendeki en basit ve en çok bulunan element hidrojendir. Renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Evrenin temel enerji kaynağı olan hidrojen, aynı zamanda güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeyle vermiş olduğu ısının da yakıtıdır. Hidrojen atmosfer basıncında -252,77 °C'ta sıvı hale gelir (Erdener vd., 2007).

Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde, birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. 1 kg Hidrojen, 2,1 kg doğalgazın veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiyi içerir. Petrol türevi yakıtlara göre ortalama 1,33 kat daha verimlidir. Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere bırakılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojenden enerji elde edilmesi sırasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve karbondioksit ve karbonmonoksit gibi sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal ürün üretimi söz konusu değildir. Hidrojen gazı farklı yöntemler ile elde edildiği gibi su, güneş enerjisi veya onun türevleri olarak kabul edilen rüzgar, dalga ve biyokütle ile de üretilebilmektedir.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Bunun dışında ise organik bileşiklere bağlı halde bulunur. Bu nedenle hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için doğadaki bileşiklerden ayrıştırılması gerekir. Üretilmesi petrol gibi hazır yakıtlar kadar kolay ve karlı değildir. Ancak hidrojenin diğer yakıtlardan önemli bir farkı; güneş ve rüzgar enerjisinin yardımıyla sudan üretilebilmesi ve kullanıldığında tekrar suya dönüşebilmesidir. Hidrojen enerjisi yenilenebilir bir enerji türüdür. Bu özellik hidrojenin yer altı zenginliklerinden farklı olarak herkesin üretim ve kullanımına açık bir yakıt olmasını sağlamaktadır (Erdener vd., 2007).

Hidrojenden enerji üretimi yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. Kimya, özellikle petrokimya sanayi en önemli kullanıcılarıdır.

2.1 Hidrojen Enerjisinin Özellikleri

Yeni yüzyılın enerjisi olarak tanımlanan ve geleneksel sistemlere uyumu son derece kolay olan hidrojen enerjisi, verimli ve temiz bir enerji sistemidir. Hidrojenin yanması sonucu sera gazları, ozon tabakasına zarar verici gazlar, asit yağmurları veya kirliliğe yol açan kimyasallar ortaya çıkmaz. Fosil yakıtların, biyokütle kaynaklarının ve nükleer enerjinin yanı sıra güneş, rüzgar vb. yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılmasıyla sudan da üretilebilen hidrojen, hiçbir zaman değiştirmek zorunda kalınmayacak, kalıcı bir enerji sistemi olacaktır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Hidrojen, hem giderek bozulan enerji arz – talep dengesini düzeltebilecek bir potansiyele, hem de ideal yakıt özelliklerine sahip bir yakıttır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler, 1820'lere kadar gitmekte ise de; bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabilmıştır. 1970'li yıllarda hidrojen enerji taşıyıcısı olarak pek önemsenmemekte, “hidrojen enerjisi”, “hidrojen ekonomisi” ve “hidrojen enerji sistemi” gibi kavramlar enerji literatüründe yer almamakta idi. Ancak hidrojen roket yakıtı olarak kullanılıyor, süper devletler hidrojen çalışmalarını gizlilik içinde yürütüyordu.

1974 yılında Florida'da, Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen “Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı”, hidrojenin enerji olarak kullanılmasına yönelik yapılanma sürecini başlatmıştır. Bu toplantı ile Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulmuştur. Bugün sözkonusu birliğin dışında, çeşitli ülkelerde hidrojen enerjisi örgütleri bulunmakta, ayrıca Dünya Hidrojen Enerjisi Konferansları (WHEC) yapılmaktadır. 1974 yılında başlayan hidrojen enerji sisteminin geliştirilmesi sürecinin yaklaşık 100 yıl içinde gerçekleşeceği ve 2070'li yıllar itibarı ile hidrojenin yakıt olarak fosil kaynaklı sıvı ve gaz yakıtlarının tamamen yerine geçebileceği öngörülmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2.1.1 Fiziksel özellikleri

- Renksiz, kokusuz doğadaki en basit atom yapısına sahiptir.
- -225,77 °C da sıvı hale getirilebilir.
- Havadan 14,4 kez daha hafiftir.
- Yoğunluğu havanın 1/14'ü, doğalgazın ise 1/9'u, sıvı halde benzinin 1/10'udur.
- Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır.
- Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir.
- Üst ısıl değeri 140,9 Mj/kg, alt ısıl değeri 120,7 Mj/kg'dır.
- 1 kg hidrojen 2,1 kg doğalgaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir.
- Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır.
- Evrende %90'dan fazla hidrojen bulunmaktadır.

2.1.2 Kimyasal özellikleri

- Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur.
- Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece su ve / veya su buharı olmaktadır.
- Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde bir elektron bulunur.
- 5.000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde birde nötron bulunur (döteryum).
- Döteryum ile oksijenin birleştirilmesi sonucu ağır su oluşur.

2.2 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen evrenin $\frac{3}{4}$ 'ünü oluşturmasına rağmen dünyada genellikle bileşikler halinde bulunur. En yaygın bileşiği ise sudur. Bu nedenle, hidrojenin üretilebileceği kaynaklar; su (H_2O) ve fosil yakıtlardır (C_xH_y). Günümüzde yaygın olarak fosil yakıtlardan (doğalgaz, petrol ve kömür) üretilmektedir ve uzay programları dışında çoğunlukla endüstride (petrokimyada, amonyak, metanol vb sentezinde ve metalürjide) kullanılmaktadır. Dünyada toplam üretim 40 milyon ton (5.6×10^{18} J) dolayındadır (Küçükçalı, 2008).

2.2.1 Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi; buharlı dönüştürme, kısmi oksidasyon, ısıl parçalanma ve kömür gazlaştırma yöntemleriyle yapılabilir.

Buharla dönüştürme; genellikle doğal gazın buharla sentez gazına dönüştürülmesi şeklindedir. Sentez gazındaki ($CO+H_2$) karbonmonoksit, su gazı dönüşüm reaksiyonu ile hidrojene dönüştürülür. Daha sonra gaz karışımından hidrojen ayrılır ve saflaştırılır. Buharla dönüşüm reaksiyonu katalitik olduğu için, başlangıç yakıtındaki kükürdün atılması gerekir.

Kısmi oksidasyon; çoğunlukla naftayı buharla dönüştürmek mümkün olmadığı için ağır hidrokarbonlara uygulanır. Yakıt önce kısmi oksidasyonla sentez gazına dönüştürülür, ardından buharla dönüşüm reaksiyonu uygulanır. Hidrojenden azotun ayrılmasının zorluğu nedeni ile eğer üretilen hidrojen yakıt pilinde kullanılmayacaksa hava yerine saf oksijen kullanılır (Küçükçalı, 2008).

Hidrojen üretimi için kısmi oksidasyon (egzotermik) ve buharla dönüşüm (endotermik) yöntemleri birlikte kullanılabilir. Kısmi oksidasyon soğuk ortamda başlar, yeterli ısı üretildikten sonra endotermik dönüşüm işlemi gerçekleşir. Doğalgaz ve diğer hidrokarbon yakıtlar, buhar ve oksijen (veya buhar ve hava) ile eş zamanlı reaksiyona girebilirler. Egzotermik oksidasyon, endotermik dönüşüm

için gerekli olan enerjiyi sağlar. Giren karışımın sıcaklık ve bileşiminin kontrolü uygun reaksiyon sıcaklığının korunması için önemlidir. Bu reaksiyonun başlıca ürünleri; CO, CO₂ ve H₂'dir.

Doğalgazın ısı parçalanması ile vulkanizasyon ve baskı pigmenti için gerekli karbon siyahı üretilmektedir. Bu üretimin yan ürünü hidrojenidir. Bu proses ile üretilen karbon siyahı, yakıt amaçlı kullanılmadığından, CO₂ emisyonuna neden olmadan fosil yakıtlardan enerji üretimi sağlayan tek yöntemdir (Küçükçalı, 2008).

Kömür gazlaştırmada; pulvarize kömürü atmosfer basıncında oksijen ve buhar ile kısmi oksidasyona sokulur. Sonra değişim ve gaz saflaştırma işlemleriyle hidrojen gazı üretilir. Bu yöntemde katı yakıt kullanılması, gazın basıncının artırılması ve yüksek miktardaki kül önemli sorunlar ve maliyet arttırıcı etkenlerdir.

2.2.2 Biyokütleden hidrojen üretimi

Dünya nüfusunun hızlı artışına ve gelişen teknolojiye paralel olarak enerjiye olan talep sürekli artmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıt rezervlerinin sınırlı ve yakın bir gelecekte tükenerek olmasından dolayı alternatif enerji kaynaklarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi zorunluluğunu doğurmaktadır. Dünyada birçok ülke, tükenbilir enerji kaynakları yerine, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından daha fazla yararlanma yoluna gitmektedir. Biyokütle, güneş, hidroelektrik, rüzgar, jeotermal enerji, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Biyokütle birincil yenilenebilir enerji kaynakları arasında %43 ile hidroelektriğin ardında ikinci sırada yer almaktadır. Sera gazının çevreye olumsuz etkileri ve fosil yakıtların hızla azalması özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi gerektirmektedir. Biyokütle, her yerde yetiştirilebilmesi, çevrenin korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıt araçları için yakıt elde edilebilme özellikleri nedeniyle hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde büyük önem taşımaktadır. Biyokütle miktarı ülkeden ülkeye önemli ölçüde değişmektedir. Ancak biyokütle sınırsız değildir ve bu nedenle biyokütlenin dönüşüm teknolojilerinin verimi oldukça önemlidir. Biyokütle 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilir, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle kaynakları iki grupta incelenir. Bunlar yaş biyokütle (melas, nişasta, gübre) ve kuru biyokütledir (odun, zirai atıklar gibi). Biyokütlenin doğrudan yakılması ile elde edilen enerji yoğunluğu düşük olduğundan genellikle piroliz veya gazlaştırma gibi yöntemler ile sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmektedir. Biyokütleden hidrojene dönüşüm yöntemleri, uygulanan proses, elde edilen ürün türleri veya üretim yöntemlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır (Küçükçalı, 2008). Bunlar;

- 1) doğrudan üretim yolları,
- 2) depolanabilir ara ürünlere dönüştürmedir.

Biyokütleden doğrudan üretim teknolojileri basit olmasına karşın, doğrudan olmayan üretim teknolojileri, ara ürünlerin farklı yerlerde üretimi ve bunun sonucu olarak biyokütlenin taşıma maliyetinin ortadan kaldırılması gibi kolaylıklar sunmaktadır. Bu ara ürünler daha büyük hidrojen üretim kapasiteli merkezlere nakledilmektedir. Her iki dönüşüm yöntemide termokimyasal ve biyolojik yollara sahiptir (Küçükçalı, 2008).

Biyokütleden hidrojen üretiminin bir diğer yolu ise, fotobiyolojik organizmalarla değişim reaksiyonu veya suyu fotosentezle parçalama gibi metabolik işlemlerdir. Tüm bu proseslerde biyokütlenin nem oranı, karbon/azot oranı (C/N), kimyasal ve fiziksel özellikleri çok önemlidir. Örneğin, içerisinde %35'den daha fazla su içeren biyokütle termokimyasal dönüşüm sonucu elektrik üretimi için uygun değildir. Biyokütle içerisinde yüksek oranda şeker bulunuyorsa, bu ürün alkol fermantasyonu ve anaerobik fermantasyon için uygundur. Nemli biyokütlerde biyolojik dönüşüm, oda sıcaklığında gerçekleşir. Fermantasyon yoluyla alkol ve metan üretimi yapılır. Isıl işlemde kullanılan biyokütle içerisinde nem %50'nin altında olmalıdır (Küçükçalı, 2008).

Aşağıda biyokütleden doğrudan hidrojen üretimi ve ara ürünlerin oluşmasından sonra hidrojen üretimi için uygulanan prosesler kısaca verilmiştir. Ancak doğrudan hidrojen üretim prosesleri hariç gazlaştırma, piroliz veya fermantasyon prosesleri ile üretilen gaz veya sıvı ürünler sonraki aşamada buharla dönüştürme ve su gazı değişim reaksiyonları gibi klasik işlemler ile hidrojene dönüştürülmektedir.

2.2.2.1 Gazlaştırma

Gazlaştırma işleminde biyokütle yanabilir gazlara dönüştürülür. Pratikte gazlaştırma ile, biyokütlenin sahip olduğu enerjinin %60 – 90'ı gaza aktarılır. Gazlaştırma iki basamaklı endotermik bir prosesdir. Birinci basamakta (piroliz) biyokütle, düşük veya orta enerji içerikli gaza termokimyasal olarak dönüştürülmektedir (doğalgaz ile 35 MJ/Nm^3 , hava ve oksijen ile sırasıyla 5 ve 15 MJ/Nm^3). Piroliz reaksiyonunda $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar yakıtın uçucu bileşenleri buharlaştırılır. Uçucu bileşenler, hidrkarbon gazları, hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, katran ve su buharıdır. Kömür (sabit karbon) ve kül, pirolizin yan ürünleridir ve buharlaşmazlar. Kömür ikinci basamakta oksijen ve buhar ile gazlaştırılır. $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldığında karbon da su buharı ile reaksiyona girerek CO ve H_2 oluşturur. Gazlaştırmada önemli olan biyokütlenin nem oranının %30'u geçmemesidir. Yanmamış kömür ise, endotermik piroliz reaksiyonu için gereken ısıyı sağlamak için yakılabilir. Gazlaştırma ile birlikte su gazı değişim reaksiyonu, biyokütleden hidrojen üretimi için yaygın bir prosesdir. Gazlaştırma reaksiyonu ile elde edilen karışım; %20 H_2 , %20 CO, %10 CO_2 , %5 CH_4 ve %45 N_2 içerir. Bu karışım daha fazla hidrojen üretimi için su buharı ile reaksiyona sokulur. Gazlaştırma işlemi doğrudan (hava veya oksijen kullanılarak ısı üretimi) ekzotermik reaksiyonla veya dolaylı olarak reaktöre dışarıdan ısı aktarılarak gerçekleşir. Doğrudan gazlaştırmanın temel avantajı tek aşamalı basit bir işlem olmasıdır. Gazdan biyokütleye olan ısı aktarımı oldukça verimlidir (Küçükçalı, 2008).

2.2.2.2 Piroliz (karbonlaştırma)

Organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması ile ısıl parçalanma prosesidir. Pirolizde ısı uygulanarak biyokütleden parçalanma yoluyla kömür, yağ, katran ve gaz elde edilir. Proses, farklı sıcaklık bölgelerinde gerçekleşir. Yaklaşık 170 °C'ye kadar suyun buharlaşması tamamlanır. Yanma ısısının %6 – 10'u biyokütleyi kurutmak için harcanır. Bu ısı, kısmi yanma ile sağlanır. 180 °C'den yüksek sıcaklıklarda parçalanma reaksiyonları gerçekleşmeye başlar. 200 – 300 °C sıcaklıklar arasında ekzotermik reaksiyonlar meydana gelerek metanol, asetik asit, katran, CO ve su gibi ürünler açığa çıkar. Bu sıcaklıkların üzerindeki sıcaklıklarda ek olarak katran ürünleri oluşur. Piroliz ile biyoyağ olarak adlandırılan sıvı ürün de üretilir. Biyoyağ verimi, biyokütle türüne ve uygulanan sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Biyoyağ 750 – 850 °C'de nikel esaslı katalizör üzerinde katalitik buharla hidrojene dönüştürülmektedir. Maksimum verim 17,2 g/100 g biyoyağdır. 500 °C'dan daha yüksek piroliz sıcaklıklarında dehidrasyon tepkimeleri gerçekleşir ve hidrokarbonlar, CO₂ ve H₂ oluşur (Küçükçalı, 2008).

2.2.2.3 Alkol fermantasyonu

1970'li yıllardaki petrol krizinden sonra bazı şirketler biyokütle kimyasallarının üretimi ile ilgilenmişlerdir. Biyokütleden, başta etanol olmak üzere sıvı yakıtların üretimine 1970'li yılların sonlarında başlanmış, daha sonra kapasiteler artırılmıştır.

Fermantasyon, biyokütlenin mikro-organizmalar ve enzimler ile dönüştürüldüğü biyolojik bir prosesdir. Fermantasyon koşullarına göre ürünler değişmektedir. İki yaygın fermantasyon ürünü etanol ve metandır. Biyokütle kompleks bir yapıda olduğu için kimyasallara dönüşümü verimli değildir. Örneğin; bitkiler selüloz, hemiselüloz ve ligin olmak üzere üç ana bileşen içermektedir. Proseste yalnızca bir bileşiğin kullanılması durumunda diğer bileşenler atık olur ve çoğunlukla proses ekonomik olmaz. Bu nedenle bu bitkilerin ayrılarak kullanımı uygundur. Ancak ayırma zor olduğundan öncelikle termokimyasal proseslerle biyokütle kimyasalları üretilir. Biyokütle kimyasalları, lignoselülozun saflaştırılan bileşenleridir. Etanol, bütanol, aseton, sitrik asit ve ksantan gum içeren kimyasallar için besleme genellikle şeker ve nişastadır. Biyokütlenin mısır gibi nişastalı türleri, özel maya ve organizmaların varlığında kolayca etanole dönüştürülmektedir. Bununla birlikte, yüksek selüloz içeren biyokütleler, alkolik fermantasyonu ile polisakarit bileşen monoskarite dönüştürüldükten sonra etanole dönüşebilmektedir. Tipik fermantasyonla %10 veya daha az istenen ürün içeren seyreltik ürün karışımı elde edilir ve sonraki aşamada damıtılmaya ayrılır. Ayırmada geleneksel yöntem damıtmadır fakat yüksek saflık istenildiğinde pervaporasyonda kullanılmaktadır (Küçükçalı, 2008).

Fermatörde etanol üretiminin ısıl verimi yüksektir; ancak prosesin toplam verimi enerji tüketen basamaklar ve yan ürün oluşumundan dolayı düşüktür.

2.2.2.4 Anaerobik dönüşüm

Metan, anaerobik ortamda nemli biyokütleden üretilebilir. Kompleks organik bileşikler, asidojenik bakterilerin varlığında, ilk olarak düşük molekül ağırlıklı suda çözünür ve ara ürünlere dönüşür (karboksilik asit). Metajonik bakteri, oluşan ara ürünleri, sonraki aşamada ısı değeri 20 – 30 MJ/m³ arasında değiştiren gaza dönüştürür. Başlıca gaz bileşeni metan ve karbondioksittir. Azot, fosfor ve potasyum içeren gazlaşmamış katı ürünler ise hayvan besini ve gübre olarak da kullanılabilir. Geleneksel yüksek hızlı dönüşüm prosesi, steril olmayan koşullarda ve atmosferik basınçta -35 °C (mezofilik aralık) veya 55 °C'de (termofilik aralık) gerçekleştirilmektedir ve pH 6.8 – 7.2 aralığındadır. Biyokütlenin metana anaerobik dönüşümünün toplam ısıl verimi, proses tasarımı ve hammadde özelliklerine bağlıdır. Tipik gazlaştırma tesisi, hidroliz, anaerobik dönüşüm, gaz temizleme ve susuzlaştırma birimleri ve sıvı atık giderme birimlerinden oluşmaktadır (Küçükçalı, 2008).

2.2.2.5 Biyolojik prosesler

Biyolojik proseslerde hidrojen üretimi temel olarak iki şekilde gerçekleştirilmektedir (Küçükçalı, 2008);

- 1) fotosentetik organizmalar (ışıkla çoğalan organizmalar, fotobiyolojik prosesler) ve alglerle hidrojen üretimi
- 2) CO'den çevre sıcaklığında su gazı değişim reaksiyonu ve mikro-organizmalar yardımıyla hidrojen üretimi

İkinci üretim şekli, biyokütle veya diğer karbon içeren hammaddeler kullanıldığında hidrojen üretimi için önemli potansiyele sahiptir. 25 – 50 °C'de CO, doğadan izole edilen mikro-organizmalarla 0,1 ppm seviyesine düşürülebilmekte ve hidrojen üretilebilmektedir. Üzerinde en fazla çalışılan biyolojik prosesler, fotobiyolojik proseslerdir. Biyokütleden hidrojen üretimi için genel olarak bilinen prosesler dışında süperkritik koşullarda biyokütlenin hidrojene dönüşümü gibi daha az bilinen üretim teknolojileri de mevcuttur.

2.2.2.6 Biyokütleden metanol ve hidrojen üretimi

Biyokütleden metanol ve hidrojen üretim prosesleri benzerdir. Prosesin ilk aşamasında, gazlaştırma yöntemiyle, biyoküttele kullanılan gazlaştırıcı türüne bağlı olarak değişen miktarlarda CO, H₂, CH₄, CO₂, su buharı ve ilave hidrokarbonlar içeren sentez gazı elde edilmektedir. Sonraki aşamada gaz soğutulur, tanecikler ve diğer kirleticiler uzaklaştırılır. Daha sonra, üretilen metanolün klasik teknolojilerle hidrojene dönüşümü de mümkündür (Küçükçalı, 2008).

2.2.3 Sudan hidrojen üretimi

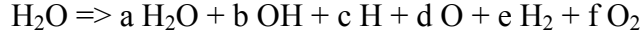
Dünyada yüksek miktarda hidrojen üretimine yetecek kadar su vardır. Sudan hidrojen üretim yöntemleri (Küçükçalı, 2008);

- 1) Doğrudan ısıl bozulma veya termoliz
- 2) Isıl mekanik prosesler
- 3) Fotoliz
- 4) Elektroliz

olarak sıralanabilir. Bunlardan sadece elektroliz yüksek miktarda hidrojen üretiminde kullanılacak kadar geliştirilmiştir. Diğer yöntemler geliştirilme aşamasındadır.

2.2.3.1 Suyun doğrudan ısıl bozunmasıyla hidrojen üretimi

Suyun ısıyıyla doğrudan bozunması 2.000 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir (Küçükçalı, 2008);



Bozunma oranı sıcaklıkla artar, 2.000 K'de %1'den, 3.000 K'de %34'e çıkar. Temel sorunlar bu kadar yüksek sıcaklıklarda kullanılacak malzemelerin sağlanması ve gaz karışımından hidrojenin ayrılmasıdır.

2.2.3.2 Isıl mekanik yöntemlerle hidrojen üretimi

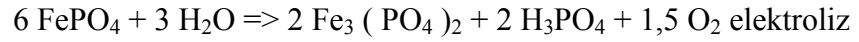
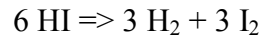
Isıl – mekanik döngü ile hidrojen üretimi termolizden daha düşük sıcaklıklarda yer alan ve hidrojen açığa çıkaran bir seri kimyasal reaksiyon döngüsünü içerir. Üzerinde çalışılan binlerce döngüden ancak 20 – 30'u uygulanabilir görünmektedir. Bunlardan bazıları (Küçükçalı, 2008);

- İyot – magnezyum döngüsü
- Magnezyum – kükürt – iyot döngüsü
- Demir – brom döngüsü
- Sülfürik asit – iyot döngüsü
- Hibrid – sülfürik asit döngüsü
- Hibrid – sülfürik asit – hidrojen bromür döngüsü

- Kalsiyum bromür – demir oksit döngüsü
- Demir klorür döngüsüdür.

Sıcaklığa bağlı olarak %40 – 50 verimlere ulaşılabilir. Bu çalışmalarda kimyasal ürünlerin ayrılması, reaktör malzemesi ve pilot ölçekli çalışmaların endüstriyel ölçeğe aktarılması gibi konular ana araştırma konularıdır.

Fotokimyasal – Termokimyasal – Elektrokimyasal döngü aşağıdaki reaksiyonlar ile tanımlanır;



Bu döngünün avantajları; üretilen H_2 'nin reaksiyon sisteminden kolay ayrılması, oluşan FePO_4 'ın kolayca elektroliz edilebilmesi ve reaksiyonun hızlı olmasıdır (Küçükçalı, 2008).

2.2.3.3 Foto dönüşümler

Fotoliz yada başka bir deyişle güneş enerjisi yardımı ile sudan hidrojenin doğrudan ayrılması, fotokimyasal düzenekler ile, fotokatalitik proseslerle, fotoelektrokimyasal pillerle veya fotobiyolojik sistemlerle gerçekleştirilebilir. Bu amaçla redoks katalizörleri, kolloidal yarı iletkenler, immobilize enzimler ve mikroorganizmaların kullanımı gibi konularda çok yoğun araştırmalar devam etmektedir (Küçükçalı, 2008).

Güneş enerjisi, bol ve bedelsiz olması ve kirlenici olmaması gibi avantajlara sahiptir. Ancak yayılma şekli ve ışınım yapısı dezavantajlarıdır. Yeryüzündeki güneş radyasyonu miktarı, enlem derecesi, yerden yükseklik ve atmosferik koşullar gibi bazı faktörlere bağlıdır. Sonuç olarak herhangi bir bölgede güneş enerjisi sistemi kurmadan önce bazı yerel ve iklimsel özellikler araştırılmalıdır.

Dünyaya ulaşan güneş ışığının dalga boyu, yakın ultraviyolede (~300 nm) görünür ve infrared bölgeye (~800 nm) ulaşır. Su, bir fotonun doğrudan absorpsiyonu ile hidrojen ve oksijene ayrılabilir. Ancak bu işlem 200 nm'nin altındaki dalga boylarının altında gerçekleştiğinden pratik değildir. Bazı sistemlerde daha uzun dalga boylarında absorpsiyon sağlanır (örneğin, yüksek yoğunlukta güneş ışıklarının bulunduğu 500 nm) ve uyarılma ile suyun iyonlarına ayrışması gerçekleşir. Bu maddelere foto-uyarıcı adı verilir. Rutenyum (2) tri-bipiridil en çok kullanılan bir örnektir. Bu portakal renkli bileşik 450 nm'de absorpsiyon piki verir (Küçükçalı, 2008).

Güneş enerjisi kullanarak üretilen hidrojen için bazı farklı yaklaşımlar aşağıda açıklanmaktadır (Küçükçalı, 2008);

Fotokimyasal Prosesler ile Hidrojen Üretimi; Güneş enerjisi yardımı ile hidrojen üretim yöntemlerinden biri de suyun doğrudan fotokimyasal olarak indirgenmesidir. Görünür ışık kaynağı ile uyarıcı, redoks reaksiyonunu etkiler. Sistemin bir avantajı, çeşitli tipte absorpsiyon karakteristikleri olan uyarıcıların ardarda kullanılarak bir alan için daha yüksek kuantum verimi elde edilebilmesidir. Normal ve uyarılmış haldeki uyarıcıların redoks potansiyelleri farklıdır.

Suyun fotokimyasal olarak indirgenmesi için genellikle bir katalizör gereklidir ve çoğunlukla kullanılan heterojen soy metal katalizörlerdir. Bu metaller genellikle küçük tanecikler halindedir ve çökmenin engellenmesi için koruyucu bir kimyasal (genellikle polimer) eklenir. Ancak bu madde katalitik aktiviteyi azaltır. Sentez koşullarındaki çok küçük değişiklikler katalizörün aktivitesinde önemli saplamalara neden olabileceğinden böyle bir katalizör ile tekrarlanabilen sonuçlar elde etmek zordur. Ayrıca katalizörün yaşlanması da önemlidir.

Katalizör olarak kolloidal soy metal kullanan sistemlerde, ayrı bir elektron düzenleyici bileşiğe ihtiyaç vardır. Böyle bir elektron düzenleyici bileşik için karşılaşılabilecek en önemli sorun bileşiğin çift bağının hidrojenasyonudur. Ayrıca bileşiğin indirgenmiş formu (radikal) oksijene karşı oldukça reaktiftir.

Homojen katalizör kullanımının çökme probleminin olmaması ve yüksek katalitik aktivitesi nedeni ile daha iyi bir çözüm olduğu düşünülmektedir. Ayrıca homojen katalizör uyarıcıların daha iyi dağılımı sağlanabilir. Su indirgen katalizörü olarak çeşitli enzimler denenmiş ancak başarı sağlanamamıştır.

Fotokatalitik Prosesler; Güneş enerjisi, fotokatalitik veya ışığa duyarlı yarı iletken yüzeylerin fotokimyasal aktivasyonu ile kimyasal olarak depolanabilir. Katalizörün absorpsiyon bandında fotonların absorbe edilmesi, elektron boşluk çiftlerinin oluşmasına sebep olur ve bazıları da foto ışımaya uğrar. Bu yüzden reaktif moleküllerin varlığında foto ışımaya çalışmalarının yapılması, uyarılmış durumda katalizörün yüzey yapısının, fotokimyasal olarak elektronların ve boşlukların oluşmasını sağlayan proseslerin anlaşılması için önemlidir.

Suyun çeşitli metallerle yüklenmiş yarı iletkenler kullanılarak oksijen ve hidrojene fotokatalitik olarak parçalanması geniş ölçüde çalışılmıştır. Sodyum karbonatın Pt, RuO₂ ve NiO_x gibi metaller ile yüklenmiş TiO₂ ve SrTiO₃ katalizörü üzerine eklenmesinin sıvı haldeki suyun foto-parçalanmasında önemli rol oynadığı görülmüştür. Suyun fotolizi sıvı fazda RuO_x / Pt / TiO₂ nötral sulu süspansiyonları ve UV ışığı kullanılarak da çalışılmıştır.

Monolitik gözenekli titanyum camı üretmek için pahalı olmayan bir metod bulunmuştur. Yüksek yüzey alanı, metallere gereksinim duymadan sudan

hidrojeni foto kimyasal olarak oluşturması yanında pahalı olmayan üretim metodu bu katalizörü diğerleri ile kıyaslandığında birinci sıraya oturtmuştur.

Fotoelektrokimyasal Prosesler; Fotoelektrokimyasal hücreler alanındaki çalışmalar son yıllarda geniş ölçüde artmıştır. Elektronların sıcaklık bağımlılığı ve Y-Ba-Cu-O ve Bi-Sr-Ca-Cu-O gibi süper iletkenlerin fotokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca silikon ve galyum fotoelektrotların özellikleri güneş enerjisi ile hidrojen üretimi için bir araştırma alanıdır. Hidrojen sülfürden (H₂S) yarı iletken tozlar ile hidrojen üretimi yakın geçmişte elde edilen ilginç bir gelişmedir. Isıl oksidasyon ile elde edilen hematit ve magnetit bazlı kaplamalar foto anot olarak kullanılabilir. Hidrojen üretimi için kullanılan foto elektrotlardaki temel problem foto anot yüzeyindeki foto korozyondur.

Güneş enerjisinin depolanabilen bir enerji taşıyıcı olan hidrojene doğrudan dönüşümü prensipte fotoelektrokimyasal olarak mümkündür. Yaş solar hücrelerde elektrolit içinde geri dönüşümlü redoks sistemler kullanılarak yüksek verimle elektrik enerjisine dönüşüm sağlanmasına rağmen görünen ışık kullanılarak suyun doğrudan ayrışması sağlanamamıştır. Son yıllardaki gelişmeler problemlerin anlaşılması ve çözümüne yöneliktir. Asıl sorun yarı iletken elektrolit ara yüzeyindeki modifikasyonun çözülmesidir. Prensip detaylı araştırmalar yüksek dönüşüm için yarı iletken ve elektrolit arayüzeyinin yüksek kalitede olması gerektiğini doğrulamaktadır.

Fotobiyolojik Prosesler; Güneş enerjisinden hidrojen üretimi için biyolojik sistemlerin kullanımı alanındaki çalışmalar fotovoltaiik sistemler ile karşılaştırıldığında oldukça sınırlı kalmıştır. Bu alandaki teknolojik gelişmeyi engelleyen en önemli sebep fotosentez olayındaki düşük verimdir. Bitkilerde güneş enerjisinin dönüşümü %1'in altındadır. Bu ise fotovoltaiik sistemlerde elde edilen %10 değerinin çok altındadır. Kontrollü laboratuvar koşullarında bitkiler ve algler ışık enerjisini fotovoltaiik sistemlerdekine yakın bir iletkenlikle dönüştürebilir. Ancak önemli olan bu etkinliği fotosentez reaksiyonunu hidrojen üretimine yönlendirip, hidrojen gazını pratik koşullarda (tam güneş ışığı altında vb.) elde etmektir (Küçükçalı, 2008).

Fotobiyolojik hidrojen üretiminde bitki ve alg fotosentezindeki proses kullanılır. Fakat burada karbon içeren biyokütle yerine hidrojen gazı üretilir. Fotosentez seri halde çalışan iki fotosentetik sistemde ışığın absorpsiyonunu içerir. Bu sistemlerden ilki suyun ayrıştığı ve oksijenin elde edildiği sistem (PS2), ikincisi ise CO₂ indirgenmesi için kullanılan indirgeni üreten bir fotosistemdir (PS1). Bu çift proste, her sistemden bir tane olmak üzere 2 foton her bir elektronun sudan uzaklaştırılmasında ve CO₂ indirgenmesinde ya da hidrojen üretilmesinde kullanılır (Küçükçalı, 2008).

Günümüzde laboratuvarlarda belirli koşullar altında mikroalgler gibi fotosentetik organizmalar kullanılarak ışık enerjisinin %22'sinin hidrojen gazı ile kimyasal enerjiye dönüştürülmesinin (güneş enerjisinin %10'nun depolanmış enerjiye dönüşmesine denktir) mümkün olduğu teorisi hakimdir. Fakat güneş enerjisinin ağaçlarda ve diğer bitkilerde dönüşümü beslenme, hasat gibi bazı kısıtlamar nedeni ile çok daha düşük, genellikle %1'in altındadır. Prensip

fotosentezi karbon kütle üretimi yerine hidrojen üretimine yönlendirdiğimizde fotobiyolojik üretim daha etkindir. Bugüne kadar H_2/O_2 üretebilen en verimli fotobiyolojik sistemlerin, yeşil alg ve siyano-bakteri gibi alger olduğu anlaşılmıştır. Yeşil alglerin havasız ortamda inkübasyon sonucu hidrojen ürettiği saptanmış ve verim yaklaşık %10'u bulmuştur (Küçükçalı, 2008).

Yeşil alglerde hidrojen gelişim aktivitesi karanlıkta hücrenin anaerobik inkübasyonu ile olur. Yüksek spesifik aktiviteli hidrojenaz enzimi inkübasyon sırasında oluşur ve ışıkla H_2 oluşur. Fotosentetik cihazla ışık absorpsiyonu hidrojen gazının üretimi için esastır. Çünkü ışık enerjisi su moleküllerinin oksidasyonunu, proton ve elektronların uzaklaşmasını, bu elektronların ferrodoksin endergonik taşınımını kolaylaştırır. Fotosentetik ferrodoksin Fe-hidrojenaza elektron verici olarak görev yapmaktadır. Bu koşullar altında hidrojenazın aktivitesi kısa sürelidir. Çünkü elektron ve protonlara ilave olarak suyun ışık ile oksidasyonu O_2 moleküllerinin serbest bırakılmasını zorunlu kılar. Oksijen Fe-hidrojenaz için güçlü inhibitördür. Bu alandaki teknolojik gelişmeler henüz O_2 ve H_2 'nin fotoüretim reaksiyonunun sorununu çözmemiştir.

Bitkilerde ve alglerde fotosentezi gerçekleştiren kısım güneş ışığının %10 – 20 üzerindeki ışık yoğunluğunda etkili olarak çalışmaz, yani fotosentez hızı artmaz. Bunun sebebi de ışığı çeken pigmentlerin prosesi gerçekleştiren klorofillere göre yüksek oranda olmaları fazla miktarda ışık absorpsiyonudur. Teorik etkinliğe ulaşmak için fotosentez sistemindeki bu pigmentlerin sayısını azaltmak gerekmektedir. Bu fotosentez sistemindeki genel bir problemdir ve sadece fotobiyolojik proseslere bağlı değildir. Fotosentetik etkinliği arttırmadan güneş enerjisiyle hidrojen üretiminin artırılması mümkün gözükmemektedir.

Bitki ve alg fotosentezi suyun oksijen ve CO_2 ya da protonu karbonhidrat ya da hidrojene indirgeyecek bir indirgen ajana parçalanması ile sonuçlanır. Yeşil bitkilerde hidrojen oluşumunu katalizleyen hidrojenaz enzimi olmadığı için sadece CO_2 indirgenmesi gerçekleşir. Mikroalgler hem ökaryotik tipi (yeşil alger gibi) hem de prokaryotik (kronabakteri ya da mavi-yeşil alg) tipi hidrojenaz enzimlerine sahiptir ve belirli koşullar altında hidrojen üretebilir. Doğrudan bir biyofotoliz reaksiyonunda elektronlar sudan iki foto – sistemi geçerek (PS2 ve PS1) hidrojen üreten enzimlere doğru elektron taşıyıcılar (Ferrodoksin, Fd) vasıtası ile taşınır (Küçükçalı, 2008).

Doğrudan biyofotoliz reaksiyonu (Küçükçalı, 2008);

O_2

↑

$H_2O \rightarrow PS2 \rightarrow PS1 \rightarrow Fd \rightarrow \text{Hidrojenaz} \rightarrow H_2$

Ancak hidrojen üretim hızı CO_2 indirgenmesinden daha düşüktür. Hidrojenaz enzimi ve reaksiyonun kendisi oksijene karşı çok hassastır ve biyofotoliz reaksiyonu sonunda oluşan küçük miktarda oksijen bile hidrojen

üretimini engeller. Son 20 yılda çalışmalar oksijen duyarlılığının azaltılması yönünde olmuştur. Hidrojenazın modifikasyonu ile bu problemin üstesinden gelinmeye çalışılmıştır. Ancak oksijen hem hidrojenaz ile hem de hidrojenaz indirgeni (genellikle ferrodoksin) ile reaksiyona girdiği için oksijenin olumsuz etkisinin azaltılması için daha kapsamlı araştırmalar yapılmalıdır (Küçükçalı, 2008).

Alg ve kronobakterilerde hidrojen üretimini sağlayan üç tipte enzim vardır;

- 1) Tersinir ya da klasik hidrojenaz; Ferrodoksin yada diğer elektron taşıyıcılarını hem doğal hem de suni olarak tersinir bir reaksiyon ile oksitler.
- 2) Membran bağlı hidrojenaz; Düşük kısmi basınçlarda bile hidrojen verir fakat hidrojen üretimi yok denecek kadar azdır.
- 3) Nitrojenaz enzimi; Normalde azotu amonyağa indirger fakat azot gazının olmadığı bir ortamda hidrojen verir. Alglerin içinde sadece yeşil alg (kronobakteri) be enzime sahiptir.

Birçok “yeşil alg” olarak sınıflandırılan alg karanlıkta anaerobik koşullarda hidrojenazın sentezi ve aktivasyonu esnasında hidrojen üretir. Anaerobik ortama adapte edilen bu alg yine anaerobik şartlarda ışığa tutulursa hidrojen üretimi hızlanır. Kronobakteriler deniz ortamında, toprakta ve farklı ekosistemlerde bulunurlar ve biyofotoliz ışığın etkisi ile suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılmasında kullanılırlar (Küçükçalı, 2008).

Yukarıdaki reaksiyonda gösterilen doğrudan biyofotoliz prosesi sadece laboratuvar şartlarında gerçekleşir. Özellikle yeşil alg olarak sınıflandırılan birçok mikroalg hidrojeni hidrojenaz enziminin aktive edilip sentezlendiği anaerobik şartlarda ve karanlıkta geçen belirli bir zaman içinde üretir. Anaerobik şartlardaki algler ışığa tutulursa fotosentezdeki şartlar (oksijen oluşumu ve karbondioksit fiksasyonu) yeniden oluşur. Karanlıkta ve ışıkta başlangıç aşamasında oksijen oluşumuna kadar elde edilen hidrojen organik maddelerin parçalanması ile oluşur. Doğrudan biyofotoliz geleneksel fotosentezin ilk aşamasında oluşur ve hücre ortamındaki üretilen oksijen miktarı ile sınırlıdır. Bu yöntemin avantajı karanlık ortamda anaerobik şartlarda ekstra indirgenlerin hidrojen olarak salınımı ve enerji üreten metabolizmaların oluşması ayrıca ışığa tutulduğunda fotosentezin hızla başlamasıdır (Küçükçalı, 2008).

Oluşan oksijenin bir inert gaz yardımı ile uzaklaştırılması doğrudan fotosentez olayının daha uzun bir sürede gerçekleştirilmesi ile mümkündür. Ancak kullanılan inert gaz miktarına karşılık hidrojen üretiminin az olması bu yöntemin uygulanmasını zorlaştırır. Doğrudan fotosentezde oksijen uzaklaştırılması için diğer yöntem oksijen adsorbe eden glükoz ve glükoz oksit gibi maddelerin kullanılmasıdır. Ancak bu maddelerin rejenerasyonunun kompleks ve yüksek maliyetli olması bu yöntemin dezavantajıdır (Küçükçalı, 2008).

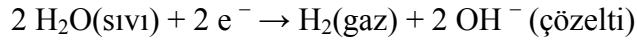
Yüksek oksijen kararlılığı gösteren algal mutantların hidrojen üretimi için kullanımı moleküler genetik alanındaki gelişmiş teknikler ile geliştirilecek bir araştırma konusudur. Oksijen kararlılığına sahip hidrojenaz reaksiyonlarının gerçekleştirilmesine kadar bu alanda teknolojik gelişme görünmemektedir.

