

168365

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLLİ  
TAŞITLAR İÇİN SEYİR HALİNDE METANOLDEN  
HİDROJEN ÜRETİMİ**

Kimya Mühendisi Halit Eren FİGEN

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında  
Hazırlanan

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Z.Sema BAYKARA



Tez Jürisi : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM



Tez Jürisi : Doç. Dr. Seyfettin ERTURAN



İSTANBUL, 2004

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1 GİRİŞ .....	1
2 FOSİL YAKITLAR, GENEL DURUMU, ÇEVRESEL ZARARLARI VE HİDROJEN ENERJİSİNE GEÇİŞ .....	3
2.1 Dünya Enerji Tüketimi .....	3
2.2 Fosil Yakıtlar ve Rezerv Durumları .....	4
2.3 Fosil Yakıtların Neden Oldukları Emisyonlar ve Çevresel Etkileri .....	5
2.3.1 Karbondioksit .....	7
2.3.2 Kükürt ve Azot Oksitler .....	8
2.3.3 Ozon .....	9
2.4 Taşıtların Neden Olduğu Çevresel Etkiler .....	10
2.5 Enerji Kaynaklarında Değişim .....	13
2.6 Yeni Araç Teknolojileri .....	15
2.7 Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen .....	16
2.7.1 Hidrojen Üretimi .....	19
2.7.2 Sürdürülebilirlik ve Hidrojen Enerjisi .....	20
2.7.3 Hidrojenin Depolanması .....	21
3 YAKIT PİLLERİ, YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜLER ve YAKIT PİLLİ ARAÇ TEKNOLOJİSİ .....	25
3.1 Yakıt Pilleri .....	25
3.1.1 Yakıt Hücrelerinin Genel Yapısı .....	26
3.1.2 Yakıt Pillerinin Temel Prensipleri .....	27
3.1.3 Yakıt Pili Enerji Sistemleri .....	28
3.1.4 Yakıt Pili Özellikleri .....	29
3.1.5 Yakıt Pili Türleri .....	31
3.1.5.1 Alkali Yakıt Pilleri .....	33
3.1.5.2 Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri .....	33
3.1.5.3 Katı Oksitli Yakıt Pilleri .....	34
3.1.5.4 Fosforik Asit Yakıt Pili .....	35
3.1.5.5 Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri .....	35
3.1.5.6 Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri .....	38
3.2 Yakıt Dönüştürücüler .....	40
3.2.1 Yakıt Pillerinde Kullanılan Alternatif Yakıtlar .....	40
3.2.1.1 Doğal Gaz (Metan) .....	42

3.2.1.2	Metanol.....	42
3.2.1.3	Etanol.....	43
3.2.1.4	Benzin, Dizel Yakıtı ve Jet Yakıtı.....	43
3.2.1.5	Diğerleri (nafta, pentan, vb.).....	44
3.2.2	Hidrojen.....	44
3.2.3	Yakıt Pilleri için Yakıtlardan Hidrojen Üretim Metodları.....	45
3.2.3.1	Buharla Bozunum.....	46
3.2.3.2	Kısmi Oksidasyon.....	46
3.2.4	Seyir Halinde Hidrojen Üretiminin Önemi.....	47
3.3	Hibrit Araç Teknolojileri.....	48
3.3.1	Hibrit Araçların Çalışma Prensipleri.....	48
3.3.2	Hibrit Araç Konfigürasyonu.....	50
3.3.2.1	Seri Hibrit Araç Sistemleri.....	52
3.3.2.2	Paralel Hibrit Araç Sistemleri.....	52
3.3.3	Yakıt Pili Hibrit Araçlar.....	53
3.3.3.1	Hibrit Araçlarda Yakıt Pili Kullanılması.....	54
3.3.3.2	Yakıt Pili Araçların Diğer Araç Sistemleri ile Karşılaştırılması.....	56
4	PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLLİ TAŞITLAR İÇİN SEYİR HALİNDE METANOLDEN HİDROJEN ÜRETİMİ.....	61
4.1	Metanolden Hidrojen Üretmek İçin Kinetik-Termodinamik Hesaplama.....	61
4.1.1	Metanolün Kısmi Oksidasyonu.....	61
4.1.2	Metanolün Buharla Bozunumu.....	64
4.1.3	Metanolün Kısmi Oksidasyonla Bozunumu.....	66
4.1.4	Çalışma Koşulları.....	69
4.2	Metanolden Hidrojen Üretimi İçin Yakıt Dönüştürücü Tasarımları.....	70
4.3	Üretilen Gazın Saflandırılması.....	70
5	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	74
5.1	Bazı Hesaplamalar.....	74
5.2	Beklentiler.....	75
	KAYNAKLAR.....	76
	ÖZGEÇMİŞ.....	81

## SİMGE LİSTESİ

$F$	Faraday sabiti
$n$	elektronların sayısı
$DG$	Gibbs Serbest Enerjisi
$E^0$	Yakıt hücresi voltajı
$E_c^0$	Katot voltajı
$E_a^0$	Anot voltajı
$S$	Entropi
$J$	Akım yoğunluğu
$O_3$	Ozon
$\beta$	Butler-Volmer simetri faktörü
$\eta$	potansiyel fazlası,
$\epsilon_r^{cell}$	termodinamik verim,
$W_e$	hücresinin yaptığı elektriksel iş



## KISALTMA LİSTESİ

AFC	Alkali Yakıt Pili
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
SOFC	Katı Oksitli Yakıt Pil
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pil
DOE	US Department of Energy
ISO	International Organization for Standardization
KOH	potasyum hidroksit
LPG	Likit Propan Gazı
NG	Doğal Gaz
EMF	Elektromotor Kuvveti
ICE	İçten Yanmalı Motor
FC	Yakıt Pili
FCEV	Yakıt Pili Elektrik Araçlar
FCHV	Yakıt Pilli Hibrit Araçlar
DC	Doğru Akım
ZEV	Zero Emission Vehicle



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünya enerji tüketimi .....	3
Şekil 2.2 1990 yılı küresel enerji tüketimi ve 2050 yılı için tahmini değerler .....	4
Şekil 2.3 Fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilir süreler.....	4
Şekil 2.4 Kişi başına düşen enerji tüketimi ve dünya nüfusundaki pay .....	5
Şekil 2.5 1861-1990 dönemi için 1951-1980 donemi ortalamalarına göre hesaplanan küresel yıllık ortalama yüzey sıcaklığı değişimleri .....	7
Şekil 2.6 CO <sub>2</sub> emisyon senaryoları.....	8
Şekil 2.7 NO <sub>x</sub> emisyonları.....	9
Şekil 2.8 Yıllara göre atmosferik CO <sub>2</sub> konsantrasyon değerleri. ....	11
Şekil 2.9 Araçta kullanılan yakıtta göre oluşan CO <sub>2</sub> emisyonu .....	13
Şekil 2.10 Bölgelere göre karbon emisyonları.....	13
Şekil 2.11 Taşıtlar için alternatif bazı kaynaklarının enerji yoğunluğu.....	15
Şekil 2.12 Teknolojik ilerleme ve iş & ticaret çevrimi dalgalanmaları.....	17
Şekil 2.13 Hidrojen Enerji Sistemi.....	20
Şekil 2.14 Hidrojen Enerjisini Yapılanması .....	21
Şekil 2.15 Karbon nanofiber yapılar.....	23
Şekil 2.16 Karbon fiberlerin farklı durumları .....	23
Şekil 3.1 Tek bir yakıt pili hücresi. ....	25
Şekil 3.2 Tipik bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3.3 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü.....	30
Şekil 3.4 Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.5 Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.6 Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.7 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili .....	36
Şekil 3.8 DMYP sisteminin şematik gösterimi .....	38
Şekil 3.9 Farklı enerji kaynaklarından hidrojen üretimi .....	40
Şekil 3.10 Metanol üretimi için doğal gazın buharla dönüşümü.....	42
Şekil 3.11 Bir otomobil için ideal hız profili .....	49
Şekil 3.12 Otomobil çekiş sistemi için teorik güç gereksinimi.....	49
Şekil 3.13 Aracın hızlanma devresinde enerji akışı .....	50
Şekil 3.14 Sürüş devresinde enerji akışı .....	50
Şekil 3.15 Frenleme devresinde enerji akışı .....	50
Şekil 3.16 Seri hibrit Aracın Yapısı.....	52
Şekil 3.17 Paralel Hibrit Aracın Yapısı .....	53
Şekil 3.18 Yakıt pili hücresi.....	54
Şekil 3.19 Yakıt akış diyagramı .....	55
Şekil 3.20 Yakıt pilli ve içten yanmalı motorlu araçların karşılaştırılması .....	56
Şekil 3.21 Yakıt pil sistem konfigürasyonları.....	59
Şekil 3.22 Otomotiv endüstrisinin hibrit araç gelişimi.....	60

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Hava kirliliğini oluşturan emisyonlar.....	6
Çizelge 2.2 Taşıtların neden olduğu atmosferik emisyon değerleri.....	12
Çizelge 2.3 Çeşitli yakıt kaynaklarının enerji değerleri.....	14
Çizelge 2.4 Enerji sistemlerinin bazı özellikleri.....	18
Çizelge 2.5 Birincil kaynaklar ve hidrojen talebi.....	19
Çizelge 2.6 Hidrojenin Depolama Seçenekleri.....	22
Çizelge 2.7 Bazı Hidrojen Depolama Sistemeleri ve maliyetleri.....	22
Çizelge 2.8 Hidrojenin metal, karbon ve grafit içinde depolanması.....	23
Çizelge 3.2 Yakıt pili enerji sistemlerinin potansiyel uygulamaları.....	29
Çizelge 3.3 Çeşitli yakıt pillerinin genel özellikleri.....	32
Çizelge 3.4 Perflurokarbon iyon değiştirici polimerlerin özellikleri.....	36
Çizelge 3.5 Potansiyel yakıt pili yakıtlarının karakteristikleri.....	41
Çizelge 3.6 Benzin, dizel ve jet yakıtının özellikleri.....	43
Çizelge 3.7 Çeşitli yakıtlar için buharla bozunum reaksiyonları.....	46
Çizelge 3.8 Temel yakıt bileşenlerinin çeşitli yakıt pilleri üzerindeki etkileri.....	47
Çizelge 3.9 Enerji depolama verimliliğinin yakıt tüketimi üzerindeki etkisi.....	51
Çizelge 3.10 Yakıt pilleri ve içten yanmalı motorların özellikleri.....	57
Çizelge 3.11 Farklı taşıtların ağırlıkları.....	58
Çizelge 4.1 Kullanılabilir Çeşitli Katalizör Malzemeler.....	72
Çizelge 4.2 Katalizör Malzeme Üreticileri.....	73



## ÖNSÖZ

Öncelikle bu tez çalışmasını hazırlamamda bana desteklerini esirgemeyen, çalışmalarım konusunda beni sürekli cesaretlendiren tez danışmanım, hocam Sn. Doç.Dr. Z.Sema BAYKARA 'ya teşekkürlerimi ve minnettarlığımı sunarım. Tez çalışmamı destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve personeline; araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

İlerisi için yepyeni ufuklar açan Sn. Prof. Dr. T.Nejat VEZİROĞLU 'na ve eğitim hayatım boyunca bana her konuda destek olan değerli aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Halit Eren FİGEN

Aralık 2004



## ÖZET

Dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılayan fosil yakıtlar yerel ve küresel iklim değişikliklerine yol açan sera gazı emisyonlarına sebebiyet verirler. Bununla beraber bu fosil yakıtlar hızla tükenmektedir. Hidrojenin sürdürülebilirliği açısından en uygun olanı yenilenebilir enerji kullanılarak sudan üretilmesidir. Ne yazık ki; bu yakıtlar için bir alt yapı hala tam anlamıyla kurulamamıştır. Bu sebeple bazı geçici yakıt ve enerji sistemleri gerekmektedir.

Bu çalışmada, seyir halinde hidrojen üretimi için uygun yakıtlar incelenerek, bunlar arasında metanol düşük reaksiyon sıcaklığı ve düşük geri dönüşümünden dolayı en uygun yakıt olarak bulunmuştur. Hidrojenin kısmi oksidasyon, buharla bozunumu ve kısmi oksidasyonla bozunumu süreçleri açısından kinetik ve termodinamik açıdan inceleyen bir model ve buna uygun bir yakıt dönüştürücü tasarımı geliştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Seyir Halinde Hidrojen Üretimi, Hidrojen, Metanol, Yakıt Dönüştürücü, Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili.



## **ABSTRACT**

Fossil fuels which supply most of the world energy demand cause greenhouse gas emissions which eventually lead to local and global climate change. Furthermore these fuels are depletable. Hydrogen produced from water using renewable energy is the ultimate fuel for sustainable development. However the network for these fuels is not completely established yet. Therefore some transitions fuels and energy systems are necessary.

In the present work, following a study of fuels suitable for on-board hydrogen production, methanol was found to be the most convenient due to low reaction temperature and the low shift conversion requirement. A model was developed for studying the Kinetic and Thermodynamic aspects of the hydrogen production from methanol using partial oxidation, steam reforming an autothermal processing. Appropriate reformer designs were developed.

**Keywords:** On-Board Hydrogen Production, Hydrogen, Methanol, Fuel Reformer, Proton Exchange Membrane Fuel Cell.



## 1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar (petrol, doğal gaz .kömür vb.) dünya enerji gereksiniminin oldukça büyük bir kısmını karşılamakla birlikte, hızla tükenmekte ve de yanma çevrimlerinin doğal sonucu olarak ortaya çıkan sera etkisi, ozon tabakasındaki delikler ve her geçen gün daha da artması, asit yağmurları ve kirlilik gibi çevre ve yeryüzündeki yaşam için oldukça önemli sorunları oluşturmaktadır (Veziroğlu, 2003).

Küresel ısınmanın en temel sebebi olan karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) fosil yakıtların yanması sonucu üretilmektedir. CO<sub>2</sub>, metan ve diğer gazlar atmosferde sera gazı gibi davranarak; güneş ışınlarını atmosfere doğrudan geçerek yeryüzünün ısınmasına sebep olur. Bunu ötesinde yeryüzüne gelen bu güneş ışınlarının bir kısmının geri yansımaya da engel olarak küresel ısınmanın etkisini artırır, böylelikle de iklim değişikliklerine sebep olur (Hoffmann , 2001).

İnsanoğlu, modern hayatın gereği olan ulaştırma gereksinimini karşılamada fosil yakıt kökenli sistemleri kullanmaktadır. Ancak bu gereksinimi karşılamada bu yakıtların sebep olduğu emisyon değerleri ve çevresel zararlarının yanı sıra fosil enerji kaynaklarına-rezervlerine sahip coğrafyalardaki (Ortadoğu,Güney Amerika ve Orta Asya) savaşlar, politik sorunlar ve anlaşmazlıkların da süregelmesi ile yakıt maliyetlerini artması gibi kısıtlar da gözönüne alındığında; bu durum bizi fosil yakıt rezervlerinin bitmesini dahi beklemeden temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ve bunları geliştirmeye zorlamaktadır.

Bunun neticesi olarak ulaşım alanında kullanılan içten yanmalı motorların yerini almak üzere Kyoto Protokolü çerçevesinde aday gösterilen ve hiç emisyonu olmayan (ZEV-zero emission vehicle) araçların üretilmesi gündeme gelmiştir. İlk akla gelen, bataryalarla çalışan elektrikli araç fikri; bunların şarj edilmesi için gerekli elektriğin yine fosil yakıtların santrallerde yakılmasıyla üretilmesi yüzünden benimsenmemiştir. Bu durum sadece emisyonların araçlar yerine santrallerden çıkmasına yol açması nedeniyle bir fark yaratmayacağından dolayı bu uygulamalara sıcak bakılmamıştır. Bunun yerine metanol, doğal gaz gibi daha az karbon içerikli ve benzine nazaran %87,5 daha az emisyonla sebep olan fosil yakıtların araç üzerinde bir yakıt dönüştürücü vasıtası ile hidrojene dönüştürülerek yakıt pillerinde hem de içten yanmalı motorlara göre iki kattan daha fazla verimle kullanılmasının akılcı bir yaklaşım olduğu çok açıktır.

Ayrıca, zaman içinde sıvı ve gaz yakıtların arzında meydana gelecek açıkların kömürden elde edilecek sentetik yakıtlarla giderilmesi ve nihai olarak bu kaynakların nükleer enerji ve yenilenebilir enerjiyle üretilen elektrikle ikamesi öngörülmektedir. Halbuki, mevcut

yapıdaki uygulamaların büyük kısmı elektrikle değil yakıtla çalışmaktadır. Bundan dolayı esasen, sudan üretilen ve çevreyi en az kirleten yakıt olarak hidrojen ön plana çıkmaktadır (Baykara, 2001).

Ancak hedef, hidrojenin sudan üretilmesidir. Günümüzde üretilen hidrojenin %95 kadarı hidrokarbon kökenli olarak gerçekleşmektedir(Baykara, 2002). Bu üretim proseslerin için, metanol veya doğal gaz gibi hafif hidrokarbonların (tek karbon atomlu) üzerinde durulması önemlidir. Yoksa meydana çıkacak olan yüksek miktarda karbondioksit fosil yakıtlarda olduğu gibi ciddi bir sera etkisi tehlikesi yaratacaktır.

Bundan dolayı hidrokarbonlardan hidrojen üretim süreçleri (kısmi oksidasyon, buharla bozundurma vb.) neticesinde oluşan karbondioksit yakalanarak, yeraltında veya okyanusların altında hapsedilebilir (Muradov, 2002).

Hidrokarbonların tükenebilir oluşu ileride hidrojenin daha çok yenilenebilir enerjiyle: tercihan güneş enerjisiyle; sudan üretilmesini ve üretim teknolojilerinin bu istikamette geliştirilmesini gerektirmektedir (Baykara, 2002).

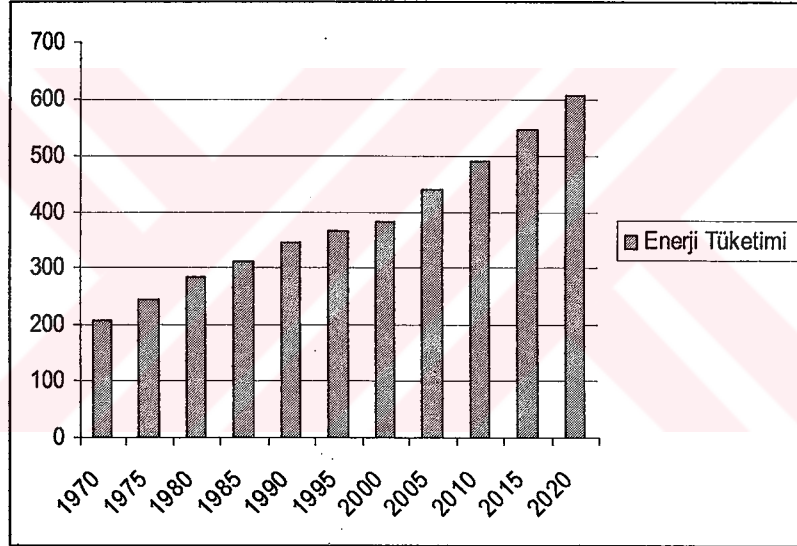
Bununla birlikte hem çevresel hem de ekonomik açıdan en uygun seçenek bu olmasına rağmen, mevcut teknoloji, alt yapı ve talep düzeyi henüz buna olanak vermemektedir. Bu arada mevcut yapının hidrojene uyarlanması için bilinen kaynak ve teknolojilerin bazı yeni uygulamalar çerçevesinde kullanılması şüphesiz faydalı olacaktır (Baykara ve Figen, 2003). Böylelikle, hidrojen kullanımına yönelik alışkanlığın tam olarak oluşmasını ve ileride aha da atmasını sağlayacak, aynı zamanda bu yöndeki çalışmaların hızlanmasına katkıda bulunacaktır.

Bu durumda; özellikle seyir halinde hidrojen üretimi için yüksek hidrojen kapasitesine sahip olan metanol, geleneksel enerji sistemlerinden hidrojen enerji sistemlerine doğru bir geçiş dönemi için en uygun yakıtı olarak ön plana çıkmaktadır.

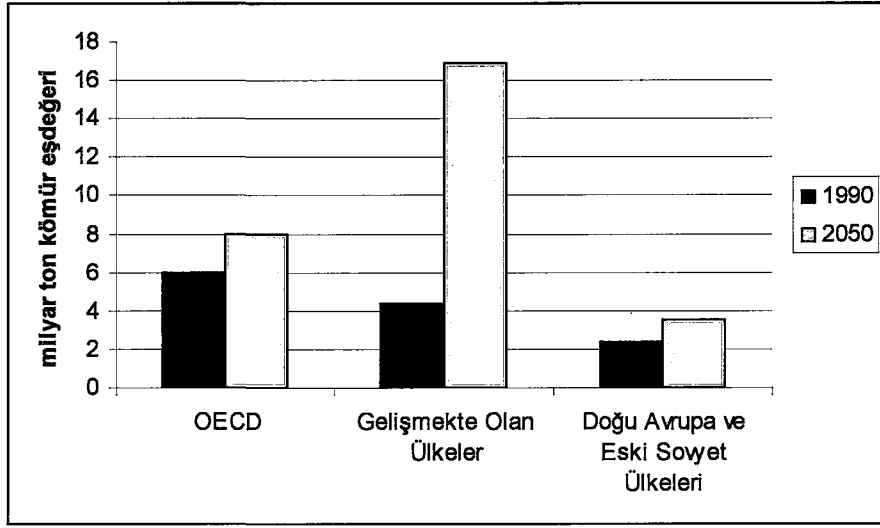
## 2. FOSİL YAKITLAR, GENEL DURUMU, ÇEVRESEL ZARARLARI VE HİDROJEN ENERJİSİNE GEÇİŞ

### 2.1 Dünya Enerji Tüketimi

Hem büyük bir hızla gelişen ve ilerleyen sanayileşme hem de bireylerin daha iyi bir yaşam istekleri gibi nedenlerle günümüzde enerji tüketimini önemli ölçüde artırmaktadır. Enerji ihtiyacının karşılanmasında kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar öncelikli olarak kullanılmakta, ancak bu yakıtların kullanımında başlıca iki sorunla karşılaşmaktadır. Birincisi bu yakıtların yakın bir gelecekte tükenme olasılığı, diğeri ise sanayileşmenin belli yörelerde yoğunlaşması sonucu büyük oranda fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan çevre kirliliğinin artmasıdır. Fosil yakıtların yanması sonucu karbondioksit (CO<sub>2</sub>), azot (NO<sub>x</sub>) ve kükürt (SO<sub>x</sub>) emisyonları ciddi değerlere ulaşmıştır. Şekil 2.1'de yıllara göre enerji tüketimindeki değişim görülmektedir (Edinger ve Kaul ,2003).



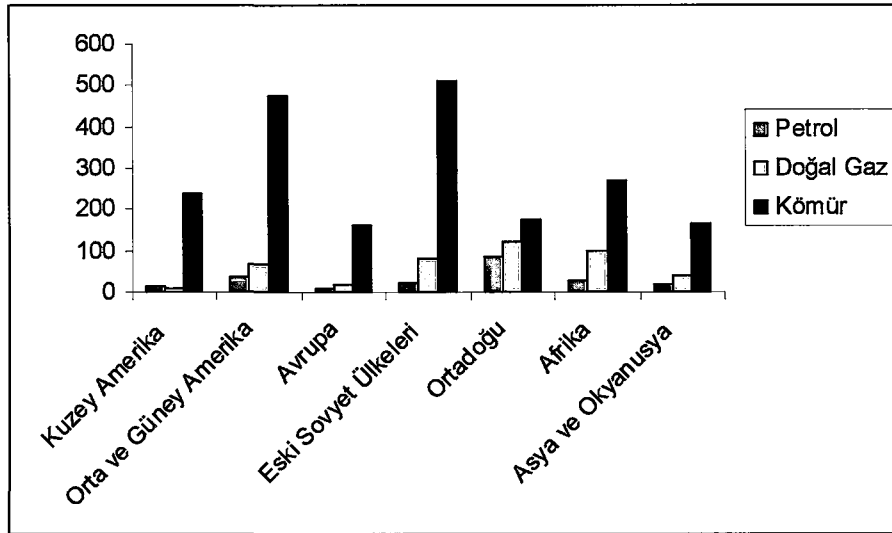
Şekil 2.1 Dünya enerji tüketimi (kilyon BTU)



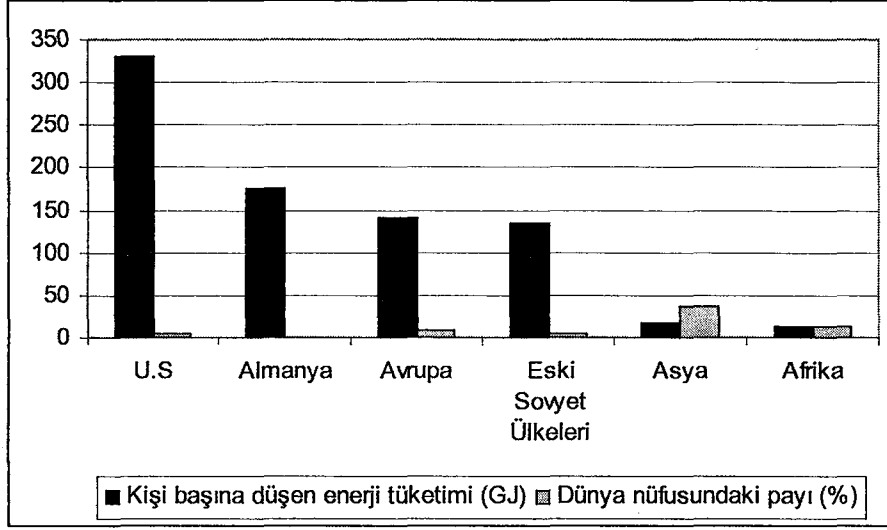
Şekil 2.2 1990 yılı küresel enerji tüketimi ve 2050 yılı için tahmini değerler (Edinger ve Kaul ,2003).

## 2.2 Fosil Yakıtlar ve Rezerv Durumları

Günümüzde,dünya genelinde enerji gereksiniminin %80'i kömür, petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtlarca. geri kalan % 20'si de başta hidrolik ve nükleer enerji olmak üzere; hayvan,bitki atıkları, rüzgar, güneş, jeotermal gibi kaynaklardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların dünyada bilinen rezerv dağılımları petrol eşdeğeri olarak: % 68 kömür, % 18 petrol, % 14 doğal gaz olarak hesaplanmaktadır (Raymond ve Gregory,1999). Şekil 2.3' te bazı fosil yakıtların rezervleri verilmiştir (Edinger ve Kaul ,2003).



Şekil 2.3 Fosil yakıt rezervlerinin kullanılabilme süreleri (Yıl)



Şekil 2.4 Kişi başına düşen enerji tüketimi ve dünya nüfusundaki pay

### 2.3 Fosil Yakıtların Neden Olduğu Emisyonlar ve Çevresel Etkileri

Günümüzde toplumların kişi başına ürettiği ve tükettiği enerji miktarı, kalkınmanın ve refahın eriştiği dereceyi göstermektedir. Enerji tüketiminin ve teknolojinin ilerlemesiyle ortaya çıkan ısırlı kirlilik, atmosfere salınan CO<sub>2</sub> gazının neden olduğu sera etkisi, ozon tabakasının incilmesi, asit yağmurları ve bütün bu etkilerin bir sonucu olarak ortaya çıkan iklim değişiklikleri artık bütün dünyanın bir sorunu olmuş ve gelecek nesilleri tehdit edecek seviyeye ulaşmıştır. Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması sonucu, başta karbondioksit olmak üzere, atmosferde sera gazlarının (karbondioksit, metan, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve kloroflorokarbonlar ) yoğunluğu giderek artmaktadır.

