

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(DOKTORA TEZİ)**

**JEOTERMAL ESASLI HİDROJEN  
ÜRETİM SİSTEMLERİNİN EKSERJİ VE  
EKSERGOEKONOMİK ANALİZİ**

**Mustafa Tolga BALTA**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Arif HEPBAŞLI**

**İkinci Danışmanı : Prof.Dr. İbrahim DİNÇER**

**Makina Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Bilim Dalı Kodu : 625.04.00**

**Sunuş Tarihi : 02.07.2010**

**Bornova-İZMİR**

**2010**



Mustafa Tolga Balta tarafından doktora tezi olarak sunulan “Jeotermal Esaslı Hidrojen Üretim Sistemlerinin Ekserji ve Eksergoekonomik Analizi” 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 02/07/2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:**

**İmza**

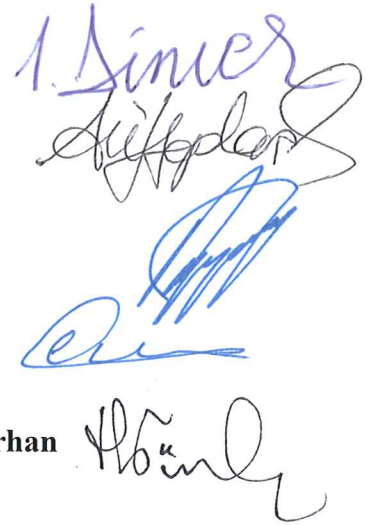
**Jüri Başkanı** : Prof.Dr. İbrahim Dinçer

**Raportör Üye** : Prof. Dr. Arif Hepbaşlı

**Üye** : Prof. Dr. Ali Güngör

**Üye** : Doç.Dr. Aytunç Erek

**Üye** : Yrd.Doç.Dr. Hüseyin Günerhan





**ÖZET****JEOTERMAL ESASLI HİDROJEN ÜRETİM SİSTEMLERİNİN  
EKSERJİ VE EKSERGOEKONOMİK ANALİZİ**

BALTA, Mustafa Tolga

Doktora Tezi, Makina Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticileri: Prof. Dr. Arif HEPBAŞLI, Prof. Dr. İbrahim DİNÇER

Temmuz 2010, 148 sayfa

Bu çalışmada, (i) jeotermal sahadan direk hidrojen üretimi, (ii) elektroliz ile hidrojen üretimi, (iii) termokimyasal ve hibrit çevrimler ile hidrojen üretimi olmak üzere potansiyel jeotermal-hidrojen üretim metotları belirlenmiştir. Literatür taraması yapıldıktan sonra jeotermal ile ilişkilendirilebilecek altı adet düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler belirlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada ayrıca elektroliz ile hidrojen üretim metotlarından yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji analizi yapılarak sistemin performansı incelenmiş ve 230 °C'de jeotermal kaynak kullanılması halinde sistemin enerji ve ekserji verimi % 87 ve % 86 bulunmuştur. Klasik elektroliz sistemleri ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Ayrıca yapılan çalışmada, belirlenen düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimlerin enerji ve ekserji analizi yapılmış ele alınan çevrimler arasında en yüksek enerji ve ekserji verimine sahip olan çevrimin bakır-klor çevrimi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmada bakır-klor çevrimi ayrıntılı olarak incelenmiş ve jeotermal güç santrali ile ilişkilendirilmesi durumunda sistemin enerji ve ekserji verimleri irdelenmiştir. İncelenen bakır-klor çevrimine eksergoekonomik analiz uygulanarak hidrojenin birim maliyeti ve kayıplar ile yatırım maliyeti arasındaki ilişki belirlenmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Jeotermal enerji, hidrojen üretimi, verim, enerji, ekserji.



**ABSTRACT****EXERGY AND EXERGOCHEMICAL ANALYSES OF  
GEOTHERMAL BASED HYDROGEN PRODUCTION SYSTEMS**

BALTA, Mustafa Tolga

PhD Thesis in Mechanical Engineering

Supervisors: Prof. Dr. Arif HEPBASLI, Prof. Dr. Ibrahim DINCER

July 2010, 148 pages

In this study, various potential methods are identified for geothermal-based hydrogen production, namely, (i) direct production of hydrogen from the geothermal steam, (ii) water electrolysis using the electricity generated by geothermal power plant, (iii) using heat available from geothermal resource only and/or electricity generated through geothermal power plant for thermochemical and hybrid processes. Six potential low-temperature thermochemical and hybrid cycles are identified due to their appraising as appropriate for geothermal sources.

In addition, high-temperature steam electrolysis (HTSE) process coupled with a geothermal source is considered for a case study, and its thermodynamic analysis through energy and exergy is conducted for performance evaluation purposes. In this regard, both energy and exergy efficiencies of the geothermal-based hydrogen production process through HTSE are studied and found to be 87% and 86%, respectively. Energy and exergy efficiencies of HTSE are apparently higher than that of conventional electrolysis.

Furthermore, thermodynamic analyses of low temperature thermochemical and hybrid cycles are presented to assess their performance through energy and exergy efficiencies for comparison purposes. The results show that the copper–chlorine (Cu-Cl) cycle is identified as a highly promising cycle for geothermal-hydrogen production. In this regard, an EXCEM analysis of a Cu-Cl thermochemical water splitting cycle driven by geothermal energy is conducted. The relations between thermodynamic losses and capital costs are then investigated and illustrated.

**Keywords:** Geothermal energy, hydrogen production, efficiency, energy, exergy.





## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda benden desteğini esirgemeyen, konunun belirlenmesinden, çalışmanın sonuçlanmasına kadar olan süreçte yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. İbrahim Dinçer ve Prof. Dr. Arif Hepbaşlı'ya sürekli destekleri nedeniyle teşekkür ederim. Ayrıca, sürekli yardımı ve anlayışı nedeniyle, E.Ü. Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Güngör'e ve tezin geliştirilmesine katkı koyan tez izleme jüri üyeleri Sayın Doç. Dr. Aytunç Erek ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Günerhan'a teşekkür ederim.

Bunun yanı sıra, tez çalışmamın bir bölümünü yürüttüğüm, University of Ontario Institute of Technology'de bilimsel bilgi birikimlerinden yararlandığım, Kanada'da kaldığım süre içinde beraber iyi zamanlar geçirdiğimiz Dr. Calin Zamfirescu, Dr. Anand S. Joshi, Mehmet Fatih Orhan ve Tayfun Yılmaz'a, lisans ve yüksek lisans öğrenimimde bana destek veren Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Doğan Demiral ve Bölüm Başkanı Sayın Doç. Dr. Kadir Yıldız'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Son olarak, her zaman benim yanımda olmuş ve her zaman yanımda olmalarını isteyeceğim aileme; hayat boyu minnettar olduğumu büyük bir memnuniyetle belirtmek istiyorum.



**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.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	6
2.1 Enerji ve Ekserji .....	6
2.1.1 Genel ekserji analizi uygulamaları .....	9
2.2 Eksergoekonomik Analiz .....	11
2.2.1 Genel eksergoekonomik analiz uygulamaları.....	13
2.3 Jeotermal Enerji .....	16
2.3.1 Jeotermal enerji uygulamaları .....	18
2.4 Hidrojen Enerjisi.....	19
2.4.1 Hidrojen uygulamaları .....	22
2.5 Tezin Önemi .....	27

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
2.6 Tezin Amaçları.....	28
2.7 Tezin Kapsamı.....	29
3. JEOTERMAL-HİDROJEN ÜRETİM METOTLARI .....	31
3.1 Jeotermal Sahadan Direk Hidrojen Üretimi .....	36
3.2 Elektroliz ile Hidrojen Üretim Metotları.....	37
3.2.1 Alkali elektroliz.....	39
3.2.2 PEM elektroliz.....	40
3.2.3 Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi.....	42
3.3 Termokimyasal ve Hibrit Çevrimler .....	44
4. DÜŞÜK SICAKLIKLI TERMOKİMYASAL VE HİBRİT ÇEVİRİMLER....	47
4.1 Bakır-Klor Çevrimi .....	49
4.2 Lityum-Nitrit Çevrimi .....	50
4.3 Magnezyum-Klor Çevrimi .....	51
4.4 Sülfürik Asit Çevrimi .....	53
4.5 U-Eu-Br Çevrimi.....	54
4.6 Astrojet Çevrimi.....	55
5. ANALİZ .....	56

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
5.1 Ölü (Referans) Hal.....	56
5.2 Enerji Terimleri .....	57
5.3 Ekserji Terimleri.....	58
5.4 Genel Kütle, Enerji ve Ekserji Denklik Bağlılıları .....	60
5.4.1 Kütle denklik bağıntısı.....	61
5.4.2 Enerji denklik bağıntısı.....	61
5.4.3 Ekserji denklik bağıntısı .....	62
5.4.4 Enerji ve ekserji verimleri .....	64
5.4.5 Ekserji verimi ve sürdürülebilirlik indeksi .....	65
5.5 Eksergoekonomik Analiz .....	66
5.5.1 Ekonomik denklik bağıntıları .....	66
6. JEOTERMAL-HİDROJEN ÜRETİM METOTLARININ ANALİZİ .....	69
6.1 Yüksek Sıcaklıklı Buhar Elektrolizi .....	69
6.1.1 Isı değiştirici grubu.....	70
6.1.2 Kütle dengesi .....	72
6.1.3 Enerji akımı dengesi .....	73
6.1.4 Ekserji akımı dengesi.....	76

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
6.1.5 Enerji ve ekserji verimleri .....	78
6.1.6 Sonuçlar.....	78
6.2 Düşük Sıcaklıklı Termokimyasal ve Hibrit Çevrimler ile Hidrojen Üretimi.	84
6.2.1 Enerji ve ekserji verimleri .....	87
6.2.2 Sonuçlar.....	88
6.3 Cu-Cl Hibrit Çevrimi .....	92
6.3.1 Kütle, enerji ve ekserji denge bağıntıları .....	97
6.3.2 Enerji ve ekserji verimleri .....	102
6.3.3 Sonuçlar.....	103
6.4 Cu-Cl Çevriminin Eksergoekonomik Analizi .....	116
6.5 Jeotermal ve Fosil Kökenli Hidrojen Üretim Sistemlerinin Karşılaştırması	121
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	125
KAYNAKLAR.....	128
ÖZGEÇMİŞ .....	146
TEZ KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR .....	147

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Hidrojenin birincil enerji kaynaklarından üretilme yöntemleri .....	21
2.2. Günümüzdeki hidrojen üretim yöntemleri.....	22
3.1. Hawaii hidrojen üretim ve dağıtım yolları .....	33
3.2. Jeotermal kaynaklardan potansiyel hidrojen üretim metotları.....	36
3.3. Jeotermal sahadan direk hidrojen üretimi.....	36
3.4. Klasik elektroliz ile hidrojen üretim sisteminin ana bileşenleri .....	38
3.5. İki hücreli klasik alkali tip elektroliz ünitesinin şematik gösterimi.....	39
3.6. PEM tipi elektroliz ünitesinin şematik gösterimi .....	41
3.7. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin sıcaklığa bağlı enerji ihtiyacı	43
3.8. Termokimyasal çevrimler kullanılarak hidrojen üretimi üzerine yıllara göre yapılan çalışma sayıları .....	44
3.9a. Termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimin şematik gösterimi.....	45
3.9b. Hibrit çevrimler ile hidrojen üretimin şematik gösterimi .....	45
4.1. Bakır-Klor çevriminin şematik gösterimi.....	49
4.2. Lityum Nitrit çevriminin şematik gösterimi .....	50
4.3. Magnezyum-Klor çevriminin şematik gösterimi.....	52
4.4. Sülfürik asit çevriminin şematik gösterimi.....	53

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.1. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin şematik gösterimi.....	70
6.2. Sistemde kullanılan karşıt akışlı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi	71
6.3. Düşük sıcaklıklı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi .....	74
6.4. Orta sıcaklıklı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi .....	74
6.5. Yüksek sıcaklıklı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi .....	75
6.6. Elektroliz ünitesinin şematik gösterimi.....	75
6.7. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde işletme sıcaklığına bağlı sistemin enerji ve ekserji verimleri .....	79
6.8. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin termal, elektrik ve toplam enerji tüketim miktarları.....	81
6.9. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin termal, elektrik ve toplam ekserji tüketim miktarları .....	82
6.10. Referans sıcaklığa bağlı olarak YSBE sisteminin ekserji verim değişim grafiği.....	82
6.11. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi enerji ve ekserji akımları	83
6.12. Elektroliz sistemlerinin enerji verimleri.....	84
6.13. YSBE sisteminin enerji ve ekserji verimi .....	84
6.14. Çevrim sıcaklığına göre termokimyasal çevrim adım sayıları.....	85



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.15a. Çevrimlerin geri dönüşüm oranlarına bağlı enerji verimleri .....	89
6.15b. Çevrimlerin geri dönüşüm oranlarına bağlı ekserji verimleri .....	89
6.16a. Cu-Cl çevriminin ısı kayıp oranlarına bağlı enerji verim değişimi .....	90
6.16b. Cu-Cl çevriminin ısı kayıp oranlarına bağlı ekserji verim değişimi.....	91
6.17. Düşük sıcaklıklı çevrimlerin geri dönüşüm oranına bağlı sürdürülebilirlik indeksi.....	92
6.18. Dört adımlı Cu-Cl çevriminin akış diyagramı .....	94
6.19. Dört adımlı Cu-Cl çevriminde birleşik adım.....	94
6.20. Birleşik adım.....	97
6.21. Bakır üretim adımı.....	98
6.22. Kurutma adımı .....	100
6.23. Hidrojen üretim adımı .....	101
6.24. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ısısına etkisi .....	104
6.25. 25 °C referans çevre sıcaklığında reaksiyon sıcaklığı ile birleşik adıma giren ve çıkan ekserji ilişkisi .....	105
6.26. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ekserji yıkımı .....	106
6.27. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığı ve referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi .....	106

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.28. Bakır üretim adımında jeotermal güç santralının enerji veriminin reaksiyon ısısına etkisi .....	107
6.29. Bakır üretim adımında jeotermal güç santralının enerji veriminin giren ekserji ve ekserji yıkımına etkisi .....	108
6.30a. Bakır üretim adımına giren ekserjilerin 25 °C reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığına göre değişimi .....	108
6.30b. Bakır üretim adımından çıkan ekserjilerin 25 °C reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığına göre değişimi .....	109
6.31. 25 °C sabit çevre sıcaklığında bakır üretim adımında gerçekleşen ekserji yıkımının reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimi.....	109
6.32. Bakır üretim adımında reaksiyon sıcaklığı ve referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi .....	110
6.33. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında giren ve çıkan ekserjilerin referans çevre sıcaklığına göre değişimi .....	111
6.34. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında 150 °C sabit reaksiyon sıcaklığında, referans çevre sıcaklığının özgül ekserji yıkımına etkisi .....	111
6.35. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi .....	112
6.36. Hidrojen üretim adımında reaksiyon ısısının reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimi .....	112
6.37. Hidrojen üretim adımında reaksiyon sıcaklığının adıma giren ve çıkan ekserjiler üzerindeki etkisi .....	113

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.38a. Hidrojen üretim adımında referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi.....	114
6.38b. Hidrojen üretim adımında reaksiyon sıcaklığının ekserji verimine etkisi	114
6.39. Cu-Cl çevrimin referans sıcaklığına bağlı enerji ve ekserji verimi .....	115
6.40. Cu-Cl çevrimin jeotermal güç santralının enerji verimine bağlı enerji ve ekserji verimi .....	116
6.41. EXCEM analizinin Cu-Cl çevrimine uygulanması .....	116
6.42. Cu-Cl çevriminde kütleli debi dengesinin şematik gösterimi .....	117
6.43. Cu-Cl çevriminin enerji akımı dengesinin şematik gösterimi .....	117
6.44. Cu-Cl çevriminin ekserji akımı dengesinin şematik gösterimi.....	118
6.45. Hidrojen üretim kapasitesi ile hidrojen maliyeti arasındaki ilişki .....	119
6.46. Cu-Cl çevriminde maliyet dengesinin şematik gösterimi.....	119
6.47. Cu-Cl çevriminde enerji, ekserji ve maliyet akımları.....	120
6.48. Hidrojen üretim kapasitesine bağlı çevrimin enerji ve ekserji kayıpları ile yatırım maliyeti arasındaki ilişki .....	121
6.49. Çeşitli hidrojen üretim sistemlerin enerji ve ekserji verimleri .....	122
6.50. Çeşitli hidrojen üretim sistemlerin sürdürülebilirlik indeksleri.....	123
6.51. Kömür, doğalgaz ve jeotermalin çevresel etki oranları .....	124



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması .....	8
2.2. Bazı enerji kullanım alanlarında enerji ve ekserji verimleri.....	11
2.3. Jeotermal kaynakların sınıflandırması .....	17
3.1. Jeotermal kaynaklı hidrojen üretimi ile ilgili yapılan önemli projeler .....	32
3.2. Nesjavellir sahasından çıkan jeotermalin kompozisyonu.....	37
4.1. Düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler.....	48
6.1. H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O oluşum entalpileri ve Shomate sabitleri .....	77
6.2. H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O Gibbs serbest enerjisi ve standart kimyasal ekserjileri.....	77
6.3. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi enerji ve ekserji analizi sonuçları.....	80
6.4. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde ısı değıştirici grubunun ekserji verimi ve ekserji yıkım değerleri .....	81
6.5. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde yer alan bileşiklerin oluşum entalpileri, entropileri ve Shomate sabitleri.....	86
6.6. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde yer alan element ve bileşiklerin gibbs serbest enerjisi ve standart kimyasal ekserjileri.....	87
6.7. Üç, dört ve beş adımlı Cu-Cl çevriminde yer alan kimyasal reaksiyonlar ....	93
6.8. Cu-Cl çevriminde yer alan adımlarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar....	95
6.9. Cu-Cl çevrim adımlarının ekserji analiz sonuçları .....	103

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.10. Çevrimde yer alan bileşiklerin standart kimyasal ekserjileri .....	104
6.11. Çeşitli kapasitelerde Cu-Cl termokimyasal hidrojen üretim tesisinin hidrojen üretim maliyeti .....	118
6.12. Çeşitli hidrojen üretim kapasitesine göre K,L ve R değerleri .....	120
6.13. Metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimlerinin karşılaştırılması .....	122

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$E$	Enerji, (kJ)
$\dot{E}$	Enerji akımı, (kW)
$E_{ke}$	Kinetik enerji, (kJ)
$E_{pe}$	Potansiyel enerji, (kJ)
$E_{fiz}$	Fiziksel enerji, (kJ)
$E_{kim}$	Kimyasal enerji, (kJ)
$e$	Özgül enerji, (kJ/kg)
$e_{ke}$	Özgül kinetik enerji, (kJ/kg)
$e_{pe}$	Özgül potansiyel enerji, (kJ/kg)
$e_{fiz}$	Özgül fiziksel enerji, (kJ/kg)
$e_{kim}$	Özgül kimyasal enerji, (kJ/kg)
$\dot{E}x$	Ekserji akımı, (kW)
$ex$	Özgül ekserji, (kJ/kg)
$ex_{fiz}$	Özgül fiziksel ekserji, (kJ/kg)
$ex_{kim}$	Özgül kimyasal ekserji, (kJ/kg)
$F$	Faraday sabiti, (C/kmol)
$G$	Gibbs fonksiyonu, (kJ)

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$g$	Yer çekimi ivmesi, (m/s <sup>2</sup> )
$\bar{g}_f^o$	Gibbs serbest enerji oluşumu, (kJ/kmol)
$H$	Toplam entalpi, (kJ)
HHV	Üst ısıl değeri (MJ/kg)
$h$	Özgül entalpi, (kJ/kg)
$\bar{h}^o$	Referans durumda özgül entalpi, (kJ/kmol)
$\bar{h}_f^o$	Oluşum entalpisi, (kJ/kmol)
K	Ekipman sermaye maliyeti, (\$)
L	Termodinamik kayıp miktarı, (GJ/kg)
LHV	Alt ısıl değeri (MJ/kg)
M	Molar ağırlık, (kg/kmol)
$\dot{m}$	kütleli debi, (kg/s)
$n$	Mol sayısı, (kmol)
P	Basınç, (kPa)
R	Evrensel gaz sabiti, (kJ/kg.K)
R	Termodinamik kayıpların maliyete oranı, (GJ/\$)
$Q$	Isı, (kJ)



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$r$	Geri dönüşüm oranı
$s$	Özgül entropi, (kJ/kg·K)
$T$	Sıcaklık, (K veya °C)
$u$	özüml iç enerji, (kJ/kg)
$W$	Güç veya iş, (kJ)
$\dot{W}$	Güç veya iş akımı, (kW)
$x$	Karışımın mol oranı,(%)
$v$	Hız, (m/s)
$V$	Hacim, (m <sup>3</sup> )
$z$	Yükseklik, (m)

Yunan Harfleri

$\Delta G$	Reaksiyondaki gibbs serbest enerjisindeki değişim, kJ
$\eta$	enerji veya birinci yasa verimi
$\psi$	ekserji veya ikinci yasa verimi

Alt indis

$b$	jeotermal akışkan
$\ç$	çıkan
$e$	elektrik

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u>Alt indis</u>	<u>Açıklama</u>
en	enerji
ex	ekserji
f	oluşum
g	giren
k	adım numarası
0	referans veya ölü hal
<u>Üst indis</u>	
nokta	Birim zaman
bar	Birim mol
<u>Kısaltmalar</u>	
Cu-Cl	Bakır-Klorür
ÇEO	Çevresel etki oranı
DS	Düşük sıcaklık
ID	Isı değiştiricisi
GPP	Jeotermal güç santrali
MBR	Metanın buhar reformasyonu
OS	Orta sıcaklık

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SExI	Özgül ekserji indeksi
SI	Sürdürülebilirlik indeksi
YS	Yüksek sıcaklık
YSBE	Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi



## 1. GİRİŞ

Yaşamın her anında ve yapılan her etkinlikte insanoğlunun en önemli gereksinimi olan enerji, geçmişte olduğu gibi bugünde dünya ve Türkiye gündeminde tartışılan konuların başında yer almaktadır. Ülkelerin ekonomik ve sosyal olarak gelişiminde, dolayısıyla toplumsal refahın artırılmasında vazgeçilmez bir unsur olan enerji, sanayileşmenin ayrılmaz bir parçasıdır. Endüstriyel gelişmelere bağlı olarak enerji, stratejik bir unsur haline gelmiştir. Günümüzde önemli bir tüketim maddesi olma özelliği taşıyan enerji, ülkelerin gelişme düzeylerinin belirlenmesinde kullanılan başlıca göstergeler arasında yer almaktadır. Ülkelerin tükettikleri enerji miktarı, tüketim alışkanlıkları ile ilgili olarak fikir vermesinin yanı sıra; üretim yapısı, büyüme hızı, ekonomik, sosyal ve kültürel özellikler üzerinde de belirleyici rol oynamaktadır.

Endüstri devriminden itibaren fosil kökenli enerji kaynaklarının hem üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler hem de ucuz olmaları nedeniyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Bunun sonucunda da yenilenebilir enerji kaynakları karşısında üstün bir konuma gelmişlerdir.

Dünya enerji tüketimi, nüfus artışına, endüstriyelleşmenin hızlanması ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak gün geçtikçe artmakta, artan enerji talebinin yanı sıra fosil kökenli enerji kaynaklarının rezervleri de o denli hızla azalmaktadır. Bu nedenle; mevcut enerji kaynaklarının etkin ve verimli kullanımı esastır. Dünyadaki enerji tüketim hızı, fosil yakıtların oluşum hızının 300 bin katı kadardır. Bir başka ifade ile, bir günde bin yıllık bir fosil yakıt oluşumu tüketilmektedir (Yılmaz vd., 2003). Fosil yakıt rezervlerinin azalması, sürekli artan enerji talebini karşılayamaması kaçınılmaz olacaktır. Bu nedenle azalan rezerv miktarları nedeniyle özellikle doğalgaz ve petrol gibi fosil kökenli yakıtların fiyatları artmaktadır. Çünkü rezervlerin azalması beraberinde yüksek fiyatları getirmekte ve bu fiyat artış eğiliminin gelecekte de devam etmesini kaçınılmaz kılmaktadır.

Fosil kökenli enerji kaynaklarının dünya üzerindeki dağılımı ve ülkelerin sınırlı enerji kaynak rezervleri ile enerjide dışa bağımlılık ciddi bir sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Fosil kökenli enerji kaynaklarının rezervleri dünyanın belli bölgelerinde bulunması ve bu rezervlerin sınırlı olması nedeniyle, enerjinin güvenli ve sürekli bir biçimde arzı uluslararası dengeler açısından büyük önem taşımaktadır.

Bu nedenle dünyada enerji kullanımı, 1970’li yıllardan bu yana önem verilen konulardan birisi olmuştur. Dünya genelindeki ülkeler, 1973 ve 1979 yıllarındaki petrol krizlerinde sonra, enerji korunumuna ilişkin önlemlere yoğun olarak ilgi göstermeye başlamışlardır. Bu nedenle, enerji tasarrufu politikaları uygulanmış, petrole olan bağımlılık azaltılmaya çalışılmış ve kömür, doğalgaz vs. önem arz etmiş ve yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı yoğun bir ilgi ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarından maksimum ölçüde yararlanılabilmesi için çalışmalar başlatılmıştır. Böylece petrol krizi sonrasında “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” gibi kavramlar enerji politikalarının belirleyici unsuru olmuştur (Büyükmihçi, 2003).

Daha sonraları 1980’li yıllarda, çevresel problemlerin artış göstermesi nedeniyle enerji dönüşümü ve kullanımının doğal çevre üzerindeki etkileri konusu da oldukça önem kazanmıştır. Son yıllarda; enerji kullanımı, sera gazı emisyonları ve bunların küresel iklim değişikliklerine olan potansiyel etkileri en çok tartışılan konulardan birisi olmuştur.

Günümüzde fosil kökenli enerji kaynakların kullanımı ile beraberinde çok ciddi ekolojik ve çevresel olumsuzluklara neden olmaktadır (BP 2008, Kothari et al. 2008). Bu olumsuz etkilere etki eden en büyük pay fosil yakıtların yakılması sonucu oluşan emisyonlardır. Bu yakıtlar temelde karbon ve hidrojenden oluşmaktadır. Bu, fosil kökenli enerji kaynaklarının kullanımı sonucu oluşan karbon dioksit, karbon monoksit, azot oksitleri, metan, kükürt dioksit gibi gazların sürekli salınmasından dolayı meydana gelen küresel ısınma, iklim değişikliği ve sera etkisi gibi çevre sorunları, dünya üzerindeki yaşamı olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuz etkilere neden olan emisyonları azaltabilmek için Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere 28 maddelik bir protokol gerçekleştirilmiştir (Orman Genel Müdürlüğü, 2010). Kyoto Protokolü adı verilen ve bu protokol gereği temel kirleticileri ortaya çıkaracak ürünlerin kullanımı kontrol altına alınmaya çalışılmıştır.

Küresel ısınma, iklim değişikliği ve yukarıda değinilen sorunlar tüm insanlığı ilgilendirmektedir. Öte yandan ülkemizde de bu sorunların ele alındığı uluslararası düzeyde konferanslar düzenlenmiş ve çözüm yolları aranmıştır. Bu nedenle sorunun çözümü için küresel düzeyde düzenlenen konferanslarda soruna katılımcı çözüm yolları aranmaktadır. Bu sorunlarının çözümünde multidisipliner anlamda ülkemizde Prof. Dr. İbrahim Dinçer başkanlığında “Global Conference on Global Warming”

konferansları düzenlenmiştir (GCGW, 2008). 2008 ve 2009 yıllarında düzenlenen bu konferanslarda tüm dünyayı ilgilendiren küresel ısınma sorunu ele alınmış, çözüm yolları aranmış ve tüm ülkelerin dikkati bu konuya çekilmeye çalışılmıştır.

Yukarıda değinilen çevresel sorunların yanı sıra fosil kökenli yakıtların rezervlerinin sınırlı olması ülkelerin enerji politikalarını oluştururken yerli, tükenmez, sürdürülebilir ve yenilenebilir teknolojilere yönelmesine neden olmuştur. Bu nedenle fosil kökenli enerji kaynaklarının yerine alternatif olabilecek ve çevreyi ve yaşamı tehdit etmeyecek yenilenebilir enerji kaynaklardan maksimum düzeyde faydalanılması zorunlu kılınmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarında olması gereken en önemli özelliklerin başında sürdürülebilir olması, depo edilebilir olması ve diğer enerji kaynaklarına kolayca dönüşebilir olması gelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları olarak adlandırılan güneş, rüzgâr, jeotermal ve hidro gibi enerji kaynakları sürdürülebilir olmasının yanı sıra fosil kökenli enerji kaynaklarına göre çok daha uzun süreler kullanılabilir (Dincer, 2007a). Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynakları, günümüzde süregelen ve yukarıda ele alınan çevre sorunlarının çözümünde potansiyel çözüm yollarından bir tanesini oluşturmaktadır (Dincer and Rosen, 1998; Günerhan et al., 2001). Bütün dünyada ve özellikle de gelişmekte olan ülkelerde yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde hidrojen geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Burada, hidrojenin bir enerji kaynağı olmayıp, enerji taşıyıcısı olmasının belirtilmesi büyük önem taşır. Bir enerji taşıyıcısı olan hidrojenin çok yönlü kullanılabilirliği, yakıtın taşınması, enerji yoğunluğu, çevreye etkileri gibi bir çok yönüyle ekolojik açıdan yararlı olduğu rahatlıkla söylenebilir. İkincil bir enerji kaynağı durumunda olan hidrojenin yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile elde edilebilir olması, hidrojenin geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı durumuna sokacağı kabul edilmektedir.

Veziroglu and Sahin (2008) yaptıkları çalışmada günümüzde kullanılan fosil kökenli yakıt sistemlerinden hidrojen enerji sistemlerine geçiş ile yukarıda ele alınan ekolojik sorunların çözümünde etkin bir yol hem de daha iyi bir çevre ve sürdürülebilirlik için önemli bir rol oynayacağını belirtmişlerdir (Dincer, 2007a).

1970'li yıllara girilirken hidrojen enerji taşıyıcısı olarak göz önüne alınmamakta "hidrojen enerjisi", "hidrojen ekonomisi" ve "hidrojen enerji sistemi"

gibi kavramlar enerji literatürlerinde rastlanılmamaktaydı. 18-20 Mart 1974 tarihinde ABD Florida'da, Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü'nde Prof. Dr. T. Nejat Veziroğlu tarafından düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı" (THEME), bu konuların yayılması ve hidrojen enerjisi kullanımına başlangıç oluşturması açısından önemlidir. Bu konferansta, hidrojen enerji sistemine geçiş ile küresel sorunlarla ilişkili olan fosil kökenli yakıtların kullanımının hızlı artışı ve bu yakıtların kullanımı ile oluşan çevresel problemlerin (küresel ısınma, iklim değişikliği, asit yağmurları, ozon tabakasının incilmesi gibi) aşılmasında, optimum çözüm olacağı ortak karar olarak önerilmiştir.

Bu konferansa katılan katılımcılar, "Hidrojen Ekonomisi"ne geçiş ile insan yaşamının varlığını sürdürebileceği ve yaşam standartlarını arttırabileceği bilinen tek gezegen olan dünyanın korunmasına dair bir çözüm olduğunu vurgulamışlardır.

Temiz ve yenilenebilir hidrojen enerjisinin dünyanın artan enerji gereksinimini karşılayacağı bir gelecek için gelişmiş ülkeler çok yoğun bir şekilde büyük ölçekli teknolojik araştırma ve geliştirme programları yürütmektedirler.

Hidrojen enerjisi alanında, başta Kanada, Japonya, Almanya, ABD olmak üzere çeşitli ülkelerin işbirliği sonucu uluslararası programlar başlatılmıştır. Avrupa Topluluğu ile Kanada'nın EUROQUEBEC projesi, Japonya'nın WE-NET (World Energy Network) programı, Norveç ve Almanya'nın NHEG projesi, Almanya ve Suudi Arabistan'ın HYSOLAR projesi, İskandinav ülkeleri ile Yunanistan'ın işbirliği, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) hidrojen enerjisi projeleri, Birleşmiş Milletler UNIDOICHET hidrojen çalışmaları bunlara örnek gösterilebilir (Veziroğlu, 2008). Bunlardan başka INTA solar hidrojen tesisi (İspanya), SAPHYS küçük ölçekli fotovoltaik-hidrojen enerji sistemi (İtalya, Almanya, Norveç) ve PHOEBUS gösterim tesisi (Almanya) gibi birçok program daha yürütülmektedir (Momirlan and Veziroğlu, 2002; Hijikata, 2002; Elam et al., 2003). Yakın bir gelecekte hidrojenin ticari olarak kullanımının başlaması beklenmektedir. Önümüzdeki dönemlerde hidrojenin, enerji sektöründe söz sahibi olması kaçınılmazdır. Hiçbir ülke enerji sektöründeki bu gelişimden kendisini soyutlayamayacağı için Türkiye'nin hidrojen ile ilgili bir strateji, bir politika saptaması ve bu yöndeki çalışmalara ağırlık vermesi gerekmektedir.



Kısaca özetlenecek olunursa, hala hazırda kullanılan enerjinin büyük bir kısmını fosil kökenli enerji kaynaklardan karşıladığımız göz önüne alındığında, enerji üretiminden tüketimine kadar gerçekleşen değişik aşamalarda çevreye, küresel ısınma ve iklim değişikliğini tetikleyen başta CO<sub>2</sub> ve diğer sera gazları salımları yapılmaktadır. Çevresel ve sürdürülebilir bir gelişme için, bu salımların en az seviyede olması beklenir. Bu nedenle fosil kökenli enerji kaynaklarının yerine alternatif olabilecek ve çevreyi ve yaşamı tehdit etmeyecek sürdürülebilir yeni kaynakların bulunması gerektiği daha önce belirtilmişti. Bu bağlamda mevcut enerji sisteminden sürdürülebilir hidrojen enerji sistemine geçiş ile bu sorunlar en aza indirilebilir. Sürdürülebilir gelişmeye etki eden faktörler incelendiğinde, enerji sistemlerinin iyi bir şekilde analiz edilmesi gerekir. Sürdürülebilir gelişmenin amacı doğrultusunda, özellikle çevreyi kirleten salımların miktarı önem arz eder. Bu nedenle hidrojen üretimi sırasında yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak atmosfere salınımı yapılan sera gazları önemli derecede azaltılabilir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanımıyla, daha temiz bir dünya görüşü günlük yaşamımıza hâkim olacaktır. Sınırsız ve sorumsuzca enerji tüketiminin yerini, bilinçli, çevreye saygılı ve ihtiyacı karşılamaya yönelik enerji kullanımı alacaktır. Böyle bir ortamda da refah düzeyini, en fazla enerji tüketen yerine, en verimli enerji kullanan belirleyecektir. Türkiye’de de benzeri bir anlayışın hâkim olması ile yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi daha da artacaktır. Literatürde şimdiye kadar yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, güneş, rüzgâr ve nükleer gibi enerji kaynaklarından hidrojen üretim yolları belirlenmiştir. Bu üretim yollarının enerji, ekserji ve eksergoekonomik analizleri yapılarak sistemlerin iyileştirilmesi ve maliyeti konusunda önemli çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, kendi öz kaynağımız da olan jeotermal kaynaklardan hidrojen üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır. Bu çalışmada, hidrojenin kendi öz kaynağımızda olan jeotermal kaynaklardan potansiyel üretim metotları belirlenmiş, bu metotların performansları incelenmiştir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölüm, enerji ve ekserji, eksergoekonomik, jeotermal ve hidrojen alt başlıkları altında ele alınmış olup bu bölümler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır. Literatürde bu konularda yapılan çalışmalara örnekler bu konuların altında sırasıyla verilmiştir.

### 2.1 Enerji ve Ekserji

Enerji kullanımı ile ilgili sorunlar, sadece küresel ısınma ve iklim değişikliği ile sınırlı değildir. Hava kirliliği, asit yağmurları ve ozon tabakasının incilmesi gibi sorunlarda enerji kullanımı ile yakından ilişkilidir. Enerji kullanımının yarattığı çevresel etkilerin en düşük düzeyde olabilmesi için, sistemlerin performansının artırılması gerekir. Daha az enerji kullanmak ve çevresel etkileri en aza indirmek sistem etkinliğinin artırılması ile gerçekleşir. Enerji kaynaklarının kıtlığı ve dikkatsiz kullanılması sonucunda oluşan olumsuz etkiler, enerji tüketiminin doğru bir şekilde planlanması ve dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi ile çözümlenebilir. Bu şekildeki gibi bir planlama aşağıdaki gibi özetlenebilir (Dincer et al., 2005):

- 1) Enerji kaynaklarından yararlanma sırasında oluşan çevresel etkileri gerçek bir şekilde belirlemek.
- 2) Enerji kaynaklarının daha etkin olarak kullanılmasını sağlamak.
- 3) Enerji sistemlerindeki atık ve kayıpların gerçek değerlerini, tiplerini ve gerçekleştiği yerleri belirlemek.
- 4) Mevcut enerji sistemlerindeki etkinsizlikleri azaltarak, daha etkin sistem tasarım yöntemleri geliştirmek.
- 5) Enerji kaynaklarının sürdürülebilir bir şekilde kullanılmasını hedefleyerek, sürdürülebilir bir kalkınma sağlamak.
- 6) Yüksek ve düşük kaliteli enerji kaynaklarının kullanım alanlarını ve yararlanma açısından önceliklerini belirlemek.

7) Etkin teknolojilerden yararlanarak iyileştirme sağlanabilecek alanları belirlemek.

Bu bağlamda, son zamanlarda enerji korunumu ile ekonomik kazanım sağlayabilmek amacıyla, enerji kullanımının değerlendirilmesinde, enerji ve ekserji analizlerine verilen önem artmaktadır.

Termodinamiğin birinci yasasına dayanan enerji analizleri sistemlerin incelenmesinde temel yöntemdir. Ancak niceliğin ölçüldüğü enerji analiz sonuçları, gerçek değerlere göre sistemlerin verimliliklerinin değerlendirilmesinde bizi gerçekçi sonuçlara ulaştıramamaktadır. Çünkü sistemlerin işletilmesi için gerek duyulan enerji kullanılabilir enerjidir. Bu koşullarda enerji analizleri, önemli bir parametre olan çevre şartlarının da göz önüne alındığı termodinamiğin ikinci yasasına göre gerçekleştirilmesi gerekir. Referans alınan çevre koşullarında sistemde elde edilebilecek maksimum iş olarak tanımlanan ekserji, kütle ve enerji akışında niteliğin bir ölçüsüdür (Dincer and Rosen, 2005). Bu nedenle son yıllarda geliştirilen ve kullanılmaya başlanan ekserji kavramı önem kazanmaktadır. Ekserji kavramı, bir sistem ya da madde veya enerji akışıyla üretilebilecek maksimum miktarda iş olarak tanımlandığı gibi, terminolojide bir standart olmadığından, literatürde farklı tanımlamalar kullanılmaktadır. Bu tanımlardan kabul gören ve ön plana çıkanlar aşağıda verilmiştir.

- Tersinmez sistemler veya süreçlerde, entropi üretiminin neden olduğu kullanılabilir enerji kaybını belirleyen bir ifadedir (Hepbaşlı, 2008),
- Belirli bir haldeki sistemin yapabileceği en çok iş (Çengel and Boles, 2008),
- Bir termodinamik sistemin ekserjisi, sistemin sadece çevresiyle etkileşim durumunda, sistemin çevresiyle tümüyle termodinamik denge haline gelirken elde edebilecek maksimum teorik yararlı iş olarak tanımlanır (Tsatsaronis, 2007),
- Bir enerji şeklinin ya da maddenin ekserjisi, onun çevre üzerinde değişim yapabilme potansiyeli, kalitesi ya da kullanılabilirliğinin bir ölçüsüdür (Dinçer, 2002a),

- Sistemin çevresiyle etkileşimi sonucu, ısı transferinin sadece çevresiyle olması durumunda elde edilebilecek maksimum teorik iştir (Bejan, 1996),
- Herhangi bir maddenin çevresiyle tersinir anlamda termodinamik denge haline gelmesi esnasında elde edilebilecek maksimum iştir (Szargut, 1988),
- Gazlarda, sıvılarda ya da bir kütlede, herhangi bir referans ortama göre var olan dengesizliğin neden olduğu iş potansiyelidir (Ahern, 1980),
- Enerjinin tamamen diğer enerji şekillerine dönüşebilen kısmıdır (Rant, 1964)

Ekserji genel kavramının, açık ifadesi tüketim nedir sorusuna cevap verir. Sadece mühendislik sistemleri değil, insanı da içine dahil eden bütün biyolojik sistemlerde iş yapabilme ekserji ile gerçekleşir. Ekserji, enerji kaynağının veya akışın kalitesini belirler. Bu kavrama göre kullanılan tüm enerji akışlarının kalite ve nicelik açısından karşılaştırılmasında kullanılır. Ekserji, en kısa ifade ile enerjinin kalitesi şeklinde tanımlanabilir. Çizelge 2.1’de enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1 Enerji ve ekserji kavramlarının karşılaştırılması (Dincer, 2002a).

<b>Enerji</b>	<b>Ekserji</b>
Termodinamiğin birinci yasası ile ilgilidir.	Termodinamiğin ikinci yasası ile ilgilidir.
Daima korunur. Vardan yok yoktan var edilemez.	Tersinir proseslerde korunur, tersinmez proseslerde daima kaybolur.
Enerji, hareket veya hareket üretebilme kabiliyetidir.	Ekserji, iş ve/veya iş üretebilme kabiliyetidir.
Niceliğin bir ölçütüdür.	Niceliğin ve kalitenin ölçütüdür.
Sadece madde ve enerji akış parametrelerini bağlı, çevre parametrelerinden bağımsızdır.	Madde ve enerji parametrelerinin yanı sıra çevre parametrelerine de bağlıdır.

Ekserji analizlerinin temel amacı ısı ve kimyasal sistemlerde eksiklerin önemini nicel tahmin etmek ve nedenlerini araştırmaktır. Ekserji analizleri, farklı termodinamik faktörlerin öneminin karşılaştırılması, proses etkileri üzerine termodinamik şartların etkilerinin iyi anlaşılması ve değerlendirilen prosesin

geliştirilmesinin en etkili yollarının tanımlanması için yol gösterir. Ekserjiyi doğru anlamak ve verimle sağlanabilecek bilgiler çevresel etki ve sürdürülebilir enerji sistemleri alanında çalışan araştırmacı ve mühendisler için gereklidir (Dinçer, 2000; 2002a).

Ekserji analizi; ekserji yıkımlarının ve kayıplarının yerini, tipini ve miktarını doğru bir şekilde belirleyebildiği için sistemlerin tasarlanmasında ve geliştirilmesinde önemli rol oynar. Ekserji verimi ise, bir sistemin veya ele alınan prosesin ideal şartlara ne kadar yaklaştığının bir göstergesidir. Ayrıca bu yöntem ile ele alınan sistem veya prostedeki termodinamik verimsizliklerin düşülerek daha verimli sistem tasarımının nasıl yapılabileceğini ve mevcut şartların doğru bir şekilde tanımlanmasını sağlar.

### **2.1.1 Genel ekserji analizi uygulamaları**

Tek ve çift buharlaştırmalı iki farklı sistemden oluşan bir jeotermal güç santraline ekserji analizini uygulayan Bodvarsson ve Eggers (1972) santral geneli için sırasıyla % 38,7 ve % 49,0 ekserji verimliliğini hesaplamışlardır.

Literatürde ekserji konusunda yapılan çalışmaları tarayarak ekserji çeşitlerini tanımlayan Moran ve Sciubba (1994), yaptıkları çalışmada ekserji analizinin prensipleri ve pratik temel bağıntıları ortaya koymuş ve ekserji çeşitleri için bağıntıları çıkarmışlardır.

Nakicenovic et al. (1996) ise çeşitli ülkelerin farklı sektörlere göre enerji ve ekserji durumlarını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada genel olarak konutlara harcanan yararlı ekserjinin çok düşük oranlarda olduğunu tespit etmişlerdir.

Rosen ve Dincer (1996), Türkiye'nin değişik sektörleri için enerji ve ekserji etkinliğinin çıkarılması ve sektörel enerji kullanımı için bir model geliştirilmesi konusunu ele almışlar ve bu sektörlere enerji ve ekserji analizi uygulamışlardır. Yapılan çalışmada verim ifadeleri çıkarılmış, yapılan analizlerin enerji kullanım analizleri için faydalı bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Tekin (1996), Erzurum Şeker Fabrikasının ekserji analizini yapmıştır. Bu amaçla sistemin matematik modelini kurarak her bir alt ünite için ekserji bant diyagramı çıkarılmış ve ekserji kayıp miktarları ile yerleri tespit edilmiştir. Ayrıca

sistemde iyileştirmeler önerilmiştir. Sonuçta bazı proses değişkenlerin uygun şekilde ayarlanması ile ekserji kaybında % 26'lık bir azalmanın mümkün olacağını ortaya koymuştur.

Ertay (1997), Türkiye'de konut ve yapı sektörüne enerji ve ekserji analizini uygulamıştır. Bu çalışmada konut sektörü, diğer sektörlerle karşılaştırılmış, sonuç olarak; konut sektörünün en düşük ekserji verimliliğine sahip sektör olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak bu sektörde, ısıtma, pişirme gibi düşük kalitede enerji gerektiren işlemler için yüksek kalitedeki kaynakların tüketilmesi gösterilmiştir.

Gürer (1997), Türk Sanayisinde, enerjiyi yoğun olarak kullanan sektörlerin iyileştirme potansiyellerini belirleyerek, bu iyileştirmelerin ülkenin toplam enerji ve ekserji tüketimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Bu çalışmada, Demir Çelik sektörü hem yüksek enerji tasarruf potansiyelinden dolayı hem de iyileştirmeler için yapılacak yatırımın düşük olması sebebiyle en çok tasarruf sağlanabilecek sektör olarak belirlenmiştir. Tavsiye edilen iyileştirmeler sonrasında, ülke enerji ve ekserji kullanımının % 3,2 azalacağı belirlenmiştir.

Doldersum (1988), ekserji analiz programı yardımı ile bir rafinerideki her bir sistemin enerji ve ekserji kayıplarını hesaplamıştır. Sistemde yapılacak iyileştirmeler ile ekserji kayıplarında % 70 azalma sağlanacağı ve bu sayede önemli oranlarda yakıttan tasarruf edilebileceğini ortaya koymuştur.

Torres ve Gallo (1998), 200 MW elektrik enerjisi ve saatte 2100 ton buhar üreten bir kojenerasyon santralinde enerji ve ekserji verimlerini belirlemişler ve ünitelerde meydana gelen tersinmezlikleri hesaplamışlardır. Bu çalışmada, sadece güç üretimi için enerji verimi % 9,62, ekserji verimi % 8,96; kojenerasyon durumunda enerji verimi % 88,4, ekserji verimi % 38,75 olarak bulunmuştur.

Guaribell et al. (2000), gaz türbinli kojenerasyon ısı güç santralini enerjetik, ekserjetik ve termoeconomik açıdan analiz etmişlerdir. Santralin her bir elemanı için ekserjetik ürün maliyetleri çıkarılarak tüm sistem için ekserji ve maliyet analizi yapılmıştır.

Dinçer (2000), çalışmasında, soğutma sistemleri için enerji ve ekserji analizini bir örnekle göstermiştir. Çalışmada ayrıca enerji ve ekserji kavramları üzerinde

karsılaştırmalı bir yaklaşımla son derece yararlı bilgiler sunulmuştur. Bu çalışmada verilen bazı tipik enerji kullanımlarına ait enerji ve ekserji verimlerinin değerleri izelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı enerji kullanım alanlarında enerji ve ekserji verimleri (Dincer, 2000).

