

154668

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ERGİMİŞ KARBONATLI YAKIT PİLİNİN
MODELLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Murat BARANAK
706011011**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 Nisan 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Mayıs 2004**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüsnü ATAĞÜL
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Birgöl Tantekin ERSOLMAZ
Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)**

Hüsnü Atakül
Birgöl Ertan
Ersan Kalafatoğlu

MAYIS 2004

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, başta değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Hüsnü ATAĞÜL'e, TÜBİTAK-MAM'daki iş arkadaşlarıma, Ersen Akdeniz'e, sevgi ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme teşekkürlerimi sunarım.

NİSAN 2004

MÜH. MURAT BARANAK



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. YAKIT PİLLERİ	3
2.1. Yakıt Pili Tipleri	5
2.2. Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri	6
2.3. Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilleri	7
2.3.1. EKYP Çalışma Prensibi	8
2.3.2. Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Komponentleri	11
2.3.2.1 Elektrolit –Matriks Malzemeleri	11
2.3.2.2 Anot Malzemeleri	13
2.3.2.3 Katot Malzemeleri	14
2.3.2.4 Ayırıcı Plaka malzemeleri	15
2.4 Yakıt Pillerinde Verim ve Kayıplar	16
2.4.1 Aktivasyon Kayıpları	19
2.4.2. Elektrolitten Yakıt ve Elektron Kayıpları	20
2.4.3 Direnç Kayıpları	21
2.4.4. Kütle Transfer ve Değişim Kayıpları	21
2.5 Yakıt Pili Sistemlerinde Verim	23
3. MODELLEME / SİMÜLASYON ÇALIŞMASI	26
3.1 EKYP Modelleme Çalışması	26
3.1.1 Modellemede Yapılan Varsayımlar	26
3.1.2 EKYP Modeli	27
3.2 EKYP Sistem Simülasyonu	36
3.2.1 Yakıt Dönüştürme Alt Sistemi	36
3.2.2 Yakıt Pili Alt Sistemi	39
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilinin Polarizasyon Eğrisi	42
4.2 Sıcaklığın Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilinin Performansına Etkisi	45
4.3 Basıncın Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilinin Performansına Etkisi	47

4.4 Yakıt Kullanım Oranının Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pillerinin Performansına Etkisi	49
4.5 Gaz Dağıtım Şeklinin Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Performansına Etkisi	52
4.6 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Sistem Simülasyon Sonuçları	54
4.7 Genel Sonuçlar	57
KAYNAKLAR	59
EKLER	61
ÖZGEÇMİŞ	73



KISALTMALAR

AYP	: Alkalin yakıt pili
EKYP	: Ergimiş karbonatlı yakıt pili
FAYP	: Fosforik asit yakıt pili
HDS	: Hidrodesülfürizasyon reaktörü
KOYP	: Katı oksitli yakıt pili
OTD	: Ototermal dönüşüm reaktörü
PDMYP	: Proton değişimli membran yakıt pili
YP	: Yakıt pili



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 EKYP komponentlerinin özellikleri.....	12
Tablo 3.1 Performans denklemleri parametrelerinin (LiNa)CO ₃ ve (LiK)CO ₃ için değerleri.....	32
Tablo 3.2 Simülasyonda dizel bileşimini temsil etmek için kullanılan karışım.....	37
Tablo 4.1 Su gaz değişim reaksiyonu denge molar bileşiminin sıcaklıkla değişimi.....	45
Tablo 4.2 EKYP sistemi su, hava ve OTD giriş akımı bileşimi ve çalışma koşulları...	55
Tablo 4.3 EKYP anot, katot giriş çıkış gazları bileşimi.....	55

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Suyun Elektrolizi ve “Gaz Pili”	3
Şekil 2.2 Yakıt Pilinin Çalışma Mekanizması ve Temel Bileşenleri	4
Şekil 2.3 Ergimiş karbonatlı yakıt pilinin çalışma prensibi	8
Şekil 2.4. EKYP sisteminde brülör kullanılması.....	9
Şekil 2.5 Bir EKYP hücresi.....	11
Şekil 2.6 Çapraz Akış (a) ve paralel akış (b) gaz dağıtım şekilleri	16
Şekil 2.7 Yakıt pili ile Carnot çevriminin maksimum verimlerinin karşılaştırılması	17
Şekil 2.8 Tipik bir Tafel eşitliği grafiği.....	19
Şekil 2.8 Bir yüksek sıcaklık yakıt pili polarizasyon eğrisi	23
Şekil 3.1 Çapraz akış modelinde yakıt pili hücresinin bölgelere ayrılması	29
Şekil 3.2 Paralel akış modelinde yakıt pili hücresinin bölgelere ayrılması.....	29
Şekil 4.1 EKYP’de (LiNa)CO ₃ ve (LiK)CO ₃ elektrolitli hücrelerin polarizasyon eğrileri	42
Şekil 4.3 (LiK)CO ₃ elektrolitli EKYP’de çeşitli kayıpların hücreler için dağılımı....	44
Şekil 4.4 (LiNa)CO ₃ ve (LiK)CO ₃ elektrolitli EKYP hücrelerin gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi	46
Şekil 4.5 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili çalışma geriliminin basınçla değişmesi.....	47
Şekil 4.6 EKYP’de gerilimin yakıt kullanım oranı ile değişimi	51
Şekil 4.7 EKYP’de verimin yakıt kullanım oranı ile değişimi.....	52
Şekil 4.8 EKYP’nde, gaz dağıtım şeklinin polarizasyon eğrisine etkisi	52
Şekil 4.10 Paralel akışta (LiNa)CO ₃ elektrolitli EKYP’de üretilen ısıнын yakıt pili yüzeyi üzerinde dağılımı	54
Sekil A.1 EKYP modeli programı arayüzü.....	62
Sekil B.1 EKYP sistemi simülasyonu proses akış diyagramı	64
Şekil C.1 Çapraz akışta, EKYP anot yüzeyi üzerinde hidrojen debisinin dağılımı ...	65
Şekil C.2 Çapraz akışta, EKYP anot yüzeyi üzerinde CO debisinin dağılımı	65
Şekil C.3 Çapraz akışta, EKYP katot yüzeyi üzerinde CO ₂ debisinin dağılımı.....	66
Şekil C.4 Çapraz akışta, EKYP katot yüzeyi üzerinde oksijen debisinin dağılımı	66
Şekil Ç.1 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı	67
Şekil Ç.2 Paralel akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı	67
Şekil Ç.3 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı	68
Şekil D.1 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde toplam kayıpların dağılımı.....	69
Şekil D.2 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde katot kayıpların dağılımı	70
Şekil D.3 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde anot kayıpların dağılımı	70
Şekil D.4 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde iç direnç kayıplarının dağılımı	71

SEMBOL LİSTESİ

A	: Amper
E	: Yakıt pili ideal tersinir gerilimi
E⁰	: Standart koşullarda elde edilen ideal tersinir gerilimi
F	: Faraday sabiti (96485 kulomb/gmol elektron)
i	: Akım
j	: Akım yoğunluğu
K_p	: Su gaz değişim reaksiyonu denge sabiti
P	: Basınç
P⁰	: Standart basınç
Q	: Isı
R	: Yakıt pili verim kayıpları
R_a	: Yakıt pili anot kayıpları
R_k	: Yakıt pili katot kayıpları
R_{ir}	: Yakıt pili iç direnç kayıpları
R_{toplam}	: Yakıt pili anot, katot ve iç direnç kayıpları toplamı
s	: Saniye
T	: Sıcaklık
V	: Yakıt pili çalışma gerilimi
W	: Elektriksel güç
x	: Su gaz değişim reaksiyonu molar dönüşüm miktarı
α	: Kimyasal potansiyel
φ	: Yakıt kullanım oranı
η	: Verim
η_{yd}	: Yakıt dönüştürme sisteminin verimi
η_{yp}	: Yakıt pili sisteminin verimi
η_{ek}	: Enerji koşullandırma sisteminin verimi
η_{Nernst}	: Nernst kayıpları
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi değişimi
Δg	: Gibbs serbest enerjisi değişimi (mol başına)
Δg⁰	: Standart koşullarda gibbs serbest enerjisi değişimi (mol başına)
ΔH	: Entalpi değişimi
λ	: Yakıt alt ısı değeri

ERGİMİŞ KARBONATLI YAKIT PİLİNİN MODELLENMESİ

ÖZET

Fosil yakıtların tükenmekte oluşu ve çevresel duyarlılığın artması, dünya enerji konseptinin değiştirilmesi, “sürdürülebilir” alternatif enerji kaynakları ve enerji üretim teknolojileri geliştirilmesi zorunluluğu doğurmuştur. Yüksek verimleri, düşük emisyon değerleri ve fosil yakıtlardan bağımsız enerji üretebilmeleri ile yakıt pilleri bu beklentiye cevap verebilecek en kaydadeğer enerji üretim teknolojisi alternatiflerinden birisidir.

Yakıt pilleri elektrokimyasal olarak hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Ergimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP) ise yüksek sıcaklıklarda ($\sim 600^{\circ}\text{C}$ - 700°C) çalışan bir yakıt pili tipidir. Yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle verimi, düşük sıcaklıklarda çalışan diğer yakıt pillerine nispeten daha yüksektir. Ayrıca ekzotermik çalışan EKYP'nin yüksek sıcaklıktaki egzoz gazları değerli bir enerji kaynağıdır. Bu gazlar kojenerasyon uygulamalarında veya bir gaz türbini vasıtasıyla ek elektrik üretiminde kullanılabilir. EKYP'ler bu özellikleri ile orta ve büyük ölçekteki yerleşik elektrik üretimi uygulamalarında kullanılacağı öngörülmekte olan bir yakıt pili tipidir.

Günümüzde prototip ve tasarım çalışmaları, maliyetlerin düşürülmesi ve tasarımın optimizasyonu hedeflenerek, matematiksel modelleme ve simülasyon çalışmaları ile desteklenmektedir. Yakıt pili sistemlerinin kurulması ve yakıt pillerinin tasarlanması, yakıt pilinin çalışma koşullarının belirlenmesi ve optimizasyonu gibi konuların matematiksel yazılımlar ile incelenmesi önem taşımaktadır.

Tez kapsamında, öncelikle yakıt pilleri ve çalışma prensipleri ile yakıt pili tipleri incelenmiştir. EKYP'de kullanılan malzemeler, karşılaşılan sorunlar ve performans kayıpları detaylı olarak araştırılmıştır. Bir EKYP modeli geliştirilmiş ve ASPEN HYSYS 3.2 proses simülasyon programı kullanılarak bir EKYP sistemi simülasyonu yapılmıştır. EKYP'nin çalışma koşullarının, yüzey alanının, gaz dağıtım şeklinin ve kullanılan elektrolit malzemesinin yakıt pili performansı üzerine etkisi geliştirilen model ve simülasyon ile incelenmiştir.

MODELLING OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL

SUMMARY

Depleting fossil fuels and increasing environmental concerns, have brought a necessity to shift the energy policy of the world and to develop “sustainable” energy sources and energy generation Technologies. With their high energy conversion efficiencies, low (or no) emission values and capability to run independent from fossil fuels, fuel cells are one of the most promising alternatives.

Fuel cells can be defined as devices, that convert chemical energy of hydrogen to electricity directly. Molten carbonate fuel cells (MCFC), is one type of fuel cell, operating at high temperatures ($\sim 600^{\circ}\text{C} - 700^{\circ}\text{C}$). Because of their high operating temperature, efficiency of this type of fuel cells is higher than that of other low temperature fuel cells. Moreover high temperature exhaust gases are valuable source of energy. These exhaust gases can be used in CHP (combined heat and power) applications or could be used to produce further electricity via a gas turbine (or a microturbine for low capacity systems). MCFC's are considered to be future electricity generation systems for medium and big capacity stationary systems.

To be able to decrease prototyping costs and optimizing the design today's research and development projects are supported by mathematical modelling and simulation softwares. Construction of fuel cell systems, design of fuel cells, determination of operating conditions and optimization of these by modelling and simulation studies are very important.

In the scope of this thesis, fuel cells, their working principle and types of fuel cells have been studied. Materials used in MCFC, problems faced and performance losses have been studied in detail. A model for MCFC has been developed and a MCFC system with fuel processing system has been simulated by ASPEN HYSYS 3.2 process simulation software. The effect of working conditions, surface area, gas distribution method and electrolyte material on performance of MCFC has been examined via developed model and simulation..

1. GİRİŞ

Günümüzdeki enerji sistemi ile dünyamızda, emisyonların yol açtığı küresel ısınma ve kirlenme gibi çevresel sorunlar büyümekte ve bu sistemde en önemli enerji kaynağı olan fosil yakıtların birkaç on yıla kadar tükeneceği öngörülmektedir. Fosil yakıtların tükenmekte oluşu ve çevresel duyarlılığın artması, dünya enerji konseptinin değişerek “sürdürülebilir” alternatif enerji kaynakları ve enerji üretim teknolojileri geliştirilmesi zorunluluğu doğurmuştur. Günümüz enerji konseptine alternatif yol olarak “hidrojen ekonomisi” ve yakıt pillerini görenlerin sayısı hiçte yadsınamayacak düzeydedir.[1]

Yakıt pilleri elektrokimyasal olarak hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Yakıt pilleri, fosil yakıtlardan bağımsız çalışabilmekte, yakıt olarak hidrojen kullanıldığında tek emisyon olarak yalnızca su buharı üretmektedirler. Bu teknoloji enerji kaynakları ve çevre sağlığı bakımından sürdürülebilir olmasının yanı sıra, konvansiyonel enerji üretim sistemlerine göre başka bir takım başka üstünlükleri de vardır :

- Yüksek verimlerde çalışma,
- Sessiz çalışma,
- Güvenilirlik,
- Termal ve manyetik izinin çok düşük olması,
- Geniş bir kapasite aralığında üretilebilme,
- Dinamik çalışma.

Ergimiş karbonatlı yakıt pili (EKYP), yüksek sıcaklıklarda ($\sim 600^{\circ}\text{C}$ - 700°C) çalışan bir yakıt pili tipidir. Yüksek sıcaklıklarda çalışması nedeniyle EKYP’lerin verimleri, düşük sıcaklıklarda çalışan diğer yakıt pillerine göre daha yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda, ekzotermik yakıt pili reaksiyonlarında üretilen ısı değerli bir enerji kaynağıdır. Bu ısı enerjisi kojenerasyon uygulamalarında veya bir gaz türbini vasıtasıyla ek elektrik üretiminde kullanılabilir. Ayrıca EKYP’nin çalışma

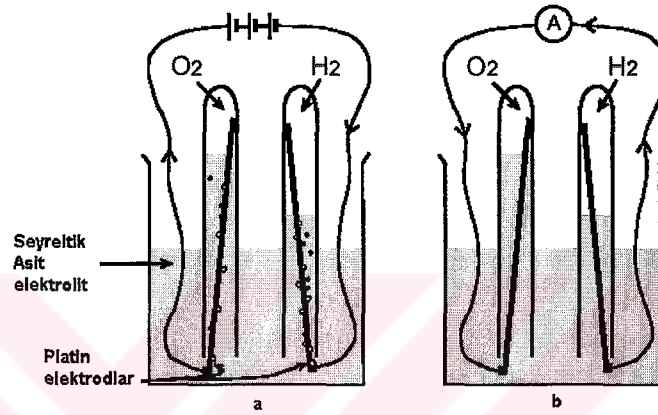
sıcaklıklarında yakıt pili reaksiyonları hızlı bir şekilde gerçekleştiği için, EKYP elektrotlarında katalizör olarak platinyum gibi soy metallerin kullanımı gereksinimi yoktur. Soy metal katalizörlerin kullanılmaması hem yakıt pili maliyetini düşürmekte, hem de yakıt piline beslenecek gazın karbon monoksitten arındırılması ihtiyaını ortadan kaldırmaktadır. Bu nedenle EKYP yakıt hazırlama sistemleri diğer yakıt pili sistemlerine göre daha basit olmaktadır. Burada kısaca değinilen bu üstünlükleri nedeniyle EKYP, geleceğin orta ve büyük ölçekli yerleşik elektrik üretimi uygulamaları için en kayda değer alternatiflerden biri olarak görülmektedir.

Yakıt pili sistemlerinin kurulması ve yakıt pillerinin tasarımılanması, yakıt pilinin çalışma koşullarının belirlenmesi ve optimizasyonu gibi konuların matematiksel yazılımlar ile incelenmesi çalışma zamanını ve maliyeti düşürdüğü için önem taşımaktadır. Günümüzde bu ve benzeri konularda simülasyon programları ve matematiksel modelleme çalışmaları vazgeçilemez hale gelmiştir.

Tez kapsamında, öncelikle yakıt pilleri ve çalışma prensipleri ile yakıt pili tipleri incelenmiştir. EKYP’de kullanılan malzemeler, karşılaşılan sorunlar ve performans kayıpları detaylı olarak araştırılmıştır. Bir EKYP modeli geliştirilmiş ve ASPEN HYSYS 3.2 proses simülasyon programı kullanılarak bir EKYP sistemi simülasyonu yapılmıştır. EKYP’nin çalışma koşullarının, yüzey alanının, gaz dağıtım şeklinin ve kullanılan elektrolit malzemesinin yakıt pili performansı üzerine etkisi geliştirilen model ve simülasyon ile incelenmiştir.

2. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri temelde, elektrokimyasal olarak, hidrojenin kimyasal enerjisinden doğrudan elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Yakıt pillerinin çalışma prensibi suyun elektroliz mekanizmasının tam tersidir.

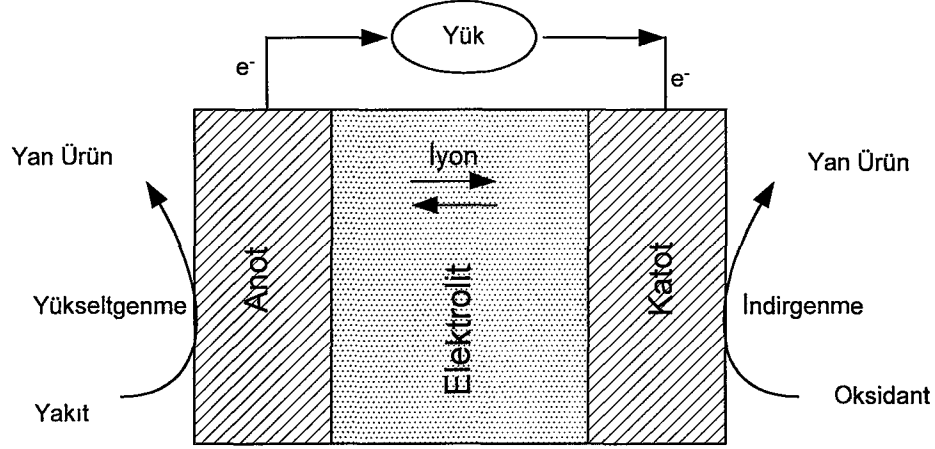


Şekil 2.1 Suyun Elektrolizi ve ‘Gaz Pili’

Şekil 2.1 a’da suyun elektrolizi görülmektedir. Buna göre platin elektrotlar üzerinden elektrik akımı geçirilmekte ve su, hidrojen ve oksijene ayrılmaktadır. Şekil 2.1 b’de ise sistem üzerindeki güç kaynağı kaldırılarak yerine bir ampermetre konulduğunda elektroliz reaksiyonunun tersinin gerçekleşerek, tüplerde birikmiş olan hidrojen ve oksijenin tepkimesinden su oluştuğu ve ampermetre üzerinden akım geçtiği gösterilmektedir. 1839 yılında Sir William Grove bu deneyi gerçekleştirdikten sonra buluşuna ‘Gaz Pili’ adını vermiş ve gaz pilini ‘önemsiz bir buluş’ olarak nitelendirmişti. Oysa bu buluş yakıt pillerinin temelidir.[2]

Yakıt pilleri, güç üretiminde elektrokimyasal reaksiyonların kullanılması nedeniyle geleneksel pillere benzetilebilir. Ancak yakıt pillerini, geleneksel pillerden ayıran en belirgin özellik şarj edilmelerine gerek olmadan, yakıt beslenmeye devam edildiği sürece sürekli olarak enerji üretebilmeleridir.

Yakıt pilinin temel bileşenleri ve çalışması mekanizması Şekil 2.2’de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, bir yakıt pili hücresi temel olarak anot, katot ve elektrolitten oluşur.



