

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MONOLİT KANALLI KATALİZÖRLERDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN
ELDESİNİN VE DOĞALGAZ - HİDROJEN KARIŞIMLARININ
YAKILMASININ DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Aslı SAYAR

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Doktora Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MONOLİT KANALLI KATALİZÖRLERDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN
ELDESİNİN VE DOĞALGAZ - HİDROJEN KARIŞIMLARININ
YAKILMASININ DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

**Aslı SAYAR
(503072006)**

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nurdil ESKİN

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 503072006 numaralı Doktora Öğrencisi Aslı SAYAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MONOLİT KANALLI KATALİZÖRLERDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN ELDESİNİN VE DOĞALGAZ - HİDROJEN KARIŞIMLARININ YAKILMASININ DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nurdil ESKİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mesut GÜR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan Alpay HEPERKAN
İstanbul Aydın Üniversitesi

Prof. Dr. Hasan Rıza GÜVEN
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Yakup Erhan BÖKE
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **27 Haziran 2019**
Savunma Tarihi : **25 Temmuz 2019**





Sevgili Annem Nesrin Sayar ve Babam Hakkı Sayar'a,



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında, yakıt pili uygulamalarında kullanılmak üzere, doğalgazdan hidrojen elde eden bir yakıt hazırlama sistemi tasarlanmış, kurulmuş, modellenmiş ve başarılı bir şekilde çalıştırılmıştır. Çalışma, TÜBİTAK ikili iş birliği projeleri (UIDB – BMBF IB 2+2 Program) kapsamında yürütülmüş olan “1kWe fuel processing system integrated with an advanced high temperature fuel cell stack for UPS application” başlıklı ve 109R036 no’lu proje desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın danışmanım Prof. Dr. Nurdil ESKİN’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Doç.Dr. Atilla ERSÖZ’e minnetlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde benden bir an olsun desteğini esirgemeyen, çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli babam Doç.Dr. Abdülkadir Hakkı SAYAR’a çok teşekkür ederim.

Bu çalışma, sevgili babama ve bana hayatta ne olursa olsun ayakta kalmayı öğreten, her zaman özlemle anacağım canım annem Nesrin SAYAR’a ithaf edilmiştir.

Temmuz 2019

Aslı Sayar
(Yük.Müh.)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT HAZIRLAMA SİSTEMLERİNDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN ELDESİ VE DOĞALGAZ HİDROJEN KARIŞIMLARININ YAKILMASI	1
2.1 Giriş.....	1
2.2 Yakıt Pilli Evsel Birleşik Isı-Güç Üretim Sistemlerinde Yakıt Hazırlama	1
2.3 Bilimsel Yayınlar	8
2.3.1 Hidrojen eldesi: Ototermal reformlama reaksiyonu.....	11
2.3.2 Hidrojen saflaştırılması: Su-gazı dönüşüm reaksiyonu.....	16
2.3.3 Hidrojen yanması	17
2.4 Kaynak Değerlendirilmesi	18
2.5 Tezin Konusu, Özgünlüğü ve Hipotez	19
2.6 Tezin Hedefi.....	21
3. TEORİK ÇALIŞMA.....	23
3.1 Giriş.....	23
3.2 Süreç Tasarım Programı	25
3.3 Teorik Analiz Girdileri	27
3.4 Katalizör Kinetiğinden Bağımsız Kimyasal Denge Hali Teorik Analizi	30
3.4.1 Kimsayal denge hali tarifi.....	30
3.4.2 Kimyasal denge hali teorik analiz sonuçları	32
3.5 Katalizör Kinetiğine Bağlı Teorik Analiz.....	43
3.5.1 Ototermal reformlama reaktöründe kullanılan katalizör kinetiği tarifi	45
3.5.2 Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde kullanılan katalizör kinetiği tarifi.....	61
3.5.3 Katalitik yakıcıda kullanılan katalizör kinetiği tarifi	61
3.5.4 Reaksiyon mekanizması özeti.....	61
3.5.5 Katalizör kinetiğine bağlı teorik analiz sonuçları	65
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	67
4.1 Giriş.....	67
4.2 Deney Tesisatı Tasarımı ve Kurulumu.....	67
4.2.1 Deney tesisatı şematik görünümü	68
4.2.2 Reaktörler.....	71
4.2.2.1 Monolit katalizör	71
4.2.2.2 Boyutlandırma	72
4.2.3 Su buharı üretici.....	78

4.2.4 Hava ısı değiştiricisi (ID-01)	82
4.2.5 Doğal gaz ısı değiştiricisi (ID-02)	88
4.2.6 OTR ısı değiştiricisi (ID-03).....	93
4.2.7 Kontrol ve ölçüm ekipmanları	98
4.2.8 Üç boyutlu yerleşim planı	102
4.2.9 Kontrol ünitesi	106
4.2.10 Deney tesisatı.....	107
4.3 Deney Tesisatının Devreye Alınması	109
4.3.1 Kaçak testi	109
4.3.2 Elektrikli ısıtıcı testi	110
4.3.3 Su buharı üretici tasarım doğrulama testleri	110
4.3.4 Hava ısı değiştiricisi tasarım doğrulama testleri (ID-1)	113
4.3.5 Doğal gaz ısı değiştiricisi (ID-02) tasarım doğrulama testleri	114
4.3.6 OTR ısı değiştiricisi (ID-03) tasarım doğrulama testleri	115
4.4 Gaz Analizi	115
4.4.1 Deney tesisatı üzerindeki gaz analiz hatları	115
4.4.2 Analiz cihazı	116
4.4.3 Deneylerde kullanılan doğalgazın bileşenleri.....	117
4.5 Ekipman Hata Analizleri	117
4.6 Deneylerin Yapılışı	122
4.6.1 Soğuk başlatma ve katalitik yakıcı bölümünün devreye alınması.....	123
4.6.2 Hidrojen üretim bölümünün alıştırılması	125
5. YAKIT HAZIRLAMA SİSTEMİNİN DENEYSEL VE TEORİK ANALİZ	
SONUÇLARI	127
5.1 Giriş.....	127
5.2 Modelin Geçerliliğinin Gösterilmesi	128
5.3 Yakıt Hazırlama Sistemi Analiz Sonuçları	132
5.3.1 Parametreler, performans kriterleri ve ölçütleri.....	132
5.3.2 Doğalgazdan hidrojen eldesi	134
5.3.2.1 Ototermal reformlama reaktörü deneysel ve teorik analizi	134
5.3.2.2 Su-gazı dönüşüm reaktörleri deneysel ve teorik analizi.....	149
5.3.3 Doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakılması.....	151
5.3.4 Yakıt hazırlama sistemi parametrik analizi	156
6. SONUÇLAR	165
KAYNAKLAR.....	169
ÖZGEÇMİş.....	175

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Mikro ve küçük (<50kWe) ölçekli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinin kıyaslaması.....	3
Çizelge 2.2 : Konut uygulamaları için yakıt pili geliştiren firmalar	4
Çizelge 2.3 : Almanya'daki evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar	5
Çizelge 2.4 : Amerika Birleşik Devletleri'ndeki evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar	6
Çizelge 3.1 : Ototermal reformlama reaktörü model girdileri.	29
Çizelge 3.2 : Adsorpsiyon hızı sabitlerinin pre-eksponensiyel faktörler, $A(Kj)$ ve adsorpsiyon enerjileri, ΔH_j	63
Çizelge 3.3 : Denge sabitinin pre-eksponensiyel faktörleri, $A(Kj)$ ve reaksiyon entalpileri, ΔH_i	64
Çizelge 4.1 : Ticari monolit katalizör özellikleri.	71
Çizelge 4.2 : Su buharı üreticinin tasarım girdileri.	78
Çizelge 4.3 : Su buhar üreticinin tasarım değerleri.	79
Çizelge 4.4 : Hava ısı değiştiricisinin tasarım girdileri.	82
Çizelge 4.5 : Hava ısı değiştiricisinin tasarım detayları.	83
Çizelge 4.6 : Hava ısı değiştiricisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.....	85
Çizelge 4.7 : Doğal gaz ısı değiştiricisinin tasarım girdileri.....	88
Çizelge 4.8 : Doğal gaz ısı değiştiricisinin tasarım detayları.	89
Çizelge 4.9 : Doğal gaz ısı değiştiricisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.	90
Çizelge 4.10 : OTR ısı değiştiricisinin tasarım girdileri.....	93
Çizelge 4.11 : OTR ısı değiştiricisinin tasarım detayları.....	94
Çizelge 4.12 : OTR giriş gazı ısı değiştiricisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.	95
Çizelge 4.13 : Debi kontrol vanaları (DKV).....	98
Çizelge 4.14 : Deney tesisatının sarf malzeme listesi.	104
Çizelge 4.15 : Doğalgaz analiz sonuçları.....	117
Çizelge 4.16 : Yakıcı hava kontrol vanasının (DKV-01) hata analizi.....	120
Çizelge 4.17 : Yakıcı doğalgaz kontrol vanasının (DKV-02) hata analizi.	120
Çizelge 4.18 : Yakıcı hidrojen kontrol vanasının (DKV-03) hata analizi.	121
Çizelge 4.19 : Hava kontrol vanasının (DKV-04 hata analizi.	121
Çizelge 4.20 : Doğalgaz kontrol vanasının (DKV-05) hata analizi.....	122
Çizelge 4.21 : Deneyler süresince kullanılan besleme hatları set değerleri.....	125
Çizelge 5.1 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modelinin oluşturulması için kullanılan deneysel ve teorik girdiler (Set 1).....	128

Çizelge 5.2 : OTR reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri (E_i) ve tespit edilen pre-eksponensiyel faktörleri ($A(ki)$).....	129
Çizelge 5.3 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$).....	130
Çizelge 5.4 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modelinin oluşturulması için kullanılan deneysel ve teorik girdiler (Set 2 ve 3).	130
Çizelge 5.5 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (%60 kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$).....	131
Çizelge 5.6 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,4$).....	131
Çizelge 5.7 : Deneyler süresince kullanılan besleme hatları set değerleri.	135
Çizelge 5.8 : Yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, Giriş sıcaklığı = $350^\circ C$).	150
Çizelge 5.9 : Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, Giriş sıcaklığı = $250^\circ C$).	150
Çizelge 5.10 : Su-gazı dönüşüm reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri, E_i ve tespit edilen pre-eksponensiyel faktörleri, $A(ki)$	150
Çizelge 5.11 : Katalitik yakıcıda hidrojen yakma deneyi sonuçları.	152
Çizelge 5.12 : Katalitik yakıcıda doğalgaz ve hidrojen karışımları yakma deneyi sonuçları.	153
Çizelge 5.13 : Yüksek kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcıda doğalgaz ve hidrojen karışımları yakma deneyleri sonuçları.	153
Çizelge 5.14 : Katalitik yakıcı reaksiyonları pre-eksponensiyel faktörleri, $A(ki)$ ve aktivasyon enerjileri, E_i	155
Çizelge 5.15 : Yakıt hazırlama sistemi optimum işletme koşulları	159
Çizelge 5.16 : Optimum işletme koşullarında elde edilen performans sonuçları. ...	162

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Yakıt pilli birleşik ısı-güç üretim sisteminin basitleştirilmiş diyagramı.....	2
Şekil 2.1 : Konvansiyonel güç santralleri ile evsel birleşik ısı-güç üretim (kojenerasyon) sistemlerinin kıyaslaması.....	2
Şekil 3.1 : Yakıt hazırlama ünitesi basitleştirilmiş şematiği.....	23
Şekil 3.2 : HYSYS ile oluşturulan yakıt hazırlama sistemi akış diyagramı.	28
Şekil 3.3 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi.	34
Şekil 3.4 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi.	34
Şekil 3.5 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi.....	35
Şekil 3.6 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi.	35
Şekil 3.7 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi.....	37
Şekil 3.8 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi.	38
Şekil 3.9 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi.	38
Şekil 3.10 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, her bir oksijen/karbon oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olmasının sağlandığı giriş sıcaklıkları.	39
Şekil 3.11 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, her bir oksijen/karbon oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olduğu durumdaki çıkış sıcaklıkları.	40
Şekil 3.12 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, $T_{giriş}=350^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde H_2O/C değerinin çıkış gazı mol oranlarına etkisi.	41
Şekil 3.13 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, $H_2/C=3,0$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde giriş sıcaklığının çıkış gazı mol oranlarına etkisi.	42
Şekil 3.14 : Tüm sistem denge hali analizinde, $H_2O/C=3,0$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde giriş sıcaklığının çıkış gazı mol oranlarına etkisi.	42
Şekil 3.15 : Monolit kanallı katalizör.	43
Şekil 4.1 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının şematik gösterimi.	70
Şekil 4.2 : Reaktörlere yüklenen monolit katalizör.	72
Şekil 4.3 : Ototermal reformlama reaktörünün imalat çizimi.	73
Şekil 4.4 : Yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörünün imalat çizimi.....	74
Şekil 4.5 : Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörünün imalat çizimi.	75
Şekil 4.6 : Katalitik yakıcının imalat çizimi.	76
Şekil 4.7 : Deney tesisatı reaktörlerinin fotoğraflı gösterimi.....	77
Şekil 4.8 : Su buharı üreticinin imalat çizimi.....	80
Şekil 4.9 : Kızgın su buharı üreticinin a) tasarım b) fotoğraflı gösterimi.....	81
Şekil 4.10 : Hava ısı değiştiricisinin FLUENT çözüm ağı gösterimi.....	84

Şekil 4.11 : 6 serpantinli hava ısı değıştiricisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı a) Serpantin boru tarafı b) Gövde tarafı.	86
Şekil 4.12 : Hava ısı değıştiricisinin imalat çizimleri.	87
Şekil 4.13 : Hava ısı değıştiricisinin fotoğraflı gösterimi.	87
Şekil 4.14 : Doğal gaz ısı değıştiricisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı a) 6 serpantinli b) 4 serpantinli	91
Şekil 4.15 : Doğalgaz ısı değıştiricisinin imalat çizimi.....	92
Şekil 4.16 : Doğalgaz ısı değıştiricinin fotoğraflı gösterimi.	92
Şekil 4.17 : OTR giriş gazı ısı değıştiricisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı a) Serpantin boru tarafı b) Gövde tarafı.	96
Şekil 4.18 : OTR ısı değıştiricisinin imalat çizimi.....	97
Şekil 4.19 : OTR ısı değıştiricisinin fotoğraflı gösterimi.....	97
Şekil 4.20 : Deney tesisatında kullanılan debi kontrol vanaları.	98
Şekil 4.21 : Deney tesisatında kullanılan su pompası.....	99
Şekil 4.22 : Deney tesisatında kullanılan su tankı.	99
Şekil 4.23 : Deney tesisatında kullanılan elektrikli ısıtıcı.....	100
Şekil 4.24 : Deney tesisatında kullanılan basınç transmitteri.....	100
Şekil 4.25 : Deney tesisatında kullanılan sıcaklık transmitteri.....	101
Şekil 4.26 : Deney tesisatında kullanılan basınç göstergesi.	101
Şekil 4.27 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının üç boyutlu yerleşim planı. .	103
Şekil 4.28 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının fotoğraflı gösterimi (Yalıtımsız).....	105
Şekil 4.29 : Kontrol ünitesi.....	106
Şekil 4.30 : Kontrol ünitesi ekran görüntüsü.....	107
Şekil 4.31 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının fotoğraflı gösterimi.....	108
Şekil 4.32 : Kaçak testleri.....	109
Şekil 4.33 : Elektrikli ısıtıcısı performans testi.	110
Şekil 4.34 : Su buharı üretici testi (Beslenen su debisi = 108 mL/dak).	111
Şekil 4.35 : Su buharı üretici testi (Beslenen su debisi = 160 mL/dak).	111
Şekil 4.36 : Su buharı üretici testi (Beslenen su debisi = 160 mL/dak, Yakıcı kapasite 1,4kWt ve sadece %7 hidrojen beslenme durumu).	112
Şekil 4.37 : Su buharı üretici testi 4 (Beslenen su debisi = 236 ve 524 mL/dak; Yakıcı kapasite 1.4kWt ve %7 hidrojen beslenme durumu).	113
Şekil 4.38 : Hava ısı değıştiricisi testi (ID-1) (OTR hava debisi = 6,7 L/dak; Yakıcı kapasite 1.2kWt %7 hidrojen ve %1 doğalgaz beslenme durumu). ...	114
Şekil 4.39 : Doğal gaz ısı değıştiricisi testi (ID-2) (OTR doğal gaz debisi = 3,32L/dak; Yakıcı kapasite 1.2kWt %7 hidrojen ve %1 doğalgaz beslenme durumu).....	114
Şekil 4.40 : İmal edilen gaz analiz hatları.	115
Şekil 4.41 : Gaz kromatografisi.	117
Şekil 4.42 : Basınç transmitteri hata analizi.	118
Şekil 4.43 : Debi kontrol hata analiz cihazı (Gilibratör).....	119
Şekil 5.1 : Ototermlal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının yakıt dönüşümüne etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,4$).....	136
Şekil 5.2 : Ototermlal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının yakıt dönüşümüne etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,5$).....	137
Şekil 5.3 : Ototermlal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,4$).....	137
Şekil 5.4 : Ototermlal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,5$).....	138

Şekil 5.5 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).	139
Şekil 5.6 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).	139
Şekil 5.7 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının hidrojen mol oranına etkisi($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$).	140
Şekil 5.8 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).	141
Şekil 5.9 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).	142
Şekil 5.10 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$).	142
Şekil 5.11 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).	143
Şekil 5.12 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).	144
Şekil 5.13 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının verime etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).	145
Şekil 5.14 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının verime etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).	145
Şekil 5.15 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$).	146
Şekil 5.16 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının verime etkisi ($T_{giriş}=450^{\circ}\text{C}$).	147
Şekil 5.17 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, giriş sıcaklığının hidrojen ve karbonmonoksit mol oranlarına etkisi ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3,0$ ve $\text{O}_2/\text{C} = 0,5$).	148
Şekil 5.18 : 1,2kW kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcının çıkış sıcaklığın zaman göre değişimi (H_2 debisi = 5,13 L/dak; DG debisi = 0,731 L/dak).	154
Şekil 5.19 : 1,4kW kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcının çıkış sıcaklığın zaman göre değişimi (H_2 debisi = 8,49 L/dak; DG debisi = 0 L/dak).	154
Şekil 5.20 : Katalitik yakıcıda, H_2 mol oranının çıkış sıcaklığına etkisi.	155
Şekil 5.21 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, geniş sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının H_2 mol oranına etkisi.	157
Şekil 5.22 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, geniş sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının CO mol oranına etkisi.	157
Şekil 5.23 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, dar sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının H_2 mol oranına etkisi.	158
Şekil 5.24 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, dar sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının CO mol oranına etkisi.	158
Şekil 5.25 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, giriş sıcaklığının verime etkisi.	159
Şekil 5.26 : Yakıt hazırlama sistemde, en iyi işletme koşulunda deneysel ve teorik olarak elde edilen hidrojen mol oranları.	160
Şekil 5.27 : Yakıt hazırlama sistemde, en iyi işletme koşulunda deneysel ve teorik olarak elde edilen karbonmonoksit mol oranları.	161
Şekil 5.28 : Yakıt pili kapasitesine göre yakıt hazırlama sistemi verim değişimi ...	163



MONOLİT KANALLI KATALİZÖRLERDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN ELDESİNİN VE DOĞALGAZ - HİDROJEN KARIŞIMLARININ YAKILMASININ DENEYSEL VE TEORİK ANALİZİ

ÖZET

Günümüzde, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlar ile biyokütle ve benzeri enerji kaynaklarının hem hâlihazırdaki teknolojiler, hem de sessiz, çevreci ve yenilikçi enerji teknolojileriyle verimli ve yaygın kullanılması büyük önem arz etmektedir. Bu konuda, özellikle hem elektriğin hem de ısıtmanın aynı anda sağlandığı evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri üzerine yapılan araştırma çalışmaları yoğun olarak devam etmektedir. Bu sistemler, yaşam alanlarındaki gaz hatlarından sağlanan hidrokarbon gaz yakıtın kullanılmasıyla elektrik enerjisinin ulusal şebekeden bağımsız olarak ihtiyaç duyulduğu yerde üretilmesini mümkün kılmaktadır. Evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde enerji üretici olarak güneş kolektörleri, rüzgâr türbinleri, endüstriyel/mikro türbinler, doğal gaz motorları, içten yanmalı motorlar, stirling motorları, mikrotürbinler ve yakıt pilleri gibi farklı teknolojiler kullanılabilmektedir. Bu teknolojilerin arasında enerji kullanımında verimin artmasını, emisyonların azaltılmasını ve sessiz çalışma imkânını sağlaması ile yakıt pilli enerji dönüşüm sistemleri yenilikçi sistemler arasında yerini almıştır.

Yakıt pili için gerekli yakıt hidrojenidir. Hidrojen patlayıcı ve uçucu bir gaz olması nedeniyle üretildiği yerde tüketilmesi güvenlik açısından bir gerekliliktir. Yakıt pili kullanan sistemlerinin içerisinde doğalgazı/LPG/fueloili vb. hidrokarbon yakıtları hidrojene çeviren yakıt hazırlama sistemleri bulunmaktadır. Bu yakıt hazırlama sistemleriyle üretilen hidrojenin kalitesi yakıt pili performansını belirleyen ve etkileyen önemli bir unsur olduğundan bu sistemlerin optimum üretim ve işletme koşullarının tespit edilmesi gereklidir.

Bu tezin amacı evsel yakıt pilli birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde kullanılmak üzere bir yakıt hazırlama sisteminin teorik analizlerinin yapılması, tasarlanması, kurulması ve optimum üretim ve çalışma koşullarının belirlenmesidir. Çalışma iki ana bölümden oluşmaktadır: Çalışmanın ilk bölümünde monolit kanallı katalizörde doğalgazdan hidrojenin eldesi ele alınmıştır. İkinci bölümde ise monolit kanallı katalizörde hidrojenin ve doğalgaz - hidrojen karışımlarının yakılması incelenmiştir.

Bu incelemeler yapılırken çalışma deneysel ve teorik olmak üzere iki temel araştırma yöntemi ile yürütülmüştür. Tez çalışmasının teorik çalışma kısmında, yakıt hazırlama sistemini temsil eden katalizör kinetiğine bağlı bir teorik model başarıyla oluşturulmuştur. Teorik çalışmada hem katalizörden bağımsız kimyasal denge hali hem de katalizör kinetiğine bağlı çözümlemeler yapılmıştır. Sistemin kinetik modeli oluşturularak detaylı parametrik analizler yapılmıştır. Bu model, yakıt hazırlama sisteminde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile de doğrulanmıştır. Deneysel çalışmayla ise gaz hattından başlayarak yakıt piline hidrojen besleme noktasına kadar olan tüm sistem tasarlanmış, kurulmuş, teorik çalışma ile elde edilen parametreler

ışığında deneyler yapılmış ve de teorik ve deneysel sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak sistem performansı tartışılmıştır.

Bu tez çalışmasında, 2kWt (termal) kapasitede hidrojen üretebilen bir yakıt hazırlama sistemi tasarlanmış, kurulmuş, modellenmiş ve deneyleri gerçekleştirilerek başarılı bir şekilde çalıştırılmıştır. Gerçekleştirilen detaylı deneysel ve teorik çalışmalar neticesinde en iyi işletme koşulu belirlenmiştir. Belirlenen en iyi koşulda gerçekleştirilen deneyde, 0,307 m³/h debideki doğalgazdan %78,53'lük verim (alt ısıl değere göre) ile 0,725 m³/h hidrojen elde edilmiştir. Üretilen yakıt, %44,75 mol oranında hidrojen ve %1,3 oranında karbonmonoksit içermektedir. Bu içerik 1kWe (elektrik) kapasiteye sahip yüksek sıcaklık PEM (Polimer Elektrolit Membranlı) yakıt pilini besleyecek kalitededir.

Yakıt hazırlama sistemi mikro-ölçekli birleşik ısı-güç enerji dönüşüm sistemlerine uygun olarak kurulmuştur. Bu enerji dönüşüm sistemlerin kapasiteleri 5kWe (10kWt) kadar çıkabilmektedir. Tez çalışması ile ortaya konan yakıt hazırlama sisteminin teknolojisi bu kapasitelere de uygulanabilmektedir. Tezin kapsamında oluşturulan teorik kinetik modelle, istenen elektrik üretim kapasitesine bağlı olarak yakıt hazırlama sisteminin tasarım değerleri kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Bu kinetik model ile kapasite artırımına yönelik olarak bir çalışma yapıldığında, örneğin 3kWe için gerekli doğalgazın 0,925m³/h olacağı ve hidrojenin 2,25m³/h olarak %80,5 verimle üretilebileceği öngörülebilmektedir. 5kWe kapasiteye çıktığında ise yakıt hazırlama sisteminin 1,545m³/h doğalgaz harcamasıyla 3,8m³/h hidrojen üretimini yapabileceği ve sistemin %82 verim değerine ulaşılacağı öngörülmüştür.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL ANALYSIS OF HYDROGEN PRODUCTION FROM NATURAL GAS AND COMBUSTION OF NATURAL GAS - HYDROGEN MIXTURES ON MONOLITH CATALYSTS

SUMMARY

The idea of higher efficiency in energy systems provides an innovative consideration of “distributed generation of energy”. Distributed energy resources (DER) are parallel and stand-alone electric generation units located within the electric infrastructure or near the end user such as generators, back-up generators, or on-site power systems. Today, several new technological alternatives are being developed or improved toward commercialization. Systems with different capacities are possible but one of today’s focus for DER is the micro-scale energy systems especially small scale combined heat and power units (<5kWe) for residential applications. The most promising of DER system are proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) based energy production systems because of low greenhouse gas emissions, simple maintenance and particularly its high efficiency. High temperature proton exchange membrane fuel cells (HT-PEMFC) are quite promising for the last decades since phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes provide to operate at higher temperature and carbon monoxide level. An HT-PEMFC system consists of a fuel processor, which converts any hydrocarbon-based fuel to hydrogen, a fuel cell and auxiliary units. The most preferred fuel is natural gas for stationary applications since its infrastructure pipeline for households are already well established. Natural gas fuel processors include a hydrogen production reactor (steam reformer- SR or an autothermal reformer-ATR), gas clean-up reactors (high/middle/low-temperature shifts reactors (HT/MT/LT-WGS), preferential oxidation reactors-PrOx, membrane reactors or pressure swing absorption systems) and various auxiliary subunits. In other words, the fuel processor requires chain reactor process, whose efficiencies are highly dependent on catalysts performance. Hence, the critical problems are addressed as the responses of the fuel processor under various system configurations, operational conditions and strategies. This work focused on the fuel processor unit and approaches the selected topic from an operational condition point of view and it deals with the experimental and theoretical investigation of the parametric effects on the fuel processor implementable to a 1.0kWe fuel cell.

The ultimate aim is to investigate the operational conditions on the fuel processor performance. The operational conditions are determined as steam-to-carbon, oxygen-to-carbon and inlet temperature of the reactors. A parametric study is performed to determine their effects on the hydrogen yield, fuel conversion, thermal efficiency, hydrogen and carbon monoxide mole fractions. In this work, both experimental and theoretical studies are performed. The experimental findings are discussed comparatively with theoretical findings.

First, an experimental apparatus of the fuel processor is designed and built. The fuel processor has a hydrogen production capacity of 2.0Wt and applicable in a residential-scale high temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEM). The system consists of an auto-thermal reformer (ATR); gas clean-up units, namely high and low-temperature shift reactors (HTS, LTS) and utilities including pump, evaporator and heat exchangers. The system also consists of a catalytic burner to combust the anode-off of the fuel cell. The burner provides the heating requirement of the system and can combust the mixture of hydrogen and natural gas. The advantage of the catalytic off-gas burner is to ignite the combustion reaction at room temperature without need an ignitor source.

The simulation of the fuel processor has been carried out by using commercial process design software, to present both kinetic and thermodynamic equilibrium solutions. First time in this study, a detailed reaction mechanism including reforming, combustion, water gas shift reactions, is modelled for monolith-type catalyst and compare with experimental findings. Besides, as in first in this study, both steam reforming and combustion kinetics for ethane is included in the model. To do best of our knowledge, no study has yielded kinetic simulations of fuel processor consisting of monolith type ATR, HT-WGS and LT-WGS catalysts to investigate operational conditions effects. The comparison has also involved the results of equilibrium calculations in order to identify the limitations of the commercial monolith performance.

The main practical problem is the kinetically simulation of the monolith catalyst. To the best of our knowledge, powder form catalyst studies are presented in the literature without given effectiveness factors for the pellet form or monolith form catalysts. Even selection of the reactions should be a well-thought-of step for a micro/small scale catalyst. We examined the most well-known Xu and Froment steam reforming reaction mechanism combined with methane combustion, ethane combustion and ethane steam reforming kinetics. The final model has included six reactions along with the detailed kinetic expressions. The selection of the mechanism for the autothermal reforming of natural gas on monolith catalyst was done according to the three sets of experiments. The experimental conditions were full and partial capacities, the O_2/C ratios of 0.4 and 0.5, H_2O/C ratio of 3.0, and the inlet temperature of 450°C. The experiments, in terms of flow rates and temperature, were inputted in the simulation and the kinetic model was run. The pre-exponential values are adjusted while keeping the activation energies and adsorption energies constant and the reaction mechanism was verified according to the commercial monolith catalyst within error limitations of 5% and lower. We determined that the kinetic results are in good agreement with the experimental findings. The combined mechanism with updated pre-exponential factors provided a description of an experimental fuel processor. After the validation of the kinetic model, a parametric experimental study is conducted and the results were discussed by comparing with this model and the thermodynamics. The kinetic model is also used for further investigation of inlet temperature parametric effects. In the study, we compared the experimental results of the same autothermal reformer, operated at O_2/C ratios of 0.4 - 0.5 and H_2O/C ratios of 1.5 to 3.0, to our validated kinetic model and the thermodynamic equilibrium calculations.

The first expectation from the fuel processor is to provide high-hydrogen-low-carbon monoxide reformat gas. The main impact among the parameters that affect the monolith performance is determined as oxygen-to-carbon ratio. Monolith catalysts

performance is in agreement with thermodynamics, especially for lower oxygen feeding. High O_2/C ratio resulted in high fuel conversion, high outlet reactor temperature, low hydrogen mole fraction, and high carbon monoxide mole fraction. Whereas, high steam-to-carbon ratio led to low fuel conversion, stable outlet temperature, low hydrogen mole fraction, and low carbon monoxide mole fraction. Both efficiency and hydrogen yield are peaked at O_2/C of 0.4 and then noticeably decreased. In terms of fuel conversion, both O_2/C ratio and inlet temperature has a dominant effect whereas H_2O/C had an observable positive effect if the operational O_2/C ratio is preferred as 0.4. It was determined that hydrogen mole fraction has been influenced strongly by O_2/C , comparing to H_2O/C . CO mole fraction is affected strongly by H_2O/C , comparing to O_2/C . Increase in the air (oxygen) flow accelerated the combustion but simultaneously suppressed steam-reforming despite higher steam feeding. Increasing oxygen flow rate may cause the catalyst to diverge from the equilibrium but still, the catalyst performance is comparable with the equilibrium results.

The favourable operating conditions for the fuel processor loaded with commercial monolith catalyst are determined from the parametric study. The steam-to-carbon ratio of 3,0, and the oxygen-to-carbon ratio of 0.5 provide the optimum operation. The preferred inlet temperatures are 450°C, 400°C and 310°C for autothermal reformer, high temperature water gas shift and low-temperature water gas shift, respectively. The hydrogen yield is obtained as 2.53. The fuel conversion of 93,5% and the thermal efficiency of 82% are obtained, which are comparable with the literature. For the favourable conditions, the predicted outlet temperatures of 756°C to 840°C were in limits of the catalyst temperature resistance. Furthermore, the obtained hydrogen amount is 31 mol/h meaning 0.725 (std) m^3/h or 2.0kW in chemical power. Consequently, the size of the monolith was appropriate and the reactor has proven to provide the required power.

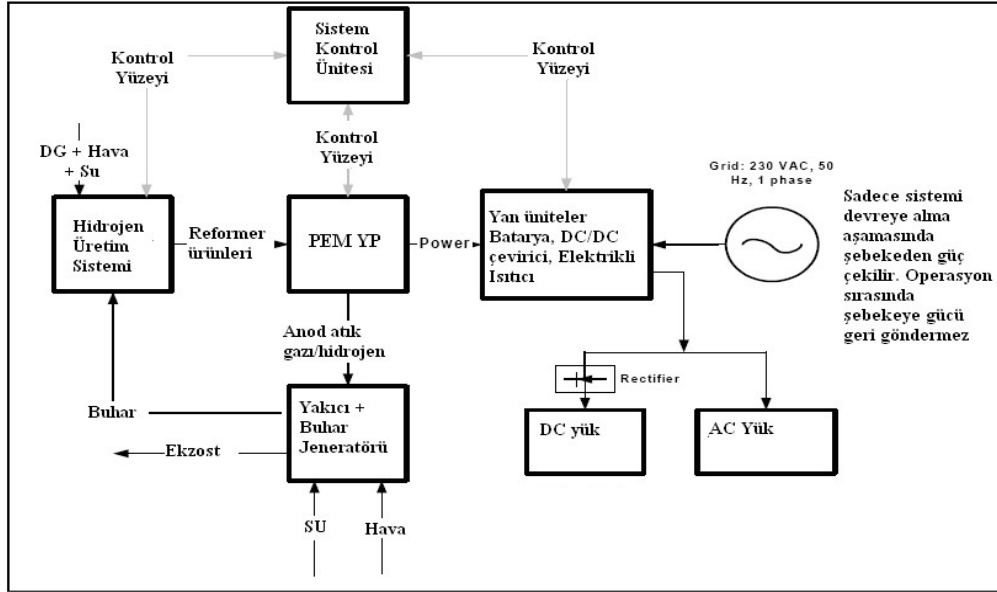
The fuel processor is designed and built for 1kWe PEM fuel cell micro-combined heat and power system for one family household or a small scale business building. The design can be implementable up to 5kWe class fuel cell or 10kWth fuel processor. Hence, just increasing the system capacity supplies higher energy demands. To understand the efficiency changes during the scale-up, the validated kinetic model is applied. It is found that, system efficiency is increasing from 82% to 85.7% for the production of 1kWe to 5kWe, respectively. The natural gas consumption is increased linearly up to 1.43(std) m^3/h . The fuel processor system can produce 3.8(std) m^3/h hydrogen for a 5kWe residential fuel cell applications. It is concluded that the kinetic model for the present fuel processor can be used for designing larger scale system.

In this thesis, a fuel processor, containing monolith reactors, capable of producing 2kWt hydrogen is designed, manufactured, modelled and operated successfully.



1. GİRİŞ

Monolit kanallı katalizörlerde doğalgazdan hidrojen eldesi ve doğalgaz - hidrojen karışımlarının yakılması, evlerde kullanılabilecek kadar küçük boyutlu yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinin olmazsa olmaz adımlarıdır. Bu sistemler, yaşam alanlarındaki gaz hatlarının kullanılmasıyla elektriğin şebekeden bağımsız olarak ve kullanılacağı yerde üretilmesini mümkün kılmaktadır. Yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinin henüz araştırma aşamasında olmasına rağmen diğer alternatifler olan içten yanmalı motorlar, Stirling motoru ve mikrotürbinli sistemlere göre, düşük kapasitelerde bile en az %10 daha yüksek verim sağlaması, çevreci ve sessiz olması önemli artılarıdır. Bu nedenle, dünyada, özellikle Almanya, Amerika ve Japonya'da düşük ve yüksek sıcaklık **Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri (PEM)** ile **Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP)** kullanarak elektrik üretiminin sağlandığı evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde performansın artırılması ve maliyetin düşürülmesi üzerine yapılan çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Yakıt pili için gerekli yakıt hidrojendir. Hidrojen tüm fosil yakıtlar, biyokütle ve nükleer enerji kaynaklarından elde edilebilmektedir. Evsel kapasiteye yönelik üretimde, en çok tercih edilen kaynak, hazır şebeke hatlarının olması nedeniyle, doğalgazdır. Yakıt pili içeren birleşik ısı-güç üretim sistemleri bir yakıt hazırlama sistemi (hidrojen üretim sistemi), PEM yakıt pili, kontrol ünitesi, yakıcı, buhar jeneratörü ile batarya, çevirici v.b. gibi yardımcı ünitelerden oluşmaktadır (Şekil 1.1). Yakıt pili tipi olarak katı oksit yakıt pilleri veya PEM yakıt pilleri tercih edilebilirken, yakıcı olarak konvansiyonel veya katalitik yakıcılar kullanılabilmektedir.



Şekil 1.1 : Yakıt pili birleşik ısı-güç üretim sisteminin basitleştirilmiş diyagramı.

Hidrojen üretim sistemi, yakıcı, buhar jeneratörü ve diğer ısı değiştiricilerinin tamamından meydana gelen sisteme Yakıt Hazırlama Sistemi, denmektedir. Bu sistem doğalgaz yakıtının hidrojenle zengin sentez gazına dönüştürülmesini sağlayan reaktörlerden ve ısı değiştiricilerinden oluşan bir ünite. Sisteme yakıt olarak doğalgaz, su ve hava beslenmektedir. Beslenen reaktanlar, yakıt dönüştürücü olarak görev yapan **OtoTermal Reformlama (OTR)** reaktörü ve karbonmonoksit temizleme adımı olarak göre yapan seri bağlı **Su-Gazı Dönüşüm (SGD)** reaktörleri olarak adlandırılan reaktör kademelerinden geçirilerek doğal gazdan hidrojen eldesi sağlanmaktadır. Reaktörlerinin kademeli olmasının sebebi, farklı sıcaklıklar ile farklı reaksiyonların gerçekleştirilmesi ihtiyacıdır. İlk reaktörde giriş sıcaklıkları 400-500°C arasındadır. Bu nedenle reaktör girişinde ısıtma gerekmektedir. Çıkışta ise gerçekleşen reaksiyonlardan sıcaklıklar 700-800°C civarında olmaktadır. Devamında gelen SGD reaksiyonları ise 250-450°C arasında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle bu reaktörlerin girişlerinde de soğutma ihtiyacı vardır. Bu aralıkların net olarak belirlenmesi sistemin nominal çalışma koşulunun tespit edilmesi için önemlidir. Adyabatik olarak çalıştırılan reaktörlerde giriş sıcaklığının değiştirilmesi katalitik reaksiyon hızlarını artırıp azaltabileceği için sistem tasarımlarında mutlaka incelenmektedir. Reaktör giriş sıcaklıkları literatürde özellikle önemi vurgulanan bir parametredir. Bu parametreyle beraber önemi vurgulanan iki parametre daha vardır. Sisteme su buharı, doğalgaz ve hava farklı debiler ile gönderilmektedir. Bu debiler literatürde beslenen su buharı molar debisinin beslenen yakıttaki toplam karbon

molar debisine oranı, kısaca H_2O/C oranı ile beslenen oksijen debisinin beslenen yakıttaki toplam karbon molar debisine oranı, kısaca O_2/C oranı ifadeleri ile ortak bir dile getirilmiştir. Beslenen su buharı ve hava oranlarındaki değişim katalizör kinetiğini hızlandırıp yavaşlatabilmekte veya başka reaksiyonların oluşmasına neden olabilmektedir. Bu üç parametrenin değiştirilmesi ile üretilen hidrojen miktarı arttırabilmekte aynı zamanda artan ön ısıtma ihtiyaçlarından dolayı verim düşebilmektedir. Parametrik çalışma yapılmasıyla, yakıt hazırlama sisteminin nominal tasarım ve işletme koşullarının belirlenmesi bu tezin amaçları arasındadır.

İlk reaktör olan ototermal reformlama reaktöründe, doğalgaz hidrojen ve karbonmonoksit gazına dönüştürülmektedir. Devam reaktörler olan SGD reaktörleri ile bu ilk kademe oluşan karbonmonoksit gazının kuru bazdaki mol oranı %1,5 değerinin altına indirilmektedir. Elde edilen gaz aynı zamanda en az %40 mol oranında ve de seçilen güçteki yakıt pilini örneğin 1kW elektrik üretimini sağlayan bir yakıt pilini besleyecek debide olmalıdır. Yakıt pilleri genelde %50 verim ile çalışmaktadırlar. Diğer bir değişle, 2kW kimyasal güce sahip hidrojen gazı ile 1kW elektrik gücüne sahip bir yakıt pili beslenebilmektedir. Üretilen hidrojenin tamamının yakıt pilinde kullanılamıyor olması sistemde hidrojen fazlasının olması anlamına gelmektedir. Bu âtil hidrojenin depolanması evsel boyuttaki sistemler için pratik ve güvenli olmamaktadır. Hidrojen kalorifik değeri olan bir gaz ve ani patlayıcı özelliği olan bir gazdır, dolayısıyla bacadan yanmamış halde atımı da güvenlik açısından söz konusu değildir. Bu nedenle hidrojen fazlasının sistemde değerlendirilmesi gereklidir. Bahsedildiği üzere, ilk reaktöre beslenen reaktanların en az 400°C'ye ısıtılması gereklidir. Bu tez çalışmasında, ısıtma ihtiyacının bahsedilen âtil hidrojenin kullanılması ile sağlanması ve verimin artırılması düşünülerek tasarımda ve modellemede göz önüne alınmıştır. Bu nedenle sistemde bir katalitik yakıcı yer almaktadır. Yakıt pilinde kullanılmayan hidrojen, bu yakıcıda yakılarak reaktörlerin çalışmaları için gerekli olan ısı ihtiyacı karşılanmaktadır. Katalitik yakıcıdan çıkan yanma sonu gazları (yakıcı egzozu) sistemde ana reaktör öncesinde yer alan ve tez kapsamında tasarımı gerçekleştirilen ısı değiştiricilerine gönderilmektedir. Bu ısı değiştiriciler sayesinde reaksiyon sıcaklığı istenen şekilde ayarlanabilmektedir. Yakıt hazırlama sistemlerinin verimli çalışabilmesinde bu ısı değiştirici tasarımları da büyük önem arz etmektedir.

Yakıt hazırlama sisteminde bahsi geçen bu isterlerin sağlanması, katalitik reaksiyonların en uygun şekilde gerçekleşmesini sağlayan verimli bir tasarım yapılmasına, uygun bir düzenek kurulmasına, kararlı halde doğru cihazlar ile sıcaklık ve gaz analizi ölçümlerinin alınmasına ve de gerçekçi performans tahminleri ile iyi bir modelleme çalışmasına bağlıdır.

Bu tez çalışması kapsamında, monolit katalizörlü reaktörleri içeren 2kW termal güçte hidrojen üretebilen bir yakıt hazırlama sistemi tasarlanmış, modellenmiş, imal edilmiş ve başarılı bir şekilde çalıştırılmıştır. Aynı zamanda, yakıt hazırlama sisteminin, reaksiyon mekanizmalarını içerecek şekilde, detaylı matematiksel modeli oluşturulmuştur. Geliştirilen model sonuçları ile tez kapsamında yapılan deneylerin sonuçlarıyla karşılaştırılarak modelin geçerliliği gösterilmiş ve ardından yakıt hazırlama sisteminin parametrik analizi yapılmıştır. Düzenegın doğalgazdan 2kW güçte en az %40 hidrojen ve en çok %1,5 karbonmonoksit içeren bir yakıt üretmesi, %50 dönüşüm verimiyle çalışan 1,0kW elektriksel kapasiteye sahip bir yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilini besleyebilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefleri sağlayacak en uygun çalışma koşulları deneysel ve teorik olarak tespit edilmiştir.

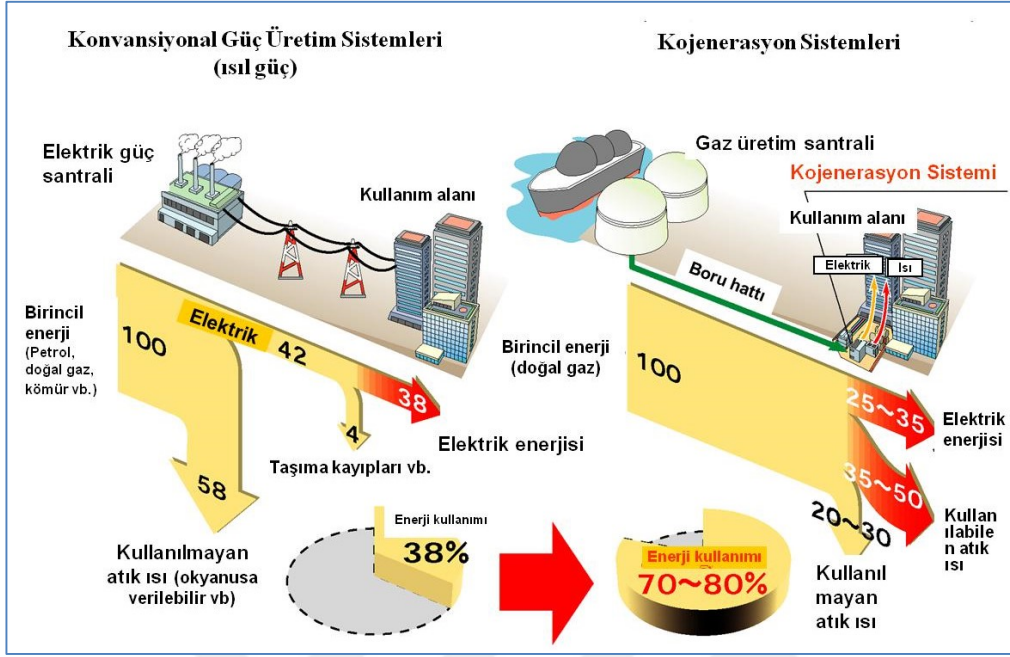
2. YAKIT HAZIRLAMA SİSTEMLERİNDE DOĞALGAZDAN HİDROJEN ELDESİ VE DOĞALGAZ HİDROJEN KARIŞIMLARININ YAKILMASI

2.1 Giriş

Bu bölümde, yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sisteminde yakıt hazırlama hakkında bilgiler verilmiş, yakıt hazırlama sisteminde yer alan doğalgazdan hidrojen eldesi ile doğalgaz ve hidrojenin birlikte yakılması üzerine yapılmış olan bilimsel çalışmalara değinilmiştir. Tez çalışmasının konusu, özgünlüğü, hedefi ve literatüre katkısı anlatılmıştır.

2.2 Yakıt Pilli Evsel Birleşik Isı-Güç Üretim Sistemlerinde Yakıt Hazırlama

Çevreci yaklaşımların yanı sıra doğalgaz, kömür, biyokütle ve atıklar gibi her türlü enerji kaynağının verimli kullanılması olmazsa olmaz geleceğimizdir. Bu kapsamda, enerjinin her alanında, termik santrallerden evsel kullanıma kadar her kapasitede ciddi çalışmalar dünya çapında devam etmektedir. Evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri, merkezi enerji dönüşüm tesisleri ile karşılanan elektrik ihtiyacının dağıtılmış/yerel dönüşüm sistemleri ile elde edilmesine olanak sağlayan 5kWe (elektriksel) ve altındaki kapasitedeki enerji dönüşüm sistemleridir. Bu sistemler evlere taşınan doğalgazın sadece ısınma amaçlı değil aynı zamanda elektrik üretimi amaçlı kullanılmasını sağlamaktadır. Bu sistemler, literatürde, mikro-kojenerasyon sistemleri, birleşik ısı-güç sistemleri/üniteleri (Combined Heat and Power Systems) olarak da geçmektedir. Büyük ölçekli merkezi güç santrallerinde 100 birim enerjinin en çok 42 birimi elektriğe dönüştürülebilmekte geri kalan ise atık ısı olarak kaybedilmektedir (Şekil 2.1). Üretilen elektriğin de taşıma kayıpları nedeniyle en çok 38 birimi kullanılabilir. Üretilen elektriğin de taşıma kayıpları nedeniyle en çok 38 birimi kullanılabilir.



Şekil 2.1 : Konvansiyonel güç santralleri ile evsel birleşik ısı-güç üretim (kojenerasyon) sistemlerinin kıyaslaması.

Evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde elektrik üretimi %35 civarındadır, ancak üretim esnasında açığa çıkan atık ısı evin ısınmasında ve sıcak su ihtiyacında kullanılabilir. Bu sayede bahsi geçen bu sistemlerde toplamda %70-80 verim sağlanabilmektedir. Elektrik kullanıldığı yerde ve sadece ihtiyaç duyulduğu miktarda üretilmesi dönüşüm verimin artmasını, taşıma hatlarında yaşanan iletim ve dağıtım kayıplarının engellenmesini ve kaçak kullanımların önüne geçilmesini sağlamaktadır. Küçük ölçekli birleşik ısı-güç üretim sistemleriyle elde edilen elektrikliğin fazlası şebekeye verilebilmektedir. Bu sayede maddi kazanç eldesi de mümkün olabilmektedir. Gelecekte, termik santraller ile beraber şebeke ile bağlantısı yapılmış bu tip birleşik ısı-güç üretim sistemlerinin yaygınlaştırılması gündemdedir. Birleşik ısı-güç üretim sistemleri bu avantajlarıyla, merkezi üretim sağlayan büyük ölçekli termik santrallere ciddi bir alternatif olmakta, yaşam alanlarındaki doğalgaz hatlarının kullanılmasıyla elektrikliğin kullanıldığı yerde üretilmesini mümkün kılmaktadır.

Evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri, konut amaçlı kullanılan binalar dışında, iş yerleri, anten vericisi, radyo vericisi veya baz istasyonları vb. mekanların da devamlı olarak elektrikliğin karşılanmasını sağlayabildikleri gibi, elektrik kesintilerinin yaşanabileceği alanlarda kesintisiz güç kaynağı olarak da kullanılabilirler.

Evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde enerji üretici olarak güneş kolektörleri, rüzgâr türbinleri, doğal gaz motorları, içten yanmalı motor, mikrotürbin, stirling motoru ve yakıt pili gibi farklı teknolojiler kullanılabilir. Sistemlerde, bu farklı teknoloji alternatiflerinin entegre bir enerji ağı üzerinde kullanılabilmesi enerji dönüşümünde esnekliği sağlamaktadır. Bahsedilen teknolojilerle kıyaslandığında (Çizelge 2.1), yakıt pillerinin daha avantajlı olduğu görülmektedir:

- Yakıt pillerinin diğer sistemlere göre kısmi yükler dâhil daha yüksek elektriksel verim sağladığı görülmektedir.
- Yakıt pilli sistemlerin bakım zamanları en az diğer sistemlerinki kadar uygun sürelerdedir.
- Sessiz çalışmaları evde kullanımları için ayrı bir avantaj sağlamaktadır.
- Yakıt pilli sistemler diğerlerine göre daha yüksek maliyettedir ancak sağlanan teşvikler ile üç-yedi sene içerisinde amorti olabilmektedirler.

Çizelge 2.1 : Mikro ve küçük (<50kWe) ölçekli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinin kıyaslaması [1].

	İçten Yanmalı Motorlar	Mikro Türbinler	Stirling Makinaları	Yakıt Pili
Elektriksel Güç (kWe)	10-200	25-250	2-50	1-200
Elektriksel Verim	25-45	25-30	15-30	40-50
Kısmi Yüklerde Verim (%50)	23-40	20-25	~ 30	40-50
Toplam Verim	75-85	75-85	75-85	75-90
Bakım Zamanı (saat)	5000-20000	20000-30000	~ 5000	10000
Gürültü (dBa)	50-65	50-70	50-70	0
CO₂ azaltımı (ton/yıl)	-	-	0,9	2,5
NO_x azaltımı (%)	-	-	56	75
Yatırım Maliyeti (\$ /kW)	800-1500	900-1500	1300-2000	2500-3500

Yakıt Pili Evsel Birleşik Isı-Güç Üretim Sistemleri, üzerine yoğun çalışmaların devam ettiği, hem elektrik üretimi hem de birleşik ısı-güç üretimi açısından avantajlar sağlayan çevreci bir teknolojiye sahiptir. Yakıtın sahip olduğu kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrimini sağlayan ilk hidrojen-oksijen yakıt pili 1839 yılında İngiliz William Grove tarafından yapılmıştır. O zamandan bu zamana kadar gerçekleştirilen çalışmalarda, umut vaat edici sonuçlar elde edilmiştir. Yakıt pilleri içerdikleri kimyasallara göre isimlendirilmektedirler: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (PEMYP), Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP), Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili (EKYP), Katı Oksit Yakıt Pili (KOYP), Metanol Yakıt Pili (MYP), Alkali Yakıt Pili (AYP). Mikro ölçek enerji sistemleri için yakıt pili üreten firmalar Çizelge 2.2'deki gibidir.

Çizelge 2.2 : Konut uygulamaları için yakıt pili geliştiren firmalar [1].

Firma	YP türü	Yakıt Türü	Uygulama
Teledyne	PEM	Doğal gaz	Yerleşik
Plug Power, LLC	PEM	Çeşitli	Ticari/Yerleşik/Ulaşım
IdaTech	PEM	Çeşitli	Ticari/Yerleşik/Taşınabilir
Nuvera Fuel Cells	PEM	Çeşitli	Ticari/Yerleşik
ReliOn (formerly Avista Labs)	PEM	Hidrojen	Modüler
UTC Fuel Cells	FAYP	Doğal gaz	Ticari
Fuel Cell Energy	EKYP	Doğal gaz	Ticari
Siemens Westinghouse	KOYP	Doğal gaz	Ticari/Endüstriyel
Apollo Energy Systems	FAYP	Doğal gaz	Evsel/Ticari
Ceramic Fuel Cells Limited	KOYP	Doğal gaz	Ticari
Fuel Cell Technologies LTD	KOYP	Çeşitli	Evsel/Ticari
General Motors	PEM	Hidrojen	Ticari
ZTEK Corporation	KOYP	Çeşitli	Ticari/Endüstriyel

Dünyada, özellikle Almanya, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya'da PEMYP ile KOYP kullan sistemlerde, performans artırılması ve maliyet düşürülmesi üzerine çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Çizelge 2.3'te Almanya'da yürütülmekte olan evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar verilmiştir. Sulzer Hexis firması, KOYP içeren 1kWe kapasiteli sistemler üzerinde çalışmakta ve 100 farklı noktada saha çalışmaları yürütmektedir. Vaillant firması Plug Power–

Hollanda, Cogen Europe, IST, TEE, DLR, Sistemas De Calor, Gasunie, Ruhrgas, E.On Energie AG ile ortak yürütmüş bir projeye, Almanya'nın 20 farklı noktasında 4,6kW elektrik gücü ve 11kW ısıtma gücü olan evsel yakıt pilli ısı-güç üretim sistemlerinin saha testlerini sürdürmektedir. Bu çalışmalar ile beraber, European Fuel Cell GmbH şirketi tarafından geliştirilen prototip, yakıt olarak doğal gaz kullanmakta ve 1,5kWe PEM yakıt pili içermektedir. Viessmann firması, 2kWe elektrik gücü ve 5kWt ısıtma gücü olan evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleriyle ilgili çalışmalarını Umicore, SGL Carbon Group, SüdChemie, ZSW ve Dortmund Üniversitesi ile birlikte gerçekleştirmektedir.

Çizelge 2.3 : Almanya'daki evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar [1].

Firma Adı	Teknoloji	Detay bilgi
SenerTec DACHS / BAXI	İçten yanmalı	5,5kWe; 12,5kWt; Almanya'da 2004'ten itibaren 10.000 ünite; 15.000 Euro olan kurulum bedelinin Almanya koşulu için 7 senede kendini amorti ettiği söylenmektedir.
Ecopower / Vaillant	İçten yanmalı	4,7kWe; 12,5kWt; 1000 üzerinde ünite
SOLO	Stirling motoru	2-9,5kWe; 8-26kWt
EC POWER	Doğal gazlı, içten yanmalı	3-12kWe; 17-32kWt 4 senede kendini amorti ettiği belirtilmiştir.
SULZER HEXIS	Katı oksit yakıt pili	1kWe; 2kWt. %90 toplam verim. 100'den fazla Sulzer ünitesi evlere konularak saha testleri yapılmaktadır.
VAILLANT	Katı oksit yakıt pili	1kWe; 2kWt. %90 toplam verim. Almanya'da 5kWe'lık 20'den fazla ünitenin evlere yerleştirilmesiyle saha testleri devam etmektedir.
Innotech/BAXI	Düşük sıcaklık yakıt pili	1kWe; 1,7kWt %85 verim; Doğalgaz, LNG/biyogaz ile çalışabilme
RWE Fuel Cells	Yakıt pili	IdaTech ve Buderus ile beraber çalışarak 5kW yakıt pilli sistemler geliştirmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde de benzer şekilde yoğun çalışmalar devam etmektedir. En bilinen firmalar olan Freewatt plus, Yanmar ve ClearEdge Power tarafından üretilen sistemler ve elde ettikleri performanslar Çizelge 2.4'te özetlenmiştir. Günümüzde bu firmalar bu sistemlerinin ticari satışlarını da gerçekleştirmektedirler.

Çizelge 2.4 : Amerika Birleşik Devletleri’ndeki evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri ile ilgili çalışmalar [1].

Firma Adı	Teknoloji	Detay bilgi
Freewatt plus	Propan yakıtlı, içten yanmalı	1,2kWe; Evin bir yıllık elektrik ihtiyacının %50’sini sağlama; %30’a kadar karbondioksit salınımında azaltma; Elektrik fazlasını şebekeye satılabilme; 1500 galon/yıl propan harcaması.
Yanmar	Propan yakıtlı, içten yanmalı	10kWe, yıllık 7600 galon altında propan harcaması, %85 verim, 10 sene/60.000 saat çalışma garantisi; 10.000 saat servis öncesi çalışma süresi
ClearEdge Power	Yüksek sıcaklık PEM yakıt pili	5kWe - 43MWsa/yıl ve 6kWt -51 MWsa/yıl; %37,36 elektriksel verim; %50 ısı verim; Toplam verim %88; kWh başına %37 daha az yakıt kullanımı; Doğal gaz, LPG, biyogaz/biyoyakıtlarla çalışabilme özelliği; 3,6 senede geri ödeme, 5 yıl ürün garantisi, CO ₂ %45 azalma; 5-100 kW arasında sistem üretimi.

Japonya’da Ebara Ballard (yakıt pili üreticisi), Fuji Electric, Matsushita Electric Industrial, Mitsubishi Electric, Mitsubishi Heavy Industries, Mitsui, Sanyo Electric, Toshiba International Fuel Cell ve Toyota Motor ortak projeler yürütmektedirler. Yakıt pilli içeren sistemler üzerinde NEDO tarafından yürütülen “Large Scale Stationary Fuel Cell Demonstation Project” ile 1300 doğal gaz ile çalışan yakıt pilli ünite çeşitli yerlere kurularak verilerin toplanması sağlanmıştır. Projede evsel kullanımda ihtiyaç duyulan birincil enerji kaynaklarının kullanımında %23 ve evsel kullanımdan kaynaklanan CO₂ emisyonların ise %38’lik bir düşüşün kaydedildiği belirtilmiştir [1].

Yakıt hazırlama sistemi, hidrokarbon yakıtının hidrojen zengin sentez gazına dönüştürülmesini sağlayan reaktörlerden ve ısı değiştiricilerinden oluşan bir ünedir. Bu sistemin detayı, şu ana kadar bahsi geçen firmalar tarafından literatüre verilmemiştir. Ancak Johnson Matthey Fuel Cell Ltd.; European Fuel Cell GmbH; Viessman WESTE GmbH ve IDATECH Inc. firmaları tarafından yapılan farklı proses adımlarını içeren prototip çalışmalarına ulaşılabilmektedir. Johnson Matthey grubu tarafından laboratuvar ölçeğinde PEM yakıt pilli bir evsel ısı-güç üretim sistemi geliştirmiştir. Sistemde, HotSpotTM ile adlandırılan OTR bazlı reaktör ile DEMONOX ismiyle adlandırılmış seçici oksidasyon reaktörleri yer almaktadır. European Fuel Cell GmbH (Baxi Group) şirketinin yakıt dönüşüm sistemi sırasıyla

OTR (ototermal reformlama) reaktörü, kükürt giderme adsorbentleri, su-gazı dönüşüm (SGD) reaktörü ve PrOx (seçici oksidasyon) reaktörlerinden oluşmaktadır. Avrupa'nın önde gelen kombi üreticilerinden olan Viessman (Almanya) doğalgaz ile çalışan, 2kWe elektrik ve 5kWt ısı üretim kapasitesi olan bir mikro kojenerasyon prototipi üretmiştir. Çalışılan sistemin bileşenleri; Su buharı ile Reformlama (SR) reaktörü; Su-Gazı Dönüşüm (SGD) reaktörü (tek kademe); Seçici metanasyon reaktörü; Yakıt pili; Yakıcı; Isı değiştirici, pompa, kompresör ve diğer yardımcı ekipmanlardır. IDATECH Eysel uygulamalar için 5kWe'lik mikro kojenerasyon sistemlerini hedeflemişlerdir. Bu şirketinin prototipinde, yakıt dönüşüm sistemi kısmi oksidasyon reaktörü ile PSA (basınç salınımlı adsorpsiyon) ünitesinden oluşmaktadır.

Bahsi geçen bu yakıt hazırlama ünitelerinin tamamı düşük sıcaklık PEM yakıt pili içindir. Bu tip yakıt pillerinin CO toleransları ppm seviyesindedir. Bu nedenle sistemde ya basınç salınımlı adsorpsiyon, ya da 3 adet ilave seçici oksidasyon reaktörü gerekli olmaktadır. Bu reaktörler hem maliyete, hem de sistemin boyutlarının artmasına neden olmaktadır. CO toleransının çok düşük olması sistemin esnek olmamasına, diğer bir deyişle işletme aralıklarının çok dar olmasına da sebebiyet vermektedir. Düşük sıcaklık PEM yakıt pili tasarımındaki kısıtlar nedeniyle, burada oluşan atık ısınn kullanılmadan atılması da bir diğer sorundur. Yüksek sıcaklık yakıt pili içeren sistemlerde CO toleransı %2'ye kadar çıkabilmektedir. Bu nedenle sistem daha esnek çalışabilmektedir. Aynı zamanda yakıt pili 180°C'de çalıştığından buradan elde edilecek atık ısı kapasiteye göre ev ısıtmasında veya sıcak su eldesinde kullanılabilir. Yakıt hazırlama sistemi üzerine yapılacak araştırmalara, özellikle geniş işletme aralıklarında çalışabilen reaktörlerin geliştirilmesi ve de ısı enerji açısından bütünleşik çalışan sistemlerin oluşturulmasıyla toplam verimin artırılması yönlerinden ihtiyaç duyulduğu görülmüştür.

Firmalar tarafından gerçekleştirilen yakıt hazırlama sistemi çalışmalarının değerlendirilmesi neticesinde, reaktör seçiminin kritik öneme sahip olduğu görülmüştür. Doğalgazdan hidrojen eldesi ve bu hidrojenin saflaştırılmasında kullanılan reaktörlerin daha detaylı anlaşılması ve doğru seçimin yapılabilmesi için, literatürde yer alan bilimsel yayınların incelenmesi ile kaynak araştırmasına devam edilmiştir.

2.3 Bilimsel Yayınlar

Yakıt hazırlama sistemi, kimya, malzeme, matematik, reaksiyon mühendisliği, ısı ve kütle geçişi, akışkanlar dinamiği ve termodinamik konularını kapsayan çok disiplinli bir çalışma konusuna sahiptir. Literatürde katalizör geliştirme ve kinetik tespiti çalışmaları, katalitik reaksiyonların termodinamik veya sayısal olarak 1D veya 2D olarak çözümlenmesi, işletme koşullarının reaksiyonlara etkileri, reaksiyonlara ısı ve kütle geçişi korelasyonlarının etkisi / tespiti, reaksiyon mekanizmalarının tek adımlı/çok adımlı kabullerinin etkisi, tüm bahsi geçen sayısal çözümlemelerin deneysel sonuçlar ile kıyaslanması konuları öne çıkan başlıklardır. Yakıt hazırlama sistemini, bir bütün olarak simüle ederek sistem verimi üzerine tespitlerin ortaya konduğu teorik ve deneysel çalışmalar mevcuttur. Yapılan deneysel çalışmalarda laboratuvarında olumlu sonuçlar alınan katalizörlerin anlatımı ile beraber firma tanıtımına dayalı makaleler de bulunmaktadır. Çalışmalarda ağırlıklı olarak kullanılan yakıt doğalgaz/metan olsa da farklı hidrokarbon yakıtlar ile de çalışmalarını gerçekleştiren gruplar vardır.