<b>Kullanım Alanı</b>	<b>Enerji Verimi</b>	<b>Ekserji Verimi</b>
Elektrik üretim veya tüketimi	0,90-0,95	0,30
Endüstriyel buhar üretimi	0,85	0,25
Ulaşım (Dizel)	0,40	0,10
Ulaşım (Benzin)	0,25	0,10
Hacim ısıtma soğutma	0,50-0,80	0,05
Kullanım suyu ısıtması	0,50-0,70	0,05
Aydınlatma	0,05	0,05

Verkhivker and Kosoy (2001) yaptıkları çalışmada Rankine buhar güç santrallerini ve nükleer santrallerini ekserji ve ekonomik açıdan analiz ederek her iki santral için ekserji kayıpları ve enerji ekserji verimlerini hesaplamışlardır. Yapılan bu çalışmada, Rankine buhar güç santralinde, kimyasal ekserjinin % 62,03’lük kısmı tersinmezliklere harcandığı tespit edilmiştir.

Song et al. (2002) 150 MW’lık bir gaz türbin sistemine ekserji analizini uygulamışlar ve sistemin bütün elemanları için türbinin farklı yük durumlarında ekserji kayıp oranlarını hesaplamışlardır.

## **2.2 Eksergoekonomik Analiz**

Daha önceki bölümlerde ele alındığı gibi son yıllarda, termodinamik sistemlerin performansının tam olarak belirlenebilmesi için enerji analizleri ile birlikte ekserji analizleri de yapılmaktadır. Lakin sadece performans değerlendirilmesi göz önüne alınarak yapılacak iyileştirmelerde üretim maliyeti açısından konu ele alındığında termodinamik performans değerlendirmesi yeterli kalmamaktadır. Çünkü örnek verilecek olursa, bir sistem bileşeni çok yüksek verimlilikte çalışsa bile gerek ilk yatırım maliyeti gerekse işletme maliyeti çok yüksek ise verimlilikten sağlanan kazanç etkisiz hale gelebilir.

Bu nedenle ele alınan sistemlerde ilk önce enerji ve ekserji analizi uygulanmalı daha sonra ekonomik analiz yapılarak etkin bir üretim gerçekleştirilip gerçekleştirilmediği sorgulanmalıdır.

Minimum maliyette ürün elde edilmesi amacı ile ele alınan sistemin termodinamik özelliklerinin ekonomik eşdeğerinin bilinmesi, ürün ve yakıtların gerçek maliyetlerinin belirlenmesine ihtiyaç vardır. Bu anlamda termoekonomi ve eksergoekonomi kavramları, birçok akademik ve mühendislik projesinin karar verme sürecinde büyük öneme sahiptir. Literatüre bakıldığında yapılmış olan birçok çalışmada bu iki kavram genellikle eşanlamlı olarak kullanıldığı görülmektedir.

Termodinamik analiz sonuçlarının kullanılarak yapıldığı ekonomik analiz yöntemine “termoekonomik analiz” metodu adı verilirken, ekserji değerleri kullanılarak yapılan ekonomik analize “eksergoekonomik analiz” adı verilmektedir (Ballı, 2008).

Ekserji ve ekonominin birlikte yapıldığı analizlerin amacı; (Rosen and Dincer, 2003a; Ballı, 2008)

- Sistem tasarımını ve/veya çalışmasını optimize ederek ekonomik kaynakların uygun bir şekilde kullanılmasını,
- Üretilen ürünlerin gerçek maliyet fiyatlarının belirlenerek satış fiyatlarının tespit edilmesini, sistemin kararlılığını ve ekonomik fizibilitesini sağlamaktır.

Eksergoekonomide; ısı sistemini çevresiyle olan etkileşimi ve içerisindeki termodinamik verimsizliklerin maliyetlerinin belirlenmesi için kullanılacak gerçek verilerin ekserji değerleri olduğu kabul edilir. Sistemlerin ilk yatırım maliyetleri, işletme ve bakım giderleri, vergiler, sigortalar amortismanlarla birlikte çalışanların maliyetleri, yakıt veya hammadde, enerji ihtiyaçları gibi birçok gider sistemin belirlenmiş hizmet ömrü çerçevesinde değerlendirilerek kütle veya enerji akımlarının parasal maliyetleri elde edilmiş olur (Ballı, 2008).

Termoekonomik ya da eksergoekonomik analiz için literatürde birçok model kullanılmaktadır. (Tsatsaronis, 2007). Bunlar;



- Ekserji Ekonomik Yaklaşım (Exergy Economic Approach-EEA; Gaggioli and Wepfer, 1980)
- Termoekonomik Fonksiyonel Analiz (Thermoeconomic Functional analysis-TFA; Frangopoulos, 1983; 1987)
- İlk eksergoekonomik Yaklaşım (First Exergoeconomic Approach-FEA; Tsatsaronis and Winhold, 1985)
- Ekserjetik Maliyet Teorisi (Exergetic Cost Theory-ECT; Valero et al. 1986)
- Mühendislik Fonksiyonel Analiz (Engineering Functional Analysis-EFA; Von Spakovsky, 1986; Von Spakovsky and Evans, 1993)
- Son Giren İlk Çıkar Yaklaşımı (Last In First Out Approach-LIFOA; Tsatsaronis and Lin, 1990)
- Yapısal Analiz Yaklaşımı (Structural Analysis Approach-SAA; Valero et al., 1992)
- Özgül ekserji Maliyeti Metodu (Specific Exergy Costing-SPECO; Lazzaretto and Tsatsaronis, 1999; 2006)
- Ekserji, Maliyet, Enerji ve Kütle Analizi (Exergy Cost Energy Mass Analysis-EXCEM; Rosen and Dinçer, 2003a)
- Modifiye Edilmiş Ürün Yapısı Analizi (Modified Productive Structure Analysis-MOPSA; Kwak et al. 2003)

### **2.2.1 Genel eksergoekonomik analiz uygulamaları**

Literatürde çok sayıda eksergoekonomik çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Tsatsaronis and Moran (1997) termal sistemlerde maliyeti minimuma düşürmek için ekserji ile ilgili değişkenlerin nasıl kullanılabileceğini ele almışlardır. Bunlar,

ekserjetik verim, ekserji yıkım ve kayıp miktarı, ekserji yıkım miktarının maliyeti, ilk yatırım miktarı, işletme ve bakım giderleri gibi değişkenleri içermektedir. Bunu, basit bir kojenerasyon tesisine uygulamışlardır.

Cziesla and Tsatsaronis (2002) güç santrallerinin dizaynında maliyet etkinliğinin artışı konusunu ele almışlar ve bulanık sonuç çıkarım sistemi ile birlikte eksergoekonomik optimizasyon uygulamışlardır. Santral elemanlarının eksergoekonomik iyileştirme ve geliştirme potansiyelleri ele alınmıştır. Örnek uygulama olarak basit bir kojenerasyon tesisinde maliyet azaltma konusu ele alınmış ve irdelenmiştir. Sonuç olarak, eksergoekonomik uygulamalarda bulanık mantık yönteminin yararlı olacağını belirtmişlerdir.

Rosen and Dincer (2003a) yaptıkları çalışmada; ticari olarak üretilen bir sistemin teknik performansı, verimliliği, ekonomik olarak uygulanabilirliği gibi değerlendirmelerin yapılabilmesi için ekserji-maliyet-enerji-kütle (EXCEM) modelini geliştirmiş ve literatüre sunmuştur. Aynı çalışma içerisinde örnek uygulamalar verilmiştir. Ekserji analizi ile ekserji yıkım ve kayıpların yeri ve miktarı belirlenebildiğinden hem kaynakların verimli kullanılmasında hem de çevre açısından ekonomik analiz ile ekserji analizinin birlikte kullanılmasının yararlarını ortaya koymuşlardır.

Chejne and Restrepo (2003) ısı ve güç sistemlerinin eksergoekonomik optimizasyonu için tersinmezliklerden kaynaklanan ekserji kayıp miktarlarının üretim maliyetine ne kadar etki ettiğini hesaplayan yeni kuralları ele almışlardır.

Tsatsaronis (2007) yaptığı çalışmada ekserji analizi ve ekserji maliyetinde kullanılan bazı terimlerin tanımlamalarını yapmış ve yine aynı çalışma içerisinde literatürde yapılan ekserji ve eksergoekonomik analizlerde aynı parametreyi ifade eden farklı semboller kullanılması neticesinde bu karışıklığı önlemek amacıyla semboller ve parametreler konusunda çalışmıştır.

Özgener et al. (2007) Salihli jeotermal merkezi ısıtma sistemine EXCEM modeline göre eksergoekonomik analiz uygulamışlardır. Sistem elemanlarının yatırım maliyeti ile termodinamik kayıplarla ilişkisini ele almışlardır. Yine bu çalışma içerisinde termodinamik kayıp miktarları ve yatırım maliyetinin referans sıcaklığına göre ilişkisini belirlemek amacıyla parametrik çalışma yapmışlardır.

Tsatsaronis et al. (2008) “Sıfır emisyon prosesi” olarak adlandırılan yeni bir elektrik ve hidrojen üretim sistemine, eksergoekonomik analiz metodunu uygulamışlardır. Bu proseste kömürün sülfirik asit ile yakılması sonucu  $\text{NO}_x$  oluşmamakta ve yanma ürünleri olarak oluşan  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SO}_2$  sıkıştırılmış sıvı formunda tüm sistemden ayrılmaktadır. Proses iki kimyasal reaksiyona dayanmaktadır. İlk reaksiyonda hidrojen elde edilirken, ikinci reaksiyonda yüksek basınç reaktöründe kömürün yanması gerçekleşmektedir. Yanma sonu çıkan gazlar bir gaz türbininde elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Tsatsaronis et al. (2008) tüm prosesi göz önüne aldıklarında sistemin enerji ve ekserji verimleri yüksek olmasına karşın, sistemin ilk yatırım maliyetinin oldukça yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Sistemin ekonomik ve eksergoekonomik analiz sonuçları ve ürün maliyeti yaptıkları çalışmada detaylı olarak sunulmuştur.

Mikro gaz türbinli bir bileşik ısı ve güç santraline ekserji ve eksergoekonomik analiz uygulayan Aras and Ballı (2008), sistemdeki her bir eleman ve tüm sistem için ekserji ve ekserji maliyet dengelerini çıkarmışlardır.

Ballı et al. (2008) bileşik ısı ve güç santralinde eksergoekonomik analizi ele almışlar ve yaptıkları çalışmada her bir eleman ve tüm sistem için ekserji maliyet dengesini çıkarmışlardır.

Orhan et al. (2009a, 2010) Cu-Cl termokimyasal çevrimi ile hidrojen üretiminde hem EXCEM hem de SPECO modeline göre eksergoekonomik analiz uygulamışlardır. Her iki çalışmada çevrim elemanlarının yatırım maliyeti ile termodinamik kayıplar arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Çevrime eksergoekonomik analiz uygulanması ile ele alınan çevrimin ekonomik olarak uygulanabilirliğinin artırılabilirliği ve potansiyel ticari uygulamalarda ürün maliyetlerinin azaltılabileceğini öne sürmüşlerdir.

### **2.3 Jeotermal Enerji**

Jeotermal enerji, yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş ısının oluşturduğu, sıcaklıkları sürekli olarak bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığın üzerinde olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına göre daha fazla erimiş mineral, çeşitli tuzlar ve gazlar içerebilen sıcak su ve buhar olarak tanımlanabilir. Ayrıca herhangi bir akışkan içermemesine rağmen bazı teknik

yöntemlerle ısısından yararlanılan, yerin derinliklerindeki "Sıcak Kuru Kayalar" da jeotermal enerji kaynağı olarak nitelendirilmektedir.

Jeotermal enerjinin temel yararları sıralanacak olunursa:

- Jeotermal enerji birden çok amaca gerektiğinde aynı anda hizmet edebilir olması önemli yararlarının başında gelmektedir.
- Jeotermal kaynaklar, yeraltındaki rezervuarlar tarafından sürekli beslenmekte, ayrıca reenjeksiyon yapılmak sureti ile kaynak yenilenebilmektedir.
- Kendi öz kaynağımızda olan jeotermal enerji politik ilişkilerden etkilenmez ve dışa bağımlı değildir.
- Büyük yatırımlar gerektirmeyip, yapılan yatırımı kısa sürede geri ödeyebilmesi ekonomik yararlılığının göstergesidir.
- Jeotermal enerjinin çevreye olumsuz etkisi yok denecek kadar azdır.

Kısaca jeotermal enerji, yenilenebilir, sürdürülebilir, tükenmez, ucuz, güvenilir, çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Yağmur, kar, deniz ve magma sularının yeraltındaki gözenekli ve çatlaklı kayaç kütlelerini besleyerek oluşturdukları jeotermal rezervleri, yeraltı ve reenjeksiyon koşulları devam ettiği müddetçe yenilenebilir ve sürdürülebilir özelliklerini korurlar. Kısa süreli atmosfer koşullarından etkilenmezler. Reenjeksiyon, jeotermal rezervuarlardan yapılan sondajlı üretimlerde jeotermal akışkanın çevreye atılmaması ve rezervuarı beslemesi bakımından, işlevi tamamlandıktan sonra tekrar yeraltına gönderilmesi işlemidir. Reenjeksiyon birçok ülkede yasalarla zorunlu hale getirilmiştir.

Jeotermal akışkanların sıcaklığına bağlı olarak elektrik üretimi ve ısıtmacılıkta yararlanılabildiği gibi bunların yanı sıra kimyasal madde üretimi, seracılık gibi farklı amaçlarla da yararlanılmaktadır.

Literatürde farklı sınıflandırmalar olmasına rağmen Çizelge 2.3’de verildiği gibi jeotermal enerji, sıcaklık içeriğine göre düşük sıcaklıklı (90 °C den az), orta sıcaklıklı (90–150 °C) ve yüksek sıcaklıklı (150-350 °C) olmak üzere kabaca üç gruba

ayrılır. Günümüzde, kullanılabilir maksimum jeotermal kaynak sıcaklığı 350 °C dir (New Zealand Geothermal Association, 2008).

Çizelge 2.3. Jeotermal kaynakların sınıflandırması.

Sınıflandırma	Sıcaklık (°C)	Uygulama
Düşük sıcaklık	< 90	Isıtma, Soğutma
Orta sıcaklık	90-150	Isıtma, Soğutma, Elektrik üretimi
Yüksek sıcaklık	150 - 350	Isıtma, Soğutma, Elektrik üretimi, Hidrojen üretimi

Kaynaklar: (Barbier, 1997; Etemoğlu ve Can, 2007; Hepbaşı and Balta, 2007).

Literatürde yukarıda verilen çizelge gibi sıcaklığa bağlı farklı çizelgelerde verilmiş olmasına rağmen, sınıflandırma için sıcaklık tek başına yeterli bir parametre değildir. Burada, sıcaklığa bağlı bir sınıflandırma yapılmasının nedeni, herkes tarafından kolayca anlaşılabilmesini sağlamaktır. Ayrıca, yalnız sıcaklık veya entalpi, bir jeotermal kaynağı tanımlamak ve sınıflandırmakta muğlâk olabilir; çünkü iki bağımsız termodinamik özellik, bir akışkan maddenin termodinamik durumunu tanımlamak için gereklidir.

Jeotermal enerji, ısı formundadır, termodinamik bakış açısıyla iş, ısıya göre daha faydalıdır; çünkü ısı tamamıyla işe döndürülemez. İşin, enerji ve ekserji miktarları aynı olmasına rağmen ısı için aynısı söylenemez. Bu tip enerji kaynakların kalitesi, enerji veya entalpi ile değil, ekserji ile ölçülebilir.

Bu yüzden, jeotermal kaynaklar sahip olduğu ekserji miktarına göre sınıflandırılmalıdır (Lee, 1996; 2001).

Lee (2001), jeotermal kaynakların sınıflandırılması ve değerlendirilmesi için aşağıda verilen spesifik ekserji indeksinin (*SExI*) kullanılabileceğini önermiştir.

$$SExI = \frac{h_b - 273.16 s_b}{1192} \quad (2.1)$$

Eşitlik (2.1) de verilen parametreye göre jeotermal kaynaklar aşağıda verilen kriterler göz önüne alınarak sınıflandırma yapılabilir.

- $SExI < 0,05$ , düşük kalitedeki jeotermal kaynaklar,
- $0.05 \leq SExI < 0,5$ , orta kalitedeki jeotermal kaynaklar ve
- $SExI \geq 0,5$ , yüksek kalitedeki jeotermal kaynaklar.

Düşük ve orta kalitedeki jeotermal kaynakla, bugünkü teknolojik ve ekonomik koşullar altında başta ısıtıcılık olmak üzere (sera, bina, zirai kullanımlar), endüstride (yiyecek kurutulması, kerestecilik, kâğıt ve dokuma sanayisinde, dericilikte, soğutma tesislerinde), kimyasal madde üretiminde (borik asit, amonyum bikarbonat, ağır su, akışkandaki CO<sub>2</sub> den kuru buz eldesinde) kullanılmaktadır. Düşük ve orta kalitedeki jeotermal kaynaklar, dünyanın birçok bölgesinde bulunmasına rağmen, yüksek sıcaklıklı kaynaklar Yeni Zelanda'nın Taupo volkanik bölgesi gibi genellikle volkanik bölgelerde bulunur.

### 2.3.1 Jeotermal enerji uygulamaları

Literatürde yapılan jeotermal çalışmaları, genel olarak jeotermal güç santralleri, ısı pompaları ve bölgesel ısıtma sistemleri üzerine olmuştur. Aşağıda yapılan bu çalışmalara örnek verilmiştir.

Kanoglu (2002) 12,4 MW gücündeki bir jeotermal güç santralinin performansını belirlemek amacıyla, sisteme enerji ve ekserji analizleri uygulamış, sistemin ana noktalarındaki ekserji ve tersinmezliklerini tespit ederek sistemin ekserji verimini % 29,1 olarak belirlemiştir.

Cerci (2003) ise 11,4 MW gücündeki Denizli jeotermal güç santralini ele almıştır. Sistemdeki tersinmezlikleri irdelemiş ve santraldeki en büyük tersinmezlik değerinin jeotermal akışkanın Menderes Nehri'ne deşarj edilmesinden kaynaklandığını belirtmiştir. Ayrıca, benzer diğer jeotermal güç santralleri ile karşılaştırılmış, Denizli jeotermal güç santralinin % 20,1 olan ekserji veriminin oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir.

Hepbasli and Akdemir (2004) toprak kaynaklı (jeotermal) ısı pompalarının konvansiyonel sistemlere göre var olan yararlarına dikkat çekerek, ısıtma ve soğutma

işlemleri için uygun bir alternatif olduğunu belirtmiş ve bu tip bir sistem için deneysel destekli enerji-ekserji analizi gerçekleştirmiştir.

Dağdaş vd. (2005), Kanoglu'nun (2002) yapmış olduğu çalışmada yer alan tesisi tekrar ele alarak tesisin verim değerlerini artırma alternatiflerini sunmuşlardır. Çalışma neticesinde kombine çevrim ile tesisin ikinci kanun veriminin % 38,58'e ve iş yapan akışkan olarak isobütan kullanıldığında elde edilebilecek gücün 18,2 MW'a ulaşabileceği belirtilmiştir.

Ozgener et al. (2005a) İzmir-Balçova jeotermal enerji kaynaklı merkezi ısıtma sistemini inceleyerek enerji ve ekserji değerlerini hesaplamışlardır. Ekserji akış diyagramları aracılığıyla pompa, ısı eşanjörü, re-enjeksiyon ve dağıtım kayıplarını, tersinmezlik değerlerini ve oranlarını sunmuşlardır. Optimizasyon neticesinde sistemin ısı ve ikinci kanun verimlerini sırasıyla % 41,9 ve % 46 olarak tespit etmişlerdir.

## 2.4 Hidrojen Enerjisi

Yapısında yalnızca bir proton ve bir elektron barındıran ve periyodik tablonun başında yer alan hidrojen, doğada bulunan en hafif elementtir. Renksiz kokusuz, tatsız ve zehirsiz özelliklere sahip hidrojen, yanma sonucunda ise neredeyse hiç zararlı emisyon açığa çıkarmaz ve tek yan ürün sudur. Yeryüzünde en bol bulunan element olmasına karşın, hidrojen doğada saf halde bulunmamaktadır. Hidrojen, suda oksijenle birleşik olarak ve fosil yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde, karbon ve diğer elementlerle birleşik halde bulunmaktadır.

Bir enerji taşıyıcısı ve yakıt olarak hidrojenin taşıdığı potansiyel, yaklaşık 200 yıldan beri bilinmektedir. Hidrojenin ilk defa, 16. yüzyılda F.B. Paracelsus tarafından demirin sülfürik asit içinde çözmesiyle bulunduğu söylenmekle birlikte, 1766 yılında Cevendish, havayla karışarak patlama şeklinde yandığı ve atık ürünün su olduğunu deneyle saptamıştır. 1783 yılında ise Lavoiser ilk olarak bu gaza isim veren kişi olmuştur. Hidrojeni; su anlamına gelen "hydro" ve oluşturan anlamına gelen "genes" kelimelerini bir ara araya getirerek suyu oluşturan anlamında hidrojen adını vermiştir. 1839 yılında, W. R. Grove, hidrojenden elektrik enerjisi üreten yakıt pilini yapmıştır. Bu keşif ile hidrojen gazına verilen önem artmıştır. 1820'lerde hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılması ile ilgili düşünceler ortaya çıkmış ve hayata geçirilmeye

çalışılmıştır. 1900'lü yıllara kadar kömürden şehir gazı olarak bilinen bir gaz Amerika ve Avrupa'da kullanılmıştır. Bu şehir gazının muhteviyatı ise % 50'si hidrojen, % 3-6'sı karbondioksit ve geri kalan kısım ise metan gazından oluştuğu belirlenmiştir. Daha sonraları büyük miktarlarda doğalgaz yatakları bulununca bu gazın yerini doğalgaz almıştır (Midilli vd. 2002). Hidrojenin enerji kaynağı olması fikri o yıllarda sadece düşüncede kalmış olmakla birlikte 1970'li yıllarda hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakılmış ve bu tarihten itibaren hidrojen ile ilgili çalışmalar hız kazanmıştır.

Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp, diğer elementlerle bileşik halinde bulunduğu için, hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için önce enerji kullanılarak üretilmesi gerekmektedir.

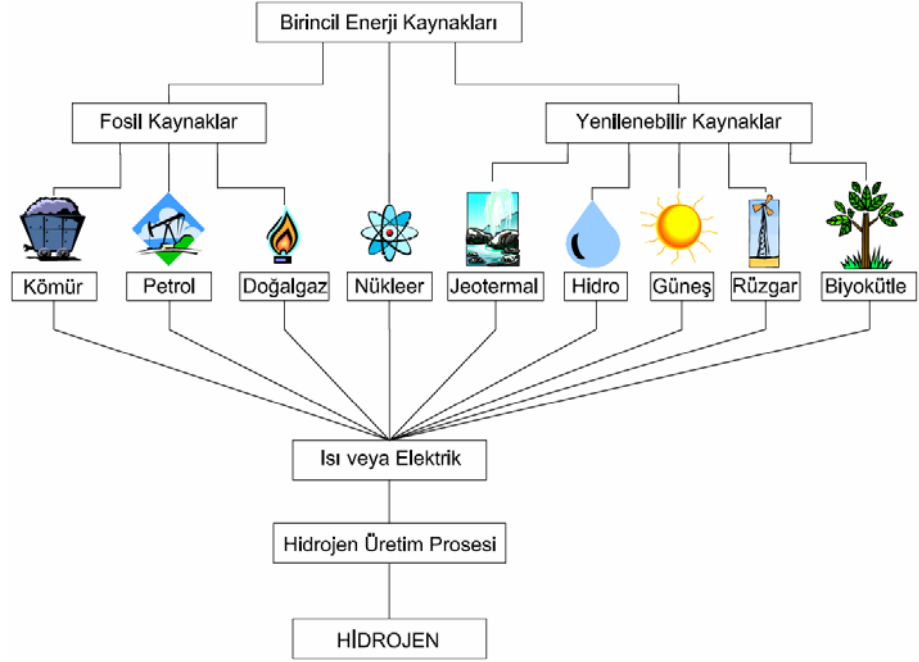
Hidrojenin bilinen ve en çok kullanılan üretim teknikleri arasında doğalgazın buhar reformasyonu, kömürün gazlaştırılması ve suyun elektrolizi ön plana çıkmaktadır. Gelişmiş ve endüstrileşmiş ülkelerde yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak suyun bileşenlerine ayırma suretiyle farklı hidrojen üretim teknikleri de çalışılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalara bakıldığında yakın dönem için hidrojen üretimi fosil kökenli yakıtlar kullanılarak elde edilmesine karşın ileriki dönemlerde yenilenebilir enerji kaynaklardan üretilbileceğini söyleyebiliriz.

Dünyada üretilen yaklaşık 500 milyar Nm<sup>3</sup> hidrojenin çok büyük bir kısmı, fosil yakıtlar kullanılarak üretilmektedir (Akansu vd., 2007). Ancak, orta ve uzun vadede hidrojen, enerji piyasasında önemli bir paya sahip olduğunda, önceki konularda incelenen sebeplerden ötürü, fosil yakıtlardan büyük miktarlarda hidrojen üretimi mümkün olmayacaktır. Bunun yerine, yenilenebilir birincil enerji kaynakları ile elde edilebilir olması, bu yakıt türünü geleceğin en önemli enerji taşıyıcısı durumuna sokacağı kabul edilmektedir.

Hidrojenin, uygun üretim yöntemleriyle yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesi ve kimyasal enerjisini elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren yakıt pillerinde kullanılmasıyla yan ürün olarak su ve oluşan tepkime ile ısı açığa çıkmaktadır. Bu yüzden hidrojen, CO<sub>2</sub> emisyonlarının azaltılmasında uygun bir yakıttır. Bu yönüyle, enerji taşıyıcısı olan hidrojenin ekolojik açıdan yararlı olduğu rahatlıkla söylenebilir. Hidrojen, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, farklı yöntemler



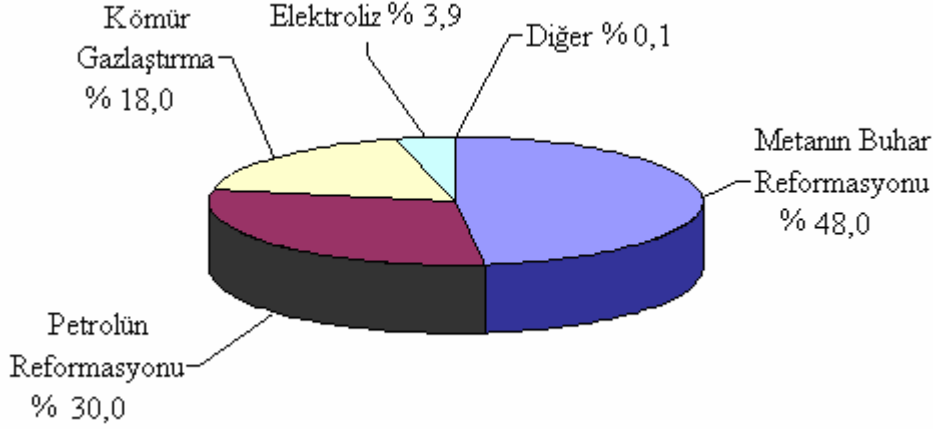
kullanılarak yenilenebilir enerji kaynaklarının yanı sıra diğer birincil enerji kaynaklarından da üretilebilmektedir.



Şekil 2.1. Hidrojenin birincil enerji kaynaklarından üretilme yöntemleri.

Şekilden de görülebileceği gibi üç farklı birincil enerji kaynağı türü hidrojen üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar fosil enerji kaynakları, nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Günümüzdeki hidrojen üretim yöntemlerinde Şekil 2.2’de görüleceği üzere halen % 96’sı fosil kökenli yakıtlardan elde edilmesine karşın, % 4’lük kısmı elektroliz ile üretilmektedir. Günümüzde hidrojenin, fosil kökenli yakıtlardan üretilmesi nedeni ile doğaya verilen zarar devam etmektedir. Alternatif olarak daha temiz ve doğaya zarar vermeden saf hidrojen üretmek için güneş, rüzgâr, hidro, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elektroliz ve termokimyasal çevrimler ile suyun bileşiğine ayrılması yöntemleri hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.2. Günümüzdeki hidrojen üretim yöntemleri (Ewan and Allen'den uyarlanmıştır; 2005).

Mevcut hidrojen üretim sistemlerinin performansının artırılması ve çevreye verilen zararın en aza indirilmesi amacıyla yenilenebilir enerji kaynaklarının mevcut hidrojen üretim sistemlerine entegre etme düşüncesi 1970'li yıllarda başlamıştır. Böylece, mevcut sistemlere yenilenebilir enerji kaynakları entegre edilerek sistemin performansı arttırılmaya çalışılırken çevreye verilen zararda en aza indirilmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda, yenilenebilir enerji kaynakların hidrojen üretim sistemlerine entegrasi göz önüne alındığında, jeotermal enerji kaynakları da önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

#### 2.4.1 Hidrojen uygulamaları

Literatürde yapılan birçok önemli çalışmada hidrojen enerjisinin önemi vurgulanmaktadır (Veziroglu, 1995; Momirlan and Veziroglu, 2002). Bu çalışmalardan bazıları yenilenebilir enerji kaynakları ile sürdürülebilir kalkınma için hidrojen üretimi konusunda iken (Barreto et al., 2003; Dunn, 2002). Bazı çalışmalarda ise hidrojenin çevre üzerine olumlu etkileri konusuna odaklanmışlardır (Dincer, 2002b). Hidrojen enerjisi için gelecekteki beklentiler, özellikle hidrojen ekonomisi üzerine dikkat çekmektedir (Veziroglu and Barbir, 1992).

Literatürde yer alan üç farklı birincil enerji kaynağı ile hidrojen üretim sistemleri arasında yer nükleer hidrojen üretim sistemleri üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artış göstermektedir. Bu çalışmalara örnekler aşağıda verilmiştir.

Nükleer hidrojen üretim yöntemleri arasında yer alan metotlardan bir tanesi yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz ile hidrojen üretim sistemidir. Fujiwara et al. (2008), Toshiba tarafından ele alınan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemini göz önüne alarak bu sistemi yaptıkları çalışmada detaylı olarak açıklamışlardır (Ozaki et al., 2005). Fujiwara et al. (2008), prototip yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi kurmuşlar, 800 °C işletme hidrojen üretim veriminin % 53'ün üzerinde olduğunu belirtmişlerdir.

Bir diğer nükleer hidrojen üretim metodu olan termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretim sistemini ele alan Orhan et al. (2008a, 2008b, 2009b, 2009c, 2009d) maksimum 550 °C'de gerçekleşen Cu-Cl çevrimini incelemiş ve çevrime enerji, ekserji ve eksergoekonomik analiz uygulamıştır. Günlük 50-200 ton hidrojen üretim kapasitesi olan bir Cu-Cl hidrojen üretim santralinde hidrojenin maliyetinin 2-2,24 \$/kg olduğunu yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

Birincil enerji kaynağı olarak sodyum soğutmalı hızlı üretim reaktöründen temin edilen termal ve elektrik enerjisini kullanan, maksimum 500 °C'de gerçekleşen hibrit sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) çevrimini inceleyen Chikazawa et al. (2006) sistemin hidrojen üretim veriminin hidrojenin üst ısı değerini göz önünde bulundurarak, % 44 olduğunu hesaplamışlardır.

Bir diğer termokimyasal hidrojen üretim metodu ise sülfür-iyot (S-I) çevrimidir. Xinxin and Kaoru (2005) laboratuvar ölçekli bir prototip sistem oluşturarak çevrimin gerçekleştirilebilirliğini araştırmıştır. Sonuç olarak çevrimin kapalı bir döngü içerisinde gerçekleşebileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

Yıldız and Kazimi (2006) birincil enerji kaynağı olarak nükleer santrallerden elde edilen elektrik ve termal enerjiyi kullanan yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi, hibrit sülfür ve sülfür-iyot çevrimlerini ele almışlar ve bu hidrojen üretim metotlarının enerji verimlerini karşılaştırmışlardır. İşletme sıcaklığı 850-950 °C de yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji verimi % 50 ile % 53 arasında değişirken, 800-900 °C de hibrit sülfür çevriminin enerji verimi % 53 ile % 56 arasında, yine aynı sıcaklık aralığında sülfür-iyot çevrimin enerji verimi % 38 ile % 53 arasında işletme sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiğini yaptıkları çalışmada sunmuşlardır.

Wang et al. (2010) yaptıkları çalışmada Cu-Cl ve S-I çevriminin enerji verimlerini karşılaştırmışlar. Sonuç olarak her iki çevrimde ısı kayıpların hesaplanmadığı göz önüne alındığında teorik veriminin % 74 civarında olduğunu bulmuşlardır. % 20 ve üzerinde bir ısı kayıp söz konusu olduğunda her iki çevrim verim değerinin % 37-54 arasında olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu bağlamda iki çevrim karşılaştırıldığında aynı verim değerine sahip olan iki çevrim arasında, S-I çevrimine göre Cu-Cl çevrimi daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için daha yararlı olduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde fosil kökenli enerji kaynakları ile hidrojen üretimi incelendiğinde metanın buhar reformasyonu (MBR) ön plana çıkmaktadır. MBR ile hidrojen üretimini ele alan birçok araştırmacı, sistemin enerji ve ekserji verimlerini incelemişlerdir.

Simpson ve Lutz (2007) literatürde yapılan bu çalışmaları ele almış ve kendi yaptıkları çalışma ile karşılaştırmışlardır. Rosen (1991), yaptığı çalışmada metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimini sırasıyla % 85 ve % 78,5 olarak hesaplamıştır. Lambert et al. (1997) ise sadece ekserji analizi uygulayarak sistemin ekserji verimini % 76,2 olarak bulmuştur. Sorin et al., (1998) yaptığı çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak sistemin ayırıcı kısmını göz önüne almadan ve reformasyon ısısını ekstra yakıt ile karşılayarak sistemin ekserji verimini % 79,88 olarak hesaplamıştır. Lutz et al. (2003) sisteme sadece birinci yasa analizini uygulamış ve verim değerini % 89 olarak hesaplamıştır. Simbeck (2004), yaptığı çalışmada sadece enerji verimini göz önüne almış ve bu değer % 65,3-76,2 arasında olduğunu belirtmiştir. Enerji ve ekserji analizinin ikisini birden uygulayan Bargigli et al. (2004) ise sistemin enerji ve ekserji verimini sırasıyla % 77 ve % 71 olarak bulmuştur. Simpson and Lutz (2007) ise kendi yaptıkları çalışmada reformasyon basıncının 6,8 bar olan bir sistemi değerlendirmişler ve bu sistemin enerji ve ekserji verim değerlerinin sırasıyla % 66,7 ve % 62,7 olduğunu bulmuşlardır.

Literatürde yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretiminin enerji verimi % 65-89 arasında değişirken ekserji verimi % 62-80 arasında değiştiği görülmektedir. Bu prosesin enerji ve ekserji verimleri termokimyasal çevrimlerin enerji ve ekserji verimlerinden daha yüksek olduğu yapılan çalışmalardan görülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından hidrojen üretimi konusunda literatürde yapılan çalışmalar genellikle güneş-hidrojen üretim sistemi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalara örnekler aşağıda verilmiştir.

El-Shatter et al. (2002) yaptıkları çalışmada, PV panellerinden üretilen elektriğin, suyun elektrolizinde kullanılarak hidrojenin üretilmesi ve yakıt pilinde kullanılmasının simülasyonunu ele almışlardır. PV panellerinden maksimum verimi alabilmek için bulanık regresyon modeli kullanarak güneş izleyicileri güneşe doğru konumlandırma sağlanabileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada, yakıt pilinden elde edilen gücün mevsimlerle değiştiği ve yazın 11,299 kW/gün, sonbaharda 7,842 kW/gün, kışın 5,058 kW/gün ve baharda ise 10,278 kW/gün olduğu görülmüştür.

Santarelli et al. (2004) farklı yenilenebilir enerji kaynaklarının hidrojenle birlikte kullanılmasının enerji modellemesini yapmışlardır. PV panelleri, rüzgar türbini ve mikro hidrolik türbin ile birlikte hidrojenin yakıt pillerinde kullanılması durumları için Kuzeybatı İtalya'da şebekeden bağımsız bulunan bir konutun elektrik ihtiyacının karşılanması ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Sistemin boyutlandırılması her üç kaynak için ayrı ayrı yapılarak, sistemin büyüklüğü ve ilk yatırım maliyetleri simülasyon kodları kullanılarak elde edilmiştir. Düşük rüzgar hızlarının olduğu bölgede rüzgar enerjisi ile konutun ihtiyacının karşılanmasının ekonomik olmayacağı görülmüştür. Diğer iki kaynağın kullanımında ise güneş pillerinin veriminin düşük olması, geceleri elektrik üretiminin gerçekleşmemesi sebebiyle güneş enerjisinin; kış aylarında donma sebebiyle hidrolik güç üretiminin sakıncaları aylık hesaplanan veriler ile gösterilmiştir. Hidrolik güç üretim sisteminde kullanılan Francis türbinin veriminin yüksekliği ve ilk yatırım maliyeti düşüklüğü gibi sebeplerden dolayı hidrolik kaynak ile beslenen sistemin en iyi olacağı gözlemlenmiştir. Çalışmanın getirdiği önerilerden bir diğeri ise güneş-hidrolik sisteminin birlikte kullanılacağı hibrit sistem olmaktadır.

Fischedick et al. (2005) çalışmalarında, Almanya için sürdürülebilir gelişmede hidrojenin rolünü incelemişlerdir. Enerji yapısının uzun dönemli tahminlerini yaparak, hidrojenin Almanya'nın geleceğindeki yeri tartışılmıştır. Ayrıca hidrojenin, yenilenebilir enerjilerden üretiminin önemi vurgulanmıştır. Özellikle, merkezi olmayan elektrik üretiminin ileride yaygınlık kazanacağına, PV panellerinden veya rüzgar türbinlerinden üretilen elektriğin fazla kısmının suyun elektrolizinde

kullanılmasının uzun dönemde artacağına dikkat çekmişlerdir. Farklı senaryolar için yaptıkları enerji maliyetinde, 2020 yılından sonra PV panellerinden üretilen hidrojenin maliyetinin en fazla 22 cent/kWh civarında olacağını hesaplamışlardır.

PV-hidrojen/yakıt pili hibrit enerji sistemlerinin çevresel etkilerinin, diğer enerji kaynaklarının kullanılmasıyla karşılaştırılmasına yönelik literatürde iki önemli çalışma bulunmaktadır. Bu iki çalışmada, sistemlerin ömür boyu analizlerinin çevresel etkilerini anlamada daha başarılı olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalardan ilki Granovskii et al. (2007) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, doğal gazın reformasyonu ile elde edilen hidrojenin kullanılmasının sera gazlarının salınmasında, yenilenebilir enerji kullanılmasına nazaran, çok fazla düşüş gerçekleştiremeyeceği (1 MJ enerji başına 2 kat daha az salınım) gösterilmiştir. Doğal gaz termik santralleri ile üretilen sera gazı emisyonlarına göre, güneşten elde edilen hidrojenin yakıt pillerinde kullanılmasının sera gazı emisyonlarının 1 MJ enerji başına 8,5 kat düşümünü sağlayabileceği hesaplanmıştır. Dincer (2007b) tarafından yapılan diğer çalışmada ise, benzer sistemlerin ekserjetik ömür boyu analizi yapılmıştır. Ayrıca ekserjinin, çevre ve sürdürülebilirlik açısından önemi belirtilmiştir. Karşılaştırılan sistemlerden salınan sera gazları ve hava kirletici partikül miktarları hesaplanmıştır. Çalışmaya göre güneş enerjisinden hidrojen elde edilmesi ve yakıt pillerinde kullanılması, ciddi bir sera gazı ve partikül emisyonu meydana getireceği vurgulanmıştır. Tanımlanan sürdürülebilirlik endeksi ile bu sistemlerin sürdürülebilirlik üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma, taşıtlar için hidrojen üretimi ve kullanılmasına yönelik yapılmasına rağmen, üretim ve kullanım yolları değişmediğinden dolayı elektrik üretiminin değerlendirmesinde de göz önüne alınabilir.

Yılancı et al. (2008), literatürde yapılan güneş-hidrojen üretim sistemlerini incelemişler ve yaptıkları çalışmada güneş-hidrojen/yakıt pili hibrit sistemini analiz etmişlerdir. Tüm sistemin enerji veriminin % 0,88 ile % 9,7 arasında değiştiğini ve tüm sistemin minimum ve maksimum ekserji veriminin ise % 0,77 ve % 9,3 olduğunu belirtmişlerdir.

Joshi et al. (2010) ise güneş-hidrojen üretim metotlarını incelemişler ve bu metotları dört grupta sınıflandırmışlardır. Bu metotları (1) fotovoltajik (2) termal enerji (3) foto elektroliz ve (4) biyofotoliz olmak üzere sınıflandırmışlardır. Ayrıca bu çalışma içerisinde literatürde bu konularda yapılan çalışmalar ele alınarak ekserji verimleri karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmalar göstermektedir ki günümüzde ve gelecekte hidrojen enerjisinin rolü, enerji taşıyıcısı olarak elektrik enerjisinden çok daha önemlidir.

## 2.5 Tezin Önemi

Günümüzde çevresel problemlerin artış göstermesi nedeniyle enerji kullanımı, dönüşümü ve verimliliği oldukça önem kazanmıştır. Son yıllarda; küresel ısınmaya yol açan sera gazlarının emisyonunun azaltılması için bütün dünyada yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunların içerisinde hidrojen geleceğin yakıtı olarak kabul edilmektedir. Hidrojen, çevresel sorunların aşılmasında ve sürdürülebilir yakıt arayışında önemli seçenekler arasında yer almaktadır.

Literatür taramasında, şimdiye kadar yenilenebilir- hidrojen enerji sistemlerini inceleyen teorik çalışmaların, bu sistemlerinin önemini vurgulamaktadır. Ancak, hidrojen üretimi için fosil kaynakların yanı sıra güneş, rüzgar, biyokütle ve nükleer enerji gibi birincil enerji kaynakları ile üretilme metotları belirlenmiş ve bu metotlar üzerine çalışmalar yapılmasına rağmen literatürde jeotermal kaynaklar ile hidrojen üretimi konusunda yapılan çalışmalar yeterli değildir. Literatürde yapılan çalışmalar tezin üçüncü bölümünde incelenmiş ve bu çalışmaların sadece elektroliz ile hidrojen üretim metodu üzerine yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında, jeotermal-hidrojen potansiyel üretim metotları belirlenecektir. Günümüzde yaygın olarak, enerji sistemlerinin performans analizinde termodinamiğin birinci yasasına dayanan enerji analizleri sistemlerin incelenmesinde temel yöntem olarak kullanılmaktadır. Ancak niceliğin ölçüldüğü enerji analizleri sonuçları, gerçek değerlere göre sistemlerin verimliliklerinin değerlendirilmesinde bizi gerçekçi sonuçlara ulaştırmamaktadır. Çünkü sistemlerin işletilmesi için gerek duyulan enerji kullanılabilir enerjidir. Bu koşullarda enerji analizleri, önemli bir parametre olan çevre şartlarının da göz önüne alındığı termodinamiğin ikinci yasasına göre ekserji analizlerinin de gerçekleştirilmesi gerekir. Bu kapsamda, belirlenen jeotermal-hidrojen potansiyel üretim metotlarına enerji ve ekserji analizi uygulanarak sistemlerin performansları irdelenecektir. Ayrıca eksergoekonomik analizin, şimdiye kadar yapılan yenilenebilir-hidrojen enerji sistemleri çalışmalarında nadiren uygulandığı görülmektedir. Termodinamiğin ikinci yasasına ve ekonomik analize dayalı bu tür bir analizin literatürde eksikliği

hissedilmektedir. Bu bağlamda belirlenen metotlara eksergoekonomik analizde uygulanacaktır.

## 2.6 Tezin Amaçları

Bu tez çalışmasının ana amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Jeotermal-Hidrojen enerji sistemlerinin potansiyel üretim metotlarının belirlenmesi,
  - Belirlenen her bir metodun mevcut durumu ve açıklanması,
- Belirlenen sistemlere enerji ve ekserji analizlerinin uygulanması,
  - Belirlenen sistemlerin enerji ve ekserji verimlerinin ortaya çıkarılması,
  - Belirlenen sistemlerin enerji ve ekserji verimlerinin mukayese edilmesi,
  - Belirlenen sistemlere farklı parametrelerin etkilerinin termodinamiğin ikinci yasasına göre incelenmesi,
  - Belirlenen sistemlerdeki tersinmezliklerin ve muhtemel iyileştirme potansiyellerinin tespiti,
  - Fosil kökenli hidrojen üretim sistemleri ile karşılaştırma yapılması,
- Belirlenen sistemlere eksergoekonomik analizinin uygulanmasıdır.

Yapılan bu çalışma jeotermal hidrojen enerji sistemlerin potansiyel üretim metotlarının belirlenmesi, belirlenen üretim metotlarına enerji, ekserji ve eksergoekonomik analizlerini uygulanarak, sistemdeki tersinmezlik ve kayıpların yerlerini ve dağılımını belirlenmesi, iyileştirme potansiyellerinin ortaya çıkarılması, enerji ve ekserji verimlerinin belirlenmesi ve ayrıca eksergoekonomik analiz konularını kapsamaktadır.



## 2.7 Tezin Kapsamı

Tez, yedi ana bölümden oluşmaktadır. Tezin, ilk bölümü olan “Giriş” bölümünde fosil kökenli enerji kaynaklarının kullanımı ile beraberinde çok ciddi ekolojik ve çevresel olumsuzluklardan bahsedilerek, yenilenebilir enerji kaynakları ve hidrojenin bu sorunların çözümündeki yeri ele alınmıştır. “Giriş” bölümünün amacı, tez konusu hakkında temel bilgilerin verilmesi olmaktadır.

Tez kapsamında uygulanan metotlar ve hidrojen üretimi ile ilgili günümüze kadar yapılan çalışmalara örnekler ikinci bölümde “Önceki Çalışmalar” başlığı altında verilmektedir. Bu bölümde, enerji, ekserji ve eksegoekonomik analizlerin önemi ile birlikte şimdiye kadar jeotermal ve hidrojen ile ilgili yapılan bazı çalışmalar hakkında bilgiler verilerek, yapılan çalışmanın önemi vurgulanmaktadır. Aynı zamanda, literatürde karşılaşılan teorik çalışmalar da “Önceki Çalışmalar” bölümünde incelenmektedir. Tez çalışmasının önemi ve amaçları yine “Önceki Çalışmalar” bölümünde ele alınmaktadır.

Tez kapsamında jeotermal-hidrojen enerji sistemlerinin potansiyel üretim metotları tezin üçüncü bölümü olan “Jeotermal Hidrojen Üretim Sistemleri” başlığı altında ele alınmaktadır. Bu bölümde literatür taraması sonucu jeotermal ile ilişkilendirilebilecek potansiyel üretim metotları belirlenmiştir. Yine aynı bölüm içerisinde belirlenen metotlar açıklanmıştır.

Tezin dördüncü bölümünde jeotermal-hidrojen üretim metotlarından termokimyasal ve hibrit çevrimler üzerinde durulmuş ve bu bölüm içerisinde incelenen yüzlerce çevrim arasından jeotermal ile ilişkilendirilebilecek muhtemel çevrimler ele alınmıştır.

Tezin amaçlarından biri olan Jeotermal-Hidrojen Enerji Sistemi’nin performans analizinde kullanılan enerji, ekserji ve eksergoekonomik analiz hakkında temel bilgiler ise tezin beşinci bölümü olan “Analiz” bölümünde verilmektedir.

Altıncı bölüm olarak, belirlenen potansiyel jeotermal-hidrojen üretim metotları ele alınmış ve bu metotlara enerji ve ekserji analizi uygulanmıştır. Belirlenen metotların enerji, ekserji verimleri hesap edilmiş ve incelenen metotlar arasında gelecek vadeden Cu-Cl termokimyasal çevrime eksergoekonomik analiz

uygulanmıştır. Aynı bölüm içerisinde her bir metot için elde edilen sonuçlar verilmiş ve bu sonuçlar tartişılmıştır.

Yedinci bölüm olan ‘‘Genel Sonuçlar ve öneriler’’ kısmında incelenen metotlar ve yapılan analizler ile ilgili ulaşılan genel sonuçlar verilmekte ve elde edilen sonuçlar irdelenmektedir. Ayrıca, daha sonraki yapılacak çalışmalar için öneriler bu bölüm içerisinde sunulmaktadır.