Şekil 2.2 Yakıt Pili Çalışma Mekanizması ve Temel Bileşenleri

Anoda yakıt (genellikle hidrojen), katoda oksitleyici (oksijen) beslenir. Anotta yükseltgenme reaksiyonları, katotta ise indirgenme reaksiyonları gerçekleşir. Bu elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan iyonlar elektrolit üzerinden bir elektrottan diğerine aktarılır, elektronlar ise elektrotlar arasındaki gerilim farkı ile bir dış devre üzerinden anottan katoda geçerler ve nihai olarak gerilim farkı altında hareket eden elektronlar sayesinde elektrik elde edilir. Katotta ise indirgenme reaksiyonu sonucu su oluşur. Yakıt pilinin tipi ne olursa olsun, toplam reaksiyon hidrojen ve oksijenden su oluşması reaksiyonudur.

Mekanizmaya termodinamik açıdan bakıldığında şu şekilde açıklanabilir. Suyun kimyasal potansiyeli, hidrojen ve oksijenin kimyasal potansiyellerinin toplamından daha düşüktür. Bundan dolayı toplam kimyasal potansiyel farkı hidrojen ve oksijenden su oluşması (reaksiyonun gerçekleşmesi) yönünde itici güç oluşturmaktadır ($\Delta G < 0$). Dolayısıyla hidrojen ve oksijenden su oluşması reaksiyonu kendiliğinden gerçekleşen (spontane) bir reaksiyondur. Anot ve katodu ayıran elektrolit, gaz geçişine bir engel teşkil eder ve doğrudan yanma (hidrojen ve oksijenin birleşerek doğrudan yanması) gerçekleşemez. Ancak elektrolit, iyon geçişine izin veren bir malzemedir. İyon geçişine izin veren elektrolit ve elektronların üzerinden akabildiği dış devre ile birbirine bağlanmış olan anot ve katot üzerinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları spontane olarak gerçekleşir.

Elektronlar gerilim farkının etkisiyle anottan katota, iyonlar ise difüzyon ile bir elektrottan diğerine hareket ederler. Sonuçta elektrik, su ve ısı oluşur.[3]

2.1. Yakıt Pili Tipleri

Yakıt pilleri, en önemli komponentleri sayılan elektrolitlerinin cinsine göre isimlendirilirler. Yakıt pilinin çalışma sıcaklığı, elektrotlarda kullanılan katalizörler ve proses gazının sahip olması gereken özellikler (safılık, karbonmonoksit, kükürtlü bileşik toleransı vs.) elektrolitlere göre belirlenir. Beş farklı yakıt pili tipi vardır. [4]

1. Alkalın yakıt pilleri
2. Proton değişimli membran yakıt pilleri
3. Fosforik asit yakıt pilleri
4. Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri
5. Katı oksitli yakıt pilleri

Alkalın yakıt pilinde (AYP), derişik bir potasyum hidroksit çözeltisi elektrolit ve soğutucu sıvı olarak kullanılır. Elektrolit hidroksil iyonlarını katottan anoda aktarır. Bu tip yakıt pilleri 80°C civarında çalışır ve karbondioksit karşı oldukça hassastır.

Proton değişimli membran yakıt pilleri (PDMYP), 80-100°C sıcaklık aralığında çalışmaktadırlar. Elektrolit malzemesi katı bir polimer olan sülfolanmış floroetilendir. İyon iletimi protonların (H^+) anottan katota geçmeleri ile sağlanır. PDMYP'leri uygulama alanı en geniş olan yakıt pilleridir, araçlar ve küçük enerji üretim sistemlerinde kullanılırlar.

Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP), 200°C civarında çalışır. Elektrolit inert poroz bir plaka içerisindeki fosforik asittir. Elektrolit anottan katota doğru proton geçişini sağlar.

AYP, PDMYP ve FAYP birbirlerine yakın sıcaklıklarda çalışmaktadırlar. Bu sıcaklıklarda reaksiyonların istenen hızlarda gerçekleşmeleri için elektrot katalizörü olarak platinyum kullanılmaktadır. Platinyum bu sıcaklık aralığında kükürt ve karbonmonoksit gazlarına karşı oldukça hassastır. Bu nedenle, bu yakıt pillerinde kullanılacak gazların karbonmonoksit ve kükürtten arındırılması gerekmektedir.

Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri (EKYP), elektrolit olarak ergimiş alkali karbonatları kullanır. İyon transferi karbonat iyonları vasılasıyla sağlanır. Yüksek

çalışma sıcaklıkları nedeniyle ($\sim 650^{\circ}\text{C}$), elektrot katalizörü olarak platin kullanma zorunluluğu yoktur, EKYP’lerde genellikle anot katalizörü olarak nikel, katot katalizörü olarak ise nikel oksit kullanılır. Bu tip yakıt pillerini diğer yakıt pillerinden ayıran özelliklerden bir tanesi, katoda karbondioksit beslenme gerekliliğidir. Bu pillerin ticarileşme sürecine girmiş olduğu kabul edilmektedir. [5]

Katı oksitli yakıt pilleri (KOYP), elektrolit olarak genellikle stabilize edilmiş zirkonya kullanılmaktadır. Bu elektrolit 1000°C civarında oksijen iyonunun katottan anoda transferini sağlar. Elektrotlar da, elektrolit gibi seramik esaslı malzemelerden yapılmaktadır. Bu piller temel araştırma geliştirme düzeyinde çalışılan, diğer yakıt pili tiplerine göre nispeten yeni fakat gelecek vadeden bir yakıt pili tipidir.

Yüksek sıcaklıklarda çalışan EKYP ve KOYP’nin diğer yakıt pillerine göre bir takım avantajları vardır. Bu yakıt pillerinde karbonmonoksit ve hidrojen karışımları yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca doğalgaz gibi bazı yakıtlar, ayrı bir yakıt dönüştürme sistemine gerek kalmadan doğrudan yakıt piline beslenerek kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle, bu yakıt pillerinde üretilen ısı, değerli bir enerji kaynağıdır. Bu ısıdan ek elektrik üretimi veya yakıt dönüştürme sistemlerinde kullanılması amacıyla yararlanılabilir.

Yakıt pili için ideal elektrotlar, yüzeyinde yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının hızla gerçekleşebileceği, elektrik iletkenliği yüksek, reaktanların reaksiyonun gerçekleştiği bölgeye iletilmesini sağlayacak yapıda olması gereklidir. Elektrolitin ise, gaz geçişini engellemesi, iyon transferini sağlaması ve elektriksel olarak yalıtkan olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip elektrotlar ve elektrolit bir araya getirilerek bir yakıt pili hücresi oluşturulur. Fakat, bir yakıt pili hücresinden elde edilen gerilim (ergimiş karbonatlı yakıt pilleri yaklaşık $0.8-0.9\text{ V}$) ve güç değerleri çok düşük olduğu için onlarca hatta yüzlerce yakıt pili hücresi birbirine seri (ve paralel) bağlanarak istenilen gerilim ve güç değerlerine ulaşılır. Yakıt pili hücrelerinin bu şekilde birbirine bağlanması ile oluşan yapıya “yakıt pili modülü” adı verilir.

2.2. Yüksek Sıcaklık Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri çalışma sıcaklıklarına göre düşük sıcaklık yakıt pilleri ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak iki kategoride incelenebilir. Fosforik asit yakıt pilleri

(FAYP) (200°C), katı oksit yakıt pilleri (KOYP) (800-1000°C), ve ergimiş karbonatlı yakıt pilleri (EKYP) (650°C) yüksek sıcaklık yakıt pilleridir.

Yakıt pilleri bölümünde açıklandığı gibi yakıt pillerinin sıcaklıkları arttıkça ideal yani kayıpsız çalışma gerilimleri azalır. Hatta 800°C'ın üzerinde Carnot çevrimine göre çalışan reversibile bir ısı makinesinin tersinir veriminin altına düşer. Bu durumda yakıt pillerinin yüksek sıcaklıklarda çalışmaları verimsiz ve anlamsız bir uygulama olarak düşünülebilir. Fakat bu olumsuzluklar gene yüksek sıcaklıklarda çalışmanın getirmiş olduğu birçok avantaj ile fazlasıyla giderilebilir. Bu avantajlardan en önemlileri şu şekilde sıralanabilir. [5]

- Elektrokimyasal reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda çok daha hızlı gerçekleşir. Dolayısıyla düşük sıcaklık yakıt pillerinde verim kaybının en önemli nedeni olan aktivasyon kayıpları minimize olur. Bunun yanı sıra katalizör olarak soy metal kullanma gereği de ortadan kalkar.
- Yüksek sıcaklıklardaki hem yakıt pili ve hem de yakıt pilini terkeden gazlar yakıt dönüştürme sistemlerindeki ısı ihtiyacının karşılanmasında kullanılabilir. Böylece ek ısıya ihtiyaç kalmaksızın doğalgaz gibi yakıtlardan hidrojen elde edilebilmesi mümkün olur.
- Yüksek sıcaklıklarda çalışan sistemlerde ortaya çıkan gazlar ve soğutma sıvıları binalar ve prosesler için bir ısı kaynağı olarak kullanılabilir. Başka bir deyişle, bu tip yakıt pilleri kojenerasyon uygulamaları için çok uygundur.
- Yüksek sıcaklıklardaki çıkış gazları ve soğutma sıvıları ayrıca mikrotürbin veya türbinlerde kullanılarak ek elektrik enerjisi elde edilebilir. Bu şekildeki bir uygulama hem ısı makinesinin hem de yakıt pilinin birbirini tamamlaması ile çok verimli sistemler oluşturulmasını sağlamaktadır.

2.3. Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilleri

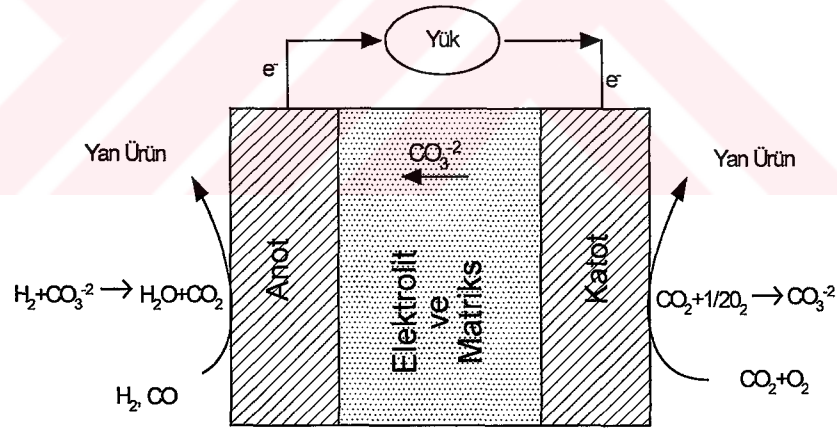
Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri en kayda değer ve çekici güç üretim teknolojisi alternatiflerinden birisidir ve konvansiyonel termal elektrik enerjisi üretim tesislerinin yerini alma potansiyeline sahiptir. Bunun ana nedeni EKYP'nin yüksek enerji dönüşüm verimleri ve doğalgaz ve kömür gazı gibi yakıtları kullanılabilmesidir. Ayrıca merkezi enerji üretimi uygulamalarına olduğu gibi

dağıtılmış enerji üretimine de uygundur. EKYP üzerine yapılan çalışmalarda % 40-70 gibi yüksek verimler elde edilebilmektedir. [6]

EKYP araştırma geliştirme çalışmaları Amerika, Japonya ve Avrupa’da devam etmektedir. Bu çalışmaların temel amacı maliyeti düşük, verimi yüksek basit bir enerji üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesidir. Şu anda bir çok araştırma geliştirme programı ticarileşme aşamasına gelmiş bulunmaktadır. Günümüzde prototip tesisler kurulmakta ve işletilmektedir. [6]

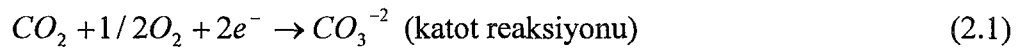
2.3.1. EKYP Çalışma Prensibi

Ergimiş karbonatlı yakıt pillerinin çalışma prensibi Şekil 2.3’de şematik olarak gösterilmiştir. EKYP’nin elektroliti lityum alüminyum oksit (LiAlO_2) seramik matriks içindeki ergimiş alkali metal karbonatlarıdır. Bu alkali karbonatlar genellikle Lityum potasyum (LiK) veya lityum sodyum (LiNa) alaşımlarının karbonatlarından oluşmaktadır. 600-700 °C gibi yüksek sıcaklıklarda alkali karbonatlar ergimiş tuzlara dönüşürler. Elektrolit yapısındaki karbonat iyonları (CO_3^{2-}) iyonik iletkenliği sağlar.[7]

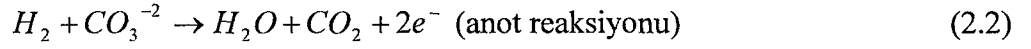


Şekil 2.3 Ergimiş karbonatlı yakıt pilinin çalışma prensibi

Katotta CO_2 , oksijen ve elektronlar ile reaksiyona girerek aşağıdaki reaksiyona göre karbonat iyonlarını oluşturur.



Anotta, beslenen hidrojen katottan gelen karbonat iyonu ile elektrokimyasal olarak yükseltgenerek CO_2 ve su oluşturur.



Bu yakıt pilindeki net reaksiyon diğer yakıt pilleri ile aynıdır.



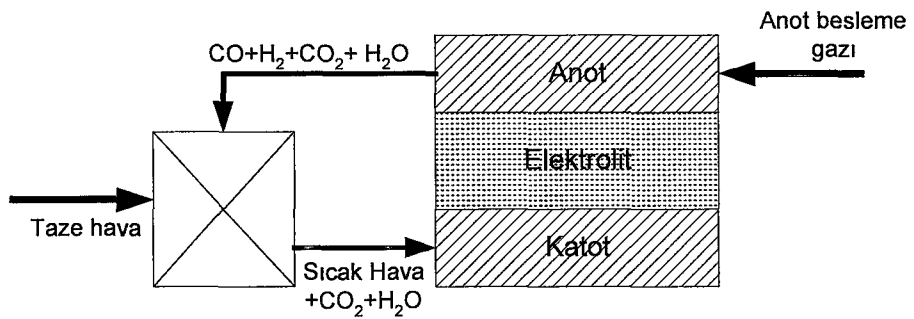
Ancak iyonik iletkenliğin H^+ yerine karbonat iyonları ile sağlanması anotta CO_2 üretilmesi ve bunun katotta tüketilmesi EKYP'ne özgü bir özelliktir.

Toplu reaksiyon hidrojen ve oksijenden su oluşması reaksiyonudur. EKYP'de ideal kayıpsız çalışma gerilimi Nernst eşitliğinden, üretilen ve tüketilen karbondioksit de hesaba katılarak, aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \times \ln \left(\frac{P_{H_2,a} \times (P_{O_2,k})^{1/2} \times P_{CO_2,k}}{P_{H_2O,a} \times P_{CO_2,a}} \right) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikteki k katottaki kısmi basıncı, a ise anottaki kısmi basıncı göstermektedir.

Genellikle EKYP sistemlerinde anotta üretilen karbondioksit katoda geri beslenerek katodun karbondioksit ihtiyacı karşılanır. İlk bakışta bu, sistemin kompleks bir hale gelmesi açısından bir dezavantaj olarak görülebilir. Ancak aslında anot çıkış gazının bir brülörde yakılması ile bu gazın içerdiği kullanılmamış hidrojen veya yakıt, su ve karbondioksit dönüştürülür. Brülöre beslenen soğuk hava katodun oksijen ihtiyacını karşılar. Brülör ise havanın ön ısıtılmasını sağlar.



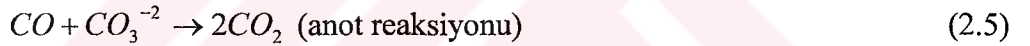
Şekil 2.4. EKYP sisteminde brülör kullanılması

Bu proses diğer yüksek sıcaklık yakıt pili proseslerinden daha karmaşık değildir. Çünkü anot çıkış gazının bir brülörde yakılması, karbondioksit geri beslenmesi ile beraber, diğer yakıt pillerinde de gerçekleştirilmesi gereken reaktan havanın ön

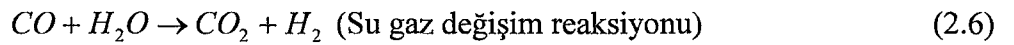
ısıtılması ve yakıt pilinde kullanılmamış yakıtın brülörde yakılarak ısı üretilmesi operasyonlarını da gerçekleştirilmesini sağlamaktadır.

Katodun karbondioksit ihtiyacının karşılanabilmesi için, karbondioksiti diğer anot çıkış gazlarından ayıran bir membran ayırıcı da kullanılabilir. Bu yöntemin avantajı kullanılmamış yakıt gazlarının anoda geri beslenebilmeleri veya başka amaçlarla kullanılabilmesidir. Buna alternatif olarak, karbondioksitin hazır sağlanabildiği durumlarda, bu gazın dışarıdan beslenmesi düşünülebilir. [5]

EKYP'nin düşük sıcaklık yakıt pillerinden bir diğer farkı ise katalizör olarak soy metal kullanımı gerekmemesidir. EKYP'nin çalışma sıcaklıklarında, nikel (anot) katalizörü ve nikel oksit (katot) katalizörleri, yakıt pili elektrokimyasal reaksiyonlarının gerçekleşmesi için uygundur. EKYP'ne mahsus başka bir özellik ise CO'nin elektrokimyasal olarak hidrojen gibi kullanılabilmesi ve hidrokarbon temelli yakıtları anotta reforme edebilmesidir. Eğer CO yakıt olarak EKYP anoduna beslenirse yakıt pili reaksiyonları aşağıdaki denklemde gösterildiği şekilde gerçekleşir.



Pratikte saf CO'nin yakıt olarak kullanılması mümkün görünmemektedir. Fakat CO genellikle, yakıt dönüştürücüde üretilen ve anoda beslenen gaz karışımında hidrojen, karbondioksit ve su ile birlikte bulunur. CO'nin denklem 2.5'te gösterilen elektrokimyasal reaksiyonu çok yavaş gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu durumda, EKYP çalışma şartlarında ve anot katalizörü olan Ni üzerinde oldukça hızlı gerçekleşen su gaz değişim reaksiyonu ile CO, su ile birleşerek hidrojen ve CO₂'e dönüşür. Oluşan hidrojen ise yakıt pili reaksiyonlarında kullanılır. Bu EKYP'lerinde CO'nin dolaylı bir hidrojen kaynağı olduğunu göstermektedir.



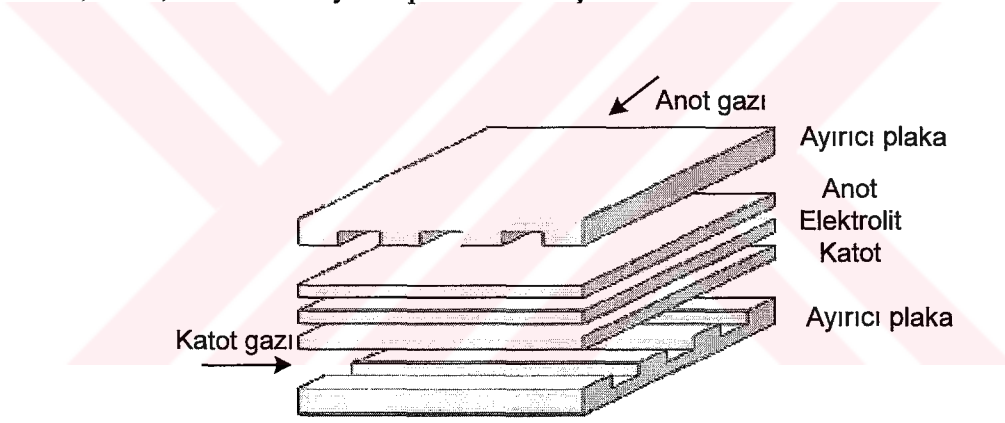
Yakıt olarak, yakıt pillerinin anotlarına hidrojen zengin bir gaz karışımının beslenmesi gerekmektedir. Bu gaz karışımının üretilmesi için düşük sıcaklık yakıt pillerinde kompleks reaktör sistemleri kullanılır. EKYP çalışma sıcaklığı, hidrokarbon yakıtlardan hidrojen zengin gaz karışımı üretilmesi reaksiyonlarının gerçekleşmesi için yeterince yüksektir. Bu özellik EKYP'nin en güçlü

özelliklerinden biridir. Bu durumda, su buharı gaz yakıtı yakıt piline beslenmeden önce eklenir. Yakıt pili modülü içerisinde yakıt ve su buharı reaksiyona girerek hidrojen zengin bir gaz karışımını oluşturur. EKYP anot katalizörü olan nikel bu reaksiyonun gerçekleştirilmesi için uygundur. Bu endotermik dönüşüm reaksiyonları için gerekli ısı ekzotermik yakıt pili reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan ısıyla karşılanır.