Doğrudan fotosenteze alternatif proseslerde CO₂, fotosentez ve hidrojen üretim reaksiyonlarının arasında elektron taşıyıcı olarak görev yapar. Bu tip doğrudan olmayan sistemler içinde en çok çalışan sistemler azot fiksasyonu yapan kronobakterilere dayanır. Nitrojen fiksasyonu yapan kronobakteriler nitrojenaz yardımı ile hidrojen üretebilir. Ancak bu olay laboratuvar ortamında olan doğada gerçekleşmeyen bir durumdur (Küçükçalı, 2008).

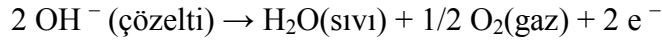
2.2.3.4 Suyun elektrolizi

Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi 50 yıldan fazla geçmişi ile en gelişmiş hidrojen üretim yöntemidir. Basittir, verimi yüksektir ve hareketli parça içermeyen elemanlar ile gerçekleştirilir. Uygun bir elektrolit ile (KOH, NaOH, veya NaCl'nin sulu çözeltileri) doldurulmuş hücrede doğru akım elektrik gerilimi uygulanınca gerçekleşen reaksiyonlar (Küçükçalı, 2008);

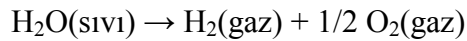
Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:



Toplam Hücre Reaksiyonu:



Katot olarak genellikle çelik, anot olarak ise nikel veya nikel kaplı çelik kullanılmaktadır. Çelik katotta hidrojen aşırı gerilimi azaltmak için yüzey çeşitli katalizörler ile kaplanabilir veya aktifleştirilebilir. Anotta en düşük oksijen aşırı gerilimini veren platindir. Ancak maliyet nedeni ile platinden sonra en düşük oksijen aşırı gerilimi olan nikel kullanılır. Gazların birbirine karışmasını önleyen diyafram asbest olabilirse de sağlık nedeni ile seramikler ve hidrofilik polimerler kullanılır (iyon değiştirici polimerik membranlar gibi). Elektrolizör sıcaklığını ve basıncını artırmak gerekli hücre gerilimini azaltır (Küçükçalı, 2008).

Elektrolizörlerin avantajları;

- 1) Yüksek verim
- 2) Düşük maliyet

- 3) Kesikli işletme olanağı
- 4) Çok geniş aralıkta çalışabilme
- 5) Kontrol kolaylığı
- 6) Emniyet

olarak sıralanabilir. Gelişmiş elektrolizör teknolojilerinden bazıları aşağıda verilmiştir;

İleri Alkali Elektrolizi; Geliştirilmiş yeni elektrot ve membranların kullanıldığı bu proseste verim %90'a kadar çıkarılabilmektedir.

Katı Polimer Elektrolitli Proses; Bu sistemde bir proton ileten membran hem elektrotları ayırıcı hem de elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu tip elektrolizler 2 A/cm^2 kadar yüksek akım yoğunluklarında çalıştırılabilir. Suda iletkenliği sağlamak için ayrıca çözülmüş elektrolite gerek yoktur.

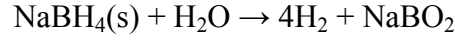
Yüksek Sıcaklık Su Buharı Elektrolizi; Elektrolit olarak oksijen iyonu ileten seramiklerin kullanıldığı bu tip elektrolizlerde çalışma sıcaklığı $700 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ arasındadır. Elektrik enerjisi gereksinimi diğerlerine göre düşüktür.

Su elektrolizi sistemlerinin çok küçük ölçeklerden tonlarca hidrojen üretebilen elektrolizörlere kadar değişebildiğinden, fotovoltaikler gibi yenilenebilir kaynaklar ile birlikte uygulanabilir. Bu sistemlerde fotovoltaikte düşük gerilimli doğru akım üretilir ve elektrolizde kullanılır. Pek çok fotovoltaik – elektrolizör sistemi ve bir çok deneysel PV – elektroliz tesisi çeşitli yerlerde çalışmaktadır (Küçükçalı, 2008).

2.3 Hidrojenin Depolanması

Hidrojen kütle başına en yüksek enerji seviyesine sahip olsa da, birim hacim başına en yüksek enerji seviyesine sahip değildir. Bu sebepten dolayı depolanması yaygın kullanımı açısından önündeki en büyük engellerden biridir. Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak karbon nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrojen ancak uygun nitelikli çelik tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilir. Ancak gaz olarak depolamada yüksek basınç nedeniyle tank ağırlıkları sorun olmaktadır. Hidrojen gazını depolamanın belki de en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde, yeraltında tükenmiş petrol veya doğalgaz rezervuarlarında depolamaktır. Maliyeti yüksek bir depolama şekli ise maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır. Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplar; hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gereklidir. Bunun içinde yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüplerde depolanabilir. Bu yöntem orta ve küçük ölçekli depolama için en çok kullanılan yöntemdir. Ancak büyük miktarlar için oldukça pahalı bir

yöntemdir. Çünkü hidrojen enerjisinin yaklaşık 1/4'ü sıvılaştırma işlemi için harcanmalıdır. Bir diğer pratik çözüm ise, sıvı hidrojenin düşük sıcaklıktaki tanklarda saklanmasıdır. Uzay programlarında, roket yakıtı olarak sürekli şekilde kullanılan sıvı hidrojen bu şekilde depolanmaktadır. Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve ar metallerde hidrür olarak depo-lanabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile de önem taşımaktadır. Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum hidrürü (NaBH_4) esas almaktadır. NaBH_4 katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Çözelti halinde, NaBH_4 aşağıdaki reaksiyona göre hidrojeni vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir (Küçükçalı, 2008).



H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20 – 35 arasında olabilmekte, bu da sistemde ağırlıkça %4,4 – 7,7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir.

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Sodyum bor hidrürün hidrojen depolama amaçlı kullanımında en önemli darboğaz ise oluşan metaboratın (NaBO_2) tekrar sodyum bor hidrüre (NaBH_4) dönüştürülmesidir (Küçükçalı, 2008).

Enerji depolama kapasitesi;

$$1 \text{ kg hidrojen} = 120.000 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ kg NaBH}_4(\text{k}) + 950 \text{ g H}_2\text{O}(\text{s}) = 213,5 \text{ g H}_2(\text{g}) = 25.560 \text{ kJ}$$

$$3,79 \text{ litre NaBH}_4 \text{ (Çözelti Yüzdesi \%30)} = 1,16 \text{ kg katı NaBH}_4 = 29.600 \text{ kJ}$$

$$3,79 \text{ litre benzin} = 121.300 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ kg Hidrojen (120.000 kJ)} \sim 3,79 \text{ litre benzin (121.300 kJ)}$$

Hidrojen 21. yüzyılın önemli enerji kaynaklarından biri olacaksa, çözülmesi gereken en önemli sorunlardan biri de depolama sorunudur. Sabit veya taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda ayrıca deponun hafif olması gerekmektedir. Günümüzde hidrojenin hızlı, etkili, ucuz bir şekilde depolanabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar; hidrojenin sıkıştırılıp basınçlı tanklarda depolanması, hidrojenin sıvı hale getirildikten sonra özel yalıtılmış tanklarda depolanması ve hidrojenin katı maddelerde depolanması yönünde yoğunlaşmaktadır (Küçükçalı, 2008).

Basınçlı tanklarda hidrojenin gaz olarak depolanması oda sıcaklığında yüksek basınca dayanıklı tankta yapılmaktadır. Sıkıştırılmış hidrojenin depolanmasında tankın ağırlığı ve tipine bağlı olarak ağırlıkça %1 – 7 hidrojen depolanabilmektedir. Daha hafif ve ağırlıkça daha fazla hidrojen depolayabilen tanklar pahalıdır. Çelik, alüminyum tabanlı cam-yünlü kompozit ve plastik bazlı cam-yünü içeren kompozit olmak üzere üç çeşittir. Doldurma istasyonunda hidrojen gazının sıkıştırılması için yakıtın enerji içeriğinin %20'si kadarı kullanılmaktadır.

Ağırlık ve boyutun fazla önemli olmadığı sabit sistemlerde, çelik tanklar hidrojen depolanması için uygundur. Otomobiller gibi hareketli sistemler göz önüne alındığında ağırlıkları ve hacimleri nedeni ile bu tanklar kullanılmamaktadır. 350 bar basınca dayanabilen ve aynı zamanda gerekli güvenlik standartlarını sağlayan özel kompozit maddeden yapılmış yeni bir depolama tankı geliştirilmiştir. Bu yeni tank ağırlıkça %10 – 12 kadar hidrojen depolama kapasitesine sahiptir ve tankın hacmi ve ağırlığı hareketli sistemler için uygundur. Araştırmalar 700 bar basınçta hidrojen depolanabilmesi için sürdürülmektedir. Bu sistemle daha küçük tank hacmi ile aynı miktarda gazı depolamak mümkün olacaktır. Hidrojenin gaz olarak depolanmasında yüksek basınç nedeni ile tank ağırlıkları sorun olmaktadır. Hidrojen gazını depolamanın belkide en ucuz yöntemi, doğalgaza benzer şekilde yer altında, tükenmiş petrol veya doğal gaz kaynaklarında depolamaktır. Maliyeti yüksek olan başka bir depolama şekli ise maden ocaklarındaki mağaralarda saklamaktır (Küçükçalı, 2008).

Hidrojenin sıvı hale getirildikten sonra özel tanklarda depolanması veya çok düşük sıcaklıkta sıvı olarak depolama işlemi ancak iyi yalıtılmış tanklarda yapılmaktadır. Hidrojen sıvı halde olduğu için, eşdeğer ağırlıktaki benzinden üç kat fazla enerji içerir ancak eşdeğer enerji içeriği 2.7 kat fazla hacim gerektirir. Bu tanklarda ağırlıkça %16 hidrojen depolanır. Orta veya küçük ölçekte depolama için en yaygın kullanılan yöntemdir. Büyük ölçekler için ise oldukça pahalı bir yöntemdir; çünkü hidrojen enerjisinin yaklaşık 1/4'ü sıvılaştırma işlemi için harcanmaktadır. Yalıtıma rağmen tanka ısının sızması da başka bir dezavantajdır. Bu sızma sonucunda hidrojen kaynar. Basınçlı tank kullanılarak bu sorun çözülebilir ancak bu durumda ağırlık ve boyut artar. Hidrojen petrole göre dört kat fazla hacim kaplar; hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gereklidir. Bunun için de yüksek basınç ve soğutma işlemine ihtiyaç vardır. Sıvılaştırılmış hidrojen yüksek basınç altında çelik tüpler içinde depolanabilir (Küçükçalı, 2008).

BMW, GM gibi birçok otomobil şirketi son 20 yıldır sıvı hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılması için araştırmalar yapmaktadır. Bu araştırmaların sonucunda, sıvı hidrojenin petrol yerine kullanılabilecek alternatif enerjilerden biri olduğu gözlenmiştir. Bir Alman şirketi olan Linde ise hidrojen tankının, hidrojenin kendi sıcaklığından yararlanılarak soğutulmasına yönelik bir işlem geliştirmiştir. Bu sayede 12 gün boyunca hidrojen sıvı halde saklanabilmektedir.

Günümüzde sıvı hidrojen en çok uzay programlarında, roket yakıtı olarak kullanılmaktadır. Dünyadaki en büyük sıvı hidrojen tankı, Kennedy Uzay Merkezinde olup 3.400 m³ sıvı hidrojen alabilmektedir. Bu miktardaki hidrojenin

yakıt olarak değeri 29 milyon Mj'e karşılık gelmektedir. 1981'den bu yana ABD'nin uzay araçları olan Uzay Mekikleri yakıt olarak sıvı hidrojen, oksitleyici olarak sıvı oksijen kullanmaktadır. Uzay Mekiği uzay yolculuğunu portakal renkli büyük bir yakıt tankının üzerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tank sıvı hidrojen ve oksijen taşımaktadır (Küçükçalı, 2008).

Hidrojen katı maddelerde birçok yöntem ile depolanabilir. Bu yöntemlerden biri olan metal hidrür sistemi ile depolama tekniğinde hidrojen granüler metallerin atomları arasındaki boşluğa depolanır. Bu amaçla çeşitli metaller kullanılmaktadır. Kullanım sırasında ısıtma ile hidrojen ortaya çıkar. Metal hidrür sistemleri güvenilirdir. Az yer kaplar ancak ktlece ağırdır ve pahalı bir yöntemdir. Araştırma aşamasında uygulamalarda ağırlıkça %7 hidrojen depolanabilmektedir. Sıkıştırılmış gaz veya düşük sıcaklıkta sıvı depolamanın aksine metal hidrit yeniden doldurulma sırasında çok az enerji gerektirir. Sadece yakıtın dışarıya salınımı için enerji harcanır. Düşük sıcaklıkta metal hidrür depolanmasında bu enerji, yakıt hücresinin veya motorun atık ısısından sağlanabilir. Yüksek sıcaklıkta metal hidrür depolaması daha ucuz olmasına rağmen, enerji tüketiminin yarısı metalden hidrojeni açığa çıkarmak için kullanılır (Küçükçalı, 2008).

Hidrojen, karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tp Şekline dönüşmüş halidir. Çapları bira nanometre ile 10 – 20 nanometre, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek duvarlı veya çok duvarlı tüpler olarak üretilmektedir. Alkali gibi çeşitli ilaveler ile oluşturulan nanotüplerde mevcuttur. Hidrojen basınç altında oldukça gözenekli olan grafit yüzeyinde depolanır. Bazı uygulamalarda soğuk ortam bazılarında ise oda sıcaklığı gereklidir. Günümüzde ağırlıkça %4 hidrojen depolanabilmektedir. Bu verimin %8'e çıkması için çalışmalar yapılmaktadır. Sıkıştırılmış gaz depolama işlemine benzemektedir ancak burada basınçlandırılmış tank, grafit ile doldurulmaktadır. Grafitler ek ağırlık getirmelerine rağmen aynı basınçta ve tank boyutunda daha fazla hidrojen depolanabilmektedir (Küçükçalı, 2008).

Hidrojen, nanotüplerde iki Şekilde depolanabilmektedir. Moleküller arasındaki zayıf çekim etkileşimi sonucu oluşan fiziksel depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Karbon bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir. Karbon nanotüplerde ağırlıkça %4 – 14 arasında hidrojen depolamanın mümkün olabileceği saptanmıştır. Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırası ile nanotüpün tek duvarlı veya çok duvarlı olmasına, kapalı veya açık olmasına, tp çapı ve uzunluğuna ve tp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Son 10 yılda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, birbirinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacı ile tüm Avrupa genelinde niversite ve araştırma enstitülerinde bir ortak program başlatılmıştır. İlk resmi sonuç Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı tüpler için geri dönüşümlü depolama miktarı ağırlıkça %1 olduğu belirtilmiştir (Küçükçalı, 2008).

Nanotüplerde depolama çalışmalarında önem kazanan diğer bir malzeme de bor nitridürdür. Bor nitridürde depolama nanotüp, nanokapsül veya nanokafeslerde yapılabilmektedir. Son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeni ile alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın karbon, titan, titanyum klorür gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir. Örneğin, sodyum alanat karbon ile mekanik olarak öğütülerek, 80 – 140 °C aralığında ağırlıkça %2,5 – 3 hidrojeni geri dönüşümlü olarak depolayabilir. 150 – 280 °C aralığında ise geri dönüşümlü olarak depolanabilecek hidrojen miktarı %4,5 – 5 olarak bulunmuştur. Sodyum alanatın hidrojen tutması için 80 – 90 bar'lık bir basınç düzeyi gerekmektedir. Magnezyum için bu değer sadece 3 – 5 bar'dır. Mekanik öğütme ile reaksiyon daha kolay fakat uzun sürede olmaktadır (Küçükçalı, 2008).

Son yıllarda üç teknik üzerinde daha çalışılmaktadır. Bu tekniklerden biri cam mikro kürelerde depolamadır. Depolama için, küçük, içi boş, çapları 25 ile 500 mm arasında değişen ve duvar kalınlıkları ~1mm olan cam küreler kullanılır. Bu mikro küreler 200 – 400 °C'de hidrojen gazı ile doldurulur. Yüksek sıcaklıkta cam duvarlar geçirgenleşir ve gaz kürelerin içine dolar. Cam oda sıcaklığına soğutulduğunda, hidrojen kürelerin içine hapsolür. Kullanılacağı zaman kürelerin ısıtılması ile hidrojen açığa çıkar (Küçükçalı, 2008).

Bir diğer teknik ise yerinde kısmi oksitlemedir. Benzin veya dizel gibi geleneksel yakıt kullanılan bu işlemde doğrudan %30 hidrojen gazı ve %20 karbonmonoksit verilir. Karbonmonoksit su buharı ile tepkimeye girerek yakıt hücresinde kullanıma hazır hidrojen ve karbondioksit gazı oluşturur.

Üçüncü teknik ise yerinde metanol dönüşümüdür. Metanol oda sıcaklığında sıvı olduğu için hem hidrojen kaynağı hem de hidrojen depolayıcısı olarak rol oynamaktadır (Küçükçalı, 2008).

2.4 Dünyada Hidrojen Enerjisi Kullanımı

Japonya'da Tokyo Electric Company tarafından kurulan 11 MW'lık güç istasyonu 1990'lı yıllardan beri hizmet vermekte birlikte, ülkede kapasiteleri 50 ile 500 MW arasında değişen yüzlerce yakıt hücreli tesis bulunmaktadır. Bu kuruluşun başta; Sanyo, Hitachi, Toshiba, Kawasaki, Fuji Electric, Kansai Electric; ABD'nde; Westinghouse, Institute of Gas Technology (IGT), Unocal, San Diego Gas and Electric; Avusturalya'da Ceramic Fuel Cell Ltd, Avrupa'da Siemens KWU, Dornier System, Sulzer Innotec, dünyada yakıt hücreli sistemleri kullanan ve gelişimi için çalışmalar yapan şirketlerden bazılarıdır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Dünyanın en büyük petrol şirketlerinden olan BP, İngiltere'de kömürden ucuz hidrojen ve elektrik üretmek için büyük bir proje başlatmıştır. Bu projede CO₂ çıkışı %90 oranında azalmaktadır. Texaco'da benzer bir projeyi Amerika'da başlatmıştır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Ulaşım sektöründe, yakıt hücreli otobüs üretimini gerçekleştiren Kanada'nın Ballard Şirketi'nin yanısıra, General Motors (GM), Ford, Chrysler, Toyota, Honda, BMW, Renault öncü firmalar olmak üzere dünyadaki hemen hemen bütün otomobil firmaları, 1974'ten beri hidrojenli otomobiller üzerinde çalışmaktadır. Gelecekte GM, Ford, Toyota, Honda, Daimler Chrysler, BMW gibi büyük otomobil şirketleri piyasaya 10.000 kadar hidrojenli otomobil verecektir. Ancak bu araçlar satılmayacak, kiralanacaktır. Çünkü ilk çıkan araçlarda arıza çıkabileceği düşünülmektedir. Hidrojenli otomobil kiralalarının ayda 500 – 800 \$ civarında olması beklenmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

BMW, 2007'nin ilk aylarında hidrojen ile çalışan 7 serisi araçlarda seri üretime geçeceğini açıklamıştır. Bir süre kiraya verilen Toyota ve Honda'nın hidrojenli otomobileri, 2008'den itibaren satışa çıkmıştır.

General Motors (GM), yakıt piliyle çalışan 100 otomobili, 2007 yılı sonbaharında müşterilerine deneme için vereceğini açıklamıştır. Firmanın, Chevrolet markası ile ürettiği otomobilin yakıt pilinin en az 80.000 km ömrü olacağı bildirilmektedir. ABD, Japonya ve bazı Avrupa ülkelerinde petrol şirketlerinin de kurduğu hidrojen istasyonlarının sayısı 200 civarındadır. Dünyada 2020 yılında 10 milyon otomobilin hidrojen ile çalışması, 2050 yılında ise 700 milyon hidrojen motorlu araç olması beklenmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

AB'nin 2003 yılının ortalarında başlattığı bir program dahilinde sürdürülmekte olan CUTE (Clean Urban Transport for Europe) projesi kapsamında 9 Avrupa şehrinde (Amsterdam, Barcelona, Hamburg, Londra, Lüksemburg, Madrid, Porto, Stockholm ve Stuttgart) 27 hidrojenli belediye otobüsü kullanılmaktadır. Bu araçlar sıfır emisyonla 1 milyon km katedip, 4 milyondan fazla yolcu taşımaktadır. Hedef, otobüs sayısını 200'e çıkartmaktır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

AB'de, endüstrinin ihtiyaçlarını karşılayan araştırma alanları üzerine yoğunlaşmak üzere 7. Çerçeve Programı kapsamında, 2006 yılında Hidrojen ve Yakıt Pili Ortak Teknoloji Girişimi Platformu kurulmuştur. Platforma üyelik için başvuran kuruluşların sayısı, 17 Mayıs 2006 itibarıyla 133'ü (57'si tam üye statüsünde) bulmuştur. Türkiye'den başvuran kuruluşlar, ulaştırma sanayiinden Ford Otosan (tam üye statüsü), ev aletleri sanayiinden Arçelik (yardımcı üye statüsü) ve taşınabilir/evsel enerji üretim sanayiinden Demirdöküm (yardımcı üye statüsü) şirketleridir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Platformda üzerinde çalışma yapılacak olan programlar; Avrupa Yakıt Pili Geliştirme Programı, Sürdürülebilir Hidrojen Sağlama Programı, Öncü Demo Programı, Pazar Oluşturma Aktiviteleri olarak belirlenmiştir.

Amsterdam ve Hamburg'da yenilenebilir enerji ile üretilen elektrik kullanılarak suyun hidroloji sonucu elde edilen hidrojen, yakıt olarak kullanılacaktır. Amsterdam'da Shell, Hamburg'da BP, projeye ortaktır. Londra'daki çalışmalarda hidrojen petrolden elde edilecektir. Madrid'de doğal

gazdan, Reykjavik'te jeotermal ve hidrolik enerjiden, Stockholm'de hidrolik enerjiden, Stuttgart'ta doğal gazdan hidrojen üretilmesi planlanmaktadır. Barcelona'da ise hidrojen güneş enerjisi kullanılarak elde edilecektir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

ABD Enerji Bakanlığı tarafından, 2025 yılında Amerika'nın toplam enerji tüketiminin %10'unun hidrojenle karşılanması ve böylece petrol dış alımının azaltılması hedeflenmektedir.

AB'de 2000 yılında yayınlanan Yeşil Belge'de, 2020 yılında konvansiyonel yakıtların %20'sinin hidrojen, biyoyakıtlar ve doğalgazla yer değiştirmesi hedeflenmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Şu anda Rusya, ABD ve Japonya'da nükleer santrallerden enerji üretmek için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar da gelecekte hidrojen enerjisi teknolojisinden yararlanabilecektir. Özellikle Japon üreticiler yakıt pili teknolojisine geçen yüzyıldan bu yana büyük yatırımlar yapmaktadır.

Japonya'nın en büyük tren şirketi olan ve Tokyo'da günde 16 milyon yolcu taşıyan East Japan Railways Şirketi, yakıt hücreli ilk hızlı trenin deneme sürüşünü yapmış, gelecek yıldan itibaren de trenin hizmete gireceğini bildirmiştir. Canon, kısa süre önce duyurduğu hidrojen enerjisi kullanan MP3 çalardan sonra, son ürünü olan hidrojen pilli kamerayı da basına tanıtmıştır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2.5 Hidrojen Enerjisinin Türkiye'deki Durumu

1990'lı yıllarda başta Orta Doğu Teknik Üniversitesi olmak üzere üniversitelerde hidrojen enerjisi konularında yapılan bilimsel araştırmaların yanında, EİE Genel Müdürlüğü tarafından 1998'de yayınlanan "Yakıt Hücreleri Tarihsel Gelişimi, Teknolojisi, Çeşitleri ve Dünyadaki Uygulamaları" adlı EİE Bülteni ile hidrojen enerjisi konusu kamu kurumlarında da dile getirilmeye başlanmıştır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

TÜBİTAK – TTGV Bilim Teknoloji – Sanayi Tartışmaları Platformu tarafından yapılan çalışma ile 1998 yılında tamamlanan Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma Grubu Raporu'nda, hidrojen enerjisinin önemi ve yapılması gerekenler sıralanmış ve hidrojen enerjisi ile ilgili çalışmaların Ar – Ge alanları arasında yer alması gerektiği belirtilmiştir. Bu raporda ayrıca, hidrojen programlarının esas itibarı ile uzun vadeli olduğu vurgulanmakla birlikte, mevcut enerji altyapısı ile kısa dönemli uygulamalar üzerinde durulması, ICHET'in kurulması için başlatılmış olan çalışmaların hızla olumlu sonuca götürülmesi istenmiştir. Rapor, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından uygun bulunarak, Başbakanlık kanalı ile Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'na sunulmuştur (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2000'li yıllarda Türkiye'de hemen her üniversitenin malzeme, kimya, makina ve diğer ilgili bölümlerinde hidrojen enerjisi ile ilgili projeler yürütülüp, tezler hazırlanırken, sanayinin de konuya ilgisi artmaya başlamıştır. Koç Grubu şirketlerinden Ford Otosan, Arçelik, Tofaş, Aygaz, Demirdöküm ile Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı (TTGV) ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) tarafından Yakıt Pillerinin Yerli İmkanlar ile Üretilmesi Projesi'ne 2004'ün Kasım ayında başlanmıştır. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM)'ndeki hidrojen araştırmaları, Gebze'deki TÜBİTAK – MAM bünyesinde 2004'te kurulan Enerji Enstitüsü'nde yakıt pili teknolojileri, hidrojen teknolojileri ve araç teknolojileri ile ilgili birçok ileri araştırma yürütülmektedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2.5.1 Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi

Türkiye'de değişik üniversite ve araştırma birimlerinde çoğunlukla akademik ağırlıklı olarak yapılan hidrojen enerjisi çalışmaları 2004 yılı itibarı ile önemli bir aşama kaydetmiştir. Bu aşamanın bir sebebi, 1996 yılında Viyana'da yapılan 16. UNIDO Endüstriyel Kalkınma Kurulu Toplantısı'nda, UNIDO işbirliği ile Türkiye'de kurulmasına karar verilen Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (ICHET)'nin bu tarihte İstanbul'da kurulmuş olmasıdır. Merkezin başına Miami Üniversitesi öğretim üyesi ve Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü Başkanı Prof. Dr. Nejat Veziroğlu getirilmiştir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Merkezin çalışma konuları; hidrojen enerjisi politikaları, hidrojen ekonomisi, enerji ve çevre ilişkileri, hidrojen üretim teknolojileri, hidrojen depolama teknikleri, hidrojen uygulamaları ve sunumlar olarak belirlenmiştir.

Merkezde yapılan çalışmaların ana başlıkları aşağıda verilmektedir;

- 1) Güney ve Kuzey ülkeleri arasında hidrojen enerjisi konusundaki bağlantıların güçlendirilmesi ve işbirliğini arttırmak.
- 2) Araştırma – Geliştirme Bilgi Bankası'nın kurulması.
- 3) Hidrojen enerjisi alanında üretim / teknoloji üzerine yapılan bilimsel buluşlar, icatlar ve patentlerin alınmasına katkıda bulunmak.
- 4) Hidrojen enerjisi üretim ve kullanımına ait pilot projeler gerçekleştirmek.
- 5) Hidrojen enerjisinin yaygınlaştırılması için eğitim (kurslar, konferanslar, yayınlar yaparak) faaliyetlerinde bulunmak.

Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi, bu amaçlarına ulaşmak için sanayileşmiş ve gelişmekte olan ülkelerin hidrojen enerjisi konusunda gerçekleştirdikleri faaliyetler arasında bir köprü meydana getirmekte,

Ar – Ge sonuçlarının pratik uygulamalara dönüşmesi için yol göstermekte ve hidrojen enerjisi ile ilgili teknolojiler ve hidrojen enerjisi ile ilgili endüstri uygulamalarının bütün dünyada yaygınlaşması için çalışmalar yapmaktadır. Bunun sonucunda da gelişmekte olan ülkelerde pilot proje çalışmalarına ağırlık vermekte ve bu tür projelerin bütün dünyaya yayılabilmesi için çaba göstermektedir.

Merkezin Türkiye için başlattığı ilk projeler, İstanbul Hidrojenli Otobüs projesi ve Bozcaada Rüzgar – Hidrojen Projesi'dir. Projelerin mühendislik raporları hazırlanmış olup, finansman temini çalışmaları devam etmektedir. Bu projelerin dışında tasarlanan projeler aşağıda belirtilmektedir.

2.5.2 Türkiye'deki projeler

- 1) Atatürk Havalimanı Otobüs Projesi; bu projede, TPAO ve TEMSA'nın işbirliği bulunmaktadır.
- 2) Rüzgar – Hidrojen Projesi; bu projede Demirer Holding, BOS, Çukurova Holding ve Unilever şirketlerinin yer almaktadır.
- 3) Ankara Hastane Projesi.
- 4) Ambarlı Santralı Hidrojen Projesi; bu projede EÜAŞ ve İGDAŞ tarafından bir konsorsiyum kurulmuştur.
- 5) Hidroelektrik – Hidrojen Projesi; bu projede EÜAŞ, TPAO ve İGDAŞ'ın meydana getirdiği konsorsiyum bulunmaktadır.
- 6) Biyomas – Hidrojen Projesi.
- 7) Denizli Hidrojenli Ev Projesi.
- 8) Traktör Projesi; Türk Traktör ve Petrol Ofisi işbirliği bulunmaktadır.
- 9) Forklift Projesi; Çukurova Holding ve BOS şirketlerinin işbirliği bulunmaktadır.
- 10) Deniz Taksi Projesi; T-Design, Okted ve BOS tarafından oluşturulan konsorsiyum kurulmuştur.
- 11) Güneş – Hidrojen Projesi.
- 12) İzmit Belediyesi Otobüs Projesi; projede, TEMSA, BOS ve TPAO işbirliği yapmıştır.

13) Yakıt Pili Projesi; proje için EAE Elektrik A.Ş., TÜBİTAK – TİDEB ve ODTÜ işbirliği yapmıştır.

Merkezin çalışmaları kapsamında 13 – 15 Temmuz 2005'te IHEC 2005 Uluslararası Hidrojen Enerji Kongresi, İstanbul'da gerçekleştirilmiştir. Değişik ülkelerden ve Türkiye'den 2000 civarında iştirakçinin katıldığı konferansta 3 gün boyunca 350 tebliğ sunulmuştur. Özellikle dış ülkelerden gelen 1200 delegenin ve hidrojen enerjisi konusunda dünyanın önde gelen bilim adamlarının ve hidrojen enerjisi konusunda çalışan dünyanın sayılı firma temsilcilerinin kongrede sunulan tebliğlerde dünyada ve Türkiye'de hidrojen teknolojisi, hidrojen enerjisinin durumu, gelişimi ve önündeki engeller ele alınmıştır. Konferans sırasında düzenlenen fuarda ise 40'a yakın firma, hidrojen enerjisi ile ilgili ürünlerini sergilemiştir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Enerji sektörüne yeni bir soluk getiren ve her yıl düzenlenen Ulusal Hidrojen Enerjisi Kongreleri, Türkiye'deki enerji gruplarını bilim dünyası ile bir araya getirerek hidrojen teknolojisini ele almaya devam etmektedir.

Son yıllarda hidrojen – yakıt pili uygulaması konusunda umut veren ticari girişimcilerde görülmektedir. Yakıt pillerine ilk endüstriyel ilgi ELİMSAN Şirketler Grubu tarafından gösterilmiştir. Bu grup tarafından 2002 yılında ulusal düzeyde ilk Hidrojen Forumu düzenlenmiştir. 2003'te daha geniş olarak düzenlenen bu foruma 2005 yılında uluslararası boyut kazandırılmıştır. ELİMSAN Şirketler Grubu'ndan Hidrener A.Ş. 5 kW'lık PlugPower marka PEM tipi yakıt hücrelerini satışa sunmuştur. PlugPower yakıt hücreleri; enerji depolamanın, yani kesintisiz gücün gerekli olduğu her yerde kullanılabilir, sessiz, temiz ve kesintisiz enerji kaynaklarıdır. PlugPower yakıt hücreleri ayrıca, telekomünikasyon altyapısının, şebekeden bağımsız çalışan ve kesintisiz güce ihtiyaç duyulan tüm kritik noktalarda kullanılabilir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Alternatif enerji alanında pek çok teknoloji patentine sahip olan Vestel – Zorlu Grubu'nun hidrojen enerjisi konusundaki çalışmaları, cep telefonları ve bilgisayar gibi cihazlara enerji sağlamak amacı ile geliştirilen yakıt pilleri, konutların enerji ihtiyacını karşılayacak katı – oksit yakıt pilleri, sıvı olarak elde edilen hidrojenin güvenli olarak taşınmasına ve depolanmasına imkan sağlayan yeni teknikler olarak sıralanabilir. Ayrıca, Türkiye'nin zengin hidrojen kaynaklarının araştırılması ve kullanıma açılması da Zorlu Grubu tarafından yapılan çalışmalar arasındadır. Geliştirdiği teknolojileri, 2005 ve 2006'da İstanbul'da düzenlenen Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Kongre ve Fuarı'nda da sergileyen Zorlu Grubu, evlerde doğalgaz'dan hidrojen enerjisi üretmeye yarayan yakıt pilleri ile Tokyo Belediyesi'nin 100.000 konutluk projesi ihalesine de katılacağını bildirmiştir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Yakıt pillerinde sodyum borhidrür doğrudan ya da yakıt pili dışında istendiğinde hidrojen üretimi olmak üzere başlıca iki şekilde kullanılabilir. Yakıt pili dışında katalizör varlığında istendiğinden, hidrojen üretim sistemi için önemli kaynakların arttırımı ile yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Sodyum bor hidrür çözeltisi hidrojen üretim biriminden geçirilerek hidrojene dönüştürülmekte

ve bu hidrojen düşük sıcaklık yakıt pillerinde yakıt pili modifikasyonu olmaksızın kullanılmaktadır. Bu sistemde sodyum borhidrür sulu ortamda katalitik olarak hidrojen verir. Bu teknoloji özellikle hidrojen taşınması ve depolanmasında ağırlık, hacim ve güvenlik gibi sorun olan uygulamalarda önemlidir. Hidrojen üretim ve depolama birimleri olmaksızın doğrudan sodyum borhidrür yakıt olarak kullanılmaktadır. Doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili özellikle güç gereksinimi düşük olan taşınabilir sivil (telefon, radyo, küçük televizyon, el süpürgesi v.b.) ve askeri (lokal aydınlatma, seyyar telsiz, telefon, elektronik harp cihazları, personel ısıtma, insansız araçlar, sensör v.b.) uygulamalarda önem taşımaktadır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2005'te Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, BM ile hidrojen teknolojisinde bor kullanımını üzerine anlaşma imzalamıştır.

Özellikle çok uluslu otomotiv firmalarının Türkiye'deki birimlerinin de konuya eğilmeleri yararlı olacaktır.

Bor Araştırma Enstitüsü'nün desteklediği "Sodyum Borhidrür Sentezi ve Üretimi" ve "Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu" konulu iki proje, TÜBİTAK – MAM Kimya ve Çevre Enstitüsü ve Enerji Enstitüsü'nde paralel olarak yürütülecektir.

"Sodyum Borhidrür Sentezi ve Üretimi" projesi kapsamında, sodyum borhidrür üretim teknolojisi önce laboratuvar ölçeğinde geliştirilerek sanayi ölçeğinde üretim biriminin kurulabilmesi için gerekli bilgiler elde edilecektir. Proje kapsamında ayrıca, laboratuvar çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında bir sodyum borhidrür üretim pilot tesisi kurulacaktır.

"Doğrudan Sodyum Borhidrürlü Yakıt Pili Üretimi ve Entegrasyonu" projesinde ise doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pilinin geliştirilmesi ve son kullanıcı entegrasyonu yapılacaktır. Bu kapsamda doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili modül ve sistem bileşenlerinin üretimi için bilgi, altyapı ve özgün teknoloji geliştirilecek, doğrudan sodyum borhidrürlü tek hücreli ve üç hücreli yakıt pili, doğrudan sodyum borhidrürlü yakıt pili sistem alt bileşenleri geliştirilecek ve askeri/sivil amaçlı muhtelif uygulama alanları için 70 – 100 W'lık doğrudan sodyum borhidrür yakıt pili prototipi geliştirilecektir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde geliştirilen, hidrojen enerjisi ile çalışan ilk Türk otomobili projesinin kapsamında da bir prototip araç üretilecektir. Projenin hedefi; şehir içi trafiğini rahatlatarak, küçük ölçekli 2 – 3 saatte şarj edilebilen elektrik enerjili bir araç geliştirmektir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2.5.3 Türkiye'de hidrojen enerjisinin geleceği

Değişik araştırma birimlerinde ve üniversitelerde yürütülen hidrojen enerjisi projeleri bir yandan devam ederken, bir yandan da Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi tarafından geliştirilen plan, program ve projelere göre,

Türkiye’de hidrojen enerjisi ile ilgili çalışmaların önümüzdeki yıllarda giderek artması beklenmektedir. Merkez tarafından Türkiye için öngörülen hidrojen enerjisi gelişimi (Türkiye Çevre Vakfı, 2006);

- 1) Hidrojenin Kuzey Anadolu’da Karadeniz’deki hidrojen sülfür’den,
- 2) Batı Anadolu’da (Çanakkale – İzmir hattında) rüzgar enerjisinden,
- 3) Doğu Anadolu’da hidro – elektrik potansiyelinden,
- 4) Güneydoğu Anadolu’da güneş enerjisinden ve linyit kömürü rezervi olan Yatağan ve Afşin – Elbistan bölgelerinde kömürden,

elde edilmesi hedeflenmektedir. Üretilecek hidrojenin de yakıt olarak mevcut doğalgaz ağını kullanarak (hem ülke içinde hem de Avrupa’ya) dağıtımının yapılması öngörülmektedir.

Türkiye’de hidrojen yakıtı üretiminde kullanılacak muhtemel kaynaklar; hidrolik enerji, güneş enerjisi, deniz – dalga enerjisi, ve jeotermal enerjidir. Türkiye gibi gelişme sürecinde ve teknolojik geçiş aşamasındaki ülkeler açısından, uzun dönemde fotovoltaiik güneş – hidrojen sistemi uygun görülmektedir.

Türkiye’nin uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz’in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmaktadır. Karadeniz’in suyunun %90’ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür (H_2S) içermektedir. 1.000 m derinlikte 8 mol/lit olan H_2S konsantrasyonu, tabanda 13 mol/lit düzeyine ulaşmaktadır. Elektroliz reaktörü ve oksidasyon reaktörü gibi iki reaktör kullanılarak, H_2S ’den hidrojen üretimi konusunda yapılmış teknolojik çalışmalar vardır. Bu konuda yapılmış bir diğer teknoloji geliştirme çalışması, semikondüktör partikülleri kullanarak fotokatalitik yöntemle hidrojen üretimidir. Güneş ve rüzgar enerjisinden yararlanarak, Karadeniz’in H_2S içeren suyundan hidrojen üretimi için literatüre geçmiş bilimsel araştırmalar bulunmaktadır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Teknolojik verilere ve Türkiye’nin enerji – ekonomi verilerine göre, 1995 – 2095 arasında güneş – hidrojen sistemi ile yapılabilecek yakıt üretimi ve bunun fosil yakıtlarla rekabet imkanı, özel bir simülasyon modeli kapsamında bilgisayar çözümleri araştırılmıştır. Bu ulusal modelde, hidrojen üretiminin artışı için yavaş ve hızlı olmak üzere iki ayrı seçenek ele alınmıştır. Her iki seçenekte de, 2010 – 2015 hidrojen enerjisi maliyetinin fosil enerji maliyetinin altına düşebileceği, ancak yapılabilecek yerli hidrojen üretiminin 2,3 Mtep’in üzerine çıkabileceği, 2015 yılından sonrada fosil yakıt dış alımını azaltıcı etki yapacağı bulunmuştur (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

2.6 Hidrojen Enerjisi ile İlgili Darboğazlar

Bazı ülkelerde pratik uygulamalara geçilmiş olmasına ve yakın gelecek enerji politikalarına alınmış olmasına rağmen, hidrojen enerjisi halen araştırma ve geliştirme aşaması geçirmekte olan bir kaynaktır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Bu enerjinin yaygınlaşması yönünde karşılaşılan darboğazlar;

- 1) Hidrojenin yeni bir kaynak olarak görülmesi ve kabul edilmesi için gerekli kamuoyu desteği henüz yoktur. Bunun gerçekleşmemiş olması halen en temel sorunlardan biridir.
- 2) Ar – Ge'den uygulama aşamasında gerekli olan maddi kaynağın sağlanmasına kadarki aşamalarda devlet teşviki (özellikle Türkiye gibi ülkelerde) mevcut değildir.
- 3) Altyapı hizmetleri hemen hemen yok denecek kadar sınırlıdır.
- 4) Üniversite ve diğer araştırma kurumlarına hidrojen enerjisi ile ilgili çalışmalara verilen destek ve önem yeterli değildir.
- 5) Hidrojenin üretimi ve bunu kullanan araçların maliyetleri, bugünlerde konvansiyonel sistemlere göre yüksektir.
- 6) Depolanması teorik olarak çeşitli form ve usullerde mümkün olmakla birlikte kolay değildir ve bu işlemin maliyeti yüksektir.
- 7) Özellikle Türkiye'de hidrojen enerjisi ile ilgili yeterli bir hukuki düzenleme yoktur.

