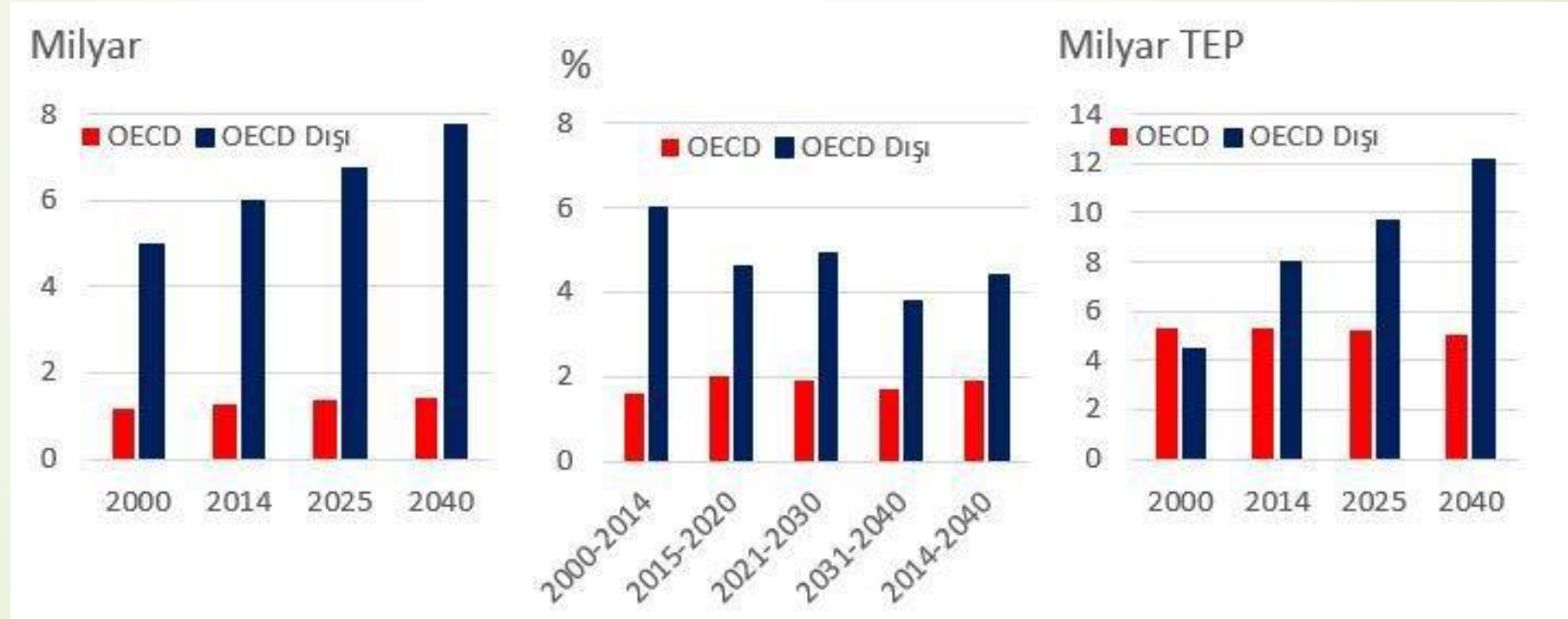


# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ

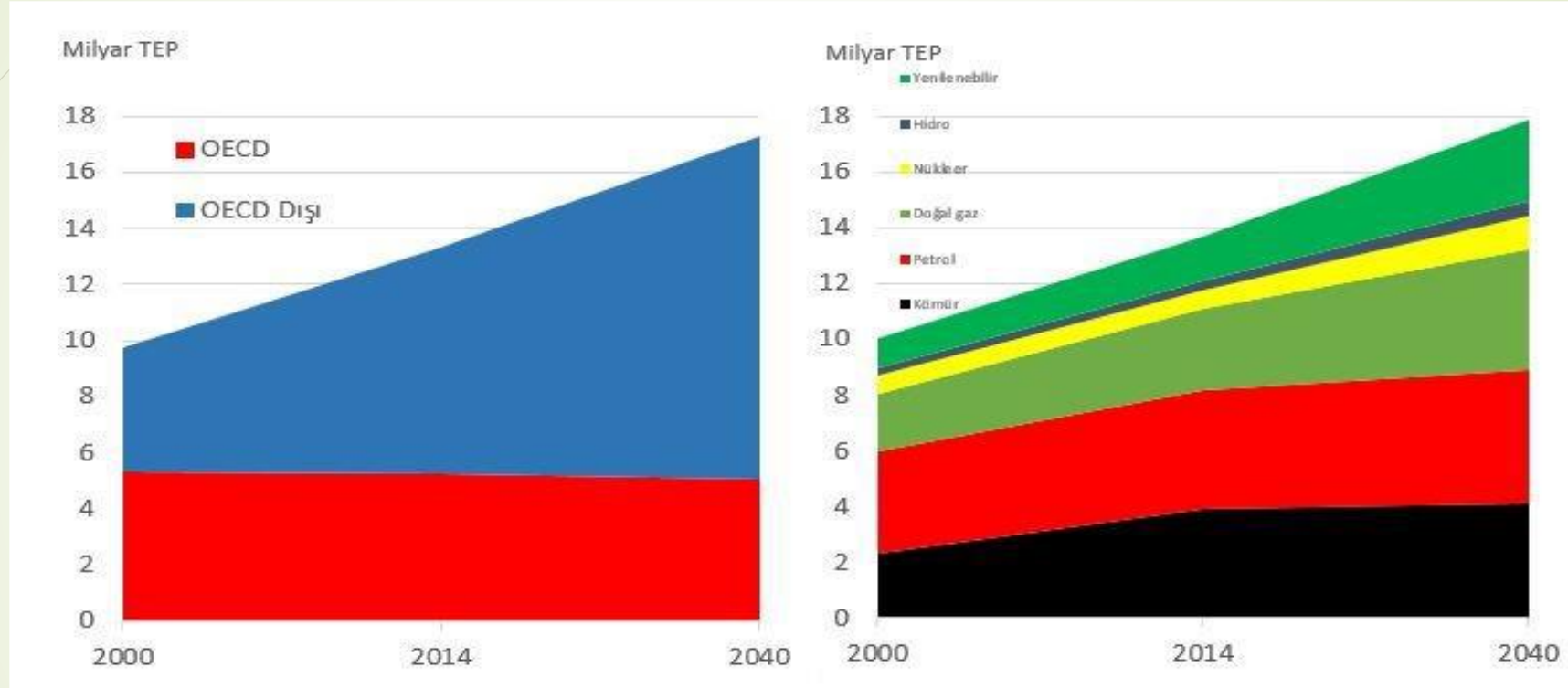
# DÜNYADA ENERJİ GÖRÜNÜMÜ

- Dünyada birincil enerji tüketiminin artmasına neden olan temel etkenlerin başında nüfus ve gelir artışı gelmektedir. Nüfus artışının gelişmekte olan sanayi ve kentleşmelere bağlı olarak küresel enerji talep artışına önemli miktarda etki edeceği öngörülmektedir.



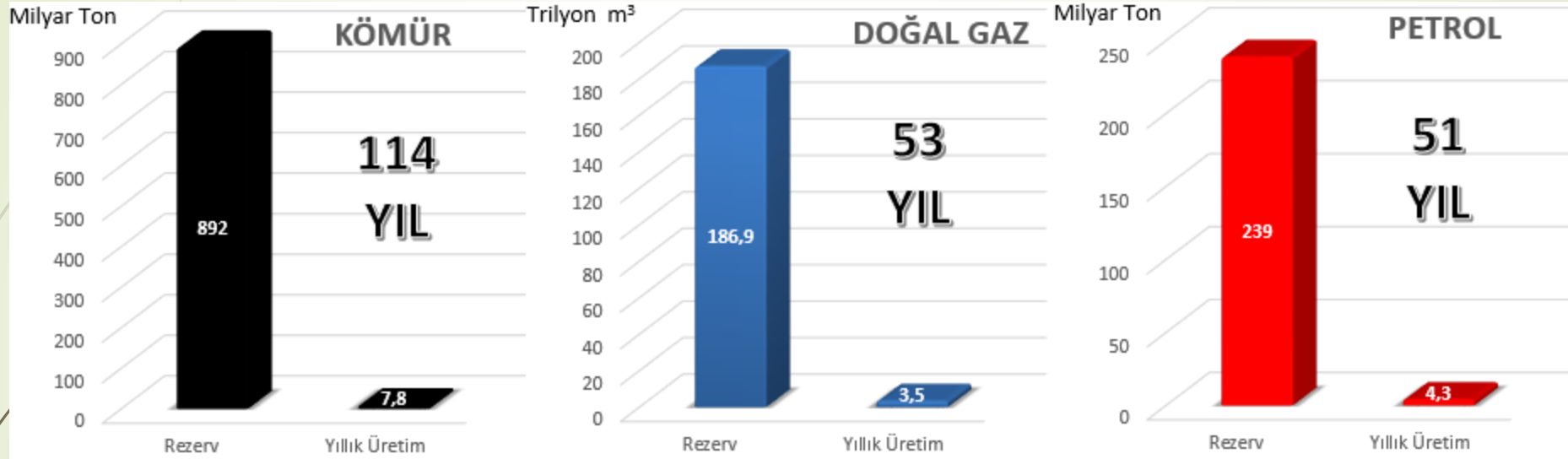
Şekil 1. Nüfus, GSYİH Büyüme Oranı ve Birincil Enerji Talebi Projeksiyonları [1]

# DÜNYADA ENERJİ GÖRÜNÜMÜ



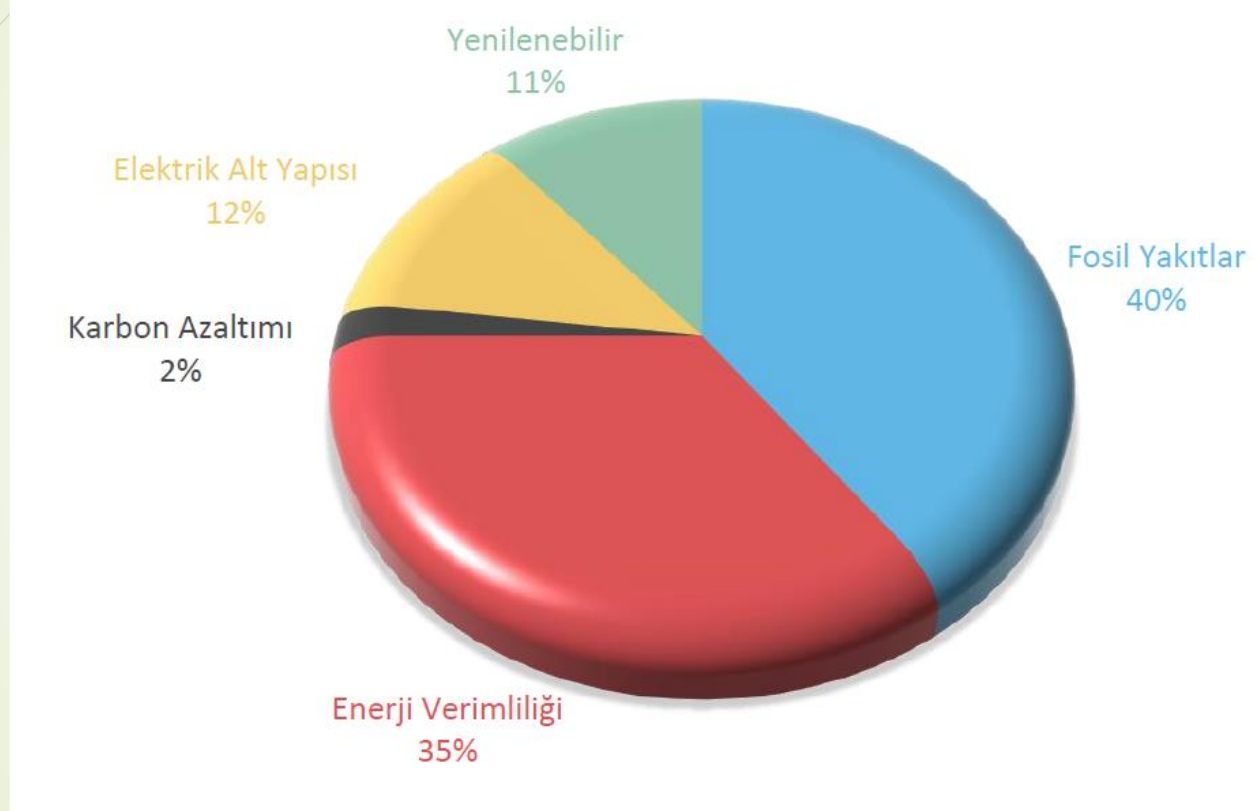
Şekil 2. Dünya Birincil Enerji Talebinin Bölgelere ve Kaynaklara Göre Dağılımı [1]

# DÜNYADA ENERJİ GÖRÜNÜMÜ



Şekil 3. Dünyada Türlerine Göre Fosil Yakıt Rezervlerinin Kalan Ömürleri [1]

# DÜNYADA ENERJİ YATIRIMLARI



Şekil 4. Dünyada 2016-2040 Yılları Arasında Yeni Politikalar Senaryosu Dikkate Alındığında Kaynaklara Göre Enerji Arzı Altyapısı için Yatırımlar [1]

# BİRİNCİL ENERJİ TÜKETİMİ

- Ülkemiz dünyada, birincil enerji tüketiminde 19. sırada yer almaktadır.

| ÜLKE             | 2013            | 2014            | 2015            | Dünya<br>Toplamındaki Payı<br>(%) | Sıra      |
|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------------------|-----------|
| Çin              | 2.903,9         | 2.970,3         | 3.014,0         | 22,9%                             | 1         |
| ABD              | 2.271,7         | 2.300,5         | 2.280,6         | 17,3%                             | 2         |
| Hindistan        | 626,0           | 666,2           | 700,5           | 5,3%                              | 3         |
| Rusya            | 688,0           | 689,8           | 666,8           | 5,1%                              | 4         |
| Japonya          | 465,8           | 453,9           | 448,5           | 3,4%                              | 5         |
| Kanada           | 335,0           | 335,5           | 329,9           | 2,5%                              | 6         |
| Almanya          | 325,8           | 311,9           | 320,6           | 2,4%                              | 7         |
| Brezilya         | 290,0           | 297,6           | 292,8           | 2,2%                              | 8         |
| Güney Kore       | 270,9           | 273,1           | 276,9           | 2,1%                              | 9         |
| İran             | 247,6           | 260,8           | 267,2           | 2,0%                              | 10        |
| Suudi Arabistan  | 237,4           | 252,4           | 264,0           | 2,0%                              | 11        |
| Fransa           | 247,4           | 237,5           | 239,0           | 1,8%                              | 12        |
| Endonezya        | 175,0           | 188,3           | 195,6           | 1,5%                              | 13        |
| Birleşik Krallık | 201,4           | 188,9           | 191,2           | 1,5%                              | 14        |
| Meksika          | 188,9           | 190,0           | 185,0           | 1,4%                              | 15        |
| İtalya           | 155,7           | 146,8           | 151,7           | 1,2%                              | 16        |
| İspanya          | 134,2           | 132,1           | 134,4           | 1,0%                              | 17        |
| Avustralya       | 130,7           | 129,9           | 131,4           | 1,0%                              | 18        |
| <b>Türkiye</b>   | <b>120,3</b>    | <b>123,9</b>    | <b>126,9</b>    | <b>1,0%</b>                       | <b>19</b> |
| Tayland          | 120,3           | 123,4           | 124,9           | 0,9%                              | 20        |
| Güney Afrika     | 124,6           | 128,0           | 124,2           | 0,9%                              | 21        |
| Tayvan           | 109,9           | 111,4           | 110,7           | 0,8%                              | 22        |
| BAE              | 97,2            | 99,0            | 103,9           | 0,8%                              | 23        |
| Polonya          | 96,0            | 92,4            | 95,0            | 0,7%                              | 24        |
| Ukrayna          | 114,7           | 101,0           | 85,1            | 0,6%                              | 25        |
| <b>TOPLAM</b>    | <b>12.873,1</b> | <b>13.020,6</b> | <b>13.147,3</b> | <b>100,0%</b>                     |           |

\* (1 Ocak 2017 itibarıyla en güncel verilerdir.)



# TÜRKİYE'DE ENERJİ GÖRÜNÜMÜ

- Ülkemizin elektrik enerjisi üretim ve tüketim değerleri (GWh) çizelgede verilmiştir.

| YIL  | ÜRETİM  | İTHALAT | İHRACAT | TÜKETİM | Üretim Artış Oranı | Tüketim Artış Oranı |
|------|---------|---------|---------|---------|--------------------|---------------------|
| 2002 | 129.400 | 3.588   | 435     | 132.553 | 5,4%               | 4,5%                |
| 2003 | 140.581 | 1.158   | 588     | 141.151 | 8,6%               | 6,5%                |
| 2004 | 150.698 | 464     | 1.144   | 150.018 | 7,2%               | 6,3%                |
| 2005 | 161.956 | 636     | 1.798   | 160.794 | 7,5%               | 7,2%                |
| 2006 | 176.300 | 573     | 2.236   | 174.637 | 8,9%               | 8,6%                |
| 2007 | 191.558 | 864     | 2.422   | 190.000 | 8,7%               | 8,8%                |
| 2008 | 198.418 | 789     | 1.122   | 198.085 | 3,6%               | 4,3%                |
| 2009 | 194.813 | 812     | 1.546   | 194.079 | -1,8%              | -2,0%               |
| 2010 | 211.208 | 1.144   | 1.918   | 210.434 | 8,4%               | 8,4%                |
| 2011 | 229.395 | 4.556   | 3.645   | 230.306 | 8,6%               | 9,4%                |
| 2012 | 239.497 | 5.826   | 2.954   | 242.370 | 4,4%               | 5,2%                |
| 2013 | 240.154 | 7.429   | 1.227   | 246.357 | 0,3%               | 1,6%                |
| 2014 | 251.963 | 7.953   | 2.696   | 257.220 | 4,9%               | 4,4%                |
| 2015 | 261.783 | 7.135   | 3.194   | 265.724 | 3,9%               | 3,3%                |
| 2016 | 273.387 | 6.400   | 1.442   | 278.345 | 4,4%               | 4,7%                |

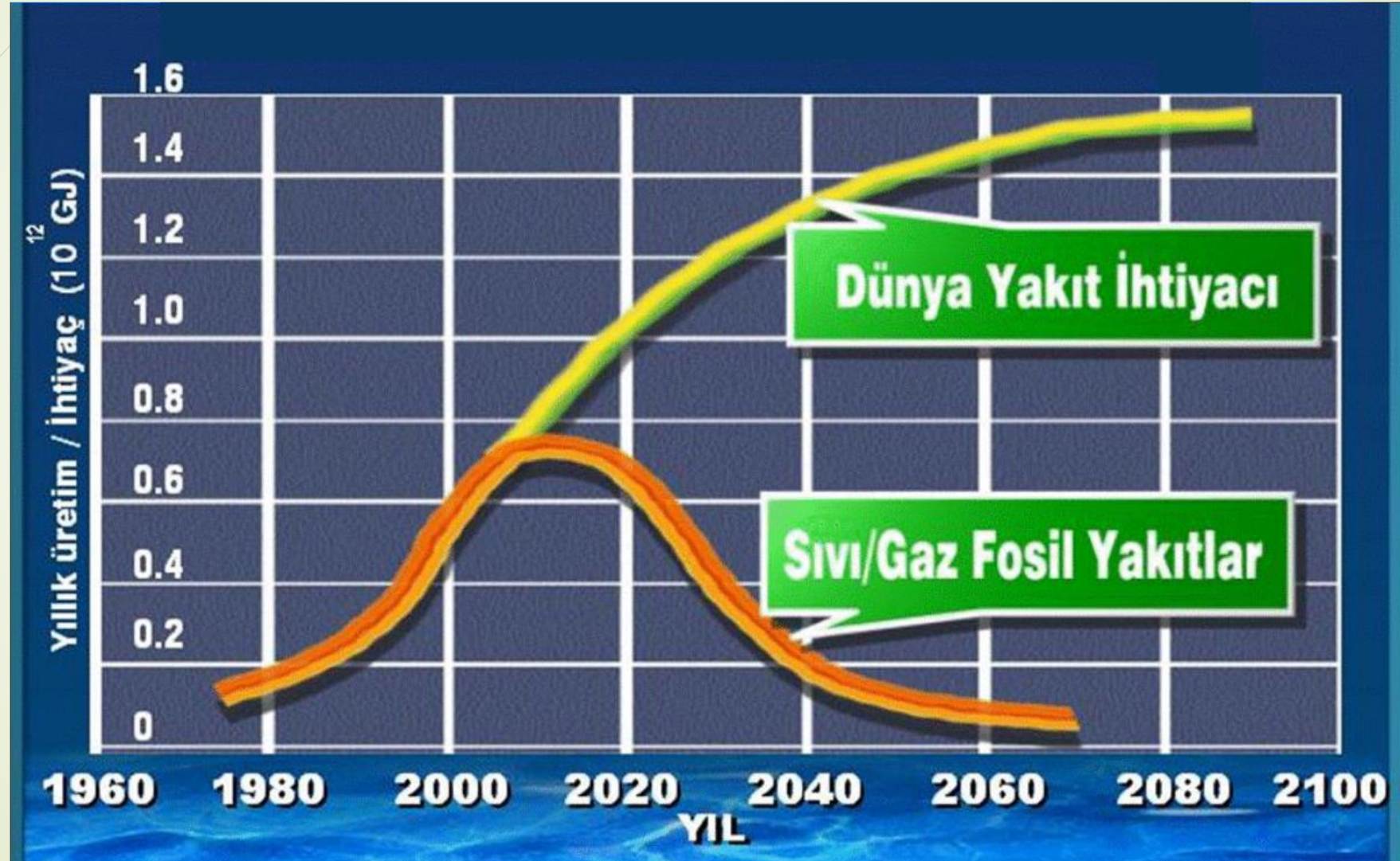
# TÜRKİYE'DE ENERJİ GÖRÜNÜMÜ

► Kaynak bazında elektrik üretim değerleri (GWh) ise aşağıda verildiği gibidir.

| YIL  | TERMİK  | HİDROLİK | RÜZGÂR + GÜNEŞ +<br>JEOTERMAL | TOPLAM  | ARTIŞ<br>(%) |
|------|---------|----------|-------------------------------|---------|--------------|
| 2002 | 95.563  | 33.684   | 153                           | 129.400 | 5,4%         |
| 2003 | 105.101 | 35.330   | 150                           | 140.581 | 8,6%         |
| 2004 | 104.464 | 46.084   | 151                           | 150.698 | 7,2%         |
| 2005 | 122.242 | 39.561   | 153                           | 161.956 | 7,5%         |
| 2006 | 131.835 | 44.244   | 221                           | 176.300 | 8,9%         |
| 2007 | 155.196 | 35.851   | 511                           | 191.558 | 8,7%         |
| 2008 | 164.139 | 33.270   | 1.009                         | 198.418 | 3,6%         |
| 2009 | 156.923 | 35.958   | 1.931                         | 194.813 | -1,8%        |
| 2010 | 155.828 | 51.796   | 3.585                         | 211.208 | 8,4%         |
| 2011 | 171.638 | 52.339   | 5.418                         | 229.395 | 8,6%         |
| 2012 | 174.872 | 57.865   | 6.760                         | 239.497 | 4,4%         |
| 2013 | 171.812 | 59.420   | 8.921                         | 240.154 | 0,3%         |
| 2014 | 200.417 | 40.645   | 10.901                        | 251.963 | 4,9%         |
| 2015 | 179.366 | 67.146   | 15.271                        | 261.783 | 3,9%         |
| 2016 | 184.889 | 67.268   | 21.230                        | 273.387 | 4,4%         |



# ENERJİ İHTİYACI/ÜRETİMİ EĞRİSİ

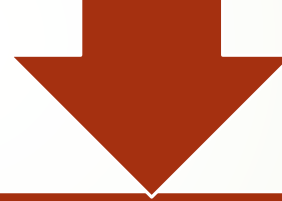


# NEDEN HİDROJEN ENERJİSİ?

TEMEL ENERJİ KAYNAKLARI

SINIRLI

ÇEVRE DOSTU DEĞİL



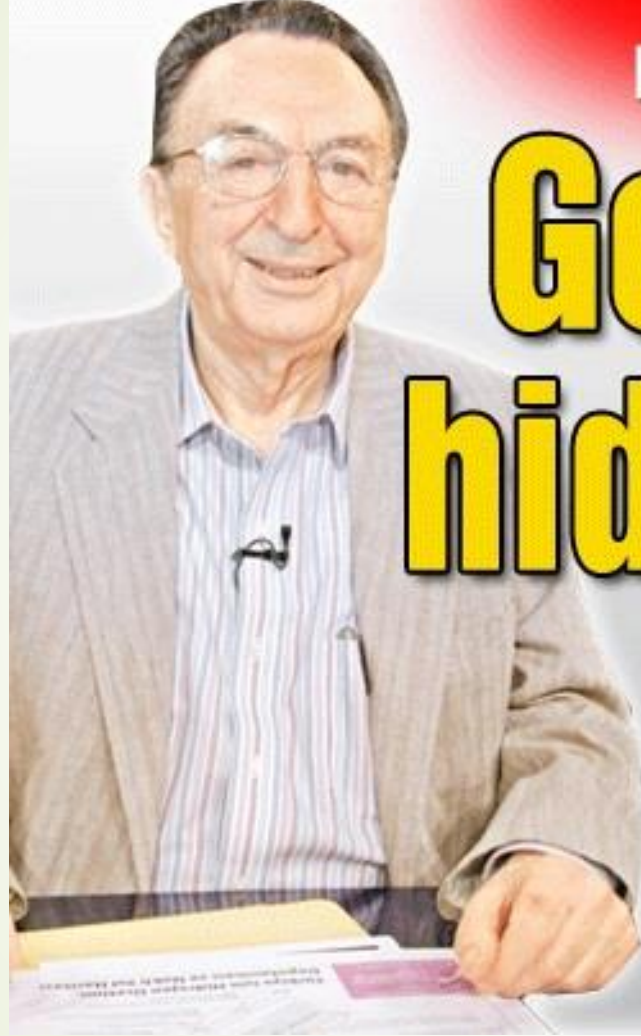
ÇÖZÜM

ALTERNATİF YAKITLAR

Prof. Dr.  
Nejat Veziroğlu uyardı:

# Gelecek hidrojende

‘Dünyanın en temiz ve  
en etkili yakıt türü olan  
hidrojen enerjisine bir  
an önce geçmeliyiz’





# HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ

# Hidrojen (H)

Periyodik cetvel

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     |     |     |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |     |     |     | He  |     |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B   | C   | N   | O   | F   | Ne  |     |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al  | Si  | P   | S   | Cl  | Ar  |     |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga  | Ge  | As  | Se  | Br  | Kr  |     |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In  | Sn  | Sb  | Te  | I   | Xe  |     |
| Cs | Ba |    |    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg  | Tl  | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn  |
| Fr | Ra |    |    | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Uub | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |
|    |    | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho  | Er  | Tm  | Yb  | Lu  |     |     |
|    |    | Ac | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es  | Fm  | Md  | No  | Lr  |     |     |

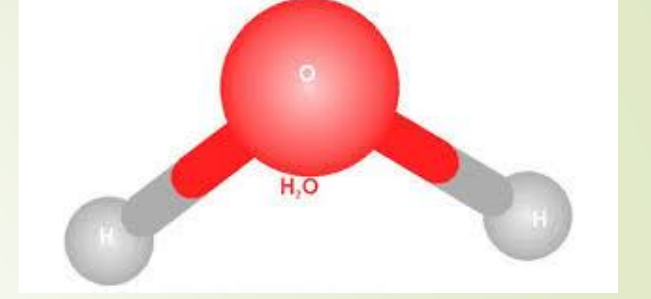
| ÖZELLİK                         | BİRİM               | DEĞER    |
|---------------------------------|---------------------|----------|
| Yoğunluk                        | kg/m <sup>3</sup>   | 0,0838   |
| Moleküler Ağırlık               | amu                 | 2        |
| Yüksek Isıl Değeri              | MJ/kg               | 141,9    |
| Düşük Isıl Değeri               | MJ/kg               | 119,9    |
| Kaynama Sıcaklığı               | K                   | 20,3     |
| Sıvı Olarak Yoğunluk            | kg/m <sup>3</sup>   | 70,8     |
| Kritik Sıcaklık Noktası         | K                   | 32,94    |
| Kritik Basınç Noktası           | Bar                 | 12,84    |
| Kritik Yoğunluk Noktası         | kg/m <sup>3</sup>   | 31,4     |
| Kendinden Tutuşma Sıcaklığı     | K                   | 858      |
| Havada Ateşleme Sınırı          | % hacim             | 4,0-75,0 |
| Havadaki Alev Sıcaklığı         | K                   | 2318     |
| Havadaki Stokiyometrik Karışım  | % hacim             | 29,53    |
| Sabit Basıncıta Özgöl Isısı     | kJ/kg.K             | 14,89    |
| Hava İçindeki Yayılma Katsayısı | cm <sup>2</sup> /sn | 0,61     |
| Patlama Enerjisi                | g.TNT.k/j           | 0,17     |
| Alev Yayılması                  | %                   | 17-25    |

- Hidrojen, 1.00794 g/molatom kütlesi ile tüm elementler içinde kütlesi en hafif olan elementtir. Periyodik cetvelde sol üst köşede yer alır.