EKYP'lerinin yüksek sıcaklıklarda çalışmaları, yüksek verimlere ulaşabilmeleri ve değişik yakıtlarla çalışabilmelerine imkan sağlar. Ancak, yüksek sıcaklıklar aynı zamanda yakıt pili komponentlerinin korozyon direnci ve yaşama süresi açısından özellikle, agresif ergimiş karbonat ortamında, önemli sorunlar oluşturabilir.

2.3.2. Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Komponentleri

Şekil 3.1'de tipik bir EKYP hücresi şematik olarak görülmektedir. EKYP hücresi anot, katot, matriks ve ayırıcı plakadan oluşur.



Şekil 2.5 Bir EKYP hücresi

Bu komponentlerde kullanılan malzemeler ile bunların bazı özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmektedir. [6]

2.3.2.1 Elektrolit –Matriks Malzemeleri

EKYP'de matriks malzemesi olarak gözenekli LiAlO_2 , elektrolit olarak ise alkali karbonatlar $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ veya $(\text{LiK})\text{CO}_3$ kullanılır. EKYP'nin yüksek çalışma sıcaklıklarında alkali karbonatlar ergiyerek, karbonat iyonları ile iyon transferini sağlayabilecek duruma gelirler. Yüzey gerilimi yüksek olan ergimiş karbonatlar matriks ve elektrotların (anot, katot) gözenek büyüklüklerine göre bir dağılım gösterecektir. Gözenek büyüklüğü en düşük olan matriks tamamıyla, gözenek

büyüklüğü daha büyük olan elektrotlar ise kısmen elektrolit ile dolacaktır. Ergimiş karbonatın optimum bir şekilde dağılımı yakıt pilinin performansı ve yaşama süresi açısından çok önemlidir. İstenmeyen çeşitli prosesler (korozyon reaksiyonları ile tüketim, tuzun taşınımı, tuzun buharlaşması vs.) ergimiş karbonatın dağılımının bozulmasına yol açabilir. Ayrıca kullanılan matriks malzemesinin stabil halde çalışabilmesi poroz yapısının bozulmaması elektrolit dağılımının değişmemesi için gereklidir. [8]

Tablo 2.1 EKYP komponentlerinin özellikleri

Anot	Malzeme : Ni/Cr, Ni/Al Ort. Gözenek Büyüklüğü : 6 μ m Porozite : % 56 Kalınlık : 0.7 – 1mm
Katot	Malzeme : NiO Ort. Gözenek Büyüklüğü : 8 μ m Porozite : %77 Kalınlık : 0.77 – 1mm
Matriks	Elektrolit : (Li/K) CO ₃ ⁻² , (LiNa)CO ₃ ⁻² Destek : α , γ -LiAlO ₂ Porozite : % 60 Kalınlık : 0.5 – 1 mm
Ayırıcı Plaka	Malzeme :SUS 310S, SUS316S, Ni Yapı :İnce plakalar (<1mm)

90'lı yıllara kadar matriks üretimi sıcak pres yöntemi ile yapılmaktaydı. Günümüzde matriks üretimi film döküm yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Film döküm yönteminde seramik malzeme bir çözücü içerisinde çözülür. Bu çözücü bağlayıcıları, plastisize edicileri ve uygun reolojiyi elde edebilmek için gerekli kimyasalları içerir. Çözelti düz bir yüzey üzerinde ince bir film tabaka halinde çekilir. Kalınlık bir bıçak ile istenilen düzeye getirilir. Film kurutulduktan sonra hava ortamında 250-300°C'a ısıtılarak organik bağlayıcılar yakılır. Üretilen gözenekli yapı hücreye eklenir. Bu metotla büyük yüzey alanlarına sahip malzemeler üretilebilir. Anot ve katotların üretiminde de aynı metot kullanılmaktadır.

EKYP matriksinin iç direnç kaybının, çalışma gerilimi üzerine etkisi büyüktür. EKYP'nin tipik çalışma koşullarında iç direnç kayıplarının %70'i matriksten kaynaklanmaktadır.

EKYP'lerin diğer yakıt pillerinden bir diğer farkı ise yakıt pilinin çalıştırılma sürecidir. Yakıt pillerinin bütün komponentleri anot, katot, elektrolit, matriks, ayırıcı plakalar bir araya getirildikten sonra yakıt pili ısıtılır. Elektrolit karbonat 450°C 'a ulaştıktan sonra ergiyerek matriks içerisine absorplanır. Absorplanma süreci, yakıt pili içerisinde mekanik bir gerilim oluşmasına neden olur. Yakıt pilinin mekanik tasarımının, bu gerilimin problemlere yol açmayacağı şekilde yapılması önemlidir. Ayrıca anot katalizörünü indirgenmiş halde bulunması için ısıtma süresi boyunca anot tarafına indirgeyici bir gaz beslenmelidir.

Yüksek performans ve yaşama süresi açısından elektrolit bileşiminin önemi büyüktür. Günümüzde elektrolit olarak en çok kullanılan malzemeler (LiK)CO₃ ve (LiNa)CO₃ 'dur. [9]

2.3.2.2 Anot Malzemeleri

Yakıt pillerinde kullanılan anot malzemesinin yakıt pillerinin çalışma şartlarında bir elektrokimyasal katalizör olarak aktif olması gereklidir. EKYP'nin ilk yıllarında (1960-1970'ler) anot ve katotlarda elektrot malzemesi olarak soymetaller kullanılmaktaydı. Ancak 1980'li yıllardan sonra poroz nikel plakaları anot malzemesi olarak kullanılmaya başlandı. Çünkü poroz Ni plakalarının elektrokimyasal aktiviteleri yüksektir ve soymetallere göre maliyeti oldukça düşüktür. EKYP'nin çalışma şartlarında bu plakalar ergimiş elektrolit ile kısmen ıslanır. Gaz fazındaki reaktanlar, ergimiş elektrolit ve poroz nikel katalizörü ile üç fazlı reaksiyon alanı oluşur. Ancak poroz nikel plakaların mekanik dayanıklılıkları düşüktür ve sinterlenerek yer değiştirebilirler. Sinterlenme yakıt pilinin performans ve ömrü açısından önemli bir problemdir. Sinterlenme ile anot gözenek büyüklüğü artar, yüzey alanı küçülür ve mekanik deformasyon meydana gelir. Bu elektrolitin dağılımını değiştirdiğinden ve katalizör yüzey alanını düşürdüğü için yakıt pilinin verimini olumsuz etkiler. Bu yüzden günümüzde poroz sinterlenmiş Ni-Cr veya Ni-Al alaşımları anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler, sıcak pres veya film döküm metotlarından birisi ile 0.4-0.8 mm kalınlıklarında, 1.55 -1.75 porozite aralığında üretilmektedir. Nikele %10-20 oranında eklenen krom yakıt pili

çalışması sırasında sinterlenmenin azaltılmasını sağlamaktadır. Ancak anot komponentine eklenen krom elektrolit içinde Li ile zamanla reaksiyona girerek elektrolit kaybına yol açar. Bu problemin önüne geçilebilmesi için anot alaşımına alüminyum da (Al) ilave edilir. Alüminyum nikel partikülleri içerisinde LiAlO₂ oluşumunu sağlar, bu yolla akma direncini artırır ve elektrolit kaybını minimize eder.[10] Ni-Cr/Ni-Al alaşımının ticari olarak kabul edilebilir stabilizasyonu sağlamasına rağmen, maliyetinin yüksek olması üreticileri alternatif malzeme geliştirme çalışmalarına sürüklemektedir. [6]

Elektrolitin anot üzerine akması ve elektrolit üzerinden gaz geçişinin önlenmesi için ergimiş karbonatlı yakıt pillerinin gelişiminin ilk yıllarında Ni veya LiAlO₂ poroz bariyerler, anot ile matriks arasına yerleştirilmekteydi. Daha sonraki yıllarda anot üretiminde film döküm metodunun kullanılması, gözeneklilik dağılımının kontrol edilerek küçük gözenekler elektrolit tarafında, büyük gözeneklerin ise gaz dağıtım kanalları tarafında bulunmasına imkan sağlanmıştır. Böylece elektrolit kaybı ve elektrolit üzerinden gaz geçişi minimize edilebilmektedir.

2.3.2.3 Katot Malzemeleri

EKYP’de kullanılan katot malzemesinin elektriksel olarak iletken olması ve elektrokimyasal aktifliğinin yüksek olması gereklidir. EKYP’lerde poroz NiO plakalar katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Poroz NiO plakası yakıt pili modülüne yüklendikten sonra ısıtma süresinde beslenen hava ile okside olur. Ardından elektrolit ile NiO, elektronik iletkenliği yüksek olan lityumlanmış NiO’e dönüşür.

Halihazırda EKYP’nin ana problemi NiO’in ergimiş elektrolit içerisinde düşük fakat önemli bir çözünürlüğünün olmasıdır. NiO’in çözünmesi elektrolit içerisinde nikel iyonlarının oluşmasına yol açar. Oluşan iyonlar difüzyonla anot tarafına hareket ederler. Elektrolitin indirgeyici özellikteki anot tarafında nikel iyonu indirgenerek metalik nikel halinde elektrolit içerisinde çöker. Elektrolit üzerine metal çökmesi elektrolitin kısa devre olmasına ve dolayısıyla elektrik enerjisi kaybına yol açar. Ayrıca çökelmiş nikel, nikel iyonlarının çökmesini hızlandırır. Nikel çözünme reaksiyonu aşağıdaki denklemle gösterilebilir.



Bu problemin boyutu, elektrolit bazikleştikçe düşer. Elektrolit olarak kullanılan malzemelerin baziklikleri şu şekilde sıralanır. $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$. En düşük çözünme hızları %62 Li_2CO_3 + %38 K_2CO_3 ve %52 Li_2CO_3 + % 48 Na_2CO_3 alaşımlarından üretilmiş elektrolitlerinde elde edilmektedir.

Elektrolit üzerindeki Ni çözünürlüğünün azaltılmasının yolları şu şekilde sıralanabilir. [5]

- Bazik elektrolit kullanılması,
- Düşük basınçlarda (atmosferik basınçta) çalışılması(CO_2 kısmi basıncının düşmesi çözünmenin azalmasına yol açacaktır.)
- Kalın elektrolit matriksi kullanılması (Ni iyonunun difüzyon yolunu uzatacaktır.)

Atmosferik basınçta 40,000 saatlik hedef çalışma süresine NiO katot malzemeleri ile ulaşılabilir. Yüksek basınçlarda uzun yaşama sürelerinin sağlanabilmesi içinse alternatif malzemeler üzerine çalışılmaktadır. En çok çalışılan malzemeler, LiCoO_2 ve LiFeO_2 'dir. Bu iki malzemedeki en düşük çözünürlüğe sahip olan LiCoO_2 'dir. LiCoO_2 'nin çözünürlüğünün CO_2 kısmi basıncına bağımlılığı NiO'e oranla daha düşüktür. [11]

2.3.2.4 Ayırıcı Plaka malzemeleri

Elektrotlar, matriks ve elektrolitten oluşan hücrelerin birbirinden ayıran, ayırıcı plakaların iki önemli işlevi vardır.

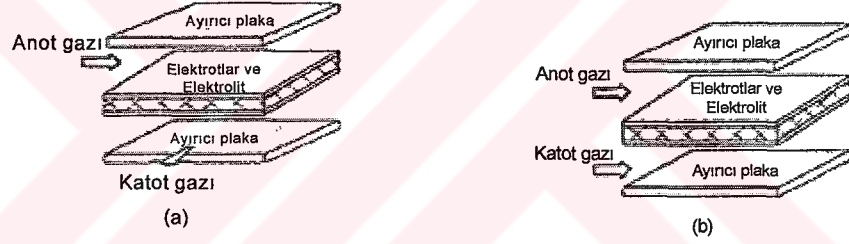
- Hücrelerin elektriksel bağlantısının sağlanması
- Anoda yakıt gazının (H_2 , CO) katoda oksidantın (CO_2 , O_2) ayrı ayrı beslenmesi.

EKYP'lerde ayırıcı plakalar akım toplayıcı, gaz dağıtıcı ve merkez plaka olmak üzere üç parçadan oluşur. Akım toplayıcı anotta üretilen elektronların reaksiyon yüzeyine toplanması, katotta ise elektronların reaksiyon yüzeyine dağıtılmalarını sağlar. Gaz dağıtım plakası reaktan gazların elektrot yüzeylerine ulaştırılmasını sağlar. Merkez plakası ise ayırıcı plakanın bir yüzeyinden diğer yüzeyine gaz geçişini engeller.

Ayırıcı plakaları oluşturan bütün parçaların elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması gereklidir. Bu yüzden ayırıcı plakaların ana malzemesi paslanmaz çeliktir.

Bununla beraber, ayırıcı plaka elektrolit ile temas halinde olacağı için hem indirgeyici hemde yükseltgeyici ortamlarda (anot, katot) korozyon direncinin yüksek olması gereklidir. Paslanmaz çeliğin elektriksel iletkenliği yüksektir, fakat anot ortamında karbonat elektrolite karşı korozyon direnci zayıftır. Korozyon dirençlerinin yüksek olması sebebiyle bu plakaların anot tarafında genellikle paslanmaz çelik (SUS 310S veya SUS 316L) ile birlikte nikelde kullanılır.

Ayırıcı plakalarda gaz dağıtım plakalarının tasarımları değiştirilerek, yakıt pili gaz dağıtım şekli değiştirilebilir. EKYP'lerinde genellikle çapraz akış modeli kullanılmaktadır. Çapraz akışta anot ve katot reaktan gazları, yakıt pili modülünün birbirine dik yüzeylerinden beslenir ve dışarı alınırlar. Çapraz akış şeklini kullanan yakıt pillerinin tasarımı diğer akış pillerine nisbeten daha kolaydır. Bu akış şeklinde hücreler arasında gaz dağıtımı homojen olarak sağlanabilir. Bununla beraber yakıt pili içerisindeki basınç düşüşü ihmal edilebilecek düzeydedir. Çapraz akış ve paralel akış gaz dağıtım şekilleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

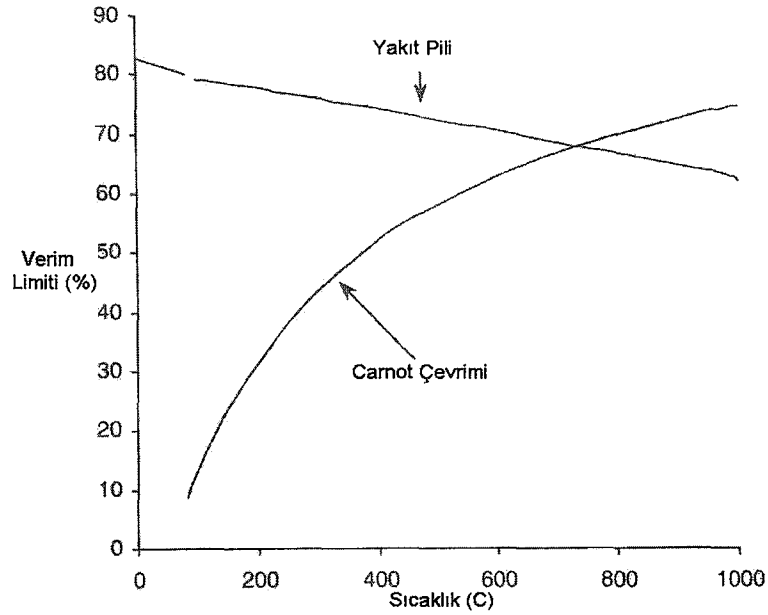


Şekil 2.6 Çapraz Akış (a) ve paralel akış (b) gaz dağıtım şekilleri

EKYP'lerinde karşılaşılan ana problemler NiO'in katotta çözünmesi sonucu oluşan Ni'in elektrot üzerinde birikerek yakıt hücresini kısa devre etmesi, matriks bozulması ve ayırıcı plakanın korozyona uğramasıdır.

2.4 Yakıt Pillerinde Verim ve Kayıplar

Yakıt pillerinin geleneksel sistemlere göre en önemli avantajlarından birisi hiç şüphesiz yüksek verimlerde çalışabilmeleridir. Şekil 2.7'de ısı makinesi ve yakıt pilinden standart koşullarda teorik olarak elde edilebilecek maksimum tersinir verimler gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, yakıt pilleri geniş bir sıcaklık aralığı için ideal, Carnot çevrimine göre çalışan, bir ısı makinesine göre daha verimlidir. [5]



Şekil 2.7 Yakıt pili ile Carnot çevriminin maksimum verimlerinin karşılaştırılması

Bir reaksiyonda üretilebilecek toplam enerji miktarı, iki farklı enerjinin birleşiminden oluşmaktadır.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (2.2)$$

Burada ΔH entalpi, ΔG gibbs serbest enerjisi, ΔS entropi, T ise sıcaklıktır. Reaksiyonun entalpi değişimi elde edilebilecek (ΔH) toplam termal enerjidir. Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) basınç ve hacim değişiklikleri ile yapılan iş dışında, harici iş yapılabilen enerji miktarı olarak tanımlanır. $T\Delta S$ ise entropi değişikliğinden dolayı üretilen veya tüketilen ısı miktarıdır. Yakıt pili sistemleri gibi negatif entropi değişikliklerine sahip sistemlerde ısı üretilmektedir.

Yakıt pilleri için harici iş, Gibbs serbest enerjisi, elektronların bir dış devreden geçerek devreyi tamamlamalarıdır. Dolayısıyla, sabit basınç ve sıcaklıkta çalışan bir yakıt pilinde üretilebilecek maksimum elektrik enerjisi miktarı, elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi miktarına eşittir. [5]

$$W_{elektrik} = \Delta g = -nFE \quad (2.3)$$

Burada n reaksiyona giren elektron sayısı, F Faraday sabiti (96,485 kulomb/g-mol elektron), E yakıt pilinin ideal gerilimi, Δg ise bir mol başına Gibbs serbest enerjisi değişimidir. Reaksiyonun standart koşullar altında (25°C ve 1bar) gerçekleştiği düşünülürse, eşitlik

$$\Delta g^o = -nFE^o \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir.

Bir yakıt pilinde tersinir olarak elde edilen gerilim, yakıt pilinin çalışma sıcaklığındaki elektrokimyasal reaksiyonun Gibbs serbest enerji değerinden hesaplanabilir. Genel bir reaksiyon için;



Gibbs serbest enerjisi değişimi

$$\Delta g = \Delta g^o + RT \ln \left(\frac{\alpha_C^c \cdot \alpha_D^d}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \right) \quad (2.5)$$

olarak gösterilir. Burada R ideal gaz sabiti (8,3144 J/(mol.K)), α_A , α_B , α_C , α_D ise bu bileşiklerin kimyasal potansiyelleridir. İdeal gaz kabulü yapılırsa eşitlikteki kimyasal potansiyeller yerine gazların kısmi basınçları yazılabilir. Gibbs serbest enerjisi yerine de $-nFE$ değerleri yazılırsa;

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad (2.6)$$

Burada E^o standart basınçta (1 bar) yakıt pilinden tersinir olarak elde edilebilecek gerilimi göstermektedir. Bu eşitlik bir yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum gerilimi bulmak için kullanılan “Nernst Eşitliği”dir. Nernst eşitliği yakıt pilinde sıcaklık ile reaktan ve ürünlerin kısmi basınçlarına bağlı, tersinir olarak elde edilebilecek gerilimlerin hesaplanması için kullanılır. Reaktan ve ürünler için hidrojen, oksijen, su ve karbondioksit konulursa EKYP tipi yakıt pilleri için Nernst eşitliği elde edilir:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,a} \cdot (P_{O_2,k})^{1/2} \cdot P_{CO_2,k}}{P_{H_2O,a} \cdot P_{CO_2,a}} \right) \quad (2.1)$$

Bir yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum verim $\eta_{yp} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$ ’tır. Fakat ısı makinasında da olduğu gibi, yakıt pilinde teorik olarak elde edilebilecek maksimum tersinir verim değerlerinde çalışması imkansızdır.

Yakıt pillerinde gerçek verim değerlerinin ölçümü ve verim kayıpların nedenlerinin incelenmesi, yakıt pillerinin daha iyi anlaşılabilmesi, diğer sistemlerle karşılaştırılabilmesi ve performanslarının arttırılabilmesi açılarından önemlidir. Yakıt pillerinde verim kayıplarının nedenleri dört başlık altında toplanabilir.