### 3. JEOTERMAL-HİDROJEN ÜRETİM METOTLARI

Dünyada en önemli araştırma konuları arasında, alternatif enerji kaynaklarından ekonomik ve verimli bir şekilde hidrojen üretimi yer almaktadır. Hidrojen üretim teknolojilerinin bir kısmı, metanın buhar reformasyonu gibi, iyi gelişmiştir. Ticari olarak düşük maliyeti nedeniyle endüstride hidrojen ihtiyacının büyük bir kısmı bu yöntemden elde edilen hidrojen ile sağlanmaktadır. Fakat hidrojenin metanın buhar reformasyonu ile üretilmesinin bazı sakıncaları da vardır. Bu üretim metodunda fosil kökenli yakıtların yanması sonucu küresel ısınmayı tetikleyen en önemli sera gazlarından biri olan CO<sub>2</sub> açığa çıkar. Fosil kökenli enerji kaynakların olumsuz çevre etkilerinin yanı sıra bu yakıtların sınırlı bir rezerve sahip olması ve günümüzde olduğu gibi sorumsuzca kullanımı neticesinde çok kısa bir zamanda bu yakıtlardan eser kalmayacağı gerçeğidir. Azalan rezerv miktarları nedeniyle özellikle doğalgaz ve petrol gibi fosil kökenli yakıtların fiyatları artmaktadır. Bu nedenlerden ötürü çevreyi kirliletmeyen, verimli ve aynı zamanda ekonomik olacak şekilde alternatif hidrojen üretim metodlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Hidrojen üretiminde bir diğer alternatif birincil enerji kaynağı ise nükleer enerjidir. Çevre kirliliği az olduğu iddia edilen nükleer enerji kullanımının birçok ülkeye yayılması ve artarak devam etmesi durumunda ise, nükleer kazaların yanı sıra, bu gücü silah olarak kullanma riski artacak ve daha önemlisi, hala büyük sorunlar yaratan nükleer atıklar, artık başa çıkılmayacak bir sorun durumuna gelecektir. Dünyada kurulu nükleer reaktörlerin birçoklarının kullanım süreleri bitmektedir. Bilindiği gibi, bu tip santralleri, örneğin kömür işletmelerinde olduğu gibi kolayca yıkmak veya olduğu gibi bırakmak mümkün değildir. Yıllarca radyoaktiviteye maruz kalan reaktörlerin her parçası dikkatle sökülüp özel koruyucu kaplar içerisine yerleştirilip, saklanması gerekmektedir.

Bu koşullar altında, dünyanın giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirlilemeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek seçeneklerden bir tanesi yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hidrojen üretimin gerçekleştirilmesidir. Bilindiği gibi hidrojen yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen üretiminde yenilenebilir enerjinin kullanımı düşünüldüğü zaman, jeotermal kaynaklar, önemli bir seçenek olarak görünmektedir. Bol miktarda jeotermal kaynak rezervi bulunan ülkelerde, jeotermal kaynaklardan hidrojen üretimi büyük bir potansiyel olabilir.

Günümüzde mevcut jeotermal sahalar incelendiğinde maksimum 250-350 °C deki yüksek sıcaklıklı sahalar kullanımda iken, Sigurvinsson et al. (2006,2007), Mansilla et al. (2007), tarafından yapılan çalışmalarda, İzlanda'da 4-5 km derinlikte elektrik üretiminden hidrojen üretimine kadar farklı uygulamalarda kullanılabilecek derin kuyulama yöntemi ile 500-600 °C sıcaklıkta buhar eldesinin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. Ancak günümüz koşullarında bu jeotermal kaynağın çıkarılmasının güç olduğunu belirtmiştir. Günümüzde derin kuyulama deneysel olarak yapılmasına karşın önümüzdeki yıllarda bunun gerçekleştirilebileceğini yaptıkları çalışmada belirtmiştir.

Hidrojen üretim prosesinde yaklaşık olarak 200-250 °C de jeotermal kaynaklar kullanılabilmesi mümkün iken, Sigurvinsson et al. (2006, 2007), Mansilla et al. (2007), çalışmaları dikkate alındığında önümüzdeki yıllarda çok daha yüksek sıcaklıklı jeotermal kaynaklar ile hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir.

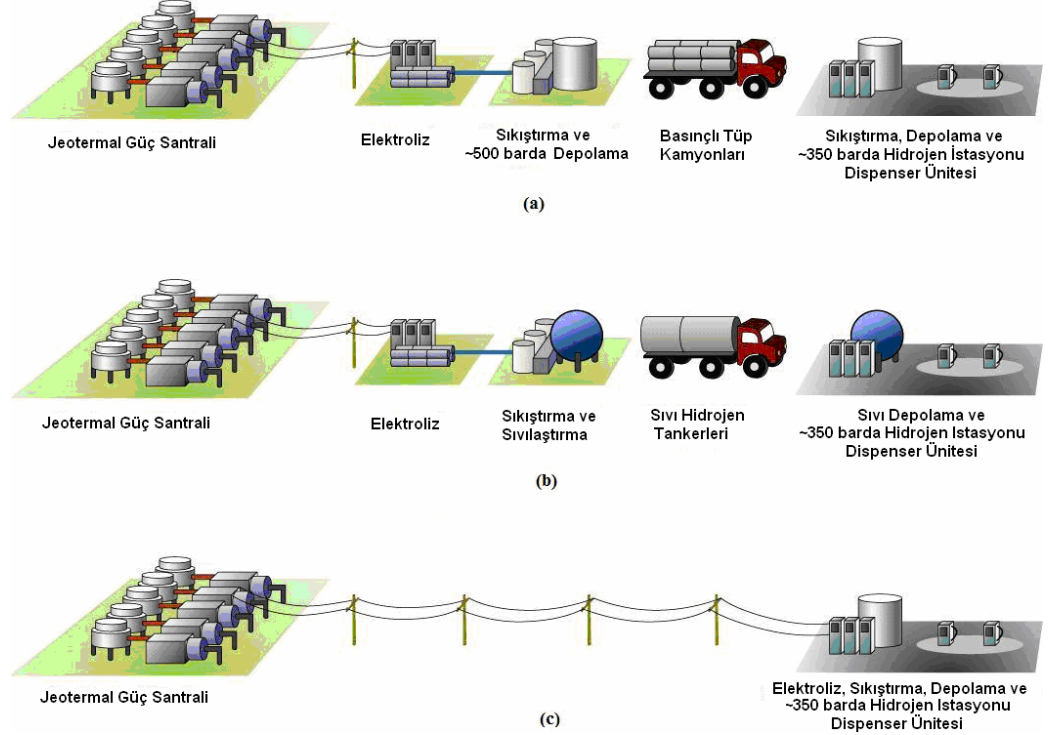
Literatürde, jeotermal kaynaklardan hidrojen üretimi ve kullanımı ile ilgili sadece birkaç çalışma vardır. Proje aşamasında olan bu çalışmalar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Jeotermal kaynaklı hidrojen üretimi ile ilgili yapılan önemli projeler.

Yer	Projenin Tipi	Kaynak Tipi	Üretim Metodu	Jeotermal Kapasitesi (MW)	Elektroliz Kapasitesi (MW)	H <sub>2</sub> Üretimi (kg/gün)	Kaynaklar
Hawaii, ABD	Model	Jeotermal	Elektroliz	3,0	2,6	462	Liu et al. (2006)
	Model	Jeotermal	Elektroliz	2,4	1,9	347	Liu et al. (2006)
Treiceria, Portekiz	Model	Jeotermal	Elektroliz	250,0	234,0	-	Alves, (2008)
İzlanda	Model	Jeotermal	YSBE	-	-	-	Sigurvinsson et al.,(2006;2007), Mansilla et al. (2007).

Liu et al. (2006), Hawaii de jeotermal-hidrojen üretim sistemleri üzerine çalışmışlar ve bu konuda bir rapor yayınlamışlardır. Bu raporda Puna jeotermal sahasında iyileştirme çalışmaları yapılmak suretiyle 2025 yılından itibaren yılda 794.000 kg hidrojen üretiminin gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada

Puna jeotermal sahasında gerçekleştirilebilecek hidrojen üretimi için üç alternatif ele alınmıştır. Bu alternatifler Şekil 3.1 de verilmiştir. Bu rapora göre;



Şekil 3.1. Hawaii hidrojen üretim ve dağıtım yolları (Liu et al., 2006).

- Hidrojen üretimi jeotermal güç santralinden elde edilen elektrik elektroliz ünitesinde kullanılarak gerçekleştirilir daha sonra jeotermal sahada yaklaşık 500 bar basınçta sıkıştırılır ve bu sahada depolanır, sıkıştırılmış hidrojen basınçlı tüp kamyonları ile hidrojen istasyonlarına nakledilir.
- Hidrojen yine elektroliz ile jeotermal sahada üretilir, sıkıştırılır ve bu sahada depolanır, sıvı hidrojen kriyojenik tankerler ile hidrojen istasyonlarına nakledilir.
- Jeotermal santralde üretilen elektrik, elektrik dağıtım hattı ile hidrojen istasyonlarına iletilir ve burada elektroliz ile hidrojen üretilerek hidrojen istasyonlarında sıkıştırılır ve depolanır.

Çizelge 3.1'de görüleceği üzere, Hawaii projesinde iki farklı senaryo incelenmiştir. Birinci senaryoda elektroliz kapasitesi 2600 kW iken ikinci senaryoda 1900 kW tır. Her bir senaryonun günlük hidrojen üretim miktarı ise sırasıyla, 462 ve

347 kg'dır. Her bir senaryo için yukarıda verilen üç alternatif üretim şekli ele alınmış ve maliyetler karşılaştırılmıştır. Yukarıda verilen üçüncü alternatif dâhilinde üretilen hidrojenin maliyeti ikinci alternatife göre biraz daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Ama ilk alternatifin ele alınan bu üç alternatif içerisinde en az maliyetli olduğunu saptamışlardır.

Portekiz, Terceira adasında bir hidrojen ekonomi kampüsü kurulması planlanmış ve bu ada da yenilenebilir enerji kaynaklarından örnek olarak jeotermal, rüzgâr ve biyokütle ile hidrojen üretimi yapılması amaçlanmıştır. Yine bu plan doğrultusunda jeotermalden hidrojen üretmek amacıyla ilk jeotermal güç santralinin 2010 yılında inşa edilmesi planlanmıştır (Alves, 2008). Çizelge 3.2'de verildiği gibi bu adada 234 kW kapasitedeki elektroliz ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir.

Sigurvinsson et al. (2006, 2007) ve Mansilla et al. (2007) yaptıkları çalışmalarda yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizinin jeotermal kaynaklar ile birleştirilmesinin optimizasyonunu ele almışlardır. Jeotermal kaynaklardan tedarik edilen termal enerjinin diğer kaynaklara göre hatta nükleer reaktörlere göre çok daha az maliyetli olduğunu yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmanın sonuçlarına göre jeotermal kaynaklar ile birleştirilen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin alkaline tip elektrolizlere göre verimlerinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.

Proje aşamasında olan bu çalışmaların yanı sıra literatürde yer alan diğer çalışmalar ise;

Dünyada pek çok ülke (örnek olarak, İzlanda, Japonya, ABD), hidrojen enerji ekonomisinin gelişmesinde, jeotermal kaynaklarını kullanabilir durumdadır. Arnason and Sigfusson (2003) hidrojen üretimi ve depolanmasında jeotermal enerjiden faydalanabileceğini yaptıkları çalışmada ele almışlar ve bu çalışmada jeotermal enerjiden faydalanarak çeşitli hidrojen üretim yöntemlerini araştırmışlardır.

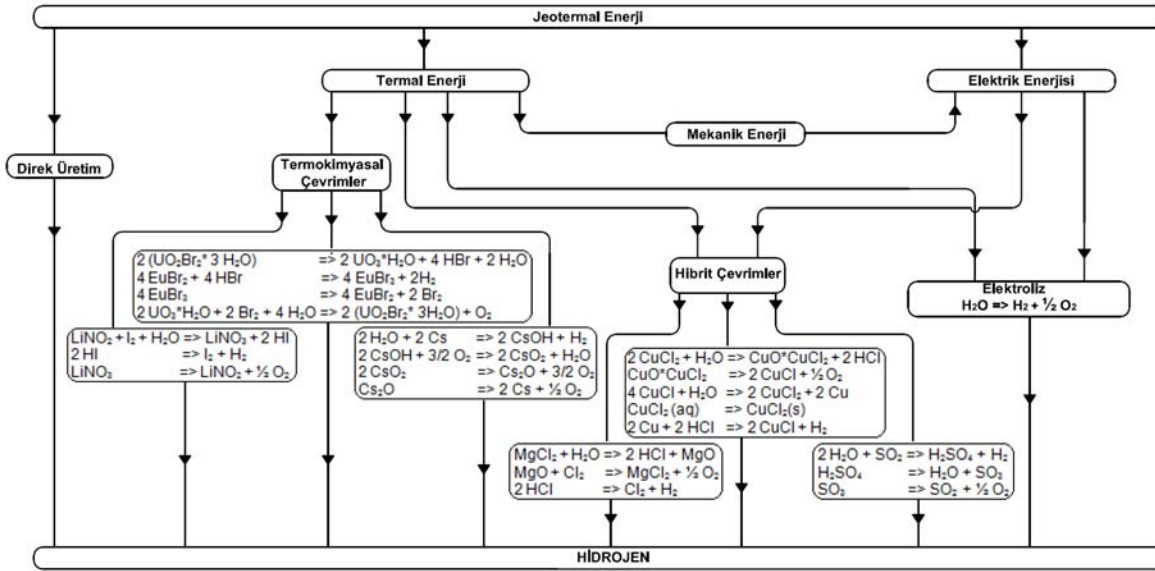
Sumiyoshi (2005), Japonya Hachijo adasında bulunan jeotermal kaynaklardan hidrojen üretimi gerçekleştirilerek, adanın doğasının korunmasının gerçekleştirilebileceğini yapmış olduğu tezde belirtmiştir. Dolayısı ile adalar jeotermal

kaynaklardan hidrojen üretilmesi ve kullanımı açısından son derece önemli bir model oluşturmaktadırlar.

Fransa ve İzlanda arasında gerçekleştirilen işbirliği neticesinde Jules Verne projesi olarak isimlendirilen çalışmada jeotermal kaynakların yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi ile birleştirilmesi ve bu konuda hayata geçirilebilecek olanakların araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda Nesjavellir jeotermal sahasında 5 kWe'lık bir sistem kurulması planlanmış ve bu sistemin ekonomik analizi yapılmıştır. Sigurvinsson et al. (2006, 2007) yaptığı çalışmada yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizinde kullanılabilir olan ısının jeotermal kaynaklardan elde edilmesi ile diğer kaynaklara oranla çok daha ucuza mal edilebileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. İzlanda'da günümüzde jeotermal kaynaklardan 200°C civarında buhar elde edilebileceği göz önüne alındığında, Arnason et al., (1993) 200°C jeotermal kaynak girişi olması durumunda yalnızca 3,8 kWh<sub>(e)</sub>/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> gerekli olduğunu saptamışlardır. Oysaki normal bir elektroliz sisteminde bu rakam 4,5 kWh<sub>(e)</sub>/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>'tir (Arnason et al., 1993; Sigurvinsson et al., 2006, 2007; Mansilla et al., 2007).

Kanoglu et al. (2007) hidrojen sıvılaştırılmasında jeotermal enerjinin kullanımını inceleyerek üç farklı durumu ele almışlardır. Bu çalışmada, hidrojen sıvılaştırması için ön soğutmalı Linde-Hampson çevrimi için gerekli güç binary tip jeotermal güç santralinden sağlanması göz önüne alınmıştır. Bu çalışma için prosedür geliştirilerek performans parametreleri araştırılmıştır.

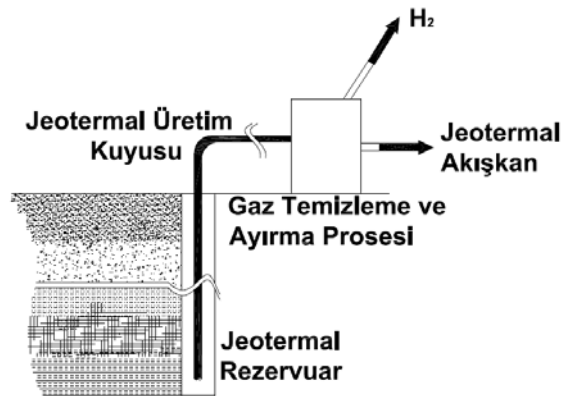
Literatürde yer alan jeotermal kaynaklardan hidrojen üretimi ve kullanımı ile ilgili çalışmalar yukarıda verilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda göz önüne alınarak jeotermal enerji ile hidrojen üretim yöntemleri araştırılmış ve aşağıda verilen Şekil 3.2'de gösterildiği gibi potansiyel üretim metotları belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Jeotermal kaynaklardan potansiyel hidrojen üretim metotları.

### 3.1 Jeotermal Sahadan Direk Hidrojen Üretimi

Dünyanın birçok bölgesinde, jeotermal ile birlikte bazı bileşikler (örneğin karbonoksitler, metan, hidrojen ve sülfatlar) atmosfere salınmaktadır. Bazı durumlarda, atmosfere karışan bileşiklerden hidrojen teknik olarak ayrıştırılabilir kompozisyondadır. Bu tip jeotermal sahalardan gaz temizleme ve ayrıştırma prosesleri ile hidrojen elde edilebilir. Şekil 3.3’de şematik olarak jeotermal ile birlikte açığa çıkan hidrojen verilmiştir.



Şekil 3.3. Jeotermal sahadan direk hidrojen üretimi.

Örneğin kuzey İzlanda'nın Krafla volkanik bölgesinde bulunan Bjarnaflag jeotermal sahasında büyük miktarlarda saf hidrojenin diğer gazlarla birlikte çıktığı



gözlemlenmiştir. Arnason and Sigfusson (2003), Bjarnaflag jeotermal sahasından yıllık 50 ton hidrojenin elde edilebileceğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir.

Matthíasdóttir (2006), ise yine İzlanda da yer alan İzlandanın en büyük jeotermal güç santralının bulunduğu Nesjavellir jeotermal sahasından açığa çıkan hidrojen sülfürün ayrıştırılması konusunu ele almış ve bu sahadan da büyük miktarlarda saf hidrojenin atmosfere karıştığını belirtmiştir. Nesjavellir sahasından çıkan jeotermalin kompozisyonu Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Nesjavellir sahasından çıkan jeotermalin kompozisyonu (Matthíasdóttir, 2006).

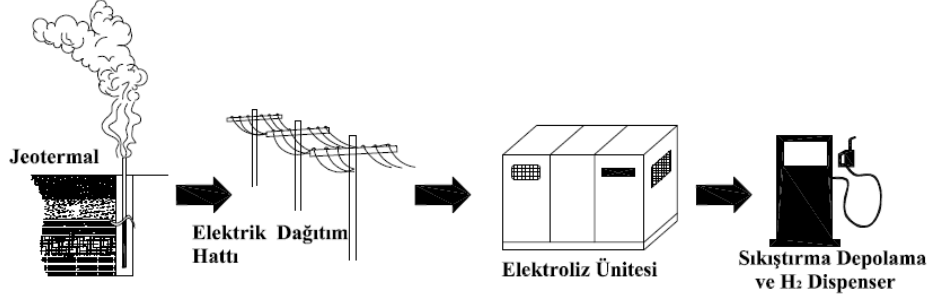
<b>Nesjavellir Jeotermal Sahası</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>H<sub>2</sub></b>
Kompozisyon (Hacim %)	45,4	26,5	28,1
Miktar [ton/yıl]	15400	6730	440

### **3.2 Elektroliz ile Hidrojen Üretim Metotları**

Günümüzde gelişmiş bir diğer hidrojen üretim teknolojisi ise yüksek saflıkta hidrojen elde etmek için kullanılan suyun elektrolizidir. Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz adı verilmektedir.

1970’li yıllarda, sudan hidrojen üretimi teknik olarak sadece elektroliz ile gerçekleştirilebilirken, günümüzde hidrojen üretim yöntemleri arasında bir karşılaştırma prosesi olarak ta kullanılmaktadır (Lewis et al., 2009). Günümüzde hidrojen üretimi için bilinen en basit yöntemdir.

Bu metodun önemli bileşenleri, elektrik enerjisi, elektroliz-temelli hidrojen üretim sistemi ve sıkıştırma, depolama ve dağıtım sistemleridir. Şekil 3.4’de görüldüğü gibi elektrik dağıtım hattından sağlanan elektrik ve/veya jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektrik bu sistemlerde kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilir.



Şekil 3.4. Klasik elektroliz ile hidrojen üretim sisteminin ana bileşenleri.

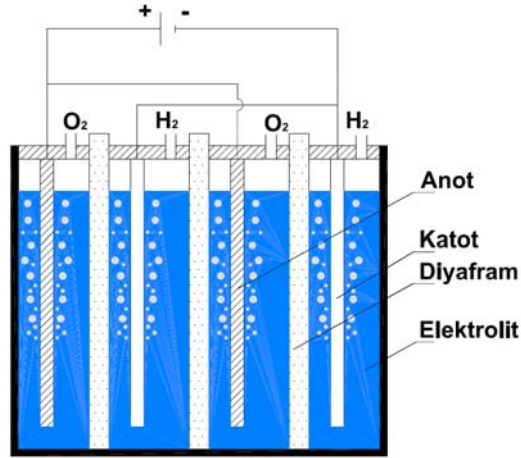
Bu proseste, jeotermalden elde edilen ısı ilk önce bir jeotermal güç santralinde flaş buhar veya binary Rankine çevrimler ile elektrik üretimi gerçekleştirilir. Daha sonra üretilen elektrik, suyu hidrojen ve oksijenine ayırmak için bir elektroliz ünitesinde kullanılır. Hidrojen üretimi gerçekleştirildikten sonra hidrojenin depolanabilmesi için gerekli basınca sıkıştırılır, depolanır ve kullanımı için dağıtım sistemlerini sevk edilir.

Günümüzde, suyun elektrolizi, elektroliz ünitesinin modüleritesinden dolayı hidrojen üretim prosesleri arasında çok daha basit bir teknoloji gerektirir. Elektroliz prosesi ile büyük merkezi tesislerden evlere kadar basit teknolojisinden dolayı hidrojen üretimi rahatlıkla gerçekleştirilebilir. Elektroliz ile hidrojen üretiminin birçok yararı vardır bunlar arasında en önemlisi, hidrojen, elektroliz yöntemi ile yüksek saflıkta elde edilebilmektedir. Ancak yüksek elektrik enerjisi tüketimi nedeni ile bu yöntem oldukça pahalı olmaktadır. Sistemde oluşan aşırı gerilimler yöntemin maliyetini daha da arttırmaktadır. Yöntemin ekonomik uygunluğu için düşük gerilimli, yüksek katalitik etkinliğe sahip ve ucuz elektrot malzemelerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Elektrotların etkinliği, elektrotların yüzey alanlarının artırılması ve metallerin elektronik yapıları değiştirilerek artırılabilir. Platin, paladyum gibi pahalı elektrotlar yerine nikel, bakır gibi daha ucuz metallerin kullanılması yöntemin maliyetini önemli derecede azaltacaktır.

Suyun elektrolizi için kullanılacak çeşitli prosesler olmasına karşın, ticari olarak en fazla kullanılan elektroliz tipleri, alkali ve proton değişim membranlı (PEM) elektroliz üniteleridir.

### 3.2.1 Alkali elektroliz

Şekil 3.5’de verildiği gibi, dış yapısı genellikle paslanmaz çelikten imal edilen alkali tip elektroliz üniteleri genel anlamda elektrolit, anot, katot ve ayırıcıdan oluşur. Elektrolit yüksek iyon iletkenliğine sahip olmasının yanı sıra kimyasal kompozisyonu su moleküllerinin hidrojen ve oksijenine ayrışması sırasında uygulanan voltajdan etkilenmemelidir. Asidik elektrolitler genelde korozyon problemiyle karşılaşılır.



Şekil 3.5. İki hücreli klasik alkali tip elektroliz ünitesinin şematik gösterimi.

İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışır.

Klasik alkali tip elektroliz ünitelerinde elektrolit olarak korozyon direnci ve yüksek iletkenliğinden dolayı genelde sulu sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit çözeltisi kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan alkali elektrolizlerin çalışma sıcaklığı 70-100 °C ve çalışma basıncı 1-30 bar arasında değişim göstermektedir. Klasik alkali tip elektrolizlerde voltaj 1,8-2,2 V, akım yoğunluğu ise 0,4 A/cm<sup>2</sup> iken gelişmiş tip elektrolizler klasik tiplere nazaran daha düşük voltajlarda (1,6 V’dan az) ve yüksek akım yoğunluğunda (2,0 A/cm<sup>2</sup>’e kadar) işletilmektedir. Klasik ünitelerin verimleri % 60–80 arasında değişirken, gelişmiş elektroliz ünitelerinde verim % 90’lara kadar çıkmaktadır. Normal alkali tip ünitelerde hidrojen üretim miktarı 0.01–

10 m<sup>3</sup>/h arasında değişirken büyük tip ünitelerde 10–100 m<sup>3</sup>/h arasında bir üretim söz konusudur. Günümüzde alkali tip elektroliz sisteminin ilk yatırım maliyeti yaklaşık olarak 500 \$/kW (Wurstler and Zittel, 1994; Basye and Swaminathan, 1997; Mann et al., 1998; Rogner and Scott, 2000). İlk yatırım maliyeti SMR prosesinden fazla olmasına karşın sistemin verimi SMR sisteminin verimi ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

Norveç'te Norsk Hydro amonyak tesisinde 1928–1988 yılları arasında hidrojen üretimi bu teknoloji ile gerçekleştirilmiştir (Maxwell, 2004). 2002 yılında % 80'in üzerinde verime sahip elektroliz üniteleri ile Norsk Hydro elektrolizleri bu alanda lider konumda idiler. Hidrojen üretiminde, işletme maliyetini % 65 oranda etkileyen elektrik tüketimi nedeni ile elektroliz ünitelerinin verimi önem arz etmektedir. Düşük üretim hızı ve düşük akımlarda işletilen elektroliz ünitesinin verimleri daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Maxwell, 2004). Ekonomik olarak optimum işletme şartları ihtiyaç olunan hidrojen miktarı ile akım yoğunluğuna bağlıdır.

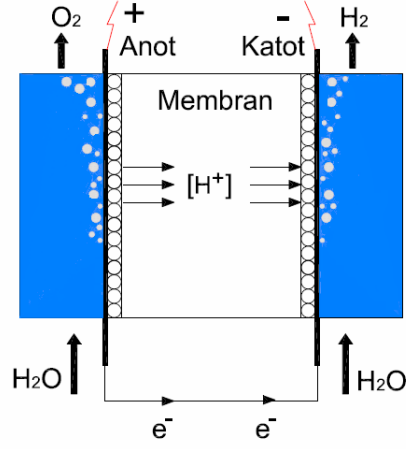
### 3.2.2 PEM elektroliz

1950'li yıllarda General Electric tarafından bulunan PEM teknolojisi, o yıllarda ilk defa NASA tarafından Gemini uzay aracında güç ünitesi olarak kullanılmıştır (Mikkola, 2001).

PEM elektroliz ünitesinde temel bileşenler anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot içerir. Her iki elektrot bir kenarlarından ince platin katalizör tabakası ile örtülmüştür. Bunlar birbirlerinden polimer membran elektrolit ile ayrılırlar. PEM elektroliz ünitesinde elektrolit olarak alkali elektroliz ünitesinin tersine sulu bir çözelti yerine proton (hidrojen iyonu) geçirebilen ince polimer yapılı membranlar kullanılmaktadır. Plastik görünümlü naylona benzer bu zarlar, iyonik taşınan yük olan protonların taşınmasını sağlarlar.

En çok kullanılan membran, poli [perfloro sülfonik] asit veya Nafyon'dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. PEM elektroliz ünitesi, platin ile kaplanmış iki elektrotun arasına preslenmiş perflorlu sülfonik asit polimerler gibi proton ileten bir katı elektrolitten oluşur. Buradaki elektrolit anot ile katot arasında bir gaz sütunu oluşturarak anottan katoda doğru hidrojen iyonlarının taşınmasını sağlar. Aynı

zamanda bu membran oksijen ve hidrojen gazlarının birbirlerine karışmasını önler. Şekil 3.6'da PEM tipi bir elektroliz ünitesinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6. PEM tipi elektroliz ünitesinin şematik gösterimi.

Elektroliz ünitesi içinde anot tarafında oksijen, katot tarafında hidrojen üretimi gerçekleşmektedir.

Katot tarafında;



Anot tarafında ise;



Olmak üzere toplam reaksiyon;



gerçekleşmektedir.

PEM'lerin çalışma sıcaklığı 80-90 °C gibi çok düşük sıcaklıklarda ve çalışma basınçları da 1-8 atm. basınç arasındadır. Yatırım maliyeti yaklaşık olarak 3000 \$/kW olan PEM'lerin, membran ve katalizör maliyetlerindeki düşüş ile ve seri üretime

geçilmesi durumunda bu maliyetler 10-20 kat düşürülebileceği tahmin edilmektedir (Nelson and Nehrir, 2005).

### 3.2.3 Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi

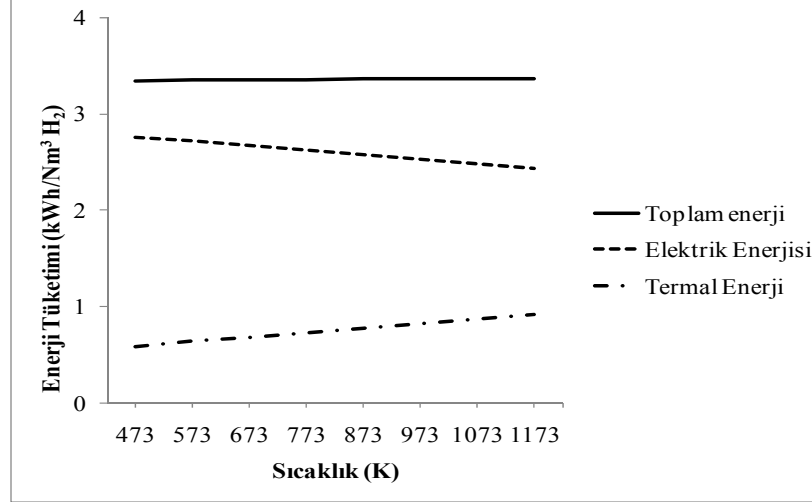
Günümüzde halen gelişme aşamasında olan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz metodu diğer elektroliz sistemlerine göre daha yüksek verimli olması nedeniyle gelecek vadeden bir hidrojen üretim metodudur. Termodinamik bakış açısıyla, su molekülünün yüksek sıcaklıklarda (800 °C-1000 °C) bileşenlerine ayrıştırılması daha yararlı olarak görünmektedir; çünkü gerekli olan enerji ısı ve elektrik olarak her iki formda birlikte sağlanmaktadır. Klasik elektroliz sistemleri ile yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde su molekülünün bileşenlerine ayrışması yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi ile su molekülünün elektrolizi için gerekli olan elektrik enerji ihtiyacı azalırken sistemin verimi de artış göstermektedir.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin toplam enerji ihtiyacı;

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3.4)$$

ile belirlenebilir.

Bu eşitlikte  $\Delta H$  entalpi değişimi veya toplam enerji ihtiyacı,  $\Delta G$  Gibbs serbest enerji veya gerekli olan minimum iş,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $\Delta S$  entropi değişimidir.  $T\Delta S$  terimi burada su molekülün bileşenlerine ayrışması için gerekli olan termal enerjiyi ifade etmektedir. (Arnason and Sigfusson, 2003). Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi için gerekli olan enerji ihtiyacının sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin sıcaklığa bağlı enerji ihtiyacı.

Yukarıda da ele alındığı gibi yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde sistemin işletme sıcaklığı arttıkça sistemin ısıl ihtiyacı artarken sistemin elektrik enerjisi ihtiyacı da o denli azalmaktadır. Sistemin toplam enerji ihtiyacı ise neredeyse sabit kalmaktadır.

Mingyi et al. (2008) yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin verimini incelemişler ve bu sistemin termodinamik modelini oluşturmuşlardır. Oluşturdukları modele göre sistemin elektrik, termal ve tüm sistemin toplam verimlerini araştırmışlardır. Farklı koşullar altında 1000°C işletme sıcaklığındaki sistemin toplam veriminin % 33 ile % 59 arasında değiştiğini saptamışlardır ki elde ettikleri sonuç klasik elektroliz sistemlerinin nerdeyse iki katıdır.

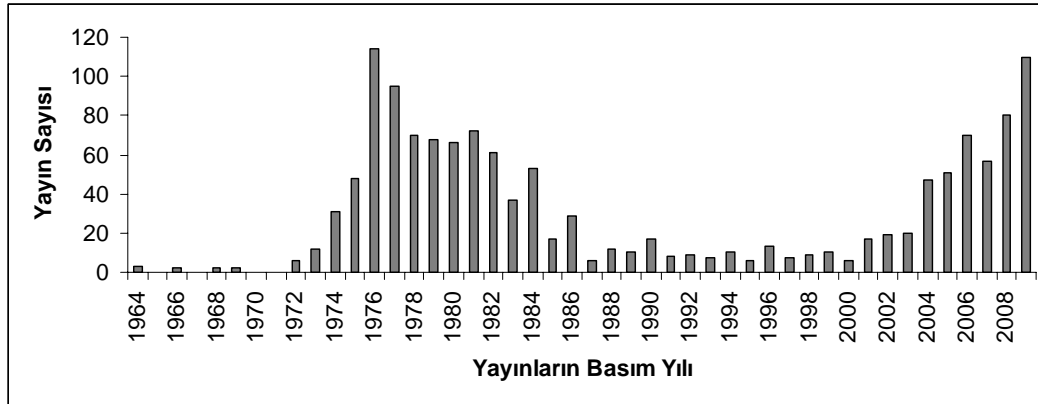
Fujiwara et al. (2008) ise yüksek sıcaklıklı elektroliz sistemini yine yüksek sıcaklıklı gaz soğutmalı reaktörler ile birleştirmişler ve 800 °C'de işletme sıcaklığında yüksek sıcaklıklı elektroliz ile hidrojen üretim verimini % 53'ün üzerinde olduğunu hesaplamışlardır. Yine bu konuda araştırma yapan Idaho ulusal laboratuvarı yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin verimini % 45 ile % 50 arasında olduğunu bulmuşlardır (INL, 2003).

Günümüzde ticari geleceği olan elektroliz ile hidrojen üretimi gelişmiş ülkelerde dahi çok küçük hacimlerde üretim gerçekleştirilmektedir. Buna rağmen elektroliz yolu ile hidrojen üretimi, yenilenebilir enerji kaynaklardan daha ucuza mal edilebilen elektrik ile gerçekleştirilmesi durumunda daha ekonomik olacaktır.

### 3.3 Termokimyasal ve Hibrit Çevrimler

Önceki konularda da ele alındığı gibi, günümüzde hidrojen üretimi genel olarak doğalgazın buhar reformasyonu, kömürün gazlaştırılması veyahut elektroliz yolu ile gerçekleştirilmektedir. Bu üretim metotlarına alternatif olarak hidrojen, termokimyasal çevrimler ile suyun bileşenlerine ayrılması yöntemi ile de üretilir.

Termokimyasal çevrimler kullanılarak hidrojen üretimi üzerine yapılan çalışmalar 1964'lü yıllarda başlamış olmasına 1970'li yılların sonlarına doğru hız kazanmıştır. 1970'li yıllarda yaşanan enerji krizlerinin etkisi geçtikten sonra bu konuda yapılan çalışmalarda azalma görülmüştür. Günümüzde tüm insanlığı ilgilendiren küresel ısınma sorunu nedeniyle bu konuya verilen önem tekrar artmış ve yapılan çalışma sayıları da Şekil 3.8'de görüldüğü gibi artış gözlenmiştir. Funk (2001), 1964 yılı ile 2000 yılları arasında yapılan çalışma sayılarını ele almış yaptığı çalışmaya ek olarak 2001 yılı ile 2009 yılları arasında literatürde yapılan çalışmalar da incelendiğinde günümüzde bu konuda yapılan çalışmalara artan ilgi verilen şekilde açıkça görülmektedir.

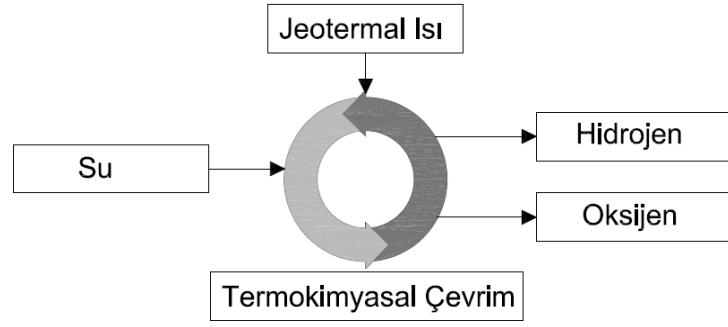


Şekil 3.8. Termokimyasal çevrimler kullanılarak hidrojen üretimi üzerine yıllara göre yapılan çalışma sayıları.

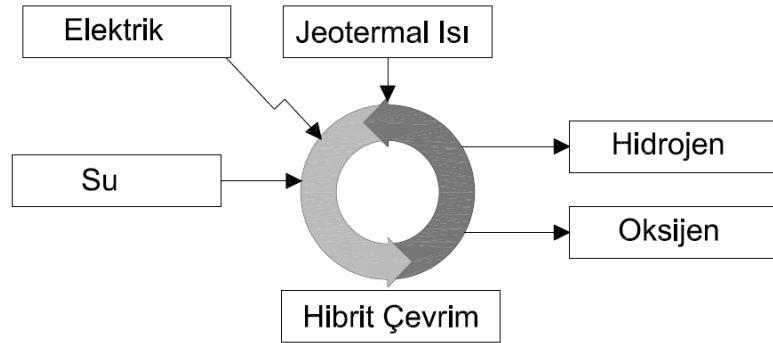
Termokimyasal çevrimler sisteme sadece ısı ve su girdisi ile su molekülünün kimyasal reaksiyonlar ile oksijen ve hidrojene ayrıştırılma prosesidir. Eğer hidrojen üretimi ısı ile birlikte elektroliz ile gerçekleştirilmesi durumunda yöntem hibrit çevrim adını almaktadır. Bu prosesin amacı termoliz için gereken 2500-3000 °C sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarla bir takım kimyasal reaksiyonlar sonucunda suyun termal olarak parçalanması yolu ile hidrojen üretmektir (Petri et al., 2006). Şekil



3.9’da (a) termokimyasal ve (b) hibrit çevrimler ile hidrojen üretimin şematik gösterimi verilmiştir. Bu tip çevrimlerde girdi olarak sadece ısı ve su tüketimi gerçekleştirilirken çevrimde kullanılan kimyasallar yeniden çevrime katılır. Literatürde 200’den fazla termokimyasal ve hibrit çevrim bulunmasına karşın, birçoğunun gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıklar gereklidir.



(a)



(b)

Şekil 3.9. Termokimyasal (a) ve hibrit (b) çevrimler ile hidrojen üretiminin şematik gösterimi.

Literatürde birbirinden farklı birçok termokimyasal çevrim öne sürülmesine karşın, uygulanabilirlik, verim ve ekonomiklik açısından sadece bir kısmı üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu konuyu ele alan Brown et al., (2000), literatürde bulunan termokimyasal çevrimleri termodinamik açıdan incelemişler ve literatürde önerilen yüzlerce çevrim arasından sadece 25 tanesinin uygulanabilir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir.

Günümüzde termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretiminde ümit vadeden çevrimler arasında sülfür-iyot (S-I) çevrimi ile Br-Ca-Fe çevrimi ön plana çıkmaktadır. Ne var ki bu çevrimlerin gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu çevrimlerin yanı sıra, S-I çevrimine nazaran daha düşük sıcaklık gerektiren Cu-Cl çevrimi yüksek verimi ile dikkat çekmektedir.

Literatürde termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi konusunda yapılmış birçok makale ve rapor mevcuttur (Carty et al., 1981; Beghi, 1986; Yalcin, 1989; Fletcher, 2001; Funk, 2001; McQuillan et al., 2005; Yilanci at al., 2008). Bunlardan bazıları mevcut yapılmış çalışmaların derlenmesi şeklinde iken (Funk, 2001), bir kısmı ise birincil enerji kaynakları göz önüne alınarak hangi termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretiminin gerçekleştirilebileceği konusunu ele almışlardır, örneğin, güneş (Fletcher, 2001; Yilanci at al., 2008) ve nükleer (Yalcin, 1989). Ama şimdiye kadar yapılan hiçbir çalışmada jeotermal kaynakların termokimyasal ve hibrit çevrimlerde birincil enerji kaynağı olarak kullanılarak hidrojen üretimi konusu ele alınmamıştır.

#### 4. DÜŞÜK SICAKLIKLI TERMOKİMYASAL VE HİBRİT ÇEVİRİMLER

Bu bölümde; birincil enerji kaynağı olarak jeotermal enerjiyi kullanan, suyun ayrıştırılması temeline dayalı sudan hidrojen ve oksijen elde etmeyi sağlayan bir kimyasal proses olan termokimyasal metotlarla hidrojen üretimi konusu incelenerek jeotermal kaynaklar ile birleştirilebilecek olan düşük sıcaklıklı çevrimler belirlenecektir.

Jeotermal kaynaklı termokimyasal ve hibrit çevrimler ile hidrojen üretiminde işletme sıcaklığı son derece önem arz etmektedir. Çünkü birincil enerji kaynağından elde edilebilecek maksimum sıcaklık bu çevrimlerde talep edilen reaksiyonların sıcaklığını kısıtlamaktadır. Bu nedenle günümüzde kullanılacak maksimum jeotermal kaynak sıcaklığı 350 °C olduğu göz önüne alınırsa, termokimyasal ve hibrit çevrimler ile ilişkilendirilecek olan jeotermal kaynak sıcaklığı 200-250 °C olarak belirlenebilir. Bu sıcaklıklar literatürde bulunan termokimyasal ve hibrit çevrimler göz önüne alındığında tek başına yeterli değildir. Belirlenen bu sıcaklık termokimyasal çevrimlerde kullanılabilmesi için sıcaklığının yükseltilmesi gerekmektedir.

Zamfirescu and Dincer (2009), mekanik sıkıştırılmalı ısı pompaları kullanılarak düşük sıcaklıklı ısı kaynaklarının sıcaklıkları yükseltmek suretiyle termokimyasal çevrimlerde kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir. Zamfirescu and Dincer (2009) yaptıkları çalışmada Bethe Zel'dovich-Thompson (BZT) aracı akışkanların kullanıldığı ısı pompaların performanslarını incelemişler ve elde ettikleri sonuçlar çerçevesinde termokimyasal çevrimlerde düşük sıcaklıklı ısı kaynaklarının sıcaklıklarını termokimyasal çevrimlerde gerekli sıcaklığa yükseltilebileceğini belirtmişlerdir. Naterer (2008) ise Zamfirescu and Dincer (2009) gibi benzer düşünce ile düşük sıcaklıklı ısı kaynaklarının sıcaklıklarının kimyasal ısı pompaları ile yükseltilmesi konusunu ele almış ve çalışmasında örnek uygulamalara yer vermiştir. Yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında jeotermal kaynaklar, mekanik sıkıştırılmalı ısı pompası veya kimyasal ısı pompaları kullanılarak termokimyasal çevrimde ihtiyaç olunan sıcaklıklara yükseltmek sureti ile kullanılabilir. Bunların yanı sıra güneş, biyogaz ve fosil kökenli yakıtlar kullanılmak sureti ile de termokimyasal ve hibrit çevrimler için gerekli olan sıcaklığa çıkarılabilmektedir.

Literatür araştırmasında termokimyasal ve hibrit çevrimlerle yapılmış olan birçok yayın incelenmiştir. Bu çevrimlerin uygulanabilirlik ve reaksiyonların gerçekleşme sıcaklığı göz önünde bulundurularak uygun çevrimler seçilmeye çalışılmıştır. Jeotermal kaynaklar ile birleştirilebilecek bazı termokimyasal ve hibrit çevrimler Çizelge 4.1’de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler.

Çevrim Adı	Adım Sayısı	Maksimum Sıcaklık (°C)	Reaksiyonlar	Adım Sıcaklığı (°C)
Cu-Cl	5	500	$2 \text{ CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 + 2 \text{ HCl}$	400
			$\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	500
			$4 \text{ CuCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ Cu}$	25-80
			$\text{CuCl}_2 (\text{aq}) \Rightarrow \text{CuCl}_2 (\text{s})$	> 100
			$2 \text{ Cu} + 2 \text{ HCl} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2$	430-475
Argonne	3	475	$\text{LiNO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{LiNO}_3 + 2 \text{ HI}$	25
			$2 \text{ HI} \Rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$	425
			$\text{LiNO}_3 \Rightarrow \text{LiNO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	475
Mg-Cl	3	500	$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ HCl} + \text{MgO}$	450
			$\text{MgO} + \text{Cl}_2 \Rightarrow \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	500
			$2 \text{ HCl} \Rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$	80
U-Eu-Br	4	300	$2(\text{UO}_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow 2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$	300
			$4 \text{ EuBr}_2 + 4 \text{ HBr} \Rightarrow 4 \text{ EuBr}_3 + 2\text{H}_2$	Ekzotermik
			$4 \text{ EuBr}_3 \Rightarrow 4 \text{ EuBr}_2 + 2 \text{ Br}_2$	300
			$2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2(\text{UO}_2\text{Br}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$	Ekzotermik
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	550	$2 \text{ H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$	80
			$\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	450
			$\text{SO}_3 \Rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	550
Astrojet	4	450	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ Cs} \Rightarrow 2 \text{ CsOH} + \text{H}_2$	450
			$2 \text{ CsOH} + 3/2 \text{ O}_2 \Rightarrow 2 \text{ CsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	250
			$2 \text{ CsO}_2 \Rightarrow \text{Cs}_2\text{O} + 3/2 \text{ O}_2$	450
			$\text{Cs}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ Cs} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	-

(Kaynaklar: Naterer, 2007; Abraham and Schreiner, 1973; Simpson et al., 2006; IAEA, 2007; Nakamura, 1976)

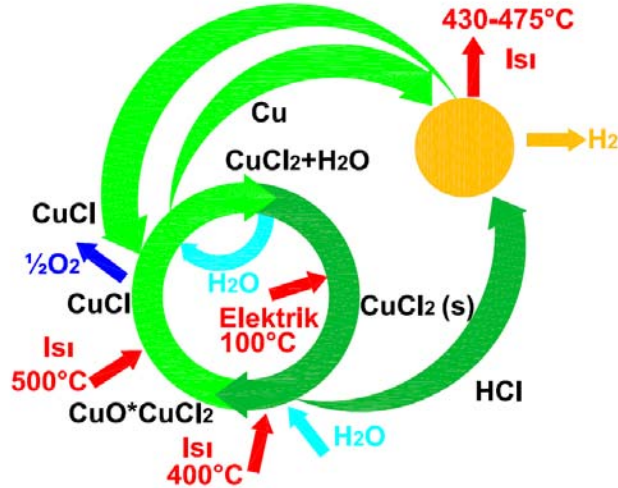
Yukarıda çizelge halinde verilen düşük sıcaklı termokimyasal ve hibrit çevrimler için sıcaklık sınırlaması 550 °C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklığın belirlenmesinde en önemli faktör literatürde yer alan bazı araştırmacılar tarafından geliştirilmiş (Naterer, 2008; Granowskii et al., 2008; Zamfirescu and Dincer, 2009) çalışmalar neticesinde hali hazırda mevcut jeotermal kaynakların sıcaklıklarının kimyasal veya mekanik sıkıştırılmalı ısı pompaları yardımıyla bu sıcaklık sınırını sorunsuzca yükseltilebilmeleri dikkate alınmıştır.