Bütün bu zorluklara ve engellere rağmen bazı ülkelerde hidrojen enerjisine geçiş başlamış bulunmaktadır. Türkiye'nin de özellikle Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin kurulması sayesinde sağlamış olduğu avantajlardan yararlanarak hidrojen enerjisi konusuna çok daha fazla kaynak ve imkan ayırması gerekmektedir.

2.7 Hidrojen Enerjisinin Ekonomisi ve Potansiyeli

Çalışmalar, hidrojen enerjisinin yakın gelecekte diğer enerji sistemleri ile rekabet edebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak hidrojen ekonomisi üzerine yapılan diğer araştırmalar; üretim, depolama, taşıma ve dağıtım problemleri sebebiyle ekonomik olarak yaklaşıldığında, hidrojen enerjisinin günümüzde yaygın olarak kullanılan diğer yakıt türlerine göre 1,5 – 3 kez daha pahalı olduğunu ortaya koymuştur (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Buna ek olarak, bir hidrojen dolum istasyonu maliyetinin takriben 2 – 3 milyon \$ seviyesinde olduğu ve gelecek için büyük ümit veren yakıt pillerinin maliyetinin de halen enerji üretim gücüne göre 1.000 – 3.000 \$/kW seviyesinde

olduğunu ortaya koymuştur. Oysa konvansiyonel yakıtlar ile çalışan içten yanmalı motorların maliyetleri halen 40 – 55 \$/kW seviyesindedir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Hidrojeni yakıt olarak kullanılan araçların maliyetleri de benzin, mazot, LPG ve benzeri yakıtları kullanan araçlara göre 3 – 4 kat pahalıdır.

Ancak, deneme amaçlı olarak kullanılan hidrojen yakıtlı araçlarda ve yakıt hücresi uygulamalarında özellikle ekonomik açıdan halen pek çok sorun varsa da, uzun vadeli yaklaşımlara sahip kamu ve özel sektör kuruluşlarının, bu ekonomik sorunların çözümünde kararlı oldukları anlaşılmaktadır.

Sayısal olarak henüz ölçülemeyen ve bu sebeple ekonomik olarak kıyaslama yapılamayan, ancak hidrojene dönüşüm olması sonucunda elde edilecek muhtemel yararlar aşağıda sıralanmıştır (Türkiye Çevre Vakfı, 2006);

- 1) Hava temizlenecek, asit yağmurları olmayacak ve iklimler normale dönecektir.
- 2) Ozon tabakasını delen kimyasal maddeler üretilmeyecektir.
- 3) Çevre kirlenmeyecektir.
- 4) Petrol kaçakları ortadan kalkacaktır.
- 5) Güç çevrim sistemleri sessiz çalışacaktır.
- 6) Enerji, yer altından geçirilecek borulara taşınacağından, elektrik dağıtım hatları kalkmış olacaktır.
- 7) Enerji bağımsızlığı yaşanacak ve her ülke (hatta konut), kendi yakıtını üretecektir.
- 8) Petrolden kaynaklanan dev boyutlu sorunlar ve savaşlar ortadan kalkabilecektir.
- 9) Hayat seviyesi daha hızlı yükselecektir.

Hidrojen enerjisi potansiyeli sonsuz denebilecek bir ölçektir. Kaynağı su olduğu ve dünyanın yaklaşık $\frac{3}{4}$ 'ü sudan meydana geldiği için herhangi bir kaynak sorunu yoktur. Hidrojen ayrıca kimyasal olarak doğal bir şekilde metal hidrür karışımları halinde de mevcuttur. Kısaca, hidrojenin potansiyel olarak herhangi bir sorunu yoktur (Türkiye Çevre Vakfı, 2006).

Hidrojen enerjisinin diğer enerji türleri ile karşılaştırıldığında görülebilecek önemli yararları aşağıda özetlenmiştir (Türkiye Çevre Vakfı, 2006);

- 1) Çevre ile uyumludur. Hidrojen enerjisi kullanımı küresel ısınma, iklim değişikliği, asit yağmurları, ozon tabakasında delinme vb. çevre sorunlarına sebep olmaz.
- 2) Fosil yakıtların kaynakları sınırlıdır. Oysa hidrojen enerjisinin kaynak sorunu yoktur. Bu sebeple hidrojen sürdürülebilir, kalıcı ve verimli bir enerji sisteminin temeli olabilecek bir kaynaktır.
- 3) Hidrojen enerjisi, fosil yakıtlardan dolayı ortaya çıkan çevre sorunlarını en aza indirecek ve bu sebeplerle ortaya çıkan sağlık giderlerini azaltabilecektir.
- 4) Özellikle petrol taşımacılığı sırasında ortaya çıkan petrol saçılması şeklindeki çevre kirliliğine son verecek ve bu alanda yapılması zorunlu çevre temizleme maliyetlerini azaltacaktır.
- 5) Küresel ısınma kaynaklı doğal afet riskini azaltacaktır.
- 6) Yaşam kalitesinin artmasına imkan sağlayacaktır.

3. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik enerjisine çeviren cihazlardır. Yakıt pilleri bilinen pillerin aksine depolanan kimyasal enerji yerine, çalışma anında beslenen yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine çevirmektedir. Elektrik enerjisinin devamının sağlanması, beslenen yakıtın sürekliliği ile olur. Yakıt pilleri bir jeneratör gibi sürekli olarak elektrik üretebilme kabiliyetine sahiptir. Yakıt pilleri de bütün elektrokimyasal sistemlerde olduğu gibi anot ve katot elektrotları ile bu elektrotlar arasındaki iyon transferini sağlayacak elektrolitten oluşmaktadır.

Yakıt pili dizinleri birçok hücrenin seri bağlanması ile oluşturulur. Hücrelerin yüzey alanının büyüklüğü elde edilebilecek akım miktarını belirlerken, bir dizinin oluşturulmasında kullanılan hücre sayısında yakıt pilinin çalışma voltajını ve toplam gücünü oluşturur. Yakıt pillerinde kimyasal enerji tek bir seferde elektrokimyasal çevrim ile elektrik enerjisine çevrildiği için ısı çevrimi ile yapılan işlemlerden daha yüksek verimlidir (Erdener, 2007).

Yakıt pillerinin sessiz olmaları ve hidrojen kullanıldığında sıfır emisyon değerine sahip olmaları nedeni ile elektrik enerjisi üretmenin en çevreci yollarından biridir. Yakıt pillerinin, tipine göre içlerinde, kullanılan yakıtla bağlı olarak karbonmonoksit, hidrojen sülfür, amonyak maddelerinin hiç bulunmaması tercih edilmekle birlikte, her bir kirletici için kabul edilebilir sınır değerler bulunmaktadır. Bu değerlerin yükseltilmesi için bilimsel araştırmalar devam etmektedir. Üretim maliyetlerinin yüksekliği ve nispeten kısa ömürleri yakıt pillerinin kitlelere ulaşmasındaki en önemli engellerdendir.

Yakıt pilleri, kullanılan elektrolite göre proton değişim zarlı, alkali, fosforik asit, erimiş karbonat ve katı oksit olarak sınıflandırılmaktadır.

Proton değişim zarlı yakıt pilinde adından da anlaşıldığı gibi proton iletme özelliğine sahip bir polimer elektrolit zar kullanılmaktadır. Hacimce küçük, ağırlıkça hafif ve yüksek akım yoğunluğuna sahip bu pilleri polimer zarlar kullanılarak üretilmektedir. Proton değişim zarlı yakıt pillerinin avantajları hücre içerisinde serbest halde aşındırıcı sıvı madde bulunmaması, basit bir yapıya sahip olması, yüksek basınç farklarına karşı koyabilmesi, malzemedeki aşınma sorunlarının en az düzeyde olması ve uzun ömürlü olmasıdır. Bu pillerin dezavantajları ise kullanılan florlanmış polimer elektrolit pahalı olması ve proton geçirgenliğinin sağlanması zarın her zaman nemli olması ile mümkün olduğundan, hücreler içerisindeki su yönetiminin zorluğudur. Ayrıca uzun süreli ve yüksek performanslı çalışmayı daha az katalizör yükleyerek elde edebilmek için çalışmalar yapılmalıdır (Küçükçalı, 2008).

Alkali yakıt pilleri, düşük sıcaklıkta çalışan ve elektrolit olarak potasyum hidroksit gibi bazik bir maddenin kullanıldığı pillerdir.

Fosforik asit yakıt pillerinde elektrolit olarak %100 konsantrasyonda fosforik asit kullanılmaktadır. Bu piller 150 ile 220 °C arasında çalışmaktadır.

Fosforik asidin konsantrasyonunun yüksek olması nedeni ile su buharının basıncı azalmakta bu nedenle bu pillerde su yönetimi kolaylaşmaktadır. Bu piller, fosforik asidin silikon karpit bir ortam içerisinde tutulduğu anot ve katodu platin olan elektro katalizör yardımı ile yapılmaktadır.

Erimiş karbonat yakıt pillerinde kullanılan elektrolit, lityum alüminyum oksit veya magnezyum oksit seramik yapıya tutturulmuş alkali karbonatların birleşiminden oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığı olan 600 – 700 °C’de alkali karbonatlar eriyerek yüksek miktarda iyon geçirgenliği olan karbonat iyonları ile erimiş tuzları meydana gelir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği için platin gibi soy metaller yerine anot katalizörü olarak nikel, katot katalizörü olarak nikel oksit kullanılmaktadır. Erimiş karbonat yakıt pillerinde mobil iyonlar karbonat iyonlarıdır. Bu iyonlar katottan anota doğru lityum alüminyum oksit veya magnezyum oksit içinde tutturulmuş lityum, potasyum ve sodyum karbonatlardan geçerek hareket ederler. Diğer yakıt pillerinin aksine su anotta oluşur ve karbondioksit ile ortamdan uzaklaştırılır. Ortamda bulunan karbonmonoksit, anottaki su ile reaksiyona girerek karbondioksit ve hidrojen oluşturur. Bu nedenle erimiş karbonat yakıt pilleri doğal gaz ve hidrokarbon yakıtların kullanımı için çok uygundur (Küçükçalı, 2008).

Katı oksit yakıt pilleri 600 – 1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için, reaksiyon hızının artması için pahalı katalizörlerin kullanılmasına ihtiyaç duymaz. Doğal gaz yakıt pili içinde hidrojene dönüştüğü için doğrudan beslenebilmekte bu nedenle ayrı bir hidrojen çeviriciye ihtiyaç olmamaktadır. Bu tip yakıt pillerinin yapıldığı seramik malzemeler pahalıdır. Ayrıca hava ve yakıtı ön ısıtan ve soğutan ünitelerinin karmaşık bir yapıya sahip olması ve kullanım zorluğu bu pillerin dezavantajı olarak sayılabilir (Küçükçalı, 2008).

Yakıt pillerinin değişik tipleri incelendiğinde hiçbirinin istenilen özelliklerin tamamını taşımadığı görülmektedir. Yakıt pili tiplerindeki temel farklılıklar; kullanılan elektrolit, çalışma sıcaklığı, taşınan iyon, harici bir yakıt dönüştürücü gereksiniminin olup olmaması, hücre bileşenleri, su ve ısı yönetimi olarak sıralanabilir (Küçükçalı, 2008).

Yakıt pilinde katalizör ve katalizör desteği olarak kullanılan malzemenin önemli özelliklere sahip olması gereklidir. Katalizörler yüksek yüzey alanına sahip desteklere tutturulmalıdır. Yakıt pilinde kullanılacak destek malzemesi ise elektriksel olarak iletken olmalıdır. Yakıt pili ortamının asidik olduğu göz önüne alınınca, destek malzemesi olarak seçilebilecek en uygun malzeme karbon olmaktadır. Bu nedenle, katalizör destek malzemesi olarak endüstriyel bir standart olarak karbon siyahı kullanılmaktadır. Katalizör destekleri geniş yüzey alanlarına sahiplerdir. Sadece 1 gr toz halindeki bir katalizör desteğinin 1.000 m² yüzey alanına sahip olması mümkündür. Burada bahsedilen yüzey alanı sadece gazın ulaşabildiği mikrometreler mertebesindeki gözeneklerin yüzey alanıdır.

Saf hidrojen doğrudan anota beslenebildiği gibi, hidrojenin ekonomik olarak hidrokarbonlardan üretilmesi sonucunda bir miktar karbonmonoksit ve karbondioksit ile birlikte beslenmesi de söz konusu olabilmektedir. Karbonmonoksit, platin katalizörleri zehirleyerek aktivitelerini düşürmektedir. Bu

zehirlenmeyi önleyebilmenin etkin yollarından biri karbonmonoksit ve karbondioksit gazlarına karşı dayanabilir katalizörler kullanmaktır (Küçükçalı, 2008).

Hem anot hem de katotta toplanan gazların elektrot tabakasına ulaşırken aynı zamanda elde edilen elektronların ortamdan alınıp akım toplayıcı plakalara ve dış elektrik devresine ulaştırılması gerekmektedir. Gaz dağıtım kanalları ve akım toplama plakaları ile elektrotlar arasında bulunan tabaka ise hem tepken gazları elektrotta ulaşabilmeli ve ürün olarak elde edilen su ve ısı elektrottan uzaklaştırılabilmeli hem de oluşan elektronlar dış devreye iletilebilmelidir. Ayrıca, yakıt pili aşındırıcı asidik ortamında uzun süre bozulmadan çalışabilmelidir. Gaz yayılma tabakasının elektriksel direnci çok düşük olmalıdır. Gözenek miktarı hem gaz iletim kısıtlaması oluşturmayacak hem de elektronlara az direnç oluşturacak en uygun oranda olmalıdır. Bu tabakalar korozyona karşı dirençli ve yüksek ısı transfer kabiliyetine sahip olmalıdır. Bu tabakalar için katalizör de olduğu gibi karbon en uygun malzeme olarak kabul görmektedir. Karbon ipliklerinin özel olarak işleminden geçirilmesi ile karbon kağıt ve karbon kumaş elde edilmekte ve bu malzemeler gaz yayılma tabakası olarak yakıt pillerinde kullanılmaktadır (Küçükçalı, 2008).

Elektrot-zar-elektrot yapısı; zar, katalizör ve gaz difüzyon tabakalarının özel tekniklerle biraraya getirilerek birleştirilmesinden oluşturulur. Her bileşenin özellikleri yakıt pilinde elde edilecek akım miktarını etkilemektedir. Yakıt pili performansında önemli etkenlerden biri de hazırlama tekniğidir. Zar ve elektrot tabakalarından oluşan üç, zar elektrot ve gaz difüzyon tabakalarından oluşan beş ve zar, elektrot gaz difüzyon tabakaları ve contalardan oluşan yedi tabakalı elektrot-zar-elektrot yapısı hazırlanabilmektedir.

Yakıt pilleri, istenilen güç ve voltaj miktarlarına ulaşabilmek için birçok hücrenin seri olarak birbirine bağlandığı yığınlardan oluşmaktadır. Bu yığınlarda hem elektriği iletebilen hem de yakıt piline şeklini veren plakalar kullanılmaktadır. Bu plaklar hücrede oluşan elektronların diğer hücrelere ulaşmasını sağlar. Yakıt pilinin omurgasını oluşturur ve gazları elektrotta taşıyarak, oluşan suyun, ısının ortamdan uzaklaştırılmasını sağlar su veya hava gibi ısı değişim sağlanacak akışkanı taşır. Bu görevleri yerine getirebilmek için plaklar yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine, sağlam mekanik yapıya, yüksek kimyasal dirence sahip olmalıdır. Kolay işlenebilmesi, hafif ve ucuz olması istenen diğer özelliklerdir (Küçükçalı, 2008).

Metal malzemelerden, grafit ve polimer kompozit malzemelerden çift kutuplu plaka yapmak mümkündür. Metaller çok yüksek elektrik ve ısı iletkenliğine sahip olmalarına rağmen kimyasal dirençlerinin düşük ve ağır olmaları nedeni ile tercih edilmemektedir. Metaller özel kaplamalar yaparak aşınma sorunun önüne kısmen geçilebilmektedir. Grafit plaklar ise, hem hafif olmaları hem de yeterli sayılabilecek elektrik ve ısı iletkenliklerine sahip olmaları nedeni ile tercih edilmektedir. Grafit plakaların kullanım sorunları ise seri üretime çok uygun olmamaları ve kısmen zor işlenmeleridir. Son yıllarda kompozit polimer çift kutuplu plakalar kullanılmaya başlanmıştır. Elektrik ve ısı iletkenlikleri ile mekanik dayanımları çok yüksek olmasada yakıt pillerinde

kullanabilmeye uygundur. Ucuz olmaları ve enjeksiyon kalıplama yöntemi ile seri üretime imkan sağlamaları, hafiflik ve yüksek kimyasal dayanımları nedeni ile tercih edilmektedir (Küçükçalı, 2008).

Yakıt pillerinin performansı test sistemi ile elde edilen kayıp eğrisi ile ölçülür. Bu eğri yakıt pilinin akım üretirken ne kadar voltaj kaybettiğini gösterir. Her ne kadar teorik pil voltajı 1,23 volt olsa da, pil açık devre konumunda çalışsa bile bir miktar voltaj kaybı olur. Bu kayıp herbir hücre için 0,9 – 1,0 volt arasındadır. Yakıt pilinden akım çekilmeye başlanması ile voltaj kayıpları oluşur. Bu kayıplardan ilki, bir miktar akım çekildiğinde gözlenen tepkime hızından kaynaklanır. Elektriksel ve iyonik kayıplar ise çekilen akımın miktarı arttırıldıkça gözlenir. Belli bir miktardan daha fazla akım çekilmeye devam edilmesi durumunda tepken gazların katalizör yüzeyine ulaşması mümkün olmadığından konsantrasyon kayıpları oluşur.

Kayıp eğrisinin yukarıya doğru değişmesini sağlayan her gelişme, yakıt pilinin daha verimli çalıştığını gösterir. Bu gelişme birim alandan daha fazla elektrik elde edilmesini sağladığı için daha küçük yakıt pillerinin tasarlanmasına imkan sağlar. Katalizör ve gaz difüzyon tabakasının daha az kullanımı nedeni ile yakıt pili üretim maliyeti düşer (Küçükçalı, 2008).

Yakıt pillerinin testi için tepken gazların akış hızları, tepken gazların nemlendirme miktarı, yakıt pili sıcaklığı gibi değişkenlerin hassas olarak kontrol edilebildiği sistemler gereklidir.

İdeal voltajda çalıştırılan yakıt pilinin teorik verimi %83 tür. Yakıt pillerinin tasarım potansiyel değerleri 0,6 – 0,7 V arasındadır. Bu potansiyel değerler yaklaşık olarak %40 - %50 arası bir verime karşılık gelmektedir. Uygulamaya göre daha verimli ama hacimce büyük ya da verimi düşük ama hacimce küçük yakıt pilleri yapma tasarımcının seçimine bağlıdır. Yakıt pilinin veriminin arttırılabilmesi ve kayıp eğrisinin yukarı doğru kaydırılabilmesi için daha iyi polimer zar elektrolitler, anot ve katot katalizörleri geliştirilmeli, katalizörün daha verimli kullanılması sağlanmalı, daha iyi elektrot – zar – elektrot hazırlama teknikleri geliştirilmeli, elektriksel dirençler ve difüzyon kısıtlamaları azaltılmalıdır.

3.1 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması

Yakıt pilleri genellikle kullandıkları yakıtta, çalışma sıcaklığına, içerilerindeki elektrolite, geometrisine, boyutuna ve kullanım alanına göre sınıflandırılmaktadır. Aynı zamanda içerilerindeki katalizörlere göre de farklılık göstermektedirler (İbrahimoglu, 2008).

Yakıt Pillerinin kullandıkları yakıtta göre (İbrahimoglu, 2008);

1. Proton Geçiren Polimeri Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
2. Direk Metanolle Çalışan Yakıt Pili

3. Alkali Yakıt Pili
4. Fosforik Asit Yakıt Pili
5. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
6. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)
7. Rejeneratif Yakıt Pili
8. Doğrudan Sodyum Bor Hidrür Yakıt Pili
9. Sodyum Bor Hidrür Hidrojen Peroksit Yakıt Pili

Yakıt Pillerinin Çalışma Sıcaklıklarına göre;

1. Düşük Sıcaklıklı Yakıt Pili (100 °C)
2. Orta Sıcaklıklı Yakıt Pili (100 – 500 °C)
3. Yüksek Sıcaklıklı Yakıt Pili (500 – 1.000 °C)

Yakıt Pillerinin kullandıkları Elektrolite göre;

1. Alkali Elektrolitli Yakıt Pili
2. Katı Polimerli Yakıt Pili
3. Fosforik Asit Yakıt Pili
4. Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
5. Katı Oksitli Yakıt Pili

Yakıt Pillerinin kullanım alanlarına göre;

1. İstasyon Yakıt Pili Santralleri
2. Taşınabilen Yakıt Pili Jeneratörleri
3. Portatif Yakıt Pili Bataryası
4. Mobil Yakıt Pili Bataryası

5. Mikroçip Gaz Bataryası

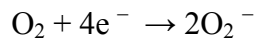
Çizelge 3.1’de yakıt pillerinin çeşitli özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yakıt Pillerinin Sınıflandırılması (Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü, 2010)

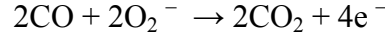
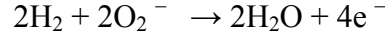
Yakıt Pilleri	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittira (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyun Hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Materyali	Karbon	Seramik, v.b.	Ni, paslanmaz çelik, v.b.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120 – 180	15 – 20	30 – 40	350 – 1500	35 – 105
Yakıt Türü	H ₂ , hidrokarbonlar, fosil yakıtlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂ , hidrokarbonlar	H ₂
Çalışma Sıcaklığı	200 °C	1000 °C	600 – 700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37 – 42	%60 – 70	% 45 – 60	% 60	% 42 – 73
Uygulama Alanları	Ticari uygulamalar (oteller, hastahaneler)	Ticari ve sanayi uygulamaları, elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Uzay çalışmaları

3.2 Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP) Sistemi

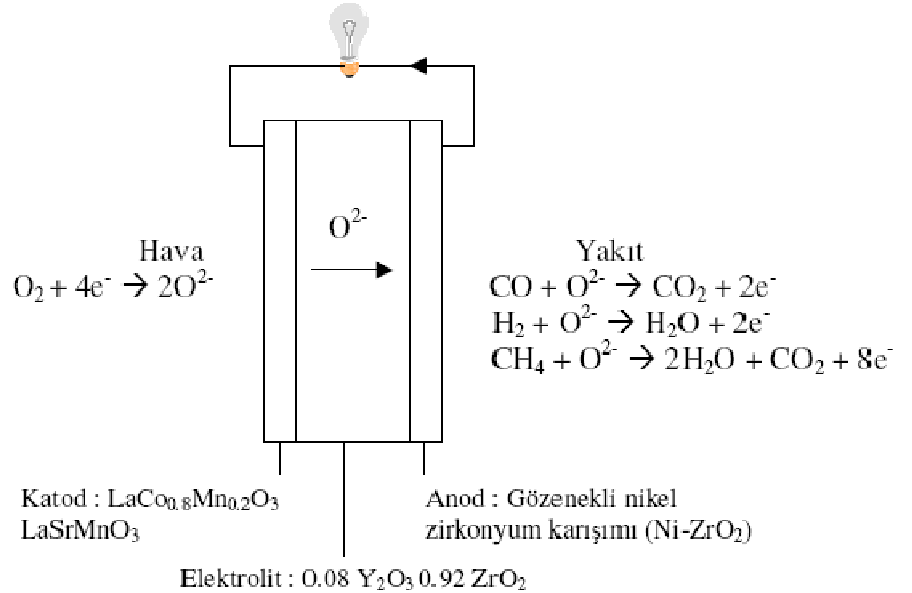
Bu yakıt pilindeki elektrolit genellikle Zirkonyumoksit (ZrO₂) ile kararl kılınmış Yittiryumoksit (Y₂O₃) gibi katı bir metal oksittir. Bu tür metal oksitlere seramik denildiğinden katı oksitli yakıt pilleri seramik yakıt pilleri olarak da bilinir. Anot elektrik aktivasyonunu sağlayan nikel karıştırılmış zirkonyum seramiğinden yapılır. Katodda LaCo_{1-x}Mn_xO₃, x = 0,2 – 0,3 veya LaSrMnO₃ gibi seramik yapılardan oluşur. Elektrotlar seramik yüzeye ya mürekkep şeklinde uygulanıp, yüksek sıcaklıklarda fırınlanarak, ya da plazma (çok yüksek sıcaklıklı maddenin dördüncü hali) spreyi şeklinde püskürtülerek uygulanır. Ana levha anot veya katod da olabilir, bu durumda elektrolit ince bir levha halinde ana levhanın üzerine kaplama teknikleriyle kaplanır. Bu yakıt pilinde oksijen iyonu (negatif yüklü) elektrolitten geçmektedir. İyonize olan oksijen atomu olduğundan dolayı anot tarafında herhangi bir hidrokarbon yakıtı kullanılabilir. Katotta dış devreden gelen elektronla Oksijen iyonlaştırılır (Çoban, 2007).



Oksijen iyonu seramik elektrolitten anot tarafına iletilir. Anotta yakıt oksijen iyonu ile birleşir, yanma gazları ve elektron açığa çıkar.



Elektron dış devreden katot tarafına aktarılır. Şekil 3.1 de bu çalışma prensibi şematik olarak da gösterilmektedir (Çoban, 2007). KOYP türü yakıt pilleri göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda çalışır. Çalışma sıcaklıkları 600 – 1.000°C arasındadır. Bunun temel nedeni göreceli olarak daha büyük olan oksijen iyonunun katı seramikten yapılmış bir elektrolitten geçirme zorunluluğudur. Geçişini kolaylaştırmak için elektrolit levha mümkün olduğu kadar ince olarak dizayn edilir (50 – 70 mikron). Çalışma basınçları düşük (atmosferik) veya yüksek olabilir. Bu dizayn şartlarında yakıt pili 0,78 V da santimetrekare başına 600 miliamper civarında elektrik enerjisi üretebilir (Çoban, 2007).



Şekil 3.1 Katı Oksitli Yakıt Pili Çalışma Prensibi (Çoban, 2007)

Yakıt pilleri üzerinde yapılan araştırmalar genellikle düşük sıcaklıklı PEM yakıt pili ve yüksek sıcaklıklı katı oksitli yakıt pili (KOYP) üzerinde yapılmaktadır. KOYP sanayi ve evlerde kullanılmak amacı ile yaygın bir şekilde geliştirilmekte ve denenmektedir. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri üzerindeki araştırmalar iki sürüm üzerinde yoğunlaşmıştır (İbrahimoğlu, 2008);

- 1) Proton Geçiren Polimeri Membranlı Yakıt Pili (PEMYP) ; 550 – 700 °C'de çalışmaktadır.
- 2) Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP) ; Çalışma sıcaklığı genellikle 800 – 1.000 °C arasındadır ve yakıt olarak hidrojen, doğal gaz, kömür,

metan, LPG v.s. kullanılmaktadır. Verimlilikte %70, %80'e ulaşılmıştır. Bu tip hidrojenli enerji üreticilerde oluşan ekzotermik tepkime sonucu, yüksek sıcaklıklarda ısının ayrılması ile yüksek verimlere ulaşılmaktadır. Günümüzde çeşitli amaçlarla, farklı boyutlarda katı oksit yakıt pilleri (KOYP) tercih edilmektedir.

KOYP'de seramik elektrolit kullanılmaktadır. Diğer yakıt pilleri gibi temel olarak membran (elektrolit) ve elektrotlardan (anot ve katot) oluşan, elektrokimyasal olarak enerji dönüşümü yapan sistemlerdir. KOYP sisteminin diğer yakıt pillerine göre temel üstünlükleri (İbrahimoglu, 2008);

- Hidrojen ile beraber KOYP, zehirleyici etki gösteren karbon monoksiti yakıt olarak kullanılmaktadır.
- Çalışma sıcaklığı ve reaksiyon sonucu ortaya çıkan su buharı, metanın sistem içinde ayrışmasına olanak vermektedir.
- Diğer yakıt pillerinde olduğu gibi platinyum, rutenyum gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç yoktur.
- Sistem yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için enerji dönüşüm verimliliği yüksektir.
- Katı elektrolit kullanıldığı için yakıtın nemlendirilmesine gerek yoktur. Dolayısıyla diğer yakıt pillerinde sorun olan su yönetimine gerek yoktur.
- KOYP sistemleri gaz türbini veya bir başka atık ısıyı değerlendiren sistem ile birlikte bütün olarak çalışması ile verimleri %70 – 80'lere çıkabilmektedir.
- Diğer taraftan KOYP sistemlerinin ömrü diğer yakıt pillerinin çalışma ömürlerinden dört kat daha fazladır.

KOYP sistemleri, yüksek enerji çevrim verimleri, yüksek sıcaklıktaki egzoz gazlarının kojenerasyona izin vermesi, yüksek çalışma sıcaklığı ve devreye girme çıkma zamanının uzun olması nedeni ile genellikle büyük ölçekli güç üretiminde kullanılmaktadır (İbrahimoglu, 2008).

KOYP sisteminin sessiz çalışması ve yüksek verimleri özellikle daha az yakıt harcayarak güç elde edilmesine izin vermesi nedeni ile askeri uygulamalar için de dikkat çekmektedir. Askeri uygulamalara mobil güç jeneratörleri, askeri çadırların elektrik ve ısı ihtiyacını karşılayan üniteler örnek verilebilir. KOYP sistemleri askeri araçlarda, gemilerde, servis ve ara güç ünitelerinde kullanılabilir (İbrahimoglu, 2008).

Otomotiv sektöründe KOYP hem ana güç ünitesi hem de yardımcı güç ünitesi olarak kullanılabilir de ilk uygulamalar genellikle yardımcı güç ünitesi şeklinde düşünülmüştür. KOYP yardımcı güç ünitesi lüks araçların, gerektiğinde motor çalıştırılmadan elektrik ihtiyacını karşılayabilmektedir.

KOYP sistemlerinde dört farklı tasarım kullanılmaktadır. Bunlar; düzlemsel, contasız silindirik, monolitik ve parçalı tasarım olarak sınıflandırılabilir.

Düzlemsel konfigürasyon geometrik olarak PEM yakıt pillerine benzemektedir. Bu sistemde 25 – 250 µm kalınlığında elektrolit tabaka kullanılmaktadır. İnce elektrolit tabakası oluşturmak için kimyasal buhar emdirme metodu ve derin çekme metodları kullanılmaktadır. Akım kanalı elektrolit tabakası destek olacak şekilde tasarlanmıştır. Düzlemsel yapı imalat ve modelleme açısından kolay olmasına rağmen sızdırma probleminin aşılması gerekmektedir (İbrahimoglu, 2008).

İkinci tip KOYP yapısı Westinghouse firması bilim adamları tarafından geliştirilen contasız silindirik tasarımdır. Bu sistemde hava KOYP merkezinden aksel olarak verilmekte ve katoda ulaşmadan bir ön ısıtmadan geçmektedir. Katot çıkışında konsantrasyon polarizasyonunu önlemek için oksitleyicinin yeterli debiye sahip olması gerekmektedir (İbrahimoglu, 2008).

Birçok KOYP sistemlerinde, sistemden çıkan ve yanmamış gazları yakmak için ayrı bir yanma odası eklenmektedir. Buradan elde edilen ısı daimi rejimde ko-jenerasyon sisteminde, geçici rejimde de ön ısıtıcı olarak kullanılmaktadır. Yanma odası ayrıca sistem performansının düşük olduğu ilk çalışma zamanında atılan CO ve H₂'nin yanmasını sağlayarak çevreye zararlı gazların eliminasyonunu sağlamaktadır. Anot bölgesinde H₂ ve O₂ reaksiyonu sonucu ortaya çıkan su buharı kullanılarak hidrokarbonlar sistem içinde ayrıştırılarak sağlanabilmektedir.

Silindirik tasarımlı KOYP sistemlerinin en önemli sorunu olan sızdırmazlık problemi herhangi bir conta kullanımına gerek duymadan çözülmektedir. Bu tasarım 100 kW'lık atmosferik hava kullanan ve 250 kW'lık basınçlı hava kullanan sistemde kullanılmış, sırası ile %46 - %57 verim elde edilmiştir. Bu tasarımın en önemli problemi üretim zorluğudur. Diğer bir problem de düzlemsel tasarıma göre yüksek iç ohmik kayıplardır. Elektronlar ara bağlantısından elektrot boyunca hareket etmek zorundadır (İbrahimoglu, 2008).

Monolitik tasarım üretim problemi nedeni ile sadece araştırma seviyesinde kalmış, gelişmemiştir. Birim hacim başına aktif alanın yüksekliğinden ve elektrolit, elektrotlar ve ara bağlantı elemanlarının arasında iyonların hareket yolunun kısalığı yüksek güç yoğunluğunu getirmektedir. Elektrik mühendisliği perspektifinden bakılınca monolitik tasarım özellikle iyonik yolun kısa oluşu nedeni ile iyonik rezistansın düşüklüğü ve yüksek güç yoğunluğu nedeni ile tercih edilmektedir. Fakat imalat mühendisliği perspektifinden bakılınca düşük ısı genleşme katsayılı ince seramik parçaların yüksek sıcaklık ortamında çalışıyor olması büyük bir problem oluşturmaktadır (İbrahimoglu, 2008).

Parçalar sinterlenmiş olsa bile rahatlıkla genişliyebileceği veya daralabileceği bir ortamın olmaması sistemde önemli stres yoğunluğu ve kırılmalara yol açmaktadır. Ayrıca sıcaklık değişimlerinden dolayı daralma gösteren bölgelerden gaz kaçıışı önemli bir sorun oluşturmaktadır.

KOYP sistemlerinin tasarımı, elektro-kimya, elektrik mühendisliği, ısı bilimi, malzeme, proses dinamiği gibi konuları içine alan çok-disiplinli bir konudur. Başarılı bir tasarım aynı zamanda hücre tasarım voltajı, yakıt kullanımı ve işletme sıcaklığı gibi yakıt hücresinin çalışma şartlarının uygun olarak seçimine bağlıdır. Sistemin boyutları ve çalışma şartlarına göre KOYP sistemlerinin tasarımında akü, ısıl ve kimyasal cihazların kullanımı, hesabı ve örneğin ısı pompası gibi ekstra elemanların kullanımını gerektirebilir.

KOYP için yakıtın hazırlanması, KOYP sisteminin içerisinde birbirine bağlı olarak iki süreç oluşmaktadır (İbrahimoglu, 2008);

- 1) Hidrokarbon ve diğer kaynaklardan elde edilmiş hidrojen ve oksijen gazlarının indirgenme ve oksitlenme reaksiyonu sonucu doğru akım elde edilmesi,
- 2) Yakıtlardan (gaz ve sıvı haldeki hidrokarbonlardan) katalitik yöntemle hidrojen gazının ayrılması işlemi.

Sanayide hidrojen gazı genellikle metandan elde edilmektedir. Bu amaçla aşağıdaki yöntemler geliştirilmiştir ;

- 1) Metan gazı ile su buharı reaksiyonu sonucu hidrojen elde edilmesi
- 2) Metanın oksijen ile kısmi oksitlenme reaksiyonu sonucu hidrojen elde edilmesi
- 3) Metanın direk ayrışması reaksiyonu ile hidrojen elde edilmesi

4. BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ

Günümüzde birçok hidrokarbon yakıttan hidrojen elde etme yöntemi geliştirilmektedir. Bu yöntemlerin uygulanması; yakıt seçimi, yakıt pili tipi, hedef uygulama gibi birçok etkene bağlıdır. Ayrıca aşağıda özetlenen bazı kısıtlamalarda bu konuda önemlidir (Siddle et al., 2003);

- Küçük ağırlıklara olan genel ihtiyaç ve buna bağlı olarak yakıt işlemeye katılmayan hacimlerden kaçınmak.
- Yakıt dönüştürücü basıncının, malzeme dayanımı kısıtlamalarını en aza indirmek için yakıt pili basıncından yüksek olmaması, ayrıca buna bağlı olarak ek pompa ve kompresör yüklerinden kaçınmak.
- Bununla birlikte çalışma sıcaklıklarının malzeme dayanımı sınırları nedeni ile mümkün olduğunca düşük tutulması.
- Yakıt dönüştürücü bakımının yapılması ve güvenilirliğinin artırılması için mümkün oldukça basit olması, bundan dolayı yakıt dönüştürücüden ayrı olarak çalışan katalist yataklarından ve çevrimsel işlemlerden kaçınmak gerekir.
- Birbirini takip eden değişen derecelerde yüklenme gereken uygulamalardan kaçınmak ve hızlı bir devreye alma işlemi sağlamak.

Bu gibi gerekliliklerin sonucu olarak günümüzde birçok yakıt işleme yöntemi çok az ilgi görmüştür. Örneğin çevrimsel doğasından ve çok yüksek basınç gerektiren katalitik hidrojen ayırma işlemlerinden dolayı doğalgazın piroliz işlemi genellikle uygun bulunmamaktadır. Aşağıda yakıt pillerinde kullanılan ve günümüzde uygulanmakta olan yakıt işleme yöntemleri sıralanmıştır;

- Buharlı Yakıt Dönüştürme
- Kısmi Oksidasyon
- Katalitik Kısmi Oksidasyon
- Ototermal Yakıt Dönüştürme
- Plasma Yakıt Dönüştürme
- Dolaylı Dahili Yakıt Dönüştürme
- Doğrudan Dahili Yakıt Dönüştürme

4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürme

Buharlı Yakıt Dönüştürme işlemi, yakıt bağlarını ve suyun hidrojen bağlarını ayırmak için hidrokarbon yakıtların buharla birlikte katalitik reaksiyonlarını içerir. Bu yöntem geniş bir şekilde doğalgazdan hidrojen elde etmekte kullanılan gelişmiş bir uygulamadır. Endotermik katalitik reaksiyon için gerekli olan ısı, katalist yatakları içeren boruların doğrudan ısıtılması ile sağlanır. Geniş bir buharlı yakıt dönüştürme sahası yüzlerce megawatt gücündeki yakıt pilleri için hidrojen üretmekte yeterlidir. Fakat küçük boyuttaki yakıt pilleri için büyük boyutlar uygun değildir. Bununla birlikte birçok yakıt pili ve yakıt dönüştürücü üreticisi bu yöntemi kullanan küçük boyutlu dönüştürücüler geliştirmişlerdir. Buradaki en önemli konu, yakıtın yanmasından elde edilen ısının buharlı yakıt dönüştürücü katalistine iletilmesinin kuvvetlendirilmesinde yatmaktadır (Siddle et al., 2003).

Geliştirilmekte olan katalitik buharlı yakıt dönüştürücüler üç gruba ayrılmaktadır (Siddle et al., 2003);

- Paket tip Katalitik Buharlı Yakıt Dönüştürücüler : Bu tip yakıt dönüştürücüler Ballard ve UTC yakıt pili üretici firmaları tarafından kullanılmaktadır. Bunlar oldukça yüksek oranlarda kabul görmüş paket tip yatak yöntemleridir. Fakat bu tip dönüştürücülerin düşük ısı geçişi nedeni ile göreceli düşük performansları vardır.
- Küçük Düzeltici Dönüştürücüler : Bu tip dönüştürücüler Haldor Topsoe, KTI ve Tokyo Gas firmaları tarafından kullanılmaktadır. Burada tipik olarak büyük sahalarda kullanılan standart fırın içinde doğrudan ısıtılan borulardan daha verimli olarak ısıyı yanma bölgesinden dönüştürücü bölgesine ileten dahili düzenlemeler içermektedir. Fakat bunlarda paket tip yataklar kullandıkları için düşük performans göstermektedir.
- Plaka tip Dönüştürücüler : Bunlara örnek olarak IHI firmasının dönüştürücüleri ve henüz geliştirilmekte olan Advantica ve Pasific Northwest National Laboratory reaktörleri verilebilir. Bu tip dönüştürücülerde yanma ve yakıt dönüştürme reaksiyonları birbirine çok yakın temas halinde olan ısı değiştiricinin her iki tarafında gerçekleşerek daha fazla ısı geçişi sağlarlar. Geliştirilmekte olan küçük ısı değiştiricilerinin yüzeylerinin katalist ile kaplanması düşünülmektedir. Özellikle doğalgaz kullanıldığında daha yüksek güç yoğunlukları elde edilebilecektir. Fakat bu tip dönüştürücüler henüz geliştirilme aşamasındadır.