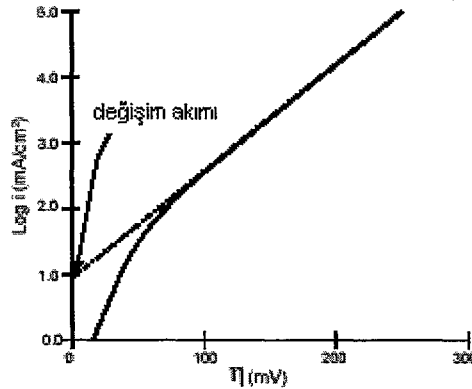
2.4.1 Aktivasyon Kayıpları

Aktivasyon kayıpları, elektrot yüzeylerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların hızlarına bağımlı kayıplardır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda da kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi, reaksiyonun gerçekleşmesi için bir aktivasyon enerjisinin aşılması gereklidir.

Reaktanların katalizör yüzeyine absorbe edilemeleri, üretilen elektronların reaksiyon alanını terketmeleri, ürünlerin desorbe olmaları hep aktivasyon kayıplarına neden olan olaylardır. Aktivasyon kayıplarının ifade edilmesi için yarı ampirik Tafel eşitliği kullanılır. Yakıt pilleri için Tafel denklemi şu şekilde ifade edilebilir. [5]

$$\eta = \frac{RT}{2\alpha F} \times \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.7)$$

Burada α elektron transfer katsayısı, i_0 akım yoğunluğu değişimidir.(exchange current density). 2.8 numaralı denkleme göre akım yoğunluğuna bağlı gerilim kaybını bir grafiğe logaritmik olarak çizilirse aşağıdaki grafiğe yakın karakterde bir grafik elde edilir.



Şekil 2.8 Tipik bir Tafel eşitliği grafiği

Aktivasyon kayıpları nedeniyle gerilimde meydana gelen azalma Tafel eşitliğinde sadeleştirilmesinin ardından aşağıdaki eşitlikle formüle edilebilir.

$$\Delta V = A \times \ln\left(\frac{i}{b}\right) \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte $A = \left(\frac{-RT}{2\alpha F} \times \ln i_0\right)$ ve $b = \left(\frac{RT}{2\alpha F}\right)$ dır.

Katotta gerçekleşen reaksiyonlar, anottaki reaksiyonlara göre daha yavaş ilerlediği için katottaki aktivasyon kayıpları daha fazladır. Aktivasyon kayıpları özellikle düşük akım yoğunluklarında çalışan sistemlerde verimi önemli ölçüde etkilemektedir. Bu kayıp türü, düşük sıcaklık yakıt pilleri için (düşük sıcaklıklarda reaksiyonlar daha yavaş gerçekleştiği için) verim kaybının en önemli kaynağıdır.

Aktivasyon kayıplarının asgariye indirilebilmesi,

- Yakıt pili sıcaklığının artırılması,
- Daha etkin katalizörlerin kullanılması,
- Elektrotların pürüzlülüğünün (yüzey alanının) artırılması,
- Reaktan derişimlerinin artırılması,
- Basıncın artırılması

ile gerçekleştirilebilir.

2.4.2. Elektrolitten Yakıt ve Elektron Kayıpları

Yakıt pillerinde kullanılan elektrolit malzemeler her ne kadar reaktan gazların geçişini engelleyecek yapıda olsa da, çok az da olsa, bir miktar reaktanın elektrolitten geçmesi engellenememektedir. Elektrolitten yakıt (hidrojen) geçmesi durumunda ise katot tarafına geçen hidrojen, anoda beslenen oksijen ile tepkimeye girerek su oluşur. Bu durumda, elektrolitten geçen yakıttan elektrik üretilenmiş olacağından enerji kaybı meydana gelecektir. Benzer şekilde elektronların bir bölümünün dış devre yerine elektrolit üzerinden katoda geçmesi de elektrik enerjisi ve verim kaybına yol açar.

Aktivasyon kayıpları ile elektrolitten yakıt ve elektron kayıplarının toplamı aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$\Delta V = A \times \ln\left(\frac{i + i_n}{i_o}\right) \quad (2.9)$$

Burada A (V), i_n (mA/cm²) ve i_o (mA/cm²) değerleri elektrolitin yapısına bağlı sabitlerdir.

2.4.3 Direnç Kayıpları

Elektrotların ve ayırıcı plakaların elektron akımına gösterdiği elektriksel direnç ile elektrolitin iyonların akışına gösterdiği dirençten kaynaklanan kayıplardır. Direnç kaybının büyüklüğü akım yoğunluğu ile doğru orantılıdır.

$$\Delta V = i \times r \quad (2.10)$$

Eşitlikte, r spesifik direnci ($\text{k}\Omega/\text{cm}^2$) göstermektedir.

Direnç kayıplarının asgariye indirilebilmesi için;

- Elektrotların ve ayırıcı plakaların iletkenliğinin artırılması,
- Ayırıcı plakaların tasarımlarının, direnç kayıplarını en aza indirecek şekilde yapılması,
- Elektrolit kalınlığının mümkün olduğu kadar azaltılması gereklidir.

2.4.4. Kütle Transfer ve Derişim Kayıpları

Elektrotlarda hidrojen ve oksijenin tüketilmesine paralel olarak, reaksiyonların gerçekleştiği elektrot yüzeyleri üzerinde derişimleri azalacaktır. Reaksiyon bölgesinde derişimlerin düşük olması Nernst eşitliğinden de anlaşılabileceği gibi elde edilecek gerilimi, dolayısıyla da verimi düşürecektir. Derişimlerdeki azalma çekilen akım miktarının artması ile artar. Özellikle yüksek akım yoğunluklarında, verim düşüşüne neden olan temel etken kütle transfer ve konsantrasyon kayıplarıdır. Derişim azalmasından kaynaklanan kayıplar aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

$$\Delta V = -B \times \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte B (V) yakıt piline ve çalışma şartlarına bağlı olarak değişebilen bir sabittir.

Bütün kayıpları toplanır ve ideal şartlarda oluşacak gerilimden çıkarılırsa, yakıt pilinin çalışma koşullarında elde edilebilecek gerçek gerilimi tanımlayan aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$V = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2} P_{CO_2,k}}{P_{H_2O} P_{CO_2,a}} \right) - (i + i_n) r - A \ln \left(\frac{i + i_n}{i_0} \right) + B \ln \left(1 - \frac{i + i_n}{i_l} \right) \quad (2.12)$$

Bu eşitlikten de anlaşıldığı üzere yakıt pilinin çalışma gerilimi; sıcaklık, basınç ve yakıt bileşimi gibi çalışma koşullarına, yakıt pilinin yapısı ile çalışma koşullarına bağlı sabitlere ve akım yoğunluğuna bağlı olarak değişebilmektedir. Bu eşitlik, akım yoğunluğu arttıkça, aktivasyon kayıplarının, kütle transferi ve derişim kayıplarının, elektrolitten yakıt ve elektron kayıplarının ve iç direnç kayıplarının da artacağını dolayısıyla yakıt pili geriliminin azalacağını göstermektedir.

Aktivasyon kayıpları, kütle transferi ve derişim kayıpları yakıt pilinin hem pozitif, hem de negatif tarafında gerçekleşir. Anot ve katot için bu kayıplar ayrı ayrı değerlendirilebilir.[12]

$$\eta_{anot} = \eta_{aktivasyon,a} + \eta_{konsantrasyon,a} \quad (2.13)$$

$$\eta_{katot} = \eta_{aktivasyon,k} + \eta_{konsantrasyon,k} \quad (2.14)$$

Burada η kayıpları göstermektedir. Bu kayıplar elektrot potansiyellerini aşağıdaki şekilde değiştirmektedirler.

$$V_{anot} = E_{anot} + \eta_{anot} \quad (2.15)$$

$$V_{katot} = E_{katot} - \eta_{katot} \quad (2.16)$$

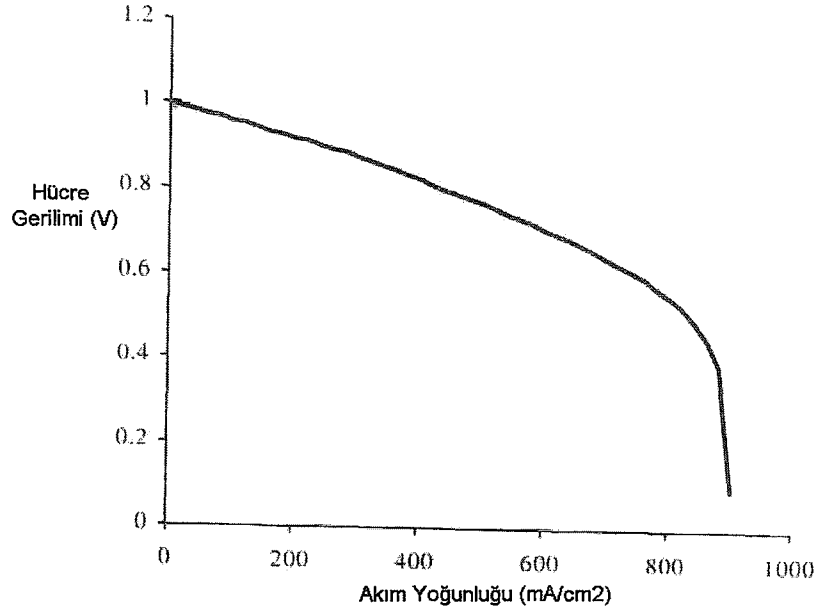
Yakıt pilinin gerilimi V_{YP} şu şekilde tanımlanmaktadır.

$$V_{YP} = V_{katot} - V_{anot} - i \times R = E_{katot} - \eta_{katot} - (E_{anot} + \eta_{anot}) - i \times R \quad (2.17)$$

$$E_{katot} - E_{anot} = E \quad (2.18)$$

$$V_{YP} = E - \eta_{katot} - \eta_{anot} - i \times R \quad (2.19)$$

Belirli yapı ve çalışma koşullarında yakıt pili gerilimi, akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak gösterilebilir. Bu fonksiyonun 800°C'da çalışan bir yüksek sıcaklık yakıt pili için çizilmiş tipik bir grafiği Şekil 2.8'de verilmiştir. Yakıt pillerinin akım yoğunluğu - gerilim karakteristiğini gösteren bu tip eğrilere polarizasyon eğrisi denilmektedir.



Şekil 2.8 Bir yüksek sıcaklık yakıt pili polarizasyon eğrisi

Yakıt pilinden çekilen güç arttıkça, yakıt pilinin akım yoğunluğu artar. Akım yoğunluğu arttıkça, üretilen gerilim dolayısıyla da verim düşer. Bu durumun tersi düşünülürse, tasarlandıkları güç seviyelerinin altında çalışmaları durumunda yakıt pillerinin daha verimli çalışabilecekleri sonucuna varılabilir. Bu da yakıt pillerine özgü bir durumdur.

2.5 Yakıt Pili Sistemlerinde Verim

Yakıt pili sistemleri, özellikle de yüksek sıcaklık yakıt pili sistemleri, yakıt pili ünitesinin yanısıra yakıt dönüştürme sistemi, enerji koşullandırma sistemi, kontrol sistemi gibi bir çok alt sistemden oluşan büyük sistemlerdir. Bir yakıt pili sisteminin toplam verimi, üretilen elektrik enerjisinin, sisteme beslenen yakıtın ısı değeri ile sistemdeki pompa, kompresör gibi yardımcı bileşenler için harcanan enerjinin toplamına olan oranına eşittir.

$$\eta_{toplam} = \frac{E_{elektrik}}{\lambda_{yakit} + E_{diğer}} \quad (2.20)$$

Burada λ , yakıtın alt ısı değeri. Isıl değer bir yakıtın tamamen yanması sonucu üretilen ısı miktarıdır. Bu ısı miktarı, yanma sonucunda oluşan suyun buhar veya gaz fazında olmasına göre değişir. Eğer üretilen su sıvı fazda ise, üst ısı değeri, su gaz fazda ise alt ısı değeri olarak tanımlanır. Eşitlikte $E_{elektrik}$ yakıt pilinde üretilen

elektrik enerjisini, $E_{diğer}$ ise yakıt pili sisteminde, yardımcı ekipmanlara harcanan enerjiyi göstermektedir.

Daha önce belirtildiği gibi yakıt pili sistemleri yakıt dönüştürme ünitesi, yakıt pili modülü, enerji koşullandırma ünitesi ve yardımcı cihazlardan oluşur. Bu yüzden yakıt pili sistemlerinin verimlerinden bahsederken, sadece yakıt pili modülü değil, sistemin bütün bileşenlerinin hesaba katılması gerekir. Bu durumda sistemin toplam verimi şu şekilde hesaplanabilir.

$$\eta_{toplam} = \eta_{yd} \times \eta_{hk} \times \eta_{yp} \times \eta_{ek} \quad (2.21)$$

Burada η_{yd} , yakıt dönüştürme sisteminin verimi, η_{hk} yakıt pilinin hidrojen kullanım oranını, η_{yp} yakıt pili verimini, η_{ek} enerji koşullandırma sisteminin verimidir. Yakıt dönüştürme ünitesinin verimi, üretilen hidrojenin alt ısı değeri, sisteme beslenen toplam enerjiye (yakıtın alt ısı değeri ile yardımcı cihazların harcadığı enerjinin toplamı), üretilen hidrojenin alt ısı değerine olan oranı şeklinde tanımlanmaktadır.

$$\eta_{yd} = \frac{\lambda_{hidrojen,uretilen}}{\lambda_{yakit,beslenen} + E_{diğer}} \quad (2.22)$$

Yakıt pili sistemindeki toplam verimin maksimum değere ulaşabilmesi için yakıt piline beslenen hidrojenin tamamının kullanılmasının gerektiği düşünülebilir. Ancak, hidrojen ve oksijen, elektrot yüzeylerinden geçerken, tüketildikleri için, derişimleri azalır, derişimleri azaldıkça, Nernst eşitiliğinden de anlaşılabileceği üzere elde edilen gerilim değerleri, dolayısıyla da verim azalır. Bu nedenle, yakıt piline beslenen hidrojen ve oksijenin tamamı yakıt pili reaksiyonlarında tüketilmez. Yakıt pili sistemlerinin en yüksek verim değerlerinde çalıştırılabilmesi için kullanılacak hidrojen miktarının ayarlanması gereklidir. Dolayısıyla yakıt piline beslenen hidrojenin kullanım oranı da verimi etkileyecektir. Hidrojen kullanım oranı aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir.

$$\eta_{hk} = \frac{\lambda_{hidrojen,kullanilan}}{\lambda_{hidrojen,uretilen}} \quad (2.23)$$

Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde, hidrojen kullanım oranının yakıt kullanım oranı olarak değiştirilerek, CO'inde hesaba katılması gereklidir. Çünkü yüksek sıcaklık yakıt pillerinde CO, su gaz değişim reaksiyonu ile dolaylı bir hidrojen kaynağıdır.

Yakıt pilinde kullanılan hidrojen enerjisinin bir kısmı daha önce belirtildiği gibi, yakıt pilindeki kayıplar nedeniyle elektriğe dönüştürülemez. Yakıt pili modülünün verimi aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir.

$$\eta_{yp} = \frac{E_{elektrik,YP}}{\lambda_{hidrojen,kullanilan}} \quad (2.24)$$

Yakıt pilinde üretilen gerilimin beslenmesi gerekli olan yüke göre, yakıt pilinde üretilen elektriğin koşullandırılması gereklidir.

$$\eta_{ek} = \frac{E_{elektrik,kosullandirma}}{E_{elektrik,YP}} \quad (2.25)$$

Bu dört verim değeri belirlendikten sonra sistemin toplam verimi aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$\eta_{toplam} = \eta_{yd} \times \eta_{hk} \times \eta_{yp} \times \eta_{ek} \quad (2.21)$$

$$\eta_{toplam} = \frac{\lambda_{hidrojen,uretilen}}{\lambda_{yakit,beslenen} + E_{diger}} \times \frac{\lambda_{hidrojen,kullanilan}}{\lambda_{hidrojen,uretilen}} \times \frac{E_{elektrik,YP}}{\lambda_{hidrojen,kullanilan}} \times \frac{E_{elektrik,kosullandirma}}{E_{elektrik,YP}} \quad (2.26)$$

Gerekli sadeleştirmeler yapılırsa, yakıt pili sisteminin toplam veriminin, elde edilen elektrik enerjisinin, sisteme beslenen yakıtın alt ısı değeri ile sistemdeki yardımcı cihazlar için harcanan enerjinin toplamına olan oranına eşit olduğu görülür. Yani

$$\eta_{toplam} = \frac{E_{elektrik}}{\lambda_{yakit} + E_{diger}} \quad (2.20)$$

dır.

3. MODELLEME / SİMÜLASYON ÇALIŞMASI

Ergimiş karbonatlı yakıt pillerinin verimleri, yakıt pilinin çalışma koşulları (sıcaklık, basınç, gaz bileşimi), toplam yüzey alanı, gaz dağıtım modeli, yakıt kullanım oranı gibi bir çok parametre tarafından etkilenmektedir. Bu parametrelerin yakıt pili performansı üzerine ayrı ayrı etkileri, birbirleriyle etkileşimleri ve yakıt pili yüzeyi üzerindeki değişimleri göz önüne alındığında, EKYP performansının incelenebilmesi için bir modelleme çalışmasının zorunlu olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında sözü edilen parametrelerin yakıt pili performansına etkisini tanımlayan bir model geliştirilmiştir. Ayrıca EKYP'lerinde en çok kullanılan iki elektrolit malzemesi olan, $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ ve $(\text{LiK})\text{CO}_3$ a sahip yakıt pillerinin performansları yine bu model kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra ASPEN HYSYS 3.2 proses simülasyon programı kullanılarak yakıt dönüştürme sistemi ve yakıt pilinden oluşan tüm bir EKYP sisteminin simülasyonu yapılmıştır. Bu bölümün ilk kısmında, EKYP modelleme çalışması, ikinci kısmında ise APSEN HYSYS kullanılarak yapılmış olan yakıt dönüştürme-EKYP sisteminin simülasyon çalışması yer almaktadır.

3.1 EKYP Modelleme Çalışması

Geliştirilen model, yakıt pili reaksiyonlarını, anot, katot ve elektrolitten kaynaklanan verim kayıplarını, su gaz değişim reaksiyonunu, sıcaklığı, basıncı ve gaz bileşimini göz önüne alarak, yakıt pilinin çalışma gerilimini ve performansını hesaplamaktadır. Yine bu model kullanılarak akım yoğunluğu, verim kayıpları, gaz derişimleri ve üretilen ısıнын dağılımını irdelemek mümkündür.

3.1.1 Modellemede Yapılan Varsayımlar

Modelin geliştirilmesinde sırasında aşağıdaki belirtilen varsayımlar yapılmıştır:

- Sistem kararlı koşullarda çalışmaktadır.
- Ayırıcı plaka ideal bir iletkenidir. Yakıt pili hücre yüzeyi boyunca gerilim sabittir. EKYP'lerinde ayırıcı plaka malzemesi olarak paslanmaz çelik

kullanıldığı için, yakıt pili hücresi üzerinde gerilim değişimleri ihmal edilebilir düzeydedir.

- Anot gaz karışımı, anot elektrodu yüzeyi boyunca her noktada su gaz değişim reaksiyonuna göre dengededir. Su gaz değişim reaksiyonu, anot katalizörü olan nikel üzerinde çok hızlı gerçekleşmektedir.
- Yakıt pili izotermal koşullarda çalışmaktadır. Gerçek çalışma koşullarında da yaklaşık 650°C'da çalışan yakıt pili ile anot, katot gazlarının sıcaklığında meydana gelen sapmalar $\pm 30-40^\circ\text{C}$ olduğu göz önüne alındığında bu kabul edilebilir bir yaklaşımdır.
- Anot ve katot gazlarının ideal gaz davranımı göstermektedirler. 650°C gibi yüksek bir sıcaklıkta, atmosferik basınca yakın basınçlarda gazların ideal gaza yakın bir davranım gösterdikleri kabul edilebilir bir varsayımdır.
- CO'in anotta CO_3^{2-} ile elektrokimyasal olarak yükseltgenerek CO_2 ve H_2O oluşturması reaksiyonu ihmal edilebilir. Bu reaksiyonun hızı EKYP çalışma koşullarında çok düşüktür.
- Yakıt hücresi içerisindeki basınç düşüşü ihmal edilebilir. Özellikle çapraz akışın söz konusu olduğu yakıt pillerinde basınç düşüşünün ihmal edilebilir düzeylerde olduğu belirtilmektedir.