Doğal gaz / metanla çalışan yakıt pilli enerji üretim sistemleri literatürde yer bulan, detaylı çalışılmakta olan bir konudur. Korsgaard ve diğ. (2008) [2], kimyasal denge temelli hesaplarını sunmuş ve bir 1kWe yüksek sıcaklık PEM (YS-PEM) yakıt pili sisteminin %80-92 ısı verime sahip olabileceği bir proses yerleşim düzeni (su buharı reformlama tabanlı) iddia etmiştir. Araştırma grubuna Arsalis ve diğ. (2011) [3] çalışması ile devam edilmiş ve BR reaktörü uzunluğu, SGD reaktörünün uzunluğu, reaksiyon sıcaklıkları ve su buhar-karbon oranı gibi parametrik etkiler sadece modelleme üzerinden araştırılmıştır. Optimum ısı verim %83,08 (üst ısı değer üzerinden - ÜİD) olarak hesaplanmıştır. Zuliani ve Taccani (2012) [4] benzer şekilde su buharı reformlama (BR) bazlı 1kWe YS-PEM yakıt pili sisteminin performansını denge kabulü hesaplamaları kullanarak incelemiş ve ısı verimi %78 olarak rapor etmişlerdir. Jannelli ve diğ. (2013) [5] 2,5kWe BR bazlı düşük sıcaklık (DS) ve yüksek sıcaklık PEM sistemlerinin modellemesini gerçekleştirmişlerdir. YS-PEM sistemi elektrik üretim verimi %40 ve sistemin toplam ısı verimi %79 olarak tespit edilmiştir. Ahmed ve diğ. (2013) [6] BR, SGD ve seçici oksidasyon (SO) reaktör adımlarını içeren konfigürasyon üzerine denge koşulu kabulü ile teorik çalışma gerçekleştirmişlerdir. Yakıt hazırlama sistemi verimi %79,7 ve yakıt pili dahil verim %90 olarak rapor edilmiştir. 1kWe YS-PEM yakıt pili sistemi, Gandiglio

ve diğ. (2014) [7] tarafından modellenmiş ve %75'lik bir ısı verim hesaplanmıştır. Authayanum ve diğ. (2015) [8] tarafından, YS-PEM yakıt pili ile entegre ototermal reformlama reaktörü içeren bir sistem, H_2O/C oranı ve giriş sıcaklığı parametreleri kullanılarak teorik olarak incelenmiştir. Maksimum verim %72 olarak hesaplanmıştır. Jo ve diğ. (2017) [9] 5kWe YS-PEM yakıt pili sistemi üzerine ayrıntılı bir model geliştirmişlerdir. Bahsedilenlerden diğer çalışmalardan farklı olarak, modellerini, deneysel sonuçlar ile (ürün gazı bileşimleri ve reaktör sıcaklıkları açısından) doğrulamışlardır. Maksimum sistem verimini %78 olarak rapor etmişlerdir.

Su buharı reformlama (BR) reaktörleri yakıt hazırlama sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, ilk önce BR tabanlı yakıt hazırlama çalışmaları araştırılmış ve seçilen çalışmalar devamda özetlenmiştir. Lee ve diğ. (2007) [10] Samsung Institute (SAIT) 'den BR ve SGD reaktörlerini içeren 1kWe kapasiteli bir sistem tanıtımı yapmışlardır. Pelet tipi katalizörler kullanmışlar ve uzun saat çalışmaları ile sistem performans testleri gerçekleştirmişlerdir. En yüksek ısı verim %78 (Alt Isıl Değer - AID) olarak tespit etmişlerdir. Taek ve diğ. [11] BR, SGD ve SO reaktörlerini içeren KIER prototip I ve II'yi sunmuşlardır. $2Nm^3/h$ ve $2.5Nm^3/h$ hidrojen, %73 ve %76 termal verim (Üst Isıl Değer - ÜİD) ve sırasıyla %81 ve %83 metan dönüşümü (çıkışta % 4 mol oranında metan) elde etmişlerdir. Aynı grup [12] tarafından 1kW'lık bir sistem,%89 metan dönüşümü (çıkışta %2,3 mol oranında metan) ve %78 ısı verim ile sunulmuştur. Devam çalışması, KIER prototip III adıyla yapılmış ve Jung ve diğ. 2014 [13] tarafından sunulmuştur. Verimliliği en üst düzeye çıkarmak için her biriminin ısı görevini analiz etmek için denge hali kabulü temelli hesaplamalar yapılmıştır. Kurulan sistem ile karbon dönüşümünü %89'dan %99'a çıkarmayı başarmışlardır. Çalışmalarında, Osaka Gas Co Ltd tarafından üretilen ticari 1kWe sınıfındaki bir yakıt hazırlama sistemi için verilen en yüksek verimin %77 (ÜİD) [14] olduğunu, KIER-III'te ise bu değer %80 olduğunu belirterek ticari sistemin üzerine çıkabildiklerini vurgulamışlardır. Bona ve diğ. (2011) [15] Osaka Gas Co Ltd firmasından tedarik edilen $2Nm^3/h$ hidrojen üretim kapasitesine sahip bir yakıt hazırlama sistemini tam ve kısmi yük koşullarında analiz etmişlerdir. Doğrudan üretici tarafından önerilen nominal çalışma koşullarını kullanmışlar ve ürün gaz bileşimini ve çıkış sıcaklığını üreticinin sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Sistemin, gaz bileşimi açısından PEM ile entegrasyon için uygun olduğu tespit etmişler öte

yandan verim değerlerini tartışmamışlardır. Reaktör sıcaklık kontrolünün PEM ile uygun bir entegrasyon için son derece önemli olduğunu belirtmişlerdir. Komori ve diğ. (2011) [16], 1kWe sınıfı yakıt hazırlama sisteminin kapladığı hacmi azaltmak amacıyla, BR, SGD ve SO reaktörlerine uygun monolit katalizörler sentezlemişlerdir. Çalışmada, kompakt yakıt hazırlama sistemi, monolit katalizör performansı yönünden incelenmiş ve maksimum %82,3 ısı verim (ÜİD) elde edilmiştir.

Görüleceği gibi, yakıt hazırlama sistemini oluşturmak için kullanılan tipik bir strateji, doğal gazı hidrojene dönüştürmek için su buharı reformlama reaksiyonunu uygulamaktır. BR, diğer alternatiflere kıyasla, daha yüksek verim ve daha yüksek hidrojen üretim oranı iddiası nedeniyle iyi bir tercih olarak kabul edilmektedir. Öte yandan, başlatma sırasındaki düşük ısıtma talebi, kısa başlatma süresi, daha yüksek dönüşüm, çok iyi dinamik tepki ve yük değişimlerine hızlı tepki vermesi sayesinde, ototermal reformlama reaktörleri özellikle konut uygulamaları için rekabetçi bir alternatiftir [8]. Lin ve diğ. (2005) [17] Rh tabanlı monolit katalizör yüklü bir OTR reaktörü içeren 2-3kW yakıt hazırlama sistemi üzerine modelleme çalışması yapmış ve %68,4'lük verim hesaplamışlardır. Adachi ve diğ. (2009) [17] deneysel ve teorik olarak OTR, iki kademeli SGD ve SO reaktörlerini içeren bir sistemin farklı H₂O/C oranları ve yüklerdeki performansını incelenmişlerdir. Üç farklı H₂O/C oranı için deneyler yapılmış ve yakıt hazırlama sistemi için %82,6 ısı verim (ÜİD) elde etmişlerdir. Chen ve diğ. (2010) [18] geręekleřtirdikleri denge kabulü hesaplamalarıyla, reaksiyon sıcaklığının, hidrojen veriminin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığını göstermişlerdir. Northrop ve diğ. (2011) [19] OTR, SGD, SO reaktörlerini içeren tek bir gövdeye yerleştirilmiş ısı olarak entegre 3kWt yakıt hazırlama sistemini hem denge hesaplamalarıyla hem de nominal işletme koşulunda geręekleřtirilen deneyle değerlendirilmişlerdir. OTR reaktöründe ticari monolit katalizör, SGD ve SO reaktörlerinde pelet tipi katalizör kullanmışlardır. Deneysel olarak, yakıt hazırlama sisteminin eksenel sıcaklık dağılımının, yalnızca suyun buharlaşmasının gizli ısısı ile kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Verim, tam yükte %73,7 olarak elde edilmiştir. Wu ve diğ. (2012) [20], OTR ile YS-SGD reaktörleri arasına bir karbondioksit reformlama reaktörü yerleştirmenin CO₂ emisyonlarını azaltmaktaki etkisini incelemişlerdir. Cipiti ve diğ. (2008) [21] 7,5kWe kapasiteli bir yakıt hazırlama sisteminde (HYGen II) deneysel bir çalışma

yaparak OTR, SGD, SO reaktörlerinin çalışma şartlarının hidrojen üretimine ve sistem performansına etkisini incelenmiştir. Zamana karşı çizilen sıcaklık ve konsantrasyon değişim grafikleri ile devreye alma çalışması sunulmuştur. Söz konusu yakıt hazırlama sisteminin PEM yakıt piliyle entegrasyonunu sunmak için aynı grup [22] bir devam çalışması gerçekleştirmiştir. Farklı yükler için nominal koşullarda zamana bağlı deney sonuçları, gaz bileşimleri açısından gösterilmiştir. Verim değeri her iki çalışmada da sunulmamıştır.

Görüldüğü üzere, ticarileşmeye doğru, yakıt pili uygulamaları için yakıt hazırlama sistemleri, bileşenler, yapılandırma, sistem verimi ve yakıt dönüşümü açısından tartışılmaktadır. Konut ölçekli yakıt hazırlama sistemleri (<10kWt) için çalışmalar tek başına veya bir yakıt pili sisteminin parçası olarak sunulmuştur. Çalışmaların çoğu teoriktir ve teorik çalışmalar için ortak bir strateji, sistemin termodinamik olarak dengede olduğu varsayımdır. Deneysel sonuçlar çoğunlukla verimin maksimum seviyeye ulaştığı nominal çalışma koşullarında verilmekte, parametrik bir çalışma sunulmamaktadır. Literatürde sunulan sistemlerde yer alan yakıcıların kendi doğal gaz hattı olduğu görülmüştür. Çalışmalarda, PEM yakıt pilinden gelen anot atıl gazının yakıcıda kullanımının verime etkisinin tartışılmadığı görülmüştür.

2.3.1 Hidrojen eldesi: Ototermal reformlama reaksiyonu

Hidrojen, yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde elektrik eldesi için gerekli olan yakıttır. Hidrojenin parlama sıcaklığının çok düşük olması (<100°C), hava içinde düşük mol oranlarında dahi tutuşabilmesi (<5%) ve patlama tehlikesi yaratması nedeniyle özellikle evsel uygulamalarda kullanılacağı yerde üretimi gerçekleştirilmektedir. Hidrojen yakıtı metan, propan, bütan, benzin, dizel vb. gibi her türlü hidrokarbondan üretilebilmektedir. Doğal gaz, evsel uygulamalara yönelik birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde hâlihazırda mevcut boru hatlarının olması, rezervlerinin yüksek olması ve sentetik olarak diğer yakıtlardan eldesinin mümkün olması sebepleriyle en çok tercih edilen yakıttır.

Doğal gazdan hidrojen eldesinde yöntem olarak su buharıyla reformlama (steam reforming) ile ototermal reformlama (autothermal reforming) yöntemleri kullanılmaktadır.

Doğalgazın su buharı ile reformlama reaksiyonu, su buharı ve doğalgazın reaktan olduğu katalizör varlığında 500°C ve üzerinde gerçekleşen bir endotermik

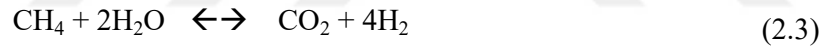
reaksiyondur ($\Delta H=+206,0\text{kJ/mol}$). Reaksiyon tersinirdir. Reaksiyonun kesintisiz gerçekleştirilebilmesi için reaktörün ısıtılması ve besleme akımındaki gazların en az 400°C ve üzeri sıcaklıklarda reaktöre beslenmesi gereklidir. Oluşan reaksiyon aşağıda verilmektedir.



Su-gazı dönüşüm reaksiyonu, su buharı ile reformlama reaksiyonu ile beraber oluşan hafif ekzotermik bir reaksiyondur ($\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$). Bu reaksiyon genelde denge koşullarına yakın olarak gerçekleşmektedir.



Su buharı ile reformlamada Xu ve Froment (1989) [23] mekanizmasına göre reaksiyon sonucu elde edilen gazların kısmi basıncı ile olası birçok reaksiyonun termodinamik denge katsayıları gözetilerek devamdaki reaksiyon da gerçekleştiği belirtilmiştir.



Oksidasyon-Doğalgazın yanma reaksiyonu, doğal gazın stokiometrik oranda hava ile reaksiyona girerek karbondioksit ve su buharının oluşmasıdır (2.4). Reaksiyon tersinmezdir ve ekzotermik yapıdadır ($\Delta H = -247,0 \text{ kJ/mol}$).



Ototermal Reformlama, su buharı ile reformlama (Reaksiyon 2.1 ve 2.2), su-gazı dönüşüm reaksiyonu (Reaksiyon 2.3) ile yanma reaksiyonun (Reaksiyon 2.4) bir arada gerçekleşmesidir. Su buharı ile reformlamada reaktanlar sadece doğalgaz ve su buharıdır. Reaktöre oksijen veya hava beslemesi de yapıldığında ototermal reformlama reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanır. Bu yöntemle amaçlanan su buharı ile reformlama reaksiyonun ihtiyaç duyduğu ısının yanma reaksiyonu ile dengelenmesidir. Bu sayede reaktörün dışarıdan ilave ısıtılmasına gerek kalmadan daha kontrollü bir şekilde hidrojen üretilmesi sağlanabilmektedir. Ancak reaksiyonların başlama sıcaklığı en az 350°C olması sebebiyle reaktanların reaktöre

girmeden önce ısıtılması gereklidir. Dolayısıyla ototermal reformlamada dikkat edilmesi gereken en önemli parametrelerden ilki reaktöre giriş sıcaklığıdır.

Reaktöre gönderilen su buharı miktarının (molar), reaktöre beslenen doğalgazın toplam karbon miktarına (molar) oranı ise diğer kritik parametredir [24]. Bu tez çalışmasında bu oran H_2O/C olarak ifade edilmiştir. Su buharı arttıkça hidrojen artmakta, karbonmonoksit azalmaktadır. Bu nedenle H_2O/C oranının doğalgazdan hidrojen üretimi reaksiyonuna etkisi araştırma konusudur. Bu oran genel olarak alt seviye olarak 1,4 civarında tercih edilmektedir. Altında katalizör üzerinde Boudouard reaksiyonları tetiklenmekte ve karbonlaşma nedeniyle reaktörlerde tıkanıklık yaşanmaktadır. Literatürde H_2O/C oranının çalışma aralığı 1,5 ile 3,0 olarak önerilmektedir.

Üçüncü parametre reaktöre gönderilen havanın içindeki oksijenin (molar), reaktöre doğalgazın toplam karbon miktarına (molar) oranıdır. Bu oran tezde O_2/C olarak ifade edilmiştir. Literatür incelendiğinde, O_2/C oranın 0,5 tutulmasının hidrojen eldesi açısından en uygun olduğu rapor edilmektedir. 0,5 değeri aşıldıktan sonra hidrojenin oksijen ile reaksiyonun arttığı rapor edilmiştir. Bu nedenle bu oran 0,6 üzerine çıkarılmamaktadır.

Reaksiyon doğası gereği hacimsel olarak genişleme eğilimindedir. Yani giren gazın mol sayısına göre daha fazla mol gaz oluşmaktadır. Bu nedenle basıncın artırılması ürün tarafına olumsuz etki etmekte, diğer bir deyişle, basıncın artırılması hidrojen oluşumunu azaltmaktadır. Bu nedenle tez çalışmasında basınç bir parametre olarak seçilmemiş ve tüm analizler atmosferik koşulda gerçekleştirilmiştir.

Ototermal reformlamanın, alternatifi olan su buharı reformlamaya göre, devreye alma süresi kısa, ön ısıtma ihtiyacı düşük, işletme koşulları değişimine cevap verme süresi kısa ve yük değişimine dayanımı fazladır ([8] ve [25]). Bu avantajları, konut uygulamalarında, yakıt pili teknolojisine dayalı enerji sistemlerinde rekabetçi bir şekilde tercih edilmesini sağlamaktadır [2]. Yakıt piline olan ilginin de artması, ototermal reformlama çalışmalarında bir artışa neden olmuştur. Ototermal reformlama, katalizör sentezi, katalizör malzemesi seçimi, kinetik belirlenmesi, çalışma koşulu belirlenmesi, dönüşümlerin en yüksek değerde eldesi, sistem tasarımı, imalat, işletme gibi çok yönlü bakış açıları gerektiren bir konudur. Bu tez çalışması, konuyu işletme koşulları açısından ele almakta ve konut ölçekli bir yakıt pilli enerji

Üretim sistemine uygulanabilen monolit katalizör içeren ototermal reformlama reaktörüne etki eden parametrelerin deneysel ve teorik olarak incelenmesiyle ilgilidir.

Üretim kapasiteleri 1kWt ve üzeri olan ototermal reformlama reaktörü çalışmaları genellikle teorik olarak gerçekleştirilmiş ve bir yakıt hazırlama sisteminin veya tüm yakıt pili sisteminin bir parçası olarak sunulmuştur [3,13,19,21,22,26,27]. Çalışmalarda, parametrelerin işletme koşulları ile ısı enerjisi açısından bütünleşik sistemlerin verimine etkileri katalizörden bağımsız termodinamik denge kabulü ile teorik olarak modellenmiştir [6,8,28–35]. Bu çalışmalarda, performansı etkileyen parametrelerin besleme akımının sıcaklığı, reaktör basıncı, su buharı/karbon oranı (H_2O/C) ve oksijen/karbon oranı (O_2/C) olduğunu gösterilmektedir [2, 16]. Denge zmleri, deneyler esnasında kaydedilen reaktör çıkış sıcaklığında izotermal reaktör kabulüyle yani Gibb's enerjisi değişiminin sıfıra yaklaştırılmasıyla yapılmaktadır. Literatürde bu yaklaşımın deneysel bulgular ile makul sonuçlar verdiği iddia edilmektedir[11,14,18,20,21]. Ancak konut ölçekli bir OTR reaktörü için, denge sıcaklığı hesaplamalarında bu yaklaşım geçerli olmamaktadır. Çünkü, evsel sistemlerde reaktörler izotermal değil adyabatik koşullar altında çalışmaktadır. Ancak [30]'te bahsedildiği gibi, adyabatik koşulda elde edilen deneysel sonuçlar dolayısıyla teorik çalışmalar oldukça kısıtlıdır.

Denge varsayımına dayanan teorik çalışmalar, reformlama performansının genel eğilimini anlamak ve ideal çalışma koşullarını belirlemek için gereklidir. Ancak, uygulamada, kinetik kısıtlamalar, elektrik kesintileri, düzgün olmayan gaz dağıtımı veya lokalize edilemeyen sıcak noktalardan kaynaklı olarak, hidrojen üretimi istenenden düşük kalabilmekte, yüksek karbonmonoksit konsantrasyonları olabilmekte veya kurum oluşumu gerçekleşebilmektedir. İdeal işletme koşulları (akış hızları, buhar-karbon oranı ve giriş sıcaklığları vb.) literatür veya katalizör sağlayıcı firmaların önerilerinden farklı olabilmektedir. Bu nedenle, yakıt hazırlama sistemlerinin düzgün çalışmasını sağlayabilmek için deneysel araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Deneysel literatürde, katalizör sentezi ve aktivitesi üzerine çok değerli çalışmalar mevcuttur. Bu alışmalar birkaç gram olarak üretilen ve toz formda olan katalizör üzerinde gerçekleştirilmektedir ve katalizörlerin reformlama potansiyelleri tartışılmaktadır [24,38–47]. Aynı performans, pelet veya monolit formundaki büyük ölçekli katalizörlerden de beklenmektedir, ancak araştırmalar

sınırlı kalmaktadır. Hoang ve diğ.[43,48], yaklaşık 1kW kapasiteye sahip küresel şekilli katalizör üzerinde deneyler yapmış ve 2D model ortaya çıkarmışlardır. Uygun işletme koşullarını tespit etmek için doğrulanmış modeli kullanmışlardır. Lee ve diğ. [10,49], 4 ila 16kWe kapasiteli monolit katalizör içeren bir OTR reaktörü üzerine çalışma yapmışlardır. Test sonuçları sadece en yüksek performansın olduğu koşulda sunulmuştur ve parametrik bir çalışma yapılmamışlardır. Adachi ve diğ. [25] 1kW kapasiteli bir OTR reaktörünü üzerine hem deneysel hem de teorik olarak çalışmışlardır. Çalışmalarında değerli metal bazlı pelet katalizör kullanmışlardır. Amaç, nominal çalışma koşullarını seçerek buhar reformlama ve ototermal reformlama arasındaki verim farklarını tartışmaktır. Palma ve diğ. [50,51], katalizör şeklinin (monolit ve köpük) ısı iletkenlik üzerindeki etkilerini deneysel olarak tartışmışlardır. Yapılan kaynak araştırması neticesinde, daha önce yapılan hiçbir araştırmada, 1kW ve üzerinde hidrojen üretimi sağlayan ticari OTR monolitlerinin deneysel sonuçlarının yayınlanmadığı görülmüştür.

Diğer bir taraftan, toz halindeki katalizör kinetiğine dayanan modelleme çalışmaları uzun zamandır yapılmaktadır [20,25,43,52–56]. OTR için reaksiyon adımları genel olarak buhar reformlama, su-gazı dönüşüm ve yanma reaksiyonları (kısmi veya tam) olarak alınmaktadır. Ototermal reformlama için kullanılan mekanizma, bu reaksiyon kinetiklerinin kombinasyonudur. Adachi ve diğ. [25] Tavazzi ve diğ. [57] tam metan yanmasını içeren mekanizmasını çalışmalarında kullanmışlardır. Ding ve diğ. [52] OTR ana reaksiyonlarının tam oksidasyon, reformlama reaksiyonları ve su-gazı dönüşüm reaksiyonları olduğunu belirtmişlerdir ve deney sonuçlarını kullanarak modelleme yapmışlardır. Nezhad ve diğ. [53], iki bölümlü bir OTR reaktörü tanımlayarak 1D heterojen reaksiyon modellemesi gerçekleştirmiştir. İlk bölümde, metanın sadece izotermal kısmi oksidasyonun gerçekleştiğini kabul etmişler ve mekanizmayı Karim ve diğ. [58]'den kullanmışlardır. İkinci bölümde, Xu ve Froment mekanizmasına sahip olan reformlama reaksiyonunu modellemişlerdir [23]. Hoang ve Chan [43], metanın tam oksidasyonu / yanması, su buharı reformlama ve metanın su-gazı dönüşüm reaksiyonlarını içeren 2D kararsız halde bir OTR reaktör modeli geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, karbondioksit reformlama reaksiyonunun hem su buharıyla reformlama reaksiyonu, hem de tam yanma reaksiyonu ile karşılaştırıldığında oldukça yavaş kaldığı rapor edilmiş ve modele dâhil edilmemiştir [59]. Modelleme çalışmalarında, Ma ve diğ. [60] yanma kinetiği (Pt tabanlı) ile Xu

ve Froment su buharı reformlama kinetiğini (Ni tabanlı) kullanmışlardır. Lin ve diğ. [54] Rh esaslı monolit katalizör yüklü bir OTR reaktörü içeren 2-3kW yakıt hazırlama sistemi için 1D modelleme çalışması yapmışlardır. Xu ve Froment mekanizması, Trimm ve Lam tam yanma mekanizması (Pt tabanlı) ile birlikte modellemelerinde kullanılmış ve deneylerle karşılaştırılabilir sonuçlar elde etmişlerdir. De Smet ve diğ. [55], Wu ve diğ. [20] ve Halabi ve diğ. [56] aynı reaksiyonları ve aynı kombine mekanizmayı seçmişlerdir. Bu araştırmaların hiçbirinde, 1kW ve üzerinde hidrojen üretim kapasitesine sahip ticari bir monolit katalizörü etkileyen parametreler tartışılmamıştır.

2.3.2 Hidrojen saflaştırılması: Su-gazı dönüşüm reaksiyonu

Doğalgaz veya diğer hidrokarbon içerikli yakıtlardan hidrojen üretimi sırasında su buharı, karbonmonoksit ve karbondioksit gazları da oluşmaktadır. Ototermal reformlama reaksiyonu sonucunda elde edilen sentez gazında kuru bazda %40-45 hidrojen; %9-11 karbondioksit; %5-7 karbonmonoksit; %0-1 metan ve fark kadar azot bulunmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt pillerinin CO toleransı %1,5'e kadardır. Bu derişimin üzerindeki CO gazı, yakıt pili elektro-katalizörlerini uzun vadede zehirlenmektedir. Karbonmonoksit gazının ototermal reformlama esnasında daha da düşürülmesi mümkün olamamaktadır. Bu nedenle PEM yakıt pillerine beslenecek gaz karışımındaki CO miktarını düşürmek için uygulanan yöntem ototermal reformlama reaktörünün peşine su-gazı dönüşüm reaktörlerinin kullanılmasıdır.

Su-gazı dönüşüm reaksiyonlarında karbonmonoksit gazı, su buharı ile reaksiyona girer ve karbondioksit ve hidrojen gazları üretilir. Su-gazı dönüşüm reaksiyonları denge reaksiyonlarıdır. Su-gaz dönüşüm reaksiyonunun denge sabitinin 200°C'deki değeri 600°C'deki değerine göre 80 kat daha fazladır. Reaksiyon ekzotermik olduğundan reaktörde sıcaklık yükselmekte bu durumda CO dönüşümünü olumsuz etkilemektedir. Bu sıcaklık yükselmesinin dengelenmesi için sistemlerde ara soğutmalı iki reaktör yer almaktadır. Birinci reaktör hemen OTR reaktörünün peşine konulan yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm (YS-SGD) reaktörüdür. Bu reaktörün çalışma sıcaklığı yaklaşık 350°C'dir. Bu reaktörde, besleme akımında %7-9 olan karbonmonoksit miktarı genellikle %3 civarına düşürülür. İkinci reaktör düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm (DS-SGD) reaktörüdür. Bu reaktör 200°C civarında çalışılır. Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü çıkışında CO bileşimi %0,5-1,5

aralığına kadar düşürülebilmektedir. Bu derişim değeri yüksek sıcaklık PEM yakıt pillerinin performanslı çalışmaları için yeterlidir.

Bu reaksiyon farklı katalizörler kullanılarak farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek sıcaklık dönüşüm reaktörlerinde katalizör olarak genellikle ucuz, kararlı ve saf olmayan şartlara dayanıklı olan Fe/Cr/Al₂O₃ katalizörleri kullanılır. Ancak bu katalizörler 200°C olan düşük dönüşüm reaksiyonu sıcaklığında aktif olmadıklarından düşük sıcaklıklar için genellikle bakır bazlı Cu/Zn/Al₂O₃ katalizörleri kullanılır.

Su-gazı dönüşüm reaksiyonu ekimolardır. Bu nedenle basıncın reaksiyona etkisi neredeyse yok gibidir. Basıncın 3atm ile 30atm aralığında değiştirildiği bir çalışmada karbonmonoksit dönüşümünün hiç etkilenmediği görülmüştür [24].

2.3.3 Hidrojen yanması

Yakıt pilli birleşik ısı güç sistemlerinin hepsinde PEM yakıt pilinde kullanılamayan hidrojenin yakılması amaçlı bir yakıcı bulunmaktadır. Yakıt pilli birleşik ısı güç sistemlerinde en çok katalitik yakıcılar tercih edilmektedir. Bunun en önemli sebeplerinden biri hidrojenin konvansiyonel yakıcılarda ciddi patlama riski yaratmasıdır. Katalitik yakıcıda bir ateşleyici olmadığından patlama riski en aza indirilir. Bu yakıcılarda aynı zamanda farklı yakıt karışımları çok rahat yakılabilmektedir. Yakıcılar tutuşma limitlerinin dışında çalıştırılabilmektedir. Örneğin metanın alt tutuşma konsantrasyonu %5,3 iken yakıcıda sadece %0,5 metan içeren bir gaz karışımı bile yakılabilmektedir. Bu durum geniş bir çalışma aralığı sağlamaktadır. Katalitik yakıcılarda aynı zamanda tutuşma sıcaklıkları da homojen yakıcılara göre daha düşüktür. Metan üzerinden örnek verilecek olursa tutuşma sıcaklığı 520°C civarında olan bu gaz, yakıcıda 400°C civarında yakılmaya başlayabilmektedir. Yakıtların düşük konsantrasyonlarda ve düşük sıcaklıklarda yakılabilmesi bu yakıcıların çevreci olmalarını sağlar. 1000°C üzerine çıkılmadığından NO_x emisyonları gerçekleşmemektedir. Patlama riskinin homojen yakıcılara göre katalitik yakıcılarda çok düşük olması kullanılmaları ve kontrol edilmeleri açısından kolaylık sağlamaktadır. Katalitik yanma ile birçok farklı yakıtın yanması sağlanabilir. Bu sayede sadece doğal gaz, LPG, dizel vb. kalorifik değerleri yüksek yakıtlarının değil CO gibi tam yanmamış gazların yakılmasını da sağlarlar.

Hidrojen yakıtının katalizör varlığında yakılmasının sisteme sağladığı en büyük avantajlardan biri hidrojenin oda sıcaklığında katalizör üzerinde yanmaya başlamasıdır. Bu nedenle sistemde bir pilot alevi bulunmamaktadır. Ayrıca diğer yakıtlar hidrojen varlığında daha çabuk tutuşurlar. Bu sayede, yakıt pilinden gelen ısıtıl hidrojenin gerekli miktarda doğalgazla karıştırılması ile OTR reaktanlarının ön ısıtması sağlanabilmekte ve sistemin toplam verimi artırılabilir.

Tam karıştırmalı yakıcılarda seçilen katalizörün katalitik aktivitesi ve ısıl dayanımı yüksek olmalıdır. Metanın yanma kinetiği diğer hidrokarbonlardan farklı olduğu için, kullanılan katalizörler de farklılık gösterir. Yapılan çalışmalarda katalitik olarak en aktif katalizörün Platin olduğu bulunmuştur [61–63].

Düşük sıcaklıktaki yakıt pilleri (PEM) sentez gazlarındaki CO ve diğer saf olmayan karışımlara karşı çok hassastır. Sistem en çok 10 ppm (milyondaki partikül miktarı) karbonmonoksit'e izin vermektedir. Bu nedenle yakıt hazırlama sisteminde üretilen hidrojen zengin gaz, sistem kararlı hale gelinceye kadar yakıt piline gönderilememektedir. Sistem hazır olana kadar üretilen bu CO, H₂ ve metan karışımı gaz katalitik yakıcıya gönderilerek yakılır ve ısıl enerji elde edilir [64–66]. Sistem kararlı hale ulaştıktan sonra ise, yakıt pilinde kullanılamayan hidrojen katalitik yakıcıya gönderilmeye devam edilerek sistemin ısıl enerji açısından bütünlük hale getirilmesi sağlanır.

2.4 Kaynak Değerlendirilmesi

Yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemlerinde yer alan yakıt hazırlama ünitesi doğalgazdan hidrojen eldesinin ve de doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakılmasını içermektedir. Bu konuda yapılan kaynak araştırması neticesinde devamdaki değerlendirmeler yapılmış ve tezde yapılması uygun görünen çalışmalara karar verilmiştir.

Öncelikli olarak, daha önce yapılan hiçbir çalışmada, 2,0kW (kimyasal enerji) ve üzerinde doğalgazdan hidrojen üretimi sağlayan monolit tipi katalizörlerin deneysel sonuçların yayınlanmadığı görülmüştür. Bu konuda hem kurulacak düzeneğin hem de düzenek üzerinde yapılacak deneysel çalışmanın literatüre katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.

Literatürde verilen deneysel sonuçlarda, doğalgazdan hidrojen üretimini etkileyen sıcaklık ve debi gibi çalışma parametrelerinin sonuçlarının sistematik olarak verilmediği ve tartışılmadığı görülmüştür. Düzenek kurulması ile yapılacak parametrik çalışmanın doğalgazdan hidrojen eldesinin en uygun koşullarının bilimsel açıdan tespiti için önemli olduğu değerlendirilmiştir.

Kaynak araştırması neticesinde, doğalgazdan hidrojen eldesi için, termodinamik denge hali kabulü ile birçok teorik araştırmanın yapıldığı görülmüştür. Bu araştırmalarda deneysel sonuçlar ile kıyaslama çok kısıtlı yapılabilmektedir. Bu deneysel sonuçlar genelde sistemin en verimli olduğu işletme koşulunda verilmiştir. Bu deneysel sonuçlar, katalizörlerinin istenen denge koşuluna yakın çalıştığının gösterilmesi için uygundur ancak kurulu düzeneğe ve farklı çalışma koşullarında katalizörlerin nasıl cevap vereceği bilinmemektedir. Katalizörlerin doğası ancak uygun bir kinetik mekanizma ile tariflenebilir. Monolit katalizörler için böylesi bir kinetik mekanizma tarifi yapan, teori ve kinetiği birbiriyle kıyaslayan bir çalışmaya rastlanmamıştır. Kinetik model tespiti ve bu model ile yapılacak teorik çalışma ile deneysel olarak yapılacak parametrik çalışmasının kıyaslanması, literatüre verilecek katkı olarak değerlendirilmiştir.

Test düzeneğin oluşturulmasında ısı enerjisi açısından bütünleşik bir sistemin kurulması büyük öneme sahiptir. Diğer bir deyişle, reaktörler arasında ısıtma ve soğutma amaçlı kullanılan ısı değiştiriciler ile buhar üretmek için gerekli ısı enerjisi ihtiyaçları optimize edilerek sistem en yüksek performansta çalıştırılmalıdır. Yapılan kaynak araştırmasında, 2kWt ve üzerindeki sistemlerde yer alan ve doğalgazdan hidrojen eldesini sağlayan reaktörün ısıtılmasında kullanılan yakıcıda PEM yakıt pilinden gelen anot âtil gazının kullanımının tartışılmadığı görülmüştür. Bu anot âtil gazının kullanılması ile yakıt hazırlama sisteminin verimin artırılması ve hidrojen varlığında doğalgaz yanmasının incelenmesi literatüre verilecek katkı olarak değerlendirilmiştir.

2.5 Tezin Konusu, Özgünlüğü ve Hipotez

Kaynak değerlendirmeleri neticesinde tezin konusu, evsel kullanıma yönelik yakıt pilli ısı-güç üretim sistemleri alanında monolit kanallı katalizörlerde doğalgazdan hidrojen eldesinin ve doğalgaz - hidrojen karışımlarının yakılmasının deneysel ve teorik analizinin gerçekleştirilmesi olarak belirlenmiştir.

Doğalgazdan hidrojen eldesi üç adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda ototermal reformlama (OTR) reaksiyonu ile devamında iki kademeli olarak su-gazı dönüşüm (SGD) reaksiyonların kullanılmıştır. Yanma tek bir reaktör kullanımı ile katalitik yakıcıda gerçekleştirilmiştir.

Tezin özgünlüklerinden ilki, 2kWt ısı enerjisiye sahip bir yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının sıfırdan tasarlanması, imal edilmesi ve çalıştırılmasıdır. Bu düzenek ile ısı verim, yakıt dönüşümü, hidrojen verimi ve ürün gazı bileşenleri üzerinde işletme koşulların etkileri deneysel olarak incelenmiştir.

Teorik çalışmalar kapsamında, çok detaylı bir simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda hem kinetik hem termodinamik denge koşulu gözletilmiştir. Kinetik modelleme ile ilgili yapılan kaynak araştırması, su buharı reformlama ve su-gazı dönüşüm reaksiyonları için, toz halindeki katalizörler için ortaya konan Xu ve Froment mekanizmasının özellikle tercih edildiğini, ancak bunun bir monolit katalizöre uygulanabilirliğinin daha önce tartışılmadığını göstermektedir. Bu çalışmada ilk defa, seçilen reaksiyonların ve bunlara bağlı kinetiklerin monolit katalizörlere uygulanabileceği hipotezi kurulmuş ve elde edilen deneysel sonuçlar ile model sonuçları kıyaslanarak tartışılmıştır. Ayrıca, bu çalışmada gene ilk defa etanın hem su buharı reformlama hem de yanma kinetiği modele dâhil edilmiştir. Kinetik modelin detaylandırılması ile gerçeğe en yakın sonuçların elde edilebileceği hipotezi öne sürülmüştür. Çalışmadaki diğer bir ilk de, deney sonuçlarının, hem kinetik hem de kimyasal denge sonuçları ile kıyaslanıyor olmasıdır. Bu kıyaslamayla, işletme koşullarının monolit katalizörlerin verimine etkisi incelenmiştir. Bu üç sonucun bir arada tartışıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Yakıt hazırlama sistemi açısından bakılacak olursa, daha evvel hiçbir çalışmada, Ototermal Reformlama (OTR), yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm (YS-SGD) ve düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm (DS-SGD) reaktörleri monolit katalizörleri içeren yakıt hazırlama sisteminin kinetik simülasyonu yapılmamıştır. Hipotez, kinetik simülasyonuyla, yakıt hazırlama sistemin, en iyi işletme koşullarının tespit edilebileceği ve bu koşulların deneylere uygulanmasıyla benzer sonuçların elde edilebileceğidir.

Doğal gaz katalitik olarak 350°C ve üzerindeki sıcaklıklarda tutuşabilmektedir. Ancak, literatürde, oda sıcaklığında katalitik olarak yanabilen hidrojenin, doğal gazın

tutuşma sıcaklığını düşürdüğü ve de yanma verimini artırdığı belirtilmiştir. Yapılan kaynak araştırmasında, 2kWt hidrojen üretim kapasiteli bir yakıt hazırlama sisteminde kullanılan reaktanların ısıtılmasında PEM yakıt pilinden gelen anot âtıl gazının kullanımının tartışılmadığı görülmüştür. Bu anot âtıl gazı kullanımının toplam verime etkisinin incelenmesinin gerekli olduğu görülmüştür. Aynı zamanda, doğal gazın katalitik ortamda yakılmasında hidrojen etkisinin deneysel ve teorik olarak araştırılması literatüre verilecek katkı olarak değerlendirilmiştir.

2.6 Tezin Hedefi

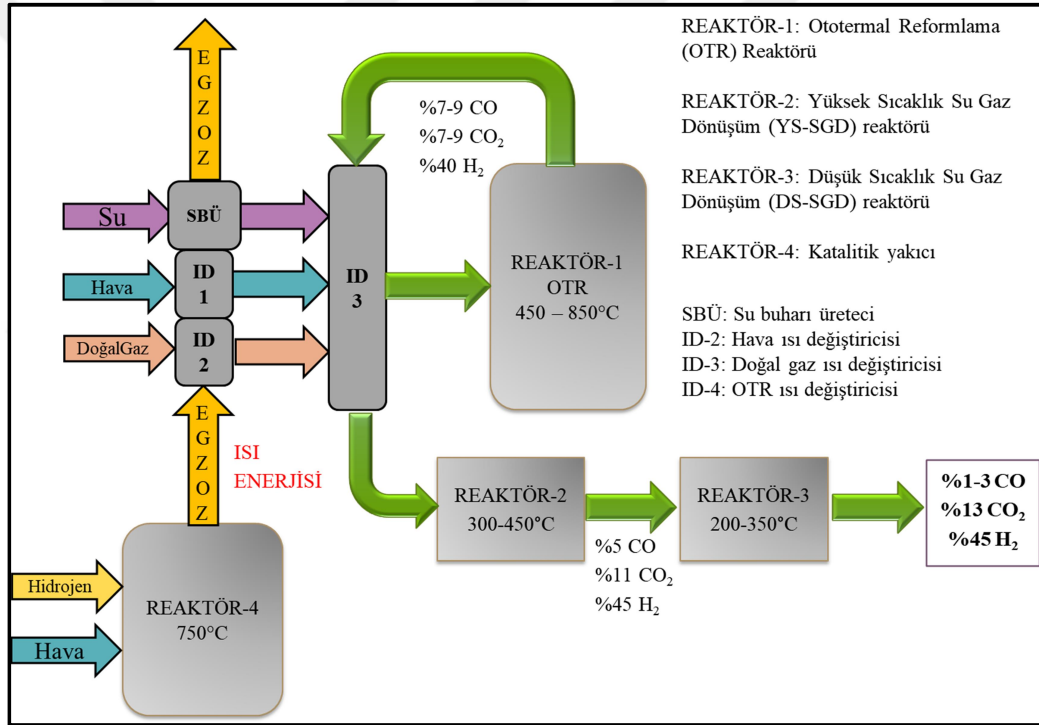
Bu tez çalışmasının hedefi, 1kWe kapasiteye sahip yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sisteminde kullanıma uygun, monolit kanallı katalizör içeren bir yakıt hazırlama tesisatının tasarlanması, kurulması ve başarılı bir şekilde çalıştırılmasıdır. Bu deney tesisatında iki amaç güdülmüştür: Monolit kanallı katalizörde doğalgazdan hidrojen eldesinin sağlanması ve yakıt pilinin kullanamadığı âtıl hidrojenin tek başına veya doğalgazla ile karıştırılarak sistemde kullanılmasını sağlanmasıdır. Doğalgazdan hidrojen eldesinin üç adımda gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir. Birinci adım ototermal reformlama (OTR) reaktörü, ikinci ve üçüncü adımlar yüksek ve düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm (SGD) reaktörleri kullanılmasıdır. Yakıt hazırlama sisteminin, bu reaksiyon mekanizmalarını içerecek şekilde, detaylı matematiksel modelinin çıkartılması amaçlanmıştır. Kurulan model ile sistem düzeneğinde elde edilen deney sonuçları karşılaştırılarak önce modelin geçerliliği gösterilmiş ve ardından hem bu model hem de deney ile yakıt hazırlama sisteminin parametrik analizi yapılmıştır. Deney tesisatının kuru mol oranı bazında en az %40 hidrojen ve en çok %1,5 karbonmonoksit içeren bir yakıtı üretilmesi, doğalgazın en az %85 oranla hidrojene dönüştürülmesi ve en az %70 verim ile çalışması hedeflenmiştir. Bu hedefleri sağlayacak en uygun çalışma koşulları hem deneysel hem modelleme sonucu ile tespit edilmiştir.



3. TEORİK ÇALIŞMA

3.1 Giriş

Teorik çalışma, 1kW elektriksel güç eldesini sağlayabilen ve ana ekipmanları Şekil 3.1’de verilen bir yakıt hazırlama sisteminin detay modelinin oluşturulmasını ve modelin çalıştırılarak işletme şartlarının belirlenmesini içermektedir.



Şekil 3.1 : Yakıt hazırlama ünitesi basitleştirilmiş şematığı.

Sisteme yakıt olarak doğalgaz, su ve hava beslenmektedir. Bu sistem, görüldüğü üzere, zincir bir proses içermektedir. Diğer bir deyişle, reaktörlerden birinin ürünü diğerinin beslemesini oluşturmaktadır. Şematikten görüleceği üzere birinci reaktör, yakıt dönüştürücü olarak görev yapan **OtoTermal Reformlama (OTR)** reaktörüdür. İkinci ve üçüncü reaktörler ve karbonmonoksit temizleme adımı olarak göre yapan seri bağlı **Su-Gazı Dönüşüm (SGD)** reaktörleridir. Reaktörlerinin kademeli olmasının sebebi, farklı sıcaklıklar ile farklı reaksiyonların gerçekleştirilmesi ihtiyacıdır. Kaynak incelemesine göre ilk reaktörde giriş sıcaklıkları 400 - 500°C arasındadır. Bu

reaktör girişinde ısıtma ihtiyacı olacağı görülmektedir. Burada şekilde görüleceği gibi her bir reaktanı ısıtmak üzere bir adet su buharı üreticinin ve iki adet ısı değiştiricinin sistemde yer almasına karar verilmiştir. Birinci reaktör çıkışının ise gerçekleşen reaksiyonlardan dolayı 700 - 850°C olduğu literatürden görülmüştür. Devamında gelen SGD reaksiyonları ise 250 - 450°C arasında gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle OTR reaktörü çıkışında bu sefer soğutma ihtiyacı vardır. Burada 3. bir ısı değiştiricinin yer alması gereklidir. Bu ısı değiştiricinin özelliği ise OTR çıkışı ile kendi girişinin ısıtılmasıdır. Bu şekilde sistemdeki atık ısı değerlendirildiğinden sistemin daha verimli olacağı ön görülmüştür. Tasarım buna uygun olacak şekilde yapılmıştır. Yüksek sıcaklık yakıt piline beslenecek gazın CO içeriği kuru bazda en çok %1,5 (mol oranı) olmalıdır. Elde edilen gaz aynı zamanda en az %40 mol oranında hidrojen içermeli ve 1kW elektrik üretimini sağlayan bir yakıt pilini besleyecek debide olmalıdır. Yakıt pilleri genelde %50 verim ile çalışmaktadırlar. Diğer bir deyişle, 2kW kimyasal güce sahip hidrojen gazı ile, 1kW elektrik gücüne sahip bir yakıt pili beslenebilmektedir. Üretilen hidrojenin tamamının yakıt pilinde kullanılmıyor olması sistemde hidrojen fazlasının olması anlamına gelmektedir. Bu hidrojenin depolanması evsel boyuttaki sistemler için pratik olmamaktadır. Hidrojenin ani patlayıcı özelliği olması nedeniyle bacadan doğrudan atımı mümkün olmamaktadır. Bahsedildiği üzere, sistemde yer alan ilk reaktöre beslenen reaktanların en az 400°C'ye ısıtılması gereklidir. Bu ısıtma ihtiyacının bu atıl hidrojenin kullanılması ile sağlanması bu tez çalışmasının konusudur. Bu nedenle sistemde dördüncü bir reaktör olarak bir katalitik yakıcıya yer verilmiştir.

Simülasyonlar ticari bir süreç tasarım programı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan simülasyonlarda iki farklı yaklaşım kullanılmıştır. İlki, katalizörden bağımsız olarak termodinamik denge hali yaklaşımı, ikincisi ise deneylere göre doğrulanmış katalizör kinetik ifade kullanımı yaklaşımıdır. Bu bölümde ilk olarak denge hali kabulü anlatılmıştır. Süreç tasarım programı kullanılarak sistemin akış diyagramı oluşturulmuş ve yakıt hazırlama sisteminin bütün olarak denge hali simülasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu denge hali simülasyonu ile yapılan çalışmayla sistemin fiziği anlatılmış, işletme koşulları ve parametre aralıkları belirlenmiştir. İkinci yaklaşımda, monolit katalizörlerin kimyasına girilerek reaksiyon mekanizmasının kinetik ifadeleri detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Reaksiyon mekanizması kullanılarak oluşturulan

model deney tesisatının kurulumuyla doğrulanmıştır. Bu kinetik model parametrik analizde kullanılmıştır. Bu sonuçlar Bölüm 5’de verilmiştir.

3.2 Süreç Tasarım Programı

Bu tez çalışmasında HYSYS süreç tasarım programı kullanılmıştır. HYSYS ismi, programın yaratıcısı olan Hyprotech firmasının HY ön harfleri ile Systems kelimesinin SYS harflerinin bir araya getirilmesiyle oluşturulmuş bir kısaltmadır. HYSYS programı en basit sistemlerden en komplike fabrikalara kadar detaylı proses tasarımı imkanı sağlayan bir ticari yazılımdır. Pompa, kompresör, farklı reaktör tipleri, distilasyon kolonları, ayırıcılar, ısı değiştiricileri vb. tüm proses elemanlarının ilgili tasarım isterlerinin girilmesi ile akış diyagramı oluşturulabilmektedir. Bu akış diyagramındaki gazlar, sıvılar ve katılar komponentleri oluşturmaktadırlar. Bu komponentler bir akışkan paketi içinde tanımlanırlar. Akışkan paketi sayısız malzemenin termodinamik özelliklerini seçilen hal denklemlerine göre çözümünü sağlayan bir veri bankasının oluşmasını sağlamaktadır. Bu verilere göre akış diyagramında yer alan tüm ekipmanlara giren ve çıkan hatlarının sıcaklıkları, basınçları ve diğer termodinamik özellikleri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalar yapılırken çeşitli kabullerde yapılabilmektedir. Örneğin ısı değiştiricilerde, adyabatik veya ısı kaybının olduğu durumları için analiz yapılabilmektedir. Reaktörlerde denge hali veya reaksiyon kinetiğinin girilmesi ile simülasyon gerçekleştirilebilmektedir.

Hal denklemlerin çözülmesi akışkanların belirtilen sıcaklık ve basınç değerinde özgül hacminin bulunmasını sağlar. Bu hal denklemi olmadan bir sistemin tasarlanması mümkün olmamaktadır. Özgül hacim tespiti ile bir prosesin boyutlandırılması ve fiyatlandırılması sağlanabilmektedir. En bilindik hal denklemi devamdaki ideal gaz denklemidir.

$$pV = nRT \quad (3.1)$$

$$p\tilde{v} = RT \quad (3.2)$$

$$\tilde{v} = \frac{V}{n} \quad (3.3)$$

Bu denklemde p mutlak basınç, V hacim, n toplam mol sayısı, R gaz sabiti ve T mutlak sıcaklığı temsil etmektedir. $\tilde{v}$ ise özgül hacmi göstermektedir.

Van der Waals, 1873 yılında, mükemmel gaz denkleminde göz önüne alınmayan iki etkiyi hesaba katarak, mükemmel gaz hal denklemini iyileştirmeyi amaçlamıştır. Bu etkiler molekülleri birbirine çeken kuvvetler ve moleküllerin kapladığı hacimdir. Van der Waals hal denklemi devamda verilmiştir.

$$p = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2} \quad (3.4)$$

Bu denklemdeki $a/\tilde{v}^2$ terimi moleküller arası kuvvetleri, b terimi ise gaz moleküllerinin birim kütesinin kapladığı hacmi ifade etmektedir. Bu değerler her molekül için farklı değere sahiptir. Çünkü her gazın kendine ait basınç-hacim eğrisinin kritik basınç ve sıcaklık noktasında birinci ve ikinci türevinin sıfır olması üzerinden hesaplanmaktadır. Bu denklem 1949'da Redlich-Kwong, 1972'de ise Soave-Redlich-Kwong hal denklemi ile daha da detaylı hale getirilmiştir. Bu tez çalışmasında bahsi geçen Redlich-Kwong hal denkleminin 1976'da öne sürülen bir varyasyonu olan Peng-Robinson hal denklemi tercih edilmiştir. Peng-Robinson seçilmesindeki sebep çok geniş bir çalışma aralığında çözüm sağlaması ve farklı kimyasal adımları içeren sistemlerde iyi sonuçlar vermesidir. Peng-Robinson denklemi devamda verilmiştir.

$$p = \frac{V}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}(\tilde{v} + b) + b(\tilde{v} - b)} \quad (3.5)$$

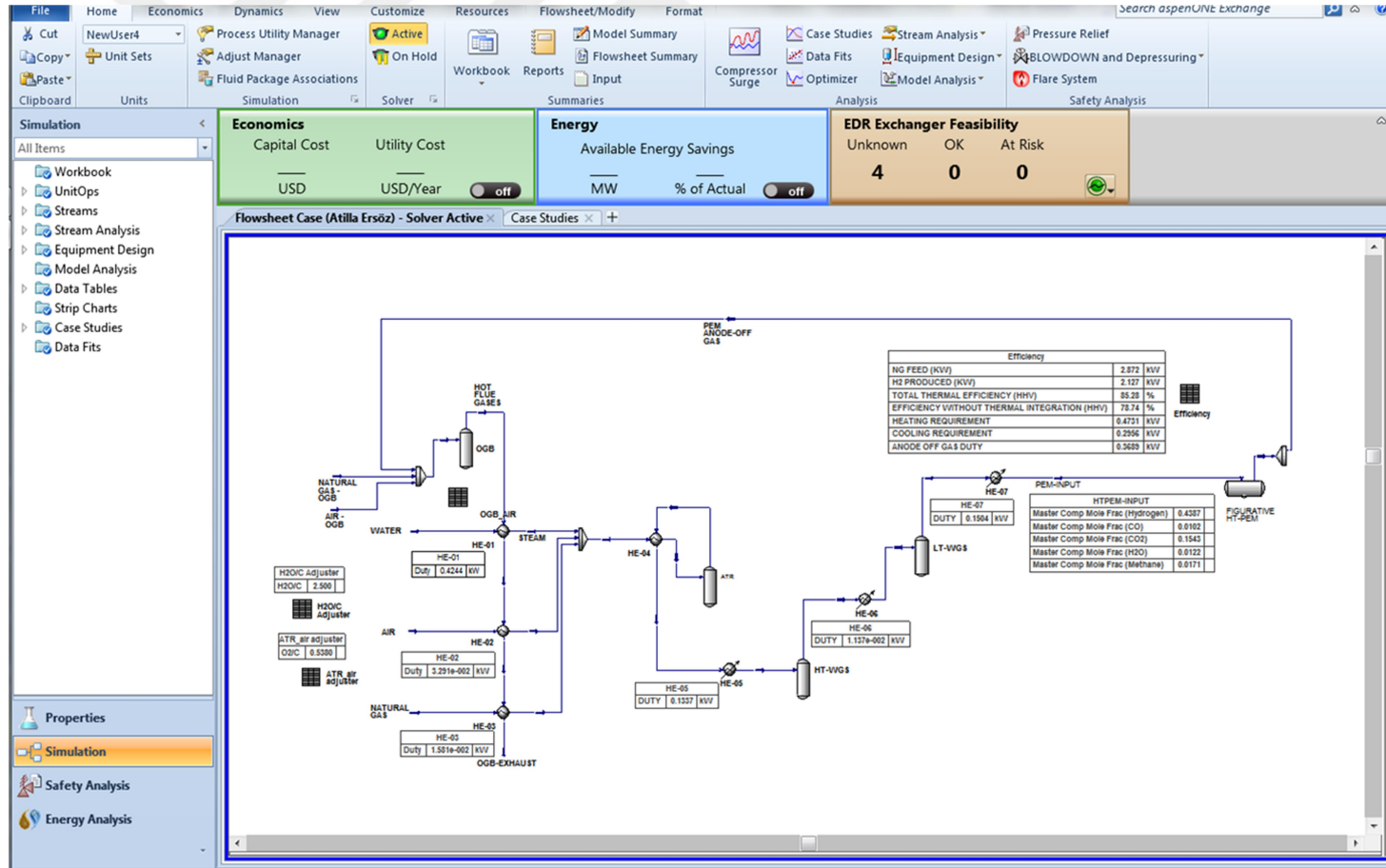
HYSYS programında bir gazın veya karışımın başlangıç giriş değerleri ve gaz içeriği tariflenir. Önce akışkan paketinde yer alan komponentlerin mol veya kütle oranları girilir. Sonrasında reaksiyon, adyabatik veya izotermal koşul ile sıcaklığının, basıncın ve debinin girilmesi ile tüm termodinamik özellikler bu hal denklemi üzerinden hesaplanmaktadır. Reaktan olarak tariflenen tüm su, hava ve doğalgaz hatları için bu tanımlama yapılarak akış diyagramının çalışması sağlanmıştır. Doğalgaz deneylerde kullanılan ve gaz analizi ile ölçülen kompozisyonda programa girilmiştir. Sistem atmosferik çalışacak şekilde ve basınç kaybı ihmal edilerek çözdürülmüştür. Aynı zamanda reaktörler dâhil tüm ekipmanlar adyabatik koşulda çalışacak şekilde modellenmiştir. Isı değiştirici hesaplamalarında, istenirse alan girilerek çıkış sıcaklığının değeri tespit edilebilmekte veya çıkış sıcaklığı sabit bir

değer verilerek ısı değıştiricinin ısı geçiş alanının HYSYS tarafından hesaplanması sağlanabilmektedir. Reaktörlerde ise hesaplamalar, denge hali veya reaksiyon kinetiğı kullanımı ile yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında her iki durum için de çözüm elde edilmiştir. özüm sonuçları ilerde verilmiştir.

3.3 Teorik Analiz Girdileri

Yakıt hazırlama sisteminin çözümü için süreç tasarım programına, yakıt hazırlama sistemi akış diyagramı girilmiştir (Şekil 3.2). Akış diyagramı 1kW elektrik üretimi kapasitesine sahip bir yakıt pilini besleyecek şekilde tasarlanmıştır. Bu kapasitedeki yakıt pilinin literatüre de uygun olarak %80 hidrojen kullanım oranı ile çalıştığı kabul edilmiştir. Hidrojenin alt ısı değeri $1,21 \times 10^8$ J/kg'dır. Bu veriler ile 1kW (1000J/sn) elektrik üretmek için gerekli hidrojen miktarı $1,033 \times 10^{-5}$ kg/sn $((1000)/(0,8 \times 1,21 \times 10^8))$ diğeri birimler de ise 0,037kg/h veya 18,598mol/h olarak hesaplanmıştır. Yakıt hazırlama sisteminin hidrojen dönüşüm veriminin de %80 olduğu ve de bir mol doğalgazdan 2 mol hidrojen elde edildiğı kabul edilerek, gerekli doğalgazın molar debisi 12,1 mol/h $(18,598/2/0,8)$ veya eşdeğer hacimsel debisi $0,286 \text{ m}^3/\text{h}$ olarak hesaplanmıştır. Simölasyon programına bu değeri girilmiştir.

Benzer hesaplamalar katalitik yakıcı için de gerçekleştirilmiştir. Bu yakıcının amacı, yakıt pilinde kullanılamayan hidrojenin sistem içinde yakılmasını sağlayarak ototermal reformlama reaktörü giriş hattının ön ısıtma ihtiyacını karşılamaktır. Yakıt pilinin kullanacağı hidrojen miktarı %80 hidrojen kullanım oranı ile 18,598mol/sa olarak hesaplanmıştır. Geri kalan olan %20'lik kısım yani 4,65mol/h katalitik yakıcıda yakılacak miktar olarak belirlenmiş ve programa bu hidrojen debisi girilmiştir.



Şekil 3.2 : HYSYS ile oluşturulan yakıt hazırlama sistemi akış diyagramı.

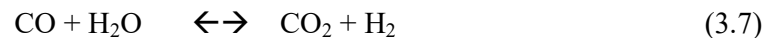
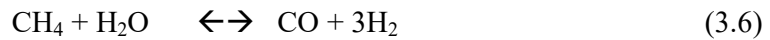
Aynı zamanda, deneysel düzende parametrik analiz yapılması hedeflenmektedir. Bölüm 2’de verilen kaynak araştırması sonucunda belirlenen parametreler reaktör giriş sıcaklıkları, ilk reaktöre beslenen su buharı miktarının (molar) reaktöre beslenen toplam karbon miktarına oranı; H_2O/C ve de gene ilk reaktöre beslenen oksijeninin (molar), reaktöre beslenen toplam karbona (molar) oranı; O_2/C ’dır. Adyabatik olarak çalıştırılan reaktörlerde giriş sıcaklığın değiştirilmesi katalizör kinetiğini hızlandırıp yavaşlatabileceği için sistem tasarımlarında muhakkak incelenmektedir. Literatürden giriş sıcaklıklarının ilk reaktör için 350 – 500 °C, yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm için 300 - 400°C ve düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm için ise 200 - 300°C olduğu görülmüştür. H_2O/C oranının çalışma aralığı 1,5 ile 3,0 olarak rapor edilmiştir. Bu oran genel olarak alt seviye olarak 1,4 civarında tercih edilmektedir. Altında katalizör üzerinde Boudouard reaksiyonları tetiklenmekte ve karbonlaşma nedeniyle reaktörlerde tıkanıklık yaşanmaktadır. Bu tez çalışmasında H_2O/C oranı 1,5 ile 4,0 aralığında çalışılmıştır. Oksidasyon reaksiyonunda oksijenin karbona oranı (O_2/C) çok kritiktir. Literatür, O_2/C oranının 0,5 tutulmasının hidrojen eldesi açısından en uygun olduğu rapor edilmektedir. 0,5 değeri aşıldıktan sonra hidrojenin oksijen ile reaksiyonun artışı rapor edilmiştir. Bu nedenle bu oran 0,6 üzerine çıkarılmamaktadır. Ancak değer aralığı daha da geniş tutularak 2,0 oranına sahip olacak şekilde hava debisi hesaplamaları yapılmıştır. Programa bu değerlere uygun hava ve su debileri girilmiştir. Süreç tasarım programı girdileri devamdaki Çizelge 3.1’de verilmiştir.

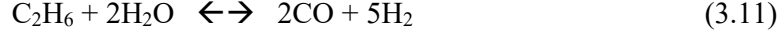
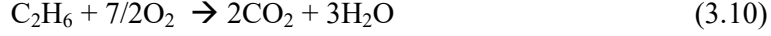
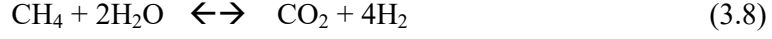
Çizelge 3.1 : Ototermal reformlama reaktörü model girdileri.

Program Girdileri	Parametreler
Doğal gaz molar debisi, kmol/h	0,0121
Oksijen / Karbon (O_2/C), molar bazda	0,0 – 2,0
Reaktör Giriş Sıcaklığı, °C	200 – 1500
Giriş su buharı / Toplam Karbon (H_2O/C), molar bazda	1,5 - 4,0

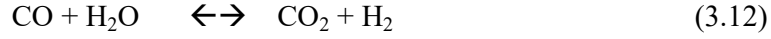
Sistemde yer alan 4 reaktör içinde reaksiyon adımları girilerek teorik çalışma gerçekleştirilmiştir. Analizde kullanılan tüm reaksiyonlar devamda verilmiştir.

1. Reaktör: OTR reaktörü





2. ve 3. reaktörler: SGD reaktörleri



4. reaktör: Katalitik yakıcı



3.4 Katalizör Kinetiğinden Bağımsız Kimyasal Denge Hali Teorik Analizi

3.4.1 Kimsayal denge hali tarifi

Çalışmalara katalizörden bağımsız denge hali çözümlemeleri ile başlanmıştır. Bu analizdeki amaç, termodinamik olarak sistemin nasıl davrandığının tespiti, üst ve alt çalışma sınırlarının belirlenmesi ve reaksiyonların kimyası hakkında ön bilgi sahibi olmaktır. Bu çalışma sonuçları deney tesisatı kurulumuna girdi sağlamış ve aynı zamanda, deneyler esnasında beklenebilecek sıcaklık ve kompozisyon değerleri öngörülebilmektedir.

Denge hali çalışması Gibb's serbest enerjisindeki değişimin, çözümleme ile sıfıra yaklaştırılması ile yapılabilmektedir. Bu çözüm için sayısız reaksiyon tanımlanabilmektedir. Çözümleme sonucunda tüm hatların termodinamik özellikleri, sıcaklıkları, debileri v.b. ile yakıt dönüşüm oranı, reaksiyon denge sabitlerinin değerleri gibi veriler elde edilmektedir.

Sabit basınçta ve adyabatik bir sistem için kimyasal denge, entropi değerinin en yüksek değerinde olması ya da Gibb's enerjisi değişiminin sıfır olması ile

tanımlanmaktadır. Reaksiyon için mükemmel gaz kabulü ile Gibb's enerjisindeki değişimi devamdaki gibi tanımlanabilmektedir.

$$\Delta G_{reaksiyon}(T, P) = \sum_{i=1}^J n_i \bar{g}_i(T, P) = \sum_{i=1}^J n_i v_i (\bar{g}_i^*(T) + R_u T \ln P_i) \quad (3.16)$$

$$\Delta G_{reaksiyon}(T, P) = \Delta G_{reaksiyon}^*(T) + R_u T \ln P_i^{v_i} \quad (3.17)$$

$\Delta G_{reaksiyon}$: Reaksiyonun Gibb's enerjisi değişimi, kJ/kmol

n_i : molar akış hızları i, kmol/s

$\bar{g}_i$: i bileşeninin verilen sıcaklık ve basınçtaki Gibbs serbest enerjisi, kJ/kmol

g_i^0 : i bileşeninin verilen sıcaklık ve 1 atm basınçtaki Gibbs serbest enerjisi, kJ/kmol

R_u : Evrensel gaz sabiti, 8,314 kJ/kmol-K

T : Reaksiyon sıcaklığı, K

P_i : i bileşenin kısmi basıncı, atm

v_i : Stokiyometrik katsayı

f_i^0 : i bileşenin 1 atm'deki fugasitesi

J : Toplam bileşen sayısı

Süreç tasarım programında denge sabiti sıcaklığın ve de standart hal Gibb's enerjisinin bir fonksiyonu olarak hesaplanmaktadır. Bu denge sabiti (K) denklem 3.17'nin sıfıra eşitlenmesi ile ifade edilir ve denklemini devamda verilmiştir:

$$K = P_i^{v_i} = \exp \left(- \frac{\Delta G_{reaksiyon}^*}{R_u T} \right) \quad (3.18)$$

Süreç tasarım programı, denklem 3.16'nin sıfır olmasını sağlayarak ürünlerinin verilen reaksiyon denkleminde göre oluşmasını sağlamaktadır. Örneğin su-gazı dönüşüm reaksiyonunda bir mol karbonmonoksit bir mol su buharı ile tepkimeye girerek bir mol karbondioksit ve bir mol hidrojen gazı oluşmasını sağlamaktadır. Programa, bu reaksiyonun tanımlanması için, kompozisyon, sıcaklık, debi ve basınç değerleri vermektedir. Bu tanımlardan sonra, program Peng-Robinson hal denklemini kullanarak reaktör çıkışında hangi ürün konsantrasyonunda ve hangi

sıcaklıkta Gibbs serbest enerjisi değişiminin sıfır olacağını hesaplamaktadır. Bu sayede denge durumu için reaksiyon çözümü elde edilmiş olmaktadır.

Yakıt hazırlama sistemin, katalizörden bağımsız tamamen dengeye dayalı teorik analizle sağlıklı değerlendirilebilmesi için devamdaki kriterler belirlenmiştir.

1. Ototermal reformlama reaktörü çıkış sıcaklığının en yüksek 850°C olması: Monolit yapıli katalizör bu sıcaklığın üzerinde bozulmaya başlayarak kullanılamaz hale gelmektedir.
2. Yakıt piline beslenecek gazın kuru bazda en az %40 (molar) hidrojen içermesi: Yakıt pilinin sağlıklı çalışması için gerekli olan en düşük hidrojen seviyesidir.
3. Ototermal reformlama reaktörü çıkışındaki karbonmonoksit mol oranının kuru bazda en çok %10, yakıt piline beslenecek gazda ise en çok %1,5 olması: Karbonmonoksit gazının istenen düzeyden fazla olması yakıt pilini zehirlenmektedir.
4. Yakıt dönüşüm yüzdesinin en düşük %85 olması

Mol oranı; çıkışta elde edilen ürün bileşenlerinden herhangi birinin mol sayısının toplam elde edilen gazın mol sayısına bölünmesidir. Tüm çalışmada kuru bazda verilmiştir.