Bununla birlikte birçok sistemde, özellikle adyabatik tiplerde buharlı yakıt dönüştürme işlemi bir öndönüştürücüde yakıtın bağıl olarak küçük bir bölümüne dönüştürme işlemi uygulanmaktadır. Geliştiriciler tarafından uygulanan bu yaklaşımın yararları şöyle sıralanabilir (Siddle et al., 2003);

- Daha yüksek saha çıktıları sağlamak için esas dönüştürücüdeki yükleri azaltmak,
- Özellikle Katı Oksitli Yakıt Pillerinde görülen kok oluşumu riskini azaltmak,
- Yük değişimleri arasında dönüştürücü katalistini uzun bir dönemde korumak için.

4.2 Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Yakıt Dönüştürücüler

Kısmi oksidasyon işlemi hidrojen üretimi için endüstriyel açıdan gelişmiş bir teknolojidir. En önemli özelliği yakıtı karşı hassasiyetinin olmayışıdır. Atık yağlardan Asfalta kadar ağır yağlar ve kömür katalitik olmayan bir kısmi oksidasyon aşamasında oksijen ile reaksiyona girer ve ham gaz elde edilir. Bu gaz daha sonra işlemde geçirilerek pazarlanabilir ürün haline getirilir. Kısmi oksidasyon işleminin avantajı bazı yakıtların içinde bulunan ağır sülfür içeriklerinin dönüşmesi ile oluşan asidik sülfür gazlarının birçok metotla arındırılabilmesinin kolay olmasıdır. Fakat bu işlemin kullanılmasını kısıtlayan faktör ise saf oksitleyici akımlarına ihtiyaç duyması, yüksek sıcaklık (1.300 – 1.500 °C) ve yüksek basınç (20 – 40 atm) gerektirmesi, ayrıca işlem için pahalı metallerin ve yansıtıcı hatların kullanılmasını gerektirmesidir. Ayrıca bu üniteler küçük ölçekte kullanılamazlar (Siddle et al., 2003).

Katalitik Kısmi Oksidasyon işlemi ise daha düşük operasyon sıcaklıklarına (girişte 400 – 500 °C ve sıcak bölgede 900 °C) izin verir ve daha düşük NO_x oluşumlarına sebep olur. Ayrıca çok yüksek reaktör malzemesi kısıtlamaları yoktur. Genellikle bu işlemde hava oksitleyici olarak kullanılır ve sıcaklığı azaltmak için buhar eklenir. Buharlı Yakıt Dönüşümü reaksiyonları kalkmaya başladığından bu işlem daha çok Ototermal Dönüşümeye daha yakındır.

Ototermal Dönüştürücüler ticari olarak sentez gaz üretimlerinde özellikle metanol üretiminde olduğu gibi sıvı-bazlı sistemlerde kullanılır. Geniş ölçekli rafinerilerde, ototermal dönüşüm işlemi katalitik olmayan gaz fazı yanması adımı ile başlar. Yakıtın yanması ile elde edilen ısı, aynı ünite içinde takip eden aşamada bulunan yatak içinde görülen endotermik buhar ve kuru dönüştürme reaksiyonlarında kullanılır. Eğer ıyı kolayca ortamdaki uzaklaştırma seçenekleri yoksa bu işlem de yüksek yanma sıcaklıkları nedeni ile kısıtlayıcıdır (Siddle et al., 2003).

4.3 Plasma Yakıt Dönüştürücüler

Bu tip dönüştürücüler, Plasma içinde hareketlendirilmiş kimyasal maddelerin geliştirilmiş reaksiyona girme kabiliyetlerinden yararlanır. Plasma oluşturmak için elektrik ark, mikrodalga ve indüksiyon metotları kullanılır. Alkol, dizel, biyolojik yakıtlar ve doğalgaz gibi çok çeşitli yakıtlar kullanılabilir. Fakat

diğer yandan küçük sistemler için uygun değildir. Ayrıca plazma oluşumu için elektriğe ihtiyaç duyması kullanımını kısıtlar (Siddle et al., 2003).

4.4 Dahili Yakıt Dönüştürücüler

Bu işlemde yakıtın dönüşümü doğrudan yakıt pili içinde gerçekleşir. Yakıt, elektrokimyasal olarak oksitlenmeden önce yakıt pili içinde hidrojen ve CO dönüştürülür. Bu işlem doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki tipte gerçekleşir.

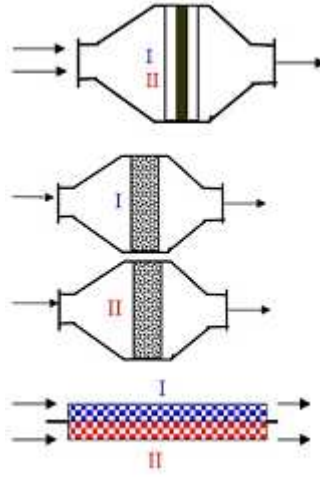
Doğrudan Dahili Yakıt Dönüştürücülerinde, dönüştürücü katalisti yakıt pili içindeki dağıtım kanalları üzerinde bulunmaktadır. Hatta tek başına yakıt pili anodunu da oluşturabilir. Dolaylı Dahili Yakıt Dönüştürücülerde ise yakıt pili içinde ısı olarak temas halinde olan küçük bir dönüştürücü bulunur.

Genel olarak buharlı yakıt dönüşümü işleminin endotermik yapısının ısı yönetimi kolay sağlaması nedeni ile Dahili Yakıt Dönüştürücülerinde buharlı dönüşüm uygulanır. Nadir de olsa diğer yöntemlerde uygulanmaktadır. Ayrıca Dahili Yakıt Dönüştürücüler, Katı Oksitli Yakıt Pilleri gibi yüksek sıcaklığın mevcut olduğu yakıt pillerinde kullanılırlar (Siddle et al., 2003).

4.5 Çeşitli Buharlı Yakıt Dönüştürücü Geometrileri ve Çalışma Şartları

Günümüzde yakıt dönüştürücü olarak kullanılan çok fonksiyonlu reaktörlerde kimyasal reaksiyonlar; kütle, ısı ve momentum gibi çeşitli taşıma işlemleri ile birlikte meydana gelmektedir. Genellikle yakıtın yanması ve buharlı yakıt dönüşümünde olduğu gibi, ısı veren ve ısı alan reaksiyonlar arasında ısı alışverişinin görüldüğü reaktör tasarımları yapılmaktadır. Şekil 4.1'de bu tip reaktörlerin genel tasarım geometrileri görülmektedir (Zanfır and Gavriilidis, 2003). Şekillerde I : ısı alan reaksiyon akışlarını, II : ısı veren reaksiyon akışlarını göstermektedir.

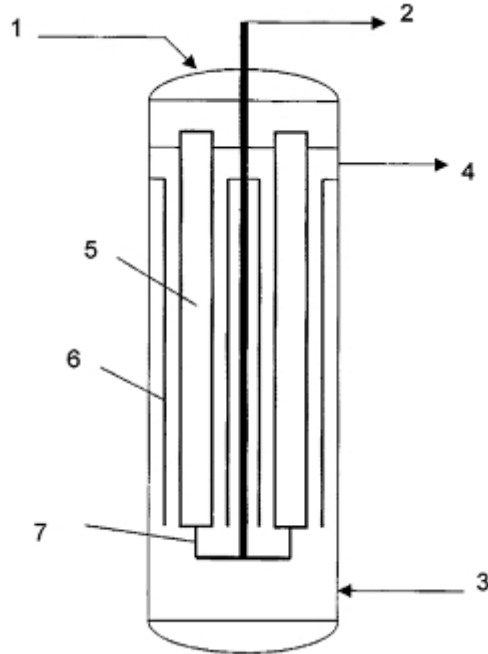
İlk durumda; ısı veren ve ısı alan akışlar sisteme birlikte girmekte ve tüm reaksiyonlar aynı anda meydana gelmektedir. Burada reaksiyona giren karışımlar arasında doğrudan ısı alışverişi oluşmaktadır. İkinci durumda; ısı veren ve ısı alan reaksiyonlar ardışık olarak meydana gelmektedir. İlk önce ısı veren reaksiyonlar oluşmakta, üretilen ısı katalist yatak tarafından tutulmakta ve daha sonra oluşan ısı alan reaksiyonlar tarafından kullanılmaktadır. Üçüncü durumda birbirinden tam olarak ayrılmış reaksiyon bölgeleri vardır. Isı veren ve ısı alan reaksiyon akışları aynı anda meydana gelmekte olup, ısı alışverişi doğrudan olmaktadır (Zanfır and Gavriilidis, 2003).



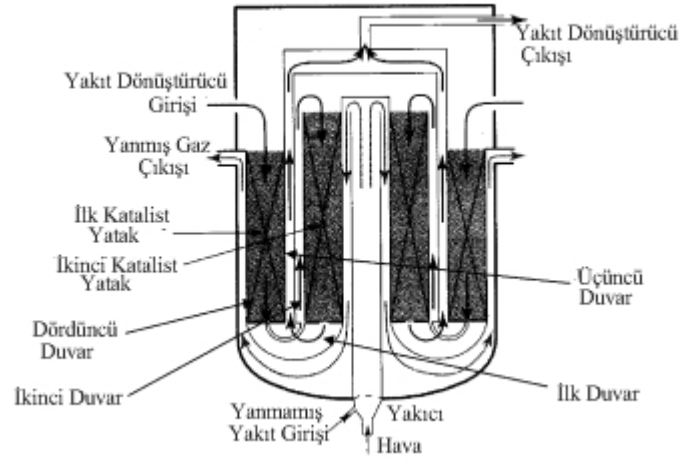
Şekil 4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürücü Geometrileri (Zanfır and Gavrilidis, 2003)

Şekil 4.2. deki geometri yukarıdaki üçüncü duruma verilecek örnek geometrilerden biridir (Yu and Sosna, 2001).

Burada; 1 : yakıt ve buhar karışımı girişini, 5: katalistle dolu olan yakıt dönüştürücü borularını, 2: hidrojen, karbondioksit, karbonmonoksit ve su buharı çıkışını, 3: sıcak ısıveren gazların girişini ve 4: bu gazların çıkışını göstermektedir (Yu and Sosna, 2001).

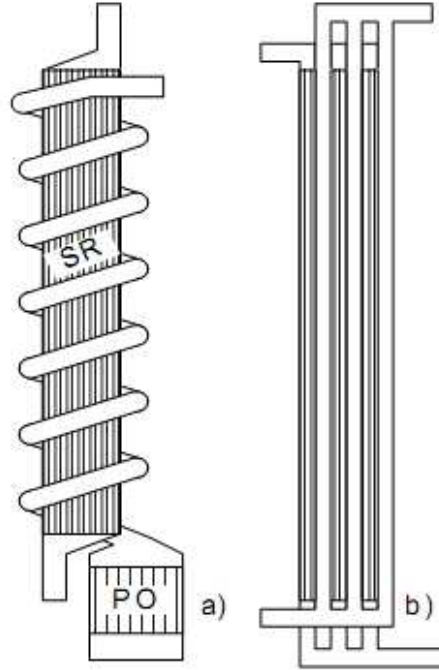


Şekil 4.2 Buharlı Yakıt Dönüştürücü Geometrisi (Yu and Sosna, 2001)



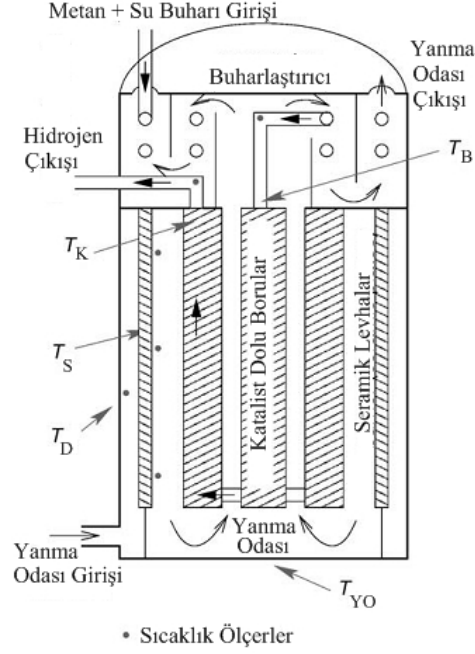
Şekil 4.3 İki kademeli Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrisi (James and Dicks, 2003)

Şekil 4.3'te Haldor Topsoe firmasının iki kademeli olarak katalist yatak üzerinden yakıt buhar karışımının geçirildiği ve bu reaksiyonlar için gerekli olan ısının yakıt pili anodundan gelen yanmamış gazların reaksiyonu ile sağlandığı farklı bir yakıt dönüştürücü geometrisi görülmektedir (James and Dicks, 2003).



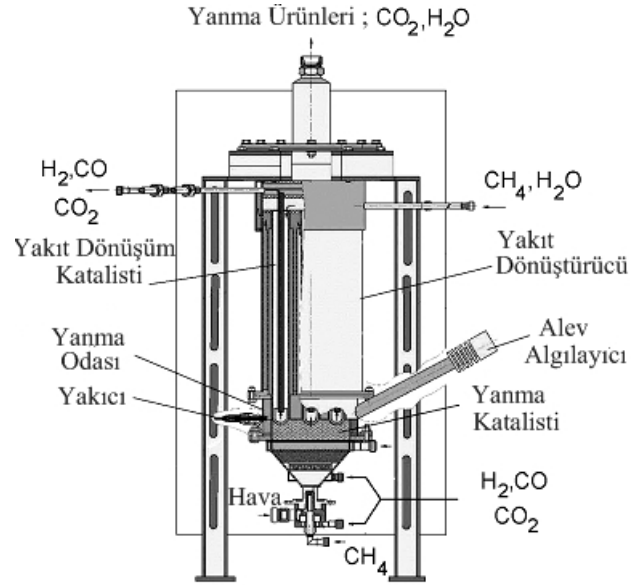
Şekil 4.4 İki farklı Buharlı Yakıt Dönüştürücü geometrisi (Gateau, 2007)

Şekil 4.4'te ısıveren gazların, katalist dolu borular etrafında farklı şekilde düzenlenmesi ile yapılan tasarımlar görülmektedir (Gateau, 2007).



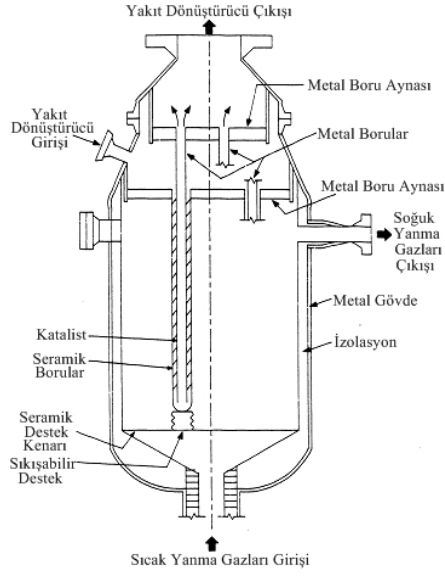
Şekil 4.7 Kademeli ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü (Jahn and Schroer, 2005)

Şekil 4.7’de metan su buharı karışımının kademeli olarak geçiş yaptığı reaksiyon ısısının yanma sonucu sağlandığı ısı değiştirici tipinde yakıt dönüştürücü tasarımı görülmektedir (Jahn and Schroer, 2005).



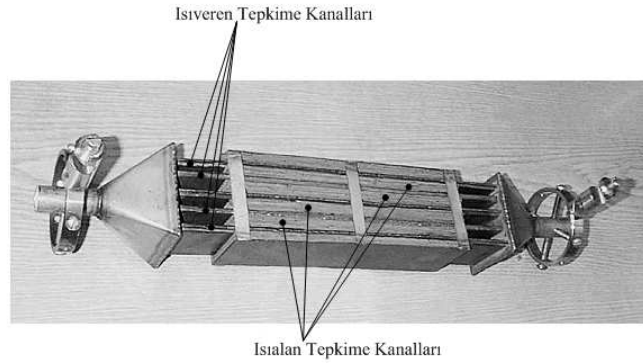
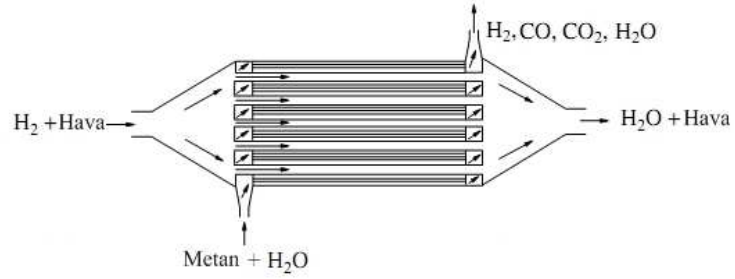
Şekil 4.8 Yanma odalı ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü (Ismagilov et al., 2003)

Şekil 4.8’de metanın yanması ile elde edilen ısının buharlı yakıt dönüştürücü de kullanıldığı yakıt dönüştürücü tasarımı görülmektedir (Ismagilov et al., 2003).

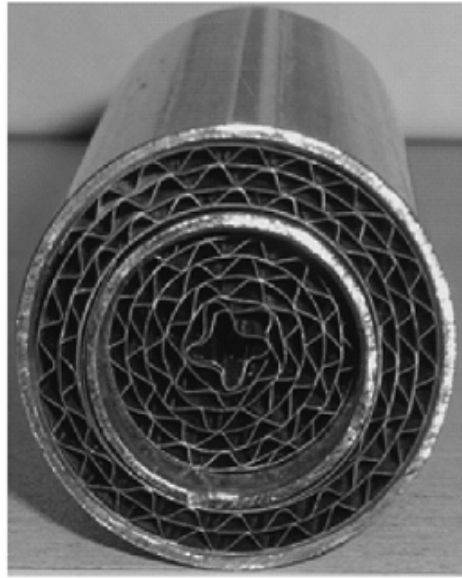
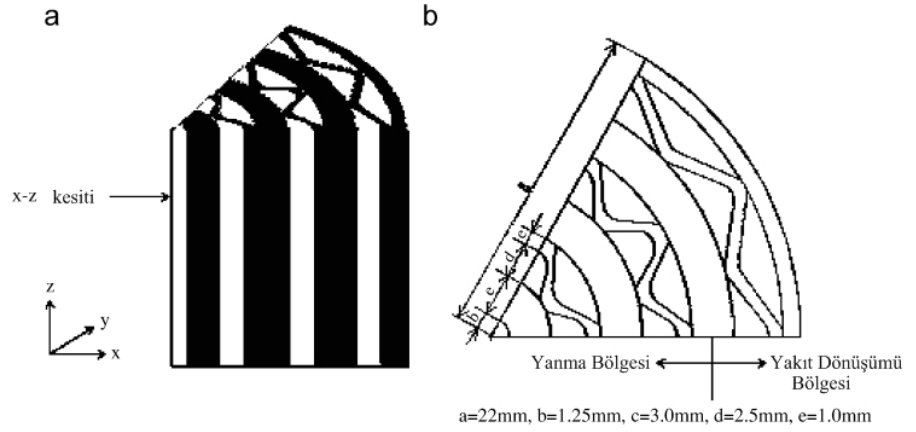


Şekil 4.9 Isı değiştirci tipi Yakıt Dönüştürücü (Federer et al., 1991)

Şekil 4.9'da sistemden sıcak gazların ısısından yararlanarak boruların içindeki katalistin üzerinden yakıt – buhar karışımı geçirilmesi ile tasarımı yapılan yakıt dönüştürücü görölmektedir (Federer et al., 1991).

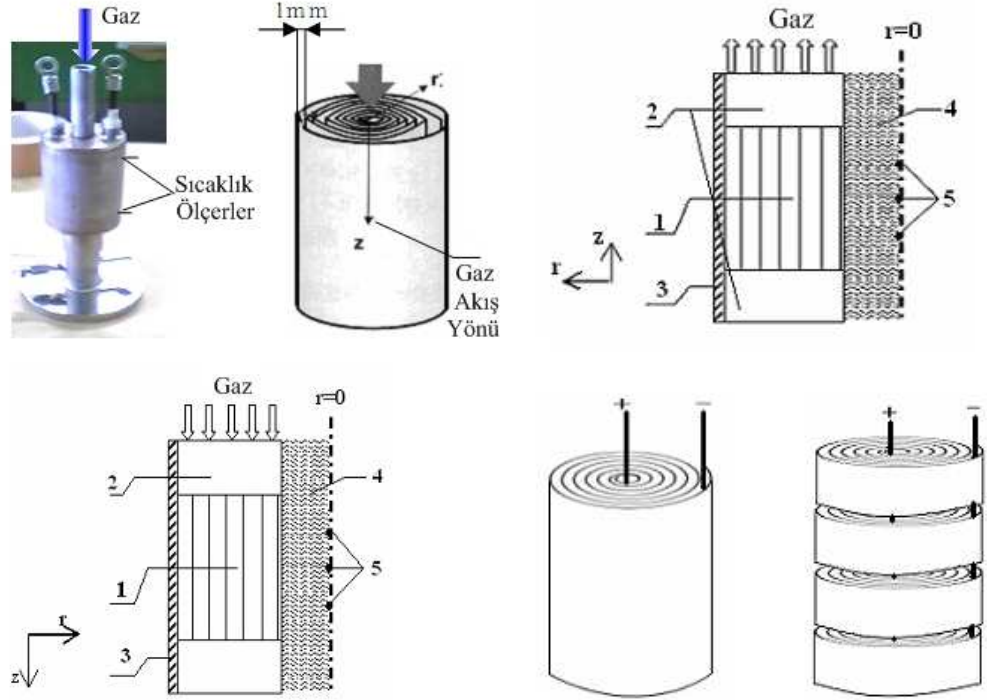


Şekil 4.10 Plaka Isı değiştirci tipi Yakıt Dönüştürücü (Kirillov et al., 2007)



Şekil 4.11 Boru ısı değıştirici tipi Yakıt Dönüşürücü (Mei et al., 2007)

Şekil 4.11’de iç içe geçmiş boru şeklinde tasarımı yapılan, içteki boruda yakıtın yanması ile elde edilen ısının dıştaki boru içinde katalist üzerinden akan yakıt buhar karışımının reaksiyonunda kullanılması ile tasarımı yapılan yakıt dönüştürücü tasarımı görülmektedir (Mei et al., 2007).



Şekil 4.12 Elektrik dirençli ısı değiştirici tipi Yakıt Dönüştürücü (Zang et al., 2007)

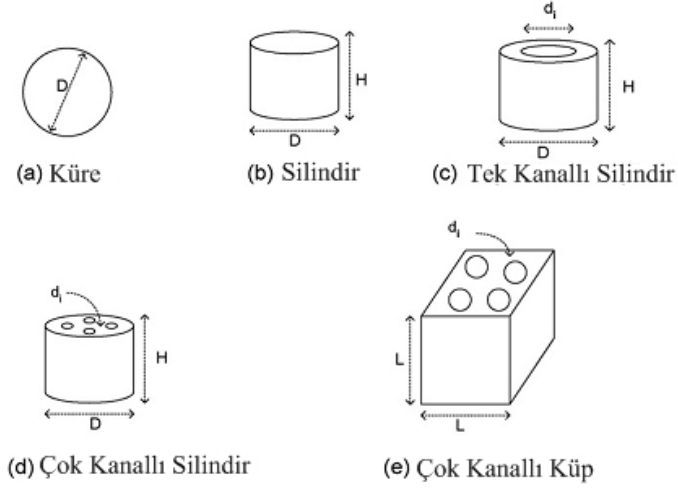
Şekil 4.12’de spiral şeklindeki direnç üzerinden elektrik geçirilerek ısıtılan, direnç spiralinin içine yerleştirilmiş katalist yapı üzerinden metan su buharı karışımının akışı ile yapılan yakıt dönüştürücü tasarımı görülmektedir (Zang et al., 2007).

4.6 Buharlı Yakıt Dönüştürücü Katalist Özellikleri

Buharlı Yakıt Dönüşümü katalistleri Aktif Metal ve Destek Metali olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır (Siddle et al., 2003);

Aktif Metal olarak en çok, ucuz olduğu için, Ni kullanılmaktadır. Bununla birlikte daha pahalı olan Ru, Rh, Pd, Ir, Pt metalleri de kullanılabilir. Burada metalin aktif yüzey alanı ne kadar büyük olursa, reaksiyon sonucu ürün moleküllerinin sayısı da o kadar fazla olmaktadır. Ni esaslı katalistlerde aktif metal ağırlıkça %15 – 20’sini oluşturmaktadır (Siddle et al., 2003).

Destek Metali’nin görevi aktif metala sağlam ve yüksek miktarda aktif yüzey alanı sağlayarak destek olmaktır. En çok kullanılan destek metal malzemeleri α - ve γ - Al_2O_3 , MgO, MgAl_2O_4 , SiO_2 , ZrO_2 ve TiO_2 dir. Şekil 4.13’te değişik katalist geometrileri görülmektedir (Zamaniyan et al., 2007). Ayrıca Şekil 4.14 ve 4.15’te ticari firmaların buharlı yakıt dönüştürücü katalistleri verilmiştir.



Şekil 4.13 Çeşitli Katalist Geometrileri (Zamaniyan et al., 2007)



Şekil 4.14 BASF firmasının SG – 9301 Buharlı Yakıt Dönüştürücü katalisti, Ölçüler ; Dış Çap= 16 mm X Boy = 16 mm, Delik Çapı = 3.5 mm, 6 adet Delik (BASF, 2010).

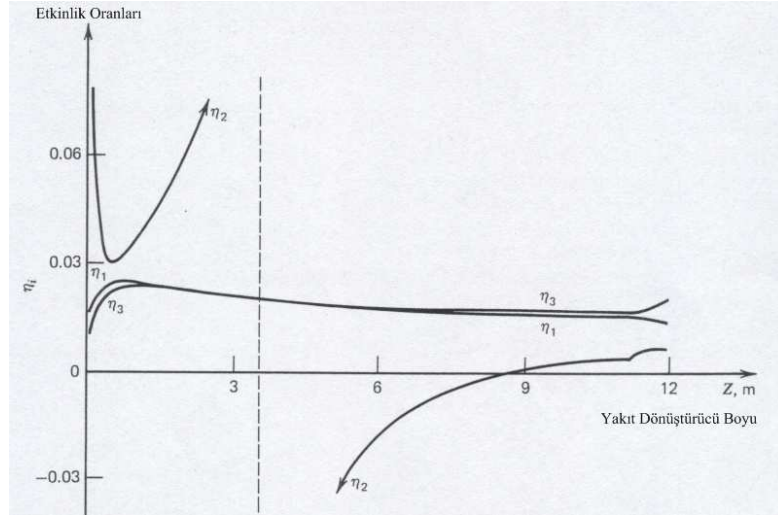


Şekil 4.15 Haldor Topsoe firmasının R – 67 – 7H katalisti, Ölçüler ; Dış Çap= 16 mm X Boy = 11 mm, Delik Çapı = 3.4 mm, 7 adet Delik (Haldor Topsoe, 2010).

Etkinlik Oranı; katalist içindeki difüzyon sınırlamalarını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Thiele ve Zeldowich tarafından bir oran şeklinde tanımlanmıştır (Froment and Bischoff, 1990);

Etkinlik Oranı (η) = (Gözenek Difüzyon Direnci ile Reaksiyon Hızı) / (Yüzey Şartları ile Reaksiyon Hızı)

Xu ve Froment tarafından buharlı yakıt dönüştürücü reaksiyonları için tanımlanmış etkinlik oranlarının yakıt dönüştürücü boyunca değişimi Şekil 4.16'da görülmektedir (Froment and Bischoff, 1990).



Şekil 4.16 Etkinlik Oranlarının Yakıt Dönüştürücü boyunca değişimi (Froment and Bischoff, 1990)

Kütle taşınım direncinin, katalist başarımı üzerinde büyük etkisi vardır ve etkinlik oranlarının 1'den küçük değerler almasına sebep olmaktadır. Etkinlik oranlarının kullanılması ile her bir reaksiyon için taşınım dirençlerinin etkisi hesaba katılmış olur (Zamaniyan et al., 2007). Etkinlik oranları, yakıt dönüştürücü içinde değişen sıcaklık ve gaz akışkanın bileşenlerine bağlı olarak değişir. Bu yüzden belli reaksiyonlar için etkinlik oranlarının hesaplanması, katalist içindeki sıcaklık ve gaz karışımı bileşiminin bilinmesini gerektirir. Fakat katalist içinde difüzyon eden gazların ve reaksiyonların bulunması bu hesabı zorlaştırmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada reaksiyon oranları sabit olarak alınmıştır.

Çizelge 4.1.'de bazı ticari buharlı yakıt dönüştürücü katalistlerinin özellikleri verilmektedir (James and Dicks, 2003).

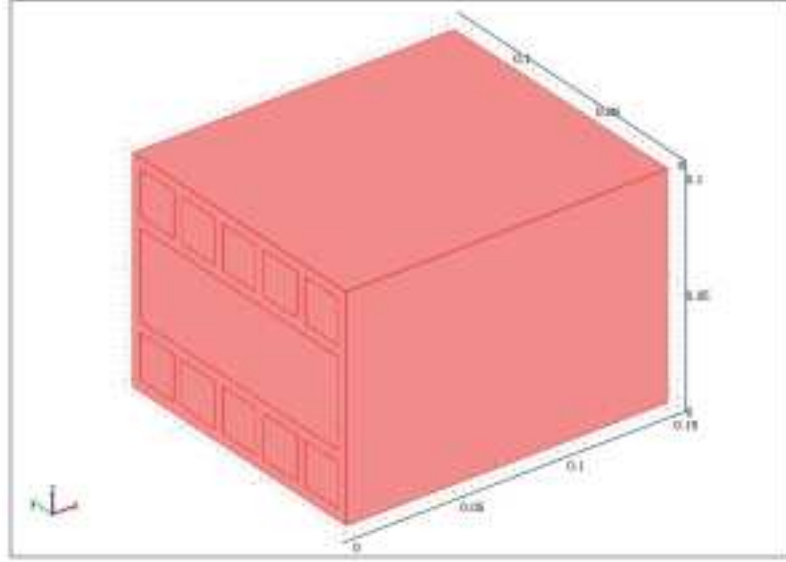
Çizelge 4.1 Buharlı Yakıt Dönüştürücü Katalistleri (James and Dicks, 2003)

Katalist	Bileşim (% ağırlık)	Şekil ve ölçüler (dış/iç çap x kalınlık)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çalışma Sıcaklıkları (°C)
Topsoe R-67	%12-15 Ni/MgAl ₂ O ₄	Halka 12/5 x 12 mm	1.06	700 – 870
UCI C11	%16-25 Ni/CaAl ₂ O ₄	Halka 16/6 x 16 mm	0.83	600 – 870
UCI G90	%7-15 Ni/CaAl ₂ O ₄	Halka 16/6 x 16 mm	0.83	600 – 870
Katalco 23	%6-18 NiO/α-Al ₂ O ₄	Halka 16/6 x 16 mm	1.1	< 850
UCI C14	%4-9 Ni/α-Al ₂ O ₄	Halka 19/9 x 19 mm	1.2	870 – 1426

5. BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ SAYISAL MODELİ

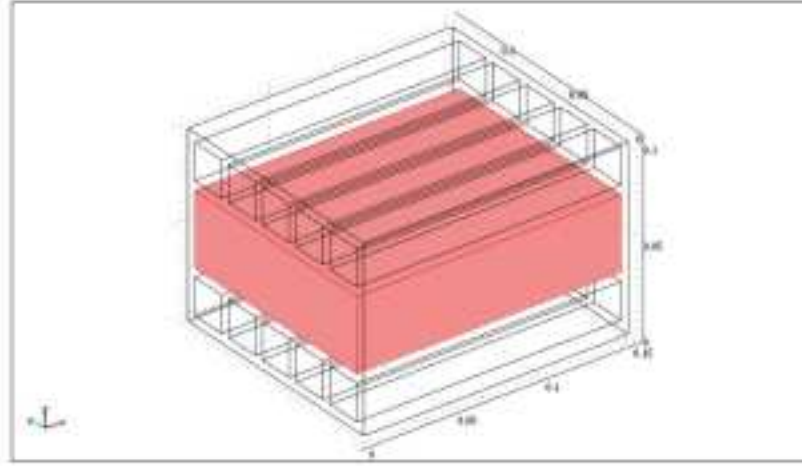
Yakıt dönüştürücüleri, yakıt pillerine hidrojen sağlayarak görevlerini yerine getirirler. Burada buharlı yakıt dönüştürücünün sayısal modelleme aşamaları anlatılmıştır. Sayısal modelin birbirine sıkı sıkıya bağlı kütle, enerji ve momentum denklemlerinin çözümünü yapmak için, COMSOL uygulama programının önceden tanımlanmış Kimya Mühendisliği Modülünün ve Isı Geçişi Modülünün çeşitli hazır yöntemleri kullanılmıştır (Bkz Ek A).

Yakıt pili güç üretici sistemlerde, buharlı yakıt dönüştürücüleri, yakıt pilinin ihtiyacı olan hidrojeni üretirler. Şekil 5.1'de bu çalışmada tasarımı yapılan sistemin geometrisi görülmektedir. Tekrar dönüşüm kimyası gözenekli katalist yapı içinde gerçekleşirken, buradaki dışarıdan ısıtılan tepkimelerin gerçekleşmesi için gerekli olan ısı, kanallardan geçen yakıt pilinden gelen sıcak yanma ürünleri tarafından sağlanır.

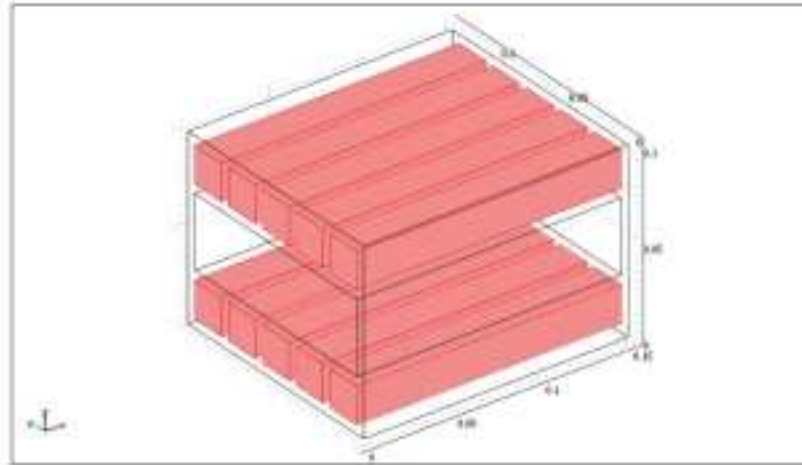


Şekil 5.1 Yakıt Dönüştürücünün 3 Boyutlu Geometrisi

Metan ve su buharı yakıt dönüştürücü girişinden sisteme girer ve gözenekli katalist yapı üzerinden geçerek, tekrar dönüşüm kimyası sonucu oluşan ürünler yakıt dönüştürücü çıkışından geçerler (Şekil 5.2). Isıtma amaçlı olarak, yakıt pilinden gelen sıcak gazlar, yakıt dönüştürücü içindeki kanallardan geçer ve tekrar dönüşüm kimyası için gerekli olan ısı enerjisini sağlar (Şekil 5.3).

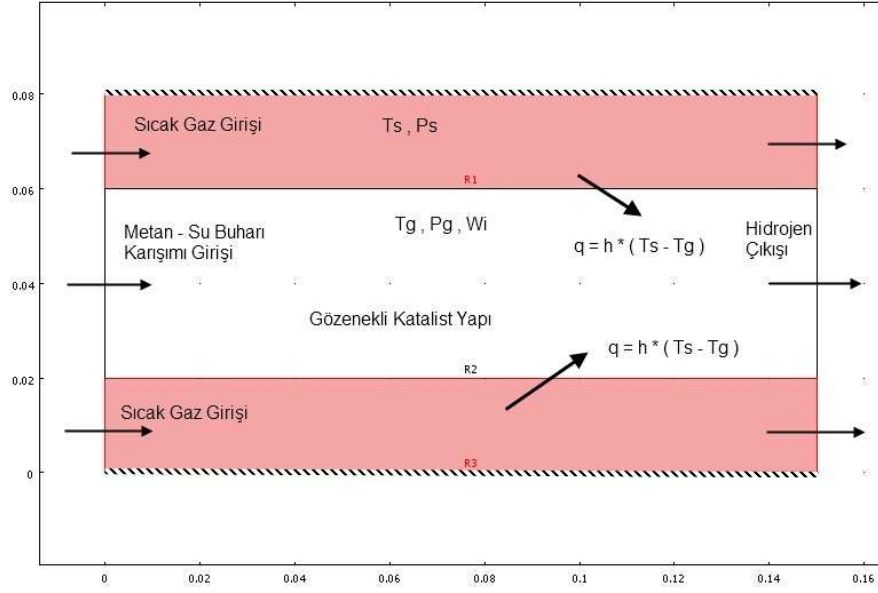


Şekil 5.2 Gözenekli Katalist Yapının Geometrisi



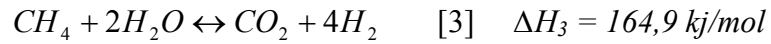
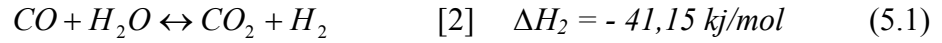
Şekil 5.3 Isıtıcı Kanalların Geometrisi

Buharlı Yakıt Dönüştürücüde metan – su buharı karışımının katalist yapı üzerinden geçerken oluşan reaksiyonların modellenmesi için, COMSOL Reaction Engineering Lab programı da kullanılmaktadır (Bkz. Ek B).



Şekil 5.4 Yakıt Dönüştürücünün 2 Boyutlu Çözüm Geometrisi

Yakıt dönüştürücüde metan ve su buharı; CO, CO₂ ve H₂ oluşturmak için, Ni esaslı katalist etkisi ile reaksiyona girer (Froment and Bischoff, 1990);



Tüm gerçek kinetik model Xu ve Froment'in çalışmalarından alınmıştır. Bu denklemlerin reaksiyon hızları r_i ; $i = 1, 2, 3$ (Froment and Bischoff, 1990);

$$r_1 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \quad (\text{mol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$$

$$r_2 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \quad (\text{mol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}) \quad (5.2)$$

$$r_3 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right) \quad (\text{mol/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$$

$$DEN = 1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (-)$$

ve bu denklemlerdeki sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabitleri k_i ve kimyasal denge sabitleri K_i ; $i = 1, 2, 3$ ile gazların Ni esaslı katalist yüzeyindeki tutunma sabitleri K_j ; $j = CH_4, H_2O, CO$ ve H_2 (Froment and Bischoff, 1990);

$$\begin{aligned} k_1 &= 8,336 \times 10^{17} \exp(-28.879 / T) && (\text{mol.Pa}^{0.5}/\text{kg}_{\text{cat}}.\text{s}) \\ k_2 &= 12,19 \exp(-8.074,3 / T) && (\text{mol.Pa}^{-1}/\text{kg}_{\text{cat}}.\text{s}) \\ k_3 &= 2,012 \times 10^{17} \exp(-29.336 / T) && (\text{mol.Pa}^{0.5}/\text{kg}_{\text{cat}}.\text{s}) \\ K_1 &= 10.266,76 \times 10^6 \exp(-26.830 / T + 30,11) && (\text{Pa}^2) \\ K_2 &= \exp(4.400 / T - 4,063) && (-) \\ K_3 &= K_1 \cdot K_2 && (\text{Pa}^2) \\ K_{CH_4} &= 6,65 \times 10^{-9} \exp(4604,28 / T) && (\text{Pa}^{-1}) \\ K_{H_2} &= 6,12 \times 10^{-14} \exp(9971,13 / T) && (\text{Pa}^{-1}) \\ K_{CO} &= 8,23 \times 10^{-10} \exp(8497,71 / T) && (\text{Pa}^{-1}) \\ K_{H_2O} &= 1,77 \times 10^5 \exp(-10.666,35 / T) && (-) \end{aligned} \quad (5.3a)$$

şeklinde. Ayrıca (5.1) denklemlerindeki gazların oluşum ve tüketim hızları R_j ; $j = CH_4, H_2O, CO_2, CO$ ve H_2 (Froment and Bischoff, 1990);

$$\begin{aligned} R_{CH_4} &= -m_c (\eta_1 r_1 + \eta_3 r_3) && (\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \\ R_{H_2O} &= -m_c (\eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 2 \eta_3 r_3) && (\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \\ R_{CO_2} &= m_c (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3) && (\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \\ R_{CO} &= m_c (\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2) && (\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \\ R_{H_2} &= m_c (3 \eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 4 \eta_3 r_3) && (\text{mol}/\text{m}^3\text{s}) \end{aligned} \quad (5.3b)$$

burada; m_c ; katalist yükü ($\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$)

η_i ; buhar dönüşüm reaksiyonları etkinik oranları (-)

denklemleri ile bulunur.

5.1 Gözenekli Katalist Yapıdaki Akış

Gözenekli yapı içindeki gazların akışı Darcy kanunu tarafından tanımlanmıştır (Comsol, 2008);

$$\nabla \cdot \left(\rho \left(-\frac{\kappa}{\eta} \nabla P_{yd} \right) \right) = 0 \quad (5.4)$$

burada; ρ ; gaz yoğunluğu (kg/m³)

η ; viskozite (Pa.s)

κ ; gözenekli yapının geçirgenliği (m²)

P_{yd} ; gözenekli katalist yapıdaki basınç (Pa)

Giriş ve çıkış sınır şartları 10 kPa basınç düşümü olduğu kabul edilmiştir. Diğer tüm sınırların geçirmez olduğu kabul edilmiş ve bunu karşılayan;

$$-\frac{\kappa}{\eta} \nabla P_{yd} \cdot \vec{n} = 0 \quad (5.5)$$

sınır şartı alınmıştır (Comsol, 2008).