3.1.2 EKYP Modeli

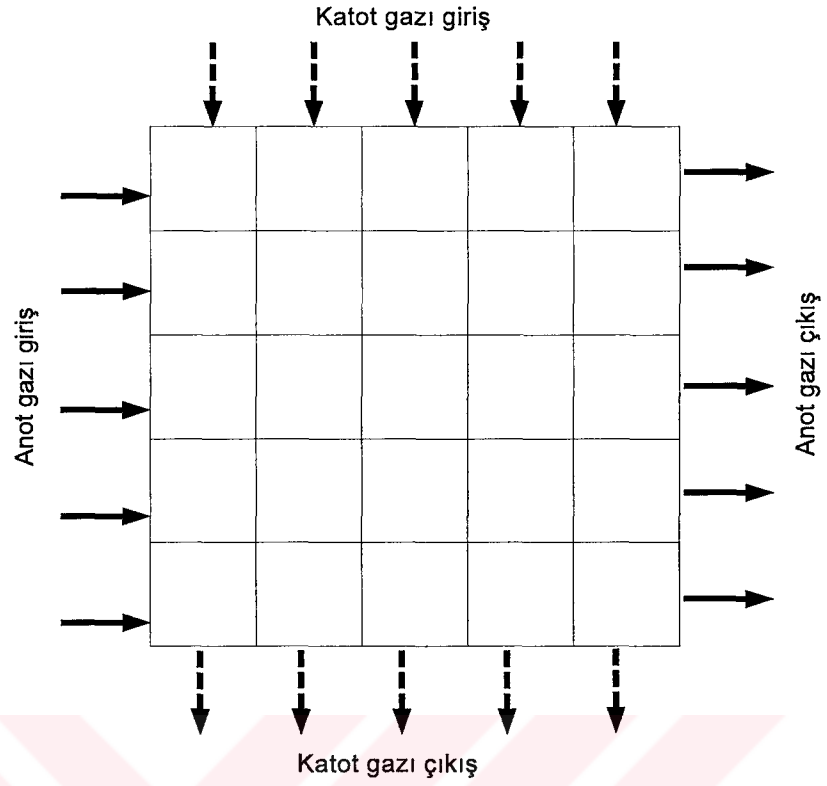
Yakıt pilinde üretilecek elektrik enerjisi, elde edilen gerilim ve akım değerlerinin çarpılmasıyla bulunur. Elde edilecek toplam akım miktarı, kullanılacak hidrojen miktarına bağlıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan her bir mol hidrojen başına iki mol elektron elde edilir. Bu elektronlar belirli bir miktar elektrik akımına karşılık gelmektedir. Üretilen akım ile tüketilen hidrojen miktarı arasındaki bağıntı 3.1 denkleminde verilmiştir.

$$\frac{1\text{gmolH}_2}{2\text{ekivalente}^-} \times \frac{1\text{ekivalente}^-}{96485\text{kulomb}} \times \frac{1\text{kulomb/s}}{1\text{A}} \times \frac{3600\text{s}}{1\text{saat}} = 0.018655 \frac{\text{gmolH}_2}{\text{saat.A}} \quad (3.1)$$

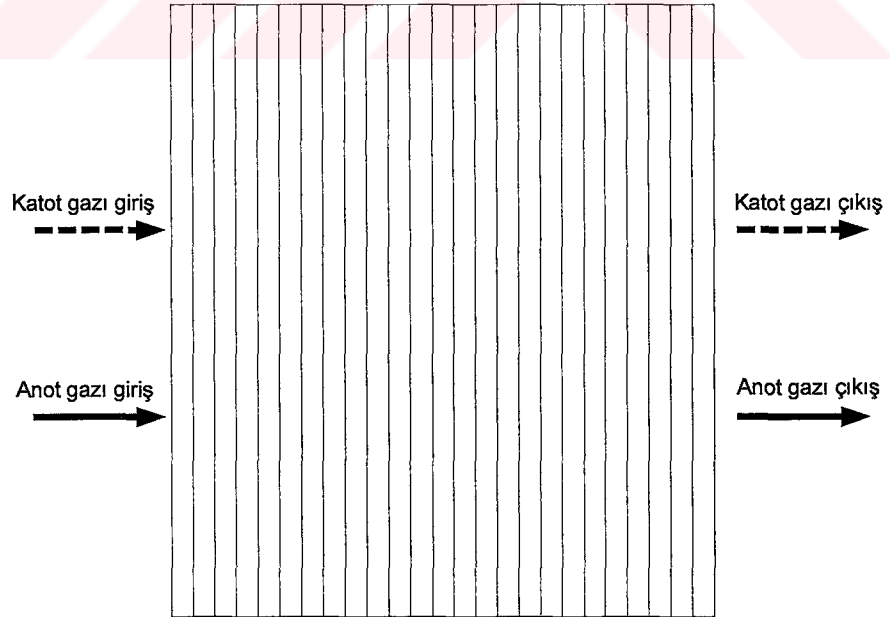
Bu sonuca göre yakıt pilinde 1 g/mol/saat debide kullanılan hidrojen, 53.605 (1/0.018655) amper akım üretilmesini sağlamaktadır. Dolayısıyla akım miktarının yakıt pilinin verimi üzerine bir etkisi yoktur. Çünkü üretilen elektrik enerjisi miktarı da $(i \times V)$, yakıt pilinde kullanılan yakıt enerjisinin miktarı da $(0.018655 \times i \times \lambda_{H_2})$ üretilen akım miktarı ile orantılıdır. Ancak akım yoğunluğu yakıt pilinin verimini etkilemektedir. Bu durum 2. bölümde açıklanmıştır. Geliştirilen model bu etkiyi göz önüne almaktadır. Sonuç olarak yakıt pilinin verimi, yakıt pilinin gerilimi ile orantılıdır. Bir yakıt pili hücresinin gerilimi, yüzey boyunca iletken paslanmaz çelik ayırıcı plakalar nedeniyle sabittir. Bu homojen gerilim yakıt pili verim kayıpları toplamı, akım yoğunluğu ve gaz kompozisyonuna bağlı olarak belirlenmektedir.

Yakıt pilinin çalışma gerilimi anot ve katot gazlarının bileşimiyle akım yoğunluğuna bağlıdır. Bu durum göz önüne alınarak yakıt pili, gaz bileşimleri ve akım yoğunluğunun sabit kabul edildiği bölgelere ayrılarak incelenmiştir. Modellemede yalnızca çıkıştaki gaz bileşimine dayanan hesaplamalar yapmak yerine elektrot yüzeyleri boyunca bileşim ve akım yoğunluğunda meydana gelen değişimleri göz önüne alınarak EKYP gerçeğe daha yakın modellenmiştir. Bu şekilde geliştirilen model, yakıt pili yüzeyi boyunca gerilim kayıpları, gaz bileşiminin değişimi, üretilen ısı ve akım yoğunluğunun dağılımını vermektedir. Yakıt pili hücresinin bölgelere ayrılması, Şekil 3.1 'de çapraz akış modeli için, Şekil 3.2'de paralel akış modeli için şematik olarak gösterilmektedir.

Yakıt pili model denklemlerinin her bölgede çözülebilmeleri için, sınır değerleri olarak yakıt hücresi çalışma geriliminin ve üretilcek toplam akım miktarının bilinmesi gereklidir. Toplam akım miktarı, kullanılan yakıt miktarına bağlıdır. Toplam akımın bulunabilmesi için beslenen yakıtın kullanım oranı tanımlanmış, ve bu değer üzerinden üretilebilecek toplam akım miktarı belirlenmiştir. Ancak yakıt pilinde elde edilen gerilim, birçok denklem ve parametreye bağlıdır. Bu denklem ve parametreler yakıt pilinde bölgeden bölgeye değişmektedir. Bu nedenle yakıt pilinin çalışma geriliminin bulunabilmesi için bir iterasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem gere, yakıt pilinin çalışma gerilimi için iki başlangıç değeri belirlenmiştir. Bu değerlere göre her bir bölgedeki gaz bileşimleri, kayıplar, akım yoğunlukları, su gaz değişim reaksiyonu dönüşümü göz önüne alınarak toplam akım miktarı bulunmuştur. Gerçek toplam akım değeri ile iterasyonda elde edilen toplam akım değeri arasındaki fark, belirli bir toleransın altına düşünceye kadar iterasyon ile yeni



Şekil 3.1 Çapraz akış modelinde yakıt pili hücresinin bölgelere ayrılması



Şekil 3.2 Paralel akış modelinde yakıt pili hücresinin bölgelere ayrılması

gerilim değerleri ile yeni toplam akım değerleri elde edilmiştir. Gerçek toplam akım değeri ile iterasyonda elde edilen toplam akım değeri arasındaki farkın toleransın altına dūřmesi, yakıt pilinin çalışma gerilimi bulunmuş olduğu anlamına gelmektedir. Bu bölümün bundan sonraki kısmında model denklemlerin nasıl türetildiği ve çözüldüğü anlatılacak, ardından proses simülasyon programında EKYP sistemi üzerine yapılan çalışmaların üzerinde durulacaktır.

Hangi tip olursa olsun, yakıt pillerinin çalışma gerilimleri akım yoğunluğu ile ters orantılıdır. Bir yüksek sıcaklık yakıt pili için tipik bir polarizasyon eğrisi şekil 2.8’de gösterilmiştir. İkinci bölümde anlatıldığı gibi yakıt pilinin çalışma gerilimi

$$V = E - \eta_{\text{nernst}} - R_{\text{toplam}} \times j \quad (3.2)$$

ifadesiyle açıklanabilir. Eşitlikteki V yakıt pili çıkış gerilimini, E elde edilebilecek maksimum reversible gerilimi, η_{nernst} Nernst kaybını, R_{toplam} ise anot, katot ve elektrolitten kaynaklanan kayıpların toplamını, j akım yoğunluğunu göstermektedir. Bu eşitlik yakıt pili içerisinde bütün noktalarda geçerlidir.

Yakıt pilinden elde edilebilecek maksimum tersinir gerilim yakıt pili net reaksiyonu olan hidrojenin yanma reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi değişiminden hesaplanmaktadır.

$$E = \frac{-\Delta g}{2F} \quad (3.3)$$

Gibbs serbest enerjisi ise standart basınçta (1 bar) ihmal edilebilecek düzeyde bir farkla enerjisi sıcaklığın lineer bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir [12].

$$-\Delta g = -242000 + 45,8T \quad (3.4)$$

Gibbs serbest enerjisi değeri reaktan ve ürünlerin kimyasal potansiyellerine bağlı olarak şu şekilde değişmektedir.

$$\Delta g = \Delta g^o + RT \ln \left(\frac{\alpha_{H_2,a} \cdot (\alpha_{O_2,k})^{1/2} \cdot \alpha_{CO_2,k}}{\alpha_{H_2O,a} \cdot \alpha_{CO_2,a}} \right) \quad (2.5)$$

Gazlar yüksek sıcaklıklarda (~650°C) ideal gaz olarak kabul edilirse, kimyasal potansiyeller kısmi basınçlar cinsinden ifade edilebilir.

$$\alpha_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0}, \alpha_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{P^0}, \alpha_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0} \quad (3.5)$$

Basınçlar bar cinsinden ifade edilirse, P^0 1 bara eşit olduğu için kimyasal potansiyeller bar biriminde kısmi basınçlara eşittir. Sonuçta kimyasal potansiyeller yerine, gazların kısmi basınçları yazılır ve eşitlik reaksiyonda üretilen yük miktarı olan $2F$ 'ye bölünürse denklem şu hale gelir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,a} \cdot (P_{O_2,k})^{1/2} \cdot P_{CO_2,k}}{P_{H_2O,a} \cdot P_{CO_2,a}} \right) \quad (2.1)$$

Bu Nernst eşitliğidir. Eşitlikteki son ifade Nernst kaybını, yakıt pili geriliminin, gazların kısmi basınçlarına ve sıcaklığa göre değişimini göstermektedir.

$$\eta_{nernst} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,a} \cdot (P_{O_2,k})^{1/2} \cdot P_{CO_2,k}}{P_{H_2O,a} \cdot P_{CO_2,a}} \right) \quad (3.6)$$

Eşitlik 3.2'de R_{toplam} olarak gösterilen, Nernst kaybı haricindeki gerilim kayıpları üç ana başlık altında toplanabilir. Bunlar anot, katot ve iç direnç kayıplarıdır.

$$R_{toplam} = R_{anot} + R_{katot} + R_{iç} \quad (3.7)$$

Anot ve katot kayıpları, elektrotlarda meydana gelen aktivasyon kayıpları ve kütle transfer ve derişim kayıplarının o elektrolit için toplamını ifade eder. Bu çalışmada, EKYP'nde performansın modellenmesi için yapılmış çalışmalar değerlendirilerek [9,14,15,16], uygun bulunan bir yaklaşım esas alınmıştır. [15]

Bu yaklaşıma göre katottan kaynaklanan gerilim kaybı, sıcaklık, basınç ve katot gazı olan CO_2 ve O_2 gazlarının kısmi basınçlarına ve katot ile elektrolit malzemesinin özelliklerine bağlı bazı parametrelere bağlıdır. Katot kaybı Arrhenius tipi şu eşitlikle ifade edilmektedir.

$$R_k = \left(C_1 \cdot e^{\Delta H_{C_1} / R.T} \times P_{O_2,k}^{-0.75} \times P_{CO_2,k}^{0.5} \right) + \left(C_2 \times e^{\Delta H_{C_2} / R.T} \times C_{CO_2,k}^{-1} \right) \quad (3.8)$$

Anottan kaynaklanan gerilim kaybı sıcaklık, basınç ve anot gazı olan hidrojenin kısmi basıncı ile anot ile elektrolitin özelliklerine bağlı bazı parametrelere bağlıdır. Bu kayıp şu şekilde ifade edilebilir.

$$R_a = C_a \times e^{\Delta H_a / R.T} \times P_{H_2}^{-0.5} \quad (3.9)$$

İç direnç kayıpları, elektrolitin iyonik iletkenliği ile ayırıcı plakanın elektriksel iletkenliğine bağlı bir parametreye bağlıdır. İç direnç kaybının da sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius tipi bir eşitlikle ifade edilmektedir.

$$R_{ic} = C_{ir} \cdot e^{\Delta H_{ir} / R.T} \quad (3.10)$$

Tablo 3.1.'de bu eşitliklerdeki parametrelerin (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ için değerleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Performans denklemleri parametrelerinin (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ için değerleri

	(LiNa)CO ₃ ⁻²	(LiK)CO ₃ ⁻²
C ₁	3,28 . 10 ⁻⁹	1,97 . 10 ⁻⁶
C ₂	3,39 . 10 ⁻⁶	2.2 . 10 ⁻³
C _a	2,04 . 10 ⁻³	1,39 . 10 ⁻⁶
C _{ir}	1,12 . 10 ⁻²	0,0128
ΔH _{c1}	132000	83400
ΔH _{c2}	67100	22800
ΔH _a	23700	77800
ΔH _{iç}	23000	25200

3.2 numaralı eşitlikte tanımlanan denge durumu, yakıt pili hücresindeki bütün bölgeler için sağlanmaktadır. Bu eşitlikte V yakıt pili gerilimidir ve yakıt pili yüzeyi boyunca sabittir. E, η_{nernst}, R (R_{anot}+R_{katot}+R_{iç}) ise yüzey boyunca değişmektedir. Bu değerlerin değişmesine bağlı olarak akım yoğunluğu yakıt pili yüzeyi boyunca değişecektir. Akım yoğunluğu, kayıpların yüksek olduğu yerde düşük, kayıpların düşük olduğu yerde ise yüksek olacaktır. Yakıt pili gerilimi ise bütün bölgeler için sabittir. Her bir bölge için akım yoğunluğu aşağıdaki eşitlikle bulunmuştur.

$$j = \frac{E - V - \eta_{nernst}}{R_{toplam}} \quad (3.11)$$

Burada j akım yoğunluğunu göstermektedir. Herhangi bir bölgedeki üretilen akım miktarı, o bölgedeki akım yoğunluğu ile bölgenin yüzey alanının çarpımına eşittir.

$$i = j \times A_{bölge} \quad (3.12)$$

Üretilen akım miktarı aynı zamanda, yakıt pili reaksiyonlarında tüketilen reaktanların miktarını göstermektedir.

$$\Delta F_{H_2,a} = -0,018655 \times i \quad (3.13)$$

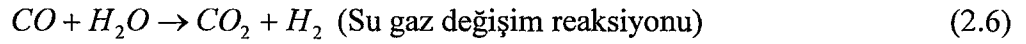
$$\Delta F_{CO_2,k} = -0,018655 \times i \quad (3.14)$$

$$\Delta F_{O_2,k} = -0,0093275 \times i \quad (3.15)$$

$$\Delta F_{H_2O,a} = 0,018655 \times i \quad (3.16)$$

$$\Delta F_{CO_2,a} = 0,018655 \times i \quad (3.17)$$

Su gaz değişim reaksiyonu EKYP'nin anot katalizörü olan Ni üzerinde hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. H₂, CO₂, H₂O ve CO gazlarını içeren anot gaz karışımının yakıt pili yüzeyi boyunca, bu reaksiyona göre denge bileşimin de bulunacağı kabul edilmiştir. Buna göre her bölge için su gaz değişim reaksiyonunun denge bileşimi hesaplanmıştır.



Anot gaz karışımı içerisinde, hidrojen miktarının azalması, su ve karbondioksit miktarının artması su gaz değişim reaksiyonunun dengeden ayrılmasına neden olur. Modelde bu reaksiyonun tekrar dengeye gelmesinde gerçekleşecek dönüşüm miktarı belirlenerek anot gaz debileri değiştirilmiştir.

Su gaz değişim reaksiyonunun denge sabiti (K_p), kısmi basınçlar cinsinden şu şekilde ifade edilebilir.

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \times P_{H_2}}{P_{CO} \times P_{H_2O}} \quad (3.18)$$

Denge sabitinin, sıcaklığa bağımlılığı şu denklemle ifade edilebilir. [12]

$$\ln(K_p) = \frac{4276}{T} - 3.961 \quad (3.19)$$

Dönüşüm miktarının bulunabilmesi için, bir dönüşüm miktarı tanımlanmış ve denge denklemini çözülmüştür:

$$K_p = \frac{(P_{CO_2} + x)(P_{H_2} + x)}{(P_{CO} - x)(P_{H_2O} - x)} \quad (3.20)$$

Gazların kısmi basınçları, $P_n = \frac{F_n}{F_T} \times P_T$ ifadesine eşittir. Bu ifadede P_T ve F_T toplam basınç ve akış debisini, P_n ve F_n ise kısmi basınç ve molar debiyi göstermektedir.

Bütün gazlar için F_T ve P_T büyüklükleri aynıdır. Gerekli sadeleştirmeler yapıldığında gazların kısmi basınçları yerine molar debilerini kullanmanın mümkün olduğu görülecektir. İşlem kolaylığı açısından bu denklemin çözümünde gazların molar debileri kullanılmıştır.

$$(1 - K_p)x^2 + [F_{H_2} + F_{CO_2} + K_p(F_{CO} + F_{H_2O})]x + [(F_{CO_2} \cdot F_{H_2}) - (F_{CO} \cdot F_{H_2O})K_p] = 0 \quad (3.21)$$

3.21 numaralı denklemin iki kökünden uygun olanı seçilerek, gazların molar debileri aşağıdaki şekilde değiştirilmiştir.

$$F_{H_2} = F_{H_2} + x \quad (3.22)$$

$$F_{CO_2} = F_{CO_2} + x \quad (3.23)$$

$$F_{CO} = F_{CO} - x \quad (3.24)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O} - x \quad (3.25)$$

Bu denklemlerin çözülmesiyle, göz önüne alınan bölgenin çıkış bileşimi, diğer bölgelerin giriş bileşimleri ve debileri elde hesaplanmıştır. Tez çalışmasında yakıt pillerinde en fazla kullanılan iki gaz dağıtım modeli olan, anot ve katot gazlarının paralel ve çapraz akışları incelenmiştir. Paralel akışta anot ve katot gazları aynı yönde hareket ettikleri için, bölgelerin giriş ve çıkışlarının tanımlanmaları nispeten kolaydır. Bir bölgenin anot ve katot çıkış gaz bileşimi aynı zamanda, komşu bölgenin anot ve katot giriş bileşimi olacaktır. Ancak çapraz akış modelinde, bir bölgenin anot ve katot çıkış bileşimleri iki farklı hücrenin anot ve katot giriş bileşimleri olacaklardır. Bu yüzden çapraz akışta, her bölgenin anot ve katot gaz bileşimlerinin saklanarak, doğru bölgenin giriş bileşimi olarak kullanılması gerekmektedir. Bu ise yazılan kodun hacmini hayli artırmaktadır. Çapraz akış için yazılmış olan program kodu EK 1’de verilmiştir.