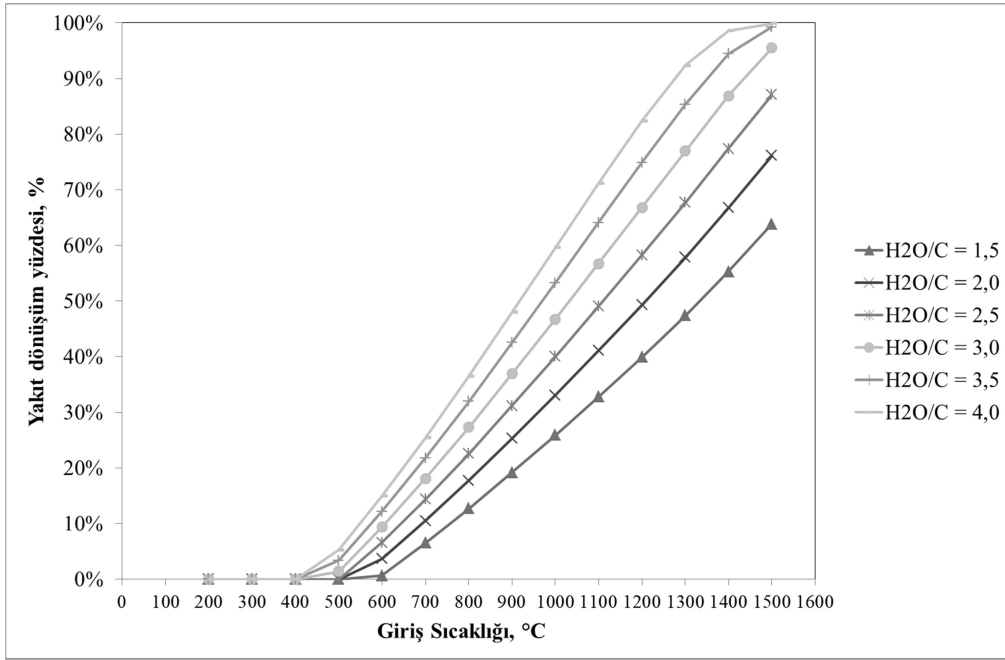
3.4.2 Kimyasal denge hali teorik analiz sonuçları

Teorik analize önce su buharı ile reformlama reaksiyonun incelenmesi ile başlanmıştır. İlk çalışmada, giriş sıcaklığının farklı su buharı/karbon oranlarındaki yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi incelenmiştir. Yakıt dönüşüm miktarı denklem 3.19'da verilen formüle göre hesaplanmış. dönüşen doğalgazın molar debisinin girişteki doğalgazın molar debisine oranlanması ile bulunmuştur.

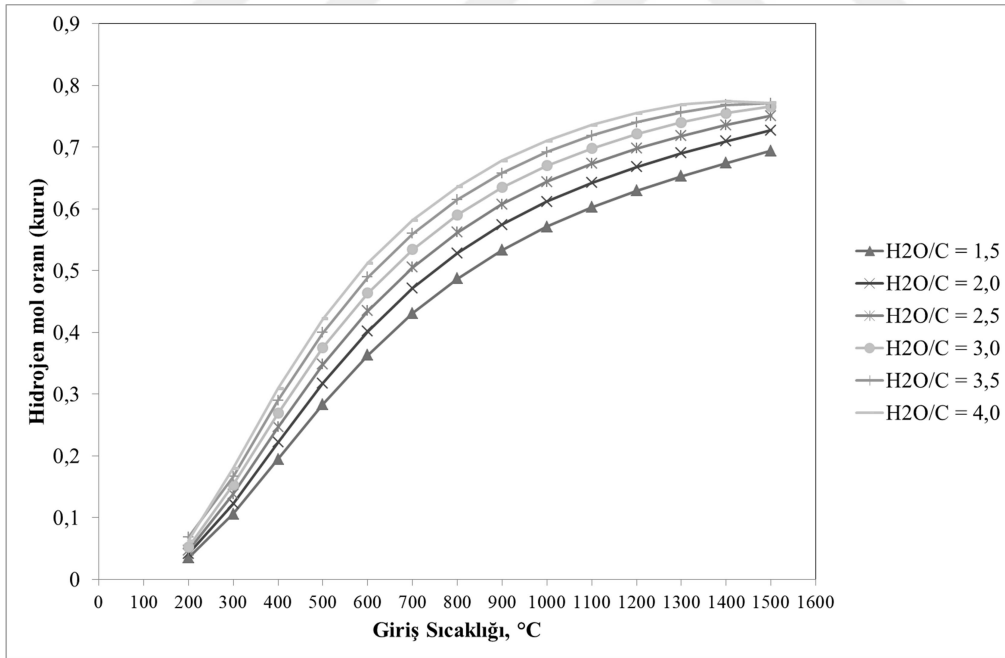
$$\%X_{DG} = \frac{n_{DG,OTR,giris} - n_{DG,OTR,çikis}}{n_{DG,OTR,giris}} \times \%100 \quad (3.19)$$

Şekil 3.3'te verilen grafikte, 400°C giriş sıcaklığından itibaren yakıt dönüşümünün eksponansiyel bir eğim ile arttığı görülmüştür. Ancak giriş sıcaklığı katalizörün en üst dayanma sıcaklığına getirildiğinde dâhil, yakıt dönüşüm yüzdesi ancak %30 mertebelerine ulaşabilmiştir. Sıcaklık 1500°C'ye kadar çıkarıldığında ise %90 ve üzerinde bir dönüşüm görülmüştür.

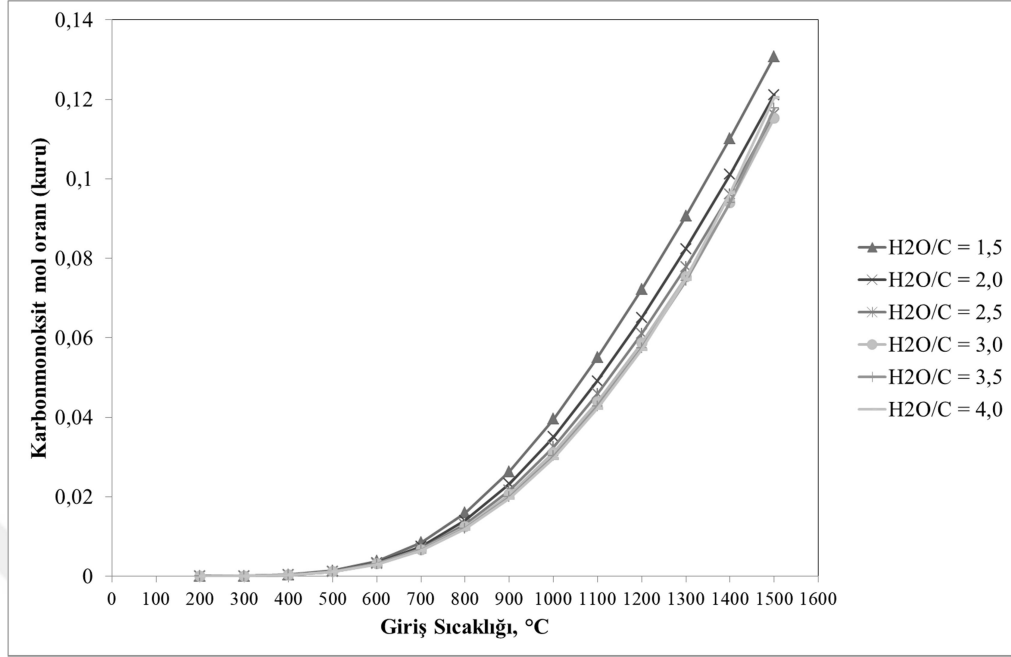
Giriş sıcaklığına göre hidrojen mol oranı ve karbonmonoksit mol oranı değişimleri Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. Yakıt dönüşüm yüzdesi değişimine paralel olarak, hem hidrojen hem karbonmonoksit mol oranları sıcaklık artıkça artmıştır. Hidrojen 800°C'den sonra azalan bir ivme gösterirken karbonmonoksit hep eksponansiyel bir artış göstermiştir. Yakıt dönüşüm yüzdesi değişiminde olduğu gibi ancak 1500°C civarlarında istenen değerlere ulaşmıştır. Bu sıcaklık değeri işletme, sistem verimi ve malzeme dayanımı açısından makul bir değer değildir. Bu nedenle katalizör kullanılarak giriş sıcaklığının düşürülmesinin önemi bir daha ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu grafiklere ilave olarak Şekil 3.6'da verilen giriş sıcaklığına karşın çıkış sıcaklığı değişimi grafiğinden de görüleceği üzere, su buharı reformlama reaksiyonu endotermik bir reaksiyondur. Diğer bir değişle, reaksiyon ortamdan ısı çekmiş ve bu nedenle çıkış sıcaklıklarının besleme sıcaklıklarına göre düşük olmuştur. Reaktanların besleme sıcaklığı 1500°C'ye kadar getirildiğinde, su buharı/karbon oranları artırılrsa da çıkış sıcaklıklarının aynı değerlerde kaldığı görülmüştür. Örneğin 800°C için tüm su buharı/karbon oranlarında çıkış sıcaklığı 467°C olmuştur. Bu noktada dönüşüm ise %12 ($H_2O/C = 1,5$) ile %36 ($H_2O/C = 4,0$) arasında değişmiştir. Giriş sıcaklığı 1000°C yapıldığında çıkış sıcaklığı 526°C sabitlenirken dönüşüm %26 ($H_2O/C = 1,5$) ile %60 ($H_2O/C = 4,0$) aralığında olmuştur. Her bir giriş sıcaklığında, su buharı/karbon oranı artıkça yakıt dönüşümünün artması ancak çıkış sıcaklıklarının sabit kalması, su buharı reformlamada giriş sıcaklığının su-buharı karbon oranına göre daha belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Reaksiyon asıl olarak sıcaklıkla tetiklenmektedir.



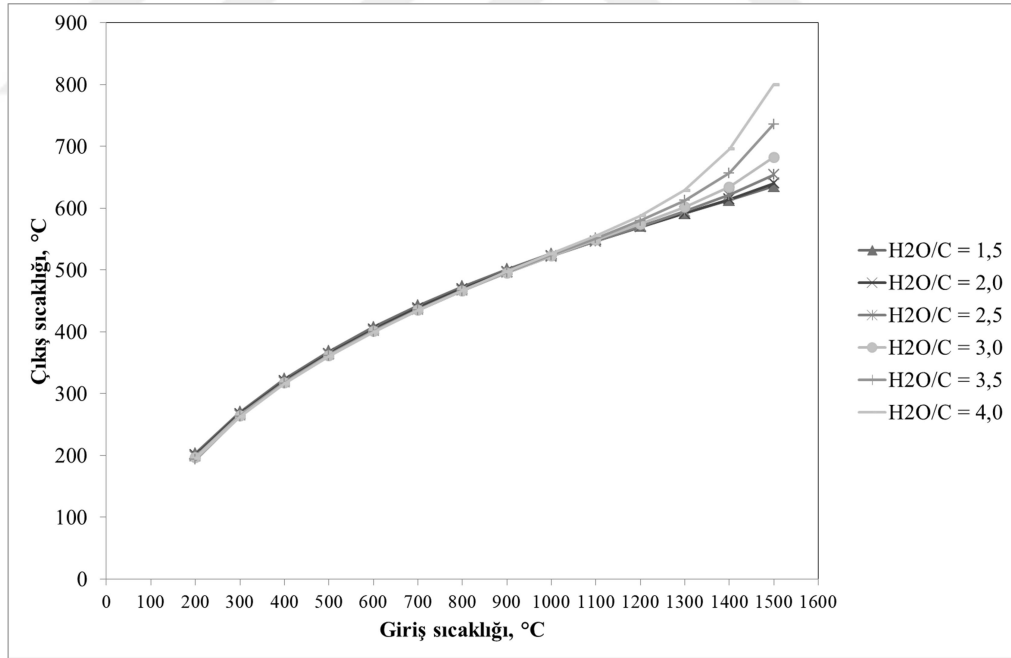
Şekil 3.3 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi.



Şekil 3.4 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi.



Şekil 3.5 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi.



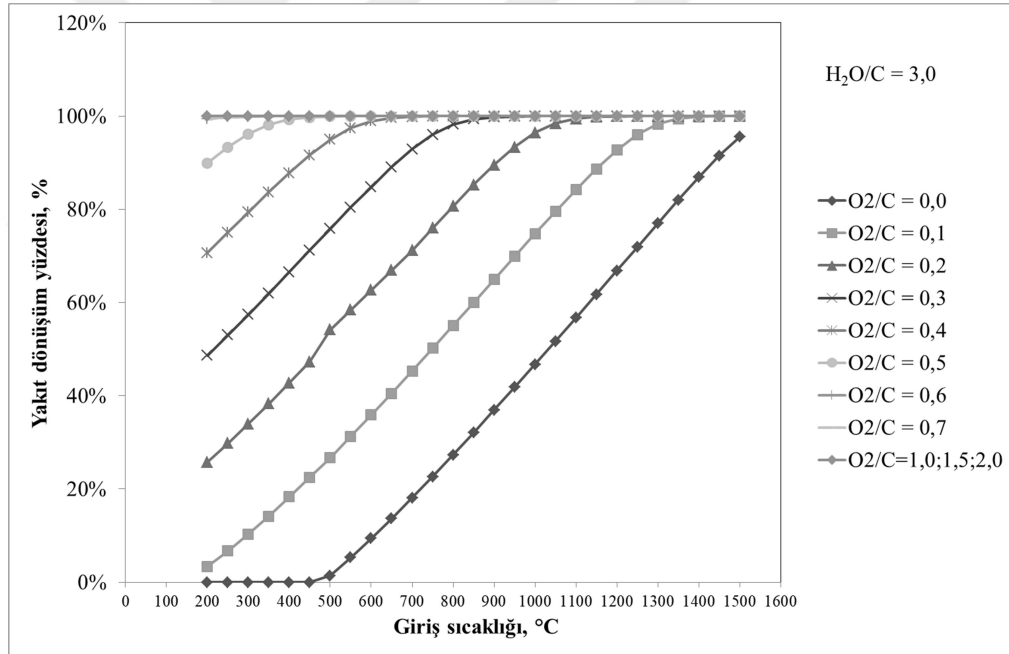
Şekil 3.6 : Su buharı reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi.

İlk analiz sonucunda, su buharı reformlama reaksiyonun ancak monolit katalizörün dayanma sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta bir ısı kaynağının olması durumunda tercih edilebileceği görülmüştür. Bu sıcaklıklar pratikte uygulanabilir de değildir. Su buharı reformlama reaksiyonuna yanma adımının dâhil edilmesiyle ototermal

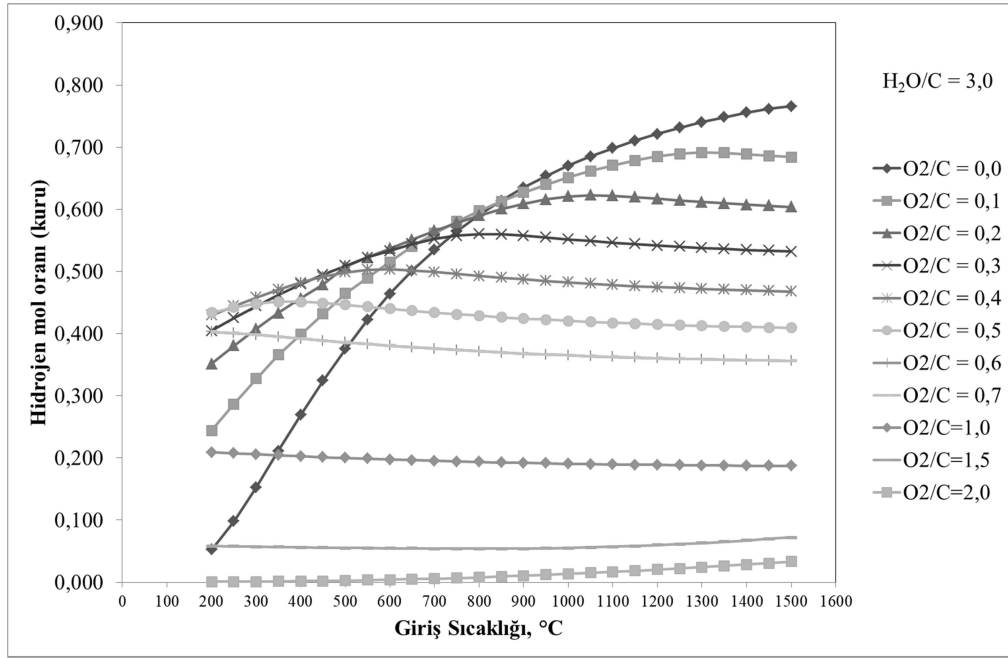
reformlama reaksiyonu elde edilmektedir. Terimdeki oto ön eki kendi sıcaklığını kendisi dengeleyebilen anlamındadır. Diğer bir deyişle, reaktöre gönderilen oksijen ile doğalgazın bir kısmının yakılmasını sağlanmaktadır. Ekzotermik olan yanma reaksiyonu endotermik olan ve yüksek sıcaklık isteyen su-buharı reformlama reaksiyonunun sıcaklığını dengelemektedir. Devamda bu reaksiyon için yapılan teorik analiz sonuçları verilmiştir.

Ototermal reformlama için ilk önce sabit su buharı/karbon oranında, giriş sıcaklığının ve farklı oksijen/karbon oranlarının yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi incelenmiştir (Şekil 3.7). Su buharı ile reformlama sonuçlarına dayanarak su buharı/karbon oranı 3,0 olarak seçilmiştir. Daha yüksek oranlar, çıkış sıcaklıklarında dengesizlik olması nedeniyle tercih edilmemiştir (Şekil 3.6). Çalışılan oksijen su buharı/karbon oranı 0 ila 2,0 aralığındadır. Bu değer in sıfır olduğu koşul, aslında bir önceki çalışmada anlatılan sadece su buharı reformlama reaksiyonun aktif olduğu durumdur. Beklenildiği üzere reaksiyon ancak 500°C’den sonra başlamış ve dönüşüm ancak 1500°C’lerde %100 olabilmektedir. Örneğin en düşük sıcaklık olan 200°C’de %3,4 ile başlayan yakıt dönüşümü O_2/C 0,5 değerine geldiğinde %89,9 olmuştur. Bu değerde ve 400°C giriş sıcaklığında yakıtın neredeyse tamamının dönüştüğü görülmüştür. Bu durum literatürde de tavsiye edilen O_2/C oranının 0,5 tercih edilmesi koşuluna da uygundur. Ancak yine de bu çalışmada literatürde öne sürülen 0,6 ve üzerindeki durum için yanma reaksiyonları daha aktif hale gelir savının da incelemesi yapılmıştır. 0,6 ve üzerindeki değerlerde yakıt dönüşüm yüzdesi hemen %100 olmuştur. Bu yanma reaksiyonun su buharı reformlamaya göre daha aktif hale gelmesinden kaynaklanabilir. Bu durumun açıklığa kavuşturulabilmesi için, H_2 ve CO mol oranları değişimine bakılmıştır. Şekil 3.8’ de hidrojen mol oranının sıcaklığa ve oksijen/karbon oranına göre değişimi incelenmiştir. Hidrojen oksijenin reaktöre verilmesi ile 200°C’de hemen oluşmuştur. Hidrojen, düşük O_2/C oranlarında sıcaklıkla beraber artmış; O_2/C oranı 0,4 ve 0,7 arasında iken neredeyse sabit değerde kalmış; 0,7 değerinden sonra azalmış ve O_2/C oranı 2,0 olduğu durumda neredeyse sıfırlanmıştır. Bu grafik O_2/C oranının 0,7 üzerine çıkarılmasıyla yanma reaksiyonlarının daha aktif hale geldiğini göstermektedir. Ototermal reformlama açısından, O_2/C oranının 0,3 ile 0,7 arasında olması ve giriş sıcaklığının en çok 600°C’ye çıkarılması en uygun koşullar olarak görülmektedir. Şekil 3.9’da verilen karbonmonoksit değişim grafiğinde ise sıcaklık ve O_2/C oranı ile artan bir mol oranı

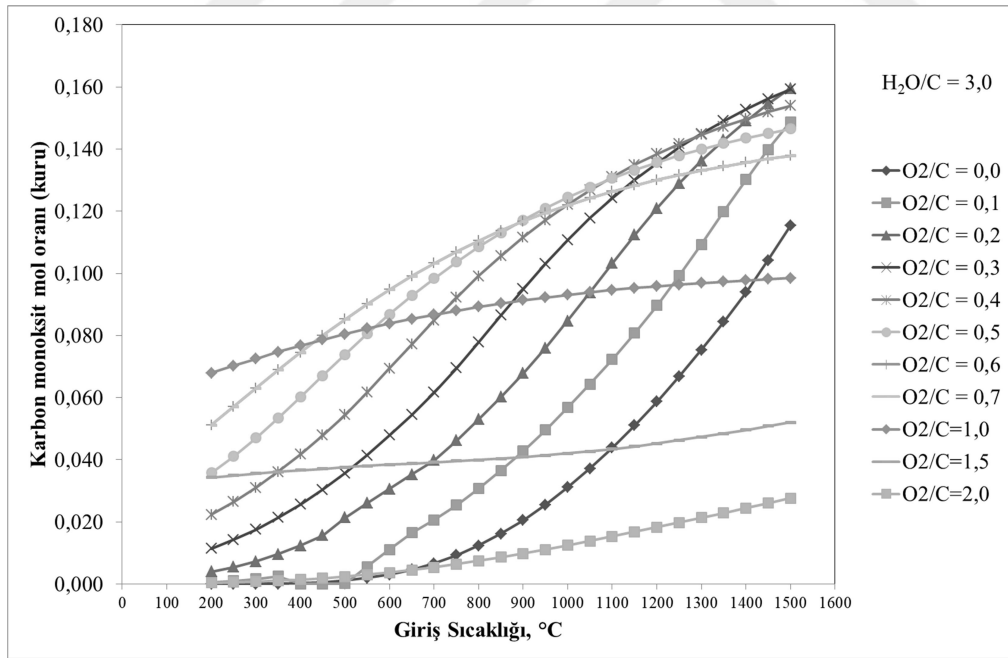
değişimi gözlemlenmiştir. Bu denge haline dayalı teorik analizde O_2/C oranının literatürde önerilen şekilde en çok 0,5 değerinde kullanılması uygun görülmüştür. Çünkü, ototermal reformlama açısından hidrojen mol oranı değişimi incelenecek olursa, bu değerden sonra hidrojen %40 değerinin altına inmektedir ve bu yakıt pilinin istemediği koşuldur. Bu aşamada yeniden CO mol oranı değişim grafiği incelenecek olursa O_2/C değeri 0,5'te ve giriş sıcaklığı $600^\circ C$ iken CO mol oranının %8,2 olduğu ve bu değer yakıt pili çalışmaları için uygun olduğu değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasında literatürde önerilen şekilde O_2/C oranının 0,3 altında kullanılmaması uygun bulunmuştur. Bu denge haline dayalı teorik analizde O_2/C oranının en az 0,3 ve en çok 0,5 değerinde kullanılması uygun görülmüştür. Bu oranlara uygun olarak deney tesisatı tasarlanmış, ekipmanlar seçilmiş ve deneyler bu değerlere uygun olarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.7 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının yakıt dönüşüm yüzdesine etkisi.

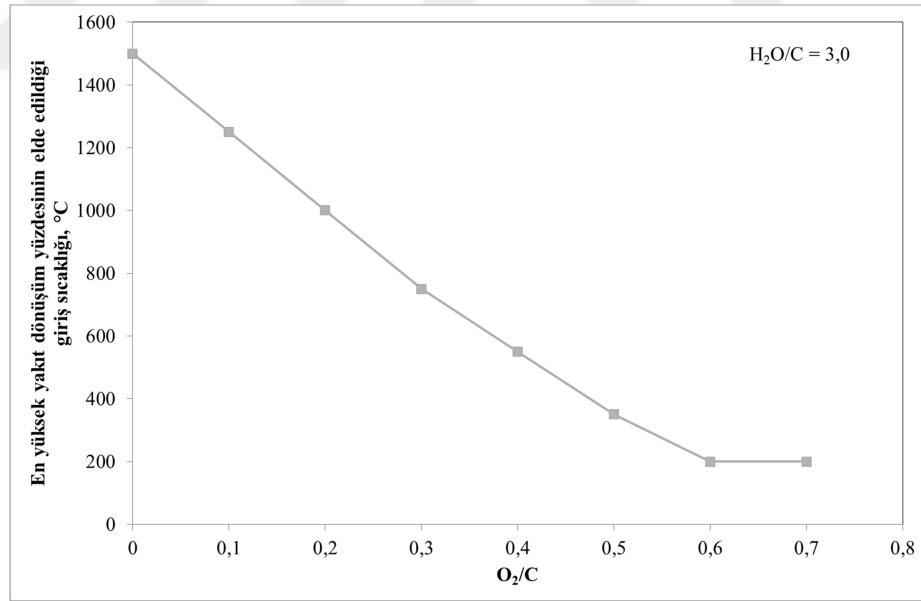


Şekil 3.8 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi.



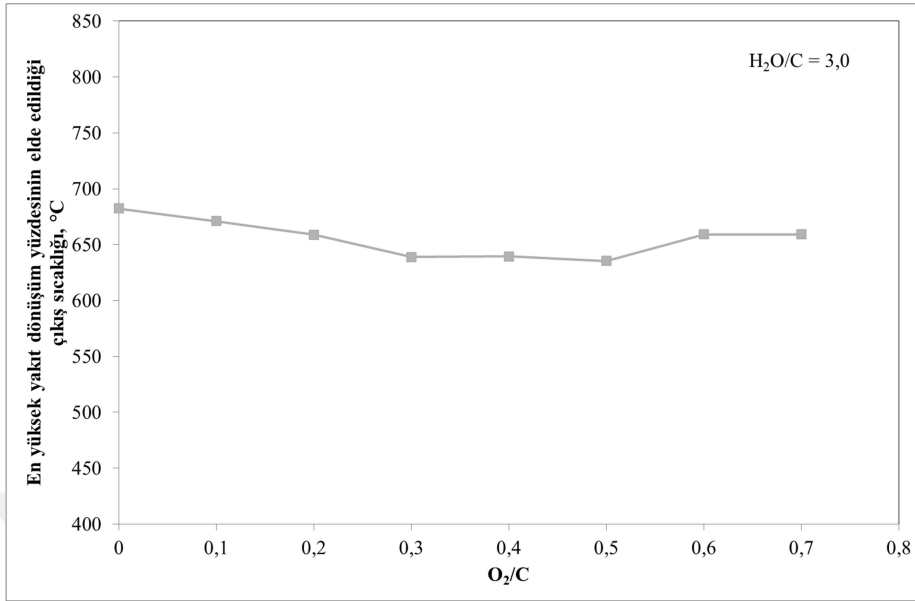
Şekil 3.9 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, giriş sıcaklığının ve oksijen/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi.

Her bir O_2/C oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olmasını sağlayan giriş sıcaklıkları Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Bu analizde, O_2/C oranı en çok 0,7 olarak gösterilmiştir. O_2/C oranının sıfır olduğu durum su buharı ile reformlama halini göstermektedir. Su buharı reformlama reaksiyonu ancak $1500^\circ C$ 'de istenen dönüşüme ulaşabilmektedir. Katalizör ile bu sıcaklık düşürülse de ancak yüksek sıcaklıklı bir ısı kaynağının olması durumunda tercih edilebilmektedir. Reaktöre oksijen verilmesi ile beraber, ototermal reformlama reaksiyonu devreye girmiş ve giriş sıcaklıklarında oldukça dramatik bir düşüşün elde edilebileceği açıkça görülmüştür. CO mol oranı seçiminde O_2/C oranının en az 0,3 olması gerektiği sonucuna varılmıştı. Giriş sıcaklığı grafiği incelendiğinde ise O_2/C oranı 0,3'de iken sıcaklığın $700^\circ C$ mertebelerinde olduğu görülmüştür. Bu halen oldukça yüksek bir sıcaklıktır. Giriş sıcaklığın mümkün olduğunca düşük değerde olması, reaktanların ısıtılması için gerekli olan ısı yükünü azaltacaktır. Isı yükünün düşük tutulabilmesi, tüm sistemin verimini artıracığı için özellikle O_2/C oranın 0,5 olmasının uygun olduğu görülmektedir.



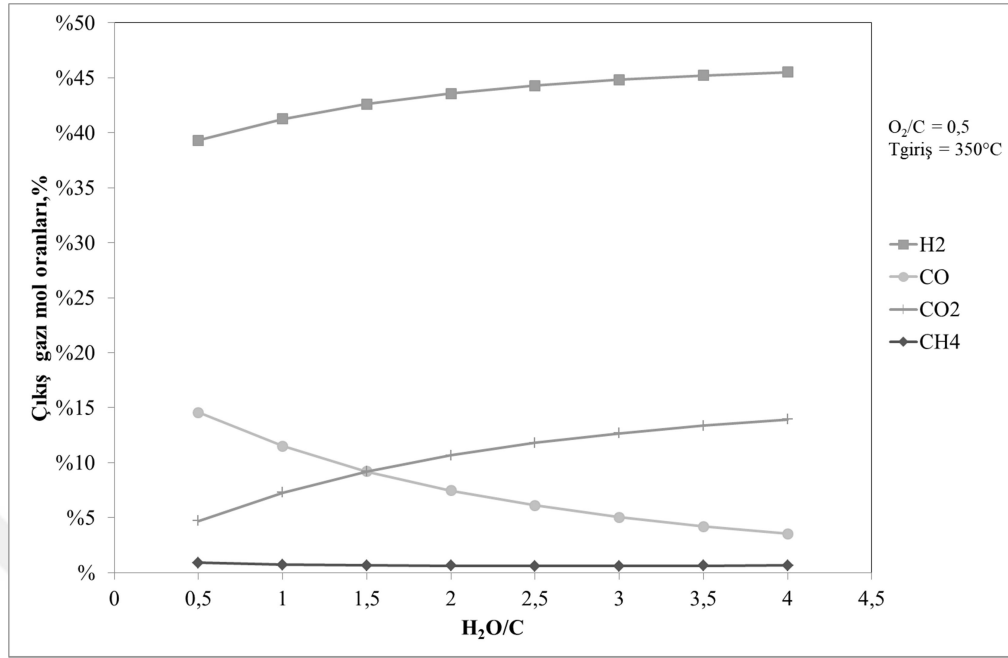
Şekil 3.10 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, her bir oksijen/karbon oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olmasının sağlandığı giriş sıcaklıkları.

Çıkış sıcaklıklarındaki değişim değerlendirilecek olursa (Şekil 3.11), her bir O_2/C oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olmasını sağlayan giriş sıcaklıklarının tamamında $630 - 680^\circ C$ arasında bir çıkış sıcaklığının olduğu görülmüştür. Bu sıcaklık mertebesi katalizörlerin çalışması açısından da uygundur.



Şekil 3.11 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, her bir oksijen/karbon oranı için yakıt dönüşüm yüzdesinin %100 olduğu durumdaki çıkış sıcaklıkları.

Seçilen 0,5 oksijen/karbon oranında su-buharı karbon oranının ototermal reformlama reaksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu koşuldaki giriş sıcaklığı 350°C olarak alınmış (Şekil 3.10) ve su buharı/karbon oranı 0,5 ile 4,0 arasında değiştirilerek çözümleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde (Şekil 3.12), su buharı/karbon oranında yapılan değişimin dönüşüm verimini çok etkilemediği görülmüştür. Hidrojen mol oranı, su buharı/karbon oranı artıkça yumuşak bir eğim ile istenen şekilde artmıştır. Ancak karbonmonoksit ve karbondioksit arasındaki su-gazı dönüşüm reaksiyonundan dolayı ters bir şekilde değişim olduğu görülmüştür. Örneğin su buharı/karbon oranı 1,5 iken karbonmonoksit mol oranı %9,2 olarak hesaplanırken, su buharı/karbon oranı 3,0 alındığında bu oran %5,0'e düşmüştür. Reaktör çıkışında karbonmonoksitin azalması istendiğinden su buharı/karbon oranının 3,0 civarında olması hesapla uygun bulunmuştur. Bu değer için çıkışta metan mol oranı sıfır olmuş ve tam dönüşüm elde edilebilmiştir. Elde edilen en yüksek hidrojen molar debisi 0,0309kmol/h olmuştur ki bu değer 1kWe güce sahip bir yakıt pilini rahatlıkla besleyebilmektedir.

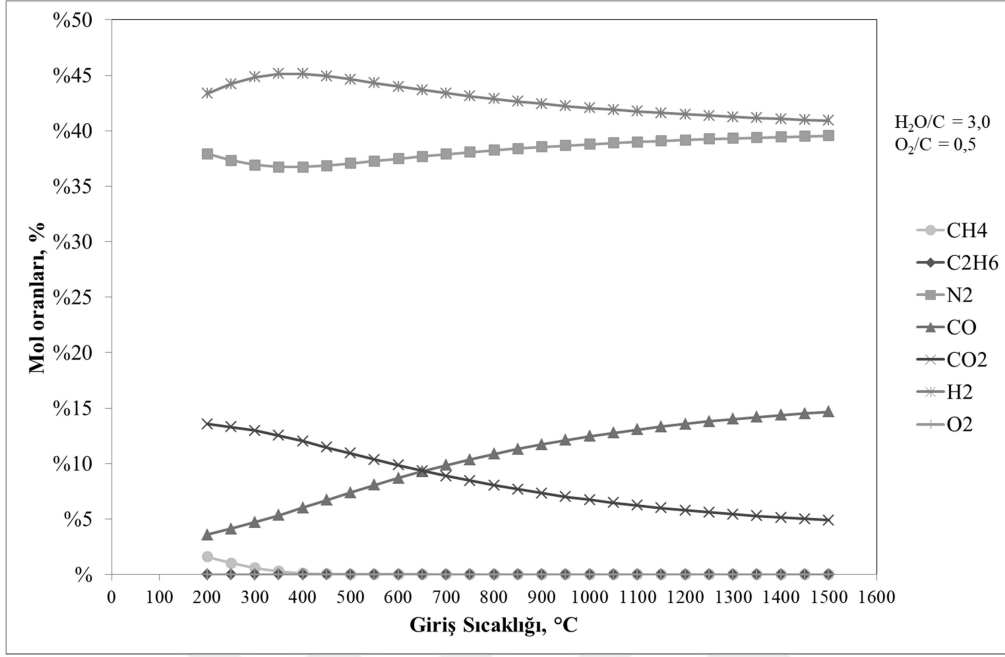


Şekil 3.12 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, $T_{giriş}=350^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde H_2O/C değerinin çıkış gazı mol oranlarına etkisi.

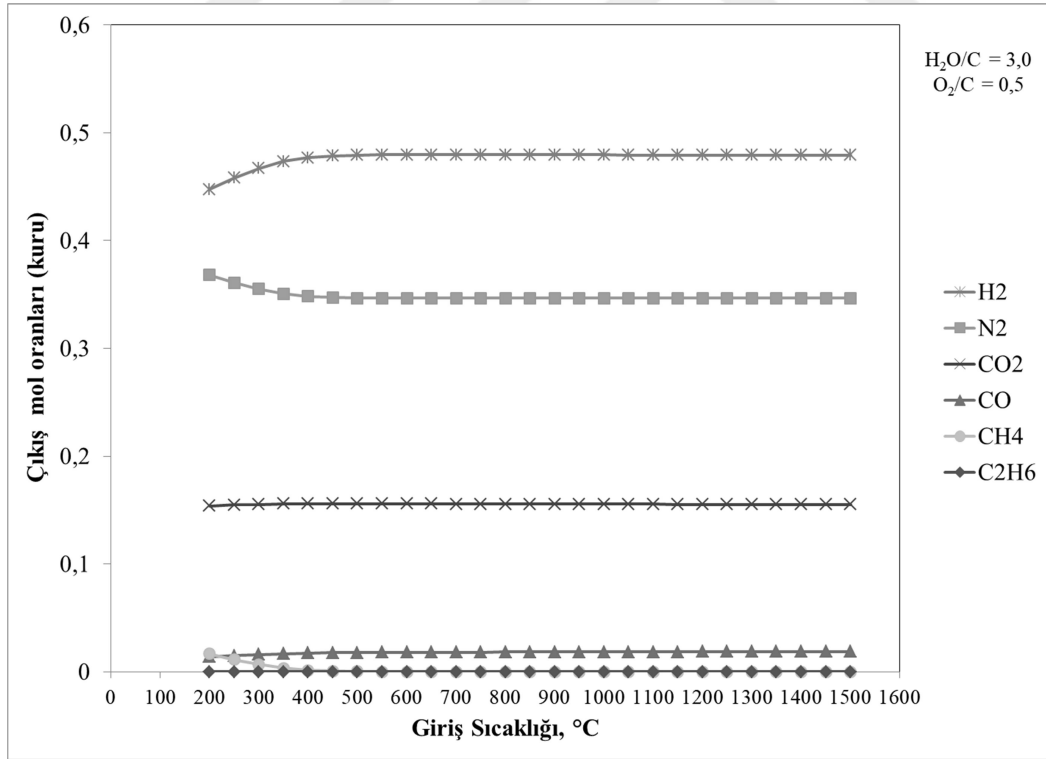
Seçilen $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$ değerlerinde, giriş sıcaklığına bağlı olarak elde edilen çıkış gazları mol oranları Şekil 3.13'te verilmiştir. Oksijenin bu oranda bulunması halinde sıcaklığın özellikle karbonmonoksit miktarına etkisi olduğu görülmüştür. Karbonmonoksit istenmeyen bir yan üründür ve yakıt hazırlama sisteminden sonra kullanılacak olan yakıt piline zehir etkisi yaratmaktadır. Diğer bileşenler için ise özellikle $350^{\circ}C$ ve üzerinde mol oranların neredeyse sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu çalışmada belirleyici hususun karbonmonoksit mol oranı olduğu tespit edilmiştir.

Bu bölümde sunulan çalışma neticesinde uygun parametreler O_2/C oranı 0,5, H_2O/C oranı 3,0 ve OTR reaktörü en yüksek giriş sıcaklığı $600^{\circ}C$ olarak belirlenmiştir.

Tüm sistem için seçilen O_2/C oranı 0,5 ve H_2O/C oranı 3,0 için, su-gazı dönüşüm reaktörleri de çalıştırılarak sistemin komple denge üzerinden analizi gerçekleştirilmiştir. Giriş sıcaklığına bağlı mol oranları değişimi Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Denge hali çalışmasına göre OTR reaktörü giriş sıcaklığının $400^{\circ}C$ olması uygun görülmüştür. Bu koşulda hidrojen mol oranı %48, karbonmonoksit mol oranı ise %1,5 olmuştur. Bu koşullar göz önüne alınarak yakıt hazırlama sistemi deney tesisatı tasarımı ve kurulumu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma detaylı olarak Bölüm 4'te verilmektedir.



Şekil 3.13 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, $H_2O/C=3,0$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde giriş sıcaklığının çıkış gazı mol oranlarına etkisi.

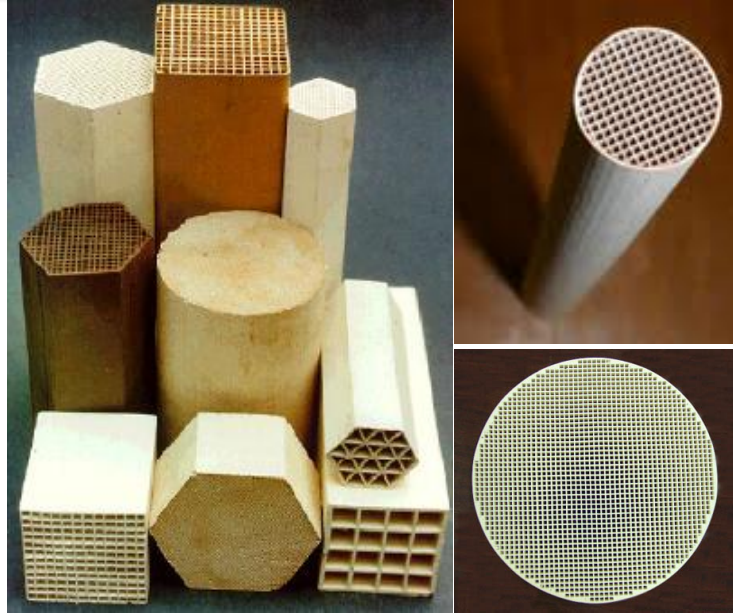


Şekil 3.14 : Tüm sistem denge hali analizinde, $H_2O/C=3,0$ ve $O_2/C=0,5$ sabit değerlerinde giriş sıcaklığının çıkış gazı mol oranlarına etkisi.

3.5 Katalizör Kinetiğine Bağlı Teorik Analiz

Monolit katalizör, birbirlerine paralel olarak yerleştirilmiş, yüzeyleri katalizör kaplı, çok ince (1-2 mm) kanallardan meydana gelmiş bal peteği (honeycomb) görünümlü bir yapıya sahiptir (Şekil 3.15). Bu kanallar dairesel, dikdörtgen veya üçgen yapıda olabilirler. Monolit kanalların sağladığı avantajlar devamdaki gibi sıralanabilir [67]:

- Monolit kanallarda, yüksek miktarda akışkan geçişlerinde bile, basınç düşüşü çok az olmaktadır.
- Monolit kanallarda reaktanların ürünlerle karışması çok düşük oranda olmaktadır. Bu durum, yüksek ürün seçiciliği artırmaktadır.
- Kanallar katı duvarlar ile birbirlerinden ayrılmıştır. Bu sayede kanallar arası kütle geçişi olmamaktadır.
- Monolit kanallar çok incedir ve sayı olarak fazladır. Bu sayede aynı hacimde daha çok katalitik yüzey alanı olmaktadır.
- Kanallarda homojen bir gaz dağılımı olmaktadır.



Şekil 3.15 : Monolit kanallı katalizör.

Katalitik reaksiyonlar üç adımda gerçekleşmektedir: i)Yüzeye tutunma (adsorpsiyon); ii) Yüzey reaksiyonu; iii) Yüzeyden uzaklaşma (desorpsiyon). Her adımın kendine ait bir kinetik ifadesi vardır. İfadeler şöyledir:

- Genel reaksiyon ifadesi



- Adsorpsiyon adımı (r_{AD})



$$Y = C_v \quad (3.22)$$

$$\text{Adsorpsiyon hızı} = \text{Bağlanma hızı} - \text{Uzaklaşma hızı} \quad (3.23)$$

$$r_{AD} = k_A P_A C_v - k_A C_{A.Y} \quad (3.24)$$

$$K_{AD} = \text{Adsorpsiyon denge sabiti} \quad (3.25)$$

$$r_{AD} = k_A (P_A C_v - C_{A.S}/K_{AD}) \quad (3.26)$$

- Yüzey Reaksiyonu (r_Y)



$$K_Y = \text{Yüzey reaksiyonu denge sabiti} \quad (3.28)$$

$$r_Y = k_Y (C_{A.Y} C_v - C_{B.Y}/K_Y) \quad (3.29)$$

- Desorpsiyon (k_D)



$$K_D = \text{Desorpsiyon denge sabiti} \quad (3.31)$$

$$r_D = k_D (C_{B.Y} - P_B C_v/K_D) \quad (3.32)$$

Bu adımlardan en yavaş gerçekleşen adım reaksiyon hızını kontrol eden adımdır. Diğer adımlar bu yavaş adıma göre daha hızlı gerçekleştiklerinden dengeye ulaşmış adımlar olarak kabul edilmektedirler. Diğer bir deyişle, hızlı adımların reaksiyon hızı

sıfır olmaktadır. Reaksiyon mekanizmasının çıkarılışı, bir adımın diğerlerinden daha yavaş olması kabulü ile yapılmaktadır:

Eğer Ad kontrollü yani adsorpsiyon yavaş ise:

$$r_Y/k_Y = 0 \text{ \& } r_D/k_D = 0 \text{ olur yani bu adımlar dengededir.}$$

Eğer yüzey reaksiyonu kontrollü ise:

$$r_{AD}/k_{AD} = 0 \text{ \& } r_D/k_D = 0 \text{ olur yani bu adımlar dengededir.}$$

Eğer desorpsiyon kontrollü ise:

$$r_{AD}/k_{AD} = 0 \text{ \& } r_Y/k_Y = 0 \text{ olur yani bu adımlar dengededir.}$$

Burada A ve B molekülleri, Y yüzeyi, C konsantrasyonu, C_v boş yüzey konsantrasyonunu, r reaksiyonu, k reaksiyon hız sabitini, P kısmi basıncı ifade etmektedir. Hangi adımın daha yavaş ve hızlı olduğunun bilinmesi sayesinde $C_{B,Y}$ ve $C_{A,Y}$ terimleri ölçülebilen değerler olan giren ve çıkan gazların kısmi basıncı üzerinden ifade edilir ve matematiksel olarak çözülebilen denklemler elde edilir. Deney sonuçları ile elde edilen bu matematiksel ifadeler karşılaştırılarak belirleyici adıma ve mekanizma denklemine karar verilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan reaksiyonlar Bölüm 3.3'te verilmiştir. Kullanılan su buharı reformlama reaksiyonu ile su-gazı dönüşüm reaksiyonu içeren Xu ve Froment mekanizması ile yanma reaksiyonlarını içeren Trimm mekanizmalarında belirleyici adım adsorpsiyon adımıdır. Bu mekanizmada, yüzeye olan kütle geçişi adsorbsiyon ile sınırlıdır ve reaksiyon hızı katalizör aktivitesinin artırılmasıyla artırılmamaktadır. Bu reaksiyon mekanizmaları, çıkarılışları ile beraber, detaylı olarak devamda verilmiştir.

Çalışmanın bu teorik analiz bölümünde, her reaksiyon için uygun reaksiyon mekanizması programa tariflenmiş, girilen reaksiyon mekanizması, heterojen katalizörlere uygun olarak seçilmiş ve bu seçim monolit katalizörlere uygulanarak ve deneysel doğrulama yapılarak model tanımlanmıştır.

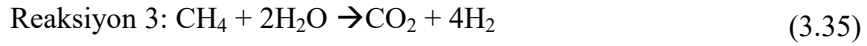
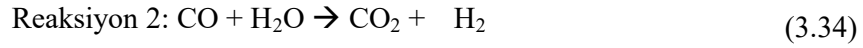
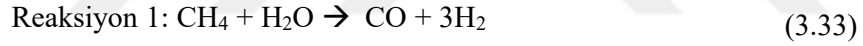
3.5.1 Ototermal reformlama reaktöründe kullanılan katalizör kinetiği tarifi

Ototermal Reformlama, metanın ve etanın su buharı ile reformlama, su-gazı dönüşüm reaksiyonu ile metanın ve etanın yanma reaksiyonun bir arada gerçekleşmesidir.

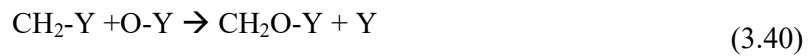
Metanın su buharı reformlama reaksiyonu

Literatürde metanın su buharı reformlama için en sık kaynak gösterilen ve kabul gören mekanizma Xu ve Froment (1989) [23] tarafından tariflenmiştir. 1989 yılında yapılan bu çalışmada, metanın tübüler bir reaktörün içinde toz haline getirilmiş Ni/MgAl₂O₄ katalizörü üzerinde su buharı reformlama reaksiyonu incelenmiştir. Xu ve Froment (1989) çalışmasında olabilecek mekanizmalar ve adımları tanımlanmış ve bu adımlar mekanizmalardan termodinamik analiz yapılarak elemeler yapılarak muhtemel reaksiyon adımlarına ulaşılmıştır. Deneyler esnasında sıcaklık 500 - 575°C ve kısmi basınçlar üzerinden denklemleri yazabilmek için basınçlar 3 – 15 bar arasında tutularak çalışma yapılmıştır. Sıcaklıkların düşük olması tam dönüşümün sağlanmasının istenmemesindedir. Makalede farklı katalizör boyutları (0,17 - 0,25mm) denemesinin de yapıldığı ancak sonuçlarının etkilenmediği yani belirgin bir kütle difüzyonu limitinin olmadığı vurgulanmıştır.

Metanın su buharı reformlaması için kullanılan üç ana reaksiyon devamda verilmiştir:



Her ana reaksiyon çok adımlı elementel reaksiyonlardan oluşmaktadır. İlk reaksiyon (3.33) için tanımlanan adımlar devamda gösterilmiştir:





Bu denklemlerdeki, Y ifadesi yüzeydeki boşluk, -Y ifadesi ise yüzeye tutunan manasındadır. Bu adımların reaksiyon hız denklemleri ve yüzey konsantrasyon ifadeleri devamdaki gibi yazılabilmektedir.

$$r_1 = k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} C_v - k_{-\text{H}_2\text{O}} C_{\text{O}-\text{Y}} P_{\text{H}_2} \quad (3.46)$$

$$C_{\text{O}-\text{Y}} = K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} C_v \quad (3.47)$$

$$r_2 = k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} C_v - k_{-\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4-\text{Y}} P_{\text{H}_2} \quad (3.48)$$

$$C_{\text{CH}_4-\text{Y}} = K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} C_v \quad (3.49)$$

$$r_3 = k_{\text{CH}_4-\text{Y}} C_{\text{CH}_4-\text{Y}} C_v - k_{-\text{CH}_3-\text{Y}} C_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_{\text{H}-\text{Y}} \quad (3.50)$$

$$C_{\text{CH}_3-\text{Y}} = \frac{K_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_v}{C_{\text{H}-\text{Y}}} \quad (3.51)$$

$$r_4 = k_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_v - k_{-\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{H}-\text{Y}} \quad (3.52)$$

$$C_{\text{CH}_2-\text{Y}} = \frac{K_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_{\text{CH}_3-\text{Y}} C_v}{C_{\text{H}-\text{Y}}} \quad (3.53)$$

$$r_5 = k_{\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{O}-\text{Y}} C_{\text{CH}_2-\text{Y}} - k_{-\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}} C_v \quad (3.54)$$

$$C_{\text{CH}_2\text{O}-\text{Y}} = \frac{K_{\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{CH}_2-\text{Y}} C_{\text{O}-\text{Y}}}{C_{\text{H}-\text{Y}} C_v} \quad (3.55)$$

$$r_6 = k_{CH_2O-Y}C_{CH_2O-Y}C_v - k_{-CH_2O-Y}C_{CHO-Y}C_{H-Y} \quad (3.56)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CH_2O-Y}C_{CH_2O-Y}C_v}{C_{H-Y}} \quad (3.57)$$

$$r_8 = k_{CO-Y}C_{CO-Y} - k_{-CO-Y}P_{CO-Y}C_v \quad (3.58)$$

$$C_{CO-Y} = K_{CO}P_{CO}C_v \quad (3.59)$$

$$r_{10} = k_{H_2-Y}C_{H_2-Y} - k_{-H_2-Y}P_{H_2-Y}C_v \quad (3.60)$$

$$C_{H_2-Y} = K_{H_2}P_{H_2}C_v \quad (3.61)$$

$$r_9 = k_{H-Y}C_{H-Y}^2 - k_{-H-Y}C_{H_2-Y}C_v \quad (3.62)$$

$$C_{H-Y}^2 = K_{H_2-Y}C_{H_2-Y}C_v \quad (3.63)$$

$$C_{H-Y}^2 = K_{H_2}P_{H_2}C_v^2 \quad (3.64)$$

Bu denklemlerdeki C_v ifadesi yüzey boşluk konsantrasyonunu ifade etmektedir. Reaksiyon hızını belirleyen adım Xu ve Froment mekanizmasında 7. Reaksiyon adımı olarak tariflenmiştir. Bu adımdaki reaksiyon hızı ifadesi devamdaki gibi olmaktadır.

$$r_7 = k_{CHO-Y}C_{CHO-Y}C_v - k_{-CHO-Y}C_{CO-Y}C_{H-Y} \quad (3.65)$$

veya

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[C_{CHO-Y}C_v - \frac{C_{CO-Y}C_{H-Y}}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.66)$$

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[C_{CHO-Y}C_v - \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}P_{CO}P_{H_2}^{1/2}C_v^2}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.67)$$

Üçüncü, dördüncü, dokuzuncu ve onuncu reaksiyonlar toplanırlarsa devamdaki kimyasal denklem elde edilir.



Bu reaksiyonun hızları da benzer bir şekilde toplanır ve toplamına da R denirse;

$$R = r_3 + r_4 + r_9 + r_{10} \quad (3.69)$$

$$R = k_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O-Y} C_v^2 - k_{-CH_4-Y} C_{CHO-Y} C_{H-Y}^3 \quad (3.70)$$

Denge halinde, R hızı sıfıra eşitlenirse:

$$R = 0 \quad (3.71)$$

$$k_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O-Y} C_v^2 = k_{-CH_4-Y} C_{CHO-Y} C_{H-Y}^3 \quad (3.72)$$

Bu ifade içindeki yüzey konsantrasyonları basınca bağlı olarak diğer denklemler kullanılarak ifade edilebilir.

Reaksiyon 2'den

$$C_{CH_4-Y} = K_{CH_4} P_{CH_4} C_v \quad (3.73)$$

Reaksiyon 1'den

$$C_{O-Y} = K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v \quad (3.74)$$

Reaksiyon 9 ve 10'dan

$$C_{H-Y}^2 = K_{H_2} P_{H_2} C_v^2 \quad (3.75)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{k_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O-Y} C_v^2}{k_{-CH_4-Y} C_{H-Y}^3} \quad (3.76)$$

$$K_{CHO-Y} = \frac{k_{CH_4-Y}}{k_{-CH_4-Y}} \quad (3.77)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CH_4-Y} (K_{CH_4} P_{CH_4} C_v) (K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v) C_v^2}{(K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} C_v^3)} \quad (3.78)$$

En son denklem reaksiyon 7'in içine konacak olursa;

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[\frac{K_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O-Y} C_v^2}{C_{H-Y}^3} C_v - \frac{K_{CO} K_{H_2}^{1/2} P_{CO} P_{H_2}^{1/2} C_v^2}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.79)$$

veya

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[\frac{K_{CH_4-Y} (K_{CH_4} P_{CH_4} C_v) (K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v) C_v^2}{(K_{H_2}^{3/2} P_{H_2}^{3/2} C_v^3)} C_v - \frac{K_{CO} K_{H_2}^{1/2} P_{CO} P_{H_2}^{1/2} C_v^2}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.80)$$

Düzenlenecek olursa:

$$r_7 = k_{CHO} C_v^2 \left[\frac{K_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{H_2O} (P_{CH_4}) (P_{H_2O})}{K_{H_2}^{3/2} (P_{H_2}^{5/2})} - \frac{K_{CO} K_{H_2}^{1/2} (P_{CO}) (P_{H_2}^{1/2})}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.81)$$

Bu denklemde hala yüzey ifadeleri mevcuttur. Bu değerler ölçülebilir değerler değildir. Bu nedenle denklemde devamdaki düzenlemeler yapılmalıdır.

Öncelikli olarak C_v olarak tanımlanan yüzeydeki boşlukların konsantrasyonu devamdaki şekilde ifade edilebilir:

$$C_t = C_v + C_{CO-Y} + C_{H_2-Y} + C_{CH_4-Y} + C_{H_2O-Y} \quad (3.82)$$

C_t burada toplam yüzey konsantrasyonunu ifade etmektedir ve 1'e eşittir:

$$1 = C_v + K_{CO} P_{CO} C_v + K_{H_2} P_{H_2} C_v + K_{CH_4} P_{CH_4} C_v + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v \quad (3.83)$$

$$1 = C_v \left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (3.84)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (3.85)$$

$$C_v = \frac{1}{DEN} = \frac{1}{1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{CH_4}P_{CH_4} + \frac{K_{H_2O}P_{H_2O}}{P_{H_2}}} \quad (3.86)$$

Denge halinde,

$$r_{ad} = r_{des} = r_{yüzey} = 0 \quad (3.87)$$

$r_{yüzey} = 0$ için

$$k_{CHO-Y}C_{CHO-Y}C_v = k_{-CHO-Y}C_{CO-Y}C_{H-Y} \quad (3.88)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{C_{CO-Y}C_{H-Y}}{K_{CHO-Y}C_v} \quad (3.89)$$

Bu denkleme denklem 3.57 yani reaksiyon 8 ve denklem 3.59 yani reaksiyon 10'daki yüzey konsantrasyonları ifadeleri konulursa devamdaki denklem elde edilir:

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}}{K_{CHO-Y}}P_{CO}P_{H_2}^{1/2}C_v^2 \quad (3.90)$$

C_{CHO-Y} denklemleri yani denklem 3.76 ve denklem 3.90 birbirlerine eşitlenecek olursa;

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}}{K_{CHO-Y}}P_{CO}P_{H_2}^{1/2} = \frac{K_{CH_4-Y}K_{CH_4}K_{H_2O}(P_{CH_4})(P_{H_2O})}{(K_{H_2}^{3/2}P_{H_2}^{5/2})} \quad (3.91)$$

Reaksiyon 1 ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$) denge sabiti devamda verilmiştir:

$$K_{P1} = \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{(P_{CH_4})(P_{H_2O})} \quad (3.92)$$

C_{CHO-Y} denklemi (Denklem 3.91), K_{P1} 'e göre yeniden düzenlenecek olursa

$$K_{P1} = \frac{P_{CO}P_{H_2}^3}{(P_{CH_4})(P_{H_2O})} = \frac{K_{CHO-Y}K_{CH_4-Y}K_{CH_4}K_{H_2O}}{K_{H_2} K_{CO}} \quad (3.93)$$

Düzenlenecek olursa;

$$r_7 = k_{CHO-Y} C_v^2 \left[\frac{K_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{H_2O} (P_{CH_4}) (P_{H_2O})}{K_{H_2}^{3/2} (P_{H_2}^{5/2})} - \frac{K_{CO} K_{H_2}^{1/2} (P_{CO}) (P_{H_2}^{1/2})}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.94)$$

Payı K_{CHO-Y} ile çarparsak ve $(K_{CO} K_{H_2}^{1/2})$ 'ye bölersek:

$$r_7 = k_{CHO-Y} C_v^2 \left[\frac{K_{CHO-Y} K_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{H_2O} (P_{CH_4}) (P_{H_2O})}{K_{H_2} K_{CO} (P_{H_2}^{5/2})} - (P_{CO}) (P_{H_2}^{1/2}) \right] \quad (3.95)$$

Denklem 3.93, denklem 3.95'in içine konduğunda:

$$r_7 = k_{CHO-Y} C_v^2 \left[\frac{K_{P1} (P_{CH_4}) (P_{H_2O})}{(P_{H_2}^{5/2})} - (P_{CO}) (P_{H_2}^{1/2}) \right] \quad (3.96)$$

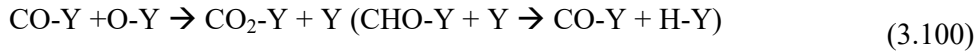
Bu denklemi $\frac{(P_{H_2}^{5/2})}{K_{P1}}$ ile çarparsak ve C_v^2 yerine $1/DEN^2$ dersek,

$$r_7 = k_{CHO-Y} \frac{1}{P_{H_2}^{5/2}} \left[(P_{CH_4}) (P_{H_2O}) - \frac{(P_{CO}) (P_{H_2}^3)}{K_{P1}} \right] \frac{1}{DEN^2} \quad (3.97)$$

$k_1 = k_{CHO-Y}$ ve $R_1 = r_7$ dersek, denklem bilinen son halini alır:

$$R_1 = k_1 \frac{1}{P_{H_2}^{2.5}} \left[(P_{CH_4}) (P_{H_2O}) - \frac{(P_{CO}) (P_{H_2}^3)}{K_{P1}} \right] \frac{1}{DEN^2} \quad (3.98)$$

İkinci reaksiyon ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) için tanımlanan adımlar devamda verilmiştir:



Bu adımların reaksiyon hız denklemleri ile hız denklemlerinden çekilebilen yüzey konsantrasyon ifadeleri ise devamdaki gibi yazılabilmektedir.

$$r_1 = k_{H_2O} P_{H_2O} C_v - k_{-H_2O} C_{O-Y} P_{H_2} \quad (3.103)$$

$$C_{O-Y} = K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v \quad (3.104)$$

$$r_2 = k_{CO-Y} C_{CO-Y} C_{O-Y} - k_{-CO-Y} C_{CO_2-Y} C_v \quad (3.105)$$

r_2 yüzey reaksiyonu belirleyici adımdır.

$$r_3 = k_{CO_2-Y} C_{CO_2-Y} - k_{-CO_2-Y} P_{CO_2-Y} C_v \quad (3.106)$$

$$C_{CO_2-Y} = K_{CO_2} P_{CO_2} C_v \quad (3.107)$$

$$r_4 = k_{CO-Y} C_{CO-Y} - k_{-CO-Y} P_{CO-Y} C_v \quad (3.108)$$

$$C_{CO-Y} = K_{CO} P_{CO} C_v \quad (3.109)$$

C_{CO_2-Y} ve C_{CO-Y} , r_2 'nin içine yerleştirilirse;

$$r_2 = k_{CO-Y} (K_{CO} P_{CO} C_v) (K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v) - k_{-CO-Y} (K_{CO_2} P_{CO_2} C_v) C_v \quad (3.110)$$

Reaksiyon 2'nin denge sabiti devamda verilmiştir:

$$K_{P2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{(P_{CO})(P_{H_2O})} \quad (3.111)$$

r_2 denklemi sıfıra eşitlenecek ve yeniden düzenlenecek olursa

$$K_{CO-Y} K_{CO} P_{CO} \left(K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) = (K_{CO_2}) P_{CO_2} \quad (3.112)$$

$$K_{P2} = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{(P_{CO})(P_{H_2O})} = \frac{K_{CO-Y} K_{CO} K_{H_2O}}{K_{CO_2}} \quad (3.113)$$

$$r_2 = k_{CO-Y} C_v^2 \frac{1}{P_{H_2}} \left(K_{CO} K_{H_2O} P_{CO} P_{H_2O} - \frac{K_{CO_2}}{K_{CO-Y}} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \quad (3.114)$$

$$r_2 = k_{CO-Y} C_v^2 \frac{1}{P_{H_2}} K_{CO} K_{H_2O} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{K_{CO_2}}{K_{CO-Y} K_{CO} K_{H_2O}} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \quad (3.115)$$

$$r_2 = k_{CO-Y} C_v^2 \frac{1}{P_{H_2}} K_{CO} K_{H_2O} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{1}{K_{P_2}} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \quad (3.116)$$

$$k_2 = k_{CO-Y} K_{CO} K_{H_2O} , \quad (3.117)$$

$$C_v = \frac{1}{DEN}, \text{ ve } r_2 = R_2 \quad (3.118)$$

$$R_2 = k_2 \frac{1}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{1}{K_{P_2}} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (3.119)$$

Üçüncü reaksiyon ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$) için tanımlanan adımlar devamda verilmiştir:



Bu adımların reaksiyon hız denklemleri ve yüzey konsantrasyon ifadeleri devamda verilmiştir.

$$r_1 = k_{H_2O}P_{H_2O}C_v - k_{-H_2O}C_{O-Y}P_{H_2} \quad (3.130)$$

$$C_{O-Y} = K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v \quad (3.131)$$

$$r_2 = k_{CH_4}P_{CH_4}C_v - k_{-CH_4}C_{CH_4-Y}P_{H_2} \quad (3.132)$$

$$C_{CH_4-Y} = K_{CH_4}P_{CH_4}C_v \quad (3.133)$$

$$r_3 = k_{CH_4-Y}C_{CH_4-Y}C_v - k_{-CH_3-Y}C_{CH_3-Y}C_{H-Y} \quad (3.134)$$

$$C_{CH_3-Y} = \frac{K_{CH_3-Y}C_v}{C_{H-Y}} \quad (3.135)$$

$$r_4 = k_{CH_3-Y}C_{CH_3-Y}C_v - k_{-CH_2-Y}C_{CH_2-Y}C_{H-Y} \quad (3.136)$$

$$C_{CH_2-Y} = \frac{K_{CH_3-Y}C_{CH_3-Y}C_v}{C_{H-Y}} \quad (3.137)$$

$$r_5 = k_{CH_2-Y}C_{O-Y}C_{CH_2-Y} - k_{-CH_2-Y}C_{CH_2O-Y}C_v \quad (3.138)$$

$$C_{CH_2O-Y} = \frac{K_{CH_2-Y}C_{CH_2-Y}C_{O-Y}}{C_{H-Y}C_v} \quad (3.139)$$

$$r_6 = k_{CH_2O-Y}C_{CH_2O-Y}C_v - k_{-CH_2O-Y}C_{CHO-Y}C_{H-Y} \quad (3.140)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CH_2O-Y}C_{CH_2O-Y}C_v}{C_{H-Y}} \quad (3.141)$$

$$r_8 = k_{CO_2-Y}C_{CO_2-Y} - k_{-CO_2-Y}P_{CO_2-Y}C_v \quad (3.142)$$

$$C_{CO_2-Y} = K_{CO_2}P_{CO_2}C_v \quad (3.143)$$

$$r_9 = k_{H-Y}C_{H-Y}^2 - k_{-H-Y}C_{H_2-Y}C_v \quad (3.144)$$

$$C_{H-Y}^2 = K_{H_2-Y}C_{H_2-Y}C_v \quad (3.145)$$

$$r_{10} = k_{H_2-Y}C_{H_2-Y} - k_{-H_2-Y}P_{H_2-Y}C_v \quad (3.146)$$

$$C_{H_2-Y} = K_{H_2}P_{H_2}C_v \quad (3.147)$$

Reaksiyon hızını belirleyen adım Xu ve Froment mekanizmasında 7. Adım olarak tariflenmiştir ($\text{CH}_4\text{-Y} + 2\text{Y} + \text{O-Y} \rightarrow \text{CHO-Y} + 3\text{H-Y}$). Bu adımdaki reaksiyon hızı ifadesi devamdaki gibi olmaktadır.

$$r_7 = k_{\text{CHO-Y}} C_{\text{CHO-Y}} C_{\text{O-Y}} - k_{-\text{CHO-Y}} C_{\text{CO}_2\text{-Y}} C_{\text{H-Y}} \quad (3.148)$$

veya

$$r_7 = k_{\text{CHO-Y}} \left[C_{\text{CHO-Y}} C_{\text{O-Y}} - \frac{C_{\text{CO}_2\text{-Y}} C_{\text{H-Y}}}{K_{\text{CHO-Y}}} \right] \quad (3.149)$$

Bu reaksiyonun hızları da benzer bir şekilde toplanır ve toplamına da R denirse;

$$R = r_3 + r_4 + r_5 + r_6 \quad (3.150)$$

$$R = k_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{O-Y}} C_v^2 - k_{-\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{CHO-Y}} C_{\text{H-Y}}^3 \quad (3.151)$$

Denge halinde, R hızı sıfıra eşittir:

$$k_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{O-Y}} C_v^2 = k_{-\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{CHO-Y}} C_{\text{H-Y}}^3 \quad (3.152)$$

Bu ifade içindeki yüzey konsantrasyonları basınca bağlı olarak diğer denklemler kullanılarak ifade edilebilir.