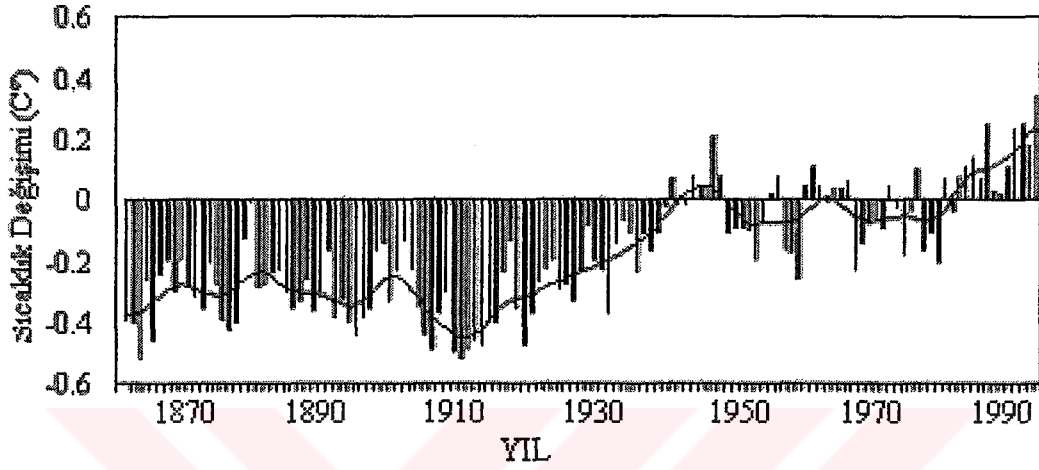
Temiz hava hayatın kalitesinin iyi olması için çok büyük önem taşır, her yıl binlerce insanın hayatını kaybetmesi hava kirliliğine bağlıdır. Hava kalitesini iyileştirilmesi o ülkenin hükümetinin asıl başarısını gösterir. Taşıtlardan sebep olduğu hava kirliliğinin nasıl oluştuğu aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.(Brevitt, 2002)

Çizelge 2.1 Hava kirliliğini oluşturan emisyonlar (Brevitt, 2002).

Karbonmonksit	CO	Gaz formunda olmakla beraber henüz tam yanmamış bir yakıttır. Yanma süreci ne kadar yüksek verimle gerçekleşirse CO emisyonu o kadar az olacaktır. Esasen açık havada özellikle de ulaşım araçlarında fosil kökenli yakıt kullanılması ile açığa çıkar.
Azot oksitler	NO <sub>x</sub>	Havadaki bütün yanma ürünleri NO <sub>x</sub> olarak bilinen azotun oksitlerini: azot dioksit (NO <sub>2</sub> ) ve nitrik oksiti (NO) üretir. NO <sub>x</sub> ler aynı zamanda ozon deliğinin büyümesinde ve dolayısıyla sera etkisine sebep olmaktadır.
Partiküller	PM <sub>10</sub>	10 mikrondan daha küçük parçacıklardır. Ana partiküller yanma kaynaklarının sonucu olarak özellikle ulaşım kaynaklıdır. İkincil parçacıklar sulfat ve nitrat yapısında olup kimyasal reaksiyonlar sonucu atmosfere dağılırlar. Daha büyük parçacıklar ise askıda katı madde ve toz olarak, deniz suyuna karışmak suretiyle, biyolojik yapılara yerleşmek suretiyle etkileri vardır.
Sülfür Dioksit	SO <sub>2</sub>	Kükürt içeren fosil kaynaklı yakıtların özellikle kömür ve petrol ürünlerinin yanması neticesinde etkisi baskın bir şekilde görülür. Taşıtlardan kaynaklanan kısmı çok fazla olmasada diğer yanma sistemlerinde (özellikle dizel yakıt) kaynaklı olanlar dikkate değer derecede fazla emisyonla sebep olur.
1,3 Bütadien		Normal sıcaklık ve basınçta gaz formunda olmakla beraber, özellikle dizel ve diğer petrol yakma sistemlerinde meydana gelir.
Uçucu Organik Madde	VOC	Gün ışığında bunlar NO <sub>x</sub> ile tepkimeye girerek ozona dönüşürler. Dolaylı dolaylı da olsa bir sera gazı olduğu düşünülebilir.
Kurşun	Pb	İlk önce petrolün oktan sayısını arttırmada bir katkı maddesi olarak kullanılmaya başlandı. İçten yanmalı motorların kullanımındaki artışla beraber havadaki emisyonu da hızla arttı. 200 yılından itibaren kurşun içeren yakıtların kullanımında azalma başladı.

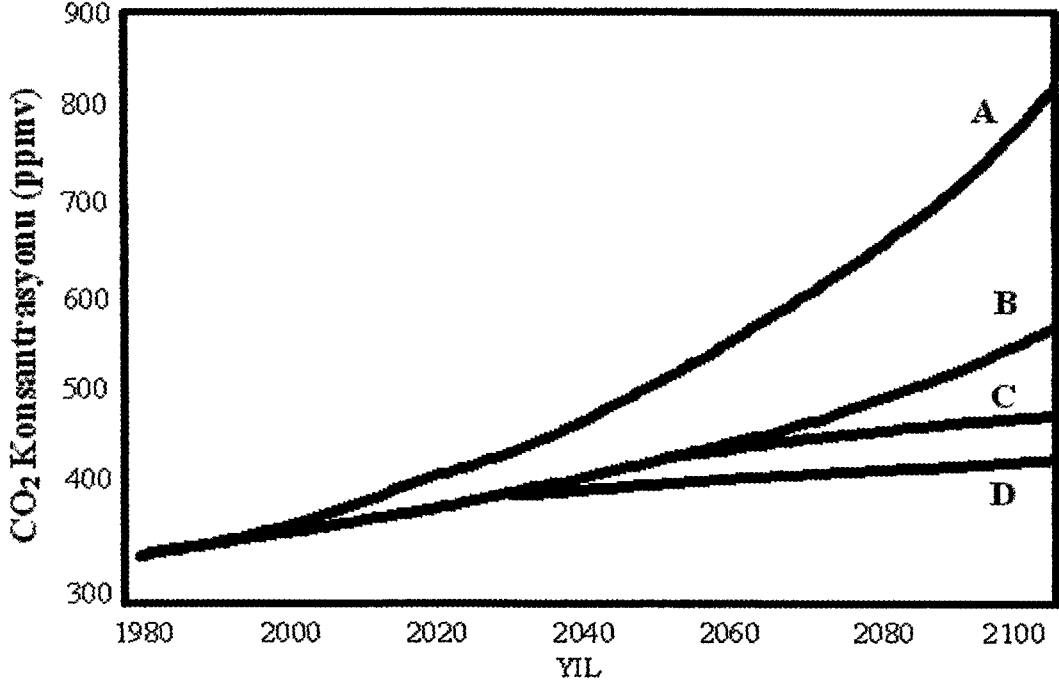
### 2.3.1 Karbondioksit

CO<sub>2</sub> ,güneşten gelen ve genelde kısa dalga boyunda olan ışınları geçirmekte,buna karşılık yerden yansıyan uzun dalga boyundaki ışınları emmektedir. Bu durum sera etkisi denilen küresel ısınma problemini ortaya çıkılmaktadır.



Şekil 2.5 1861-1990 dönemi için 1951-1980 donemi ortalamalarına göre hesaplanan küresel yıllık ortalama yüzey sıcaklığı değişimleri (Grabl ve Bakan, 1995)

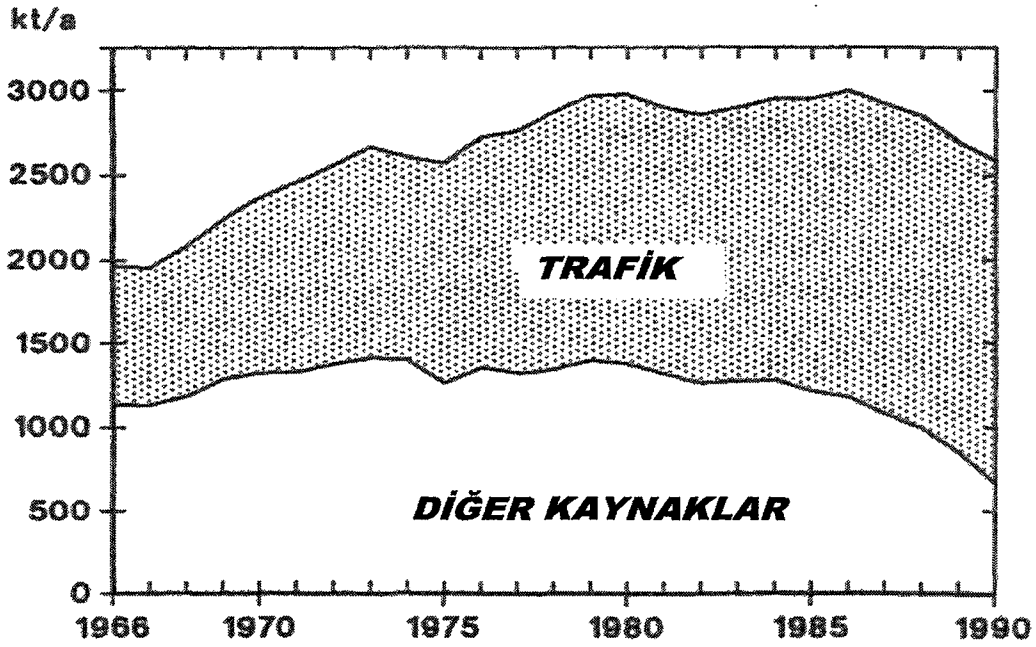
Sonuçta ise, iklimde anormal değişimler, kutuplarda erime ve bunun sonucunda sel felaketleri görülmektedir. Ayrıca sera etkisi nedeniyle yeryüzü sıcaklığının artması ile, denizlerden, göllerden ve nehirlerden daha çok buharlaşma olacak, dolayısıyla daha fazla yağmur ve doğal sel felaketleri olacaktır. Rüzgarların yön değiştirmesi sonucu normalde yağış alan yerlerde aşırı kuraklık görülmesi de olasıdır. Dünyada 80'li yıllardan başlayarak günümüze kadar, daha önce hiç görülmeyen yerlerde aşırı kuraklığa rastlanması da buna bağlıdır. Fosil yakıtların kullanımı ile CO<sub>2</sub> oluşumuna ilişkin ve 2100 yılına kadar olan tahminler Şekil 2.6 'da görülmektedir (Grabl ve Bakan, 1995).



Şekil 2.6 CO<sub>2</sub> emisyon senaryoları (Grabl ve Bakan, 1995).

### 2.3.2 Kükürt ve Azot Oksitler

Özellikle kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardan havaya atılan kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), azot oksitler (NO<sub>x</sub>) ve karbon gazları, yağmur damlaları ile birleştirilerek sırayla sülfürik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşturur. Yeryüzünde tarım alanlarına, binalara, insanlara ve tüm canlılara zarar veren tüm bu asit yağmurları nedeniyle Avrupa, Amerika ve daha bir çok ülkede ormanlık alanlar hasar görmüştür (Brevitt, 2002). Şekil 2. 7 de Almanya' ya ait NO<sub>x</sub> verileri ve kökenine ilişkin grafik görülmektedir.



Şekil 2.7 NOx emisyonları, Almanya. (Grabl ve Bakan, 1995)

### 2.3.3 Ozon

Ozon ( $O_3$ ), yeryüzünden başlayarak hava kürenin üst katmanlarına kadar hemen her yerde bulunur. Ozon, stratosfer olarak bilinen yukarı katmanlarda güneşin zararlı morötesi ışınlarını tutup, canlıları korumasına karşın, yeryüzüne çok yakın bölgelerde oluşması durumunda ise, sağlığa son derece zararlı olmaktadır. Oksijenin aktif bir hali olan ozon, hidrokarbonlar ile azot oksitlerin ısı ve güneş ışığı aracılığı ile birleşmesinden oluşur. Sanayi devrimi ile birlikte artan fosil yakıt kullanımı, taşıtlar, elektrik santralleri yeryüzünde istenmeyen ozon tabakası yaratırken, buz dolapları ve spreylerde de yoğun şekilde kullanılan kloroflorokarbonlar gibi gazlar da, atmosferin üst tabakalarındaki faydalı ozon tabakasına zarar vermektedirler (Grabl ve Bakan, 1995).

Fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda atmosferik sera etkisine yol açan  $CO_2$  salımı 1990 yılında 0.6 milyar ton/yıl iken, özellikle son 40 yılda büyük bir artış göstererek, 1998 yılında 5.5 milyar ton/yıl olarak gerçekleşmiştir. Türkiye için sadece fosil yakıt kullanımından dolayı tahmini  $CO_2$  salımı 2005 yılında 410 milyar ton 2010 yılı için ise 550 milyon ton olarak hesaplanmıştır (Pohl, 1995).

## 2.4 Taşıtların Neden Olduğu Çevresel Etkiler

Günümüzde kullanılan içten yanmalı motorların kirletici etkileri kömürle çalışan vasıtalarındaki kadar olmasa da yüzyılın son yarısında iyice artan trafik yüzünden şehir içi atmosferi insan sağlığına zararlı olabilecek derecede kirletilmiştir. Yüksek azot oksit ve sülfür seviyeleri yanında esas olarak karbonmonoksit ve hidrokarbonların zararlı etkileri sağlığımızı olumsuz etkilemiştir. Dünyada büyük şehirlerin sürekli geliştiği ve bu eğilimin gelecekte de devam edeceği belirtilmektedir. 2025'e kadar nüfusunun üçte ikisinin şehirlerde yaşayacağı ve yalnızca 15 yıl içinde 350'den fazla şehrin nüfusunun 1 milyonu aşacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle etkin ve çevreye zararsız ulaşım ihtiyacının karşılanması gerektiği düşünülmektedir .

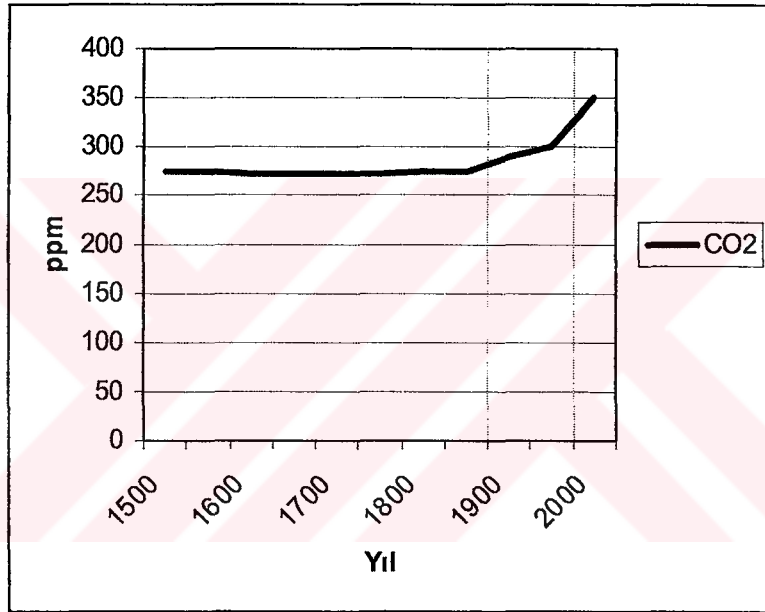
Bir taşıt, yakıtın motorda yanmasıyla ortaya çıkan kuvvet sayesinde ilerler. Bu yanma sırasında zararlı yan ürün (atık) olarak birtakım gazlar oluşur. Bu gazlar da hava kirliliğine ve küresel ısınmaya yol açar. Benzin ve dizel yakıtları, hidrokarbon olarak anılan, hidrojen ve karbon içeren bileşiklerdir. Kuramsal olarak "kusursuz" bir motorda, havadaki oksijenle yakıttaki hidrojen birleşerek suya dönüşürken yakıttaki karbonla birleşen oksijen de karbondioksite ( $CO_2$ ) dönüşür. Motorda gerçekleşen bu yanma sürecinden havadaki azot ( $N_2$ ) hiç etkilenmez. Ne var ki gerçekte yanma süreci kusursuz değildir ve bu sırada motorda birkaç çeşit zararlı gaz da ortaya çıkar. Bu gazlar, hidrokarbonlar, azot oksitler ve karbon monoksittir. Hidrokarbonlar, motorda yanmayan ya da kısmen yanan yakıt molekülleridir. Bunlar güneş ışığı altında ve azot oksitlerin bulunduğu bir ortamda yer düzeyinde ozon ( $O_3$ ) oluştururlar.

Motorun yüksek basınç ve sıcaklık altındaki ortamında, havadaki azot ve oksijen atomları da tepkimeye girerek muhtelif azot oksit bileşikleri ( $NO_x$ ) oluşturur. Taşıtların egzoz borularından çıkan bu gazlardan başka, bir de yakıt depolarında buharlaşan yakıtın oluşturduğu (yanmamış hidrokarbonlar) gaz salımı vardır. Bu yakıt buharı, sıcak günlerde havadaki hidrokarbon kirliliğinin önemli bir bölümünü oluşturur. Park halindeki taşıtların yakıt depolarındaki yakıt, çevre sıcaklığının artmasıyla buharlaşmaya başlar. Hareket halinde olan taşıtlardaysa ısınan motorlar, az da olsa yakıt buharlaşmasına yol açar. Ayrıca yakıt deposunda her zaman bir miktar benzin buharı vardır ve depoya yeni benzin doldururken bu buhar havaya karışır. Bunların dışında, çapı  $10\mu$  dan daha küçük olan uçucu organik bileşenleri içeren partiküller de her yıl onbinlerce kişinin ölümüne neden olmaktadır.

$CO_2$ ' in atmosferik derişimi 150 yıl öncekinden % 32 yüksektir ve çevresel risklere neden olmaktadır. ABD'de ulaşım sektörü  $CO_2$  emisyonunun üçte birinden sorumludur.

Bu alanlarda önemli iyileşmeler yapılmalıdır. CO<sub>2</sub> ve diğer gaz emisyonlarının azaltılması uluslararası önceliklidir. Bu nedenle yakıt döngüsündeki enerji dönüşümünün artırılması ile birlikte ulaşım için temiz enerji kaynaklarının gerektiği bildirilmektedir. Şekil 2.8'da görülen CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarında son 50 yılda meydana gelen ciddi artış, özellikle insan aktivitelerinden kaynaklanmıştır. Şekilden de açıkça görülebildiği gibi CO<sub>2</sub> derişiminde artış 1900'lü yıllarda hızlanmıştır (Jefferson ve Barnard, 2002) .

1990'larda sera gazlarının %60 oranını aşması global endişeye yol açmıştır. Metan gazı emisyonlarının da önemli oranda artmasına karşılık sera gazı etkisini esasen CO<sub>2</sub> yapmaktadır .

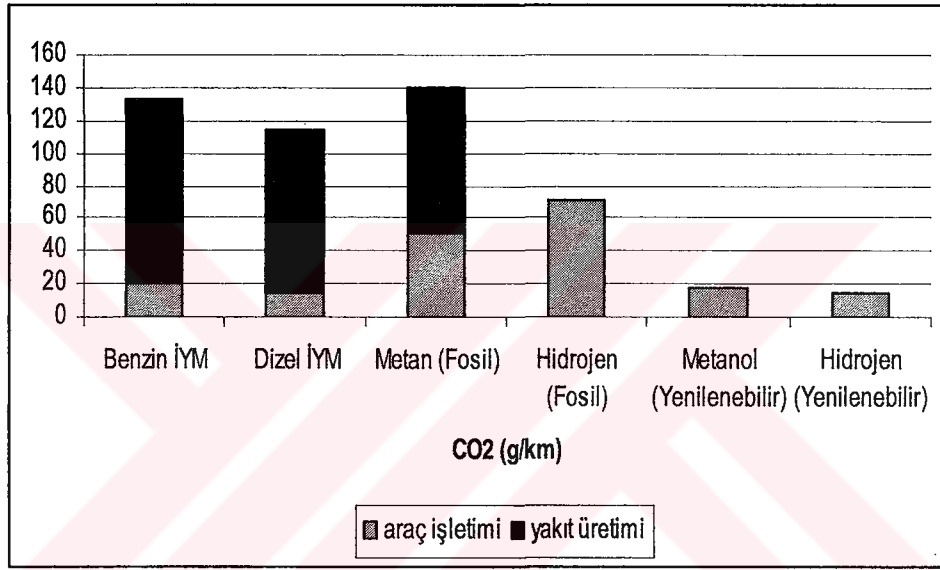


Şekil 2.8 Yıllara göre atmosferik CO<sub>2</sub> konsantrasyon değerleri.

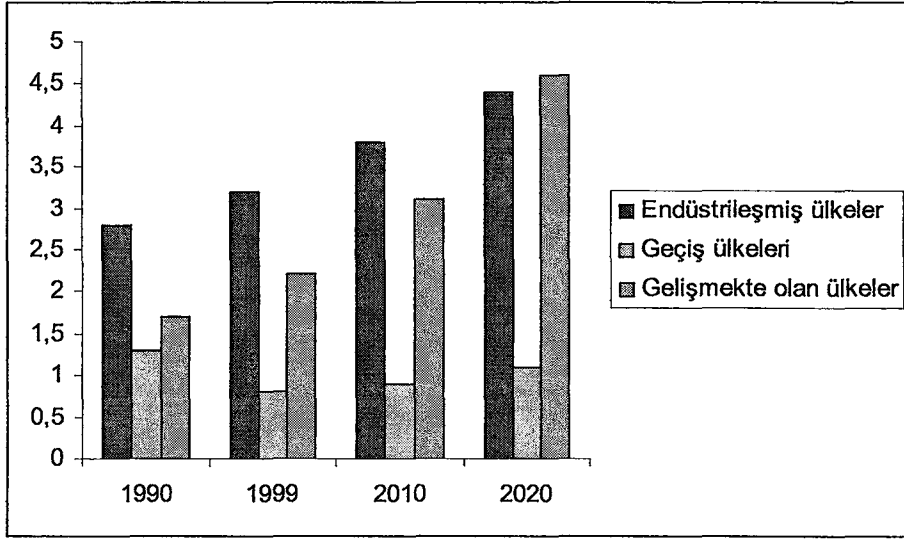
Londra Atmosfer Emisyonları Envanterine göre Britanya adasında ulaşım sektörü şehir içi hava kirliliğinin en önemli nedeni olmuştur. Çizelge 2.2' de 1990'lı yıllarda Londra'da ulaşım nedeniyle oluşan atmosferdeki emisyonlar görülüyor (Jefferson ve Barnard, 2002) .

Çizelge 2.2 Taşıtların neden olduğu atmosferik emisyon değerleri (Jefferson ve Barnard, 2002)

Emisyon	Londra	UK
NO <sub>x</sub>	75%	38%
CO	97%	62%
Uçusu Organik Bileşikler	53%	61%
Partiküler Maddeler	77%	28%
CO <sub>2</sub>	29%	22%

Şekil 2.9 Araçta kullanılan yakıtta göre oluşan CO<sub>2</sub> emisyonu

Modern toplumların önemli gereksinimlerinden biri olan ulaşımın petrol yakıtlarının sınırlı oluşu ve yakıt fiyatları kadar emisyon yasaları ile de engellenmektedir. Sera gazlarını azaltmak ve çoğu ülkenin çevre kanunlarına uymak için petrol yakıtlı içten yanmalı motorlu taşıtların yakın gelecekte sıfır emisyonlu arabalarla değişmesi söz konusudur.



Şekil 2.10 Bölgelere göre karbon emisyonları (Milyar ton karbon eşdeğeri)

\*Geçiş Ülkeleri : Doğu Avrupa ve Eski Sovyet Ülkeleri

## 2.5 Enerji Kaynaklarında Değişim

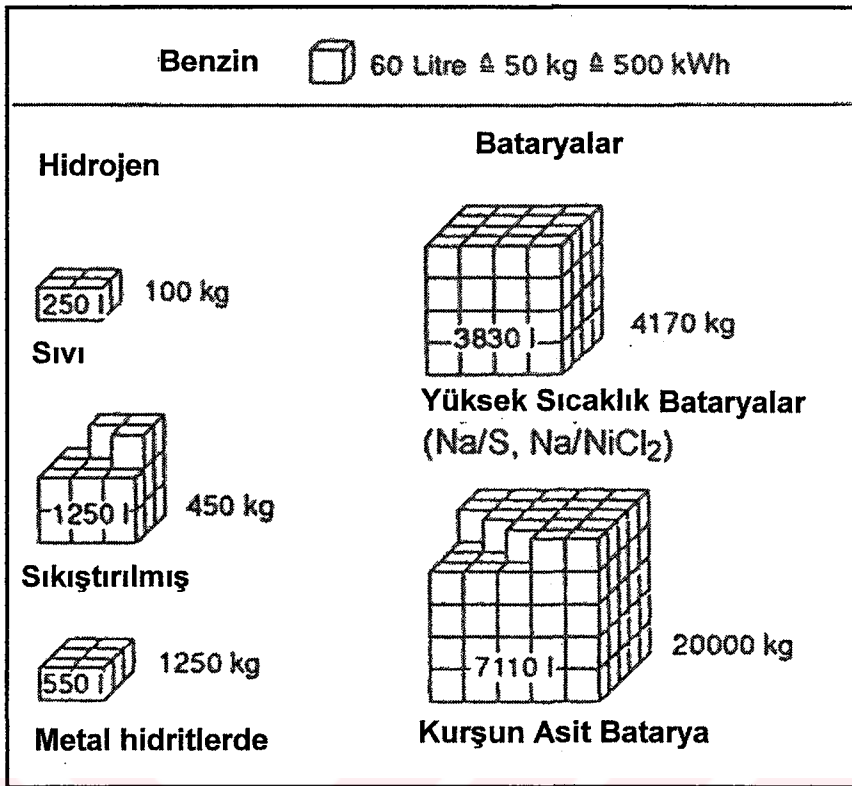
1973 yılında ortaya çıkan ilk petrol krizinden beri dünyada enerji perspektifi değişmiş ve birincil enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ile petrole bağımlılığın azaltılması hedeflenmiştir. Enerji üretimi için hafif hidrokarbonların kullanılması eğilimi 20. yüzyılda ortaya çıkmış ve yakıtların C/H oranı azalmıştır. Diğer taraftan polimer ve diğer petrokimyasalların üretimi için hidrokarbon kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur.

Doğal gaz, biyogaz ve hidrojen gibi kaynakların enerji üretiminde kullanılması da hedeflenmektedir. Bununla birlikte hidrojen fosil yakıt değildir; hafif hidrokarbonlardan, ve suyun elektrolizi ile üretimi mümkündür.

Çizelge 2.3' ve Şekil 2.11'den açıkça görüleceği gibi pillerin ağırlıkla ilgili sorunları oldukça ön plana çıkmaktadır. Kaliforniya anti-emisyon yasaların birincil hedefi bölgesel emisyonların azaltılmasıdır. Böylelikle de listedeki fosil kökenli yakıtlara nazaran hidrojenin, elektrik üretiminde ve ulaşım alanında geleceğin yeni enerji taşıyıcısı olduğu açıktır (Klug ve Buchner, 1995).

Çizelge 2.3 Çeşitli yakıt kaynaklarının enerji değerleri (Klug ve Buchner, 1995)

		kJ/kg	kJ/l
Kimyasal Yakıtlar (Tamamı sıvı halde)	Benzin	$4,45 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$
	Kerosen	$4,28 \times 10^4$	$3,42 \times 10^4$
	Doğal Gaz	$4,8 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$
	Hidrojen	$12,0 \times 10^4$	$0,852 \times 10^4$
	Metan	$5,0 \times 10^4$	$2,1 \times 10^4$
	Etan	$4,75 \times 10^4$	$2,59 \times 10^4$
	Propan	$4,64 \times 10^4$	$2,71 \times 10^4$
	n-Bütan	$4,58 \times 10^4$	$2,75 \times 10^4$
	Metanol	$1,95 \times 10^4$	$1,54 \times 10^4$
	Etanol	$2,69 \times 10^4$	$2,14 \times 10^4$
	Grafit pil	90,0	470
	Yüksek sıcaklık pil	430,0	250



Şekil 2.11 Taşıtlar için alternatif bazı kaynaklarının enerji yoğunluğu.(Bucnher 1995)

## 2.6 Yeni Araç Teknolojileri

1990'da ABD'nin California eyaletinde çıkan bir yasa, çevreye zararlı gaz yayan geleneksel taşıtların yerine, bu tür gazları hiç yaymayan taşıtların üretilmesini zorunlu kıldı. Bu tür taşıtlar kısaca ZEV (Zero Emission Vehicle – Sıfır Emisyonlu Araç) olarak adlandırılır.