Yakıt pilinin herhangi bir bölgesinde üretilen elektrik enerjisi miktarı, yakıt pili homojen gerilimi ile söz konusu bölgede elde edilen akımın çarpımına eşittir.

$$W_e = V \times i \quad (3.26)$$

Yakıt pili hücresinde üretilen toplam elektrik miktarı ise, bütün bölgelerde üretilen elektrik enerjilerinin toplamına eşittir.

$$W_{e,top} = \sum W_{e,n} \quad (3.27)$$

Yakıt pilinde üretilen ısınnın ise iki kaynağı vardır. Birincisi yakıt pilindeki elektrokimyasal reaksiyonlar, ikincisi ise su gaz değişim reaksiyonudur.

Yakıt pili reaksiyonlarında kullanılan hidrojenin toplam alt ısı değeri miktarının, elektrik üretiminde kullanılmayan kısmı, ısıya dönüşecektir. Üretilen ısı aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir.

$$Q_{yp} = \lambda_{H_2} - W_e \quad (3.28)$$

Yakıt pilinde üretilen ısınnın ikinci kaynağı ise su gaz değişim reaksiyonudur. Su gaz değişim reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Bu reaksiyon sırasında üretilen ısı miktarının bulunabilmesi için, reaksiyonda yer alan her bir bileşenin entalpilerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini veren bağıntılar kullanılmıştır. Bu bileşenlerin entalpilerinin sıcaklıkla değişimi aşağıda verilmiştir.

$$\Delta H_{H_2} = -9435 + 30.17T \quad (3.29)$$

$$\Delta H_{CO} = -121704 + 32.93T \quad (3.30)$$

$$\Delta H_{CO_2} = -413856 + 53.93T \quad (3.31)$$

$$\Delta H_{H_2O} = -256555 + 40.87T \quad (3.32)$$

$$\Delta H_{net} = -45032 + 10.3T \quad (3.33)$$

Burada ΔH_{net} reaksiyonun molar net entalpi değişimini göstermektedir. Dönüşüme bağlı olarak, reaksiyonda üretilen ve tüketilen bileşenlerin entalpi değerlerinden hareketle reaksiyon sırasında ortaya çıkan ısı miktarı aşağıdaki bağıntıyla bulunmuştur.

$$Q_r = x\Delta H_{net} \quad (3.34)$$

Burada x reaksiyonun CO bileşenine göre dönüşüm miktarıdır. Yakıt pilinde üretilen toplam ısı miktarı, pili oluşturan bölgelerde üretilen ısı miktarlarının toplamına eşittir.

$$Q_{top} = \sum Q_{r,n} \quad (3.35)$$

Yakıt pilinin veriminin hesaplanması, üretilen toplam elektrik enerjisi miktarının yakıt piline beslenen yakıt gazlarının (hidrojen, karbon monoksit) alt ısı değerleri toplamına bölünerek hesaplanmıştır.

$$\eta_{YP} = \frac{\sum E_e}{\sum \lambda_{yakit}} \quad (3.36)$$

Model denklemleri, Visual Basic'te yazılmış bir program kodu kullanılarak çözülmüştür. Yazılmış olan program kodu, programın kullanıcı ara yüzü sırasıyla EK 1 ve EK A'de verilmiştir. Programlama dili olarak Visual Basic'in tercih edilmesinin nedeni, ASPEN HYSYS 3.2 proses simülasyon programında, kullanıcı tanımlı unit operasyonlar için bu dile uygun WinWrap tabanlı bir dil kullanılmasıdır.

3.2 EKYP Sistem Simülasyonu

Bu çalışmada yakıt olarak dizeli kullanan 230 kW gücündeki bir EKYP elektrik üretim sisteminin simülasyonu yapılmıştır. Simülasyon için ASPEN HYSYS 3.2 proses simülasyon programı kullanılmıştır. Sistem temel olarak iki alt sistemden oluşmaktadır:

1. Yakıt dönüştürme alt sistemi
2. Yakıt pili alt sistemi

ASPEN HYSYS 3.2' de yapılmış olan EKYP sistemi simülasyonun proses akış diyagramı EK B'de verilmiştir.

Simülasyonda Peng-Robinson hal denklemleri (EOS) fiziksel ve taşınım özelliklerinin hesaplanması için kullanılmıştır. HYSYS'te Peng-Robinson hal denklemlerinin kullanılması halinde gerçeğe daha yakın sonuçların elde edilebileceği belirtilmektedir. [18]

3.2.1 Yakıt Dönüştürme Alt Sistemi

Yakıt dönüştürme sisteminin amacı, yakıt olarak kullanılan dizelin, EKYP'de kullanılabilecek nitelikteki, yani hidrojen, karbon monoksit zengin ve kükürtten bir gaz karışımına dönüştürülmesidir.

Dizel birçok farklı hidrokarbondan oluşan kompleks bir karışımdır. Genellikle ASTM standartlarıyla karakterize edilmektedir. Simülasyon çalışmasında, normal parafinler, alkillenmiş benzenler ve alkillenmiş naftalenlerden oluşan bir karışım, dizeli simüle etmek için kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan karışımı oluşturan maddelerin bir listesi Tablo 3.2'de görülmektedir. Bu gaz karışımı oluşum ısısı,

gibbs serbest enerjisi ve distilasyon eğrisi bakımlarından dizele benzer özellikler göstermektedir.

Tablo 3.2 Simülasyonda dizel bileşimini temsil etmek için kullanılan karışım

Bileşik	Mol fraksiyonu
n-dekan	0.029
n-C13	0.100
n-C16	0.180
n-C19	0.150
n-C24	0.033
n-C14	0.147
n-C15	0.063
1-Tetradeken	0.020
Fenil-CC6	0.031
n-Oktıl BZ	0.073
Fenantren	0.002
1P naftalen	0.057
DiBenzo tifen	0.078
Floren	0.039

Yakıt dönüştürme sistemi hidrodesulfürizasyon reaktörü (HDS), çinko oksit (ZnO) yatak ve ototermal dönüşüm reaktöründen (OTD), pompa, kompresör, ısı değiştiricilerden oluşmaktadır. Pompalar, sisteme beslenen dizel ve suyun basınçlarının sistemin çalışma basıncına yükseltilmesi için kullanılmaktadır. Kompresör ise havanın basınçlandırılmasında kullanılmaktadır.

Yakıt pili ve OTD katalizörleri kükürte karşı hassastırlar. HDS reaktörü yakıtın içermekte olduğu kükürtün uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Bu reaktörde yakıtın içerdiği kükürtlü bileşikler aşağıdaki reaksiyonlara göre hidrojen ile reaksiyona girerek hidrojen kükürte (H₂S) dönüşmektedir.



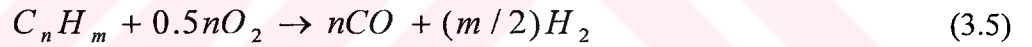
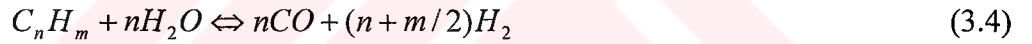
Bu proses için gerekli olan hidrojen yakıt dönüştürücüyü terkeden hidrojen zengin gaz karışımının bir kısmının saflaştırılmasıyla veya suyun elektrolizi yolu ile sağlanabilir. Simülasyon çalışmasında HDS reaktörü olarak bir dönüşüm (“conversion”) reaktörü tanımlanmıştır. Bu reaktöre, kükürtlü bileşiklerin % 100 oranında H₂S’e dönüşmesi için gerekli olan sitokiyometrik hidrojen miktarının %20 fazlası beslenmiştir. Kükürtlü bileşiklerin % 100 oranında H₂S’e dönüştüğü varsayılmıştır.

ZnO yatak, HDS reaktörünü terkeden gazın içerdiği H₂S’in tutulması için kullanılmıştır. H₂S aşağıdaki denkleme göre uzaklaştırılmaktadır.



Simülasyonda bu adsorbent yatak için bir komponent ayırıcı kullanılarak, üretilen H₂S ana akımdan uzaklaştırılmıştır.

Kükürtten arındırılmış dizel, su ve hava bir karıştırıcıda karıştırılarak OTD’ye beslenmiştir. OTD sentez gazı üretiminde 1950’li yıllardan beri kullanılan ticarileşmiş bir prostestir. OTD reaktöründe, beslenen hidrokarbon tipine göre, aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Bu reaksiyonlardan 3.5 ve 3.9 endotermik, diğer reaksiyonlarsa ekzotermiktir. Reaktörde hidrokarbonlar, su buharı ve oksijen ile reaksiyona girerek sentez gazına dönüşmektedirler. Bu reaktöre ısı verilmesi veya uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Çünkü endotermik su buharı dönüşüm reaksiyonu için gerekli olan ısı oksijen ile gerçekleşen yanma reaksiyonlarından karşılanır. Bu nedenle bu reaktöre Ototermal Dönüşüm Reaktörü (OTD) adı verilmektedir. Reaktördeki su buharı/ karbon ve oksijen/karbon oranlarına göre reaksiyonun çıkış sıcaklığı ve çıkış gaz bileşimi belirlenir.[19] Bu çalışmada su buharı /karbon oranı olarak 3,5 ve oksijen /karbon oranı olarak ise 0,4 kullanılmıştır. OTD’deki kullanılacak su ve hava debileri bir

HYSYS kontrol elemanı kullanılarak, su buharı/karbon ve oksijen/karbon oranlarına bağlı olarak ayarlanmıştır.

Dizelin OTD'deki reaksiyon kinetiği tam olarak bilinmediği için, simülasyon çalışmasında reaktör bir Gibbs reaktörü olarak tanımlanmıştır. HYSYS programındaki Gibbs reaktörleri, çıkış akımının toplam Gibbs serbest enerjisini minimize eden bir çıkış denge bileşimi vermektedir.

3.2.2 Yakıt Pili Alt Sistemi

Yakıt pili alt sistemi, ergimiş karbonatlı yakıt pili, ısı değiştiriciler, kompresör ve brülörden oluşmaktadır. EKYP, HYSYS içerisinde kullanıcı tanımlı bir unit operasyon olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada, 230 kW elektriksel gücün elde edilebilmesi için sahip 250 yakıt pili hücresi seri bağlanarak, anot ve katot besleme gazları bu hücelere eşit olarak dağıtıldı. Böylece bu büyüklükte gücün elde edilmesi için gerekli, tek yakıt pili hücresi ile sağlanamayacak yüzey alanları sağlanmıştır. Unit operasyonda kullanılan program kodu, modelleme çalışmasında oluşturulan Visual Basic kodunda gerekli değişikliklerin yapılması ile oluşturulmuştur. Bu program kodu EK 2'de verilmiştir.

EKYP'de yakıt dönüştürme sisteminde oluşturulan gaz karışımı anoda beslenmektedir. Taze hava ve brülör çıkışı akımı karışımı ise katot besleme gazı olarak kullanılmaktadır.

Anot ve katottaki elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda, yakıt pilinde elektrik ve ısı üretilmektedir. Anodu terk eden gaz, oksijence zengin olan katodu terk eden gazın bir kısmı ile karıştırılarak brülörde yakılmaktadır. Anot çıkış gazının yakılmasının sistem açısından 3 avantajı bulunmaktadır.

- Katodun CO₂ ihtiyacı karşılanmaktadır. Katot gazında kullanılmayan CO₂ ve anodu terk eden gazdaki CO'ın yakılması ile elde edilen CO₂ tek bir akımda birleştirilerek, katoda geri beslenmektedir.
- Anot çıkış gazında kullanılmamış hidrojen ve CO yakılarak, bu gazlardan ek ısı enerjisi elde edilmektedir.
- Brülörden çıkan sıcak gaz karışımı taze hava ile karıştırılarak, bu taze havanın ön ısıtılmasını sağlar.

Yüksek sıcaklıktaki katot çıkış gazlarının, brülörde kullanılmayan kısmı, yakıt dönüştürme sisteminde giriş akımlarının ısıtılmasında kullanılmaktadır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Bölüm 3'te anlatılanlar çerçevesinde EKYP modellemesi ve bir EKYP sisteminin simülasyonu yapılmıştır. Geliştirilen model kullanılarak, çeşitli parametrelerin yakıt pilinin çalışma etkinliğine (performansına) olan etkisi sistematik bir şekilde incelenmiştir. Parametre olarak

- çalışma sıcaklığı,
- çalışma basıncı,
- akım yoğunluğu (yüzey alanı),
- yakıt kullanım oranı,
- gaz dağıtım şekli,
- elektrolit malzemesi

seçilmiştir.

Çalışmada, elektrolit malzemesi olarak LiNa ve LiK karbonatlar olmak üzere, iki farklı malzeme göz önüne alınmış ve her iki elektrolit için de yakıt pilinin polarizasyon eğrileri türetilmiştir. Elektrolitlerde ortaya çıkan kayıpların değişimi anot, katot ve iç direnç kayıplarına bağlı olarak incelenmiş ve bunun olası nedenleri üzerinde durulmuştur.

Çalışma sıcaklığı ve basıncının yakıt pilinin performansı üzerine etkisi incelenmiştir.

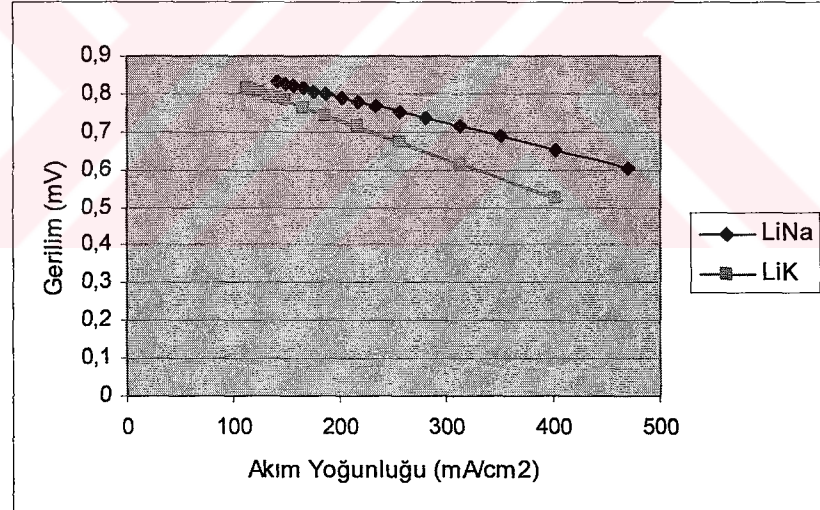
Yine bu çalışma çerçevesinde, anoda beslenen gaz karışımının yakıt pili içerisinde kullanılma oranının ve yakıt pili gaz dağıtım şeklinin yakıt pili performansı üzerine olan etkisi incelenmiştir.

Çalışmanın diğer bir parçası da, yakıt dönüştürme sistemi ile EKYP' den oluşan entegre bir sistem için ASPEN HYSYS 3.2 Proses Simülasyon Programı kullanılarak yapılan simülasyon çalışmasıdır. Göz önüne alınan yakıt dönüştürme sisteminde dizel, yakıt pilinde kullanılacak gaz karışımına dönüştürülmektedir. Bu simülasyon çalışmasını gerçekleştirmek için, daha önce EKYP için yazılmış olan kod

bu simülasyon programına uygun olan dile çevrilerek bu programa yerleştirilmiştir. Böylece, pil simülasyon programına yeni bir unit operasyon olarak eklenmiştir. Yine simülasyon programı kullanılarak yakıt pili sisteminin verimi incelenmiştir.

4.1 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pilinin Polarizasyon Eğrisi

Yakıt pillerinin karakterizasyonunda kullanılan en önemli araçlardan birisi polarizasyon eğrileridir. Yakıt pillerinin performans eğrileri olarak da adlandırılan bu eğriler, yakıt pilinde gerilimin ortalama akım yoğunluğuna bağlı olarak değişimini göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi, bu çalışmada elektrolit malzemesi olarak $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ ve $(\text{LiK})\text{CO}_3$ incelenmiştir. Modelleme çalışmasında her iki elektrolit için yakıt pilinin polarizasyon eğrileri türetilmiştir. Bu eğrileri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Polarizasyon eğrileri, akım yoğunluğu veya yüzey alanının pilin verimine olan etkisi konusunda ip uçları vermektedir. Polarizasyon eğrilerinin incelenmesi ile akım yoğunluğunun veya yüzey alanının EKYP verimine etkisi incelenmiştir denilebilir.



Şekil 4.1 EKYP’de $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ ve $(\text{LiK})\text{CO}_3$ elektrolitli hücrelerin polarizasyon eğrileri

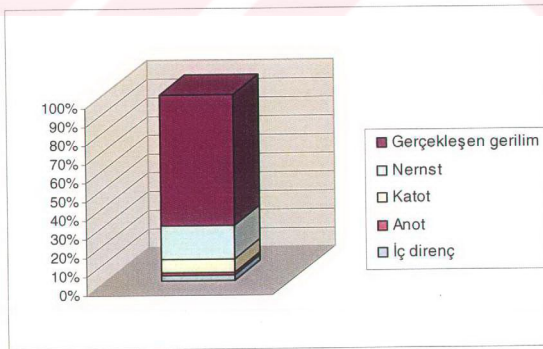
Diğer yakıt pili tiplerinde olduğu gibi, EKYP’lerde de ortalama akım yoğunluğunun artması ile yakıt pili çalışma gerilimi düşmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü yakıt pillerinde gerçekleşen anot, katot ve elektrolit kayıplarının, çalışma gerilimine etkileri akım yoğunluğu ile orantılıdır. Bölüm 2’de anlatıldığı gibi yakıt pili çalışma gerilimi şu denklem ile ifade edilmektedir.

$$V = E - \eta_{\text{Nernst}} - (R_{\text{anot}} + R_{\text{katot}} + R_{\text{içdirenç}}) \times j \quad (4.1)$$

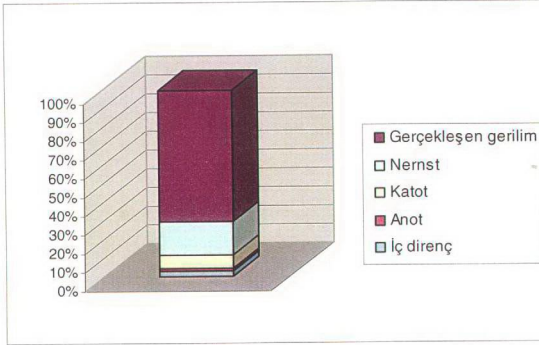
Bu çalışmada göz önüne alınan operasyon koşullarında yakıt pillerinin çalışma gerilimi (LiNa)CO₃ elektrolitli piller için 600-830 mV aralığında, (LiK)CO₃ piller için ise 500-810 mV aralığında değişmektedir. Aynı akım yoğunlukları değerlerinde, (LiNa)CO₃ elektrolitli piller için daha yüksek gerilimlerin elde edilmesi, bu pillerin verimlerinin, (LiK)CO₃ elektrolitli pillere kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Akım yoğunluğu arttıkça kayıplar artmakta ve dolayısıyla verim düşmektedir. Akım yoğunluğu birim alan başına düşen akım miktarıdır ve akımın yüzey alanına bölünmesiyle bulunur. Bir yakıt pilinin yüzey alanı artırıldığında akım yoğunluğu düşecek ve verim artacaktır. Fakat büyük yüzey alanları, daha yüksek yatırım maliyetleri ve daha büyük hacimler gerektirmektedir. Bu nedenle, yakıt pillerinin kullanım alanları da dikkate alınarak, maliyet, hacim ve verim arasında bir optimizasyonun yapılması gerekmektedir.

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te, yakıt pili kayıplarının etkileri ayrı ayrı (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ hücreler için görülmektedir. Şekilde % 100 ideal tersinir gerilimi anot, katot, iç direnç ve Nernst, bu isimlerle adlandırılan kayıpların neden oldukları gerilim düşüşünü ve gerçekleşen gerilim ise kayıpların tersinir gerilimden çıkarılması ile elde edilen gerilimi göstermektedir. Bu grafikler, yakıt pilinin 140 mA/cm² ortalama akım yoğunluğunda çalışmasına göre elde edilmiştir.