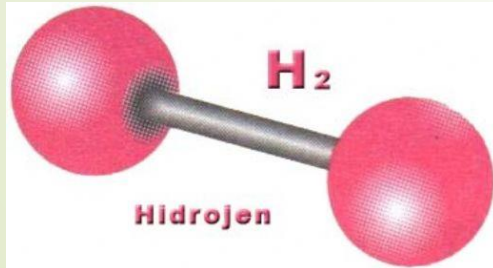
# HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ



# HİDROJENİN ÖZELLİKLERİ



- Doğada serbest bir şekilde bulunmaz. Her zaman bileşik halindedir. En iyi bilinen bileşiği ise sudur. Kullanımı temiz ve kolaydır. Yakıt olarak da kullanılır.
- Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su veya su buharı olmaktadır.
- Hidrojenden enerji elde edilmesi sırasında çevreyi kirlетici veya sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir.

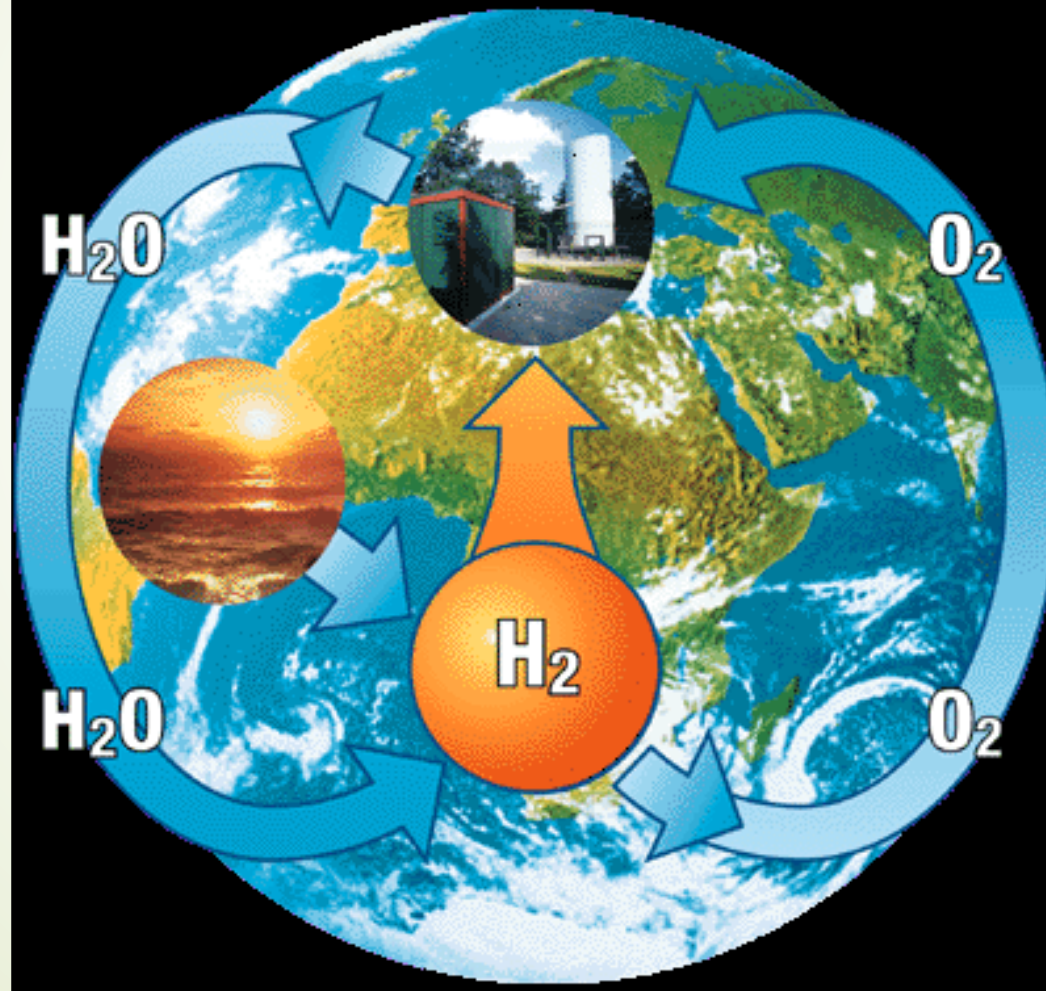




# HİDROJEN ENERJİSİNİN AVANTAJLARI

- ▶ Alternatif enerji kaynakları kullanılarak karbon temelli bir enerji yapısından hidrojen temelli bir yapıya dönüştürülerek çevre kirliliğinin önlenmesi
- ▶ Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece suyun oluşması
- ▶ Hidrojenin kolayca ve güvenli olarak her yere taşınabilen, taşınması sırasında az enerji kaybı olan; sanayide, evlerde ve taşıtlarda kullanılabilen bir yakıt olması
- ▶ Hidrojen gazının yoğunluğu az olduğundan sızıntı anında yükselip atmosfere karışarak ortamı terk edeceğinden yangın veya patlama riski oluşturmaması
- ▶ Hidrojenin fosil yakıtlarından % 39 daha verimli olması
- ▶ Hidrojenin gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrat şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilmesi

# HİDROJEN: TEMİZ, YENİLENEBİLİR, TÜKENMEZ



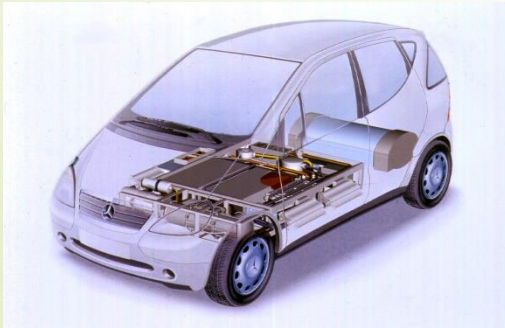


# HİDROJEN ENERJİSİNİN DEZAVANTAJLARI

- Hidrojenin fiziksel özelliklerinden dolayı güvenlik karakteri diğer yakıtlardan oldukça farklıdır. Hidrojen düşük yoğunluklu olduğundan bir kaçak anında yer seviyesinde birikinti hâlinde kalmayarak atmosferde yükselir ve dağılır. Bunun farkına varılması güç olduğundan ekonomik kayba neden olması
- Hidrojenin diğer yakıtlara göre pahalı olması
- Hidrojen temiz ve kokusuz olduğu için sızıntısının gazolin veya diğer yakıtlara göre daha az fark edilmesi ve yanan hidrojenin alevinin görülmemesi

# HİDROJEN ENERJİSİNİN KULLANIM ALANLARI

- Hidrojen enerjisinin kullanım alanları oldukça geniş olmakla birlikte aşağıdaki gibi örneklendirilebilir:
  - Kara taşımacılığında
  - Deniz taşıtlarında
  - Askeri amaçlı kullanımlar
  - Kesintisiz güç kaynağı olarak kullanımı
  - Yenilenebilir enerji kaynakları ile entegre enerji depolama üniteleri
  - Alternatif yakıt





# YAKIT OLARAK HİDROJEN KULLANIMI

- Kuyudan tekerleğe hesaplamalarında yakıt pilli aracın mazotlu araca göre en az iki kat daha verimli olduğu, hibrit araçlardan ise %40 daha verimli olduğu belirtilmektedir.

|               | Kuyudan Tanka (%) | Tanktan Tekere (%) | Kuyudan Tekere Verim (%) |    |    |    |    |
|---------------|-------------------|--------------------|--------------------------|----|----|----|----|
|               |                   |                    | 0                        | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Benzin ICE    | 83                | 18                 | 14.9%                    |    |    |    |    |
| Benzin Hibrit | 83                | 28                 | 23.3%                    |    |    |    |    |
| Dizel ICE     | 86                | 25                 | 21.5%                    |    |    |    |    |
| Dizel Hibrit  | 86                | 32                 | 27.5%                    |    |    |    |    |
| Hidrojen HFCV | 58 <sup>1</sup>   | 50                 | 29.0%                    |    |    |    |    |
| Benzin HFCV   | 86 <sup>2</sup>   | 36                 | 30.9%                    |    |    |    |    |



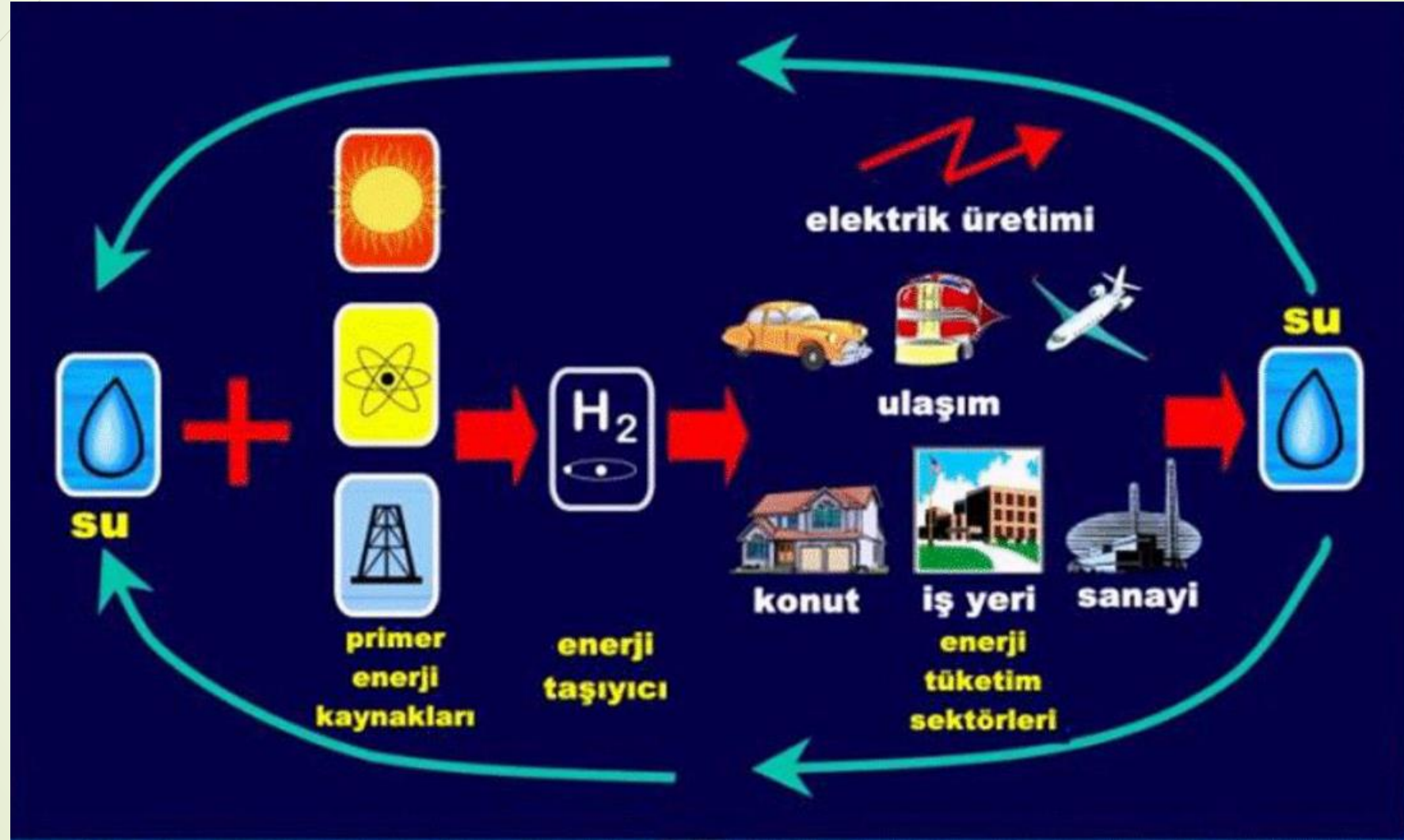
|                            | Toyota Highlander<br>Dizel-Hibrit Toyota | Toyota Highlander<br>Yakıt Pili-Hibrit |
|----------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| Yakıt Tankı Menzili        | 710 km                                   | 690 km                                 |
| Ortalama Yakıt<br>Tüketimi | 9,0 litre/100km                          | 3,4litre /100km *                      |
| Depo Dolum Maliyeti        | 0,95\$/litre mazot ile<br>63,90\$        | 8\$/kg H <sub>2</sub> ile 50,48\$      |

\* Hidrojenin kg ağırlığı mazotun litre hacmine dönüştürülerek yazılmıştır.

# HİDROJEN ENERJİSİ TERMODİNAMİĞİ

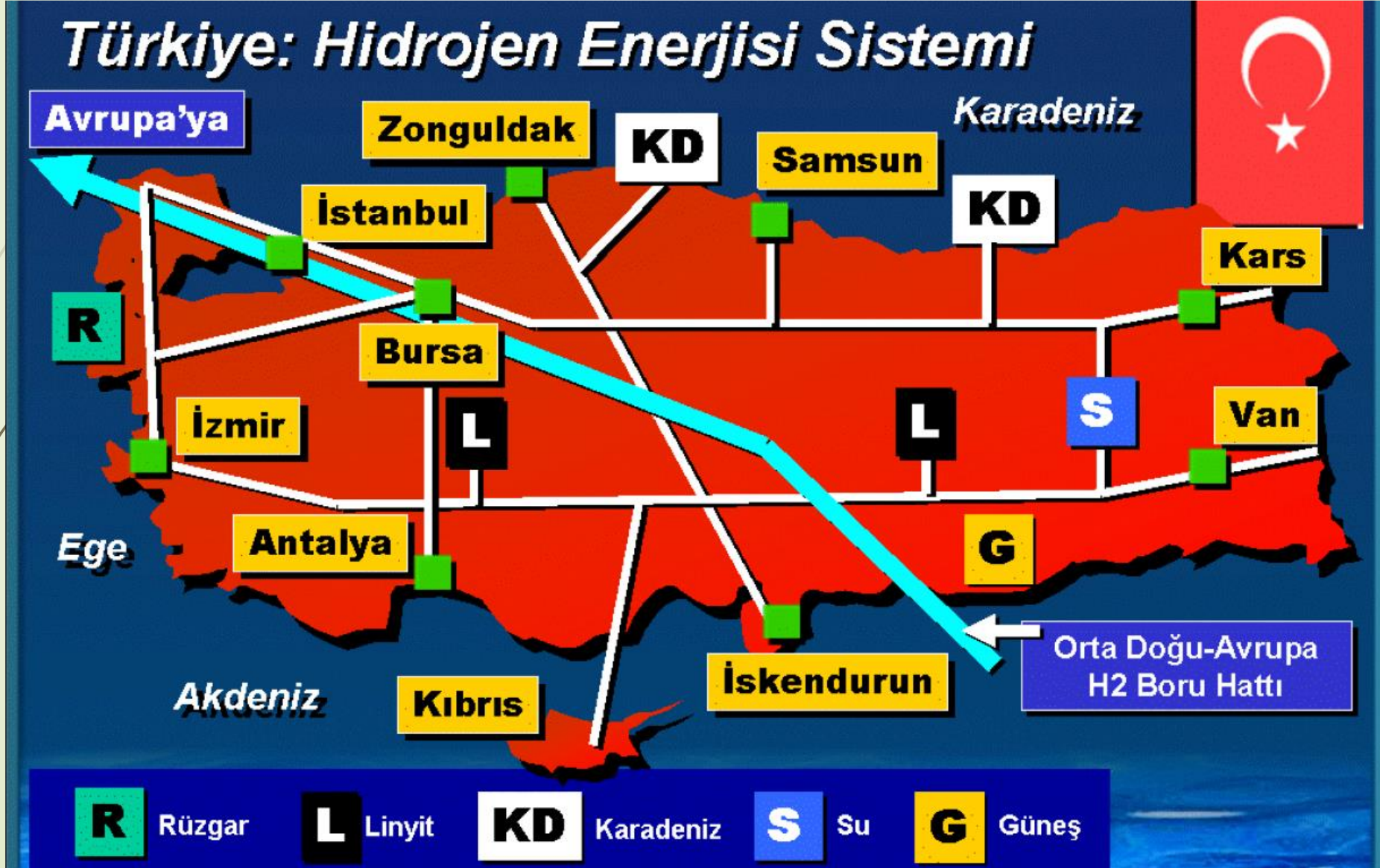
- Reaksiyon :  $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Reaksiyon Entalpisi :  $\Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$  (298 K)  
( $\text{H}_2\text{O}$  Sıvı)
- Reaksiyon Entalpisi :  $\Delta H^\circ = -241.8 \text{ kJ/mol}$  (298 K)  
( $\text{H}_2\text{O}$  Buhar)
- Reaksiyon Serbest Enerjisi :  $\Delta G^\circ = -237.2 \text{ kJ/mol}$  (298 K)  
( $\text{H}_2\text{O}$  Sıvı)
- Reaksiyon Entropisi :  $\Delta S^\circ = -163.3 \text{ kJ/mol}$  (298 K)  
( $\text{H}_2\text{O}$  Sıvı)

# HİDROJEN ENERJİ SİSTEMİ





# TÜRKİYE'DE HİDROJEN ENERJİSİ



# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

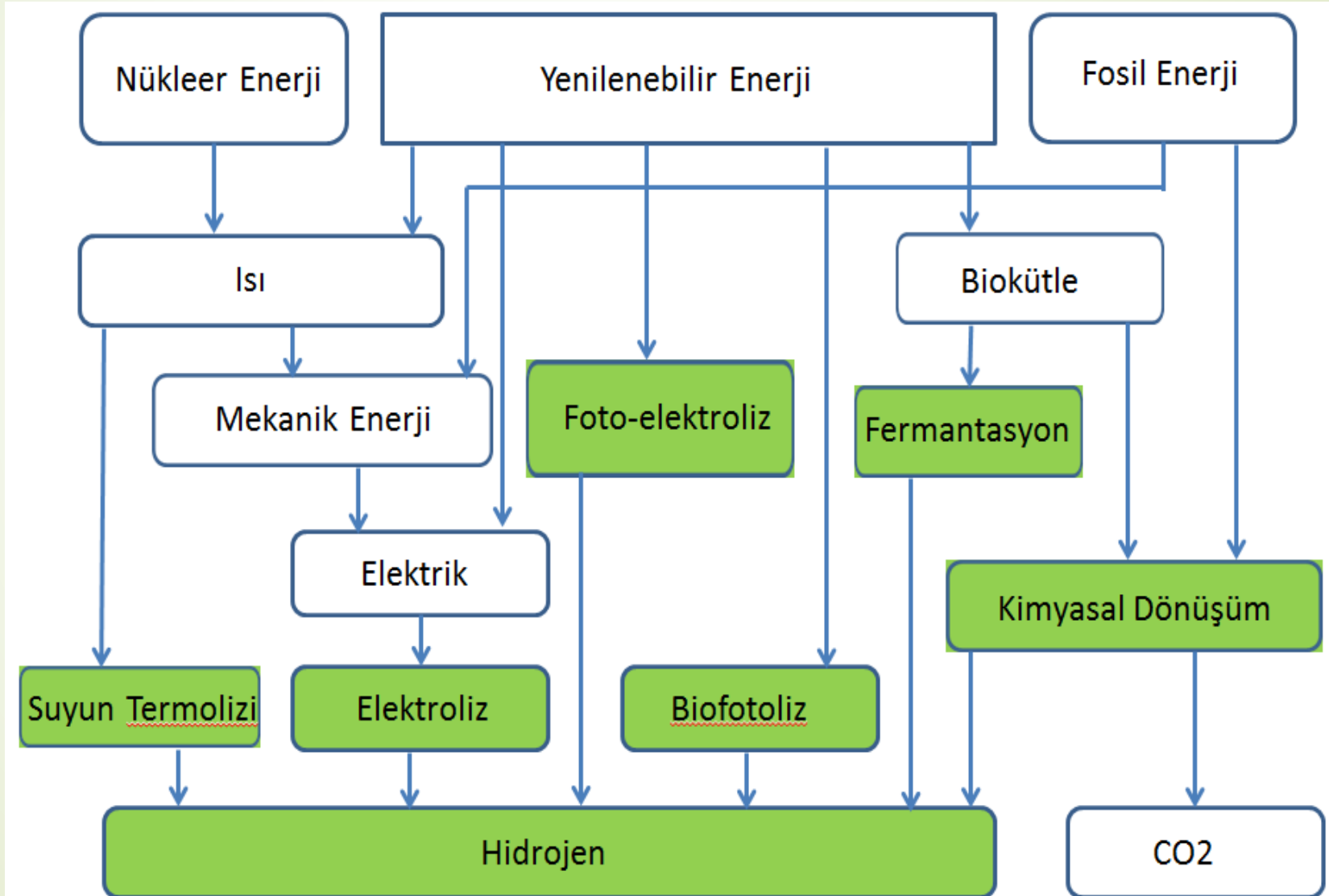
PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ



# HİDROJEN ÜRETİMİ

- Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilabilen bir sentetik yakıttır.
- Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar ve biyokütle materyalidir.
- Bugün dünyada teknolojik gereksinimlerle yılda  $500-600 \times 10^9$  m<sup>3</sup> hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır.

# HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ





# 1.TERMOKİMYASAL YÖNTEMLER

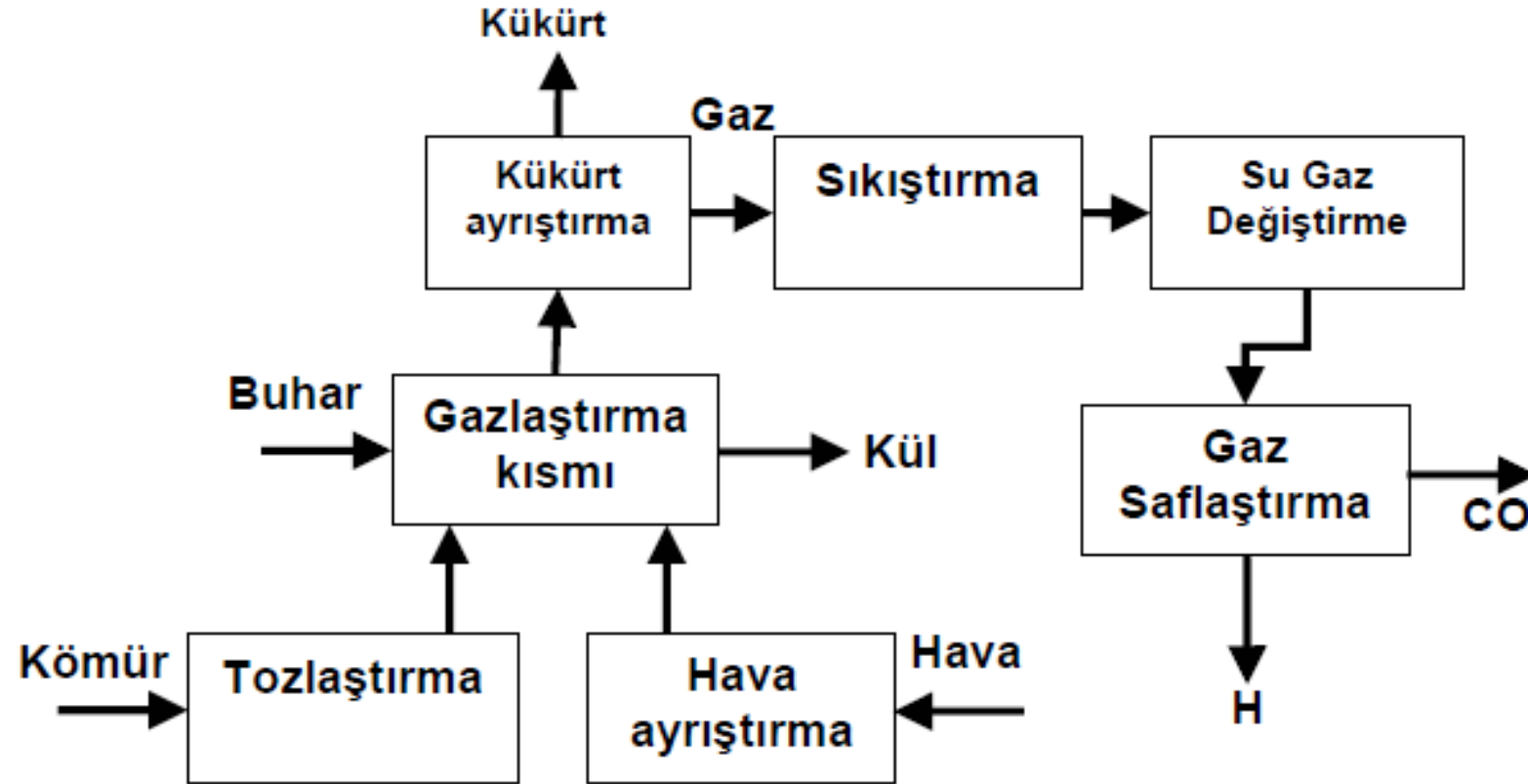
- Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen büyük miktarlarda, doğal gaz, petrol ürünleri veya kömür gibi fosil yakıtlardan elde edilmektedir.
- En çok kullanılan yöntemler, doğal gazın katalitik buhar ıslahı, petrolün kısmi oksidasyonu, buhar demir işlemi ve kömür gazlaştırılması şeklindedir.
- Ayrıca, temel amacı hidrojen üretimi olmakla birlikte başka sanayi maddelerinin üretimi sırasında, yan ürün olarak hidrojen elde edilen yöntemler arasında, klor-alkaliden karşıt klor üretimi, ham petrolün rafineri işleminde hafif gazların üretimi, kok fırınlarında kömürden kok üretimi ve margarin sanayiinde kimyasal hidrojenerasyon işlemleri sayılabilir (www.youthforhub.com 2004).

# 1.1.Kömürden Hidrojenli Yakıt Üretimi

- Yüksek sıcaklık ve basınçta kömürden sıvı ve gaz yakıt eldesi günümüzde uygulanmaktadır.
- Kömürün gazlaştırılması ile doğal gaz benzeri bir yakıtın elde edilmesinde şu üç temel reaksiyon söz sahibidir:

| Reaksiyon                   | $\Delta H$ (1200 K'de)<br>J/gmol | $K_p > 1$ olan<br>sıcaklık | $\frac{d \ln K_p}{d \ln T} = \frac{+\Delta H}{RT}$ |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|
| 1. $C + H_2O = CO + H_2$    | -135670,26                       | >957 K                     | 17,2                                               |
| 2. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ | +32762,84                        | >1100 K                    | -3,7                                               |
| 3. $C + 2H_2 = CH_4$        | +91349,72                        | >819 K                     | -12,2                                              |

- Kömürün gazlaştırılması aşağıdaki gibidir.



## 1.2. Petrol Kalıntılarından Hidrojen Üretimi

- Yakıt olarak kullanıldığında çok kirlетici olan bu maddenin katalitik olmayan kısmi oksidasyonu ile konvansiyonel bir proses sonucunda hem temiz yakıt olan hidrojen üretilir hem de kirlenmenin önüne geçilmiş olur.
- Rafineriye galen petrol önce atmosferik basınçta distillenerek hafif bileşenler (propan, bütan gibi gazlar), benzin, mazot ve ağır yağlar gibi petrol ürünleri ile atmosferik kalıntı tabir edilen bir alt ürüne ayrıştırılır.
- Fuel-oil adı verilen bu bileşğin miktarı ham petrolün cinsine göre hacim bakımından %21 ile %81 arasında değişmektedir.
- Bu kalıntının atmosferik basınçta tekrar distillenmesi mümkün değildir. Çünkü bu taktirde koklaşma ve parçalanma olur.
- Bundan dolayı bu kalıntı 20-50 mmHg basıncı altındaki vakumda distilasyona tabi tutulur ve vakum kalıntısı denilen bir alt ürün elde edilir.



- 
- 
- Vakum kalıntıları şu üç kimyasal dönüşüm prosesi ile işlenerek daha iyi ürünler elde edilebilir:
    - Hidrojen eklenmesi,
    - Karbon çıkarılması,
    - Kükürt, metaller ve asfaltın giderilmesi
  - Burada belirtilen proseslerden hangisinin seçileceği tamamen kalıntının yapısına bağlıdır. Yüksek kirlilik ihtiva eden kalıntı yakıtlar için tek çözüm kısmi oksidasyondur.
  - Katalitik olmayan kısmi oksidasyonla üretilen hidrojen, çevresel açıdan da çok temiz bir yakıttır. Elde edilecek hidrojen ister saf halde satılır, istenirse bir sentez gazı ( $H_2/CO$ ) kaynağı olarak kullanılır.

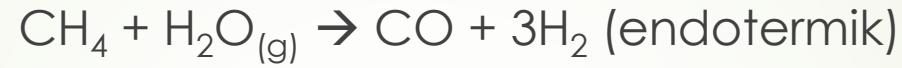
## 1.2.1. Metan Buhar Reformingi ile Hidrojen Üretimi

- Fosil yakıtlardan hidrojen üretiminde esas üretme yolu hidrokarbonların ve buharın katalitik dönüşümü ile hidrojen ve karbondioksit elde edilmesidir.
- Bu proses, karbon oluşturmaksızın tamamen buharlaşabilen hafif hidrokarbonlarla çalıştığından genellikle doğal gaz ( $\text{CH}_4$ ) ve hafif besleme (nafta) kullanılmaktadır.
- Buhar reformingi 4 ana prosesten oluşur:
  - Gazın kükürdünün giderilmesi,
  - Sentez gazının üretimi ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ),
  - $\text{CO}$ 'in  $\text{CO}_2$ 'e dönüşümü,
  - Gazın saflaştırılması.