Reaksiyon 2'den

$$C_{\text{CH}_4\text{-Y}} = K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} C_v \quad (3.153)$$

Reaksiyon 1'den

$$C_{\text{O-Y}} = K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} C_v \quad (3.154)$$

Reaksiyon 9 ve 10'dan

$$C_{\text{H-Y}}^2 = K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} C_v^2 \quad (3.155)$$

$$C_{\text{CHO-Y}} = \frac{k_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{O-Y}} C_v^2}{k_{-\text{CH}_4\text{-Y}} C_{\text{H-Y}}^3} \quad (3.156)$$

$$K_{CHO-Y} = \frac{k_{CH_4-Y}}{k_{-CH_4-Y}} \quad (3.157)$$

$$C_{CHO-Y} = \frac{K_{CH_4-Y}(K_{CH_4}P_{CH_4}C_v)(K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v)C_v^2}{(K_{H_2}^{3/2}P_{H_2}^{3/2}C_v^3)} \quad (3.158)$$

En son denklem reaksiyon 7'in içine konacak olursa;

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[\frac{K_{CH_4-Y}C_{CH_4-Y}C_{O-Y}C_v^2}{C_{H-Y}^3} C_v - \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}P_{CO}P_{H_2}^{1/2}C_v^2}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.159)$$

veya

$$r_7 = k_{CHO-Y} \left[\frac{K_{CH_4-Y}(K_{CH_4}P_{CH_4}C_v)(K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} C_v)C_v^2}{(K_{H_2}^{3/2}P_{H_2}^{3/2}C_v^3)} C_v - \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}P_{CO}P_{H_2}^{1/2}C_v^2}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.160)$$

Düzenlenecek olursa;

$$r_7 = k_{CHO-Y}C_v^2 \left[\frac{K_{CH_4-Y}K_{CH_4}K_{H_2O}(P_{CH_4})(P_{H_2O})}{K_{H_2}^{3/2}(P_{H_2}^{5/2})} - \frac{K_{CO}K_{H_2}^{1/2}(P_{CO})(P_{H_2}^{1/2})}{K_{CHO-Y}} \right] \quad (3.161)$$

Reaksiyon 3'ün ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$) reaksiyonun denge sabiti devamda verilmiştir:

$$K_{P3} = \frac{P_{CO2}P_{H_2}^4}{(P_{CH_4})(P_{H_2O}^2)} \quad (3.162)$$

K_{P3} kullanılarak r_7 denklemi ilk verilen reaksiyon 1'deki adımlarda olduğu gibi düzenlenecek olursa elde edilen denklem devamdaki gibi olmaktadır.

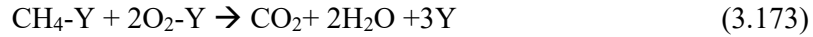
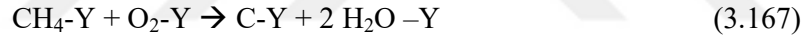
$$R_3 = k_3 \frac{1}{P_{H_2}^{3.5}} \left[(P_{CH_4})(P_{H_2O}^2) - \frac{(P_{CO})(P_{H_2}^4)}{K_{P3}} \right] \frac{1}{DEN^2} \quad (3.163)$$

Metanın yanma reaksiyonu

Ototermal reformlama reaksiyonunda gerçekleşen dördüncü reaksiyon ise yanma reaksiyonudur. Doğalgaz yanıcı gazlardan oluşan bir gaz karışımı olup, içeriğinin ağırlıklı olarak metan ve etan olduğu kabul edilebilir. Doğalgaz içinde bulunan metanın katalitik yüzeyde yanması için en çok kabul gören mekanizmalardan biri Trimm ve diğ. tarafından çıkarılan mekanizmadır. Buradaki mekanizma aynı zamanda sistemde yer alan katalitik yakıcı reaktöründe kullanılan mekanizmadır. Metanın yanma reaksiyonu devamda verilmiştir:



Bu reaksiyonun katalitik yüzeyde oluşması için gerekli reaksiyon adımları devamda verilmiştir:



Bu adımların reaksiyon hız denklemleri ve yüzey konsantrasyon ifadeleri devamda verilmiştir.

$$r_1 = k_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} C_v - k_{-\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4\text{-Y}} \quad (3.174)$$

$$C_{\text{CH}_4\text{-Y}} = K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} C_v \quad (3.175)$$

$$r_2 = k_{O_2} P_{O_2} C_v - k_{-O_2} C_{O_2-Y} \quad (3.176)$$

$$C_{O_2-Y} = K_{O_2} P_{O_2} C_v \quad (3.177)$$

$$r_3 = k_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O_2-Y} - k_{-CH_4-Y} C_{C-Y} C_{H_2O-Y}^2 \quad (3.178)$$

$$r_4 = k_{O_2-Y} C_{O_2-Y} C_v - k_{-O_2-Y} C_{O-Y}^2 \quad (3.179)$$

$$r_5 = k_{C-Y} C_{O-Y} - k_{-C-Y} C_{CO-Y} C_v \quad (3.180)$$

$$r_6 = k_{CO-Y} C_{CO-Y} C_{O-Y} - k_{-CO-Y} C_{CO_2-Y} C_v \quad (3.181)$$

$$r_7 = k_{CO_2-Y} C_{CO_2-Y} - k_{-CO_2-Y} P_{CO_2} C_v \quad (3.182)$$

$$C_{CO_2-Y} = K_{CO_2} P_{CO_2} C_v \quad (3.183)$$

$$r_8 = k_{H_2O-Y} C_{H_2O-Y} - k_{-H_2O-Y} P_{H_2O} C_v \quad (3.184)$$

$$C_{H_2O-Y} = K_{H_2O} P_{H_2O} C_v \quad (3.185)$$

Belirleyici adım 3. reaksiyondur. Bu denklem iki parçalı halde yazılabilir:

$$r_{3a} = k_{CH_4-Y} C_{CH_4-Y} C_{O_2-Y} \quad (3.186)$$

Reaksiyon 1 ve 2'den r_{3a} denklemi içine konsantrasyon ifadeleri konacak olursa;

$$r_{3a} = k_{CH_4-Y} (K_{CH_4} P_{CH_4} C_v) (K_{O_2} P_{O_2} C_v) \quad (3.187)$$

$$r_{3a} = k_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{O_2} P_{CH_4} P_{O_2} C_v^2 \quad (3.188)$$

$$C_t = C_v + C_{CH_4-Y} + C_{O_2-Y} \quad (3.189)$$

C_t burada toplam yüzey konsantrasyonunu ifade etmektedir ve 1'e eşittir:

$$1 = C_v + K_{CH_4} P_{CH_4} C_v + K_{O_2} P_{O_2} C_v \quad (3.190)$$

$$C_v = \frac{1}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (3.191)$$

C_v r_{3a} 'ün son halinin içine konacak olursa;

$$r_{3a} = k_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{O_2} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}]^2} \quad (3.192)$$

Eğer r_{3a} yerine R_{4a} dersek ve $k_{CH_4-Y} K_{CH_4} K_{O_2}$ ifadesine k_{4a} dersek, denklemin son hali devamdaki gibi olmaktadır:

$$R_{4a} = k_{4a} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}]^2} \quad (3.193)$$

Belirleyici adım olan 3. reaksiyonun ikinci bölümü yeniden yazılacak olursa:

$$r_{3b} = k_{-CH_4} C_{C-Y} C_{H_2O-Y}^2 \quad (3.194)$$

Benzer şekilde r_{3b} yerine R_{4b} denecek olursa ve Reaksiyon 5 ve 8 den konsantrasyon ifadeleri ile denklem 3.190'dan C_t ve denklem 3.192'ten C_v ifadeleri de yerine konacak olursa;

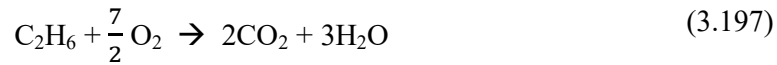
$$R_{4b} = k_{4a} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{[1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{O_2} P_{O_2}]} \quad (3.195)$$

Yani yanma denklemi devamdaki gibi elde edilmektedir.

$$R_4 = k_{4a} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{Yanma} P_{CH_4} + K_{O_2}^{Yanma} P_{O_2})^2} + k_{4b} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{Yanma} P_{CH_4} + K_{O_2}^{Yanma} P_{O_2})} \quad (3.196)$$

Etanın yanma reaksiyonu

Bu tez çalışmasında doğalgaz kullanılmıştır. Bu nedenle doğalgaz içinde bulunan etan gazının da katalitik yüzeydeki yanması göz önüne alınmıştır. Bu nedenle simülasyonda devamdaki etan yanması da dâhil edilerek etkisi incelemiştir.

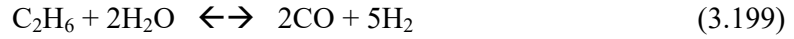


Etanın yanma reaksiyonu için kullanılan reaksiyon kinetiği Ma ve diğ. (1996) [60] çalışmasından alınmıştır.

$$R_5 = k_5 P_{C_2H_6}^{1.1} P_{O_2}^{-0.6} \quad (3.198)$$

Etanın su-buharı reformlama reaksiyonu

OTR reaksiyon adımlarına etanın su buharı reformlaması da dahil edilmiştir. Huang ve Reimert[68]'in çalışmasından alınan kinetik ifade Denklem 3.200'de verilmiştir.



$$R_6 = k_6 P_{C_2H_6}^{1.58} \quad (3.200)$$

3.5.2 Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde kullanılan katalizör kinetiği tarifi

Sistemde ototermal reformlama sonrası biri yüksek sıcaklıkta (350°C) ve diğeri düşük sıcaklıkta (250°C) çalışmak üzere iki adet reaktör yer almaktadır. Bu reaktörlerin amacı üretilen hidrojen ağırlıklı sentez gazındaki CO oranını daha düşürerek yakıt piline beslenebilmesinin sağlanmasıdır. Su-gazı dönüşüm reaksiyonu (Denklem 3.34) için ototermal reformlama reaksiyonları adımlarında yer alan ve denklem 3.119'da verilen ifade kullanılmıştır.

3.5.3 Katalitik yakıcıda kullanılan katalizör kinetiği tarifi

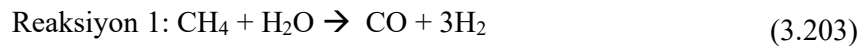
Metanın yanma reaksiyonu için denklem 3.196'da verilen ifade kullanılmıştır. Hidrojen yanması kimyasal reaksiyonu ile bu reaksiyon için kullanılan kinetik devamdadır.



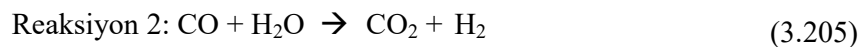
$$R_7 = k_7 P_{CH_4} \quad (3.202)$$

3.5.4 Reaksiyon mekanizması özeti

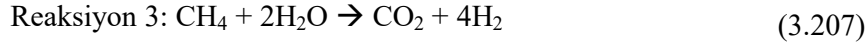
Yakıt hazırlama sisteminde kullanılan reaksiyonlar ve ilgili mekanizmaları devamda özetlenmiştir.



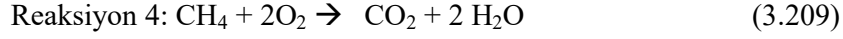
$$R_1 = k_1 \frac{1}{P_{H_2}^{7.5}} \left[(P_{CH_4})(P_{H_2O}) - \frac{(P_{CO})(P_{H_2}^3)}{K_{P1}} \right] \frac{1}{DEN^2} \quad (3.204)$$



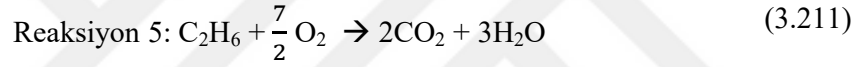
$$R_2 = k_2 \frac{1}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{1}{K_{P_2}} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \frac{1}{DEN^2} \quad (3.206)$$



$$R_3 = k_3 \frac{1}{P_{H_2}^{7.5}} \left[(P_{CH_4})(P_{H_2O}^2) - \frac{(P_{CO})(P_{H_2}^4)}{K_{P_3}} \right] \frac{1}{DEN^2} \quad (3.208)$$



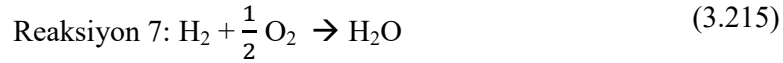
$$R_4 = k_{4a} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{Yanma} P_{CH_4} + K_{O_2}^{Yanma} P_{O_2})^2} + k_{4b} \frac{P_{CH_4} P_{O_2}}{(1 + K_{CH_4}^{Yanma} P_{CH_4} + K_{O_2}^{Yanma} P_{O_2})} \quad (3.210)$$



$$R_5 = k_5 P_{C_2H_6}^{1.1} P_{O_2}^{-0.6} \quad (3.212)$$



$$R_6 = k_6 P_{C_2H_6}^{1.58} \quad (3.214)$$



$$R_7 = k_7 P_{CH_4} \quad (3.216)$$

i : Reaksiyon numarası

j : Bileşen

K_j : j bileşeninin adsorpsiyon hız sabiti

K_i : i reaksiyonunun denge sabiti

P_j : j bileşeninin kısmi basıncı

k_i : i reaksiyonunun hız sabiti

R_i : i reaksiyonunun hızı

Bu denklemlerde gerekli olan adsorpsiyon sabitleri, denge sabitleri ve hız sabitleri için kullanılan denklemler ve denklemlerdeki sayısal değerler devamda verilmiştir.

Yüzey Adsorpsiyon sabitleri K_j

K_j 'ler ise her bileşen için tariflenen adsorpsiyon sabitleridir. Devamdaki şekilde ifade edilirler:

$$K_j = A(K_j) \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{RT}\right) \quad (3.217)$$

K_j : j bileşeninin adsorpsiyon hız sabiti

$A(K_j)$: j bileşeninin adsorpsiyon hız sabitinin pre-eksponensiyel faktörü

ΔH_j : j bileşeninin adsorpsiyon entalpisi

Bu denklem için kullanılan sayısal veriler Hou ve Hughes (2001) [69] makalesinden alınmış ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Adsorpsiyon hızı sabitlerinin pre-eksponensiyel faktörler, $A(K_j)$ ve adsorpsiyon enerjileri, ΔH_j .

Bileşen	$A(K_j)$	Adsorpsiyon Enerjisi ΔH_j (kJ/kmol)
CH ₄	6.650E-04 bar ⁻¹	-70650
CO	8.230E-05 bar ⁻¹	-82900
H ₂	6.120E-09	-38280
H ₂ O	1.770E+05 bar ⁻¹	+88680
CH ₄ yanma	17.55	-25104
O ₂ yanma	1.070 E-07	-41840

Denge sabitleri

Denge sabiti devamdaki eşitlik ile hesaplanmaktadır:

$$K_i = A(K_i) \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (3.218)$$

K_i : i reaksiyonunun denge sabiti

$A(K_i)$: i reaksiyonunun denge sabitinin pre-eksponensiyel faktörü

ΔH_i : i reaksiyonunun entalpisi

Bu denklem için kullanılan sayısal veriler de Hou ve Hughes (2001) [69] makalesinden alınmış ve Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 : Denge sabitinin pre-eksponensiyel faktörleri, $A(K_j)$ ve reaksiyon entalpileri, ΔH_i .

Reaksiyon	Reaksiyon Entalpisi, ΔH_i ,(kJ/kmol)	$A(K_i)$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	223064	$1,198\text{E}+13 \text{ bar}^2$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-36582	$1,767\text{E}-2$
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	186483	$2,117\text{E}+11 \text{ bar}^2$

Tersinir reaksiyon hızları devamdaki formülasyona dayanarak denge sabiti üzerinden hesaplanmaktadır:

$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (3.219)$$

Reaksiyon hız sabitleri k_i :

Reaksiyon denklemlerinde k_i ile gösterilen ifade reaksiyon hızlarını göstermektedir ve Arrhenius formunda devamdaki gibi ifade edilirler:

$$k_i = A(k_i) \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (3.220)$$

k_i : i reaksiyonunun hız sabiti

$A(k_i)$: i reaksiyonunun hız sabitinin pre-eksponensiyel faktörü

E_i : i reaksiyonunun aktivasyon enerjisi

Tüm reaksiyonlar için kullanılan denklem devamda verilmiştir.

$$k_{-i} = A(k_{-i}) \exp\left(-\frac{E_{-i}}{RT}\right) \quad (3.221)$$

k_{-i} : i reaksiyonunun ters yöndeki hız sabiti

$A(k_{-i})$: i reaksiyonunun ters yöndeki hız sabitinin pre-eksponensiyel faktörü

E_{-i} : i reaksiyonunun ters yöndeki aktivasyon enerjisi

Hız sabitlerinin değerleri deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiş ve Bölüm 5'te verilmiştir.

3.5.5 Katalizör kinetiğine bağlı teorik analiz sonuçları

Bu çalışmada, katalizöre bağlı elde edilen teorik analiz sonuçları Bölüm 5'te detaylı olarak verilmiştir. Bu teorik çalışma ile ilk önce deneyler esnasında reaktörlerin çıkışından alınan gaz analizi ve sıcaklık sonuçlarına göre reaksiyon hız sabitlerin tespiti yapılmıştır. Bu hız sabitlerinin kullanılması ile üç farklı deney seti için model doğrulama gerçekleştirilmiştir. Hem doğrulanan model, hem de deney çalışması ile ototermal reformlama reaktörünün parametrik analizi yapılmıştır. En iyi çalışma koşulu belirlenen ilk reaktörde bu koşulda tutularak, peşine gelen su-gazı dönüşüm reaktörlerinin parametrik analizi yapılarak tüm sistem için optimum çalışma koşulu tespit edilmiştir. Katalizör kinetiğine bağlı model ile belirlenmiş bu koşulda deney yapılarak sistemin performansı tartışılmıştır.



4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Giriş

Bu bölümde tez çalışması kapsamında kurulan deney tesisatının tasarımı ve kurulumu detaylı olarak anlatılmaktadır. Deney tesisatı iki ana amaç için kurulmuştur. Birinci hedef, monolit kanallı katalizörlerde doğalgazdan hidrojen eldesinin parametrik olarak incelenmesi ve üretilen gazın YS-PEM yakıt piline beslenmesidir. İkinci hedef ise, yakıt pilinde kullanılamayan hidrojenin sistemde yer alan katalitik yakıcıda kullanılarak hem su buharı elde edilmesi hem de âtıl haldeki hidrojenin güvenli bir şekilde yakılmasıdır.

Bu bölümde, sırasıyla deney tesisatı şematiği, alt ünitelerinin tasarımı, imalatlar, temin edilen kontrol ve ölçüm ekipmanları, kontrol ve otomasyon ünitesinin kurulumu, tüm alt ünitelerin ve ekipmanların bir araya getirilerek tesisatın tam kurulumu, hata analizleri ve deneylerin yapılışı anlatılmaktadır.

4.2 Deney Tesisatı Tasarımı ve Kurulumu

Deney tesisatının tasarımı ve kurulumu için devamdaki sıra izlenmiştir. Numaralandırma ilgili bölüme göre yapılmıştır.

- 4.2.1. Deney tesisatı şematiğinin oluşturulması
- 4.2.2. Reaktörlerin tasarım ve imalatı
- 4.2.3. Su buharı üretici tasarımı ve imalatı
- 4.2.4. Hava ısı değiştiricisinin tasarımı ve imalatı
- 4.2.5. Doğal gaz ısı değiştiricisinin tasarımı ve imalatı
- 4.2.6. OTR ısı değiştiricisinin tasarımı ve imalatı
- 4.2.7. Kontrol ve ölçüm ekipmanların seçimi ve temini
- 4.2.8. Üç boyutlu yerleşim planının oluşturulması

- 4.2.9. Yerleşim planına göre sarf malzemesi listesinin belirlenmesi ve temini
- 4.2.10. Kontrol ünitesi kurulumu
- 4.2.11. Tüm ekipmanların ve alt ünitelerin birleştirilerek çalışır deney tesisatının kurulması

4.2.1 Deney tesisatı şematik görünümü

Deney tesisatın şematik görünümü Şekil 4.1’de verilmektedir. Tesisat iki ana parçadan oluşacak şekilde tasarlanmıştır. İlk bölüm doğalgazdan hidrojen eldesinin sağlandığı hidrojen üretim kısmı, diğer bölüm ise şekilde kırmızı kesikli çizgi ile çerçevelenmiş olan doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakıldığı kısımdır.

Bölüm 1 - Doğalgazdan hidrojen üretim:

Bu bölümde tasarımı yapılan alt üniteler şöyledir:

- Ototermal reformlama reaktörü (OTR)
- Yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü (YS-SGDR)
- Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü (DS-SGDR)
- Su buharı üretici
- Havayı ısıtmak için kullanılan ısı değiştiricisi (ID-01)
- Doğalgazı ısıtmak için kullanılan ısı değiştiricisi (ID-02)
- Ototermal reformlama reaktörü çıkışını soğutmak için kullanılan ısı değiştiricisi (ID-03)

Bu alt ünitelerin çalışması için gerekli ekipmanlar ise şöyledir:

- Su beslemesini sağlayan tank ve su Pompası (P-01)
- Hava beslemesini sağlayan Debi Kontrol Vanası (DKV-04)
- Doğalgaz beslemesini sağlayan Debi Kontrol Vanası (DKV-04)
- Ototermal reformlama reaktörü içinde başlatma için kullanılan elektrikli ısıtıcı
- Sıcaklık transmitterleri (TT06 -TT16)
- Basınç transmitteri (PT03-PT05 ve PT07)

- Basınç göstergeleri (DKV girişlerine gözle kontrol için takılmışlardır.)

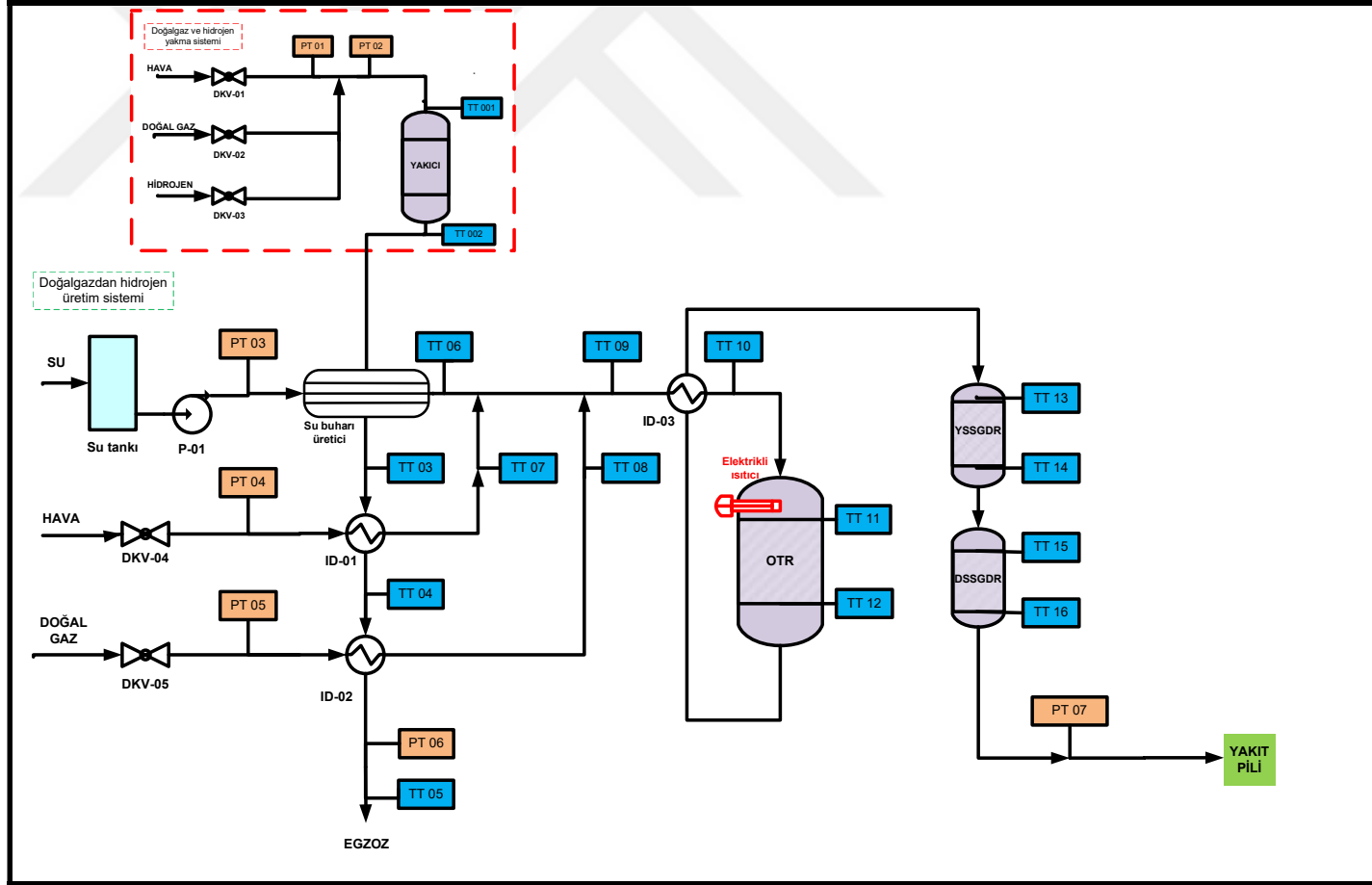
Bölüm 2 - Doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakılması:

Bu bölümde tasarımı yapılan alt ünite katalitik yakıcıdır. Bu ünitenin çalışması için gerekli ekipmanlar şöyledir:

- Hava beslemesini sağlayan Debi Kontrol Vanası (DKV-01)
- Doğalgaz beslemesini sağlayan Debi Kontrol Vanası (DKV-02)
- Hidrojen beslemesini sağlayan Debi Kontrol Vanası (DKV-03)
- Sıcaklık transmitterleri (TT01 - TT05)
- Basınç transmitterleri (PT01, PT02, PT06)
- Basınç göstergeleri (DKV girişlerine gözle kontrol için takılmışlardır.)

Deney tesisatında, hidrojen üretim bölümde, ototermal reformlama reaksiyonu ile doğal gaz, su buharı ve hava karışımından, hidrojen ve yan ürünlerin elde edilmektedir. Bu reaktör yüksek sıcaklıkta (750-800°C) sıcaklıklarında çalışmaktadır. Reaksiyonun başlama sıcaklığı 350°C ve üzeridir. Bu nedenle reaktöre girmeden önce reaktanların ısıtılması gereklidir. Bu amaçla tesisatta bir katalitik yer almaktadır. Su buharı üretici, ID-01 ve ID-02 ısı değiştiricilerinde yakıcıdan çıkan egzoz gazı kullanılmıştır. ID-03 ısı değiştirgeci ile, önceden ısıtılmış reaktanların karışımı, OTR reaktörü çıkış hattı ile aşırı ısıtılarak, OTR reaksiyonu sıcaklığına getirilmektedir. Elde edilen ürünler gaz analizine gönderilmektedir.

Deney tesisatında toplamda, 4 adet reaktör, 1 su buharı üretici, 3 adet gaz-gaz ısı değiştirici, 16 adet sıcaklık transmitteri (TT), 7 adet basınç transmitteri (PT), 5 adet debi kontrol vanası (DKV), 1 adet pompa (P) , 1 adet elektrikli ısıtıcı ve 5 adet basınç göstergesi bulunmaktadır. Tasarımı yapılan alt ünitelerin ve ekipmanların anlatımı ilerleyen bölümlerde verilmiştir.



Şekil 4.1 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının şematik gösterimi.

4.2.2 Reaktörler

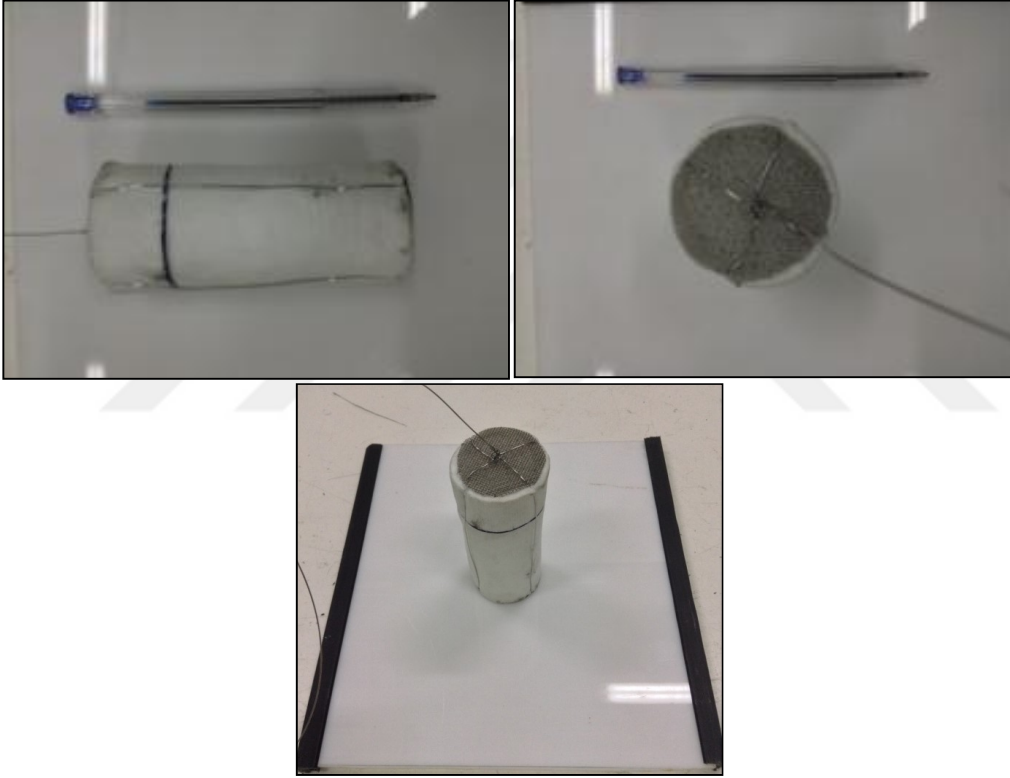
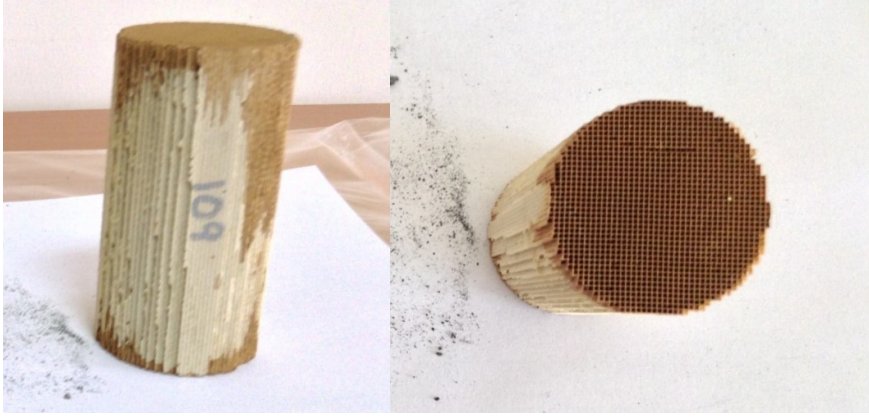
4.2.2.1 Monolit katalizör

Sistem kapasitesine göre ticari olarak soy metal bazlı monolit katalizör temini sağlanmıştır. Katalizör her reaktör için ayrı olmak üzere firma tarafından önerilen şekilde temin edilmiştir. Devamdaki Çizelge 4.1'deki katalizör boyutları ve soy metal içerikleri verilmiştir. Hidrojen üretim bölümünde yer alan reaktörlerin ilki olan ototermal reformlama reaktöründeki monolit katalizör çapı 39mm, boyu ise 100 mm'dir. Bu reaktörün devamında yer alan su-gazı dönüşüm reaktörlerinde kullanılan monolit katalizörlerin çapı 42mm, boyu 85 mm'dir. Yakıcı reaktöründe kullanılan monolit katalizörlerin çapı ise 38mm, boyu ise 100mm'dir.

Çizelge 4.1 : Ticari monolit katalizör özellikleri.

Reaktör	Soy Metal	Sıcaklık°C	Çap (mm)	Boy (mm)	Hücre yoğunluğu (hücesayısı/cm ²)
OTR	Rh	450-850	38	100	140
YS-SGDR	Pt	300-400	45	85	60
DS-SGDR	Pt	200-300	45	85	60
Katalitik Yakıcı	Rh	20-850	38	100	100

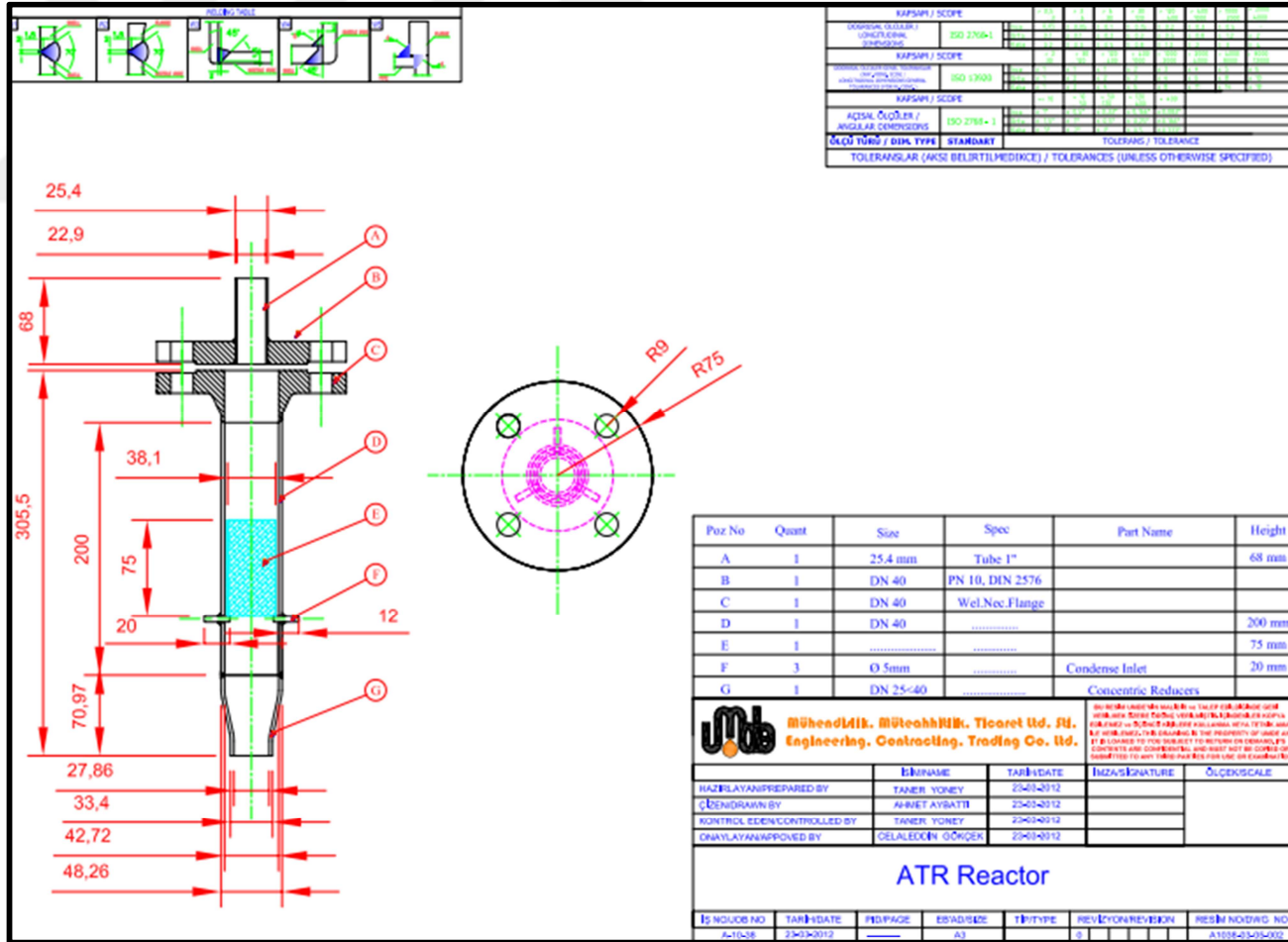
Ticari olarak temin edilen katalizörlerin fotoğraflı gösterimi Şekil 4.2'deki gibidir. Bu katalizörlerin çevresine ısıya dayanıklı yanmaz seramik battaniye sarılmıştır. Bu sayede gazların monolit kanallara girmeden monolit çevresinden kaçması engellenmiştir. Katalizörlerin reaktör yataklarına düzgün yerleşimi ve kolay değişim yapılabilmesi için, bir kafes yerleşim yöntemi tasarlanmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelik telden yapılan kafese konan katalizör, bir çekme kancası ile reaktöre kolayca yerleştirilmekte ve reaktörlerin sistemden sökülmesine gerek kalmadan değişimleri sağlanabilmektedir.



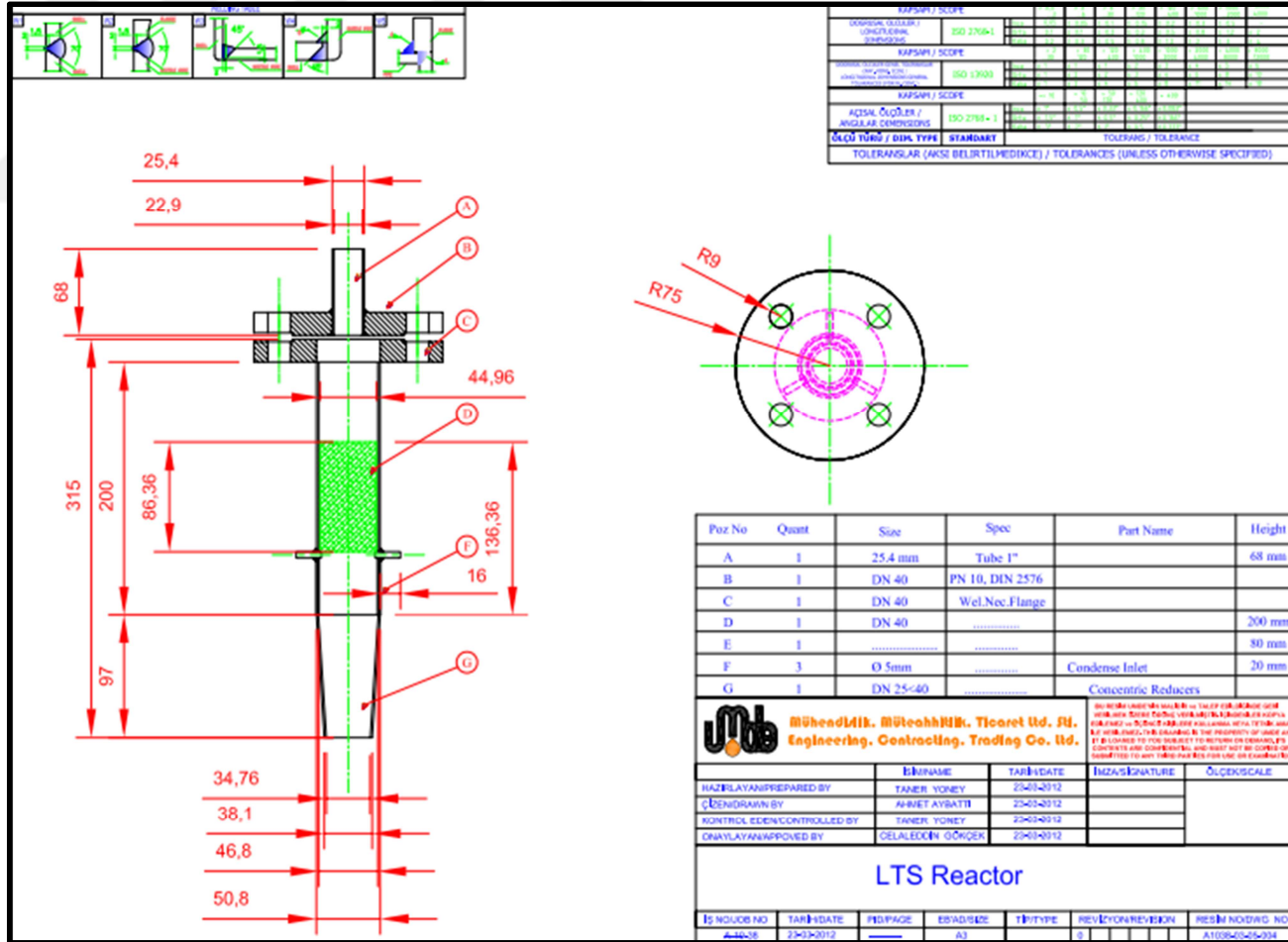
Şekil 4.2 : Reaktörlere yüklenen monolit katalizör.

4.2.2.2 Boyutlandırma

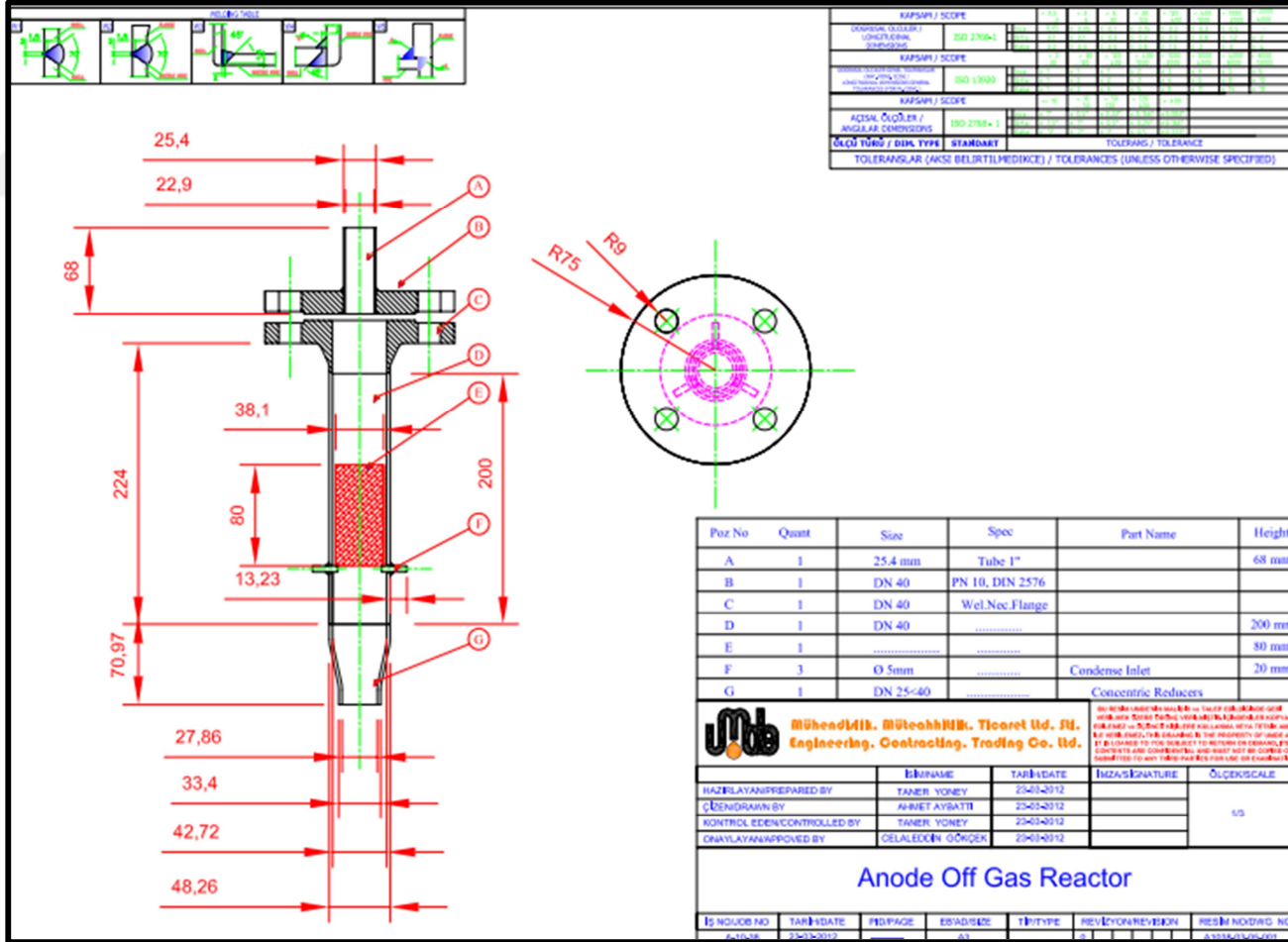
Reaktörler temin edilen monolit katalizörün sığmasını sağlayacak şekilde tasarlanmış ve imal edilmiştir. Reaktörlerin detay ölçekli imalat çizimleri Şekil 4.3 ile Şekil 4.6'da verilmiştir. Reaktör gövdesi için BWG-S standartlarına uygun paslanmaz çelik boru tercih edilmiştir. Hat bağlantıları ve katalizörün rahat yüklenebilmesi için bu borulara flanş kaynatılmıştır. İmalatı yapılan reaktörleri fotoğrafları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 : Ototermal reformlama reaktörünün imalat çizimi.



Şekil 4.5 : Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörünün imalat çizimi.



Şekil 4.6 : Katalitik yakıcının imalat çizimi.



Şekil 4.7 : Deney tesisi reaktörlerinin fotoğraflı gösterimi.

4.2.3 Su buharı üretici

Ototermal reformlama reaksiyonu ile doğal gaz, su buharı ve hava karışımından, hidrojen ve yan ürünlerin elde edilmektedir. Bu reaktör yüksek sıcaklıkta (750-800°C) sıcaklıklarında çalışmaktadır. Reaksiyonun başlama sıcaklığı 350°C ve üzeridir. Bu nedenle reaktöre girmeden önce reaktanların ısıtılması gereklidir. Bu amaçla sistem şematığında görüldüğü gibi OTR reaktörünün su beslemesini ısıtan su buharı üretici yer almaktadır. Su buharı üreticinde yakıcıdan çıkan egzoz gazı kullanılmıştır. Isı yükünün en fazla olduğu ünite bu üretici olduğu için 750°C’lerde olan katalitik yakıcının egzozu ilk önce su buharı üreticisine beslenmektedir.

OTR reaktörü için seçilen su buharı/karbon oranı (H_2O/C) 1,0 - 3,0 arasındadır. Bu oranlara uygun olarak hesaplanan su debisinin en çok 0,502 kg/h (8,3 gr/dak) olmaktadır. Değerin düşük olması nedeniyle, gövde-boru tipi ısı değiştirici yerine iç içe borulu bir ısı değiştirici tasarlanmıştır. Gerekli olan termokimyasal veriler simülasyondan alınmıştır. Buhar üreticisinde sıcak gaz tarafı yakıcının egzozudur. Egzoz gövde tarafından geçirilmektedir. Boru tarafından ise su geçirilmekte soğuk çıkışta 350°C ve 1atm basınçta kızgın su buharı elde edilmesi beklenmektedir. Devamdaki çizelgede görüleceği gibi hatların giriş ve çıkış termokimyasal özellikleri tasarım değerleri olarak alınmıştır.

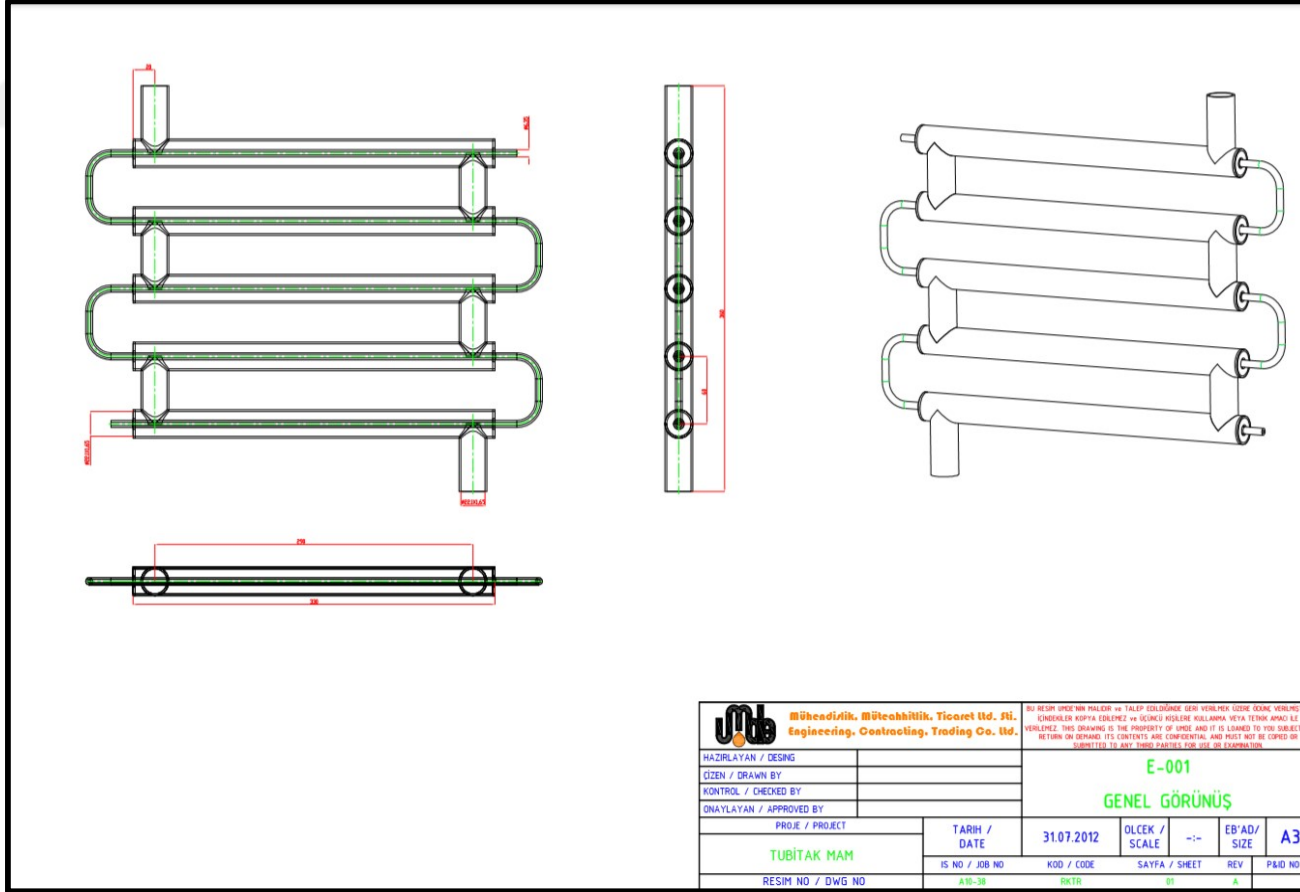
Çizelge 4.2 : Su buharı üreticinin tasarım girdileri.

	Dış boru - Egzoz		İç boru - Su		Birim
	giriş	çıkış	giriş	çıkış	
T	749,70	527,61	20	350	°C
P	100	100	110	110	kPa
ρ	0,3347	0,4276	1011,08	0,3832	kg/m ³
C_p	1253,00	1203,61	4314,25	2046,41	J/kg-K
k	0,068	0,0565	0,060	0,049	W/m-K
μ	4,34E-05	3,54E-05	1,00E-03	2,23E-05	kg/m-s
h	-1332,44	-1605,36	-1,59E+04	-1,27E+04	kJ/kg
m	5,7708	5,7708	0,5054	0,5054	kg/h

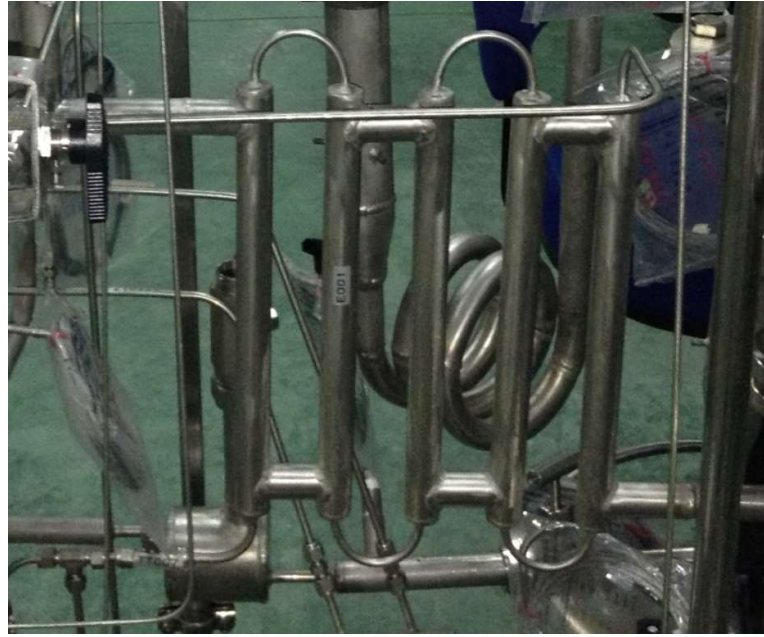
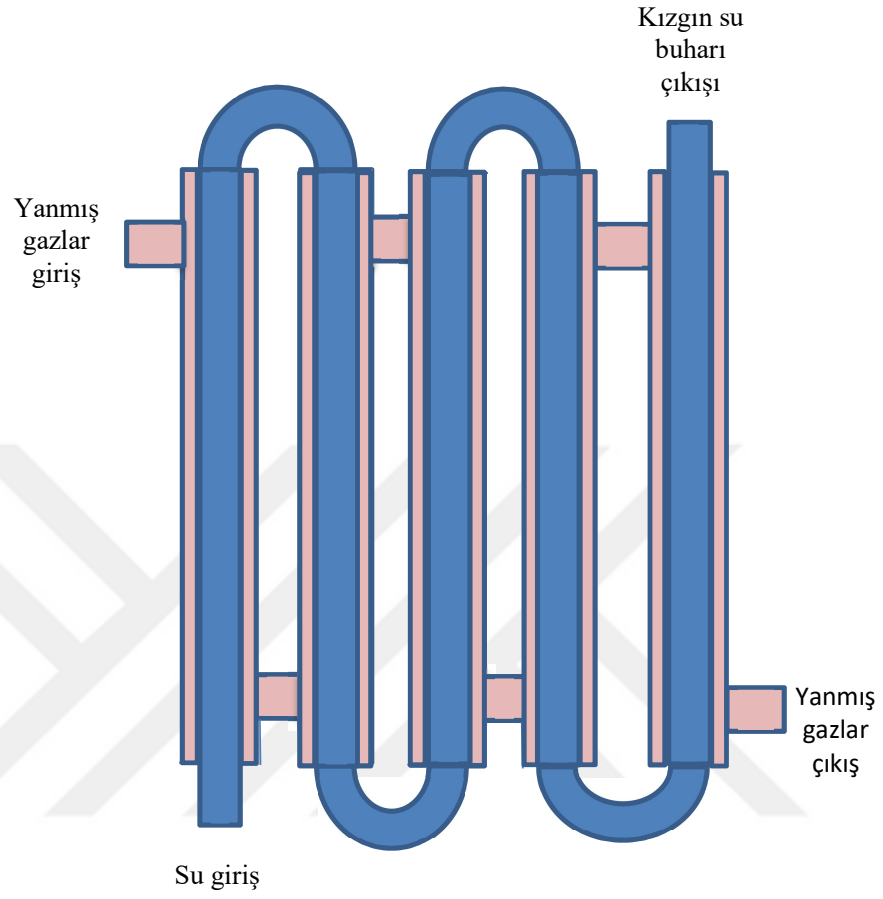
Çizelge 4.2’de yer alan değerlere göre, Çizelge 4.3’te verilen farklı gövde ve boru çapları için hesaplamalar yapılmıştır. Tasarım-1 minimum çaplar kullanılarak yapılmış bir hesaplamadır. Tasarım-2, gövde çapı büyütülmüştür. Tasarım-3’de ise Tasarım-2’de boru boyunun uzaması nedeniyle iç boru çapı, yani suyun taşındığı borunun çapı genişletilerek gövde tarafı türbülansının artması sağlanmıştır. Bu durumda toplam ısı değiştirici boyu 1 metre olmaktadır. Tasarım boyunun 1,5 katının alınmasına karar verilerek, tabloda yer alan imalat sütundaki değerlerde bir ısı değiştiricinin imalatı gerçekleştirilmiştir. Tasarımı yapılan ısı değiştiricinin imalat çizimi Şekil 4.8’deki gibidir. İmalat sonrası çekilen fotoğrafı tasarım ile kıyaslamalı olarak Şekil 4.9’da verilmiştir. Görüldüğü üzere tasarımın birebir imalatı gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.3 : Su buhar üreticinin tasarım değerleri.

	Tasarım-1	Tasarım-2	Tasarım-3	İmalat	Birim
d_o (BORU-DIŞ)	0,00635	0,00635	0,009525	0,009525	m
D (gövde-dışçapı)	0,015875	0,02540	0,0254	0,0254	m
Et kalınlığı	0,000889	0,000889	0,000889	0,000889	m
Gövde uzunluğu	0,33	0,33	0,33	0,33	m
Gövde sayısı	3	4	3	5	m
Toplam Uzunluk	1	1,32	1	1,5	m



Şekil 4.8 : Su buharı üreticinin imalat çizimi.



Şekil 4.9 : Kızgın su buharı üreticinin a) tasarım b) fotoğraflı gösterimi.

4.2.4 Hava ısı değiştiricisi (ID-01)

OTR reaktörünün bir diğer reaktanı havadır. Havanın bu ısı değiştiricide ön ısıtılması yapılmaktadır. Havayı ısıtmak için katalitik yakıcının su buharı üretecinden çıkan egzozu kullanmaktadır. Su buharı üreteci tasarımında süreç tasarım programı verilerinden yakıcı egzoz çıkışının 527°C'ye düştüğü görülmüştür. Ancak bu değer buhar üretecinin adyabatik çalıştığı kabulü ile hesaplanmıştır. Eğer ısı değiştiricide ve devamındaki hatlarda %25'lik bir kayıp olduğu kabul edilirse egzoz gazı sıcaklığının 450°C'ye düşeceği öngörülmektedir. Bu nedenle egzoz gazının 527°C değil 450°C olduğu durum için tasarım hesaplamaları yapılmıştır. Devamdaki çizelgede ısı değiştirici sıcak ve soğuk tarafı çalışma koşulları verilmiştir.

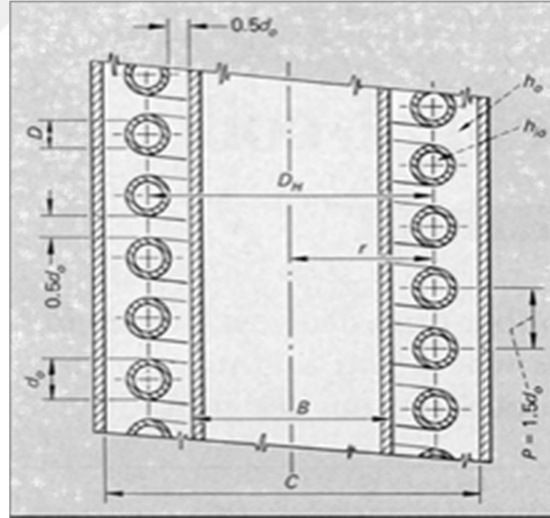
Çizelge 4.4 : Hava ısı değiştiricisinin tasarım girdileri.

	GÖVDE - Egzoz		BORU - Hava		
	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış	Birim
T	450	405,83	20	250	°C
P	100	100	125	125	kPa
ρ	0,4735	0,5043	1,4807	0,8288	kg/m ³
C_p	1184,62	1173,46	1012,64	1058,37	J/kg-K
k	0,0519	0,04922	0,0256	0,0406	W/m-K
μ	3,27E-05	3,12E-05	1,86E-05	2,82E-05	kg/m-s
h	-1698,04	-1750,11	-5,42	233	kJ/kg
m	5,7708	5,7708	1,2626	1,2626	kg/h

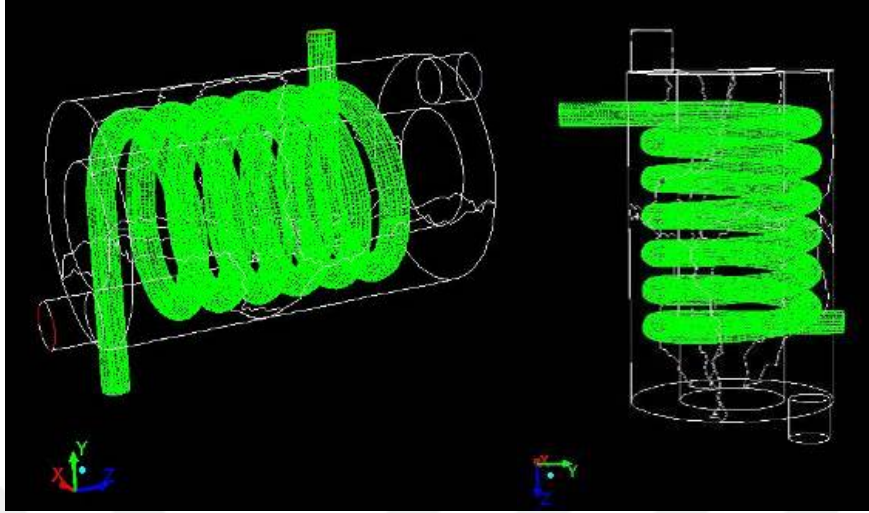
Hava debisinin düşük olması nedeniyle tasarımda serpantinli bir ısı değiştiricinin kullanılması uygun görülmüştür. Su buharı üretecinden çıkan egzoz hattı ısı değiştiricinin gövde tarafından geçirilmiştir. Serpantin boru tarafından OTR havası geçirilmiştir. Bu havanın en az 250°C'ye ısıtılması hedeflenmiştir. Yapılan tasarımda, 51 mm gövde çapına sahip, boru çapı 6,35 mm olan 4 serpantinli bir ısı değiştiricinin uygun olduğu görülmüştür. Serpantin sayısı hem olabilecek ısı kayıpları hem de su buharı üretecinden çıkan egzoz gazının 450°C'den daha düşük olması durumu düşünülerek, 1,5 katı olan 6 serpantinli olarak imal edilmiştir. Çizelge 4.5'te tasarımla ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Hava ısı değıştiricisinin tasarım detayları.

Kısaltma	Açıklama	Değer	Birim
B	İç silindirin dış çapı	0,026000	m
D	Borunun iç çapı	0,004572	m
d_o	Borunun dış çapı	0,006350	m
C	Dış silindirin iç çapı	0,051400	m
D_H	Serpantinin ortalama çapı	0,038700	m
D_{H1}	Serpantinin iç çapı	0,032350	m
D_{H2}	Serpantinin dış çapı	0,045050	m
p	Boruların merkezleri arası uzaklık	0,009525	m
N	Serpantin sayısı	4(minimum) 6 (kabul edilen)	
L_{coil}	Toplam boru uzunluğu	0,4878087	m
L_{shell}	Gövde uzunluğu	0,05715	m



Hava ısı değıştiricisi için FLUENT (hesaplamalı akışkanlar dinamiği programı) ile de tasarım çalışması yapılmıştır. Oluşturulan çözüm ağı Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Hem 4 serpantinli hem de 6 serpantinli ısı değıştiricilerde, hem adyabatik hem de gövdeden ısı kaybının olduğu iki durum için, sıcaklık dağılımları incelenmiştir. FLUENT programına da Çizelge 4.4’te verilen tasarım girdileri kullanılmıştır.



Şekil 4.10 : Hava ısı değıştircisinin FLUENT çözüm ağı gösterimi.