Şekil 4.2 (LiNa)CO₃ elektrolitli EKYP'de çeşitli kayıpların hücreler için dağılımı



Şekil 4.3 (LiK)CO₃ elektrolitli EKYP’de çeşitli kayıpların hücreler için dağılımı

(LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerin iç direnç kayıpları daha düşüktür. İç direnç kayıpları elektrolitin karbonat iyonu geçişine gösterdiği dirençtir. Bunun sebebi (LiNa)CO₃ hücrelerinin iyonik iletkenliklerinin (LiK)CO₃ hücrelerine göre daha yüksek olmasıdır. (LiNa)CO₃’un iyonik iletkenliği 2.40/Ωcm, (LiNa)CO₃’un iyonik iletkenliği ise 1.65/Ωcm’dir

Anot ve katot kayıpları ise bu elektrotlarda gerçekleşen reaksiyondan kaynaklanan aktivasyon kayıpları ile kütle transferi ve derişim kayıplarından oluşmaktadır. Anot ve katot kayıplarıyla elektrotlarda gerçekleşen reaksiyonların mekanizması arasındaki ilişki tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak (LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerinde katot kayıplarının daha düşük olması, karbondioksit çözünürlüğünün daha yüksek olmasına bağlanmaktadır. (LiK)CO₃ elektrolitli hücrelerin oksijen çözünürlüğü daha yüksektir. Fakat katot polarizasyonunda etkin olan parametre oksijenin değil, karbondioksitin çözünürlüğüdür. [15]

Çalışma ömrü ve dayanıklılık açısından karşılaştırdıklarında, (LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerin (LiK)CO₃ elektrolitli hücrelere kıyasla daha üstün oldukları belirtilmektedir.[9] Bunun nedeni (LiNa)CO₃ elektrolitlerde buharlaşmayla gerçekleşen elektrolit kaybının daha yavaş olmasıdır. (LiNa)CO₃’lu hücrelerin çalışma ömrünü olumlu etkileyen diğer bir etmen ise, bu elektrolitlerin bazik karakterlerinden dolayı katottaki NiO’in elektrolitte daha yavaş çözünmesidir. NiO’in yavaş çözünmesi, sistemde meydana gelen kısa devre olayının daha yavaş gerçekleşmesi demektir. Bu da pilin ömrünü uzatmaktadır.

4.2 Sıcaklığın Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Performansına Etkisi

Temel termodinamik hesaplamalar, yakıt pili çalışma geriliminin dolayısıyla da yakıt pili veriminin, sıcaklığın artması ile yükseleceğini göstermektedir. Bunun nedeni Gibbs serbest enerjisi ile su gaz değişim reaksiyonunun denge bileşimindeki değişimlerdir. Yakıt pilinin tersinir maksimum çalışma gerilimi Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve Gibbs serbest enerjisi ise sıcaklığın artması ile azalmaktadır.

Karbon monoksitle su buharı arasında gerçekleşen ve hidrojenin üretildiği reaksiyon (su gaz değişim reaksiyonu) ekzotermik bir reaksiyondur. Sıcaklık yükselmesi ile reaksiyonun denge noktası değişerek, hidrojen ve karbondioksit derişiminin azalması yönüne kaymaktadır. Bu da Nernst eşitliğine göre yakıt pili geriliminin düşmesine neden olur. Tablo 4.1’de, su gaz değişim reaksiyonunun denge sabiti ve denge bileşiminin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.

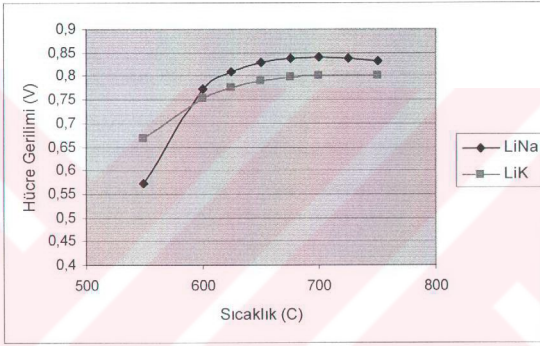
Tablo 4.1 Su gaz değişim reaksiyonu denge molar bileşiminin sıcaklıkla değişimi

	Giriş Bileşimi	Sıcaklık (°C)		
		550	650	750
Hidrojen (%)	26.7	28.40	26.76	25.54
CO (%)	4.4	3.03	4.34	5.57
CO₂ (%)	10.7	12.10	10.76	9.54
H₂O (%)	34.0	32.58	33.90	35.13
Diğer gazlar (%)	24.2	24.20	24.20	24.20
K_{reaksiyon}	-	3.437	1.957	1.245
Toplam Debi (kmol/saat)	22.5	22.5	22.5	22.5

Tabloda gösterilen giriş bileşimi, EKYP sistem simülasyonu sonucunda elde edilen anot gazı giriş bileşimidir. Bu tabloda gösterilen bileşim sonuçlar ve değerlendirme bölümünde esas alınan EKYP anot giriş bileşimidir.

Ancak gerçek çalışma koşullarında, yakıt pilinin veriminin sıcaklıkla değişiminde daha etkin rol oynayan parametreler katot ve iç direnç kayıplarıdır. Sıcaklığın artmasıyla katot ve iç direnç kayıpları azalmaktadır.

Sıcaklığın yükselmesine paralel olarak elektrolitin iyonik iletkenliği artmakta ve iç direnç kayıpları azalmaktadır. Bunun yanı sıra katot kayıplarında da önemli bir düşme meydana gelmektedir. Bu düşüşün bir nedeni de katot reaksiyonlarının daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir. Elektrolitteki karbondioksit çözünürlüğünün artması da katot kayıplarının azalmasının diğer bir nedeni olarak gösterilmektedir. Anot kayıplarında ise sıcaklık değişikliklerinin önemli bir etkisi yoktur.



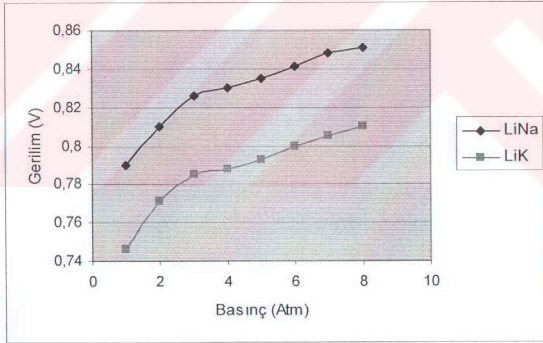
Şekil 4.4 (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ elektrolitli EKYP hücrelerin gerilimlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.4'te (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ elektrolitli hücrelerde gerilimin sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ elektrolitli yakıt pilleri karşılaştırıldığında yakıt pillerinin normal çalışma sıcaklığı aralığında (600-700°C) (LiNa)CO₃ elektrolitli yakıt pillerinin daha yüksek gerilimlerde çalıştıkları görülmektedir. Ancak 575°C ve altındaki sıcaklıklarda (LiK)CO₃ elektrolitli hücrelerin daha verimli çalıştıkları görülmektedir. Sıcaklığın düşmesine paralel olarak oksijenin elektrolit malzemesindeki çözünürlüğünün düştüğü bilinmektedir. Düşük sıcaklıklarda (LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerde oksijen çözünürlüğü, (LiK)CO₃ elektrolitli hücelere kıyasla daha hızlı bir şekilde düşmektedir. Sonuç olarak, (LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerin gerilimlerinin daha fazla düşmesi, bu hücrelerde oksijen çözünürlüğünün daha fazla düşmesine bağlanabilir. [15,17]

EKYP'lerin optimum çalışma sıcaklığı 650 °C olarak kabul edilebilir. Bu sıcaklığın altında çalışma gerilimi hızla düşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise çalışma gerilimindeki yükselme çok düşüktür. EKYP çalışma sıcaklığına karar verilirken, sıcaklığın, pilin verimine olan etkisinin yanı sıra yaşama süresine etkisinin de göz önüne alınması gerekmektedir. Bu tip yakıt pillerinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel maliyetlerin yüksek olmasının yanında çalışma ömürlerinin ticari olarak kabul edilebilir sürelerle (~40,000 saat) çıkarılamamasıdır. Elektrolit buharlaşması, ayırıcı plakaların korozyonu gibi yaşama süresini olumsuz yönde etkileyen olaylar da 650 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir.

4.3 Basıncın Ergimiş Karbonatlı Yakıt Piliinin Performansına Etkisi

Şekil 4.5'te (LiNa)CO₃ ve (LiK)CO₃ elektrolitli piller için çalışma basıncındaki değişimin, gerilime olan etkisi görülmektedir. Basıncın artması ile her iki elektroliti kullanan yakıt pilleri için de çalışma gerilimi artmaktadır. İncelenen basınç aralığında (LiNa)CO₃ elektrolitli hücrelerin çalışma gerilimleri (LiK)CO₃ elektrolitli hücrelere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili çalışma geriliminin basınçla değişmesi

Yakıt pilinin performansını etkileyen önemli parametrelerden birisi de çalışma basıncıdır. Basıncın yükselmesi, EKYP'lerinin verimlerinin artmasına yol açar. Bu durum başlıca iki nedenden kaynaklanmaktadır:

- Nernst kayıplarının azalması
- Anot, katot ve iç direnç kayıplarının azalması

Gibbs serbest enerjisi, Nernst eşitliği ile anlaşılabilceği üzere, basınç yükselmesine bağlı olarak artmaktadır. Nernst eşitliği aynı sıcaklıkta P_1 ve P_2 gibi farklı iki basınç için yazılır ve birbirinden çıkarılırsa, basınç değişikliği sonucunda yakıt pili geriliminde meydana gelecek olan değişikliği gösteren aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (4.2)$$

Bu denkleme göre 650°C'da basıncın beş katına çıkarılması durumunda çalışma geriliminde 32 mV'luk bir değişim meydana gelir. Ancak gerçekte, gerilimdeki değişme çok daha fazladır. Bunun nedeni anot, katot ve iç direnç kayıplarının azalmasıdır.

Basıncın yükselmesi, karbondioksit ve oksijenin kısmi basınçlarının yükselmesine, bu gazların elektrolitlerdeki çözünürlüklerinin artmasına, dolayısıyla kayıpların düşmesine yol açacaktır. Bunun yanı sıra basınçtaki yükselme kütle transferi hızını da artırarak kütle transfer ve derişim kayıplarının azalmasını sağlayacaktır. Bu anot ve katot kayıplarının azalmasının ikinci nedenidir. Bunlara ek olarak iç direnç kayıpları da basınçla azalmaktadır.

Su gaz değişim reaksiyonunda, reaktan ve ürünlerin molar miktarları eşit olduğu için basınç değişikliğinin, bu reaksiyon üzerine herhangi bir etkisi yoktur.

Çalışma basıncı, yakıt pillerinin gaz türbinleriyle entegre edildiği sistemlerin çalışması açısından da büyük önem taşımaktadır. Bu tip sistemlerde yakıt pilini terk eden sıcak gazlar bir gaz türbinine gönderilerek, ek bir elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Fakat bunun için yakıt pilinin yüksek basınçlarda çalışması gerekmektedir.

Basınç artışı yakıt pili performansında önemli bir artış sağlamasına rağmen yakıt pili maliyetini ve yaşama süresini olumsuz bir şekilde etkilemektedir.

Bölüm 2'de de belirtildiği gibi, EKYP'lerin çalışma ömrünü etkileyen en önemli olaylardan birisi, NiO'in elektrolit içinde çözünmesi ve yakıt hücresinde kısa devreye neden olmasıdır. Nikelin çözünmesi, CO₂'in kısmi basıncının artmasıyla yakından ilgilidir ve CO₂ kısmi basıncı arttıkça, bu süreç hızlanmaktadır. Basıncın artması, CO₂'in elektrolitteki çözünürlüğünü arttırmakta ve dolayısıyla sistemde kısa devre riskini arttırmaktadır.

Yüksek basınçlarda gerçekleştirilen çalışmalarda, anot ve katot arasında basınç farkının ortaya çıkması riskide büyümektedir. Elektrotlar arasındaki basınç farkı hem elektrot üzerinden gaz geçmesine neden olabilir, hem de kırılğan bir malzeme olan LiAlO_2 matriksin kırılmasına yol açabilir.

Yakıt piline beslenen gazların basınçlarının, yakıt pili çalışma basıncına yükseltilmesi sistemin işletme maliyetini olumsuz etkilemektedir. Bununla beraber yüksek basınçta çalışan bir EKYP'nin gaz kaçaklarının önlenmesi için basınçlandırılmış bir tank içine yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu da maliyeti artırıcı bir başka faktördür. Bu yüzden performans artışı sağlasa bile, düşük kapasitelerdeki sistemlerin yüksek basınçlarda çalıştırılmaları ekonomik açıdan anlamsız görülmektedir.

4.4 Yakıt Kullanım Oranının Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pillerinin Performansına Etkisi

Anoda beslenen gaz karışımı elektrot yüzeyi boyunca akarken, karışımdaki hidrojenin bir kısmı yakıt pili reaksiyonlarıyla tüketilmektedir. Tüketilmeyen hidrojen ise kullanılmadan yakıt pilini terkeder. Dolayısıyla akış yönünde anoda beslenen gaz karışımının hidrojen derişimi yakıt pili yüzeyi boyunca düşer. Hidrojen tükettikçe, anot gaz karışımında yer alan karbon monoksit, su buharı ile reaksiyona girerek (su gaz değişim reaksiyonu) hidrojene dönüşür. Eğer hidrojenin büyük bölümü yakıt pili içerisinde tüketilirse, yakıt pili çıkış gazları, büyük oranlarda CO_2 ve su buharından oluşmaya başlar. $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ elektrolitli EKYP'lerde, anotta ve katotta gaz debilerinin yüzey boyunca değişimleri EK C'de verilmiştir.

Nernst eşitliğine göre yakıt pili gerilimi aşağıdaki formda gösterilebilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2,a} (P_{O_2,k})^{1/2} P_{CO_2,k}}{P_{H_2O,a} P_{CO_2,a}} \right) \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte diğer değişkenlerin sabit tutularak hidrojenin kısmi basıncı P_1 'den P_2 'ye yükseltilirse yakıt pili gerilimindeki değişiklik

$$\Delta E = \frac{R.T}{2.F} \ln \left(\frac{P_{H_2,2}}{P_{H_2,1}} \right) \quad (4.3)$$

olur.

Hidrojenin tüketilmesi nedeniyle, hidrojenin kısmi basıncı düşmekte ve ΔE her zaman negatif olmaktadır.

Gerilimdeki bu düşüş, yakıt pilinin Nernst kaybının artmasından kaynaklanmaktadır. Esasında hücre boyunca gerilim sabit kaldığı için, kayıpların değişimine göre akım yoğunluğu değişmektedir. Yakıt pilinin gerilimi ise kayıpların yakıt pili bütün yüzeyi üzerinde toplam büyüklüğüne göre ortaya çıkar. Akım yoğunluğunun ve kayıpların $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ elektrolitli hücrelerde yakıt pili yüzeyi boyunca değişimi sırasıyla EK Ç ve EK D’de verilmiştir.

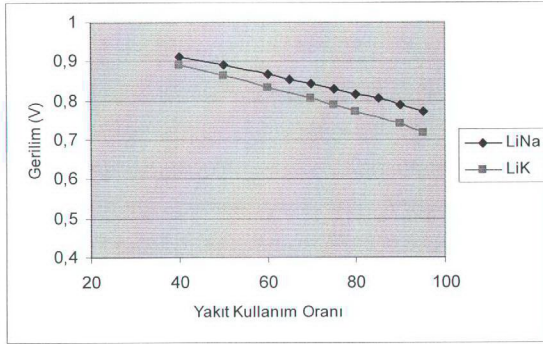
Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde, reaktanların tüketilmesiyle meydana gelen Nernst kaybının artması durumu düşük sıcaklık yakıt pillerine oranla daha önemli bir faktördür. Bu durum, Nernst eşitliğindeki sıcaklık çarpanından da anlaşılmaktadır.

Yakıt pili içerisinde reaktanların kullanım oranı arttıkça akım yoğunluğunun artması ve reaktan derişiminin azalması ile Nernst kaybının artması nedeniyle, yakıt pili gerilimi düşmektedir. Sabit yakıt kullanım oranında yakıt pili geriliminin verimi gösterdiğinden bahsedilmiştir. Yakıt pilleri için verim ifadesi, yakıt kullanım oranında göz önüne alınarak şu şekilde de yazılabilir.

$$\eta_{vp} = \frac{V}{E_\lambda} \times \phi \quad (4.5)$$

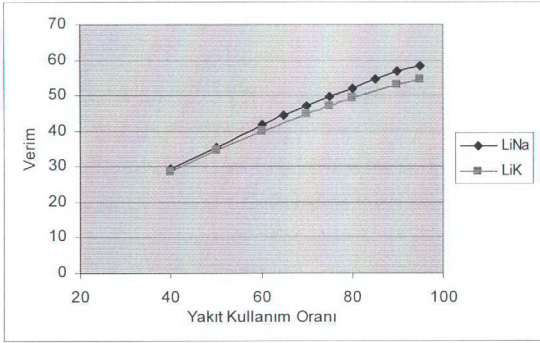
Eşitlikteki ϕ yakıt kullanım oranını, E_λ gerilimi göstermektedir. İşlem kolaylığı ve doğrudan verim değerlerine ulaşabilmek için gerilim değeri olarak $E_\lambda = \lambda(\text{Alt Isıl Değer})/2F$ olarak alınmıştır. V/E kullanılan yakıt miktarının hangi verimde kullanıldığını göstermektedir. Bütün ifade ise yakıt pili verimini göstermektedir. Burada yakıt pili verimi, yakıt piline beslenen yakıtın alt ısıl değerinin, üretilen elektrik enerjisine oranıdır.

Bu eşitliğe göre kullanım oranı yakıt pili verimini iki şekilde etkilemektedir. Kullanım oranı yükseldikçe V düşmekte, ϕ ise artmaktadır. Şekil 4.6 yakıt pili geriliminin kullanım oranı ile değişimini göstermektedir.



Şekil 4.6 EKYP'de gerilimin yakıt kullanım oranı ile değişimi

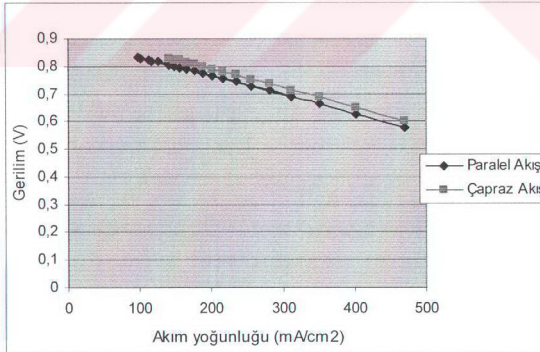
Şekil 4.7 ise yakıt kullanım oranı ile yakıt pili veriminin değişimini göstermektedir. Şekilden anlaşılacağı üzere, tüketim oranı arttıkça yakıt pili veriminin arttığı görülmektedir. Buna göre yakıtın mümkün olduğunca yüksek oranlarda kullanılması en mantıklı çözüm gibi görülmektedir. Ancak bu tür bir bakış yanıltıcı olabilir. Çünkü yakıt pili ünitesi, bütün yakıt pili sisteminden ayrı olarak düşünülemez. Yakıtın %75 yerine % 85 oranında kullanılması, kullanılan ekstra %10'luk ek yakıtın verimsiz bir şekilde elektrik üretiminde kullanılması anlamına gelmektedir. Bunun yerine kullanım oranı %75'te tutularak, yakıtın %10'unun bir brülörde yakılarak sistemin ısı ihtiyacını karşılamakta kullanılması çok daha anlamlı olabilir. Tabii bu karar yakıt pili sisteminin toplu simülasyonunun yapılması ile ihtiyaca göre karar verilmesi gereken bir konudur.



Şekil 4.7 EKYP’de verimin yakıt kullanım oranı ile değişimi

4.5 Gaz Dağıtım Şeklinin Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Performansına Etkisi

Ayrırcı plakalardaki, gaz dağıtıcıların tasarımına göre anot ve katot gazları yakıt pillerine beslenirler. Çapraz akış ve paralel akış yöntemleri yakıt pili üreticileri tarafından en fazla kullanılan gaz dağıtım yöntemleridir. Bu çalışmada paralel akış ve çapraz akış yöntemleri için iki ayrı program kodu yazılarak, akış şeklinin pilin performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Yine bu çerçevede reaktan bileşimi ve ısı üretiminin yakıt hücresinin yüzeyi boyunca değişimleri de incelenmiştir.