#### 4.1 Bakır-Klor (Cu-Cl) Çevrimi

Çevreye herhangi bir sera gazı salınımı olmadan gelecek vadede hidrojen üretim yollarından bir tanesi Cu-Cl termokimyasal çevrimidir. Bu çevrim 1970'li yıllarda önerilmesine karşın halen laboratuvarlarda ticari olarak geliştirilmeye çalışılmaktadır. 350-500 °C işletme sıcaklığında ortalama I. yasa çevrim verimi % 40 ile 50 arasında olduğu tahmin edilmektedir. Cu-Cl düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimin diğer çevrimlere göre yararları sıralanacak olursa (Balta et al., 2009);

- Jeotermal kaynak sıcaklıkları Cu-Cl çevrimi için gerekli olan sıcaklığa yükseltilebilir (~500 °C).
- Çevrimde kullanılan kimyasallar rahatlıkla bulunabilir, ucuz ve tehlikeli değildirler.
- Çevrim reaksiyonları laboratuvarlarda gerçekleştirilmiş ve herhangi bir olumsuzluk gözlemlenmemiştir.

Cu-Cl çevrimin şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu çevrim 5 reaksiyondan oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Bakır-Klor çevriminin şematik gösterimi.

Bu reaksiyonlar;

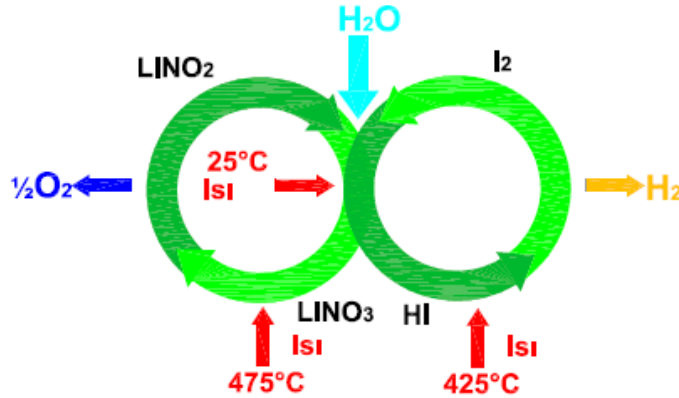
- i) HCl üretimi,
- ii) oksijen üretimi,
- iii) bakır (Cu) üretimi,
- iv) kurutma,
- v) hidrojen üretimi.

Bu çevrimde üçüncü basamak hariç her bir basamakta kimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Üçüncü basamak ise elektrolitik basamaktır. Bu adımda sisteme elektrik girdisi söz konusu olduğunda bu çevrim, hibrit çevrim olarak adlandırılmaktadır. Bu basamak klasik elektroliz ile karşılaştırdığımızda bu basamakta çok daha düşük voltajlara gereksinim vardır. Cu-Cl çevrimi ile ilgili detaylı çalışma ileriki konularda ele alınacaktır.

#### 4.2 Lityum Nitrit (Li-Ni) Çevrimi

Argonne Ulusal Laboratuvarlarında (NTRS, 2008) geliştirilen bu çevrim üç basamaktan oluşmaktadır. Şekil 4.2'de şematik gösterimi verilen çevrimde gerçekleşen reaksiyonlar,

- i) hidrojen iyodid (HI) üretimi
  - ii) oksijen üretimi ve
  - iii) hidrojen üretim
- reaksiyonları olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.2. Lityum Nitrit çevriminin şematik gösterimi.

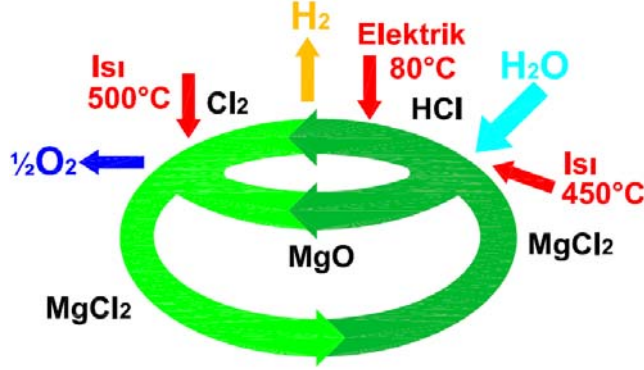
Şekil 4.2’de gösterildiği gibi, ilk basamakta 25 °C de lityumnitrit oksitlenerek lityum nitrat ve hidrojeniyodit oluşmakta daha sonra ikinci basamakta lityumnitrat termal olarak parçalanmak suretiyle oksijen üretimi gerçekleşmektedir. Daha sonra ikinci basamak sonucunda oluşan lityumnitrit tekrar raksiyona sokularak bir döngü çerçevesinde oksijen üretimi gerçekleştirilmektedir. Bu çevrimin üçüncü basamağında ise ilk basamak sonucunda oluşan hidrojeniyodit, ikinci basamakta olduğu gibi termal parçalanması sonucunda reaksiyon sonucu iyot ve hidrojen üretimi gerçekleşir. İyot çevrime tekrar katılarak döngünün sürekliliği sağlanır.

Birinci basamakta gerçekleşen reaksiyon, literatürde bilinen sülfüroz asitin iyot ile oksitlenmesi sonucu sülfatıyon ve hidrojeniyodit oluşumu ile benzerlik göstermektedir. Ayrıca bu basamağın çok yavaş gerçekleşmesi bu çevrimin bir sakıncalarıdır. Çevrimin ikinci basamağını ise literatürde çok bilinen hidrojeniyoditin termal olarak parçalanması oluşturmaktadır. Üçüncü basamak ise çok diikatli bir şekilde ele alınması gereken hidrojen üretim reaksiyonudur. Bu reaksiyon çerçevesinde çevrimde gerekli şartlar sağlanmadığı takdirde oluşması istenmeyen korozif bir bileşen olan  $\text{LiO}_2$  oluşması muhtemeldir. Laboratuarlarda konsepti doğrulan bu çevrim halen ticari bir boyut kazanmamıştır. Bu çevrimde gerçekleşen reaksiyonların kimyasal boyutu detaylı olarak Ishikawa (1976) ve NTRS (2008) incelenebilir.

### 4.3 Magnezyum-Klor (Mg-Cl) Çevrimi

Magnezyum-Klor (Mg-Cl) çevrimi Idaho ve Argonne ulusal laboratuvarlarında Simpson et al. (2006) tarafından çalışılmıştır. Mg-Cl çevrimin şematik gösterimi Şekil 4.3’de verilmiştir. Bu çevrim iki termokimyasal ve bir elektrolitik olmak üzere aşağıda verilen üç basamaktan oluşmaktadır.

- i) HCl üretimi,
- ii) oksijen üretimi,
- iii) hidrojen üretimi



Şekil 4.3. Magnezyum-Klor çevriminin şematik gösterimi.

Çevrimin birinci basamağında  $MgCl_2$  su ile  $450\text{ }^\circ\text{C}$  de tepkimeye girerek  $MgO$  ve  $HCl$  oluşmaktadır. Petri et al. (2006) bu reaksiyonun mükemmel bir şekilde gerçekleştirildiğini yaptıkları çalışmada belirtmişlerdir. Çevrimin ikinci basamağı elektrolitik basamaktır. Elektrolitik basamakta hidroklorik asitin ( $HCl$ ) elektroliz ile hidrojen ve klor'a ayrıştırılması gerçekleştirilmektedir ki bu basamak sulu  $HCl$  çözeltisinin elektrolizi ile gerçekleştirilmesi durumunda  $HCl$ 'nin hidrojen ve klor'a ayrışması için çok yüksek miktarda elektrik enerjisi girdisini gerektirmektedir. Motupally et al. (1998), elektrolitik basamakta sulu  $HCl$  çözeltisi yerine susuz  $HCl$  kullanılması ile elektrolizin çok daha az elektrik girdisi ile gerçekleştirilebileceğini yaptığı çalışmada detayları ile ele almıştır.

Petri et al. (2006) termodinamik açıdan mümkün olan ikinci basamağın henüz laboratuvar ölçekli test edilmediğini de yaptıkları çalışmada vurgulamışlardır. Bu çevrimin üçüncü basamağını ise South Carolina üniversitesinde Weidner'ın takımı ele almış ve bu basamağın gerçekleştirilebileceğini yaptıkları çalışmada göstermişlerdir (Petri et al., 2006). Termodinamik açıdan çevrimin verimini inceleyen Simpson et al. (2006) çevrimin tüm basamaklarının laboratuvar ölçekli test edilmesi gerektiğini ve düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretiminde gelecek vaat edebilecek bir çevrim olabileceğini ileri sürmüşlerdir.



#### 4.4 Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Çevrimi

Üç basamaktan oluşan sülfürik asit çevrimi Japan Atomic Enerji Ajansı tarafından geliştirilmiş bir çevrimdir (IAEA, 2007). Şekil 4.4'de şematik gösterimi verilen bu çevrimde,

- i) hidrojen üretimi,
- ii) sülfür trioksit (SO<sub>3</sub>) üretimi,
- iii) oksijen üretimi

reaksiyonları gerçekleşmektedir.

Çevrimin birinci ve üçüncü basamağında elektrolitik reaksiyonlar gerçekleşmekte iken, ikinci basamakta termokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu çevrim literatürde westinghouse çevrimi olarak bilinen çevrim ile benzerlikler göstermektedir.



Şekil 4.4. Sülfürik asit çevriminin şematik gösterimi.

Westinghouse çevriminden farkı ise; üçüncü basamakta SO<sub>3</sub> parçalanmasının bir elektrolitik reaksiyon ile gerçekleştirilmesidir. Böylece yaklaşık olarak 250 °C daha düşük sıcaklıkta bir kaynak ile çevrimin birleştirilmesine olanak tanınmış olunur. Bu reaksiyon için Argonne ulusal laboratuvarlarında bir çalışma yapılmış, çalışma sonucunda üçüncü basamakta daha düşük voltajlarda elektroliz gerçekleştirilmek suretiyle reaksiyon verimi önemli derecede arttırılmıştır.

Literatürde bu çevrimin  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağlı olarak teorik olarak termal verimi % 35-55 arasında olduğu hesaplanmıştır (Balta et al., 2010).

#### 4.5 U-Eu-Br Çevrimi

Teorik olarak Argonne ulusal laboratuvarlarında geliştirilen ve toplamda 4 reaksiyondan oluşan U-Eu-Br çevrimi, maksimum 300 °C'de gerçekleşmektedir. Literatürde bilinen en düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimdir. Bu çevrimde 1. ve 3. basamakta endotermik, 2. ve 4. basamakta ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu çevrimin gerçekleştirilebilmesi için çözümlenmesi gereken birtakım sorunlar mevcuttur. Bu sorunlar; Argonne ulusal laboratuvarlarında her bir basamak ayrı ayrı ele alınmış ve her bir basamakta ele alınan çalışmalar aşağıda verilmiştir (Petri et al., 2006; IAEA, 2007).

- Birinci basamakta  $UO_2Br_2 \cdot 3H_2O$  bileşiğinin termal olarak parçalanması gerçekleşmektedir. Parçalanma sonucu oluşacak yeni ürünlerin teorik olarak saptanan ürünler ile uygunluğu,
- İkinci basamakta,  $Eu^{2+}$  iyonu ve  $H^+$  iyonunun hidrojen üretimi esnasında sulu hidrobromik asite etkisi,
- Üçüncü basamakta ise 300 °C gerçekleşmesi öngörülen  $EuBr_2$  üretimi esnasında istenmeyen  $EuOBr$  bileşiğinin oluşmasının önlenmesi,
- Çevrimin son basamağında ise  $UO_3 \cdot H_2O(s)$  ile suda çözülmüş  $Br_2$ 'nin reaksiyonu sonucu oluşacak son ürünlerin belirlenmesidir.

Sonuç olarak, gerek termodinamik veri eksikliği gerekse de mühendislik sorunu nedeniyle bu çevrimin her bir basamağı ile ilgili yeni çalışmalar yapılması ve pratikte uygulanabilmesi için araştırmaların ilerletilmesi gerekmektedir. Bu çevrimin yukarıda açıklanan çözülmesi gerek problemlerinin olmasına rağmen teorik olarak termokimyasal hidrojen üretim potansiyeli vardır.

#### 4.6 Astrojet Çevrimi

Düşük sıcaklıklı termokimyasal hidrojen üretiminde bir diğer potansiyel metot ise “Astrojet Central” çevrimidir (Nakamura, 1976). Bu çevrimde ana element olarak sezyum kullanılmaktadır. Dört basamaktan oluşan bu çevrimin maksimum reaksiyon sıcaklığı 450 °C olarak belirlenmiştir. Çevrimin her bir basamağında sırasıyla,

- i) hidrojen üretimi,
- ii) CsO<sub>2</sub> üretimi,
- iii) oksijen üretimi
- iv) oksijen ve sezyum (Cs) üretimi

gerçekleşmektedir.

Birinci basamakta sezyum elementi ile su molekülü 450 °C’de reaksiyona girerek 2 mol CsOH ve hidrojen üretimi gerçekleştirilmekte iken çevrimin tamamlanabilmesi için üretilen CsOH bileşiği ikinci basamakta üçüncü basamakta üretilen oksijen ile reaksiyona girmesi sağlanır bu reaksiyonun sonucunda 2 mol CsO<sub>2</sub> ve 1 mol su molekülü oluşur. Üçüncü basamakta yine 450 °C’de 2 mol CsO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O ve oksijene ayrışır. Üçüncü basamağın sonunda elde edilen Cs<sub>2</sub>O, dördüncü basamakta Cs ve oksijene ayrıştırılarak, elde edilen Cs elementi ilk basamakta su molekülü ile reaksiyona sokulmak suretiyle bir çevrim oluşturulur. Bu çevrimde sonuç olarak 1 mol hidrojen ve ½ mol oksijen üretimi gerçekleştirilmiş olur. Bu çevrimin ideal hidrojen üretim verimi, üretilen 1 mol hidrojenin üst ısı değeri çevrime harici kaynaklardan sağlanan ısıya oranı şeklinde ele alınarak % 66 olarak hesaplanmıştır (AGNSRC, 1965). Dördüncü basamakta gerçekleştirilen Cs<sub>2</sub>O’nin bileşenlerine ayrıştırılması işlemi termal olarak gerçekleştirilmesi durumunda çevrim verimi % 45 iken bu ayrıştırılma işleminin yüksek sıcaklıklı elektroliz ile gerçekleştirilmesi durumunda verim % 31,6 ya düşmektedir (AGNSRC, 1965).

## 5. ANALİZ

Termodinamik analiz, mevcut enerji kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi ve ele alınan sistemin iyileştirilme potansiyellerinin ortaya konulması amacıyla yapılmaktadır. Bu amaçla, bir sistemin termodinamik analizi, termodinamiğin birinci yasası olan enerji analizi ve termodinamiğin II. yasası olan ekserji analizine göre yapılmaktadır. Bu bağlamda I. yasa enerjinin niceliği ile ilgili olup enerjinin vardan yok edilemeyeceği ve yoktan var edilemeyeceğini vurgular. Sadece enerji bir formdan başka bir forma dönüşür ancak toplam enerji miktarı kesinlikle değişmez. Bu bağlamda termodinamiğin birinci yasa çözümlemesi bir hal değişimi esnasında enerji hesabını tutmak amacıyla yapılır.

Diğer taraftan termodinamiğin ikinci yasa çözümlemesinde hal değişiminin hangi yönde gerçekleşebileceğini belirler ve enerjinin niceliğinin yanında niteliğini de ön plana çıkarır. Gerçek sistem ve proseslerde sistemdeki sürtünme, entropi oluşumu gibi tersinmezliklerden dolayı enerjinin kalitesinde azalma olacağını söyler.

Bu bağlamda, ele alınan sistemlerin termodinamik açıdan performansının belirlenebilmesi için kütle, enerji ve ekserji denge bağıntılarının ayrı ayrı yazılması gerekmektedir. Bu bölümde kütle, enerji ve ekserji denge bağıntıları verilmeden önce, ölü hal ve enerji ve ekserji terimleri adı altında potansiyel, kinetik, fiziksel ve kimyasal enerji ve ekserji, kavramlarına değinilecektir.

### 5.1 Ölü (Referans) Hal

Basınç, sıcaklık, hız, sistemin çevreden olan yüksekliği, iş geliştirmesine olanak verecektir. Sistem değişiklikleri çevreyle dengedeysen bu hale ölü hal denir. Ölü halde, mekanik, ısı ve kimyasal denge, sistem ve çevre arasında vardır. Bu denge hali, basınç sıcaklık, sistemin kimyasal potansiyelinin çevreyle eşit olmasıyla ilgilidir. Buna ilave olarak, ölü halde sistemin çevresine göre kinetik ve potansiyel enerjileri de sıfırdır. Bu koşullar altında sistem çevresiyle ısı ve mekanik etkileşimde bulunmaz ve çevresi ile kimyasal reaksiyona girmez. Bir sistemin ölü haldeki özellikleri 0 alt indisi ile gösterilir ve bu özellikler  $P_0$ ,  $T_0$ ,  $h_0$ ,  $u_0$  ve  $s_0$ 'dır.

## 5.2 Enerji Terimleri

Bir sistemde manyetik alan, elektrik, yüzey gerilimi ve nükleer reaksiyonların gerçekleşmediği sistemlerde o sistemin enerjisi (a) kinetik enerji, (b) potansiyel enerji, (c) fiziksel enerji ve (d) kimyasal enerji toplamından oluşur.

$$E = E_{ke} + E_{pe} + E_{fiz} + E_{kim} \quad (5.1)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre birim kütle başına enerji, başka bir deyişle özgül enerji,

$$e = e_{ke} + e_{pe} + e_{fiz} + e_{kim} \quad (5.2)$$

olur.

Kinetik enerji sistemdeki akımın hızından kaynaklanır ve;

$$e_{ke} = \frac{V^2}{2} \quad (5.3)$$

ile ifade edilir.

Potansiyel enerji ise sistemin çevre ile arasındaki yükseklik farkı ve yerçekimine bağlıdır.

$$e_{pe} = gz \quad (5.4)$$

Fiziksel enerji ise, iç enerji ile sistem sınırından yapılan işin toplamıdır ve akımın entalpisinden kaynaklanır.

$$e_{fiz} = u + Pv = c_{P(T)}T = h_{(T)} \quad (5.5)$$

İdeal gaz kabulüne göre;

Değişken özgül ısılar ile entalpi ve iç enerji;

$$h_{(T_2)} - h_{(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dt \quad (5.6)$$

$$u_{(T_2)} - u_{(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dt \quad (5.7)$$

ile ifade edilirken, sabit özgül ısılar ile entalpi ve iç enerji;

$$h_{(T_2)} - h_{(T_1)} = c_p(T_2 - T_1) \quad (5.8)$$

$$u_{(T_2)} - u_{(T_1)} = c_v(T_2 - T_1) \quad (5.9)$$

eşitlikleri ile hesaplanabilir.

Yakıtlar için kimyasal enerji, yakıtın alt veya üst ısıl değeri ile fiziksel enerjisinin toplamına eşittir.

$$e_{kim} = H_{LHV} + h_{(T)} \quad (5.10)$$

$$e_{kim} = H_{HHV} + h_{(T)} \quad (5.11)$$

ile gösterilir.

### 5.3 Ekserji Terimleri

Bir sistemde nükleer, manyetik, elektrik ve yüzey gerilim etkilerinin yokluğunda o sistemin ekserjisi dört bölümde incelenebilir. Bunlar: (a) kinetik ekserji, (b) potansiyel ekserji, (c) fiziksel ekserji, ve (d) kimyasal ekserjidir. Bu durumda sistemin toplam ekserjisi,

$$\sum Ex = Ex_{ke} + Ex_{pe} + Ex_{fiz} + Ex_{kim} \quad (5.12)$$

şeklinde yazılabilir.

Kinetik, potansiyel ve fiziksel ekserji literatürde termomekanik ekserji olarak özetlenir. Buna göre birim kütle başına ekserji, başka bir deyişle özgül ekserji,

$$ex = ex_{ke} + ex_{pe} + ex_{fiz} + ex_{kim} \quad (5.13)$$

olur.

Çevreyle ilişik olarak ekserji değerlendirildiğinde, sistemin kinetik ve potansiyel enerjisinin tamamının işe dönüşebilir, bu durumda bir sistemin kinetik ve potansiyel enerjisinin iş potansiyeli veya ekserjisi, çevre hale bakılmaksızın kinetik enerjisine ve potansiyel enerjisine eşittir.

$$ex_{ke} = \frac{V^2}{2} \quad (5.14)$$

$$ex_{pe} = gz \quad (5.15)$$

Burada V hız ve z çevre durum ile olan yükseklik farkıdır. Sistemin çevreyle aynı bağlamda olduğu göz önüne alınırsa  $ex_{ke}$  ve  $ex_{pe}$  sıfır olur.

Bir ekserji akımının ya da maddenin belli bir P basıncı ve T sıcaklığında o sistemin  $P_0$  ve  $T_0$  halindeki çevre şartları ile termodinamik denge haline getirilmesi ile sistemden elde edilebilecek maksimum iş olarak tanımlanabilir.  $h$  ve  $s$  terimleri entalpi ve entropi olmak üzere birim kütle için fiziksel ekserji;

$$ex_{fiz} = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) \quad (5.16)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Bir sistemdeki iki durum arasındaki maksimum iş o durumlar arasındaki fiziksel ekserji miktarları arasındaki fark ile hesaplanabilir.

$$ex_{fiz2} - ex_{fiz1} = (h_2 - h_1) - T_0 (s_2 - s_1) \quad (5.17)$$

eşitliği ile ifade edilir.

Bir gazın sistem sıcaklığı ve basıncındaki kimyasal yapısıyla aynı gazın çevre sıcaklığı ve basıncındaki kimyasal yapısı arasındaki fark kimyasal ekserji olarak tanımlanır. Bazı uygun çevre malzemelerinin özellikleri referans alınarak maddelerin standart kimyasal ekserjileri hesaplanmıştır. Standart kimyasal ekserjiler, standart çevre (ölü hal) sıcaklığına ( $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ ) ve basıncına ( $P_0 = 1\text{ atm}$ ) bağlıdır. İdeal gaz karışımları için birim mol başına kimyasal ekserji;

$$\overline{ex}_{kim} = -\overline{R}T_0 \sum x_k \ln \frac{x_{0,k}}{x_k} \quad (5.18)$$

veya

$$\overline{ex}_{kim} = \sum x_k \overline{ex}_{ch,k} + \overline{R}T_0 \sum x_k \ln x_k \quad (5.19)$$

eşitliklerinden de hesaplanabilir (Bejan et al. 1996; Moran, 1999). Bu eşitliklerde yer alan  $x_k$  toplam gaz içerisindeki k'nıncı gazın mol oranını,  $\overline{ex}_{ch,k}$  k'nıncı gazın standart kimyasal ekserjisini ifade etmektedir. Literatürde standart kimyasal ekserjiler için iki farklı yaklaşım mevcuttur. Bu yaklaşımlardan ilki Ahrendts (1980) tarafından literatüre kazandırılmıştır. Ahrendts'in (1980) ele aldığı modelde çevre basıncı olarak 1,019 atm kabul etmiştir. İkinci yaklaşım ise Szargut et al. (1988) tarafından geliştirilmiş olup çevre basıncı olarak 1 atm. alınmıştır. Hesaplamalarda basitlik sağlaması açısından literatürde her iki yaklaşımı da ele alan çizelgeler kullanılabilir.

#### 5.4 Genel Kütle, Enerji ve Ekserji Denklik Bağlılıkları

Genel olarak, kararlı akış proseslerinde dört denge eşitliği vardır. Bunlar; kütle, enerji, entropi ve ekserji eşitlikleridir. Bu çalışmada, kütle, enerji ve ekserji denge eşitlikleri kullanılarak, ekserji kaybı (tahribi, yok oluşu veya yıkımı), enerji ve ekserji verimleri verilmiştir (Kotas, 1995; Szargut et al., 1998; Dincer and Rosen, 2007; Cengel and Boles, 2008).

Termodinamik denklik bağıntıları vermeden önce, bir sistemdeki genel denklik aşağıdaki gibi yazmak daha doğru olacaktır.



$$Giren + \text{Üretilen} - \text{Çıkan} - \text{Tüketilen} = \text{Depolanan} \quad (5.20)$$

Burada; giren ve çıkan, sırasıyla, sistem sınırlarına giren ve sınırlarından çıkan miktarları, üretilen ve tüketilen, sırasıyla, sistem dâhilinde üretilen ve tüketilen miktarları ve depolanan ise, sistem dâhilindeki miktarın gelişimini (pozitif ya da negatif) gösterir. Sürekli akışlı-sürekli açık sistemler için depolanan akım terimi denklikte sıfırdır.

#### 5.4.1 Kütle denklik bağıntısı

Sürekli akışlı-sürekli açık sistemler (SASA) için, kütle denkliği aşağıdaki gibi yazılabilir. Birim zaman bazında kütle (kütlesel debi) dengesi:

$$\sum \dot{m}_g - \sum \dot{m}_\zeta = 0 \quad (5.21)$$

Burada  $\dot{m}_g$  sisteme birim zamanda giren kütlesel debiyi,  $\dot{m}_\zeta$  ise sistemden birim zamanda çıkan kütlesel debiyi göstermektedir ve reaksiyona giren ve çıkan kütleler korunmaktadır. Bu nedenle reaksiyona giren ve çıkan kütle miktarı eşittir.

#### 5.4.2 Enerji denklik bağıntısı

Daha öncede belirtildiği gibi, korunum yasasına (nükleer reaksiyonları ihmal ederek) uğrayan enerji, ne üretilebilir nede tüketilebilir. Birim zamanda enerji dengesi (enerji akımı dengesi):

$$\sum \dot{E}_g - \sum \dot{E}_\zeta = \Delta \dot{E}_{sistem} \quad (5.22)$$

Sürekli akımlı sürekli açık sistemlerde enerji birikimi olmayacağından, kimyasal prosesler için enerji denkliği daha açık bir ifade ile yazılacak olursa;

$$Q - W = \sum n_\zeta (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_\zeta - \sum n_g (\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_g \quad (5.23)$$

halini alır.

Burada  $\dot{Q} = \dot{Q}_{net} = \dot{Q}_g - \dot{Q}_\zeta$  ısı giriş akımı,  $\dot{W} = \dot{W}_{net} = \dot{W}_\zeta - \dot{W}_g$  net iş akımı,  $n$  prosese

giren ve çıkanların mol sayıları, ve  $\bar{h}_f^o$  formasyon entalpisidir.

### 5.4.3 Ekserji denklik bağıntısı

Belirli bir kontrol hacmi ele alındığında enerji korunurken aynı kontrol hacmi için ekserji korunumundan bahsedilemez. Ekserji tersinmezlikler nedeniyle bir proses boyunca daima tüketilir ve bu yüzden korunamayan bir yasayla karşı karşıya kalır. Sonuç olarak, genel ekserji denklik bağıntısı;

$$\text{Giren Ekserji} - \text{Çıkan Ekserji} - \text{Tüketilen Ekserji} = \text{Depolanan Ekserji} \quad (5.24a)$$

$$\sum \dot{E}x_g - \sum \dot{E}x_\varphi - \dot{E}x_{yıkım} = \Delta \dot{E}x_{sistem} \quad (5.24b)$$

şeklinde yazılabilir,

Sürekli rejimde ekserji dengesi ele alındığında sistem içerisinde ekserji değişimi sıfır olacağından birim zamanda ekserji dengesi (ekserji akımı dengesi):

$$\sum \dot{E}x_g - \sum \dot{E}x_\varphi = \sum \dot{E}x_{yıkım} \quad (5.25)$$

veya

$$\dot{E}x_{ısı} - \dot{E}x_{iş} + \dot{E}x_{küttele,g} - \dot{E}x_{küttele,\varphi} = \dot{E}x_{yıkım} \quad (5.26)$$

şeklindedir.

Ekserji, enerjinin iş yapabilme yeteneğini belirler ve tersinir proseste çevreyle denge haline gelene kadar iş üretilebilir. Bu durumda, ekserji genellikle fiziksel ekserji ile;

$$ex_{fiz} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad (5.27)$$

ifade edilir. Bir prosesin belirli bir halindeki toplam ekserji ise, o haldeki fiziksel ve kimyasal ekserjisi toplamına eşittir. Bu nedenle belirli bir haldeki toplam özgül ekserji ifade edilecek olursa;

$$ex = ex_{fiz} + ex_{kim} \quad (5.28)$$

fiziksel ekserji ve kimyasal ekserji toplamıdır.

Eşitlik (5.27)'de  $h$  entalpiyi,  $s$  entropiyi ve alt indis 0 olarak verilen ifadeler ise  $P_0$  ve  $T_0$  olarak belirlenmiş referans durumdaki hali ifade etmektedir.

Prosesteeki ekserji akımı ise;

$$\dot{E}x = \dot{m}.ex \quad (5.29)$$

ile ifade edilmektedir.

Eşitlik (5.24b) ve (5.28) birleştirildiğinde, ekserji yıkımı;

$$ex_{yikim} = \sum [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex_{kim}]_g - \sum [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex_{kim}]_c + \left(1 - \frac{T_0}{T_{reaksiyon}}\right).Q - W \quad (5.30)$$

elde edilir.

Kimyasal prosesler için genel kütle, enerji ve ekserji dengeleri yazıldıktan sonra, prosese giren ve çıkan ürünlerin entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Shomate eşitliklerinden faydalanılmıştır (NIST, 2009).

$$\bar{h} - \bar{h}_0 = A*T + B*\frac{T^2}{2} + C*\frac{T^3}{3} + D*\frac{T^4}{4} - E*\frac{1}{T} + F - H \quad (5.31)$$

$$\bar{s} = A*\ln(T) + B*T + C*\frac{T^2}{2} + D*\frac{T^3}{3} - E*\frac{1}{2T^2} + G \quad (5.32)$$

Bu eşitlikler, belirli sıcaklıktaki bileşiklerin entalpi ve entropi değerlerinin bulunmasında kullanılırken ifade içerisinde  $T$  ile gösterilen sıcaklık (K) biriminde ve 1/1000 oranında eşitliğe dâhil edilmelidir. Eşitlik içerisinde verilen  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ ,  $G$  ve  $H$  sabitlerinin değerleri NIST'den (2009) alınmıştır. Referans çevre şartlarında bileşiklerin spesifik kimyasal ekserji değerleri standart kimyasal ekserji olarak

adlandırılır. Bu çalışmada reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin standart kimyasal ekserji değerleri EP'den (2009) alınmıştır.

#### 5.4.4 Enerji ve ekserji verimleri

Kimyasal reaksiyonlarda, her bir reaksiyon için reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin enerji miktarının o reaksiyon girişindeki bileşenlerin enerji miktarına oranına “enerji verimi” denir. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerin k'ıncı basamakta gerçekleşen reaksiyonların enerji verimi;

$$\eta_k = \frac{\dot{E}_{\zeta,k}}{\dot{E}_{g,k}} \quad (5.33)$$

ile hesaplanabilir.

Kimyasal reaksiyonlarda, her bir reaksiyon için reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin ekserji miktarının o reaksiyon girişindeki bileşenlerin ekserji miktarına oranına “ekserji verimi” denir. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerin k'ıncı basamakta gerçekleşen reaksiyonların ekserji verimi;

$$\psi_k = \frac{\dot{E}x_{\zeta,k}}{\dot{E}x_{g,k}} \quad (5.34)$$

eşitliği ile hesaplanabilir.

Reaksiyonun tamamı için enerji verimi ise, çevrimin ürettiği hidrojenin ısıl değerinin çevrime elektrik “ $\dot{W}_{e,g}$ ” ve ısı “ $\sum \dot{Q}_g$ ” ile giren toplam enerji akımına oranı olarak ifade edilebilir. Buna göre termokimyasal ve hibrit çevrimler için toplam enerji verimi;

$$\eta_{toplam} = \frac{\dot{m}_{H_2} LHV_{H_2}}{\dot{W}_{e,g} + \sum \dot{Q}_g} \quad (5.35)$$

ile hesaplanır.

Bu eşitliklerde LHV hidrojenin alt ısı değeri,  $\dot{m}_{H_2}$  çevrimde üretilen hidrojenin kütleli debisini göstermektedir. Bu çalışmada hidrojenin alt ısı değeri 239,92 MJ/kmol H<sub>2</sub> olarak alınmıştır.

Reaksiyonun tamamı için ekserji verimi ise, çevrimin ürettiği hidrojenin ekserjisinin çevrime elektrik " $\dot{W}_{e,g}$ " ve ısı " $\sum \dot{E}x_g$ " ile giren toplam ekserji akımına oranı olarak ifade edilebilir. Buna göre termokimyasal ve hibrit çevrimler için toplam ekserji verimi;

$$\psi_{\text{toplam}} = \frac{\dot{E}x_{H_2}}{\dot{W}_{e,g} + \sum \dot{E}x_g} \quad (5.36)$$

ile ifade edilir.

#### 5.4.5 Ekserji verimi ve sürdürülebilirlik indeksi

Sürdürülebilir gelişme, sadece sürdürülebilir temiz enerji kaynak kullanımı ile sağlanmamakla birlikte bu kaynakların aynı zamanda verimli bir şekilde kullanılmasına bağlıdır. Ekserji metodu, enerji kaynaklarından yararlanma ve bu kaynakların kullanımında veriminin artırılmasında ve istenmeyen etkilerin minimize edilmesinde etkili bir metottür. Ekserji analizi, sistemlerin verimi ve sürdürülebilirliğin iyileştirilmesinde kullanılabilir (Cornelissen, 1997). Bu bağlamda Rosen et al. (2008) tarafından ekserji verimi ve sürdürülebilirlik arasındaki ilişki aşağıda verildiği gibi tanımlanmıştır.

$$\psi = 1 - \frac{1}{SI} \quad (5.37a)$$

$$SI = \frac{1}{1 - \psi} \quad (5.37b)$$

Ekserji verimi ve sürdürülebilirlik arasındaki bu ilişki, bir prostedeki ekserji veriminin artırılması ile sürdürülebilirliğin nasıl arttırıldığını ifade etmektedir.

## 5.5 Eksergoekonomik Analiz

Bir çok araştırmacı (Tsatsaronis and Winhold, 1985; Tsatsaronis, 1987; Tsatsaronis, 1994; Valero, 1995; Kotas, 1995; Torres et al., 1996; Wu and Nikulshin, 2000; Kwon et al., 2001; Sciubba, 2001; Chen, 2001; Can et al., 2002; Tsatsaronis and Park, 2002; D'Accadia et al., 2002; Rosen and Dincer, 2003b,c, Kwak et al., 2003, 2004; Ozgener et al., 2005b; Ballı, 2008). maliyet hesaplamalarında termodinamik ekserji miktarının esas alınmasının daha iyi bir yaklaşım olacağını önermektedir. Bu bağlamda literatürde değişik eksorgoekonomik analiz yöntemleri önerilmiştir bu yöntemler 2. bölümde verilmişti. Bu çalışmada, ekserji, maliyet, enerji ve kütleyi içine alan ve kısaca EXCEM (Exergy, Cost, Energy and Mass) olarak adlandırılan yöntem uygulanmıştır (Rosen and Dincer, 2003a, 2003b, 2003c).

Bu çerçevede, düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimler arasında ön plana çıkan Cu-Cl çevriminin termodinamik kayıpları ile yatırım maliyetleri arasındaki ilişkinin ve yatırım maliyeti ile termodinamik kayıplar arasında da korelasyonların elde edilmesi amaçlanmıştır.

### 5.5.1 Ekonomik denklik bağıntıları

Genel denge eşitlikleri maliyet için uygulanırsa, (Rosen and Dincer, 2003a)

$$\text{Maliyet girişi} + \text{Maliyet oluşumu} - \text{Maliyet çıkışı} = \text{Maliyet depolanması} \quad (5.38a)$$

şeklinde olur.

Maliyet girişi, çıkışı ve depolanması, sistem ile ilgili tüm girdileri, çıktıları ve depolamaları maliyet ile ilişkili gösterir. Maliyet oluşumu, bir sistemin oluşturulması ve bakımı ile ilgili sermaye ve harcamalardır.

$$\text{Maliyet oluşumu} = \text{Ekipmanın sermaye maliyeti} + \text{Diğer tüm yatırım ve bakım maliyetleri} \quad (5.38b)$$

Diğer tüm maliyetler, örnek olarak faizler ve sigorta maliyetlerini de içermektedir. “Maliyet oluşum oranı” terimi diferansiyel bir maliyet dengesini sistemin çalışma ömrü üzerinde ayarlanır. Maliyet oluşumun miktarı, toplam maliyet

oluşumunun belirli bir zaman aralığı göz önünde bulundurulduğunda, önemli bir kısım olarak yer almaktadır.

Bu çalışmada, iki tip termodinamik kayıp incelenmektedir. Bunlar; termodinamik eşitlikleri yukarıda tarif edilen termodinamik dengelerin diferansiyel şekilleridir. Basitçe, depolama terimlerinde kayıp olmadığı kabul edilirse, enerji kayıpları yalnızca atık enerji çıkışı ile olacaktır. Bu durumda mevcut çalışmada, kayıp enerji terimi “atık enerji terimi” olmaktadır (Rosen and Dincer, 2003a).

$$\dot{L}_{en} = \text{Atık enerji çıkış akımı (miktarı)} \quad (5.39)$$

Ekserji kayıpları, (5.25) ve (5.26) no’lu bağıntılarıyla verilen ekserji denge eşitliklerinden yararlanılarak bulunabilir. İki tip ekserji kaybı vardır; ekserji tüketimi ve atık ekserji çıkışı. Proses sebebi ile oluşan iç ekserji kayıpları ihmal edilmektedir. Bu iki ekserji kaybı, burada toplam ekserji kaybı olarak ele alınmıştır. Böylece, ekserji kaybı akımı ( $\dot{L}_{ex}$ ),

$$\dot{L}_{ex} = \text{Ekserji tüketim akımı} + \text{Atık ekserji akımı} \quad (5.40)$$

şeklinde olmaktadır.

Maliyet (K), (5.37) ve (5.38) no’lu eşitlikler yardımıyla hesaplanmakta olup, bu çalışmada, basitçe yatırım maliyeti alınmıştır.

$$K = \text{Ekipman sermaye maliyeti} \quad (5.41)$$

Burada, ekipman sermaye maliyeti kullanılmıştır; çünkü maliyet oluşum terimi ve diğer ekonomik detayların (faiz oranları, ekipmanların teknolojik ömürleri ve benzerleri) tamamen bilinmesi gerekmektedir. Bu durumda bu tip analizler zorlaşacaktır. Burada, bu tip analizlerin kolaylaştırılması için, iki ana doğrulamaya yer verilmektedir: (Rosen and Dincer, 2003a).

- Bir ekipmanın toplam maliyetinin önemli bir kısmını sermaye oluşturmaktadır. Böylece, sadece yatırım maliyetlerinin göz önünde bulundurulması toplam maliyet oluşumlarına çok yakın sonuçlar verir.

• Maliyet gerektiren elemanlar toplam maliyetin sıklıkla önemli bir kısmını oluşturur. Böylece, bu ekipmanların belirlenmesiyle maliyet oluşturan terimlerde göz önünde bulundurulur.

Isıl bir sistem genellikle kararlı akış prosesindedir. Böylece, tartışılan terimler  $\dot{L}_{en}$  ve  $\dot{L}_{ex}$ , (5.42) ve (5.43) no'lu eşitlikleriyle elde edilebilir:

$$\dot{L}_{en} = \sum_{girenler} \text{Enerji akış akımı} - \sum_{ürünler} \text{Enerji akış akımı} \quad (5.42)$$

ve

$$\dot{L}_{ex} = \sum_{girenler} \text{Ekserji akış akımı} - \sum_{ürünler} \text{Ekserji akış akımı} \quad (5.43)$$

Termodinamik kayıp miktarı akımının ( $\dot{L}$ ) maliyete (K) oranı olarak belirlenen termodinamik kayıpların maliyete oranı (R) ile gösterilmektedir (Rosen and Dincer, 2003a).

$$R = \frac{\dot{L}}{K} \quad (5.44)$$

eşitliği ile hesaplanmaktadır.

Enerji ve ekserji ile ilgili parametreler için,

$$R_{en} = \frac{\dot{L}_{en}}{K} \quad (5.45)$$

ve

$$R_{ex} = \frac{\dot{L}_{ex}}{K} \quad (5.46)$$

ile belirlenmektedir.



## 6. JEOTERMAL-HİDROJEN ÜRETİM METOTLARININ ANALİZİ

Bu bölümde jeotermal-hidrojen üretim metotlarından yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi ve daha önceki bölümlerde belirlenen dört adet düşük sıcaklıklı (a) Cu-Cl, (b) Li-NO<sub>3</sub>, (c) Mg-Cl ve (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> termokimyasal ve hibrit çevrimlerin enerji ve ekserji analizi ele alınacaktır. Ayrıca ele alınan bu çevrimlerden Cu-Cl çevrimi detaylı olarak her bir adım incelenerek ve çevrime eksergoekonomik analiz uygulanarak çevrimde üretilen hidrojenin maliyeti incelenecektir.

### 6.1 Yüksek Sıcaklıklı Buhar Elektrolizi

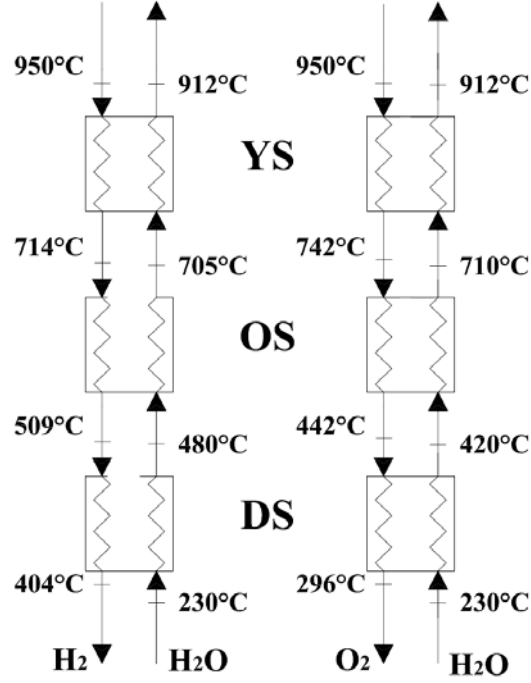
Halen gelişme aşamasında olan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemlerinin geleneksel düşük sıcaklıklı elektroliz sistemlerinden farklı olarak suyun yüksek sıcaklıkta elektrolizi, başlangıçta sisteme verilen ısı enerjisinin önemli bir kısmını kimyasal enerjiye (hidrojen) dönüştürme kabiliyetine sahiptir. Sistemin enerji ihtiyacının bir kısmı ısı ile sağlandığından, potansiyel olarak prosesin enerji verimi geleneksel elektroliz sistemlerinin veriminden daha fazladır; çünkü gerekli enerjinin bir kısmı ısı formunda sağlandığı için kimyasal dönüşüme gerekli olan elektrik enerjisi daha az tüketilir. Sisteme sağlanan ısının jeotermal kaynaklar gibi ucuz yüksek sıcaklık kaynaklarından temin edilmesi ile hem verimli hem daha ekonomik hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir. Günümüzde yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizinin laboratuvar uygulamaları yapılmış olmasına rağmen halen henüz endüstriyel bir uygulaması yoktur.

Bu kapsamda Şekil 6.1'de Sigurvinsson et al. (2006, 2007) tarafından tasarlanmış yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi ele alınmıştır. Ele alınan sistem, (a) elektroliz ünitesi, (b) ısı değiştirici grubu ve (c) ayırıcı olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır.

Şekil 6.1'de kontrol hacmi kesikli çizgi ile gösterilen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin ısı değiştirici grubuna 1 ve 5 numara ile gösterilen noktalardan 230 °C'de buhar girişi gerçekleşmektedir. Aynı zamanda bu ısı değiştirici grubuna 10 ve 16 numara ile gösterilen noktalardan, elektroliz ünitesinden 950 °C'de çıkan yüksek sıcaklıklı hidrojen ve oksijen gazları girmektedir. Bu ısı değiştiricisi grubunda sisteme giren buharın sıcaklığı 230 °C'den 850 °C'nin üzerinde bir sıcaklığa



aralığında tek bir ısı değiştiricisi ile ısı aktarımının gerçekleştirilmesi durumunda maliyet çok fazla artış göstereceğinden, ısı değiştiricisi grubu üç farklı ısı değiştiricisinden oluşturulmuştur.



şekil 6.2. Sistemde kullanılan karşıt akışlı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde kullanılan ısı değiştirici grubu;

- Düşük Sıcaklık (DS): paslanmaz çelikten imal edilmiş ısı değiştirici,  $T < 600 \text{ }^\circ\text{C}$  ve 7 MPa,
- Orta Sıcaklık (OS): nikel alaşımlı ısı değiştirici,  $600 \text{ }^\circ\text{C} < T < 850 \text{ }^\circ\text{C}$  ve 7 MPa,
- Yüksek Sıcaklık (YS): seramik ısı değiştirici,  $T > 850 \text{ }^\circ\text{C}$  ve 10-50 MPa,

olmak üzere üç farklı tipte tasarlanmıştır.

Ele alınan sistemde, yüksek sıcaklıklı elektroliz ünitesine 9 numaralı akım ile  $912\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 15,40 kg/s debide buhar girmektedir. Elektroliz nitesinden 16 numaralı

akım ile 950 °C’de 9,20 kg/s debide oksijen, 10 numaralı akım ile de yine 950 °C’de ve 6,20 kg/s debide hidrojen ile bir miktar su buharı ayrılmaktadır. Sistemden hidrojen ile birlikte ayrılan buharın sisteme giren buhara oranı 0,33 olarak alınmıştır. Elektroliz sonucunda 1,12 kg/s hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin analizine geçmeden önce yapılan kabuller özetlenecek olursa;

- Referans çevre sıcaklığı ( $T_0$ ) ve basıncı ( $P_0$ ) sırasıyla 25 °C ve 1 atm,
- Potansiyel ve kinetik enerjilerin ihmal edildiği,
- Ele alınan proseslerde sürekli bir akış söz konusudur ve kontrol hacminin herhangi bir noktasında akımın özellikleri zamana göre değişmediği,

kabul edilmiştir.

### 6.1.2 Kütle dengesi

Ele alınan bu sistem için birim zamanda kütle eşitlikleri aşağıdaki gibi yazılır.

Hidrojen tarafı ısı değiştirici grubunda birim zamanda kütle eşitlikleri;

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}_3 = \dot{m}_4 = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{2} \quad (6.1)$$

$$\dot{m}_{10} = \dot{m}_{11} = \dot{m}_{12} = \dot{m}_{13} = \dot{m}_{14} = \dot{m}_{15} = \dot{m}_{H_2} \quad (6.2)$$

Oksijen tarafı ısı değiştirici grubunda birim zamanda kütle eşitlikleri;

$$\dot{m}_5 = \dot{m}_6 = \dot{m}_7 = \dot{m}_8 = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{2} \quad (6.3)$$

$$\dot{m}_{16} = \dot{m}_{17} = \dot{m}_{18} = \dot{m}_{19} = \dot{m}_{20} = \dot{m}_{21} = \dot{m}_{O_2} \quad (6.4)$$

ile ifade edilirken, bu eşitliklerde yer alan  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{O_2}$  sırasıyla proseste üretilen

hidrojen ve oksijenin kütleli debileri,

$$\dot{m}_{H_2} = (1-r) \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} + r \cdot \dot{m}_{H_2O} \quad (6.5)$$

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{(1-r)}{2} \cdot \dot{m}_{H_2O} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} \quad (6.6)$$

ile bulunabilir.

Verilen eşitlikte, “*r*” elektroliz ünitesinde hidrojen ve oksijene ayrılmayan su buharının sisteme giren toplam su buharına oranını yani kısaca geri dönüşüm oranını ifade etmektedir.  $\dot{m}_{H_2O}$  ise sisteme giren toplam su buharının kütleli debisini göstermekte iken  $M_{H_2}$ ,  $M_{O_2}$  ve  $M_{H_2O}$  ile sırasıyla hidrojen, oksijen ve suyun moleköl ağırlıklarını ifade etmektedir.

Elektroliz ünitesi göz önüne alındığında birim zamanda kütle dengesi;

$$\dot{m}_9 = \dot{m}_{10} + \dot{m}_{16} \quad (6.7)$$

olur.