Bu yasaya göre otomobil şirketleri 1998'de California'daki üretimlerinin % 2'sini ZEV olarak gerçekleştirmek zorundalar. Bu oran 2001'de % 5'e ve 2003'te de % 10'a yükselecek. Üretimlerini bu doğrultuda değiştirmeyen şirketler üretmeleri gereken ama üretmedikleri her ZEV için 5000 dolar ceza ödeyecekler. California'da çıkan bu yasadan hemen sonra, New York ve Massac-husetts'te de benzer yasalar çıktı. Doğal olarak bu yasalar, ABD otomobil üreticilerini zor duruma soktu. Dev otomobil şirketleri hemen bu yasalara karşı çıktılar. Yasaların iptali yönünde çalışmaya başladılar. Ne var ki bu çabalarının başarısız olabileceğini de göz önüne alarak, istenilen türde, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyen taşıt teknolojileri için Ar-Ge çalışmalarını da başlattılar (Edinger ve Kaul, 2003). Bu yeni araç teknolojileri hiç şüphesiz ki hidrojen ile çalışmalıdır.

## 2.7 Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen

İklim değışiklikleri; sıcaklık etkisinden kaynaklanan can kayıplarına, tropikal felaketlerin daha geniş bölgelerde de başlamasına ve kentsel hava kirliliğinin artmasına sebep olabilir. 1997 Aralık'ında Kyoto'da gerçekleştirilen Küresel İklim Değışiklikleri konferansında bu mesele hassasiyetle ele alınarak, temiz enerji kaynaklarına geçiş yolunda önemli bir yol çizilmiştir.

Açıklıkla söylenebilir ki, fosil yakıt kökenli kimyasal enerji kullanımı arttıkça bu felaketler, kirlilik ve can kayıpları da giderek artacaktır. Benzin, dizel yakıtı, fuel-oil, ağır petrol yakıtları, jet yakıtları-kerosen,doğal gaz, odun, biyokütle ve kömür taşlarının ilerlemesi için ve ev, ofis, hastane ve okulların ısınması için kullanılan kimyasal enerji kaynaklarıdır. Hidrojen de kimyasal kökenli bir enerji kaynağı olmakla birlikte tüm bu ihtiyaçları karşılayabilir, hem de tüm bunları sağlarken çevreyi hiç kirlilemeden yapabilir.

Hidrojen, içten yanmalı bir motorda yakıldığında, zararsız bu buharından başka neredeyse hiçbir atığa (yanma esnasında oksitlenen çok az miktardaki motor yağı ve biraz azot oksit) sebep olmaz. Atmosferik bir motorda yakıldığında hidrojen, karbon dioksit ve monoksit saçmaz, yanmamış hidrokarbonlar, kötü koku ve duman oluşturmaz.

Hidrojen için bahsedilen diğer yakma yöntemlerinden daha iyi ve verimli olarak yakıt pili sistemlerinde kullanılabilir. Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlarda olduğu gibi azot oksitleri oluşturmaz, yakıt pillerinin kullanımı sonucu ortaya tek bir atık çıkar ki, bu sudur.

Yakıt pilleirinin hiç hareketli parçalarının olaması onları neredeyse tamamen sessiz olmalarını sağlarken aynı zamanda içten yanmalı motorlara göre yaklaşık 2,5 kat daha verimli kılar. Ve böylelikle de yakıt pilleri 1990'lı yıllardan itibaren geniş kitleler tarafından onaylanan öncü teknoloji olarak hidrojen enerjisinin evreyle dost,sürdürülebilir, yenilenebilir dünyadaki enerji sistemleri ile hem ulaşım hem de yerleşik enerji uygulamalarıyla uyumlu olarak kabul görmüştür.

Hidrojen bir çok süreçte ürtilebilmesine rağmen bunların çoğu hidrojenin hidro karbonlardan çekilmesine dayanır. Sıklıkla tercih edilen yöntemler, metanol ve doğal gaz gibi hafif hidrokarbonlardan buharla bozundurma ve kısmi oksidasyondur. Suyun elektrolizi ise yüksek saflıkta hidrojen ihtiyacında ve elektriğin ucuz olduğu durumlarda tercih edilir.

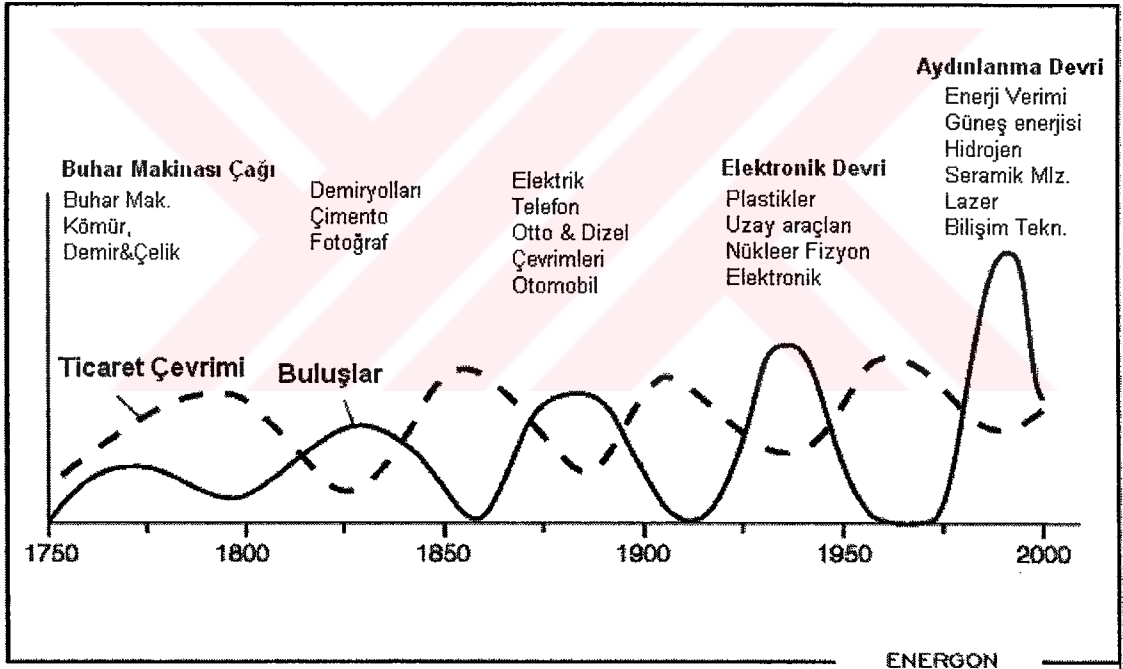
Ayrıca hidrojen, hidritler olarak bilinen belirli bazı alaşımlar ve mikroskopik karbon fiber yapılar içine yüksek basınçlarda depolanabilir.

Aslında hidrojen bir enerji kaynağı değildir. Doğal gaz ve petrol gibi doğada serbestçe

bulunan bir primer enerji kaynağı olmamakla birlikte hidrojen; elektrik gibi sonradan üretilen, doğada bulunmayan bir enerji taşıyıcısı olduğu söylenebilir (Hoffmann, 2001).

Doğal kaynakların tükenmesi ve çevresel baskı 21 yy ın ilk yarısında küresel ekonominin izlediği gelişimi tersine çevirecektir. Hidrojen enerji sistemi, bu olumsuz eğilimi uzun vadede tersine çevirebilecek yegane enerji sistemi olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle hidrojenin, sürdürülebilir kalkınma açısından güneş enerjisi kullanılarak sudan üretilmesi yakıt ve enerji taşıyıcısı olarak en uygundur (Baykara, 2004).

Tarih boyunca teknolojideki gelişmeler iş ve ekonomik hayatı da sürekli olarak yukarı çekmiş, ne zaman bir ekonomik buhran dönemi yaşansa teknolojideki bir yenilik dünyayı bu durumdan kurtarmıştır. 2000 'li yıllara doğru gelirken dünyamız yine benzer bir durgunluğa doğru gitmekte, ancak hidrojen enerjisindeki gelişmeler ile sadece çevresel değil ekonomik bir iyileşme de sözkonusu olacaktır. Bu durum Şekil 2.12 de çarpıcı bir vaziyete izah edilmektedir (Winter, 2003).



Şekil 2.12 Teknolojik ilerleme ve iş & ticaret çevrimi dalgalanmaları (Winter, 2003).

Çizelge 2.4 Enerji sistemlerinin bazı özellikleri (Veziroğlu ve Barbir, 1998).

Enerji Sistemi	Kirlenici Bileşenler (kg/GJ)						Buhar Üretimi ( $10^{12}$ kg/yıl)			Çevresel Zarar (\$/GJ) <sup>c</sup>	Çevreye uyumluluk faktörü
	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	NOx	HC	PM <sup>a</sup>	Enerji Sistemi	Küresel Isınma	(%) <sup>b</sup>		
Fosil yakıtlar	72.40	0.80	0.38	0.34	0.20	0.09	8.9	3900	0.782	12.47	0.055
Kömür / sentetik fosil yakıt	100.00	0.65	0.50	0.32	0.12	0.14	9.3	3900	0.782	15.46	0.044
Güneş-hidrojen enerji sistemi	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	6.0	0.0	0.001	0.68	1.00

a Partikül oluşumu

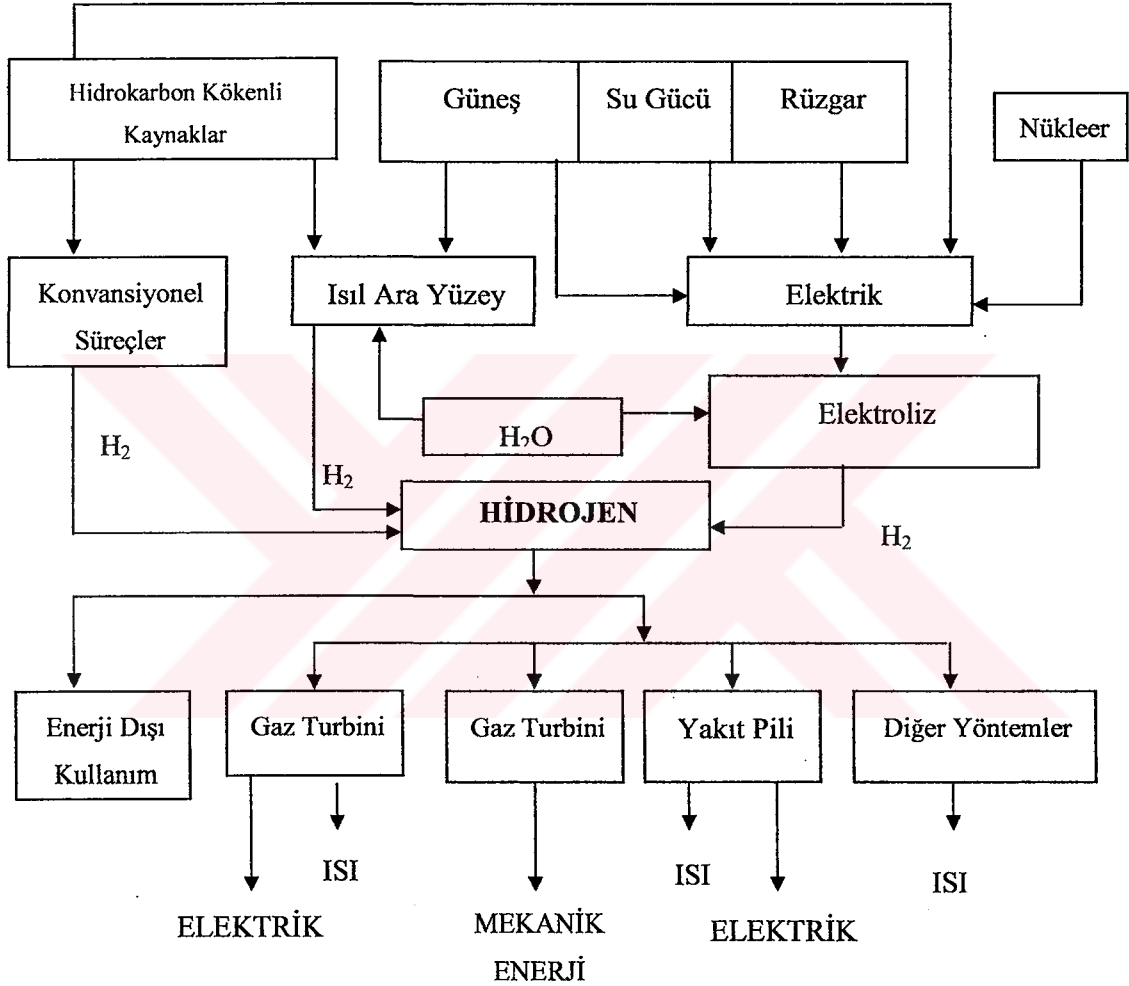
b Güneş ışınları ile gerçekleştirilen yıllık ısınmaya karşılık üretilen buhar üretimi ( $5 \times 10^{17}$  kg/yıl)

c 1998 yılı dolar değerinden

### 2.7.1 Hidrojen Üretimi

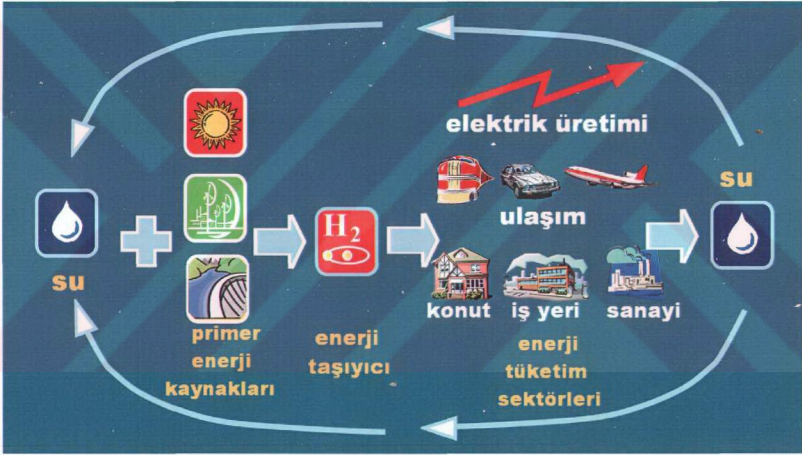
Hidrojen, geleneksel olarak hidrokarbonlardan ve sudan üretilmektedir. Hidrokarbon bileşiklerinin üretime katkısı %95 dolaylarında olup bu üretim süreçlerinden karbon dioksit de çıkmakta ve atmosferde sera etkisi yaratmaktadır. Hidrokarbonların tükenebilir oluşu ileride hidrojenin daha ziyade sudan üretilmesini ve üretim teknolojilerinin bu yönde geliştirilmesini gerektirmektedir. Üretim yöntemleri, yaygın bir şekilde (Baykara, 2002).

Çizelge 2.5 Birincil kaynaklar ve hidrojen talebi.(Baykara, 2002)



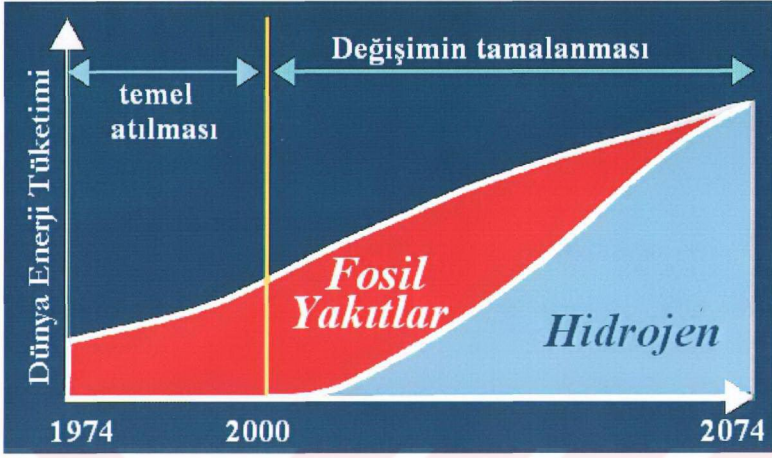
## 2.7.2 Sürdürülebilirlik ve Hidrojen Enerjisi

Sürdürülebilir kalkınma kavramı, ileride insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılayabilen yaşanabilir bir dünyanın doğanın dengesini muhafaza ederek sağlanabileceğini düşüncesini ortaya koydu. Bunun sonucu olarak da sürdürülebilirlik uzun dönemli bir bakış açısına ve çoğu unsurların entegrasyonu gerektirir. Bu unsurlardan bir tanesi “enerji” dir. Bir çok alternatif sürdürülebilir enerji yöntemi içinde hidrojen ekonomisi ve hidrojen enerji sistemleri oldukça belirgin bir kabul göerek ortaya çıkar. Hidrojen temelli enerji sistemleri, yüksek kalitede enerji dağıtım hizmetleri,ni yanısıra geniş uygulama alanlarındaki verim, temizlik ve güvenlik konularında sürdürülebilirlik hedeflerini karşıladığından, uygulanabilir ve faydalı görülerek önemsenir. Aynı zamanda hidrojen elektriğe uygun bir tamamlayıcıdır (Barreto, 2003). Hidrojen enerji sistemlerini genel bir çevrimi Şekil 2.13 de gösterilmiştir.



Şekil 2.13 Hidrojen Enerji Sistemi (Veziroğlu, 2000)

Devletlerin yapmış olduğu anlaşmalar ve Kyoto protokolü uyarınca fosil yakıtların enerji kaynağı olarak kullanımı 2074 yılında terk edilerek bu tarihten itibaren sadece hidrojenin ilişkin perspektif Şekil 2.14 de gösterilmiştir. Böylelikle zaten kaynakları azalmakta olan fosil kaynaklar sadece değerli kimyasalların üretiminde kullanılabilir.



Şekil 2.14 Hidrojen Enerjisini Yapılanması (Veziroğlu, 2000)

### 2.7.3 Hidrojenin Depolanması

Hidrojen en hafif yakıt olduğu için depolanması araçlarda kullanımında önemli bir sorun teşkil etmektedir. Araçlarda hidrojen genellikle sıvılaştırılarak, düşük sıcaklıkta sıkıştırılmış gaz olarak veya ortam sıcaklığında sıkıştırılmış gaz olarak kullanılır. Bunlara ilaveten gelişmekte olan diğer yöntemlerle; hidrojenin bazı metal alaşımları ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidrür teknolojisi ve hidrojenin nano boyutlardaki karbon tüpler veya fiber ortamlarda depolanmasıdır.

Mobil uygulamalarda hafiflik önemli bir parametre olmakla birlikte, yerleşik güç sistemleri için o kadar zaruri değildir. Hidrojenle çalışan bir araba için yanmalı motorlarla çalışan arabalar kadar gidebilmesi ve gerekli ivmeyi sağlaması için en az 600 MJ enerji ~ 5 kg. hidrojene ihtiyaç duyar. Bununla birlikte aracın yakıt deposunun toplam ağırlığını %16'sından fazla olmaması oldukça önemlidir (Mat, 2003).

Hidrojen basınç altında gaz olarak veya 20K sıcaklıkta sıvı olarak büyük hacimlerde depolanabilir. Sıvılaştırarak depolamanın maliyeti diğerinin on katı civarındadır. Hidrojen düşük basınçlı gaz depolarında, yüksek basınçlı çelik tanklarda ve düşük sıcaklık tekniğinin uygulandığı depolarda biriktirilir. Sıvı hidrojen, hacmi 1000m<sup>3</sup> veya daha fazla olan özel yalıtımlı geniş tanklar içinde büyük ölçekte depolanabilir. Hidrojen bir enerji taşıyıcı olarak kullanıldığında doğacak büyük ölçekte depolama gereksinimi yer altında gözenekli rezervuarlar (su rezervleri gibi) içinde karşılanabilir. (Çizelge 2.6)

Çizelge 2.6 Hidrojenin Depolama Seçenekleri (Baykara, 2002)

<p><u>Yerüstünde Depolanma</u></p> <p>Basınçlı Gaz ve Düşük Sıcaklıkta Sıvı (özel tanklarda)</p> <p>Boru Hatları</p> <p>Metal Hidrürler, Metal nano yapılar</p> <p>Karbon nano yapılar-fiber tüpler, mikrokürecikler</p>
<p><u>Yeraltında Depolanma</u></p> <p>Gözenekli Rezervuarlarda (su, doğal gaz, petrol yatakları gibi..)</p> <p>Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler)</p>

Basınçlı depolar içinde hidrojen depolama maliyeti (\$/m<sup>3</sup>) gazı yeraltındaki doğal mağaralarda depolama maliyetinin 30 katıdır. Bazı kaynaklarda bildirilen mali verilere göre bu fark 50 kata varmaktadır. Yeraltı depolaması yüksek saflıkta hidrojen için uygun olmayabilir.

Çizelge 2.7 Bazı Hidrojen Depolama Sistemeleri ve maliyetleri (Baykara, 2002).

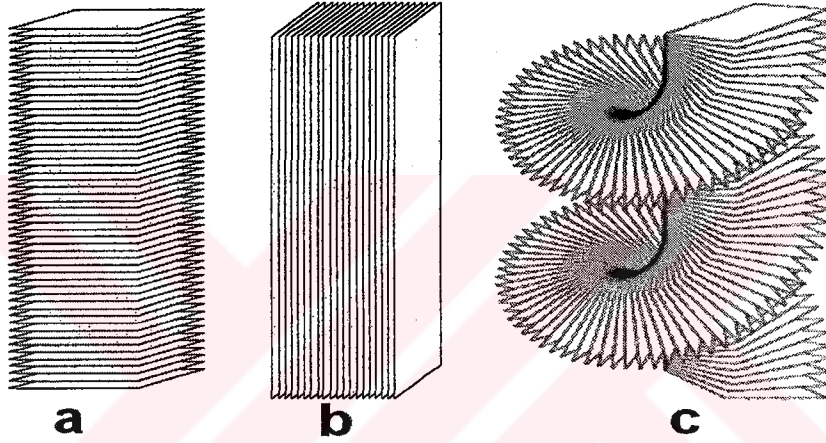
Depolama Yöntemi	Enerji Gereksinimi		Maliyet (kW.saat/kg)
	(MJ/kg)	(GJ/m <sup>3</sup> )	
Sıvı Hidrojen (20 K)	120	8	33,33
Gaz Hidrojen(15000 kN/m <sup>2</sup> )	1,5	2	0,42
Hidrürler (ortalama)	2,0	3	0,55
Mikrokürecikler (50kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	5,3	3,5	1,47

Hidrojenin mevcut yöntemlerle sıvılaştırılması ısı değerinin %30'una eşdeğer bir enerji gerektirmektedir. Ayrıca depolama, iletim ve kullanım sırasında meydana gelen "buharlaşma kaçakları" mevcut yanma enerjisinin %40 kadarının kaybına yol açmaktadır. Buharlaşan hidrojenin yeniden sıvı faza dönüştürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Baykara, 2001).

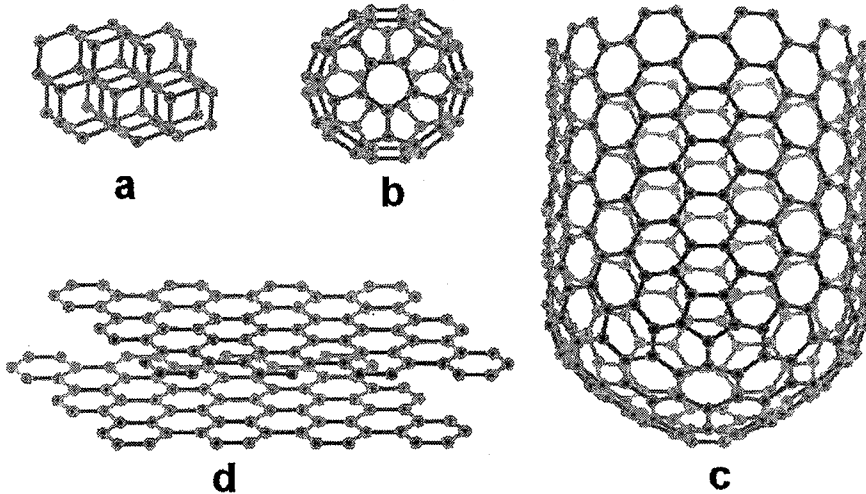
Çizelge 2.8 hidrojenin metal, karbon ve grafit içinde depolanması.(Baykara, 2001)

Malzeme	Hidrojen Kapasitesi (%, ağırlık olarak)	Sıcaklık (K)	Basınç (M Pa)
Mg (% 8)	2	573	0,1
Ca (% 5)	2	1073	0,1
Nanoyapılı karbon (SWNT)	1	300	10,0
Nanoyapılı grafit	7,4	600	-
Nanoyapılı Mg-Ni-RE (=La, Nd)	5,0-5,5	373	3,0

Şekil2.15 ve 2.16' da bazı hidrojen depolama ortamları (Pettersson ve Hjortsberg, 1999)



Şekil 2.15 Karbon nanofiber yapıları.(a) Düzlemsel, (b) Şerit ve (c) spiral yapıda.

Şekil 2.16 Karbon fiberlerin farklı durumları.(a)Elmas, (b) C<sub>60</sub>, (c) (10,10) tüp, (d) grafit.

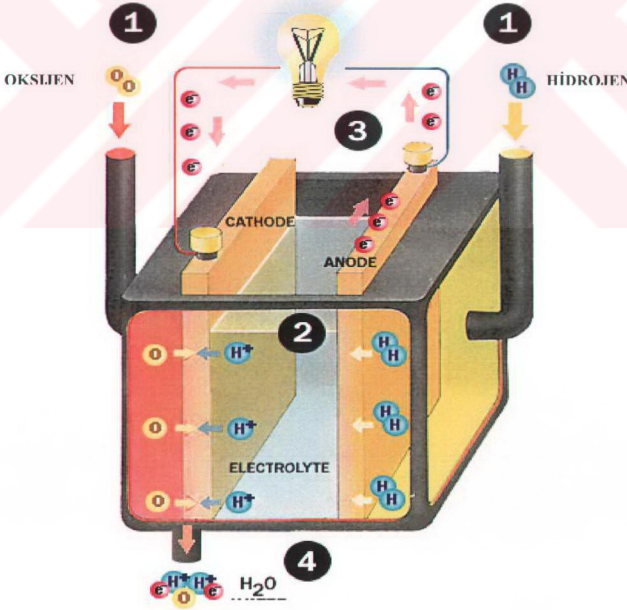
Karbon nanotüpler içinde hidrojen depolanması konusunda fikir birliğinin henüz oluşmadığı, muhtelif kaynaklarda birbiriyle bağdaşmayan sonuçların görülmeye devam etmesinden anlaşılmaktadır. Bu uyuşmazlıkların tüp boyutlarından, yapılanma geometrilerinden ve deney şartlarından kaynaklanması olasıdır.



### 3. YAKIT PİLLERİ, YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜLER ve YAKIT PİLLİ HİBRİT ARAÇ TEKNOLOJİSİ

#### 3.1 Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. İlke kez 19 yy. da William Grove tarafından kullanılmıştır (Sanstede vd., 2003). Alternatif kaynaklardan bir yakıt dönüştürücü yardımı ile elde edilen hidrojenin oksijen ile reaksiyona girmesi sonucu elektrik üretirler. Suyun elektrolizi sırasında verilen elektrik akımı ile su hidrojen ve oksijene ayrılırken bunun tamamen tersi bir mantık ile hidrojen ve oksijenin tekrar geri birleşmesi ile bir elektrik akımı oluşur (Kılıç, 2002). Bu işlemler bir çok seri hücre bağlantısı ile yüksek miktarlarda elektrik enerjisi üretilir. Diğer pillerle pek çok ortak noktası vardır. İndirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri bir anot ve bir katotta meydana gelir. Bu anot ve katottaki reaksiyonlar bir elektrolit ile birbirlerinden ayrılır. (Larminie ve Dicks, 2000). Bir yakıt pili Şekil 3.1 de gösterilen tek bir hücrenin onlarcasının bir araya gelmesiyle oluşur.