### ► Gaz Üretim Sentezi

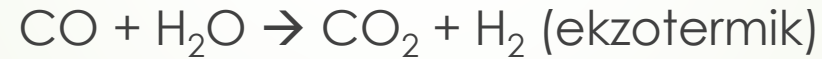
Metanın buharla reaksiyonundan CO ve H<sub>2</sub> üretilir.  
Reaksiyon sıcaklığı genelde 700-925 °C arasındadır.



$$\Delta H_{298K} = +206.36 \text{ kJ/mol}$$

### ► Su-Gaz Değiştirme

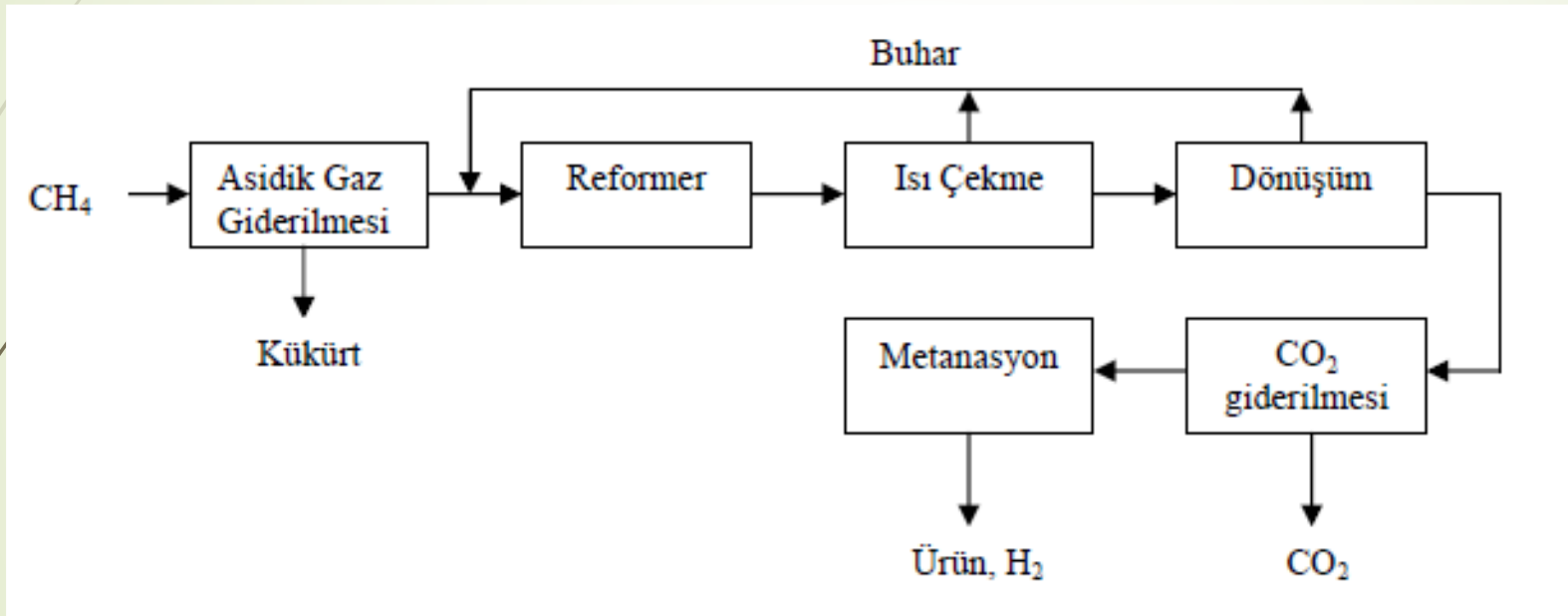
CO emisyonunu azaltmada önemli rol oynar.



### ► Gaz Arıtması

Hidrojen saflaştırılıp karbondioksit ayrılıyor.

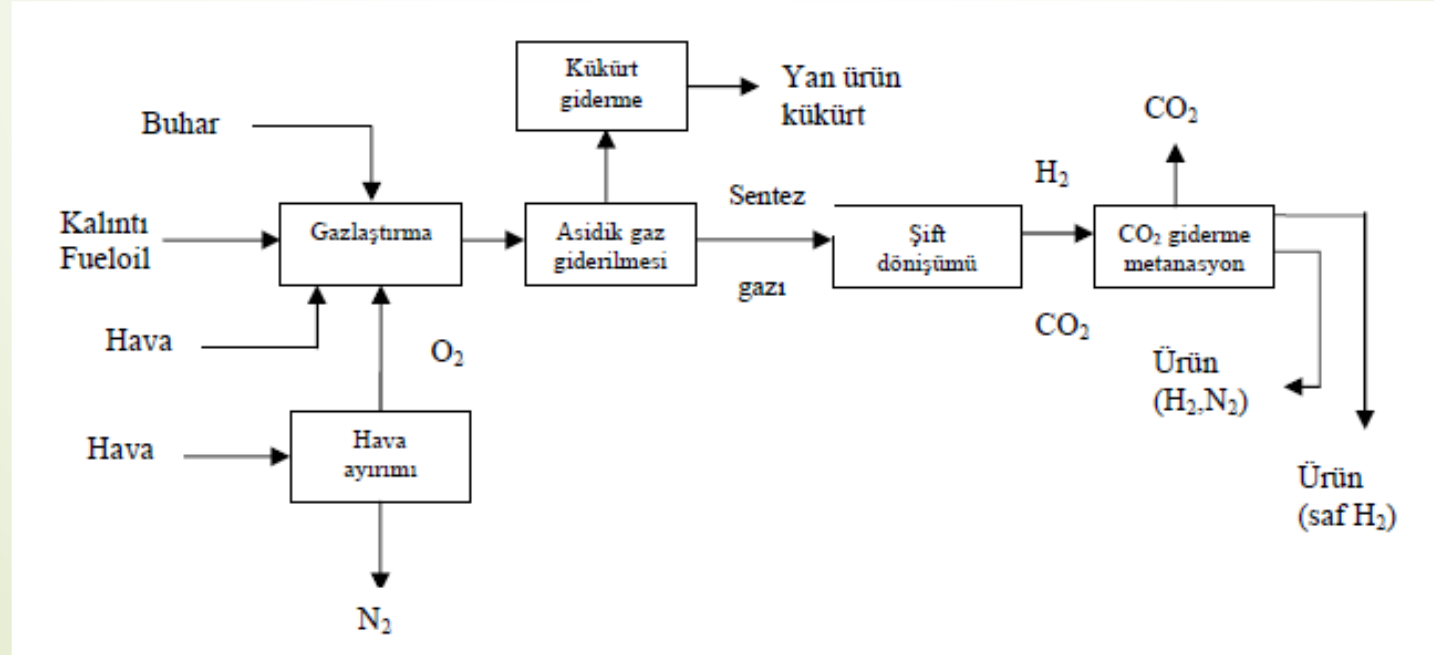
Konvansiyonel buhar reformingi aşağıdaki şekilde gşsterilmiştir.





## 1.2.2. Katalitik Olmayan Kısmi Oksidasyon Alternatifi

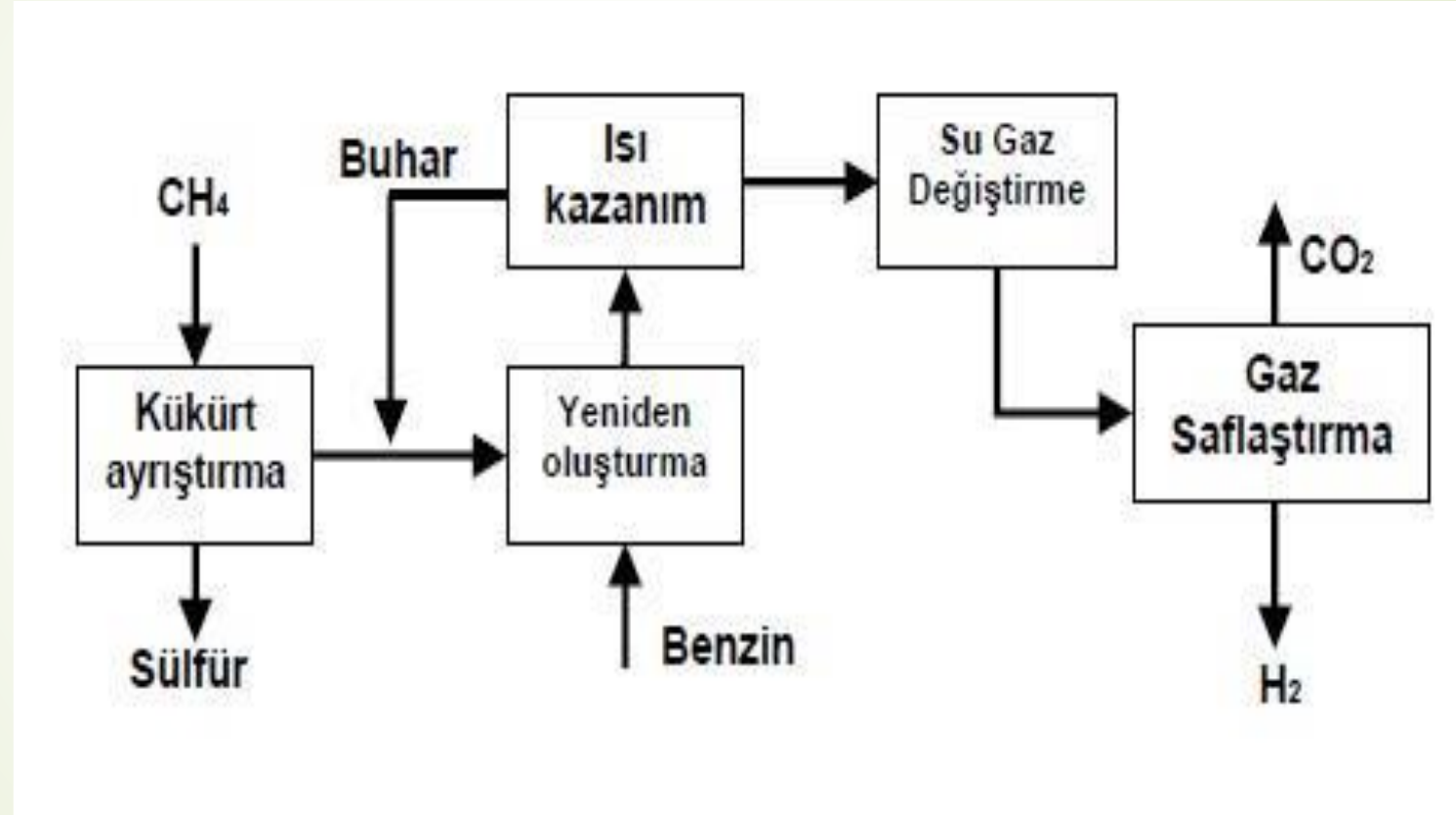
- Bu proses şekilde görüldüğü gibi üç ana adımdan oluşur:
  - Beslemenin oksijenle kısmi oksidasyonu ile sentez gazı üretimi,
  - CO'nin CO<sub>2</sub>'e dönüşümü,
  - Gazın saflaştırılması.



- Buhar-metan reformingi ve kısmi oksidasyon prosesinde elde edilen tipik sentez gazı bileşimleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

| Bileşen              | Metan-Buhar reformingi (%) | Kısmi oksidasyon (%) |
|----------------------|----------------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub>       | 74                         | 46                   |
| CO                   | 18                         | 46                   |
| CO <sub>2</sub>      | 6                          | 6                    |
| CH <sub>4</sub>      | 2                          | 1                    |
| N <sub>2</sub> ve Ar | -                          | 1                    |

## 1.3. Doğalgazdan Hidrojen Üretimi

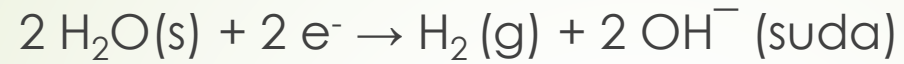


## 2. ELEKTROLİZ

- Büyük ölçekli hidrojen üretiminde kullanılan en önemli yol elektrolizdir.
- Elektroliz; su gücü, rüzgar, dalga, akıntı, gelgit ve okyanus ısısından üretilen enerjiyle de yapılabilir.
- Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine **elektroliz** denmektedir.
- İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır.
- Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır.
- Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır.

- 
- Elektroliz işleminin basamakları aşağıda verilmiştir.

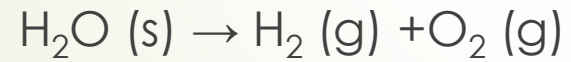
**Katot tepkimesi:**



**Anot tepkimesi:**



**Net tepkime:**





### 3. GÜNEŞ-HİDROJEN SİSTEMLERİ

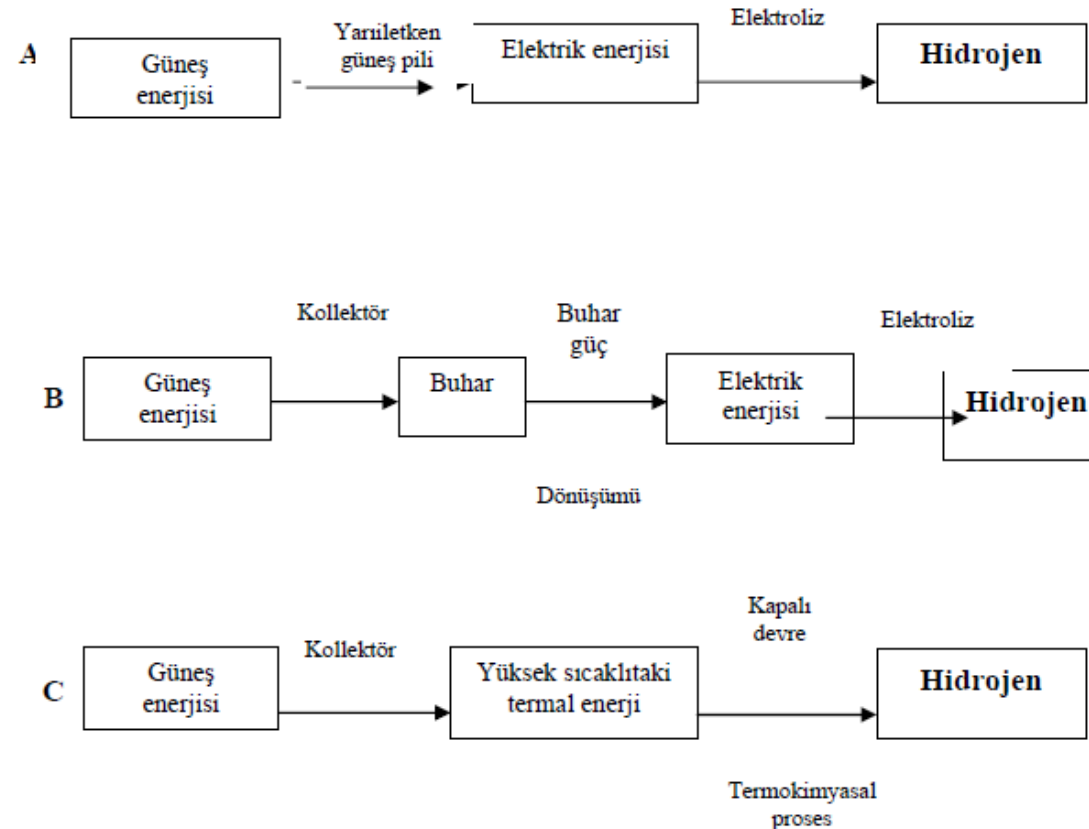
- Birincil enerji kaynağı olarak güneş enerjisi kullanarak hidrojen elde etmenin bir çok metodu vardır.
- Değişik enerji sistemlerinde üretilen kirleticiler miktarları aşağıdaki tabloda gösterilmiştir (kg/milyar joule).

| Kirleticiler                      | Fosil Yakıt Sistemi | Kömür/Sentetik Yakıt Sistemleri | Güneş-Hidrojen Sistemi |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------------------|------------------------|
| Karbondiyoksit (CO <sub>2</sub> ) | 72.40               | 100.00                          | 0                      |
| Karbonmonoksit (CO)               | 0.80                | 0.65                            | 0                      |
| Kükürtoksit (SO <sub>x</sub> )    | 0.38                | 0.50                            | 0                      |
| Azot Oksitler (NO <sub>x</sub> )  | 0.34                | 0.32                            | 0.10                   |
| Hidrokarbonlar                    | 0.20                | 0.12                            | 0                      |
| Partiküller                       | 0.09                | 0.14                            | 0                      |

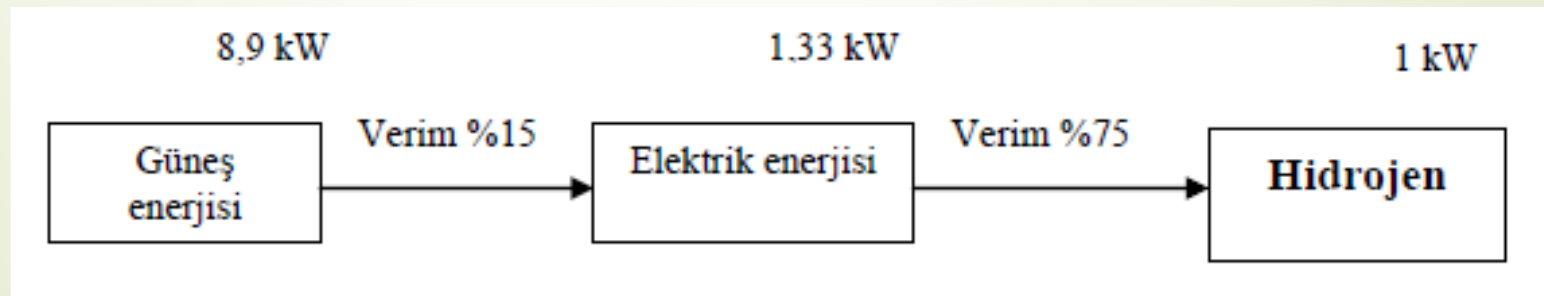
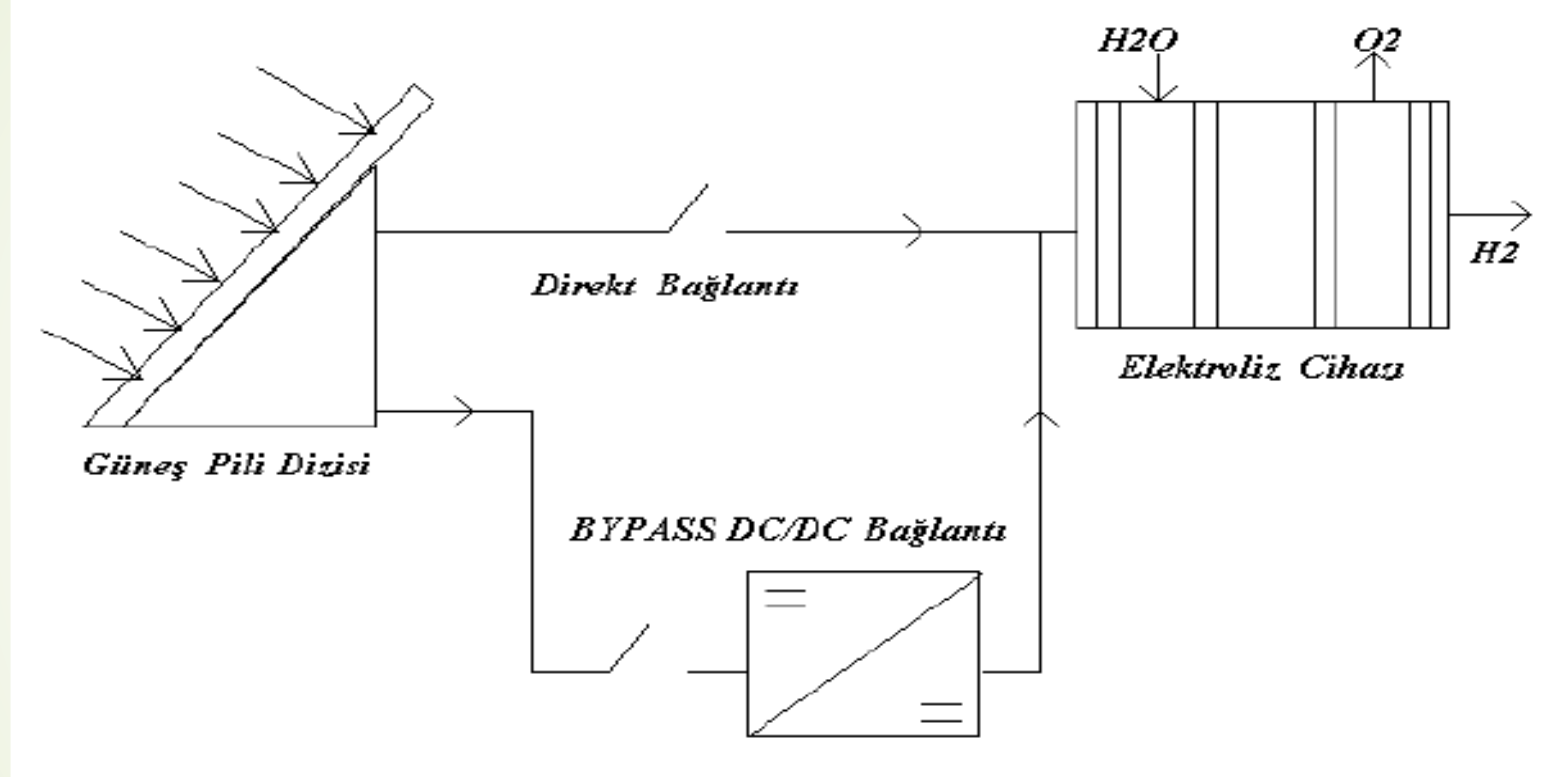
- Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve fotonsal olarak iki kısma ayrılabilir.

## 3.1. Isıl (Termal) Yöntemler

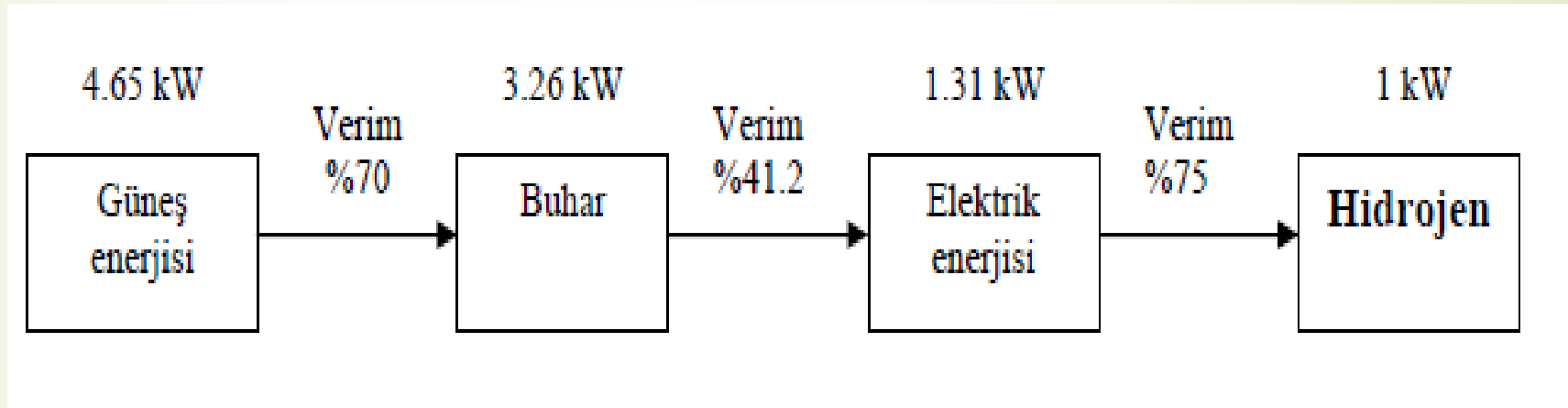
- Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretiminde termik yöntemler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



### 3.1.1. Güneş Pilleri-Elektroliz Yöntemi



### 3.1.2. Güneş-Buhar Güç Çevrimi- Elektroliz Yöntemi



## 3.2. Fotonsal Yöntemler

- Fotonsal işlemde, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur.
- Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırır.
- Fotonsal yöntemler (fotokimyasal, fotobiyolojik ve fotoelektrokimyasal) günümüzde araştırma ve geliştirme aşamasında olup, bu yöntemler uygulamaya geçme seviyesine daha gelmemiştir.



# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ





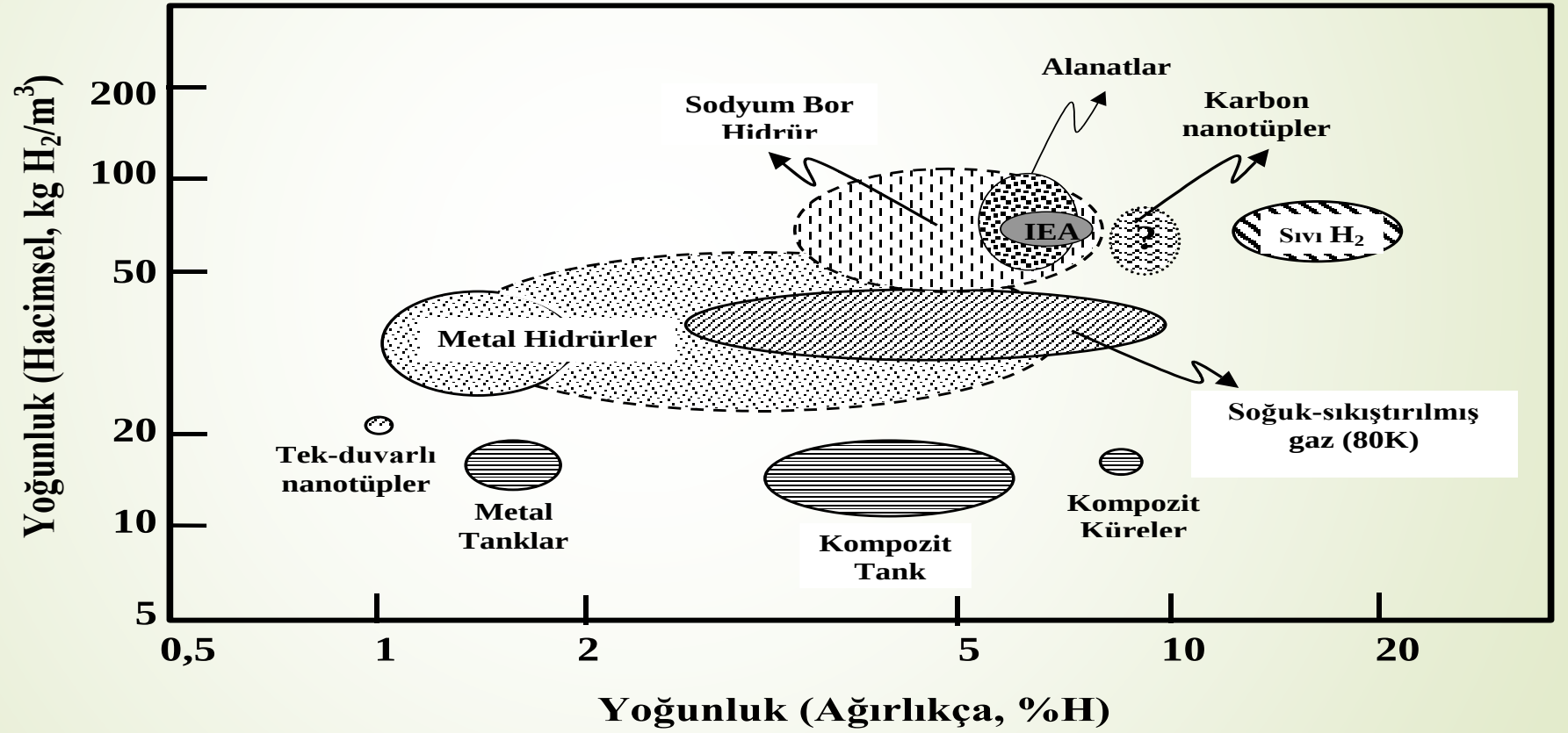
# HİDROJEN DEPOLAMA

- Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir.
- Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır.
- Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiğinde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir.

- Değişik ortamlarda depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

| Depolama Ortamı                    | Hidrojen Miktarı (ağ.%) | Hacimce Yoğunluk* (H atomu l <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>25</sup> ) | Enerji Yoğunluğu*   |                    |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------|
|                                    |                         |                                                                   | MJ kg <sup>-1</sup> | MJ l <sup>-1</sup> |
| Gaz halde H <sub>2</sub> (150 atm) | 100                     | 0,5                                                               | 141,90              | 1,20               |
| Sıvı H <sub>2</sub> (-253°C)       | 100                     | 4,2                                                               | 141,90              | 9,92               |
| MgH <sub>2</sub>                   | 7,65                    | 6,7                                                               | 9,92                | 14,32              |
| VH <sub>2</sub>                    | 2,10                    | 11,4                                                              | -                   | -                  |
| Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>   | 3,60                    | 5,9                                                               | 4,48                | 11,49              |
| TiFeH <sub>1,95</sub>              | 1,95                    | 5,5                                                               | 2,47                | 13,56              |
| LaNi <sub>5</sub> H <sub>6,7</sub> | 1,50                    | 7,6                                                               | 1,94                | 12,77              |
| NaAlH <sub>4</sub>                 | 7,40                    | -                                                                 |                     | 8,25               |
| NaBH <sub>4</sub> (katı)           | 10,60                   | 6,8                                                               | -                   | -                  |
| NaBH <sub>4</sub> -20 Sol.         | 4,40                    | -                                                                 | 44                  | -                  |
| NaBH <sub>4</sub> -35 Sol.         | 7,70                    | -                                                                 | 77                  | -                  |
| Nanotüpler                         | 1-10 (?)                | -                                                                 | ?                   | ?                  |
| Benzin                             | -                       | -                                                                 | 47,27               | 6,6-9,9            |
| Metanol                            | -                       | -                                                                 | 22,69               | 5,9-8,9            |

- Hidrojende depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri ise aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



# HİDROJEN DEPOLAMA YÖNTEMLERİ

## Yerüstünde Depolama

Basıncı Gaz ve Düşük Sıcaklıkta Sıvı (özel tanklar içinde)

Boru Hatları

Metal Hidrürler, Metal nanoyapılar

Karbon nanoyapılar, Cam Mikrokürecikler

## Yeraltında Depolama

Gözenekli Rezervuarlar (su, doğalgaz, petrol yatakları)

Mağaralar (tuz yatakları, eski madenler vb)



# HİDROJEN DEPOLAMA İÇİN ENERJİ İHTİYACI ve MALİYET

| Depolama Yöntemi                                       | Enerji İhtiyacı |                      | Maliyet<br>(kW.saat/kg) |
|--------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
|                                                        | (MJ/kg)         | (GJ/m <sup>3</sup> ) |                         |
| Sıvı Hidrojen (20 K)                                   | 120             | 8                    | 33,33                   |
| Gaz Hidrojen (15.000 kN/m <sup>2</sup> )               | 1,5             | 2                    | 0,42                    |
| Hidrürler (ortalama)                                   | 2,0             | 3                    | 0,55                    |
| Mikrokürecikler (50 kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> ) | 5,3             | 3,5                  | 1,47                    |

# 1. Tanklarda Depolama

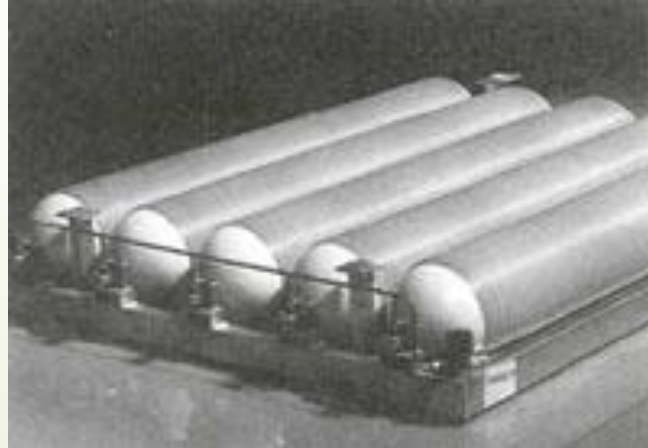
- Hidrojen uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Nitekim otomotiv firmalarınca geliştirilen araçların büyük çoğunluğu hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır.
- Önceki sunularda görülen tabloya bakıldığında hidrojenin gaz olarak depolanması cazip olarak görülmektedir. Ancak burada tank ağırlığı göz ardı edilmiştir.
- Etkin depolama 150 atmosfer veya daha yüksek basınç değerlerini gerektirmekte, bir taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımı açısından zorlayıcı olmaktadır.

- Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253oC) sıvı olarak depolanmasıdır.
- Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir, hidrojenden sağlanacak enerjinin yaklaşık 1/4'ü kadardır.



## 2. Nanotüplerde Depolama

- Karbon nanotüpler grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır.
- Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir:
  - Zayıf -van der Waals etkileşimi- sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir.
  - Kovalent bağların oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır.



### 3. *Metal Hidrürlerde Depolama*

- Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve arametallerde hidrür olarak depolanabilmektedir.
- Reaksiyon basit olarak aşağıdaki gibidir.  
$$M + (x / 2)H_2 = MH_x$$
- Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir.



## 3.1. Sodyum Borhidrür

- İndirgen maddeler olarak tanımlanan ve pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı olarak kullanılan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür.
- Sodyum borhidrür, ilk olarak borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir.
- **$B(OH)_3 + CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + 4NaH \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOCH_3$**

- Stokiyometrik oranlar incelendiğinde, gerekli sodyumun %75'inin bir yan ürün olan sodyum metoksida dönüştüğü görülmektedir. Bu verim düşüklüğü yöntemin daha büyük ölçekte uygulanabilirliğini engellemektedir.
- Sodyum borhidrürün bazı özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

| Özellik                       | NaBH <sub>4</sub> |
|-------------------------------|-------------------|
| Kaynama Noktası (°C)          | 505               |
| Bozunma Sıcaklığı (°C)        | 315               |
| Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,03              |
| Refraktif İndeks              | 1,547             |
| Kristal Enerjisi (kJ/mol)     | 697,5             |
| $\Delta H_0$ (kJ/mol)         | -183              |
| $S^\circ_{298}$ (J/(mol.K))   | -126,3            |

## 3.2. Sodyum Borhidrürün Kullanım Alanları

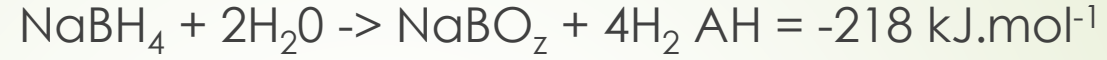
- İlaç ve hassas kimyasal üretim işlemleri
- Endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılması işlemleri
- Sulu çözelti halinde iken, kağıt endüstrilerinde ağartıcı olarak
- Yakıt pilleri ve hidrojen yakan içten yanmalı motorlar için hidrojen kaynağı
- Hidrojen depolamak amacıyla

### 3.3. Sodyum Borhidrürün Hidrojen Tüketen Sistemlerde Kullanımı

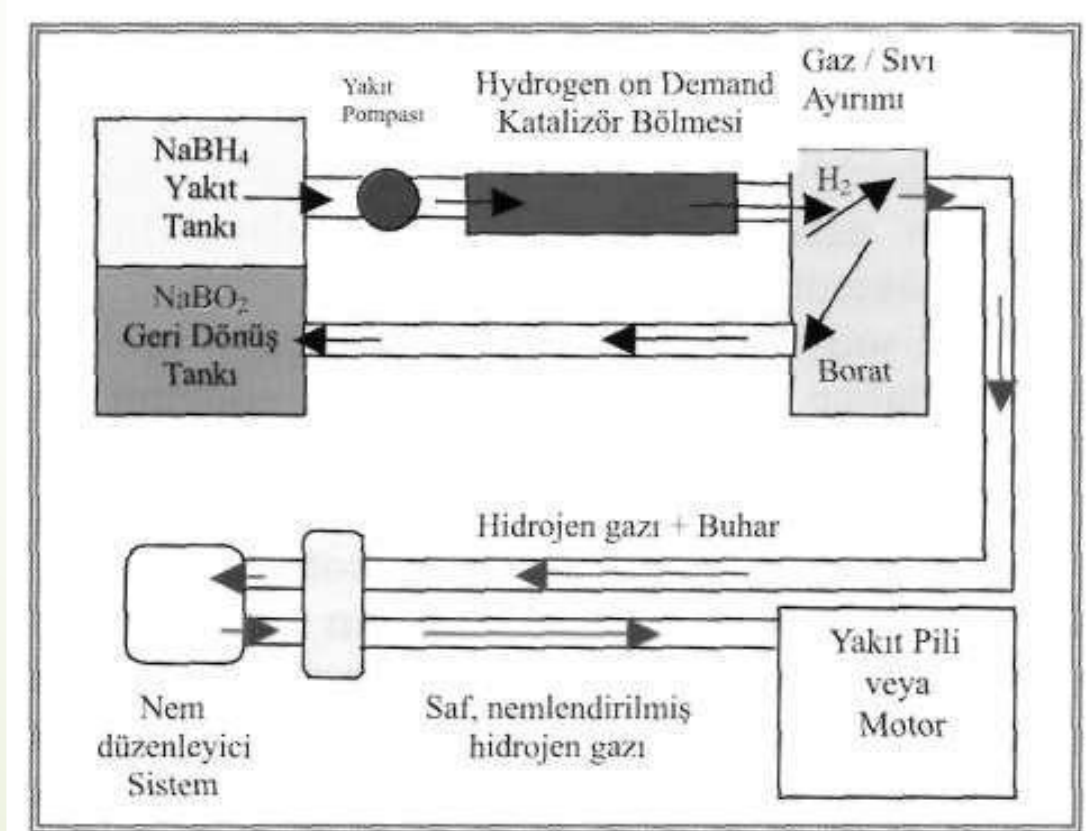
- Organik ve inorganik kimya alanında kullanılmakta olan indirgeyicilere göre daha iyi bir hidrojen kaynağı olması nedeniyle özel bir kullanım üstünlüğüne sahip olan sodyum borhidrür ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalar, bu bileşiğin yüksek hidrojen depolama kabiliyetinden dolayı bir hidrojen depolama ortamı olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur.
- Aşağıdaki tabloda bazı bileşiklerin hidrojen depolama kapasiteleri gösterilmektedir.

| Malzeme                          | Hidrojen<br>(atom*1022/cm <sup>3</sup> ) | Hidrojen Miktarı<br>(%Ağırlıkça) |
|----------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|
| Gaz H <sub>2</sub> (200 bar)     | 0,99                                     | 100                              |
| Sıvı H <sub>2</sub> (-253°C)     | 4,2                                      | 100                              |
| Katı H <sub>2</sub> (-269°C)     | 5,3                                      | 100                              |
| MgH <sub>2</sub>                 | 6,5                                      | 7,6                              |
| Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> | 5,9                                      | 3,6                              |
| FeTiH <sub>2</sub>               | 6,0                                      | 1,89                             |
| LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> | 5,5                                      | 1,37                             |
| NaBH <sub>4</sub>                | 6,8                                      | 10,60                            |

- Sodyum borhidrür ile su reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ekzotermik reaksiyona uygun olarak hidrojenin ağırlıkça %10,8'i açığa çıkmakta ve yan ürün olarak sodyum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ) üretilmektedir.



- Sodyum borhidrürlerin araçların yakıt sistemlerinde kullanımı aşağıdaki gibidir.





### 3.4. Hidrojen Tüketen Sistemlerde Sodyum Borhidrür Kullanımının Avantajları

- Reaksiyonun kontrol edilebilirliği çok yüksektir (katalizörün ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon durmaktadır).
- Reaksiyon oda sıcaklığı ve basıncında oluşmaktadır (hidrojenin serbest hale geçmesi için ek bir enerjiye gereksinim yoktur).
- Küçük miktardaki hidrojen üretimi için diğer yöntemlere göre çok daha basit ve ucuz bir yöntemdir.
- Düşük basınçlı hidrojen üretimi için çok uygundur (yüksek gaz basıncı yakıt pilleri için zararlıdır).
- Reaksiyon hızı oldukça kararlı olup, hidrojen üretimi yavaş ve kararlıdır.
- Katalizörler pek çok kez kullanılabilir.
- Sodyum metaborat yeniden sodyum borhidrür üretiminde kullanılabilir.

## 4. Alanatlarda Depolama

- Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır.
- Alanatlarda hidrojen depolama metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır.
- Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7.4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda birkaç aşamada gerçekleşmektedir.

| No | Reaksiyon                                                              | Kapasite (ağ.%) | Sıcaklık (°C) |
|----|------------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------|
| 1  | $3\text{NaAlH}_4 = \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$ | 3.7             | 185           |
| 2  | $\text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$   | 1.85            | 260           |
| 3  | $\text{NaH} = \text{Na} + 1/2 \text{H}_2$                              | 1.85            | >425          |

- Özetle, hidrojen depolama yöntemlerinde aşağıdaki gibi bir tablo ortaya çıkmaktadır.

| Depolama Tipi                                                                    | kg H <sub>2</sub> /kg | kg H <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| <b><i>Büyük Hacimde Depolama 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> m<sup>3</sup></i></b> |                       |                                   |
| Yer altı Depolaması                                                              |                       | 5-10.                             |
| Basınçlı Gaz Depolaması(Yerüstü)                                                 | 0,01-0,014            | 2-16.                             |
| Metal Hidritler                                                                  | 0,013-0,015           | 50-55                             |
| Sıvı Hidrojen                                                                    | 1                     | 65-69                             |
| <b><i>Sabit Küçük Depolama 1-100 m<sup>3</sup></i></b>                           |                       |                                   |
| Basınçlı Gaz Silindiri                                                           | 0,012                 | 15                                |
| Metal Hidritler                                                                  | 0,012-0,014           | 50-53                             |
| Sıvı Hidrojen Tankı                                                              | 0,15-0,5              | 65                                |
| <b><i>Araç Tankları 0,1-0,5 m<sup>3</sup></i></b>                                |                       |                                   |
| Basınçlı Gaz Silindiri                                                           | 0,05                  | 15                                |
| Metal Hidritler                                                                  | 0,02                  | 55                                |
| Sıvı Hidrojen Tankı                                                              | 0,09-0,13             | 50-60                             |

# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

Prof. Dr. Mustafa İLBAŞ

# HİDROJENLE ÇALIŞAN İÇTEN YANMALI MOTORLAR

- Dünyada karbon oranına göre daha fazla hidrojene sahip yakıtlara doğru bir yöneliş başlamıştır. Geçtiğimiz 30 yılda otomobiller için bir alternatif yakıt olarak hidrojenin kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır.
- Hidrojen enerjisi; verimli, sınırsız ve yeryüzünde bolca bulunmaktadır. Yakılmasıyla doğrudan kullanılabilirdiği gibi, yakıt pili kullanan araçlarda da enerji kaynağı olarak kullanılabilmektedir.



# YAKIT OLARAK NEDEN HİDROJEN?

- Hidrojen geniş alevlenme limitine sahiptir —————> Gaz kelebeği olmaksızın çalışabilir.
- Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığı oldukça yüksektir.
- Hidrojenin kütleli kalorifik değeri yüksek, fakat hacimsel kalorifik değeri çok düşüktür.
- Yakıt olarak hidrojeni kullanan motorlarda yanmamış hidrokarbon ve karbon monoksit emisyonu göz ardı edilebilir düzeydedir.

# TAŞIMACILIK YAKITI OLARAK HİDROJENİN ALTYAPISI

- Hidrojen doğal gaz, petrol ve kömür gibi fosil kökenli yakıtların kısmi oksidasyonu yoluyla veya buhar ıslahı ile üretilir. Hidrojen üretiminde kullanılan bu tip üretim yöntemleri CO ve CO<sub>2</sub> gibi karbon bileşiklerinin oluşumunu beraberinde getirmektedir.
- Hidrojen %60-75 oranında termik verimle suyun elektrolizi yöntemi ile yakıt pili uygulamaları için kullanılabilecek saflıkta üretilir .
- Elektroliz yöntemiyle hidrojen üretimi için fosil kökenli yakıtların yakılması ile üretilen elektrik enerjisinin kullanımı, hidroelektrik santralinde üretilen elektrik enerjisinin kullanımına oranla toplam maliyeti %35 azaltmaktadır.

- Yer ve hava taşıtları, yakıt ikmali yapmadan önce belirli mesafeler için kendi yakıtlarını taşımak zorundadır. Bu nedenle mümkün olduğu kadar hafif olması ve mümkün olduğu kadar küçük yer kaplaması taşımacılık yakıtı için önemli özelliklerdir.
- Bu gereksinimler boyutsuz bir sayı ile birleştirilebilir ve “hareket kuvveti faktörü ( $\Phi_M$ )” olarak 1 numaralı eşitlik ile tanımlanabilir. Burada “E” yakıttan elde edilen enerji miktarını, “M” yakıtın kütlesini, “V” yakıt hacmini ve “h” indeksi hidrojeni tanımlamaktadır .

- $$\Phi_M = \frac{(\frac{E}{M})(\frac{E}{V})^{2/3}}{(\frac{E_h}{M_h})(\frac{E_h}{V_h})^{2/3}}$$

- Taşımacılık için en iyi yakıt  $\Phi_M$  değeri en yüksek olan yakıttır. Sıvı yakıtlar arasında sıvı fazda  $H_2$ , gaz yakıtlar arasında ise gaz fazda  $H_2$  en yüksek  $\Phi_M$  değerine sahiptir. Hidrojenin kullanım avantajları göz önünde bulundurulduğunda, hidrojen geleceğin en iyi taşımacılık yakıtı olarak görülmektedir



## ■ Hidrojeni taşıtlarda;

- yüksek basınçlı tanklarda sıkıştırılmış gaz halinde depolanmış halde,
  - on-board taşıtlar ve içten yanmalı motor donanımlarında çeşitli metal hidritlerde depolanmış halde ve
  - kriyojenik sıvı olarak depolanmış halde
- yakıt olarak taşınmak mümkündür.

# HİDROJEN YAKITININ YANMA KARAKTERİSTİĞİ

- Hava içerisinde hidrojenin alevlenme limiti hacimsel olarak %4,1-75 arasında iken benzinin hava içerisinde alevlenme limiti hacimsel olarak %1-7,6'dır. Bu nedenle yakıt olarak hidrojeni kullanan motorlar çok lineer şarlarda çalışabilmektedir.
- Benzin-hava karışımlarında, hava fazlalık katsayısının 0,3-1,7 değerleri arasında tutuşma sağlanabilmekte iken, hidrojen-hava karışımları için bu sınır 0,14-4,35 değerlerine ulaşmaktadır.
- Hidrojen-hava karışımları, gaz yakıtlara göre de daha geniş tutuşma sınırlarına sahiptir.



- 
- 
- Hidrojen, 1 olan atomik ağırlığı ile elementler içersinde en hafif olanıdır.
  - Ağırlık olarak hidrojenin ısı değeri benzinin ısı değerinden 2,5 kat daha büyüktür. Fakat sıvı fazda benzinin enerji yoğunluğu hidrojenden 10 kat daha fazladır.
  - Hidrojenin yanması temelde hidrokarbon yakıtının yanmasından farklıdır. Dizel yakıtının 0,7–5 alevlenme limitine karşılık hidrojen hacimsel olarak %4–75 oranında alevlenme limitine sahiptir.
  - Hidrojenin ateşlenmesi için gerekli minimum enerji miktarı yalnızca 0,02 mJ'dür ve bu hidrojen motoruna fakir karışımda iyi bir çalışma ve anında ateşleme imkanı sağlamaktadır.
  - Fakat bu durum, bir ateşleme kaynağı olarak hizmet edebilecek silindir içindeki sıcak noktalardan dolayı oluşan erken ateşleme ve geri tepme problemini ortaya çıkarır.

- 
- 
- Hidrojenin yoğunluğu  $0,087 \text{ kg/m}^3$  'dür ve havadan oldukça hafiftir. Bu nedenle atmosfere kolayca yayılabilir.
  - Hidrojen kütleli olarak tüm yakıtlardan daha yüksek enerjiye sahiptir.
  - Hidrojenin alev yayılma hızı  $270 \text{ cm/sn}$  ' dir.
  - Hidrojenin yayılma gücü  $0,63 \text{ cm}^2 / \text{sn}$  dir.
  - Hidrojenin kendi kendine tutuşma sıcaklığı  $858 \text{ K}$  'dir.
  - Yukarıdaki bilgiler ışığında yüksek sıkıştırma oranlarına sahip içten yanmalı motorlarda hidrojenin kullanılabilmesi mümkündür.

# Hidrojenin Buji Ateşlemeli Motor Yakıtı Olarak Kullanılması

- Yakıt olarak hidrojen, kendi kendine tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı içten yanmalı motorlarda buji ateşlemesi için en uygun yakıttır.
- Hidrojen, karbüratör ya da enjeksiyonlu buji ateşlemeli motorlarda tek yakıt olarak kullanılabilir.
- Hidrojen düşük ateşleme enerjisine ve konvansiyonel hidrokarbon yakıtlara oranla daha yüksek kendi kendine tutuşma sıcaklığına sahip olması nedeniyle buji ateşlemeli motorlarda yakıt olarak hidrojenin kullanılması için daha düşük enerjili buji gereklidir.
- Yakıt olarak benzini kullanan buji ateşlemeli motorlarda güç, vuruşu oluşumu tarafından sınırlandırılırken, yakıt olarak hidrojeni kullanan buji ateşlemeli motorlarda güç, ayrıca erken ateşleme ile de sınırlandırılır.
- Hidrojenle çalışan buji ateşlemeli motorlarda; vuruşu, erken ateşleme ve geri tepme olmak üzere üç anormal yanma rejimi bulunmaktadır

# Hidrojenin Sıkıştırma ile Ateşlemeli Motor Yakıtı Olarak Kullanılması

- Yakıt olarak hidrojeni kullanan sıkıştırma ile ateşlemeli motorlarda, hidrojenin yüksek kendi kendine tutuşma sıcaklığından(858 K) dolayı sıkıştırma sonu sıcaklık yanma başlangıcı için yeterli değildir.
- Tutuşmanın sağlanabilmesi için yüksek sıkıştırma oranları ve/veya emme havasına ön ısıtmanın yapılması gereklidir. Bu nedenle bir kıvılcım bujisi ya da kızdırma bujisi olmaksızın sıkıştırma ile ateşlemeli motorlarda yakıt olarak hidrojenin kullanımı uygun değildir.
- Bu durum, hidrojenin dizel motorlarda tek yakıt olarak kullanıma uygun olmadığını göstermektedir.

# Hidrojenin İlave Yakıt Olarak Kullanılması

- Hidrojen yanma karakteristiklerini geliştirmek için benzin, doğal gaz, etanol, bitkisel yağ, biyogaz, LPG gibi yakıtlara ilave yakıt olarak kullanılabilir.
- Teorik olarak sıvı ya da gaz hidrokarbon yakıtına az miktarda hidrojenin ilavesi ile hava-yakıt dolgusunu, fakir karışım sınırına yaklaştırmak mümkündür.
- Hidrojen-hava karışımının stokiyometrik değerinden ( $H/Y=1/34$ ) daha yüksek oranlarda havanın motora alınması, fakir karışım da çalışma şartlarında ortaya çıkan problemleri ortandan kaldırır, karışımın tam yanmasını sağlar, verimi artırır, maksimum sıcaklığı düşürür ve NO<sub>x</sub> emisyonun azalmasına yardımcı olur.
- Benzin, metan, etanol ve biyogaz ile çalışan motorla yapılan testlerde ilave yakıt olarak hidrojen kullanımının motor performansını artırdığı tespit edilmiştir.



# Dizel Yakıtı-Hidrojen Karışımı

- Dizel motorlarda çift yakıt modunda hidrojenin kullanılması; □
  - Dizel yakıtına oranla küçük bir miktarda hidrojenin ilave edilmesi ile yanma ve emisyon karakteristiklerinin değişimi,
  - Dizel yakıt enjeksiyonu yardımıyla kontrollü ateşlemenin sağlandığı sistemde enerjinin ana kaynağı olarak hidrojenin büyük bir miktarının kullanılması şeklindedir.

# Benzin-Hidrojen Karışımı

- Hidrojen benzin karışımı, benzine oranla çok daha kolay tutuşabilir. Bu nedenle hidrojenle zenginleştirilmiş benzin motoru, daha düzgün ilk hareket ve fakir karışım şartlarında daha satabil çalışma sağlayabilir.
- Benzinle çalışan motorlarda, hidrojen ilavesi termik verim ve emisyon performansının artırılmasında etkili bir yoldur.
- Aynı zamanda fakir karışım çalışma şartlarında düşük yanma sıcaklığı, soğutma ve egzoz kaybına katkıda bulunmaktadır.

# Doğal Gaz-Hidrojen Karışımı

- Hidrojenin laminar yanma hızı doğal gaza oranla yedi kat daha fazladır. Bu nedenle, doğalgaz-hava karışımı ile çalışan motorda, doğal gaza hidrojen ilavesi ile karışımın yanma hızı artırılabilir.
- Hidrojenin sönme mesafesinin doğal gaza oranla çok daha küçük olmasından dolayı doğal gaz içersine hidrojen ilavesi yanma odasından olan ısı kaybını artırır.
- Doğal gazın ana bileşeni olan metanın, hava ile karışımına hidrojen ilavesi, yanabilir karışım oranı için alev gelişiminin başlangıç safhasını hızlandırır.

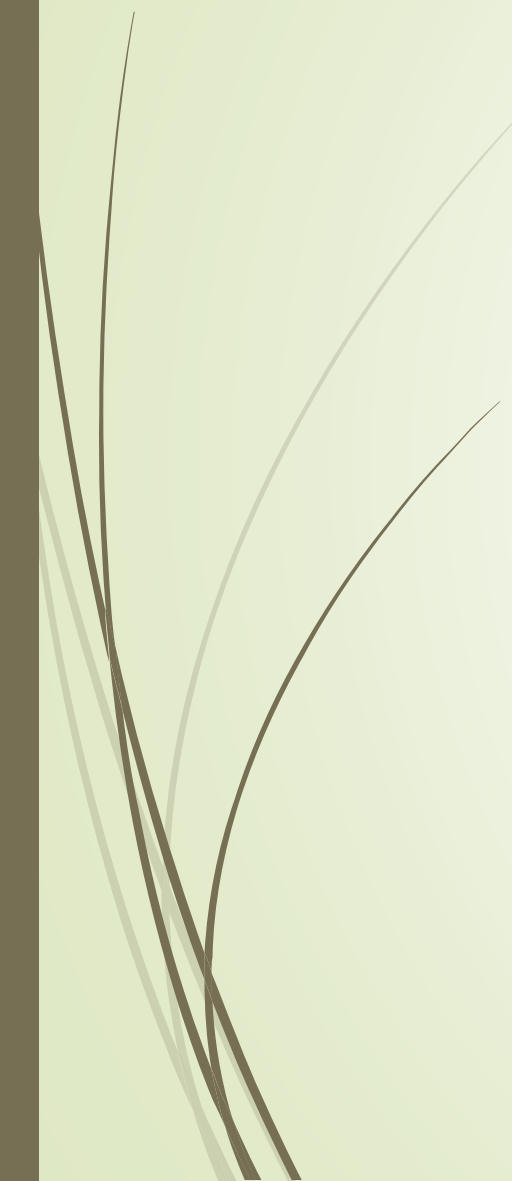
# LPG-Hidrojen Karışımı

- Yakıt olarak LPG kullanan motorun hidrojen ile zenginleştirilmesi; sadece hidrojenle çalışan motorda meydana gelen geri tepme olayı ve emisyon miktarının azaltılması ile karakterize edilebilir.
- Hidrojen ve benzin çok geniş bir hava-yakıt karışım oranlarında birlikte yanabilir, yüksek termik verim ve düşük kirletici emisyon üretebilir.

# İçten Yanmalı Motor Yakıtı Olarak Hidrojenin Avantajları

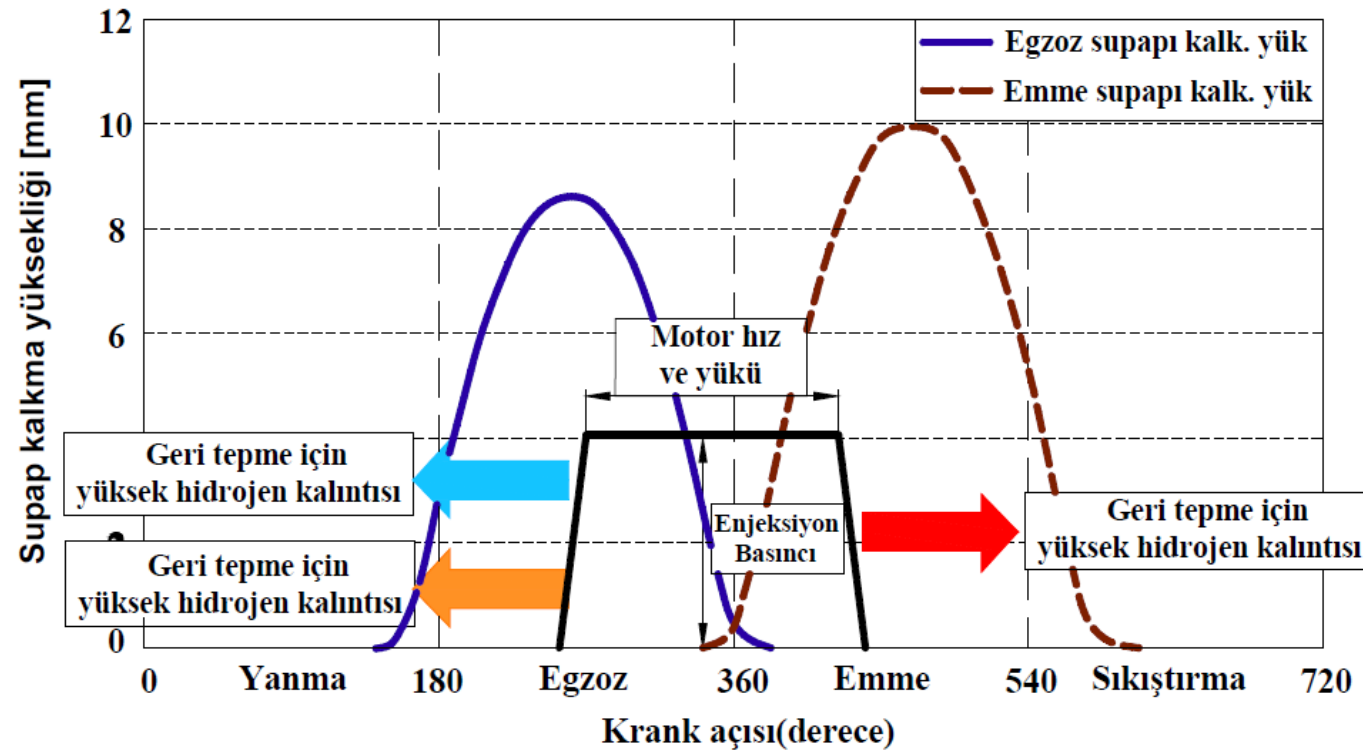
- Diğer yakıtlar ile karşılaştırıldığında hidrojen ile çok fakir karışım çalışma şartlarında bile daha düşük çevrimler arası fark oluşmaktadır. Bu durum emisyon miktarlarında azalmaya, verimde artışa, sessiz ve yumuşak çalışmaya sebep olmaktadır.
- Hidrojenin gaz hali mükemmel bir motor çalışması ve soğukta ilk hareket imkanı sağlamaktadır.
- Hidrojenin yüksek yanma hızından dolayı hidrojen motorları yüksek hızda çok uyumlu motor çalışmasını yerine getirebilmektedir.
- Yakıt olarak hidrojeni kullanan motorlarda, daha düşük ateşleme avansı gereklidir.