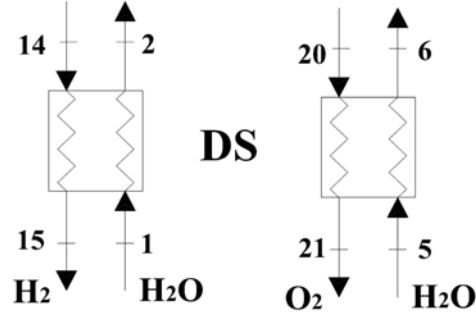
Bu bilgiler ışığında tüm sistem için birim zamanda kütle dengesi ise,

$$\dot{m}_1 + \dot{m}_5 = \dot{m}_{15} + \dot{m}_{21} \quad (6.8)$$

ile ifade edilir. Analizi yapılan sistemde  $\dot{m}_{H_2}$ ,  $\dot{m}_{O_2}$  ve  $\dot{m}_{H_2O}$  sırasıyla 1,12 kg/s, 9,20 kg/s, 15,40 kg/s, ve “*r*” geri dönüşüm oranı ise 0,33 olarak alınmıştır.

### 6.1.3 Enerji akımı dengesi

Sistemin birim zamanda kütle denklemleri ifade edildikten sonra enerji akımı denklemleri ele alınacak olursa, Şekil 6.3’de şematik gösterimi verilen düşük sıcaklıklı ısı değiştirici grubu için birim zamanda enerji akımı dengesi;

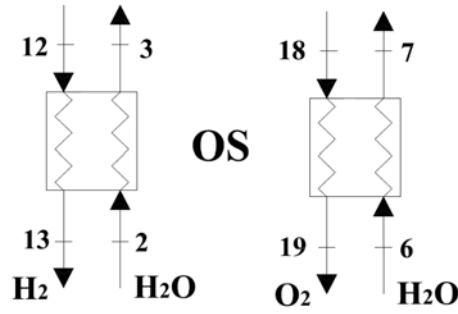


Şekil 6.3. Düşük sıcaklıklı ısı değıştirici grubunun şematik gösterimi.

$$\dot{Q}_{DS,O_2} = \dot{m}_{20}(h_{20} - h_{21}) = \dot{m}_6(h_6 - h_5) \quad (6.9)$$

$$\dot{Q}_{DS,H_2} = \dot{m}_{14}(h_{14} - h_{15}) = \dot{m}_2(h_2 - h_1) \quad (6.10)$$

Şekil 6.4'de şematik gösterimi verilen orta sıcaklıklı ısı değıştirici grubu için birim zamanda enerji akımı dengesi;

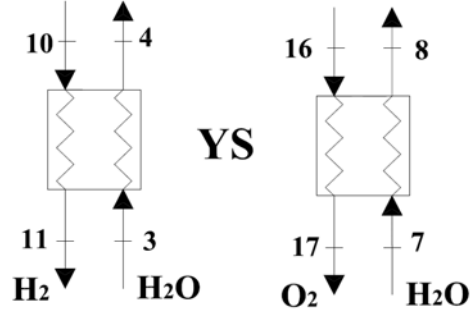


Şekil 6.4. Orta sıcaklıklı ısı değıştirici grubunun şematik gösterimi.

$$\dot{Q}_{OS,O_2} = \dot{m}_{18}(h_{18} - h_{19}) = \dot{m}_7(h_7 - h_6) \quad (6.11)$$

$$\dot{Q}_{OS,H_2} = \dot{m}_{12}(h_{12} - h_{13}) = \dot{m}_3(h_3 - h_2) \quad (6.12)$$

Şekil 6.5'de şematik gösterimi verilen yüksek sıcaklıklı ısı değıştirici grubu için birim zamanda enerji akımı dengesi;



Şekil 6.5. Yüksek sıcaklıklı ısı değiştirici grubunun şematik gösterimi.

$$\dot{Q}_{YS,O_2} = \dot{m}_{16}(h_{16} - h_{17}) = \dot{m}_8(h_8 - h_7) \quad (6.13)$$

$$\dot{Q}_{YS,H_2} = \dot{m}_{10}(h_{10} - h_{11}) = \dot{m}_4(h_4 - h_3) \quad (6.14)$$

Beşinci bölümde eşitlik (5.23) ile verilen enerji akımı dengesi Şekil 6.6'da şematik gösterimi verilen elektroliz ünitesine uygulandığında;



Şekil 6.6. Elektroliz ünitesinin şematik gösterimi.

$$Q - W_e = (n_{10}(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_{10} + n_{16}(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_{16}) - n_9(\bar{h}_f^o + \bar{h} - \bar{h}^o)_9 \quad (6.15)$$

halini alır.

Tüm sistem göz önüne alındığında beşinci bölümde verilen eşitlik (5.22)'ye göre enerji akımı dengesi;

$$\dot{E}_1 + \dot{E}_5 + \dot{W}_e - \dot{E}_{15} + \dot{E}_{21} = 0 \quad (6.16)$$

olur.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi sistemine 1 ve 5 noktalarından giren enerji akımları ile elektroliz ünitesinde  $\dot{W}_e$  ile gösterilen elektrik enerjisinin toplamı ile sistemden 15 ve 21 noktalarından çıkan enerji akımları toplamına eşittir.

#### 6.1.4 Ekserji akımı dengesi

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde ısı değıştircisi grubunun ekserji akımı dengesi aşağıda verilen eşitlikler ile ifade edilebilir.

Düşük sıcaklıklı ısı değıştirci grubu için birim zamanda ekserji akımı dengesi;

$$\dot{E}x_{yük,DS,O_2} = \dot{m}_{20}ex_{20} + \dot{m}_5ex_5 - \dot{m}_{21}ex_{21} - \dot{m}_6ex_6 \quad (6.17)$$

$$\dot{E}x_{yük,DS,H_2} = \dot{m}_{14}ex_{14} + \dot{m}_1ex_1 - \dot{m}_{15}ex_{15} - \dot{m}_2ex_2 \quad (6.18)$$

Orta sıcaklıklı ısı değıştirci grubu için birim zamanda ekserji akımı dengesi;

$$\dot{E}x_{yük,OS,O_2} = \dot{m}_{18}ex_{18} + \dot{m}_6ex_6 - \dot{m}_{19}ex_{19} - \dot{m}_7ex_7 \quad (6.19)$$

$$\dot{E}x_{yük,OS,H_2} = \dot{m}_{12}ex_{12} + \dot{m}_2ex_2 - \dot{m}_{13}ex_{13} - \dot{m}_3ex_3 \quad (6.20)$$

Yüksek sıcaklıklı ısı değıştirci grubu için birim zamanda ekserji akımı dengesi;

$$\dot{E}x_{yük,YS,O_2} = \dot{m}_{16}ex_{16} + \dot{m}_7ex_7 - \dot{m}_{17}ex_{17} - \dot{m}_8ex_8 \quad (6.21)$$

$$\dot{E}x_{yük,YS,H_2} = \dot{m}_{10}ex_{10} + \dot{m}_3ex_3 - \dot{m}_{11}ex_{11} - \dot{m}_4ex_4 \quad (6.22)$$

Elektroliz ünitesi için ekserji akımı dengesi;

$$\dot{E}x_{yük,El} = \dot{E}x_9 + \dot{W}_e - \dot{E}x_{16} - \dot{E}x_{10} \quad (6.23)$$

ile ifade edilir.

Tüm sistemin ekserji akımı dengesi ise;



$$\dot{E}x_1 + \dot{E}x_5 - \dot{E}x_{15} - \dot{E}x_{21} - \dot{E}x_{yıkım} + \dot{W}_e = 0 \quad (6.24)$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikten ekserji yıkımı ifadesi çekildiğinde özgül ekserji yıkımı,

$$ex_{yıkım} = [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex^{ch}]_1 + [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex^{ch}]_5 - [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex^{ch}]_{15} - [(h - h_0) - T_0(s - s_0) + ex^{ch}]_{21} + W_e \quad (6.25)$$

ile ifade edilir.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi için kütle, enerji ve ekserji dengeleri yazıldıktan sonra, prosese giren ve çıkan ürünlerin entalpi ve entropi değerlerinin belirlenmesinde beşinci bölümde eşitlik (5.31) ve (5.32) ile verilen Shomate eşitliklerinden faydalanılmıştır. Bu eşitlikte gerekli olan değerler Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşum entalpileri ve Shomate sabitleri (NIST, 2009).

Bileşik	$\bar{h}_f^o$ (kJ/kmol)	A	B	C	D	E	F	G	H
H <sub>2</sub> O (g)	-241830	30,092	6,832	6,793	-2,534	0,082	-250,881	223,396	-241,826
O <sub>2</sub> (g)	0	29,659	6,137	-1,186	0,095	-0,219	-9,861	237,948	0
H <sub>2</sub> (g)	0	33,066	-11,363	11,432	-2,772	-0,158	-9,980	172,707	0

Eşitlik (5.28) ve (5.30)'da ifade edilen reaksiyona giren ve çıkan ürünlerin standart kimyasal ekserji değerleri EP'den (2009) alınmış ve Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Gibbs serbest enerjisi ve standart kimyasal ekserjileri (EP, 2009).

Bileşik	$\bar{g}_f^o$ (kJ/kmol)	$\bar{ex}^{ch}$ (kJ/kmol)
H <sub>2</sub> O (g)	-228638	9437
H <sub>2</sub> (g)	0	236090
O <sub>2</sub> (g)	0	3970

### 6.1.5 Enerji ve ekserji verimleri

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz prosesi için sistemin genel enerji ve ekserji verim ifadesi;

$$\eta_{YSBE} = \frac{\dot{m}_{15} HHV_{H_2}}{\dot{W}_e + (\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_5 h_5)} \quad (6.26)$$

ile hesaplanabilirken ekserji verimi aşağıda verilen eşitlik (6.27) ile bulunabilir.

$$\psi_{YSBE} = \frac{\sum \dot{E}x_{H_2}}{\dot{W}_e + (\dot{E}x_1 + \dot{E}x_5)} \quad (6.27)$$

Yüksek sıcaklıklı buhar elektrolizi prosesinde kullanılan ısı değiştiriciler için genel ekserji verim ifadesi,

$$\psi_{ID} = \frac{\dot{E}x_{soguk,\zeta} - \dot{E}x_{soguk,g}}{\dot{E}x_{sıcak,g} - \dot{E}x_{sıcak,\zeta}} = \frac{\dot{m}_{soguk} (ex_{soguk,\zeta} - ex_{soguk,g})}{\dot{m}_{hot} (ex_{sıcak,g} - ex_{sıcak,\zeta})} \quad (6.28)$$

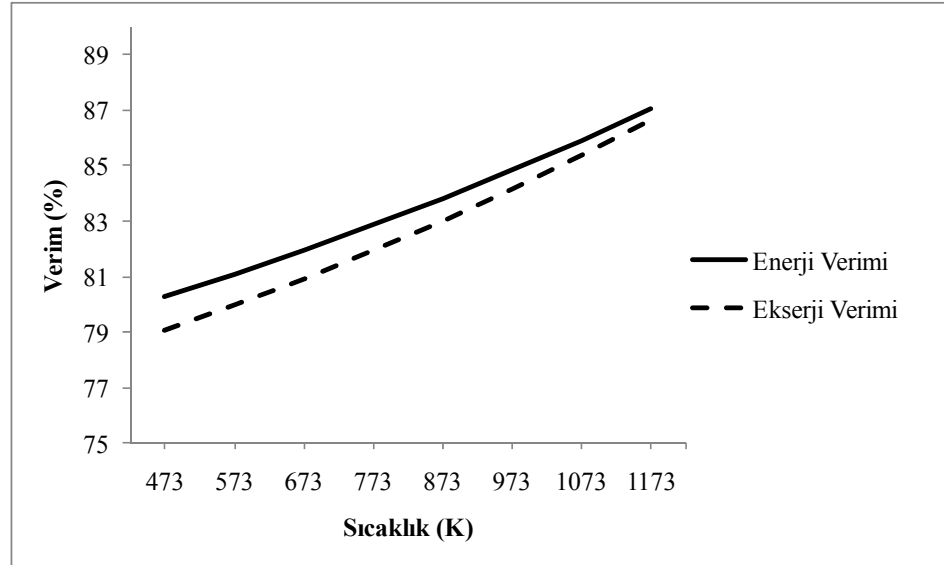
Verilen bu ifade, soğuk akışkandaki ekserji artışının sıcak akışkanın ekserji azalmasına oranı şeklinde tanımlanmıştır.

### 6.1.6 Sonuçlar

Su, hidrojen ve oksijen'in Şekil 6.1'de şematik gösterimi verilen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde belirtilmiş hal numaralarına göre sıcaklık, basınç, kütle debisi, entalpi ve entropi değerleri Çizelge 6.3'de sunulmuştur. Özgül fiziksel ekserji ve enerji akımları her bir hal için hesaplanmış ve yine aynı çizelge içinde verilmiştir. Bu çalışmada referans çevre olarak kabuller kısmında da belirtildiği gibi 25 °C sıcaklık ve 100 kPa basınç göz önünde bulundurularak hesaplamalar yapılmıştır. Su, hidrojen ve oksijenin termodinamik özellikleri Engineering Equation Solver (EES) paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan analizde, sisteme giren su ve sistemden çıkan hidrojen ve oksijenin standart kimyasal ekserjileri için literatürde verilen değerler kullanılmıştır ve bu değerler Çizelge 6.2' de sunulmuştur.

Yapılan kabullere göre yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji verimi sırasıyla, % 87 ve % 86 bulunmuştur. Bulunan bu verim değerleri literatürde verilen değerler ile tutarlılık göstermektedir. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde sistemin verimine ve dolayısı ile sistemde üretilen hidrojenin maliyetine etki eden etki eden en önemli faktörlerden bir tanesi sistemin işletme sıcaklığıdır. Şekil 6.7’de elektroliz işletme sıcaklığına bağlı olarak sistemin enerji ve ekserji verimlerinin değişimi verilmiştir. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz ünitesinin işletme sıcaklığı 473 K ile 1173 K arasında incelenmiş bu sıcaklık aralığında sistemin enerji verimi % 80 ile % 87, sistemin ekserji verimi ise % 79 ile % 86 arasında değişim göstermektedir. Verilen şekilden de açıkça görüleceği üzere sistemin enerji ve ekserji verimi işletme sıcaklığı arttıkça artış göstermektedir. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde kullanılan jeotermal kaynağın sıcaklığının yüksek olması ile daha verimli bir şekilde hidrojen üretimi gerçekleştirilir.

Yapılan bu çalışmada sistem içerisinde yer alan ısı değiştirici grubu da incelenmiş ve ısı değiştiricilerin ekserji verimleri ve ekserji yıkım değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler Çizelge 6.4’de sunulmuştur. Verilen bu çizelgeden görüleceği üzere maksimum ekserji yıkım değeri 1133 kW ile hidrojen tarafı yüksek sıcaklıklı ısı değiştirici grubunda çıkmıştır.



Şekil 6.7. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde işletme sıcaklığına bağlı sistemin enerji ve ekserji verimleri.

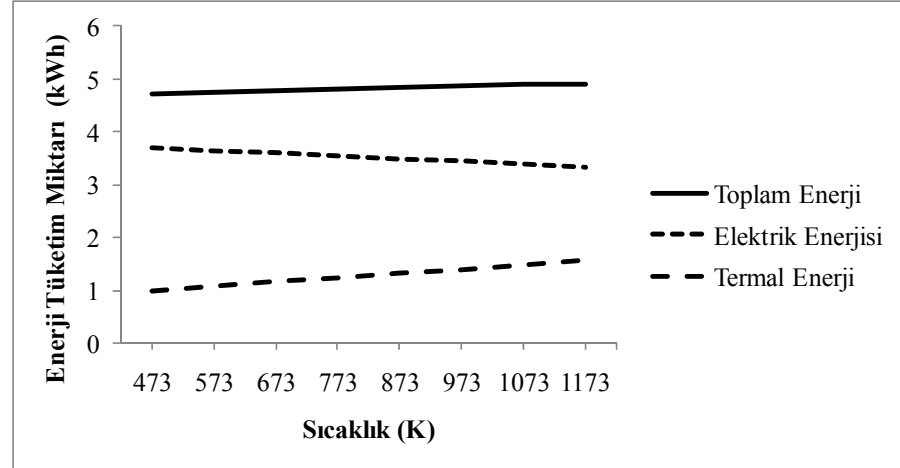
Çizelge 6.3. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi enerji ve ekserji analizi sonuçları.

Hal No	Akışkan	Açıklama	T (K)	P (kPa)	$\dot{m}$ (kg/s)	h (kJ/kg)	$\dot{E}$ (kW)	s (kJ/kg.K)	$ex_{fiz}$ (kJ/kg)	$\dot{E}x_{fiz}$ (kW)
0	H <sub>2</sub> O	Ölü Hal	298	100	-	104,8	-	0,3669	-	-
0'	H <sub>2</sub>	Ölü Hal	298	100	-	0	-	64,82	-	-
0''	O <sub>2</sub>	Ölü Hal	298	100	-	0	-	6,407	-	-
1	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O giren DS- H <sub>2</sub>	503	1500	11,400	2874	32764	6,613	908	10350
2	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanDS- H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O giren OS- H <sub>2</sub>	753	1500	11,400	3429	39091	7,513	1195	13619
3	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanOS- H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O giren YS- H <sub>2</sub>	978	1500	11,400	3932	44825	8,096	1524	17373
4	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanYS- H <sub>2</sub>	1185	1500	11,400	4421	50399	8,549	1878	21408
5	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O giren OS- O <sub>2</sub>	503	1500	4,000	2874	11496	6,613	908	3631
6	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanDS- O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O giren OS- O <sub>2</sub>	693	1500	4,000	3299	13196	7,332	1119	4474
7	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanOS-O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O giren YS- O <sub>2</sub>	983	1500	4,000	3944	15776	8,108	1532	6129
8	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanYS- O <sub>2</sub>	1185	1500	4,000	4421	17684	8,549	1878	7512
9	H <sub>2</sub> O	Elektrolize giren	1185	1500	15,400	4421	68083	8,549	1878	28920
10	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> giren YS- H <sub>2</sub>	1223	10000	1,147	13653	15653	66,51	13149	15076
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O giren YS- H <sub>2</sub>	1223	10000	5,082	4486	22798	7,731	2187	11113
11	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> çıkanYS- H <sub>2</sub>	987	10000	1,147	10056	11529	63,24	10527	12069
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanYS- H <sub>2</sub>	987	10000	5,082	3903	19835	7,202	1761	8951
12	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> giren OS- H <sub>2</sub>	987	2000	1,147	10056	11529	69,88	8548	9800
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O giren OS- H <sub>2</sub>	987	2000	5,082	3950	20074	7,982	1576	8009
13	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> çıkanOS- H <sub>2</sub>	782	2000	1,147	7016	8044	66,43	6536	7494
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanOS- H <sub>2</sub>	782	2000	5,082	3488	17726	7,457	1270	6456
14	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> giren DS- H <sub>2</sub>	782	7000	1,147	7016	8044	61,27	8074	9257
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O giren DS- H <sub>2</sub>	782	7000	5,082	3432	17441	6,826	1402	7127
15	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> çıkanDS- H <sub>2</sub>	577	7000	1,147	4030	4620	56,84	6408	7347
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O çıkanDS- H <sub>2</sub>	577	7000	5,082	2854	14504	5,958	1083	5504
16	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> giren YS- O <sub>2</sub>	1223	10000	9,200	955,3	8789	6,634	888	8166
17	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> çıkanYS- O <sub>2</sub>	987	10000	9,200	725,9	6678	6,428	720	6621
18	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> giren OS- O <sub>2</sub>	987	2000	9,200	725,9	6678	6,816	604	5557
19	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> çıkanOS- O <sub>2</sub>	782	2000	9,200	406,6	3741	6,474	387	3557
20	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> giren DS- O <sub>2</sub>	782	7000	9,200	406,6	3741	6,149	483	4448
21	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> çıkanDS- O <sub>2</sub>	569	7000	9,200	258,2	2375	5,917	404	3719

Çizelge 6.4. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde ısı değiştirici grubunun ekserji verimi ve ekserji yıkım değerleri.

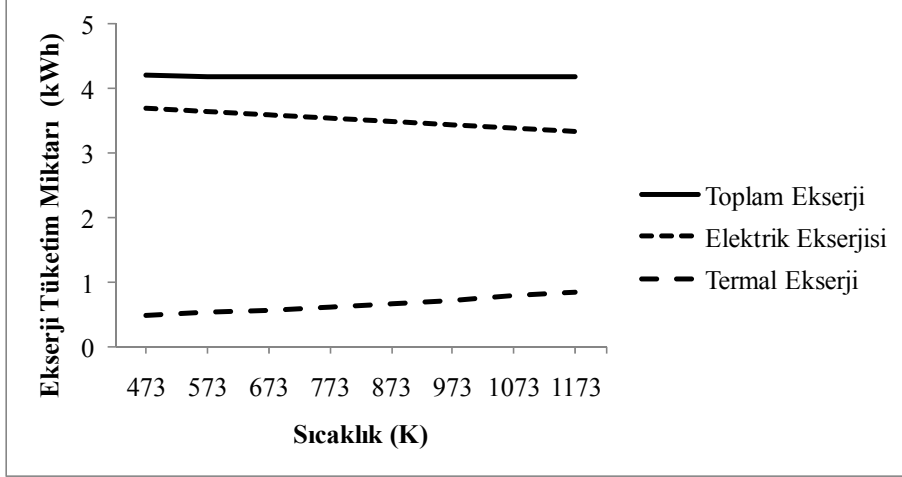
Isı Değiştiricisi	$\dot{E}x_{yıkım, ID}$ (kW)	$\psi_{ID}$ (%)
DS-H <sub>2</sub>	263	92,55
OS-H <sub>2</sub>	106	97,26
YS-H <sub>2</sub>	1133	78,08
DS-O <sub>2</sub>	114	86,51
OS-O <sub>2</sub>	345	82,75
YS-O <sub>2</sub>	163	89,43

Çizelge 6.1’de su, hidrojen ve oksijenin oluşum entalpileri ve Shomate sabitleri, Çizelge 6.2 de ise Gibbs serbest enerjisi ve standart kimyasal ekserjileri verilmişti. Bu verilen değerler üçüncü bölümde verilen eşitlik (3.4) kullanılarak ele alınan sistemin ısı, elektrik ve toplam enerji gereksinimleri hesaplanmış ve Şekil 6.8’de verilmiştir.



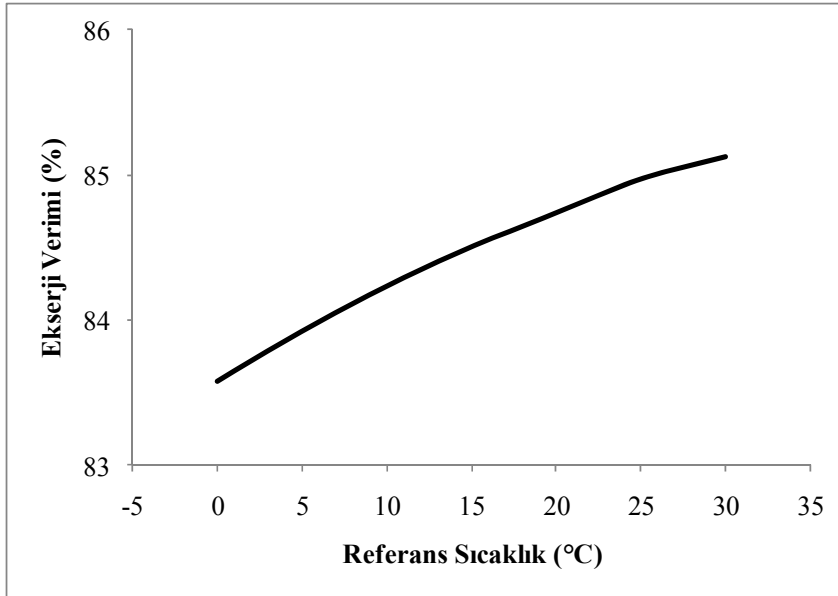
Şekil 6.8. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin termal, elektrik ve toplam enerji tüketim miktarları.

Verilen bu grafikten çıkarılan sonuç ise işletme sıcaklığı artarken sistemin toplam enerji ihtiyacı sistemin termal enerji ihtiyacı ile birlikte artış göstermekte iken sistemin elektrik enerji ihtiyacı ise azalmaktadır. Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin ekserji tüketim miktarı ise Şekil 6.9’da verilmiştir.



Şekil 6.9. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin termal, elektrik ve toplam ekserji tüketim miktarları.

İşletme sıcaklığı 473 K'den 1173 K'e artarken sistemin elektrik ihtiyacı azalmakta iken termal ekserji ihtiyacı ise artış göstermektedir. Fakat sistemin toplam ekserji ihtiyacı ise neredeyse sabit kalmaktadır. Ayrıca ele alınan sistemin referans çevre sıcaklığına bağlı olarak ekserji verim değişim grafiği Şekil 6.10'da verilmiştir.

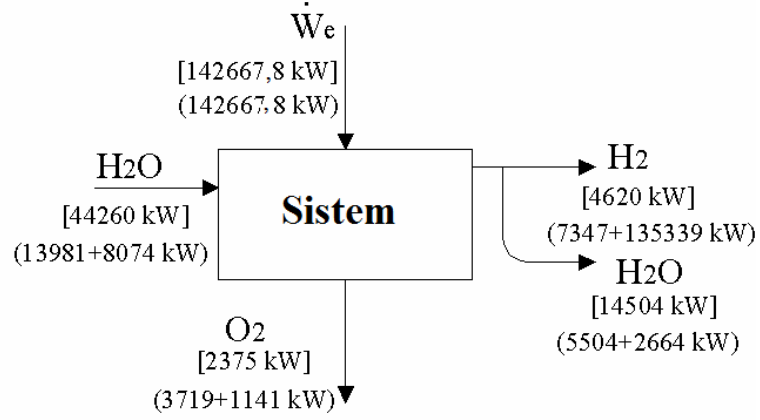


Şekil 6.10. Referans sıcaklığına bağlı olarak YSBE sisteminin ekserji verim değişim grafiği.

230 °C sabit işletme sıcaklığında referans çevre sıcaklığı arttıkça sistemin ekserji verimide artış göstermiştir. 0 - 30 °C referans çevre sıcaklığı aralığında

sistemin ekserji verimi % 83,5 ile % 85,5 arasında olduğu verilen grafikten açıkça görülmektedir.

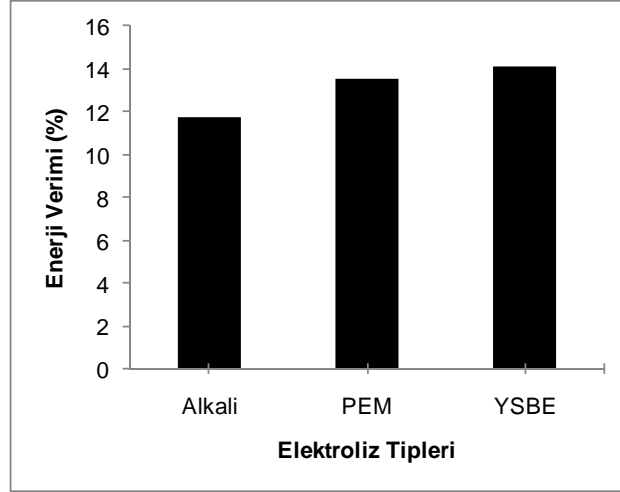
Ele alınan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi için, ekserji (parantez içinde) ve enerji akımları [köşeli parantez içinde] Şekil 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.11. İncelenen yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sistemi enerji ve ekserji akımları.

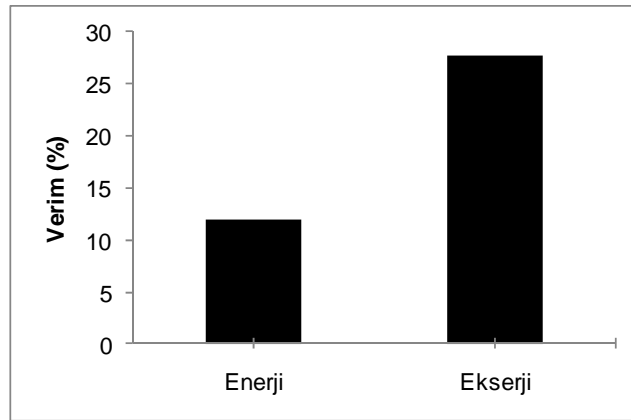
Şekilde verilen ekserji akımında parantez içerisinde yer alan değerlerden ilki fiziksel ekserjiyi, diğeri ise kimyasal ekserji göstermektedir. Sistemdeki ekserji yıkım miktarı 9008 kW olarak hesaplanmıştır. Yardımcı ekipmanlar ihmal edilmek suretiyle ele alınan sistem 230 °C jeotermal kaynak kullanılarak 573 mol/s hidrojen üretirken 3,34 kWh enerji tüketmektedir.

Birçok araştırmacı, (Dipippo and Marcille, 1984; Kanoglu and Cengel, 1999; Kanoglu, 2002; Hepbasli, 2003; Gokcen et al., 2004; Kanoglu and Bolatturk, 2008) jeotermal güç santrallerinin termodinamik performanslarını belirlemek için enerji ve ekserji verimlerini analiz etmişlerdir. Bir çok çalışmada binary tip jeotermal güç santrallerinin enerji ve ekserji verimleri sırasıyla % 5-15 ve % 20-35 arasında olduğunu hesap etmişlerdir. Literatürde yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında alkali, PEM ve yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin binary tip jeotermal güç santrali ile birleştirilmesi durumunda tüm sistemin enerji verimleri Şekil 6.12’de verildiği gibi % 10-15 arasında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.12. Elektroliz sistemlerinin enerji verimleri.

Jeotermal güç santralının maksimum % 15 enerji verimi ve % 35 ekserji verimi gözetilmesi durumunda 230 °C'de jeotermal kaynak ile birleştirilebilecek yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji verimi Şekil 6.13'de sunulmuş ve sırasıyla % 12 ve % 27 olarak hesap edilmiştir.



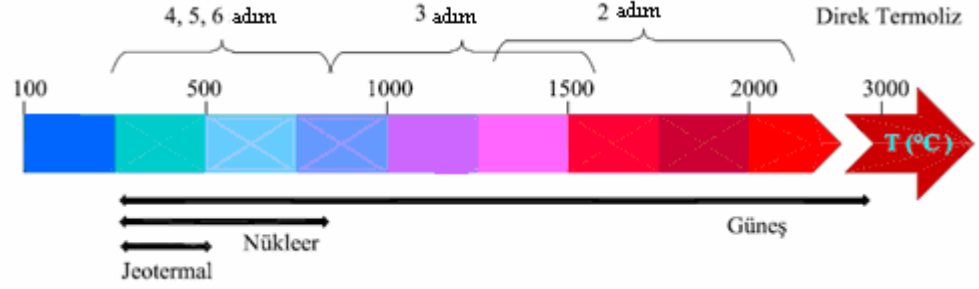
Şekil 6.13. YSBE sisteminin enerji ve ekserji verimi.

## 6.2 Düşük Sıcaklıklı Termokimyasal ve Hibrit Çevrimler ile Hidrojen Üretimi

Şekil 6.14'de 100 °C ile 3000 °C arasında gerçekleşen termokimyasal ve hibrit çevrimler ile hidrojen üretimi için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak çevrimlerde yer alan adım sayıları verilmiştir. Çevrimlerdeki adım sayıları reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça çevrimin adım sayısı azalmaktadır. Yine verilen şekilde güneş, nükleer ve jeotermal ile birleştirilebilecek çevrimlerin sıcaklık aralığı



ve bu çevrimlerin adım sayıları verilmiştir. Bu bağlamda jeotermal ile birleştirilebilecek çevrimlerin adım sayısı üçten fazla olması gerekmektedir.



Şekil 6.14. Çevrim sıcaklığına göre termokimyasal çevrim adım sayıları.

Yapılan literatür araştırmasında, dördüncü bölümde de ele alındığı gibi altı adet düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler bulunmuştur. Tezin bu bölümünde, dördüncü bölümde belirlenen düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler ile hidrojen üretim metotlarının enerji ve ekserji analizi ele alınacaktır. Literatürde yeterli veri olmadığı için, dördüncü bölümde ele alınan çevrimlerden sadece (a) Cu-Cl, (b) Li-NO<sub>3</sub>, (c) Mg-Cl ve (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevrimlerinin termodinamik analizi yapılacak ve bu metotların enerji ve ekserji verimlerinin yanı sıra sürdürülebilirlik indeksi, enerjetik ve ekserjetik yenilenebilirlik oranı ve sistemlerin iyileştirme potansiyelleri irdelenecektir.

Bu tez kapsamında ele alınan her bir çevrim sonunda 1 kmol hidrojen üretiminin gerçekleştirildiği göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca bu alt bölümde enerji ve ekserji analizine başlamadan önce yapılan kabuller özetlenecek olursa;

- Referans çevre sıcaklığı ( $T_0$ ) ve basıncı ( $P_0$ ) sırasıyla 25 °C ve 1 atm,
- Tüm kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyona giren ve çıkan bileşik ve elementlerin reaksiyon sıcaklığında ve reaksiyonun 1 atm. basınçta gerçekleştiği,
- Ele alınan proseslerde sürekli bir akış söz konusu olduğu ve kontrol hacminin herhangi bir noktasında akımın özellikleri zamana göre değişmediği,
- Potansiyel ve kinetik enerjilerin ihmal edildiği,

- Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde 1 kmol hidrojenin üretildiği göz önünde bulundurulduğu,
- Çevrimde % 30 oranında ısı kayıplarının gerçekleştiği,

kabul edilmiştir.

Ele alınan bu dört çevrim için sırasıyla kütle, enerji ve ekserji akım denklilikleri Bölüm 5 analiz kısmında verilen eşitlikler göz önüne alınmıştır. Beşinci bölümde eşitlik (5.31) ve (5.32) ile verilen Shomate eşitliği içerisinde yer alan A, B, C, D, E, F, G ve H sabitlerinin değerleri Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde yer alan bileşiklerin oluşum entalpileri, entropileri ve Shomate sabitleri (NIST, 2009).

Bileşik	$\bar{h}_f^\circ$ (kJ/kmol)	$\bar{s}_0$ (kJ/kmol*K)	A	B	C	D	E	F	G	H
H <sub>2</sub> O (l)	-285830	69,95	-203,606	1523,290	-3196,413	2474,455	3,855	-256,547	-488,716	-285,830
H <sub>2</sub> O (g)	-241830	188,84	30,092	6,832	6,793	-2,534	0,082	-250,881	223,396	-241,826
O <sub>2</sub> (g)	0	205,07	29,659	6,137	-1,186	0,095	-0,219	-9,861	237,948	0
H <sub>2</sub> (g)	0	130,68	33,066	-11,363	11,432	-2,772	-0,158	-9,980	172,707	0
CuCl <sub>2</sub> (s)	-205850	108,06	70,218	23,3613	-14,868	4,053	-0,366	-228,940	184,637	-205,853
HCl (g)	-92310	186,9	32,123	-13,458	19,868	-6,853	-0,049	-101,620	228,686	-92,3120
CuO (s)	-156060	42,59	48,564	7,498	-0,055	0,013	-0,760	-173,427	94,8512	-156,063
CuCl (l)	-131180	93,75	66,944	-3,69E-10	2,16E-10	-3,90E-11	-9,81E-12	-151,137	174,765	-131,178
CuCl (s)	-138070	87,04	75,271	-26,832	25,691	-7,357	-1,847	-165,729	174,664	-138,072
Cu (s)	0	33,17	17,728	28,098	-31,252	13,972	0,068	-6,056	47,895	0
MgO (s)	-601240	26,85	47,259	5,681	-0,872	0,104	-1,053	-619,131	76,461	-601,240
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641620	89,62	78,307	2,435	6,858	-1,728	-0,729	-667,582	179,263	-641,616
Cl <sub>2</sub> (g)	0	223,08	33,050	12,229	-12,065	4,385	-0,159	-10,834	259,029	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	-735130	298,78	47,289	190,331	-148,129	43,866	-0,740	-758,952	301,296	-735,128
SO <sub>2</sub> (g)	-395770	256,77	24,025	119,460	-94,386	26,962	-0,117	-407,852	253,518	-395,765
SO <sub>3</sub> (g)	-296840	248,21	21,430	74,350	-57,752	16,355	0,086	-305,768	254,887	-296,842
I <sub>2</sub> (g)	62420	260,69	37,797	0,225	-0,912	1,034913	-0,083	50,868	305,919	62,421
I <sub>2</sub> (l)	13520	150,36	80,669	6,855E-08	-8,724E-08	3,723E-08	4,735E-10	-10,527	247,979	13,523
HI (g)	26360	206,59	26,045	4,689	4,911	-2,654	0,121	18,754	237,201	26,359

Ele alınan çevrimlerde reaksiyona giren ve çıkan bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerleri EP’den (2009) alınmış ve Çizelge 6.6’da verilmiştir.

Yapılan çalışmada lityum nitrit çevrimi için gerekli olan  $\text{LiNO}_2$  ve  $\text{LiNO}_3$  ile ilgili veriler NIST (2009) ve EP'den (2009) elde edilemediği için bu veriler McBride et al.'den (2002) alınmıştır.

Çizelge 6.6. Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde yer alan element ve bileşiklerin gibbs serbest enerjisi ve standart kimyasal ekserjileri (EP, 2009).

Bileşik	$\bar{g}_f^o$ (kJ/kmol)	$\bar{ex}^{ch}$ (kJ/kmol)
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	- 228638	9437
$\text{H}_2\text{O}$ (l)	- 237170	920
$\text{CuCl}_2$ (s)	- 161689	94510
HCl (g)	- 95296	84549
$\text{CuO}$ (s)	- 128312	6273
$\text{CuCl}$ (l)	- 115994	78406
$\text{CuCl}$ (s)	- 120884	73516
$\text{MgO}$ (s)	- 568950	62405
$\text{MgCl}_2$ (s)	- 592113	160857
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (g)	- 691375	197630
$\text{SO}_3$ (g)	371069	241936
$\text{SO}_2$ (g)	- 300144	310876
HI (g)	37453	242868
$\text{H}_2$ (g)	0	236090
$\text{O}_2$ (g)	0	3970
$\text{Cl}_2$ (g)	0	123600
$\text{Cu}$ (s)	0	132600
$\text{Mg}$ (s)	0	629370
$\text{S}$ (s)	0	607050
$\text{I}_2$ (g)	0	174740

### 6.2.1 Enerji ve ekserji verimleri

Bu bölümde ele alınan dört çevrim, tüm sistem göz önüne alınarak incelenmiştir. Bu çevrimlerin tüm sistem için enerji, ekserji verimi ifadeleri aşağıda belirtildiği gibi ele alınmıştır.

Bu dört termokimyasal ve hibrit çevrim için tüm çevrimin toplam enerji verimi ifadesi;

$$\eta_{toplam} = \frac{(1-r)\dot{m}_{H_2} LHV}{\dot{W}_{e,g} + \sum \dot{Q}_g} \quad (6.29)$$

ve yine bütün çevrim göz önüne alındığında toplam ekserji verimi ifadesi;

$$\psi_{toplam} = \frac{(1-r)\dot{E}x_{H_2}}{\dot{W}_{e,g} + \sum \dot{E}x_g} \quad (6.30)$$

Bu bölümde verilen verim ifadelerinin beşinci bölümde eşitlik (5.35) ve (5.36) ile verilen verim ifadelerinden farkı, eşitlik içerisinde geri dönüşüm miktarları da göz önüne alınmıştır. Daha öncede ele alındığı gibi geri dönüşüm oranı çevrimde yer alan kimyasal reaksiyonların tamamlanmadığının bir ifadesidir.

### 6.2.2 Sonuçlar

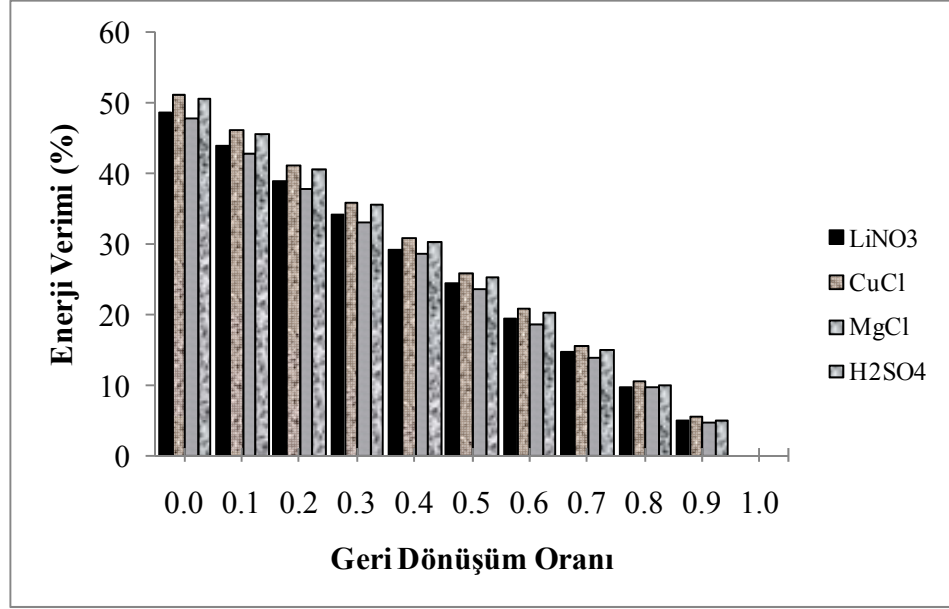
Dördüncü bölümde belirlenen ve Çizelge 4.1’de detaylı olarak verilen düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimler göz önüne alınmış ve verilen çevrimlerden Astrojet ve U-Eu-Br çevrimleri ile ilgili literatürde gerekli olan verilerin eksikliğinden dolayı sadece dört çevrimin (Cu-Cl, Li-NO<sub>3</sub>, Mg-Cl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) enerji ve ekserji analizi yapılmıştır. Ele alınan çevrimlerin enerji ve ekserji verimleri ile geri dönüşüm oranları ve ısı kayıp oranlarına göre parametrik çalışılma yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.13 ve 6.14’de sunulmuştur.

Jeotermal kaynaklar ile entegre edilebilecek bu düşük sıcaklıklı çevrimler ile hidrojen üretimi, hidrojen ekonomisinde önemli rol oynayabilecek potansiyele sahiptir.

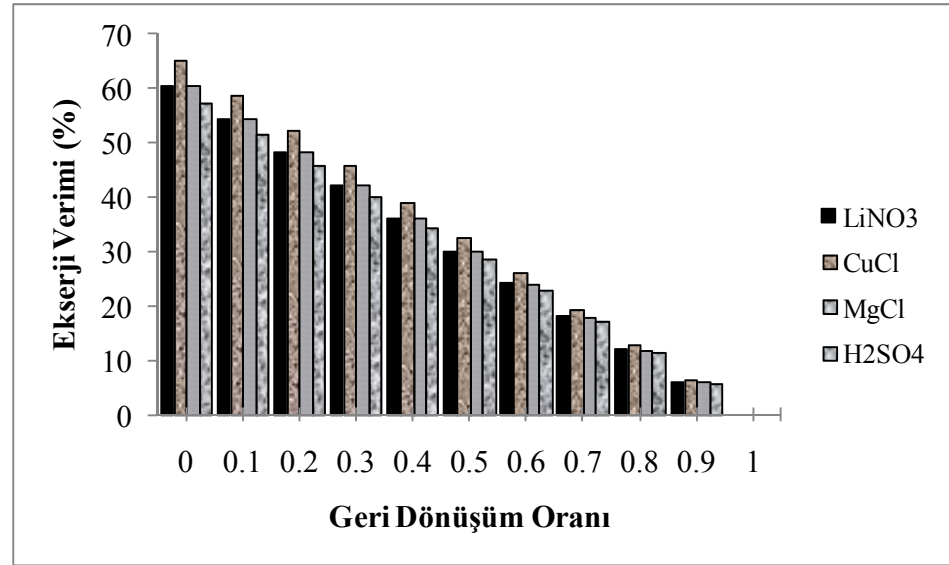
Beşinci bölümde eşitlik (5.23) ve (5.30) ile verilen enerji ve ekserji denge bağıntıları kullanılarak çevrimlerin enerji ve ekserji verimleri eşitlik (6.29) ve (6.30)’dan hesap edilmiştir. Şekil 6.15’de çevrimlerin geri dönüşüm oranı 0 ile 0,9 aralığında enerji (a) ve ekserji (b) verimleri sunulmuştur.

Termokimyasal ve hibrit çevrimlerde önemli bir parametre olan geri dönüşüm oranı, reaksiyondan hiç etkilenmeden çevrimden çıkan bileşiklerin çevrime giren bileşiklere oranı şeklinde ifade edilebilir. Literatürde önerilen geri dönüşüm oranları ile ilgili hiçbir verinin olmaması nedeniyle bu çalışmada geri dönüşüm oranı 0 ile 0,9 aralığında ele alınarak parametrik olarak çalışılmıştır.

Bu nedenle bu çalışmada ele alınan çevrimlerde geri dönüşüm oranlarının enerji ve ekserji verimlerine nasıl etki ettiği incelenmiştir. Çevrimlerin her bir adım için gerekli olan ısı akımı eşitlik (5.23) ile hesap edilmiştir. Çevrimlerin enerji verimleri eşitlik (6.29)'da alt ısı değer kullanılarak hesap edilmiş ve tam gerçekleşmiş reaksiyonların enerji verimlerinin % 50 civarında olduğu görülmüştür. Yapılan hesaplamalarda yardımcı ekipmanların enerji tüketimi ihmal edilmiştir.



(a)

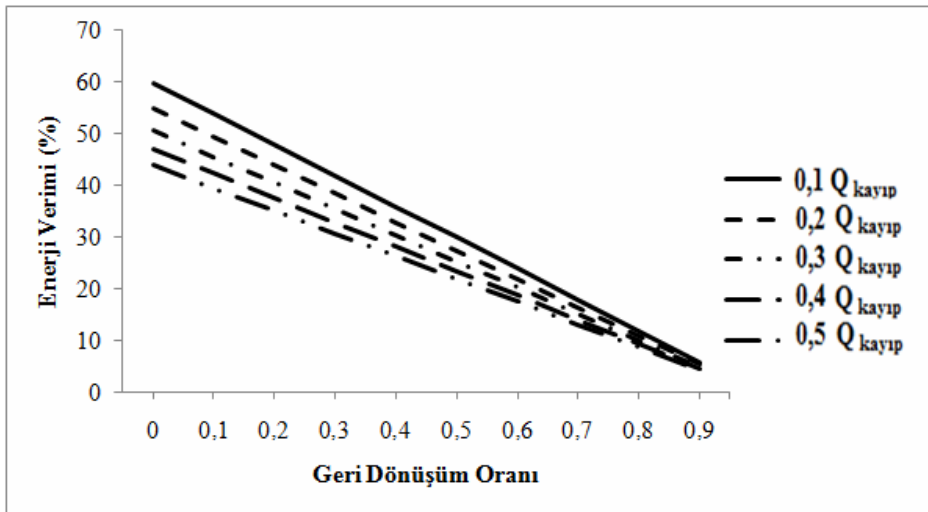


(b)

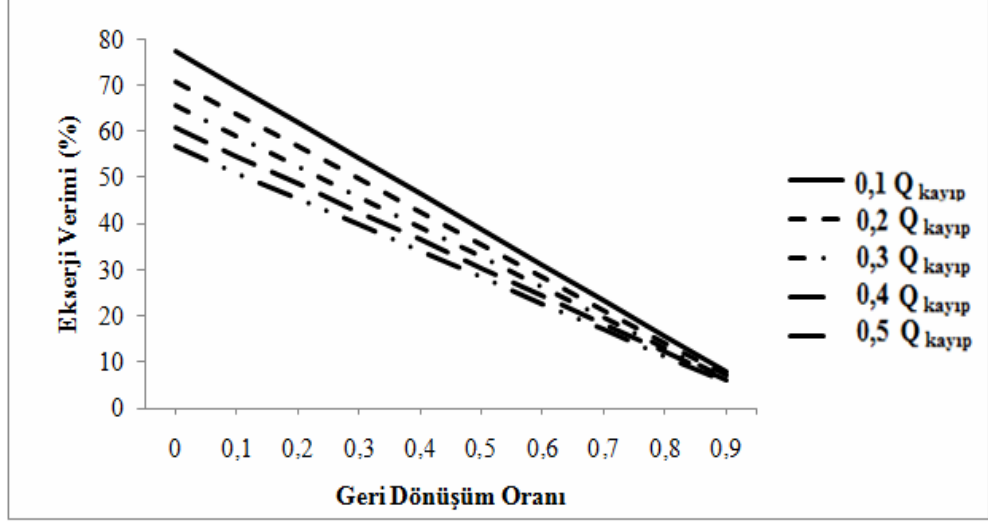
Şekil 6.15. Çevrimlerin geri dönüşüm oranlarına bağlı enerji (a) ve ekserji (b) verimleri.