5.2 Gözenekli Katalist Yapıdaki Enerji Aktarımı

Gözenekli yapı içindeki ortalama sıcaklık dağılımı aşağıdaki denklem ile tanımlanmıştır (Comsol, 2008);

$$\left(\rho c_p \right)_t \frac{\partial T_{yd}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-k_{yd} \nabla T_{yd} \right) + \left(\rho c_p \right)_a \vec{u} \cdot \nabla T_{yd} = Q \quad (5.6)$$

Gözenekli yapının hacimsel ısı kapasitesi;

$$\left(\rho c_p \right)_t = \varepsilon \left(\rho c_p \right)_a + (1 - \varepsilon) \left(\rho c_p \right)_k \quad (5.7)$$

denklemleri ile tanımlanır (Comsol, 2008). 5.6 ve 5.7 no'lu denklemlerdeki a ve k indisleri akışkan ve katı fazları ifade eder. ε ise akışkan fazın hacimsel yüzdesini gösterir. Ayrıca;

T_{yd} ; ortalama sıcaklık (K)

k_{yd} ; gözenekli yapının ısı iletim katsayısı (W/mK)

Q ; ısı kaynağı (W/m³)

u ; akışkan hızı (m/s)

gözenekli yapının homojen ve isotropik olduğunu kabul edersek, kararlı hal denklemi (Comsol, 2008);

$$\nabla \cdot (-k_{yd} \cdot \nabla T_{yd}) + (\rho c_p)_a \vec{u} \nabla T_{yd} = Q \quad (5.8)$$

haline dönüşür.

Denklem 5.1'deki $i = 1, 2, 3$ no'lu tepkimelerin sonucu oluşan ısı kaynağı;

$$Q = m_c \cdot \sum (\Delta H_i \cdot \eta_i \cdot r_i) \quad (5.9)$$

denklemi ile hesaplanır (Comsol, 2008).

Buradaki, ΔH_i ; (5.1) denklemlerinde ve r_i ise (5.2) denklemlerinde verilmiştir.

Girişte gaz sıcaklığı 850 K olarak alınmıştır. Çıkışta taşınım ile ısı geçişinin baskın olduğu kabul edilmiştir (Comsol, 2008);

$$\vec{n} \cdot (-k_{yd} \cdot \nabla T_{yd}) = 0 \quad (5.10)$$

gözenekli katalist yapı ile ısıtıcı kanallar arasındaki ısı geçişi ;

$$q = h_k (T_{yd} - T) \quad (5.11)$$

denklemi ile tanımlanmıştır (Comsol, 2008). Burada ;

h_k ; ısıtıcı kanalın ısı taşınım katsayısı (W/m²K)

T ; ısıtıcı kanalın sıcaklığı (K)

5.3 Gözenekli Katalist Yapı içinde Kütle Geçişi

Bu model için kütle dengesi denklemleri Maxwell – Stefan difüzyon ve taşınım denklemlerinin kararlı hal şekilleridir (Comsol, 2008);

$$\nabla \cdot \left(\rho w_i \bar{u} - \rho w_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \left(\nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla P}{P} \right) - D_i^T \frac{\nabla T}{T} \right) = R_i \quad (5.12)$$

bu denklemde;

ρ ; gaz yoğunluğu (kg/m³)

w_i ; i bileşeninin kütle oranı

x_j ; j bileşeninin molar oranı

D_{ij} ; çoklu bileşenli karışımdaki Fick geçirgenliğinin ij. bileşeni (m²/s)

D_i^T ; genelleştirilmiş ısı difüzyon katsayısı (kg/ms)

T ; sıcaklık (K)

R_i ; reaksiyon hızı (kg/m³s)

Metan için giriş ağırlık oranı su – karbon oranına göre hesaplanır. Çıkışta taşınım akısı şartı kullanılır (Comsol, 2008);

$$\vec{n} \cdot \left(\left(-\rho w_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \left(\nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla P}{P} \right) \right) - D^T \frac{\nabla T}{T} \right) = 0 \quad (5.13)$$

bunun dışında kalan tüm sınırlarda geçirmezlik ve simetri sınır şartı kullanılır (Comsol, 2008).

5.4 Isıtıcı Kanallardaki Gaz Akışı

Isıtıcı gazın kanallar içindeki akışı, kararlı hal zayıfça sıkıştırılabilir Navier-Stokes denklemleri ile tanımlanır (Comsol, 2008);

$$\rho \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} = \nabla \cdot \left(-PI + \eta (\nabla \bar{u} + (\nabla \bar{u})^T) - \left(\frac{2\eta}{3} \right) (\nabla \cdot \bar{u}) I \right)$$

$$\nabla \cdot (\rho \bar{u}) = 0 \quad (5.14)$$

Bu denklemlerde;

ρ ; gaz yoğunluğu (kg/m³)

η ; viskozite (Pa.s)

u ; hız (m/s)

P ; kanal içindeki basınç (Pa)

Sınır şartları (Comsol, 2008);

Girişte; $u.n = v_0$

Yan duvarlarda ; $u = 0$

Çıkışta (viskoz gerilmeler ihmal edilerek) ; $P = P_{ref}$

5.5 Isıtıcı Kanallardaki Enerji Geçişi

Isıtıcı kanallardaki enerji geçişi aşağıdaki ısı iletimi ve taşınımı denklemi ile tanımlanır (Comsol, 2008);

$$\nabla \cdot (-k_{ig} \cdot \nabla T) + \rho c_p \vec{u} \cdot \Delta T = 0 \quad (5.15)$$

bu denklemde ; k_{ig} ; ısıtıcı gazın ısı iletim katsayısıdır (W/mK).

Girişte ısıtıcı gazların sıcaklığı 1300 K alınır, kanallardan çıkışta taşınım ile ısı geçişinin baskın olduğu kabul edilir (Comsol, 2008);

$$\vec{n} \cdot (-k_{ig} \cdot \nabla T) = 0 \quad (5.16)$$

5.6 Yakıt Dönüştürücü Giriş ve Çalışma Şartları

1) Sıcak Gaz Karışımı (H₂O, H₂, CO₂, CO) Özellikleri;

Giriş Sıcaklığı : 1300 K

Giriş Hızı : 1 m/s

Çıkış Basıncı : 101 kPa

Isı Taşınım Katsayısı : 100 W/m²K

Gazların Kütle Oranları : H₂O ; 0,75, H₂ ; 0,05, CO₂ ; 0,10, CO ; 0,10

2) Metan – Su Buharı Karışımı (CH₄, H₂O) Özellikleri ;

Giriş Sıcaklığı : 750 K

Giriş Basıncı : 111 kPa

Çıkış Basıncı : 101 kPa

Isı Taşınım Katsayısı : 100 W/m²K

Metan Giriş Kütle Oranı : $w_{CH_4i} = 0,228$

Su Buharı Giriş Kütle Oranı : $w_{H_2O_i} = 0,769$

Basınç Düşümü : 10 kPa

3) Gözenekli Yapı Özellikleri ;

Gözeneklilik : 0,47 (Ding and Alpay, 2000)

Geçirgenlik : $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$

Akış Yatağı : 4 (Zanfır and Gavriilidis, 2003)

4) Katalist Özellikleri ;

Katalist Yüğü ; $m_c = 139 \text{ kg/m}^3$ (Ding and Alpay, 2000)

Katalist Isı İletim Katsayısı ; $k_{cat} = 8,6 \text{ W/m/K}$ (Zamaniyan et al., 2007)

Katalist Özgöl Isısı ; $C_{p_{cat}} = 850 \text{ J/kg/K}$ (Ding and Alpay, 2000)

5) Buhar Dönüşüm Reaksiyonları için Etkinlik Oranları η_i ; $i = 1, 2, 3$;

1. Reaksiyon için ; $\eta_1 = 0,05$

2. Reaksiyon için ; $\eta_2 = 0,5$

3. Reaksiyon için ; $\eta_3 = 0,05$

6) Yakıt Dönüştürücü Taşıyıcı Gövde Özellikleri;

Yakıt dönüştürücü taşıyıcı gövde malzemesi, Comsol Multiphysics 3.5a uygulama programında çelik AISI 4340 olarak seçilmiştir;

Özgöl Isısı ; $C_{p_{tg}} = 475 \text{ J/kg/K}$

Isı İletim Katsayısı ; $ktg = 44,5 \text{ W/m/K}$

Yoğunluk ; $\rho_{hotg} = 7850 \text{ kg/m}^3$

Yakıt dönüştürücü taşıyıcı gövdesi geometrik ölçüleri; boy = 15 cm, genişlik = 13 cm ve yükseklik = 10 cm, katalist bölgesi; genişlik = 12 cm ve yükseklik = 4 cm, üstte ve altta 5 adet olmak üzere, 2 cm X 2 cm ölçülerinde ısıtıcı kanallar bulunmaktadır.

5.7 Gaz Karışımlarının Termofiziksel Özelliklerinin Hesaplanması

Çoklu bileşenli gaz karışımlarının termofiziksel özelliklerinin hesaplanması, belli bazı formüller ile bulunmaktadır. Bunları sırası ile incelersek;

5.7.1 Gaz karışımlarının mol kütlelerinin hesaplanması

Çoklu bileşenli gaz karışımlarının Mol kütleleri, karışımı oluşturan gazların mol kütleleri ve kütle oranları kullanılarak hesaplanır (Çengel and Boles, 2008);

$$M_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_{m_i}}{M_i}} \quad (\text{kg/mol}) \quad (5.17)$$

burada;

y_{m_i} ; gaz karışımındaki her bir gazın kütle oranı

M_i ; her bir gaz bileşenin mol kütleleri (kg/mol)

n ; karışımdaki gaz sayısı

Karışımı oluşturan gazların kütle oranları ile mol oranları arasında (Çengel and Boles, 2008);

$$y_i = y_{m_i} \frac{M_m}{M_i} \quad (5.18)$$

bağıntısı vardır, bu denklemde;

y_i ; gaz karışımındaki her bir gazın mol oranını

göstermektedir. Ayrıca karışımı oluşturan gazların kısmi basınçları;

$$P_i = y_i P \quad (\text{Pa}) \quad (5.19)$$

denklemleri ile bulunur (Çengel and Boles, 2008).

5.7.2 Gaz karışımlarının özgül ısı değerlerinin hesaplanması

Gaz karışımlarının özgül ısı değerleri, karışımı oluşturan gazların özgül ısı değerlerinin mol oranları ile çarpımlarının toplamıdır (Incropera and DeWitt, 2008).

$$\bar{c}_{p_m} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{c}_{p_i} \quad (\text{J/mol/K}) \quad (5.20)$$

bu denklemde;

c_{pm} ; karışımın molar özgül ısı (J/molK)

c_{pi} ; karışımı oluşturan gazların molar özgül ısı (J/mol/K)

y_i ; karışımı oluşturan gazların mol oranları

n ; karışımdaki gaz sayısı

Aynı şekilde karışımın mol kütlesi, karışımı oluşturan gazların mol kütlelerinin mol oranları ile çarpımlarının toplamıdır (Incropera and DeWitt, 2008).

$$M_m = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (\text{kg/mol}) \quad (5.21)$$

bu denklemdeki;

M_m ; karışımın mol kütlesi (kg/mol)

M_i ; karışımı oluşturan gazların mol kütlesi (kg/mol)

y_i ; karışımı oluşturan gazların mol oranları

Ayrıca, karışımı oluşturan gazların mol oranları; gazın kısmi basıncının karışımdaki gazların basınç toplamına oranıdır (Incropera and DeWitt, 2008).

$$y_i = \frac{P_i}{P} \quad (5.22)$$

P_i ; gazın kısmi basıncı (Pa)

P ; karışımın basıncı (Pa)

Karışımın özgül ısısı, molar özgül ısısının mol kütesine oranı ile bulunur (Incropera and DeWitt, 2008);

$$c_{pm} = \frac{\bar{c}_{pm}}{M_m} \quad (\text{J/kg/K}) \quad (5.23)$$

c_{pm} ; karışımın özgül ısısı (J/kg/K)

Gazların özgül ısıları sıcaklığın fonksiyonu olarak tablolar halinde verilmektedir (Yaws, 1999);

$$\bar{c}_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{J/mol/K}) \quad (5.24)$$

bu denklemdeki katsayılar Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Gazların Özgül Isı fonksiyonu katsayıları (Yaws, 1999)

Gazlar	A	B	C	D	E	Sınırlar
CH ₄	34,942	-3,997e-2	1,9184e-4	-1,5303e-7	3,9321e-11	50 – 1500 K
H ₂ O	33,933	-8,4186e-3	2,9906e-5	-1,7825e-5	3,6934e-12	100 – 1500 K
CO ₂	27,437	4,2315e-2	-1,955e-5	3,9968e-9	-2,9872e-13	50 – 5000 K
CO	29,556	-6,5807e-3	2,013e-5	-1,2227e-8	2,2617e-12	60 – 1500 K
H ₂	25,399	-8,4186e-3	2,9906e-5	-1,7825e-8	3,6934e-12	250 – 1500 K

5.7.3 Gaz karışımlarının viskozitesinin hesaplanması

Gaz karışımlarının viskozitesi, karışımı oluşturan gazların viskozitelerini kullanarak Wilke (1950)'nin geliştirdiği denklem ile bulunabilir (Poling et al., 2007);

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (\text{Pa.s}) \quad (5.25)$$

bu denklemdeki semboller;

μ_m ; karışımın viskozitesi (Pa.s)

μ_i ; karışımdaki gazların viskozitesi (Pa.s)

y_i ; karışımı oluşturan gazların mol oranları

n ; karışımdaki gaz sayısı

ifade edilmektedir. Ayrıca Φ_{ij} sembolü ile şu denklem gösterilmektedir;

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}\right]^2}{\left[8(1 + M_i/M_j)\right]^{1/2}} \quad (5.26)$$

$M_{i,j}$; karışımı oluşturan gazların mol kütlesi (kg/mol)

Gazların viskoziteleri Chung (1984, 1988)'un geliştirdiği denklem ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bulunabilir (Poling et al., 2007);

$$\mu = 40.785 \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (\mu\text{P}) \quad (5.27)$$

bu denklemdeki semboller;

μ ; gazın viskozitesi (μP)

M ; gazın mol kütlesi (g/mol)

V_c ; kritik hacim (cm^3/mol)

Ω_v ; viskozite kollozyon integrali

$$\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad (5.28)$$

bu denklemdeki katsayılar; $A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,77320$, $E = 2,16178$, $F = 2,43787$ olarak verilmektedir (Poling et al., 2007). Ayrıca T^* ;

$$T^* = 1.2593T_r \quad (5.29)$$

denklemleri ile verilir, buradaki indirgenmiş sıcaklık T_r ;

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (5.30)$$

T_c ; kritik sıcaklık (K)

denklemleri ile bulunur.

Viskozite kollozyon integrali (Ω_v) ; $0.3 \leq T^* \leq 100$ aralığında geçerlidir (Poling et al., 2007). 5.27 denklemindeki F_c fonksiyonu (Poling et al., 2007);

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\eta_r^4 + \kappa \quad (5.31)$$

buradaki semboller;

ω ; aksentrik faktörü

κ ; alkoller ve asitler gibi yüksek polaritesi olan maddeler için düzeltme katsayısı

η_r ; boyutsuz dipol momenti

$$\eta_r = 131.3 \frac{\eta}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad (5.32)$$

denklemleri ile hesaplanır (Poling et al., 2007), buradaki semboller;

η ; dipol momenti (debye)

V_c ; kritik hacim (cm^3/mol)

T_c ; kritik sıcaklık (K)

olarak ifade edilmektedir, gazlar için bu özellikler tablolar halinde verilmektedir (Poling et al., 2007). Çizelge 5.2'de bu çalışmadaki gazlar için bu özellik değerleri verilmiştir;

Çizelge 5.2 Gazların kritik özellikleri ve ω , η değerleri (Poling et al., 2007)

Gazlar	M (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	ω (-)	η (debye)
CH ₄	16,043	190,4	46	99,2	0,011	0,0
H ₂ O	18,015	647,3	221,2	57,1	0,344	1,8
CO ₂	44,010	304,1	73,8	93,9	0,239	0,0
CO	28,010	132,9	35	93,2	0,066	0,1
H ₂	2,016	33,2	13	65,1	-0,218	0,0

5.7.4 Gaz karışımlarının ısı iletim katsayılarının hesaplanması

Gaz karışımlarının ısı iletim katsayısını, karışımı oluşturan gazların ısı iletim katsayıları cinsinden yazabilmek için Wassiljewa (1904)'nın geliştirdiği denklemi kullanabiliriz (Poling et al., 2007);

$$k_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i k_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (\text{W/mK}) \quad (5.33)$$

bu denklemdeki semboller;

k_m ; karışımın ısı iletim katsayısı (W/mK)

k_i ; karışımı oluşturan gazların ısı iletim katsayısı (W/mK)

y_i ; karışımı oluşturan gazların mol oranları

n ; karışımdaki gaz sayısı

A_{ij} ; bir fonksiyon

Mason ve Saxena (1958), A_{ij} fonksiyonu için aşağıdaki ifadeyi önermişlerdir (Poling et al., 2007);

$$A_{ij} = \frac{\varepsilon \left[1 + \left(k_{r_i} / k_{r_j} \right)^{1/2} \left(M_j / M_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + M_i / M_j \right) \right]^{1/2}} \quad (5.34)$$

bu denklemdeki semboller;

k_{tr} ; tek atom ısı iletim katsayısı değeri (W/mK)

M ; gazın mol kütlesi (kg/mol)

ε ; bir sabit, Mason ve Saxena (1958) bu sabit için 1.065 değerini önermişlerdir (Poling et al., 2007).

Karışımdaki iki gazın tek atom ısı iletim katsayısı (k_{tri} / k_{trj}) oranı için;

$$\frac{k_{tri}}{k_{trj}} = \frac{\Gamma_j \left[\exp(0.0464T_{r_i}) - \exp(-0.2412T_{r_i}) \right]}{\Gamma_i \left[\exp(0.0464T_{r_j}) - \exp(-0.2412T_{r_j}) \right]} \quad (5.35)$$

denklemleri kullanılır (Poling et al., 2007). Bu denklemdeki semboller;

T_r ; indirgenmiş sıcaklık (-)

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (5.36)$$

Γ ; ısı iletim direnci (mK/W)

$$\Gamma = 210 \left(\frac{T_c M^3}{P_c^4} \right)^{1/6} \quad (\text{mK/W}) \quad (5.37)$$

denklemleri ile hesaplanır (Poling et al., 2007). Bu iki denklemdeki semboller;

M ; gazın mol kütlesi (g/mol)

P_c ; kritik basınç (bar)

T_c ; kritik sıcaklık (K)

özelliklerini ifade etmekte olup, Çizelge 5.2'de değerleri verilmektedir.

Gazların ısı iletim katsayısı değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tablolarda verilmektedir (Poling et al., 2007);

$$k = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{W/mK}) \quad (5.38)$$

bu denklemdeki katsayılar Çizelge 5.3'te verilmiştir (Poling et al., 2007).

Çizelge 5.3 Gazların Isı İletim Katsayısı fonksiyonu katsayıları (Poling et al., 2007)

Gazlar	A	B	C	D
CH ₄	-1,869e-3	8,727e-5	1,179e-7	-3,614e-11
H ₂ O	7,341e-3	-1,013e-5	1,801e-7	-9,1e-11
CO ₂	-7,215e-3	8,015e-5	5,477e-9	-1,053e-11
CO	5,067e-4	9,125e-5	-3,524e-8	8,199e-12
H ₂	8,099e-3	6,689e-4	-4,158e-7	1,562e-10

5.7.5 Gaz karışımlarının difüzyon katsayılarının hesaplanması

Çoklu gaz karışımlarındaki difüzyon katsayıları, Blanc (1908) kanunu kullanılarak ikili difüzyon katsayılarından elde edilir (Poling et al., 2007);

$$D_{i_m} = \frac{1}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad (5.39)$$

bu denklemdeki semboller;

D_{im} ; gaz karışımındaki i. bileşen için difüzyon katsayısı (m²/s)

D_{ij} ; karışımı oluşturan gazların ikili difüzyon katsayıları (m²/s)

y_i ; karışımı oluşturan gazların mol oranları

n ; karışımdaki gaz sayısı

ifade etmektedir.

Bu denklemdeki ikili difüzyon katsayılarını hesaplamak için Fuller (1965, 1966, 1969)'in geliştirdiği denklem kullanılır (Poling et al., 2007);

$$D_{AB} = \frac{0.00143T^{1.75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[(\sum_v)_A^{1/3} + (\sum_v)_B^{1/3} \right]^2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (5.40)$$

bu denklemdeki semboller ;

D_{AB} ; A ve B gazları için ikili difüzyon katsayısı (cm^2/s)

T ; sıcaklık (K)

P ; basınç (bar)

$(\Sigma_v)_A$; Atomik Difüzyon Hacimleri toplamı (cm^3)

$$M_{AB} = 2\left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right]^{-1} \quad (5.41)$$

M_A, M_B ; A ve B gazlarının mol kütlesi (g/mol)

Atomik Difüzyon Hacimleri tablolarda verilmektedir (Poling et al., 2007). Çizelge 5.4'te bazı maddeler için difüzyon hacimi artışları ve basit moleküllerin difüzyon hacimleri verilmektedir.

Çizelge 5.4 Difüzyon Hacimi (Poling et al., 2007)

Difüzyon Hacimi Artışları			
C	15,9	O	6,11
H	2,31	N	4,54
Basit Moleküllerin		Difüzyon Hacimleri	
H ₂	6,12	CO ₂	26,9
N ₂	18,5	CO	18
O ₂	16,3	H ₂ O	13,1

Örneğin ; Metan gazı için difüzyon hacimi hesaplanırsa ;

$$(\Sigma_v)_{\text{CH}_4} = 15,9 + 4*(2,31) = 25,14$$

bulunur.

5.8 Gözenekli Ortamlarda Taşınım ve Termofiziksel Özellikler

Gözenekli ortamlar günlük hayatımızda her sahada karşımıza çıkmaktadır. İçinden bir akışkanı geçirebilen gözenekli bir ortamda enerji geçişi ve akışkan akışı konusu bilim ve mühendisliğin çok değişik alanlarını ilgilendirmektedir. Bugüne kadar gözenekli ortamlar konusunda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak, günümüzde halen gözenekli ortamlarda hesaplanamayan ya da

ölçülemeyen akış ve ortam özelliklerine yönelik çalışmalar yoğun olarak sürmektedir.

Gözenekli ortamlarda ısı geçişi ve akışkan akışı, akciğerlerde kanın mikroskopik düzeyde akışından, daha büyük ölçeklerde jeotermal kaynaklarda tuzlu suyun dolaşımına kadar çok geniş mühendislik ve teknik uygulaması sebebi ile, son yıllarda çok fazla önem arz etmektedir. Taşınım ile ısı geçişi ve akışkan akışı konusundaki bu yeni dal makine, nükleer, inşaat, kimya, hava-uzay mühendislikleri ve bio-mühendisliği, gıda bilimi ve jeotermal mühendisliği gibi çok geniş bir sahada çalışan mühendis ve bilim adamlarının ilgisini çekmektedir.

Gözenekli ortam, katı bir iskelet içerisinde birbirleri ile bağlantılı boşlukların bulunduğu bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Gözenekli ortamlar, günlük hayatımızda her sahada karşımıza çıkmaktadır. Doğal gözenekli ortam olarak, deniz kumu, kireçtaşı, odun, çavdar ekmeği, akciğer ve dokuları örnek verebiliriz. Petrolün yeraltından çıkarılması, jeotermal enerji, kimyasal ve nükleer atıkların depolanması, yalıtım malzemelerinde, çakıl yataklı nükleer reaktörlerin tasarımında, doku içinde kanın akışı ve ısı geçişi problemlerinde, hava ve uzay araçlarında aerodinamik ısınmanın önüne geçmek için kullanılan ısıl kalkan problemleri gibi çok sayıda bilimsel ve teknik alanda gözenekli ortam modellenmesi kullanılmaktadır. Çok sayıda bilimsel ve teknolojik uygulama alanı olması sebebi ile gözenekli bir ortamda ısı ve kütle geçişi mekanizmasının anlaşılması ve iyi bilinmesi gerekir.

5.8.1 Gözenekli ortamın özellikleri

Günlük hayatımızda, teknolojiye, ve doğada her yerde karşılaşılan bir malzemeye gözenekli ortam denilebilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir (Baytaş, 2006);

a) malzeme, kendi boyutları ile karşılaştırıldığında içerisinde çok küçük ve birbiri ile bağlantılı boşluklar içerir. Bir katı matris içinde oluşan bu boşluklar, hava, su vb gibi akışkanlar veya farklı akışkanlardan oluşan karışımlar bulundurulur.

b) akışkan, katı malzemenin bir ucundan girip diğer ucundan çıkabilmelidir.

Doğal bir gözenekli ortam içinde bulunan boşlukların büyüklüğü ve şekli düzensizdir. Gözenekli ortamın bütün makroskopik özellikleri bu düzensizlik ve rasgelelikten etkilenir. Bu durumda, makroskopik gözenek yapısı değişkenleri, gözenekli malzemenin ortalama özelliklerini temsil eder. En önemli gözenek yapısı değişkenleri; gözeneklilik (porosity), geçirgenlik (permeability) ve akış yatağı (tortuosity) olarak bilinir. Gözeneklilik ve akış yatağı yapısı gözenekli ortama has özelliklerdir fakat geçirgenlik gözenekli ortamın kütle geçiş özelliğini temsil eder (Baytaş, 2006).

Gözeneklilik (porosity), ϵ , malzeme içindeki toplam boşluk hacminin malzemenin toplam hacmine oranı şeklinde tanımlanır ve gözeneklilik sıfıra yakın

veya hemen hemen bire yakın bir değer alabilir. Gözenekliliğin tanımı aşağıdaki denklemle açıklanabilir (Baytaş, 2006);

$$\varepsilon = \frac{V_a}{V_k + V_a} \quad (5.42)$$

V_a ; katı içindeki akışkan veya boşluk hacmini ve V_k ise yalnızca katı matris hacmini göstermektedir. Böylece, $1 - \varepsilon$ ifadesi katı madde tarafından işgal edilen bölümü göstermektedir. Burada gözeneklilik tanımını yaparken, tüm boşluk hacminin birbiri ile bağıntılı olduğu kabulünü yaptık, tersi durumda yani birbirine bağlı olmayan boşlukların bulunduğu ortamda “efektik gözeneklilik”ten bahsedilir. Gözenekliliğin mikroskobik olarak ölçülmesi veya farklı malzeme bileşenlerinden oluşan bir ortamda gözenek dağılımının bulunması çok zordur. Gerçek gözeneklilik ölçümü, ışığın veya elektro-manyetik gama ışınlarının malzeme içinden geçerken zayıflamasının tespiti ile gerçekleştirilebilir. Gözeneklilik, gözenekli bir malzemenin en önemli özelliğidir, çünkü malzemenin tüm fiziksel özellikleri gözeneklilikten etkilenir. Türdeş bir gözenekli ortamda, gözeneklilik sabit olabilir fakat genelde yere bağlı olarak değişir. Gözenekliliğin yere bağlı değişimi aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir (Baytaş, 2006);

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left[1 + C \exp\left(-N \frac{y}{d_p}\right) \right] \quad (5.43)$$

burada, y ; duvardan uzaklık, ε_∞ ; y değiştikçe değişmeyen gözenekliliği göstermektedir. C ve N deneysel çalışmalar sonucu elde edilen gözeneklilik değişim sabitleridir. d_p tanecik çapı olmaktadır. Küre şeklinde taneciklerden oluşan bir gözenekli ortamın gözenekliliği yaklaşık olarak $\varepsilon_\infty = 0,4$ için $C = 1,4$ ve $N = 5$ veya 6 alınabilir. y sifıra yaklaştıkça ε değeri 1'e yaklaşmaktadır.

Akış yatağı (tortuosity) yapısı, τ , gözeneklilik gibi iki boyutlu gözenekli ortam çalışmalarında gereklidir. Akış yatağı yapısı fiziksel olarak bir sabite eşit değildir ve gözenekliliğe, boşluklar arasındaki küçük akış kanallarının şekline, tanecik çapına bağlı olarak değişir. Akış yatağı yapısının deneysel olarak tespiti çok zordur. Bir çakıl yatak için akış yatağının gözenekliliğe bağlı olarak değişimi aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir (Liu and Masliyah, 1999);

$$\tau = \sqrt{\varepsilon} \quad (5.44)$$

Geçirgenlik (permeability), κ , gözenekli ortamın akış iletkenliğinin bir ölçüsüdür veya malzeme içinden akışkanın geçme kolaylığının bir ölçüsüdür. Geçirgenlik akışkanın değil gözenekli malzemenin bir özelliğidir. Geçirgenliğin birimi m^2 dir. Çizelge 5.5'te bazı malzemelerin gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri görülmektedir (Donald and Bejan, 2006).

Çizelge 5.5 Gözenekli malzemelerin özellikleri (Donald and Bejan, 2006)

Malzeme	Gözeneklilik	Geçirgenlik (m ²)
Tuğla	0.12 – 0.34	4.8x10 ⁻¹⁵ – 2.2x10 ⁻¹³
Kum	0.37 – 0.50	2x10 ⁻¹¹ – 1.8x10 ⁻¹⁰
Bakır Tozu	0.09 – 0.34	3.3x10 ⁻¹⁰ – 1x10 ⁻⁹
Silika Tozu	0.37 – 0.49	1.3x10 ⁻¹⁴ – 5.1x10 ⁻¹⁴
Kablo Kıvrıkları	0.68 – 0.76	3.8x10 ⁻⁹ – 1x10 ⁻⁸
Deri	0.56 – 0.59	9.5x10 ⁻¹⁴ – 1.2x10 ⁻¹³
Kireç Taşı	0.04 – 0.10	2x10 ⁻¹⁵ – 4.5x10 ⁻¹⁴
Toprak	0.43 – 0.54	2.9x10 ⁻¹⁴ – 1.4x10 ⁻¹¹
Kara Kayağan Taşı	0.57 – 0.66	4.9x10 ⁻¹⁴ – 1.2x10 ⁻¹³

Sabri Ergün (1952) tarafından yapılan bir deneyde gözenekli ortamın geçirgenliği;

$$\kappa = \frac{d_p^2 \varepsilon^2}{A(1 - \varepsilon)^2} \quad (5.45)$$

denklemini ile verilmektedir. Ergün'ün deneyinde gözenekli ortam içinde küçük kürecikler bulunan bir akış kanalından oluşmaktadır. A ; deneysel sabit olup, 150 olarak bulunmuştur.

Kural olarak ısı bilimlerinde bilinen denklemler taşınım ile ısı ve kütle geçişi olaylarını tanımlar ve genelde bu tanımlama mikroskobik seviyededir. Gözenekli bir ortam içinde özellikle mikroskobik seviyede ısı ve akış problemlerinin çözümü ve tanımlanması çoğu zaman imkansızdır veya kullanışlı değildir. Bu durumda gözenekli ortam içinde taşınım denklemlerinin tanımlanması için farklı bir seviye yani makroskobik boyutta inceleme gereklidir. Bu sayede ölçülebilir, sürekli ve değişken nicelikler belirlenebilir ve ayrıca sınır değer problemleri gözenekli ortam içinde açıklanabilir ve çözülebilir hale gelir.

Gözenekli ortamlarda akışkan akışı ve taşınım ile ısı geçişi konusunda son yıllarda çok sayıda kitap ve bilimsel çalışma yayınlanmıştır. Bütün bu gelişmelere rağmen, gözenekli ortamlar için yine de çok sayıda yeni matematiksel modellere ve tanımlamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Son yıllarda, gözenekli ortam konusunun çeşitli disiplinlerde uygulama alanı bulması nedeni ile çok sayıda makale yayınlanmıştır. Bu çalışmalar temel olarak gözenekli ortamlarda dış ve iç akış olmak üzere sınıflandırılabilir. Gözenekli ortamlarda yayınlanan iç akış ile ilgili çok sayıda araştırma vardır. Bu çalışmalar genellikle bir kapalı kap içinde doğal, birleşik veya zorlamalı taşınımı inceler (Baytaş, 2006).

5.8.2 Gözenekli ortamların toplam ısı iletim katsayısının hesaplanması

Genel olarak gözenekli ortamların ısı iletim katsayısının hesaplanması ortam geometrisine bağlıdır. Eğer ısı iletimi katı ve akışkan ortamlarda paralel şekilde görülüyorsa, toplam ısı iletim katsayısı; k_t , katı ve akışkan ortamların ısı iletim katsayılarının ağırlıklı aritmetik ortalaması olarak alınır (Donald and Bejan, 2006);

$$k_t = (1 - \varepsilon)k_k + \varepsilon k_a \quad (5.46)$$

Diğer taraftan, gözenekli ortamın geometrik yapısı nedeni ile ısı iletimi akışı hem katı hemde akışkan ortamdan sıra ile geçiyor ise, toplam ısı iletim katsayısı ağırlıklı harmonik ortalama olarak bulunur (Donald and Bejan, 2006);

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1 - \varepsilon}{k_k} + \frac{\varepsilon}{k_a} \quad (5.47)$$

Genellikle verilen bu iki ifade ile bulunan ısı iletim katsayısı değerleri, k_t değerinin alt ve üst sınırlarını bize verir. Her zaman ilk ifade ile bulunan değer, ikinci ifade ile bulunan değerden büyüktür, akışkan ve katı ortamın ısı iletim katsayılarının eşit olması durumunda bu iki ifade ile bulunan toplam ısı iletim katsayısı değeride eşit olur. Genel olarak, katı ve akışkan ortamların ısı iletim katsayılarının geometrik ortalaması hesaplamalarda kullanılır (Donald and Bejan, 2006);

$$k_t = k_k^{1-\varepsilon} k_a^\varepsilon \quad (5.48)$$

5.8.3 Gözenekli ortamların diğer termofiziksel özellikleri;

Brinkman denkleminde kullanılan μ_e ; gözenekli ortamda akışkanın etkin viskozitesini göstermektedir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır (Bear and Bachmat, 1990);

$$\mu_e = \frac{\varepsilon}{\tau} \mu \quad (5.49)$$

burada; μ ; akışkanın viskozitesini göstermektedir.

Gözenekli ortamın birim hacim başına toplam ısı kapasitesi, katı ve akışkan ortamın ısı kapasiteleri cinsinden aşağıdaki formül ile hesaplanabilir (Comsol, 2008);

$$(\rho c)_t = (1 - \varepsilon)(\rho c)_k + \varepsilon(\rho c)_a \quad (5.50)$$

Gözenekli ortamda akan gaz karışımları için, gazlar arasındaki ikili difüzyon katsayıları etkin olarak (Zanfir and Gavriilidis, 2003);

$$D_e = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{i_m} \quad (5.51)$$

denklemini ile hesaplanır.

5.9 Deneysel Sonuçlar ile Sayısal Modelin Karşılaştırılması

Geliştirilen sayısal model ile literatürden alınan deneysel yakıt dönüştürücü sonuçları Çizelge 5. 6'da karşılaştırılmıştır. Burada karşılaştırma parametresi olarak metan dönüşüm oranı seçilmiştir. Metan dönüşüm oranı;

$$\%CH_4 = \frac{(y_{CH_4})_{giriş} - (y_{CH_4})_{çıkış}}{(y_{CH_4})_{giriş}} \times 100 \quad (5.52)$$

denklemini ile hesaplanmıştır.

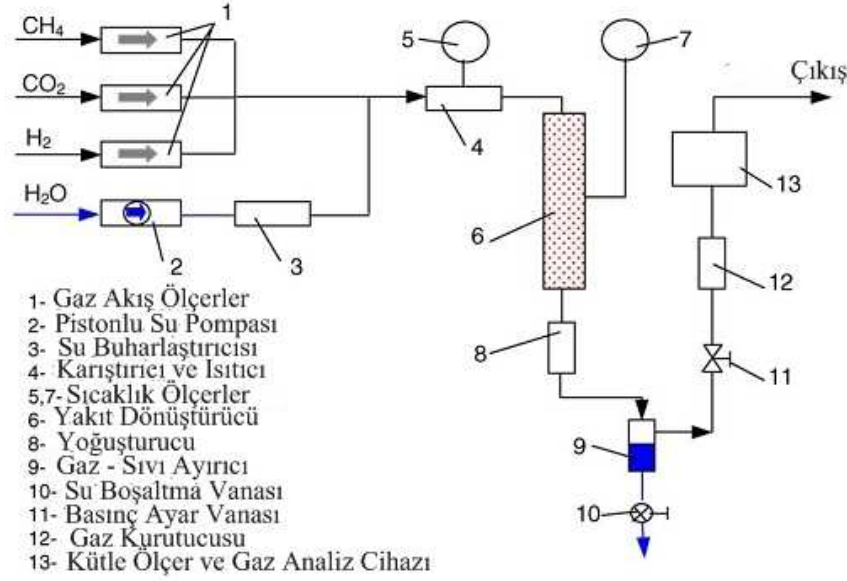
Çizelge 5.6 Deneysel sonuçlar ile modelin karşılaştırılması

Su – Karbon Oranı	Model ile hesaplanan %CH ₄	Deneysel bulunan %CH ₄	Kaynaklar
6	% 35,0	% 25	(Ding and Alpay, 2000)
3,5	% 49,9	% 40	(Hoang et al., 2005)
3	% 29,0	% 20	(Mei et al., 2007)
3	% 58,5	% 50	(Zhang et al., 2007)

Çizelge 5.6'dan görüleceği gibi, sayısal modellemede yapılan birçok kabul ve yaklaşımdan dolayı sayısal model ile bulunan metan dönüşüm oranları deneysel çalışmalar ile bulunan metan dönüşüm oranlarına göre bir miktar yüksektir.

Geliştirilen sayısal modeli deneysel bir çalışmada elde edilen sonuçlar ile daha detaylı karşılaştırmak için Hoang ve arkadaşlarının (Hoang et al., 2005) yapmış olduğu deneysel çalışma seçilmiştir. Bu çalışmada Hoang ve arkadaşları buharlı yakıt dönüştürücü olarak, iç çapı 10 mm ve boyu 400 mm olan paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiş bir boru kullanmışlardır. Yakıt dönüştürücü 100 mm boyunda ön ısıtma 150 mm boyunda yakıt dönüştürme ve 150 mm boyunda soğutma kısmı olmak üzere 3 bölümden oluşmaktadır. Ön ısıtma bölgesini alümina ile doldurmuşlar ve elektrikli ısıtıcı ile ısıtmasını sağlamışlardır. Yakıt dönüştürücü bölgesini, Engelgard Company firmasına ait nikel esaslı ve gamma alumina destekli Ni-0309S isimli katalisti ile doldurmuşlar ve ısıtma işlemi yine

elektrikli ısıtıcı ile sağlamışlardır. Yakıt dönüştürücünün ve deneysel sistemdeki diğer parçalar Şekil 5.5'de görülmektedir (Hoang et al., 2005).



Şekil 5.5 Deneysel Yakıt Dönüştürücü Geometrisi (Hoang et al., 2005)

Katalist tanecikleri 1,75 mm çapında küresel şekillidir ve temin edildiği gibi kullanıma hazırdır. Yakıt dönüştürücü kısmına doldurulan katalist miktarı 8,98 gr dır. Katalist yakıt dönüştürücüye konulduktan sonra ilk olarak üzerinden nitrojen gazı geçirilerek dakikada 3 K sıcaklık artışı olacak şekilde 773 K'e kadar ısıtılmıştır. Bu işlemden sonra bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra katalist bu sıcaklıkta hidrojen gazı altında 2 saat daha bekletilmiştir. Bu işlemden sonra dakikada 2 K sıcaklık artışı olacak şekilde 1100 K sıcaklığına ısıtılmış ve hidrojen altında 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra sıcaklık istenen çalışma sıcaklığına azaltılmıştır. Çalışma sıcaklıkları 700 K ile 1000 K arasında seçilmiştir. Yakıt dönüştürücü basıncı 1,5 bar olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında su – karbon oranı 2 ile 5 arasında değiştirilmiştir.