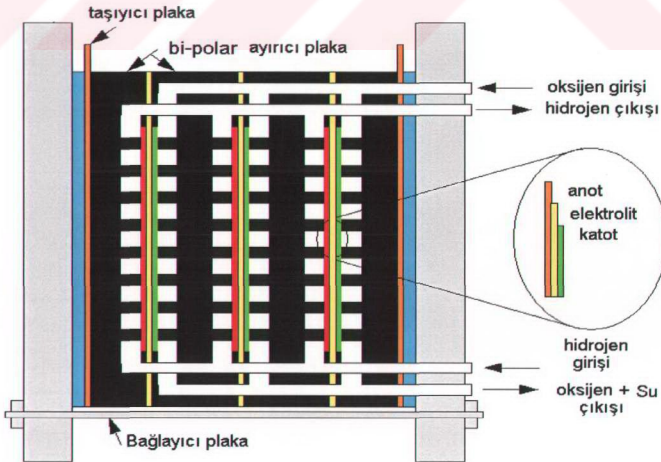


Şekil 3.1 Tek bir yakıt pili hücresi.

### 3.1.1 Yakıt Hücresinin Genel Yapısı

Bir yakıt hücresinin temel fiziksel yapısı, iki yüzünde gözenekli anot ve katotla temas halinde bulunana vir elektrolit tabakasını içermektedir. Tipik bir yakıt pilinde hidrojen (yakıt) anota (negatif elektrot) ve oksitleyici (oksijen veya hava) katota (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenir. Bunun akabinde katotta protonlar oksijenle birleşerek su buharı üretilir. Burada elektrolit iyonik yükleri elektrotlar arasında taşıyarak elektrik devresini tamamlarken ayrıca hidrojenle oksijenin doğrudan bir araya gelmesini engeler (Larminie ve Dicks, 2000). Bir yakıt hücresi genel olarak elektrolit, elektrot ve hücre modülünden oluşur.

- Elektrolit : Kullanılan elektrolit özelliğine göre yakıt pillerinin çalışma sıcaklığı da değişmektedir. Sulu ve polimer elektrolitli pillerde çalışma sıcaklığı 80-220°C iken, eriyiklerde ise 600-1000°C arasında olmaktadır
- Elektrot : Yakıt pillerinde gözenekli elektrotlar kullanılır. Çünkü reaksiyon hızını sınırlayan kullanılabilir reaksiyon alanıdır. Gözenekli elektrotlar daha fazla yüzey alanına sahip olduklarından daha yüksek akım yoğunlukları elde edilebilmektedir. Bununla beraber asıl işlevi; gaz/sıvı iyonizasyon veya deiyonizasyon reaksiyonlarının gerçekleşebileceği bir yüzey sağlar. Yakıt gaz fazı ile elektrotu ayıracak fiziksel engel görevi yapar. Yüksek elektrik iletkenliğine sahip olması gerekir.
- Hücre Modülü: pillerde olduğu gibi tek tek yakıt pili hücreleri istenen voltaj seviyelerine ulaşacak sayıda birleştirilir ve daha sonra ara bağlantılar yardımıyla tutturulurlar. Hücre bileşenleri Şekil 3.2 de gösterilmiştir. Düz tabaka hücreler arasında ayırıcı tabak olmakla

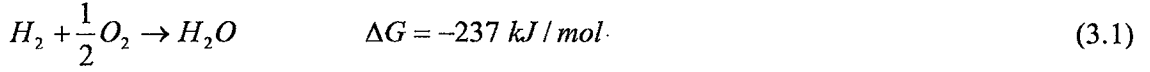


Şekil 3.2 Tipik bir yakıt pili hücresinin şematik gösterimi (Sherif vd., 2003)

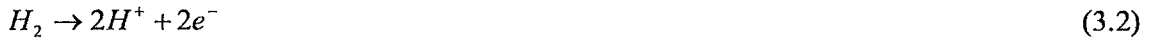
bereber; yanyana duran iki hücre arasındaki seri elektrik bağlantısını sağlar ve ardışık iki hücrenin yakıt ve oksitleyicilerini ayırır. (San vd., 2001)

### 3.1.2 Yakıt Hücrelerinin Temel Prensipleri

Bir hidrojen/oksijen yakıt hücresinde aşağıdaki reaksiyonlar olur.



Temel yarıları aynı olan yakıt hücreleri, az geçirgen bir elektrolitle birbirinden ayrılan ve bir dış devreye bağlı olan iki elektrottan oluşmaktadır. Proton iletken elektrolitli yakıt hücrelerinde, hidrojen anotta oksitlenir ve protonlar elektroa girerek elektrolit boyunca katoda doğru iletilirler. Bu reaksiyonlar esnasında oluşan elektronlar dış devreden geçer.



Katoda verilen oksijen aşağıdaki reaksiyondaki gibi iyonlaşır ve protonla birleşerek su oluşturur.



Proton ileten membranların kullanıldığı yakıt hücrelerinde su katotda oluşur. Ancak yüksek sıcaklık yakıt hücrelerinde olduğu gibi membran oksijen veya karbonat ileten olsaydı su anotta oluşurdu (Hamnett<sup>1</sup> 2003).

Yakıt hücreleri, kimyasal reaksiyonun serbest enerjisini elektrik enerjisine çeviren galvanik hücrelerdir. Kimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi değişimiyle hücre voltajı arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G = -n.F.E^0 \quad (3.4)$$

Bu eşitlikde n, reaksiyona giren elektronların sayısı, F, Faraday sabiti ve  $E^0$ , elektrik akımının olmadığı durumdaki termodinamik denge için hücrenin voltajıdır.

Atmosferik basınç ve 25°C sıcaklıkta denge halinde hücre voltajı aşağıda verilmiştir.

$$E^0 = -\frac{\Delta G}{n.F} = 1.23 \text{ V} \quad (3.5)$$

Denge anındaki hücre voltajı, anot ve katotda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlardan hesaplanan denge elektrot potansiyelerinin farkıdır (Vielstich, 2003).

$$E^0 = E_C^0 - E_a^0 \quad (3.6)$$

Yakıt hücreleri, elektrotlarda meydana gelen her elektrokimyasal reaksiyon Nerst denklemi ile belirlenen bir denge potansiyeli olan elektrokimyasal bir hücredir. (Hamnett, 2003a) Hücreden elektrik akımı geçtiğinde, hücre tarafından yapılan işe göre devre voltajında, potansiyel fazlası olarak ifade edilen bir sapma meydana gelir. Bunun diğer bir sebebi ise elektrotlardaki reaksiyon hızının sonlu olmasıdır. O halde elektrotlardaki bu redoks reaksiyonları için akım yoğunluğu ( $j$ ) Butler-Volmer eşitliği ile ifade edilir (Chen, 2003).

$$j = j^+ + j^- \quad (3.7)$$

$$j = j^0 \left\{ \exp\left(\frac{\beta.F.\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}\right) \right\} \quad (3.8)$$

Butler-Volmer eşitliğinde;  $j^0$  akım yoğunluğu sabiti ( $A \text{ cm}^{-2}$ ) Redoks denegisine ve elektrolite bağlıdır,  $\eta$  potansiyel fazlası,  $\beta$  Butler-Volmer simetri faktörüdür (Hamnett<sup>2</sup> 2003).

Yakıt hücrelerinde termodinamik verim Gibbs serbest enerjisi ve elektrokimyasal reaksiyonun entalpi değişimlerinden hesaplanabilir

$$\varepsilon_r^{cell} = -\frac{W_e}{(-\Delta H)} = \frac{nFE^0}{(-\Delta H)} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte  $\varepsilon_r^{cell}$  termodinamik verim,  $W_e$  hücrenin yaptığı elektriksel iş,  $\Delta S$  izotermle entropi ve  $T.\Delta S$  dış çevreye olan tersinir ısı değişimidir (Larminie ve Dicks, 2000).

### 3.1.3 Yakıt Pili Enerji Sistemleri

Yakıt pillerinde yakıttan üretilen hidrojen ve havadaki oksijen kullanılarak doğru akım, su ve ısı üretilmektedir. Karbon monoksit ve metanın hücre içinde reaksiyona sokulduğu durumlarda bir ürün de  $CO_2$  olmaktadır. Bu reaksiyonlar yakıt pilinin işletimi için uygun sıcaklık ve basınçta gerçekleştirilmelidir. Yakıt pili hücresinin çevresinde hava ve temiz yakıtı sağlayacak, üretilen gücü daha kullanılabilir şekle (alternatif akım gücü gibi) dönüştürecek ve hücre içi reaksiyonlar sonucu üretilen ürünler ile ısıyı uzaklaştıracak bir sistem kurulmalıdır.

Yakıt işleme hem kullanılan yakıt hem de yakıt pil teknolojisine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Dönüştürülmüş yakıtın pil modülünde kullanılabilecek kadar temizlenmesi de bu birimde yer almaktadır.

Yakıt pili modülünde gerçekleşen reaksiyon sırasında açığa çıkan ısının yakıt işlemede ve yakıt pili sisteminin alt birimlerinde kullanılmayan kısmı sıcak su, buhar veya ilave elektrik üretmek için kullanılabilir. Çizelge 3.2 de yakıt pili enerji sistemlerinin uygulamaları görülmektedir. (Damle ve Dorchak, 2001)

Çizelge 3.2 Yakıt pili enerji sistemlerinin potansiyel uygulamaları

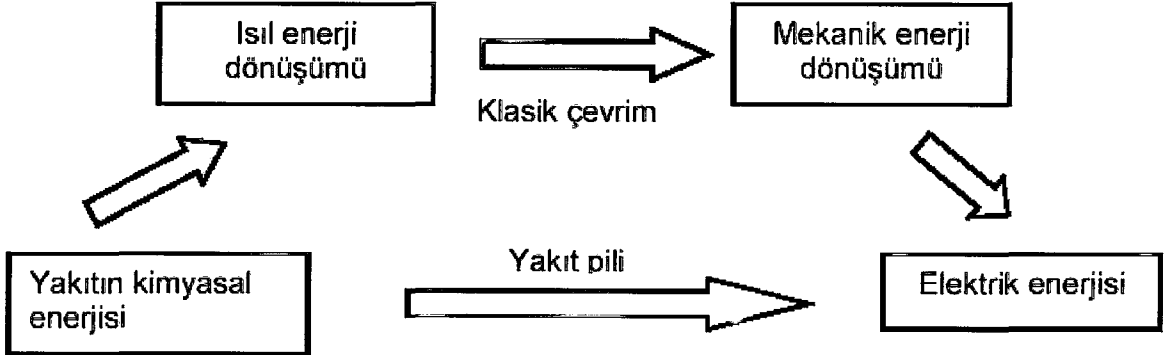
Enerji kapasitesi	Potansiyel uygulama sayısı
<15 kW	935000
15-20 kW	99000
20-30 kW	131000
30-40 kW	67000
40-60 kW	64000
60-100 kW	62000
100-500 kW	85000
500-1000 kW	8000
>1000 kW	5000

### 3.1.4 Yakıt Pili'nin Özellikleri

Yakıt pilleri, enerji dönüşüm cihazı olarak kullanılmalarını avantajlı kılan bir çok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerin en önemli iki tanesi yüksek verime sahip olmaları ve çevreye olan olumlu etkileridir.

Yakıt pilleri, Carnot çevriminin sınırlamasına bağlı olmaksızın, yakıtlardan doğrudan elektrik elde etmeye yarar. Klasik çevrim teknolojisinde, yakıtta kimyasal biçimde depolanan enerji yanma reaksiyonu ile ısıya ve ısı Rankin çevrimi ile mekanik enerjiye dönüştürülür. Bu dönüşüm sırasında hem Carnot çevrimi sınırı aşılammakta, hem de mekanik enerji jeneratörle elektriğe dönüştürülürken yeni kayıplar oluşmaktadır. Böylece, verim düşmekte, kalabalık bir makina topluluğu gerekmekte ve çevre kirletilmektedir.

Yakıt pillerinde ise Şekil 3.3’de görüldüğü gibi kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. (Larminie ve Dicks, 2000; San, 2001)



Şekil 3.3 Geleneksel teknoloji ve yakıt pilinde enerji dönüşümü

Sabit sıcaklık ve basınç altında ideal yakıt pili Gibbs serbest enerjisine eşit miktarda elektrik üretir. Toplam elektrot reaksiyonuna göre bu serbest enerji,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.10)$$

dir. Burada H ve S sırasıyla entalpi ve entropideki değişimlerdir.

Hidrojen/oksijen pilinin ısı verimi,  $-\Delta G/-\Delta H$  % 94.5’dir. Bununla birlikte verim tersinmez elektrot reaksiyonu, kütle aktarım kısıtlaması ve modülün iç direnci gibi birçok nedenle düşmektedir. Yakıt pil enerji üreteçleri elektrolit türüne bağlı olarak yaklaşık % 40-60 verime (yakıtın alt ısı değeri - LHV esas alınarak) sahiptir. Yüksek verime ek olarak, yakıt pilleri sabit sıcaklıkta işletilmektedirler ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu çıkan ısı kojenerasyon uygulamalarında kullanılabilir. Bu durumda toplam verim % 80’e kadar artırılabilir. Buna karşın günümüzdeki fosil yakıtlı termik elektrik santrallerinin ortalama verimi % 30 düzeyinde kaldığından, yakıt pili santrale göre çok küçük boyutu ve yüksek verimi ile önem kazanmaktadır.

Yakıt pilleri büyüklüğüne bağlı olmaksızın hemen hemen sabit verimlilikle çalıştılarından, küçük yakıt pili birimlerinde de büyüklerle hemen hemen aynı verime ulaşılabilir. Böylece yakıt pili güç üretim birimleri birkaç watt’lardan megawatt’lara kadar çok geniş elektrik gücü aralığında tasarlanabilir (Hoogers, 2003).

### 3.1.5 Yakıt Pilleri Türleri

Geliştirilmekte olan bir çok yakıt pili türü vardır. Bunlar kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi çok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırması hücrenin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır Bu sınıflandırmaya göre 6 tür yakıt pili bulunmaktadır (Çizelge 3.2).

- Alkali Yakıt Pili (AYP- AFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP-MCFC)
- Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP-SOFC)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP-PAFC)
- Proton Değişim Membranlı (Polimer Elektrolit Membranlı) Yakıt Pili (PEMYP-PEMFC)
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP-DMFC)

Bu yakıt pilleri işletim sıcaklıkları sıralamasına göre listelenmiştir ve sıcaklıklar PEMYP ve DMYP için ~80 °C, AYP için ~100 °C, FAYP için ~200 °C, EKYP için ~650 °C ve KOYP için ~800-1000 °C.dir. Elektrot, elektrolit, iç bağlantılar ve akım kollektörleri gibi hücre bileşenleri için kullanılan malzemenin fizikokimyasal ve ısıl-mekanik özellikleri hücrenin işletim sıcaklığını ve ömrünü belirler.

Katı polimer ve sulu elektrolitler yüksek sıcaklıktaki hızlı bozunma ve yüksek buhar basıncından dolayı 200 °C ve daha düşük sıcaklıkla sınırlıdır. Yüksek sıcaklık yakıt pilinin işletim sıcaklığı elektrolitin erime noktası (EKYP) veya iyonik iletkenlik gereksinimleri (KOYP) ile belirlenir.

Sulu elektrolit kullanılan düşük sıcaklık yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen kullanımı ile sınırlıdır. CO ve kükürt içeren gazların varlığı anot zehirlenmesinden dolayı yakıt pil performansını düşürmektedir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde diğer yakıtlar da kullanılabilir.

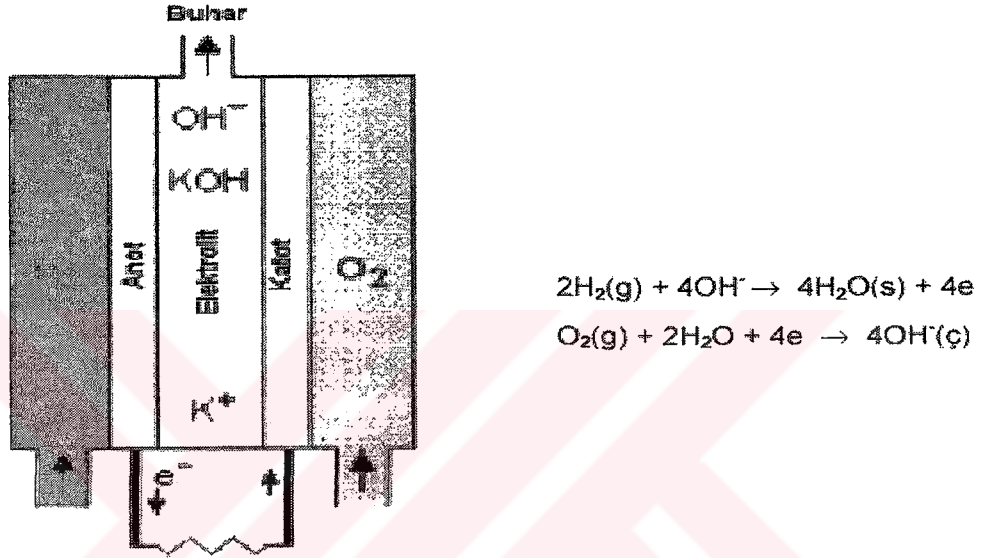
Düşük sıcaklık yakıt pillerinde (AYP, FAYP, PEMYP, DMYP) elektrolitte proton veya hidroksil iyonları başlıca yük taşıyıcıdır. Oysa yüksek sıcaklık yakıt pillerinde (EKYP, KOYP) erimiş karbonat ve katı oksit elektrolitlerde karbonat ve oksit iyonları sırasıyla yük taşıyıcıdır.

Çizelge 3.3 de çeşitli yakıt pillerinin genel özellikleri (DOE, 2000; Larminie ve Dicks, 2000; Hoogers, 2003)

	AYP	PEMYP	DMYP	FAYP	EKYP	KOYP
<b>Çalışma Sıcaklığı(°C)</b>	<100	60-120	60-120	160-220	600-800	800-1000
<b>Anot Reaksiyonu</b>	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$
<b>Katot Reaksiyonu</b>	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O_3^{2-}$
<b>Uygulama Alanları</b>	Uzay, Taşımacılık, Askeri Enerji Depolama Sistemeleri					
<b>Elde Edilen Güç</b>	Küçük Tesisler	Küçük Tesisler	Küçük Tesisler	Küçük -Orta Ölçekli	Küçük Güç Ürt.Tes.	Küçük Güç Ürt.Tes.
<b>Elektrolitteki Taşıyıcı</b>	5 - 150 kW	5 - 250 kW	5 kW	50 kW - 11 MW	100 kW - 2 MW	100 - 250 kW
<b>Yük</b>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>

### 3.1.5.1 Alkali Yakıt Pili (AYP)

Alkali yakıt pilinde düşük sıcaklık uygulamalarında (<120 °C işletim sıcaklığında) elektrolit olarak % 35 - 50 (ağ.) KOH kullanılmaktadır. Uzay aracı Apollo'da kullanılan yüksek sıcaklık alkali yakıt pilinde ise elektrolit olarak % 85 (ağ.) KOH (250 °C'de) kullanılmıştır. Şekil 3.4'da bir AYP, anot ve katot reaksiyonlarıyla birlikte şematik olarak gösterilmektedir.



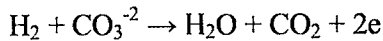
Şekil 3.4 Alkali yakıt pilinin şematik gösterimi

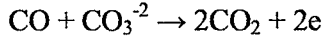
### 3.1.5.2 Erimiş karbonat yakıt pili (EKYP)

Erimiş karbonat yakıt pili 600-650°C sıcaklıkta çalışır ve son dönemlerde geliştirilen ikinci jenerasyon yakıt pillerindedir. Bu ise ticarileştirilmeden önce hala çok fazla geliştirilmeye ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

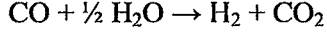
Şekil 3.5'de EKYP'nin işleyişi şematik olarak gösterilmektedir. Negatif yükler katottan gelen karbonat anyonları ile erimiş elektrolitten anota taşınır. Şekilden görüldüğü gibi EKYP, yakıt dönüştürücüden çıkan H<sub>2</sub> ve CO karışımını kullanabilmektedir. Elektrot reaksiyonları ise aşağıdaki gibidir (Larminie ve Dicks, 2000):

Anot reaksiyonları:

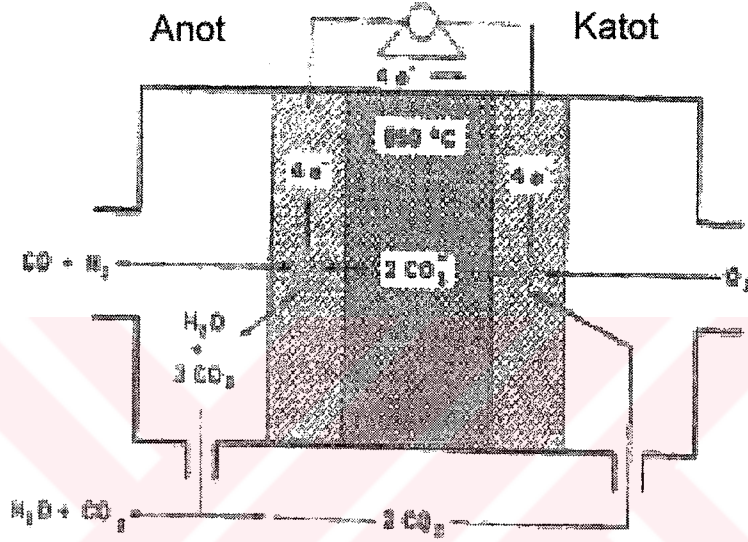
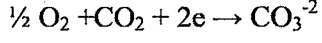




Su gazı değişim reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:

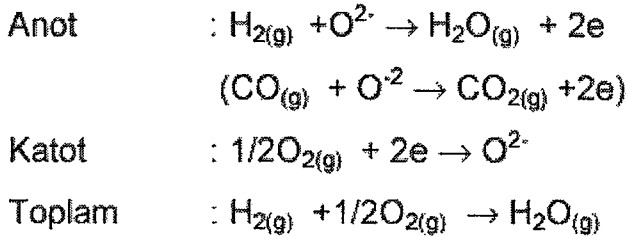


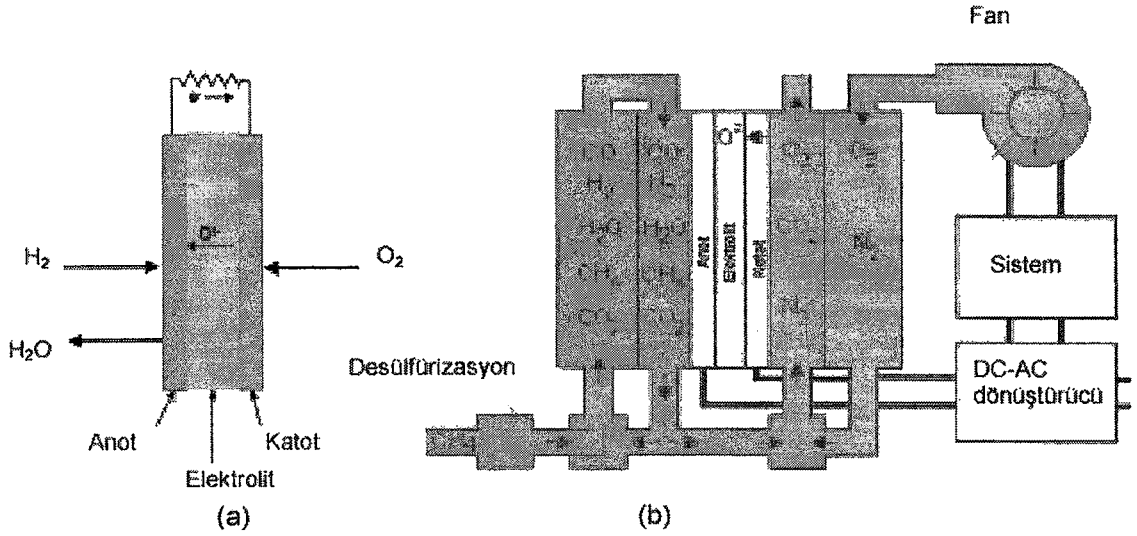
Şekil 3.5 Erimiş karbonat yakıt pili şematik gösterimi

### 3.1.5.3 Katı oksitli yakıt pili (KOYP)

Katı oksit elektrolitin bazı özel yararları nedeniyle endüstriyel uygulamalar için bu tür yakıt pili çekici olmaktadır. KOYP'de negatif iyonlar katot tarafından ( $\text{O}^{2-}$ ) anoda elektrolitten geçerek iletilirler. Şekil 3.6'da KOYP'lerin çalışma ilkesi gösterilmektedir.

Hücre reaksiyonları ise aşağıda verilmektedir.(Hoogers, 20003)





Şekil 3.6 Katı oksitli yakıt pili şematik gösterimi (a) KOYP hücresi, (b) Pil sistemi.

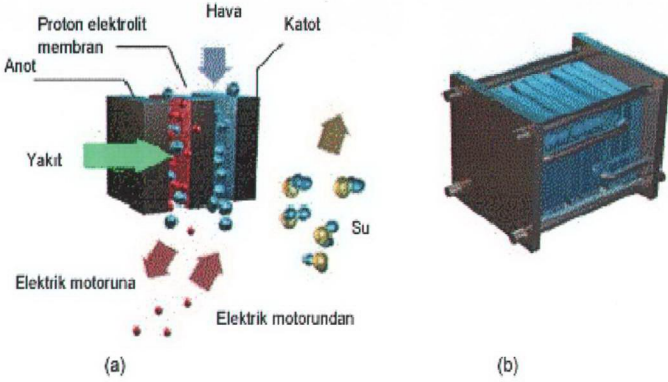
### 3.1.5.4 Fosforik Asit Yakıt Pili

Fosforik asit yakıt pilleri ticari anlamda en gelişmiş olan yakıt pili sistemidir. Bu sistem yüksek kapasiteli güç üretmek mümkündür, 5-20 MW çıkış gücünde bir çok FAYP temelli güç santrali bulunmaktadır. Fosforik asit yakıt pili sistemleri, kolay kurulması, ısı, kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olması ve 150-200°C arasındaki çalışma sıcaklıklarında elektrolitinin az uçucu olması gibi avantajları sebebiyle diğer yakıt pillerine kıyaslatıcı olarak daha fazla yaygınlaşmıştır (San, 2001).

### 3.1.5.5 Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri

PEMYP, ulaşım uygulamaları için geliştirilmiş bir yakıt pili türüdür. Polimer elektrolit membranlı yakıt pili (PEMYP), katı polimer yakıt pili (KPYP), proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP), iyon değişim membranlı yakıt pili (İDMYP) olarak da isimlendirilmektedir. İlk en önemli uygulama GE tarafından 1 kW çıkışlı bir PEMYP'nin Gemini uzay araçlarında kullanılmasıdır. Yan ürün olarak üretilen saf su da astronotlar tarafından içme suyu olarak kullanılmıştır.

PEMYP'de de diğer yakıt pillerinde olduğu gibi, yakıt pil modülü gaz geçirgenliği yüksek ve elektrolitle temasta olan iki elektroda sahiptir ve gaz yakıt anottan, oksitleyici gaz da katottan sürekli olarak beslenmektedir. PEMYP elektrot reaksiyonlarında ise yakıttan gelen  $H_2$  anotta  $H^+$  ya dönüştürülür.  $H^+$  polimer elektrolit membrandan geçerek katotta  $O_2$  ile birleşir ve su üretilir. İşletim sıcaklığı 80 °C civarındadır.



Şekil 3.7 Polimer elektrolit kullanılan yakıt pili;

a) çalışma ilkesi, b) hücre modülü, (Larminie ve Dicks, 2000).

Membranın elektrolit olarak anot ile katot arasındaki iyonik iletişimi sağlamak ve reaksiyona giren iki gazı ayırmak üzere iki görevi bulunmaktadır. Membranın kuruması proton iletkenliğini düşürmektedir. Suyun fazlası ise elektrotlarda su taşmasına neden olmaktadır. Bu durumda gaz difüzyon tabakaları su ile dolmakta ve hidrojen ile oksijenin katalizör tabakasına taşınmasına engel olmaktadır. Bu ise yakıt pil performansını düşürmektedir. Ayrıca reaksiyondan çıkan ısının uzaklaştırılarak modül içinde sıcaklığın sabit tutulması da gerekmektedir. Bu nedenle PEMYP için su ve ısı yönetimi halen üzerinde çok çalışılan bir konudur. Çalışmalarda genellikle kullanılan elektrolitler perflurokarbon esaslı iyon değiştirici membranlardır. Çalışmalarda yaygın olarak kullanılan 3 çeşit membran bulunmaktadır (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 Perflurokarbon iyon değiştirici polimerlerin özellikleri.