Yapılan analizde en yüksek enerji verimi % 51 ile Cu-Cl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevrimine aittir. Yalnız bu sonuç, çevrimlerin ekserji veriminde farklılık göstermektedir. Enerji verimleri % 51 ile aynı olan Cu-Cl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevriminin ekserji verimleri dikkate alındığında, Cu-Cl çevriminin ekserji veriminin % 65 ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevriminin ekserji veriminin % 57 olduğu hesap edilmiştir. Ayrıca Şekil 6.15’de verilen enerji ve ekserji verimleri karşılaştırıldığında çevrimlerin ekserji verimlerinin enerji verimlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu farkın nedeni ise eşitlik (6.29)’da reaksiyonun gerçekleşmesi için çevrime giren ısı akımı ve eşitlik (6.30)’da verilen çevrime giren termal ekserji akımından kaynaklanmaktadır. Verilen bu eşitliklerde hidrojenin alt ısı değeri ve kimyasal ekserji içeriği birbirlerine çok yakın bir değerde olması ve her iki eşitlikte yer alan elektrik enerji akımının aynı değerde olması bu farkı oluşturmuştur. Ekserjetik sıcaklık faktörü göz önüne alındığında sisteme giren ısı akımının değeri ekserjisinden daha büyüktür. Bu nedenle sistemin enerji verimi ekserji veriminden yüksek çıkmaktadır.

Şekil 6.16’da ısı kayıp oranının Cu-Cl çevriminin enerji (a) ve ekserji (b) verimi üzerine etkisi verilmiştir. Bu bağlamda % 10 ile % 50 ısı kayıp olması durumunda Cu-Cl çevriminin enerji verimi ısı kayıp oranına bağlı olarak % 4 ile % 60 arasında değişmektedir. Aynı ısı kayıp oranlarında ise Cu-Cl çevriminin ekserji verimi % 5 ile % 77 arasında olduğu hesap edilmiştir.



(a)



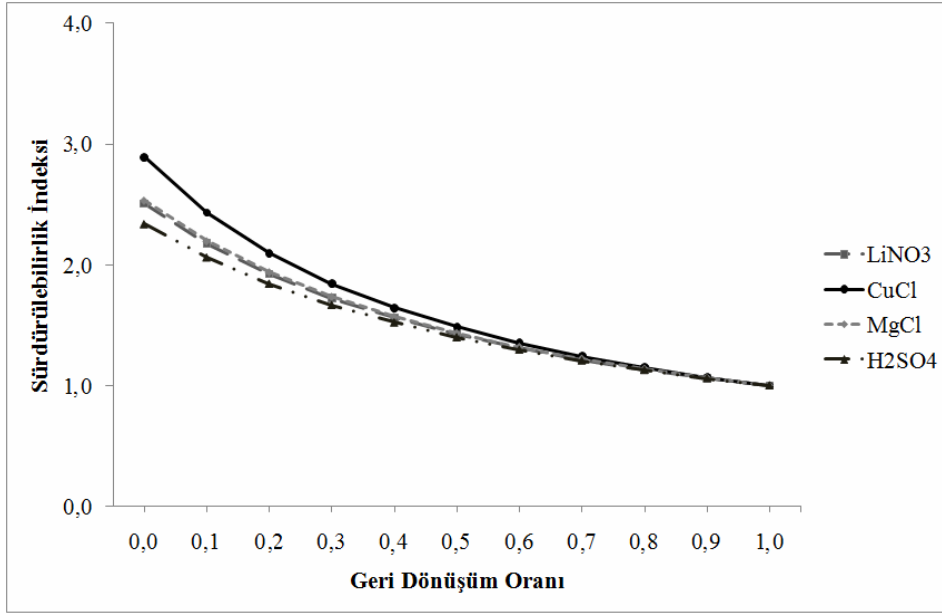
(b)

Şekil 6.16. Cu-Cl çevriminin ısı kayıp oranlarına bağlı enerji (a) ve ekserji (b) verim değişimi.

Yine verilen bu şekilde açıkça görülmektedir ki çevrimde ısı kayıp oranının artması ile birlikte hem enerji hem de ekserji verimlerinde büyük azalmalar meydana gelmektedir.

Şekil 6.16'da görüleceği üzere, Cu-Cl çevriminin enerji (a) ve ekserji (b) verim değerleri geri dönüşüm oranları 0'dan 0,9'a artarken, % 30 ısı kaybı olması durumunda sırasıyla % 5-51 ve % 6-65 arasında değişmektedir. Elde edilen bu verim değerleri Rosen and Scott (1998) ve Yıldız and Kazimi (2006)'nin yaptıkları çalışma ile örtüşmektedir. Yalnız elde edilen bu verim değerleri günümüzde hidrojen üretiminde en çok kullanılan metot olan metanın buhar reformasyonu ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Yıldız and Kazimi, 2006).

Ele alınan düşük sıcaklıklı çevrimlerin geri dönüşüm oranına bağlı sürdürülebilirlik indeksi beşinci bölümde verilen eşitlik (5.47) ile hesap edilmiş ve Şekil 6.17'de verilmiştir.



Şekil 6.17. Düşük sıcaklıklı çevrimlerin geri dönüşüm oranına bağlı sürdürülebilirlik indeksi.

Verilen bu grafik incelendiğinde Cu-Cl çevriminin sürdürülebilirlik indeksinin diğer çevrimlere göre daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Cu-Cl çevriminin geri dönüşüm oranına bağlı olarak sürdürülebilirlik indeksi 1 ile 2,89 arasında değişmektedir.

Jeotermal-hidrojen üretim sistemlerinde düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi gelecekte yenilenebilir enerjiye dayalı hidrojen ekonomisinde gelecek vadeden çözüm yollarından bir tanesini oluşturmaktadır. Düşük sıcaklıklı termokimyasal çevrimler ile hidrojen üretimi aynı zamanda sera gazlarının artışının azalmasında ve sürdürülebilir gelişmede önemli rol oynayacaktır. Bu nedenle Cu-Cl çevrimi ele alınan çevrimler arasında gelecek vadeden bir termokimyasal hidrojen üretim seçeneğidir.

### 6.3 Cu-Cl Hibrit Çevrimi

Bir önceki bölümde dördüncü bölümde belirlenen düşük sıcaklıklı termokimyasal ve hibrit çevrimlerin verim analizi her biri çevrim için ayrı ayrı ele alınmış ve birbirleri ile mukayese edilmişti. Sonuçlar bölümünde ele alınan düşük sıcaklıklı çevrimler arasında en verimli çevrimin Cu-Cl çevrimi olduğu açık bir



şekilde görülmüştür ve bu nedenle bu bölümde Cu-Cl çevrimi detaylı olarak ele alınacaktır.

Literatürde, üç dört ve beş adımlı olmak üzere üç farklı Cu-Cl çevrimi bulunmaktadır. Bazı araştırmacılar beş adımlı Cu-Cl çevrimi üzerine çalışırken (Orhan et al., 2008a, 2008b, 2009b, 2009c, 2009d) bazı araştırmacılar ise dört adımlı olarak bu çevrimi ele almışlardır (Wang et al., 2009; Lewis et al., 2009a, 2009b). Literatürde yer alan üç farklı Cu-Cl çevrimi Çizelge 6.7’de verilmiştir.

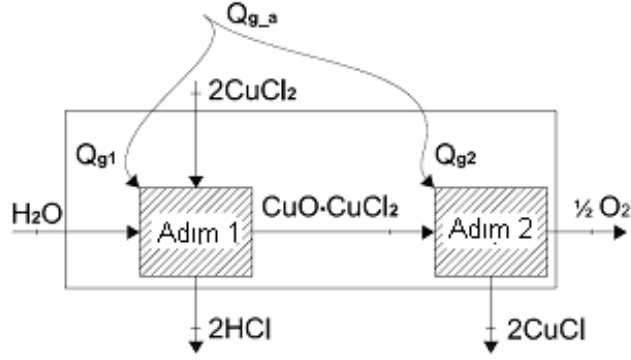
Çizelge 6.7. Üç, dört ve beş adımlı Cu-Cl çevriminde yer alan kimyasal reaksiyonlar (Wang et al., 2009; Lewis et al., 2009a, 2009b, Orhan et al., 2008a, 2008b, 2009b, 2009c, 2009d).

Cu-Cl Çevrimi	Adım Sayısı	Adımda Gerçekleşen Reaksiyon	Sıcaklık (°C)
5 adımlı	1	$2 \text{ CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 + 2 \text{ HCl}$	400
	2	$\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	500
	3	$4 \text{ CuCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ Cu}$	25-80
	4	$\text{CuCl}_2 (\text{aq}) \Rightarrow \text{CuCl}_2 (\text{s})$	>100
	5	$2 \text{ Cu} + 2 \text{ HCl} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2$	430-475
4 adımlı	1	$2 \text{ CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + 2 \text{ HCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	400-500
	2	$4 \text{ CuCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ Cu}$	25-80
	3	$\text{CuCl}_2 (\text{aq}) \Rightarrow \text{CuCl}_2 (\text{s})$	>100
	4	$2 \text{ Cu} + 2 \text{ HCl} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2$	430-475
3 adımlı	1	$\text{CuCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ HCl} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$	530
	2	$4 \text{ CuCl} \Rightarrow 2 \text{ CuCl}_2 + 2 \text{ Cu}$	25-80
	3	$2 \text{ Cu} + 2 \text{ HCl} \Rightarrow 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2$	430-475

Temel olarak her üç çevrim aynı olmasına karşın, birbirlerinden tek farkı üç ve dört adımlı olan çevrimlerde yer alan adımların birleştirilerek birleşik adım olarak çevrim içerisinde değerlendirilmesidir. Bunun nedeni ise beş adımlı olan çevrimin ilk adımında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 (\text{s})$  bileşiği ile ilgili literatürde herhangi bir veri olmadığından beş adımlı olan çevrimin ilk iki adımı birleştirilmek sureti ile çevrim dört adıma indirgenerek, ilk adım sonucu oluşan  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 (\text{s})$  bileşiği ara bileşik olarak değerlendirilmek sureti ile bu veri eksikliği giderilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmada Şekil 6.18’de şematik olarak akış diyagramı verilen dört adımlı Cu-Cl çevriminin termodinamik analizi ele alınacaktır.





Şekil 6.19. Dört adımlı Cu-Cl çevriminde birleşik adım.

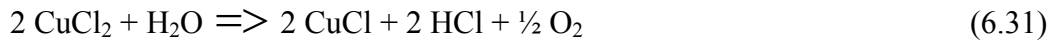
Böylece ilk iki adımın birleşmesinden sonra Çizelge 6.8’de verildiği gibi ilk iki adım, “adım a” olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 6.8. Cu-Cl çevriminde yer alan adımlarda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar.

Çevrim Adı	Adım Sayısı	Adımda Gerçekleşen Reaksiyon	Sıcaklık (°C)
Cu-Cl	1	$2 \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 + 2 \text{HCl}$	400
	2	$\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \Rightarrow 2 \text{CuCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	500
	a	$2 \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{CuCl} + 2 \text{HCl} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	500
	3	$4 \text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{CuCl}_2 + 2 \text{Cu}$	25-80
	4	$\text{CuCl}_2 (\text{aq}) \Rightarrow \text{CuCl}_2 (\text{s})$	> 100
	5	$2 \text{Cu} + 2 \text{HCl} \Rightarrow 2 \text{CuCl} + \text{H}_2$	430-475

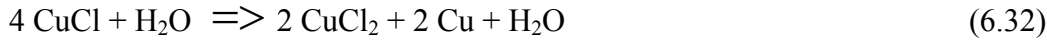
Şekil 6.19’da gösterildiği gibi, birleşik adıma  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $2 \text{CuCl}_2(\text{s})$  girerken 1. adımda  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  de gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu  $2 \text{HCl}(\text{g})$  ve  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2(\text{s})$  üretilmektedir. Bu ilk adımda üretilen  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2(\text{s})$  çevrimin ikinci adımı olan oksijen üretim adımına girmekte ve bu adımda  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu  $2\text{CuCl}(\text{l})$  ve  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  çıkmaktadır. Bu ilk iki adımdan yani birleşik adımda gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda  $2 \text{HCl}(\text{g})$ ,  $2\text{CuCl}(\text{l})$  ve  $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$  üretilmektedir. Bu ilk iki adımda yer alan  $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2(\text{s})$  bileşiği ara ürün olarak değerlendirilmiş ve ilk iki adım aşağıdaki gibi birleştirilmiştir.

Birleşik adımın kimyasal reaksiyonu;



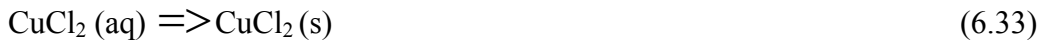
Birleşik adımdan çıkan CuCl (l) katı hale getirildikten sonra beşinci adımdan çıkan CuCl(s) ile birleşerek üçüncü adıma girmektedir. Yine bu adımda elde edilen HCl(g), çevrimin beşinci adımına girmektedir.

Çevrimin 3. adımı olan bakır üretim adımı çevrimde gerçekleşen tek elektrokimyasal basamaktır. Bu adımda CuCl(s) ve H<sub>2</sub>O çözeltisi 25 ile 80 °C arasında reaksiyona girerek reaksiyon sonucu Cu(s) partikülleri ve sulu CuCl<sub>2</sub> çözeltisi elde edilmektedir. Bu adımda elde edilen Cu(s) partikülleri çevrimin 5. adımına girerken sulu CuCl<sub>2</sub> çözeltisi çevrimin 4. adımına girmektedir. Ele alınan bu adımda elektrokimyasal reaksiyon için gerekli olan elektrik potansiyeli Lewis et al., (2009a) tarafından yapılan detaylı çalışma göz önüne alınarak 0,5 V olarak kabul edilmiştir. Bu adımda gerçekleşen kimyasal reaksiyon;



Çevrimin ele alınan bu 3. adımında H<sub>2</sub>O sadece katalizör görevi görmekte ve CuCl<sub>2</sub> ve Cu ile reaksiyona girmemektedir. Bu adımdan çıkan sulu CuCl<sub>2</sub> çözeltisi çevrimin 4. adımı olan kurutma adımına girmeden bir ısı değiştiricisinde sıcaklığı 100 °C'nin üzerine çıkarılmakta daha sonra 4. adımda CuCl<sub>2</sub>(s) elde edilmektedir.

Çevrimin 4. adımındaki ana amaç sulu CuCl<sub>2</sub>(aq) çözeltisi içerisinde yer alan su moleküllerinin yeterli bir sıcaklıkta ayrıştırılarak çevrimin birleşik adım için gerekli olan katı CuCl<sub>2</sub>(s) partikülleri elde etmektir (Rosen et al., 2006). Kurutma adımı için, Rosen et al., (2006) hem bu adımın verimini yükseltmek hem de maliyetleri azaltmak açısından yeni bir metot ortaya koymuşlardır. Bu metoda göre, yeteri kadar basınçlandırılmış sıvı akım bir lüleden geçirilerek pülverize hale getirilmesi ile sistemin performansının artacağını ileri sürmüşlerdir. Çevrimin bu adımında gerçekleşen kimyasal reaksiyon ise;



Çevrimin son adımı olan hidrojen üretim adımında, birleşik adımdan gelen HCl ve bakır üretim adımından gelen Cu 450 °C'de reaksiyona girerek H<sub>2</sub> ve CuCl(s) üretilmektedir. Bu adımda elde edilen CuCl(s) çevrimin 3. adımına gönderilmektedir. Çevrimin bu adımı ekzotermik ve tersinir olmakla birlikte adımda gerçekleşen reaksiyon ise aşağıdaki gibidir.



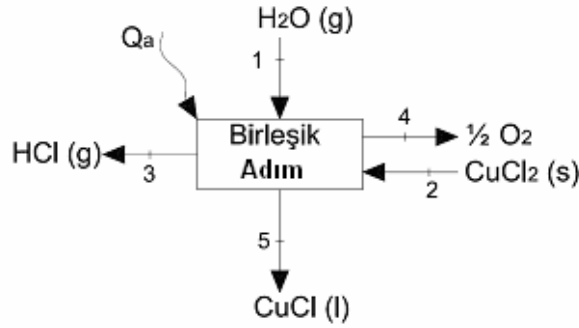
Çevrimin son adımı olan hidrojen üretim adımında tepkimeyi başlatmak için gerekli olan reaksiyon sıcaklığı 425 °C'nin üzerinde olması gerekir.

### 6.3.1 Kütle, enerji ve ekserji denge bağıntıları

Bu bölümde Cu-Cl çevriminde gerçekleşen her bir reaksiyon için kütle, enerji ve ekserji denge eşitlikleri ele alınacaktır.

Birleşik adım:

Birleşik adım olarak adlandırdığımız ile adımda Şekil 6.20'de verildiği gibi reaksiyona  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  ve  $2 \text{ CuCl}_2(\text{s})$  girerken reaksiyon sonucunda  $2 \text{ HCl}(\text{g})$ ,  $2 \text{ CuCl}(\text{l})$  ve  $\frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g})$  çıkmaktadır.



Şekil 6.20. Birleşik adım.

Bu bağlamda çevrimin ilk adımı göz önüne alındığında reaksiyondaki kütle dengesi,

$$n_1 \bar{m}_1 + n_2 \bar{m}_2 = n_3 \bar{m}_3 + n_4 \bar{m}_4 + n_5 \bar{m}_5 \quad (6.35)$$

verilen bu eşitlikte yer alan  $\bar{m}$  ve  $n$  sırasıyla, bileşiklerin molar kütle ve mol sayısını göstermektedir.

Bu adımda gerçekleşen kimyasal reaksiyon göz önüne alındığında reaksiyondaki enerji dengesi,

$$Q_a = [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_3 + [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_4 + [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_5 - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_1 - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_2 \quad (6.36)$$

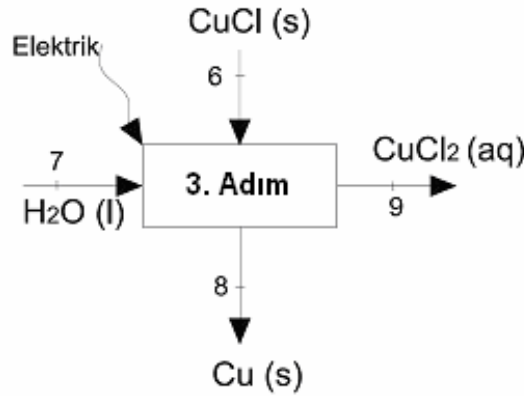
ve bu reaksiyon için genel ekserji dengesi uygulandığında birleşik adım için ekserji dengesi;

$$\begin{aligned} \overline{ex}_{yıkım} = & n_1 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \overline{ex}_{kim} \right]_1 + n_2 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \overline{ex}_{kim} \right]_2 \\ & - n_3 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \overline{ex}_{kim} \right]_3 - n_4 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \overline{ex}_{kim} \right]_4 \\ & - n_5 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \overline{ex}_{kim} \right]_5 + \left( 1 - \frac{T_0}{T_{reaksiyon}} \right) Q_a \end{aligned} \quad (6.37)$$

şeklinde yazılabilir.

Bakır üretim adımı:

Çevrimin bu adımında eşitlik (6.32)'de verilen reaksiyon gerçekleşmekte ve reaksiyona Şekil 6.21'de gösterildiği gibi CuCl (s) ve H<sub>2</sub>O girerken reaksiyon sonucunda Cu (s) ve sulu CuCl<sub>2</sub> çözeltisi çıkmaktadır.



Şekil 6.21. Bakır üretim adımı.

Buna göre reaksiyon için kütle dengesi;

$$n_6 \bar{m}_6 + n_7 \bar{m}_7 = n_8 \bar{m}_8 + n_9 \bar{m}_9 \quad (6.38)$$

olur.

Çevrimin tek elektrokimyasal adımı olan bakır üretim adımında gerekli olan elektrik enerji ihtiyacı eşitlik (6.39)'da verilen Nernst eşitliği ile bulunabilir (Barbir, 2005).

$$\Delta G = -nFE \quad (6.39)$$

Verilen bu eşitlikte,  $F$  ile Faraday sabiti ifade edilmekte ve bu sabit yapılan çalışmada 96485 C/kmol olarak alınmıştır. Ayrıca eşitlikte  $E$  ile gerekli potansiyel ve  $n$  ile elektrokimyasal reaksiyonda değişen elektronların mol sayısı gösterilmiştir.

Bu adımda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon göz önüne alındığında enerji dengesi,

$$W = [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_6 + [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_7 - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_8 - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)] \quad (6.40)$$

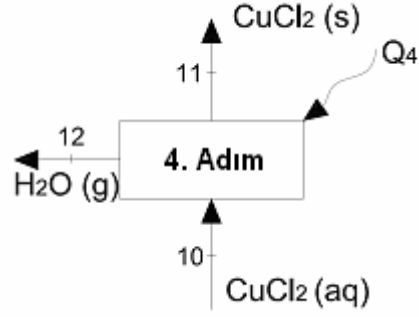
ve bu adım için ekserji dengesi;

$$\begin{aligned} \bar{ex}_{yikim} = n_6 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{ex}^{kim} \right]_6 + n_7 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{ex}^{kim} \right]_7 \\ - n_8 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{ex}^{kim} \right]_8 - n_9 \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{ex}^{kim} \right]_9 + W \quad (6.41) \end{aligned}$$

şeklinde yazılabilir.

Kurutma adımı:

Çevrimin bu adımında Şekil 6.22'de gösterildiği gibi  $\text{CuCl}_2$  (aq) girerken bu adımdan  $\text{CuCl}_2$  (s) ve  $\text{H}_2\text{O}$  çıkmaktadır.



Şekil 6.22. Kurutma adımı.

Buna göre reaksiyon için kütle dengesi;

$$(n_{H_2O})_g = (n_{H_2O})_ç \text{ ve } (n_{CuCl_2})_g = (n_{CuCl_2})_ç \quad (6.42)$$

yazılırken, bu adım için enerji dengesi,

$$n_{10}\bar{h}_{10} + Q_4 = n_{11}\bar{h}_{11} + n_{12}\bar{h}_{12} \quad (6.43)$$

Eşitlik (6.42) ile eşitlik (6.43) birleştirildiğinde,

$$Q_4 = n_{CuCl_2} (\bar{h}_{CuCl_2@150^\circ C} - \bar{h}_{CuCl_2@80^\circ C}) + n_{H_2O} (\bar{h}_{H_2O@150^\circ C} - \bar{h}_{H_2O@80^\circ C}) \quad (6.44)$$

halini alır.

Bu adımın ekserji dengesi ise,

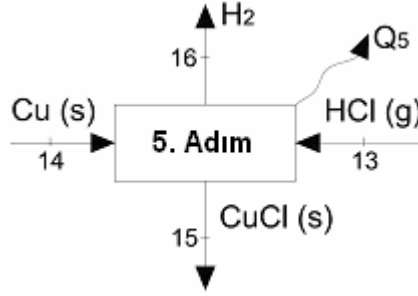
$$\bar{e}x_{yıkım} = \left[ n_{10}\bar{e}x_{10} + \left( 1 - \frac{T_0}{T_{reaksiyon}} \right) Q_4 \right] - \left[ n_{11}\bar{e}x_{11} + n_{12}\bar{e}x_{12} \right] \quad (6.45)$$

şeklinde yazılabilir.

Hidrojen üretim adımı:

Çevrimin son adımı olan hidrojen üretim adımında ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Şekil 6.23'de gösterildiği gibi bu reaksiyona HCl(g) ve Cu(s) girerken reaksiyon sonucu CuCl(s) ve H<sub>2</sub> ve bir miktarda ısı açığa çıkmaktadır.





Şekil 6.23. Hidrojen üretim adımı.

Bu adım için kütle dengesi,

$$n_{13}\bar{m}_{13} + n_{14}\bar{m}_{14} = n_{15}\bar{m}_{15} + n_{16}\bar{m}_{16} \quad (6.46)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu adım için enerji dengesi ise;

$$Q_5 = [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_{13} + [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_{14} - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_{15} - [n(\bar{h}_f^0 + \bar{h} - h^0)]_{16} \quad (6.47)$$

ve bu reaksiyon için genel ekserji dengesi uygulandığında hidrojen üretim adımı için ekserji dengesi;

$$\begin{aligned} \bar{e}x_{yikim} = & n_{13} \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}x_{kim} \right]_{13} + n_{14} \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}x_{kim} \right]_{14} \\ & - n_{15} \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}x_{kim} \right]_{15} - n_{16} \left[ (\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0 (\bar{s} - \bar{s}_0) + \bar{e}x_{kim} \right]_{16} \\ & + \left( 1 - \frac{T_0}{T_{reaksiyon}} \right) Q_4 \end{aligned} \quad (6.48)$$

yazılabilir.

### 6.3.2 Enerji ve ekserji verimleri

Cu-Cl çevriminde ele alınan her bir adım için ekserji verimi ve çevrimin toplam enerji ve ekserji verimleri incelenmiştir. Bu bağlamda her bir adım için ekserji verim ifadesi o adımdan çıkan ekserjinin, giren ekserjiye oranı şekilde ifade edilmiştir. Bu bağlamda ekserji verim ifadesi;

$$\psi_{adım} = \frac{\overline{ex}_{çıkan}}{\overline{ex}_{giren}} \quad (6.49)$$

Lewis et al., (2009a, 2009b)yaptıkları çalışma göz önüne alınarak çevrimin toplam enerji verim ifadesi;

$$\eta_{çevrim} = \frac{LHV_{H_2}}{\sum Q + \sum Q_{eş}} \quad (6.50)$$

Burada Q ile çevrime jeotermal kaynaktan sağlanan ısı,  $Q_{eş}$  ile de çevrime gerekli olan elektrik enerjisinin ısı eş değeri olarak ifade edilmiştir. Eşitlik içerisinde hidrojenin alt ısı değeri 239,92 MJ/kmol  $H_2$  olarak alınmıştır.

Bu eşitlikteki elektriğin ısı eş değeri aşağıda verilen eşitlik (6.51) ile hesaplanabilir

$$Q_{eş} = \frac{\Delta G}{\eta_{GPP}} \quad (6.51)$$

Çevrimin toplam ekserji verimi, çevrimden elde edilen hidrojenin ekserjisinin sisteme giren toplam ekserjiye oranı şeklinde ifade edilebilir.

$$\psi_{çevrim} = \frac{Ex_{H_2}}{\sum Ex_{giren} + \sum Ex_{eş}} \quad (6.52)$$

Verilen eşitlikte yer alan  $Ex_{giren}$  çevrime giren toplam ekserji,  $Ex_{H_2}$  çevrimden elde edilen hidrojenin ekserji içeriği ve  $Ex_{eş}$  ile de çevrime gerekli olan elektrik enerjisinin ısı eşdeğerinin ekserjisi olarak tanımlanabilir. Bu ifade aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanabilir.

$$\sum Ex_{eş} = \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right) \cdot Q_{eş} \quad (6.53)$$

### 6.3.3 Sonuçlar

Tezin bu bölümünde dört adımlı Cu-Cl çevrimi ele alınmış, çevrime enerji ve ekserji analizini uygulanarak çevrimin enerji ve ekserji verimi incelenmiştir. Çalışma kapsamında, referans çevre sıcaklığı, reaksiyon sıcaklığı jeotermal güç santralinin enerji verimlerine bağlı olarak parametrik çalışmalar yapılmış ve elde edilen sonuçlar grafikler ile sunularak tartışılmıştır. Çevrimde gerçekleşen reaksiyonlar için belirtilmiş reaksiyon sıcaklıklarında gerekli olan enerji, özgül ekserji, çevrime giren ve çıkan ekserji ve adımlerin ekserji verimleri Çizelge 6.9 ile sunulmuştur. Verilen bu çizelgede ekserji hesaplamalarında referans sıcaklık ve basınç sırasıyla 25 °C ve 100 kPa olarak alınmış ve standart kimyasal ekserjiler hesaplamalara dâhil edilmiştir. Analizde yer alan bileşiklerin entalpi, entropi ve standart kimyasal ekserji değerleri Şekil 6.18’de her bir adıma giren ve çıkan kimyasal bileşikler numaralandırılmış ve bu numaralandırmaya göre Çizelge 6.10’da verilmiştir.

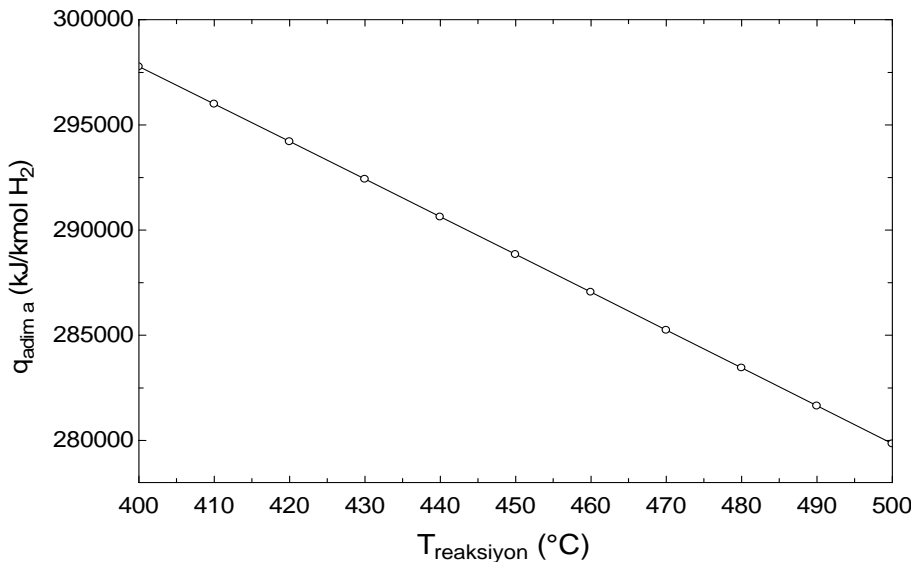
Çizelge 6.9. Cu-Cl çevrim adımlerinin ekserji analiz sonuçları.

Adım	Adım Adı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Isısı (kJ/kmol H <sub>2</sub> )	Elektriğin Termal Eş Değeri (kJ/kmolH <sub>2</sub> )	Özgül Ekserji (kJ/kmol H <sub>2</sub> )	Giren Ekserji (kJ/kmol H <sub>2</sub> )	Çıkan Ekserji (kJ/kmolH <sub>2</sub> )	ψ (%)
a	Birleşik adım	500	279843	-	171927	407252	367808	90,31
3	Bakır üretim adımı	25	-	836203	340697	341903	36489	10,67
4	Kurutma adımı	150	29565	-	8734	8734	2350	26,96
5	Hidrojen üretim adımı	430	-56475	-	-33190	450894	440028	97,59

Çizelge 6.10. Çevrimde yer alan bileşiklerin entalpi, entropi ve standart kimyasal ekserjileri.

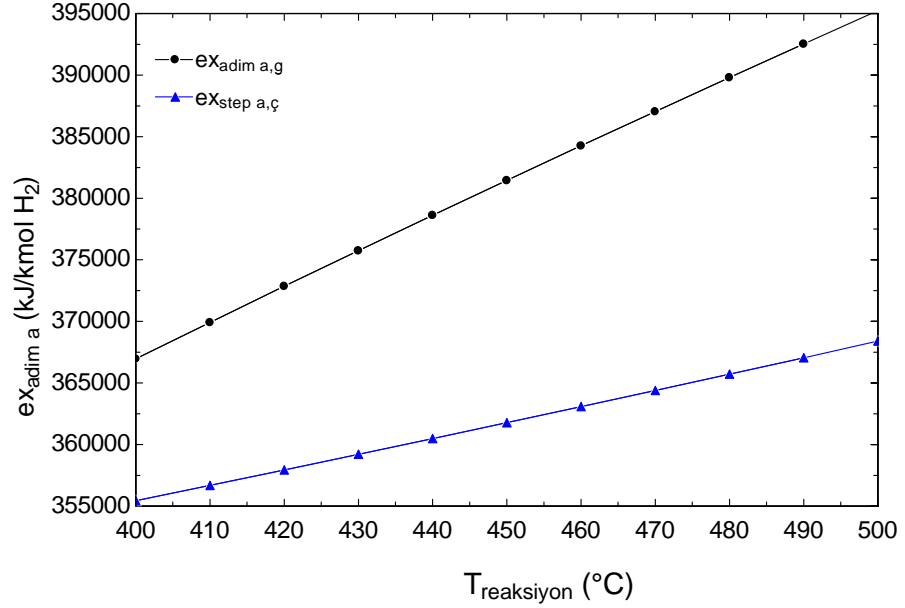
No	Bileşik Adı	T (°C)	H <sub>f</sub> (kJ/mol)	H(T)-H(298,15) (kJ/mol)	S(T) (J/mol*K)	S <sub>0</sub> (J/mol*K)	$\overline{ex}_{kim}$ (kJ/kmol)
1	H <sub>2</sub> O (g)	400	-241,83	13,19	217,28	188,84	9490
2	CuCl <sub>2</sub> (s)	400	-205,85	28,71	170,00	108,06	82540
3	CuCl (l)	500	-131,18	31,79	157,54	93,75	76390
4	HCl (g)	400	-92,31	11,00	210,77	186,90	84790
5	O <sub>2</sub> (g)	500	0,00	14,93	234,77	205,15	3970
6	CuCl (s)	25	-138,07	0,00	87,04	91,09	101240
7	H <sub>2</sub> O (l)	25	-285,83	0,00	69,95	69,95	920
8	CuCl <sub>2</sub> (aq)	25	-205,85	0,00	103,94	108,06	82540
9	Cu (s)	25	0,00	0,00	33,17	33,17	134250
10	CuCl <sub>2</sub> (aq)	150	-205,85	9,24	131,88	108,06	82540
11	CuCl <sub>2</sub> (s)	150	-205,85	9,24	131,88	108,06	82540
12	Cu (s)	450	0,00	0,00	33,17	33,17	134250
13	CuCl (s)	450	-131,18	31,80	157,54	93,75	101240
14	HCl (g)	450	-92,31	12,51	212,92	186,90	84790
15	H <sub>2</sub> (g)	450	0,00	12,43	156,56	130,68	236100

Önceki bölümde de söylendiği gibi birleşik adımda endotermik reaksiyon gerçekleşmekte ve bu adım için reaksiyon ısısı 500 °C reaksiyon sıcaklığında 279843 kJ/kmol H<sub>2</sub> olarak hesap edilmiştir. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ısısına etkisi incelenmiş ve Şekil 6.24’de verilmiştir. Verilen şekilden de görüleceği üzere birleşik adımın gerçekleşmesi için gerekli olan ısı talebi miktarı reaksiyon sıcaklığı 400 °C’den 500 °C’ye artarken, lineer bir şekilde azalmaktadır. Çizelge 6.9’da verildiği gibi her bir adım için o adıma giren ve çıkan ekserji miktarı hesaplanmıştır.



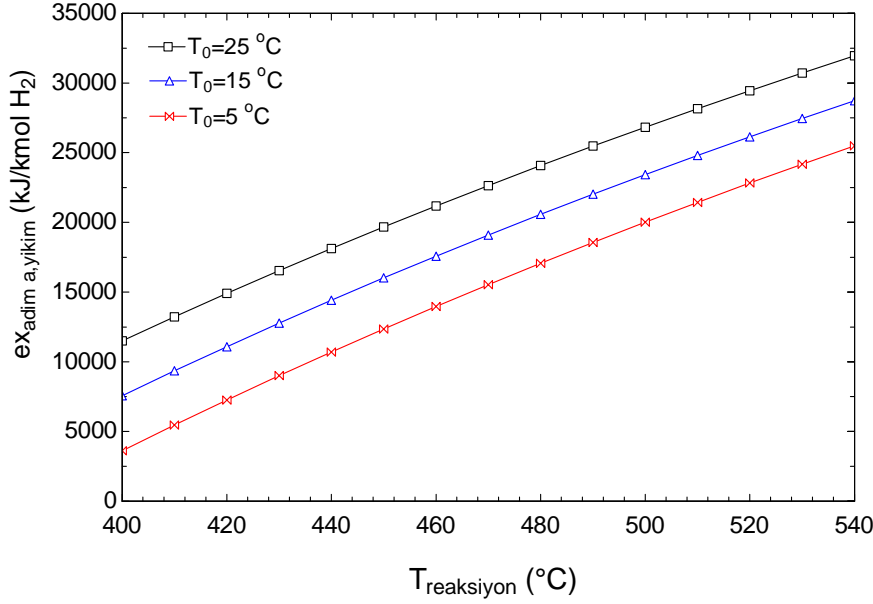
Şekil 6.24. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığının reaksiyon ısısına etkisi.

Birleşik adıma giren ve çıkan ekserji miktarlarının referans sıcaklığın 25 °C sabit tutulmak üzere reaksiyon sıcaklığının etkisi hesaplanmış ve elde edilen grafik Şekil 6.25’de sunulmuştur. Birleşik adıma giren ve çıkan ekserjiler reaksiyon sıcaklığı 400 °C ile 500 °C arasında incelenmiş reaksiyon sıcaklığı arttıkça giren ve çıkan ekserjilerde artış göstermiştir.



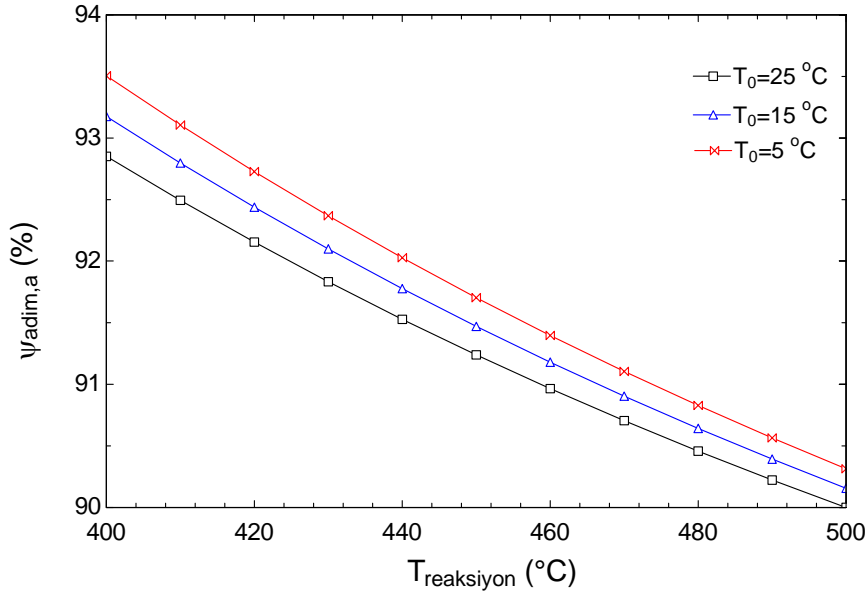
Şekil 6.25. 25 °C referans çevre sıcaklığında reaksiyon sıcaklığı ile birleşik adıma giren ve çıkan ekserji ilişkisi.

Şekil 6.26’da reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 5, 15 ve 25 °C referans sıcaklıktaki ekserji yıkımının değişimi verilmiştir. Çevrimin bu adımında özgül ekserji yıkımı reaksiyon sıcaklığı arttıkça artış göstermiştir.



Şekil 6.26. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ekserji yıkımı.

Birleşik adımın ekserji verimi reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiş ve Şekil 6.27’de verilmiştir. Birleşik adımın ekserji verimi reaksiyon sıcaklığının 400 °C’den 500 °C’ye artması ile % 94’den % 90’a düşmüştür.

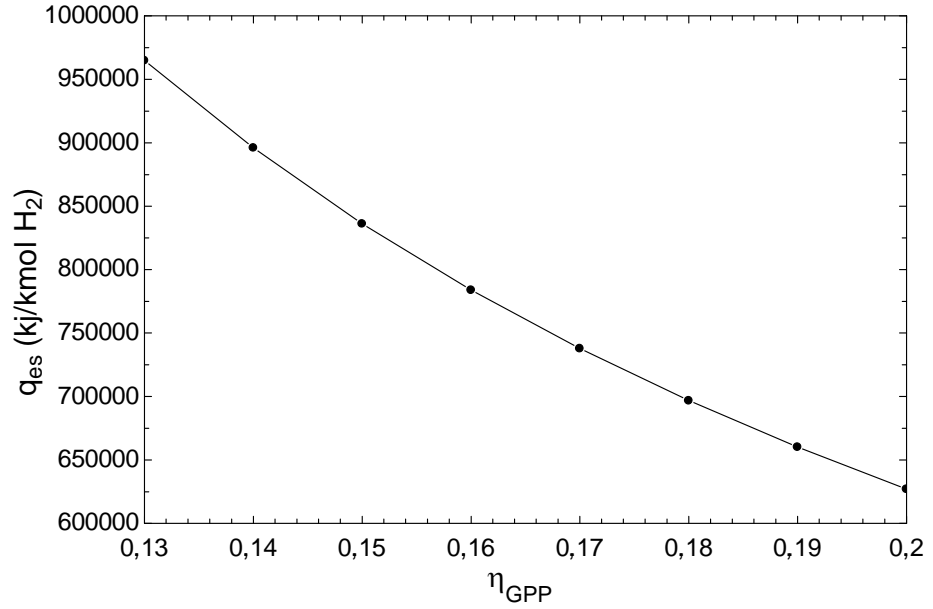


Şekil 6.27. Birleşik adımda reaksiyon sıcaklığı ve referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi.

Verilen bu şekilde aynı zamanda 5, 15 ve 25 °C referans sıcaklıktaki ekserji verimleri de incelenmiştir. Referans çevre sıcaklığının artması ile adımın ekserji

veriminde azalma görülmüştür. Sonuç olarak birleşik adımın düşük çevre ve düşük reaksiyon sıcaklığında gerçekleşmesi ile ekserji verimi daha yüksek olacaktır.

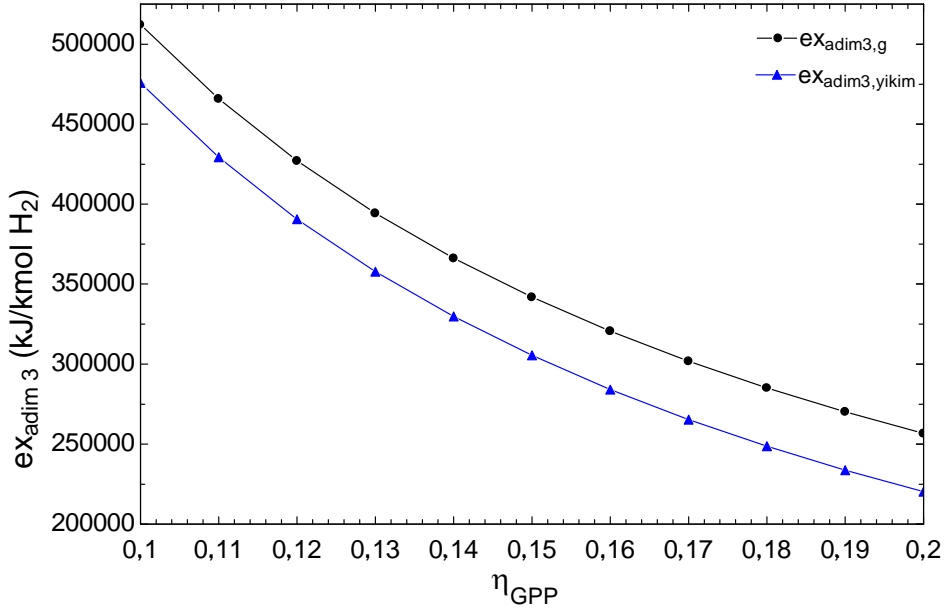
Cu-Cl çevriminin üçüncü adımında elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu adım için gerekli olan elektriğin termal eş değeri eşitlik (6.51) ile hesaplanmış ve 836203 kJ/kmolH<sub>2</sub> bulunmuştur. Jeotermal güç santralının enerji veriminin bu adım için gerekli olan reaksiyon ısısına etkisi incelenmiş ve Şekil 6.28 ile verilmiştir.



Şekil 6.28. Bakır üretim adımında jeotermal güç santralının enerji veriminin reaksiyon ısısına etkisi.

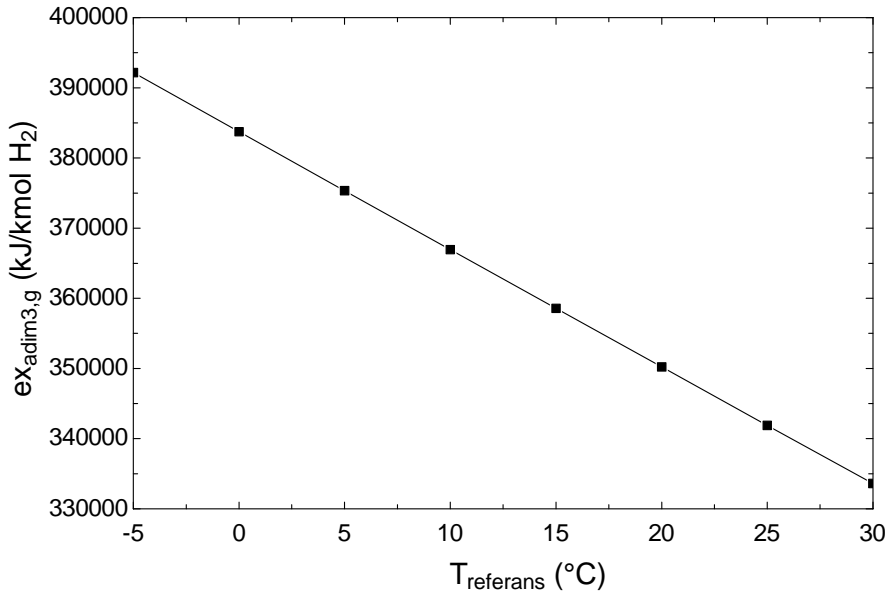
Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan ısı talebi jeotermal güç santralının enerji veriminin % 10'dan % 20'ye artması ile lineer olmayan bir şekilde azalma göstermektedir.

Bakır üretim adımına giren özgül ekserji ve özgül ekserji yıkımı jeotermal güç santralının enerji verimi ile ilişkisi incelenmiş ve Şekil 6.29'da verilmiştir. Jeotermal güç santralının enerji verimi % 10'dan % 20'ye artarken çevrimin bu adımına giren ve bu adımda gerçekleşen özgül ekserji yıkımı lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır.



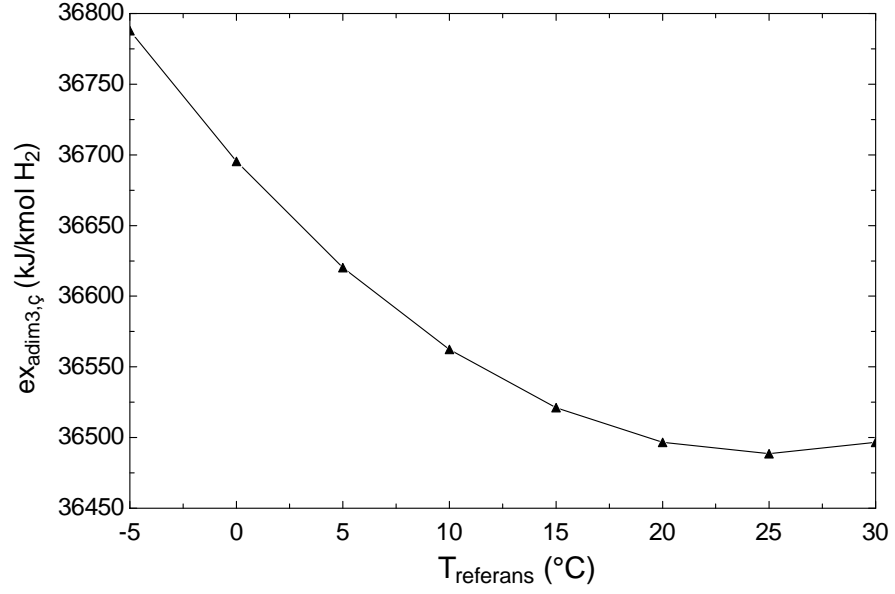
Şekil 6.29. Bakır üretim adımında jeotermal güç santralinin enerji veriminin giren ekserji ve ekserji yıkımına etkisi.