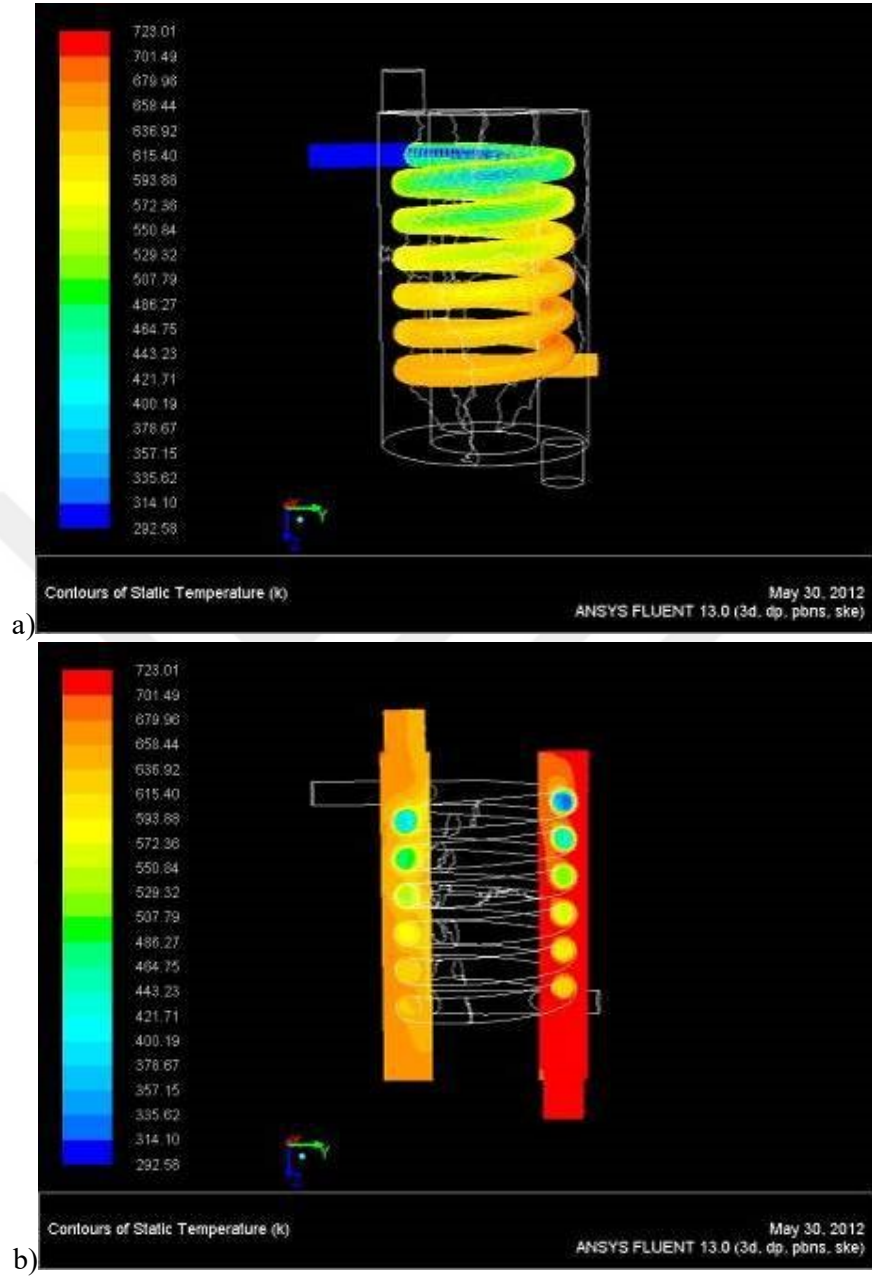
Isı geçişi hesaplamaları sonuçları ile FLUENT sonuçların kıyaslanması Çizelge 4.6’de verilmiştir. İmalatına karar verilen 6 serpantinli ısı değıştirci için adyabatik koşullarda elde edilen sıcaklık dağılımları Şekil 4.11’de verilmiştir. Verilen sonuçlarda, 4 serpantinli ile 6 serpantinli ısı değıştirci arasında gövde tarafında sadece 3°C bir fark olduğu, boru tarafında ısıtılan havada ise 16°C bir fark olduğu görülmüştür. 4 serpantinli ısı değıştircisinde bile çıkan havanın sıcaklığı 350°C (624K) olmuştur. Isı değıştircisinin adyabatik olmadığı düşünülerek ısı kaybı olduğu durum için de hesap yapılmıştır. Isı kayıp değeri HYSYS programından alınan egzoz çıkış sıcaklığının 350°C olduğu durumda olan entalpi kaybının, ısı değıştircisinin gövde alanına bölümü ile hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre egzoz çıkış sıcaklıkları her iki ısı değıştirci içinde yaklaşık 337°C (610K) olmuştur. Tasarım hedefinin havayı 250°C ısıtmak olduğu düşünülecek olursa 6 serpantinli ısı değıştircide havanın sıcaklığının 326°C (599K) 4 serpantinli ısı değıştircide ise 315°C (588K) olduğu görülmüştür. Gövdeden ısı kaybının olduğu durumda bile ısı değıştircilerinin verimli çalışabilecekleri tespit edilmiştir.

İmalat çizimleri Şekil 4.12’de imalatı tamamlanan ısı değıştircisi Şekil 4.13’te gösterilmiştir.

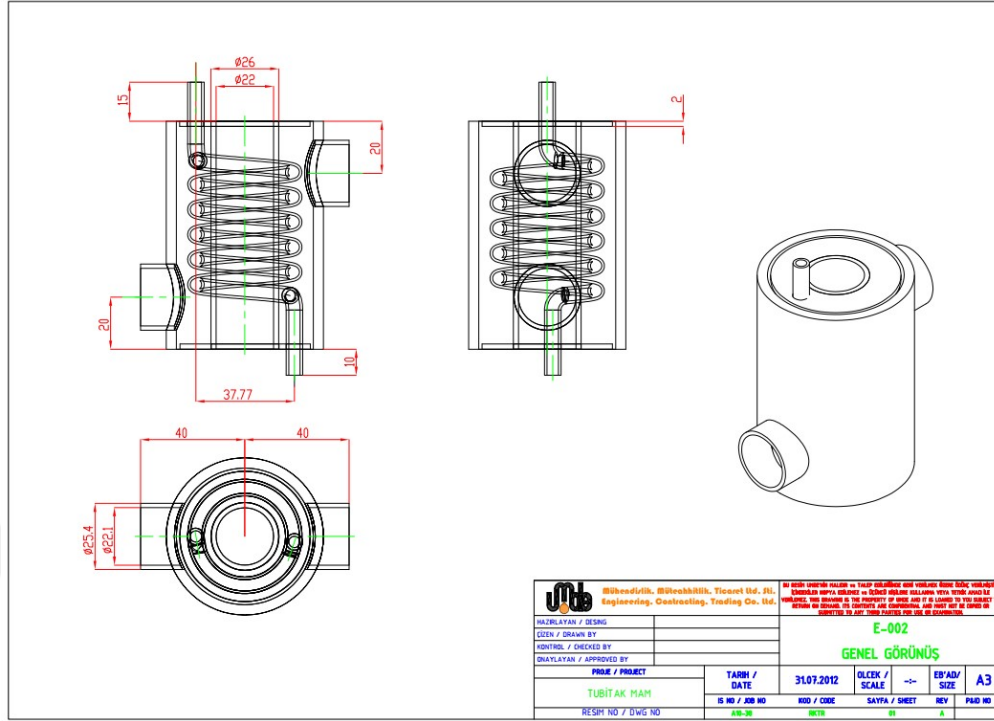
Çizelge 4.6 : Hava ısı değiştiricisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.

GÖVDE		ÇIKIŞ KOŞULLARI			
YANMIŞ GAZLAR	TASARIM	FLUENT	FLUENT	FLUENT	FLUENT
Serpantin sayısı	4	6	6	4	4
Ç,A, *eleman sayısı		586441	586441	586441	2145000
Isı kaybı alanı	0	0,0223	0,0223	0,0182	0,0182
Qkayıp W/m ²	0	0	-4609,32	0	-5659,34
T K	678	655	608	658	610,00
P Pa	10000	10000	10000	10000,00	10000,00
ρ kg/m ³	0,50	0,525	0,549	0,5378	0,549
C _p J/kg-K	1173,46	1167	1159,00	1163,00	1159,00
k W/m-K	0,049	0,047	0,0460	0,0468	0,0458
μ kg/m-s	0,000031	0,000030	0,000029	0,000029	0,000029
M kg/h	5,7709		5,7709	5,7709	5,7709
SERPANTİN		ÇIKIŞ KOŞULLARI			
HAVA	TASARIM	FLUENT	FLUENT	FLUENT	FLUENT
Serpantin sayısı	4	6	6	4	4
Ç,A,eleman sayısı		586441	586441	2145000	2145000
Isı kaybı alanı	0	0,0223	0,0223	0	0,0182
Qkayıp W/m ²	0	0	-4609,32	0	-5659,34
T K	523	641	599	624	588
P Pa	12500	12500	12500	12500	12500
ρ kg/m ³	0,83	0,697	0,755	0,698	0,781
C _p J/kg-K	1058,38	1078	1074,00	1079,00	1072,00
k W/m-K	0,0406	0,0465	0,0449	0,0465	0,0440
μ kg/m-s	0,000028	0,000032	0,000031	0,000032	0,000031
M kg/h	1,2627	1,2627	1,2627	1,2627	1,2627

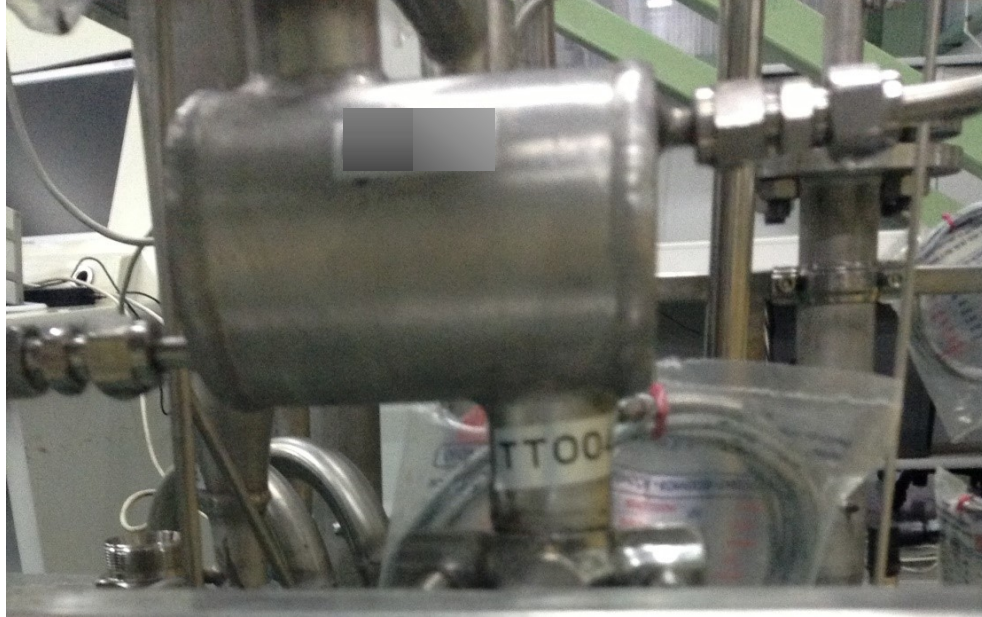
*Ç.A. : Çözüm ağı



Şekil 4.11 : 6 serpantinli hava ısı değıştiricisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı a) Serpantin boru tarafı b) Gövde tarafı.



Şekil 4.12 : Hava ısı değıştiricisinin imalat çizimleri.



Şekil 4.13 : Hava ısı değıştiricisinin fotoğraflı gösterimi.

4.2.5 Doğal gaz ısı değıştiricisi (ID-02)

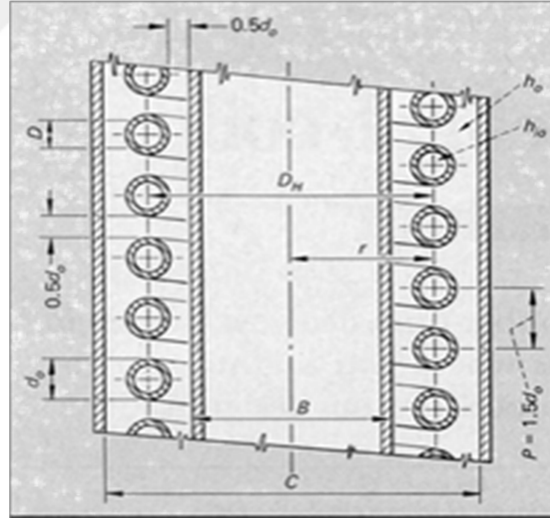
OTR reaktörünün verimli çalışabilmesi için, doğal gazın en az 150°C'ye getirmesi gerekmektedir. Bu amaçla belirlenen ısı değıştiricisi tasarım girdileri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu tabloda dikkat edilecek olursa ID-01'de yani hava ısı değıştiricisinden çıkan egzoz gazı sıcaklığı 405°C değil %25 oranında ısı kaybı olabileceği düşünülerek 350°C olarak alınmıştır. Bu değerlere göre Çizelge 4.8'de görüleceği gibi hava ısı değıştiricisi ile aynı gövde, boru ve serpantin boru çapına sahip, ancak serpantin sayısı 3 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7 : Doğal gaz ısı değıştiricisinin tasarım girdileri.

		GÖVDE – Egzoz		BORU - DG	
	Birim	Giriş	Çıkış	Giriş	Çıkış
T	°C	350	337,30	20	150
P	kPa	100	100	100	100
ρ	kg/m ³	0,5495	0,5609	0,6940	0,4798
C_p	J/kg-K	1159,03	1155,70	2181,04	2566,88
k	W/m-K	0,0457	0,04496	3,23E-02	5,24E-02
μ	kg/m-s	2,93E-05	2,89E-05	1,11E-05	1,51E-05
h	kJ/kg	-1815,24	-1829,93	-4,47E+03	-4,17E+03
m	kg/h	5,7708	5,7708	0,276	0,276

Çizelge 4.8 : Doğal gaz ısı değıştircisinin tasarım detayları.

Kısaltma	Açıklama	Değer	Birim
B	İç silindirin dış çapı	0,026000	m
D	Borunun iç çapı	0,004572	m
d_o	Borunun dış çapı	0,006350	m
C	Dış silindirin iç çapı	0,051400	m
D_H	Serpantinin ortalama çapı	0,038700	m
D_{H1}	Serpantinin iç çapı	0,032350	m
D_{H2}	Serpantinin dış çapı	0,045050	m
p	Boruların merkezleri arası uzaklık	0,009525	m
N	Serpantin sayısı	3(minimum) 4 (kabul edilen)	
L_{coil}	Toplam boru uzunluğu	0,36585653	m
L_{shell}	Gövde uzunluğu	0,047625	m

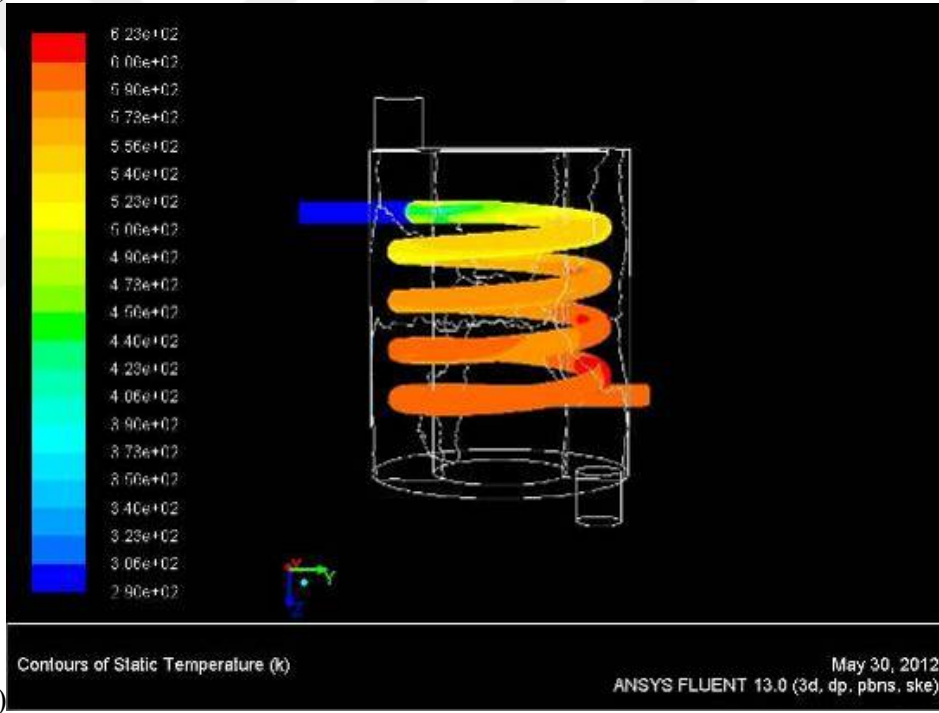
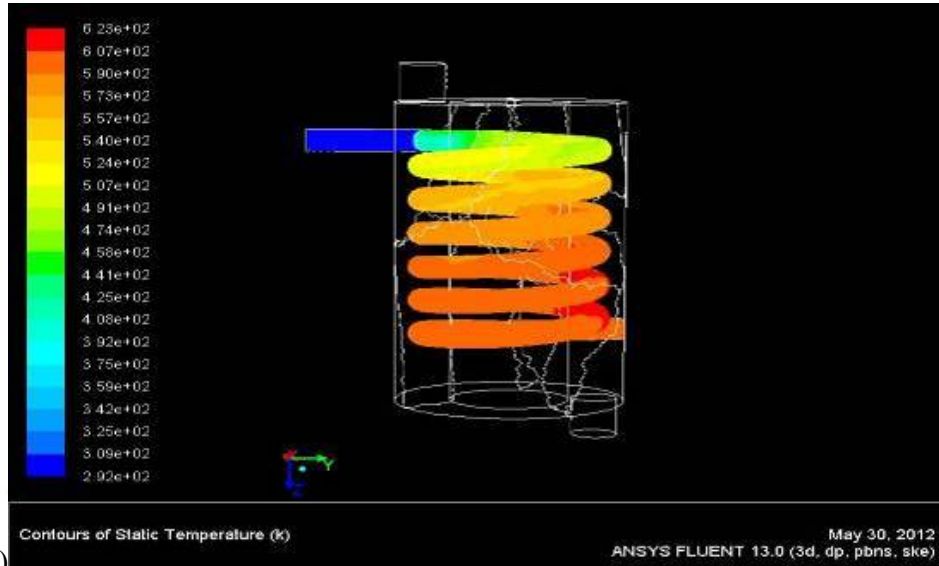


Isı değıştircisinin kaç serpantinli olması gerektiğini tespit etmek ve sıcaklık dağılımlarını incelemek amacıyla FLUENT’de hesaplamalı akışkan dinamiği çalışması yapılmıştır. Bu amaçla sadece adyabatik çalışma koşulları düşünülerek 4 serpantinli ve 6 serpantinli iki geometride doğal gazın çıkış sıcaklıkları (Şekil 4.14) incelenmiştir. Tasarım ile bu iki ısı değıştircisinin FLUENT sonuçlarının kıyaslanması Çizelge 4.9’da verilmiştir. Görüleceği üzere, 3 serpantinli ısı değıştircide yapılan ısı geçişi hesaplarına göre doğal gazın çıkış sıcaklığı 150°C (423 K) olurken, FLUENT sonuçlarına göre hem 4 serpantinli hem de 6 serpantinli

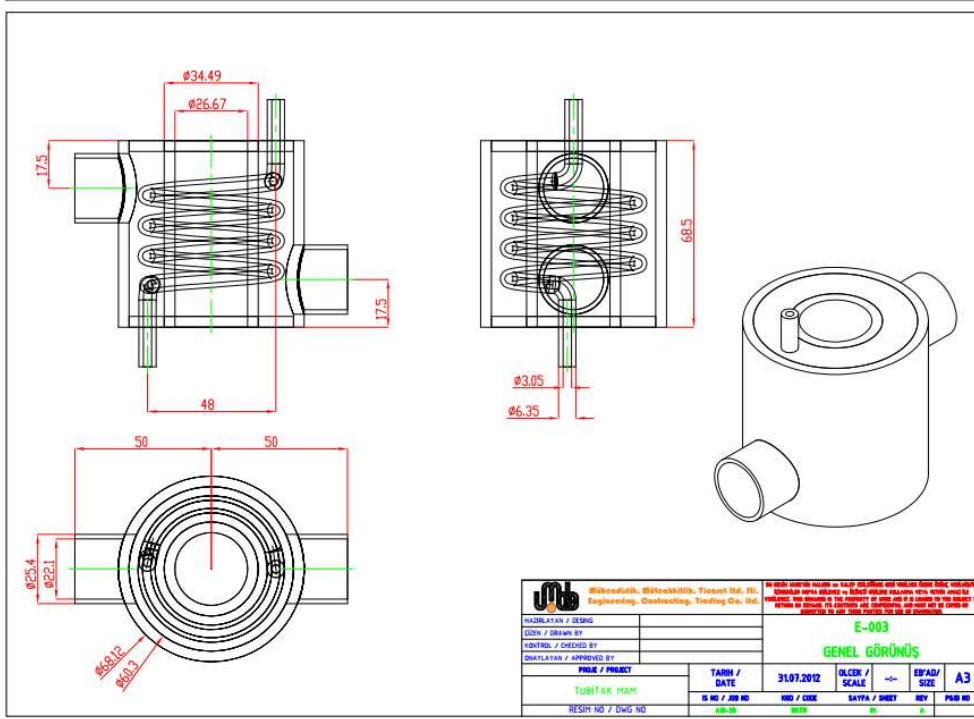
ısı değıştircilerde çıkış sıcaklığı 330°C (603K) ve 323°C (596K) olmuştur. FLUENT hesaplamalarına göre, 4 serpantinli ve 6 serpantinli ısı değıştirciler için hesaplanan doğal gazın çıkış sıcaklıkları arasındaki fark sadece 7 birim olmuştur. Egzoz gazının sıcaklığı ise her iki ısı değıştircisinde aynı kalarak 592K olmuştur. Aynı zamanda, Şekil 4.14 incelendiğinde de görüleceğı gibi 6 serpantinli ısı değıştircisinin son iki serpantininde sıcaklık dağılımı hemen hemen hiç değışmemiştir. Bu nedenle, bu ısı değıştircisinin 4 serpantinli olmasının uygun olduğı görölmüştür. Bu ısı değıştircisinin detay ölçüleri içeren imalat çizimi Şekil 4.15’de gösterilmiştir. İmal edilen ısı değıştircisinin fotoğrafı ise Şekil 4.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9 : Doğal gaz ısı değıştircisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.

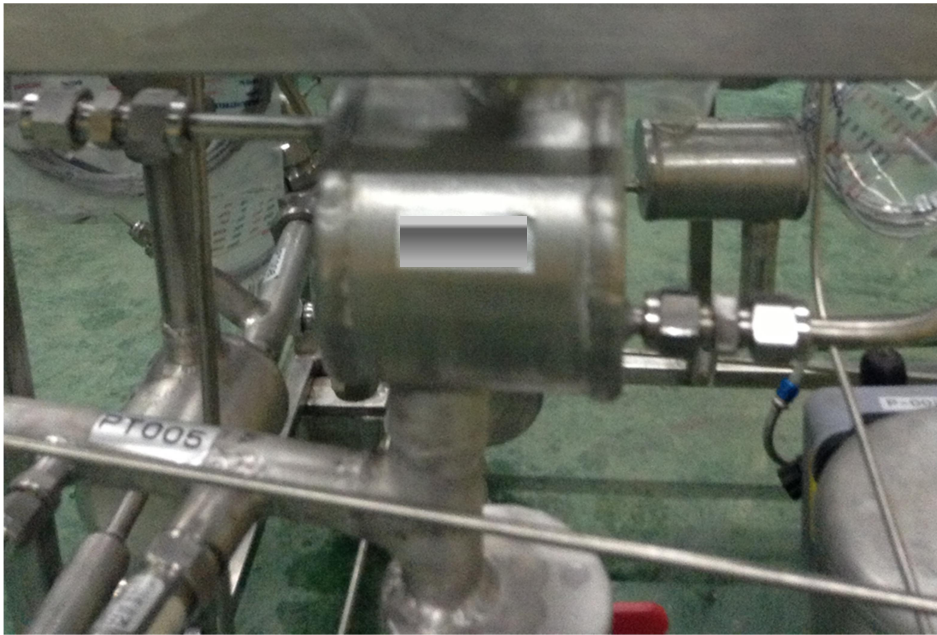
	Gövde (Egzoz Gazları) Çıkış Koşulları			Serpantin (Hava) Çıkış Koşulları		
	Tasarım	Fluent	Fluent	Tasarım	Fluent	Fluent
Serpantin sayısı	3	6	4	3	6	4
Ç.A.eleman sayısı		1171079	2145000		1171079	2145000
T K	610	591	592	423	603	596
M kg/h	5,7709	5,7709	5,7709	0,276	0,276	0,276



Şekil 4.14 : Doğal gaz ısı değıştircisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı
a) 6 serpantinli b) 4 serpantinli.



Şekil 4.15 : Doğalgaz ısı değıştiricisinin imalat çizimi.



Şekil 4.16 : Doğalgaz ısı değıştiricisinin fotoğraflı gösterimi.

4.2.6 OTR ısı değiştiricisi (ID-03)

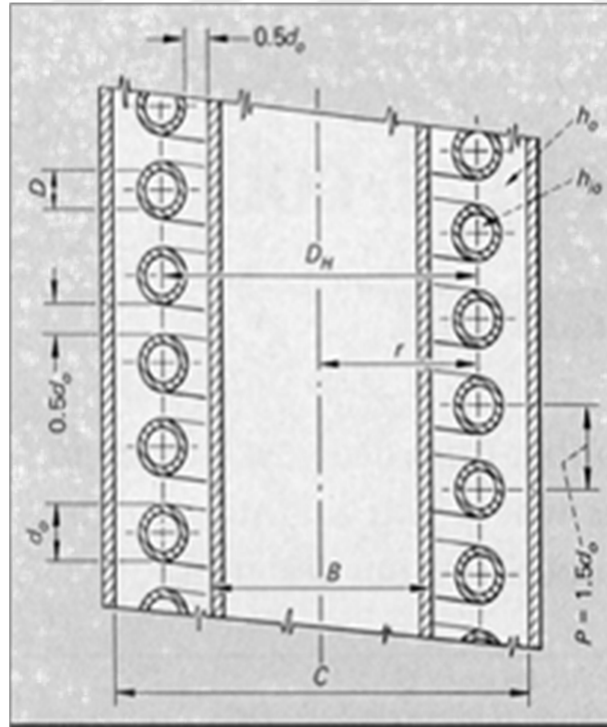
OTR reaktörü sonrasında bulunan ID-03 ısı değiştiricisinin görevi, OTR ıkış gazları ile OTR giriş gazlarını ısıtmaktır. OTR reaktörüne giren akımın 450°C (723 K) ve üzerinde olması istenmektedir. Bu istere göre yapılan HYSYS simülasyonuna göre elde edilen tasarım girdileri izelge 4.10’da verildiği gibidir. Dięer ısı değiştiricilere benzer şekilde serpantinli bir ısı değiştirici tasarımı yapılmıştır. Tasarım detayları izelge 4.11’de verilmiştir. Bu ısı değiştiricinde diğerlerinden farklı olarak serpantin tarafının boru çapı 6,35mm yerine 9,525mm olarak tercih edilmiştir. Bunun sebebi, 6,35mm çaplı boruda hız 75m/s olurken 9,525mm çaplı boruda 15m/s dūřmesidir.

Çizelge 4.10 : OTR ısı değiştiricisinin tasarım girdileri.

	GÖVDE		BORU		Birim
	Giriş	ıkış	Giriş	ıkış	
T	752,65	567,93	258,07	475	°C
P	100	100	100	100	kPa
ρ	0,22	0,258	0,52	0,37	kg/m ³
C_p	1945,94	1881,53	1544,75	1712,69	J/kg-K
k	0,14	0,12	4,56E-02	6,61E-02	W/m-K
μ	3,53E-05	2,98E-05	2,20E-05	2,82E-05	kg/m-s
h	-3217,85	-3571,43	-3,57E+03	-3,22E+03	kJ/kg
m	2,04	2,044	2,044	2,044	kg/h

Çizelge 4.11 : OTR ısı değıştiricisinin tasarım detayları.

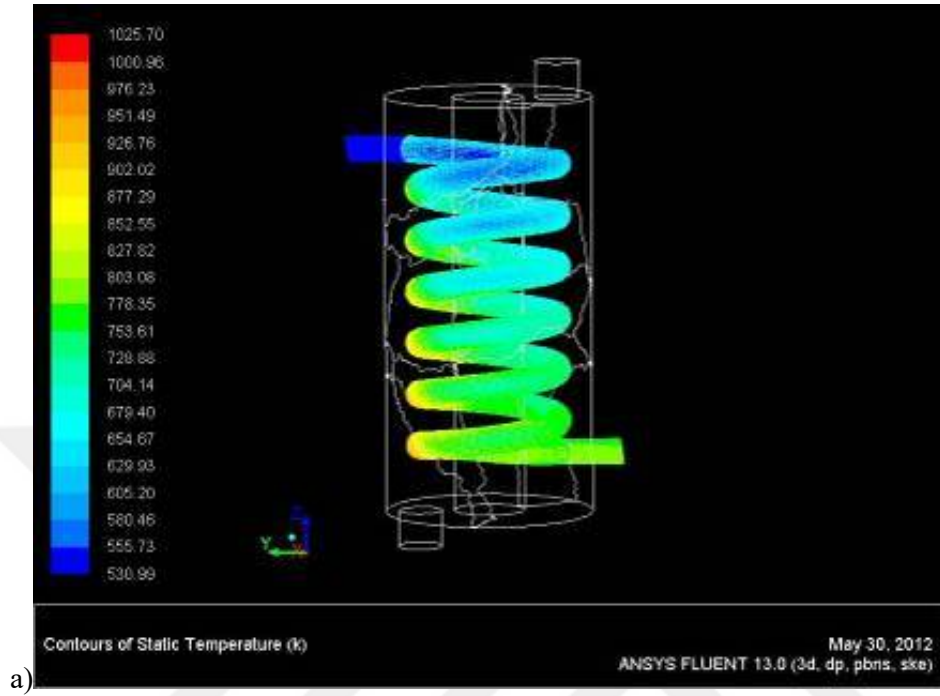
Kısaltma	Açıklama	Değer	Birim
B	İç silindirin dış çapı	0,026	m
D	Borunun iç çapı	0,007747	m
d_o	Borunun dış çapı	0,009525	m
C	Dış silindirin iç çapı	0,0641	m
D_H	Serpantinin ortalama çapı	0,04505	m
D_{H1}	Serpantinin iç çapı	0,035525	m
D_{H2}	Serpantinin dış çapı	0,054575	m
p	Boruların merkezleri arası uzaklık	0,0142875	m
N	Serpantin sayısı	6	
L_{coil}	Toplam boru uzunluğu	0,8534885	m
L_{shell}	Gövde uzunluğu	0,1143	m



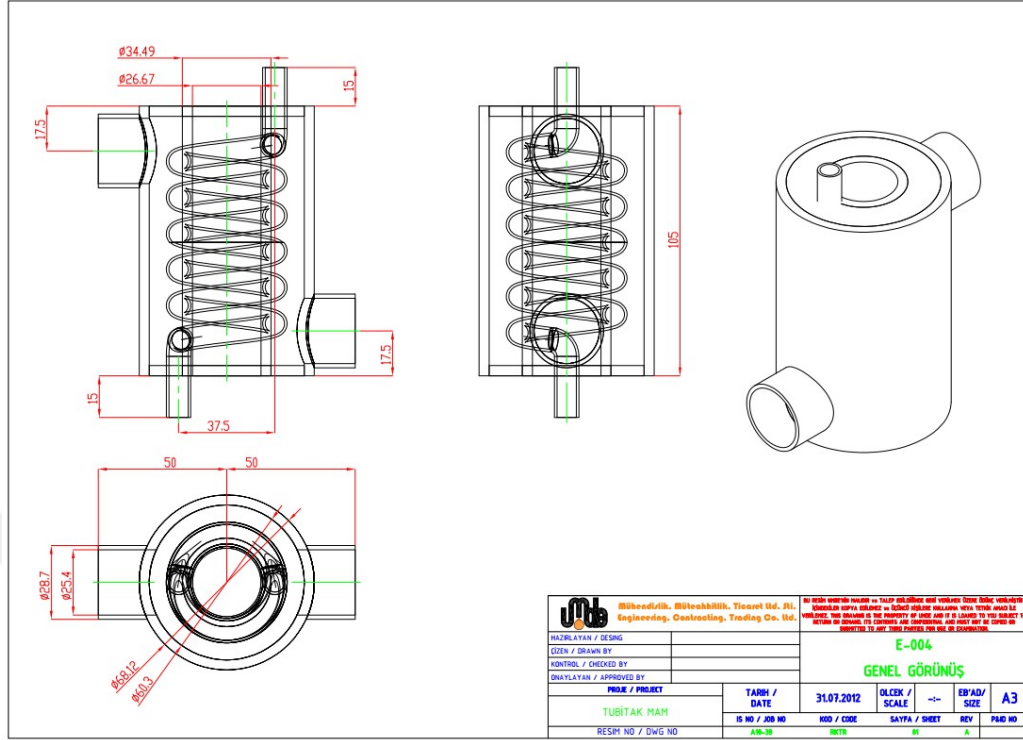
OTR ısı değiştiricinde tasarım ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması Çizelge 4.12’ de verilmiştir. Serpantin boru ve gövde tarafı için elde edilen sıcaklık dağılımı Şekil 4.17’de gösterildiği gibidir. 6 serpantinli ısı değiştiricide yapılan hesaplamalar neticesinde, reaktanların 503°C’ye (776K) kadar ısınabileceği görölmüştür. İstenen 450°C (723K) giriş sıcaklığına ulaşıldığı görölmüştür. İmalat çizimi Şekil 4.18’de verilmiştir. İmal edilen reaktörün fotoğrafı Şekil 4.19’da verilmiştir

Çizelge 4.12 : OTR giriş gazı ısı değiştiricisi için ısı geçişi hesaplamaları (tasarım) ile FLUENT sonuçlarının kıyaslanması.

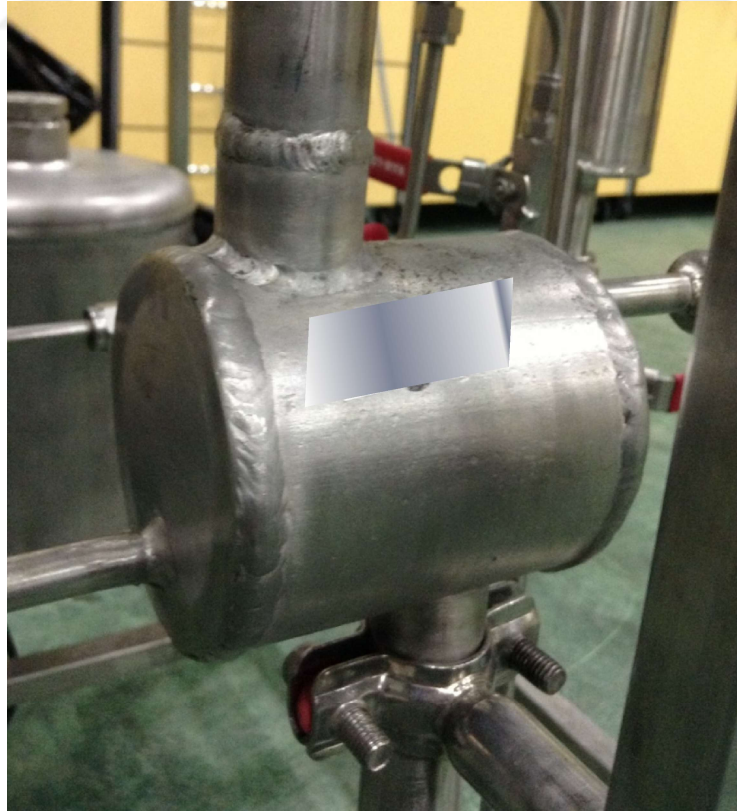
	Gövde (Ürün Gazı) Çıkış Koşulları		Serpantin (OTR Reaktanları) Çıkış Koşulları	
	TASARIM	FLUENT	TASARIM	FLUENT
Serpantin sayısı	6	6	6	6
Ç.A.eleman sayısı		1733881		1733881
T (K)	841	820	748	776
M kg/h	2,044	2,044	2,044	2,044



Şekil 4.17 : OTR giriş gazı ısı değıştircisi için FLUENT ile hesaplanan sıcaklık dağılımı a) Serpantin boru tarafı b) Gövde tarafı.



Şekil 4.18 : OTR ısı değıştiricisinin imalat çizimi.



Şekil 4.19 : OTR ısı değıştiricisinin fotoğraflı gösterimi.

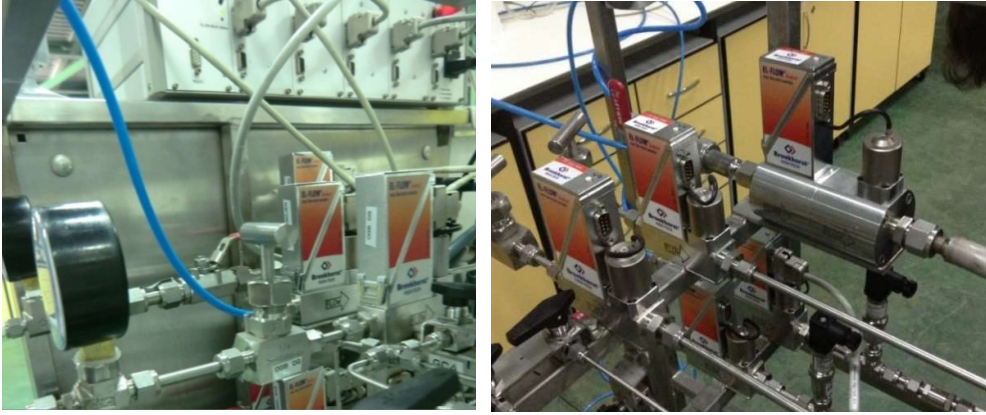
4.2.7 Kontrol ve ölçüm ekipmanları

Bölümün başında, deney tesisatı şematiği (Şekil 4.1) üzerinden ekipman adetleri verilmişti. Bu ekipmanların teknik özellikleri ve fotoğraflı gösterimleri devamda verilmiştir.

Debi Kontrol Vanaları: Temin edilen debi kontrol vanaları özellikleri Çizelge 4.13'teki gibidir. Debi kontrol vanaları Bronkhorst firmasından seçilmiştir. Alınan debi kontrol vanaları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Bu vanaların kontrol bilgisayara bağlantısı yapılmıştır. Bu sayede bilgisayar ekranı üzerinden debi kontrol vanalarına set değeri girilebilmekte ve de kayıt tutulabilmektedir.

Çizelge 4.13 : Debi kontrol vanaları (DKV).

Ekipman	Akışkan	Set Değeri	Kontrol Sinyali
DKV-01	Hava	200 L/dak	4 – 20 mA
DKV-02	Doğalgaz	3 L/dak	4 – 20 mA
DKV-03	Hidrojen	15 L/dak	4 – 20 mA
DKV-04	Hava	50 L/dak	4 – 20 mA
DKV-05	Doğalgaz	15 L/dak	4 – 20 mA



Şekil 4.20 : Deney tesisatında kullanılan debi kontrol vanaları.

Su pompası: Sistemde suyu basmak için kullanılan pompa Grundfos marka olup peristaltik tip laboratuvar test düzeneklerine uygun tiptedir. Pompaya mevcut laboratuvarda bulunan demineralize su hattından besleme sağlanmıştır. Temin edilen pompa 1000mlt/h kapasitesine ve 10metreye su basma özelliğine sahiptir. Bu pompanın rahat çalışabilmesi için önüne bir su tankı da imal ettirilmiştir. Bu tankın fotoğraflı gösterimi Şekil 4.22'de verilmiştir.

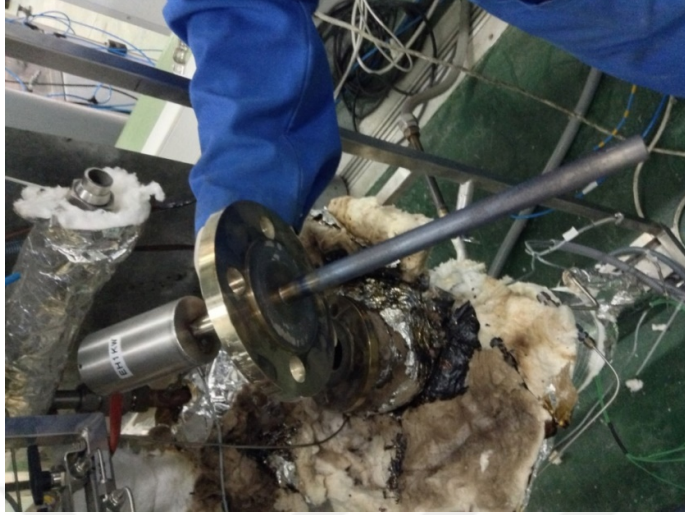


Şekil 4.21 : Deney tesisatında kullanılan su pompası.



Şekil 4.22 : Deney tesisatında kullanılan su tankı.

Elektrikli Isıtıcı: Deneylerin başlatılabilmesi ve de sistemde yer alan katalizörlerin kademeli ısıtılabilmesi için 1kWe kapasiteli bir elektrikli ısıtıcı temin edilmiştir. Bu ısıtıcı OTR reaktörü içine yerleştirilmiştir. Temin edilen ısıtıcının fotoğrafı Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23 : Deney tesisatında kullanılan elektrikli ısıtıcı.

Basınç transmitterleri: Sistemde 5 bar'a kadar %5 hassasiyetlikte 4-16 Amper akımla çalışan basınç transmitterleri (Şekil 4.24) kullanılmıştır. Kontrol ünitesine bağlantıları yapılarak, deneyler süresince anlık kayıt yapılabilmektedir. Bu cihazlar en çok 80°C'ye dayanabildiklerinden sisteme bağlantıları fotoğraftan da görüleceği üzere domuz kuyruğu ile yapılmıştır.



Şekil 4.24 : Deney tesisatında kullanılan basınç transmitteri.

Sıcaklık transmitterleri: Deney tesisatında kullanılan K tipi termo elemanlar (Şekil 4.25) 900°C'ye kadar ölçüm yapabilmektedirler. 4-24 Amper ile çalışmaktadırlar. Kontrol ünitesine bağlantıları yapılarak, deneyler süresince anlık kayıt yapılabilmektedir. Sisteme bağlantıları fotoğrafta gösterildiği gibi yapılmıştır.



Şekil 4.25 : Deney tesisatında kullanılan sıcaklık transmitteri.

Basınç ölçerler: Sistemdeki basınç değişiminin takibi basınç transmitterleri ile kontrol ünitesi üzerinden yapılmıştır. Ancak sistemin giriş hatlarına gazın gelip gelmediğinin kontrolü aynı zamanda basınç transmitterlerinde olası bir arıza olma durumunu düşünerek mekanik basınç ölçerler takılmıştır. 6 bar'a kadar %2 hassasiyetlikte gliserinli basınçölçerler (Şekil 4.26) kullanılmıştır.



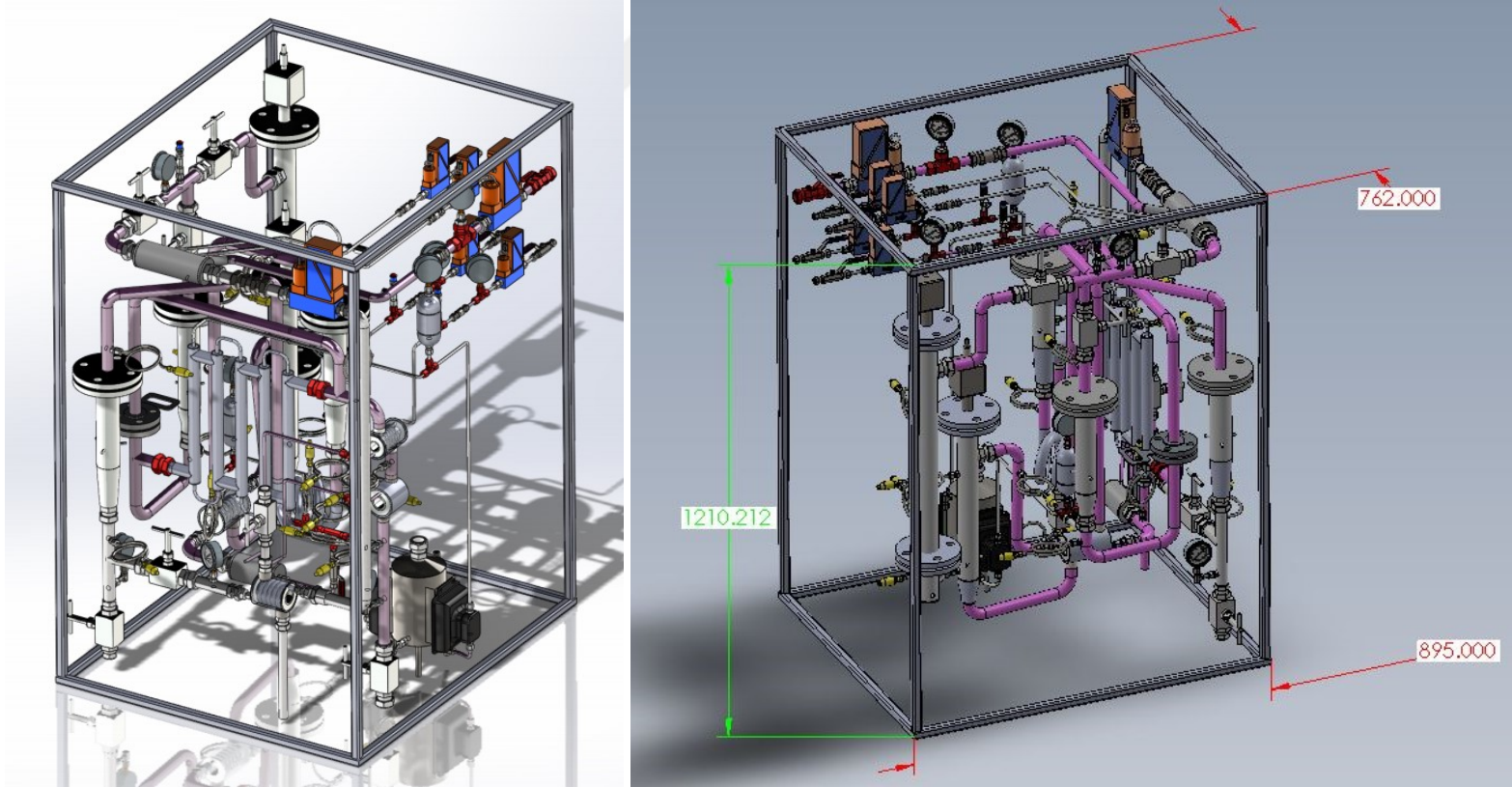
Şekil 4.26 : Deney tesisatında kullanılan basınç göstergesi.

4.2.8 Üç boyutlu yerleşim planı

Deney tesisatında, 4 adet reaktör, 1 su buharı üretici, 3 adet gaz-gaz ısı değiştirici, 16 adet sıcaklık transmitteri (TT), 7 adet basınç transmitteri (PT), 5 adet debi kontrol vanası (DKV), 1 adet pompa (P) , 1 adet elektrikli ısıtıcı ve 5 adet basınç göstergesi bulunmaktadır. Çok parçalı olan bu deney tesisatının düzgün bir şekilde bir araya getirilebilmesi için üç boyutlu bir yerleşim planı oluşturulmuştur. Bu yerleşim planı için ölçüler, tasarım çalışmaları neticesinde boyutları belirlenen ısı değiştiriciler, su buharı üretici ve reaktörlerin imalat çizimlerinden alınmıştır. Bu alt üniteler ile beraber temini sağlanan kontrol ve ölçüm cihazlarının adetleri ve boyutları da çıkarılmıştır. Tüm bu veriler ile yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının üç boyutlu yerleşim planı Şekil 4.27’de gösterildiği gibi yapılmıştır.

Bu yerleşim planı ile gerekli olan sarf malzemelerinin, örneğin boru, profil, sac, bağlantı elemanları, manuel vana, çek vana gibi parçaların boyut ve adetleri de belirlenmiştir. Bu malzeme listesi Çizelge 4.14’te verilmiştir.

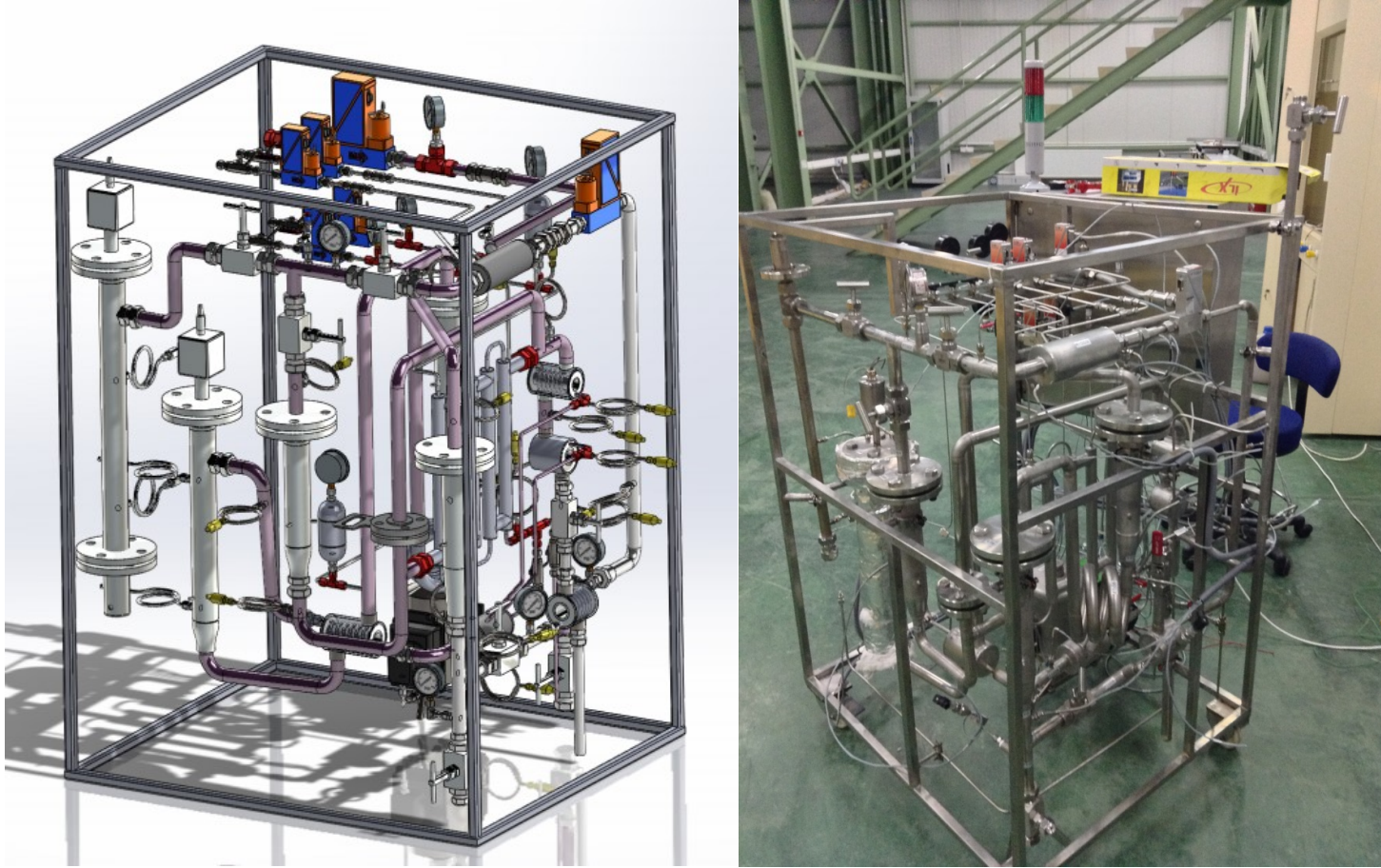
Bu yerleşim planına göre oluşturulan düzeneğin montaj çizimi ile yalıtımsız fotoğrafı Şekil 4.28’de verilmektedir. Görüleceği üzere, tesisat 3D yerleşim planına uygun olarak oluşturulmuştur.



Şekil 4.27 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının üç boyutlu yerleşim planı.

Çizelge 4.14 : Deney tesisatının sarf malzeme listesi.

PARÇANIN ADI	BOYUTLARI	ADET
Light sigma profil	35X35X6000 mm	3 boy
Dar köşe bağlantı alüminyum (kanal 8)	8XØ 6,5 mm	30 adet
Tekli tekerlek polyamid	Ø 50 mm	4 adet
Alın civatası (kanal 8)	M8 X25	10 adet
Tırtıllı somun (kanal 8)	M6	250 adet
Imbus cıvata	M6 X 15	250 adet
2 Yönlü bağlantı sacı (72/A)	30X30 (80X80X26XØ 6,5)	25 adet
Pnömatik rakorlu vana	Ø 6 mm	2 adet
Kompak mini küresel vana (paslanmaz)	1/4" let-lok bağlantı 316 L SS	20 adet
Çek vana (paslanmaz)	1/4" let-lok bağlantı 316 L SS	10 adet
Union 'T' (paslanmaz boru fittings)	1/4" let-lok bağlantı 316 L	2 adet
3 Yollu mini küresel vana (paslanmaz)	1/4" let-lok bağlantı 316 L SS	2 adet
Boru kaynak ağızlı erkek konnektör	1/4" let-lok bağlantı 316 L	12 adet
Dişi konnektör (paslanmaz)	1/4"-1/4" npt dişi let-lok	3 adet
Kros bağlantı (paslanmaz)	3/4" let-lok bağlantı 316 L SS	2 adet
'T' bağlantı (paslanmaz)	3/4" let-lok bağlantı 316 L SS	1 adet
Paslanmaz boru	1/4" X 6mt	1 adet
Paslanmaz boru	1/2" 1mt	1 adet
Paslanmaz fleksi boru paslanmaz rakorlu	3/4" X 400 mm	3 adet
Paslanmaz fleksi boru paslanmaz rakorlu	3/4" X 300 mm	3 adet
Paslanmaz fleksi boru paslanmaz rakorlu	3/4" X 350 mm	5 adet
Paslanmaz fleksi boru paslanmaz rakorlu	3/4" X 250 mm	2 adet



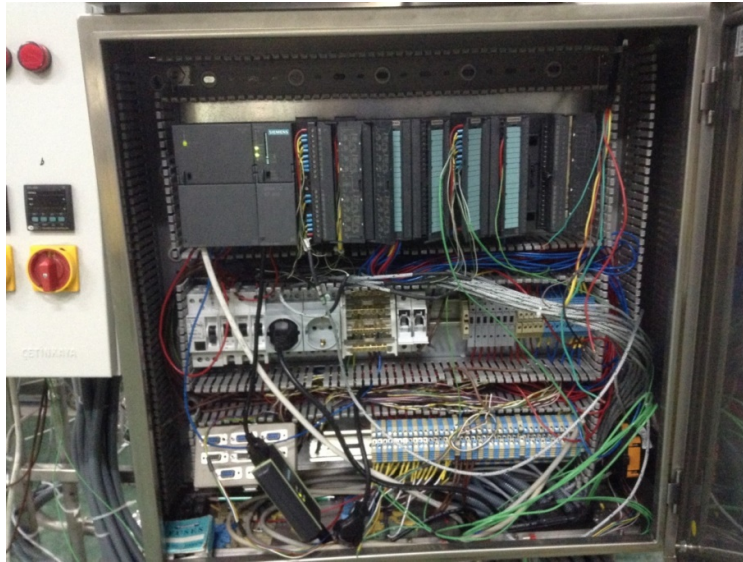
Şekil 4.28 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının fotoğrafı gösterimi (Yalıtımsız).

4.2.9 Kontrol ünitesi

Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatın tasarım bilgileri ışığında kontrol alt bileşenlerinin temini sağlanmıştır. Kurulan kontrol ünitesi, endüstriyel otomasyon sistemlerinde kullanılan PLC sistemi ile saha-PLC-operatör haberleşmesini gerçekleştiren ve prosesi görselleştiren SCADA (Supervisory Control and Data Acquisition - Yönetmel Kontrol ve Veri Toplama) sisteminden oluşmaktadır.

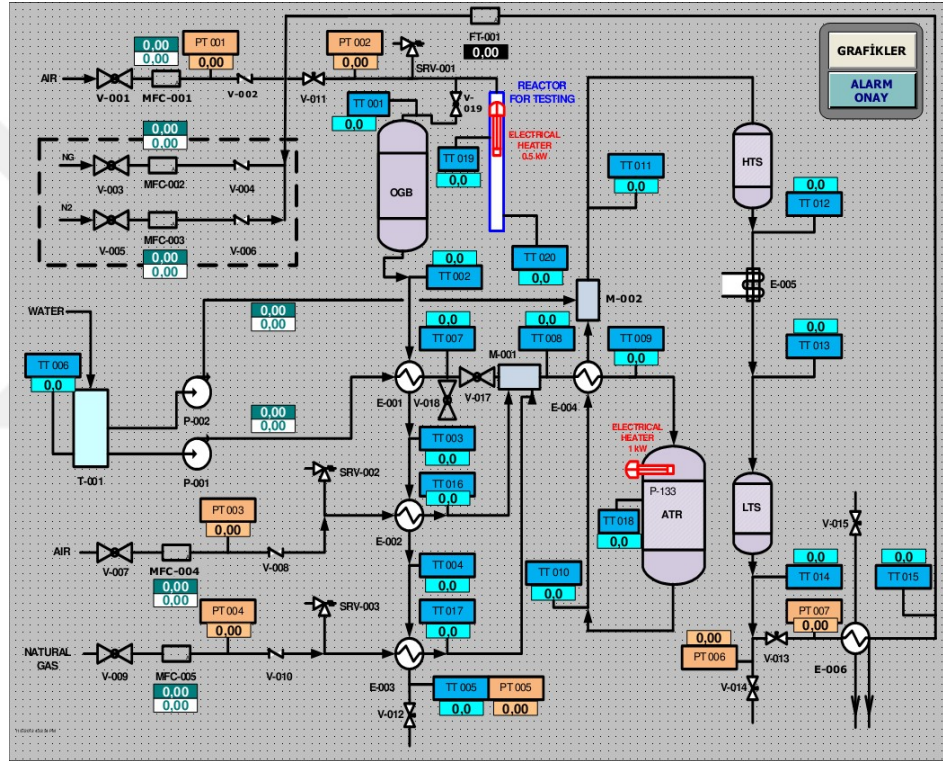
Deney tesisatını oluşturan cihazların teknik özelliklerine göre veri izleme ve kontrol donanımlarının teknik yapısı ve sayısı ortaya çıkarılmıştır. Diğer bir değişle, kontrol yazılımına girdi sağlayacak kontrol sinyalleri, ilgili giriş-çıkışları aktarırken kullanılan buton, anahtar, iletici (transmitter), röle, vana gibi elemanların sinyal özellikleri (analog ya da sayısal) belirlenmiştir. Giriş/çıkış donanımlarına ek olarak bu modüllere uygun ön konektörler, kartlara gerekli enerjiyi vermek üzere 2A, 5A ya da 10A'lık güç kaynakları, uygun kapasitede mikro hafıza kartı ve arıza güvenli merkezi işlem birimleri (CPU) kullanılmıştır.

Sistemin mekanik yapısı üzerine kurulmuş olan ekipmanların çalıştırılabilmesi için, paslanmaz çelik bir elektrik panosu kullanılmıştır (Şekil 4.29). Bu panonun içerisinde sistemin kontrol donanımları ve bazı elektrik bağlantıları yer almıştır. Panonun ölçüleri 600x600x200(mm)'dür. Pano içine yerleştirilen kontrol donanımları sistem üzerindeki ekipman ölçüm değerlerini bilgisayar ekranına aktarılmasını sağlamıştır.



Şekil 4.29 : Kontrol ünitesi.

Donanımların programlanması için uygun olan bir programlama yazılımı gerekmektedir. Programlamada kullanılan yazılım, Simatic Manager yazılımı, kullanılan dil ise otomasyona özgü STEP7 (S7) programlama dilidir. PC tabanlı veri izleme ve kontrol sisteminin, bir başka deyişle SCADA sisteminin kurulumu için SIMATIC firmasının WinCC adlı yazılımı ve gerekli eklentileri kullanılmıştır. Kurulan SCADA sistemi sayesinde prosesin işletimi görsel hale getirilmiştir. Şekil 4.1'deki test düzeneğine şematığı göz önüne alınarak tasarlanan kullanıcı ara yüzü Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30 : Kontrol ünitesi ekran görüntüsü.

4.2.10 Deney tesisatı

Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının mekanik olarak bir araya getirilmesinin ardından kontrol ünitesi bağlantısı da tamamlanarak sistem tam çalışır hale getirilmiştir. Deney tesisatının fotoğraflı gösterimi Şekil 4.31'de verilmiştir. Tüm reaktörler, borulamalar ve bağlantı elemanları, ısı kayıplarını en aza indirmek için taş yünü ile yalıtılmıştır. Kontrol ünitesine konektörler ile bağlantısı gerçekleştirilen tüm DKV, TT ve PT birimlerinin bağlantıları kontrol edilerek düzgün çalışmaları sağlanmıştır. Kontrol ünitesi fonksiyon testleri de, bu mekanik testlere paralel olarak tamamlanmıştır.



Şekil 4.31 : Yakıt hazırlama sistemi deney tesisatının fotoğraflı gösterimi.

4.3 Deney Tesisatının Devreye Alınması

4.3.1 Kaçak testi

Yakıt hazırlama sisteminde olası gaz kaçaklarını gidermek amacıyla soğuk ve sıcak kaçak testi yapılmıştır (Şekil 4.32). Sistem önce azot ile doldurularak 5 bar basınçta ve oda sıcaklığında tutulmuştur. Basınç değişimi gözlemlenen hatlar kontrol edilmiş ve gerekli sızdırmazlık için gerekli önlemler alınmış ve 24 saat boyunca basıncın değişmeden kalması sağlanacak şekilde sistemde kaçak testi yapılmıştır. Aynı test 200°C’de tekrarlanarak ısıtılan hatlarda genleşme olması durumunda sızdırmazlığın olup olmadığı kontrol edilmiştir. Yapılan testlerde 8 saat boyunca 5 bar basınçta basıncın sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Bu test OTR reaktörü içinde yer alan elektrikli ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir.

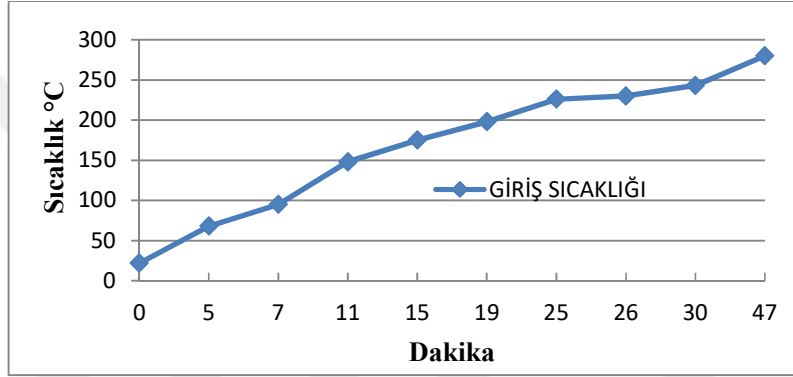
Bu testlerin ardından, elektrikli ısıtıcı testi ve tasarımı yapılan su buharı üretici ile ısı değiştiricilerin doğrulamaları yapılmıştır.



Şekil 4.32 : Kaçak testleri.

4.3.2 Elektrikli ısıtıcı testi

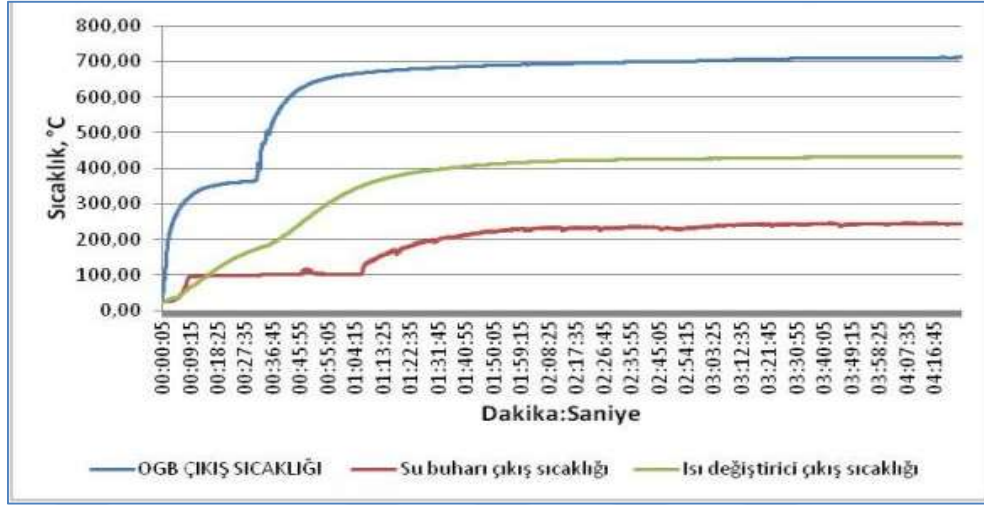
Ototermal reformlama reaktörü içinde yer alan elektrikli ısıtıcının testlerine bu reaktöre azot gönderilerek başlanmıştır. Test için, OTR reaktörü girişinde yer alan TT-10 sıcaklığının zamana bağlı değişimi gözlemlenmiştir. Test sonucu elde edilen grafik Şekil 4.38’de verilmektedir. Isıtıcı yaklaşık 20 dakikada kısmi oksidasyon reaksiyonlarının başlaması için gerekli olan 200°C değerine ulaşmıştır. Isıtıcıda neredeyse sabit ivme ile sürekli bir yükseliş gözlemlenmiştir. Bu testin ardından deneylerde ısıtıcının kullanımı uygun bulunmuştur.