Membran	Eşdeğer ağırlık, [g/molSO <sub>3</sub> ]	Kuru kalınlık, [µm]	Su içeriği, [%]	İletkenlik, [Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
XUS 13204.10*	800	125	54	0.114
Aciplex®-S**	1 000	120	43	0.108
Nafion-115***	1 100	100	34	0.059

\*Dow Chemical Corp.; \*\* Asahi Chem Ind. Co.; \*\*\* DuPont.

Günümüzde kullanılan standard elektrolit malzemesi DuPont tarafından 1960'ların ortasında uzay uygulamaları için üretilen teflon kökenli malzeme, Nafion'dur. PEMYP membranı olarak en fazla kullanılan tipi Nafion 115 ve 117 dir. Nafion membranlar tamamen florlanmış polimerlerdir ve çok yüksek kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptir. Kuvvetli bazlara, kuvvetli oksitleyici ve indirgeyicilere ( $H_2O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2$  ve  $O_2$ ) 125 °C'ye kadar kimyasal olarak dayanıklıdır. İşletim koşullarında membranı nemli tutmak en önemli problemdir (DOE, 2000).

PEMYP'nde kullanılan elektrotlar tipik gaz difüzyon elektrotlarıdır ve hidrojen gazını proton ve elektronlarına ayırır. Katalizör tabakası 5-50  $\mu m$  kalınlığındadır ve 2-4 nm çapında Pt mikrokristaller içerir. Günümüzde Pt hem anot hem de katot reaksiyonları için uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Ancak pahalı olduğundan birçok yöntem kullanılarak minimum miktarda kullanılmaya çalışılmaktadır. PEMYP katalizörü için birincil zehirleyiciler CO,  $CO_2$  ve yakıt hidrokarbonun kendisidir. Dönüştürülmüş hidrokarbon yakıtlar tipik olarak en az % 1 CO içermektedir. Gaz akımdaki en küçük miktardaki CO bile Pt katalizörün yüzeyinde tercihli olarak adsorblanmakta ve hidrojenin katalizörle temasını engellemektedir (Larminie ve Dicks, 2000).

PEMYP'nin başlıca avantajları şöyle özetlenebilir:

- Hücrenin içinde korozyona neden olacak serbest bir sıvı yoktur, malzeme korozyon sorunu minimumdur,
- Hücreyi üretmek basittir,
- Büyük basınç farklılıklarına karşı dayanıklıdır,
- Düşük sıcaklıkta diğer yakıt pillerinden yüksek güç yoğunluğuna sahiptir (0.75 V tek modül potansiyelinde 400 A/ft<sup>2</sup>),
- Uzun ömürlüdür.

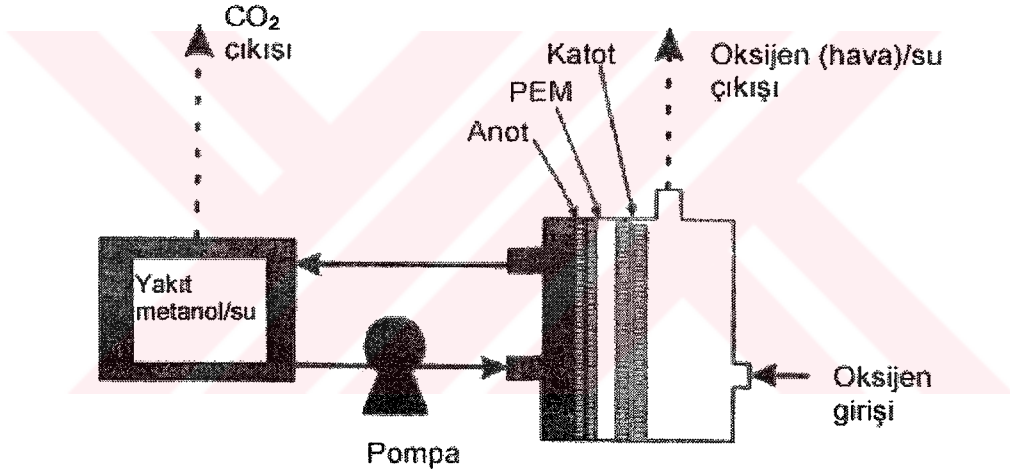
PEMYP'nin dezavantajları;

- Florlu polimer elektrolitler genellikle pahalıdır ve hücre maliyeti yüksektir,
- Membranda su yönetimi verimli işletim için kritik bir noktadır,
- CO toleransı zayıftır,
- Uzun süreli, yüksek performanslı ve katalizör miktarı az olan elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır,
- Yakıt dönüştürücü ile ısıl entegrasyonunda zorluklar bulunmaktadır.

### 3.1.5.6 Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri

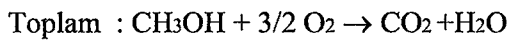
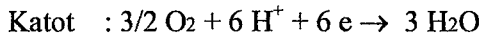
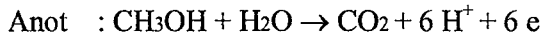
1960-70'li yıllardan beri Shell ve ESCO-Exxon DMYP için çalışmalar yapmışlar; ancak doğrudan metanol kullanımının Pt-Ru katalizör üzerindeki olumsuz etkisi ve anottaki aşırı gerilimi nedeniyle düşük akım yoğunluğu elde etmişlerdir. 1990'lı yılların başlarında elde edilen verimin % 25'in altında olması nedeniyle göz ardı edilen DMYP için araştırmalar sürdürülmektedir.

Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP), çalışma ilkesine göre PEMYP ne benzemektedir. PEMYP'de olduğu gibi elektrolit olarak asidik katı polimer, elektrot olarak Pt-Pd bindirilmiş karbon kullanılmaktadır. DMYP'ni, PEMYP'den ayıran en önemli özelliği yakıt metanol/etanolün yakıt dönüştürücü gereksizdir doğrudan kullanılabilmesidir. DMYP yakıt işleme birimi içermediğinden diğer türlere göre daha az karmaşık, daha hafif ve daha ucuzdur.



Şekil 3.8 DMYP sisteminin şematik gösterimi

DMYP'de gerçekleşen reaksiyonlar:



Polimer elektrolit membran esaslı DMYP'nin başlıca avantajları :

- daha az yakıtla daha fazla enerji üretilebilmektedir
- çevre kirliliğine neden olmaz
- sessizdir
- yüksek teknoloji sistemleri için yüksek kalitede elektrik üretir
- etanolla de çalıştırılabilir
- yakıt işlemci gerekli değildir
- daha küçük hacimli, daha hafif ve daha ucuzdur
- yakıt dağıtımı için mevcut alt yapı kullanılabilir
- yüksek enerji yoğunluklu metanolün depolanması ve taşınması kolaydır
- yakıt işleme için enerji tüketimi olmadığından DMYP sistem verimi yüksektir
- yakıt, yakıt piline gaz ve sıvı olarak beslenebilmektedir. (Sundmacher ve Scott, 1999).

Dezavantajları ise

- metanolün polimer elektrolit membran içinden geçmesi ve katotta oksitlenmesi nedeniyle yakıt verimini azaltması, dolayısıyla performansı düşürmesi
- anot katalizör tabakasından CO<sub>2</sub> nin sıvı yakıt içinden kabarcıklar halinde uzaklaşmasının yarattığı sorunlar
- zayıf anot kinetiği
- anotta çok sayıda reaksiyon olması
- reaksiyon ara ürünlerinin adsorplanarak anot katalizörünü zehirlenmesi
- hücre verimi ve güç yoğunluğu açısından halen düşük değere sahip olması ve geliştirme çalışmalarına daha fazla ihtiyaç duyması (Höhlein vd., 2000).

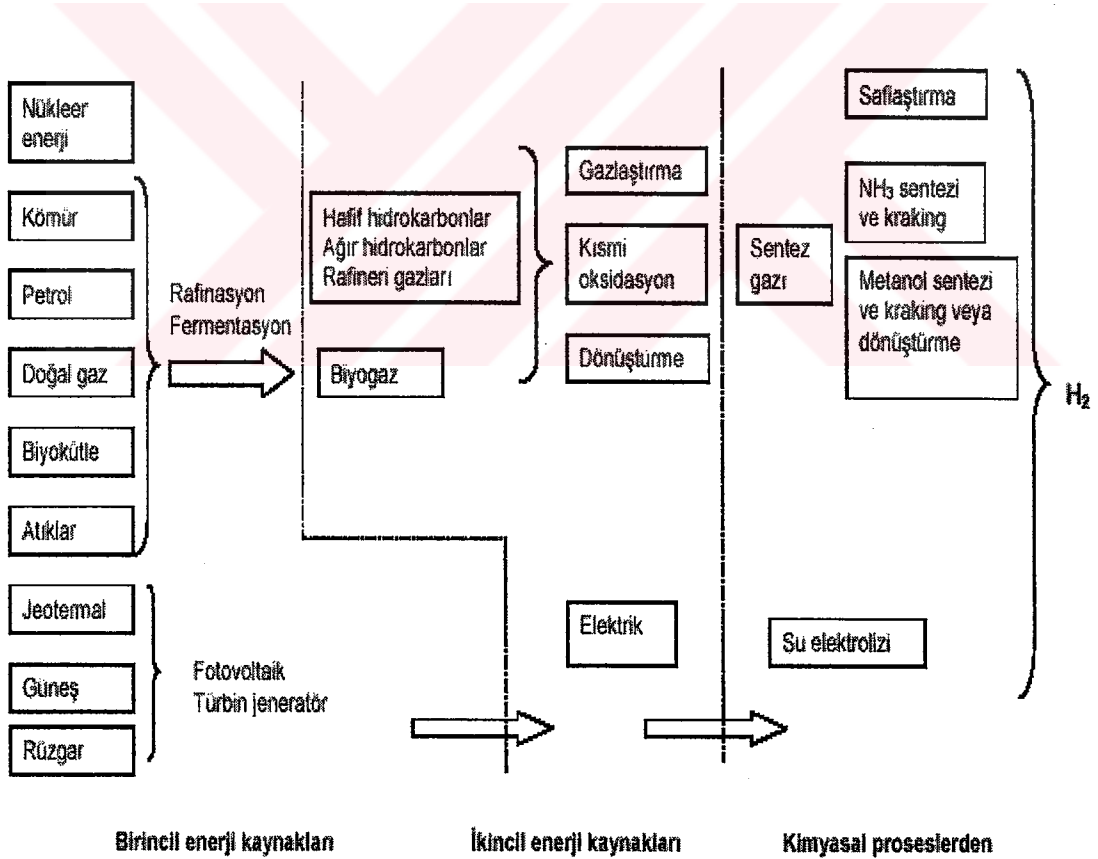
Polimer elektrolit membran esaslı DMYP güç üretimi için ümit verici teknik avantajlara sahiptir. Ancak DMYP'nin gerçek güç yoğunluğu, hidrojen beslenen geleneksel PEMYP'den düşüktür. Asıl problem metanolün elektro kimyasal reaksiyonunun kinetik olarak engellenmesidir. İlave olarak metanolün elektrolit içinden geçmesi ve katotta oksitlenmesidir. Metanol geçişi hücre sıcaklığı, yakıt derişimi ve akış hızı gibi parametrelerin iyileştirilmesiyle bu problemin giderilmesi mümkün olacaktır (Larminie ve Dicks, 2000).

### 3.2 Yakıt Dönüştürücüler

#### 3.2.1 Yakıt Pillerinde Kullanılan Alternatif Yakıtlar

Yakıt pil hücresinde genellikle doğrudan birincil enerji kaynağı kullanılmaz. Bu nedenle yakıt hidrojenin fosil kaynaklardan veya yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilmesi gerekmektedir. Gelecek için yenilenebilir kaynaklardan üretim, yakıt pilinin kullanımını yaygınlaştıracaktır. Gelecekte fosil yakıtların bitmesi ile pek çok ülkede yakıt ihtiyacı artacaktır. Kyoto çalışmasında elektrik ve ısının üretilmesi için yakıt pillerinin kullanımının ve hidrojenin yenilenebilir kaynaklardan sağlanmasının uygun olduğu bildirilmektedir (Hart, 2000). Yakıt pillerinde kullanılan hidrojenin üretilmesi için kömür, petrol ve doğal gaz, LPG, benzin, metanol/etanol, su, hidrürler, ve biyogaz gibi çok sayıda farklı kaynaklar yakıt olarak kullanılabilir (Şekil 3.9) (Brown, 2001).

Şekil 3.9'da görülen tüm seçenekler teknik ve ekonomik olarak yapılabilir değildir. Hidrojen üretiminde genellikle kısmi oksidasyon, sentez gazı üretimi veya elektroliz tercih edilmektedir.



Şekil 3.9 Farklı enerji kaynaklarından hidrojen üretimi.

Bu yakıtlardan otomotiv sektöründe kullanılacak yakıt pilleri için potansiyel yakıtlar hidrojen ve metanoldür. Bu yakıtlarla ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Otomotiv sektöründe kısıtlı kullanımı olan yakıtlara aşağıda kısaca değinilmektedir. Hidrojen daha ayrıntılı olarak verilecektir. Yakıt pillerinde yukarıda bahsedilen yakıtlar öncelikle farklı proseslerle hidrojen zengin besleme stoğuna dönüştürülmekte ve gerekli arıtma işlemlerinden sonra kullanılmaktadır. Bu yakıtların üretim, depolama vb. kullanım bilgileri ise Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Potansiyel yakıt pillerinin karakteristikleri [4].

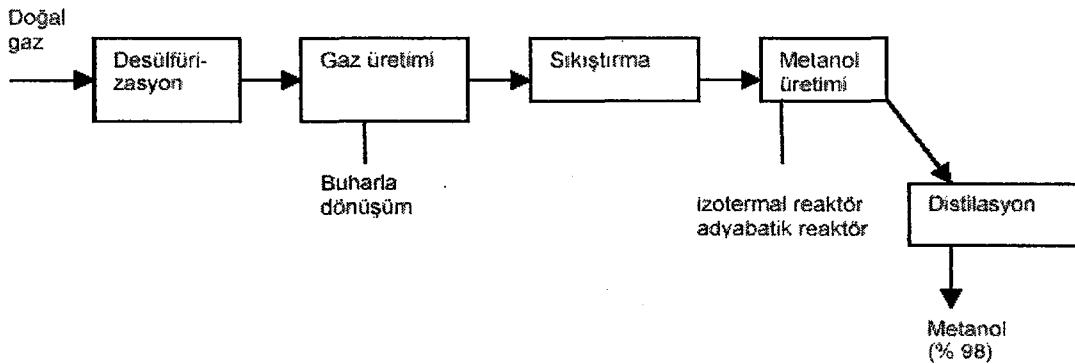
	Mevcut üretim	Depolama	Güvenlik	Dağıtım alt yapısı	Çevresel etki
İyileştirilmiş benzin	<ul style="list-style-type: none"> <li>Fazla miktarda üretim</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geleneksel depolama tankları</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük alevlenme noktası</li> <li>Teneffüs edildiğinde potansiyel olarak kanserojen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mevcut</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sera gazlarında azalma</li> <li>Benzinden daha az hidrokarbon ve SO<sub>2</sub> emisyonu</li> </ul>
Metanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bol doğal gaz kaynağından üretim</li> <li>Yenilenebilir olarak evsel biyokütleden üretilebilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lastik, plastik ve bazı metaller için korozif olabildiğinden özel depo gerektirir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toksik ve deri tarafından absorplanır</li> <li>Alevi görünür değil</li> <li>Güvenli işletim için eğitim gerekli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Çok sınırlı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kömürden üretildiği zaman yüksek sera gazı emisyonu</li> <li>Yenilenebilir kaynaklardan sıfır emisyon</li> </ul>
Etanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yenilenebilir olarak evsel biyokütleden üretilebilir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lastik, plastik ve bazı metaller için korozif olabildiğinden özel depo gerektirir</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Geniş alevlenebilirlik limiti</li> <li>Güvenli işletim için eğitim gerekli</li> <li>Metanol ve benzinden daha az toksik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Çok sınırlı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Yenilenebilir kaynaklardan sıfır emisyon</li> </ul>
Hidrojen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elektroliz</li> <li>Kömür, doğal gaz veya metanın buharına dönüştürülmesi</li> <li>Güneş enerjisi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sıkıştırılmış gaz tüpleri</li> <li>Sıvı yakıt tankları</li> <li>Metal hidrürler</li> <li>Karbon nano tüpler</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük alevlenme limiti</li> <li>Hızla dağılması</li> <li>Görünür olmayan alev</li> <li>Kokusuz ve renksiz</li> <li>Toksik değil</li> <li>Güvenli işletim için eğitim gerekli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Amaca yönelik yeni alt yapı ihtiyacı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elektrolizden üretildiği zaman sıfır emisyon</li> <li>Doğal gazdan üretildiği zaman düşük emisyon</li> <li>Yenilenebilir kaynaktan üretildiği zaman sıfır emisyon</li> </ul>
Doğal gaz	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bol stoklar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Basınçlı gaz tüplerinde depolanır</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Düşük alevlenme noktası</li> <li>Kanserojen değil</li> <li>Açık alanlarda havada dağılır</li> <li>Yüksek ısı verim</li> <li>Güvenli işletim için eğitim gerekli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Genişletilmeli</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sera gazlarında artış</li> <li>Yenilenebilir değil</li> </ul>

### 3.2.1.1 Doğal gaz (metan)

Doğal gaz yer altından çıktığı haliyle birçok bileşiği içermektedir. Önemli bileşen genellikle metandır. Bununla birlikte su, diğer hidrokarbonlar, hidrojen sülfür, azot ve CO<sub>2</sub>'de fazla miktarda olabilir. Taşımadan önce genellikle kirlilikler uzaklaştırılır. Tüm hidrokarbonlarda olduğu gibi doğal gaz da yakıt pillerinde kullanılmak için yakıt dönüştürücüye ihtiyaç duyar. Bu proste hidrojen atomları hidrokarbon molekülünden ayrılır ve elektrik üretmek üzere yakıt pilinde kullanılır. Kalan karbonlar O<sub>2</sub> ile CO<sub>2</sub>'e dönüşür. Sera gazı olarak bilinen bu gaz küresel ısınmaya katkıda bulunur. Metan biyokütleden üretilirse (atık organik malzemeleri kullanan yenilenebilir proses) biyokütle malzemesi olarak kullanılan bitki veya hayvan doğal olarak CO<sub>2</sub> üreteceğinden açığa çıkan bu CO<sub>2</sub> doğal karbon döngüsünü bozmaz. Doğal gaz da hidrojeninde olduğu gibi depolama problemlerine sahiptir. Doğal gaz hidrojenden daha ağır olduğu için depolamaya daha uygundur. Ancak basınçlı tanklar yine oldukça ağırdır. Sıvı doğal gaz daha yoğundur; ancak 100 °C'da tutulması gerekmektedir. Çoğu yerde doğal gaz boru hattı ile taşınmaktadır ve bu şekilde taşıma ve depolama ihtiyacı azalmaktadır. Boru hattı ile taşıma, güç üretimi için hareketsiz yakıt piline uygundur; ancak taşıtlar için kullanımı uygun değildir, basınçlı tüpler gerekir (Brown, 2001).

### 3.2.1.2 Metanol

Üretim tekniği ve CO<sub>2</sub> emisyonu ile metana çok benzer karaktere sahiptir. Metanol depolamada, taşımada önemli avantajlar sunmaktadır. Çünkü çevre sıcaklığında sıvıdır ve yoğundur. Metanolün benzine benzer şekilde dağıtımı da sağlanabilir. Benzinden az alevlenebilir özelliğe sahiptir ve kaza durumunda daha az tehlikelidir. Biyokütleden metanol üretimi için uzun yıllardır çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 3.10'de metanol üretimi için buharla dönüşüm prosesi gösterilmiştir.



Şekil 3.10 Metanol üretimi için doğal gazın buharla dönüşümü (Ogden, 2002).

Metanolün olası kullanımına, alt yapı eksikliği, metanolün sudaki çözünürlüğü ve toksikliği sorun oluşturabilir. Ancak yenilenebilir kaynaklardan üretilen metanol yakıt pilli otomobiller için tercih edilen yakıt olarak görünmektedir (Brown 2001).

### 3.2.1.3 Etanol

Naftanın ısıl parçalanmasından elde edilen etilenin hidrasyonu ile ticari olarak üretilir. Ayrıca biyokimyasal üretimi de söz konusudur (Brown, 2001). Daha basit molekül yapısına sahip olduğundan, yakıt pilinde kullanılmak üzere benzinden ve diğer bir çok hidrokarbonlardan çok daha kolay hidrojene dönüştürülebilmektedir. Etanol üretim birimlerinin modüler olması nedeniyle bu yakıtın yaygın kullanılması söz konusu olursa üretim birimlerinde kapasite artışı rahatlıkla ve kolaylıkla yapılabilecektir. Depolama ve taşımada diğer yakıtlara göre çok daha avantajlıdır. Etanol bir çok ülkede benzine karıştırıldığından etanolün son kullanıcıya ulaşabilecek altyapısı da hazırdır. Var olan benzin istasyonlarında yapılacak ufak değişikliklerle bu istasyonlar kullanılabilir. Ayrıca benzin satıcıları ve taşıyıcıları için de tanıdık ve hakkında deneyim sahibi oldukları bir maddedir (Semelsberger, 2004).

### 3.2.1.4 Benzin, dizel yakıtı ve jet yakıtı

Metan ve metanolün aksine benzin, dizel yakıtı ve jet yakıtı tek bileşik değildir. Bu yakıtlar birçok bileşen içerir ve petrol rafinerisinde ham petrolün işlenmesi ile fraksiyonlar olarak elde edilir. Çizelge 3.6'de yakıtların özellikleri verilmektedir (Brown, 2001). Günümüzde yakıt pilinde benzin kullanmak dünyada pek çok yerden sağlanabileceğinden tüketiciye belirgin avantajlar sağlar. Ayrıca benzin metanolden daha yüksek enerjiye sahiptir.

Çizelge 3.6 Benzin, dizel ve jet yakıtının özellikleri (Brown, 2001).

Yakıt	Molekül Ağırlığı	Alt ısı değeri, [kJ/mol]	Kaynama Nokatası, [°C]	Buharlaştırma Isısı, [kJ/mol]	Buarın özgül Isısı, [j/molK]
Benzin	100	4270	100	31	180
Dizel	190	8080	230	47	340
Jet Yakıtı	210	9030	245	50	370

Benzin, yakıt piline tüketicinin adapte olması için uygundur ve emisyonları azalacaktır. Benzinli yakıt pili sisteminde su, CO<sub>2</sub> ve bir miktar SO<sub>2</sub> oluşmaktadır. NO<sub>x</sub>, partiküller ve yanmamış hidrokarbonların kirliliği ortadan kalkacaktır. Fakat benzin fosil yakıttır ve yenilenemez bir yakıt türüdür. Petrol rezervlerinin tükenmesi ile petrol krizi ortaya çıkacaktır. Ayrıca benzin yüksek alevlenme özelliğine sahiptir ve çoğu aracın yanmasına neden olmaktadır. Benzinin kaza ile dökülmesi toprak ve yer altı suyunu kirletmektedir. Bu nedenle ulaşım alanındaki yakıt pillerinde benzin kullanımı tartışma konusudur. Benzin alt yapı tesislerini değerlendirmek ve metanolü kullanmak amacıyla bu iki yakıtı kullanabilen esnek yakıtlı yakıt dönüştürücüler geliştirilmektedir.

### 3.2.1.5 Diğerleri (nafta, pentan, vb.)

Diğer hidrokarbonlar da özel yakıt dönüştürücü sistemleri ile yakıt pili sistemlerinde kullanılabilir. Bu yakıtların çoğunun pahalı olması veya kolayca elde edilememesi bir çok uygulamada kullanımını engeller. Bazı durumlarda kolayca da elde edilmesi mümkündür. Bununla birlikte farklı hidrokarbonlar depolama, güvenlik, kirlilik ve çevre açılarından farklı avantaj ve dezavantajlara sahiptir (Brown, 2001).

### 3.2.2 Hidrojen

Hidrojen elektroliz ile sudan da elde edilebilmesi nedeniyle sonsuz bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1920'lere kadar inmektedir. Son 15 yıl içerisinde hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otolara, otobüslere uygulanarak tanıtımları yapılmıştır. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilen olup, bunlar çoğunlukla enjeksiyonlu motorlardır. Dizel motorlarda hidrojen enjeksiyonu ön yanma odasına yapılırken Otto motorlarda doğrudan yanma odasına yapılmaktadır. Bu motorların hem iki hem dört zamanlı olanları vardır. Son yıllarda hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz sistemli Otto motoru gibi uygulamaları denenmektedir (Egeback ve Bucksch, 2000).

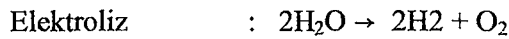
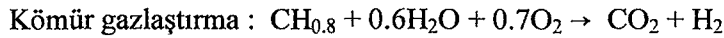
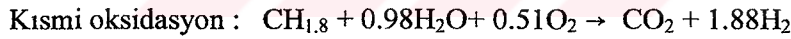
Hidrojenin yanma ısısı oldukça yüksektir ve zehirli etkisi yoktur. Yanma sonucunda ise sadece su buharı meydana gelir. Özetle yakıt pilinde hidrojen kullanımının 3 önemli avantajı vardır: verim, ekonomi ve sıfır emisyon. Ancak saf hidrojen yakıt pili için en iyi yakıt olmasına karşın çok difüzyon olmasından dolayı dağıtım ve depolama güçlükleri yakıt pilli otomobillerde kullanımı güçleştirmektedir (Brown, 2001).

Yakıt pilinde hidrojen kullanımı özellikle düşük sıcaklıklarda çok etkindir. Bu nedenle yakıt pili işletimi en iyi  $\leq 100$  °C'de gerçekleşir. Oluşan atık ısı, ortam ısıtma ve evsel amaçlar için uygundur. Metanın doğrudan oksidasyonu yüksek sıcaklıklarda da etkin olduğu için oluşan atık ısı pek çok amaçla kullanılabilir (Hart, 2000).

Hidrojen üretimi için ticari yol doğal gazın buharla hidrojen ve CO'e dönüştürülmesidir. Düşük ve yüksek sıcaklık su-gaz değişim reaksiyonu ile daha fazla hidrojen üretilmektedir.

### 3.2.3 Yakıt Pilleri için Yakıtlardan Hidrojen Üretim Metodları

DMYP hariç diğer yakıt pili türlerinde doğal gaz, propan, benzin, dizel ve metanol gibi yakıtlar bir yakıt işlemcide hidrojene dönüştürüldükten sonra kullanılmaktadır. Hidrojene dönüştürme işlemi yakıt pil sisteminde yapılabildiği gibi merkezi bir birimde gerçekleştirildikten sonra hidrojen yakıt pili sistemine farklı yöntemlerle taşınabilir. Hidrojen başlıca buharla dönüştürme, kısmi oksidasyon, kömür gazlaştırma ve su elektrolizi ile üretilmektedir. Metanolün hidrojene buharla dönüşümü ve diğer yakıtlardan (doğal gaz,benzin, dizel yakıt, jet yakıtı ve etanol) hidrojen üretilirken,oluşan CO'i uzaklaştırmak gerekir. Bunun için su gaz değişim reaktörleri gereklidir. Genel hidrojen üretim prosesleri için (su-gaz değişim reaksiyonları ile birlikte) aşağıda toplu reaksiyonlar verilmiştir.



Bununla birlikte birincil yakıttan yakıt pili hidrojeni üretimi için iki tür reaksiyon yaygındır. Bunların ilki buharla dönüştürme, ikincisi kısmi oksidasyondur. Yakıtlardan tek başına buhar dönüşümüyle yaklaşık % 70-80, tek başına kısmi oksidasyonla yaklaşık % 35-45 hidrojen elde edilebilmektedir. ABD'de endüstriyel hidrojen üretimi doğal gazın buharla dönüşümüyle yapılmaktadır.Buharla dönüştürmede birincil yakıtla su buharı reaksiyona girer ve CO, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşur.Buharla dönüştürme endotermik bir reaksiyondur ve ısı gerektirir. Kısmi oksidasyonda birincil yakıt oksijen ile reaksiyona girer. Kısmi

oksidasyon ekzotermidir, enerji gerektirmez. Bununla birlikte oluşan ısı uzaklaştırılmalıdır. Aşırı sıcaklık artışı önlemek için genellikle beslemeye buhar eklenir ve böylece hem iki prosesle hidrojen üretilir hem de buharla dönüştürme için gereken enerji sağlanır (ototermal dönüşüm). Birincil yakıtlardan merkezi birimlerde hidrojen üretim prosesleri aşağıdaki bölümlerde detaylı olarak verilmiştir.