Aynı adım için adıma giren ve çıkan ekserjilerin referans çevre sıcaklığına göre değişimi incelenmiş ve Şekil 6.30'da sunulmuştur. Şekil 6.30'da bakır üretim adımına giren (a) ve çıkan (b) ekserjilerin referans çevre sıcaklığı  $-5$  ile  $30$  °C arasındaki değişimi verilmiştir. Şekil 6.30 (a)'da verilen çevre sıcaklıkları arasında adıma giren ekserji lineer bir şekilde azalırken Şekil 6.30 (b)'de adımdan çıkan ekserji lineer olmayan bir şekilde azalmıştır.



(a)

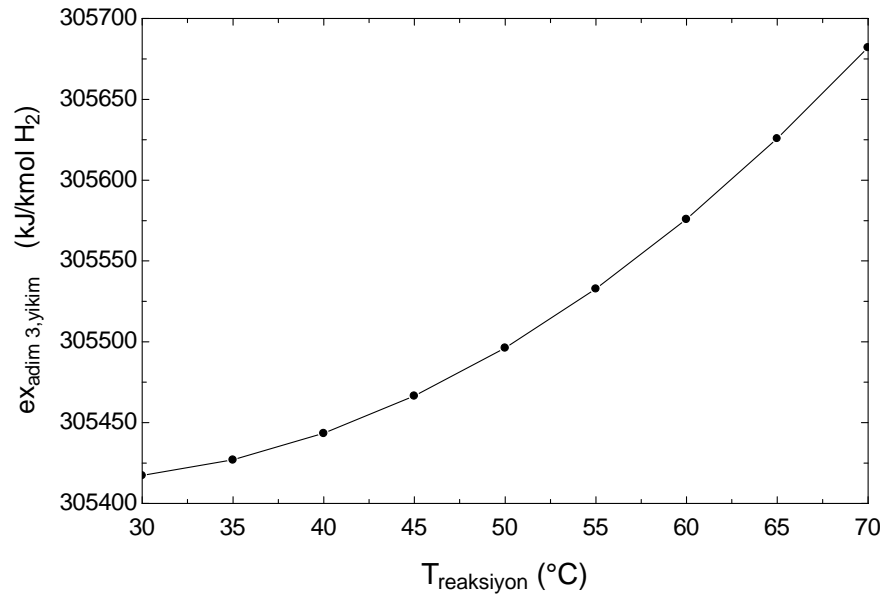




(b)

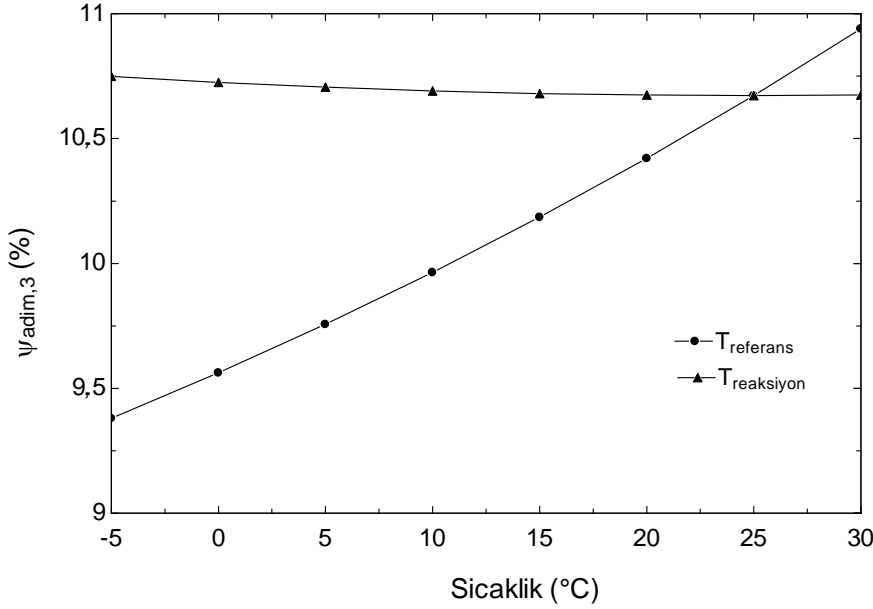
Şekil 6.30. Bakır üretim adımına giren (a) ve çıkan (b) ekserjilerin 25 °C reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığına göre değişimi.

Bakır üretim adımında 25 °C sabit çevre sıcaklığında, reaksiyon sıcaklığına bağlı ekserji yıkımı Şekil 6.31’de verilmiştir. Verilen bu şekilden açıkça görülmektedir ki, adımın reaksiyon sıcaklığı 30 °C’den 70 °C’ye artarken ekserji yıkımı 305400’den 305700 kJ/kmolH<sub>2</sub> artış göstermiştir.



Şekil 6.31. 25 °C sabit çevre sıcaklığında bakır üretim adımında gerçekleşen ekserji yıkımının reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimi.

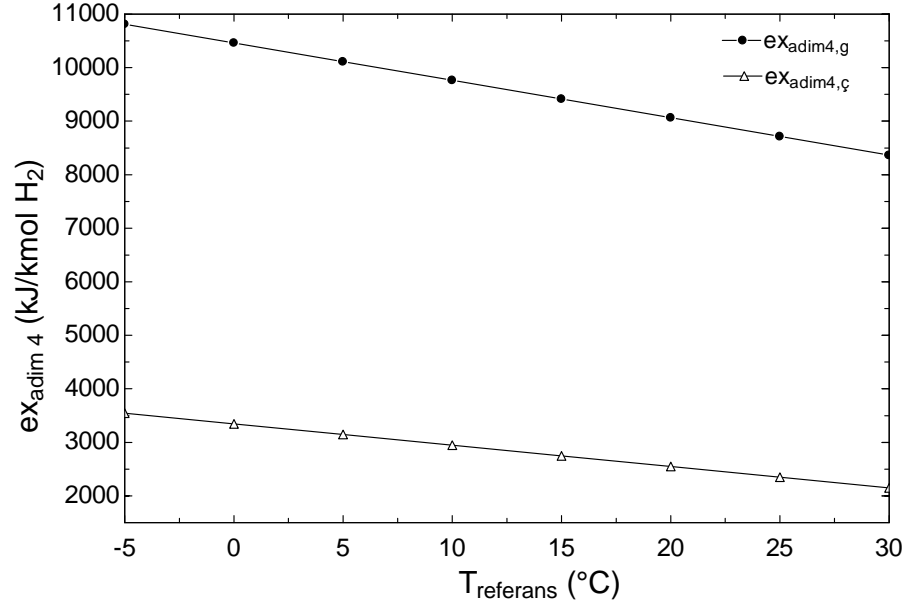
Şekil 6.32’de verildiği gibi Cu-Cl çevriminin bakır üretim adımının ekserji verimi % 9,38 ile % 10,94 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu adımın ekserji verimi 25 °C sabit reaksiyon sıcaklığında, referans sıcaklığın -5’den 30 °C’ye artması ile % 9,38 den % 10,94’e artmıştır.



Şekil 6.32. Bakır üretim adımında reaksiyon sıcaklığı ve referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi.

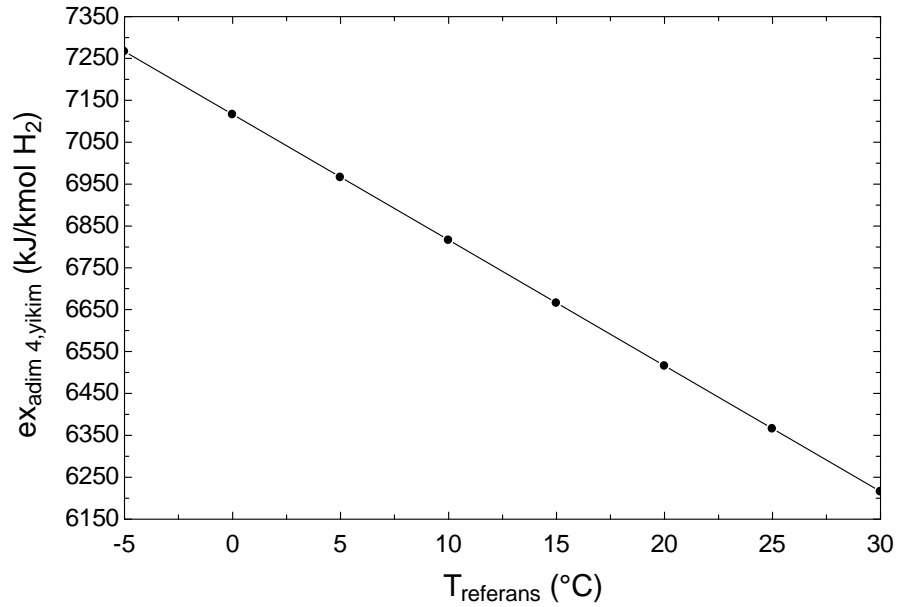
Referans çevre sıcaklığının 25 °C’de sabit tutulması ile reaksiyon sıcaklığının -5’den 30 °C’ye artması ile adımın ekserji verimi % 10,75’den % 10,67’ye düştüğü gözlenmiştir.

Cu-Cl çevrimin dördüncü adımı kurutma adımında endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. Şekil 6.33’de reaksiyon sıcaklığının 150 °C’de sabit tutularak referans çevre sıcaklığının -5’den 30 °C’ye artması ile adıma giren ve çıkan ekserji değişimleri incelenmiştir. Kurutma adımına giren ve çıkan ekserjiler referans çevre sıcaklığının artması ile azalmıştır. Adıma giren ve çıkan ekserjiler arasındaki fark kurutma adımında gerçekleşen özgül ekserji yıkımından kaynaklanmaktadır, özgül ekserji yıkımı beklendiği gibi referans çevre sıcaklığının artması ile azalma göstermiştir.



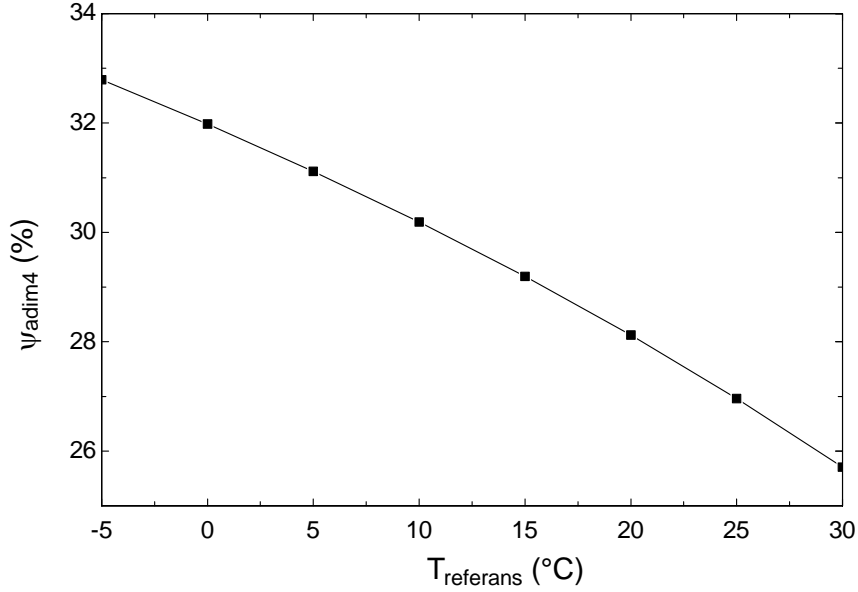
Şekil 6.33. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında giren ve çıkan ekserjilerin referans çevre sıcaklığına göre değişimi.

150 °C sabit reaksiyon sıcaklığında, referans çevre sıcaklığının özgül ekserji yıkımına etkisi Şekil 6.34’de açıkça gösterilmiştir. Referans çevre sıcaklığı arttıkça özgül ekserji yıkımı lineer bir şekilde azalmıştır.



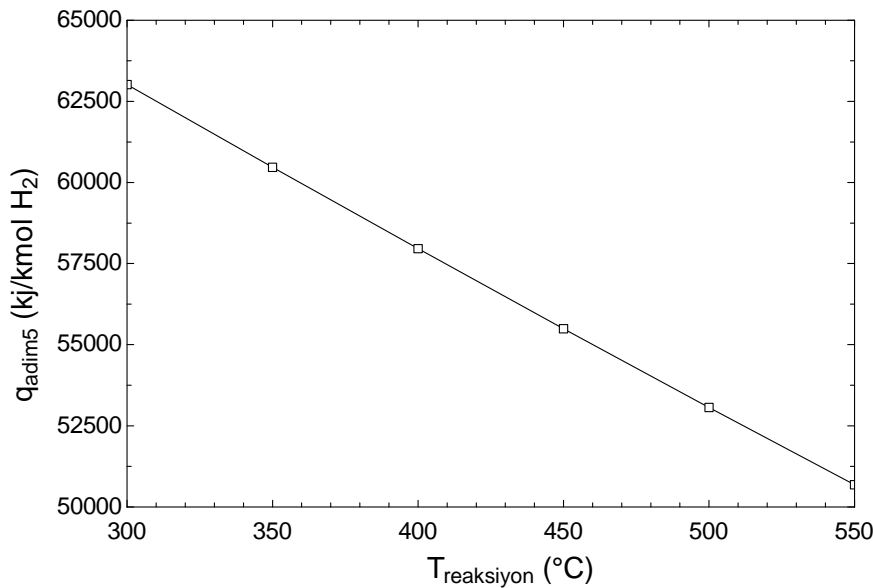
Şekil 6.34. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında 150 °C sabit reaksiyon sıcaklığında, referans çevre sıcaklığının özgül ekserji yıkımına etkisi.

Kurutma adımının ekserji verimi hesaplanmış ve referans çevre sıcaklığına bağlı değişimi Şekil 6.35’de verilmiştir. Kurutma adımının ekserji verimi referans çevre sıcaklığının  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  artması ile % 32,79’dan % 25,71’e azalmıştır.



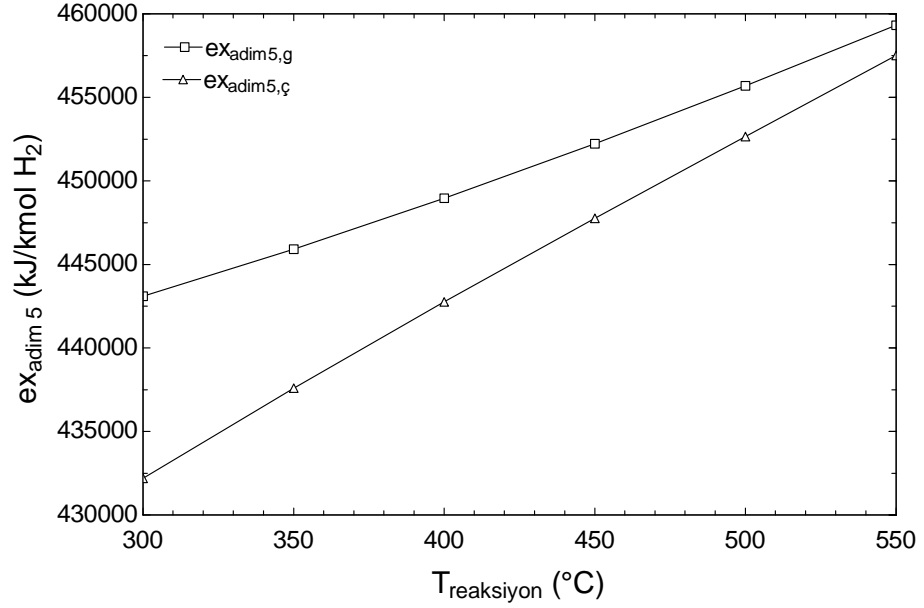
Şekil 6.35. Cu-Cl çevriminin kurutma adımında referans çevre sıcaklığının ekserji verimine etkisi.

Cu-Cl çevrimin son adımı olan hidrojen üretim adımında ekzotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. Hidrojen üretim adımının reaksiyon ısının reaksiyon sıcaklığına göre değişimi incelenmiş ve Şekil 6.36’da verilmiştir. Reaksiyon ısısı lineer bir şekilde reaksiyon sıcaklığının  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’den  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’ye artması ile azalmaktadır.



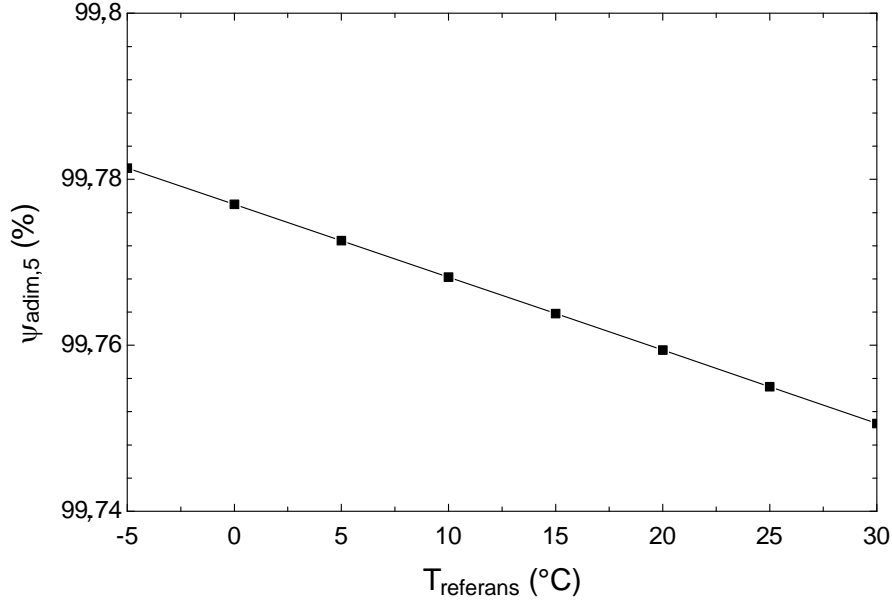
Şekil 6.36. Hidrojen üretim adımında reaksiyon ısısının reaksiyon sıcaklığına bağlı değişimi.

Şekil 6.37’de reaksiyon sıcaklığının hidrojen üretim adımına giren ve çıkan ekserjileri üzerinde etkisi incelenmiştir. Hidrojen üretim adımına giren ve çıkan ekserjiler 25 °C sabit referans çevre sıcaklığında reaksiyon sıcaklığının artması ile artış göstermektedir. Verilen şekilden de görüleceği üzere yüksek reaksiyon sıcaklığında adıma giren ve çıkan ekserjiler arasındaki fark azalmaktadır.

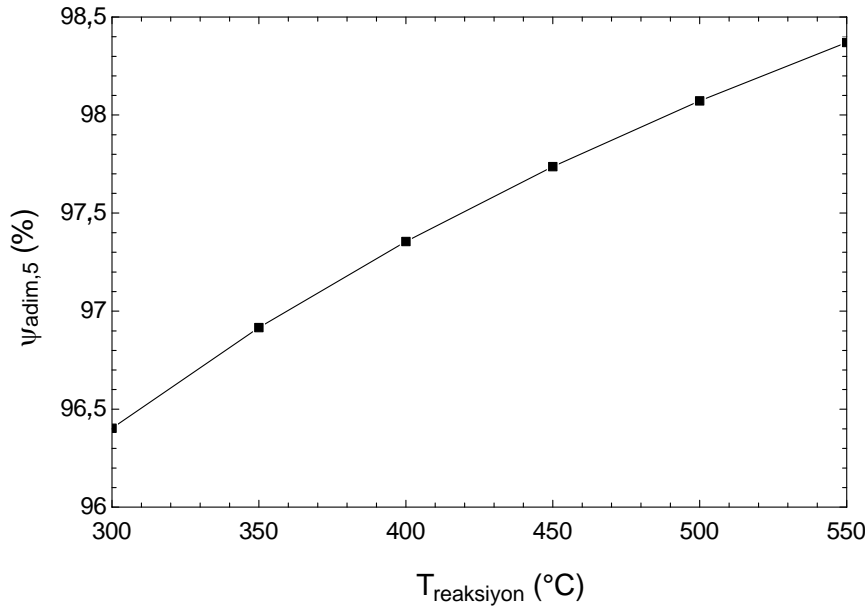


Şekil 6.37. Hidrojen üretim adımında reaksiyon sıcaklığının adıma giren ve çıkan ekserjiler üzerindeki etkisi.

Hidrojen üretim adımının ekserji verimi eşitlik (6.49)’a göre hesaplanmıştır. Şekil 6.38 (a)’da hidrojen üretim adımının ekserji verimi 430 °C sabit reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığı arttıkça artış göstermiştir. 25 °C sabit çevre sıcaklığında adımın ekserji verimi reaksiyon sıcaklığının 300 °C’den 550 °C’ye artması durumunda % 96,4’den % 98,4’e artış göstermiştir.



(a)

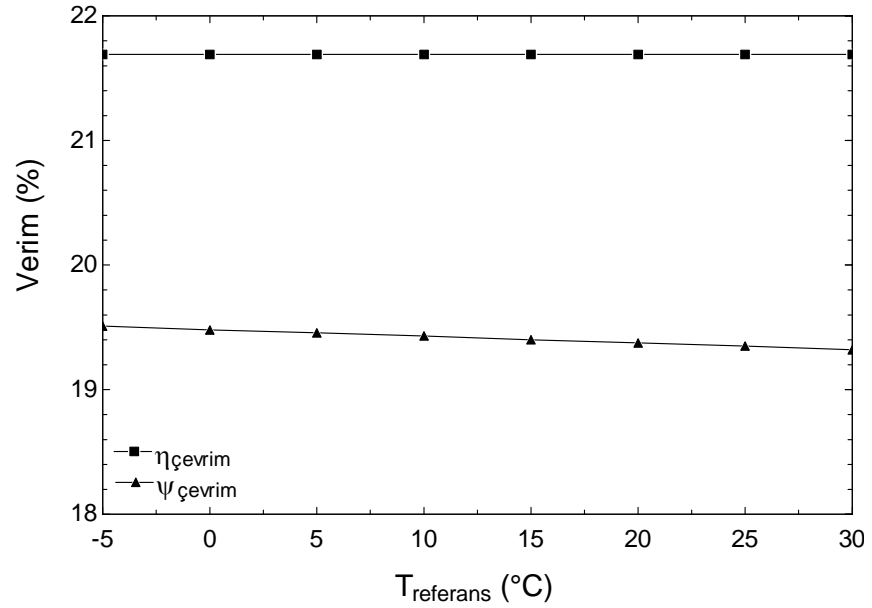


(b)

Şekil 6.38. Hidrojen üretim adımında referans çevre sıcaklığı (a) ve reaksiyon sıcaklığının (b) ekserji verimine etkisi.

Çevrimin enerji ve ekserji verimi eşitlik (6.52) ve (6.52)'ye göre hesap edilmiştir. 25 °C referans çevre sıcaklığında çevrimin enerji ve ekserji verimi sırasıyla % 21,67 ve % 19,35 olarak bulunmuştur. Referans çevre sıcaklığına bağlı çevrimin enerji ve ekserji verimi incelenmiş Şekil 6.39'da verilmiştir. Çevrimin ekserji verimi

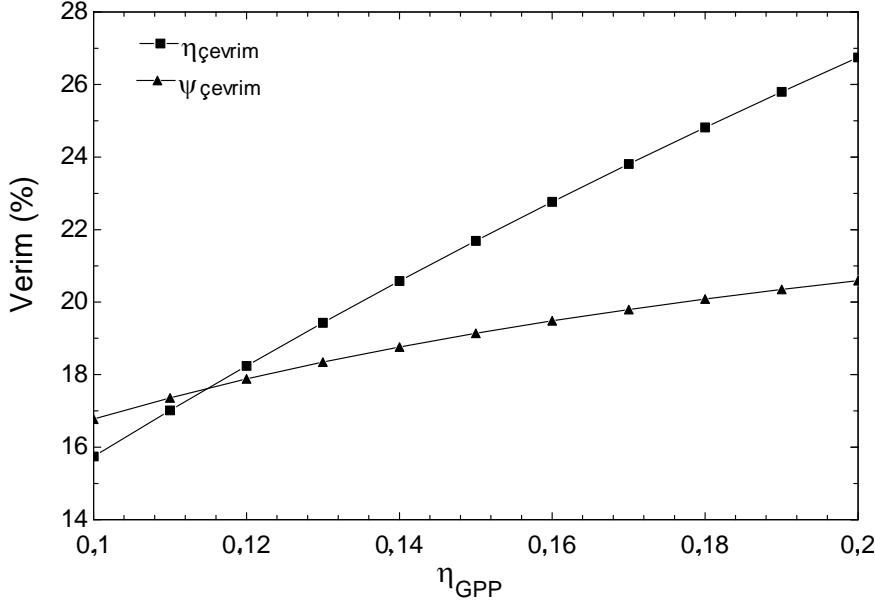
referans çevre sıcaklığı arttıkça azalmakta iken çevrimin enerji verimi sabit kalmaktadır.



Şekil 6.39. Cu-Cl çevrimin referans sıcaklığına bağlı enerji ve ekserji verimi.

Cu-Cl termokimyasal yöntemle jeotermal hidrojen üretim sisteminde elde edilen verim değeri literatürde bulunan değerlerden çok düşük çıkmıştır. Bu farkın nedeni ise, elektrokimyasal adımdan kaynaklanmaktadır. Çünkü bu çalışmada bu adım için gerekli olan elektrik enerjisinin jeotermal güç santralinden karşılandığı göz önünde bulundurulmuştur. Dolayısı ile jeotermal güç santralinin enerji verimi çevrimin enerji ve ekserji verimine etkisi çok büyük olmuştur.

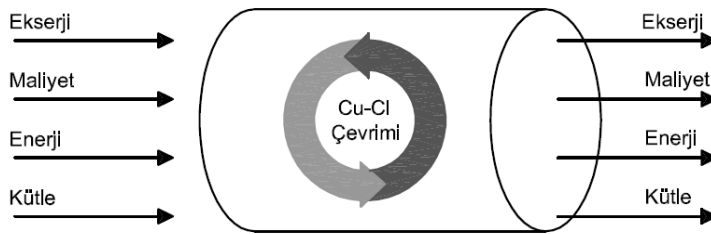
Bu nedenle, 25 °C referans çevre sıcaklığında % 10 ile % 20 enerji verimine sahip bir jeotermal güç santrali ile birleştirilebilecek Cu-Cl çevriminin enerji verimi parametrik olarak araştırılmış ve Şekil 6.40'da sunulmuştur. Düşük enerji verimine sahip jeotermal güç santralinin çok daha yüksek ısı enerjisi ihtiyacı vardır. Bu nedenle çevrimin enerji ve ekserji veriminde azalma görülmüştür.



Şekil 6.40. Cu-Cl çevrimin jeotermal güç santralinin enerji verimine bağlı enerji ve ekserji verimi.

#### 6.4 Cu-Cl Çevriminin Eksergoekonomik Analizi

Bu bölümde, termodinamik kayıplar ile Cu-Cl termokimyasal çevrimin yatırım maliyetleri arasındaki korelasyon ilişkisi incelenmiştir. Ayrıca, bu çalışma, (i) termodinamik ve ekonomik ilişkiye yararlı bir bakış açısı sağlamaktadır ve (ii) ikinci yasa uygulamalarının gösterilmesine yardımcı olmaktadır. EXCEM analizi yapılırken, Rosen and Dincer (2003a, 2003b) tarafından geliştirilen model esas alınmıştır. EXCEM analizinin genel kavramı Şekil 6.41’de verilmiştir.

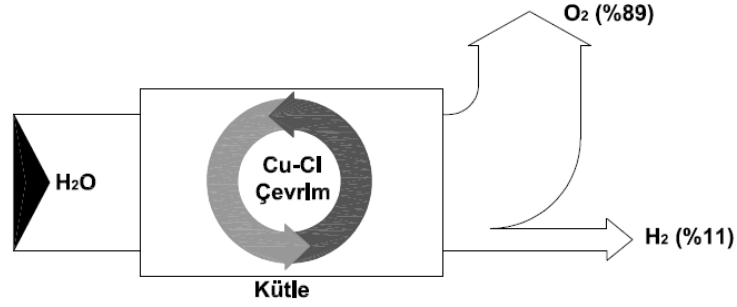


Şekil 6.41. EXCEM analizinin Cu-Cl çevrimine uygulanması.

Rosen and Dincer (2003a, 2003b) tarafından geliştirilen EXCEM modelinde öncelikle genel denge eşitlikleri belirlenmelidir. Bu eşitlikler tezin beşinci bölümünde analiz kısmında verilmiştir.

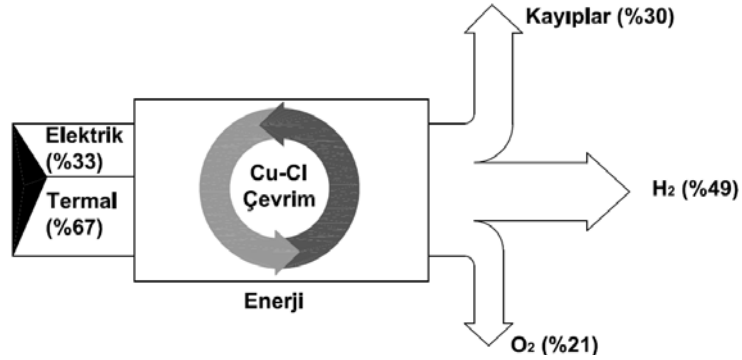


Eşitlik (5.21) kullanılarak, Cu-Cl çevriminin kütleli debi dengesi hesaplanarak, Şekil 6.42’de şematik olarak verilmiştir. Beklendiği gibi çevrimde kütle korunumu gerçekleşmiştir. Hidrojen ve oksijene ayrılmak üzere çevrime giren suyun % 89’u oksijene ve % 11’i hidrojene ayrılmaktadır. Çevrim içerisinde yer alan diğer bütün bileşikler kapalı bir döngü içerisinde sirküle olmaktadır.



Şekil 6.42. Cu-Cl çevriminde kütleli debi dengesinin şematik gösterimi.

Cu-Cl çevriminin enerji dengesi eşitlik (5.23) ile hesaplanmış ve şematik olarak Şekil 6.43’de verilmiştir. Enerjide kütle gibi korunum yasasına uymaktadır. Verilen şekilde de enerjinin korunduğu açıkça görülmektedir. Çevrime elektrik ve termal enerji olarak iki formda enerji girişi gerçekleşmektedir. Çevrime % 39 oranında giren elektrik enerjisi çevrimin üçüncü basamağında gerçekleşen elektrokimyasal adımda kullanılmaktadır.

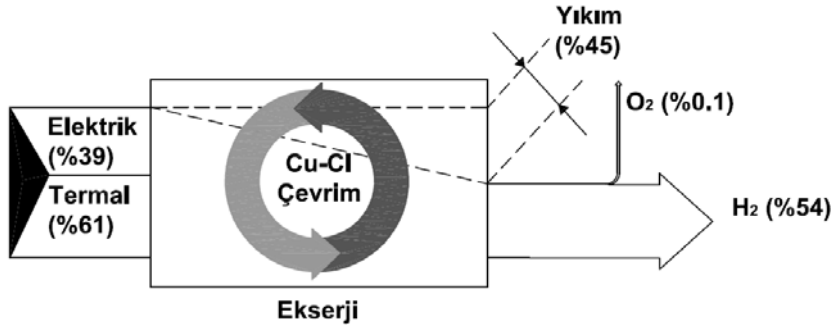


Şekil 6.43. Cu-Cl çevriminin enerji akımı dengesinin şematik gösterimi.

Çevrime giren termal enerji ise çevrimin diğer adımlarında kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için kullanılmaktadır. Şekil 6.43’den de görüleceği üzere çevrime giren enerjinin % 30’u kayıplar olarak görülmektedir. Çevrimde % 49

enerji verimi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilirken çevrime giren toplam enerjinin % 21'i oksijen ile çevrimden ayrılmaktadır.

Cu-Cl çevrimin ekserji akımı Şekil 6.44'de şematik olarak sunulmuştur. Ekserji, kütle ve enerji gibi çevrim içerisinde korunmamaktadır. Verilen şekilden de görüleceği üzere çevrime giren ekserji akımının büyük bir kısmı hidrojen ile beraber çevrimden çıkarken bir miktarı da yıkımlara gitmektedir. Çevrimden çıkan hidrojen ve oksijenin ekserji içeriği karşılaştırıldığında hidrojenin ekserji içeriğinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu aradaki büyük fark hidrojen ve oksijenin kimyasal ekserjilerine bağlıdır. Hidrojenin kimyasal ekserjisi 236090kJ/kmol iken oksijenin ki 3970 kJ/kmol'dür. Çevrimde % 54 ekserji verimi ile hidrojen üretimi gerçekleştirirken çevrime giren ekserjinin % 0,1'i oksijen ile çevrimden ayrılmaktadır.



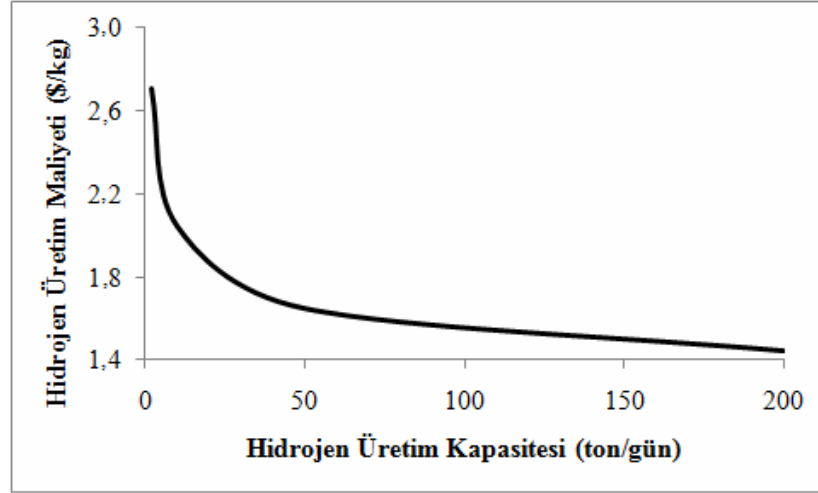
Şekil 6.44. Cu-Cl çevriminin ekserji akımı dengesinin şematik gösterimi.

Cu-Cl çevrimi ile hidrojen üretimin maliyeti ile ilgili değerler Orhan et al., (2008c, 2009a) ve Naterer et al., (2009) tarafından yapılan çalışmalardan alınmış ve Çizelge 6.11'de ele alınan sisteme uyarlanarak verilmiştir.

Çizelge 6.11. Çeşitli kapasitelerde Cu-Cl termokimyasal hidrojen üretim tesisinin hidrojen üretim maliyeti (Orhan et al., 2008c, 2009a; Naterer et al., 2009).

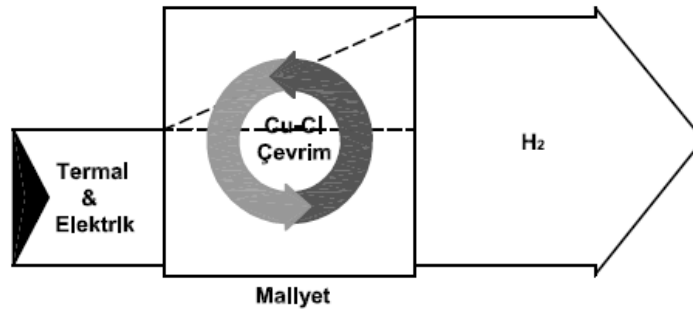
Açıklama	Cu-Cl Tesisinin H <sub>2</sub> Üretim Kapasitesi (ton/gün)			
	2	10	50	200
Tesisin Yatırım Maliyeti (\$/GJ)	13,20	7,70	4,40	2,70
Depolama Yatırım Maliyeti (\$/GJ)	0,50	0,50	0,50	0,50
Enerji Maliyeti (\$/GJ)	4,25	4,25	4,25	4,25
Dağıtım Maliyeti (\$/GJ)	4,60	4,60	4,60	4,60
Toplam (\$/GJ)	22,55	17,05	13,75	12,05
Toplam (\$/kg)	2,706	2,046	1,650	1,446

Verilen bu çizelge ve Şekil 6.45'den görüleceği üzere büyük kapasiteli tesislerde hidrojen üretim maliyeti azalmaktadır. Çevrime giren elektrik ve ısının maliyeti ile tesisin yatırım ve işletme maliyetinin birlikte değerlendirilmesi ile hidrojen üretim maliyeti elde edilmektedir.



Şekil 6.45. Hidrojen üretim kapasitesi ile hidrojen maliyeti arasındaki ilişki.

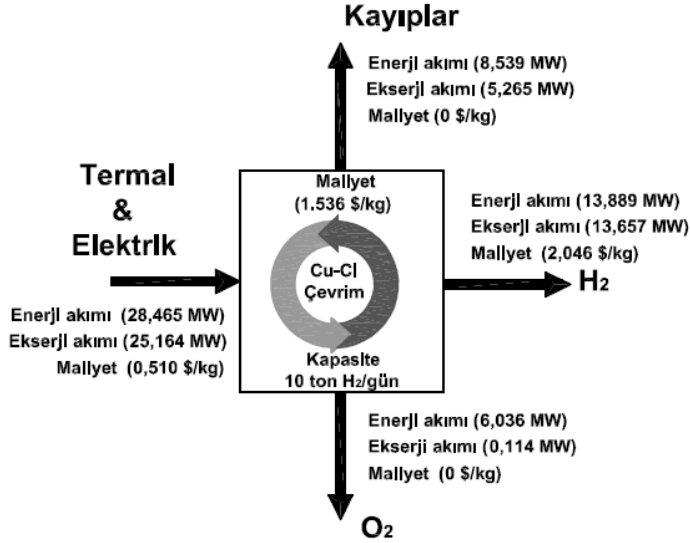
Bu çalışmada ısı ve elektriğin birim fiyatları sırasıyla 0,0187 \$/kWh(e) and 0,0019 \$/kWh(th), Sigurvinson et al.'dan (2006, 2007) alınmıştır. Şekil 6.46'da verilen şekilde kesikli çizgiler arasında kalan alan tesiste üretim esnasında proses boyunca oluşan maliyet oluşumunu göstermektedir.



Şekil 6.46. Cu-Cl çevriminde maliyet dengesinin şematik gösterimi.

Yapılan çalışmada günlük 10 ton hidrojen üretim kapasitesine sahip olan Cu-Cl termokimyasal hidrojen üretim tesisi ele alınmış ve tesisteki enerji, ekserji ve maliyet akımları Şekil 6.47'de verilmiştir. Verilen şekilde de görüleceği üzere, Cu-Cl

termokimyasal hidrojen üretim tesisine giren enerji, ekserji ve maliyet akımları sırasıyla, 28,465 MW, 25,164 MW ve 0,510 \$/kg iken çıkan akımlar, 13,889 MW, 13,657 MW ve 2,046 \$/kg'dır.

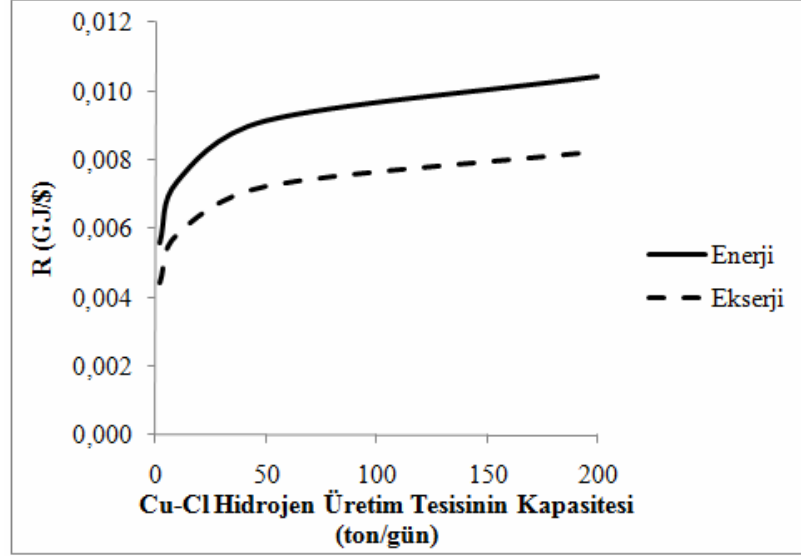


Şekil 6.47. Cu-Cl çevriminde enerji, ekserji ve maliyet akımları.

Verilen şekilde çevrime giren maliyet akımı 0,510 \$/kg iken çıkış akımı 2,046 \$/kg'dır. Aradaki 1,536 \$/kg fark ise proses boyunca oluşan maliyet akımından kaynaklanmaktadır. Çevrime giren ekserji akımı 25,164 MW iken çevrimden çıkan ekserji akımı 13,657 MW'tır. Yine aradaki fark çevrim içinde gerçekleşen tersinmezlikler, çevreye gerçekleşen kayıplar ve oksijen ile birlikte çevrimden ayrılan ekserji akımından kaynaklanmaktadır. Çevrimde enerji ve ekserji kayıpları beşinci bölümde verilen eşitlik (5.39) ve (5.40) ile hesaplanmış Çizelge 6.12'de verilmiştir. Enerji ve ekserji kayıpları ile yatırım maliyeti arasındaki ilişki ise eşitlik (5.45) ve (5.46) göz önüne alınarak hesaplanmış ve Şekil 6.48'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. Çeşitli hidrojen üretim kapasitesine göre K, L ve R değerleri.

Tesis Kapasitesi (ton/gün)	K (\$/GJ)	L <sub>en</sub> (GJ/kg)	L <sub>ex</sub> (GJ/kg)	R <sub>en</sub> (GJ/\$)	R <sub>ex</sub> (GJ/\$)
2	22,55	0,1259	0,0994	0,00558	0,00440
10	17,05	0,1259	0,0994	0,00738	0,00583
50	13,75	0,1259	0,0994	0,00915	0,00722
200	12,05	0,1259	0,0994	0,01044	0,00824



Şekil 6.48. Hidrojen üretim kapasitesine bağlı çevrimin enerji ve ekserji kayıpları ile yatırım maliyeti arasındaki ilişki.

Hidrojen üretim kapasitesine bağlı olarak enerji ve ekserji kayıpları ile yatırım maliyeti arasındaki oran 0,004 ile 0,012 arasında değişmekte olup hidrojen üretim kapasitesi 2 ton/gün'den 200 ton/gün'e arttıkça bu incelenen oranda artış göstermektedir.

### 6.5 Fosil Kökenli Ve Jeotermal Esaslı Hidrojen Üretim Sistemlerinin Karşılaştırılması

Literatürde fosil kökenli hidrojen üretim sistemleri üzerine birçok çalışma olmasına rağmen, jeotermal-hidrojen üretim sistemleri konusunda yapılan çalışmalar çok azdır. Tezin bu bölümünde, jeotermal-hidrojen üretim sistemlerinden Cu-Cl hibrit çevrimi ve yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz (YSBE) sistemi ile fosil kökenli hidrojen üretim sistemleri arasında ikinci bölümde verilen Şekil 2.2'de gösterildiği gibi en çok kullanılan yöntem olan metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimlerinin karşılaştırılması ele alınacaktır. Ayrıca bu çalışmada ele alınan sistemlerin sürdürülebilirlik indeksi ve çevresel etki oranları da mukayese edilecektir.

Simpson and Lutz (2007) yapmış oldukları çalışmada, metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sistemine enerji ve ekserji analizini uygulamışlar ve sistemin enerji ve ekserji verimlerini sırasıyla % 66,7 ve % 62,7 olarak bulmuşlardır.

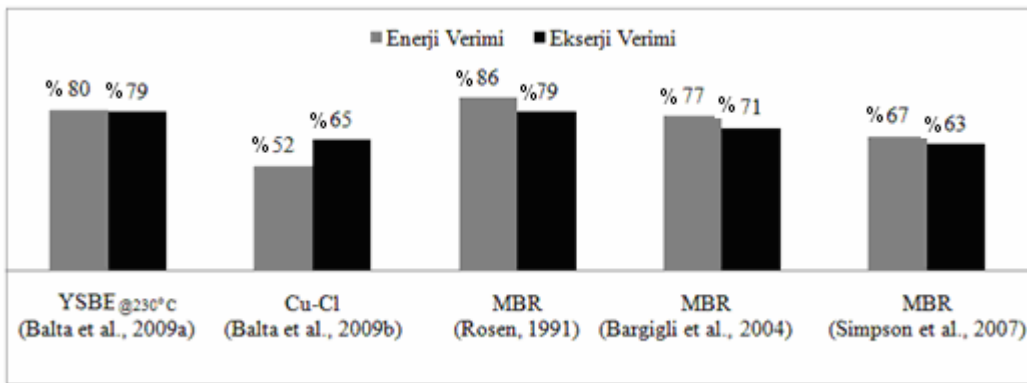
Simpson and Lutz (2007) günümüze kadar yapılan çalışmaları derlemiş ve sistemin enerji ve ekserji verimlerini mukayese etmiştir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmaların enerji ve ekserji verim değerleri Çizelge 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimlerinin karşılaştırılması (Simpson and Lutz, 2007).

Kaynaklar	$\eta$ (%)	$\psi$ (%)
Rosen (1991)	86	78,5
Lambert et al. (1997)	-	76,62
Sorin et al. (1998)	-	79,88
Lutz et al. (2003)	89	-
Simbeck (2004)	65,3 - 76,2	-
Bargigli et al. (2004)	77	71
Simpson and Lutz (2007)	66,7	62,7

Verilen çizelgeden de görüleceği üzere metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji verimi % 65 ile % 89 arasında iken, sistemin ekserji verimi % 62,7 ile % 80 arasında değişim göstermektedir.

Metanın buhar reformasyonu ile hidrojen üretim sisteminin enerji ve ekserji verimleri ile tez kapsamında çalışılan Cu-Cl hibrit çevrimi ve yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji verimlerinin karşılaştırılması Şekil 6.49’da verilmiştir.

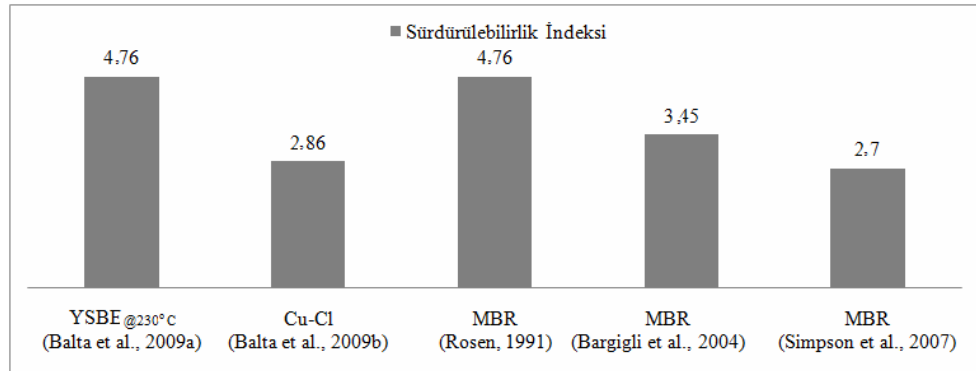


Şekil 6.49. Çeşitli hidrojen üretim sistemlerinin enerji ve ekserji verimleri.

Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin 230 °C işletme sıcaklığında sistemin enerji ve ekserji verimi sırasıyla % 80 ve % 79 iken, Cu-Cl çevrimi için

çevrimin tam gerçekleşmesi durumunda verim değerlerinin sırasıyla, % 52 ve % 65 olarak hesap edilmiştir. MBR metodunun ise enerji ve ekserji verimleri literatürde yapılan çalışmalar göz önüne alındığında verim değerlerinin sırasıyla, % 65-89 ve % 63- 80 arasında olduğu belirlenmiştir. Verilen şekildedeki görüleceği üzere YSBE sistemi ile MBR sisteminin enerji ve ekserji verimlerinin birbirlerine çok yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Ne var ki YSBE ile hidrojen üretim sisteminde tüm sistem göz önüne alındığında tüm sistemde yer alan ekipmanlarda gerçekleşen tersinmezlikler ve kayıplar nedeniyle verim değerleri çok aşağılara düşmektedir. Bu sebeple YSBE elektroliz sisteminin enerji ve ekserji verim değeri tüm sistem göz önüne alındığında hesaplanan değerlerden daha düşük olacaktır.