Şekil 4.33 : Elektrikli ısıtıcısı performans testi.

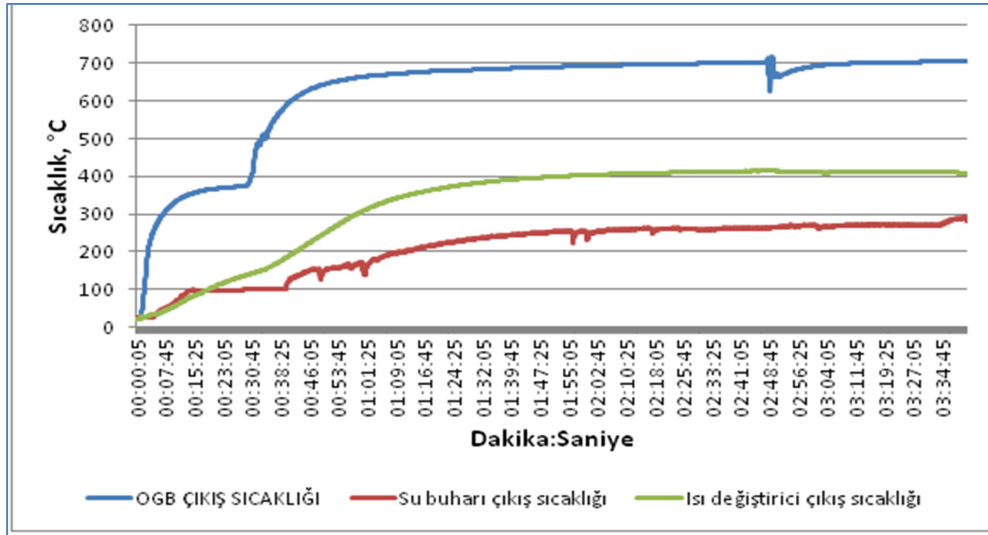
4.3.3 Su buharı üretici tasarım doğrulama testleri

OTR reaktörünün tam olarak devreye alınabilmesi için su buharının üretilebilmesi gereklidir. Bu nedenle yakıcı çıkışında yer alan su buharı üreticine farklı debilerde su gönderilerek test yapılmıştır. Teste, %60 kapasitede H₂O/C oranı 1 için uygun olan 108 mL/dak su debisi gönderilerek başlanmıştır. Su buharı üretici performansı Şekil 4.34’te gösterilmiştir. Bu grafikte, yakıcı çıkış sıcaklığında kademeli bir artış görülmektedir. Bunun sebebi, yakıcıya ilk etapta sadece hidrojen gönderilmesidir. Hidrojen ile ilk ateşleme yapıldıktan ve sıcaklık 350°C’ye ulaştıktan sonra, hidrojen ve doğalgaz birlikte gönderilmiştir. Doğalgazın gönderilmesiyle egzoz sıcaklığında 695°C’ye çıkılmıştır. Su ilk önce 100,4 °C olan buharlaşma sıcaklığına ulaşmış, yakıcı çıkış sıcaklığı 695°C’de sabitlendiğinde, su doymuş buhar fazından kızgın buhar fazına geçmiştir. Kızgın buharın sıcaklığı ise 230°C olmuştur. Bu değer OTR reaktörünün devreye alınması için yeterli bulunmuştur. Buhar üreticiden çıkan egzoz gazı sıcaklığı 432°C olarak ölçülmüştür. Bu değer üreticin devamında gelen hava ve doğal gaz ısı değiştiricilerinin sağlıklı çalışması için yeterli olmuştur.



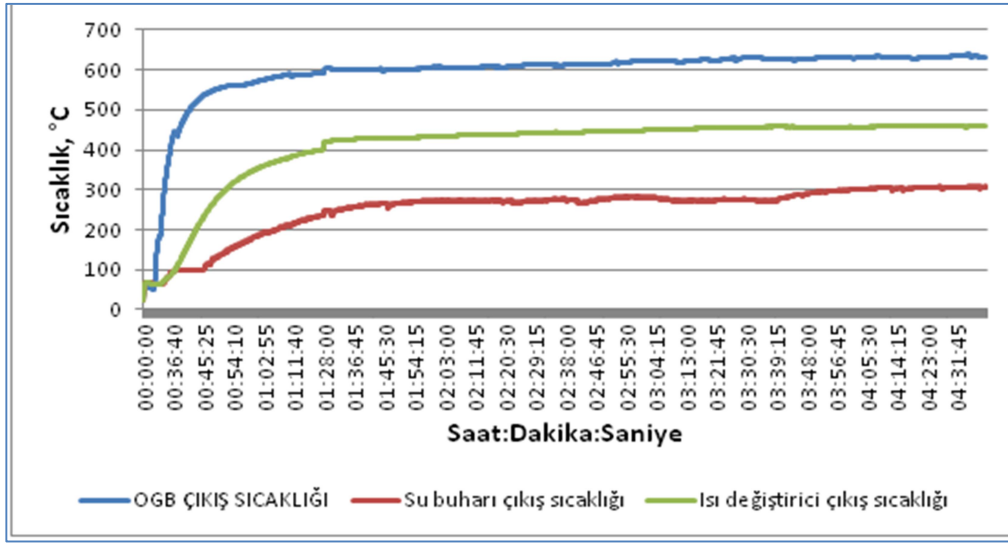
Şekil 4.34 : Su buharı üretici testi (Beslenen su debisi = 108 mL/dak).

Benzer çalışma yakıcı aynı çalışma koşulunda iken (1,2kWt - %7 hidrojen;%1 doğalgaz), %60 kapasitede H₂O/C oranı 1,5 için uygun olan 160 mL/dak su debisi için tekrarlanarak, tasarlanan su buharı üreticinin performansı değerlendirilmiştir. Şekil 4.35'te görüldüğü üzere, katalitik yakıcı çıkış sıcaklığı yeniden 700°C civarlarına ulaşmış, su buharı sıcaklığı ise 270°C'ye kadar yükselmiştir. Isı değiştiricinin daha yüksek kapasitelerde çalışmaya uygun olarak tasarlanmış olması nedeniyle, su debisinin artmasıyla birim boru boyundan taşınım ile ısı geçişi ve bağlı olarak toplam ısı geçişi artmış ve su buharının daha da kızgın olarak üreteçten çıkmasını sağlamıştır.



Şekil 4.35 : Su buharı üretici testi (Beslenen su debisi = 160 mL/dak).

Katalitik yakıcı 1,2kWt koşuldayken ısı değıştiricisine gönderilen egzozun debisi yaklaşık 75 L/dak'dır ve sıcaklığı yaklaşık 700°C'dir. Bu koşulun, sadece hidrojen gönderilmesi koşulu ile kıyaslanması amacıyla da test gerçekleştirilmiştir. Bu koşulda reaktör çıkışındaki gazın debisi yaklaşık olarak 120 L/dak ve sıcaklığı 640°C olmuştur. Aynı koşul yinelenerek, yani %60 kapasite 160 mL/dak su debisi gönderimi sağlanarak, üreteç çıkış sıcaklıkları değışimi incelenmiştir. Bu deneyler ile Şekil 4.36'daki sıcaklık trendi elde edilmiştir. Bu koşulda elde edilen kızgın buhar sıcaklığı 300°C'dir. Üreteç çıkışı egzoz gazı sıcaklığı 450°C civarında olmuştur.

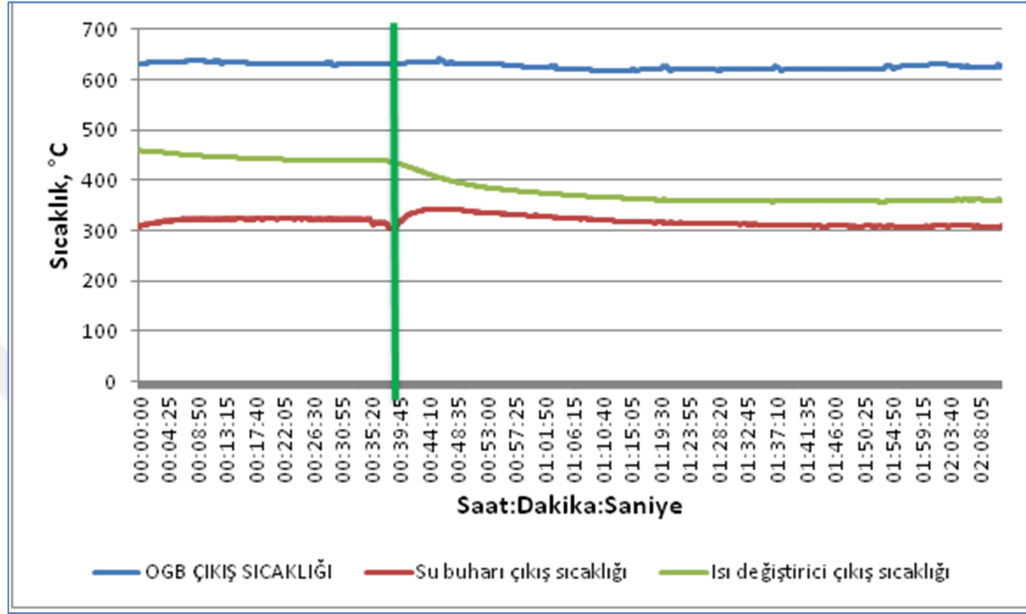


Şekil 4.36 : Su buharı üreteci testi (Beslenen su debisi = 160 mL/dak, Yakıcı kapasite 1,4kWt ve sadece %7 hidrojen beslenme durumu).

Katalitik yakıcıda, yakıt pili çıkışında beklenen %7 mol oranında hidrojen ile doğal gaz ilavesine gerek kalmadan yanmanın gerçekleştiği ve çıkan egzoz gazı ile su buharı üretecinde, kızgın buhar eldesinin sağlandığı testler ile görülmüştür.

Su buharı üretecinin performansını daha yüksek su debilerinde test etmek amacıyla Şekil 4.37'de gösterildiği gibi, suyun debisi 236 mL/dak (yeşil çizginin sol tarafı) ve 524 mL/dak. (yeşil çizginin sağ tarafı) değerlerine getirilerek, hem ısı değıştirici egzoz tarafı sıcaklık değışimi, hem de kızgın su buharı sıcaklığının değışimi incelenmiştir. Su debisinin 236 mL/dak olduğu koşulda egzoz gazı sıcaklığı 443°C'de kalmış, su buharı sıcaklığı ise 325°C'ye ulaşmıştır. Su debisi 524 mL/dak olduğunda, egzoz gazı sıcaklığı 359°C, kızgın su buharı sıcaklığı 310°C olmuştur. Bu durum, su buharı üreteci alanının daha yüksek debiler de dâhil olmak üzere, yeterli olduğunu ve su debisinin artması nedeniyle de su tarafı taşınımına ısı geçişinin

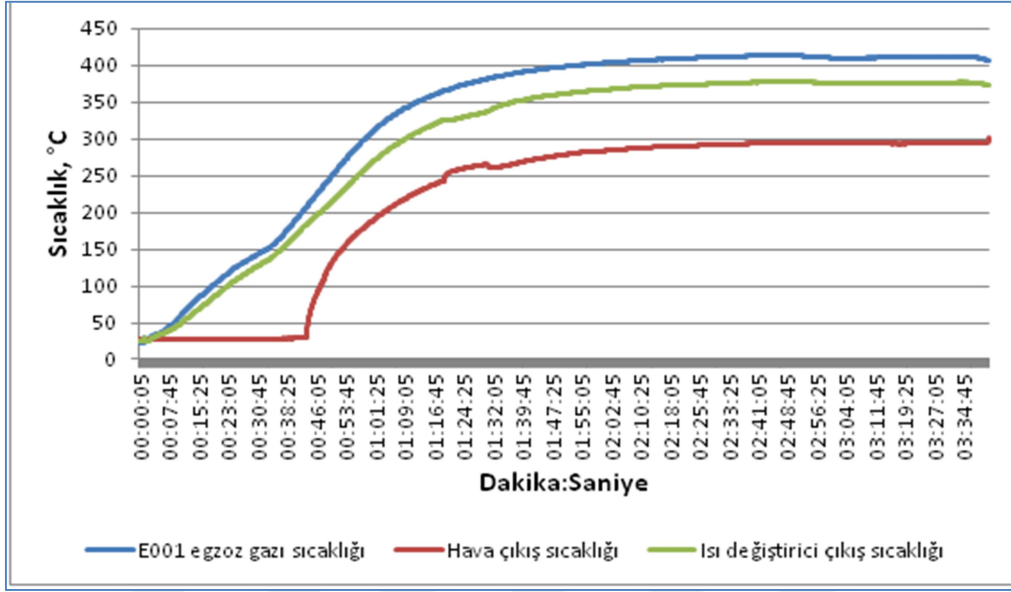
artığını göstermektedir. Su buharı üretici, sistemde gerçekleştirilen tüm deneyler boyunca, herhangi bir revizyona gerek duyulmadan istenen performansta çalıştırılmıştır.



Şekil 4.37 : Su buharı üretici testi 4 (Beslenen su debisi = 236 ve 524 mL/dak; Yakıcı kapasite 1,4kWt ve %7 hidrojen beslenme durumu).

4.3.4 Hava ısı değiştiricisi tasarım doğrulama testleri (ID-1)

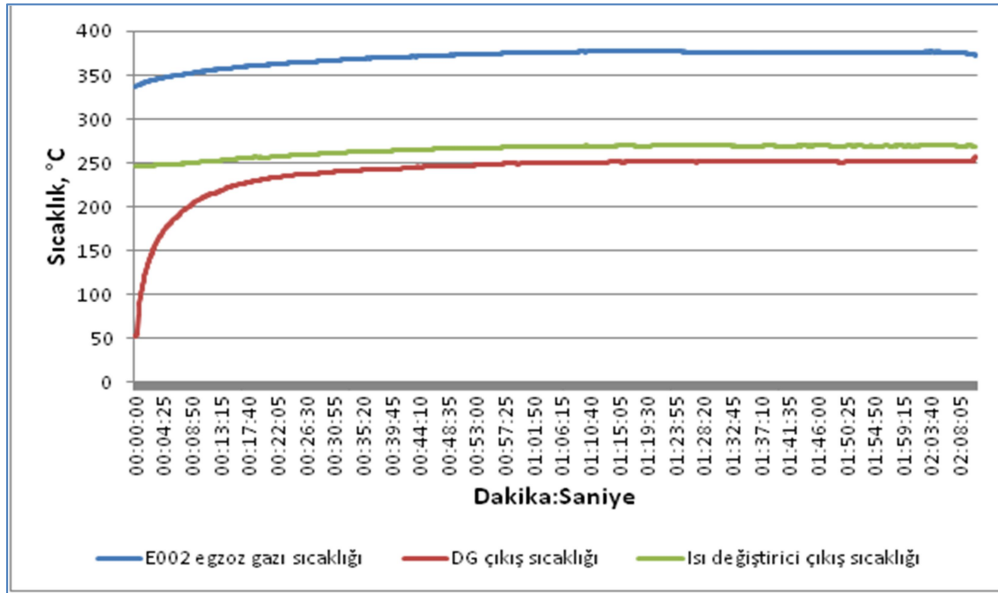
Hava ısı değiştiricisi (ID-1) OTR havasını ön ısıtmak için kullanılmaktadır. Bu amaçla bir önceki su buharı üreticinden çıkan egzoz gazı, bu ısı değiştiricisine gönderilerek ısıtma performansı deneyler ile gözlemlenmiştir. %60 kapasite ve O_2/C oranı 0,4 olan durumda serpantinli ısı değiştiriciye gönderilmesi gereken hava debisi 6,7 L/dak'dır. Bu debide sağlanan hava sıcaklığı Şekil 4.9'da gösterildiği gibi 300°C' a kadar ulaşmıştır. Bu değer, tasarım değeri olan 250°C'nin üzerinde bir değer olup ısı değiştiricinin performansının yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 4.38 : Hava ısı değiştiricisi testi (ID-1) (OTR hava debisi = 6,7L/dak; Yakıcı kapasite 1,2kWt %7 hidrojen ve %1 doğalgaz beslenme durumu).

4.3.5 Doğal gaz ısı değiştiricisi (ID-02) tasarım doğrulama testleri

OTR reaktörüne beslenen doğalgazın ön ısıtması için tasarlanan ısı değiştiricinin testi Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Beslenen doğalgazın debisi 3,32 L/dak'dır. Bu ısı değiştiricisinde doğal gaz sıcaklığı 251°C'ye yükselirken, egzoz da 270°C olmuştur. Doğal gaz ısı değiştiricisi, en az 150°C olarak istenen ön ısıtma koşulunu fazlasıyla sağlamıştır.



Şekil 4.39 : Doğal gaz ısı değiştiricisi testi (ID-2) (OTR doğal gaz debisi = 3,32L/dak; Yakıcı kapasite 1.2kWt %7 hidrojen ve %1 doğalgaz beslenme durumu).

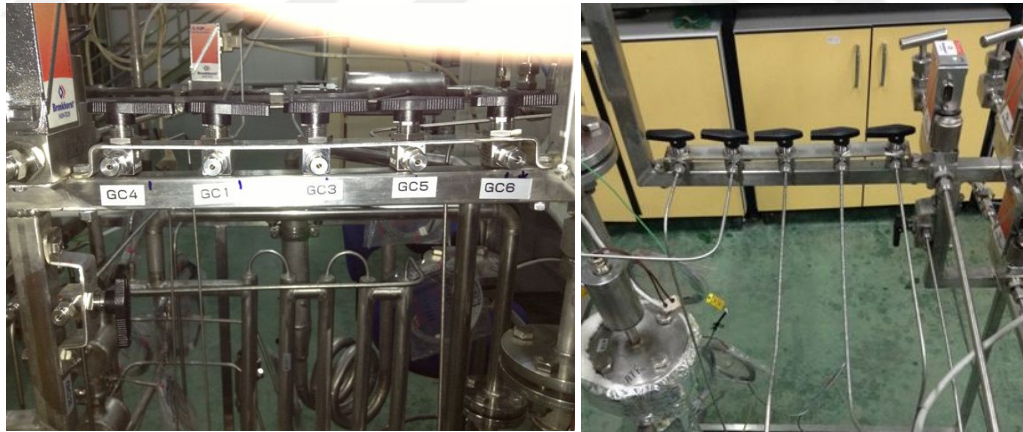
4.3.6 OTR ısı değiştiricisi (ID-03) tasarım doğrulama testleri

Bu ısı değiştirici ilk reaktör olan ototermal reformlama reaktörü çıkışına bağlı olduğu için ancak deneylere başlandığında testi yapılabilmiştir. Bu ısı değiştiricisinin ön ısıtma yapılmış ve karıştırılmış su buharı, hava ve doğalgaz beslemelerini reaksiyon çalışma sıcaklığına (400 – 500°C) çıkarılmasını sağlaması gerekmektedir. Deneyler esnasında OTR reaktörü giriş sıcaklıkları bu değerlere ulaşmıştır. Bu sayede tüm deneyler sağlıklı bir şekilde yapılmıştır.

4.4 Gaz Analizi

4.4.1 Deney tesisatı üzerindeki gaz analiz hatları

Gaz ölçümleri reaktör giriş ve çıkışlarından olmak üzere toplam 6 noktadan alınmıştır. İmal edilen gaz analiz hatları, şekil 4.40'ta gösterilmiştir. Bu hatların ait olduğu bölümler şu şekildedir: GC1: Yakıcı girişi; GC2: Yakıcı çıkışı; GC3: OTR girişi; GC4: OTR çıkışı ve YSDGDR girişi; GC5: YSSGDR çıkışı ve DSSGDR girişi; GC6: DSSGDR çıkışı.



Şekil 4.40 : İmal edilen gaz analiz hatları.

Ölçümler için gaz kromatografi Agilent 6890 cihazı kullanılmıştır. Cihaz her deneyden önce kalibre edilmiştir. Aynı zamanda giren gaz ile reaktör çıkışlarında ölçülen gaz içeriklerine göre C, H, O ve N elementlerinin dengesi yapılarak analiz sonuçları kontrol edilmiştir.

4.4.2 Analiz cihazı

Bu analiz işlemleri için Agilent 6890N (G3440A - Seri No: US10729010) gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.41). Gaz kromatografi cihazı ile karbondioksit, oksijen, azot, karbonmonoksit ve hidrojen ölçülmüştür. Cihazda yer alan kolonlar ve detektörler devamda verilmiştir.

Kolonlar

Kolon 1: Agilent 19091P – S12 HP-Al₂O₃ Partiküllü

- 1) Uzunluk = 25 m
- 2) İç Çap = 0,320
- 3) Çalışma sıcaklığı = -60 – 200°C
- 4) Uygulamalar: Doğal gaz analizleri için kullanılmaktadır.

Kolon 2: Agilent 19091P – MS4 HP-MOLESIEVE

- 1) Uzunluk = 30 m
- 2) İç Çap = 0,320
- 3) Çalışma Sıcaklığı = -60-300°C
- 4) Uygulamalar: O₂, N₂, CO and CH₄ ölçümü için kullanılmaktadır.

Kolon 3: Agilent GS-GASPRO 113-4362

- 1) Uzunluk = 60 m
- 2) İç Çap = 0,320
- 3) Çalışma Sıcaklığı = -60-340°C
- 4) Uygulamalar: CO ve CO₂ birbirinden ayırmak için kullanılmaktadır.

Detektörler

Detektör 1: Isıl iletkenlik detektörü (Thermal Conductivity detector -TCD)

Ölçtüğü gazlar: H₂, O₂, N₂, CO, CO₂

Detektör 2: Alev iyonlaşma detektörü (Flame Ionization detector - FID)

Ölçtüğü gaz: CH₄, C₂H₆, C₃H₈



Şekil 4.41 : Gaz kromatografisi.

4.4.3 Deneylerde kullanılan doğalgazın bileşenleri

Doğal gaz / Sertifikalı Kalibrasyon gazı içerik analizi TS EN ISO 6974-1, 2, 6 göre yapılmıştır. Deneyler süresince kullanılan doğalgazın içeriği aşağıdaki çizelgede verilmektedir:

Çizelge 4.15 : Doğalgaz analiz sonuçları.

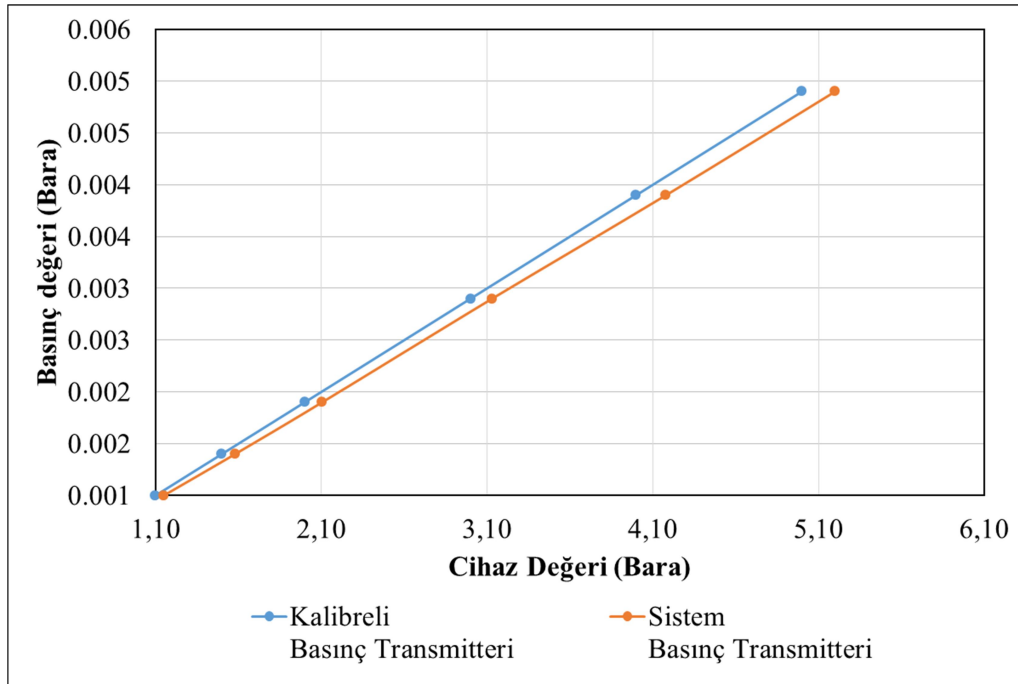
İçerik	Mol oranı, %
Metan	89,749
Etan	8,012
Propan	1,6
Karbondioksit	0,1
Azot	0,1
İ-bütan	0,17
n-bütan	0,22
n-hekzan	0,05

4.5 Ekipman Hata Analizleri

Sistemde yer alan sıcaklık transmitterlerinin ölçüm hatalarının belirlenmesi sabit sıcaklık banyosu ile gerçekleştirilmiştir. Ölçüm esnasında, banyo sıcaklığı belli bir değere getirilip içinde yer alan suyun düzgün dağılımlı ve sabit bir sıcaklığa gelmesi beklenmiştir. Suyun içine deney tesisatında kullanılan sıcaklık transmitterleri sırayla daldırılmıştır. Bu suya referansı oluşturan ve kalibrasyonu TÜBİTAK Ulusal

Metroloji Enstitüsü tarafından yapılmış olan direnç termometresi daldırılmıştır. Bu referans ekipmanın hassasiyet $0,03^{\circ}\text{C}$ olarak verilmiştir. Hata analiz işlemi 0°C ile 99°C arasında seçilen 5 farklı değer kullanılarak yapılmıştır. Tesisatta kullanılan sıcaklık transmitterlerinin hata oranı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Basınç transmitterlerinin hata analizleri deney tesisatı üzerinde yapılmıştır. Bu deney tesisatının her iki çıkış noktasına kalibrasyonu TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü tarafından yapılmış olan basınç transmitteri takılmıştır. Birinci bölüm olan hidrojen üretim kısmının egzozu kapatılmış ve burada yer alan kalibrasyonlu transmitter ile istenen basınç okunana kadar sisteme azot gönderilmiştir. Bu bölümde yer alan basınç transmitterlerinin en yüksek ölçtüğü basınç 5bar olduğu için 0 bar ile 5bar arasında 6 adet ölçüm alınmıştır. İstenen basınç değerine ulaşılnca sistemin girişi kapatılmış ve basıncın en az 10 dakika değişmediği takip edilmiştir. Sistem basınçlı iken, sistem üzerinde yer alan basınç transmitterlerinden kontrol ünitesi sayesinde aynı anda ölçüm alınıp kayıt yapılmış ve her basınç için bu işlem tekrarlanmıştır. Sistemde iki egzoz bulunduğundan aynı işlem diğer hat üzerinden de yapılarak burada yer alan basınç transmitterlerinin okumaları kayıt edilmiştir. Bir basınç transmitteri için elde edilen analiz Şekil 4.42’de verilmiştir. Tesisatta kullanılan basınç transmitterlerinin hata oranı %5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.42 : Basınç transmitteri hata analizi.

Pompa hata analizi için bir cam mezür (dereceli silindir) kullanılmıştır. Pompaya su bağlantısı sağlanmış ve çıkışına bu dereceli silindir yerleştirilmiştir. Pompaya farklı set değerleri girilerek suyun bu silindire dolması sağlanmıştır. Pompa basmaya başladığı an süre tutularak 1 dakikada ne kadar hacimde suyun dolduğuna bakılmıştır. Dozajlama pompasının girilen set değerlerinde bastığı ve hatasız çalıştığı tespit edilmiştir.

Yakıt hazırlama sisteminde yer alan 5 adet debi kontrol vanasının hata analizi Gilibrator cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.43). Bu cihaz debi kontrol vanaları çıkışına takılmaktadır. Test için, debi kontrol vanasına set değeri girilir. Debi kontrol vanasından çıkan gaz Gilibrator'ün özel yağ içeren ve hacmi belli silindirinin içinden geçe ve bu esnada, düzgün gaz diskleri oluşturur. Gilibrator, üzerindeki sensör ile bu gaz disklerinin geçişleri arasındaki fasıla farkını okuyarak kendi hacmi üzerinden gerçek geçen debiyi vermektedir.



Şekil 4.43 : Debi kontrol hata analiz cihazı (Gilibrator).

Yakıt hazırlama sisteminde yer alan 5 adet debi kontrol vanasının hata analizi sonuçları Çizelge 4.16 - 4.20'de verilmiştir. Farklı debiler ile vanalara set girilmiş, her set edilen değer için üç defa okuma yapılmıştır. Çizelgelerde yer alan okunan değerler Gilibrator cihazındaki ölçülen değerdir. Sapma bu değerlere göre hesaplanmıştır. Deneyler süresince bu sapma değerlerine göre kontrol vanalarına debi girilmiştir.

Çizelge 4.16 : Yakıcı hava kontrol vanasının (DKV-01) hata analizi.

	Girilen (L/dak)	Okunan değer (L/dak)	Sapma (%)
	5	5,018	0,4
	5	5,018	0,4
	5	5,037	0,7
ORTALAMA	5	5,02	0,5
	10	10,243	2,4
	10	10,280	2,8
	10	10,271	2,7
ORTALAMA	10	10,26	2,6
	20	20,598	3,0
	20	20,494	2,5
	20	20,494	2,5
ORTALAMA	20	20,53	2,6
	25	25,446	1,8
	25	25,475	1,9
	25	25,258	1,0
ORTALAMA	25	25,39	1,6
	30	29,720	-0,9
	30	29,127	-2,9
	30	29,212	-2,6
ORTALAMA	30	29,35	-2,2

Çizelge 4.17 : Yakıcı doğalgaz kontrol vanasının (DKV-02) hata analizi.

	Girilen (L/dak)	Okunan (L/dak)	Sapma (%)
	1	1,078	7,8
	1	1,079	7,9
	1	1,080	8,0
ORTALAMA	1	1,04	3,6
	1,5	1,556	3,7
	1,5	1,556	3,7
	1,5	1,556	3,7
ORTALAMA	1,5	1,55	3,5
	2	2,063	3,2
	2	2,063	3,2
	2	2,063	3,2
ORTALAMA	2	2,06	3,2
	2,5	2,577	3,1
	2,5	2,577	3,1
	2,5	2,577	3,1
ORTALAMA	2,5	2,58	3,0
	3	3,072	2,4
	3	3,072	2,4
	3	3,072	2,4
ORTALAMA	3	3,07	2,4

Çizelge 4.18 : Yakıcı hidrojen kontrol vanasının (DKV-03) hata analizi.

	Girilen (L/dak)	Okunan (L/dak)	Sapma (%)
	5	5,048	1,0
	5	5,068	1,4
	5	5,055	1,1
ORTALAMA	5	4,97	0,7
	10	10,036	0,4
	10	10,063	0,6
	10	10,063	0,6
ORTALAMA	10	10,05	0,5
	15	14,990	-0,1
	15	15,050	0,3
	15	15,037	0,2
ORTALAMA	15	15,02	0,1

Çizelge 4.19 : Hava kontrol vanasının (DKV-04) hata analizi.

	Girilen (L/dak)	Okunan değer (L/dak)	Sapma (%)
	5	5,620	12,4
	5	5,620	12,4
	5	5,620	12,4
ORTALAMA	5	5,62	12,4
	10	10,967	9,7
	10	10,967	9,7
	10	10,949	9,5
ORTALAMA	10	10,96	9,6
	20	16,286	8,6
	20	16,286	8,6
	20	16,249	8,3
ORTALAMA	20	16,27	8,5
	25	21,511	7,6
	25	21,511	7,6
	25	21,492	7,5
ORTALAMA	25	21,50	7,5
	30	26,783	7,1
	30	26,576	6,3
	30	26,680	6,7
ORTALAMA	30	26,68	6,7

Çizelge 4.20 : Doğalgaz kontrol vanasının (DKV-05) hata analizi.

	Girilen (L/dak)	Okunan (L/dak)	Sapma (%)
	1	1,036	3,6
	1	1,036	3,6
	1	1,036	3,6
ORTALAMA	1	1,036	3,555
	1,5	2,636	5,4
	1,5	2,636	5,4
	1,5	2,636	5,4
ORTALAMA	1,5	2,636	5,438
	2	4,048	1,2
	2	4,048	1,2
	2	4,048	1,2
ORTALAMA	2	4,048	1,202
	2,5	10,073	0,7
	2,5	10,073	0,7
	2,5	10,073	0,7
ORTALAMA	2,5	10,073	0,731
	3	15,063	0,4
	3	15,063	0,4
	3	15,063	0,4
ORTALAMA	3	15,063	0,417

4.6 Deneylerin Yapılışı

Oluşturulan düzeneğin akış diyagramı Şekil 4.1’de verilmişti. Bu sistemde görüldüğü gibi iki bölüm yer almaktadır. Birinci bölüm Doğalgazdan Hidrojen Üretim kısmıdır. Sistem bileşenleri, hidrojen eldesinin sağlanması için reaktanların besleme hatları (doğalgaz, hava ve su), bu hatların yakıcı egzozu ile ısınmasını sağlayan 3 adet ısı değiştirici, doğal gazdan hidrojen eldesinin sağlandığı ototermal reformlama reaktörü (OTR), yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü (SGDR), düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü (DS-SGDR), OTR reaktörü sonrası yer alan ısı değiştirici, YS-SGDR sonrası yer alan ısı değiştirici ve DS-SGDR sonrası yer alan ısı değiştiricilerdir. İkinci Bölüm: Doğalgaz ve hidrojen yakma sistemidir. Bu bölüm Şekil 4.1’de kırmızı kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Bu sistem doğal gaz, hava ve hidrojen besleme hatları ve katalitik reaktörden oluşmaktadır.

4.6.1 Soğuk başlatma ve katalitik yakıcı bölümünün devreye alınması

Reaktörlerin çalıştırılabilmesi için önceden ısıtılmaları gereklidir. Bu nedenle, testlere hem yakıcı hem de OTR reaktörü içinde yer alan ısıtıcı kullanılarak başlanmıştır. Testler, atıl gazların yakılması amacıyla tasarlanıp imal edilen katalitik yakıcı reaktörü kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen yakıcı egzoz gazının ısı yüküyle, OTR reaktörüne giren doğal gaz, su ve hava akımlarının ısıtılması sağlanmıştır. Soğuktan başlamanın diğer bir yolu da OTR reaktörü elektrikli ısıtıcısının kullanılmasıdır. Bu yolla, reaktörün katalitik kısmi oksidasyon reaksiyonu sıcaklığına getirilmesi (yaklaşık 250 – 350 °C aralığı) ve böylece reaksiyonların başlatılması sağlanmıştır. İşlem adımları aşağıda verilmektedir:

1. Sistemin gücü açılır, kontrol sistemi ve ara yüz devreye alınır.
2. Sistemde kullanılması gerekli olan tüm gazlar ile suyun sistemle bağlantısı kontrol edilir.
3. Ototermal reformlama reaktöründe yer alan elektrikli ısıtıcı açılır.
4. Hidrojen üretim bölümüne DKV-04 bağlı olduğu hava hattı üzerinden azot beslemesi yapılarak katalizörlerin ön ısıtması sağlanır.
5. Katalitik yakıcı DKV-01'den hava ile DKV-03'den hidrojen beslenerek devreye alınır.
6. Su P-01 nolu pompadan sisteme basılır.
7. Su, buhar üreticiden geçirilerek doymuş buhar haline getirilene kadar ısıtılır. Buhar sıcaklığı TT-06 no'lu sıcaklık transmitteri ile takip edilir. Su buharı istenen minimum sıcaklık olan 200°C'ye getirilene kadar su buharı üretici çıkışı doğrudan dışarıya verilir.
8. Buharın istenen sıcaklığa getirilmesinden sonra sisteme verilen azot gazı kesilir.
9. OTR reaktörü girişi 200°C ve üzerine ulaştığında sisteme hava ve doğalgaz gönderilmeye başlanır.
10. Hava DKV-01 nolu kütle kontrol vanasından sisteme verilir. Besleme basıncı PT-04 üzerinden takip edilir.

11. Hava ID-01 nolu ısı değiştiriciden geçirilerek ısıtılır. Isıtılmış havanın sıcaklığı TT-07 üzerinden takip edilir.
12. Doğal gaz DKV-02 nolu kötü kontrol vanasından sisteme verilir. Besleme basıncı PT-05 üzerinden takip edilir.
13. Doğal gaz ID-02 nolu ısı değiştiriciden geçirilerek ısıtılır. Isıtılmış doğalgazın sıcaklığı TT-08 üzerinden takip edilir.
14. Bahsi geçen ısı değiştiricilerinden çıkan hava ve doğal gaz aynı hat üzerinde birleştirilerek karışım haline getirilir. Bu karışımın sıcaklığı TT-09 ile takip edilir.
15. Karışım gazı ID-03'ten geçirilerek OTR reaktörü çıkış gazı ile reaksiyon sıcaklığına ısıtılır. Isıtılmış karışımın sıcaklığı TT-10 üzerinden takip edilir.
16. Isıtılmış karışım OTR reaktörüne gönderilerek ilk reaksiyon olan kısmi oksidasyon başlatılır.
17. Kısmı oksidasyonun başladığı TT-12 sıcaklık transmitterindeki ölçümün artmaya başlaması ile gözlemlenir.
18. OTR reaktörü çıkış sıcaklığının yükselmeye başladığından emin olunduktan sonra, su buharı bu reaktöre gönderilmeye başlanarak sıcak testlere geçilmiş olur.
19. TT-11 takip edilerek beslemenin istenen sıcaklığa geldiğinden emin olunmasının ardından, elektrikli ısıtıcının kendi içindeki yüzey sıcaklık transmitteri sabit bir değere set edilir. Bu şekilde giriş sıcaklığının düşmesi halinde ısıtıcının otomatik olarak devreye girmesi sağlanır.
20. Yakıcının kapasitesinin artırılması için DKV-02'den doğalgaz beslenmeye başlanır.
21. Su buharı üretecinden çıkan yakıcı egzozu ID-01 ve ID-02'de gönderilerek OTR reaktanlarının ısıtılması sağlanır.

4.6.2 Hidrojen üretim bölümünün çalıştırılması

Hidrojen üretim bölümü, katalitik yakıcının devreye alınması ve de OTR içi elektrikli ısıtıcının bu reaktör sıcaklığını en az 200°C'ye getirmesinin ardından çalıştırılmaktadır. Katalitik yakıcının devreye alınması esnasında, OTR reaktöründe, doğalgaz ve hava gönderimiyle kısmi oksidasyon başlamış durumdadır. Su buharı üretici de ısınmakta olup çıkışı henüz reaktöre verilmemektedir. Hidrojen üretim bölümünün devreye alınmasıyla OTR reaktörünün kısmi oksidasyondan tam kapasite ototermal reformlamaya geçişi sağlanmaktadır. Hidrojen üretim bölümünün devreye alınması Şekil 4.1'de gösterilen akış diyagramı üzerinden devamda tariflenmiştir. Deneylerde kullanılan debiler Çizelge 4.21'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.21 : Deneyler süresince kullanılan besleme hatları set değerleri.

Deney Girdileri	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Set 6	Set 7	Set 8	Set 9
DG debisi, mol/h	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	9,0
Toplam C debisi, mol/h	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	10,2
O ₂ /C, molar bazda	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ O/C, molar bazda	1,5	2,0	2,5	3,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,0
Hava debisi, mol/h	25,9	25,9	25,9	25,9	32,4	32,4	32,4	32,4	24,1
Su debisi, mol/h	20,4	27,2	34,0	40,8	20,4	27,2	34,0	40,8	30,4

1. Su P-01 no'lu pompadan sisteme basılır.
2. Su buharı üreticinden geçirilerek doymuş buhar haline getirilir.
3. Hava DKV-04 no'lu debi kontrol vanasından sisteme verilir. Bu kontrol vanasına deney çalışmasında istenen set değeri girilir.
4. Hava ID-01 no'lu ısı değiştiriciden geçerek ısıtılır.
5. Doğal gaz DKV-05 no'lu debi kontrol vanasından sisteme verilir. Bu kontrol vanasına deney çalışmasında istenen set değeri girilir.
6. Hava ID-02 no'lu ısı değiştiriciden geçerek ısıtılır.
7. Bahsi geçen ısı değiştiricilerinden çıkan su buharı, hava ve doğal gaz aynı hat üzerinde birleştirilerek karışım halinde ID-03 geçirilerek bu karışımın daha da ısıtılması sağlanır.
8. Isıtılmış karışım OTR reaktörüne gönderilerek reaksiyon başlatılır.

9. OTR reaktörü giriş sıcaklığı TT-11 üzerinden takip edilir ve sıcaklığın 450°C civarında olması sağlanır.
10. OTR reaktörü çıkışındaki hidrojen zengin gazın sıcaklığı 800°C'yi bulmaktadır. Bu reformat gazı ID-03'ten geçirilerek giren reaktanların ısınması kendisinin ise 350°C'ye kadar soğuması sağlanır.
11. ID-03'ten çıkışında sıcaklığı 350°C'de olan gazlar (TT-13) YS-SGDR'ye gönderilir.
12. YS-SGDR'de su-gazı dönüşüm reaksiyonun olması sağlanır. Bu durum GC analizleri ile takip edilir.
13. YS-SGDR çıkışı 250 -300°C (TT-15)'ye soğutulur.
14. DS-SGDR'de düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaksiyonun olması sağlanır. Bu durum GC analizleri ile takip edilir.

5. YAKIT HAZIRLAMA SİSTEMİNİN DENEYSEL VE TEORİK ANALİZ SONUÇLARI

5.1 Giriş

Tezin bu bölümünde, yakıt hazırlama sisteminde elde edilen deneysel sonuçlar, teorik sonuçlar ile kıyaslanarak tartışılmıştır. Teorik çalışmalar, hem katalizörden bağımsız kimyasal denge hali kabulüyle hem de 3. Bölümde detaylı verilen ve deneylerle doğrulanan katalizör kinetiği kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, tasarım ve kurulum detayı 4. Bölümde verilen yakıt hazırlama sistemi test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmanın amacı yakıt hazırlama sistemi için en uygun işletme şartlarının tespiti ile doğalgazdan yakıt piline beslenecek kalitede hidrojen yakıtı üretilmesidir. Çalışmaya, oluşturulan kinetik modelin deneyler ile doğrulanması ile başlanmıştır. Devamında, sistemde katalizörlere bağlı olarak ortaya çıkan kısıtlar verilmiştir. Bu kısıtlar göz önüne alınarak belirlenen performans kriterleri ve bu kriterlere ulaşmak için kullanılan parametreler tanımlanmıştır. Yapılan parametrik analizde, hem deney hem de her iki teorik yaklaşım kullanılmıştır. Parametrik analize yakıt hazırlamanın ilk reaktörü olan ototermal reformlama ile başlanmış ve bu reaktörün en iyi çalışma koşulu belirlenmiştir. İlk reaktör belirlenen bu koşulda tutularak, peşine gelen su-gazı dönüşüm reaktörlerinin önce parametrik analizi yapılmıştır. Bu analiz ile tüm sistem için optimum çalışma koşulu tespit edilmiştir. Katalizör kinetiğine bağlı model ile belirlenmiş bu koşulda deney yapılarak sistemin performansı tartışılmıştır. Çalışmada aynı zamanda yakıt hazırlama sistemi içinde yer alan ve sistem verimini belirleyen doğalgazı ve yakıt pilinde kullanılamayan hidrojeni birlikte yakan katalitik yakıcının deneysel ve kinetik çözümleme sonuçları verilmiştir.

5.2 Modelin Geçerliliğinin Gösterilmesi

Bu teorik çalışma ile ilk önce seçilen bir deney sonucuna göre reaksiyon hız sabitlerinin tespiti yapılmıştır. Bu hız sabitlerinin kullanılması ile de iki farklı deney seti için model doğrulama gerçekleştirilmiştir. Denge koşulu kabulü ile yapılan simülasyon çalışmasında, belirlenen parametreler olan oksijen/karbon oranı, su buharı/karbon oranı ve giriş sıcaklığının reaksiyon karakteristiğine etkisi incelenmiştir (Bölüm 3). Bu parametrelerin hepsinin en etkili ve uygulanabilir olduğu koşul, su buharı/karbon oranının 3,0; oksijen/karbon oranının 0,5 ve giriş sıcaklığının 300-600°C olduğu durumdur. Bu nedenle öncelikli olarak bu koşulda bir deney gerçekleştirilmiştir. Deney Çizelge 5.1’de verilmiştir. Simülasyon çalışmasında gaz kromatografi ile yapılan doğalgaz analizine uygun olarak doğalgazın %92’si metan, %8’i etan olarak kabul edilmiştir. Bu deney teorik modelin doğrulanması için kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modelinin oluşturulması için kullanılan deneysel ve teorik girdiler (Set 1).

Girdiler	Set 1
Doğal gaz molar debisi, kmol/h	0,0121
Metan molar debisi, kmol/h	0,0111
Etan molar debisi, kmol/h	0,001
Oksijen / Toplam Karbon (O ₂ /C), molar	0,5
Giriş Sıcaklığı, °C	450
Su buharı / Toplam Karbon (H ₂ O/C), molar	3,0
Basınç, bar	1,05

Modelleme çalışmasında, reaktörde oluşacak reaksiyon mekanizmalarının tanımlanması gereklidir. Bu mekanizmalar Bölüm 3’te verilmiştir. Ancak çözüm elde etmek için mekanizmadaki reaksiyon hızı denklemleri içindeki sabitlerin programa verilmesi gereklidir. Reaksiyon hız sabitleri Arrhenius denklemleriyle tanımlanmıştır. Bu denklemlerde sabit değerler pre-eksponensiyel faktörlerdir. Bu faktörlerin değerleri için Bölüm 2’de detayı verilen kaynak araştırmasından yararlanılmıştır. Literatürde verilen değerler [55] Çizelge 5.2’nin üçüncü sütunda verilmiştir. Bu sütunda verilen değerler çalışmanın başlangıç girdilerini oluşturmuştur. Aynı çizelgenin son sütununda bu çalışmada deneyler ile kıyaslanarak elde edilen Arrhenius sabitlerini göstermektedir. Görüleceği üzere sadece su-gazı dönüşüm reaksiyonu için literatürdekinden farklı bir değer kullanılmıştır. Reaksiyonlara ait diğer sabitler, aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon sabiti ve enerjisi

değerleri için Bölüm 3’de verilmiş olan değerler kullanılarak simülasyon gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.2 : OTR reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri (E_i) ve tespit edilen pre-ekspansiyon faktörleri ($A(k_i)$).

Reaksiyon	Aktivasyon Enerjisi E_i ve E_{-i} , (kJ/kmol)	$A(k_i)$ ve $A(k_{-i})$ [55]	$A(k_i)$ ve $A(k_{-i})$ [tespit edilen]
1 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	240100	$\frac{2,190\text{E}+15}{\text{kmol.bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{2.190\text{E}+15}{\text{kmol.bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$
1' $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	17035	$\frac{1,83\text{E}+2}{\text{kmol.bar}^{-3/2} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,83\text{E}+2}{\text{kmol.bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$
2 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	67130	$\frac{1,016\text{E}+06}{\text{kmol.bar}^{-1} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,016\text{E}+07}{\text{kmol.bar}^{-1} \text{ m}^3.\text{s}}$
2' $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	103711	$\frac{5,747\text{E}+07}{\text{kmol.bar}^{-1} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{5,747\text{E}+08}{\text{kmol.bar}^{-1} \text{ m}^3.\text{s}}$
3 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	243900	$\frac{5,298+14}{\text{kmol.bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{5.298\text{E}+14}{\text{kmol.bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$
3' $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	57417	$\frac{2,503\text{E}+3}{\text{kmol.bar}^{-3/2} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{2,503\text{E}+3}{\text{kmol.bar}^{-3/2} \text{ m}^3.\text{s}}$
4a $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (a)	86000	$\frac{1,729\text{E}+16}{\text{kmol} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,729\text{E}+16}{\text{kmol} \text{ m}^3.\text{s}}$
4b $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (b)	86000	$\frac{1,454\text{E}+16}{\text{kmol} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,454\text{E}+16}{\text{kmol} \text{ m}^3.\text{s}}$
5 $\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	80400	$\frac{1,168\text{E}+12}{\text{kmol.} \text{ bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,168\text{E}+12}{\text{kmol.} \text{ bar}^{1/2} \text{ m}^3.\text{s}}$
6 $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	80500	$\frac{1,03\text{E}+14}{\text{kmol.} \text{ bar}^{1.58} \text{ m}^3.\text{s}}$	$\frac{1,03\text{E}+14}{\text{kmol.} \text{ bar}^{1.58} \text{ m}^3.\text{s}}$
6' $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \leftarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	-	-	-

Güncellenen Arrhenius sabitleri ile elde edilen çıkış bileşenleri mol oranları ile sıcaklık değeri tablosu Çizelge 5.3’de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği üzere, hata oranları %1,46 ile %2,77 aralığındadır. Hata değeri, deneysel ölçülen ve teorik olarak hesaplanan mol oranları arasındaki farkın deneysel ölçülen mol oranına bölünmesi ile tespit edilmiştir. Bu çalışma neticesinde, kullanılan reaksiyon mekanizması ile geliştirilen kinetik modelin deney sonuçları ile uyduğu ve modelin geçerli olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.3 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$).

		Deney	Kinetik Model	Hata%
Mol Oranları	Metan	0,0137	0,0135	1,46
	Karbondioksit	0,0963	0,0949	1,48
	Hidrojen	0,4109	0,4014	2,29
	Azot	0,3941	0,4048	2,77
	Karbonmonoksit	0,0851	0,0834	1,98
Çıkış Sıcaklığı, °C		757	792	4,62

Bu deney seti ile belirlenen reaksiyon hız sabitlerinin geçerliliği iki farklı deney seti ile de kontrol edilmiştir. Modelin geçerliliğinin doğalgaz debisinden bağımsız olmasının sağlanması amacıyla, yapılan deneylerden ilki %60 kapasitede su buharı/karbon oranının 3,0; oksijen/karbon oranının 0,5 ve giriş sıcaklığının 450°C olduğu koşul olmuştur. Diğer set ise tam kapasitede, su buharı/karbon oranının 3,0; oksijen/karbon oranının 0,4 ve giriş sıcaklığının 450°C olduğu koşuldur. Bu koşul da, modelin doğruluğunun oksijenin daha düşük olduğu durumda incelenmesi için seçilmiştir. Deneylerin detayları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modelinin oluşturulması için kullanılan deneysel ve teorik girdiler (Set 2 ve 3).

Girdiler	Set 2	Set 3
Doğal gaz molar debisi, kmol/h	0,0090	0,0121
Oksijen / Toplam Karbon (O_2/C), molar bazda	0,5	0,4
Giriş Sıcaklığı, °C	450	450
Su buharı / Toplam Karbon (H_2O/C), molar bazda	3,0	3,0
Basınç, bar	1,07	1,10

Bu deneylerdeki giriş verileri kullanılarak yapılan kinetik model simülasyon sonuçları, Set 1 ile tespit edilen reaksiyon hız sabitleri (Çizelge 5.2) kullanılarak elde

edilmiştir. Kinetik model ile deney verileri kıyaslandığında, Çizelge 5.5 ve Çizelge 5.6’da görüleceği üzere, sonuçların birbiri ile son derece uyumlu olduğu, en yüksek farkın %5 mertebesinde olduğu ve bu sonuçta da deneysel ölçümlerdeki sapmaların da etkisi göz önüne alındığında hatanın daha da az olduğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 5.5 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (%60 kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$).

		Deney	Kinetik Model	Hata,%
Mol Oranları	Metan	0,0132	0,0138	4,39
	Karbondioksit	0,0985	0,0859	1,83
	Hidrojen	0,4165	0,4097	1,63
	Azot	0,3865	0,3962	2,51
	Karbonmonoksit	0,0853	0,0837	1,88
Çıkış Sıcaklığı, °C		740	713	3,65

Çizelge 5.6 : Ototermal reformlama reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, $H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,4$).

		Deney	Kinetik Model	Hata,%
Mol Oranları	Metan	0,0308	0,0306	0,41
	Karbondioksit	0,1175	0,1139	3,08
	Hidrojen	0,4868	0,4750	2,42
	Azot	0,3013	0,3138	4,15
	Karbonmonoksit	0,0636	0,0668	4,09
Çıkış Sıcaklığı, °C		633	632	0,16

Bu çalışmayla, hem kullanılan reaksiyon mekanizmasının hem de mekanizma içinde yer alan kinetik ifadelerin sistemi doğru bir şekilde tarif edebildiği dolayısıyla farklı parametrik analizlerde bu modelin rahatlıkla kullanılabileceği anlaşılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada geliştirilen kinetik modelin doğrulanması gerçekleştirilmiştir.

5.3 Yakıt Hazırlama Sistemi Analiz Sonuçları

5.3.1 Parametreler, performans kriterleri ve ölçütleri

Yakıt hazırlama sisteminin amacı, doğalgazdan yakıt piline beslenecek kalitede hidrojen yakıtı üretilmesidir. Bu amaçla kurulan sistem üç adet peş peşe bağlı reaktörlerden oluşmaktadır: Ototermal reformlama reaktörü, yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü ile düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü. Ototermal reformlama reaktörü doğalgazın hidrojene dönüştürüldüğü reaktör, peşine gelen reaktörler ise yan ürün olarak oluşan ve istenmeyen karbonmonoksitin su buharı ile tepkimeye girerek hidrojene ve karbondioksit'e çevrilmesini sağlayan reaktörlerdir. Yakıt pilinin 1kWe elektrik sağlayabildiği ve yakıt pilinin %50 performansta çalıştığı kabul edilecek olursa, yakıt hazırlama sisteminin 2kWt enerjiye sahip yakıt piline beslenecek kalitede hidrojen yakıtı üretmesi gereklidir. Bu tez çalışması ile reaksiyona beslenen su buharının toplam karbona oranı (H_2O/C), havadan gelen oksijenin toplam karbona oranı (O_2/C) ve reaktör giriş sıcaklıkları parametreleri değiştirilerek en uygun işletme koşulu tespit edilmiştir. Bu parametrelerin değişimi ile ölçülen/hesaplanan performans kriterleri ve tanımları devamda verilmiştir:

Ototermal reformlama verimi: Ototermal reformlama verimi elde edilen hidrojen enerjisinin harcanan doğalgaz enerjisine oranı olarak tanımlanmıştır (Denklem 4.1). Hidrojenin enerjisi, reaktör çıkışı hidrojen molar debisi ile alt ısı değerinin çarpımı ile hesaplanmıştır. Hidrojeni elde etmek için kullanılan doğalgaz yakıtının enerjisi ise reaktör girişi doğalgaz molar debisi ile alt ısı değerinin çarpımı ile bulunmuştur. Ürün gazı atmosferik basınçta ve 800-850°C sıcaklığında olduğu için, su reaktörden gaz fazında çıkmaktadır. Bu nedenle hesaplamada gazların alt ısı değeri (AID) kullanılmıştır. Bu değerler, hesaplamalarda doğal gaz için 852,78kJ/mol, hidrojen için 241,8kJ/mol olarak alınmıştır.

$$\text{Ototermal Reaktör Verimi} = \frac{n_{H_2, \text{elde edilen}} \times AID_{H_2}}{n_{DG, OTR} \times AID_{DG}} \times \%100 \quad (4.1)$$

Sistem verimi: Sistem verimi, elde edilen hidrojen enerjisi ile soğutulması gerekli olan hatlardan geri kazanılan ısı enerjisinin ($Q_{\text{geri kazanılan}}$) harcanan enerjiye bölünmesiyle hesaplanmıştır (Denklem 4.2). Harcanan enerji, hem ototermal reformlama reaktöründe hem de katalitik yakıcıda kullanılan enerjisinin toplamıdır.

Yakıcının kullandığı enerji denklem 4.3 ve denklem 4.4'e göre hesaplanmıştır. Ürün gazı atmosferik basınçta ve 180°C sıcaklığında olduğu için, su reaktörden gaz fazında çıkmaktadır. Sistem verimleri, literatürde, üst ısı değer (ÜİD) üzerinden tartışılmış ancak belirtilen işletme koşullarından dolayı AİD'i üzerinden hesap yapılması uygun görülmüştür.

$$Verim = \frac{n_{H_2,elde\ edilen} \times AID_{H_2} + Q_{geri_kazanilan}}{n_{DG,OTR} \times AID_{DG} + n_{DG,yakıcı} \times AID_{DG}} \times \%100 \quad (4.2)$$

$$\text{Sistemin ilave ısı ihtiyacı} = \quad (4.3)$$

Su buharı üretici+ ID-1 + ID-2– PEM âtıl gazı enerjisi

$$n_{DG,yakıcı} = \frac{\text{Sistemin ilave ısı ihtiyacı}}{AID_{DG}} \quad (4.4)$$

Hidrojen üretim oranı: Reaktör çıkışındaki hidrojen molar debisinin, beslenen yakıt (doğal gaz) molar debisine bölünmesiyle hesaplanmıştır (Denklem 4.5).

$$\text{Hidrojen üretim oranı} = \frac{n_{H_2,çıkış}}{n_{DG,giriş}} \quad (4.5)$$

Yakıt dönüşümü: Yakıt dönüşümü reaksiyona giren doğalgazın molar debisinin girişteki doğalgazın molar debisine oranlanması ile bulunmuştur (Denklem 4.6). Su-gazı dönüşüm reaktörlerinin tek başına değerlendirilmesinde ise reaktöre beslenen karbonmonoksit ile çıkıştaki karbonmonoksit arasındaki fark ile ilişkilendirilerek hesaplanmıştır.

$$\%X = \frac{n_{yakıt,giriş} - n_{yakıt,çıkış}}{n_{yakıt,giriş}} \times \%100 \quad (4.6)$$

Ürün mol oranları: Çıkışta elde edilen ürün bileşenlerinden herhangi birinin mol sayısının toplam elde edilen gazın mol sayısına bölünmesidir. Tüm çalışmada kuru bazda ve yüzde olarak verilmiştir.

Yakıt hazırlama sisteminde üretilecek hidrojen yakıtının kalite ifadesini tanımlamak ve de sistemin sınırlarını çizmek adına belirlenen performans kriterlerin ölçütleri devamda verilmiştir.

1. Ototermal reformlama reaktörü çalışma sıcaklığının en yüksek 850°C olması:
Kullanılan katalizör bu sıcaklığın üzerinde çalışmamaktadır.

2. Yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü girişindeki karbonmonoksit mol oranının kuru bazda %10'nun altında olması: Ticari olarak temin edilen monolit katalizörün üst çalışma limiti olması nedeniyle bu ölçüt belirlenmiştir.
3. Yakıt piline beslenecek gazın kuru bazda %1,5 mol oranının altında karbonmonoksit içermesi: Bu kriter yakıt pili için olmazsa olmaz bir koşuldur. Karbonmonoksit gazının varlığı yakıt pilini zehirlemektedir. Bu nedenle hidrojenin elde edilen gazın içindeki mol oranı önemli olsa da CO yüksek ise yakıt pili bu gazı kullanamamaktadır.
4. Yakıt piline beslenecek gazın kuru bazda mol oranı olarak %40 ve üzerinde hidrojen içerek şekilde sağlanması. Yakıt pilinin sağlıklı çalışması için gerekli olan en düşük hidrojen seviyesidir.
5. Yakıt hazırlama ünitesinin hidrojen üretim oranının en düşük 2,0; sistem verimin en düşük %70 ve yakıt dönüşüm oranının en düşük %85 olması amaçlanmıştır.

Bu kriterlerin gözetilmesiyle yapılan deneysel ve teorik çalışmalar devamda anlatılmıştır. Yakıt hazırlama sistemi iki ana bölümden oluştuğu için, sistem doğalgazdan hidrojen eldesi ve doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakılması olarak iki ana başlıkta ele alınmıştır.

5.3.2 Doğalgazdan hidrojen eldesi

5.3.2.1 Ototermal reformlama reaktörü deneysel ve teorik analizi

Doğalgazdan hidrojen eldesi 3 reaktörlü bir sistem ile kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. İlk reaktör olan ototermal reformlama (OTR) reaktöründe ana üretim olmakta, devamında gelen yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm (YS-SGD) ve düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm (DS-SGD) reaktörlerinde ise OTR reaktöründe oluşan ve istenmeyen karbonmonoksit, su ile katalizör varlığında reaksiyona girerek hidrojen oluşumunu sağlanmakta ve böylece üretilen gazın niteliği artırılmaktadır. Prosesin çalışma şartlarını ve ürün bileşimini belirleyen en önemli parametreler, reaksiyona beslenen su buharının toplam karbona oranı (H_2O/C), havadan gelen oksijenin toplam karbona oranı (O_2/C) ve besleme akımının sıcaklığıdır.

Bu çalışmadaki yaklaşım önce denge çözümlemesi ile ilk reaktörün (OTR) belirlenen parametrelere karşı nasıl davrandığının incelenmesi ve bu reaktör için en iyi koşulun tespitidir. Deneysel çalışmada, teorik analiz bölümde verilen denge hali çalışmaları neticesinde belirlenen parametre değerleri kullanılmıştır: Su buharı toplam karbon oranı 1,5 ile 3,0 arası; oksijenin toplam karbona oranı olarak 0,4 ile 0,5 olarak analizler gerçekleştirilmiştir. Giriş sıcaklığı reaktör girişinde yer alan ısıtıcı ile mümkün olduğunca 450°C değerlerinde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Çizelge 5.7’de hem deneysel hem de teorik çalışmada kullanılan besleme akımının özellikleri verilmiştir.

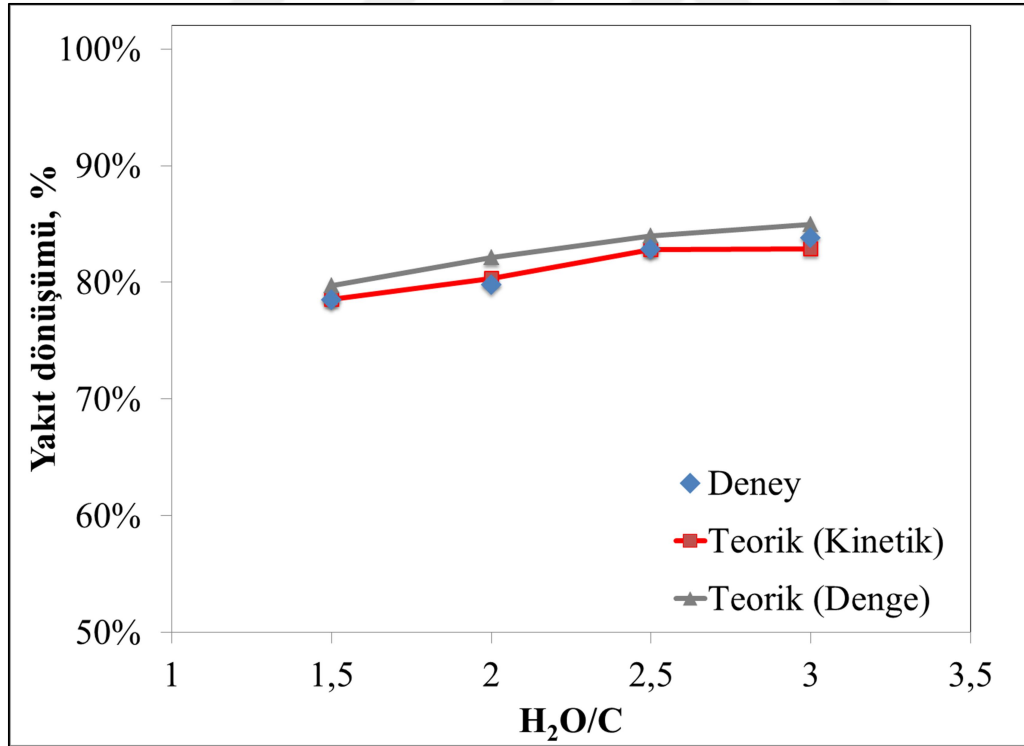
Çizelge 5.7 : Deneyler süresince kullanılan besleme hatları set değerleri.