- 
- 
- İçten yanmalı motor yakıtı olarak hidrojen, diğ er yakıtlara oranla daha az ısı kaybı ile çalışabilir.
  - Hidrojen diğ er ticari yakıtlardan farklı olarak bilinen özellikleri ve karakteristikleri bakımından temiz bir yakıttır.
  - Hidrojen, sahip olduğu termodinamik ve ısı transferi karakteristiğinden dolayı yüksek sıkıştırma sıcaklığının oluşmasına meyillidir. Bu durum, fakir karışımda çalışmaya ve motor veriminde artışa katkı sağlamaktadır.
  - Hidrojenin yüksek difüzyon oranı, olası hidrojen sızıntısının hemen atmosfere yayılması nedeniyle hidrojeni yakıt olarak kullanan motorlar için yanma ve patlama riskini azaltmaktadır.

# Hidrojen Motorunda Geri Tepme ve Kontrolü

- Geri tepme; emme portlarında hidrojenin taze dolgusunun ateşlenmesidir.
- Aşağıdaki şekilde hidrojen enjeksiyonu ve geri tepme ihtimali gösterilmektedir.

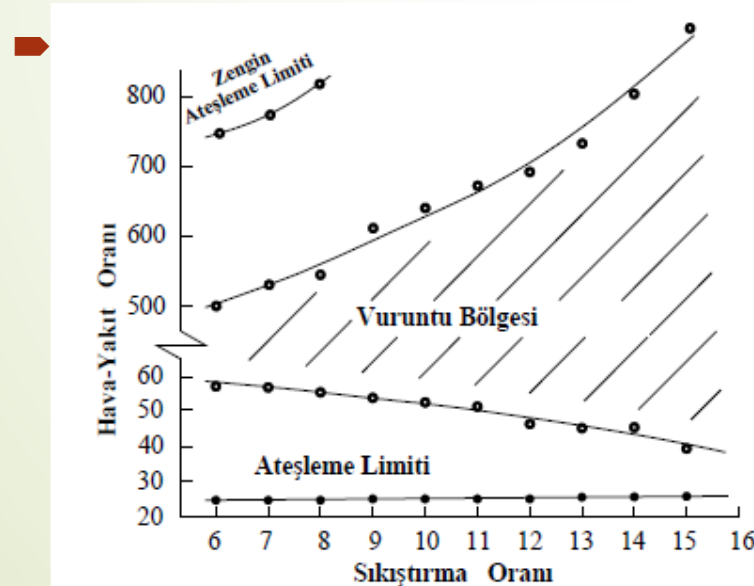


# Hidrojen Motorunda Erken Ateşleme ve Etkisi

- Erken ateşleme silindirde emme supabı kapandıktan sonra buji kıvılcımı çıkmadan önce hidrojen dolgusunun ateşlenmesi olayıdır.
- Erken ateşleme genellikle; buji elektrotları, supaplar veya bir önceki çevrimden kalan karbon birikintileri gibi yanma odası içerisindeki sıcak noktalardan dolayı oluşan yüzey ateşlemesinden kaynaklanmaktadır.

# Hidrojen Motorunda Vuruntu ve Kontrolü

- Yanma vuruntusu; yanma odası içinde gelişen alev cephesi dışında kalan son gaz bölgesinin bir kısmının kendiliğinden tutuşmasının bir sonucudur.
- Hidrojen motorunda vuruntu, buji kıvılcımı ile oluşan alev cephesi dışında kalan ve hidrojen-hava karışımından oluşan son gaz bölgesinin kendi kendine tutuşması olarak tanımlanabilir.



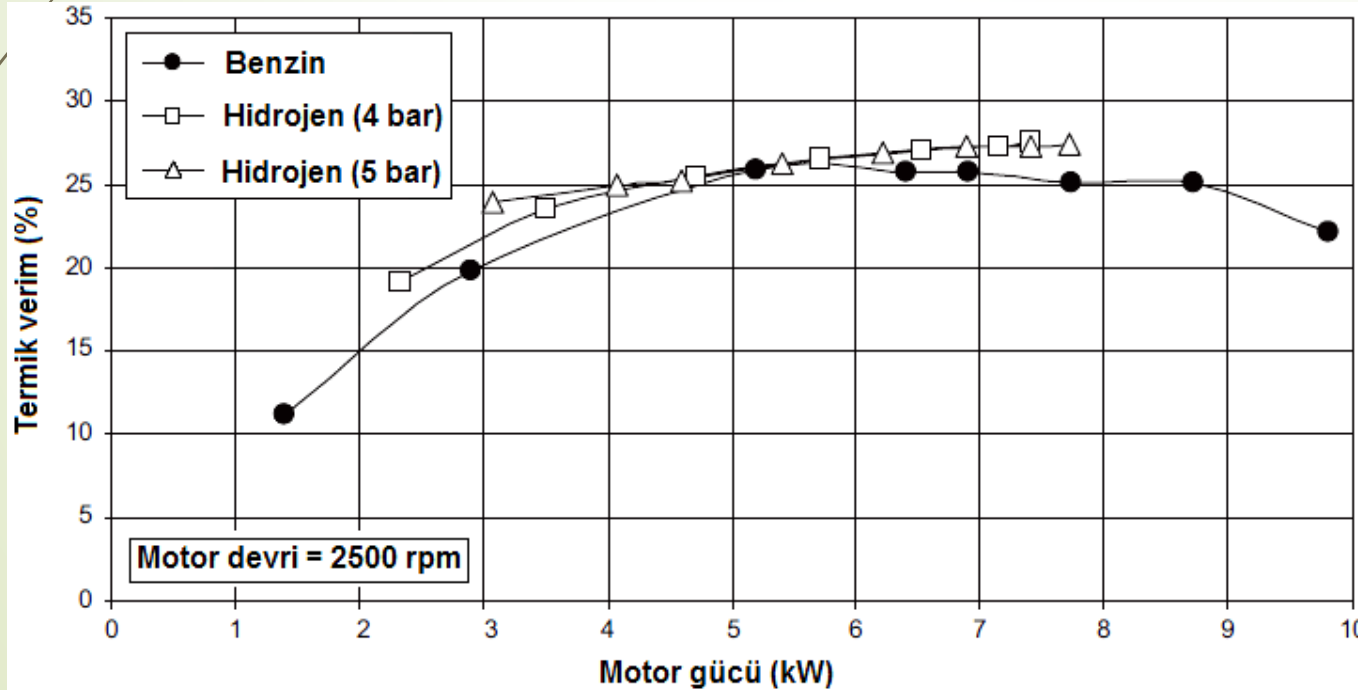
Şekilde atmosferik şartlarda çalışan hidrojen motorunda sıkıştırma oranına bağlı olarak ateşleme ve vuruntu için çalışma limitlerinin değişimi görülmektedir.

# Hidrojen Motorunda Güç, Volümetrik Verim, Çevrimler Arası Fark ve Termik Verim

- Hidrojenin düşük sönme mesafesi yakıtın tam yanmasına yardımcı olur.
- Emme havası ile birlikte silindire alınan hidrojenin, havaya oranla büyük molekül hacmine sahip olması, ön karışimli veya ön yakıt enjeksiyonlu içten yanmalı hidrojen motorlarında volümetrik verimi doğal olarak azaltmaktadır.
  - Örneğin stokiyometrik hidrojen-hava karışımı hacimsel olarak yaklaşık %30 hidrojen içermektedir. Oysa tamamen buharlaşmış benzin-hava stokiyometrik karışımı hacimsel olarak yaklaşık %2 benzin içermektedir.
- Ön karışimli veya ön yakıt enjeksiyonlu içten yanmalı hidrojen motorlarının maksimum güç yoğunluğu, aynı motor çalışma şartlarında benzinle elde edilen güç yoğunluğunun yaklaşık %83'üne eşittir.



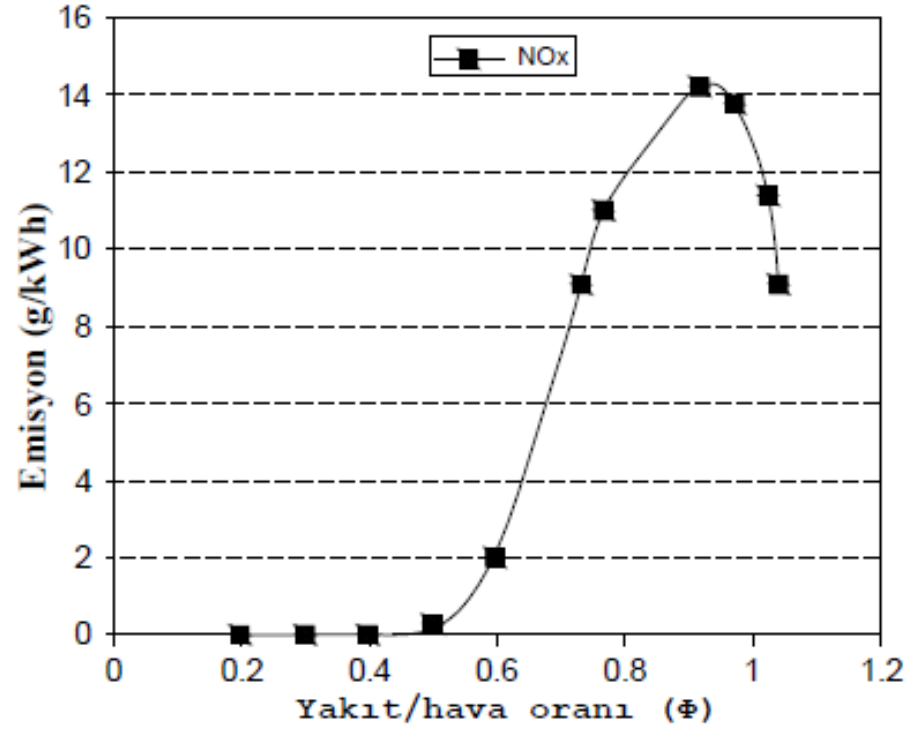
- Ön yakıt enjeksiyonlu içten yanmalı hidrojen motoru, yüksek motor yüklerinde düşük volümetrik verim sağlarken, düşük ve orta yük aralığında içten yanmalı motorlarda kısılmaz emme girişi, volümetrik verime katkı sağlayabilir. Burada avantaj, kısılma plakası ekseninde meydana gelen basınç düşmesinin oluşturduğu pompalama kayıplarının ortadan kalkması ve yakıt veriminin artırılmasıdır.
- Hidrojenin benzine oranla 5 kat daha fazla yanma hızına sahip olmasından dolayı hidrojenle çalışan motorlarda çevrimler arası fark, benzinli motorlara oranla daha düşüktür. Bu durum hidrojen için daha kısa yanma süresi sağlar.



Şekilde hidrojen ve benzinin manifoldtan enjeksiyonu durumunda motor gücüne bağlı termik verimin değişimi görülmektedir.

# Hidrojen Motorunda NOx Emisyonu ve Azaltma Yöntemleri

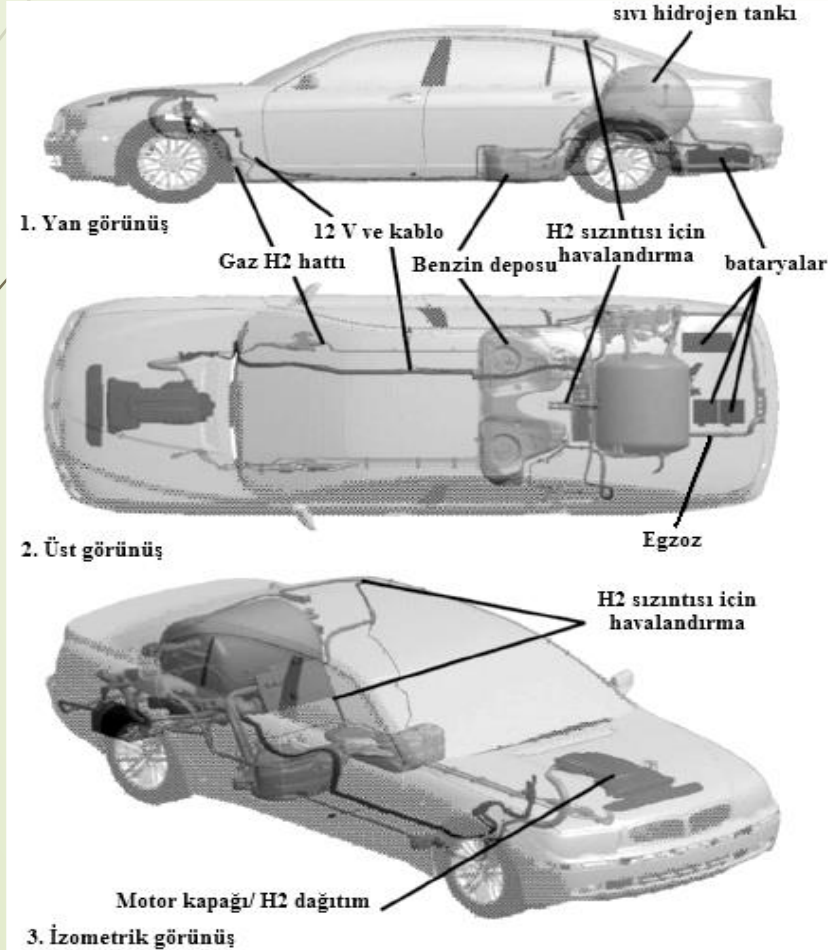
- Hidrojenin karbon ve sülfür içermemesinden dolayı hidrojenle çalışan motorun; hidrokarbon (HC), karbon monoksit (CO), sülfürdioksit (SO<sub>2</sub>), kurşun, duman, partikül madde, ozon ve diğer kanserojen bileşikleri üretmiyor olması hidrojen motorunun ayırt edici özelliğidir.
- Fakat hidrojenle çalışan içten yanmalı motorların çevreye zararlı NOx emisyonunu yüksek miktarda üretiyor olması, bir dezavantajdır. Hava içerisinde nitrojenin varlığından dolayı hidrojenle çalışan içten yanmalı motorlarda NOx emisyonu oluşmaktadır.
- Hidrojenle çalışan motorlarda yük artışı ile birlikte maksimum çevrim sıcaklığı hızla artar ve NO oluşum meyli hızlanır.



Şekilde NOx emisyonunun  $\Phi$  bağılı değişimi görülmektedir.

- Homojen dolgulu içten yanmalı motorlarda, çok fakir karışım şartlarında nitrojen oksit emisyonları sıfıra yakın bir değere düşürülebilir.
- NOx emisyonunu azaltmada kullanılabilecek bir diğer yöntem, yük kontrolü için kelebek açıklık oranının yerine stokiyometrik karışım kullanılarak egzoz gazı re-sirkülasyonunun (EGR) kullanılmasıdır.

# HİDROJEN MOTORU KULLANAN OTOMOBİL TASARIMI (Çift Yakıt Modunda Hidrojen Motoruna Sahip Otomobil)

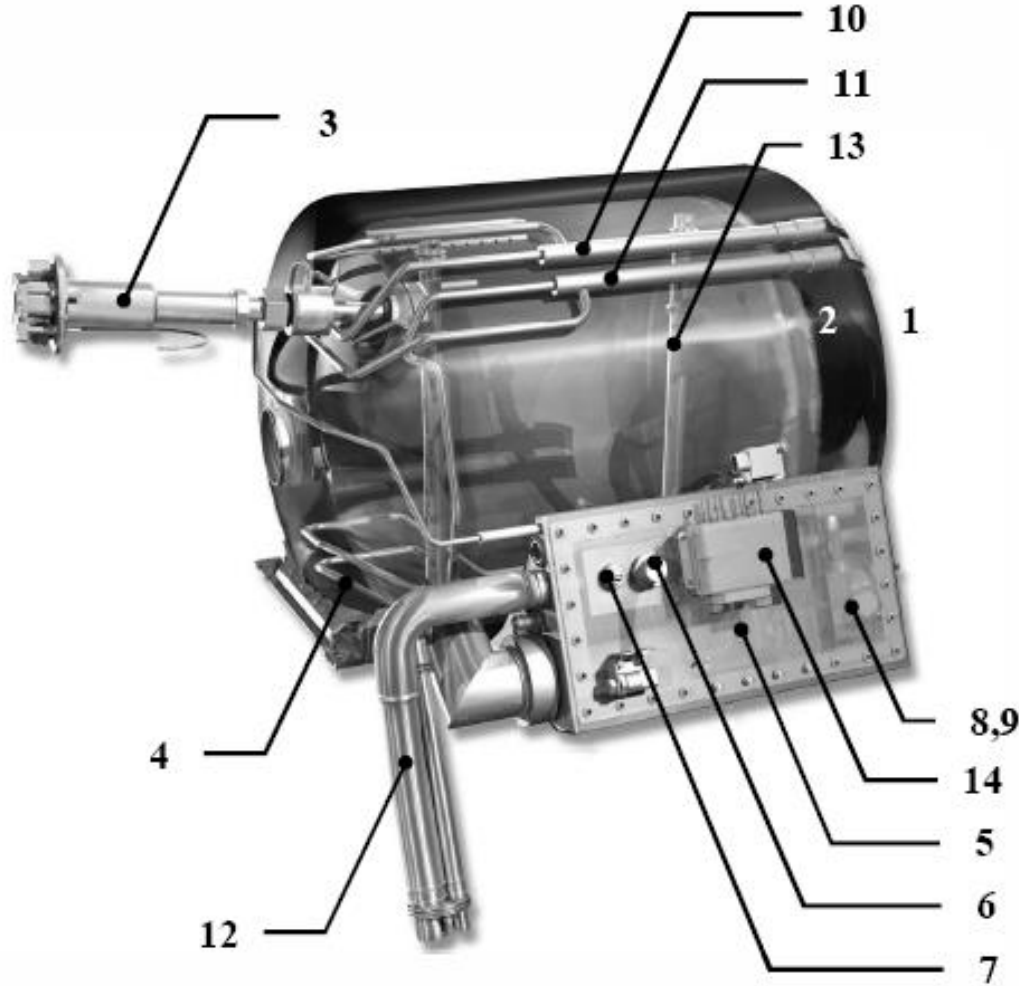


Yakıt olarak benzin ve hidrojeni kullanan çift yakıtlı otomobil tasarımı BMW şirketi tarafından tasarlanarak 2007 yılında BMW Hydrogen 7 Mono-Fuel adını taşıyan 10 gösteri aracı olarak imal edilmiştir.

Bu otomobil, 6.0 L V12 motoruna, arka koltukların arkasına yerleştirilmiş 170 L hacminde 8 kg hidrojen depolayabilen kriyojenik hidrojen tankına ve 74 litrelik benzin tankına sahiptir. Otomobil, yaklaşık 200 km hidrojen motoru modunda ve 500 km benzinli motor modunda menzile sahiptir.



# Sıvı Hidrojen Yakıt Tankı



1. Dış ceket,
2. İç tank,
3. Yakıt ikmal bağlantısı,
4. İç tank ısıtıcısı,
5. Soğutma suyu ısı değiştiricisi,
6. Basınç kontrol valfi,
7. Yakıt kesme valfi,
8. Kaynama kontrol valfi,
9. Basınç rahatlatma valfleri,
10. Kriyojenik giriş valfi,
11. Kriyojenik çıkış valfi,
12. Hidrojen boruları,
13. Sıvı seviye sistemi,
14. Elektronik devre



# KAYNAKÇA

- HİDROJENLE ÇALIŞAN İÇTEN YANMALI MOTORLAR: TEKNİK İNCELEME, Dinçer Buran, Habib Gürbüz, İsmail Hakkı Akçay. ISSN:1306-3111 e-Journal of New World Sciences Academy 2010, Volume: 5, Number: 2, Article Number: 2A0040

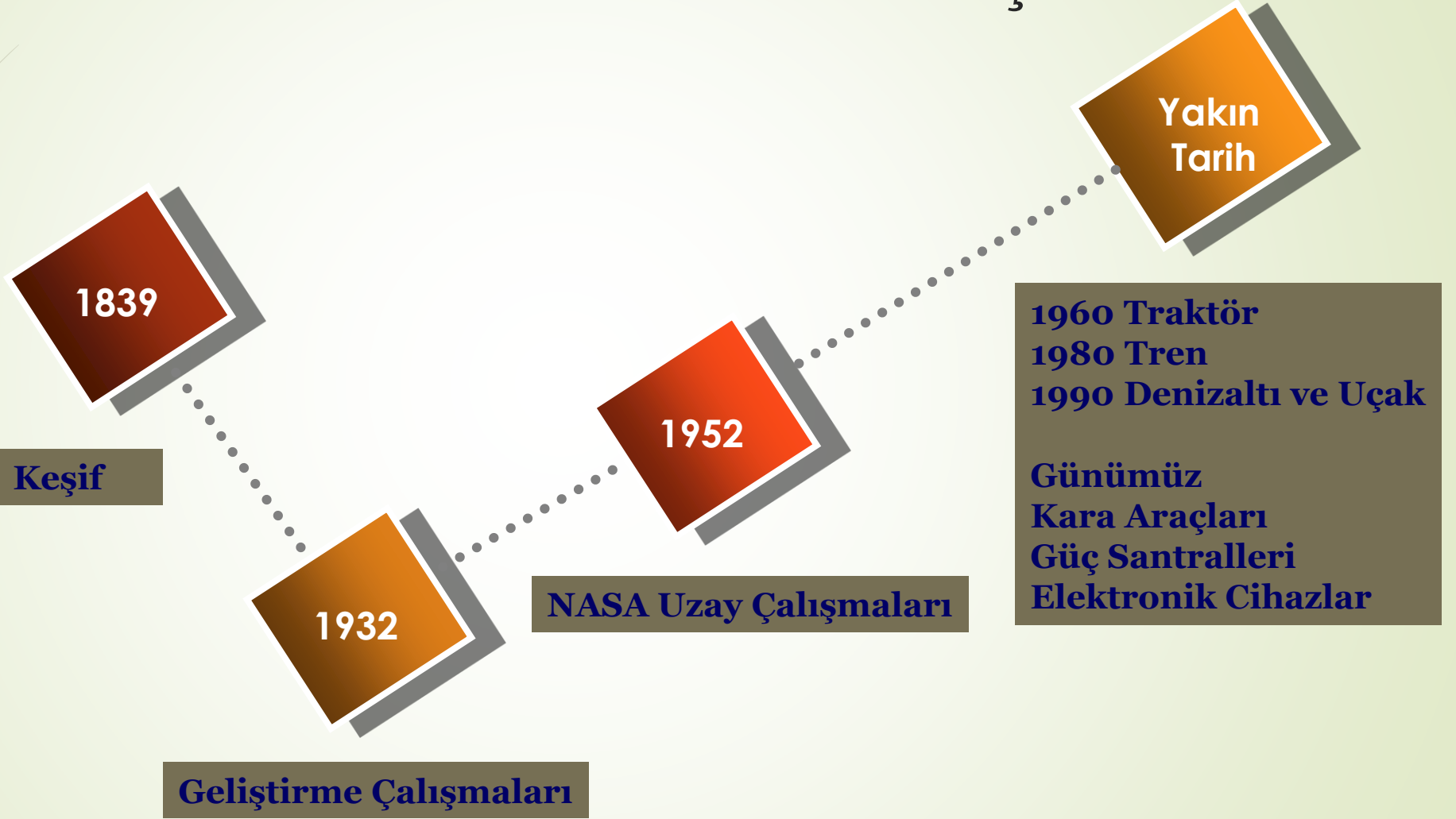
# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ

# YAKIT PİLLERİ

- Yakıt pili özellikle 20. yüzyılın ikinci yarısında hızlı bir gelişim süreci sergilemiş yeni bir enerji üreticidir.
- Isı makinelerinde söz konusu olan “yakıt kimyasal enerjisi-ısı enerjisi mekanik enerji” dönüşümü yerini yakıt pilinde, “yakıt kimyasal enerjisi-elektrik enerjisi mekanik enerji” dönüşümüne bırakmaktadır.
- Yakıt pilinde yanma olmaksızın, elektro kimyasal bir dönüşüm ile elektrik üretilmektedir.

# YAKIT PİLİNİN TARİHÇESİ



# YAKIT PİLLERİ VE ISI MAKİNALARI ARASINDAKİ FARK

## Yakıt Pili



## Isı Makinası







# Isı Makinasına Göre Yakıt Hücrelerini Avantajlı Yapan Özellikler

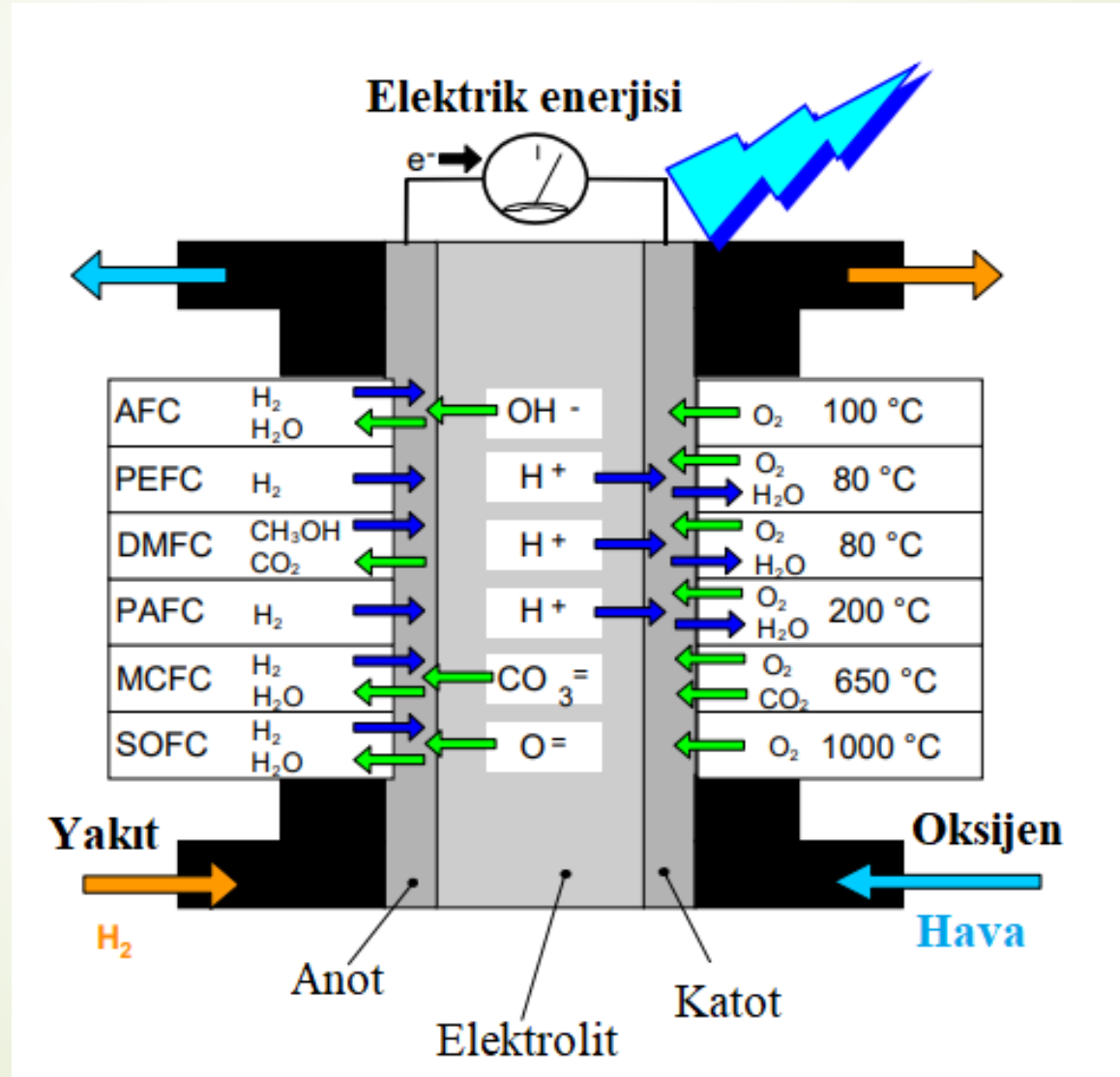
- Aynı çalışma şartlarında doğrudan dönüşüm olduğu için yakıt hücresi daha verimlidir.
  - Hareketli parçası yoktur.
  - Çevre dostudur.
  - Ölçeklendirilebilir özelliklere sahiptir.
- 

# YAKIT PİLLERİ VE BATARYALAR ARASINDAKİ FARK

- Batarya depolanmış enerjidir. Ancak yakıt pilinin çalışması için sürekli reaktant sağlanmalıdır.
- Yakıt pilinde yan ürünler (su vb.) ortaya çıkmaktadır.