### 3.2.3.1 Buharla Bozunum

Doğal gazın buharla dönüşümü prosesi ile metanol ve hidrojen üretimi şekil 3.10'de görülmektedir (Amphlett vd.,1995). Hidrokarbonlar buharla dönüştürülerek, hidrojen ve sentez gazı üretiminde kullanılır. Hidrokarbonların buharla dönüştürülmesi 727-877 °C aralığında ve Ni katalizör varlığında gerçekleştirilir (Brown, 2001).

Buharla dönüştürme ve kısmi oksidasyon prosesi ile ~% 10 CO içeren bir gaz üretildiğinden yüksek saflıkta hidrojen üretimi için bu prosesler su-gaz değişim reaksiyonu ile birlikte gerçekleştirilmektedir. Böylece CO derişimi genellikle 10 ppm'e inmektedir. Buharla dönüşüm doğal gaz veya metanolden hidrojen üretimi için bilinen en iyi metottur.

Metanolün buharla dönüşümü:



Metanol kolayca taşındığı ve depolandığı için doğal gazın mevcut olmadığı alanlarda hidrojen üretimi için uygundur. Metanol ve su buharı karışımı geçiş metal oksit türü katalizör ile ve 250°C 'de hidrojene dönüştürülür. Reaksiyon ürünü % 67 hidrojen, % 21 CO<sub>2</sub>, % 10 su ve % 1-2 CO içerir.

Çizelge 3.7 Çeşitli yakıtlar için buharla bozunum reaksiyonları (Sterchi, 2003).

Yakıt Tipi	İdeal Reaksiyon	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	$\Delta H^0$ (kJ)
Metan	$\text{CH}_4 + 2.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4.\text{H}_2 + \text{CO}_2$	700-800	165.0
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$	200-300	49.0
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6.\text{H}_2 + 2.\text{CO}_2$	700-800	172.9

### 3.2.3.2 Kısmi Oksidasyon

Kısmi oksidasyon ticari olarak kullanılmaz. Ancak buharla dönüşüm prosesi ile birlikte kullanılır. Bu proste oksijen ve hava, kontrollü olarak yüksek sıcaklıkta yakıt ve buhar ile karıştırılır. Diğer taraftan kısmi oksidasyon fuel oil, dizel gibi daha ağır yakıtlar kullanılabilirdiğinden daha avantajlıdır. Kısmi oksidasyon hızlı bir prostedir, küçük reaktör hacimleri yeterlidir ve işletmeye alınması hızlıdır. Aksine buharla dönüşüm yavaş bir prostedir, büyük reaktör gerektirir ve daha yüksek verime sahiptir. Kısmi oksidasyonda normal olarak reaksiyon sıcaklıkları daha yüksektir. Kısmi oksidasyon prosesi daha hızlı olduğu için yakıt pilinin daha hızlı devreye alınmasını sağlar. Doğal gaz veya metanın kısmi oksidasyonu 1250-1350 °C'de gerçekleşir. Oysa daha yüksek hidrokarbonların kısmi oksidasyonu 900-1650 °C aralığında gerçekleşir (Brown, 2001).

### 3.2.4 Seyir Halinde Hidrojen Üretiminin Önemi :

Yakıt işleme birimindeki son basamak karışımdaki CO'in daha düşük derişimlere ve diğer yakıt akımlarını yakıt pil modülünü bozmayacak düzeylere temizlenmesidir. Tipik olarak değışim reaktöründen çıkan akımda % 1 (veya 10000 ppm) CO bulunmaktadır ve PEMYP'de kullanılabilmesi için 50 ppm düzeyine kadar temizlenmesi gerekmektedir. Çizelge 3.8'da gaz yakıtın içindeki temel bileşenlerin çeşitli yakıt pilleri üzerindeki etkisi verilmektedir.

Çizelge 3.8 Temel yakıt bileşenlerinin çeşitli yakıt pilleri üzerindeki etkileri.

Gaz Bileşen	FAYP	EKYP	KOYP	PEMYP
H <sub>2</sub>	Yakıt	Yakıt	Yakıt	Yakıt
CO	Zehir (>0.5 %)	Yakıt <sup>a</sup>	Yakıt	Zehir (>10 ppm)
CH <sub>4</sub>	Seyreltici	Seyreltici <sup>b</sup>	Yakıt <sup>a</sup>	Seyreltici
CO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O	Seyreltici	Seyreltici	Seyreltici	Seyreltici
S <sup>c</sup>	Zehir (>50 ppm)	Zehir (>0.5 ppm)	Zehir (>1.0 ppm)	Veri yok

a: Gerçekte, CO suyla H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub>'ye dönüşür, ve CH<sub>4</sub> suyla H<sub>2</sub> ve CO'te yakıtın elektrolitle kullanılmasından daha hızlı dönüşür.

b: EKYP'de içsel yakıt dönüşümünde yakıt.

c: H<sub>2</sub>S ve COS olarak.

Hidrojenin depolama ve dağıtım sorunları çözümlenmedikçe yakıt pil sistemleri başka

yakıtlardan hidrojen üretim sistemlerini kullanacaktır. Metanolün buharla dönüşümü ve kısmi oksidasyonu orta sıcaklıkta gerçekleşmeleri, diğer yakıtlardan yüksek verimli olması, metanolün birincil yakıtlardaki kirliliklere sahip olmaması ve kolay taşınabilir olması nedeniyle otomotiv uygulamaları için iyi bir adaydır (Brown, 2001).

Araç üzerinde hidrojen üretimi gerçekleştirildiğinde yakıt hidrokarbonların dağıtımında mevcut alt yapı kullanılabilir veya az miktarda değişiklik gerektirir. Mevcut altyapı, hidrojeni dağıtabilecek duruma gelinceye kadar (taşıtlar için hidrojen dolun merkezleri şimdiki benzin istasyonları gibi yaygınlaşmaya kadar) metanolün bir geçiş dönemi yakıtı olarak, hidrokarbonlarda seyir halinde bir dönüştürücü ile hidrojen üretiminde kullanılması, dünyanın hidrojen enerjisine geçişinde; toplumun buna hazırlanmasında kuşkusuz psikolojik bir önemi de vardır.

### 3.3 Hibrit Araç Teknolojileri

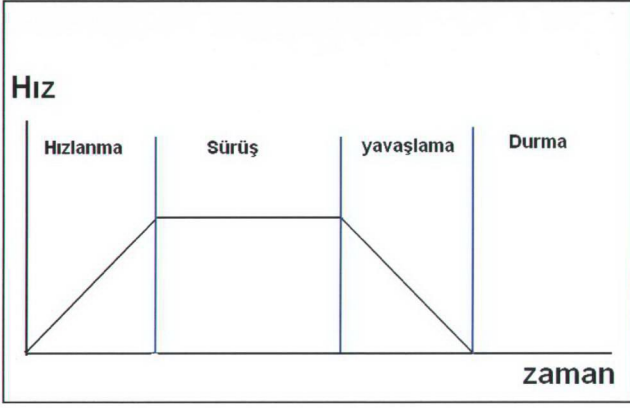
Bir hibrit araç kısaca, “iki güç kaynağına sahip araçtır” diye tanımlanabilir. Genellikle bu güç kaynağından biri gücünü yakıttan alırken, diğeri, yolculuk sırasında çeşitli adımlarda fazladan güç sağlayan depolanmış enerjiden beslenir. Bu depolanmış enerji, yakıt güç kaynağından tekrar doldurulabilir (Jefferson ve Barnard, 2002).

Birincil güç kaynağını, konvansiyonel araçlara göre daha küçük olan içten yanmalı motor yada bir yakıt pili ünitesi, ikincil kaynağı ise bir depolama-yardımcı güç ünitesi oluşturmaktadır. Hibrit aracın avantajı, ikinci güç ünitesinin varlığından dolayı ana güç ünitesinin daha küçük boyutlarda olması dolayısıyla yakıt tüketimi ve zararlı gaz emisyonlarının minimuma indirilebilmesidir. Etkin bir hibrit araç tasarımı kullanılan güç ünitelerinin optimizasyonu ile sağlanır (Jefferson ve Barnard, 2002).

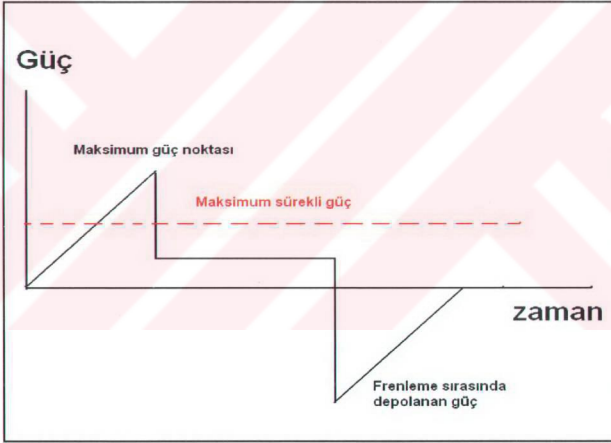
#### 3.3.1 Hibrit araçların çalışma prensipleri

Esas itibariyle hibritli sistemde ana motor geleneksel taşıtlarınkinden daha küçüktür. Bunun sebebi maksimum motor gücünün bir kısmının normal olarak yolculuğun büyük bir bölümünde kullanılması ve yokuş, tepe gibi fazladan güç gerektiren durumlarda gerekli gücün depolanmış enerjiden karşılanmasıdır. Enerji depo kapasitesi, fren sisteminden dolayı kaybolan enerjinin tekrar alınıp kullanılmasını sağlar (Klouz vd., 2001).

Hibrit düzenin avantajları, hibrit güç sisteminin basit, kısa, başlama-bitiş yolculuk döngüsüyle anlaşılabilir. Şekil 3.11 ve 3.12’de ideal güç ve hız zamanına göre tipik bir otomobil davranışı görülüyor (Jefferson ve Barnard, 2002).



Şekil 3.11 Bir otomobil için ideal hız profili.

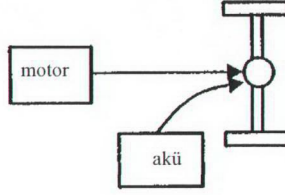


Şekil 3.12 Otomobil çekiş sistemi için teorik güç gereksinimi.

Güç-zaman grafiğinden, yüksek gücün yolculuğun sadece kısa bir bölümünde kullanıldığı görülmüyor. Tipik hibrit araçta güç yolculuk için yeterince depolanmalı, geniş enerji depolu hibritlerde ise hızlanma sırasında ek güç depo aygıtından alınacağı için bu güç azaltılır.

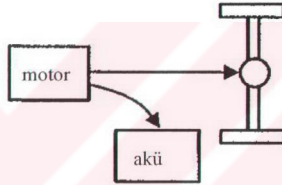
Şekil 3.13 hızlanma sırasında hibrit düzenin davranışını şematize etmektedir. Küçük motor daha devamlı güç ayarında ve yerini aldığı geniş motordan daha yüksek güç yüzdesiyle çalışmalıdır. Güç fazlası aküden sağlanır. İçten yanmalı motorlarda bu, büyük oranda verimi artırır.

çalışmalıdır. Güç fazlası aküden sağlanır. İçten yanmalı motorlarda bu, büyük oranda verimi artırır.



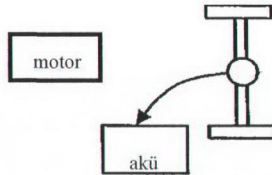
Şekil 3.13 Aracın hızlanma devresinde enerji akışı (Jefferson ve Barnard, 2002).

Şekil 3.14'de olduğu gibi hareket sırasında ana güç kaynağındaki bazı yedek güç kapasiteleri depo aygıtına enerji gönderir. Güç fazlası aküde depolanmak için kullanılır.



Şekil 3.14 Sürüş devresinde enerji akışı (Jefferson ve Barnard, 2002).

Şekil 3.15'de görüldüğü gibi yavaşlama sırasında güç gereksinimi negatiftir. Bu, fren sisteminin soğurduğu enerji anlamına gelir. Bir hibrit araçta, bu enerjiyi frende ısı olarak harcama yerine enerji depolama aygıtı enerji soğurmak ve enerjiyi tekrar döngüye vermek için kullanılabilir. Bunun için yakıt tüketimi azaltılır. Depolama aygıtı olarak akü kullanan bir araçta tekerlekler, depo ünitesine akım sağlayan ve fren direnci oluşturan elektrik jeneratörü ile bağlantılıdır.



Şekil 3.15 Frenleme devresinde enerji akışı (Jefferson ve Barnard, 2002).

Hibrit düzeninin başka yararları da vardır; örneğin trafik kazalarında duran ana motoru hızlı bir biçimde yeniden çalıştırma imkanı sağlar.

Hibrit itici güç sisteminin ilk güç miktarı ve enerji depo aygıtı olarak katkısı vardır. İlk nesil yolcu arabaları içten yanmalı motor ve akü kullanıyorlardı ama bu uzun vadede başarı olasılığı olmayan bir tercih olarak kaldı (Jefferson ve Barnard, 2002).

Hibrit sisteminin avantajları:

- Frenleme esnasında açığa çıkan potansiyel enerji depolanabilir. Enerji kazancı ~% 22 dir.
- Ana güç kaynağının (içten yanmalı motor,yakıt pili) hacmi, hibrit olmayan sistem göre daha küçüktür.
- Ana güç kaynağı sabit yüklemde çalışır bu da yüksek verime neden olur.
- Yakıt pilinin ilk çalışması esnasında ortaya çıkan ısınma problemi yardımcı güç ünitesinin varlığından dolayı ortadan kalkar.
- Araç,ani güç gereksinimine hızlı yanıt verir.
- Motor gürültüsünü azaltır

Tüm bu etkiler nedeniyle hibrit sisteminde enerji depolama verimliliğinden kaynaklanan yakıt kazancı aşağıda görülmektedir (Jefferson ve Barnard, 2002).

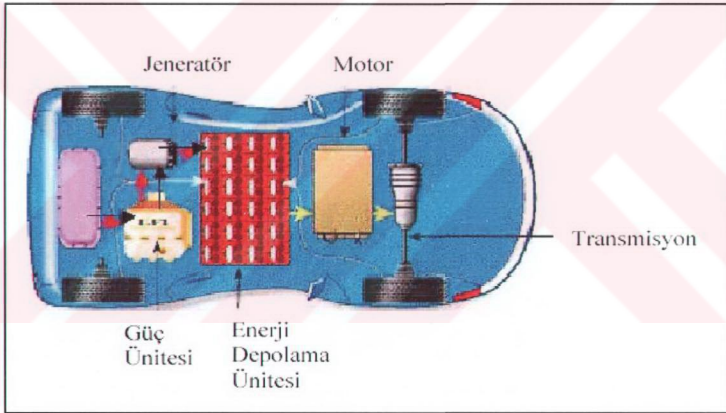
Çizelge 3.9 Enerji depolama verimliliğinin yakıt tüketimi üzerindeki etkisi.

Enerji depolama verimliliği %	Kullanılan Enerji (kJ)	Hibrit olmayan sisteme göre yakıt kazancı
100	151	42
81	193	26
64	223	14
49	243	6
Maksimum kinetik enerji		125kJ
Tekerleklerdeki kayıplar		76 kJ
Aerodinamik kayıplar		37 kJ

depolama-yardımcı güç ünitesi oluşturmaktadır. Hibrit aracın avantajı, ikinci güç ünitesinin varlığından dolayı ana güç ünitesinin daha küçük boyutlarda olması dolayısıyla yakıt tüketimi ve zararlı gaz emisyonlarının minimuma indirilebilmesidir. Etkin bir hibrit araç tasarımı kullanılan güç ünitelerinin optimizasyonu ile sağlanır. İki basit hibrit araç konfigürasyonu vardır (Klouz vd., 2001).

### 3.3.2.1 Seri Hibrit Araç Sistemleri

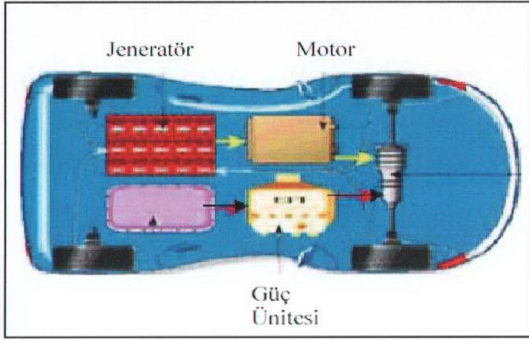
Güç, depolama ünitesinden sağlanır, bu ünite de devamlı olarak şarj edilebilmektedir. Araç motoru ile sürüş sistemi arasında mekanik bir bağlantı yoktur. Enerji depolama ünitesi, motor-jeneratör seti tarafından şarj edilir. Güç akü ve sürüş motoru arasında paylaşılır. Motor, jeneratör gibi davranarak frenleme esnasında açığa çıkan enerjiyi aktye depolar. Seri hibrit araçlar 1970'lerde elektrikli araç olarak geliştirildi ve araçta motor/jeneratör ünitesi gereken güç fazlasının temini için eklendi (Klouz vd., 2001).



Şekil 3.16 Seri hibrit Aracın Yapısı (Egeback ve Bucksch 2000).

### 3.3.2.2 Paralel Hibrit Araç Sistemleri

Klasik dizel ya da benzin motoru tekerlekleri mekanik olarak bağlıdır. Ancak motor hacmi konvansiyonel araçlara göre daha küçüktür. Akü ve elektrik motoru/jeneratör ünitesi mekanik olarak sürüş sistemine bağlıdır. Güç, araç motorundan sağlanır ve motor optimum yüklemde çalıştırılır. Motor hacmi; sistem tipi, enerji depolama ünitesinin ve verime bağlı olarak % 60'ın üstünde azaltılabilir. Paralel sistemin avantajı, konvansiyonel araçlardaki mekanik sisteme uygulanabilir olmasıdır (Klouz vd., 2001).



Şekil 3.17 Paralel Hibrit Aracın Yapısı (Egeback ve Bucksch 2000).

### 3.3.3 Yakıt Pilli Hibrit Araçlar

Araçların yenilenebilir ve alternatif yakıtlar kadar konvensiyonel yakıtlarla da temiz ve verimli bir şekilde çalıştırılabilmesi istenmektedir (DOE, 2000). Yakıt pilleri teknolojisindeki hızlı ilerleme karşısında, otomotiv endüstrisi bu teknolojiyi ticarileştirmeye yoğunlaşmıştır. Emisyon miktarının azaltımı, yüksek verimi ve uygulanabilirliği ile yakıt pilleri, klasik içten yanmalı motorlara karşı güçlü bir rakip olarak ortaya çıkmaktadır. Yakıt pili sistemi ağırlık, hacim, güç yoğunluğu ve aracın çalışmaya başlama süresi bakımından günümüz içten yanmalı araçlarla rakip olabilecek şekilde dizayn edilmelidir. Diğer gereksinimler ise; yüksek performans, iyi bir yakıt ekonomisi ve güvenlidir. Ayrıca, maliyet ve servis ömrü de çok önemli parametrelerdir. Yakıt pilli taşıtların bazı avantajları (Höhlein vd., 2000) :

- Yüksek elektrik verimi
- Çok düşük/sıfır lokal emisyon
- Mekanik titreşimin olmaması
- Düşük bakım gereksinimi
- Hızlı devreye alma, çabuk hızlanma
- Etkin enerji sağlama.
- Yakıt pil modülünün modüler tasarımından dolayı yüksek esneklik .

Yakıt pilli araçlar; yakıt pili elektrik araçlar (FCEV) ve yakıt pilli hibrit araçlar (FCHV) olarak sınıflandırılabilir. Yakıt pilli elektrikli araç, güç kaynağı olarak yalnızca yakıt pili ünitesi kullanır. Klasik elektrikli taşıtlardaki aküler gibi, araç sürüş sistemi elektriği doğrudan yakıt pillerinden alır. Sürüş sistemi, bir dönüştürücü ile yakıt pillinden sağlanan elektriği, DC formundan AC formuna dönüştürerek AC motoruna güç sağlar. Transmisyon ünitesi de,

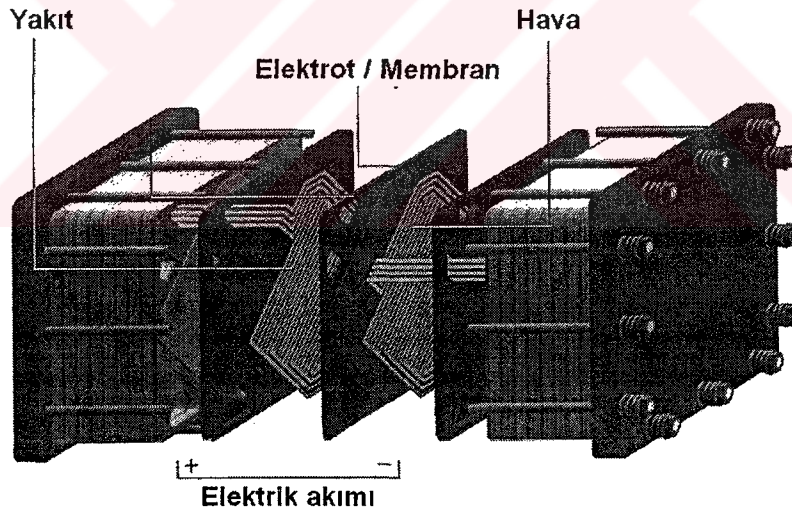
ünitesi kullanır. Klasik elektrikli taşıtlardaki aküler gibi, araç sürüş sistemi elektriği doğrudan yakıt pillerinden alır. Sürüş sistemi, bir dönüştürücü ile yakıt pilinden sağlanan elektriği, DC formundan AC formuna dönüştürerek AC motoruna güç sağlar. Transmisyon ünitesi de, motor gücünü tekerleklere taşır.

FCEV araç elektrik çekiş sistemi oldukça sessiz ve yüksek verimle çalışır. Elektrik motoru, yüksek torkta, sarsıntısız bir hızlanma sağlar ve içten yanmalı motora nazaran daha seyrek vites değişimine ihtiyaç duyar. Yakıt pilli araçların çoğu saf hidrojene ihtiyaç duyar, bu da hidroje depolama sorununu doğurmuştur (Edinger ve Kaul, 2003).

Hibrit dizaynın bir avantajı, daha küçük boyutta ve dolayısıyla daha düşük maliyette bir birincil güç kaynağı kullanılabilmesidir. Bu da araçta kullanılacak yakıt pilli ünitesinin boyutlarının küçülmesini ve ticari olarak aracın üretim maliyetinde azalmaya neden olacaktır.

### 3.3.3.1 Hibrit Araçlarda Yakıt Pillerini Kullanımı

Kullanılan elektrot tipine göre çeşitli isimler alan yakıt hücre tipleri arasında birim hacim başına üretilen güç miktarı en yüksek olan değişken proton membranlı yakıt pili (PEM) oldukça sık kullanılmaktadır.



Şekil 3.18 Yakıt pili hücresi (Kalhammer, 1998).

Otomotiv uygulamaları için doğrudan metanol yakıt pilleri (DMYP) de uygun bir seçenektir ancak PEM yakıt pili otomobilde kullanım için diğer yakıt pilleri içinde en elverişli olanıdır. Bunun nedenleri:

- PEM modülü normal sıcaklık şartlarında kolayca işletmeye alınabilir ve 100 °C nin

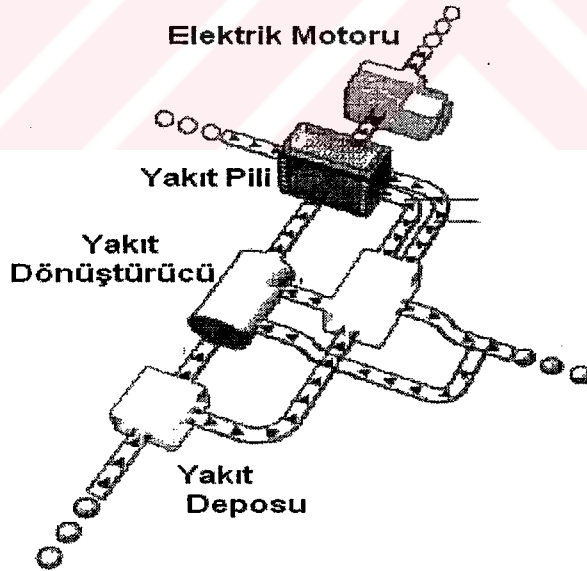
altındaki sıcaklıklarda çalışabilir.

- Yüksek güç yoğunluklarından dolayı PEM modüllerinin boyutları daha küçüktür ve araçta paket olarak monte edilebilir.
- Diğer yakıt pili çeşitlerine göre daha basit yapısından dolayı bakımı daha kolay yapılabilir.
- Araçta doğal olarak oluşan sarsıntı ve titreşimlere karşı kompozit yapısı nedeniyle dayanıklıdır.

Bunların yanında PEM yakıt pillerinin başlıca iki dezavantajı bulunmaktadır:

- CO pem modülünün yapısına zarar verdiği için yakıt içindeki CO konsantrasyonu 10 ppm'in altında olmalıdır
- Katalizör olarak pahalı ve sınırlı rezerve sahip olan Platin katalizör gerektirmektedir (Cropper vd., 2003).

Yakıt pilinde gazlaştırılmış hidrojen ihtiyacına alternatif olarak en pratik çözüm sıvı yakıtın doğrudan kullanımı ile sağlanabilmektedir. DMYP, geleneksel Metanol Dönüştürücü/PEMYP kadar etkindir. Fakat DMYP herhangi bir yardımcı birim içermemektedir. Ticari olarak yapılabilir DMYP'nin gelişimi PEMYP ünitesinden konstrüksiyon ve işletim açısından daha basittir. Ancak, DMYP güç yoğunluğu, hidrojen beslenen geleneksel PEMYP' den düşüktür.



Şekil 3.19 Yakıt akış diyagramı (Kalhammer, 1998).

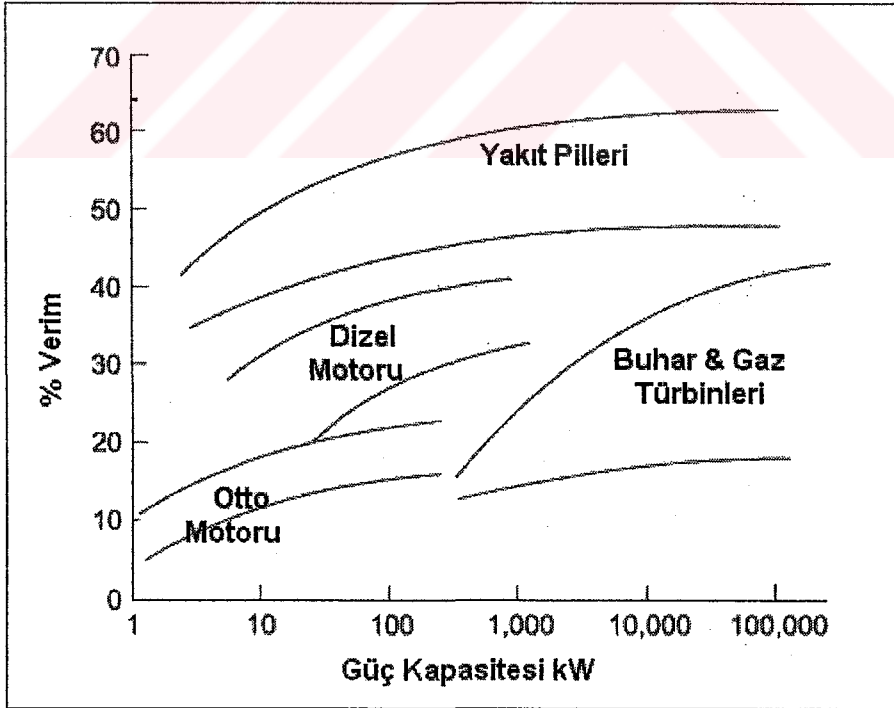
Yakıt pili toplam sistem verimliliği, hidrojen üretim verimliliği ile yakından ilişkilidir. Eğer hidrojen rüzgar, güneş, dalga vb. gibi yenilenebilir enerji ile hem üretilirse toplam verim

artacak,hem de çevresel zarar minimuma indirilebilecektir. Ayrıca yenilenebilir kaynakların kullanımı petrole olan bağımlılığı da azaltacaktır.Hidrojen yakın geleceğin vazgeçilemez yakıtı konumundadır ve yakıt pilleri de yüksek verimleri ile hidrojeninin otomobillerde kullanımını oldukça cazip hale getirmiştir. Yapılan son çalışmalarla yakıt pili üniteleri, otomobillere rahatça uygulanabilecek boyutlara getirilmiştir. Ortalama yakıt pili güç yoğunluğu 1,3 kW/lt. spesifik gücü ise 0,5 kW/kg civarındadır. Aynı güçte bir içten yanmalı motor ile boyut olarak rekabet edebilir durumdadır.