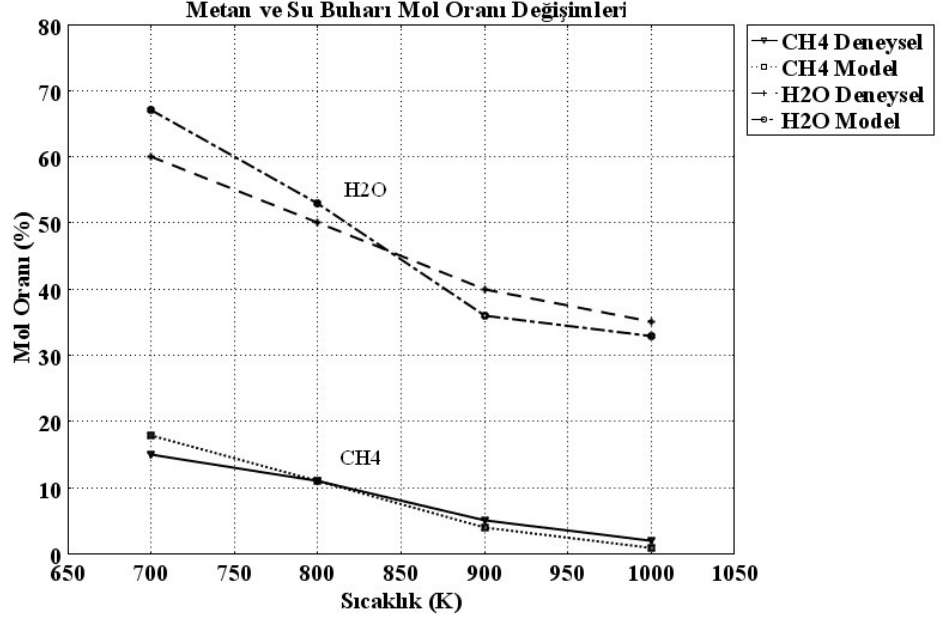
Katalistin Gözeneklilik değeri; 0,35 olarak verilmiştir (Hoang et al., 2005).

Akış Yatağı değeri; yukarıda verilen (5.44) denklemi kullanılarak, 1,69 olarak hesaplanmıştır.

Geçirgenlik değeri; yine yukarıda verilen (5.45) denklemi kullanılarak, $5,92 \times 10^{-9} \text{ m}^2$ olarak hesaplanmıştır.

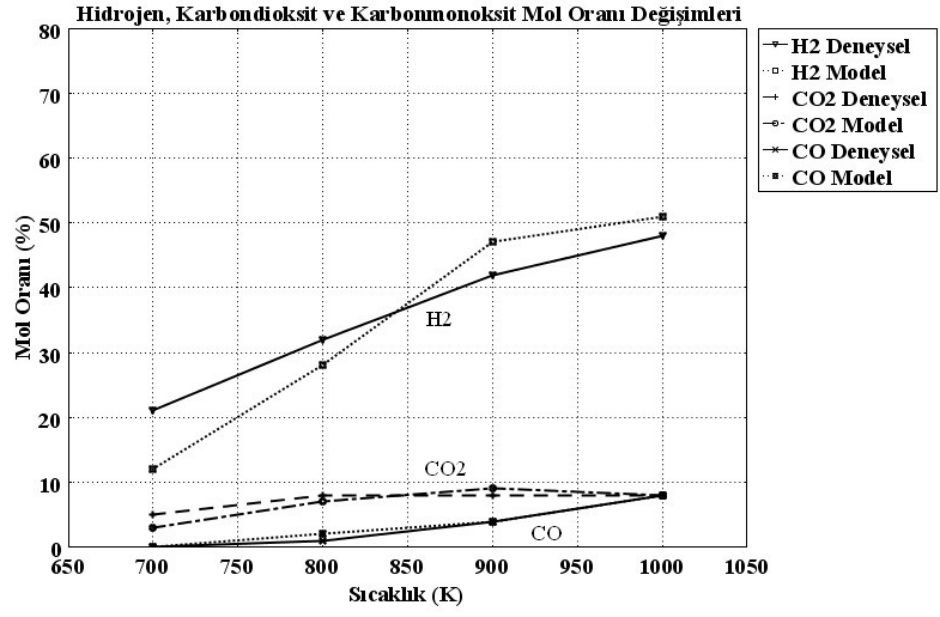
Bu şartlar altında, Hoang ve arkadaşları yakıt dönüştürücü çıkışında gaz mol oranlarını ve yakıt dönüştürücü sıcaklık değişimlerini ölçmüştür. Şekil 5.6'da su – karbon oranı; 3,5 için, Hoang ve arkadaşları tarafından deneysel olarak ölçülen ve bu çalışmada geliştirilen sayısal model ile hesaplanan metan ve su buharı mol oranlarının yakıt dönüştürücü sıcaklığına bağlı olarak değişimlerinin

karşılaştırılması gösterilmiştir. Deneysel sonuçlar ve sayısal model ile bulunan değerler uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.6 Yakıt Dönüştürücü Sıcaklığına Bağlı Olarak Deneysel olarak ölçülen ve Sayısal Model ile hesaplanan Metan ve Su Buharı Mol Oranı Değişimleri

Şekil 5.7’de su – karbon oranı; 3,5 için Hoang ve arkadaşları tarafından deneysel olarak ölçülen ve bu çalışmada geliştirilen sayısal model ile hesaplanan hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit mol oranlarının yakıt dönüştürücü sıcaklığına bağlı olarak değişimlerinin karşılaştırılması gösterilmiştir. Sayısal modellemede yapılan birçok kabul ve yaklaşımdan dolayı, özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde sayısal model ile bulunan hidrojen mol oranları deneysel çalışmalar ile bulunan mol oranlarına göre bir miktar yüksektir.

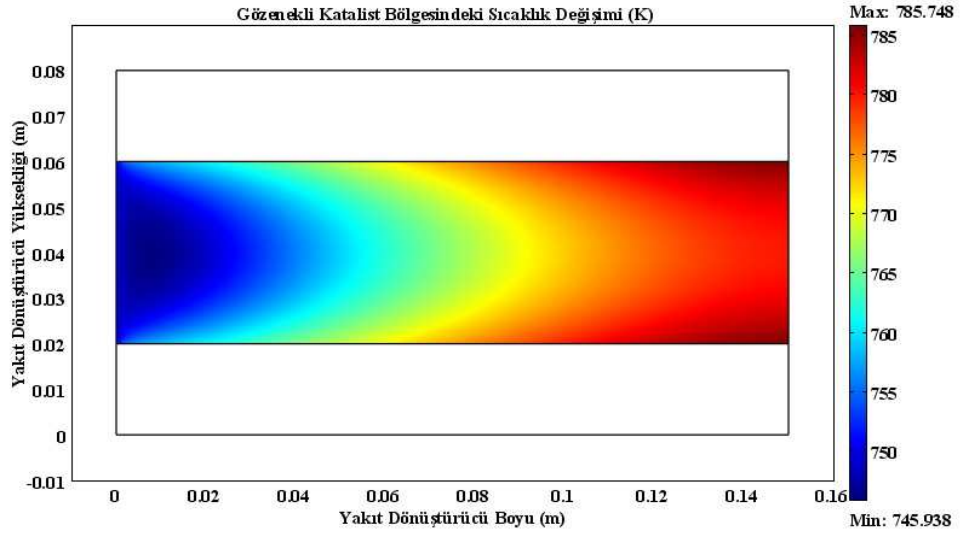


Şekil 5.7 Yakıt Dönüştürücü Sıcaklığına Bağlı Olarak DeneySEL olarak ölçülen ve Sayısal Model ile hesaplanan Hidrojen, Karbondioksit ve Karbonmonoksit Mol Oranı Değişimleri

Bununla birlikte bu durum gözönünde bulundurularak, bu çalışmada geliştirilen sayısal model, yakıt dönüştürücü tasarımlarında kullanmak için yeterli ve uygun olarak kabul edilebilir.

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Geliştirilen sayısal modelin Comsol 3.5a uygulama programında çözülmesi ile çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlardan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gazların sıcaklık ve kütle oranı değişimleri çeşitli şekillerde gösterilmiştir.

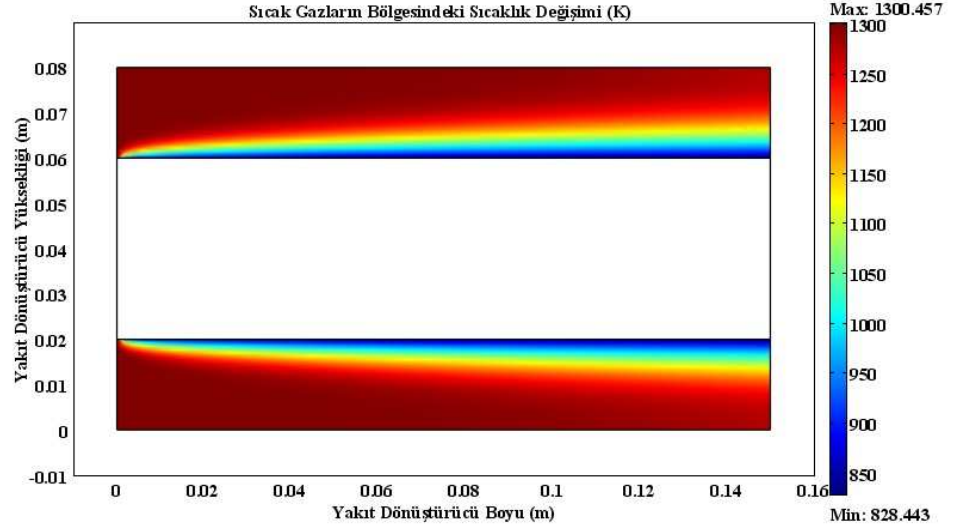


Şekil 6.1 Gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi

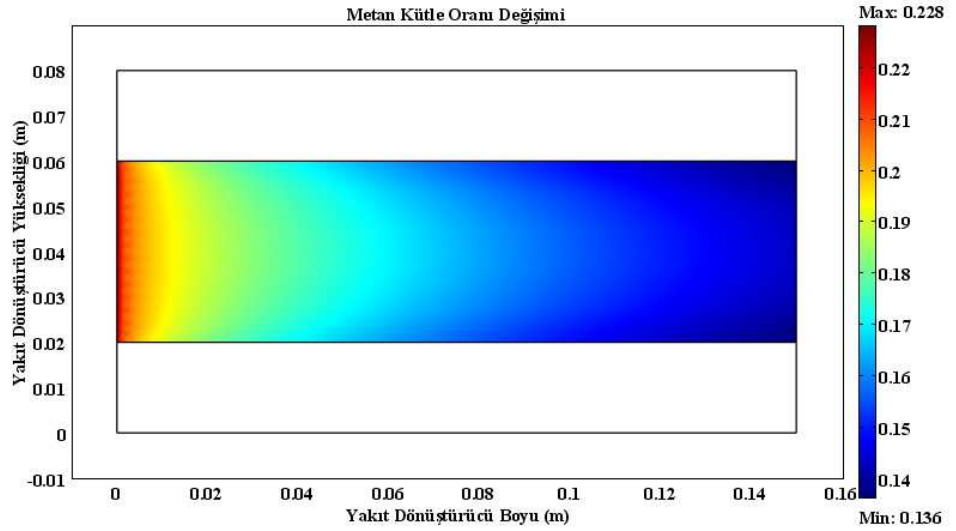
Şekil 6.1'de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümünün ısı alan reaksiyonları nedeni ile yakıt dönüştürücü girişine yakın bölgede bir miktar sıcaklık düşmesi görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük sıcaklık değeri 745,938 K'dir. Daha sonra alt ve üstte bulunan ısıtıcı kanallardaki sıcak gazlardan, gözenekli katalist bölgesindeki reaksiyona giren gazlara olan ısı geçişi sonucu gaz karışımının sıcaklıkları artmaktadır. Gaz karışımının yakıt dönüştürücüye giriş sıcaklığı 750 K ve yakıt dönüştürücüden çıkıştaki en yüksek sıcaklık değeri 785,748 K'dir.

Şekil 6.2'de yakıt dönüştürücü içindeki alt ve üstte bulunan ısıtıcı kanallardan geçen sıcak gaz karışımının sıcaklık değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Sıcak gazların ısıtıcı kanallara giriş sıcaklığı 1300 K'dir. Kanallar boyunca ilerledikçe, gözenekli katalist bölgesindeki ısı alan buharlı yakıt

dönüşümü reaksiyonlarına giren gaz karışımına olan ısı geçişi nedeni ile ısıtıcı kanallardaki gazların sıcaklığı düşmektedir. Bu kanallardan çıkıştaki gazların en küçük sıcaklık değeri 828,443 K olmaktadır.

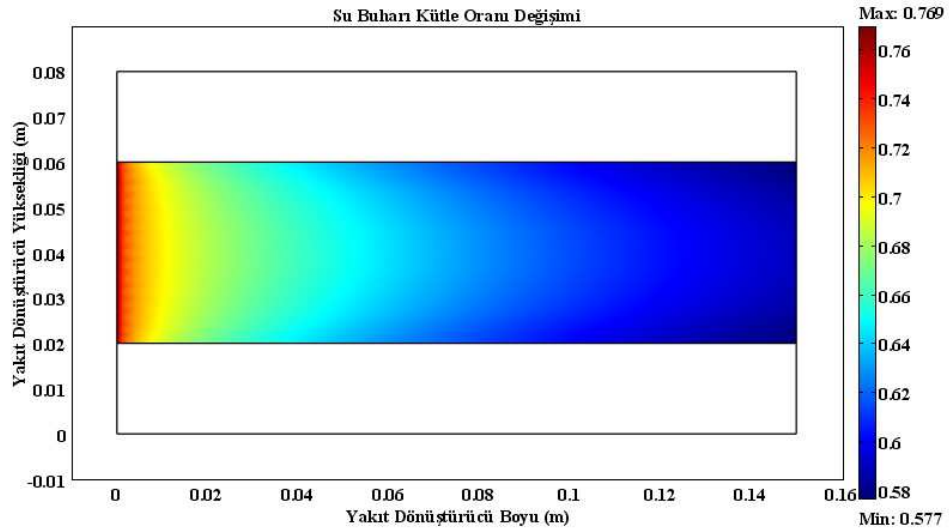


Şekil 6.2 Sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi



Şekil 6.3 Gözenekli katalist bölgesindeki CH₄ kütle oranı değişimi

Şekil 6.3’de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, metan kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Girişteki metan kütle oranı değeri 0,228 iken, çıkışta metan kütle oranı en küçük değeri 0,136 olmaktadır. Şekil 6.3’den görüleceği gibi giriş bölgesinde, sıcak gazlar ile metan – su buharı karışımı sıcaklıkları arasındaki fark yüksek olduğu için buharlı yakıt dönüşümü giriş bölgesinde daha fazla olmaktadır. Yakıt dönüştürücü çıkışına doğru dönüşüm hızı azalmaktadır.

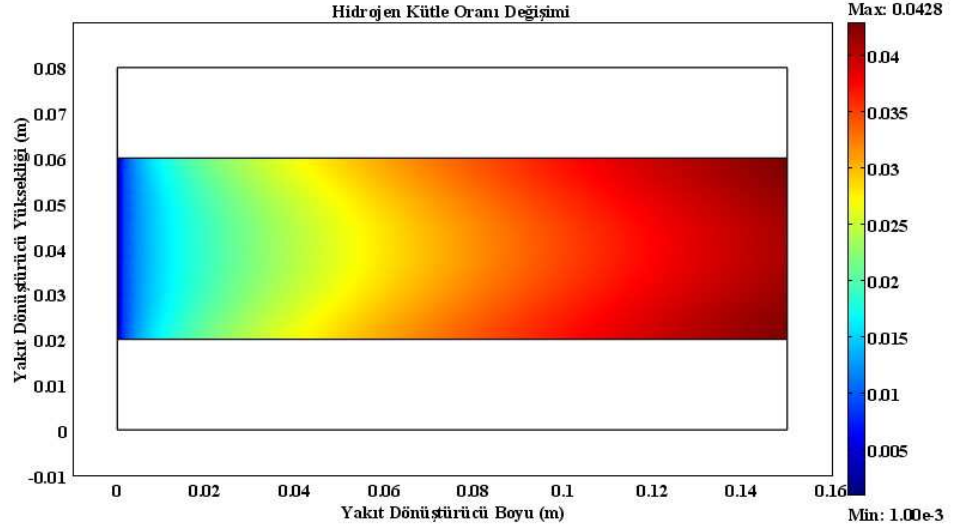


Şekil 6.4 Gözenekli katalist bölgesindeki H₂O kütle oranı değişimi

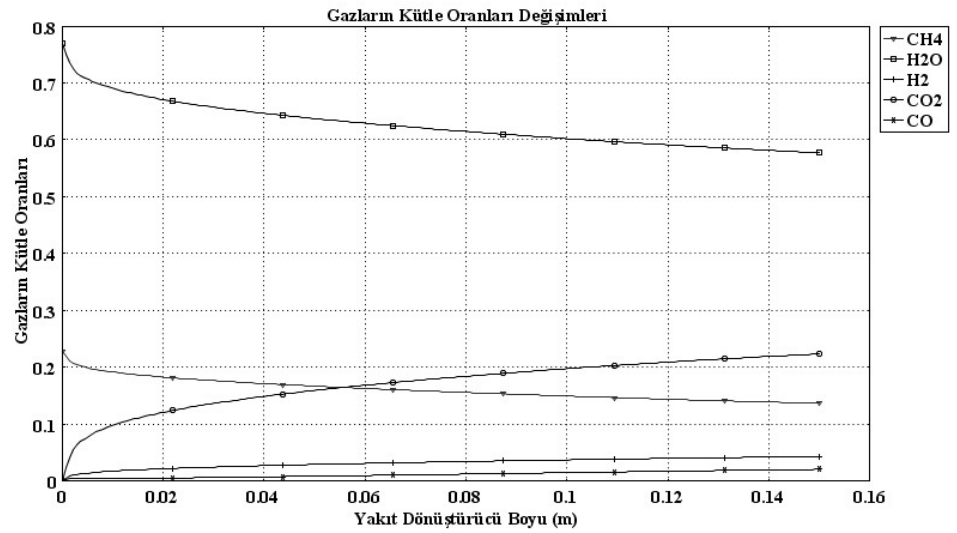
Şekil 6.4’te yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, su buharı kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Girişteki su buharı kütle oranı değeri 0,769 iken, yakıt dönüştürücü çıkışında su buharı kütle oranının en küçük değeri 0,577 olmaktadır.

Şekil 6.5’te yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, hidrojen kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları sonucunda hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Böylece girişteki hidrojen kütle oranı değeri 0,001 iken, yakıt dönüştürücü çıkışında hidrojen kütle oranının en büyük değeri 0,0428 olmaktadır. Şekil 6.5’ten görüleceği gibi giriş bölgesinde, sıcak gazlar ile metan – su buharı karışımı sıcaklıkları arasındaki fark yüksek olduğu için, ısı geçişi fazla

olmakta ve buharlı yakıt dönüşümü giriş bölgesinde daha fazla olmaktadır. Böylece hidrojen üretimi giriş bölgesinde daha hızlı gelişmektedir. Yakıt dönüştürücünün ilerleyen bölgelerinde hidrojen üretim hızı azalmaktadır.

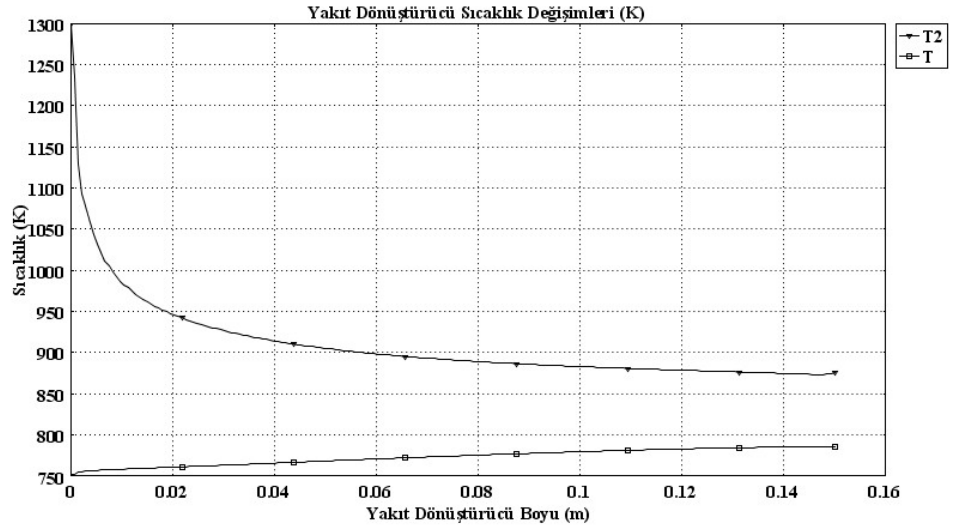


Şekil 6.5 Gözenekli katalist bölgesindeki H₂ kütle oranı değişimi



Şekil 6.6 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların kütle oranları değişimi

Şekil 6.6'da yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; metan, su buharı, hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit küle oranı değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları giriş bölgesinde daha hızlı gerçekleşmekte ve gazların kütle oranlarındaki değişimler burada daha hızlı olmaktadır.

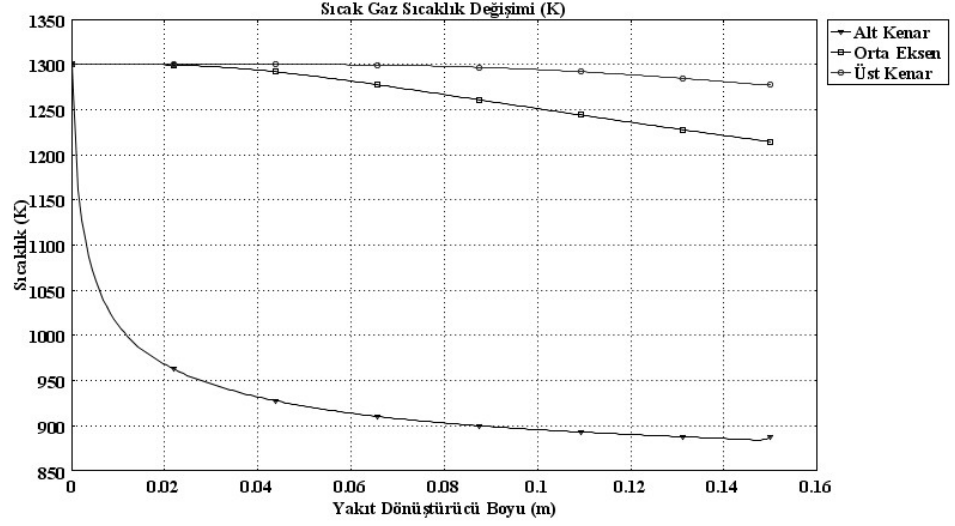


Şekil 6.7 Gözenekli katalist bölgesindeki ve sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi

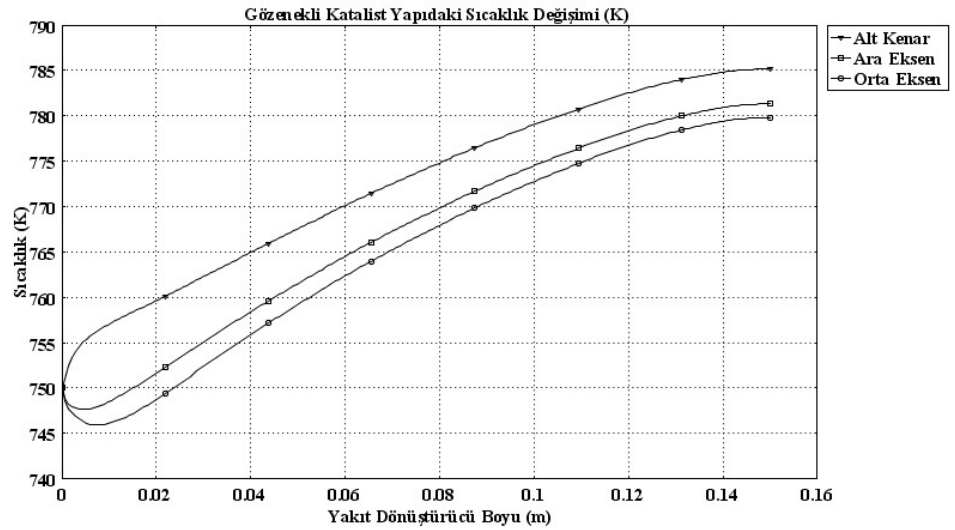
Şekil 6.7'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; gözenekli katalist bölgesindeki (T) ve ısıtıcı kanaldaki gazların (T2), ısı geçişi olan sınır üzerindeki sıcaklık değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları giriş bölgesinde daha hızlı gerçekleşmekte ve ısı veren sıcak gazların sıcaklık (T2) değişimleri burada daha hızlı olmaktadır. Reaksiyona giren gazların çıkış sıcaklığı 785 K ve ısıtıcı gazların çıkış sıcaklığı 870 K'dir.

Şekil 6.8'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; ısı geçişi olan sınır üzerindeki, kanalın orta eksenini ve izolasyon olan üst kenarı boyunca ısıtıcı kanaldaki gazların sıcaklık değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Isı geçişi olan kenarda sıcak gazların sıcaklık değişimleri, orta eksen boyunca ve izolasyon olan kenar boyunca olan değişime göre daha fazla meydana gelmektedir.

Isı geçişinin olduğu kenarda sıcak gazların çıkış sıcaklığı 870 K iken orta eksende bu değer 1210 K ve izolasyon olan kenarda 1270 K olmaktadır.

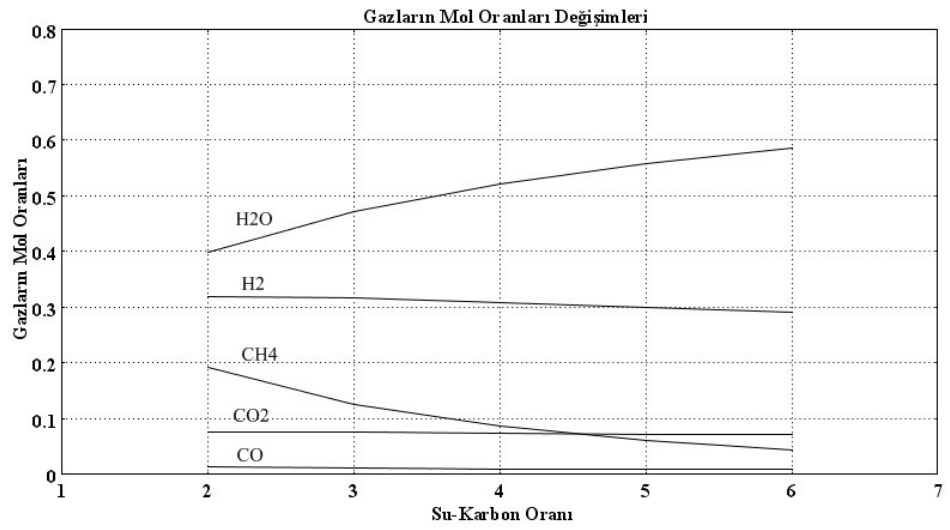


Şekil 6.8 Sıcak gazların bölgesindeki farklı kenarlardaki sıcaklık değişimi



Şekil 6.9 Gözenekli katalist bölgesindeki farklı kenarlardaki sıcaklık değişimi

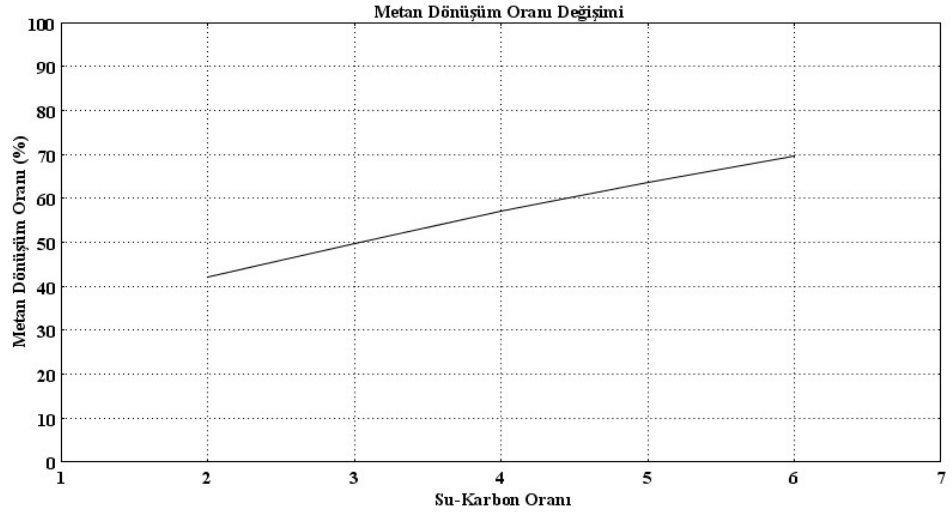
Şekil 6.9’da yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; ısı geçişi olan alt kenar üzerindeki, kanalın orta eksenini ve alt kenar ile orta eksen ortasında kalan ara eksen boyunca, buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gazların sıcaklık değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Isıtıcı gazlardan ısı geçişinin en yüksek olduğu alt kenar boyunca olan sıcaklık değişimi, reaksiyonlar nedeni ile bir miktar sıcaklık düşmesi gösteren orta eksene göre daha farklı bir değişim göstermektedir.



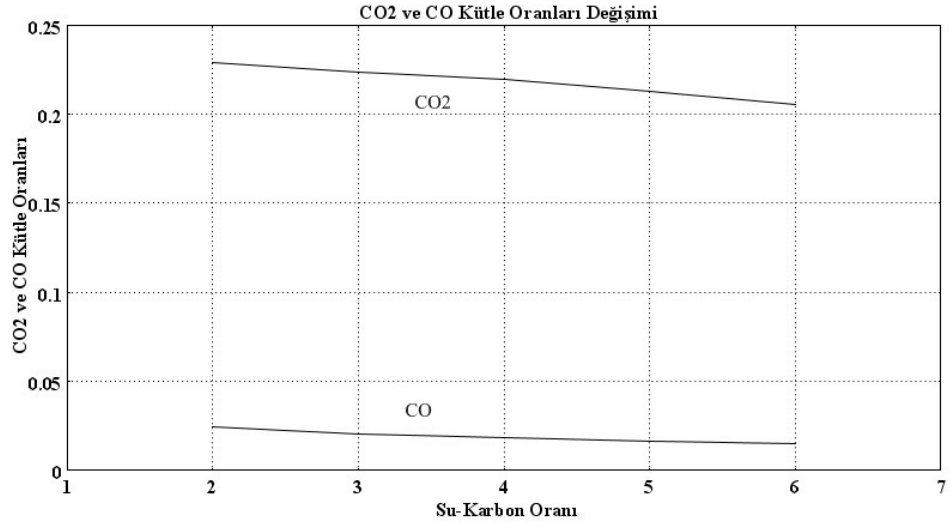
Şekil 6.10 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların mol oranları değişimi

Şekil 6.10’da yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gazların yakıt dönüştürücüden çıkıştaki mol oranları değişimleri, yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Çıkıştaki karışım içinde bulunan su buharı miktarı artan su – karbon oranı ile artmakta, bununla birlikte gaz karışımı içinde bulunan metan oranı azalmaktadır. Hidrojen mol oranı artan su – karbon oranı ile bir miktar düşmektedir. Karbonmonoksit ve karbondioksit mol oranları artan su – karbon oranı ile çok değişmemektedir.

Şekil 6.11’de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda; metan dönüşüm oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan su – karbon oranı ile metan dönüşüm oranı miktarı artmaktadır.



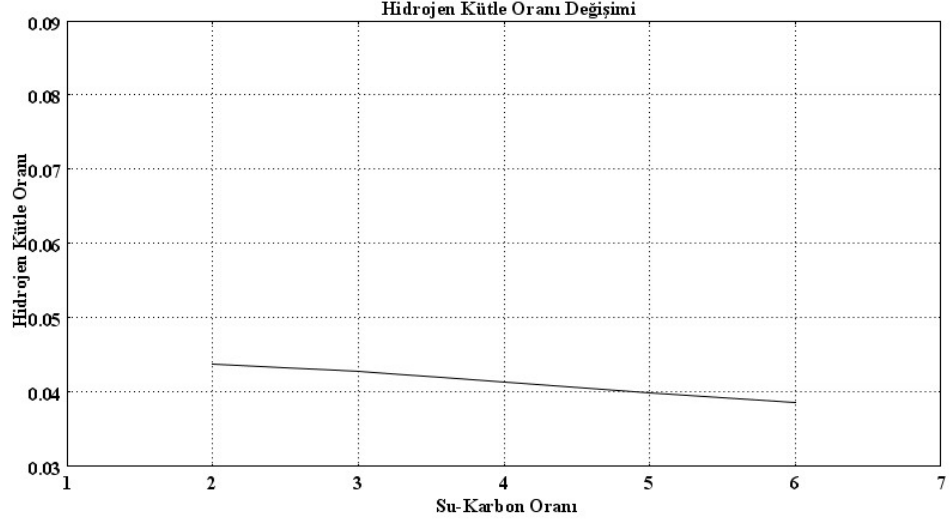
Şekil 6.11 Su-Karbon oranına bağlı olarak metan dönüşüm oranı değişimi



Şekil 6.12 Su-Karbon oranına bağlı olarak CO₂ ve CO kütle oranı değişimi

Şekil 6.12'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda; karbonmonoksit ve karbondioksit kütle oranı değişimleri,

yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan su – karbon oranı ile karbonmonoksit ve karbondioksit kütle oranları azalmaktadır.

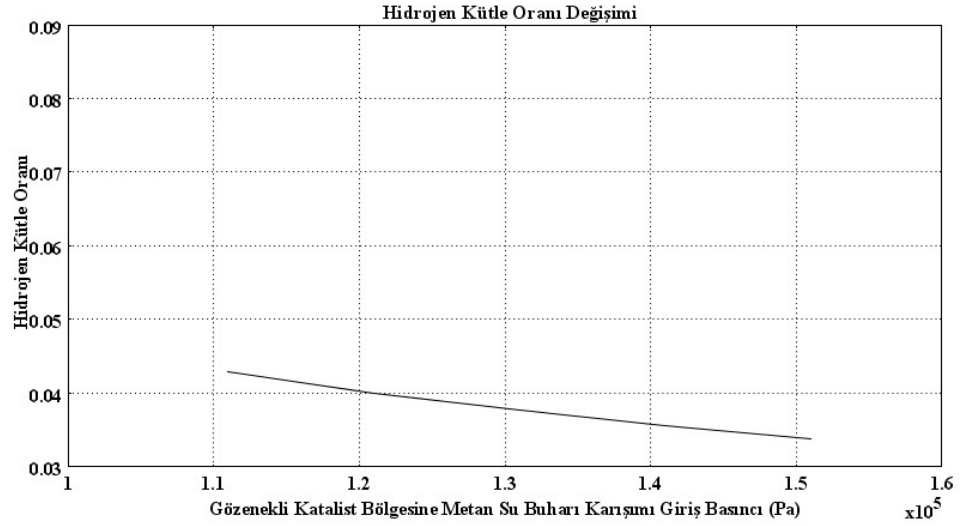


Şekil 6.13 Su-Karbon oranına bağlı olarak H₂ kütle oranı değişimi

Şekil 6.13’de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda; hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan su – karbon oranı ile hidrojen kütle oranı azalmaktadır.

Bu durumda, su – karbon oranının artması ile, istenen bir durum olan metan dönüşüm oranı artmakta, ayrıca yine istenen bir durum olan çıkış karışımındaki karbonmonoksit kütle oranı azalmaktadır. Diğer yandan çıkış karışımındaki hidrojen kütle oranı artan su – karbon oranı ile azalmaktadır. Çalışma koşulları bu durumlar göz önüne alınarak istenen yönde seçilebilir.

Şekil 6.14'te yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda; hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su buharı – metan karışımı giriş basıncına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan su buharı – metan karışımı giriş basıncı ile çıkıştaki gaz karışımı içindeki hidrojen kütle oranı azalmaktadır. Artan giriş basıncı gazların gözenekli katalist yapı içerisindeki akış hızlarını arttırmakta, fakat artan hızlar ısı alan reaksiyolar için gerekli olan ısı geçiş hızı değişmediğinden reaksiyonlar sonucu oluşan hidrojen miktarının azalmasına neden olmaktadır. Metan – su buharı besleme hızı, katalist ile gazların temas zamanı ile doğrudan ilgili olduğu için, hidrojen kütle oranının artmasında çok etkili olmaktadır.

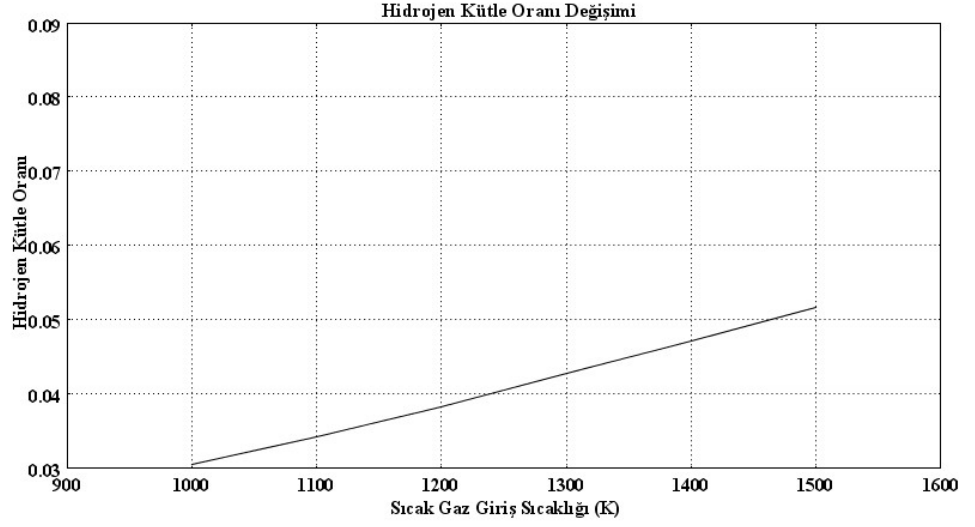


Şekil 6.14 Metan – Su Buharı karışımı giriş basıncına bağlı olarak H_2 kütle oranı değişimi



Şekil 6.15 Metan – Su Buharı karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak H_2 kütle oranı değişimi

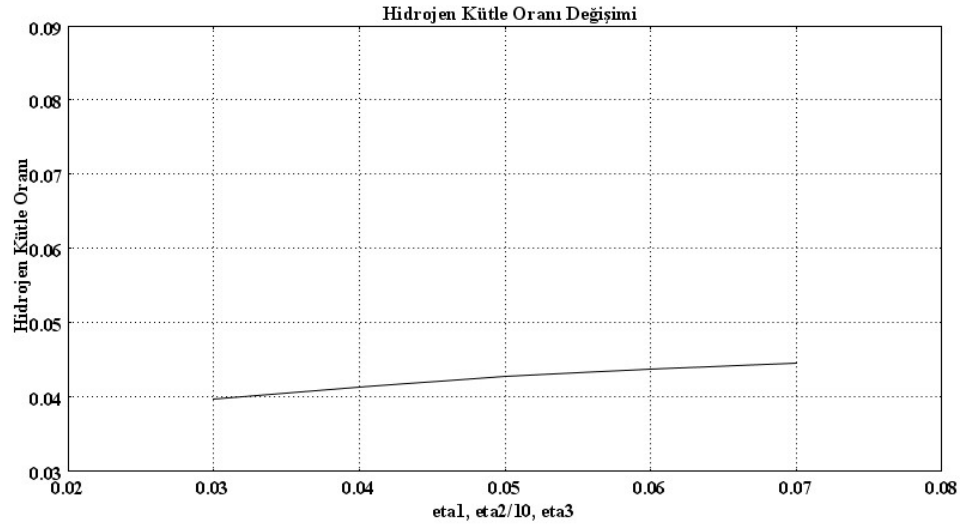
Şekil 6.15'te çıkış karışımındaki hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su buharı – metan karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan giriş sıcaklığı ile hidrojen kütle oranı artmakta fakat, buharlı yakıt dönüşümünün ısı alan reaksiyonları için gerekli ısı geçişini sağlayan ısıtıcı gazların sıcaklığı artmadığı için belli bir giriş sıcaklığından sonra sıcaklık artışı hidrojen kütle oranı artışı sağlamamaktadır.



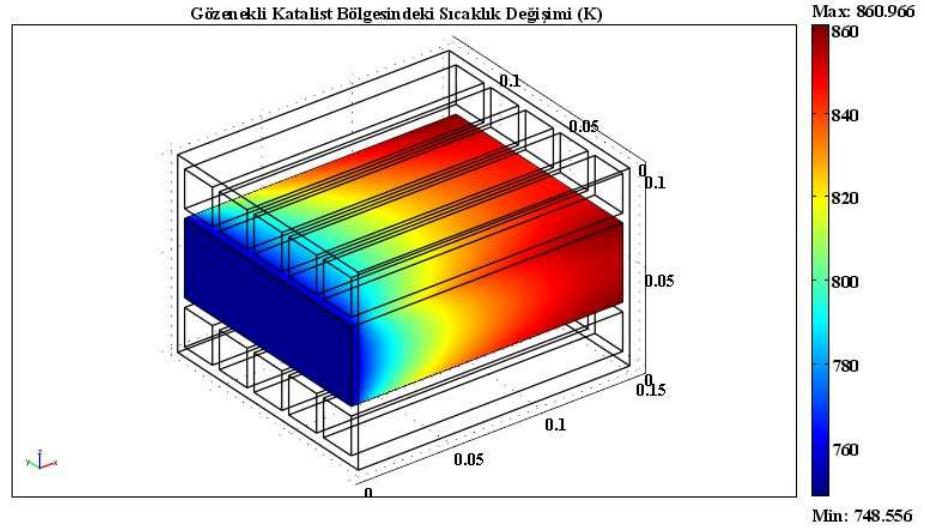
Şekil 6.16 Sıcak gazların giriş sıcaklığına bağlı olarak H₂ kütle oranı değişimi

Şekil 6.16’da yakıt dönüştürücü çıkış gaz karışımı içindeki hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki ısıtıcı gaz karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak gösterilmiştir. Isı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarının ısı geçişi ihtiyacını artıran sıcaklıklar karşıladığı için hidrojen kütle oranı artmaktadır. Fakat sıcaklık artışı yakıt dönüştürücü malzemesinin dayanım sıcaklıkları ile sınırlıdır. Diğer yandan bu çalışmada yakıt dönüştürücüye gelen sıcak gazlar yakıt pilinden çıkan yanmış gazlar olduğundan, bu gazların sıcaklığı yakıt piline bağlı olmaktadır.