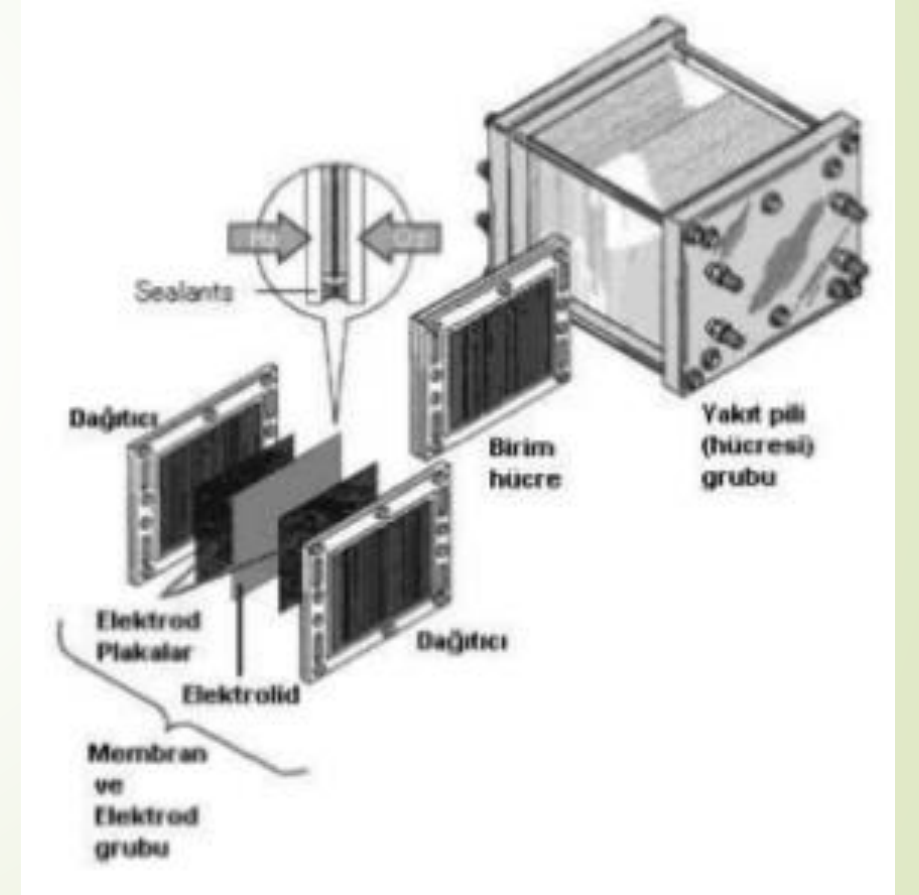


# YAKIT PİLİNİN ÇALIŞMA PRENSİBİ



# YAKIT PİLİNİN GENEL YAPISI

- Yakıt pili, iki elektrot (anot ve katot) arasına yerleştirilen elektrolit tabakasından oluşur.
- Yakıt pilinin yüzeyi akım şiddeti, plakaların seri bağlanması ise voltajı oluşturur. Birçok plakanın yanyana bağlanması ile elde edilen sisteme yığın (şak) adı verilir.



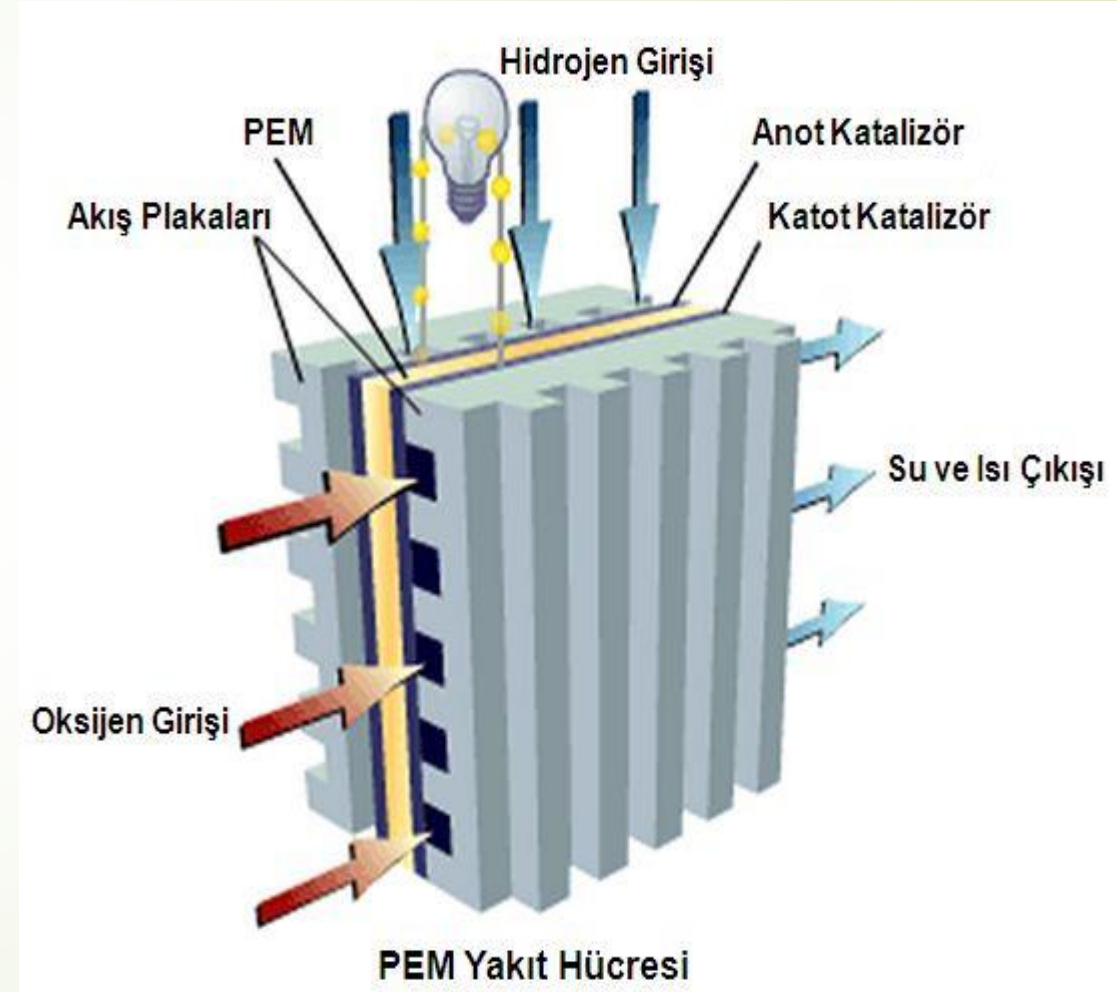
# YAKIT PİLİNİN ÇEŞİTLERİ

|                                         | <b>Polimer Elektrolit Yakıt Pili</b> | <b>Alkali Yakıt Pili</b>     | <b>Fosforik Asit Yakıt Pili</b> | <b>Erimiş Karbonat Yakıt Pili</b> | <b>Katı Oksit Yakıt Pili</b> |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| <b>Elektrolit</b>                       | Proton geçiren zar                   | Potasyum hidroksit çözeltisi | Fosforik asit                   | Lityum ve potasyum karbonat       | Katı seramik gövde           |
| <b>İşlem Sıcaklığı</b>                  | 80 °C                                | 65-220 °C                    | 205 °C                          | 650 °C                            | 600-1000 °C                  |
| <b>Yük Taşıyan İyon</b>                 | H <sup>+</sup>                       | OH <sup>-</sup>              | H <sup>+</sup>                  | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>     | O <sup>-2</sup>              |
| <b>Yakıt</b>                            | Hidrojen, metanol, doğal gaz         | Saf hidrojen                 | Hidrojen, doğal gaz             | Doğal gaz, biogaz                 | Doğal gaz, biogaz            |
| <b>Katalizör</b>                        | Platin                               | Platin                       | Platin                          | Nikel                             | Perovskites                  |
| <b>Ana Hücre Malzemesi</b>              | Karbon esaslı                        | Karbon esaslı                | Grafit esaslı                   | Paslanmaz esaslı                  | Seramik                      |
| <b>Sistemlerde Elektrik Verimliliği</b> | %43-58                               | %60-90                       | %37-42                          | > %50                             | %50-65                       |



# Polimer Elektrolit Yakıt Pili

- PEM yakıt pilinin çalışması esnasında, anot tarafında hidrojen elektrokimyasal olarak oksitlenir. Burada oluşan protonlar ( $H^+$ ), ayırıcı membran boyunca taşınır. Katot tarafında ise oksijen elektrokimyasal olarak indirgenir ve anottan gelen protonlarla birlikte suyu ( $H_2O$ ) oluşturur.
- Elektronlar harici devre vasıtasıyla taşınır, böylece bir kapalı devre oluşur ve elektrik enerjisi üretilir.



## Polimer Elektrolit Yakıt Pili

Anot:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Katot:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

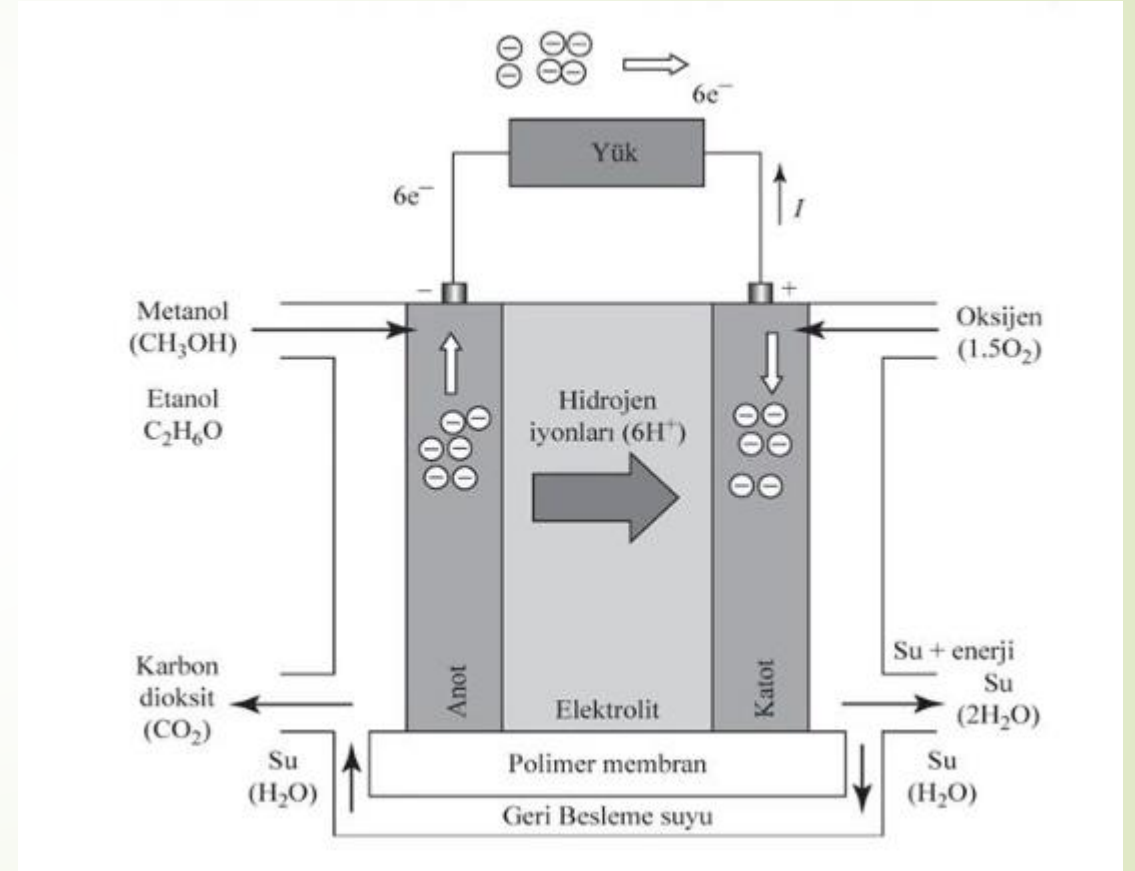
Tüm Reaksiyon:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

- Bu yakıt pilleri ulaşım amaçlı ve ufak yerleşik uygulamalar için oldukça uygundur.
- UTC Power Pure Motion otobüsü yaklaşık 120 kW üreten 120 PEM hücresi ile çalışmaktadır.



# Doğrudan Metanol Yakıt Pili

- Bu yakıt pillerinde elektrolit olarak PEM yakıt pilinde olduğu gibi proton iletimi sağlayan polimer elektrolit kullanılır.
- Metanol, anotta  $\text{CO}_2$  ve hidrojen iyonlarına dönüştürüldükten sonra hidrojen iyonları standart PEM yakıt pillerinde izledikleri yoldan oksijen ile reaksiyona girer.



## Direk Metanol Yakıt Pili

Anot:  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

Katot:  $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$

Tüm Reaksiyon:  $2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

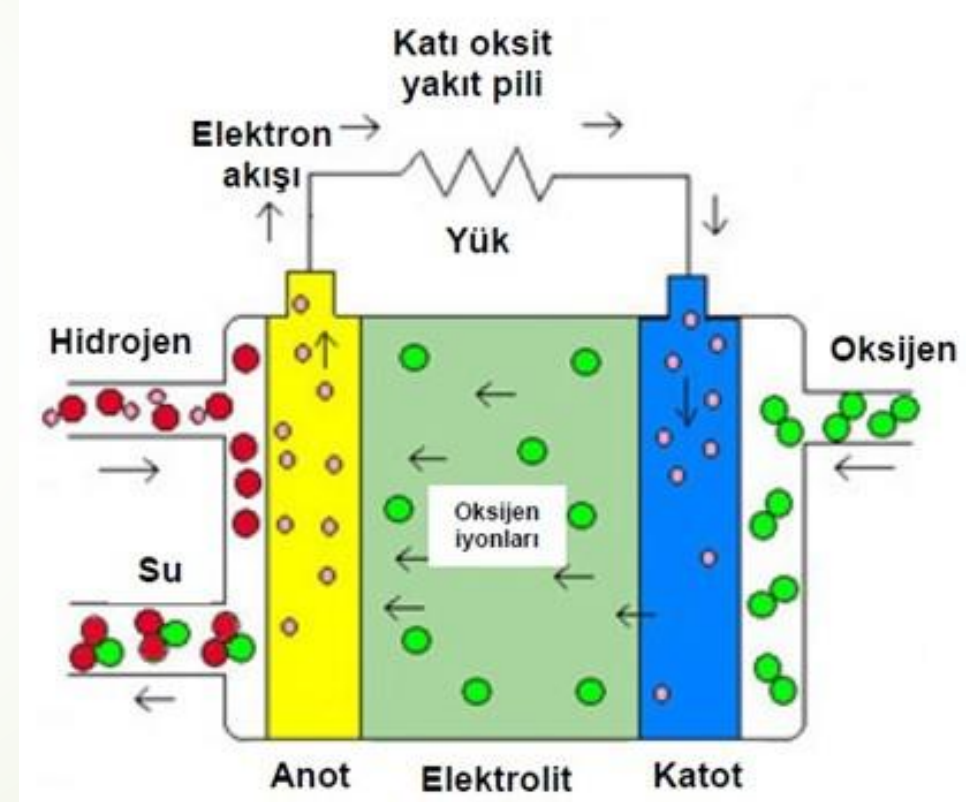
- Doğrudan metanol yakıt pili teknolojisi cep telefonu, dizüstü bilgisayarlar ve taşınabilir güç kaynakları için kullanılabilmektedir.





# Katı Oksit Yakıt Pili

- Katı oksit bir yakıt pilinde anotta hidrojen proton ve elektronlarına ayrılır. Burada oluşan elektronlar dış bir devre aracılığıyla katot tabakasına geçer ve katot tabakasında bulunan oksijen gazı ile birleşerek  $O^{2-}$  iyonlarını oluşturur. Bu iyonlar elektrolit tabakasından doğru anot tabakasına geçer ve hidrojenle birleşir. Böylelikle su ve elektrik üretilmiş olur.





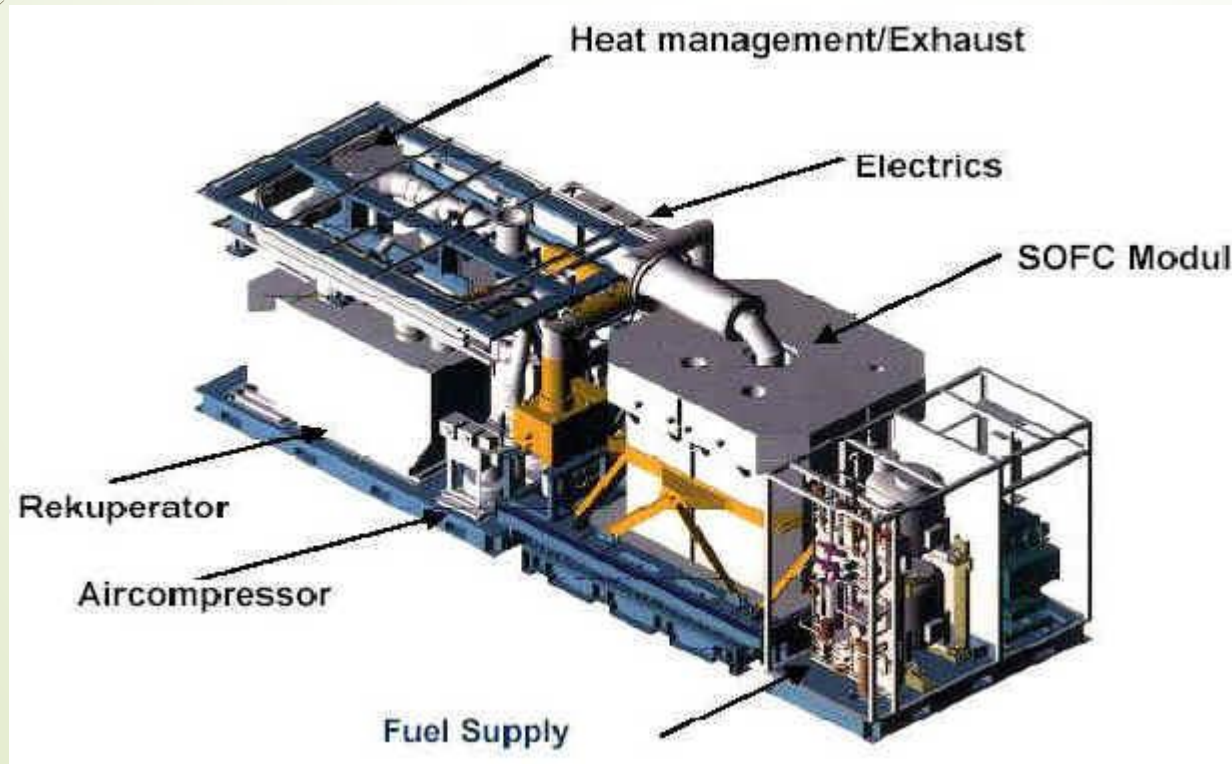
### Katı Oksit Yakıt Pili

Anot:  $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$

Katot:  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Tüm Reaksiyon:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

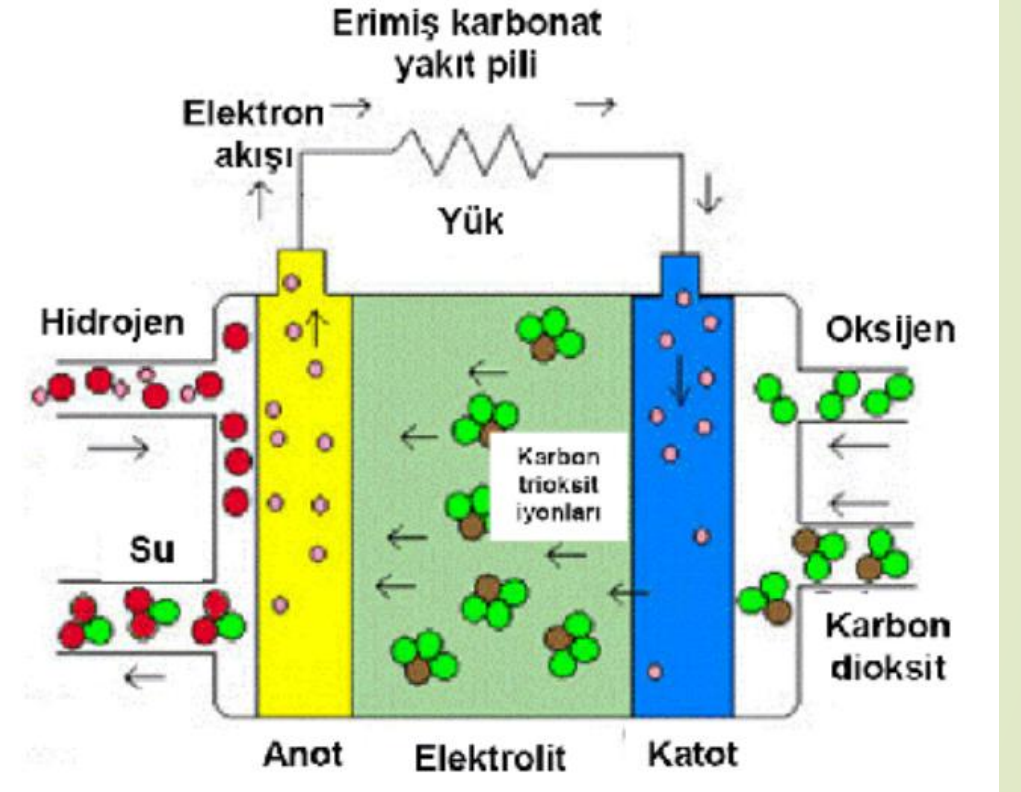
- Katı oksit yakıt pilleri, endüstriyel alanlarda ve büyük ölçekli merkezi elektrik üretim istasyonlarında kullanılmaktadır.



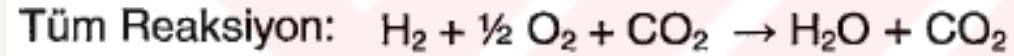
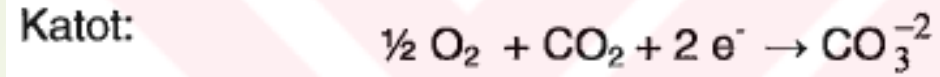
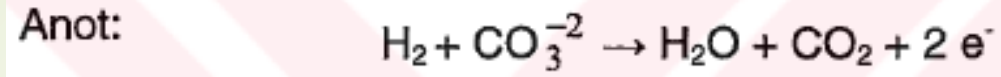
Siemens 100 kW katı oksit yakıt pili

# Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri

- Elektrolitin yeterli iletkenliğe ulaşması için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Bu yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen, karbonmonoksit, doğal gaz, propan ve dizel kullanılmaktadır.



### Erimiş Karbonat Yakıt Pili



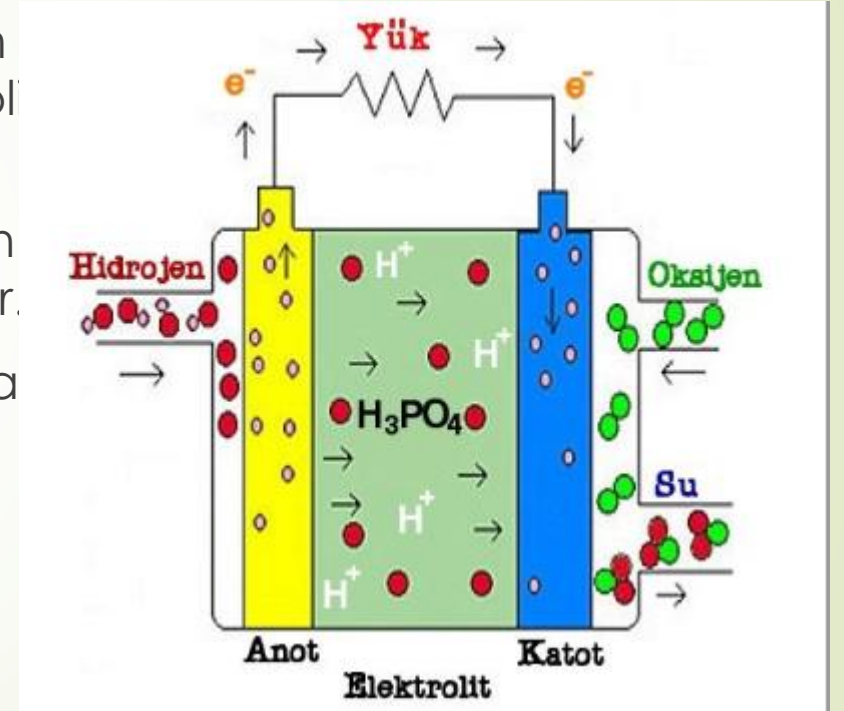
- 250 kWe güç çıkışlı erimiş karbonatlı yakıt pili sistemi (FuelCell Energy's DFC® Yale Üniversitesi)



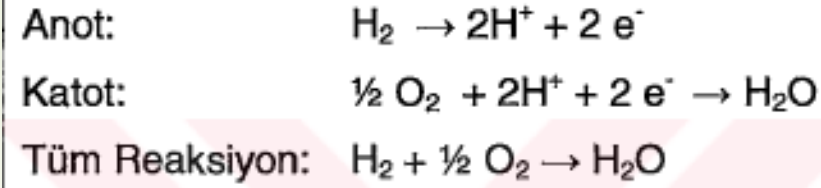


# Fosforik Asit Yakıt Pilleri

- Bu yakıt pilinde, 150-220°C sıcaklıkta işlem gören, %100 konsantre fosforik asit elektrolit kullanılır.
- Diğer bilinen asitlerle karşılaştırıldığı zaman konsantre fosforik asidin kararlılığı yüksektir.
- Konsantre asit kullanımı suyun buharlaşma basıncını minimize eder, böylece yakıt pilindeki su yönetimi kolaylaşır.



### Fosforik Asit Yakıt Pili



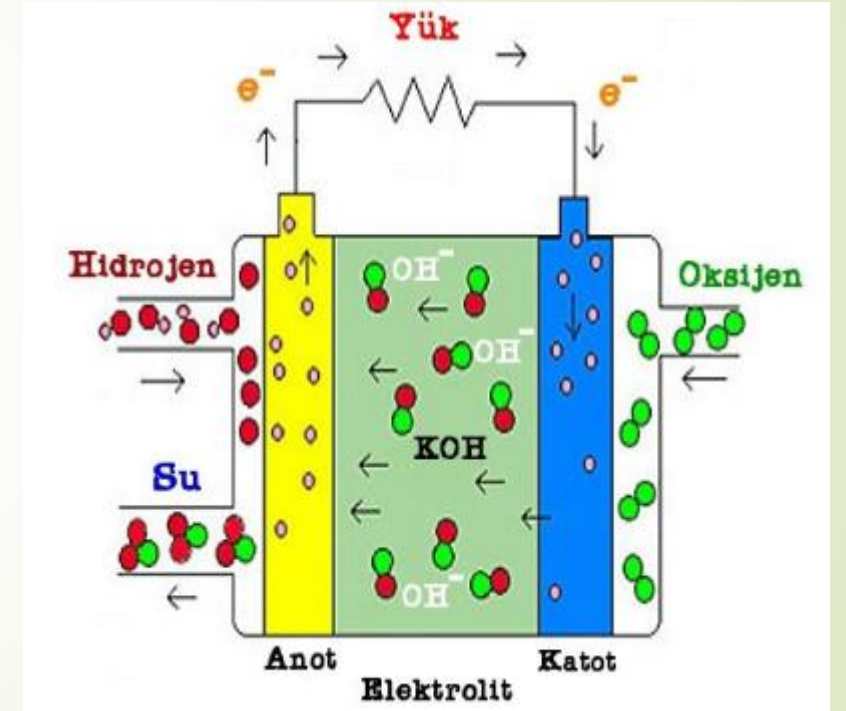
- Verizon Çağrı Merkezi, Garden City, New York.
- UTC Power yakıt pilleri her biri 200 kW olmak üzere 1.4 MW temiz enerji üretmektedir.





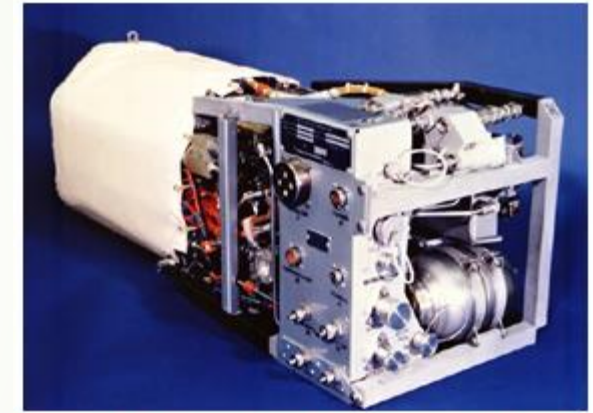
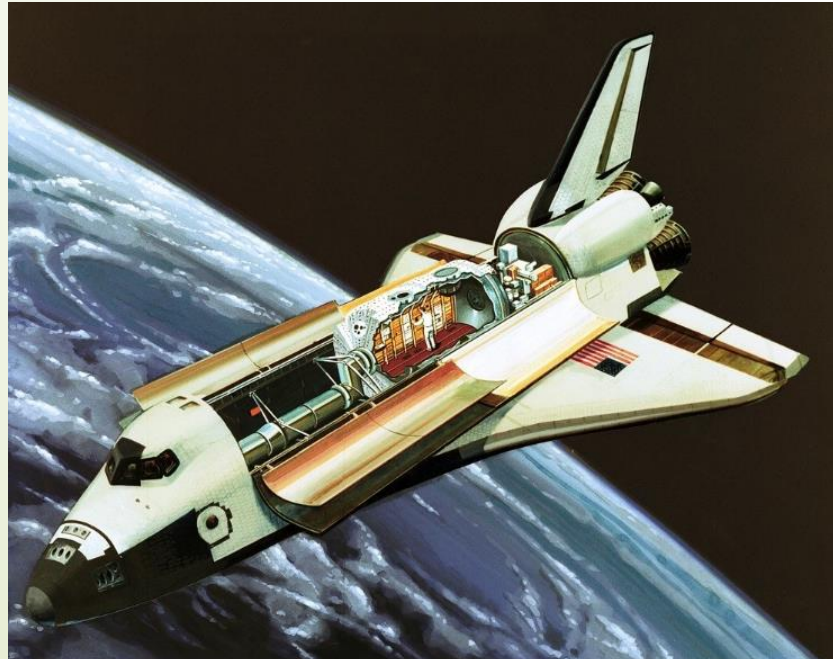
# Alkalın Yakıt Pili

- Bu yakıt pilinde kullanılan elektrolit yaklaşık 250 °C sıcaklıkta işlem gören konsantre KOH'dur.
- Yeterli sıcaklıklarda oksijenin indirgenmesi, alkali elektrolitlerde asit elektrolitlerden daha hızlıdır. Bu aynı zamanda yüksek performans sağlar.



| Alkali Elektrolit Yakıt Pili |                                                                                      |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Anot:                        | $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$            |
| Katot:                       | $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ |
| Tüm Reaksiyon:               | $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                 |

- Alkali yakıt pilleri, düşük güçlü uzay ve savunma uygulamaları için uygundur. Apollo uzay mekiğinde elektrik ve içme suyu üretimi için bu yakıt pili kullanılmıştır.