Yakıt pilli araçlar klasik elektrik araç sistemine sahiptirler, bu yüzden hibrit formuna dönüştürmek amacıyla yüksek kapasiteli akü ünitesi ya da diğer depolama ünitelerinin eklenmesi fazladan bir karmaşıklığa neden olmayacaktır (Jefferson ve Barnard, 2002).

### 3.3.3.2 Yakıt Pili Araçların Diğer Araç Sistemleri ile Karşılaştırılması

Yakıt pili sistemi, içten yanmalı motorlardaki Carnot çevrim sistemi yerine kimyasal reaksiyon üzerinden yürür, dolayısıyla termal sıkışma prosesi olmaz. İçten yanmalı motorlar tüm yük çalışmada,yakıt pili sürüş sistemi ise kısmi yük çalışmada verimlidir (Şekil 3.20), bu nedenle yakıt pilli araçlar ilk olarak kompakt yolcu arabaları için üretilmiştir. Bu tür arabalar,kısa mesafeli sürüşler için dizayn edilmiştir ve yakıt pili yüksek etkinlik değerine daha düşük hızlarda ve kısa mesafeli sürüşte ulaşır .



Şekil 3.20 Yakıt pilli ve içten yanmalı motorlu araçların karşılaştırılması (Vielstich, 2003).

Yakıt pilli otomobiller salt akülü elektrik araçlara göre daha çekicidir. Akülü araçların avantajlarını sunmaları yanında, yakıt pilli araçlar daha çabuk yakıt ikmal yapıp ikmal aralığını artırırlar. Yakıt pilli arabalar, içten yanmalı motorlu araçlara göre daha az bakım gerektirirler ve daha sessizdirler. Aynı zamanda standart bir motora göre daha az hareketli parçası bulunur. Bir değişken proton membranlı yakıt pilinin (PEMYP) işletim ömrü, aracın ömründen daha uzundur. Yakıt hücreli araba hurdaya çıktığı zaman tümüyle geri kazanım mümkündür. Otomotiv uygulamalarında yakıt pilleri düşük emisyonları ve yüksek verimleri nedeniyle tercih edilmektedir. Otomobillerdeki benzin motorunun verimi yaklaşık %13-25 dir. Yakıt pili günümüzde otomobillerde ve diğer taşıtlarda % 40-60 verimle kullanılabilir. Çizelge 3.10 'da yakıt pilleri ve içten yanmalı motorların özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Çizelge 3.11'de ise taşıtların ağırlıkları karşılaştırılmaktadır. Yakıt pilli arabaların toplam ağırlığını azaltmak üzere çalışmalar yapılmaktadır. Gelecekte taşıtın ağırlığı alüminyum veya kompozit malzemelerin kullanımı ile azalacaktır. Geleceğin kompozit malzemeler ile yapılmış yakıt pilli arabasının 800 kg civarında olması beklenmektedir.

Çizelge 3.10 Yakıt pilleri ve içten yanmalı motorların özellikleri (Westbrook, 2001).

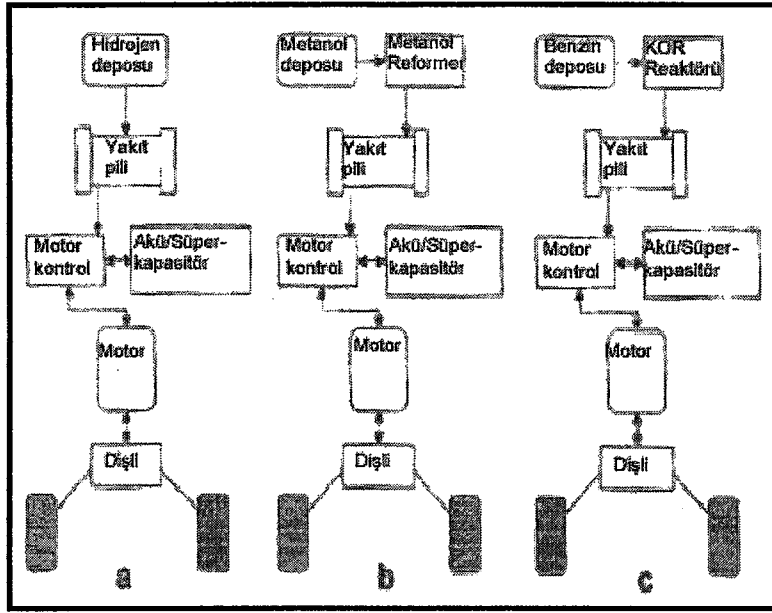
	<b>Yakıt Pili</b>	<b>İçten Yanmalı Motor</b>
<b>Verim</b>	% 40-60	% 15-18
<b>Emisyon</b>	Su buharı	CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , HC ,PM, CO <sub>2</sub>
<b>Yakıt</b>	Yakıt dönüştürücü birimi bulunan yakıt pillerinde,benzin, doğal gaz, propan vs. gibi yakıtlar kullanılabilir.	Alternatif yakıtları kullanım, özel tasarım gerektirir, bu da hem araç maliyetini arttır, hem performansı düşürür.
<b>Transmisyon</b>	Gerekli değil	Kompleks transmisyon gerekli
<b>Bakım</b>	Periyodik bakım, filtre ve soğutucu vs. değişimi.	Sabit yağ değişimi, soğutucu, hortum, kayış değişimi, transmisyon servisi
<b>Ağırlık</b>	Hafif ve kompakt	Ağır metal bileşenlerden yapılır ve ağır yardımcı bileşenler gerektirir.

Yakıt pilli otobüslerin ilk yatırım fiyatı geleneksel otobüslerden iki kat fazladır. Ancak US Department of Energy çalışmalarına göre yakıt pilli otobüslerin performansı dizel otobüslerine eşdeğerdir, emisyonları ise çok daha düşüktür. % 25 daha az yakıt kullanımıyla % 25 daha yüksek verim sağlanabilmektedir. Yakıt pilli otobüslerin enerji dönüşüm verimi içten yanmalı motorlu otobüslerden daha yüksektir (~ % 40 - 60). Böylece km başına işletim maliyeti daha düşük olur. Yakıt pilli otobüslerin çekiş gücü de içten yanmalı motordan daha yüksektir.

Çizelge 3.11 Farklı taşıtların ağırlıkları (Ekdunge ve Raberg, 1998; Boettner, 2002).

	Yakıt Pili		İçten Yanmalı Motor
	Hidrojen	Metanol	Benzin
Motor ve Transmisyon	1130	1130	1130
Motor	65	65	250
Tranmisyon / vites	25	25	70
Yakıt Pili	262	262	-
Dönüştürücü	-	75	-
Yakıt Tankı	50	20	-
Akü	123	123	-
Güç Elektronik Sist.	30	30	-
Kompresör Sist.	25	25	-
Toplam (kg.)	1710	1755	1450

Ulaşım için düşük sıcaklıkta çalışan, hızlı devreye alma özelliğine sahip ve kompakt tasarımı PEMYP'i açık avantajlar sağlamaktadır. Enerji dönüşüm verimi içten yanmalı motorların Otto ve Diesel versiyonlarından daha yüksektir. PEMYP için tercih edilen yakıt hidrojenidir. PEMYP'ne hidrojen sağlanması için bazı seçenekler Şekil 3.21'de verilmiştir. En fazla kabul edilen öneri sıvı hidrokarbon veya metanolden yerinde hidrojen üretme olarak görülmektedir.



Şekil 3.21 Yakıt pil sistem konfigürasyonları (Ogden vd, 1999). a) doğrudan hidrojen yakıtı, b) metanol yakıt dönüştürücü, c) kısmi oksidasyon reaktörü.

Atmosferik basınçta hidrojen gazı düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Otomotiv uygulamaları için, hidrojenin yüksek basınçta kullanımı gereklidir. Ford, deneysel yakıt pilli aracı Ford Focus'ta basınçlı hidrojen gazı kullanmıştır. General Motors (GM), 80 kW'lık aracında sıvı hidrojeni çift cidarlı çelik tanklarda depolamıştır. Ancak, hidrojen sıvılaştırma prosesi, hidrojen gaz enerjisinin % 30'u kadarını azaltmaktadır. GM, benzinden hidrojen dönüştürücü sistemi gündeme getirmiştir.

Yakıt pilleri seri hibrit elektrikli araçlar için ana güç ünitesi olarak umut vericidir. Verimi yüksektir ve yakıt pili ünitesinden enerji direk olarak elektrik formunda sağlanır. Hibrit sistem ile hantal ve karmaşık olan yapı, daha basitleştirilebilir. Hibrit konfigürasyonda yakıt pili, ortalama sürüş hızında gerekli enerjiyi sağlayacak şekilde boyutlandırılır, gereken fazla güç ise depolanan enerjiden sağlanır (Jefferson ve Barnard, 2002).

Ayrıca yakıt pilleri hidrojen kullanımı ile araçlarda sıfır emisyon ve diğer yakıtların kullanımı ile de yaklaşık sıfır emisyon sağlanabilir. Çevresel etmenler göz önüne alındığında enerji verimi ve çıkan zararlı madde oranları karşılaştırıldığında yakıt pilleri en ideal durumdadır.

	Hidrojen yakıtlı FCV	Metanol-yakıtlı FCV	Benzin-yakıtlı FCV
1990-1996			
1997-1999			
2000-2002			

Şekil 3. 22 Otomotiv endüstrisinin hibrit araç gelişimi (Van den Hoed ve Brezet 2003)

#### 4. PROTON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT PİLLİ TAŞITLAR İÇİN SEYİR HALİNDE METANOLDEN HİDROJEN ÜRETİMİ

##### 4.1 Metanolden Hidrojen Üretimi için Kinetik- Termodinamik Hesaplama

Yakıt pilli araçlar için metanolden seyir halinde hidrojen üretilmesi kapsamında literatürdeki mevcut çalışmalar belli bir katalizör varlığında metanolün hidrojene olan dönüşümünü incelemektedir.

Bu nedenle sistemin denge durumu incelemesinin de yapılması gerekmektedir.

Bu aşamada metanolün hidrojene dönüşümü Kinetik-Termodinamik açıdan üç farklı süreçte incelenebilir.

- Metanolün kısmi oksidasyonu
- Metanolün buharla bozunumu
- Metanolün kısmi oksidasyonla bozunumu

##### 4.1.1 Metanolün Kısmi Oksidasyonu

Bu hesaplamalar aşağıdaki reaksiyonlar için geçerlidir:



Kısmi oksidasyon için sayısal yöntemler ile denge kademesindeki bileşen değerleri hesaplanarak farklı çalışma koşulları için de incelemeler yapılabilir.

Hesaplama Yöntemi:

Kısmi oksidasyon sürecinde, yakıt dönüştürücüye  $CH_3OH / O_2$  karışımı 298 K 'de beslenir .

Denge kademesi için bileşenler şu şekilde tanımlanabilir:

CH<sub>3</sub>OH  $x_{11}$  : Denge karışımındaki CH<sub>3</sub>OH 'ın mol kesri

CO  $x_{21}$  : Denge karışımındaki CO 'ın mol kesri

CO<sub>2</sub>  $x_{31}$  : Denge karışımındaki CO<sub>2</sub> 'ın mol kesri

H<sub>2</sub>  $x_{41}$  : Denge karışımındaki H<sub>2</sub> 'ın mol kesri

H<sub>2</sub>O  $x_{51}$  : Denge karışımındaki H<sub>2</sub>O 'nun mol kesri

O<sub>2</sub>  $n_6$  : Besleme akımındaki O<sub>2</sub>'nin mol sayısı

$x_{61} = \frac{n_6}{n_1}$  : Besleme akımındaki O<sub>2</sub>'nin mol sayısının CH<sub>3</sub>OH 'a oranı

$x_{71} = \frac{\sum n_i}{n_1}$  : Denge karışımındaki mol sayıları toplamının CH<sub>3</sub>OH 'ün mol sayısına oranı

Denge karışımındaki her bir element için atomik denklik aşağıdaki gibidir.

$$\text{Oksijen : } \left( \frac{1}{2} + x_{61} \right) = \left( \frac{1}{2} x_{11} + \frac{1}{2} x_{21} + x_{31} + \frac{1}{2} x_{51} \right) x_{71} \quad (4.1.4)$$

$$\text{Hidrojen : } 4 = (4x_{11} + 2x_{41} + 2x_{51}) x_{71} \quad (4.1.5)$$

$$\text{Karbon : } 1 = (x_{11} + x_{21} + x_{31}) x_{71} \quad (4.1.6)$$

Reaksiyona giren ve denge kademesinde ki mevcut bileşenler için entalpi ifadesi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\left[ H_{11} + x_{61} \cdot H_{61} \right]_{298 K} = \left[ x_{11} \cdot H_{11} + x_{21} \cdot H_{21} + x_{31} \cdot H_{31} + x_{41} \cdot H_{41} + x_{51} \cdot H_{51} \right]_{T_R} x_{71} \quad (4.1.5)$$

Mol kesri ifadesi:

$$x_{11} + x_{21} + x_{31} + x_{41} + x_{51} = 1.0 \quad (4.1.6)$$

Her üç reaksiyona ait denge sabiti ifadeleri:

$$K_1 = \frac{P \cdot x_{31} \cdot x_{41}^2}{x_{11} \cdot x_{61}^{1/2}} \quad (4.1.7)$$

$$K_2 = \frac{P^2 \cdot x_{21} \cdot x_{41}^2}{x_{11}} \quad (4.1.8)$$

$$K_3 = \frac{P^{1/2} \cdot x_{31} \cdot x_{51}^2}{x_{11} \cdot x_{61}^{3/2}} \quad (4.1.9)$$

(4.1.6) ve (4.1.9) 'a kadar olan ifadeler kullanılarak denge anındaki mol kesirlerine ilişkin ifadeler

$f_i(x) = 0$  , ve  $x = [x_{11} \cdot x_{21} \cdot x_{31} \cdot x_{41} \cdot x_{51} \cdot x_{61} \cdot x_{71}]^T$  uyarınca :

$$f_1(x) = \frac{1}{2} x_{11} + \frac{1}{2} x_{21} + x_{31} + \frac{1}{2} x_{51} - \left( \frac{1}{2} + x_{61} \right) \cdot \frac{1}{x_{71}} = 0 \quad (4.1.10)$$

$$f_2(x) = 4x_{11} + 2x_{41} + 2 \cdot x_{51} - \frac{4}{x_{71}} = 0 \quad (4.1.11)$$

$$f_3(x) = x_{11} + x_{21} + x_{31} - \frac{1}{x_{71}} = 0 \quad (4.1.12)$$

$$f_4(x) = [x_{11} \cdot H_{11} + x_{21} \cdot H_{21} + x_{31} \cdot H_{31} + x_{41} \cdot H_{41} + x_{51} \cdot H_{51}]_{T_R K} - [H_{11} + x_{61} \cdot H_{61}] \cdot \frac{1}{x_{71}} = 0 \quad (4.1.13)$$

$$f_5(x) = x_{11} + x_{21} + x_{31} + x_{41} + x_{51} - 1 = 0 \quad (4.1.14)$$

$$f_6(x) = P \cdot x_{31} \cdot x_{41}^2 - K_1 \cdot x_{11} \cdot x_{61}^{1/2} = 0 \quad (4.1.15)$$

$$f_7(x) = P^2 \cdot x_{21} \cdot x_{41}^2 - K_2 \cdot x_{11} = 0 \quad (4.1.16)$$

$$f_8(x) = P^{1/2} \cdot x_{31} \cdot x_{51}^2 - K_3 \cdot x_{11} \cdot x_{61}^{3/2} = 0 \quad (4.1.17)$$

Bu denklemler sayısal yöntemler ile çözülerek denge durumundaki bileşenleri mol kesirleri bulunur.

#### 4.1.2 Metanolün Buharla Bozunumu

Bu hesaplamalar aşağıdaki reaksiyonlar için geçerlidir.



Buharla bozundurma için sayısal yöntemler ile denge kademesindeki bileşen değerleri hesaplanarak farklı çalışma koşulları için de incelemeler yapılabilir.

Hesaplama Yöntemi:

Kısmi buharla bozundurulması, yakıt dönüştürücüye  $CH_3OH / H_2O$  karışımı 298 K 'de beslenir.

Denge kademesi için bileşenler şu şekilde tanımlanabilir:

$CH_3OH$   $x_{12}$  : Denge karışımındaki  $CH_3OH$  'ın mol kesri

$CO$   $x_{22}$  : Denge karışımındaki  $CO$  'ın mol kesri

$CO_2$   $x_{32}$  : Denge karışımındaki  $CO_2$  'ın mol kesri

$H_2$   $x_{42}$  : Denge karışımındaki  $H_2$  'ın mol kesri

$H_2O$   $x_{52}$  : Denge karışımındaki  $H_2O$  'nun mol kesri

$H_2O$   $n_5$  : Besleme akımındaki  $H_2O$  'nun mol sayısı

$x_{62} = \frac{n_5}{n_1}$  : Besleme akımındaki  $H_2O$  'nun mol sayısının  $CH_3OH$  ' a oranı

$x_{72} = \frac{\sum n_i}{n_1}$  : Denge karışımındaki mol sayıları toplamının  $CH_3OH$  'ün mol sayısına oranı

Denge karışımındaki her bir element için atomik denklik aşağıdaki gibidir.

$$\text{Oksijen} : \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} x_{62} \right) = \left( \frac{1}{2} x_{12} + \frac{1}{2} x_{22} + x_{32} + \frac{1}{2} x_{52} \right) \cdot x_{72} \quad (4.2.4)$$

$$\text{Hidrojen} : (4 + 2 \cdot x_{62}) = (4x_{12} + 2x_{42} + 2x_{52}) \cdot x_{72} \quad (4.2.5)$$

$$\text{Karbon : } 1 = (x_{12} + x_{22} + x_{32})x_{72} \quad (4.2.6)$$

Reaksiyona giren ve denge kademesinde ki mevcut bileşenler için entalpi ifadesi aşağıdaki gibi yazılır:

$$[H_{12} + x_{62} \cdot H_{52}]_{298\text{ K}} = [x_{12} \cdot H_{12} + x_{22} \cdot H_{22} + x_{32} \cdot H_{32} + x_{42} \cdot H_{42} + x_{52} \cdot H_{52}]_{T_R} \cdot x_{72} \quad (4.2.7)$$

Mol kesri ifadesi:

$$x_{12} + x_{22} + x_{32} + x_{42} + x_{52} = 1.0 \quad (4.2.8)$$

Her üç reaksiyona ait denge sabiti ifadeleri:

$$K_4 = \frac{P^2 \cdot x_{32} \cdot x_{42}^3}{x_{12} \cdot x_{52}} \quad (4.2.9)$$

$$K_5 = \frac{P^2 \cdot x_{22} \cdot x_{42}^2}{x_{12}} \quad (4.2.10)$$

$$K_6 = \frac{x_{32} \cdot x_{42}}{x_{22} \cdot x_{52}} \quad (4.2.11)$$

(4.2.6) ve (4.2.9) 'a kadar olan ifadeler kullanılarak denge anındaki mol kesirlerine ilişkin ifadeler

$$f_i(x) = 0, \quad \text{ve } x = [x_{12} \cdot x_{22} \cdot x_{32} \cdot x_{42} \cdot x_{52} \cdot x_{62} \cdot x_{72}]^t \text{ uyarınca :}$$

$$f_1(x) = \frac{1}{2}x_{12} + \frac{1}{2}x_{22} + x_{32} + \frac{1}{2}x_{52} - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}x_{62}\right) \cdot \frac{1}{x_{72}} = 0 \quad (4.2.12)$$

$$f_2(x) = 4x_{12} + 2x_{42} + 2 \cdot x_{52} - \frac{(4 + 2 \cdot x_{42})}{x_{72}} = 0 \quad (4.2.13)$$

$$f_3(x) = x_{12} + x_{22} + x_{32} - \frac{1}{x_{72}} = 0 \quad (4.2.14)$$

$$f_4(x) = [x_{12} \cdot H_{12} + x_{22} \cdot H_{22} + x_{32} \cdot H_{32} + x_{42} \cdot H_{42} + x_{52} \cdot H_{52}]_{T_R, K} - [H_{21} + x_{62} \cdot H_{52}] \cdot \frac{1}{x_{72}} = 0 \quad (4.2.15)$$

$$f_5(x) = x_{12} + x_{22} + x_{32} + x_{42} + x_{52} - 1 = 0 \quad (4.2.16)$$

$$f_6(x) = P^2 \cdot x_{32} \cdot x_{42}^2 - K_4 \cdot x_{12} \cdot x_{52} = 0 \quad (4.2.17)$$

$$f_7(x) = P^2 \cdot x_{22} \cdot x_{42}^2 - K_5 \cdot x_{12} = 0 \quad (4.2.18)$$

$$f_8(x) = x_{32} \cdot x_{42} - K_6 \cdot x_{22} \cdot x_{52} = 0 \quad (4.2.19)$$

Bu denklemler sayısal yöntemler ile çözülerek denge durumundaki bileşenleri mol kesirleri bulunur.

#### 4.1.3 Metnolün Kısmi Oksidasyonla Bozunumu

Bu hesaplamalar aşağıdaki reaksiyonlar için geçerlidir.



Buharla bozundum için sayısal yöntemler ile denge kademesindeki bileşen değerleri hesaplanarak farklı çalışma koşulları da saptanarak incelemeler yapılabilir.

Hesaplama Yöntemi:

Kısmi oksidasyonla bozundurma sürecinde, yakıt dönüştürücüye  $CH_3OH / H_2O / O_2$  karışımı 298 K 'de beslenir.

Denge kademesi için bileşenler şu şekilde tanımlanabilir:

CH<sub>3</sub>OH  $x_{13}$  : Denge karışımındaki CH<sub>3</sub>OH 'ın mol kesri

CO  $x_{23}$  : Denge karışımındaki CO 'ın mol kesri

CO<sub>2</sub>  $x_{33}$  : Denge karışımındaki CO<sub>2</sub> 'ın mol kesri

H<sub>2</sub>  $x_{43}$  : Denge karışımındaki H<sub>2</sub> 'nin mol kesri

H<sub>2</sub>O  $x_{53}$  : Denge karışımındaki H<sub>2</sub>O 'un mol kesri

O<sub>2</sub>  $x_{63}$  : Denge karışımındaki O<sub>2</sub> 'in mol kesri

H<sub>2</sub>O  $n_5$  : Besleme akımındaki H<sub>2</sub>O 'un mol sayısı

O<sub>2</sub>  $n_6$  : Besleme akımındaki O<sub>2</sub> 'in mol sayısı

$x_{73} = \frac{n_6}{n_1}$  : Besleme akımındaki O<sub>2</sub> 'in mol sayısının CH<sub>3</sub>OH ' a oranı

$x_{83} = \frac{n_5}{n_1}$  : Besleme akımındaki H<sub>2</sub>O 'un mol sayısının CH<sub>3</sub>OH ' a oranı

$x_{93} = \frac{\sum n_i}{n_1}$  : Denge karışımındaki mol sayıları toplamının CH<sub>3</sub>OH 'ün mol sayısına oranı

Denge karışımındaki her bir element için atomik denklik aşağıdaki gibidir.

$$\text{Oksijen : } \left( x_{63} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} x_{73} \right) = \left( \frac{1}{2} x_{13} + \frac{1}{2} x_{23} + x_{33} + \frac{1}{2} x_{53} \right) x_{93} \quad (4.3.6)$$

$$\text{Hidrojen : } (2 + x_{83}) = (2x_{13} + x_{43} + x_{53}) x_{93} \quad (4.3.7)$$

$$\text{Karbon : } 1 = (x_{13} + x_{23} + x_{33}) x_{93} \quad (4.3.8)$$

Reaksiyona giren ve denge kademesinde ki mevcut bileşenler için entalpi ifadesi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\left[ H_{13} + x_{83} \cdot H_{53} + x_{73} \cdot H_{63} \right]_{298K} = \left[ x_{13} \cdot H_{13} + x_{23} \cdot H_{23} + x_{33} \cdot H_{33} + x_{43} \cdot H_{43} + x_{53} \cdot H_{53} \right]_{T_R} x_{93} \quad (4.3.9)$$

Mol kesri ifadesi:

$$x_{13} + x_{23} + x_{33} + x_{43} + x_{53} = 1.0 \quad (4.3.10)$$

Tüm reaksiyona ait denge sabiti ifadeleri:

$$K_1 = \frac{P \cdot x_{33} \cdot x_{43}^2}{x_{13} \cdot x_{63}^{1/2}} \quad (4.3.11)$$

$$K_2 = \frac{P^2 \cdot x_{23} \cdot x_{43}^2}{x_{13}} \quad (4.3.12)$$

$$K_3 = \frac{P^{1/2} \cdot x_{33} \cdot x_{53}^2}{x_{13} \cdot x_{63}^{3/2}} \quad (4.3.13)$$

$$K_4 = \frac{P^2 \cdot x_{33} \cdot x_{43}^3}{x_{13} \cdot x_{53}} \quad (4.3.14)$$

$$K_5 = \frac{x_{33} \cdot x_{43}}{x_{23} \cdot x_{53}} \quad (4.3.15)$$

(4.3.6) ve (4.3.14) 'a kadar olan ifadeler kullanılarak denge anındaki mol kesirlerine ilişkin ifadeler

$f_i(x) = 0$  , ve  $x = [x_{13} \cdot x_{23} \cdot x_{33} \cdot x_{43} \cdot x_{53} \cdot x_{63} \cdot x_{73} \cdot x_{83} \cdot x_{93}]'$  uyarınca :

$$f_1(x) = \left( x_{63} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} x_{73} \right) \cdot \frac{1}{x_{93}} - \left( \frac{1}{2} x_{13} + \frac{1}{2} x_{23} + x_{33} + \frac{1}{2} x_{53} \right) = 0 \quad (4.3.16)$$

$$f_2(x) = (2 + x_{83}) \frac{1}{x_{93}} - (2x_{13} + x_{43} + x_{53}) = 0 \quad (4.3.17)$$

$$f_3(x) = x_{13} + x_{23} + x_{33} - \frac{1}{x_{93}} = 0 \quad (4.3.18)$$

$$f_4(x) = [x_{13} \cdot H_{13} + x_{23} \cdot H_{23} + x_{33} \cdot H_{33} + x_{43} \cdot H_{43} + x_{53} \cdot H_{53}] - [H_{13} + x_{83} \cdot H_{53} + x_{73} \cdot H_{63}] \frac{1}{x_{93}} = 0 \quad (4.3.19)$$

$$f_5(x) = x_{13} + x_{23} + x_{33} + x_{43} + x_{53} - 1 = 0 \quad (4.3.20)$$

$$f_6(x) = P \cdot x_{33} \cdot x_{43}^2 - K_1 \cdot x_{13} \cdot x_{63}^{1/2} = 0 \quad (4.3.21)$$

$$f_7(x) = P^2 \cdot x_{23} \cdot x_{43}^2 - K_2 \cdot x_{13} = 0 \quad (4.3.22)$$

$$f_8(x) = P^{1/2} \cdot x_{33} \cdot x_{53}^2 - K_3 \cdot x_{13} \cdot x_{63}^{3/2} = 0 \quad (4.3.23)$$

$$f_9(x) = P^2 \cdot x_{33} \cdot x_{43}^2 - K_4 \cdot x_{13} \cdot x_{53} = 0 \quad (4.3.24)$$

$$f_{10}(x) = x_{33} \cdot x_{43} - K_5 \cdot x_{23} \cdot x_{53} = 0 \quad (4.3.25)$$

Bu denklemler sayısal yöntemler ile çözümlenerek denge durumundaki bileşenleri mol kesirleri bulunur.