Deney Girdileri	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Set 6	Set 7	Set 8
DG debisi, mol/h	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1
Toplam C debisi, mol/h	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6	13,6
O ₂ /C, molar bazda	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
H ₂ O/C, molar bazda	1,5	2,0	2,5	3,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Hava debisi, mol/h	25,9	25,9	25,9	25,9	32,4	32,4	32,4	32,4
Su debisi, mol/h	20,4	27,2	34,0	40,8	20,4	27,2	34,0	40,8
Giriş Sıcaklığı°C ±10°C	450	450	450	450	450	450	450	450

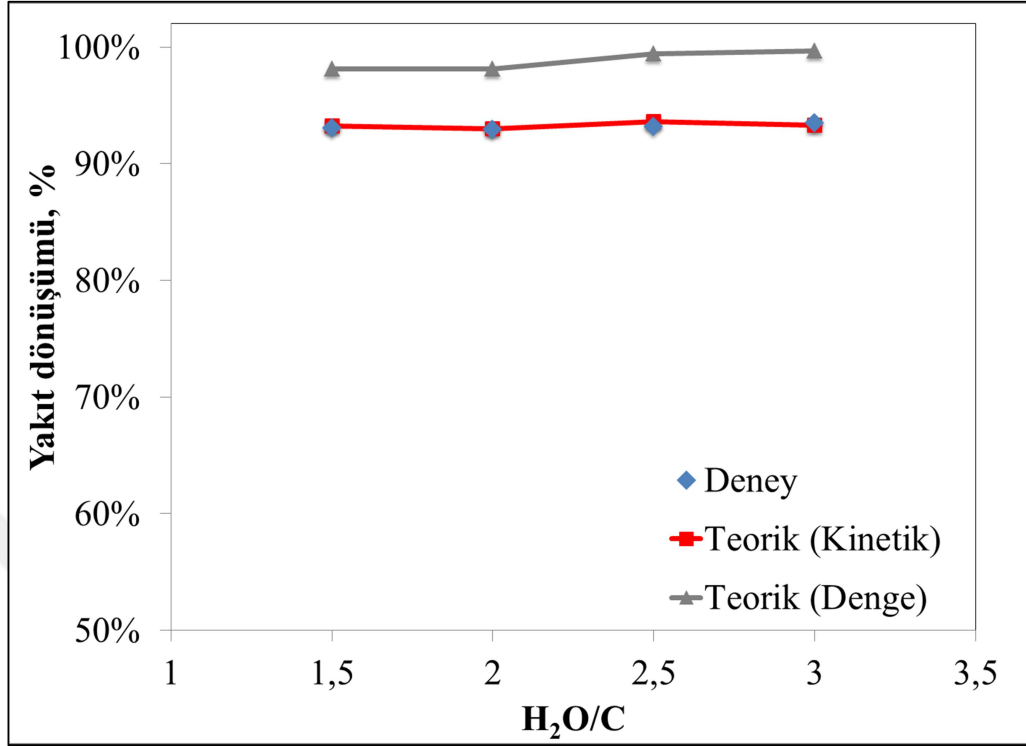
H₂O/C ve O₂/C oranlarının yakıt dönüşümü ve çıkış sıcaklığına etkisi

Ototermal reformlama reaktöründe gerçekleştirilen çalışmada, ilk önce yakıt dönüşümü H₂O/C oranının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de görülebileceği gibi, bu değişim O₂/C oranını önce 0,4’ te ve sonra 0,5’ te sabit tutarak hem deneysel hem teorik olarak elde edilmiştir Kinetik hesaplamalar deneysel bulgular ile mükemmel bir uyum sağlamıştır. H₂O/C oranındaki artış, O₂/C oranının 0,4 olduğu durumda dönüşümü artırmış ve doğrusal olarak artan bir eğim gözlemlenmiştir (%78,46 - %84). O₂/C oranının 0,5 olduğu durumda ise, su artışı dönüşümü etkilememiş ve dönüşüm %93 civarında olmuştur. Şekil 5.1’ de, O₂/C oranının 0,4 durumunda, katalizör kinetiğinin dengeye yakın olduğu buna karşın, Şekil 5.2’de O₂/C oranının 0,5 olduğu koşulda denge sonuçlarından daha düşük değerlerde kaldığı belirlenmiştir. Şekil 5.1 ve 5.2 birbirleriyle karşılaştırılması, O₂/C oranının arttıkça, yakıt dönüşümünün aynı H₂O/C oranı için deneysel ve teorik olarak arttığını göstermektedir. Beklenen bu davranış, literatürde [22,26,37,39,45], reaktöre beslenen su miktarının artmasının reaktör sıcaklığını düşürmesine neden olduğu ile ilişkilendirilmiştir. Ancak, bu tez çalışmasında, denge hali hesaplama sonuçlarıyla da

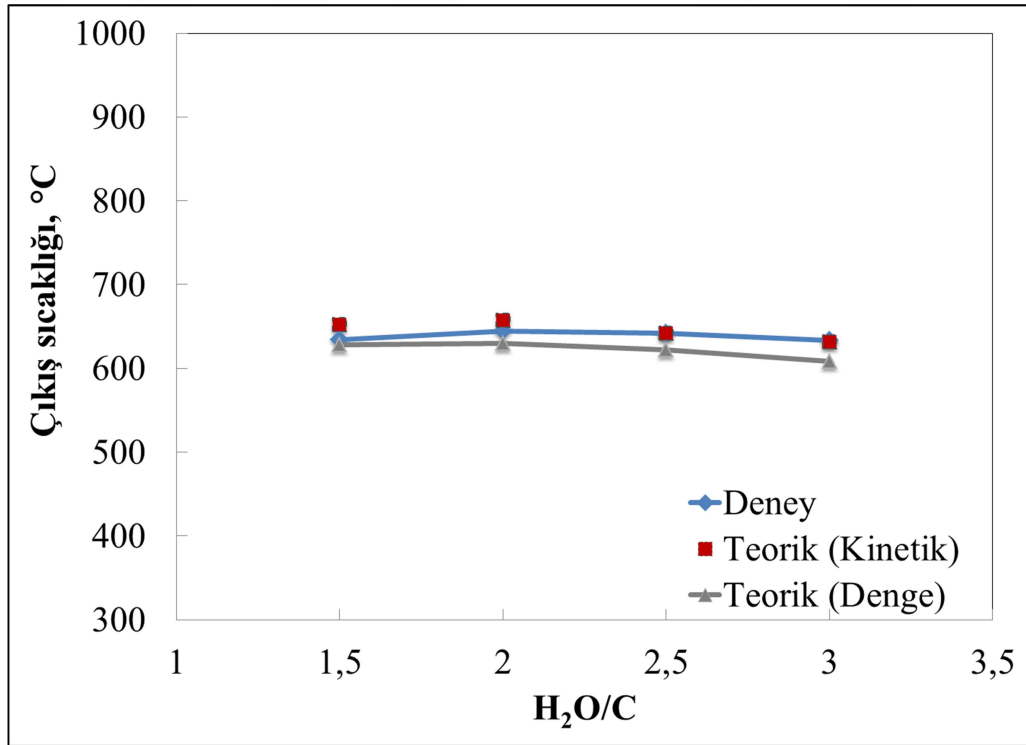
gözlenen, reaktörün çıkış sıcaklığının neredeyse değişmediğidir (Şekil 5.3). Şekil 5.4'de görüleceği gibi, O_2/C oranı 0,4 iken, çıkış sıcaklığı için deneysel veriler ve kinetik hesaplamaların sonuçları hemen hemen aynı kalmış ve katalizör kinetiği denge sıcaklığına çok yaklaşmıştır. Diğer oranda, kinetik model ile hesaplanan çıkış sıcaklıklarının, deney sonuçlarından ortalama olarak $25^\circ C$ daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 5.4). Ayrıca, deney sonuçları denge değerlerinden de daha yüksek olmuştur. O_2/C oranının 0,5 olduğu durumda, buhar reformlama reaksiyonunun beklenenden biraz düşük olduğu görülmüştür. Yüksek H_2O/C oranının düşük çıkış sıcaklığına dolayısıyla düşük reformlama reaksiyon hızına neden olacağı tespitinin konut ölçekli reaktör için yanıltıcı olabileceğine karar verilmiştir. O_2/C oranının yakıt dönüşümü üzerinde baskın bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Hava (oksijen) akışındaki bir artış, yanma için yakıt tüketimini hızlandırmakta ve bu nedenle daha yüksek buhar beslemesine rağmen dolaylı olarak buhar reformlama reaksiyonunu bastırmakta, sıcaklığın değişmemesine neden olmaktadır.



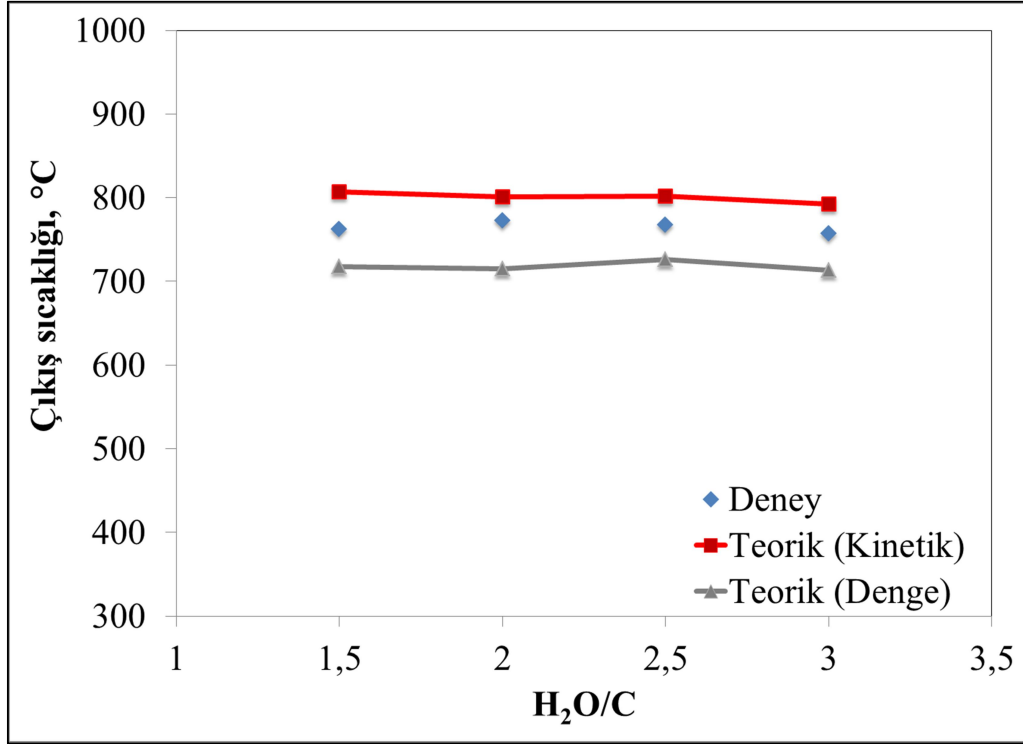
Şekil 5.1 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının yakıt dönüşümüne etkisi ($T_{giriş} = 450^\circ C$ ve $O_2/C=0,4$).



Şekil 5.2 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının yakıt dönüşümüne etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).



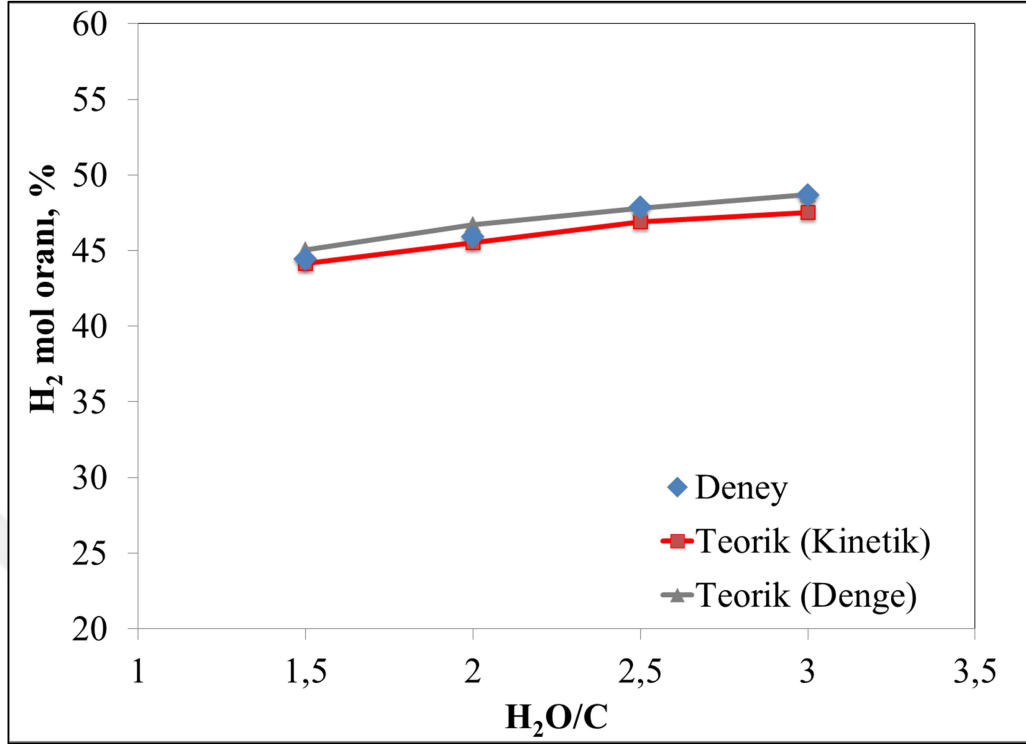
Şekil 5.3 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).



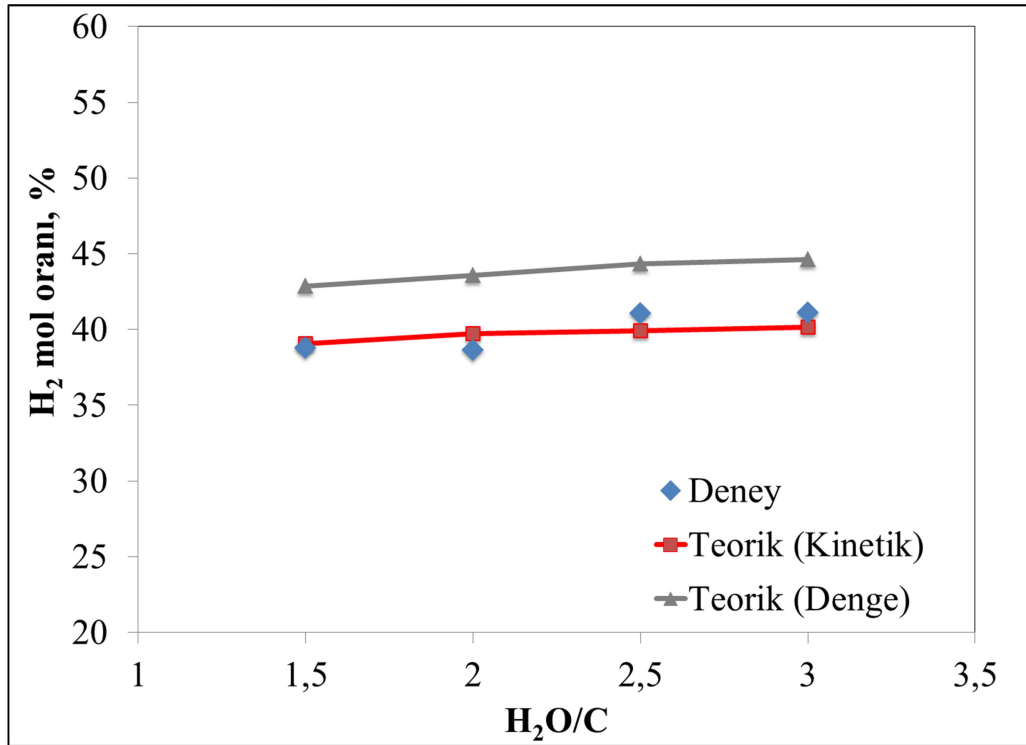
Şekil 5.4 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının çıkış sıcaklığına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).

H₂O/C ve O₂/C oranlarının hidrojen ve karbonmonoksit etkisi

Hidrojen mol oranının (kuru bazda) H₂O/C oranına (1,5 ila 3,0) göre değişimi O₂/C oranı 0,4 için Şekil 5.5'te, O₂/C oranı 0,5 için Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Her iki durum içinde giriş sıcaklığı 450°C'dir. O₂/C oranının 0,4 olduğu durum için, deneysel veriler ve kinetik hesaplamaların çok iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Aynı koşulda, ticari monolit katalizörün termodinamik dengeye çok yakın çalıştığı da tespit edilmiştir. Yakıt dönüşümü için gözlemlenen eğilime benzer şekilde, buhar beslemedeki artış hidrojen üretimini arttırmakta ve H₂ mol oranı %44 ila %49 arasında hafifçe yükselmektedir. Bu eğilim, [70] ve [71]'de verildiği gibi pelet katalizörler üzerinde yapılan deneylerde de gözlemlenmiştir. Ancak, O₂/C oranı 0,5 iken, hidrojen mol oranı, Şekil 5.6' da görüldüğü gibi neredeyse %42 civarında sabit kalmıştır. Yaygın şekilde rapor edildiği gibi (örneğin, [10,26]), bu çalışmada da, hidrojenin mol oranı, O₂/C oranındaki artış ile azalmıştır.

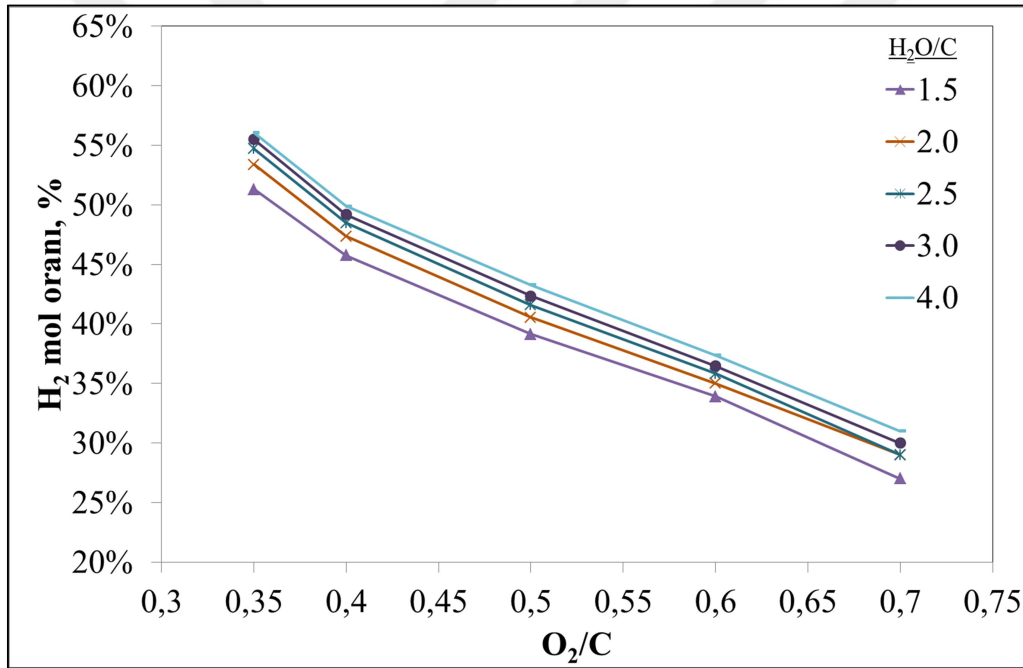


Şekil 5.5 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).



Şekil 5.6 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen mol oranına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).

Baskın parametreyi anlamak için, O_2/C oranı (0,35 ila 0,7) ve H_2O/C oranı (1,5 ila 4,0) değişimine göre H_2 mol oranındaki değişim kinetik model ile incelenmiş ve Şekil 5.7’de verilmiştir. Hidrojen mol oranı değeri, sabit O_2/C oranında, buhar beslemesindeki artışa rağmen neredeyse sabit kalmıştır. Ancak, hidrojen mol oranı artan O_2/C oranı ile belirgin bir şekilde azalmıştır. Bu düşüş havadan gelen azotun artışıyla ilişkilendirilebilir. Ayrıca, oksijen varlığında yanma reaksiyonundaki artış nedeniyle, metanın kısmi basıncı azalmakta, bu nedenle buhar reformlama reaksiyonu, reaktör içindeki sıcaklık artışına rağmen yavaşlamaktadır. Sonuç olarak, hidrojen mol oranının H_2O/C 'ye kıyasla O_2/C 'den daha kuvvetli bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir.

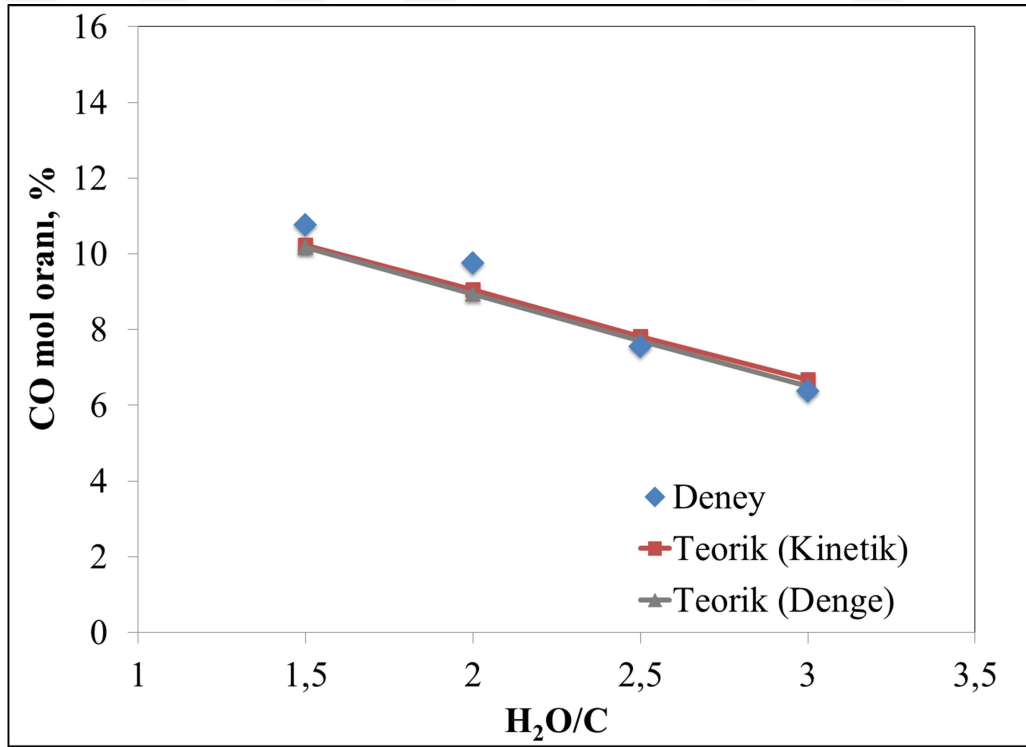


Şekil 5.7 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının hidrojen mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$).

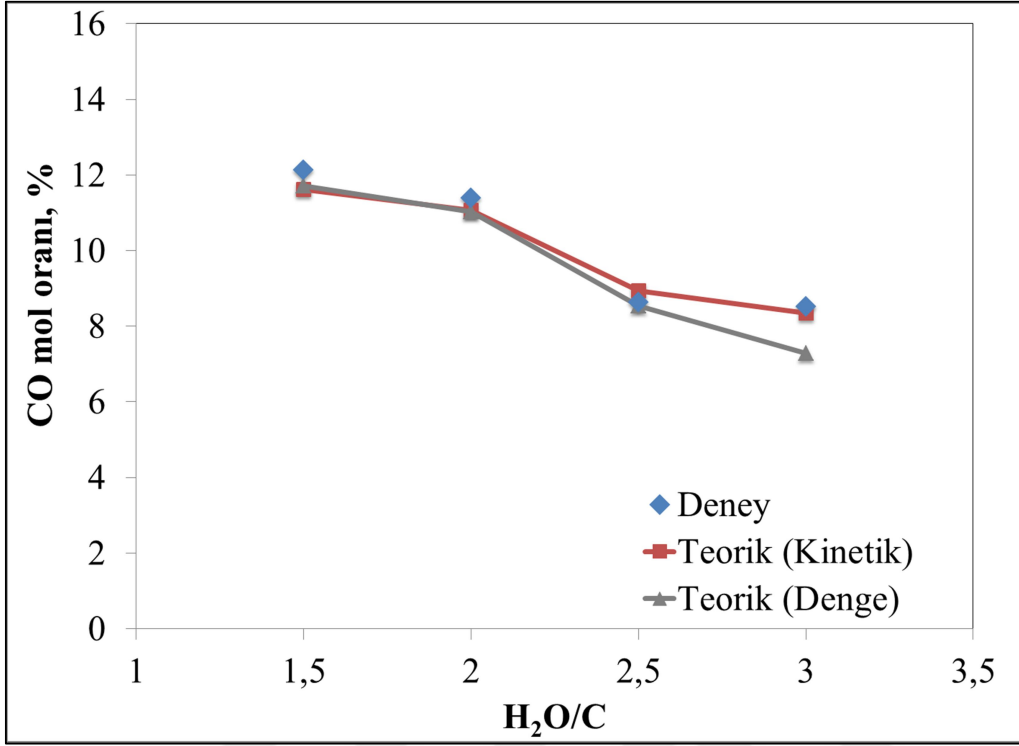
OTR reaktöründe oluşan karbonmonoksit istenmeyen bir yan üründür ve yakıt pili için inhibitördür. Bu nedenle değerinin düşürülmesi gereklidir. Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da görüleceği üzere, hem deneysel hem teorik çalışma neticesinde, CO mol oranı reaktöre buhar beslemesi artıka devamlı olarak düşmüştür. Her iki O_2/C oranında, H_2O/C oranı 3,0’de iken, CO mol oranı sırasıyla %6,68 ve %8,34 olarak analiz edilmiştir. Bu sonuçlar Hoang ve diğ. [53] tarafından elde edilen bulgularla da benzerlik göstermektedir. Ticari monolit katalizör performansının istendiği şekilde denge durumuna da çok yakın olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, buhar-karbon

oranının 2,0'dan düşük olduğu koşulda, CO mol oranının %10'dan daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, OTR reaktörünü takip eden YS-SGD reaktörünün yükünü artıracak için uygun olmamaktadır. Karbonmonoksit mol oranının istenen değerde olabilmesi için H_2O/C oranının en düşük 2,0 olması gerektiği hem deneysel hem teorik olarak tespit edilmiştir.

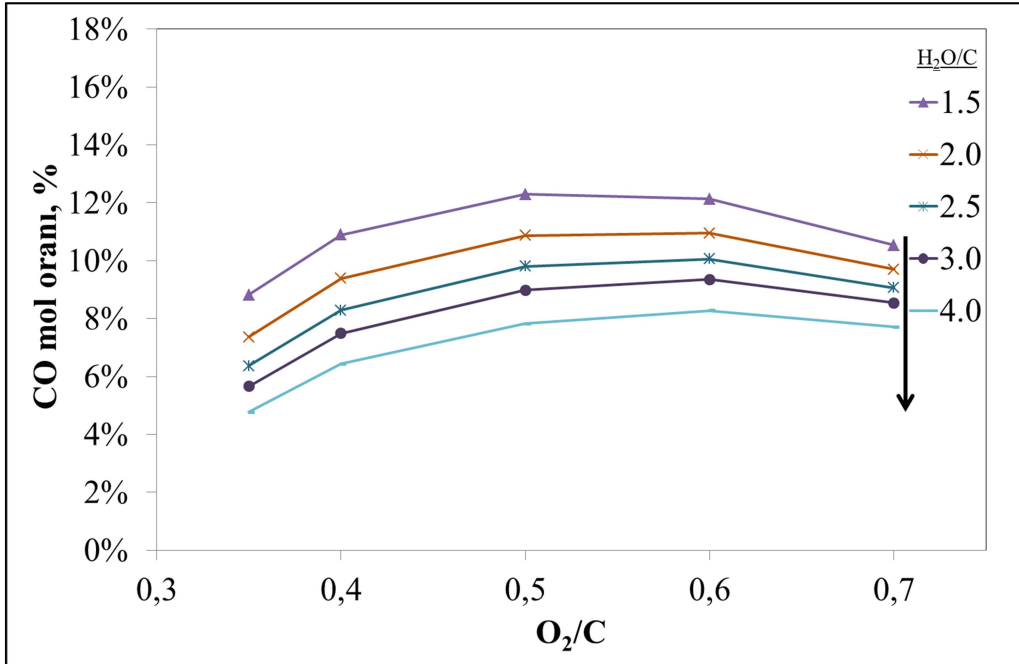
O_2/C oranının CO mol oranı değişimine etkisi kinetik model ile incelenmiştir (Şekil 5.10). Her buhar-karbon oranı için, oksijen/karbon oranı kademeli olarak arttırıldığında, CO oluşumunun istenmeyen şekilde hızlandığı görülmüştür. Su buharı/karbon oranının ise, daha evvel tartışıldığı üzere, CO mol oranının düşürülmesinde olumlu etkisi olduğu bu grafikte de gözlemlenmiştir. O_2/C oranındaki artış reaktörün sıcaklığını arttırdığı için, ters su-gazı dönüşüm reaksiyonun oluşmasına sebebiyet vermiştir. Su ilavesi, soğutma etkisinden dolayı, su buharı reformlama yavaşlamış, ancak OTR reaktöründeki su-gazı dönüşüm reaksiyonu düşük sıcaklık gereksinimi nedeniyle tetiklenmiştir. Özet olarak, CO mol oranının, H_2O/C oranındaki değişimden, O_2/C oranındaki değişime göre, daha kuvvetli bir şekilde etkilendiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.8 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$ ve $O_2/C=0,4$).



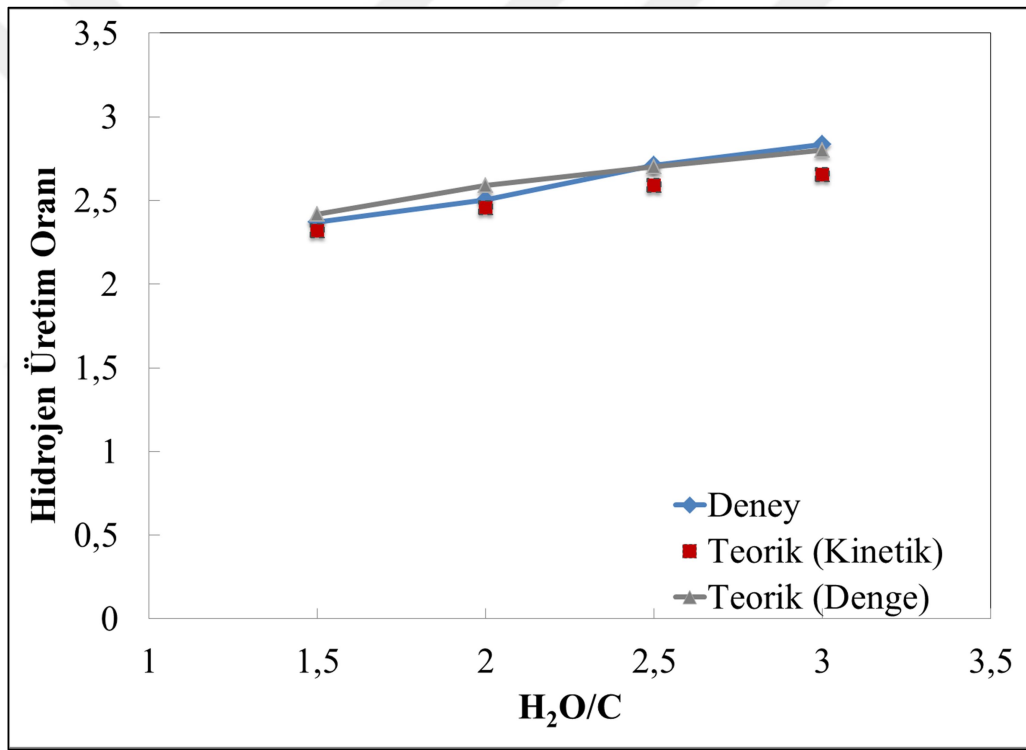
Şekil 5.9 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).



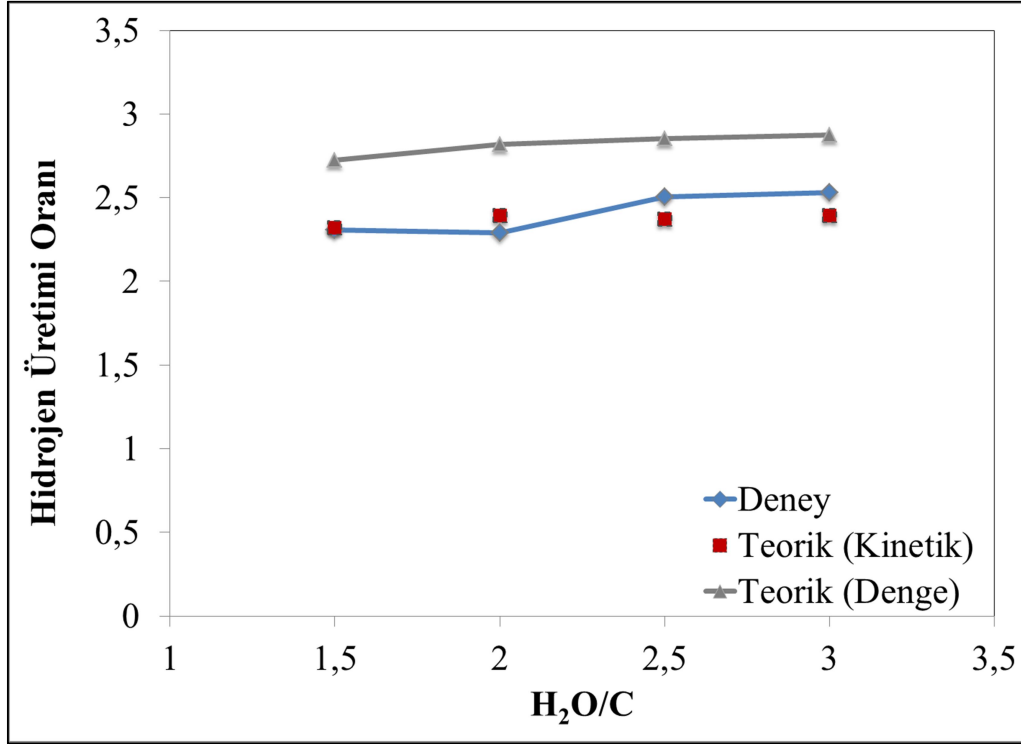
Şekil 5.10 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının karbonmonoksit mol oranına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$).

H₂O/C ve O₂/C oranlarının hidrojen üretim oranı ve verim etkisi

Hidrojen üretim oranını reaktöre beslenen her bir mol yakıta karşılık üretilen hidrojen mol sayısını ifade etmektedir. Hidrojen üretim oranının H₂O/C oranına göre değişimi Şekil 5.11 ve Şekil 5.12’de verilmiştir. O₂/C oranının 0,4 olduğu koşulda, reaktöre su buharı verildikçe hidrojen üretim oranının 2,32’den 2,84’e çıktığı deneysel olarak görülmüştür. Bu artış yaklaşık aynı değerlerle hem kinetik hem denge hesaplamaları ile de tespit edilmiştir. O₂/C oranının 0,5 olduğu koşulda, hidrojen üretim oranında daha az artış görülmüştür (2,31’den 2,53’e). Bu koşulda hesaplanan denge hali sonuçları ise 2,73 ile 2,80 arasındadır.

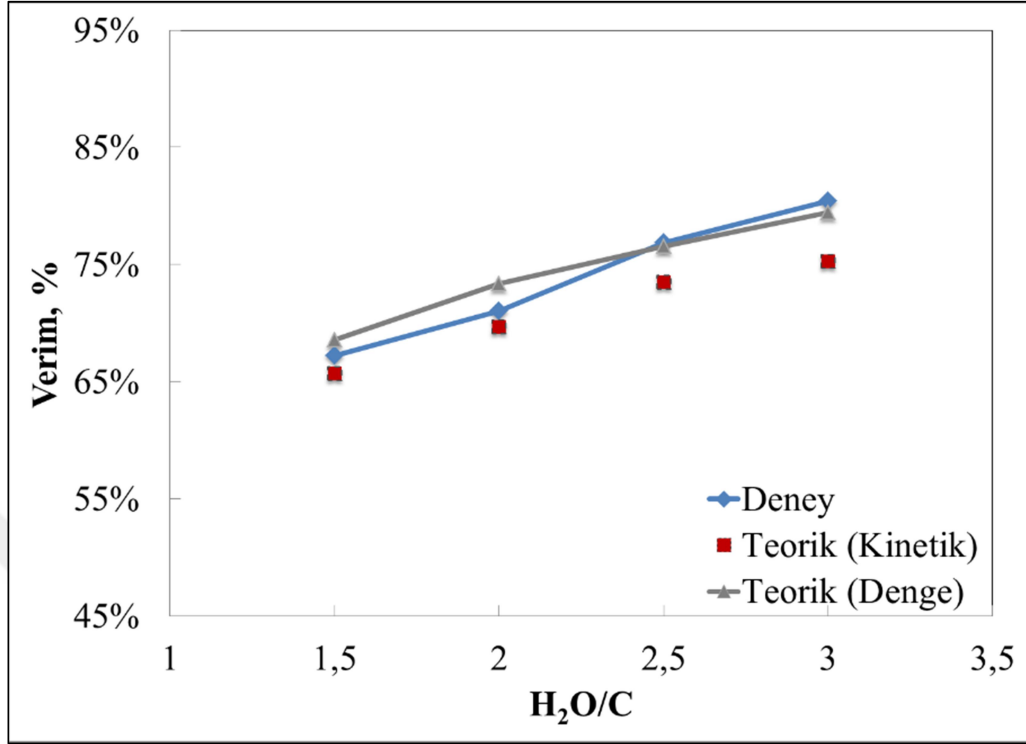


Şekil 5.11 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{\text{giriş}} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,4$).

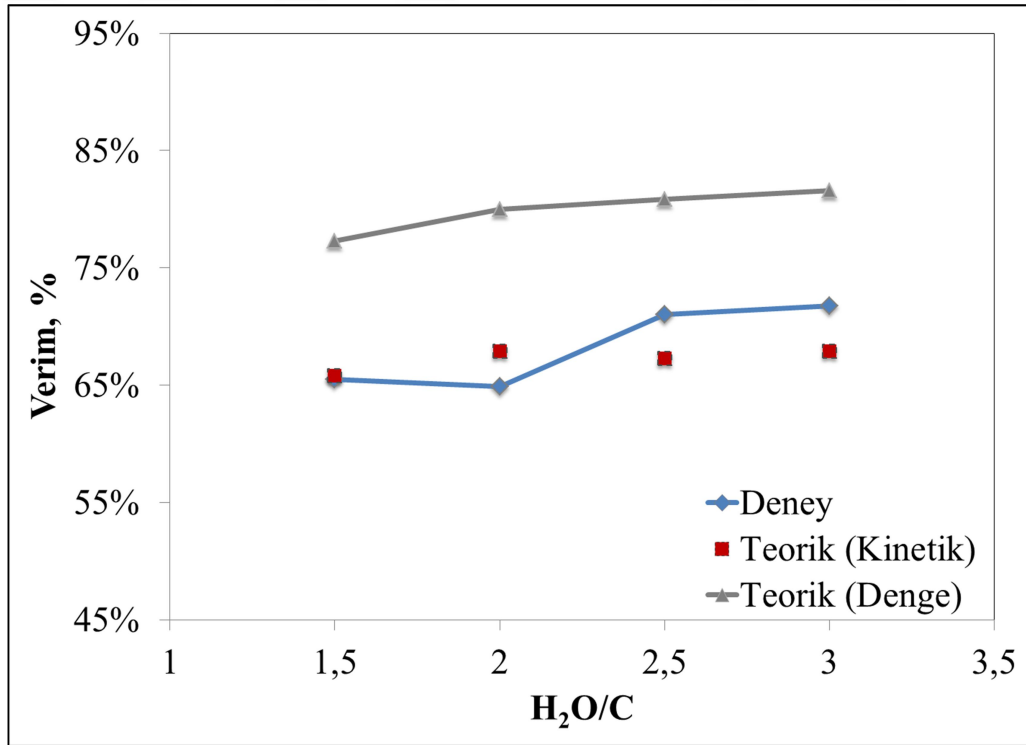


Şekil 5.12 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}\text{C}$ ve $\text{O}_2/\text{C}=0,5$).

Verim değerinin $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ oranına göre değişimi Şekil 5.13 ve 5.14’de verilmiştir. O_2/C oranının 0,4 olduğu koşulda, verim belirgin bir şekilde artarak %67,24 değerinden %80,42 değerine yükselmiştir. Katalizör denge hali davranışını yakalayabilmiştir. O_2/C oranının 0,5 olduğu koşulda ise, özellikle $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ oranının 2,0 ve 2,5 değerlerinde verimde keskin bir artış olmuş sonrasında verim değeri %72’de sabitlenmiştir. Oksijen seviyesinin artırılması, katalizör aktivitesini yanma yönünde artırmış ve bu durumda verimi etkileyerek O_2/C oranı 0,4 koşuluna göre denge halinden uzaklaştırmıştır. Ancak katalizör performansı istenen düzeyi sağlamıştır.

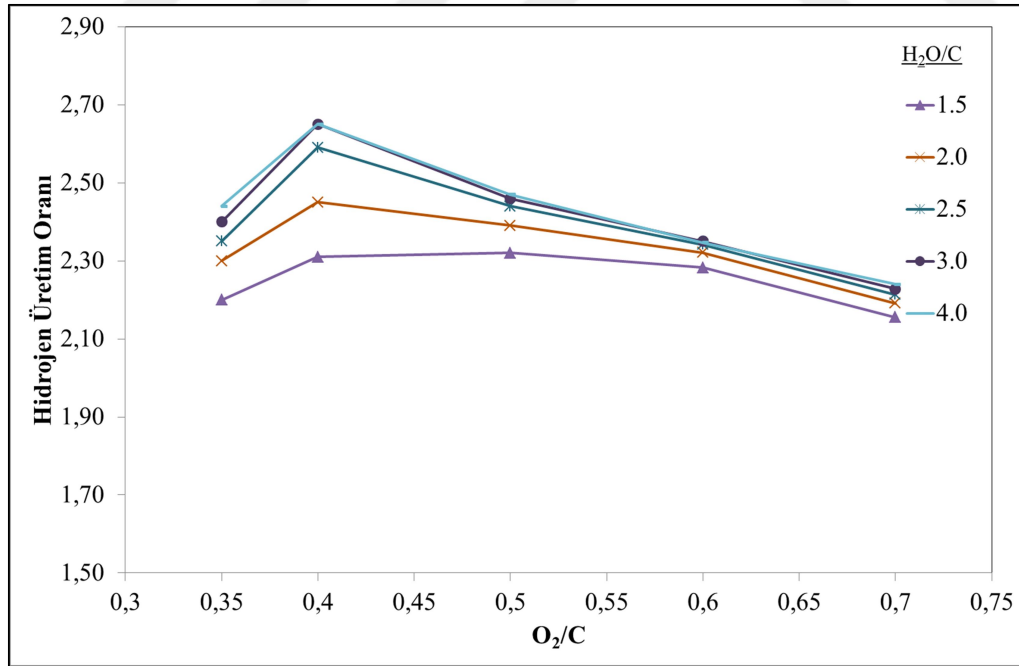


Şekil 5.13 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının verime etkisi ($T_{giriş} = 450^\circ C$ ve $O_2/C=0,4$).

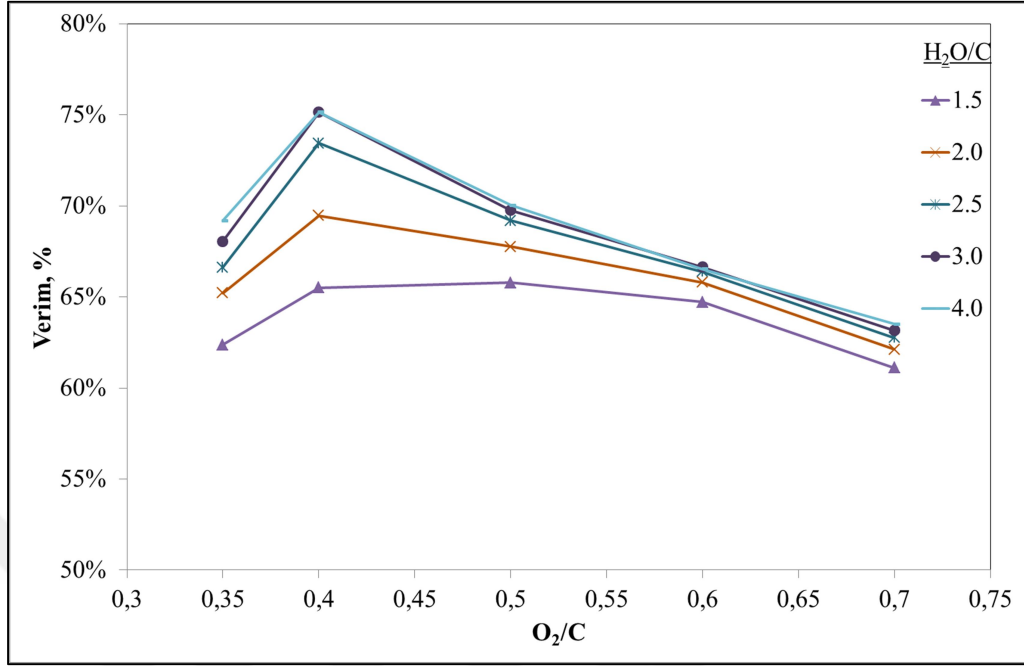


Şekil 5.14 : Ototermal reformlama reaksiyonunda, su buharı/karbon oranının verime etkisi ($T_{giriş} = 450^\circ C$ ve $O_2/C=0,5$).

Hidrojen üretim oranı ve verim için elde edilen grafiklerde kinetik modelin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu nedenle kinetik model daha geniş bir O_2/C oranı aralığını taramak için kullanılmıştır. Her buhar-karbon oranı için, oksijen/karbon oranı kademeli olarak arttırıldığında, hem hidrojen üretim oranı (Şekil 5.15) hem de verim (Şekil 5.16) önce artış göstermiş ancak O_2/C oranının 0,4 olmasından sonra az bir eğimle azalmaya başlamıştır. Özellikle bu O_2/C oranında, H_2O/C oranının 1,5 ile 3,0 arasında değiştirilmesinde daha belirgin bir değişim olmuş; daha yüksek O_2/C oranlarında ise değerlerin birbirlerine yaklaştığı görülmüştür. H_2O/C oranının 2,0 ve üzerinde olduğunda, değerler neredeyse aynı kalmıştır. Bu durum deneyler ile de gözlemlenmiştir. Bu kinetik çalışma neticesinde, O_2/C oranının hidrojen üretim oranı ve verim üzerinde daha belirgin bir etkisi olduğu bulunmuştur. O_2/C oranının 0,4 ve 0,5 olma koşulu ile H_2O/C oranının 2,0 ve üzerinde olma koşulu sistemin çalıştırılması için uygun görülmüştür. Monolit katalizörlerin gösterdiği bu davranış, oksijen ve su buharının aynı anda artırılmasının su buharı reformlama reaksiyonunu yavaşlattığı, yanma ve su-gazı dönüşüm reaksiyonlarını ise hızlandırdığı yönünde yorumlanmıştır.



Şekil 5.15 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının hidrojen üretim oranına etkisi ($T_{giriş} = 450^{\circ}C$).

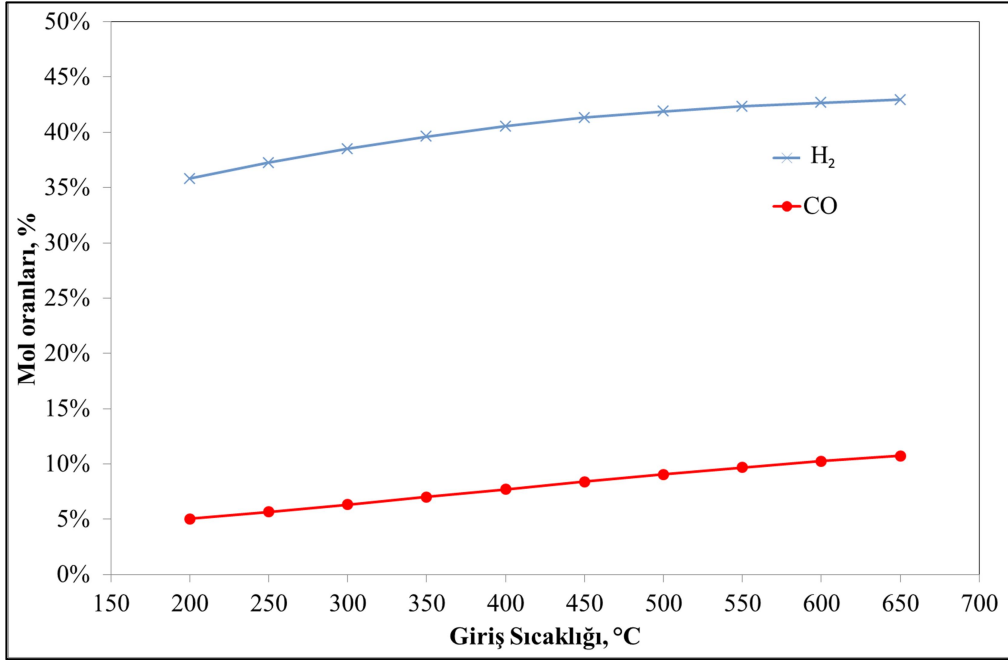


Şekil 5.16 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, oksijen/karbon ve su buharı/karbon oranlarının verime etkisi ($T_{giriş}=450^{\circ}C$).

Giriş sıcaklığının OTR reaktörü performansına etkisi

Bu aşamaya kadar OTR reaktörünü performansının H_2O/C ve O_2/C oranlarından nasıl etkilendiği incelenmiştir. Bu incelemeler $450^{\circ}C$ sabit giriş sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca $450^{\circ}C$ giriş sıcaklığında çıkış sıcaklıkları $750 - 800^{\circ}C$ değerlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu katalizör deaktivasyon sıcaklığı olan $850^{\circ}C$ 'ye yakındır. Bu nedenle bu sıcaklığın daha üzerine çıkılmaması sağlıklı bir çalışma sağlanması için daha uygun olmaktadır. Bu çalışmalarda kinetik modelin düzgün çalıştığı ve deneyler ile çok iyi bir şekilde uyduğu görülmüştür. Bu reaktör için uygun giriş sıcaklığı $450^{\circ}C$ olsa da, bu kinetik model kullanılarak daha düşük ve daha yüksek giriş sıcaklığının katalizör performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıcaklık aralığı $200^{\circ}C$ ile $650^{\circ}C$ arasında alınmıştır. OTR reaktörü için yapılan incelemelerde özellikle karbonmonoksit mol oranının belirleyici ölçüt olduğu görülmüştür. Bu nedenle istenen hidrojen mol oranı ile beraber karbonmonoksit mol oranının giriş sıcaklığı ile değişimi incelenmiştir. Şekil 5.17'de görüleceği üzere, giriş sıcaklığı arttıkça hidrojen mol oranı istenen şekilde artmış ancak düşük kalması istenen karbonmonoksit mol oranı da artış göstermiştir. CO mol oranı $600^{\circ}C$ 'den sonra %10 kısıtının üzerindeki değerlere ulaşmıştır ki bu değer katalizörün çalışması için uygun değildir. Giriş sıcaklığının düşük olması ise hidrojen mol oranının %35

seviyesinde kalmasına neden olmuştur. 450°C'den sonra hidrojen mol oranındaki artış miktarı ise %1 seviyelerindedir. Bu nedenle çalışılan 450°C sıcaklığın uygun olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.17 : Ototermal reformlama reaksiyonu kinetik modeliyle, giriş sıcaklığının hidrojen ve karbonmonoksit mol oranlarına etkisi ($H_2O/C = 3,0$ ve $O_2/C = 0,5$).

Değerlendirme

OTR reaktöründe, çok adımlı deneysel bir parametrik çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, yakıt dönüşümü, verim, hidrojen üretim oranı, hidrojen mol oranı ve karbonmonoksit mol oranının O_2/C oranı (0,4 ve 0,5) ve H_2O/C oranına (1,5; 2,0; 2,5 ve 3,0) göre değişimleri incelenmiştir. Bu deneysel veriler, kinetik model ve kimyasal denge hali kıyaslamaları da dâhil edilerek reaksiyon kinetiği ve termodinamik üzerinden derin tartışılmıştır. Bu çalışma neticesinde, OTR reaktörü için tüm isterler sağlandığı en uygun koşulun, giriş sıcaklığının 450°C; H_2O/C oranının 3,0 ve O_2/C oranının 0,5 olduğu tespit edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen performans kriterlerinin değerleri şu şekilde olmuştur:

Yakıt dönüşümü = %93,5

Çıkış sıcaklığı = 756°C

H_2 mol oranı = %41

CO mol oranı = %8,5

Hidrojen üretim oranı = 2,53

OTR Verimi = %70

Bu çalışma neticesinde belirleyici ölçütlerin hidrojen mol oranı, karbonmonoksit mol oranı ve verim olduğu görülmüştür. Sistem çalışmaları bu ölçütlerdeki değişimlerin incelenmesi ile gerçekleştirilmiş ve ilerleyen bölümlerde verilmiştir.

Belirlenen işletme değerleri ile çalıştırılan ototermal reformlama reaktörünün peşine gelen yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm ve düşük-sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörlerinde birer set deney yapılarak katalizörlerin çalışma performansları incelenmiştir. Sonuçlar devamda verilmiştir.

5.3.2.2 Su-gazı dönüşüm reaktörleri deneysel ve teorik analizi

Ototermal reformlama reaktörünün deneyleri neticesinde tespit edilen en uygun operasyon koşulları giriş sıcaklığının 450°C olması, su buharı/karbon oranının 3,0 olması ve oksijen/karbon oranının 0,5 olmasıdır. Bu koşulda su-gazı dönüşüm reaktörleri için testler gerçekleştirilmiş ve her iki reaktörden de gaz analizleri ve çıkış sıcaklığı ölçümleri alınmıştır. OTR reaktöründe kullanılan su-gazı dönüşüm reaksiyonu kinetiği süreç tasarım programına girilerek deneylere göre reaksiyon hız sabitlerinin pre-eksponensiyel faktörleri için düzeltme gerçekleştirilmiştir. Deneylerde YS-SGD reaktörü 350°C’de peşine gelen DS-SGD reaktörü 250°C, çalıştırılmıştır. Aynı zamanda, OTR reaktörü için kullanılan kinetik modelde sadece su-gazı dönüşüm reaksiyonu aktif hale getirilerek model çözümlemesi yapılmıştır. YS-SGD reaktörü için elde edilen deneysel sonuç ile kinetik modelin kıyaslaması Çizelge 5.8’de verilmiştir. Model sonuçlarının en fazla %4,23 hata ile deneyi temsil ettiği görülmüştür. Benzer şekilde DS-SGD reaktörü için elde edilen kinetik model ile kıyaslamalı sonuçlar Çizelge 5.9’da verilmiştir. Bu çalışmada da en çok %3,26 hata olduğu görülmüştür. Kinetik model ile hesaplanan reaktör çıkışı sıcaklıklarının da deneysel sonuçlarla örtüştüğü görülmüştür. Çıkan sonuçlarda karbonmonoksit gazının DS-SGD reaktörü çıkışında %2 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer isterin üzerindedir. Bu nedenle hem YS-SGD hem de DS-SGD reaktörleri için giriş sıcaklığına bağlı parametrik çalışma yapılmıştır. Bu çalışma ilerleyen bölümde verilmiştir.

Çizelge 5.8 : Yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, Giriş sıcaklığı = 350°C).

		Deney	Kinetik Model	Hata
Mol Oranları	Metan	2,10%	2,19%	4,23%
	Karbondioksit	13,70%	13,88%	1,31%
	Hidrojen	43,20%	42,87%	0,76%
	Azot	38,01%	38,04%	0,09%
	Karbonmonoksit	2,99%	3,01%	0,80%
Çıkış Sıcaklığı, °C		395	385	2,53%

Çizelge 5.9 : Düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü deney ve kinetik model sonuçları kıyaslaması (Tam kapasite, Giriş sıcaklığı = 250°C).

		Deney	Kinetik Model	Hata
Mol Oranları	Metan	2,10%	2,17%	3,26%
	Karbondioksit	14,61%	14,68%	0,51%
	Hidrojen	43,30%	43,41%	0,25%
	Azot	38,01%	37,69%	0,84%
	Karbonmonoksit	1,98%	2,05%	3,51%
Çıkış Sıcaklığı, °C		253	257	1,58%

Kinetik modelde deneylere göre tespit edilen pre-eksponensiyel faktörlerin değerleri Çizelge 5.10’da verilmiştir. Tüm yakıt hazırlama sistemi katalizöre dayalı teorik analizlerinde bu faktörler kullanılmıştır.

Çizelge 5.10 : Su-gazı dönüşüm reaksiyon hızı aktivasyon enerjileri, E_i ve tespit edilen pre-eksponensiyel faktörleri, $A(k_i)$.

	YS-SGD	DS-SGD
$A(k_i)$	6,12 E+6 kmol bar ^{1/2} m ⁻³ s ⁻¹	3,47 E+7 kmol bar ^{1/2} m ⁻³ s ⁻¹
$A'(k_i)$	2,39 E+8 kmol bar ^{1/2} m ⁻³ s ⁻¹	3,039 E+9 kmol bar ^{1/2} m ⁻³ s ⁻¹

Bir sonraki bölümde yakıt hazırlama sisteminin diğer reaktörü olan katalitik yakıcıda gerçekleştirilen çalışmalar verilmiştir.

5.3.3 Doğalgaz ve hidrojen karışımlarının yakılması

Yakıt hazırlama sisteminde yer alan ototermal reformlama reaktörünün verimli çalışması için gerekli giriş sıcaklığı, bir önceki bölümlerde anlatıldığı gibi, 450°C'dir. OTR reaktörüne beslenen karışım gazı doğalgaz, hava ve su buharından oluşmaktadır. Özellikle su buharının kızmış hale getirilmesi gereklidir. Bu nedenle sistemde bir yakıcı yer almaktadır. Şekil 4.1'de gösterilmiş olduğu gibi, katalitik yakıcının egzozu sırayla su buharı üretici, hava ısı değiştiricisi ve doğalgaz ısı değiştiricisinden geçirilerek baca ile dışarı atılmaktadır. Bu yakıcının özelliği hidrojen ve doğalgazın aynı anda yanmasını ve oda sıcaklığında yanmanın başlamasını sağlamasıdır. Diğer bir deyişle, katalitik yakıcılar hem sıcaklık hem gaz kompozisyonları açısından bilinen tutuşma limitlerin dışında çalışabilmektedirler. Metanın alt tutuşma mol oranı %5,3 iken, sadece %0,5 metan içeren bir gaz bile katalitik yakıcı da yakılabilmektedir. Hidrojenin katalizör varlığında oda sıcaklığında reaksiyona girdiği bilinmektedir. Ortamda hidrojen olması durumunda metan da oda sıcaklığında tutuşabilmektedir. Sistemde bu yakıcının tercih edilme sebebi PEM yakıt pilinde kullanılamayan hidrojen gazının doğrudan bacadan atılması yerine sistemde yer alan yakıcıya gönderilerek enerjisinin OTR reaktörünün ısı ihtiyacının karşılanması için kullanılmasıdır. Isı ihtiyacının artması durumunda, hatta ilave doğalgaz eklenip sistemin gene kendi kendini çevirmesi sağlanabilmektedir. Bu yakıcının sistemde kullanılması, doğalgaz harcamasını düşürmesi sayesinde, verim açısından büyük avantaj sağlamaktadır.

Yakıt hazırlama sisteminde gerçekleşen tüm deneylerde katalitik yakıcı sürekli devrededir. OTR reaktörünün ihtiyaç duyduğu ısıtma bu reaktör ile sağlanmıştır. Sistemde OTR reaktörü çalıştırılmadan evvel katalitik yakıcının ve ısı değiştiricilerin istenen performansı sağlayıp sağlamadığının kontrolü yapılmıştır. Bu amaçla, ağırlıklı olarak ilk deneylerde katalitik yakıcı girişinden ve çıkışından gaz analizi alınmıştır. Katalitik yakıcının ve ısı değiştiricilerin uygun performansta çalıştığına karar verildikten sonra OTR, YS-SGD ve DS-SGD reaktörleri deneylerine geçilmiştir.

Deneylere katalitik yakıcıya hidrojen ve hava gönderilmesi ile başlanarak reaktör sıcaklıklarındaki değişim ile hidrojen mol oranlarındaki değişim incelenmiştir. Yakıcının 0,5kW kapasitede %5 hidrojen (hidrojen debisi 3,16 L/dak; hava debisi 60L/dak) varlığında çalıştırılmasıyla deneylere başlanmıştır (Çizelge 5.11).

Çizelge 5.11 : Katalitik yakıcıda hidrojen yakma deneyi sonuçları.

	SET 1	SET 2	SET 3
Kapasite (kW)	0,5	0,5	0,5
H ₂ giriş mol oranı %	5,0	2,5	7,0
H ₂ çıkış mol oranı %	1,75	1,00	1,15
O ₂ çıkış mol oranı %	19,25	19,00	17,85
N ₂ çıkış mol oranı %	79	80	81
Çıkış sıcaklığı, °C	285	250	435

İlk denemede reaktör sıcaklığı 218°C olurken sonraki deneylerde 285°C'ye kadar çıkmıştır. Sıcaklıktaki bu artış, daha fazla hidrojenin yandığının dolayısıyla katalizörün aktive olmaya başladığının göstergesidir. Ancak bu kapasitede yapılan analiz sonuçlarında, çıkıştaki hidrojen miktarının yaklaşık olarak % 1,75 olduğu tespit edilmiştir. Bu kapasitede reaksiyon başlamasına rağmen, hidrojen tam yakılamamıştır. Aynı deneylerde hidrojen mol oranının yanmaya etkisini görmek için, hidrojenin girişteki oranı %2,5'e düşürülerek (hidrojen debisi 3,16 L/dak; hava debisi 120 L/dak) yeniden gaz analizi yapılmıştır. Hidrojenin çıkışta %1,0 olduğu görülmüştür. Beslenen gazdaki hidrojen mol oranı düştükçe dönüşümünde düştüğü değerlendirilmiştir. Hidrojen mol oranı %7'e çıkarıldığında ise çıkışta kalan mol oranının %1,15 olduğu görülmüştür. Reaktör çıkış sıcaklığı 435°C'ye kadar yükselmiştir. Katalizörün daha yüksek hidrojen mol oranlarında daha aktif olduğu değerlendirilmiştir.

Katalitik yakıcıda 0,5kW_t kapasitede hidrojen ile beraber doğalgaz gönderilerek dönüştürme performansları incelenmiştir (Çizelge 5.12). %5 Hidrojen (2,82 L/dak), %0,5 doğalgaz (0,281 L/dak) içeren gaz ile yapılan deneyde, çıkıştaki hidrojenin %1,5 olduğu, metanın ise yanmadan çıktığı görülmüştür. Aynı kapasitede fakat %7 oranında hidrojen varlığında durumun nasıl olacağın incelenmesi ile çalışmaya devam edilmiştir. %7 hidrojen ve %1,5 doğalgaz oranıyla aynı kapasitede yapılan deneyde ise çıkışta hiç hidrojen ve metanın kalmadığı yani %100 dönüşüm olduğu görülmüştür. Bu koşulda reaktör çıkış sıcaklığının 557°C'ye kadar çıktığı gözlemlenmiştir.

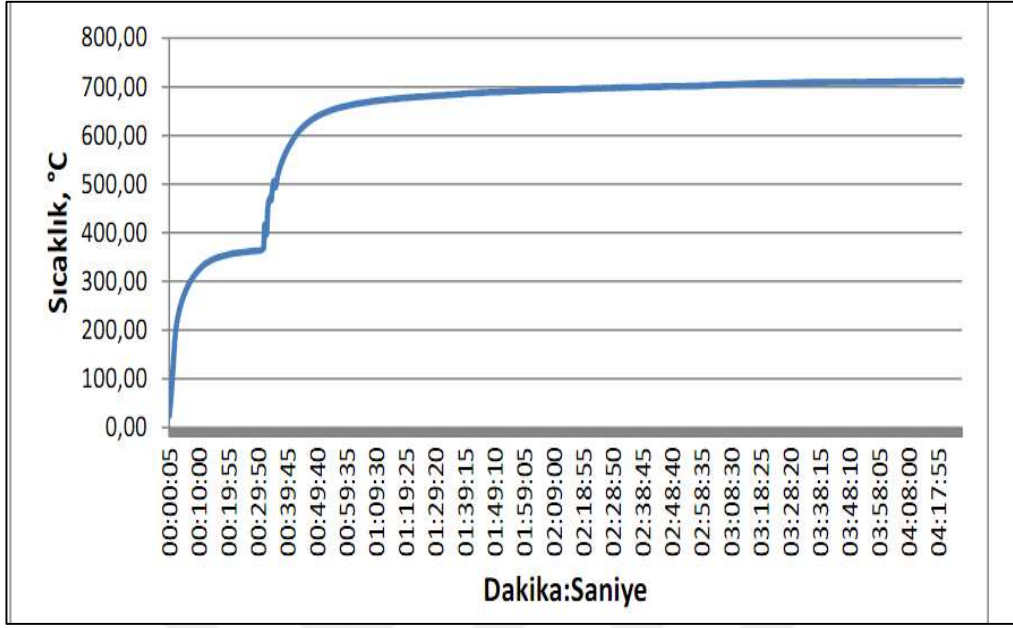
Çizelge 5.12 : Katalitik yakıcıda doğalgaz ve hidrojen karışımları yakma deneyi sonuçları.