Existing alkaline fuel cell power plant  
for shuttle orbiter.  
Photo courtesy of NASA

- Uzay mekiğinde astronotlara içme suyu sağlamak için 12 kW güç üreten alkali yakıt pili.

# ÖZETLE;

|                      |                                                 | Uygulamalar                                                                                                                                                                                           | Özellikler                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| YAKIT PİLİ ÇEŞİTLERİ | Alkali Yakıt Pili                               | Uzay uçuşları, savunma, denizcilik                                                                                                                                                                    | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Kirli eksoz yok</li><li>▪ Yüksek elektrik verimliliği</li><li>▪ Yüksek üretim maliyeti</li><li>▪ Endüstriyel uygulamalar için uygun değil</li><li>▪ Kısa servis ömrü</li></ul> |
|                      | Proton Geçiren Zar veya Katı Polimer Yakıt Pili | Arabalar, 220 kW otobüsler, denizaltılar, mobil telefonlar, diz üstü bilgisayarlar, kojenerasyon tesisleri, 250 kW dağıtılmış güç tesisleri, 3-10 kW bina güç tesisleri , 50-100 W pil şarj cihazları | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Kirli eksoz sıfır ve çok düşük arasında</li><li>▪ Düşük ses kirliliği</li><li>▪ Klasik teknolojiye nazaran pahalı</li></ul>                                                    |
|                      | Fosforik Asit Yakıt Pili                        | Kojenerasyon tesisleri, 200 kW dağıtılmış güç tesisleri                                                                                                                                               | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Düşük kirli eksoz</li><li>▪ Kojenerasyon tesislerinden üç kat kadar pahalı</li><li>▪ Elektrik verimliliği zamanla azalır</li></ul>                                             |
|                      | Erimiş Karbonat Yakıt Pili                      | Birleşik güç ve ısı, 0.5-1 MW dağıtılmış güç tesisleri, gemiler, demiryolu araçları                                                                                                                   | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Etkin enerji kullanımı</li><li>▪ Düşük ses kirliliği</li><li>▪ Dışsal gaz hazırlığına gerek yok</li><li>▪ Saldırgan elektrolit</li></ul>                                       |
|                      | Katı Oksit Yakıt Pili                           | 250 kW dağıtılmış güç tesisleri, içsel güç kaynakları, ulaşım                                                                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Etkin enerji kullanımı</li><li>▪ Düşük ses kirliliği</li><li>▪ Dışsal gaz hazırlığına gerek yok</li><li>▪ Saldırgan elektrolit</li></ul>                                       |



# YAKIT PİLLERİNİN AVANTAJLARI

- Yüksek verimlilik
- Hareketli parça içermeme
- Sessiz
- Modüler
- Geniş yakıt yelpazesi ile çalışma
- Düşük emisyon
- Yüksek güvenilirlik
- Kolay kurulum
- Hızlı enerji dönüşümü



# YAKIT PİLLERİNİN DEZAVANTAJLARI

- Yüksek maliyet
- Büyük hacim ya da ağırlıkta yakıt depolama gereksinimi
- Doğrudan hidrojen kullanımı halinde yüksek yakıt fiyatı



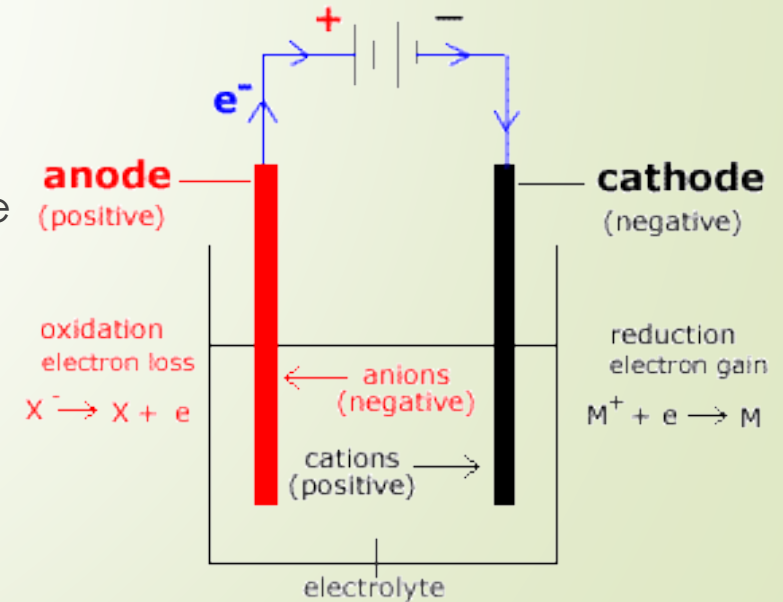
# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ



# ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON

- Eğer harici bir voltaj uygulanarak bir kimyasal reaksiyon meydana getiriliyorsa veya, pilde olduğu gibi, bir kimyasal reaksiyon bir voltaja neden oluyorsa bu bir “**elektrokimyasal reaksiyon**”dur.
- Elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için aşağıdaki elemanlar gereklidir:
  - Anot ve katot elektrot
  - Elektrolit
  - Elektrotlar arasında akım akışını sağlayan dış devre



# TEMEL DENKLEMLER

- Anot tarafında gerçekleşen reaksiyon: (Yakıt gönderilen taraf)



- Katot tarafında gerçekleşen reaksiyon: (Oksidan gönderilen taraf)



- Net reaksiyon:



# BİRİMLER, SABİTLER ve TEMEL KANUNLAR

- Akım (I) : Elektriksel yük taşıyan parçaların hareketi. Birimi **amper**dir.
- Elektriksel yük: 1 Amper şiddetindeki bir elektrik akımının bir iletken üzerinde 1 saniye süre ile akması durumunda taşıdığı elektrik yükü miktarıdır. Birimi **coulomb**'dur.

$$1 \text{ C} = 6.28 \times 10^{18} \text{ elektron} = 1 \text{ As}$$

$$1 \text{ Ah} = (\text{C/s}) \cdot \text{h} \times 3600 \text{ s/h} = 3600 \text{ C}$$

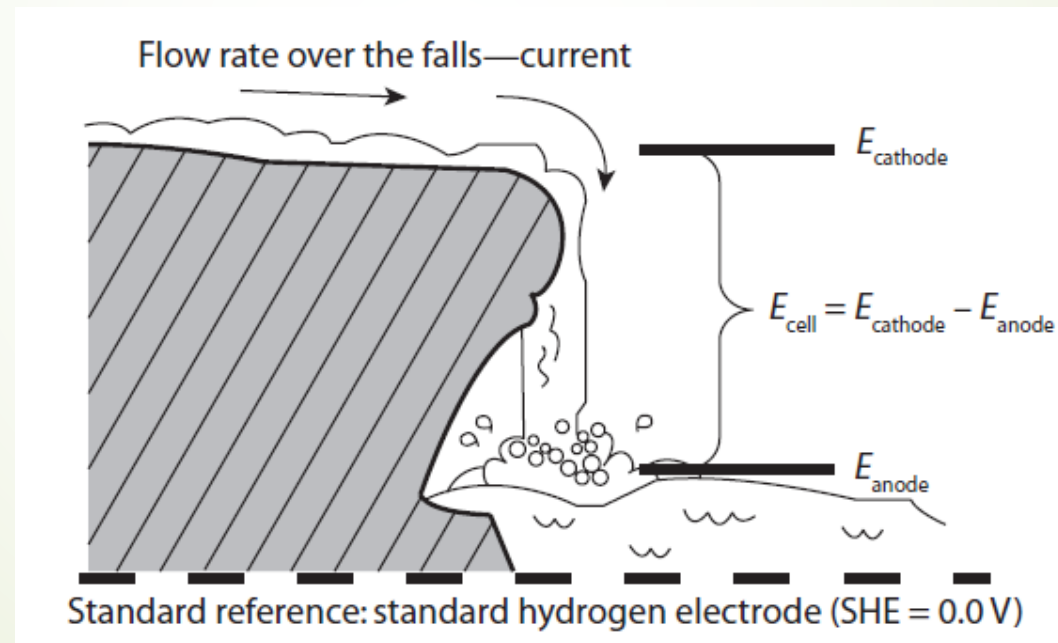
$$1 \text{ Wh} = (1 \text{ Jh/s}) (3600 \text{ s/h}) = 3600 \text{ J}$$

# BİRİMLER, SABİTLER ve TEMEL KANUNLAR

- Voltaj : Bir direnç boyunca akan akımın yaptığı iştir. Potansiyel ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır.

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$$

$$P_e = IV = Ie_{\text{cell}}$$





# BİRİMLER, SABİTLER ve TEMEL KANUNLAR

- Direnç : Bir malzemenin, elektrik akımının akışına karşı gösterdiği zorluktur. Birimi **ohm**'dur.

$$R = V/A = (J/C)(C/s) = Js/C^2$$

- Ohm Kanunu :

$$V = I.R$$

$$V = A.\Omega$$

$$J/C = (C/s)(Js/C^2)$$

- Elektrik Gücü :

$$P_e = I.V$$

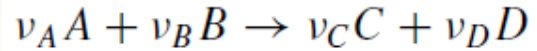
$$W = (C/s)(J/C) = (J/s)$$

# FARADAY KANUNU:TÜRLERİN TÜKETİMİ ve ÜRETİMİ

- Bu bölümde temel olarak önemli bir soru değerlendirilecektir :
  - Belirli bir miktarda akımı üretmek için, belirli bir reaktifin ne kadarlık bir kütlesi gerekir?
  - Tersinden, belirli bir miktarda ürünü üretmek için ne kadarlık bir akım gerekir?
- Bilinmektedir ki, bir maddeyi yoktan var edemeyiz. Ancak, kütle ve yük korunumu sayesinde elektrokimyasal bir reaksiyonda bir reaktifi yeniden düzenleyebiliriz.

# Faraday Kanunları

- Genel bir elektrokimyasal reaksiyon düşünelim



- $\nu_i$ : Reaksiyon eşitliğindeki her bir i türünü dengelemek için gerekli molar katsayı.
- Faraday sabiti F, eşdeğer elektronlar için mol başına yükü temsil eder:

$$F = \frac{6.023 \times 10^{23} \frac{\text{elektron}}{\text{mol eşdeğer}}}{6.242 \times 10^{18} \frac{\text{elektron}}{\text{C}}} = 96485 \text{ C/eşdeğer}$$

$$F = \frac{96485 \frac{\text{C}}{\text{eşdeğer}}}{3600 \frac{\text{C}}{\text{Ah}}} = 26.8 \text{ AH/eşdeğer}$$

# Faraday Kanunları

- **Eşdeğer elektron (equivalent electron)** : Çok önemli bir tanım olmasına rağmen genelde ihmal edilirler. Bir çok elektrokimyasal reaksiyonda, gümüşün yükseltgenmesi (kararması) denkleminde olduğu gibi 1 mol reaktif için 1 mol elektron alverişi olmayabilir.



- Örneğin:  $4\text{e}^- + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  ( 1 mol  $\text{O}_2$ , 4 mol  $\text{e}^-$ )

Burada, bir mol oksijen için 4 mol elektron reaksiyona girer. Bu durumda, reaksiyona giren bir mol oksijen başına taşınan yük  $4F$  olur. Ölçekleme (scaling) katsayısı  $n$ , ilgili türün bir molü başına aktarılan elektron sayısı olarak tanımlanır.

# Faraday Kanunları

- 1. Geçen belirli bir yük için, oluşan ürünlerin kütlesi, ürünlerin elektrokimyasal eşdeğer ağırlığıyla orantılıdır.
- 2. Oluşan ürünün veya tüketilen reaktifin miktarı, geçen yükle doğru orantılıdır.
- İkinci yasa, *yakıt pili çalışması* için en önemli yasadır. Bu sonuç, kütle korunumundan bekleyebileceğimiz şeydir; üretilen akım, reaksiyona giren veya üretilen kütleyle orantılıdır:

$$m \propto I$$



# Faraday Kanunları

- Tamamen elektrokimyasal bir reaksiyonu düşündüğümüzde ve akımı taşıyan yüklü parçacıkların farklı yapısını kavradığımızda, geçen yük ile ilgili türün tüketimi veya üretimi arasında bir orantı ilişkisi olduğunu açıkça görürüz. Orantısallık, elektrokimyasal denge reaksiyonu denklemine dayanmaktadır ve şu şekilde ifade edilebilir :

$$\dot{n}_x = \frac{iA}{nF} = \frac{I}{nF}$$

$\dot{n}_x$  = x türünün molar tüketim veya üretim hızı (mol/s)

$I$  = Akım

$A$  = Yüzeysel elektrot alanı (cm<sup>2</sup>)

$i$  = akım yoğunluğu (A/cm<sup>2</sup>)

$n$  = bir mol reaktant x başına eşdeğer elektron (eq/mol)

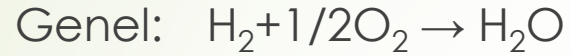
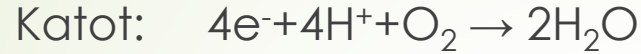
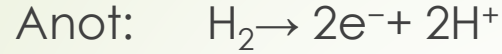
$F$  = bir eşdeğer mol üzerinde taşınan yük (C/eq)

# Faraday Kanunları

- Belirli bir akımı üretmek için tüketilen reaktif miktarını ve bilinen bir akım için oluşan ürün miktarını belirlemede kullanılabilir. Bir elektroda gönderilen gerçek reaktif miktarı, Faraday yasasıyla belirlenenden daha fazla olabilir ancak kesinlikle daha az olamaz. Belirli bir reaksiyonda üretilen gerçek ürün miktarı, kesinlikle öngörülenden fazla **olmayacaktır**.

## ÖRNEK:

Akım çıkışı **4A** olan tek bir hidrojen yakıt pilini (singlecell) düşünelim:



- a) Elektrokimyasal reaksiyon için **tüketilen  $\text{H}_2$ 'nin molar hızı** nedir?
- b) Elektrokimyasal reaksiyon **için tüketilen  $\text{O}_2$ 'nin molar hızı** nedir?
- c) Elektrokimyasal reaksiyon için gereken **havanın minimum molar akış hızı** nedir?  
*Havanın, hacimce %21 oksijen ve %79 azottan oluşan bir karışım olduğunu varsayalım.*
- d) Elektrokimyasal reaksiyon için sağlanan **havanın maksimum molar akış hızı** nedir?
- e) Katotta **su üretim hızı [gram/saat]** cinsinden nedir? *(Suyun moleküler ağırlığı  $18[\text{g/mol}]$ 'dür.)*
- f) Suyun üretim hızı (e) kısmında öngörülen değerden **daha büyük veya daha küçük** olabilir mi?

**a) Elektrokimyasal reaksiyon için tüketilen H<sub>2</sub>'nin molar hızı nedir?**



n= 2 elektron eşdeğer/mol H<sub>2</sub>

$$n_{\text{H}_2} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(2 \text{ eq/mol H}_2)(96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}})} = 2.072 \times 10^{-5} \text{ mol H}_2/\text{s}$$

**b) Elektrokimyasal reaksiyon için tüketilen O<sub>2</sub>'nin molar hızı nedir?**



n= 4 elektron eşdeğer/mol O<sub>2</sub>

$$n_{\text{O}_2} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(4 \text{ eq/mol O}_2)(96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}})} = 1.036 \times 10^{-5} \text{ mol O}_2/\text{s}$$

**c)** Elektrokimyasal reaksiyon için gereken **havanın minimum molar akış hızı** nedir? Havanın, hacimce %21 oksijen ve %79 azottan oluşan bir karışım olduğunu varsayalım.

$$\dot{n}_{O_2}/0.21 = \dot{n}_{hava} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(0.21 \times 4 \text{ eq/mol } O_2)(96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}})} = 4.94 \times 10^{-5} \text{ mol } O_2/\text{s}$$

**d)** Elektrokimyasal reaksiyon için sağlanan **havanın maksimum molar akış hızı** nedir?

Faraday yasası, yalnızca belirli bir akımı üretmek için gereken minimum miktarda kütleyi tanımlar. Bu nedenle maksimum konusunda bir sınırlama yoktur.



**e) Katotta su üretim hızı [gram/saat] cinsinden nedir? (Suyun moleküler ağırlığı 18 [g/mol]'dür.)**



$n = 2$  elektron eşdeğer/mol  $H_2O$

$$n_{H_2O} = \frac{iA}{nF} = \frac{4 \text{ C/s}}{(2 \text{ eq/mol } H_2O)(96485 \frac{\text{C}}{\text{eq}})} = 2.072 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2O/s$$

$$\dot{m}_{H_2O} = (2.072 \times 10^{-5} \text{ mol } H_2O/s)(18 \text{ g/mol})(3600s/h) = 1.34 \text{ g}_{H_2O}/h$$

**f) Suyun üretim hızı (e) kısmında öngörülen değerden **daha büyük veya daha küçük** olabilir mi?**

Verilen akım değeri için, üretilen su miktarı bu değerden daha büyük olamaz çünkü bu durumda kütle korunumu kanunu ihlal edilmiş olur.

Ayrıca, herhangi bir farklı elektrokimyasal reaksiyon gerçekleşmediği sürece üretilen su miktarının bulunan değerden daha küçük olması beklenen bir durum değildir.

# FARADAY VERİMİ ve YAKIT KULLANIM VERİMLİLİĞİ

- Faraday verimliliği ;

$$\varepsilon_f = \frac{\text{teorik olarak gereken reaktant oranı}}{\text{gerçekte temin edilen reaktant oranı}}$$

- Stokiyometrik oran;

$$\Lambda = \frac{1}{\varepsilon_f}$$

- Yakıt kullanım verimi;

$$\mu_f = \frac{\text{beslenen yakıt için teorik olarak gereken hız}}{\text{beslenen yakıtın gerçek hızı}}$$

- Gerçek reaktant oranı;

$$\dot{n}_x = \Lambda \cdot \frac{iA}{nF}$$

## ÖRNEK:

20 cm<sup>2</sup> aktif alana sahip taşınabilir bir yakıt pili 0,75 V ve 0,6 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda kararlı olarak çalışmaktadır. Yakıt kullanım verimi %50'dir ve katot stokiometrisi ( $\lambda_c$ ) 2,3'tür. Yakıt pilinin, şarj edilmeden önce üç gün çalışması beklenmektedir. Katot ortam havasıyla çalışırken, anot basınçlı hidrojen gazı ile beslenmektedir.

- a) 200 atm (20,26 MPa), 298 K'de basınçlı gaz olarak depolanacaksa, gereken hidrojen yakıt deposunun hacmini belirleyiniz.
- b) Eğer yükseltgeyici olarak saf oksijen kullanılacaksa, saf oksijen deposu ne kadar büyüklükte olmalıdır? Depolama basıncının 200 atm (20,26 MPa) ve ortalama ortam sıcaklığının 298 K olduğunu düşününüz.



► Verilenler:

$$A=20 \text{ cm}^2$$

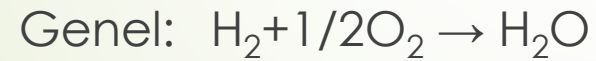
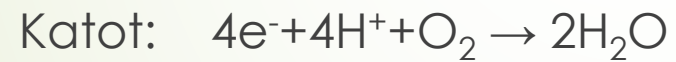
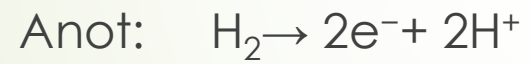
$$V=0,7 \text{ V}$$

$$i=0,6 \text{ A/cm}^2$$

$$\lambda_c=2,3$$

$$\mu f=0,5$$

► Denklemler:



a)

$$\Rightarrow \Lambda = \frac{1}{\varepsilon_f} = \frac{1}{0,5} = 2$$

$$\Rightarrow \dot{n}_{H_2} = \Lambda \frac{iA}{nF} = 2 \frac{0,6 \times 20}{2 \times 96485} \times 3600 \frac{s}{h} \times 24 \frac{h}{gün} \times 3 gün = 32,25 \text{ mol } H_2$$

$$\Rightarrow (32,25 \text{ mol})(2 \text{ g/mol}) = 64,5 \text{ gr } H_2,$$

$$\Rightarrow P.V = n \cdot R_u \cdot T \longrightarrow V = \frac{\left(\frac{m}{MA}\right) \cdot R_u \cdot T}{P}$$

$$\Rightarrow V = \frac{\left(\frac{64,5}{2}\right) \cdot 8,314 \cdot (273 + 25)}{20,26 \times 10^6} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$



b)

$$\Rightarrow \dot{n}_{O_2} = \Lambda \frac{iA}{nF} = 2,3 \frac{0,6 \times 20}{4 \times 96485} \times 3600 \frac{s}{h} \times 24 \frac{h}{gün} \times 3 gün = 18,51 \text{ mol } O_2$$

$$\Rightarrow (18,51 \text{ mol})(32 \text{ g/mol}) = 592,2 \text{ gr } O_2,$$

$$\Rightarrow P.V = n \cdot R_u \cdot T \longrightarrow V = \frac{\left(\frac{m}{MA}\right) \cdot R_u \cdot T}{P}$$

$$\Rightarrow V = \frac{\left(\frac{592,2}{32}\right) \cdot 8,314 \cdot (273 + 25)}{20,26 \times 10^6} = \mathbf{2,27 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ

# POLARİZASYON EĞRİSİ

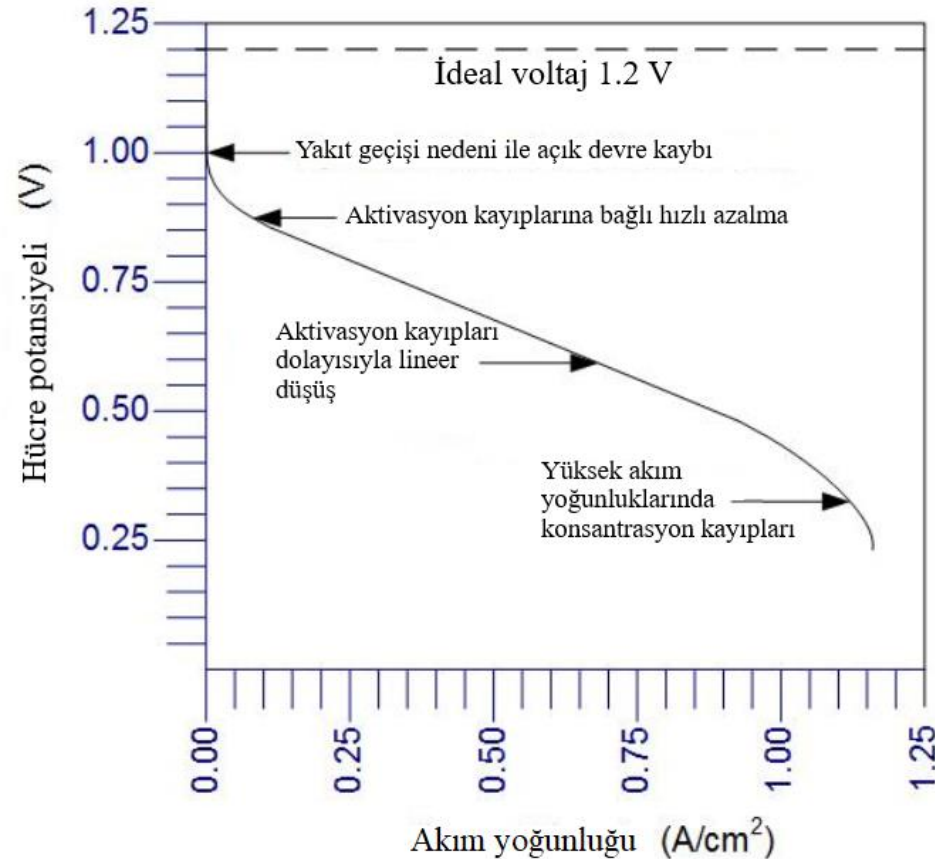
- Polarizasyon eğrisi, belirli bir akım yoğunluğu yüklemesi için yakıt hücresinin voltaj çıkışını gösterir.
- Polarizasyon eğrileri genellikle yakıt hücresinden sabit bir akım çeken ve yakıt hücresi çıkış voltajını ölçen bir potansiyostat / galvanostat ile elde edilir.



- Bir potansiyostat mevcut değilse, yakıt hücresinde akım / voltaj ilişkisini belirleyen daha ilkel bir yöntem, birkaç farklı tipte küçük direnç (bir yük olarak düşünülür) almak ve bir multimetre üzerindeki voltaj çıkışını ölçmektir.

■ Bir yakıt hücresi polarizasyon eğrisinin üç ayrı bölgesi vardır:

- Düşük güç yoğunluklarında, **aktivasyon polarizasyonu**nun bir sonucu olarak hücre potansiyeli düşer.
- Orta akım yoğunluklarında, hücre potansiyeli **ohmik polarizasyon**a bağlı olarak lineer olarak azalır.
- Yüksek akım yoğunluklarında, hücre potansiyeli düşüşü daha belirgin bir **konsantrasyon polarizasyonu**nun bir sonucu olarak akım yoğunluğu ile doğrusal ilişkiden ayrılır.



- 
- 
- Polarizasyon eğrisi, yakıt hücresi stağındaki sorunları gidermek için kullanışlıdır. Akım yükselip azalırken polarizasyon eğrisi kaydedilirse stak performansı gözlemlenebilir.
  - Saf oksijen ve hava arasındaki hücre voltajındaki fark katalizör yüzeyindeki oksijen konsantrasyonundaki farklılıktan kaynaklanır - bu fark herhangi bir akım yoğunluğunda neredeyse sabit olmalıdır.
  - Daha yüksek akım yoğunluklarında oksijen ve hava arasındaki hücre potansiyeli farkındaki artış, kütle taşınımı problemleri oluşturmaktadır.



# Voltaj Kayıpları

- Bir yakıt hücresi, sıcaklık, uygulanan yük ve yakıt / oksitleyici akış oranları gibi çalışma koşullarına bağlı bir voltaj sağlar.
- Yakıt hücresi sistemleri için standart performans ölçüsü, çalışma akımı yoğunluğuna karşı hücre voltajı davranışını temsil eden polarizasyon eğrisidir.
- Elektrik enerjisi yakıt hücresinden sadece akım çekildiğinde elde edilir ve hücre gerilimi birkaç geri dönüşümsüz kayıp mekanizmasına bağlı olarak düşer.
- Kayıp, hücre potansiyelindeki teorik potansiyelden ( $V_{rev}$ )  $V_{irrev}$  kadar değişim olarak tanımlanır:

$$V(i) = V_{rev} - V_{irrev}$$

- Bir yakıt hücresinin gerçek açık devre voltajı, elektrolit ve bir elektrottan geçen türlere bağlı olarak teorik modelden daha düşüktür.
- Açık devre potansiyelini azaltan üç temel kayıp:
  - Aktivasyon kayıpları
  - Konsantrasyon kayıpları
  - Ohmik kayıplar
- Bu nedenle, hücrenin çalışma voltajı, ideal voltajdan bu polarizasyonların neden olduğu azalma olarak ifade edilebilir:

$$V(i) = V_{rev} - \mathcal{V}_{act_{anode}} - \mathcal{V}_{act_{cath}} - \mathcal{V}_{ohmic} - \mathcal{V}_{conc_{anode}} - \mathcal{V}_{conc_{cathode}}$$

- $\mathcal{V}_{act}$ ,  $\mathcal{V}_{ohmic}$ ,  $\mathcal{V}_{conc}$  ifadeleri sırasıyla aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıplarını temsil etmektedir.
- Görüldüğü gibi aktivasyon ve konsantrasyon polarizasyonu hem anot hem de katotta meydana gelirken, ohmik kayıplar tüm hücre boyunca meydana gelmektedir.

- Yakıt hücresi potansiyeli ile akım yoğunluğu (yakıt hücresi polarizasyon eğrisi) arasındaki ilişki:

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,c}} \right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{i}{i_{0,a}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{L,c}}{i_{L,c} - i} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_{L,a}}{i_{L,a} - i} \right) - iR_i$$

- Kısaca bu denklemi aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$E = E_r - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i + i_{loss}}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right) - iR_i$$

$\alpha$  = Van der Waals EOS katsayısı olup farklı türler için hesaplanmış hali tablolardan okunmaktadır.

# Aktivasyon Kayıpları

- Aktivasyon polarizasyonu, elektrokimyasal reaksiyonun başlaması için gereken aktivasyon enerjisinin üstesinden gelmek için gerekli aşırı kapasitedir.
- Bu tip polarizasyon düşük akım yoğunluğunda kayıplara yol açar ve belirli bir sıcaklıkta katalizör etkinliğini ölçer.
- Katalizör, aktivasyon enerjisini azaltır, ancak yavaş oksijen reaksiyonundan dolayı voltajda azalma olur.
- Toplam aktivasyon polarizasyonu 0.1 ile 0.2 V arasındadır, bu da açık devre koşulları altında bile maksimum potansiyeli 1,0 V'den daha aza indirir.



► Aktivasyon polarizasyonu Butler-Volmer denkleminde türetilir:

► Aktivasyon polarizasyonu akım yoğunluğu ile artar ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\Delta V_{act} = E_r - E = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right)$$

$i$  = akım yoğunluğu

$i_0$  = değişken akım yoğunluğu (reaksiyon oranını tanımlar)



- Aktivasyon kayıpları Tafel denklemiyle de ifade edilebilmektedir.

$$\Delta V_{act} = \mathcal{V}_{act_{anode}} + \mathcal{V}_{act_{cath}} = \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \Big|_{anode} + \frac{RT}{n\alpha F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \Big|_{cathode}$$

- Aktivasyon kayıpları, Butler-Volmer ya da Tafel denklemi ile ifade edildiğinde görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça artmaktadır.