#### 4.1.4 Çalışma Koşulları

Çalışma sıcaklığı ve basıncının ve buharın metanole oranının etkileri en çok karbon monoksit konsantrasyonu açısından önemli görülmektedir. (Amphlett, 1994)

Sıcaklık Etkisi : Sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi Arrhenius eşitliğindeki gibidir.

$$k_i = A_i e^{(-E_i/RT)} \quad (4.3.26)$$

CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile reaksiyonda, sıcaklık yükseldikçe; CO oluşumu H<sub>2</sub>'den daha fazladır. 220 °C 'nin altında, atmosferik basınçta ve metanol buhar oranının 1.1:1 olduğu durumda CO konsantrasyonu %1'in altındadır. 250 °C 'nin üzerine çıkıldıkça CO konsantrasyonu %2 'den daha fazla olur. Bu seçici oksidasyon için, artırılacak katalizör yatağı ile karbonmonoksitin uzaklaştırılmasında ve yakıt verimi açısından oldukça önemli bir faktördür.

Basınç Etkisi : Reaksiyon basıncının artması ile karbonmonoksitin mol kesrinde de artış meydana gelir. Özellikle 220 °C 'nin altında basınçdaki küçük bir artış gerekli katalizör miktarında belirgin bir artışa sebep olur.

Buhar /Metanol Oranı Etkisi : Buhar / metanol oranının artması ile katalizörün seçiciliği olumlu yönde etkilenir ve ayrıca reaksiyon sonucu oluşan gaz karışımı içerisinde karbonmonoksit içeriğinin azalması sağlanır.

#### 4.2 Metanolden Hidrojen Üretimi İçin Yakıt Dönüştürücü Tasarımları

Metanolden hidrojen üretimi için genellikle iki tip tasarım düşünülmektedir. (Peppley 2002, Hauer 2001)

- Boru tipi katalitik dönüştürücü (Tubular catalytic reformer)
- Buharlaştırıcılı yekpare dönüştürücü (Compact methanol reformer)

Bu tasarımları model aşamasında olup henüz deneysel aşamaya ulaşmamıştır. Ticari olarak da benzeri bir sistemin uygulaması henüz mevcut değildir.

Her iki sistemde hidrojen üretimi için katalizör kullanımı gerekmekte, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en uygun katalizör olarak görülmektedir.

Kısmi oksidasyon süreci kullanıldığında veya hidrojenin membran ile ayrılmasından sonra atık gazın yakılması halinde sistemin enerji gereksinimi azalmaktadır.

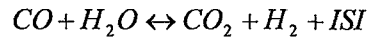
#### 4.3 Üretilen Gazın Saflandırılması

Metanolden kısmi oksidasyon, buharla bozunum ve kısmi oksidasyonla bozunumu yöntemleri ile elde edilen gaz karışımında hidrojenin yanı sıra karbon monoksit, karbon dioksit, su buharı ve dönüşmemiş metanol buharı bulunacaktır.

Bu bileşenlerden karbon monoksit yakıt pillerindeki platin elektrodların çalışmasını engellemektedir (Amphlett, 1994). Bu sebepten dolayı karbon monoksit konsantrasyonunun 10-20 ppm seviyelerinde tutulması gerekmektedir.

Yüksek veya düşük sıcaklık değişme reaksiyonlarının yanısıra; seçimli oksidasyon ve metanasyon gibi kimyasal yöntemlerle veya membran prosesleri gibi fiziksel yöntemlerle etkin bir şekilde karbon monoksiti miktarı düşürülebilir.

Egzotermik bir değişim ile atık gaz içerisindeki karbon monoksit;



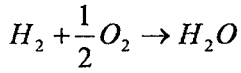
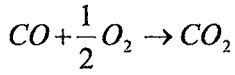
reaksiyonu ile karbon monoksit oluşumu azaltılır. Yüksek sıcaklık dönüşümü 350-450 °C, düşük sıcaklık dönüşümü ise 180-250 °C de gerçekleşir. Yüksek sıcaklık dönüşümünde demir ve krom oksit (Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizörü kullanılabilir. Bu katalizör 330-530 °C aralığında uygulanır.

Düşük sıcaklık adımında ise alümina üzerinde bakır ve çinko oksit (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizör

uygulanır. Bunun haricinde de metanolün yakıt olarak kullanıldığı durumlarda CuO/ZnO, CuO/SiO<sub>2</sub>, CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CuO/NiO/SiO<sub>2</sub> gibi katalizörlerde düşünülebilir.

Çoğu zaman değişme reaksiyonları karbon monoksit miktarını 10-20 ppm seviyelerine düşürmek için yeterli olmaz.

Karbon monoksitin yakıt pilindeki Pt elektrotu üzerindeki etkisinden kaçınmak için, karbon monoksit düşük sıcaklıkta uygun bir katalizör ve az miktarda oksijen ilavesi ile seçimli oksidasyona tabi tutulur. Ancak bu uygulama esnasında üretilen hidrojenin de az bir miktarı oksidasyona uğrar.



Her iki reaksiyon da egzotermiktir.

Son adımda ise geniş bir yüzey alanına sahip  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine kaplanmış Pt katalizörü ile karbon monoksit seviyesi 10-20 ppm seviyelerine düşürülür. (Pt yerine Pd, Rh, Ru, Cu/Co, Cu/Cr, Ni/Co/Fe, Ag, Cr, Fe ve Mn de kullanılabilir.)

Yakıt pili uygulamaları için; metanolün kısmi oksidasyon, buharla bozunum veya kısmi oksidasyonla bozunum ile katalitik hidrojen üretimi en etkin yöntemlerdir.

Ancak bu aşamada, çalışma koşullarında ortaya çıkabilecek yan ürünlerin oluşmasına pek de imkan tanımayan uygun bir katalizör seçilmelidir. Özellikle Proton Değişim membranlı yakıt pilleri karbon monoksit karşı oldukça hassastır. Bu yüzden kullanılan katalizör bu kadar yüksek miktarda karbon monoksit oluşmasına imkan tanımamalıdır. Aslında karbon monoksit oluşumu reaksiyon sıcaklığı ile doğrudan orantılıdır.

Çizelge 4.1 Kullanılabilir Çeşitli Katalizör Malzemeler

<p><b>Su Gazı Dönüşümü</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fe/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>
<p><b>Seçimli Oksidasyon</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pt, Pd, Rh, Ru</li> <li>• Cu/Co, Cu/Cr, Ni/Co/Fe</li> <li>• Ag, Cr, Fe, Mn</li> </ul>
<p><b>Metanasyon</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>
<p><b>Kısmi Oksidasyon</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cu-Zn, Cu/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> <li>• Cu-ZnO (active form)</li> <li>• Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZnO</li> </ul>
<p><b>Buharla Bozunum</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CuO/ZnO, CuO/SiO<sub>2</sub>, CuO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/NiO/SiO<sub>2</sub></li> <li>• Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/CuO/SiO<sub>2</sub></li> <li>• Cu-Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></li> </ul>

Çizelge 4.2 Katalizör Malzeme Üreticileri

Üretici Firma	Katalizör/Malzeme	Kullanımı
Rhone-Poulenc	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> küreleri	kaplama
Girdler	G66B	Buharla Bozunum
Catalysts & Chemicals Int.	C18HC: Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Buharla Bozunum
ICI	K33-5	Buharla Bozunum
ICI	K53-1	Buharla Bozunum
Johnson Matthey	KATALCO 83-3, 3X	Su Gazı Dönüşümü

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Metanolden hidrojen üretimi için kısmi oksidasyon, buharla bozunum ve kısmi oksidasyonla bozunum yöntemleri mümkündür.

Metanolün doğrudan kısmi oksidasyonu sırasında dönüşüm %30 dolaylarında kalmakta (Zum Mallen ve Schmidt,1996) hidrokarbonlarda bu oran %90 'a kadar yükselmektedir. Buna karşın kısmi oksidasyonla bozunum sonucu elde edilen hidrojen miktarı metanolde diğer hidrokarbonlara kıyasla daha yüksek olabilmektedir.

Çalışma koşulları olarak atmosfer basıncı ve 700-400 K sıcaklık aralığı seçildiğinde denge durumunda gaz karışımı içindeki hidrojen mol yüzdeleri bozunum süreçleri için %50-60 dolaylarındadır. Yakıtın bir kısmı yakılarak enerji sağlandığından kısmi oksidasyonla buharlı bozunum seyir halindeki uygulamalar için daha uygun gözükmektedir.

Seyir halinde hidrojen üretimi sırasında denge durumuna ulaşmak pek mümkün olamamakta, katalitik dönüştürücü uygulamaları tercih edilmekte ve böylelikle daha düşük sıcaklıkta çalışabilmektedir.

### 5.1 Bazı Hesaplamalar

60 kWe kapasitesindeki bir yakıt pili ünitesinin 1-2 A/cm<sup>2</sup> akım şiddetiyle çalışırken hidrojen ihtiyacı 0.1845 mol/s civarında olabilir (Lemons 1990).

Katalitik reaksiyon kinetiği incelemesi ve katalizörün karakterizasyonu üzerine az sayıda çalışma mevcuttur (Peppley vd.,1999a ve Peppley vd.,1999b). Burada yapılan hesaplamalarda bu veriler temel alınmıştır.

Ticari BASF K3-110 (Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) katalizörünü kullanıldığı varsayılarak; 76µm kalınlığında Pd membranlı operasyon için 400 C sıcaklık ve 8.3 kadar basınç oranı seçilerek yapılmış olan hesaplar sonucu içine membran tüpleri yerleştirilmiş olan boru tipi katalitik dönüştürücü hacmi 0.0086 m<sup>3</sup> (8.6 lt), membran tüplü ve buharlaştırıcılı yekpare dönüştürücü hacmi 0.0174 m<sup>3</sup> (17.4 lt) olarak bulunmuştur.

Yakıt dönüştürücüsünün geçiş dönemlerindeki cevap süresi ısı enerjisi aktarımı ve dönüştürücü hacmi ile orantılıdır.

Ancak, aracın enerji ihtiyacı dinamik koşullarda yakıt dönüştürücü tarafından üretilen hidrojen ile temin edilebilir. Yakıt dönüştürücünün; yakıt pilinin talep ettiği hidrojen miktarına yanıtı karakteristik olarak bir adım fonksiyonu şeklindedir. Yavaş hızda hareket

eden bir yakıt pilli aracın tam güce geçmesi için gerekli hidrojen miktarı yakıt dönüştürücü tarafından 4 sn.' de gerçekleşebilir. Bu aşamada; aracın (yakıt pilli) ihtiyacı olan hidrojen yakıt dönüştürücü tarafından belli bir gecikme ile karşılanabilir. Örneğin; 20 km/h ile hareket eden bir aracın 40 km/h hıza çıkması için yakıt pilinin ihtiyacı olan hidrojen yakıt dönüştürücü tarafından 6 sn.' de üretilir (Ramaswamy 2001).

Metanol ve suyu buharlaştırarak reaksiyon sıcaklığına getirmek üzere gereken enerjinin toplam enerji ihtiyacının yarısından fazlası olduğu düşünülürse, buharlaştırıcı kompartımanının ince fakat yüksek yüzey alanına sahip olması gerekmektedir. Buharlaştırıcı kompartımanı dönüştürücü içine dar halkasal bir boşluk gibi yerleştirilebilir.

Buradaki dönüştürücü için buharlaştırıcı yüzey alanının hacmine oranı 10 kat kadar olabilir.

## 5.2 Beklentiler

Benzer sistemlerde katalizör ömrünün 6000 saat, operasyon süresinin 4000 saat olması halinde dönüştürücü içten yanmalı bir motora eşdeğer sayılabilir ve otomobil uygulamaları için yeterli olabilir (Wiese vd., 1999).

Ayrıca, ağırlık düzeyinin 1-2 kg/kWe olması ve geçiş süreçlerinde hidrojen talebinin %30'unun ilk 0.2 sn zarfında karşılanabilmesi de yüksek enerji verimi ve düşük emisyon düzeyleri gibi temel özellikleri yanı sıra dönüştürücülerde aranan diğer başlıca özellikleri oluşturmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- Amphlett, J.C., Creber K.A.M., davis, J.M., Mann, R.F. , Peppley, B.A., ve Stokes, D.M., (1994) "Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol For PolymerElectrolyte Fuel Cells", International Journal of Hydrogen Energy; 19:131-137.
- Amphlett, J.C., Mann, R.F. ve Peppley, B.A., (1996) "On-Board Hydrogen Production for Steam Reformation/PEM Fuel Cell Vehicle Power Plants", International Journal of Hydrogen Energy; 21:673-678.
- Azar C., Lindgren K. Ve Andersson B.A., (2000) "Hydrogen or Methanol in the Transportation Sector?", KFB-Communications Research Board, KFB Report: 2000:35, Stockholm, Sweden.
- Barreto, L., Makihira, A. ve Riahi, K.,(2003) "The hydrogen economy in 21 st century: a sustainable development scenario", Int. Journal of Hydrogen Energy; 28:267-284.
- Baykara, S.Z., (2001) "Enerji Sektöründe Hidrojen", Kritek 2001: Kritik Teknolojiler Sempozyumu, Tübitak MAM, Gebze. 20-21 Eylül 2001, 379-392.
- Baykara, S.Z., (2002) "Sudan Hidrojen Üretimi ve Enerji Sektöründe Hidrojen", 1. Ulusal Hidrojen Kongresi, 16 Temmuz 2002, Ankara.
- Baykara, S.Z ve Figen, H.E., (2003) "Seyir Halinde Hidrojen Üretimi", 2. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 99-103.
- Baykara ,S.Z., (2004) "Hydrogen as fuel: a critical Technology ?", Int. Journal of Hydrogen Energy, baskıda.
- Bockris, J.O'M., (1999) "Hydrogen economy in the future", Int. Journal of Hydrogen Energy; 24:1-15.
- Boettner, D.D. ve Moran, M.J., (2002) "Proton Exchange Membrane Fuel Cell-Powered Vehicle Performance Using Direct-Hydrogen Fueling and On-Board Methanol Reforming", Proceedings of ECOS 2002 ; July 03-05, 2002, Berlin:1003-1012.
- Brevitt B., (2002) "Alternative Vehicle Fuels", House of Commons Library, Science and Environmental Section, Research Paper 02/11, London, United Kingdom.
- Brown, L. F. (2001), "A comperative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles", International Journal of Hydrogen Energy, 26 : 381-397.
- Buchner, R., (1995), Alternetive Fuels in Ground Transportation,75-84, Pohl, H.W., (Der.), Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation, European Commission-Directorate General XII: Science, Resaerch and Development, John Wiley& Sons, Luxembourg.
- Burstein, G.T., Barnett, C.J. ve Kucernak, A.J. (1997) "Aspects of Anodic Oxidation of Methanol", Catalysis Today;38:425-437.
- Chen, E., (2003), Thermodynamics and Electrochemical Kinetics, 2.Bölüm, Hoogers, G. (Der.), Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, USA.
- Cherry, R.S., (2004) "A hydrogen utopia ?", Int. Journal of Hydrogen Energy; 29:125-129.

Cropper, M., Geiger, S. ve Jollie, M. (2003), "Fuel cells: a survey of current developments", Fuel Cell Today.

Damle, S.A ve Dorchak T.P., (2001) "Recovery of Carbon Dioxide in Advanced Fossil Energy Conversion Processes Using a Membrane Reactor", Journal of Energy & Environmental Research; 1:77-89.

Decher, R., (1997) Direct Energy Conversion, Oxford University Press, Oxford.

Dempsey, J., (2001) Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies, Published by: Collage of the Desert-Energy Technology Training Center, California.

DOE (2000), Fuel Cell Handbook, Department of Energy, Washington DC, USA.

Edinger, R. ve Kaul, S., (2003), Sustainable Mobility: Renewable Energies for Powering Fuel Cell Vehicles, Praeger Publishers, Westport, USA.

Egeback, K.E ve Bucksch, S. (2000), "Hybrid electric vehicle. An alternative for the Swedish market?" KFB Report, 2000:53, Stockholm.

Ekdunge, P., ve Raberg, M., (1998) "The fuel cell vehicle analysis of energy use, emissions and cost", Int. J. Hydrogen Energy; 23:381-385.

Erdmann G. ve Grahl M., (1999) "Economic Systems Analysis of Fuel Cell Electric Vehicles", IAEE Conference (*International Association of Energy Economists*), September 30<sup>th</sup>-October 01<sup>st</sup> 1999, Paris.

Friedman, D.J., Lipman, T., Eggert, A., Ramaswamy S. ve Hauer K.H., (2000) "Hybridization: Cost and Efficiency Comparisons for PEM Fuel Cell Vehicles", Society of Automotive Engineers, Paper No:2000-01-3078.

Grabl, H. ve Bakan, S., (1995) "Energy and the Environmental", 19-33, Pohl, H.W., (Der.), Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation, European Commission-Directorate General XII: Science, Research and Development, John Wiley & Sons, Luxembourg.

Gosselink, J.W., (2002) "Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen—a research objective for Shell", Int. Journal of Hydrogen Energy; 27:1125-1129.

Hamnett, A., (2003a), Thermodynamics of electrodes and cells, 21-25, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), Handbook of Fuel Cells: Volume 1 Fundamentals and Survey of Systems, John Wiley & Sons, Chichester.

Hamnett, A., (2003b), Kinetics of electrochemical reactions, 31-35, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), Handbook of Fuel Cells: Volume 1 Fundamentals and Survey of Systems, John Wiley & Sons, Chichester.

Hart, D. (2000), "Sustainable energy conversion: Fuel cells- the competitive option?", Journal of Power Sources, 86: 23-27.

Hauer K.H., Moore R.M. ve Ramaswamy S., (2000) "A Simulation Model for an Indirect Methanol Fuel Cell Vehicle", Society of Automotive Engineers Paper, No:2000-01-3083.

Hauer K.H., (2001) "Analysis Tool for Fuel Cell Vehicle Hardware and Software (Controls) with an Application to Fuel Economy Comparisons of alternative System Designs", Doktora Tezi, University of California Davis, California, USA.

- Hodkinson, R. ve Fenton, J. (2001), *Lightweight Electric / Hybrid Vehicle Design*, Society of Automotive Engineers, Inc., USA.
- Hoffmann, P., (2001), *Tomorrow's Energy*, The MIT Press, Massachusetts.
- Hoogers, G., (2003) "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, USA.
- Höhlein, B., Andrian, S., Grube, T. ve Menzer, R., (2000), "Critical assessment of power trains with fuel cell systems and different fuels", *Journal of Power Sources*, 86:235-241.
- Hughes, R. (2001), "Composite palladium Membranes for Catalytic Membrane Reactors", *Membrane Technology*, 131:9-13.
- Irving P., Allen W.L., Ming Q. Ve Healey T., (2001) "Novel Catalytic Fuel Reforming with Advanced Membrane Technology", *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*, Department of Energy, Washington DC, USA.
- ISO (2001) "Basic Considerations for the Safety of Hydrogen Systems", ISO Hydrogen Technologies Subcommittee, ISO-The International Organization for Standardization Technical Report: ISO/PDTR/ 15916, Geneva, Switzerland.
- Jefferson, C.M. ve Barnard, R.H., (2002), *Hybrid Vehicle Propulsion*, WIT Press, Southampton, United Kingdom.
- Kalhammer, F.R., Prokopiu, P.R., Roan, V.P ve Voecks, G.E., (1998) "Status and Prospects of Fuel Cell as Automobile Engines", Report of The ARB Fuel Cell Technical Advisory Panel, Sacramento, July 30, 1998.
- Kılıç M., (2002) "Esas Tahrik Unsuru Yakıt Pili Olan Elektrikli Araç Uygulaması ve Konfigürasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üni., Fen Bilimleri Ens., İstanbul.
- Klouz, V., Fierro, V. ve Denton, P. (2001), "Ethanol Reforming for Hydrogen Production in a Hybrid Electric Vehicle: Process Optimisation", *Journal of Power Sources*, 105:26-34.
- Klug, H.G. ve Buchner, H., (1995), Characteristics of Alternative Fuels- Limiting the Choice, 35-40, Pohl, H.W., (Der.), *Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation*, European Commission-Directorate General XII: Science, Research and Development, John Wiley & Sons, Luxembourg.
- Larminie, J. ve Dicks, A. (2000), *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Chichester.
- Lemons, R. (1990), "Fuel cells for transportation", *Journal of Power Sources*; 29:251-264.
- Lindström B., (2003) "Development of a Methanol Reformer for Fuel Cell Vehicle", Doktora Tezi, KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Little A.D., (2001) "Projected Automotive Fuel Cell Use in California", State of California Energy Commission, Consultant Report: P600-01-022F, October 2001, California, USA.
- Mat, M.D., (2003) "Hidrojen Depolama Teknolojileri", 2. Ulusal Hidrojen Kongresi, 9 Temmuz 2003, Ankara, 123-153.
- Muradov, M., (2002), *Hydrogen From Fossil Fuels Without CO<sub>2</sub> Emissions*, 1-16, Pedro C.E.G. ve Lau F., (Derl.), *Advances in Hydrogen Energy*, Kluwer Academic, Plenum Publisher, New York.

Ogden J.M., Steinbugler M.M ve Kreutz T.G., (1998) "A Comparison of Hydrogen, Methanol and Gasoline as Fuels for Fuel Cell Vehicles: Implications for Vehicle Design and Infrastructure Development", Princeton University Center for Energy and Environmental Studies Draft Report, December 09<sup>th</sup> 1998, Princeton University, New Jersey, USA.

Ogden, J.M., Steinbugler M.M ve Kreutz T.G., (1999) "A Comparison of Hydrogen, Methanol and Gasoline as Fuels for Fuel Cell Vehicles: Implications for Vehicle Design and Infrastructure Development", Journal of Power Sources, 79:143-168.

Ogden J.M., (2002) "Review of Small Stationary Reformers For Hydrogen Production", IEA-International Energy Agency Reports: IEA/H2/TR-02/0002.

Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. ve Mann, R.F., (1999a) "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: the reaction network", Applied Catalysis A: General; 179: 21-29.

Peppley, B.A., Amphlett, J.C., Kearns, L.M. ve Mann, R.F., (1999b) "Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 1: A comprehensive kinetic model", Applied Catalysis A: General; 179: 31-49.

Pettersson, J. ve Hjortsberg, O., (1999) "Hydrogen Storage Alternatives: a technological and economic assesment", KFB-Communications Research Board, KFB-Meddelande 1999:27, Stockholm, Sweden.

Piel, J.W., (2001) "Transportation fuels of the future?", Fuel Processing Technology; 71:167-179.

Pohl, H.W., (1995), Alternative Fuels in Avition,157-175, Pohl, R.W., (Der.), Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation, European Commission-Directorate General XII: Science, Resaerch and Development, John Wiley& Sons, Luxembourg.

Raman V., (2001) "Research and Development of a PEM Fuel Cell, Hydrogen Reformer and Vehicle Refueling Facility", Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, Department of Energy, Washington DC, USA..

Ramaswamy S., Sundaresan M., Hauer K.H., Eggert A. ve Moore R.M., (2000) "Fuel Processor for an Indirect Methanol Fuel Cell Vehicle", Society of Automotive Engineers, Paper No:2000-01-3111.

Ramaswamy S., Sundaresan M., Hauer K.H., Friedman D. ve Moore R.M., (2001) "Efficiecnyn, Dynamic Performance and System Interactions for a Compact Fuel Processor for an Indirect Methanol Fuel Cell Vehicle", Society of Automotive Engineers, Paper No:2001-01-0231.

Raymond,A. ve Gregory,A. (1999), "Looking Beyond the Internal Combustion Engine : The Promise of Methanol Fuel Cell Vehicles", American Methanol Institute.

San, F.G, Özdemir, S.S., Örs, N., Kalafatoğlu, E. Ve Bahar, T., (2001) "Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamaları ve Geleceği", Tübitak-Mam Rapor No: KM367, Gebze.

Sandstede, G., Cairnes, E.J., Bagotsky, V.S. ve Wiesener, K., (2003), History of Low Temrature Fuel Cells, 145-217, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Derl.), Handbook of Fuel Cells: Volume 1 Fundamentals and Survey of Systems, John Wiley & Sons, Chichester.

Semelsberger, T.A., Brown, L.F., Borup, R.L. ve Inbody, M.A., (2004) "Equilibrium Products from Autothermal Processes for Generating Hydrogen-rich Fuel-Cell Feeds", *International Journal of Hydrogen Energy*; 29:1047-1064.

Sherif, S.A., Barbir, F. ve Veziroğlu, T.N., (2003) "Principles of hydrogen energy production, storage and utilization", *Journal of Scientific & Industrial Research*; 62:46-63

Sterchi J.P., (2001) "The Effect of Hydrocarbon Impurities on the Methanol Steam-Reforming Process for Fuel Cell Applications", *Doktora Tezi, University of Florida, USA.*

Sundmacher, K. ve Scott, K. (1999), "Direct methanol polymer electrolyte fuel cell: Analysis of charge and mass transfer in the vapour-liquid-solid system", *Chemical Engineering Science*, 54:2927-2936.

Thomas C.E., Reardon J.P., Lomax F.D., Pinyan J. ve Kuhn I.F., (2001) "Distributed Hydrogen Fueling Systems Analysis", *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, Department of Energy, Washington DC, USA.*

Westbrook, M.H., (2001), *The Electric and Hybrid Electric Car, Society of Automotive Engineers, Warrendale, USA.*

Westerholm R. ve Pettersson L.J., (1999) "Multi-Fuel Reformers for Automotive Fuel Cell Applications: Problem Identification and Research Needs", *KFB-Communications Research Board, KFB Report: 1999:29, Stockholm, Sweden.*

Winter, C.J., (2003) "On the HYway—sustainable assets in Germany's energy state's portfolio", *Int. Journal of Hydrogen Energy*; 28:477- 481.

Wurster, R., (1997) "PEM Fuel Cells in Stationary and Mobile Applications: Infrastructural Requirements, Environmental Benefits, Efficiency Advantages and Economical Implications", *Electrical and Lighting Industry Binneal, 29<sup>th</sup> September-04<sup>th</sup> October 1997, Buenos Aires.*

Van den Hoed, R. ve Brezet, H., (2003) "Adoption of Radical Technologies by Established Firms: The Case of Fuel Cell Technology in the Automotive Industry", *International Workshop on the Design and Optimization of Energy Systems, Delft University of Technology, January 08-10, 2003, Holland*

Veziroğlu, T.N. ve Barbir, F., (1998), *Hydrogen Energy Technologies, In Emerging Technology Series, United Nations Industrial Development Organization, Vienna.*

Veziroğlu, T.N., (2000) "Quarter century of hydrogen movement 1974-2000", *Int. Journal of Hydrogen Energy*; 25:1143-1150.

Vielstich, W., (2003) "Ideal and effective efficiencies of cell reactions and comparison to Carnot cycles", 26-30, Vielstich W., Lamm A. ve Gasteiger H.A., (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Volume 1 Fundamentals and Survey of Systems, John Wiley & Sons, Chichester.*

Zum Mallen, M.P. ve Schmidt, L.D., (1996) "Oxidation of Methanol over Polycrystalline Rh and Pt: Rates, OH Desorption, and Model", *Journal of Power Sources*; 161:230-246.

**INTERNET KAYNAKLARI**

[1][www.shell.com/hydrogen](http://www.shell.com/hydrogen)

[2][www.eere.doe.gov](http://www.eere.doe.gov)

[3][www.methanol.org](http://www.methanol.org)

[4]<http://www.fuelcells.com>



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	02.09.1978	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1991-1994	Pertevniyal Lisesi
Lisans	1995-1999	İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2001-Devam ediyor	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

**Çalıştığı kurum(lar)**

2002-Devam ediyor Yıldız Teknik Üniversitesi  
Kimya- Metalürji Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü  
Araştırma Görevlisi