Şekil 6.17’de yakıt dönüştürücü çıkış gaz karışımı içindeki hidrojen kütle oranı değişimi, buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarının etkinlik oranlarına bağlı olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarının etkinlik oranları arttıkça, hidrojen kütle oranı artmaktadır. Reaksiyon etkinlik oranları, yakıt dönüştürücü içinde katalist düzenlemesi ve katalist geometrisi ile sıkı sıkıya bağlı olduğu için yakıt dönüştürücü dizaynında bu parametrelerinde göz önünde bulundurulması gerekir.



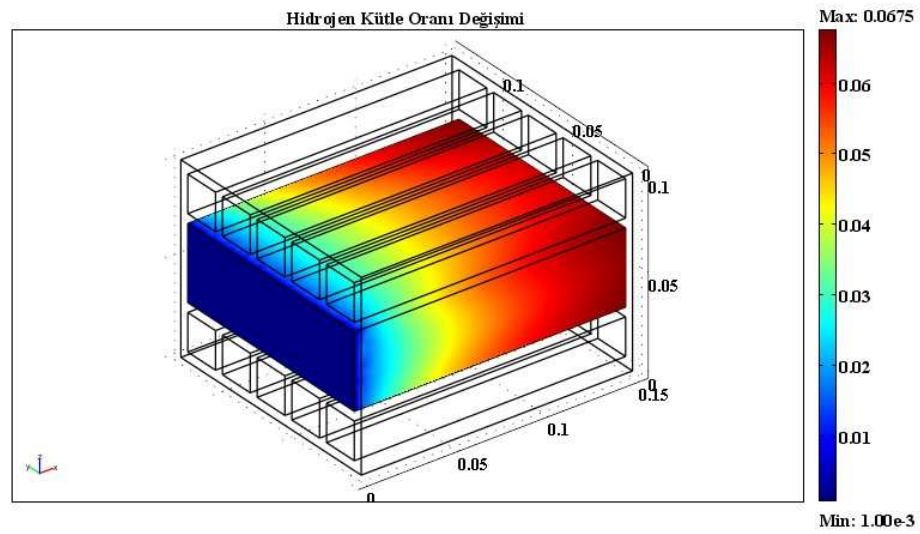
Şekil 6.17 Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları etkinlik oranlarına bağlı olarak H₂ kütle oranı değişimi



Şekil 6.18 Gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi

Şekil 6.18’de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi üç boyutlu olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümünün ısı alan reaksiyonları nedeni ile yakıt dönüştürücü girişine yakın bölgede bir miktar

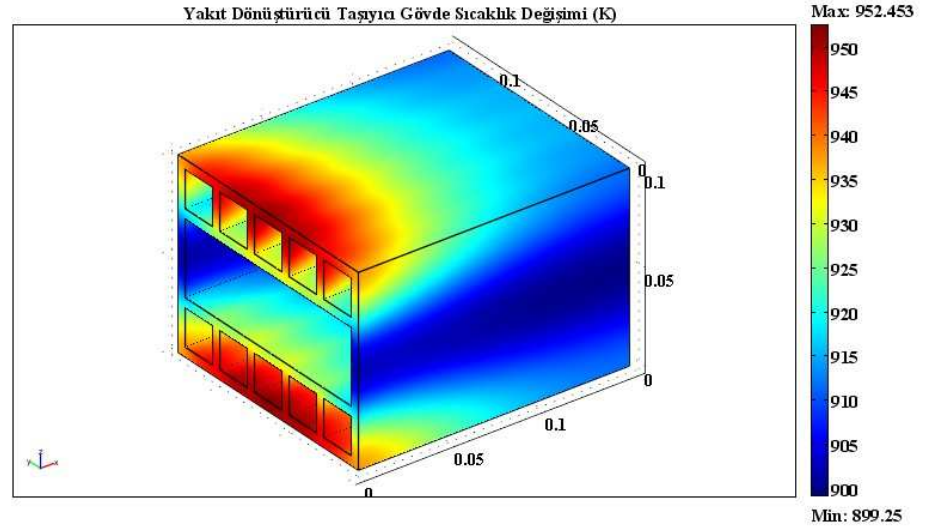
sıcaklık düşmesi görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük sıcaklık değeri 748,556 K'dir. Daha sonra alt ve üstte bulunan ısıtıcı kanallardaki sıcak gazlardan, gözenekli katalist bölgesindeki reaksiyona giren gazlara olan ısı geçişi sonucu gaz karışımının sıcaklıkları artmaktadır. Gaz karışımının yakıt dönüştürücüye giriş sıcaklığı 750 K ve yakıt dönüştürücüden çıkıştaki en yüksek sıcaklık değeri 860,966 K'dir.



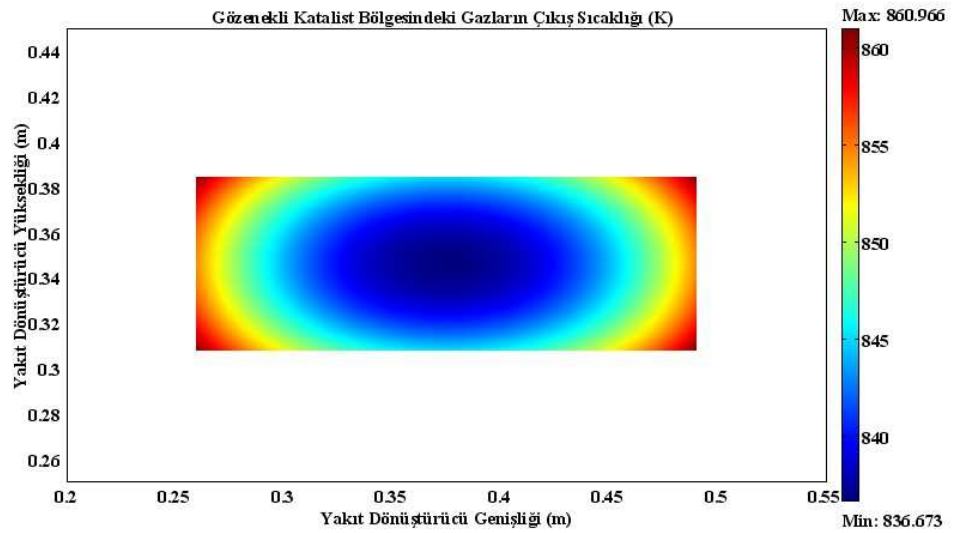
Şekil 6.19 Gözenekli katalist bölgesindeki H₂ kütle oranı değişimi

Şekil 6.19'da yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, hidrojen kütle oranı değişimi üç boyutlu olarak gösterilmiştir. Isı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları sonucunda hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Böylece girişteki hidrojen kütle oranı değeri 0,001 iken, yakıt dönüştürücü çıkışında hidrojen kütle oranının en büyük değeri 0,0675 olmaktadır. Şekil 6.5'ten görüleceği gibi giriş bölgesinde, sıcak gazlar ile metan – su buharı karışımı sıcaklıkları arasındaki fark yüksek olduğu için, ısı geçişi fazla olmakta ve buharlı yakıt dönüşümü giriş bölgesinde daha fazla olmaktadır. Böylece hidrojen üretimi giriş bölgesinde daha hızlı gelişmektedir. Yakıt dönüştürücünün ilerleyen bölgelerinde hidrojen üretim hızı azalmaktadır.

Şekil 6.20’de yakıt dönüştürücü taşıyıcı gövdesini sıcaklık değişimi üç boyutlu olarak görülmektedir. Yakıt dönüştürücü taşıyıcı gövdesinde oluşan en yüksek sıcaklık 952, 453 K’dir.

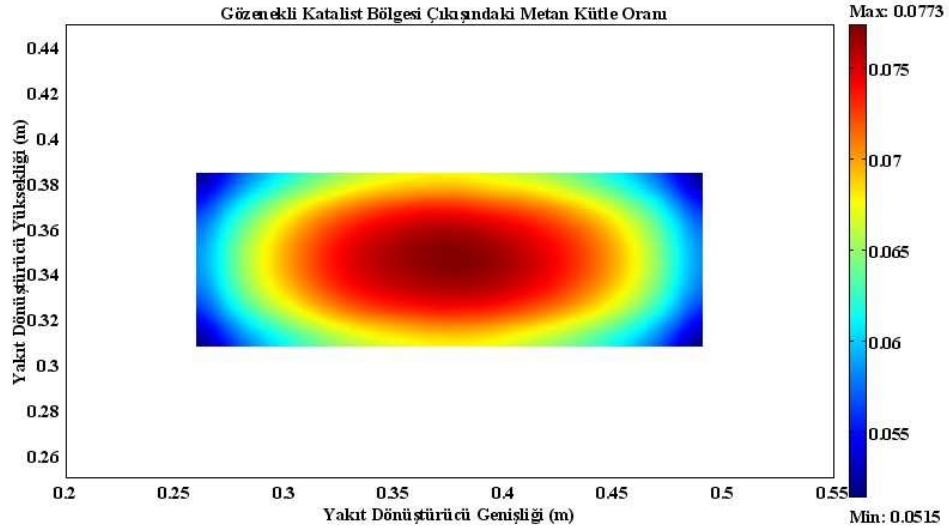


Şekil 6.20 Yakıt Dönüştürücü taşıyıcı gövde sıcaklık değişimi



Şekil 6.21 Gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki gazların sıcaklık değişimi

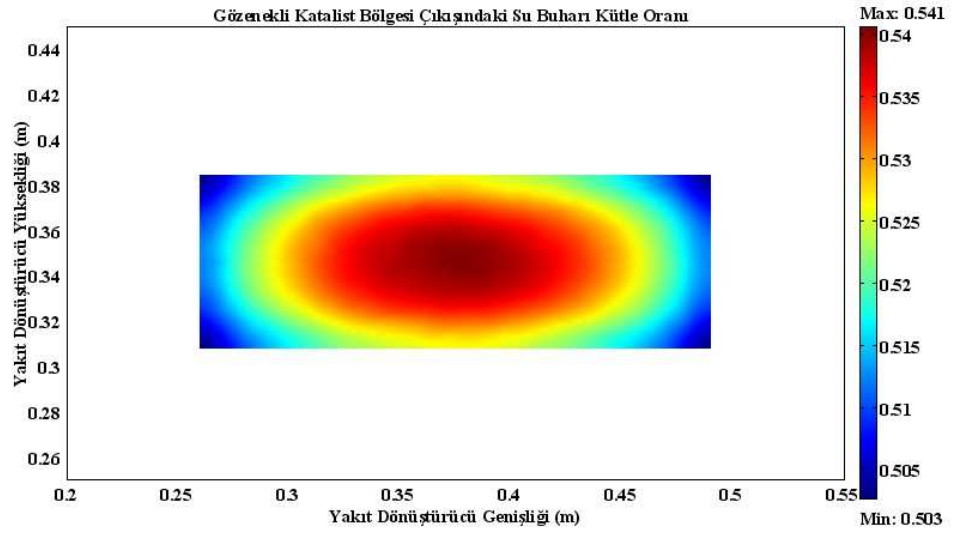
Şekil 6.21’de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki sıcaklık değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isıtıcı kanallardan olan ısı geçişi nedeni ile buralara komşu kenarlardaki sıcaklık değerlerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük sıcaklık değeri 836,673 K ve en yüksek sıcaklık değeri 860,966 K’dir.



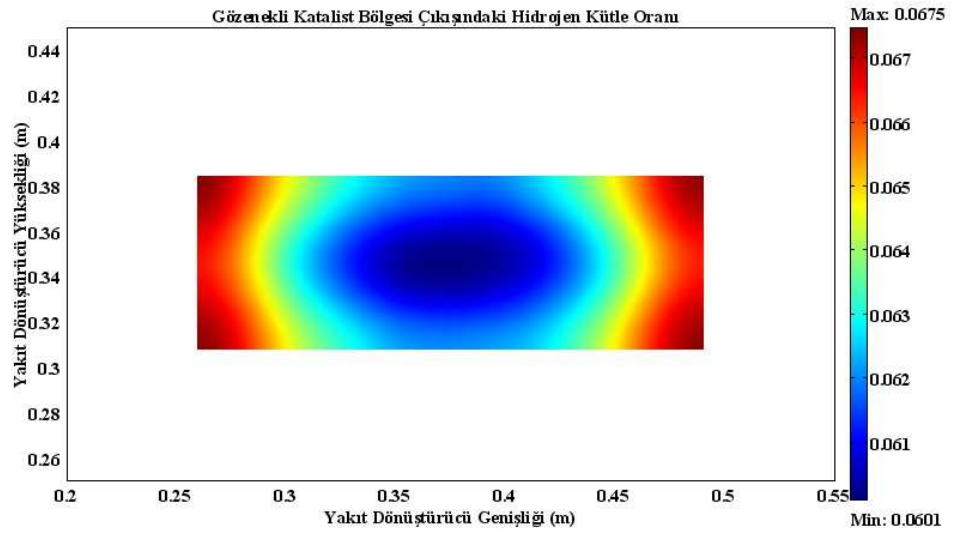
Şekil 6.22 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki metan kütle oranı değişimi

Şekil 6.22’de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki gaz karışımı içindeki metan kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isıtıcı kanallardan olan ısı geçişi nedeni ile bu bölgede ısı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları nedeni ile bu kanallara komşu kenarlardaki metan kütle oranı değerlerinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük metan kütle oranı değeri 0,0515 ve en yüksek metan kütle oranı değeri 0,0773’dir.

Şekil 6.23’de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki gaz karışımı içindeki su buharı kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isıtıcı kanallardan olan ısı geçişi nedeni ile bu bölgede ısı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları nedeni ile bu kanallara komşu kenarlardaki su buharı kütle oranı değerlerinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük su buharı kütle oranı değeri 0,503 ve en yüksek su buharı kütle oranı değeri 0,541’dir.



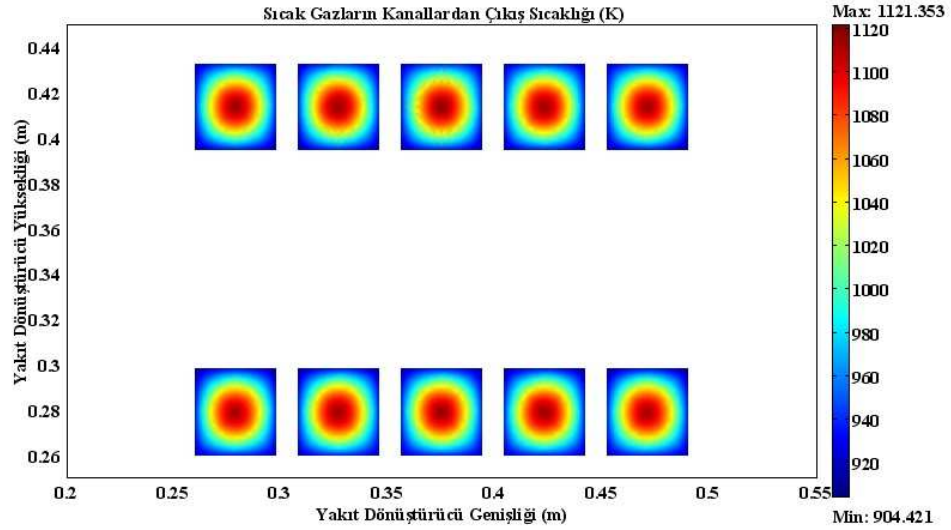
Şekil 6.23 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki su buharı kütle oranı değişimi



Şekil 6.24 Gözenekli katalis bölgesi çıkışındaki hidrojen kütle oranı değişimi

Şekil 6.24’de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesi çıkışındaki gaz karışımı içindeki hidrojen kütle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isıtıcı kanallardan olan ısı geçişi nedeni ile bu bölgede ısı alan

buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları nedeni ile bu kanallara komşu kenarlardaki hidrojen kütle oranı değerlerinin en yüksek olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük hidrojen kütle oranı değeri 0,0601 ve en yüksek su buharı kütle oranı değeri 0,0675'dir.



Şekil 6.25 Sıcak gazların kanallardan çıkış sıcaklığı değişimi

Şekil 6.25'de yakıt dönüştürücü içindeki ısıtıcı kanal bölgesi çıkışındaki gazların sıcaklık değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Isıtıcı kanallardan olan ısı geçişi nedeni ile buralara komşu kenarlardaki sıcaklık değerlerinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu bölgedeki en küçük sıcaklık değeri 904,421 K ve en yüksek sıcaklık değeri 1121,353 K'dir.

Yakıt dönüştürücü performansı üzerindeki çalışma parametrelerinin etkisi gözlenerek, en yüksek performansı verecek uygun çalışma şartları ayarlanabilir. Şekil 6.13, 6.14, 6.15, 6.16 ve 6.17'de yakıt dönüştürücü çıkışındaki hidrojen kütle oranı değişimleri, farklı model parametrelerinin farklı değerlerine bağlı olarak incelenmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi bu parametreler içinde metan – su buharı karışımının yakıt dönüştürücüye giriş sıcaklığının artırılması çıkıştaki hidrojen kütle oranının belirgin şekilde artışını sağlamaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklar hidrojen kütle oranının artmasını ve metan kütle oranının azalmasını sağlamak ile birlikte karbonmonoksit oluşumunu arttırmaktadır. Yakıt pilleri için istenmeyen bu durum tasarım aşamasında göz önünde bulundurulmalıdır. Diğer parametrelerdeki artışlarda çıkış hidrojen kütle oranını belirli oranlarda

arttırmaktadır. Bununla birlikte şekil 6.13'den görüldüğü gibi su – karbon oranı artışı çıkış hidrojen oranının düşmesine yol açmaktadır. Fakat diğer yandan şekil 6.11 ve 6.12'de görüldüğü gibi su – karbon oranı artışı, % metan dönüşüm oranını arttırmakta ve karbondioksit ve karbonmonoksit kütle oranlarını düşürmektedir.

Bu çalışmada; küçük boyutlu, ısı değiştirici tipinde, izotermal buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli kurulmuştur. Yakıt dönüştürme işlemindeki ısı alan reaksiyonlar için gerekli olan ısının, yakıt pilinden çıkan sıcak yanma gazlarından elde edilmesi düşünülmüş, böylece ısı değiştiricinin bir tarafından bu gazların geçmesi tasarlanmıştır. Isı değiştiricinin diğer tarafında içinde katalistin bulunduğu ve üzerinden metan gazı ile su buharı karışımının geçtiği gözenekli bölgenin bulunduğu tasarlanmıştır. Geliştirilen sayısal model ile deneysel bir buharlı yakıt dönüştürücü çalışma değerleri karşılaştırılmış ve sayısal modelin uygun ve yeterli olduğu görülmüştür. Kurulan sayısal model ile yakıt dönüştürücü çıkışında elde edilen hidrojen miktarı ile, değişen model parametrelerine bağlı olarak bu miktarın değişimi incelenmiştir. Sonuçlar grafikler halinde sunulmuştur. Bu sonuçlar incelenerek, yakıt dönüştürücü performansı üzerindeki çalışma parametrelerinin etkisi belirlenebilir ve en yüksek performansı verecek en uygun çalışma şartları ayarlanabilir.

Gelecekte yapılacak çalışmalarda, katalist geometrisinin ve katalistin yakıt dönüştürücü içindeki yerleşimi gözönüne alınarak, katalist ile gazlar arasındaki ısı taşınım katsayısı hesaplanabilir. Böylece katalist şeklinin ve yerleşiminin model üzerine etkisi araştırılabilir. Ayrıca buharlı dönüşüm reaksiyonları etkinlik oranlarının yakıt dönüştürücü boyunca değişimi modele dahil edilerek, değişik katalist tiplerinde etkinlik oranlarının değişimi gözlenebilir.

Bu çalışmada yakıt dönüştürücüye gelen sıcak gazlar yakıt pilinden çıkan yanmış gazlar olduğundan, bu gazların sıcaklığı yakıt piline bağlı olmaktadır. Yakıt pili ile birlikte buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modellemesi birlikte yapılarak yakıt pilinden çıkan yanmış gazların, yakıt dönüştürücü üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırılabilir.

Geliştirilen sayısal model ile değişik geometrik şekillere ve ölçülere sahip olan buharlı yakıt dönüştürücü modellerinin çalışma şartları incelenebilir. Bununla birlikte, geliştirilen sayısal model zamana bağlı olarak düzenlenerek, buharlı yakıt dönüştürücülerin devreye alma ve devreden çıkarma şartları irdelenebilir. Ayrıca

Çalışma esnasında oluşabilecek çalışma şartlarına etki eden dış etkenlere karşı buharlı yakıt dönüştürücünün vereceği tepkiler gözlenebilir.

Ek Açıklamalar A

COMSOL 3.5a UYGULAMA PROGRAMI İLE MODELLEME

Bu çalışmada, COMSOL 3.5a uygulama programında ısıtıcı kanaldan geçen gazların sıcaklık, basınç ve hız değerlerinin bulunması için;

- 1) Chemical Engineering Module > Flow with Variable Density > Weakly Compressible Momentum Transport > Weakly Compressible Navier Stokes (Steady – state analysis) bağımlı değişkenler ; u_2, v_2, w_2 ve p_2
- 2) Chemical Engineering Module > Energy Transport > Convection and Conduction (Steady – state analysis) bağımlı değişkenler ; T_2

modülleri kullanılmıştır. Gözenekli Katalist Yapı üzerinden geçen gazların sıcaklık, basınç, hız değerleri ile kütle oranlarını hesaplamak için;

- 1) Chemical Engineering Module > Momentum Transport > Porous Media Flow > Darcy's Law (Steady – state analysis) bağımlı değişkenler ; p
- 2) Chemical Engineering Module > Energy Transport > Convection and Conduction (Steady – state analysis) bağımlı değişkenler ; T
- 3) Chemical Engineering Module > Mass Transport > Maxwell-Stefan Diffusion and Convection (Steady – state analysis) bağımlı değişkenler ; $w_{CH_4}, w_{H_2O}, w_{CO_2}, w_{CO}, w_{H_2}$

modülleri kullanılmıştır. “Maxwell-Stefan Diffusion and Convection” modülü seçili iken “Physics” menüsünden açılacak “Properties” iletişim kutusunda “Equation form” listeden “Conservative” seçilir. Kimyasal reaksiyonlar sonucunda yeni maddeler üretileceği için bu seçenek mutlaka seçilmelidir.

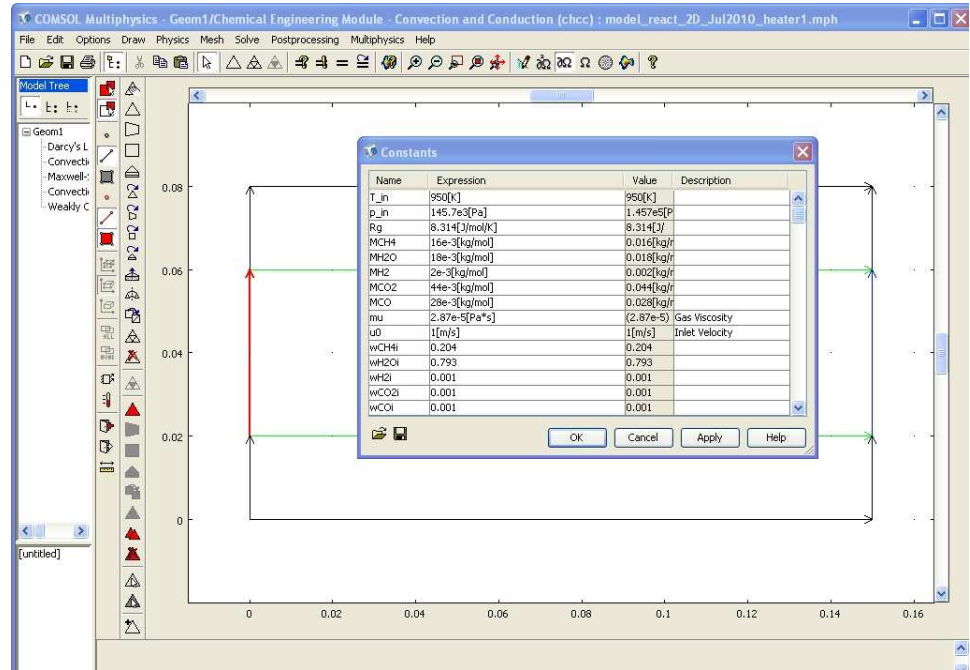
Modelin 3 boyutlu geometrisinin çiziminde aşağıdaki adımlar izlenir;

- 1) “Draw” menüsünden “Work Plane Settings” seçilir.
- 2) “Quick” sekmesi seçilir, burada “y-z plane” seçilir.
- 3) “OK” tuşuna basılarak, iletişim kutusu kapatılır.
- 4) “Options” menüsünden “Axes/Grid Settings” açılır.
- 5) “Auto” işaret kutusu temizlenir.
- 6) x ve y eksenleri maksimum ve minimum değerleri girilir;

$x \min = -10, x \max = 140, y \min = -10, y \max = 160$

- 7) “Grid” sekmesine gidilir, “Auto” seçeneği boşaltılır.
- 8) “x spacing” ve “y spacing” değerleri 5 olarak ayarlanır.
- 9) “OK” düğmesine basılarak iletişim kutusu kapatılır.
- 10) “Rectangle/Square” düğmesine basılarak (0, 0) ve (130, 100) koordinatları seçilir ve R1 çizilir.
- 11) “Rectangle/Square” düğmesine basılarak (5, 5) ve (25, 25) koordinatları seçilir ve R2 çizilir.
- 12) “Draw” araç çubuğundaki “Array” düğmesine basılır.
- 13) Çıkan iletişim kutusunda “x displacement” değeri 25 ve “Array Size x” değeri 5 olarak ayarlanır.
- 14) “OK” tuşuna basılarak iletişim kutusu kapatılır ve R3, R4, R5, R6 dörtgenleri çizilir.
- 15) “Rectangle/Square” düğmesine basılarak (5, 30) ve (125, 70) koordinatları seçilir ve R7 çizilir.
- 16) “Rectangle/Square” düğmesine basılarak (5, 75) ve (25, 90) koordinatları seçilir ve R8 çizilir.
- 17) “Draw” araç çubuğundaki “Array” düğmesine basılır.
- 18) Çıkan iletişim kutusunda “x displacement” değeri 25 ve “Array Size x” değeri 5 olarak ayarlanır.
- 19) “OK” düğmesine basılarak iletişim kutusu kapatılır ve R9, R10, R11, R12 dörtgenleri çizilir.
- 20) Klavyede “Ctrl+A” tuşlarına basılarak, tüm geometri nesneleri seçilir.
- 21) “Draw” menüsünden “Create Composite Object” iletişim penceresi açılır.
- 22) “Set Formula” alanında $R1+R2+R3+R4+R5+R6+R7+R8+R9+R10+R11+R12$ girilir.
- 23) “Keep interior boundaries” kutucuğunun seçili olduğuna emin olunarak “OK” tuşuna basılır. CO1 elde edilir.

- 24) “Draw” menüsünden “Extrude” komutu seçilir.
- 25) “Distance” alanına 150 değeri girilir.
- 26) “OK” tuşuna basılarak EXT1 elde edilir.
- 27) “Ctrl+A” tuşlarına klavyeden basılarak tüm geometri nesnelere seçilir.
- 28) “Scale” düğmesine basılır.
- 29) Tüm eksenlerdeki “Scale Factor” değeri $1e-3$ olarak girilir.
- 30) “OK” tuşuna basılarak iletişim kutusu kapatılır.
- 31) “Zoom Extents” düğmesine basılır.



Şekil A.1 Sabitlerin COMSOL programında girilmesi

Modelde kullanılan sabitler, miktarları ve açıklamaları Çizelge A.1’de verilmiştir. Çizelge A.1’de değişkenlerin miktarları yanındaki köşeli parantezler içinde birimleri yazılmıştır. Şekil A.1’de sabitlerin COMSOL programında girilmesi gösterilmiştir. Çizelge A.2’de modellemede kullanılan denklemler verilmiştir.

Çizelge A.1 Sabitler

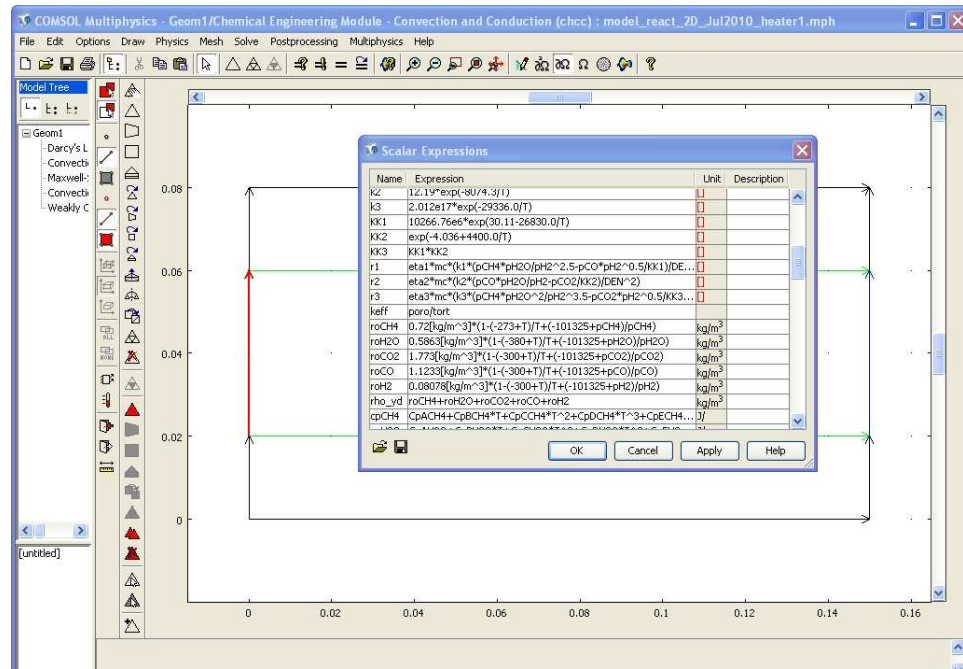
Değişken	Miktar	Açıklama
p_ref	1e5[Pa]	Referans Basinc
T_g_yp	1300[K]	Sicak Gazların Giriş Sıcaklığı
T_g_yd	850[K]	Metan ve Su Buharı Giriş Sıcaklığı
u_g_yp	1[m/s]	Sicak Gazların Giriş Hızı
h_yp	100[W/m ² /K]	Tasınım ısı transfer katsayısı
w_CH4_g	0.204[-]	Metan Giriş Kütle Oranı
w_H2O_g	0.793[-]	Su Buharı Giriş Kütle Oranı
RU	8.314[J/mol/K]	Evrensel Gaz Sabiti
MCH4	16.043e-3[kg/mol]	Metan Mol Kutlesi
MH2O	18.015e-3[kg/mol]	Su Buharı Mol Kutlesi
MCO2	44.010e-3[kg/mol]	Karbondioksit Mol Kutlesi
MCO	28.010e-3[kg/mol]	Karbonmonoksit Mol Kutlesi
MH2	2.016e-3[kg/mol]	Hidrojen Mol Kutlesi
mky	139[kg/m ³]	Katalist Yuku
p_g_yd	50[Pa]	Yakıt Donusturucu Basinc Düşümü
poro	0.47[-]	Gozeneklilik
perm	1e-10[m ²]	Gecirgenlik
tor	4[-]	Akis Yatagi
kcat	13.8 [W/m/K]	Katalist Isi İletim Katsayısı
Cpcat	850 J/kg/K	Katalist Özgül Isisi
eta1	0.05[-]	1. Reaksiyon için Etkinlik Oranı
eta2	0.05[-]	2. Reaksiyon için Etkinlik Oranı
eta3	0.05[-]	3. Reaksiyon için Etkinlik Oranı

Çizelge A.2 Denklemler

Değişken	İfade	Açıklama
r1	$\eta_1 \cdot m_{ky} \cdot k_1 \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} / p_{H_2}^{2.5} - p_{CO} \cdot p_{H_2}^{0.5} / K_1) / DEN^2$	1. Reaksiyon için Reaksiyon Oranı
r2	$\eta_2 \cdot m_{ky} \cdot k_2 \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2O} / p_{H_2} - p_{CO_2} / K_2) / DEN^2$	2. Reaksiyon için Reaksiyon Oranı
r3	$\eta_3 \cdot m_{ky} \cdot k_3 \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 / p_{H_2}^{3.5} - p_{H_2}^{0.5} \cdot p_{CO_2} / K_3) / DEN^2$	3. Reaksiyon için Reaksiyon Oranı
DEN	$1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O} / p_{H_2}$	r1, r2 ve r3 ifadelerinde geçen değişken
Mmix	$1 / (w_{CH_4} / M_{CH_4} + w_{H_2O} / M_{H_2O} + w_{H_2} / M_{H_2} + w_{CO_2} / M_{CO_2} + w_{CO} / M_{CO})$	Karışımın Kütle Oranı
rho	$p \cdot M_{mix} / RU / T$	Yoğunluk
yCH4	$w_{CH_4} \cdot M_{mix} / M_{CH_4}$	Metan mol oranı
pCH4	$y_{CH_4} \cdot p$	Metan kısmi basıncı

KCH4	$6.65e-9*\exp(4604.28/T)$	r1 ifadesinde geçen değişken
k1	$8.336e17*\exp(-28879.0/T)$	r1 ifadesinde geçen değişken
K1	$10266.76e6*\exp(30.11-26830.0/T)$	r1 ifadesinde geçen değişken
cp_mix_ref	$yCH4*cpCH4+yH2O*cpH2O+yCO2*cpCO2+yCO*cpCO+yH2*cpH2$	Karışımın molar özgül kutlesi
Cp_yd	$cp_mix_ref/Mmix$	Karışımın özgül kutlesi
eta_yd	$yCH4*mCH4/(yCH4+yH2O)*(1+(mCH4/mH2O)^{0.5}+...$	Karışımın viskozitesi
k_yd	$(yCH4*kCH4/(yCH4+yH2O)*(1+(ktrCH4/ktrH2O)^{0.5}+...$	Karışımın ısı iletim katsayısı
DCH4_H2O	$(1[Pa]*DCH4H2O*(T/1[K])^{1.75})/p$	İkili difüzyon katsayısı
DeCH4_H2O	$(poro/tort)*DCH4_H2O$	Etkin ikili difüzyon katsayısı

Modelde kullanılan denklemlerin COMSOL programına girilmesi Şekil A.2’de gösterilmiştir.



Şekil A.2 Denklemlerin COMSOL programında girilmesi

Gözenekli yapıdaki basınç hesaplamaları için altbölge ayarları;

- 1) “Physics” sayfasında “porosity”, “density”, “permeability” ve “dynamic viscosity” ifadelerine karşılık; poro, rho, perm ve eta_yd ifadeleri girilir.
- 2) “Init” sayfasında p_ref girilir.

Gözenekli yapıdaki basınç hesaplamaları için sınır değerleri;

- 1) 3 no'lu sınır için $p_{ref}+p_{g_yd}$ ve 9 no'lu sınır için p_{ref} basınç koşulları girilir.
- 2) 4 ve 6 no'lu sınırlar için "Insulation/Symmetry" sınır koşulları girilir.

Gözenekli yapıdaki sıcaklık hesaplamaları için altbölge ayarları;

- 1) "Thermal conductivity" ifadesine karşılık olarak $poro*k_{yd}+(1-poro)*k_{cat}$ ifadesi girilir.
- 2) "Density" ve "Heat capacity at constant pressure" ifadelerine karşılık; ρ ve Cp_{yd} ifadeleri girilir.
- 3) "Heat source" ifadesine karşılık $-r1*H1-r2*H2-r3*H3$ ifadesi girilir.
- 4) "Velocity field" alanına basınç modülünden karşılık gelen u_{chdl} ve v_{chdl} ifadeleri yazılır.
- 5) "Init" sayfasında T_{g_yd} girilir.

Gözenekli yapıdaki sıcaklık hesaplamaları için sınır değerleri;

- 1) 3 no'lu sınır için T_{g_yd} ve 9 no'lu sınır için "Convective Flux" sınır koşulları girilir.
- 2) 4 ve 6 no'lu sınırlar için $h_{yp}*(T2-T)$ sınır koşulları girilir.

Gözenekli yapıdaki kütle oranları hesaplamaları için altbölge ayarları;

- 1) "Density", "Pressure", "Temperature", "x-velocity" ve "y-velocity" ifadelerine karşılık sırası ile; ρ , p , T , u_{chdl} ve v_{chdl} ifadeleri girilir.
- 2) "Maxwell-Stefan diffusivity matrix" bölümüne "Edit..." tuşuna basılarak girilir ve sırası ile $DeCH4_H2O$, $DeCH4_H2$, $DeCH4_CO2$,... ifadeleri yazılır.
- 3) "wCH4" sayfasında "Molecular weight" ve "Reaction rate" ifadelerine sırası ile $MCH4$ ve $-MCH4*(r1+r3)$ ifadeleri girilir
- 4) "Init" sayfasında $wCH4i$, $wH2Oi$, $wH2i$ ve $wCO2i$ ifadeleri girilir.

Gözenekli yapıdaki kütle oranları hesaplamaları için sınır değerleri;

- 1) 3 no'lu sınırdaki "wCH4" sayfasında "Boundary condition" "Mass fraction" seçilerek "wCH4i" girilir.
- 2) 3 no'lu sınırdaki "wCH4" sayfasında "Boundary condition" "Convective flux" seçilir.
- 3) 4 ve 6 no'lu sınırlar için "Insulation/Symmetry" sınır koşulları girilir.

Isıtıcı kanallardaki basınç hesaplamaları için altbölge ayarları;

- 1) "Physics" sayfasında "density" ve "dynamic viscosity" ifadelerine karşılık; rho_heater ve eta_heater ifadeleri girilir.
- 2) "Stabilization" sayfasında "Non-isothermal flow T" ifadesine T2 yazılır.
- 3) "Init" sayfasında p_ref girilir.

Isıtıcı kanallardaki basınç hesaplamaları için sınır değerleri;

- 1) 1 ve 5 no'lu sınır için "Boundary type" listeden "Inlet" seçilir ve "Boundary condition" listeden "Laminar inflow" seçilerek u_g_yp hız koşulu girilir.
- 2) 2, 4 ve 6, 7 no'lu sınırlar için "Boundary type" "Wall" ve "Boundary condition" listeden "No slip" seçilerek sınır koşulları girilir.
- 3) 8 ve 10 no'lu sınır için "Boundary type" listeden "Outlet" seçilir ve "Boundary condition" listeden "Pressure, no viscous stress" seçilerek p_ref basınç koşulu girilir.

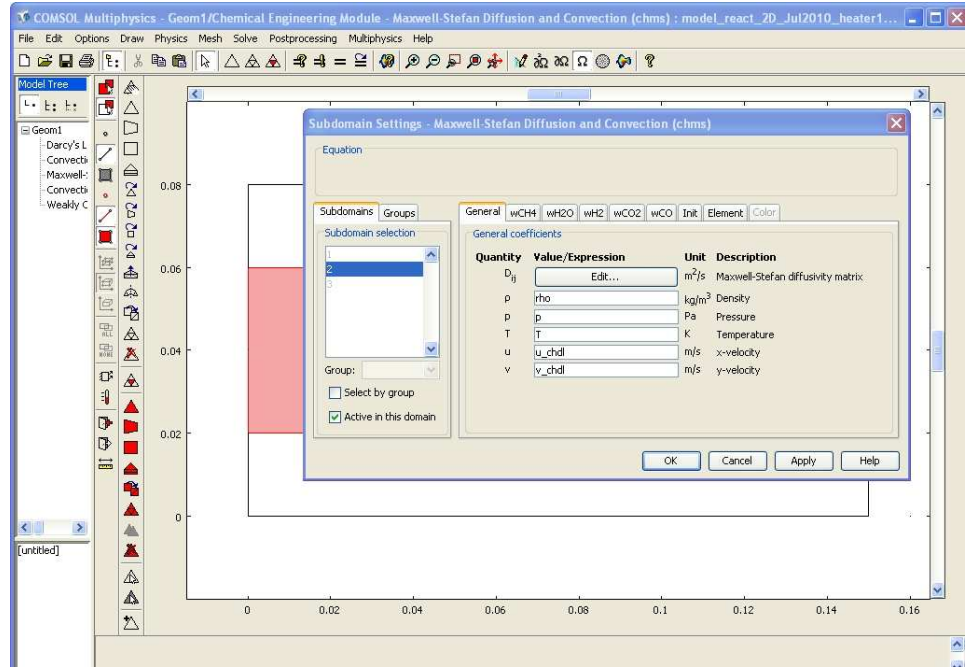
Isıtıcı kanallardaki sıcaklık hesaplamaları için altbölge ayarları;

- 1) "Thermal conductivity" ifadesine karşılık olarak k_heater ifadesi girilir.
- 2) "Density" ve "Heat capacity at constant pressure" ifadelerine karşılık; rho_heater ve Cp_heater ifadeleri girilir.
- 3) "Velocity field" alanına basınç modülünden karşılık gelen u2 ve v2 ifadeleri yazılır.
- 4) "Init" sayfasında T_g_yp girilir.