Bu bölümde ele alınan hidrojen üretim metodlarının sürdürülebilirlik indeksi beşinci bölümde verilen eşitlik (5.37) ile hesaplanmış ve Şekil 6.50’de verilmiştir.



Şekil 6.50. Çeşitli hidrojen üretim sistemlerinin sürdürülebilirlik indeksleri.

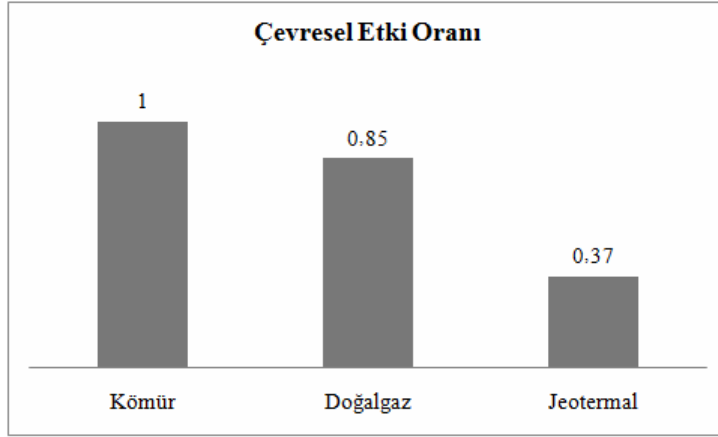
YSBE sisteminin sürdürülebilirlik indeksi 4,76 ve Cu-Cl çevrimi için bu değer 2,86 ve MBR sistemi için ise bu değer 2,7 ile 4,76 arasında değiştiği görülmektedir. Sürdürülebilirlik indeks değeri yüksek olan sistemin sürdürülebilirliğinin o kadar iyi olduğunu göstermektedir. Ele alınan sistemin sürdürülebilirliği, sistemin ekserji veriminin artırılması ile gerçekleşir.

Endüstri devriminden itibaren sera gazı salınımı çok yüksek derecede artış göstermiştir. Salınan bu sera gazlarından en önemlisi CO<sub>2</sub>'dir. Atmosferde CO<sub>2</sub> emisyonundaki artışlar iklim değişikliğinde büyük rol oynamakta ve sera etkisini artırmaktadır. Bu bağlamda, çevresel etki oranı tanımlanarak aşağıda eşitlik halinde verilmiştir.

$$\zeta_{EO} = \frac{CO_{2\text{salınım}} (g / kWh)}{CO_{2\text{kömür}} (g / kWh)} \quad (6.54)$$

Bu bağlamda verilen eşitlik ile, yenilenebilir veya fosil kökenli enerji sistemlerinin CO<sub>2</sub> emisyonunun kömürlü sistemlerin CO<sub>2</sub> emisyonuna oranı şeklinde ifade edilmiştir.

CO<sub>2</sub> emisyon miktarına bağlı olarak hidrojen üretiminde birincil enerji kaynağı olarak kullanılan kömür, doğalgaz ve jeotermalin çevresel etki oranları hesap edilmiştir. Hesaplama kullanılan veriler DiPippo (1991) ve Armannsson'dan (2005) alınmıştır. Ele alınan sistemlerin çevresel etki oranları Şekil 6.51'de verilmiştir.



Şekil 6.51 Kömür, doğalgaz ve jeotermalin çevresel etki oranları.

Jeotermal-hidrojen üretim sistemleri fosil kökenli hidrojen üretim sistemlerine göre, CO<sub>2</sub> emisyonunu % 70-75 oranında azaltmaktadır.

Jeotermal santrallerden salınan CO<sub>2</sub>/kWh emisyonu doğalgaz santralinden salınan emisyonun yaklaşık olarak % 25-30 oranında olduğu hesaplanmıştır. Jeotermal santralının emisyon değeri her bölgede farklılıklar arz edebildiği gibi kullanılan teknoloji de salınan CO<sub>2</sub> emisyonunu etkilemektedir.



## 7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak; yapılan bu çalışmada dünyada ilk kez jeotermal esaslı hidrojen sistemlerin potansiyel üretim metotları belirlenmiş ve bu belirlenen bu metotlar açıklanmıştır. Belirlenen metotların performans analizinde enerji, ekserji ve eksergoekonomik analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Tez çalışmasında elde edilen genel sonuçlar,

- Su molekülünün direk termal olarak hidrojen ve oksijenine ayrışması için 2500-3000 K sıcaklığında yüksek sıcaklıklı ısı kaynağına ihtiyaç vardır.
- Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminin enerji ve ekserji verimi sırasıyla, % 87 ve % 86 bulunmuştur.
- Yardımcı ekipmanların enerji tüketimi ihmal edilmek suretiyle ele alınan yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde 230 °C jeotermal kaynak kullanılarak 573 mol/s hidrojen üretirken 3,34 kWh enerji tüketmektedir.
- Yüksek sıcaklıklı buhar elektroliz sisteminde kullanılan ısı değiştirici grubunda en yüksek ekserji yıkımı 1133 kW ile hidrojen tarafı yüksek sıcaklıklı ısı değiştirici grubunda gerçekleşmekte iken sistemin toplam ekserji yıkım akımı 9008 kW olarak hesaplanmıştır.
- Yapılan analizde en yüksek enerji verimi % 51 ile Cu-Cl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevrimine aittir. Yalnız bu sonuç, çevrimlerin ekserji verimleri incelendiğinde, Cu-Cl çevriminin ekserji veriminin % 65 iken H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çevriminin ekserji veriminin % 57 olduğu hesap edilmiştir.
- Dört adımlı ve beş adımlı Cu-Cl çevriminin enerji ve ekserji verimleri karşılaştırıldığında çevrimde tam reaksiyon gerçekleşmesi durumunda beş adımlı Cu-Cl çevriminin enerji ve ekserji verimi % 51 ve % 65 iken dört adımlı Cu-Cl çevriminin enerji ve ekserji verimi % 49 ve % 54 olarak hesap edilmiştir.

- Jeotermal güç santrali ile ilişkilendirilmiş dört adımlı Cu-Cl çevrimin enerji ve ekserji verimi sırasıyla, % 21,67 ve % 19,35 olarak hesap edilmiştir.
- Jeotermal güç santralinin enerji verimi % 10 ile % 20 arasında incelendiğinde Cu-Cl çevriminin enerji ve ekserji verimi sırasıyla, % 15,8-27 ve % 16,8-20,5 arasında değişim göstermektedir.
- Günlük 10 ton üretim kapasitesine sahip bir Cu-Cl termokimyasal çevrim ile hidrojen üretim tesisi ele alındığında, çevrime giren maliyet akımı 0,510 \$/kg iken çevrimden çıkan maliyet akımı 2,046 \$/kg'dır. Aradaki 1,536 \$/kg'lık fark proses boyunca gerçekleşen maliyet oluşumundan kaynaklanmaktadır.
- Hidrojen üretim kapasitesine bağlı olarak enerji ve ekserji kayıpları ile yatırım maliyeti arasındaki oran 0,004 ile 0,012 arasında değişmekte olup hidrojen üretim kapasitesi 2 ton/gün'den 200 ton/gün'e arttıkça bu incelenen oranda artış göstermektedir.
- Yapılan çalışmada eksergoekonomik analiz ile Cu-Cl çevriminde üretilen hidrojenin maliyeti, tesis üretim kapasitesine bağlı olarak 1,446 \$/kg ile 2,706 \$/kg arasında değiştiği hesap edilmiştir.

Bu çalışma sonucu, ileride yapılacak benzer çalışmalar için aşağıdaki öneriler sıralanabilir:

- Laboratuvar ölçekli sistemler kurularak konu hakkında tecrübe ve bilgi kazanılmalıdır.
- Ele alınan her bir metot laboratuvar ölçekli çalışılarak, sistemlerin uygulanabilirliği doğrulanmalıdır.
- Deneysel çalışmalar yapılarak teorik çalışmalardan elde edilen bulgular karşılaştırılmalıdır.

- Belirlenen jeotermal-hidrojen üretim metotlarına yaşam döngüsü değerlendirmesi uygulanarak, ürünlerin, üretimlerin, servislerin doğal çevreye etkilerini anlamak ve en aza indirmek için malzeme ve enerji akışlarını, hammadde ediniminden, atık olana veya geri dönüşüme kazandırılmasına kadar ki süreçte incelenmelidir.
- Geleceğe dönük projeksiyonlar oluşturularak, günümüzde maliyetli ve nispeten düşük verimli bu sistemlerin ilerideki durumları irdelenmelidir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abraham, B.M. and Schreiner, F.**, 1973, A Low Temperature Thermal Process for the Decomposition of Water, *Science*, 180:959p.
- Aerojet-General Nucleonics San Ramon Ca (AGNSRC)**, 1965, Cesium-Water Hydrogen Production Process for the Ammonia Production Feasibility Study, Final technical report, <http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=AD0460841> (Erişim tarihi: 07 Ağustos 2009).
- Ahern, J.E.**, 1980, The Exergy Method of Energy Systems Analysis, Wiley, New York USA.
- Ahrendts, J.**,1980, Reference States, *Energy The International Journal*, 5:667-677p.
- Akansu, S.O., Kahraman, N. ve Çeper, B.A.**, 2007, Hidrojen Yakıtının İçten Yanmalı Motorlarda Uygulanması, Tubitak Proje Raporu, Proje No: 104M413, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Alves, M.**, 2008, Hydrogen Energy: Terceira Island Demonstration Facility, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 14(2):77–95p.
- Aras, H. and Balli, O.**, 2008, Exergoeconomic Analysis of A Combined Heat and Power System with The Micro Gas Turbine, *Energy Exploration and Exploitation*, 26:53–70p.
- Armannsson, H., Fridriksson, T. and Kristjansson, B.R.**, 2005, CO<sub>2</sub> Emissions from Geothermal Power Plants and Natural Geothermal Activity in Iceland, *Geothermics*, 34:286–296p.
- Arnason, B., Sigfusson, T.I. and Jonsson, V.K.**, 1993, New Concepts in Hydrogen Production in Iceland, *International Journal of Hydrogen Energy*, 18:915–919p.
- Arnason, B. and Sigfusson, T.I.**, 2003, Application of Geothermal Energy to Hydrogen Production and Storage. 2nd German Hydrogen Congress, Essen; February 2003. Published in Proceedings, <http://theochem.org/bragastofa/CD/essen.pdf> (Erişim tarihi:17 Şubat 2009)
- Balli, O.**, 2008, Kojenerasyon Sistemlerinin Enerji, Kullanılabilirlik (ekserji) ve Ekserjiekonomik Analiz Yöntemleri Kullanılarak Performansının Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi (yayımlanmamış).

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Balli, O., Aras, H. and Hepbasli, A.,** 2008, Exergoeconomic Analysis of A Combined Heat and Power (CHP) System, *International Journal of Energy Research*,32:273–289p.
- Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009a, Thermodynamic Assessment of Geothermal Energy Use in Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7):2925-2939p.
- Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009b, Geothermal-Based Hydrogen Production Using Thermochemical and Hybrid Cycles: A Review and Analysis, *International Journal of Energy Research*, In Pres, Doi 10.1002/er.1589.
- Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010, Potential Methods for Geothermal-Based Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10):4949-4961p.
- Barbier, E.,** 1997, Nature and Technology of Geothermal Energy: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,1:1–69p.
- Barbir, F.,** 2005, PEM Fuel Cells Theory and Practice, Elsevier.
- Bargigli, S., Raugei, M. and Ulgiati. S.,** 2004, Comparison of Thermodynamic and Environmental Indexes of Natural Gas, Syngas and Hydrogen Production Processes, *Energy*, 29:2145–2159p.
- Barreto, L., Makihiro, A. and Riahi, K.,** 2003, The Hydrogen Economy in The 21st Century:A Sustainable Development Scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:267-284p.
- Basye, L. and Swaminathan, S.,** 1997, Hydrogen Production Costs – A Survey, Sentech Inc. Report DOE/GO/10170-778, US Department of Energy, US.
- Beghi, G.E.,** 1986, A Decade of Research on Thermochemical Hydrogen at the Joint Research Centre, ISPRA, *International Journal Hydrogen Energy*, 11(12):761–771p.
- Bejan, A.,** 1996, Entropy Generation Minimization, CRC Press, Florida, USA.
- Bejan, A., Tsatsaronis, G. And Moran, M.J.,** 1996, Thermal Design and Optimization, John Wiley and Sons Inc.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bodvarsson, G. and Eggers, D.E.**, 1972, The Exergy of Thermal Waters, *Geothermics*, 1:93-95p.
- British Petroleum Company**, 2007, BP Statistical Review of World Energy 2007, [http://www.bp.com/liveassets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uk\\_english/reports\\_and\\_publications/statistical\\_energy\\_review\\_2007/STAGING/local\\_assets/downloads/pdf/statistical\\_review\\_of\\_world\\_energy\\_full\\_report\\_2007.pdf](http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2007/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2007.pdf) (Erişim tarihi: 10 Nisan 2009)
- Brown, L.C., Funk, J.F. and Showalter, S.K.**, 2000, Initial Screening of Thermochemical Water-Splitting Cycles for High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power, GAA23373, San Diego, CA.
- Büyükmihçi, M.K.**, 2003, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Avrupa Birliği Ülkelerindeki Uygulamalar ve Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Tarafından Hazırlanmakta Olan Kanun Tasarısı Taslağı Çerçevesinde Planlanan Önlemler, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, TMMOB, 3-4 Ekim Kayseri, 15-22s.
- Can, A., Buyruk, E. and Eryener, D.**,2002, Exergoeconomic Analysis of Condenser Type Heat Exchangers, *Exergy An International Journal*, 2:113–118p.
- Carty, R.H., Mazumder, M.M., Schreider, J.D. and Pangborn, J.B.**, 1981, Thermochemical Hydrogen Production, Chicago, IL: Gas Research Institute for the Institute of Gas Technology 1-4: GRI-80/0023.
- Cengel, Y.A. and Boles, M.A.**, 2008, Thermodynamics: An Engineering Approach, 6th edition, McGraw-Hill, NY.
- Cejne, F. and Restrepo, J.A.**, 2003, New Rules for the Exergoeconomic Optimization Methodology, *Energy*, 28:993-1003p.
- Chen, J.**, 2001, Thermodynamic and Thermo-economic Analyses of an Irreversible Combined Carnot Heat Engine, *International Journal of Energy Research*, 25(5):413-426p.
- Chikazawa, Y., Nakagiri, T., Konomura, M., Uchida, S. and Tsuchiyama, Y.**, 2006, A System Design Study of A Fast Breeder Reactor Hydrogen Production Plant Using Thermochemical and Electrolytic Hybrid Process, *Nuclear Technology*, 155:340-349p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cornelissen, R.L.**, 1997, Thermodynamics and Sustainable Development. Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands (unpublished).
- Cziesla F. and Tsatsaronis G.**, 2002, Iterative Exergoeconomic Evaluation and Improvement of Thermal Power Plants Using Fuzzy Inference Systems, *Energy Conversion and Management*, 43:1537–1548p.
- Çerci, Y.**, 2003, Performance Evaluation of A Single-Flash Geothermal Power Plant in Denizli, Turkey, *Energy*,28(1):27-35s.
- D'accadia, M.D., Fichera, A., Sasso, M. and Vidiri, M.**, 2002, Determining the Optimal Configuration of a Heat Exchanger (with a Two-Phase Refrigerant) Using Exergoeconomics, *Applied Energy*, 71(3):191-203p.
- Dağdaş, A., Öztürk, R. and Bekdemir, Ş.**, 2005, Thermodynamic Evaluation of Denizli Kızıldere Geothermal Power Plant and Its Performance Improvement, *Energy Conversion and Management*, 46(2):245-256p.
- Dincer, I.**, 2000, Thermodynamics, Exergy, and Environmental Impact, *Energy Sources*, 22: 723-732p.
- Dincer, I.**, 2002a, The Role of Exergy in Energy Policy Making, *Energy Policy*, 30:137-149p.
- Dincer, I.**, 2002b, Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 265-285p.
- Dincer, I.**, 2007a, Exergetic and Sustainability Aspects of Green Energy Systems, *Clean* 35(4):311–322p.
- Dincer., I.**, 2007b, Environmental and Sustainability Aspects of Hydrogen and Fuel Cell Systems, *International Journal of Energy Research*, 31:29–55p.
- Dincer, I. and Rosen, M.A.**, 1998, A Worldwide Perspective on Energy, Environment and Sustainable Development, *International Journal of Energy Research*, 22(15):1305–1321p.
- Dincer, I., Hussain, M.M. and Al-Zaharnah, I.**, 2005, Energy and Exergy Utilization in Agricultural Sector of Saudi Arabia, *Energy Policy*, 33(11):1461-1467p.
- Dincer I. and Rosen M.A.**, 2005, Thermodynamics Aspects of Renewable and Sustainable Development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:169-189p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dincer, I. and Rosen, M.A.**, 2007, Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development, Elsevier, London.
- DiPippo, R. and Marcille, D.F.**, 1984, Exergy Analysis of Geothermal Power Plants, *Geothermal Resources Council Transactions* 8:47–52p.
- DiPippo, R.**, 1991, Electricity Generation and Environmental Impact, Renewables Series - Geothermal Energy; *Energy Policy*, 798-807p.
- Doldersum, A.**, 1998, Exergy Analysis Proves Viability of Process Modification, *Energy Conversion and Management*, 39(19-18):1781-1789p.
- Dunn, S.**, 2002, Hydrogen Futures:Toward A Sustainable Energy System, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 235-264p.
- Elam, C.C., Padro, C.E.G., Sandrock, G., Luzzi,A., Lindblad, P., Hagen, E.F.**, 2003, Realizing, The Hydrogen Future: The International Energy Agency’s Efforts to Advance Hydrogen Energy Technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:601-607p.
- El-Shatter T.F., Eskandar M.N. and El-Hagry M.T.**, 2002, Hybrid PV/Fuel Cell System Design and Simulation, *Renewable Energy*, 27: 479–485p.
- Ertay, H.S.**, 1997, Energy and Exergy Utilization in Turkish Residential and Commercial Sector Up to 2010, MSc Thesis, Middle East Technical University, 1-161p (unpublished).
- Etemoglu, A.B. and Can. M.**, 2007, Classification of Geothermal Resources In Turkey by Exergy Analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,11:1596–1606p.
- Ewan, B.C.R. and Allen, R.W.K.**, 2005, A Figure of Merit Assessment of the Routes to Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30:809-819p.
- Fischedick M., Nitsch J. and Ramesohl S.**, 2005, The Role of Hydrogen for the Long Term Development of Sustainable Energy Systems—A Case Study for Germany, *Solar Energy*, 2: 678–686p.
- Fletcher, E.A.**, 2001, Solar Thermal Processing: A Review, *J. Solar Energy Eng*, 123:63–74p.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Frangopoulos, C.A.**, 1983, Thermoeconomic Functional Analysis: A Method for Optimal Design or Improvement of Complex Thermal Systems, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology (unpublished).
- Frangopoulos, C.A.**, 1987, Thermoeconomic Functional Analysis and Optimization, *Energy*, 12(7):563-571p.
- Fujiwara, S., Kasai, S., Yamauchi, H., Yamada, K., Makino, S., Matsunaga, K., Yoshino, M., Kameda, T., Ogawa, T., Momma, S. and Hoashi, E.**, 2008, Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis with Nuclear Reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 50:422-426p.
- Fujiwara, S., Kasai, S., Yamauchi, H., Yamada, K., Makino, S. and Matsunaga, K.**, 2008, Hydrogen Production by High Temperature Electrolysis with Nuclear Reactor, *Progress in Nuclear Energy*, 50:422-426p.
- Funk, J.E.**, 2001, Thermochemical Hydrogen Production: Past and Present, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34:4256-4267p.
- Gaggioli, R.A. and Wepfer, W.J.**, 1980, Exergy Economics, *Energy The International Journal*, 5: 823-838p.
- Global Conference On Global Warming (GCGW) 2008**, Abstract Book, ISBN 978-605-89885-0-7, 6-10 Temmuz 2008, İstanbul Türkiye.
- Gokcen, G., Ozturk, H.K. and Hepbasli, A.**, 2004. Overview of Kizildere Geothermal Power Plant in Turkey. *Energy Conversion and Management* 45:83-98p.
- Granovskii M., Dincer I. and Rosen M.A.**, 2007, Greenhouse Gas Emissions Reduction by Use of Wind and Solar Energies for Hydrogen and Electricity Production: Economic factors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 927-931p.
- Granowskii, M., Dincer, I., Rosen, M.A. and Pioro, I.**, 2008, Thermodynamic Analysis of the Use A Chemical Heat Pump to Link A Supercritical Water-Cooled Nuclear Reactor and A Thermochemical Water-Splitting Cycle for Hydrogen Production, *Journal of Power and Energy Systems*, 2:756-767p.
- Guaribell Jr.,F., Cerqueria, A.A.G. and Nebra, S.A.**, 2000, Thermoeconomic Evaluation of a Gas Turbine Cogeneration System, *Energy Conversion and Management*, 41:1191-1200p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Günerhan, G.G., Kocar, G. and Hepbasli, A.,** 2001, Geothermal Energy Utilization in Turkey, *International Journal of Energy Research*, 25:769–784p.
- Gürer, A.T.,** 1997, Energy and Exergy Utilization in Turkish Industrial Sector Up to 2010, MSc Thesis, Middle East Technical University, 1-154p (unpublished).
- Hepbasli, A.,** 2003. Current Status of Geothermal Energy Applications in Turkey, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 25(7):667-677p.
- Hepbasli, A. and Akdemir, O.,** 2004, Energy and Exergy Analysis of a Ground Source (Geothermal) Heat Pump System, *Energy Conversion and Management*, 45:737–753p.
- Hepbasli, A. and Balta M.T.,** 2007, A Study on Modeling and Performance Assessment of a Heat Pump System for Utilizing Low Temperature Geothermal Resources in Buildings, *Building and Environment*, 42:3747–3756p.
- Hepbasli, A.,** 2008 A Key Review on Exergetic Analysis and Assessment of Renewable Energy Resources for a Sustainable Future, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12:593–661p.
- Hijikata, T.,** 2002, Research and Development of International Clean Energy Network Using Hydrogen Energy (WE-NET), *International Journal of Hydrogen Energy* 27:115-129p.
- Idaho National Laboratory Report,** 2003, High-Temperature Electrolysis for Hydrogen Production from Nuclear Energy, INL Research and Development, 05-GA50193s-19,  
<http://www.nextgenerationnuclearplant.com/d/hightemperatureelectrolysis.pdf>  
(Erişim tarihi: 29 Haziran 2009).
- International Atomic Energy Agency (IAEA),** 2007, Advanced Applications of Water Cooled Nuclear Power Plants, [http://www-pub.iaea.org/MTCDB/publications/PDF/te\\_1584\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCDB/publications/PDF/te_1584_web.pdf) (Erişim tarihi: 29 Haziran 2009).
- Ishikawa, H.I., Nakane, M.T. and Yoshizo, E.I.M.,** 1976, Method for Thermochemical Production of Hydrogen from Water, U.S, Patent 3996342.
- Joshi, A.S., Dincer, I., and Reddy, B.V.,** 2010, Exergetic Assessment of solar Hydrogen Production Methods, *International Journal of Hydrogen Energy* , 35, 4901–4908p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kotas, T.J.**,1995, The Exergy Method of Thermal Plant Analysis, Reprint ed., Krieger, Malabar, FL.
- Kanoglu, M. and Cengel, Y.A.**, 1999, Improving the Performance of an Existing Binary Geothermal Powerplant: A Case Study, *Transactions of the ASME, Journal of Energy Resources Technology*, 121/3:196–202p.
- Kanoğlu, M.**, 2002, Exergy Analysis of a Dual-level Binary Geothermal Power Plant, *Geothermics*, 31(6):709 -724p.
- Kanoglu, M., Dincer, I. and Rosen, M.A.**, 2007, Geothermal Energy Use in Hydrogen Liquefaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:4250–4257p.
- Kanoglu, M. and Bolatturk, A.** 2008, Performance and Parametric Investigation of a Binary Geothermal Power Plant by Exergy, *Renewable Energy* 33:2366–2374p.
- Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R.L.**, 2008, Comparison of Environmental and Economic Aspects of Various Hydrogen Production Methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12:553–563p.
- Kwak, H.Y., Kim, D.J. and Jeon, J.S.**, 2003, Exergetic and Thermo-economic Analyses of Power Plants, *Energy*, 28:343-360p.
- Kwak, H.Y., Byun, G.T., Kwon, Y. H. and Yang, H.**, 2004, Cost Structure of CGAM Cogeneration System, *International Journal of Energy Research*, 28(13):1145-1158p.
- Kwon, Y. H., Kwak, H.Y. and Oh, S.D.**, 2001, Exergoeconomic Analysis of Gas Turbine Cogeneration Systems, *Exergy An International Journal*, 1:31–40p.
- Lambert, J., Sorin ,M. and Paris, J.**, 1997, Analysis of Oxygen-Enriched Combustion for Steam Methane Reforming SMR, *Energy*, 22(8):817–825p.
- Lazzaretto, A. and Tsatsaronis, G.**, 1999, On the Calculation of Efficiencies and Costs in Thermal Systems. In Proceedings of the ASME Advanced Energy Division, AES-39.
- Lazzaretto, A. and Tsatsaronis, G.**, 2006, SPECO: A Schematic and General Methodology for Calculating Efficiencies and Costs in Thermal Systems, *Energy The International Journal*, 31:1257-1289p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Lee, K.C.**, 1996, Classification of Geothermal Resources an Engineering Approach, Proceeding, Twenty-First Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University.
- Lee, K.C.**, 2001, Classification of Geothermal Resources by Exergy, *Geothermics*, 30:431-442p.
- Lewis, M.A., Masin, J.G. and O'Hare, P.A.**, 2009a, Evaluation of Alternative Thermochemical Cycles-Part I, The Methodology, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9):4115–4124p.
- Lewis, M.A., Ferrandon, M.S., Tatterson, D.F. and Mathias, P.**, 2009b, Evaluation of Alternative Thermochemical Cycles – Part III Further Development of the Cu–Cl Cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*,34(9):4136–4145p.
- Liu, S., Quinlan, P., Goggin, M., Burns, S., Yuzugullu, E. and Lee, K.**, 2006, Economic Assessment of Hydrogen Generation for Transportation Applications Using Geothermal Energy on the Island of Hawaii, The US Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Sentech Inc. Report, 50624-011.
- Lutz, A., Bradshaw, R., Keller, J. and Witmer, D.**, 2003, Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28:159–167p.
- Mann, M.K., Dipietro, J.P., Iannucci, J.J. and Eyer, J.M.**, 1998, Exploring the Technical and Economic Feasibility of Producing Hydrogen from Sunlight and Wind, Proceedings of the 12<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, Argentina.
- Mansilla, C., Sigurvinsson, J., Bontemps, A., Maréchal, A. and Werkoff, F.**, 2007, Heat Management for Hydrogen Production by High Temperature Steam Electrolysis, *Energy*, 32:423–430p.
- Matthíasdóttir, K.V.**, 2006, Removal of Hydrogen Sulfide from non-Condensable Geothermal Gas at Neşjavellir Power Plant, [www.chemeng.lth.se/exjobb/E251.pdf](http://www.chemeng.lth.se/exjobb/E251.pdf) (Erişim tarihi: 25 Şubat 2009).
- Maxwell, G.R.**, 2004, Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes, Springer, New York, US.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- McBride, B.J., Zehe, M.J. and Gordon. S.**, 2002, NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species, National Aeronautics and Space Administration Glenn Research Center, NASA/TP—2002-211556.
- McQuillan, B.W., Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Tolman, R., Cramer, T. and Russ, B.E.**, 2005, High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Solar Thermo-Chemical Splitting of Water, Annual report GA-A24972 San Diego, CA.
- Midilli, A., Akay, G. ve Doğu, M.**, 2002, Milenyum Hidrojen Enerjisi ve Uygulama alanları, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, (UTES'2002), İstanbul, Cilt 2, 733-745s.
- Mikkola, M.**, 2001, Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks, MSc Thesis, Helsinki University, Department of Applied Physics, Finland, <http://www.tkk.fi/Units/AES/studies/dis/mikkola.pdf> (Erişim tarihi: 15 Eylül 2007) (unpublished).
- Mingyi, L., Bo, Y., Jingming, X. and Jing, C.**, 2008, Thermodynamic Analysis of the Efficiency of high-Temperature Steam Electrolysis System for Hydrogen Production, *Journal of Power Sources*, 177:493–499p.
- Momirlan, M., Veziroğlu, T.N.**, 2002, Current Status of Hydrogen Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6:141-179p.
- Moran, M. J. and Sciubba, E.**, 1994, Exergy Analysis: Principles and Practice. *J. Eng. Gas Turbine and Power*, 116:285-290p.
- Moran, M.J.**, 1999, Engineering Thermodynamics, Mechanical Engineering Handbook, Ed. Kreith, F., Boca Raton, CRC Press LLC.
- Motupally, S., Mah, D.T., Freire, F.J. and Weidner, J.W.**, 1998, Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride, Interface, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 7(3):32-36p.
- Nakamura, T.M.**, 1976, Method and Apparatus for Generating Electricity Magneto Hydrodynamically U.S, Patent, 3980907.
- Nakicenovic, N., Gilli, P.V. and Kurz, R.**, 1996, Regional and Global Exergy and Energy Efficiencies, *Energy*, 21(3):223-237p.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- NASA Technical Reports Server (NTRS)**, 2008, Production of Hydrogen, [http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19740003618\\_1974003618.pdf](http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19740003618_1974003618.pdf) (Erişim tarihi: 26 Aralık 2008).
- Naterer, G.F.**, 2007, Economics of a Thermochemical Pilot Plant for Nuclear-Produced Hydrogen in Ontario, Technical Report, University of Ontario Institute of Technology, Oshawa, Ontario, Kanada.
- Naterer, G.F.**, 2008, Second Law viability of Upgrading Waste Heat for Thermochemical Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6037–6045p.
- Naterer, G., Suppiah, S., Lewis, M., Gabriel, K., Dincer, I. and Rosen, M.A., et al.**, 2009, Recent Canadian advances in Nuclear Based Hydrogen Production and the Thermochemical Cu–Cl Cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 2901–2917p.
- National Institute of Standards and Technology (NIST)**, 2009, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Erişim tarihi: 10 Şubat 2009)
- Nelson, D.B. and Nehrir, M.H.**, 2005, Economic evaluation of grid-Connected Fuel-Cell Systems, *IEEE Transactions On Energy Conversion*, 20(2);452-458p.
- New Zealand Geothermal Association**, [http://www.nzgeothermal.org.nz/geothermal\\_energy/nz\\_geothermal\\_fields.asp](http://www.nzgeothermal.org.nz/geothermal_energy/nz_geothermal_fields.asp) (Erişim tarihi: 26 Kasım 2008).
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.**, 2008a, Thermodynamic analysis of the Copper Production Step in a Copper–Chlorine Cycle for Hydrogen Production, *Thermochimica Acta*, 480:22–29p.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.**, 2008b, Energy and Exergy Assessments of the Hydrogen Production Step of a Copper–Chlorine Thermochemical Water Splitting Cycle Driven by Nuclear-Based Heat, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6456–6466p.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Naterer, G.F.**, 2008c, Cost Analysis of a Thermochemical Cu–Cl Pilot Plant for Nuclear-Based Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33:6006–6020p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2009a, An Exergy–Cost–Energy–Mass Analysis of a Hybrid Copper–Chlorine Thermochemical Cycle for Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.095.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2009b, The Oxygen Production Step of a Copper–Chlorine Thermochemicalwater Decomposition Cycle for Hydrogen Production: Energy and Exergy Analyses, *Chemical Engineering Science*, 64:860–869p.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2009c, Energy and Exergy Analyses of the Fluidized Bed of a Copper–Chlorine Cycle for Nuclear-Based Hydrogen Production via Thermochemical Water Decomposition, *Chemical Engineering Research and Design*, 87:684–94p.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2009d, Energy and Exergy Analyses of the Drying Step of a Copper–Chlorine Thermochemical Cycle for Hydrogen Production, *International Journal of Exergy*, in press.
- Orhan, M.F., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2010, Exergoeconomic Analysis of a Thermochemical Copper–Chlorine Cycle for Hydrogen Production Using Specific Exergy Cost (SPECOC) Method, *Thermochimica Acta*, 497:60–66p.
- Orman Genel Müdürlüğü,** İklim Değişikliği ve Biyoenerji, Kyoto protokolü, [http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Dokumanlar/Kyoto\\_tr.doc](http://web.ogm.gov.tr/diger/iklim/Dokumanlar/Kyoto_tr.doc) (Erişim tarihi: 21 Nisan 2010).
- Ozaki, A., Kubota, K. and Yamada, K.,** 2005. Nuclear Hydrogen Production Systems, *Toshiba Review*, 60 (2): 27-30p.
- Ozgener, L., Hepbasli, A. and Dincer, I.,** 2005a, Energy and Exergy Analysis of Geothermal District Heating Systems: An Application, *Building and Environment*, 40, (10):1309-1322p.
- Ozgener, L., Hepbasli, A. and Dincer, I.,** 2005b, Energy and Exergy Analysis of the Gonen Geothermal District Heating System, Turkey, *Geothermics*, 34(5):632-645p.
- Ozgener, L., Hepbasli, A., Dincer, I. and Rosen, M.A.,** 2007, Exergoeconomic Analysis of Geothermal District Heating Systems: A Case Study, *Applied Thermal Engineering*, 27:1303–1310p.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Petri, M.C., Yildiz, B. and Klickman, A.E.,** 2006, US Work on Technical and Economic Aspects of Electrolytic, Thermochemical, and Hybrid Processes for Hydrogen Production at Temperatures Below 550 °C, *International Journal of Nuclear Hydrogen Production App*,1(1):79–91p.
- Rant, Z.,** 1964, Thermodynamische Bewertung der Verluste bei technischen Energieumwandlungen, *Brennstoff-Wrme-Kraft*, 16 (9):453-457p.
- Rogner, H.H. and Scott, D.C.,** 2000, Building Sustainable Energy Systems: The Role of Nuclear-Derived Hydrogen, Nuclear Production of Hydrogen, First Information Exchange Meeting, France.
- Rosen, M.A.,** 1991, Thermodynamic Investigation of Hydrogen Production by Steam-Methane Reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 16(3):207–217p.
- Rosen, M.A. and Dincer, I.,** 1996, Energy and Exergy Analysis of Sectoral Energy Utilisation an Application for Turkey, The First Trabzon International Energy and Environment Symposium, KTU, Trabzon.
- Rosen, M.A. and Scott, D.S.,** 1998, Comparative Efficiency Assessment for a Range of Hydrogen Production Processes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8): 653- 659p.
- Rosen, M.A. and Dincer, I.,** 2003a, Exergy-Cost-Energy-Mass Analysis of Thermal Systems and Processes, *Energy Conversion and Management*, 44:1633-1651p.
- Rosen, M.A. and Dincer, I.,** 2003b, Thermoeconomic Analysis of Power Plants: An Application to A Coal- Red Electrical Generating Station, *Energy Conversion and Management*, 44(17):2743–2761p.
- Rosen, M.A. and Dincer, I.,** 2003c, Exergoeconomic Analysis of Power Plants Operating on Various Fuels, *Applied Thermal Engineering*, 23:643–658p.
- Rosen, M.A., Naterer, G.F., Sadhankar, R. and Suppiah, S.,** 2006, Nuclear-Based Hydrogen Production with a Thermochemical Copper-Chlorine Cycle and Supercritical Water Reactor, Proc. Canadian Hydrogen Association Workshop: Building Canadian Strength with Hydrogen Systems, Montreal, paper A1,1-20p.
- Rosen, M.A., Dincer, I. and Kanoglu M.,** 2008, Role of Exergy in Increasing Efficiency and Sustainability and Reducing Environmental Impact, *Energy Policy*,36:128-137p.



### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Santarelli M., Cal M. and Macagno S.**, 2004, Design and Analysis of Stand-Alone Hydrogen Energy Systems with Different Renewable Sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29: 1571–1586p.
- Sciubba, E.**, 2001, Beyond Thermoeconomics? The Concept of Extended Exergy Accounting and Its Applications to the Analysis and Design of Thermal Systems, *Exergy An International Journal*, 1:68–84p.
- Sigurvinsson, J., Mansilla, C., Arnason, B., Bontemps, A., Maréchal, A., Sigfusson, T.I. and Werkoff, F.**, 2006, Heat Transfer Problems for the Production of Hydrogen from Geothermal Energy, *Energy Conversion and Management*, 47: 3543–3551p.
- Sigurvinsson, J., Mansilla, C., Lovera, P. and Werkoff, F.**, 2007, Can High Temperature Steam Electrolysis Function with Geothermal Heat? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 1174 –1182p.
- Simbeck, D.R.**, 2004, Hydrogen Costs with CO<sub>2</sub> Capture, Presented at the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT- 7), Vancouver, British Columbia, Canada.
- Simpson, M.F., Herrmann, S.D. and Boyle, B.D.**, 2006, A Hybrid Thermochemical Electrolytic Process for Hydrogen Production Based on the Reverse Deacon Reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:1241–1246p.
- Simpson, A.P. and Lutz, A.E.**, 2007, Exergy Analysis of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:4811-4820p.
- Song, T.W., Sohn, J.L., Kim, J.H., Kim, T.S. and Ro, S.T.**, 2002, Exergy-Based Performance Analysis of the Heavy-Duty Gas Turbine in Part-Load Operation Conditions, *Exergy*, 2:105-112p.
- Sorin, M., Lambert, J. and Paris, J.**, 1998, Exergy Flows Analysis in Chemical Reactors, *Trans IChemE*, 76(A).
- Sumiyoshi, Y.**, 2005, Utilizing Hydrogen Energy Produced from Geothermal Energy: A Proposal, Graduate school of Knowledge Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology. M.Sc. thesis, <http://www.jaist.ac.jp/library/thesis/ks-master-2005/abstract/y-sumi/abstract.pdf> (Erişim tarihi: 26 Kasım 2008) (unpublished).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Szargut, J., Morris, D.R. and Steward, F.R.**, 1988, Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes, Hemisphere Publishing Corporation. New York, USA.
- Tekin, T.**, 1996, Erzurum Şeker Fabrikasının Ekserji Analizi, Doktora Tezi, A.Ü. Fen Bilimler Ens. Makine Müh. Ana Bilim Dalı 75-97s, (yayımlanmamış).
- The Exergoecology Portal (EP)**, 2009, <http://www.exergoecology.com/excalc/> (Erişim tarihi: 10 Şubat 2009).
- Torres, E.A. and Gallo, L.R.**, 1998, Exergetic Evaluation of a Cogeneration System in a Petrochemical Complex, *Energy Conversion and Management*, 39(16-18):1845-1852p.
- Torres, C., Serra, L., Valero, A. and Lozano, M.A.**, 1996, The Productive Structure and Thermoeconomic Theories of System Optimization İn: A.B. Duncan et al. (Eds.), *Proc. ASME Advanced Energy Systems Division*, American Society of Mechanical Engineers,36:429-436p.
- Tsatsaronis, G. and Winhold, M.**, 1985, Exergoeconomic Analysis and Evaluation of Energy Conversion Plants, *Energy The International Journal*, 10,(1-2):69-94p.
- Tsatsaronis, G.**, 1987, A Review of Exergoeconomic Methodologies. in: M.J. Moran, E. Sciubba (Eds.), *Second law analysis of thermal systems*, American Society of Mechanical Engineers, New York, US, 81–87p.
- Tsatsaronis, G. and Lin, L.**, 1990, On Exergy Costing in Exergoeconomics, In Tsatsaronis G, Bajura RA, Kenney WE, Reistad GM. Editors. *Computer Aided Energy System Analysis*, New York ASME, 21:1-11p.
- Tsatsaronis, G.**, 1994, Invited Papers on Exergoeconomics, *Energy The International Journal*,19:279–381p.
- Tsatsaronis, G. and Moran, M.J.**, 1997, Exergy-Aided Cost Minimization, *Energy Conversion and Management*, 38:1535-1542p.
- Tsatsaronis, G. and Park, M.H.**, 2002, On Avoidable and Unavoidable Exergy Destructions and Investment Costs in Thermal Systems. *Energy Conversion and Management*, 43:1259–1270p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Tsatsaronis, G.**, 2007, Definitions and Nomenclature in Exergy Analysis and Exergoeconomics, *Energy* 32(4):249–253p.
- Tsatsaronis, G.**, 2007, Applications of Thermoconomics to the Design and Synthesis of Energy Plants, Energy, Exergy System Analysis and Optimization. Editor Christos A. Frangopoulos. In Encyclopedia of Life Support Systems. Developed under the Auspices of the UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- Tsatsaronis, G., Kapanke, K. and Marigorta A.M.B.**, 2008, Exergoeconomic Estimates for a Novel Zero-Emission Process Generating Hydrogen and Electric Power, *Energy*, 33: 321–330p.
- Valero, A., Lozano, M.A. and Munoz, M.A.**, 1986, General Theory of Exergy Savings, Part I: On the Exergetic Cost, Part II: On the Thermo-economic Cost, Part III: Energy Savings and Thermoconomics, In: Gaggioli RA. Editor. *Computer Aided Engineering of Energy Systems*, New York ASME,2-3:1-21p.
- Valero, A., Torres, C. and Serro, L.**, 1992, A General Theory of Thermoconomics: Part I: Structural Analysis, In Valero A., Tsatsaronis G., editors. International Symposium on Efficiency, Cost, Optimization and Simulation of Energy Systems. ECOS'92. Zaragoza Spain, 137-145p.
- Valero, A.**, 1995, On The Energy Costs of Present Day Society, in: R.J. Krane (Ed.), Thermodynamics and the Design, Analysis and Improvement of Energy Systems, *American Society of Mechanical Engineers*, New York, US, AES 35:1–7p.
- Verkhivker, G.P. and Kosoy, B.V.**, 2001, On the Exergy Analysis of Power Plants, *Energy Conversion and Management*, 42:2053-2059p.
- Veziroglu, T.N. and Barbir, F.**, 1992, Hydrogen the Wonderfull Fuel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 17:3991-3999p.
- Veziroglu T.N.**, 1995, Twenty Years of the Hydrogen Movement 1972-1994, *International Journal of Hydrogen Energy*, 20(1):1-7p.
- Veziroğlu, T.N. and Şahin, S.**, 2008, 21st Century's Energy: Hydrogen Energy System, *Energy Conversion and Management*, 49(7):1820–1831p.
- Veziroğlu, T.N.**, International Association for Hydrogen Energy, <http://www.iahe.org/iahestaff.asp?did=54> (Erişim tarihi: 6 Aralık 2008).

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Von Spakovsky M.R.**, 1986, A Practical Generalized Analysis Approach to the Optimal Thermo-economic Design and Improvement of Real Work Thermal Systems, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, (unpublished).
- Von Spakovsky M.R. and Evans R.B.**, 1993, Engineering Functional Analysis- Part I,II, *ASME Journal of Energy Resource Technology*, 115:86-99p.
- Wang, Z.L., Naterer, G.F., Gabriel, K.S., Gravelins, R. and Daggupati, V.N.**, 2009, New Cu-Cl Thermochemical Cycle for Hydrogen Production with Reduced Excess Steam Requirements, *International Journal of Green Energy*, 6:616-626p.
- Wang, Z.L., Naterer, G.F., Gabriel, K.S., Gravelins, R. and Daggupati, V.N.**, 2010, Comparison of Sulfur–Iodine and Copper–Chlorine Thermochemical Hydrogen Production Cycles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:4820 – 4830p.
- Wu, C. and Nikulshin, V.**, 2000, Method of Thermo-economic Optimization of Energy Intensive Systems with Linear Structure on Graphs, *International Journal of Energy Research*, 24(7):615-623p.
- Wurster, R. and Zittel, W.**, 1994, Hydrogen Energy: Published at the Workshop on Energy Technologies to Reduce CO<sub>2</sub> Emissions in Europe: Prospects, Competition, Synergy, Energieonderzoek Centrum, Petten, Nederland.
- Xinxin, W. and Kaoru, O.**, 2005, Thermochemical Water Splitting for Hydrogen Production Utilizing Nuclear Heat from an HTGR, *Tsinghua Science And Technology*, 10:270-276p.
- Yalcin, S.**, 1989, A Review of Nuclear Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 4(8):551-561p.
- Yilanci, A., Dincer, I. and Ozturk, H.K.**, 2008, A Review on Solar-Hydrogen/ Fuel Cell Hybrid Energy Systems for Stationary Applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(3):231–244p.
- Yildiz, B. and Kazimi, M.S.**, 2006. Efficiency of Hydrogen Production Systems Using Alternative Nuclear Energy Technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31:77-92p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

**Yılmaz, İ., İlbaş, M. ve Su, Ş.,** 2003, Türkiye Rüzgar Enerjisi Potansiyelinin Değerlendirilmesi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, TMMOB, 3-4 Ekim 2003, Kayseri, 399-401s.

**Zamfirescu, C. and Dincer, I.,** 2009, Performance Investigation of High-Temperature Heat Pumps with Various BZT Working Fluids, *Thermochimica Acta*, 488: 66–77p.

## ÖZGEÇMİŞ

Makina Y. Müh. Mustafa Tolga Balta, 1979 yılında Nevşehir’de doğmuştur. İlköğretimini Nevşehir’de tamamladıktan sonra, orta ve lise eğitimini Amasya’da tamamlayan Balta, Niğde Üniversitesi Aksaray Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü’nden 2001 yılında mezun olmuştur. 2005 yılında, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Termodinamik Bilim Dalında yüksek lisansını tamamlamıştır. 2007 yılında Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı Termodinamik Bilim Dalında doktora çalışmasına başlamıştır. Uluslararası hakemli dergilerde 9 makalesi, uluslararası kongre ve konferanslarda 7 bildirisi, uluslararası 1 poster bildirisi, ulusal kongre ve sempozyumlarda 3 bildirisi bulunmaktadır. Halen Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

**TEZ KAPSAMINDA YAPILAN YAYINLAR****Uluslararası Makaleler**

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009a, Thermodynamic Assessment of Geothermal Energy Use in Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7):2925-2939p.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010a, Potential Methods for Geothermal-Based Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10):4949-4961p.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010b, Energy and Exergy Analyses of a New Four-Step Copper–Chlorine Cycle for Geothermal-Based Hydrogen Production, *Energy*, 35 (8):3263-3272p.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010c, Geothermal-Based Hydrogen Production Using Thermochemical and Hybrid Cycles: A Review and Analysis, *International Journal of Energy Research*, 34 (9):757-775.

**Uluslararası Bildiriler**

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009b, Energy and Exergy Efficiency Analyses of Geothermal Based Hydrogen Production Through High-Temperature Steam Electrolysis, Fourth International Exergy, Energy and Environment Symposium (IEEEES-4), April 19-23, 2009, AUS, Sharjah, Birleşik Arap Emirlikleri.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009d, Potential Methods for Geothermal-Based Hydrogen Production, International Conference on Hydrogen Production 2009 (ICH2P-09), 03-06 Mayıs 2009, Oshawa Ontario, Kanada.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2009e, Comparison of Some Geothermal-Based Hydrogen Production Methods for Better Environment and sustainability, Global Conference on Global Warming 2009 (GCGW-09), 05-09 Temmuz 2009, İstanbul.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010d, Exergoeconomic Analysis of a Hybrid Copper Chlorine Cycle Driven by Geothermal Energy for Hydrogen

Production, International Conference on Hydrogen Production 2010 (ICH2P-10), 16-18 Haziran 2010, İstanbul.

**Balta, M.T., Dincer, I. and Hepbasli, A.,** 2010e, Thermodynamic Performance Comparison of Some Renewable and Non-Renewable Hydrogen Production Processes, 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 (WHEC-2010), 16-21 Mayıs 2010, Essen, Almanya.