	SET 4	SET 5
Kapasite (kW)	0,5	0,5
H ₂ giriş mol oranı %	5,0	7,0
DG giriş mol oranı %	0,5	1,5
H ₂ çıkış mol oranı %	1,5	0
DG çıkış mol oranı %	0,5	0
O ₂ çıkış mol oranı %	19,0	18,00
N ₂ çıkış mol oranı %	79	82
Çıkış sıcaklığı, °C	-	557

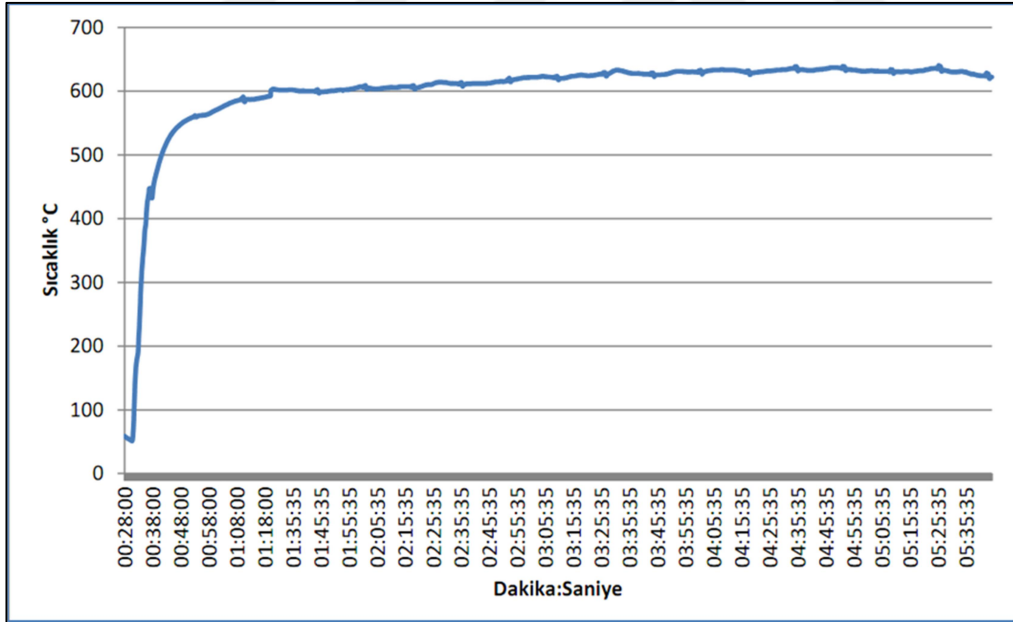
Bu deneyler sonucunda hidrojenin mol oranının %7'e çıkarılmasının, dönüşümü ciddi şekilde artırdığı, bununla beraber sıcaklığın da istenildiği şekilde yükseldiği görülmüştür. Daha yüksek kapasitelerde hem dönüşümlerin, hem reaktör çıkış sıcaklıklarının nasıl değiştiğini gözlemlemek için, 1,2kWt kapasiteye çıkılarak %7 hidrojen ve %1 doğalgaz karışımı reaktöre gönderilerek, yanma performansı değerlendirilmiştir (Çizelge 5.13). Hidrojen ve metan tam dönüşmüş ve reaktör çıkış sıcaklığı 695°C (Şekil 5.18) olmuştur. Bununla beraber, yakıcının sadece %7 hidrojen (8,49L/dak) ile 1,4kWt kapasitede çalışması da gerçekleştirilmiştir. Bu değerde Şekil 5.19'da görüldüğü gibi hidrojen dönüşümü tam olarak gerçekleşmiş ve reaktör çıkış sıcaklığı 600°C' a kadar yükselmiştir. Hem 1,2kWt de yapılan, hem de 1,4kWt'da yapılan deneyler, hem başlatma esnasında, hem de yakıt pili devredeyken oluşabilecek yakıcı girişi gaz kompozisyonlarına uygundur. Yapılan tüm sistem deneylerinde, yakıcı, ısı değiştiricilerinin üstün performansla çalışmasını sağlamıştır. Tüm testlerde, yakıcı, PEM yakıt pili anot âtil gazını temsil eden ve deneylerde olduğu gibi %7 hidrojen içeren bir simülasyon gazı ile çalıştırılmıştır.

Çizelge 5.13 : Yüksek kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcıda doğalgaz ve hidrojen karışımları yakma deneyleri sonuçları.

	SET 6	SET 7
Kapasite (Kw)	1,2	1,4
H ₂ giriş mol oranı %	7,0	7,0
DG giriş mol oranı %	1,0	0
H ₂ çıkış mol oranı %	0	0
DG çıkış mol oranı %	0	0
O ₂ çıkış mol oranı %	15,5	16,00
N ₂ çıkış mol oranı %	84,5	84
Çıkış sıcaklığı, °C	695	600



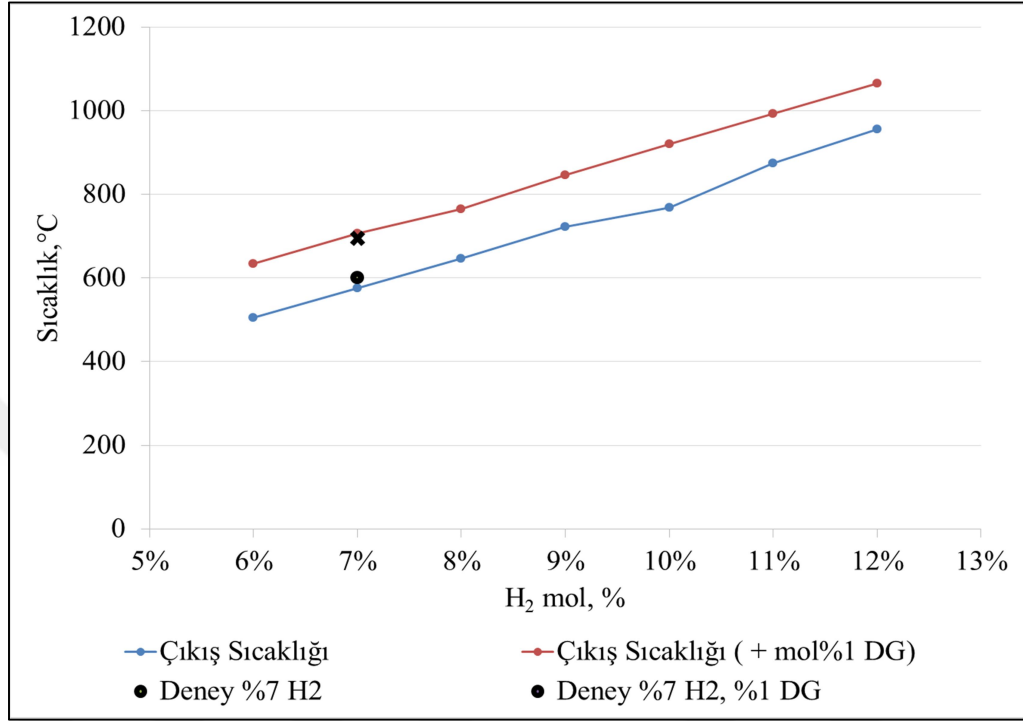
Şekil 5.18 : 1,2kW kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcının çıkış sıcaklığının zaman göre değişimi (H_2 debisi = 5,13 L/dak; DG debisi = 0,731 L/dak).



Şekil 5.19 : 1,4kW kapasitede çalıştırılan katalitik yakıcının çıkış sıcaklığının zaman göre değişimi (H_2 debisi = 8,49 L/dak; DG debisi = 0 L/dak).

Katalitik yakıcı kinetik modellemesinde, 3. bölümde detaylı olarak verilen metan, etan ve hidrojen yanma mekanizmaları kullanılmıştır. Bu model ile elde edilen sıcaklık profili Şekil 5.20'deki gibidir. Bu grafikte aynı zamanda deneylerde elde edilen sıcaklıklarda gösterilmiştir. Modelin reaktörü tanımladığı görülmüştür.

Modelleme ile tespit edilen pre-eksponensiyel faktörler ile aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.20 : Katalitik yakıcıda, H₂ mol oranının çıkış sıcaklığına etkisi.

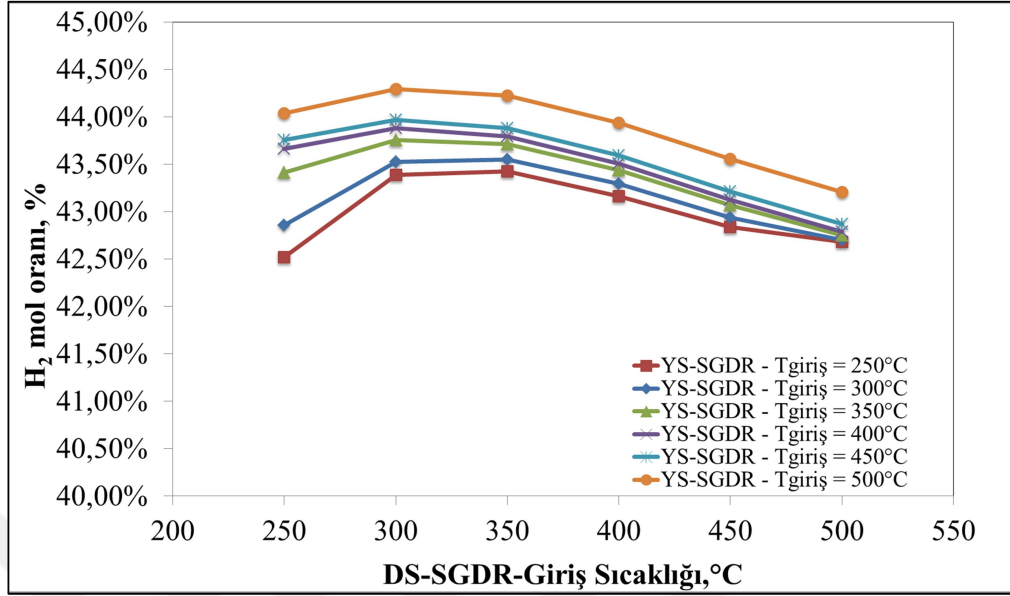
Çizelge 5.14 : Katalitik yakıcı reaksiyonları pre-eksponensiyel faktörleri, $A(k_i)$ ve aktivasyon enerjileri, E_i .

Reaksiyon	Aktivasyon Enerjisi E_i	$A(k_i)$ ve
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (a)	86000	$1,82\text{E}+18 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3.\text{s}}$
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (b)	86000	$1,65\text{E}+18 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3.\text{s}}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	80400	$1,168\text{E}+12 \frac{\text{kmol.}}{\text{bar}^{1/2}\text{m}^3.\text{s}}$
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	8300	$1,42\text{E}+14 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3.\text{s}}$

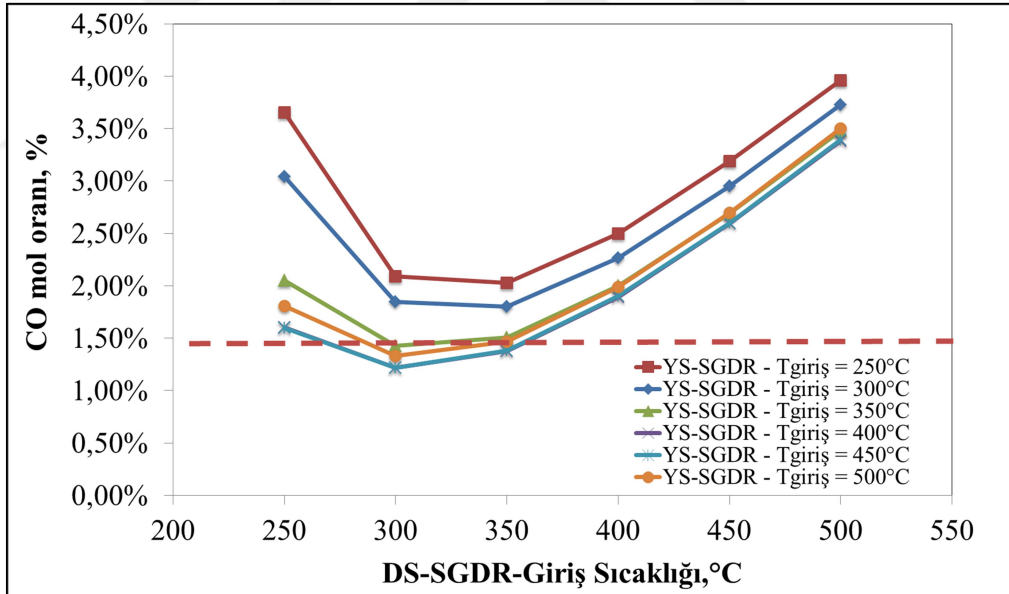
5.3.4 Yakıt hazırlama sistemi parametrik analizi

Yakıt hazırlama sisteminin amacı, en uygun çalışma şartlarının tespiti ile doğalgazdan yakıt piline beslenecek kalitede hidrojen yakıtı üretilmesidir. Bu amaçla yakıt hazırlamanın ana reaktörü için detaylı bir parametrik analiz gerçekleştirilmiştir. Bu analizle deneysel olarak tespit edilen en iyi koşulda su-gazı dönüşüm reaktörleri çalıştırılarak tüm sistem ile alakalı kinetik model oluşturulmuştur. Bu model ile su-gazı dönüşüm reaktörlerinin giriş sıcaklıkları için parametrik analiz gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde önce bu analiz sonuçları tartışılmıştır. Ardından bu teorik çalışmayla tespit edilen en iyi işletme koşulunda deney gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonuçları da teorik analiz sonuçları ile kıyaslanarak tartışılmıştır.

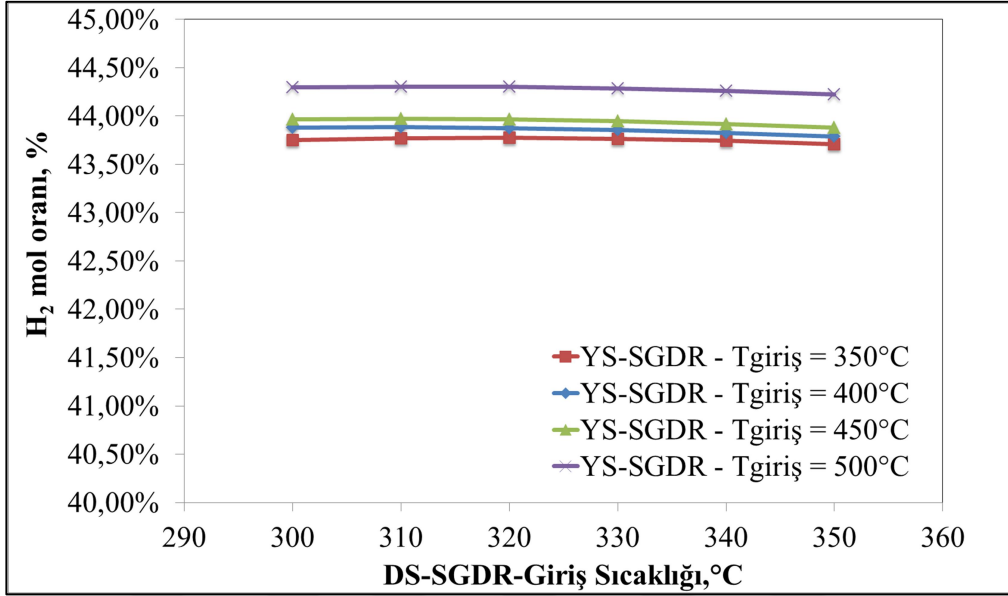
Çalışmaya sıcaklığa bağlı olarak hidrojen mol oranlarındaki değişimin incelenmesi ile başlanmıştır. OTR reaktörü için en uygun koşul olan H_2O/C oranı 3,0, O_2/C oranı 0,5 ve $450^\circ C$ giriş sıcaklığı kullanılmıştır. Her iki reaktörün performansına, önce $250 - 500^\circ C$ aralığında bakılmıştır. Şekil 5.21’de görüldüğü üzere YS-SGD reaktörü $250^\circ C$ ’den $500^\circ C$ ’ye çıktıkça üretilen mol oranında %2’lik bir artış olmuştur. DS-SGD reaksiyon açısından değerlendirildiğinde ise beklenildiği üzere $350^\circ C$ üzerinin reaksiyonu olumsuz etkilediği görülmüştür. Ancak tüm koşullar için %40 istenen hidrojen mol oranı karşılanmıştır. Aynı girdi kullanılarak elde edilen karbonmonoksit mol oranı değişimi (Şekil 5.22) incelendiğinde ise, seçim aralığının daha dar olduğu görülmüştür. Grafikte kırmızı kesikli çizgi ile gösterilen bölge %1,5 CO ölçütünü göstermektedir. Bu bölgede görülen YS-SGD reaktörü sıcaklıklarının $350 - 500^\circ C$ arasında olması gerektiği, DS-SGD reaktörü sıcaklıklarının ise $300^\circ C$ ila $350^\circ C$ arasında olması gerektiğidir. Bu nedenle daha dar sıcaklık aralığında su-gazı dönüşüm reaksiyonları incelenmiştir. Şekil 5.23’de hidrojen değişimi; Şekil 5.24’de karbonmonoksit değişimi gösterilmiştir. Hidrojen beklenildiği üzere ister olan %40’ın üzerindedir. Karbonmonoksit mol oranı değişimi değerlendirildiğinde, YS-SGD reaktörü giriş sıcaklığı $400^\circ C$ ve DS-SGD reaktörü giriş sıcaklığı $310^\circ C$ olması kinetik model çalışması ile uygun bulunmuştur. Yakıt dönüşüm değişimi, CO mol oranı değişimi ile aynı trendi göstermiş olup, belirlenen en iyi koşullarda, YS-SGD reaktöründe yakıt (karbonmonoksit) dönüşüm oranı %70 ve DS-SGD reaktöründe ise %46 olmuştur.



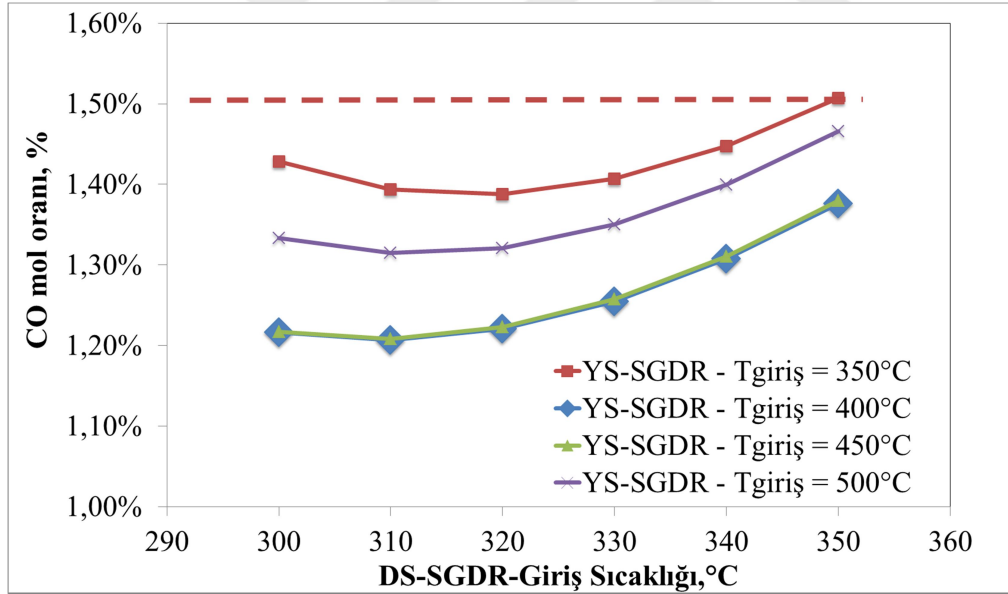
Şekil 5.21 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, geniş sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının H₂ mol oranına etkisi.



Şekil 5.22 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, geniş sıcaklık aralığı taramasıyla, giriş sıcaklığının CO mol oranına etkisi.



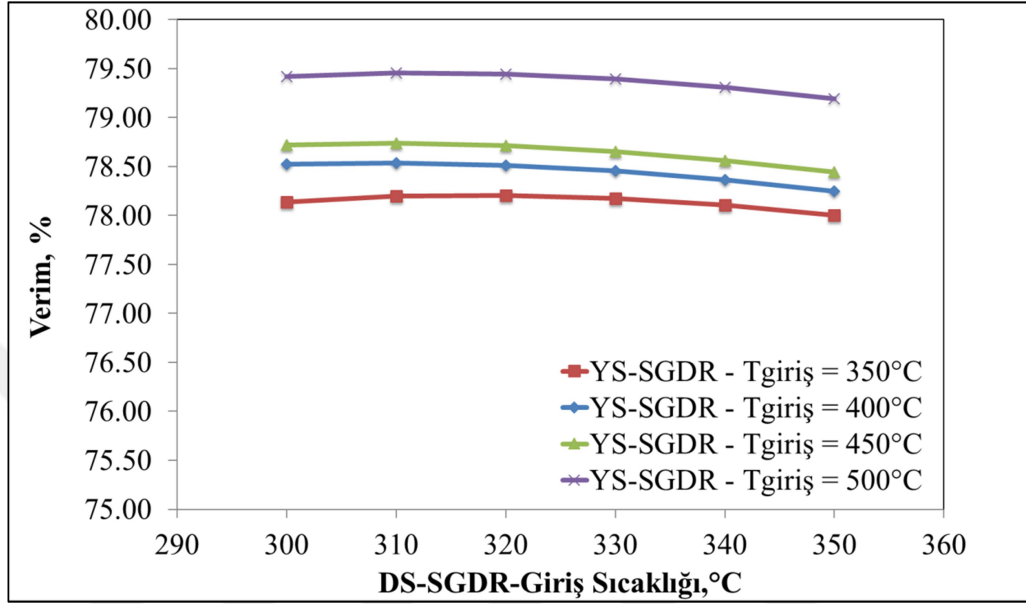
Şekil 5.23 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, dar sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının H_2 mol oranına etkisi.



Şekil 5.24 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, dar sıcaklık aralığı taramasıyla giriş sıcaklığının CO mol oranına etkisi.

Verim analizi incelendiğinde, %79,5'lik (üst ısı değer olarak %82) bir sistem verimi elde edilebileceği görülmektedir. Bu verim hesabında bölümün başında Denklem 4.2 verildiği şekilde geri kazanılan ısılar hesaba katılmıştır. Bu hesaplamada yüksek sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü öncesi, düşük sıcaklık su-gazı dönüşüm reaktörü öncesi ve yakıt piline girmeden önceki hatların soğutma ihtiyaçları hesaplanmıştır. Sistemdeki soğutma ihtiyacın bir evin sıcak su ihtiyacını karşılayabilecek düzeyde

olduğu model ile görülmüştür. Geri kazanabilen toplam ısı miktarı yaklaşık 400W olmuştur ve bu miktar 100 L/dak debideki 15°C şebeke suyunu 65°C'ye çıkarabilmektedir.



Şekil 5.25 : Su-gazı dönüşüm reaktörlerinde, giriş sıcaklığının verime etkisi.

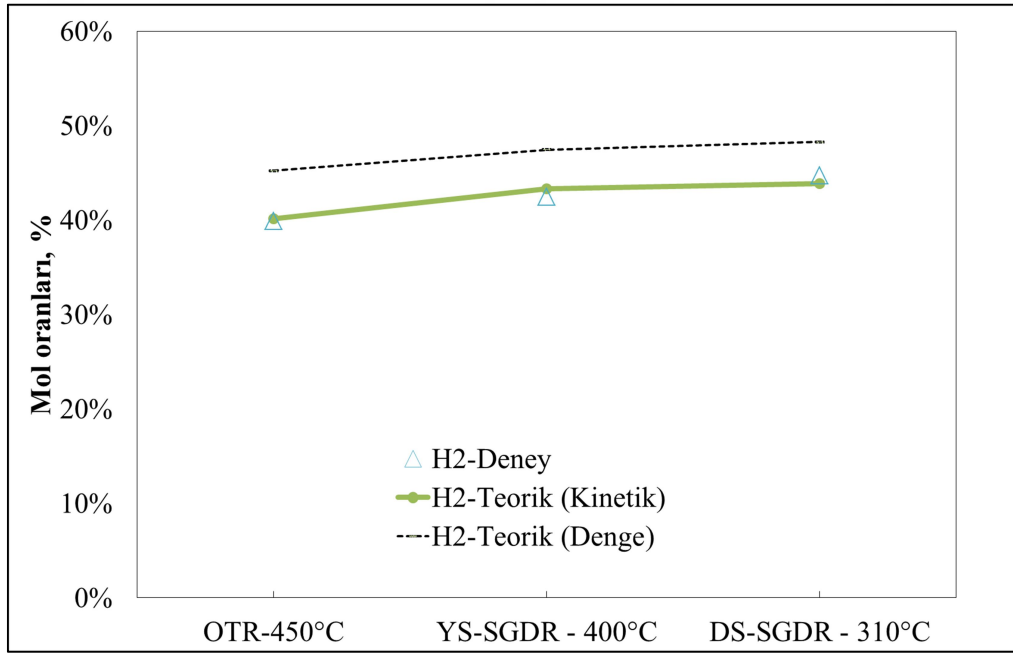
Deney ile doğrulanmış kinetik model kullanılarak yapılan işletme koşulu belirleme çalışması neticesinde, 1kW elektrik gücündeki bir yakıt pilini beslemek üzere performans ölçütlerine uygun bir yakıt üretilebileceği görülmüştür. Her reaktör için belirlenen işletme koşulları devamdaki Çizelge 5.15’de verilmiştir. Bu koşullarda yakıt hazırlama sistemi çalıştırılarak deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar kıyaslanmıştır.

Çizelge 5.15 : Yakıt hazırlama sistemi optimum işletme koşulları

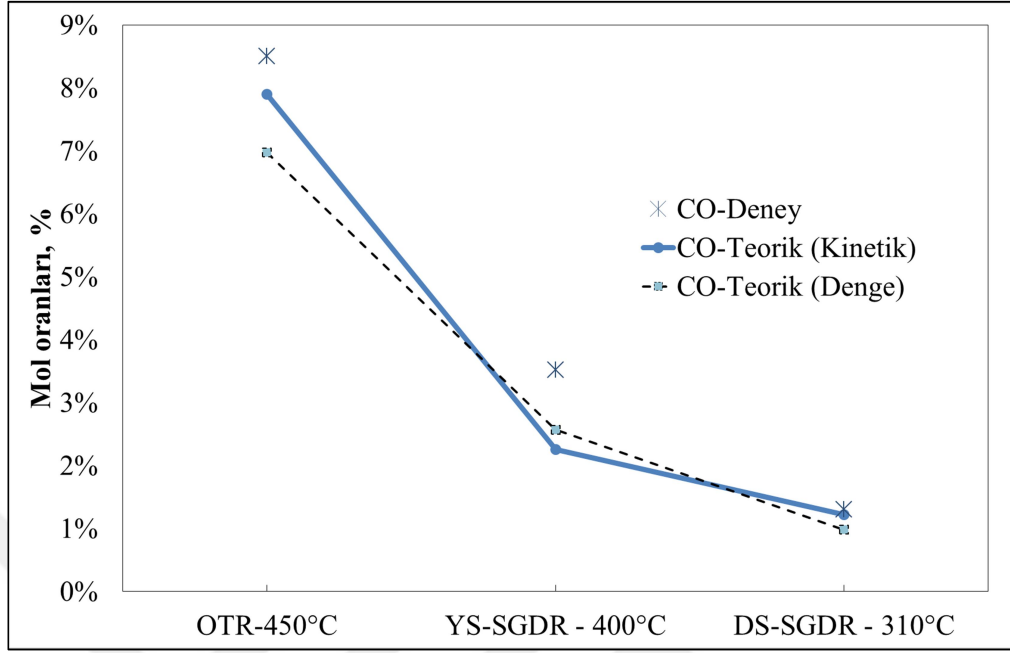
Reaktör	Giriş Sıcaklığı, °C	H ₂ O/C oranı	O ₂ /C oranı
OTR	450		
YS-SGDR	400	3	0,5
DS-SGDR	310		

Hidrojen ve karbonmonoksit gazı mol oranları yakıt hazırlama sistemi performansının en belirleyici iki ölçütüdür. Bu ölçütlerin değerleri, her üç reaktör çıkışında takip edilmiştir. Şekil 5.26’da görüleceği üzere, hidrojen mol oranı OTR reaktöründen sonra az da olsa bir artış göstermiştir. DS-SGD reaktörü çıkışında,

kinetik olarak % 43, deneysel olarak %44,75 değerine ulaşmıştır. Bu istenen %40 ölçütünü karşılamaktadır. Ayrıca deneysel olarak elde edilen sonuç kinetik olarak önceden doğru tahmin edilebilmiştir. Denge koşulu %48 olarak hesaplanmış ve deney ile bu sonuca yaklaşıldığı tespit edilmiştir. Diğer kritik gaz olan karbonmonoksit incelendiğinde ise (Şekil 5.27), değişimin çok dramatik olduğu tespit edilmiştir. OTR reaktörü çıkışında deneysel olarak % 8,5 civarında olan karbonmonoksit, YS-SGD reaktörü çıkışında %3,52 ve DS-SGD reaktörü çıkışında ise %1,3 olarak tespit edilmiştir. Bu değer ister olan en çok %1,5 ölçütünü karşılamaktadır.



Şekil 5.26 : Yakıt hazırlama sistemde, en iyi işletme koşulunda deneysel ve teorik olarak elde edilen hidrojen mol oranları



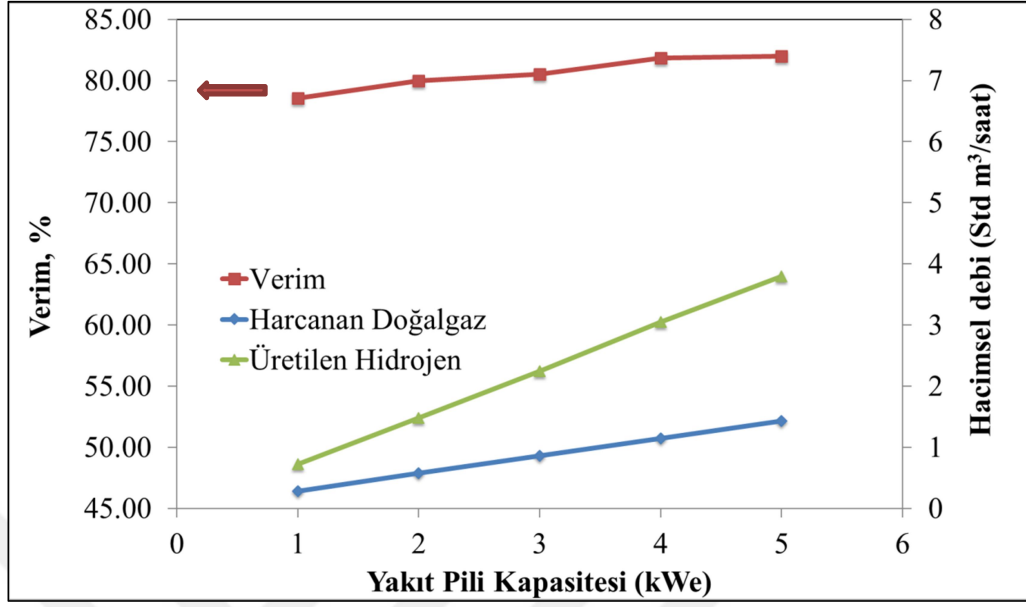
Şekil 5.27 : Yakıt hazırlama sistemde, en iyi işletme koşulunda deneysel ve teorik olarak elde edilen karbonmonoksit mol oranları

Yakıt hazırlama sisteminin belirlenen işletme koşulları ile elde edilen performans ölçüt değerleri kıyaslamalı olarak devamdaki Çizelge 5.16’da verilmiştir. Yakıt hazırlama sistemi, 0,307 m³/h doğal gaz (3,092kW ısı) ile 0,725 m³/h hidrojen üretmiştir. Üretilen yakıtın bileşenlerine bakıldığında, %44,75’i hidrojen ve sadece %1,3 karbonmonoksittir. Sistemin verimi AID’e göre %78,53, ÜID’e göre %82 olmuştur. Sistemin performansı literatürde ÜID’e göre verilen %75 - %80 değerleri [10–14] ile kıyaslanabilir düzeydedir. Deneyler neticesinde, tez kapsamında tasarımı ve imalatı yapıp başarılı ile çalıştırılan yakıt hazırlama sistemin 1kWe elektrik gücündeki bir yakıt pilini besleyebilecek kalitede yakıt ürettiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.16 : Optimum işletme koşullarında elde edilen performans sonuçları.

	Yakıt Hazırlama Sistemi	Performans Ölçütleri
Harcanan doğalgaz (std m ³ /h)	0,307	-
(kWt)	3,092	-
Üretilen hidrojen (std m ³ /h)	0,725	-
(kWt)	2,061	2,0
Kullanılabilir ısı (kWt)	0,367	-
% H ₂ (molar) içeriği	44,75	40
% CO (molar) içeriği	1,30	1,5
Yakıt Dönüşümü (%)	93,5	85
Hidrojen üretim oranı	2,53	2
Sistem verimi (%)	78,53 (ÜİD-82)	70

Kurulan yakıt hazırlama sistemi yakıt pilli evsel birleşik ısı-güç üretim sistemleri içindir. Bu sistemler aynı zamanda mikro ölçekli olarak geçmektedir ve en çok 5kW elektriksel güce sahip olmaktadır. Bu tez kapsamında kurulan 1kW elektriksel güce uygun yakıt hazırlama sisteminin tasarımı aynı zamanda 5kWe'lık sistem için de uygundur. Dolayısıyla, yakıt hazırlama için oluşturulan kinetik model ölçek büyütme için uygulanabilir. Şekil 5.28'de, tez kapsamında oluşturulan kinetik model kullanılarak farklı elektriksel güçteki yakıt pilleri için yakıt hazırlama sistem verimi değişimi grafik olarak gösterilmiştir. Kapasite arttıkça verim değerinde artış olmuş ve 4kWe ile 5kWe'lık sistemlerin verimleri neredeyse aynı olup %82 (ÜİD göre %85,7) değerine kadar çıkmıştır. Sistemin kapasitesinin artması geri kazanılan ısı miktarının artırdığından, bu durum verime olumlu yansımıştır. Bu grafik, evsel kullanıma yönelik birleşik ısı-güç üretim sistemleri için doğalgazın hacimsel debisine dayalı olarak yakıt hazırlama sistem kapasitesini ve de üretililecek hidrojen miktarı belirlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.28 : Yakıt pili kapasitesine göre yakıt hazırlama sistemi verim değişimi



6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, 1kWe kapasiteye sahip yüksek sıcaklık polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilli birleşik ısı-güç üretim sistemi için 2kW güçte hidrojen üretebilen bir yakıt hazırlama sistemi tasarlanmış, kurulmuş ve başarılı bir şekilde çalıştırılmıştır. Oluşturulan yakıt hazırlama sistemi için en uygun çalışma şartları deneysel ve teorik olarak belirlenerek doğalgazdan yakıt piline beslenecek kalitede hidrojen yakıtı üretilmiştir.

Tez çalışmasına denge kabulü ile yapılan simülasyonlar ile başlanarak ana üniteler (reaktörlerin ve ısı değiştiricilerin) belirlenmiş ve bu ünitelerin hangi işletme şartlarında (sıcaklık, debi vb.) çalıştırılmalarıyla 1kW elektriksel güç elde edilebileceğinin tespit edilmiştir. Oluşturan teorik model ile parametrik analiz de yapılarak, deneylerin yapılacağı işletme aralıkları belirlenmiş ve termodinamik denge haline göre sistemin alt ve üst limitleri ortaya konmuştur.

Deneysel çalışma bölümünde, öntasarım değerleri teorik analiz ile belirlenen deney tesisatı detaylı olarak tasarlanmış ve kurulmuştur. Bu deney tesisatı iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm, monolit kanallı katalizörlerde doğalgazdan hidrojen eldesinin sağlandığı hidrojen üretim kısmıdır. İkinci bölüm ise yakıt pilinin kullanmadığı atıl hidrojen ile doğalgazın monolit kanallı katalizör ile yakıldığı kısımdır. Bu deney tesisatı öncelikle çok detaylı bir şekilde planlanmıştır. Bu planlamaya uygun deney tesisatını oluşturan alt üniteler yani reaktörler, su buharı üretici ve ısı değiştiriciler tasarlanmıştır. Isı değiştiricilerin tasarımı uygun ısı geçişi korelasyonları kullanılarak hesaplanmış ve bu hesaplamalar FLUENT programı ile kontrol edilerek son haline getirilmiştir. Yapılan tasarımlara uygun olarak her bir ünitenin tek tek imalatları gerçekleştirilmiştir. Üretilen her bir ünite deney tesisatı içine yerleştirilmiştir. Sıcaklık ve basınç ölçüm noktaları belirlenmiş ve sistemin komple otomasyonu sağlanmıştır. Gerekli olan debi kontrol vanaları, transmitterler, su pompası, ısıl çiftler ve basınç göstergelerin çalışma aralıkları belirlenmiş ve teminleri gerçekleştirilerek deney tesisatına takılmıştır. Gaz analizörü olarak gaz

kromatografi cihazı kullanılmış ve deney tesisatına bağlantısı yapılmıştır. Tüm bağlantıları sağlanan deney tesisatında her bir ünitenin istenen şekilde çalışması sağlanarak düzenek kararlı hale getirilmiştir. Teorik çalışma ile desteklen bu deney tesisatı tezin özgünlüklerinden biridir.

Teorik çalışmalar kapsamında, çok detaylı bir simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda hem kinetik hem termodinamik denge gözetilerek çalışma gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında, doğalgazdan hidrojen eldesi için ototermal reformlama ve su-gazı dönüşüm reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Kinetik çalışmada monolit kanallı katalizörlerle gerçekleştirilen bu reaksiyonlar, birçok elemental reaksiyon adımıyla oluşmaktadır. Bu adımlar bu tez kapsamında belirlenmiş ve yapılan deneyler ile örtüştürülerek monolit kanallı katalizörler için kinetik model çıkarılmıştır. Bu reaksiyonların kinetiklerinin belirlenmesi tezin özgünlüğünü oluşturmaktadır. Denge çalışmasında ise, katalizörün performansının değerlendirilmesi ve sistemin limitlerinin belirlenmesi sağlanmıştır. Bu çalışmada bir ilk olarak ototermal reformlama reaktörü sonuçları kinetik, denge ve deney sonuçları ile beraber ortaya konarak tartışılmıştır.

Yakıt hazırlama sisteminden istenen, yüksek hidrojen-düşük-karbonmonoksit içeren bir yakıt üretmesidir. Bu isterin sağlanabilmesi için detaylı bir parametrik analiz yapılmıştır. Parametreler beslenen su buharı molar debisinin beslenen yakıttaki toplam karbon molar debisine oranı, kısaca H_2O/C oranı (1,5 ile 3,0) beslenen oksijen debisinin beslenen yakıttaki toplam karbon molar debisine oranı, kısaca O_2/C oranı (0,4 ile 0,5) ile reaktör giriş sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Bu parametrelerin doğalgazdan hidrojen eldesi, sistem verimi ve ürün gazı derişimlerine etkileri detaylı olarak tartışılmıştır. Bu çalışma ile O_2/C oranının yakıt dönüşümü, hidrojen üretim oranı ve verim üzerinde baskın bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Monolit katalizörlerin performansı, özellikle düşük oksijen beslemesi için termodinamik ile uyum içindedir. Yüksek O_2/C oranı, yüksek yakıt dönüşümü, yüksek çıkış reaktör sıcaklığı, düşük hidrojen mol oranı ve yüksek karbonmonoksit mol oranı ile sonuçlanmıştır. Yüksek su buharı/karbon oranı ise, düşük yakıt dönüşümü, sabit çıkış sıcaklığı, düşük hidrojen mol oranı ve düşük karbonmonoksit mol oranına yol açmıştır. Hem verimlilik hem de hidrojen üretim oranının, O_2/C oranının 0,4 olması durumunda en yüksek değerine ulaştığı, daha yüksek O_2/C oranlarında ise keskin şekilde azaldığı görülmüştür. Yakıt dönüşümü açısından, hem O_2/C oranı hem de

giriş sıcaklığı baskın bir etkiye sahipken, H_2O/C oranının artırılmasının O_2/C oranı 0,4 iken daha etkili olduğu görülmüştür. Hidrojen mol oranının, O_2/C oranından H_2O/C oranına kıyasla daha kuvvetli bir şekilde etkilendiği görülmüştür. Karbonmonoksit mol oranı değişiminde ise tam tersi durum gözlemlenmiştir. Su buharının artırılması, karbonmonoksitin azaltılmasında oldukça etkili olmuştur. Bu deneysel ve teorik analizler neticesinde, reaktöre beslenen hava miktarının artırılmasının, ototermal reformlama mekanizması içinde yer alan yanma reaksiyonu adımını hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Ortama daha fazla su buharı verilmesi halinde bile yanma reaksiyonu su buharı ile reformlama reaksiyonunu bastırmıştır. Katalizörün, daha yüksek O_2/C oranında kimyasal denge halinden uzaklaşmaya başladığı, ancak yakıt dönüşümünün artması nedeniyle yakıt hazırlama sistem verimin istenen seviyelere ulaşmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

Bu yapılan detaylı deneysel ve teorik çalışmalar neticesinde, kuru mol oranı bazında en az %40 hidrojen ve en çok %1,5 karbonmonoksit içeren 2kWt ısı kapasiteli bir yakıtın üretilmesi, doğalgazın en az %85 oranla hidrojene dönüştürülmesi, hidrojen üretim oranının en az 2,0 olması ve sistem verimin en az %70 olması performans kriterlerini karşılayan en uygun işletme koşulun, H_2O/C oranı 3,0; O_2/C oranı 0,5 ve reaktör giriş sıcaklıklarının OTR, YS-SGD ve DS-SGD reaktörleri için sırasıyla 450°C, 400°C ve 310°C olduğu tespit edilmiştir. Bu optimum işletme koşullarında elde edilen sistem verileri devamdaki gibi olmuştur.

- Yakıt dönüşümü = %93,5
- H_2 mol oranı = %44,75
- CO mol oranı = %1,3
- Hidrojen üretim oranı = 2,53
- Sistem Verimi = %78,53

Yakıt hazırlama sistemi, bir ev veya küçük ölçekli işletme binasında kullanılmak üzere, PEM yakıt pili içeren bütünleşik ısı ve güç sistemi için tasarlanmış ve üretilmiştir. Kurulan sistemin teknolojisi, 5kWe veya 10kWt kapasiteye kadar uygulanabilmektedir. Tezde geliştirilen katalizör kinetiğine bağlı teorik model istenen elektrik üretim kapasitesine bağlı olarak yakıt hazırlama sisteminin tasarım değerlerinin tespitinde kullanılabilmektedir. Model ile yapılan ölçeklendirmede:

sistem verimliliğinin 1kWe üretim için %78,53, 3kWe üretim için %80,5 ve 5kWe üretim için %82 olduğu görülmüştür. Yakıt hazırlama sisteminin, 5kWe konut tipi yakıt pili uygulamaları için 1,545m³/h doğalgaz harcamasıyla 3,8m³/h hidrojen üretebileceği model ile öngörülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] **Richard D.** (2013). The fuel cell industry review *FuelCellToday*. 13, 1-100.
- [2] **Korsgaard AR, Nielsen MP, Kær SK.** (2008) Part one: A novel model of HTPeM-based micro-combined heat and power fuel cell system. *Int J Hydrogen Energy*, 33,1909–20.
- [3] **Arsalis A., Nielsen MP, Kær SK.** (2011). Modeling and parametric study of a 1 kWe HT-PEMFC-based residential micro-CHP system. *Int J Hydrogen Energy* ,36,5010–20.
- [4] **Zuliani N, Taccani R.** (2012). Microcogeneration system based on HTPeM fuel cell fueled with natural gas: Performance analysis. *Appl Energy* , 97,802–8.
- [5] **Jannelli E, Minutillo M, Perna A.** (2013). Analyzing microcogeneration systems based on LT-PEMFC and HT-PEMFC by energy balances. *Appl Energy* 2013,108,82–91.
- [6] **Ahmed S, Papadimas DD, Ahluwalia RK.** (2013). Configuring a fuel cell based residential combined heat and power system. *J Power Sources* 2013, 242, 884–94.
- [7] **Gandiglio M, Lanzini A, Santarelli M, Leone P.** (2014). Design and optimization of a proton exchange membrane fuel cell CHP system for residential use. *Energy Build* , 69:381–93.
- [8] **Authayanun S, Saebea D, Patcharavorachot Y, Arpornwichanop A.** (2015) Evaluation of an integrated methane autothermal reforming and high-temperature proton exchange membrane fuel cell system. *Energy* 2015, 80, 331–9.
- [9] **Jo A, Oh K, Lee J, Han D, Kim D, Kim J, vd.** Modeling and analysis of a 5 kW e HT-PEMFC system for residential heat and power generation. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:1698–714.
- [10] **Lee D, Lee HC, Lee KH, Kim S.** (2007) A compact and highly efficient natural gas fuel processor for 1-kW residential polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources*, 165, 337–41.
- [11] **Taek Y, Joo D, Hyeok J, Lai W.** (2006). Design of an integrated fuel processor for residential PEMFCs applications *J Power Sources*, 160, 505–9.
- [12] **Taek Y, Joo D, Hyeok J, Lai W.** (2006). Development of compact fuel processor for 2 kW class residential PEMFCs *J Power Sources*,163,119–24.
- [13] **Jung UH, Kim W, Koo KY, Yoon WL.** (2014). Genuine design of compact natural gas fuel processor for 1-kWe class residential proton exchange membrane fuel cell systems. *Fuel Process Technol* ,121, 32–7.

- [14] **Echigo M, Shinke N, Takami S, Tabata T.** (2004). Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst. *J Power Sources*, 132, 29–35.
- [15] **Bona D Di, Jannelli E, Minutillo M, Perna A.** (2011). Investigations on the behaviour of 2 kW natural gas fuel processor. *Int J Hydrogen Energy* 36, 7763–70.
- [16] **Komori, Shingo ; Kimura, Masae** (2011). Watanabe K. Compact Fuel Processor by Employing Monolithic Catalyst for 1 kW Class Residential Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Japan Pet Inst* 54, 52–5.
- [17] **Lin ST, Chen YH, Yu CC, Liu YC, Lee CH.** (2005). Modelling an experimental methane fuel processor. *J Power Sources* 148, 43–53.
- [18] **Chen W, Lin M, Lu J, Chao Y, Leu T.** (2010). Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 35:11787–97.
- [19] **Northrop WF, Ok S, Thompson LT.** (2011). Thermally integrated fuel processor design for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 37:3447–58.
- [20] **Wu W, Tungpanututh C, Yang H.** (2012). A conceptual design of a stand-alone hydrogen production system with low carbon dioxide emissions. *Int J Hydrogen Energy* 37:10145–55.
- [21] **Cipiti F, Pino L, Vita a., Laganà M, Recupero V.** (2008). Performance of a 5 kWe fuel processor for polymer electrolyte fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 33:3197–203.
- [22] **Cipiti F, Pino L, Vita A, Laganà M, Recupero V.** (2013). Experimental investigation on a methane fuel processor for polymer electrolyte fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 38:2387–97.
- [23] **Xu J, Froment GF.** (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J* 35:88–96.
- [24] **Ayabe S, Omoto H, Utaka T, Kikuchi R, Sasaki K, Teraoka Y, vd.** (2003). Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts 241:261–9.
- [25] **Adachi H, Ahmed S, Lee SHD, Papadias D, Ahluwalia RK, Bendert JC, vd.** A natural-gas fuel processor for a residential fuel cell system. *J Power Sources* 188:244–55.
- [26] **Xie D, Zhao J, Wang Z, Zhang Y.** (2013). Syngas production from oxidative methane reforming and CO cleaning with water gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 38:10826–32.
- [27] **Cipiti F, Pino L, Vita a., Laganà M, Recupero V.** (2009). Model-based analysis of reactor geometrical configuration on CO preferential oxidation performance. *Int J Hydrogen Energy* 34:4463–74.
- [28] **Ersoz A, Olgun H, Ozdogan S.** (2005). Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells 154:67–73.

- [29] **Chang H, Pai W, Chen Y, Lin W.** (2010). Autothermal reforming of methane for producing high-purity hydrogen in a Pd / Ag membrane reactor. *Int J Hydrogen Energy*;35:12986–92.
- [30] **De Souza TL, Rossi CDCRDS, Alonso CG, Guirardello R, Cabral VF, Fernandes-Machado NRC, vd.** (2014) Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 39:8257–70.
- [31] **Yan Y, Zhang J, Zhang L.** (2004). Properties of thermodynamic equilibrium-based methane autothermal reforming to generate hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:15744–50.
- [32] **Hagh BF.** (2004). Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing. *J Power Sources* ;130:85–94.
- [33] **Ersoz A, Olgun H, Ozdogan S, Gungor C, Akgun F, Tiris M.** (2003). Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell *J Power Sources* ; 118:384–92.
- [34] **Ersoz A, Sayar A.** (2015). A process simulation study of a newly designed fuel processing system for a high temperature PEM fuel cell unit. *Int J Hydrogen Energy* ;40. 185-195
- [35] **Hagh BF.** (2003). Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* ;28:1369–77.
- [36] **Vagia EC, Lemonidou A** (2008). Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *Int J Hydrogen Energy* ;33:2489–500. .
- [37] **Li Y, Wang Y, Zhang X, Mi Z.** (2008). Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* ;33:2507–14.
- [38] **Souza MMVM, Schmal M.** (2004). Autothermal reforming of methane over Pt / ZrO₂ / Al₂O₃ catalysts *Appl Cat.* 281:19–24.
- [39] **Souza AE a M, Maciel LJL** (2011). Cavalcanti-Filho VO, Filho NML, Abreu C a M. Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane. *Ind Eng Chem Res* ;50:2585–99.
- [40] **Gao J, Guo J, Liang D, Hou Z, Fei J.** (2008). Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO₂ – ZrO₂ / SiO₂ supported Ni catalysts *Appl Energy*, 33:5493–500.
- [41] **Dias JAC, Assaf JM.** (2003). Autothermal reforming of methane over Ni / Al₂O₃ catalysts : The enhancement effect of small quantities of noble metals *Appl Energy* 130:106–10.
- [42] **Santos DCRM, Madeira L, Passos FB.** (2009). The effect of the addition of Y₂O₃ to Ni / a -Al₂O₃ catalysts on the autothermal reforming of methane *Appl Cat.* 149:401–6.
- [43] **Hoang DL, Chan SH.** Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications. *Appl Catal A Gen* 2004;268:207–16. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.056.

- [44] **Dantas SC, Escritori JC, Soares RR, Hori CE.** (2010). Effect of different promoters on Ni / CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane *Appl Energy*, 156:380–7.
- [45] **Simeone M, Saleme L, Scognamiglio D, Allouis C, Volpicelli G.** (2008). Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst. *Int J Hydrogen Energy*, 33:1252–61.
- [46] **Chen L, Pradhan S.** (2016). Low temperature synthesis of metal doped perovskites catalyst for hydrogen production by autothermal reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* ;41:14605–14.
- [47] **Ismagilov IZ, Matus E V., Kuznetsov V V., Kerzhentsev MA, Yashnik SA, Prosvirin IP, vd.** (2006). Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode. *Int J Hydrogen Energy* ;39:20992–1006.
- [48] **Hoang DL, Chan SH, Ding OL.** (2006). Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support ;159:1248–57.
- [49] **Lee S, Applegate D, Ahmed S, Calderone S, Harvey T.** (2004). Hydrogen from natural gas: part I—autothermal reforming in an integrated fuel processor. *Int J Hydrogen Energy* ;30:829–42.
- [50] **Palma V, Ricca A, Ciambelli P.** (2013). Methane auto-thermal reforming on honeycomb and foam structured catalysts: The role of the support on system performances. *Catal Today* ;216:30–7.
- [51] **Palma V, Ricca A, Ciambelli P.** (2012). Monolith and foam catalysts performances in ATR of liquid and gaseous fuels. *Chem Eng J* ;207–208:577–86.
- [52] **Ding OL ia., Chan SH.** (2008). Autothermal reforming of methane gas - Modelling and experimental validation. *Int J Hydrogen Energy* ;33:633–43.
- [53] **Zahedi nezhad M, Rowshanzamir S, Eikani MH.** (2009). Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation. *Int J Hydrogen Energy* ;34:1292–300.
- [54] **Lin ST, Chen YH, Yu CC, Liu YC, Lee CH.** Modelling an experimental methane fuel processor. *J Power Sources* ;148:43–53.
- [55] **De Smet CRH, De Croon MHJM, Berger RJ, Marin GB, Schouten JC.** (2001). Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells. *Chem Eng Sci* ;56:4849–61.
- [56] **Halabi MH, De Croon MHJM, Van Der Schaaf J, Cobden PD, Schouten JC.** (2010). Intrinsic kinetics of low temperature catalytic methane-steam reforming and water-gas shift over Rh/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst. *Appl Catal A Gen* ;389:80–91.

- [57] **Ivan Tavazzi, Matteo Maestri, Alessandra Beretta, Gianpiero Groppi, Enrico Tronconi and PF.** (2006). Steady-State and Transient Analysis of a CH₄-Catalytic Partial Oxidation Reformer. *Am Inst Chem Eng* ;52:3234–45.
- [58] **Karim GA, Hanafi AS ZG.** (1993). A Kinetic Investigation of the Oxidation of Low Heating Value Fuel Mixtures of Methane and Diluents. *J Energy Resour Technol* ;115:301–6.
- [59] **Gosiewski K, Bartmann U, Moszczyński M, Mleczko L.** (1999). Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Chem Eng Sci* ;54:4589–602.
- [60] **Ma L, Trimm DL, Jiang C.** (1996). The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. *Appl Catal A Gen* ;138:275–83.
- [61] **Abdel-Aal HK, Sadik M, Bassyouni M, Shalabi M.** (2005). A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel. *Int J Hydrogen Energy* ;30:1511–4.
- [62] **Yongsheng Zhang, Junhu Zhou, Weijuan Yang, Maosheng Liu KC.** Effects of hydrogen addition on methane combustion in a porous medium burner. *Int J Hydrogen Energy* ;32:1286–1293.
- [63] **Schultze M, Mantzaras J, Bombach R, Boulouchos K.** (2013). An experimental and numerical investigation of the hetero/homogeneous combustion of fuel-rich hydrogen/air mixtures over platinum. *Proc Combust Inst* ;34:2269–77.
- [64] **Sundaresan M, Ramaswamy S, Moore RM, Hoffman MA.** (2003). Catalytic burner for an indirect methanol fuel cell vehicle fuel processor. *J Power Sources* 3;113:19–36.
- [65] **Emonts B.** (1999). Catalytic radiant burner for stationary and mobile applications. *Catal Today* ;47:407–14.
- [66] **Ryi SK, Park JS, Choi SH, Cho SH, Kim SH.** (2005). Novel micro fuel processor for PEMFCs with heat generation by catalytic combustion. *Chem Eng J* ;113:47–53.
- [67] **Chen J, Yang H, Wang N, Ring Z, Dabros T.** (2008). Mathematical modeling of monolith catalysts and reactors for gas phase reactions. *Appl Catal A Gen* ;345:1–11.
- [68] **Huang X, Reimert R.** (2013). Kinetics of steam reforming of ethane on Ni / YSZ (yttria-stabilised zirconia) catalyst. *Fuel* ;106:380–7.
- [69] **Hou, Hughes.** (2001). The kinetics of methane steam reforming over a Ni/alpha-Al₂O catalyst. *Chem Eng J* 1;82:311–28.
- [70] **Salemme L, Menna L, Simeone M.** (2013). Calculation of the energy efficiency of fuel processor - PEM (proton exchange membrane) fuel cell systems from fuel elemental composition and heating value. *Energy* ;57:368–74.

- [71] **Luneau M, Gianotti E, Guilhaume N, Landrison E, Meunier C, Mirodatos C, vd.** (2017). Experiments and Modeling of Methane Autothermal Reforming over Structured Ni – Rh-Based Si-SiC Foam Catalysts. *Ind Eng Chem Res* ;56:13165–74.



ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Aslı SAYAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 24 Mart 1980
E-posta : asli.sayar@tubitak.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2003, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2005, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006 yılından bu güne kadar TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsünde Başuzman Araştırmacı olarak çalışmaktadır.
- Yer aldığı projeler devamdadır

5162105 DPT-İleri Kömür Dönüşüm Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi 01/01/2017-01/01/2020

Termal sistemler üzerine teknik araştırma ve tasarım çalışmaları yapmak ile cihaz araştırması ve satın-almalarını yapmak konularında araştırmacı olarak çalışmaktadır.

5152102 Fischer-Tropsch Sentetik Ham Yağının Rafinasyonu 15/01/2015 - 15/03/2017

Kömürden elde edilen sıvı yakıtın araçlarda kullanılabilmesi amacıyla iyileştirilmesi için gerekli tüm teknik işlerin yapılması konusunda araştırmacı olarak çalışmıştır.

5142104 Dolaşım Akışkan Yatak Yakma Sisteminde Linyit ve Biyokömürün Oksijence Zengin Ortamda Yakılması 15/03/2014 – 15/03/2017

Araştırmacı olarak deneylerde ve raporlama çalışmalarında yer almıştır.

5132104 Tunçbilek Metanol Üretim Projesi 15/10/2014 – 31/12/2017

Sentez gazının metanol üretiminde kullanılabilmesi için şartlandırılması amacıyla modelleme, tasarım ve deney alanlarında araştırmacı olarak çalışmıştır.

5112106 Araçlarda Doğalgaz Depolama için Adsorplama Sisteminin Geliştirilmesi

10/08/2012 – 14/01/2014

Araştırmacı ve proje yürütücü yardımcısı olarak görev almıştır.

5112101 Devlet Planlama Teşkilatı Projesi, “Gaz Teknolojileri Mükemmeliyet Merkezi”

16/06/2011 – 16/06/2013

Gaz teknolojileri alanında bir altyapının kurulması amacıyla araştırmacı olarak görev yapmıştır.

5092108 2+2 BMBF projesi (Almanya ile ortak) “1kW_e fuel processing system integrated with an advanced high temperature fuel cell stack for UPS application”

01/12/2010 – 01/12/2013

Doğal gazdan hidrojen üretimi ve doğalgaz-hidrojen yakıt karışımlarının katalitik yakılması üzerine tasarım, CFD modelleme ve deneysel çalışmalarının yapılması konularında araştırmacı olarak çalışmıştır.

5122106 Araçlarda Doğalgaz Depolama İçin Adsorplama Sisteminin Geliştirilmesi

10/08/2012 – 14/01/2014

FİAT marka ticari araçta uygulamak üzere doğal gaz depolama tankı tasarımı, araçta çalışmasını sağlamak üzere yan ekipmanlarının seçimi ve tüm sistem P&IDsinin oluşturulması, tankın hesaplamalı akışkan dinamiği ile analizi ve imalat sonrası testlerinin gerçekleştirilmesi konusunda yürütücü yardımcısı olarak çalışmıştır.

5052116 Türkiye Araştırma Alanı Programı 1007 Projesi “Yakıt Pilli Mikrokojenerasyon Sistemleri”

Yakıt Pilli Mikrokojenerasyon Sistemleri Proje Yürütücü Yardımcılığı görevi ile katalitik yakıcı iş paketi ve entegrasyon iş paketinde araştırmacı olarak görev yapmıştır. Doğal gazdan ototermal reformlama ile hidrojen üretim sistemi, doğal gaz ve hidrojen gazı karışımlarının katalitik olarak yakılması üzerine modelleme ve deneysel çalışma görevlerinde araştırmacı olarak çalışmıştır.

5072101 TPAO destekli proje, “Hidrojen Üretimi Etüt-Fizibilite Çalışması”

27/04/2007 - 27/08/2007

Proje yürütücüsü olarak hidrojen üretimi ve yöntemleri konusunda fizibilite çalışması yapmıştır.

5042130 Devlet Planlama Teşkilatı Projesi, “Hidrojen Üretim, Dönüşüm ve Depolama Teknolojilerinin Geliştirilmesi”

01/01/2005 – 31/12/2007

Projede hidrojen üretimi ve depolanması konusunda çalışmaların yapılması konusunda araştırmacı olarak çalışmıştır.

5042144 Avrupa Komisyonu 6.Çerçeve Programı, “HY-PROSTORE, Improvement of the Research Capacity of TUBITAK MRC Energy Institute in the Fields of Hydrogen Technologies”

01/05/2005 – 30/04/2008

Projede hidrojen üretimi ve depolanması konusunda çalışmaların yapılması konusunda araştırmacı olarak çalışmıştır.

Nikel Nanokümelerinin İleri Teknoloji Hidrojenasyon Katalizörü Olarak Teorik ve Deneysel Olarak İncelenmesi (No103T147 -Temel Bilimler Araştırma Grubu)

2001-2003

Proje Yürütücülüğünü Orta Doğu Teknik Üniversitesinden Prof.Dr.Işık Önal'ın yaptığı projede yüksek lisansını yapmak üzere araştırmacı olarak görev almıştır.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Sayar A, Eskin N. Experimental and theoretical analysis of a monolith type auto-thermal reforming reactor. Int J Hydrogen Energy 2019;44:10232–49. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.016.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Devamda araştırmacının yayınlarına yer verilmiştir. Yayınların bir bölümü Aslı KAYTAZ veya Aslı SAYAR KAYTAZ olarak yayınlanmıştır. Bu personelin evli iken yaptığı yayınlardan kaynaklanmaktadır.

a) Hakemli Dergi Yayınları :

Üresin E, Işık-Gülsaç I, Budak MS, Ünsal M, Büyüksakallı-Özgür K, Aksoy P, **Sayar. A.** Effects of operational parameters on bio-oil production from biomass. Waste Manag Res 2019;37:516–29.

Ersoz A, **Sayar A.** A process simulation study of a newly designed fuel processing system for a high temperature PEM fuel cell unit. Int J Hydrogen Energy 2015;40. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.107.

Sarioğlu, Ö. C. Korkmaz, **A. Kaytaz**, E. Akar ve F. Akgün, “A 5kWt Catalytic Burner for PEM Fuel Cells: Effect of Fuel Type, Fuel Content and Fuel Loads on the Capacity of the Catalytic Burner”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (21), 11855–11860, 2010.

Isik Onal, **Asli Sayar**, Alper Uzun, and Saim Ozkar, “ A Density Functional Study of Ni₂ and Ni₁₃ Nanoclusters” J. Comput. Theor. Nanosci. 6, 867–872 (2009)

b) Hakemli Konferans Yayınları :

A. Kaytaz, N. İlhan ve F. Akgün, "Evsel Mikro Kojenerasyon Uygulamaları", *Tesisat Market*, 137, 38–40, Haziran 2010.

A. Kaytaz, M. Baranak, A. Ersöz, A. Sarioğlu ve F. Akgün, “Exergy Analysis of a Micro-Cogeneration System based on PEM Fuel Cell”, ICH2P–10, İstanbul Teknik Üniversitesi Gümüşsuyu Kampüsü, İstanbul, 16–18 Haziran 2010.

Sarioğlan, Ö. C. Korkmaz, **A. Kaytaz**, E. Akar ve F. Akgün, “A 5kWt Catalytic Burner for Low Temperature Fuel Cells: Effect of Fuel Type, Fuel Content and Fuel Loads”, 3. Ulusal Kataliz Kongresi, Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 28 Nisan 2010.

A. Kaytaz, M. Baranak, A. Ersöz, A. Sarioğlan, S. Obut ve F. Akgün, “Yakıt Pilli Mikro-Kojenerasyon Sistemi Ekserji Analizi”, 4. Ulusal Hidrojen Kongresi ve Sergisi, Kocaeli Üniversitesi, 15–16 Ekim 2009.

M. Baranak, G. N. Özyönüm, E. Akar, N. İlhan, **A. Kaytaz**, Ö. C. Korkmaz, İ. Bican, G. Sağlam, B. E. Türk, A. Ersöz, A. Sarioğlan ve F. Akgün, “Evsel Uygulamalar için Yakıt Pilli Mikrokojenasyon Sistemi”, 4. Ulusal Hidrojen Kongresi ve Sergisi, Kocaeli Üniversitesi, 15–16 Ekim 2009.

N. İlhan, **A. Kaytaz**, A. Ersöz, G. Sağlam ve F. Akgün, “Yakıt Pilli Mikro Kojenerasyon Sistemi”, 3. Uluslararası Doğalgaz Sempozyumu, İstanbul, 9–10 Haziran 2009.

A. Sarioğlan, Ö. C. Korkmaz, **A. Kaytaz**, A. Ersöz ve F. Akgün, “Catalytic Combustion of Methane and Hydrogen over Precious Metal Monolith Type Catalyst”, 2. Ulusal Kataliz Konferansı, Erzurum, 18–21 Haziran 2008.

M. Baranak, **A. Kaytaz**, A. Ersöz, A. Sarioğlan, G. N. Özyönüm, C. Kalafatoğlu, N. İlhan, Ö. C. Korkmaz, E. Akar, M. Bahçe ve F. Akgün, “A PEM Fuel Cell Micro Cogeneration System”, Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı–ICCI 2008, İstanbul, 15–17 Mayıs 2008.

F. Akgün, **A. Kaytaz**, N. İlhan, M. Baranak, G. N. Özyönüm, C. Akış, A. Ersöz ve A. Sarioğlan, “A Fuel Cell Micro Cogeneration System”, International Hydrogen Energy Congress & Exhibition–IHEC 2007, İstanbul, 13–15 Temmuz 2007.

Fehmi Akgün, **Aslı Sayar Kaytaz**, Nilüfer İlhan, Murat Baranak, Göktuğ N. Özyönüm, Ceylan Akış, Atilla Ersöz, Alper Sarioğlan A Fuel Cell Micro Cogeneration System Proceedings 2nd International Hydrogen Energy Congress And Exhibition Ihec 2007 Istanbul, Turkey

ONAL I., **SAYAR A.**, A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces. *"ECOSS 24, Paris, France"* (2006)

Önal I., **Sayar A.**, Senkan S., A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces. *"Second International Congress on Operando Spectroscopy, Toledo, Spain"* (2006)

Önal I., **Sayar A.**, Senkan S., A density functional theory study of ethylene adsorption on Ni(111), Ni(100) and Ni13 nanocluster surfaces. *"Fifth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Tokyo, Japan"* (2006)

Sayar, A., Önal. I, and Senkan, S., "Quantum Mechanical Calculations of Ethylene Hydrogenation on Nickel (111) Surface", 19th North America Catalysis Society Meeting, Philadelphia, PA, USA (Mayıs 2005)

b) Kitaplar, Kitap Bölümleri, Diğer Yayınlar ve Raporlar :

F. Gallucci, **A. Kaytaz**, A. Basile, New numerical techniques applied to membrane and membrane reactors - Aspects of quantum mechanics, Chapter in: Simulation of membrane reactors, Nova Science Pub. (New York), basımda (2008).