# Ohmik Kayıplar

- İletkenler, elektron akışını sağlamak için bir dirence sahiptir, bu da hücre voltajında bir kayba neden olur.
- Bu durum “ohmik polarizasyon” olarak adlandırılır ve hücre bileşenlerinde elektriksel direnç nedeniyle oluşur.
- Elektrik direncine katkıda bulunan hücre bileşenleri, elektrolit, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası, bipolar plakalar, arayüzlerdir.

- 
- Ohmik kayıplar aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\mathcal{V}_{ohmic} = iR_{ohmic} = i(R_{elec} + R_{ionic})$$

- $R_{ionic}$  elektrolitin iyonik direncidir
  - $R_{elec}$  elektronların aktığı hücre bileşenlerinin elektriksel direncidir.
- 

# Konsantrasyon Kayıpları

- Bir yakıt hücresinden sürekli olarak elektrik üretmek için yakıt ve oksitleyici devamlı sağlanmalıdır.
- Ayrıca elde edilen ürünler maksimum yakıt hücresi verimliliğine sahip olmak için sürekli olarak çıkarılmalıdır.
- Katalizör tabakasındaki reaktant ve ürün konsantrasyonları yakıt hücresi performansını belirler.
- Yakıt hücresi elektrotları ve akış yapılarında kütle taşınımı optimize edilerek konsantrasyon kaybı en aza indirilebilir.

- Yakıt hücresi elektrotlarında kütle taşınımı, akış kanalları (genellikle milimetre veya santimetre cinsinden) makro akış olduğundan, konveksiyon ve akışkan dinamiği kanunları ile tanımlanır.
- Yakıt hücresi elektrotlarında kütle taşınımı mikro-ölçek üzerinde difüzyon ile gerçekleşir.
- Yakıt hücresindeki konsantrasyon kaybı aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$V_{conc} = c \ln \frac{i_L}{i_L - i}$$

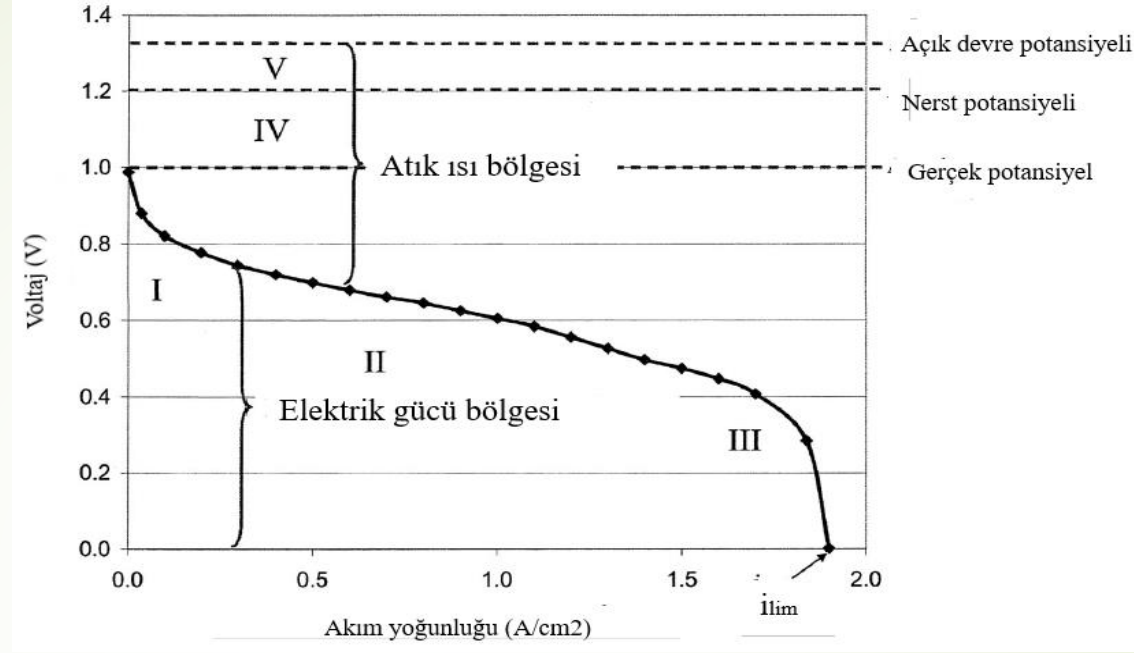
C bir sabit olup aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$c = \frac{RT}{nF} \left( 1 + \frac{1}{\alpha} \right)$$

- Gerçek yakıt hücresinde bu kayıp genellikle denklemin öngördüğünden daha büyük bir değere sahiptir.
- Konsantrasyon kaybı yüksek akım yoğunluğunda görülür ve şiddetlidir.
- Konsantrasyon kaybı yakıt hücresi performansını önemli ölçüde sınırlar.



- Özetle; bir yakıt hücresinin polarizasyon eğrisinin bölgeleri aşağıdaki gibidir:



- I. bölge: Aktivasyon kayıplarının baskın olduğu bölgedir.
- II. bölge: Yakıt pilindeki ohmik kayıpların baskın olduğu bölgedir.
- III. bölge: Konsantrasyon kayıplarının baskın olduğu bölgedir.
- IV. bölge: Nerst (Teorik hücre potansiyeli) potansiyelinden ayrılmanın başladığı bölgedir. Bu ayrılmaya yakıt pili içindeki kirlilik, elektron kaçağı, elektrolitten beklenmeyen türlerin geçmesi gibi etkenler neden olur.
- V. bölge: Gerçekte ulaşılması mümkün olmayan, kayıpların ve tersinmezliklerin göz ardı edilerek açık devre potansiyeline ulaşılan bölgedir.

# İLERİ HİDROJEN TEKNOLOJİLERİ

PROF. DR. MUSTAFA İLBAŞ

# YAKIT PİLİ ve HİDROJEN EKONOMİSİ

- Hidrojen diğer yakıtlara göre pahalıdır.
- Ancak teknolojik ilerlemeler ile maliyet düşürülürse uzun dönemde pazarda önemli rol oynayacaktır.
- Fosil yakıt, ısı ve elektrik kullanılarak hidrojenin elde edildiği yöntemlerde petrol veya kömürün fiyatının artması hidrojen fiyatını da yukarı çekecektir.
- Bu nedenle fosil yakıtların fiyatlarının artması fosil kaynaklı hidrojeni ticari olarak rekabet edebilir duruma getirmeyecektir.



# Mevcut Hidrojen Pazarı

- Hidrojen üretimi oldukça geniş ve büyüyen bir endüstridir.
- Tüm dünyada, üretilen toplam hidrojen 50 milyon tondur ve bu üretilen hidrojenin petrol cinsinden karşılığı 170 milyon ton yapar. Yıllık büyüme miktarı yaklaşık %10 civarındadır.
- Amerika Birleşik Devletlerinde, yıllık yaklaşık 11 milyon ton üretim gerçekleşmektedir ve bu değerin enerji cinsinden karşılığı 48 GW'tır.
- Hidrojenin depolanması ve nakledilmesi oldukça pahalı olduğu için, üretimin büyük çoğunluğu bölgesel olarak gerçekleşmiş ve genellikle üretici firma tarafından hemen tüketilmiştir.

# HİDROJEN EKONOMİSİ

- Hidrojen ekonomisinin gerçek bir değerlendirilmesi kirlilik önleme/ortadan kaldırma ve kirleticilerin etki maliyetleri olan dış maliyetler dikkate alınarak yapılabilir.
- Fosil yakıtların neden olduğu kirleticilerin iklim değişikliğine etkisinin maliyeti ölçülemez ve nümerik olarak hesap edilemez.
- İklim değişikliğinin ölçülemez maliyeti dikkate alınmaksızın dış maliyetler dahil edilirse hidrojen enerjisi, hidrokarbon enerji maliyetinden 2,9 kat yüksektir.





- Yakıt hücreli otomobillerde hidrojenin kullanılması için maliyet analizi aşağıda verilmektedir.

|                                    | Boyut<br>(ton/gün) | Maliyet<br>(Bin \$) | Yatırım Maliyeti<br>(\$/kg) |
|------------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------------|
| Uzak bölgede dönüşüm+sıvılaştırıcı | 27                 | 63 000              | 3,35                        |
|                                    | 270                | 259 000             | 2,35                        |
| Bölgesel dönüşüm+boru hattı        | 27                 | 82 000              | 2,91                        |
|                                    | 270                | 67 000              | 2,47                        |
| Kullanım yerinde doğal gaz dönüş.  | 2,7                | 96 000              | 3,57                        |
| Petrolün kısmi oksidasyonu         | 2,7                | 12 500              | 3,96                        |
| Suyun elektrolizi                  | 3 kg/gün           | 13,5-23,1           | 6,97                        |
| Metanol Dönüşümü                   | 2,7                | 6 800               | 3,76                        |

- İçten yanmalı motora sahip araçların 483 km (300mil) için maliyet analizi aşağıda verilmiştir.

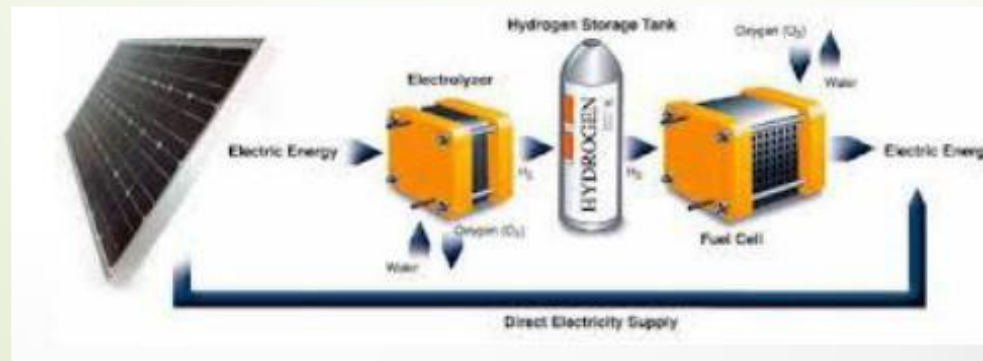
| Yakıt                    | Maliyet (1996 \$/km) |           | Ortalama Maliyet (1996 \$/km) |
|--------------------------|----------------------|-----------|-------------------------------|
|                          | En düşük             | En Yüksek |                               |
| Rüzgar-H <sub>2</sub>    | 0,0848               | 0,1251    | 0,1049                        |
| PV-H <sub>2</sub>        | 0,0947               | 0,1710    | 0,1329                        |
| Hidro-H <sub>2</sub>     | 0,0487               | 0,0869    | 0,0678                        |
| Biokütle-H <sub>2</sub>  | 0,0410               | 0,0565    | 0,0487                        |
| Doğal gaz-H <sub>2</sub> | 0,0559               | 0,0786    | 0,0673                        |
| Ethanol                  | 0,0616               | 0,0763    | 0,0689                        |
| Methanol                 | 0,0487               | 0,0545    | 0,0516                        |
| CNG                      | 0,0386               | -         | 0,0386                        |
| LPG                      | 0,0464               | 0,0484    | 0,0474                        |
| Gazolin                  | 0,0594               | -         | 0,0594                        |

- Güneş-hidrojen sistemlerine ait maliyet analizi aşağıda verilmiştir.

| Uygulama<br>Tüketim Kesri* | Yakıt<br>(1998 U.S. \$/GJ) | Enerji | Etkin Maliyet |
|----------------------------|----------------------------|--------|---------------|
| <b>Isıl Enerji</b>         |                            |        |               |
| Alevli yanma               | GH2                        | 0,20   | 26,04         |
| Buhar üretme               | GH2                        | 0,10   | 20,83         |
| Katalitik Yanma            | GH2                        | 0,10   | 20,83         |
| <b>Elektrik</b>            |                            |        |               |
| Yakıt Hücresi              | GH2                        | 0,30   | 14,06         |
| <b>Kara Taşımacılığı</b>   |                            |        |               |
| İçten yanmalı motor        | GH2                        | 0,10   | 21,36         |
| Yakıt hücresi              | GH2                        | 0,10   | 10,41         |
| <b>Hava Taşımacılığı</b>   |                            |        |               |
| Subsonik                   | LH2                        | 0,05   | 26,26         |
| Süper sonik                | LH2                        | 0,05   | 22,51         |
| Toplam Kesir               |                            | 1,00   |               |
| Tüm Etkin Maliyet          |                            |        | 19,23         |

GH2: Gaz hidrojen; LH2: Sıvı hidrojen

\*Hidrojenin 1/3'ünün hidrogüçten veya rüzgar gücünden, 2/3'ünün solardan elde edildiği varsayılmıştır.



- Enerji üretim sistemlerinin ekonomik karşılaştırılmasında sistemin yaşam döngüsü boyunca talep ettiği birincil enerji miktarı da dikkate alınmalıdır.
- Hidrojen ekonomisi hidrojenin elde edilme sürecinde kullanılan birincil enerji miktarına göre değişmektedir.
- Enerji üretim sistemlerinin ürettikleri 1 kWh enerji için gerek duydukları birincil enerji miktarları ve maliyetleri 1995 ve 2020 yılı için Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Enerji üretim sistemlerinin 1995 ve 2020 yılları için maliyetleri ve birincil enerji talepleri [46].

| Süreç                                                                 | Tüketiciye Sunulan Son Enerji Şekli | TA * Birincil Enerji+<br>(saat/yıl) Talebi (kWh/kWh)<br>1995 (2020) | Maliyet#<br>(\$/kWh)<br>1995 (2020) |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1)Hidrojen                                                            | Elektrik                            | 5000 0,035 (0,035)                                                  | 0,094 (0,094)                       |
| 2)Rüzgar gücü                                                         | Elektrik                            | 1000 0,122 (0,122)                                                  | 0,305 (0,305)                       |
| 3)Fotovoltaik, Bavaria,Almanya                                        | Elektrik                            | 1000 1,063 (0,535)                                                  | 2,810 (1,420)                       |
| 4)Nükleer güç                                                         | Elektrik                            | 7000 3,455 (3,455)                                                  | 0,136 (0,136)                       |
| 5)Birleşik döngülü sistem                                             | Elektrik                            | 5000 2,037 (2,037)                                                  | 0,222 (0,222)                       |
| 6)PV Bavaria, elektroliz-sıvılaştırma-dağıtım                         | LH2                                 | 1000 2,780 (1,213)                                                  | 7,870 (3,500)                       |
| 7)PV Kuzey Afrika, elektroliz-sıvılaştırma-uzun mesafe taşıma-dağıtım | LH2                                 | 2000 1,787 (0,760)                                                  | 6,110 (2,700)                       |
| 8)PV Kuzey Afrika, elektroliz-depolama-taşıma-dağıtım                 | GH2                                 | 2000 1,001 (0,443)                                                  | 3,380 (1,510)                       |
| 9)Hidrojen-elektroliz-sıvılaştırma-dağıtım                            | LH2                                 | 5000 0,121 (0,102)                                                  | 0,462 (0,232)                       |
| 10)Rüzgar gücü-elektroliz-sıvılaştırma-dağıtım                        | LH2                                 | 1000 0,373 (0,346)                                                  | 1,950 (1,030)                       |
| 11)Rüzgar gücü-elektroliz-paketleme-dağıtım                           | GH2                                 | 1000 0,219 (0,217)                                                  | 1,110 (0,600)                       |
| 12)Nükleer güç-elektroliz-paketleme-depolama-taşıma-dağıtım           | GH2                                 | 7000 5,941 (4,923)                                                  | 0,276 (0,079)                       |
| 13)Buhar iyileştirme                                                  | GH2                                 | 7000 5,941 (4,923)                                                  | 0,079 (0,078)                       |
| 14)Kvaerner Süreci                                                    | GH2                                 | 8000 1,803 (1,747)                                                  | 0,079 (0,078)                       |
| 15)Biokütle gazifikasyonu                                             | GH2                                 | 8000 0,165 (0,159)                                                  | 0,159 (0,082)                       |
| 16)Kimyasal artık hidrojen                                            | GH2                                 | veri yok0,012 (0,010)                                               | 0,053 (0,052)                       |

\* Yılda saat olarak maksimum talebi kullanma periyodu

+Yenilenebilir enerjinin üretimi, kullanımı ve atılması için gerekli birincil enerji talebi

# Yatırım, işletme ve atılma maliyeti



- 
- 
- Tablo 10'dan da görüleceği gibi günümüzde ve 2020 yılında hidrojenin üretimi için en uygun süreç ısı süreçine dayalı olanıdır.
  - Yeterli kapasite elde edilirse hidrojen üretiminde mali olarak en uygun süreç ise kimyasal artık hidrojenidir.
  - Enerji açısından en iyi süreç biokütlenin gazifikasyonudur. Ancak bu da toprağın sulanması, hasat gibi enerji tüketimi gerektirir.
  - Doğrudan nükleer güç sağlamak yerine nükleer güçten hidrojen üretilirse, hidrojenin üretimi ve dağıtımından dolayı hidrojenin maliyeti nükleer güç maliyetinin iki katı olmaktadır.
  - Enerji, yenilenebilir kaynaktan sağlandığında en kullanılabilir olan sistem hidrogüçle birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Böylece en düşük birincil enerji ihtiyacına ve elde edilen her kWh enerji için en düşük maliyete sahiptir.



- 
- 
- İkinci en iyi metot rüzgar gücü ile birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Birincil enerji talebi buhar iyileştirmeden daha da düşüktür.
  - Teçhizatın üretimi için yüksek birincil enerji talebi ve oldukça yüksek yatırım maliyetinden dolayı fotovoltaiik ile birleştirilmiş suyun elektroliz maliyeti yüksektir ve üretim yerine bağlı olarak farklı sonuçlar verir.
  - Ancak PV-hidrojen sistemi için ayrıca maliyet analizleri yapılmıştır.
  - Mümkün olan her yerde uygulanabilen gaz hidrojen, hem enerji, hem de maliyet açısından en iyisidir.
  - Hidrojenin sıvılaştırılması enerji yoğun bir süreç olduğundan, sıvı hidrojen kara ve hava trafiği gibi sadece mutlaka sıvı hidrojenin kullanılması gereken alanlarda uygulanmalıdır.
  - 2020 yılına kadar sadece fotovoltaiiklerin fiyatlarında önemli düşüşler beklendiğinden mevcut maliyet şemasının diğer sistemler için çok değişmeyeceği söylenebilir.

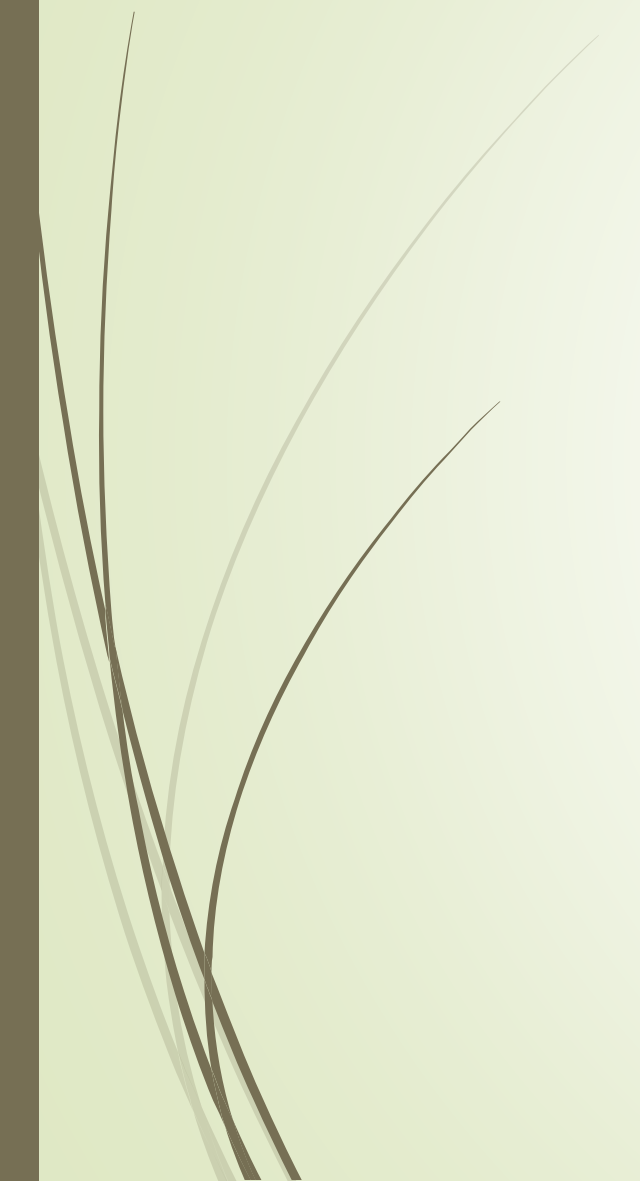
# HİDROJEN EKONOMİSİNİN TÜRKİYE AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ (SWOT ANALİZİ)

## ► Güçlü Yönler:

- Hidrojen, suda oksijenle birleşik olarak ve fosil yakıtlarda ve sayısız hidrokarbon bileşiklerde, karbon ve diğer elementlerle birleşik halde bulunmaktadır. Türkiye'nin üç tarafının denizlerle çevrili olması, hidrojen bakımından zengin bir ülke olduğunu gösterir.
- Hidrojen temiz, yenilenebilir, enerjiye dönüştürülebilen bir element olduğundan Türkiye'nin enerji ihtiyacını karşılayabilir.
- Türkiye'nin petrol ve doğalgaz ihtiyacını başka ülkelerden yüksek maliyetlerle karşılaması, yenilenebilir, ucuz enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Bu nedenle hidrojen önemli bir enerji kaynağıdır.



## ■ Zayıf Yönler:

- Kamu ve özel sektöre yönelik uzun dönemli politikaların eksikliği
  - Hidrojen enerjisi ve teknolojilerinin ilerlemesi yönünde öngörülerin yetersiz olması
  - Hidrojen enerjisinin bilinmemesi ve hidrojen eğitiminin yetersiz olması
  - Enerji endüstrisinde orta ve uzun döneme yönelik yatırımların olmaması
  - Temiz enerji iş alanlarının yakın geçmişe kadar beklentileri karşılayamaması
  - Hidrojen pazar potansiyelinin şirketler tarafından anlaşılamamış olması
- 



## ■ Fırsatlar:

- Hidrojen enerjisi ve teknolojileri ülkemiz adına büyük bir fırsattır.
- Enerji bağımsızlığı ve kontrolünü, sürdürülebilir kalkınma programı çerçevesinde ülkemize sağlayacaktır.
- Geleceğin teknolojisine bir vizyon oluşturup şimdiden yatırım yapmak, teknoloji liderliğini getirecektir.
- Ülkemizde üretilen hidrojenle çalışan otomobillerin seri üretime geçmesi halinde önemli bir istihdam sağlanacak, işgücünü arttırarak ülke ekonomisine önemli bir katkı yapacaktır



➤ **Tehditler:**

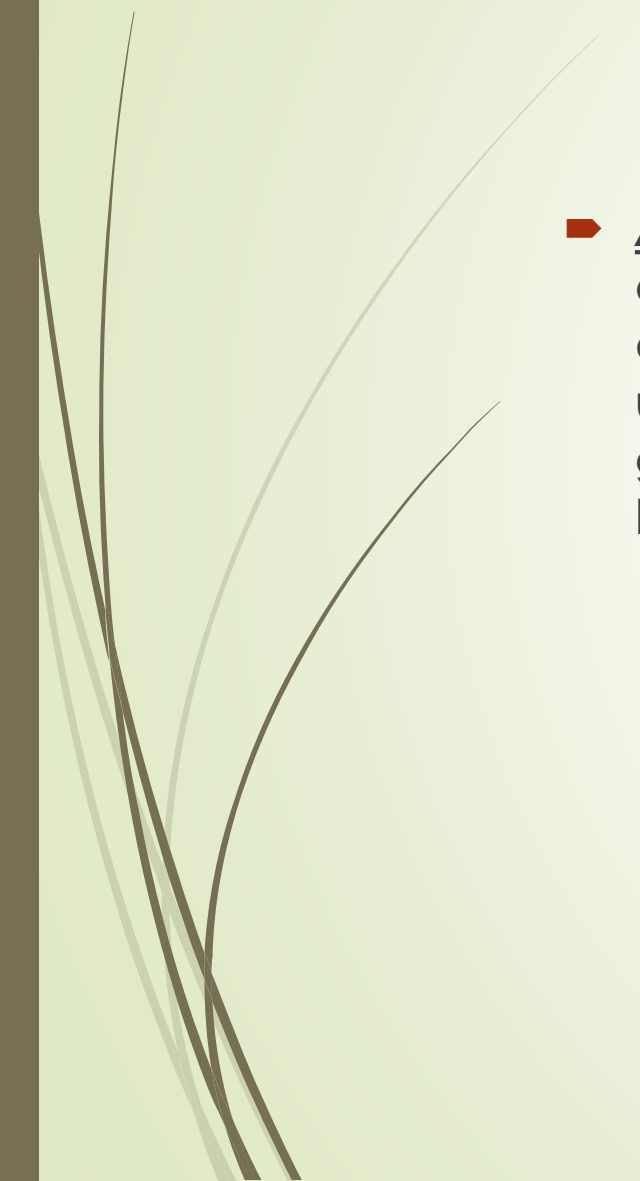
- Toplumun bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojeni anlayamaması
- Hidrojen enerjisi ve teknolojilerinin ilerlemesi yönünde öngörülerin yetersiz olması
- Altyapının tamamlanmamış olması
- Kamunun bu konuya yeterli önemi vermemesi, yasal bir düzenlemenin olmaması



# TÜRKİYE'DE YÜRÜTÜLEN HİDROJEN TABANLI PROJELER

- **Rüzgâr-hidrojen projesi:** Demirer Holding, BOS, Çukurova Holding ve Unilever Şirketlerinin yer aldığı bir konsorsiyum tarafından yürütülecek proje, rüzgârdan hidrojen üretimini öngörmektedir.



- 
- 
- **Ambarlı santrali hidrojen projesi:** EÜAŞ ve İGDAŞ tarafından yürütülmekte olan proje, hidrojen üretilip doğalgaz boru hattına verilmesi ilkesine dayanmaktadır. Proje, gece kullanılmayan elektriği kullanarak hidrojen üretimini öngörmektedir. Doğalgaz boru hatlarına verilen hidrojen oranı giderek artırılarak, mevcut doğalgaz boru hattının gelecek 50 yıl içinde hidrojen boru hattına dönüşeceği tahmin edilmektedir.

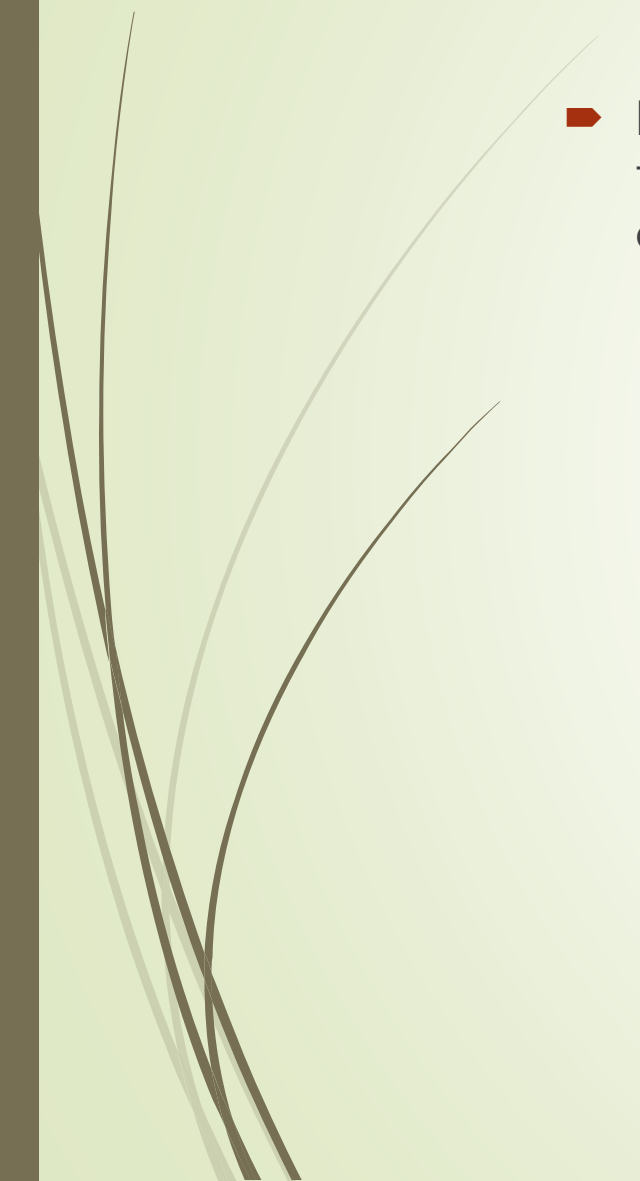
- **Biyomas-hidrojen projesi:** Proje, tatlı sorgum bitkisinden hidrojen üretimini öngörmektedir. Yapılan bazı AR-GE çalışmalarına göre, bugün için en ucuz hidrojenin biyo-yakıtlardan üretilebileceği gözükmemektedir. Proje Eylül 2008'de faaliyete geçirilmiştir.





- **Türkiye’de Hidrojenle Çalışan Otobüs Projesi:** Proje, İstanbul’da hidrojenle çalışan otobüslerin hizmete sokularak gerekli hidrojenin gece kullanılmayan elektrikten elde edilmesini içermektedir. Bu otobüslerin üç yıl gibi bir süre içerisinde hizmete girmesi planlanmıştır. Bu otobüslerden bir kısmının hidrojen yakıt hücreleriyle, bir kısmının da hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlarla çalışması planlanmıştır.



- 
- 
- Bütün bu uygulamalar ve maliyet analizleri ışığında, hidrojen ve yakıt pili teknolojisinin gelişmesinin ÷lkemize maddi ve temiz enerji kullanımı açısından oldukça faydalı olduğu gör÷lmektedir.