Isıtıcı kanallardaki sıcaklık hesaplamaları için sınır değerleri;

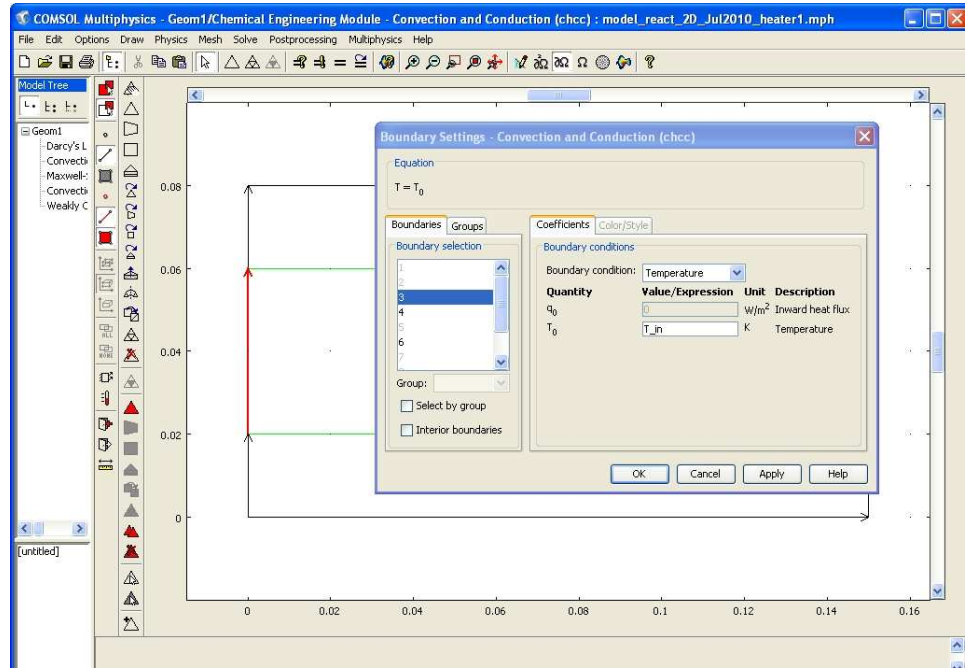
- 1) 1 ve 5 no'lu sınır için T_{g_yp} ve 8 ve 10 no'lu sınır için "Convective Flux" sınır koşulları girilir.
- 2) 4 ve 6 no'lu sınırlar için $-h_{yp}*(T_2-T)$ sınır koşulları girilir.
- 3) 2 ve 7 no'lu sınırlar için "Thermal insulation" sınır koşulları girilir.

Modüller için altbölge ayarlarının COMSOL programında girilmesi Şekil A.3'te gösterilmiştir.



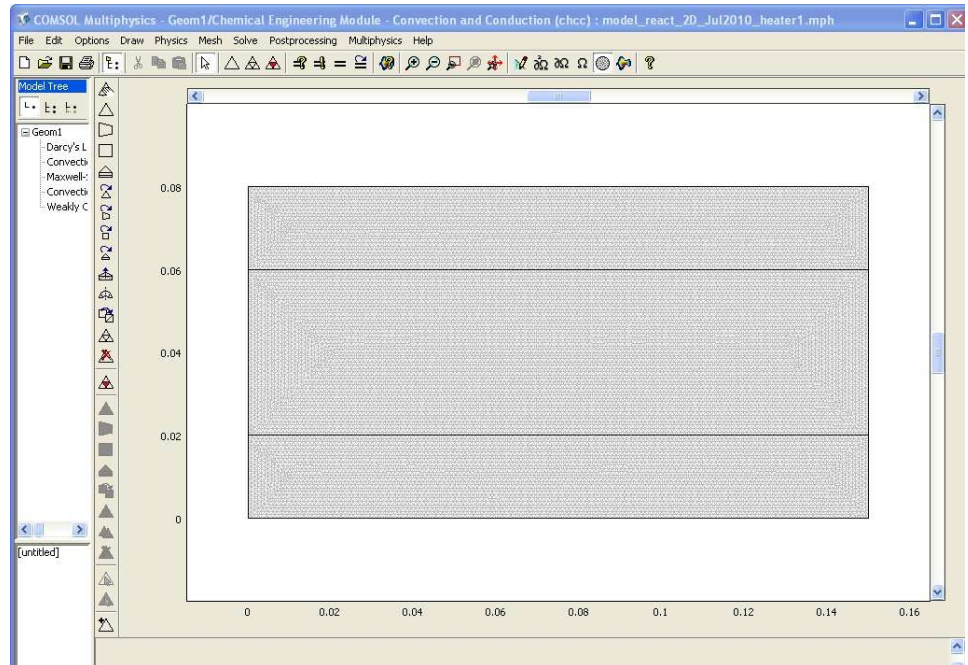
Şekil A.3 Altbölge ayarlarının COMSOL programında girilmesi

Modüller için sınır değerlerinin COMSOL programında girilmesi Şekil A.4'te gösterilmiştir.



Şekil A.4 Sınır şartlarının COMSOL programında girilmesi

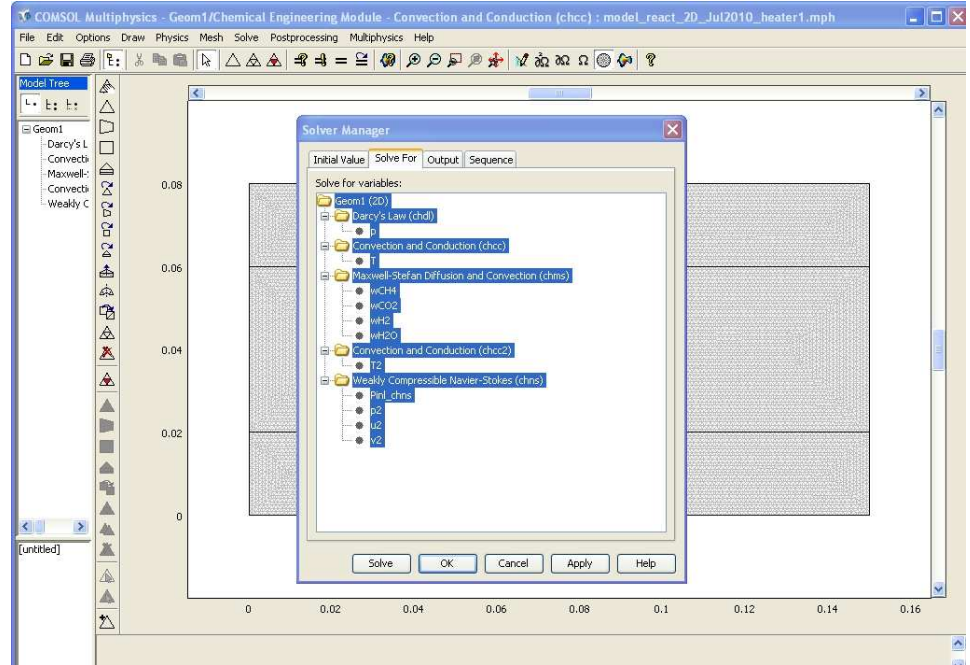
Meşlemeyi yapmak için “Mesh” menüsünden “Free mesh parameters” iletişim kutusu açılır. “Subdomain” sayfasında tüm altbölgeler seçili iken “Maximum element size” ifadesi $1e-3$ girilir ve “Remesh” tuşuna basılır. Meşlemenin COMSOL programında yapılışı Şekil A.5’te gösterilmiştir



Şekil A.5 Model geometrisinin meşlenmesi

Çözümleme yapılırken “Solver manager” iletişim kutusu açılır. “Initial value” kısmındaki “Initial value expression” seçili iken tüm sıcaklık ve basınç

modülleri ayrı ayrı çözülür ve çözümler “Store solution...” düğmesi ile saklanır. Böylece kütle oranlarını hesaplayacağımız modül için daha uygun başlangıç koşulları elde etmiş oluruz. Daha sonra “Initial value” kısındaki “Current solution” seçeneği seçilerek tüm modüller aynı anda çözülür. Şekil A.6’da “Solver Manager” sayfası gösterilmiştir.



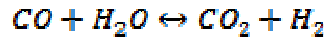
Şekil A.6 “Solver Manager” sayfası

Ek Açıklamalar B

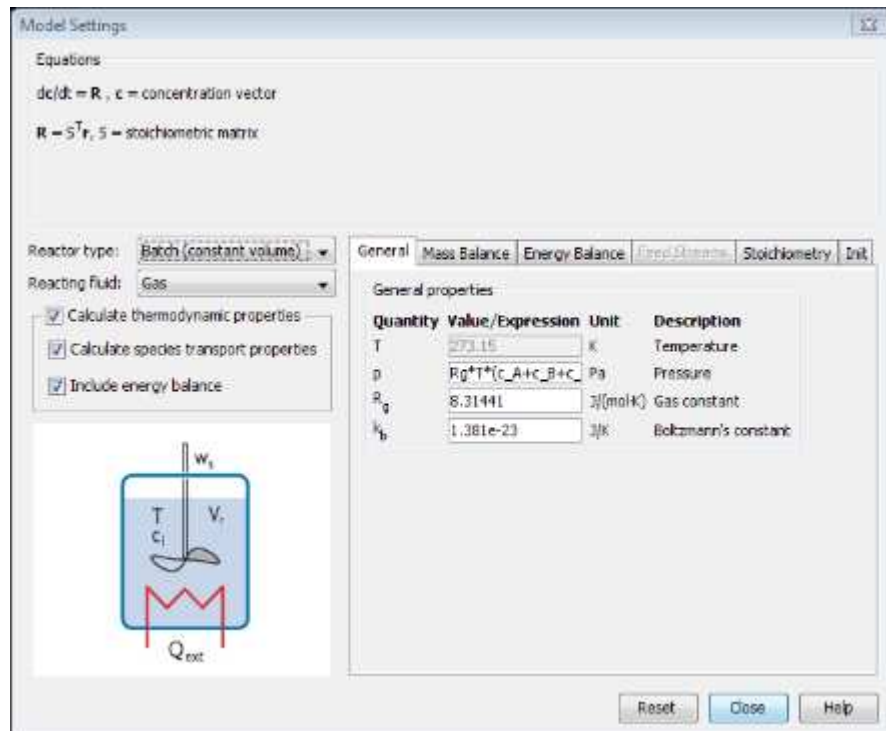
COMSOL Reaction Engineering Lab Programında

Buharlı Yakıt Dönüştürücüdeki Reaksiyonların Modellenmesi

Buharlı Yakıt Dönüştürücüde metan – su buharı karışımının katalist yapı üzerinden geçerken oluşan reaksiyonların modellenmesi için, COMSOL Reaction Engineering Lab programı kullanılmıştır. Bu reaksiyonlar;



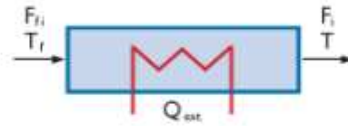
Reaction Engineering Lab’da model oluştururken, ilk olarak “Model Settings” sayfasından, model ile ilgili çeşitli ayarlamalar yapılır;



Şekil B.1 “Model Settings” sayfası

Reaktör tipi ve reaksiyona giren akışkan tipi burada belirlenir. Ayrıca programın sıcaklığa bağlı olarak termodinamik özellikleri, akış özelliklerini ve enerji dengesini hesaplayacağı burada belirtilir. Bunlara bağlı olarak, “General”, “Mass Balance”, “Energy Balance” ve “Init” sayfalarındaki değerler girilir.

Buharlı Yakıt Dönüştürücüyü modellemek için burada reaktör tipi olarak; “Plug – flow” seçilmiştir. Bu reaktör tipinde reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları ve sıcaklık konuma göre değişmektedir. Boru şeklinde düzenlemelerde aksiyal yöndeki sıcaklık ve konsantrasyon değişimlerinin gelişmesine izin verilirken, radyal yöndeki değişimlere izin verilmez.



Şekil B.2 “Plug – flow” reaktör (Comsol, 2008)

Bu reaktörde reaksiyona giren gazların kütle dengesi (Comsol, 2008);

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada; F_i gazların molar akış miktarı (mol/s), V reaktör hacmi (m^3) ve R_i de gazların reaksiyon hızı ifadesidir (mol/($m^3 \cdot s$)). Reaction Engineering Lab programı, reaksiyona giren gazların konsantrasyonlarının fonksiyonu olan reaksiyon hızı ifadelerini bulmak için öncelikle gazların konsantrasyonlarını (Comsol, 2008);

$$c_i = \frac{F_i}{v}$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada v hacimsel akış oranıdır (m^3/s). İdeal gazlar için;

$$v = \frac{R_g T}{p} \sum_i F_i$$

denklemleri ile hesaplanır (Comsol, 2008), buradan gazların konsantrasyonları,

$$c_i = \frac{P}{R_g T} \frac{F_i}{\sum_i F_i}$$

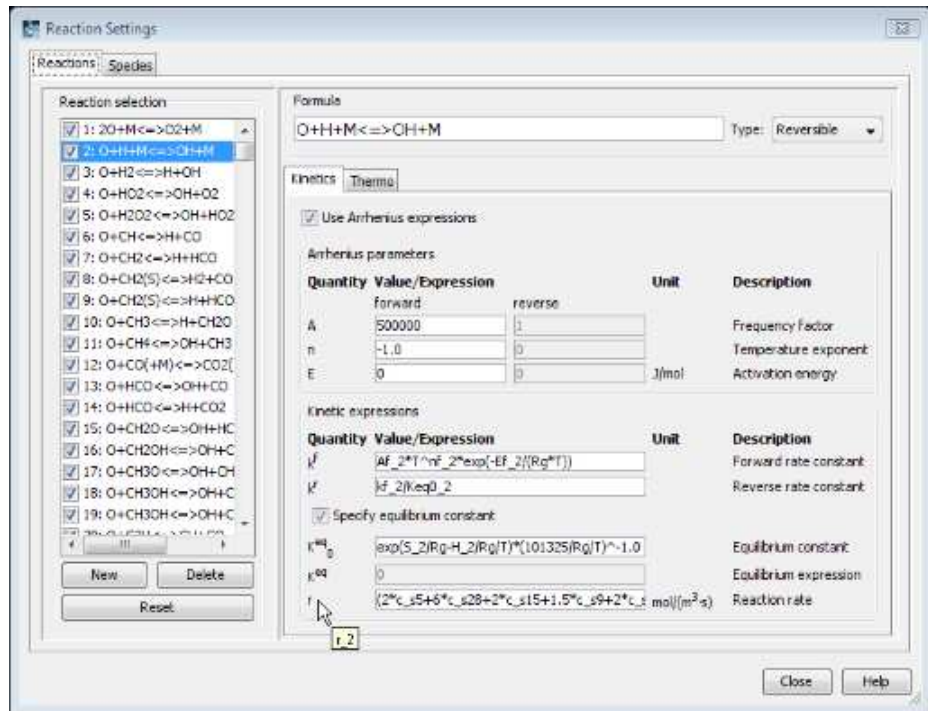
denklemleri ile hesaplanır. Böylece basınç düşmesini ihmal ederek, reaksiyona giren ideal gazlar için enerji dengesi denklemi (Comsol, 2008);

$$\sum_i F_i C_{p,i} \frac{dT}{dV} = w_s + Q + Q_{ext}$$

olur. Burada, w_i birim hacim başına dışarıdan yapılan işi ($J/(m^3.s)$), Q_{ext} birim hacim başına eklenen ısı miktarını ($J/(m^3.s)$) ve Q kimyasal reaksiyon sonucu oluşan ısı miktarını ($J/(m^3.s)$), göstermektedir ve

$$Q = -\sum_j H_j r_j$$

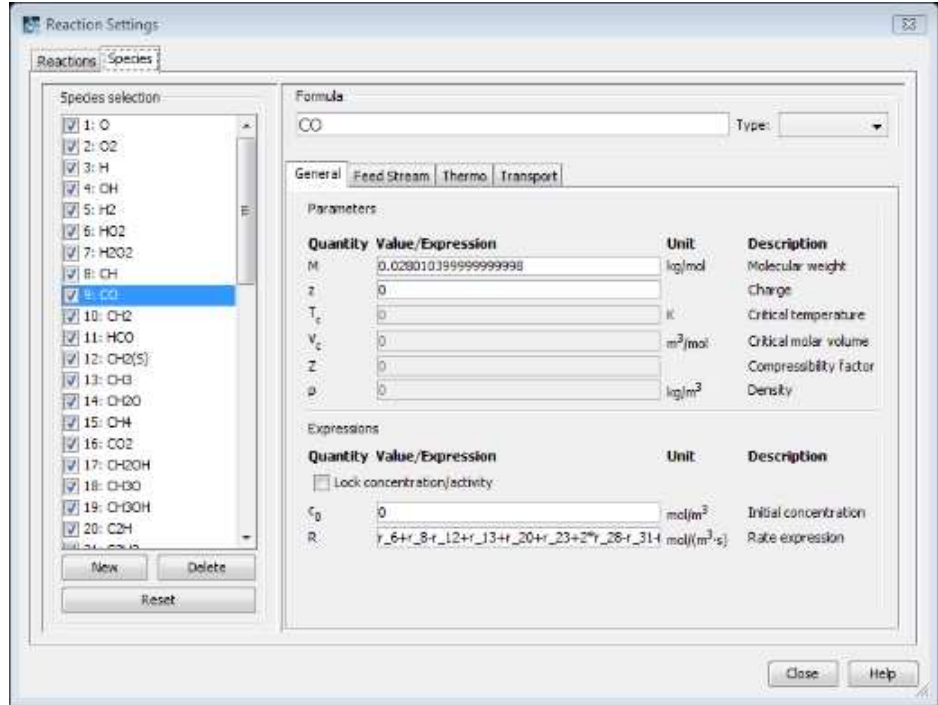
denklemleri ile hesaplanır. Bu denklemde H_j reaksiyon ısısını (J/mol) ve r_j lerde reaksiyon hızlarını ($mol/(m^3.s)$) göstermektedir. “Reaction Settings” sayfasında reaksiyonlar ile ve reaksiyona giren gazlar ile ilgili ayarlar yapılır.



Şekil B.3 “Reaction Settings” sayfası

Burada “Reactions” kısmında ve “Kinetics” bölümünde reaksiyon denklemi, reaksiyon hızı ve burada gerekli olan sabitlerin programa girişi yapılır. Reaksiyon

hızları doğrudan denklem olarak girilebileceği gibi, Arrhenius denklemleri şeklinde de girişleri yapılabilir. Ayrıca “Thermo” kısmında programa reaksiyon ısılarının girişleri yapılır.



Şekil B.4 “Species” sayfası

“Species” sayfasında “Kinetics” sayfasında yazılan reaksiyonlara bağlı olarak ortaya çıkan gazların çeşitli özelliklerinin girişi yapılır. “General” sayfasında reaksiyona giren tüm gazların mol kütlesi girişi yapılırken, “Feed Stream” sayfasında bu gazların reaktöre giriş akış miktarları yazılır. “Thermo” sayfasında;

$$C_{p,i} = R_g(a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4)$$

$$h_i = R_g\left(a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + \frac{a_5}{5}T^5 + a_6\right)$$

$$s_i = R_g\left(a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7\right)$$

ifadelerine göre, T_{int} sıcaklık aralıklarında termodinamik özelliklerinin hesaplanmasını sağlayan ve NASA polinom sabitleri adı verilen 7 adet sayıdan oluşan a_{low} ve a_{high} sayılarının girişi yapılır. Bu değerler CHEMKIN dosya formatı şeklinde bulunur, aşağıda CH₄, H₂O, CO, CO₂ ve H₂ gazları için bu değerler verilmektedir;

H2	TPIS78H	2	G	200.000	3500.000	1000.000	1
							2
							3
							4
H2O	L 8/89H	20	1	G	200.000	3500.000	1000.000
							2
							3
							4
CH4	L 8/88C	1H	4	G	200.000	3500.000	1000.000
							2
							3
							4
CO	TPIS79C	1O	1	G	200.000	3500.000	1000.000
							2
							3
							4
CO2	L 7/88C	1O	2	G	200.000	3500.000	1000.000
							2
							3
							4

“Transport” sayfasında reaksiyona giren karışımdaki gazların akış özelliklerinin hesaplanmasına yarayan, σ ; Lennard-Jones/Stockmayer potansiyeli karakteristik uzunluğu (\AA), ϵ/k_b , Lennard-Jones/Stockmayer potansiyeli minimum enerjisi (K) ve μ ; dipole moment (Debye) gibi değerlerin girişi yapılır. Çizelge B.1’de CH₄, H₂O, CO, CO₂ ve H₂ gazları için bu değerler verilmektedir;

Çizelge B.1 Gazların akış özellikleri

Gaz	σ	ϵ/k_b	μ
CH ₄	3,745	151,2	0
H ₂ O	2,64	809,1	1,88
CO ₂	3,941	195,2	0
CO	3,69	91,7	0
H ₂	2,827	59,7	0

Bu değerlere bağlı olarak çoklu sayıda gazdan oluşan bir karışımdaki ikili difüzyon katsayıları COMSOL Reaction Engineering Lab programı tarafından,

$$D_{AB} = 2.695 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sqrt{T^3(M_A + M_B)/(2 \cdot 10^3 M_A M_B)}}{p \sigma_A \sigma_B \Omega_D}$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada Ω_D kolozyon integrali;

$$\Omega_D = A(T^*)^{-B} + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] + G[\exp(-HT^*)] + \frac{0.19\delta_{AB}^2}{T^*}$$

denklemini ile hesaplanır. Burada A , B , C , D , E ve F sabitler olup bu iki denklemdeki değişkenler (Comsol, 2008);

$$T^* = k_b \frac{T}{\epsilon_{AB}}$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \epsilon_B)^{1/2}$$

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2}$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2}$$

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\epsilon \sigma^3}$$

ile verilen denklemler ile program tarafından hesaplanır. Burada T sıcaklık (K), M mol kütlesi (kg/mol) ve p basınç (Pa) olmaktadır.

Gazların dinamik viskozitesi (N.s/m²) ;

$$\eta_i = 2.669 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{T(M_i \cdot 10^3)}}{\sigma_i^2 \Omega_v}$$

denklemini ile hesaplanır, burada Ω_v kolozyon integrali;

$$\Omega_v = A(T^*)^{-B} + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] + \frac{0.20\delta^2}{T^*}$$

ile hesaplanır, buradaki A , B , C , D , E ve F sabitler olup diğer değişkenler;

$$T^* = k \frac{T}{\epsilon}$$

$$\delta = \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\epsilon \sigma^3}$$

ifadeleri ile hesaplanır. Bunlara bağlı olarak karışımın dinamik viskozitesi;

$$\eta_{\text{fluid}} = \sum_{i=1} \frac{x_i \eta_i}{\sum_{j=1} x_j \phi_{ij}}$$

denklemini ile hesaplanır, x_j ler karışımdaki gazların mol oranları ve ϕ_{ij}

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0.5}}$$

ile hesaplanır (Comsol, 2008).

Karışımdaki gazların ısı iletim katsayıları Stiel – Thodos denklemini;

$$k = \frac{\eta}{M} (1.15 C_p + 0.88 R_g)$$

ile hesaplanır (Comsol, 2008). Karışımın ısı iletim katsayısı ise;

$$k_{\text{fluid}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1} x_i k_i + \left(\sum_{i=1} \frac{x_i}{k_i} \right)^{-1} \right]$$

denklemini ile hesaplanır. Karışımın yoğunluğu ve ısı kapasitesi ise, karışımı oluşturan gazların yoğunlukları ve ısı kapasitelerine, mol kütlelerine ve mol oranlarına bağlı olarak (Comsol, 2008);

$$\rho_{\text{fluid}} = \frac{p}{R_g T} \sum_i x_i M_i$$

$$c_{p\text{fluid}} = \frac{\sum_i x_i C_{p,i}}{\sum_i x_i M_i}$$

denklemleri ile hesaplanır.

Burada birçok borudan oluşan fırın ısıtılmalı endüstriyel tipteki bir Buhar Yakıt Dönüştürücü geometri ve çalışma değerleri kullanılarak modelin COMSOL Reaction Engineering Lab'da modellenmesi yapılmıştır.

Reaktör Boyu $L = 10$ m

Reaktör Çapı $d_i = 0,09$ m

Gazların Reaktöre Giriş Sıcaklığı $T_{\text{in}} = 873$ K

Gazların Reaktöre Giriş Basıncı $p_{in} = 2020$ kPa

Gazların Reaktörden Çıkış Basıncı $p_{out} = 1900$ kPa

Katalist Yüğü $m_{cl} = 1016,4$ kg_{cat} / m³

Birim yüzey için Eklenen Isı $q_b = 1000$ W/m²

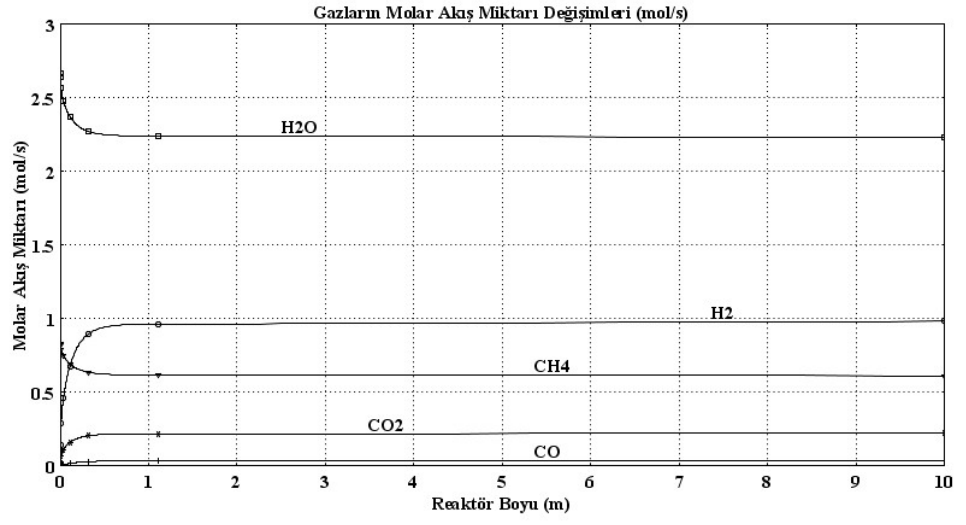
CH₄ gazı Akış Miktarı $F_{CH_4} = 3$ kmol/h

Buhar Karbon Oranı $S/C = 3,195$

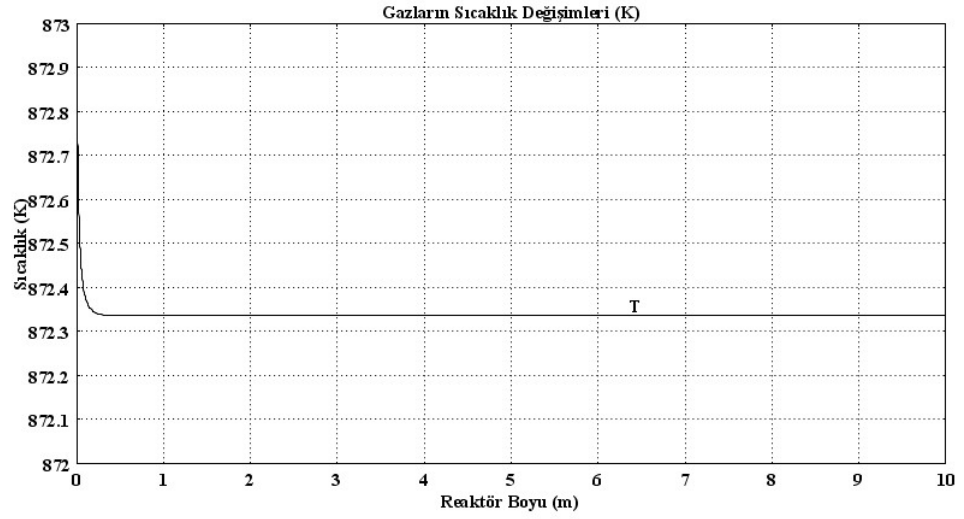
Gaz Mol Oranları $y_i = 0,228; 0,728; 0,008; 0,002; 0,028$; $i = CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2$

Bu çalışma koşulları altında gazların reaktördeki molar akış miktarları değişimi, reaktör içindeki sıcaklık ve basınç değişimleri sırası ile Şekil B.5, B.6 ve B.7’de verilmiştir.

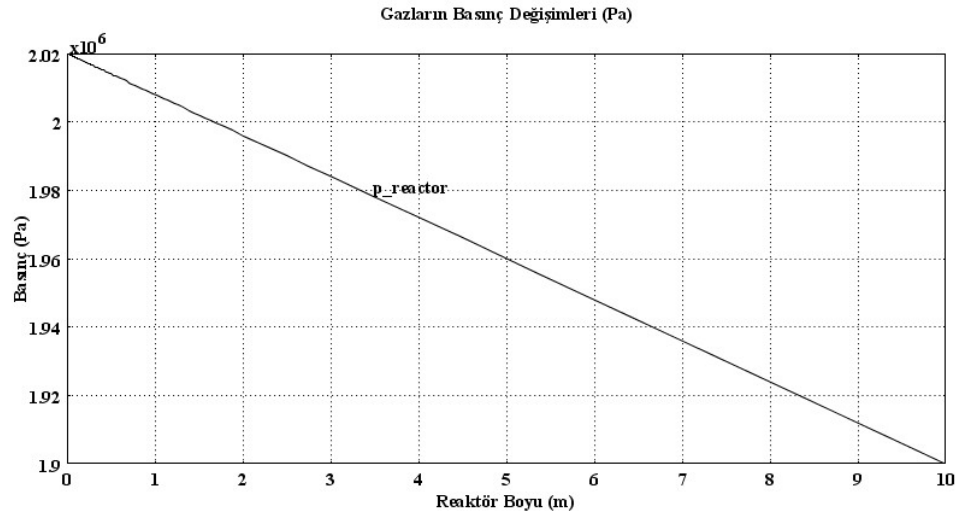
COMSOL Reaction Engineering Lab modülü, reaktörlerin iki ve üç boyutlu modellerinin tasarımını yapılmadan önce, reaktör sıcaklığı, basıncı, hacimi gibi bazı çalışma koşullarının belirlenmesi için ön çalışma olarak kullanılabilir.



Şekil B.5 Gazların reaktör boyunca molar akış miktarı değişimleri



Şekil B.6 Gazların reaktör boyunca sıcaklık değişimleri



Şekil B.7 Gazların reaktör boyunca basınç değişimleri

KAYNAKLAR DİZİNİ

- BASF The Chemical Company**, ‘Catalysts’, <http://www.catalysts.basf.com/Main/download.axd/a7d4e9dd240c4782bdb630578ddc1249.pdf?d=BF-8493> (Erişim Tarihi : 26 Temmuz 2010).
- Baytaş, A.C.**, 2006, Gözenekli ortamlarda taşınım olayı, *itüdergisi/c fen bilimleri*, 4(1):3–13.
- Bear, J. and Bachmat, Y.**, 1990, Introduction to modelling of transport phenomena in porous media, Kluwer Academic, Dordrecht.
- Comsol Multiphysics 3.5a Chemical Engineering Module User’s Guide.**, 2008, Comsol AB, Sweden, 295p.
- Comsol Reaction Engineering Lab User’s Guide.**, 2008, Comsol AB, Sweden, 134p.
- Çengel, Y.A. and Boles, M.A.**, 2008, Thermodynamics : An Engineering Approach, McGraw Hill, New York, 976p.
- Çoban, M.T.**, 2007, 20 kW çıkışlı, doğal gaz yakıtlı, katı oksitli yakıt pili sistemi dizayn parametrelerinin oluşturulması ve sistem performanslarının hesabı (yayımlanmamış).
- Davies, J., and Lihou, D.**, 1971, Optimal Design of Methane Steam Reformer. *Chemical Process Engineering*, 52: 71 – 80.
- De Deken, J.C., Devos, E.F., and Froment, G.F.**, 1982, Steam Reforming of Natural Gas; Intrinsic Kinetics, Diffusional Resistances and Reactor Design. *Chemical Reaction Engineering. ACS Symp. Ser.* 196: 181.
- Ding, Y., and Alpay, E.**, 2000, Adsorption-enhanced steam-methane reforming, *Chemical Engineering Science*, 55:3929–3940.
- Donald, A.N., and Bejan, A.**, 2006, Convection in Porous Media, Springer, USA, 640p.
- Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü**, ‘Yakıt Pilleri’, http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/hidrojen/yakit_pilleri.html (Erişim Tarihi: 22 Temmuz 2010).
- Elnashaie, S.S.E.H., Adris, A.M., Al-Ubaid, A.S., and Soliman, M.A.**, 1990, On the Nonmonotonic Behavior of Methane Steam Reforming Kinetics. *Chemical Engineering Science*. 45: 491.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Elnasheie, S.S.E.H., Adris, A.M., Soliman, M.A., and Al-Ubaid, A.S.**, 1992, Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas using Heterogeneous Models, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70: 786 – 793.
- Elnashaie, S.S.E.H., and Elshishini, S.S.**, 1993, Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Catalytic Fixed Bed Reactors, Gordon and Breach, Amsterdam.
- Erdener, H., Erkan, S., Eroğlu, E., Gür, N., Şengül, E., ve Baç, N.**, 2007, Sürdürülebilir Enerji ve Hidrojen, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, 105s.
- Ergün, S.**, 1952, Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering and Progress*, 8:89-94.
- Federer, J.I., Kim, H.E. and Moorhead, A.J.**, 1991, Corrosion of SiC and oxide-composite ceramics by a simulated steam-reformer, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 31p.
- Ferreira, R.M.Q., Maruques, M.M., Babo, M.F., and Rodrigues, A.E.**, 1992, Modeling of the Methane Steam Reforming Reactor with Large Pore Catalyst.. *Chemical Engineering Science*, 47 (9 – 11): 2909 – 2914.
- Froment, G.F., and Bischoff, K.B.**, 1990, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley and Sons, Canada, 664p.
- Gateau, P.**, 2007, Design of Reactors and Heat Exchange Systems to Optimize a Fuel Cell, Comsol Conference, Grenoble.
- Golebiowski, A., and Walas, T.**, 1973, Thermal Process in Catalytic Reforming of Methane with Water Vapor. *International Chemical Engineering*, 13: 133 – 139.
- Haldor Topsoe**, ‘Steam Reforming’, http://www.topsoe.com/business_areas/ammonia/processes/steam_reforming.aspx, (Erişim Tarihi : 26 Temmuz 2010).
- Hoang, D.L., Chan, S.H., and Ding, O.I.**, 2005, Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, *Chemical Engineering Journal*, 112:1–11.
- Hossain, M.A.**, 1988, Best Conditions to Make Syngas. *Hydrocarbon Process*, 67: 76.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hyman, M.H.**, 1968, Simulate Methane Reformer Reactions. *Hydrocarbon Process*, 47: 131.
- Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A., Sazonov, V.A., Tsykoza, L.T., Shikina, N.V., Kuznetsov, V.V., Ushakov, V.A., Mishanin, S.V., Kozhukhar, N.G., Russo, G., and Deutschmann, O.**, 2003, Study of catalysts for catalytic burners for fuel cell power plant reformers, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(3):461–467.
- Incropera, F.P., and DeWitt, D.P.**, 1990, Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley and Sons, Singapore, 919p.
- İbrahimoğlu, B.**, 2008, Hidrojenli Enerji Üreteçleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 195s.
- Jahn, H.J., and Schroer, W.**, 2005, Dynamic simulation model of a steam reformer for a residential fuel cell power plant, *Journal of Power Sources*, 150:101–109.
- James, L., and Dicks, A.**, 2003, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley and Sons, Canada, 257p.
- Kirillov, V.A., Fadeev, S.I., Kuzin, N.A., and Shigarov, A.B.**, 2007, Modeling of a heat-coupled catalytic reactor with co-current oxidation and conversion flows, *Chemical Engineering Journal*, 134:131–137.
- Küçükçalı, R.**, 2008, Yenilenebilir Enerjiler Alternatif Sistemler, ISISAN Çalışmaları No.375, 704s.
- Liu, S., and Masliyah, J.H.**, 1999, Non-linear flows in porous media, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86: 229–252.
- Mei, H., Li, C., Ji, S., and Liu, H.**, 2007, Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling, *Chemical Engineering Science*, 62:4294–4303.
- Pedernera, M.N., Pina, J., Borio, D.O., and Bucala, V.**, 2003, Use of a Heterogeneous Two Dimensional Model to Improve The Primary Steam Reformer Performance. *Chemical Engineering Science*, 94: 29 – 40.
- Plehiars, P.M., and Froment, G.F.**, 1989, Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Steam Reforming Furnace. *Chemical Engineering Technology*, 12: 20.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J.P.**, 2007, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, Singapore, 768p.
- Ridler, D.E., and Twigg, M.V.**, 1989, Steam Reforming. *Catalyst Handbook*, Editor; Twigg, M.V., Wolfe, London.
- Rostrup-Nielsen, J.R.**, 1984, Catalytic Steam Reforming. *Catalysis – Science and Technology*. Editors; Anderson, A.R. And Boudart, M.Springer, Berlin, Vol. 5.
- Ryu, J.H., Lee, K.W., La, H., Kim, H.J., Yang, J.I., and Jung, H.**, 2007, Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming, *Journal of Power Sources*, 171:499–505.
- Seo, Y.S., Seo, D.J., Seo, Y.T., and Yoon, W.L.**, 2006, Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor, *Journal of Power Sources*, 161:1208–1216.
- Siddle, A., Pointon, K.D., Judd, R.W., and Jones, S.L.**, 2003, Fuel Processing for Fuel Cells – A Status Review and Assessment of Prospects, Advantica Ltd., 124p.
- Singh, C.P.P., and Saraf, D.N.**, 1979, Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Developments*, 18: 30.
- Soliman, M.A., Elnashaie, S.S.E.H., Al-Ubaid, A.S., and Adris, A.M.**, 1988, Simulation of Steam Reformers for Methane. *Chemical Engineering Science*, 43: 1801.
- Trimm, D.L.**, 1997, Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reactions. *Catalyst Today*, 37: 233.
- Türkiye Çevre Vakfı**, 2006, Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji Kaynakları, Ankara, 368s.
- Yaws, C.L.**, 1999, Chemical Properties Handbook, McGraw Hill, New York, 780p.
- Yu, Y.H., and Sosna, M.H.**, 2001, Modeling for industrial heat exchanger type steam reformer. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(1):127–132.
- Wagner, E.S., and Froment, G.F.**, 1992, Steam Reforming Analyzed. *Hydrocarbon Process*, 71: 69.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Xu, J., and Froment, G.F., 1989, Methane Steam Reforming, *A.I. Ch. E. Journal*, 35:88–103.

Zamaniyan, A., Zoghi, A.T., and Ebrahimi, H., 2007, Software development for design and simulation of terraced wall and top fired primary steam reformers, *Computers and Chemical Engineering*, 14p (in press).

Zanfir, M., and Gavriilidis, A., 2003, Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor, *Chemical Engineering Science*, 58:3947–3960.

Zhang, S.W., and Yu, Y.G., 1995, Simulation, Analysis and Optimization of a Steam Reforming Process for a Large Scale Ammonia Plant. *China Journal of Chemical Engineering*, 3: 223.

Zhang, Q., Nakaya, M., Ootani, T., Takahashi, H., Sakurai, M., and Kameyama, H., 2007, Simulation and experimental analysis on the development of a co-axial cylindrical methane steam reformer using an electrically heated alumite catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:3870–3879.

ÖZGEÇMİŞ

Özer ÖĞÜÇLÜ, 1973 yılında İzmir’de doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini İzmir’de tamamlamıştır. 1990 yılında girdiği DEÜ Makine Mühendisliği Bölümü’nden 1994 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji ABD’de başladığı yüksek lisans eğitimini 1998 yılında tamamlamıştır. 1995 – 1998 yılları arasında ISIGÜN Mühendislik firmasında çalışmıştır. Askerlik görevini 1999 yılında Ankara’da yapmıştır. Askerlik sonrası kısa bir süre TEBA ISK firmasında çalıştıktan sonra, 2001 – 2008 yılları arasında PETKİM Petrokimya Holding A.Ş. firmasında Enerji Müdürlüğüne bağlı olarak Güç Santralinde Bakım Mühendisi olarak görev yapmıştır. 2008 yılından bu yana Ege Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Termodinamik ve Enerji laboratuvarlarında Mühendis olarak çalışmaktadır.