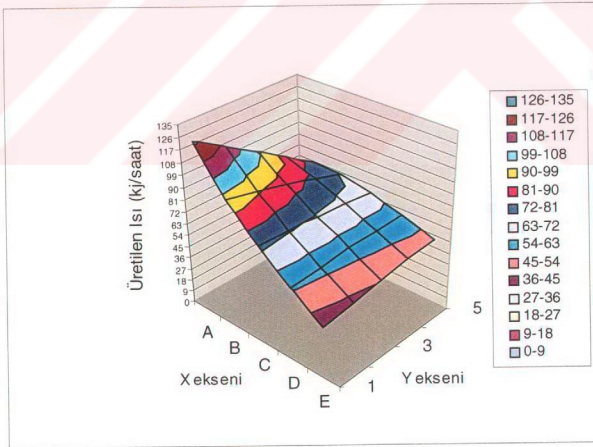
Şekil 4.8 EKYP’nde, gaz dağıtım şeklinin polarizasyon eğrisine etkisi

Şekil 4.8'de, $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ hücrelerin paralel akış ve çapraz akış yöntemi için elde edilen polarizasyon eğrileri görülmektedir. Bu eğriler $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ elektrolitli hücreler için 650°C sıcaklık ve 3.5 bar basınç koşullarında elde edilmiştir.

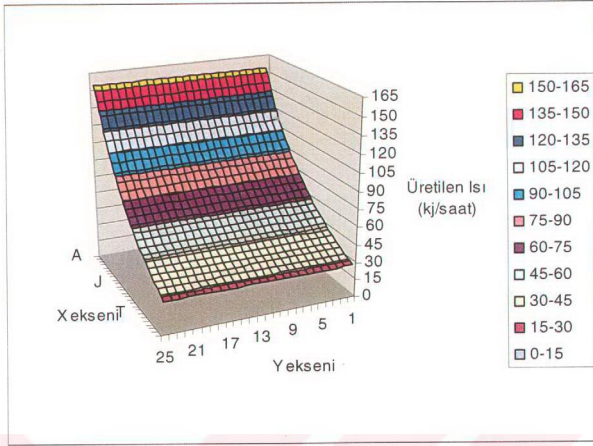
Şekilde görüldüğü gibi her iki durumda da benzer bir eğilim görülmesine rağmen, çapraz akış koşullarında daha yüksek gerilim değerleri elde edilmektedir. Bu durum çapraz akış şeklinin kullanıldığı yakıt pillerinde, paralel akış şeklinin kullanıldığı yakıt pillerine kıyasla daha yüksek verimlere ulaşmanın mümkün olduğunu ortaya koymaktadır.

Yüksek verimin yanında çapraz akış modelinin basınç düşüşünün daha düşük olması, gaz dağıtımının homojen bir şekilde sağlanabilmesi, tasarımın daha basit olması gibi üstünlükleri de vardır.

Yakıt pillerinde gaz akış şeklinin etkilediği bir diğer süreç ise üretilen ısının dağılımıdır. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da paralel akış ve çapraz akış koşullarında $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ elektrolitli yakıt pilleri için üretilen ısının yakıt pili yüzeyi üzerinde dağılımı görülmektedir. $(\text{LiK})\text{CO}_3$ elektrolitli yakıt pilleri için üretilen ısının yüzey üzerinde dağılımı ise EK E'de verilmiştir.



Şekil 4.9 Çapraz akışta $(\text{LiNa})\text{CO}_3$ elektrolitli EKYP'de üretilen ısının yakıt pili yüzeyi üzerinde dağılımı



Şekil 4.10 Paralel akışta (LiNa)CO₃ elektrolitli EKYP’de üretilen ısıның yakıt pili yüzeyi üzerinde dağılımı

Şekilden anlaşılabileceği gibi, paralel akışta üretilen ısı aynı yönde hareket eden anot, katot gazlarının yönünde tekdüze bir şekilde azalmaktadır. Çapraz akışta ise üretilen ısıның dağılımı daha karmaşık olmaktadır. Paralel akış modelinin, çapraz akış modeline göre en büyük üstünlüğü, en fazla ısı üretiminin gerçekleştiği ve en yüksek sıcaklıkların olduğu bölgelerin yakıt pili içerisinde homojen bir şekilde dağılmasıdır. Böylece, eğer yakıt pilinde dahili yakıt dönüştürme (internal reforming) yapılıyorsa katalizörler en fazla ısıның üretildiği bölgelere yerleştirilerek hem yakıt dönüştürme reaksiyonları gerçekleştirilebilir hem de EKYP’de üretilen ısıның uzaklaştırılması sağlanabilir. Ayrıca ısıның uzaklaştırılması için soğutma akışkanları kullanılıyorsa, bu akışkanlar en fazla ısıның üretildiği bölgelerden geçirilerek bu bölgelerin soğutulması sağlanabilir.

4.6 Ergimiş Karbonatlı Yakıt Pili Sistem Simülasyon Sonuçları

Çalışmada, 3. bölümde açıklandığı üzere yakıt dönüştürme ve yakıt pili alt sistemlerinden oluşan bir EKYP sistemi simülasyonu APSN HYSYS 3.2 proses simülasyon programında yapılmıştır. Simülasyon çalışmasında, yakıt olarak dizeli kullanarak 230kW elektrik enerjisi üreten bir EKYP sistemi oluşturulmuştur.

Simülasyon çalışması ile, EKYP sisteminin toplam verimi, sistemde kullanılan bütün komponentlerin çalışma koşulları, sistemin su, hava ve dizel ihtiyacı belirlenmiştir. EKYP sisteminde kullanılan su ve havanın miktarları, OTD reaktörünün giriş bileşimi ve debisi Tablo 4.2’de verilmiştir. Simülasyonda kullanılan dizel bileşimi ise Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 EKYP sistemi su, hava ve OTD giriş akımı bileşimi ve çalışma koşulları

	Su	OTD Giriş	Hava (OTD)	Hava (EKYP)
Su	1	0.603	-	-
Oksijen	-	0.081	0.21	0.21
Azot	-	0.303	0.79	0.79
n C13	-	0.0013	-	-
n C14	-	0.0024	-	-
n C15	-	0.0008	-	-
n C19	-	0.0020	-	-
n Oktil	-	0.001	-	-
1-p naftalen	-	0.001	-	-
Diğer hidrokarbonlar	-	0.005	-	-
Toplam debi (kmol/saat)	21.29	35.28	13.51	50.0
Sıcaklık(°C)	25	317	25	25
Basınç (bar)	1	3.65	1	1

Geliştirilen modelin incelenmesinde esas alınan anot, katot giriş gazları bileşimi, debi değerleri simülasyonda elde edilen değerlerdir. EKYP anot ve katot, giriş ve çıkış gazları bileşimi Tablo 4.3’te verilmiştir.

Tablo 4.3 EKYP anot, katot giriş çıkış gazları bileşimi

	Anot Giriş	Anot Çıkış	Katot Giriş	Katot Çıkış
Hidrojen	0.266	0.047	-	-
CO	0.044	0.016	-	-
CO2	0.107	0.295	0.129	0.081
Su	0.340	0.445	0.292	0.319
Oksijen	-	-	0.057	0.032
Azot	0.237	0.192	0.522	0.568
Toplam Debi (kmol/h)	22.5	27.8	95.9	88.1

EKYP sisteminin verimi 2. bölümde açıklandığı gibi, aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\eta_{toplam} = \eta_{yd} \times \eta_{hk} \times \eta_{yp} \times \eta_{ek} \quad (2.22)$$

Bir EKYP sistemi için yakıt dönüştürme sisteminin verimi, üretilen hidrojen ve dolaylı hidrojen kaynağı olan CO'nın alt ısı değerlerinin, sisteme beslenen toplam enerjiye oranıdır.

Hidrojen ve CO'nın alt ısıları aşağıdaki yolla hesaplanabilir.

$$\begin{aligned} \lambda_{H_2+CO} &= (5.997 \frac{kmolH_2}{saat} + 0.984 \frac{kmolCO}{saat}) \times 241830 \frac{kJ}{kmol} = 1688215.2 \frac{kJ}{saat} \\ &= 468.9kW \end{aligned} \quad (4.6)$$

Kullanılan yakıtın enerjisi ve sistemde kullanılan ekipmanlarda sarf edilen enerji olmak üzere sisteme beslenen enerjinin iki bileşeni vardır. Kullanılan yakıtın enerjisi aşağıdaki bağıntıyla bulunabilir.

$$\lambda_{dizel} = 0.2374 \frac{kmoldizel}{saat} \times 8859900 \frac{kJ}{kmol} = 2103783.26 \frac{kJ}{saat} = 584.38kW \quad (4.7)$$

Sistemde kullanılan ekipmanlarda tüketilen enerji, OTD ve EKYP havasını basınçlandırmak için kullanılan kompresörler ve suyun basınçlandırılmasında kullanılan pompada tüketilen enerjidir. OTD'de kullanılacak havanın basınçlandırılmasında sağlayan kompresör 19.2 kW enerjiye, EKYP de kullanılacak havanın basınçlandırılmasında kullanılacak kompresör ise 69.3 kW enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Brülör çıkış akımının geri beslenmeyerek dışarı atılan kısmının genişletilmesi ile 134 kW enerji açığa çıkmaktadır. Bir turbo kompresör kullanılarak, sistemin ihtiyaç duyduğu havanın basınçlandırılması için gerekli enerji, brülör çıkış akımının genişletilmesi ile sağlanabilir. Suyun basınçlandırılmasında ihtiyaç duyulan enerji ise 0.1 kW'tır. Buna göre yakıt dönüştürme sisteminin verimi

$$\eta_{yd} = \frac{468.95kW}{584.38kW + 0.1kW} = 0.802 \quad (4.8)$$

dir.

Bu çalışmada EKYP'nin yakıt kullanım oranı, brülörde üretilmesi gerekli olan ısı da göz önüne alınarak 0.75 olarak alınmıştır.

$$\eta_{hk} = 0.75 \quad (4.9)$$

Yakıt pilinin verimi, üretilen elektriğin yakıt pilinde kullanılan yakıt enerjisine oranıdır.

$$\eta_{EKYP} = \frac{233.6kW}{468.95kW \times 0.75} = 0.640 \quad (4.10)$$

Yakıt pilinde üretilen elektrik enerjisinin, kullanılabilir hale getirilebilmesi için bir enerji koşullandırma sisteminde koşullandırılması gereklidir. Literatürde yakıt pili enerji koşullandırma sistemlerinin verimleri % 96 olarak alınabileceği belirtilmektedir. [5]

$$\eta_{ek} = 0.96 \quad (4.11)$$

Sonuçta sistemin verimi, elde ettiğimiz verim değerlerinin çarpılması ile aşağıdaki şekilde bulunabilir.

$$\eta_{toplam} = 0.802 \times 0.75 \times 0.640 \times 0.96 = 0.370 \quad (4.12)$$

Verim olarak % 37, geleneksel sistemlere göre oldukça yüksek bir değer olduğu halde, yakıt pili sistemleri ve özellikle EKYP sistemleri için vasat sayılabilecek bir değerdir. Sistemin verimini olumsuz yönde etkileyen faktör yakıt pilinin verimi değil, yakıt dönüştürme sisteminin verimidir. Daha yüksek verim değerlerinin elde edilebilmesi için sistem üzerinde bir optimizasyon çalışmasının yapılması gereklidir. Ayrıca sisteme, EKYP yüksek sıcaklık ve basınçtaki egzoz gazları ile beslenen bir mikrotürbinin eklenmesi, sistemin verimini kayda değer bir şekilde arttıracaktır.

4.7 Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında yakıt pilleri ve özellikle Ergimiş karbonatlı yakıt pilleri tanımlanmış, bir EKYP modeli geliştirilmiş ve bir EKYP sistemi simülasyonu yapılmıştır. Geliştirilen model ve simülasyon sistemi kullanılarak, EKYP'lerin performansını etkileyen en önemli parametreler belirlenerek, bu parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Modelleme ve simülasyon çalışması sonucunda elde edilen sonuçların en önemlileri özetle şu şekilde sıralanabilir:

- EKYP’lerde en çok kullanılan elektrolit malzemelerinden, yaşama süresi bakımından $(\text{LiK})\text{CO}_3^{-2}$ ’a göre üstün olan $(\text{LiNa})\text{CO}_3^{-2}$, performansı bakımından $(\text{LiK})\text{CO}_3^{-2}$ ’dan üstündür.
- EKYP’de performans kayıpları en fazla katot elektrodunda meydana gelmektedir.
- EKYP performansını etkileyen en önemli parametreler yakıt pili etkin yüzey alanı ve yakıt pili çalışma basıncıdır.
- Yüzey alanı ve çalışma basıncının artması EKYP performansını olumlu olarak etkilemektedir.
- EKYP optimum çalışma sıcaklığı 650°C ’tır.
- Gazın beslenme şekli EKYP performansını etkilemektedir. Çapraz akış yöntemi hem performans hem de basit tasarımı açısından paralel akış modelinden üstündür.
- Gaz besleme şekli üretilen ısıнын dağılımını etkilemektedir. Paralel akış modelinde, üretilen ısı yakıt pili yüzeyi üzerinde daha homojen bir şekilde dağılmaktadır. Bu nedenle bu akış modeli dahili yakıt dönüştürme veya yakıt pilinde üretilen ısıнын uzaklaştırılması gereken durumlarda daha avantajlıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Boudghene, A., Traversa, E.,** 2002. Fuel Cells, an alternative to Standard sources of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 297-306
- [2] **Mehta V., Cooper J.,** 2003. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Sources*, 114, 32-53
- [3] **Cook, B.,** 2001. An introduction to fuel cells and hydrogen technology, Vencouver, Canada
- [4] **Wiehagen, J. Fennel, C.,** 2001. Technical factors affecting commercialization of fuel cells, *NAHB Research Center Technical Report*, Washington, United States
- [5] **Larminie, J. and Dicks A.,** 2000. Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, New York.
- [6] **Vielstich, W. And Lamm, A.,** 2003. Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons, West Sussex
- [7] **Hishinuma, Y., Kunikata, M.,** 1997. Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation Systems, *Energy conversion and management*, 38, 1237-1247
- [8] **Ward, A.T., Janz, G. J.,** 1965. Molten carbonate electrolytes :Electrical conductance, density and surface tension on binary and ternary mixtures, 10, 849-557
- [9] **Mugiruka, Y., Yoshiba, F.,** 1998. Performance and life of 10 kW molten carbonate fuel cell stack using Li/K and LiNa carbonates as the electrolyte, *Journal of Power Sources*, 75, 108-115
- [10] **Kim, D., Lee, I.,** 2002. Creep behavior of Ni-12wt.%Al anodes for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources*, 109, 347-355
- [11] **Tomczyk, P., Sato, H.,** 1995. Oxide electrodes in molten carbonates Part 2 Electrochemical behavior of Cobalt in molten Li+K and Na+K carbonate eutectics, 391, 133-139
- [12] **Hitchings, C.,** 2002. Fuel Cell Handbook (Sixth Edition), EG&G Technical Services, Inc., Virginia
- [13] **Sousan, J.,** 2003. Water gas shift reaction kinetics and reactor modelling for fuel cell grade hydrogen, *Journal of Power Sources*, 124, 432-439
- [14] **Matsumoto, S., Sasaki, A.,** 1990, Performance model of molten carbonate fuel cell), *IEEE Transection of molten carbonate fuel cell*, 5, 252-258

- [15] **Morita, H., Komoda, M.**, 2002. Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a LiNa electrolyte, *Journal of Power Sources*, 112, 509-518
- [16] **Yshikawa, M., Mugikura, Y.**, 1999, The behavior of MCFCs Using Li/K and LiNa Carbonates as the Electrolyte at High Pressure, *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 2834-2840
- [17] **Janowitz, K., Kah, M.**, 1999. Molten carbonate fuel cell research Part 1. Comparing cathodic oxygen reduction in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts, *Electrochimica Acta*, 45, 1025-1037
- [18] **Hugo, L., Pongo, J.**, 1998. HYSYS Process, Steady State Modelling, Hyprotech, Canada
- [19] **Ersoz, A., Olgun, H.**, 2003, Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 118, 384-392

EK A EKYP MODELİ PROGRAMI ARAYÜZÜ



Giriş Değerleri

Anod

Hidrojen debisi (kmol/h)

CO Debisi (kmol/h)

CO2 Debisi (kmol/h)

H2O Debisi (kmol/h)

Toplam Debi (kmol/h)

Toplam Basıncı (bar)

Katot

CO2 debisi (kmol/h)

Oksijen debisi (kmol/h)

Toplam Debi (kmol/h)

Toplam Basıncı (bar)

Başlangıç Değerleri

Sol V0

Sağ V0

Tolerans (V)

Sıcaklık (K)

Yalıtılcı Kullanım Oranı %

Hücre etkin alanı (cm2)

Hücre Sayısı

Hesap et

Kayıplar

Rir

Rra

Rrc

Anod

Hidrojen Debisi (kmol/h)

H2O Debisi (kmol/h)

CO2 Debisi (kmol/h)

CO Debisi (kmol/h)

Toplam Debi (kmol/h)

Katot

CO2 Debisi (kmol/h)

Oksijen Debisi (kmol/h)

Toplam Debi (kmol/h)

Üretilen ısı miktarı (kW)

Verim (%)

G Ü Ç (kW)

Toplam Akım (A)

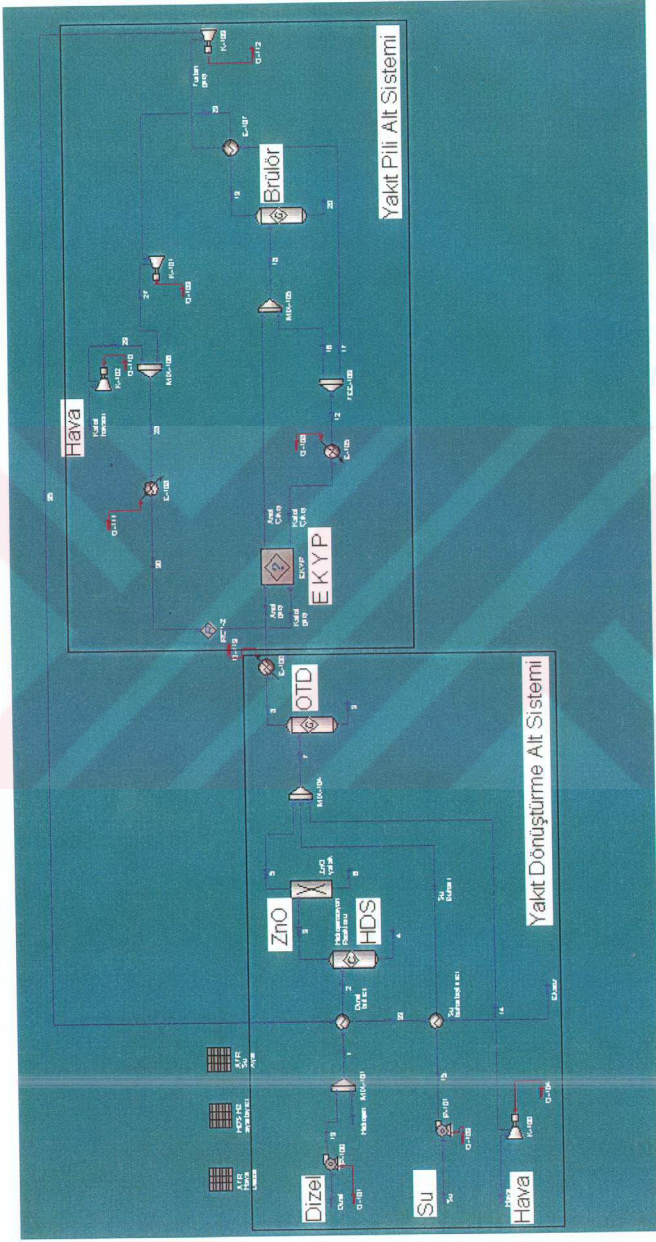
Gerilim (V)

G Ü Ç (kW)

Sekil A.1 EKYP modeli program arayüzü

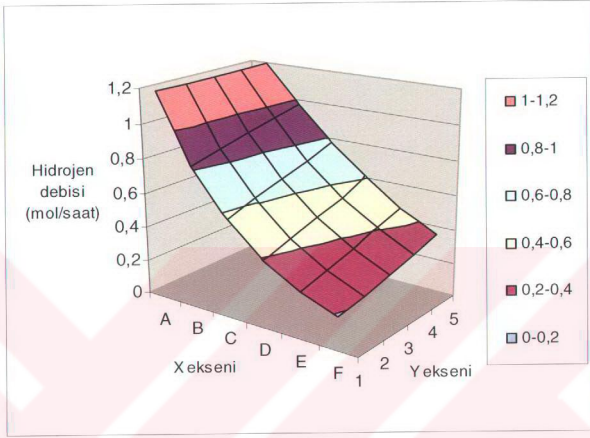
EK B EKYP SİSTEMİ SİMÜLASYONU PROSES AKIŞ DİYAGRAMI



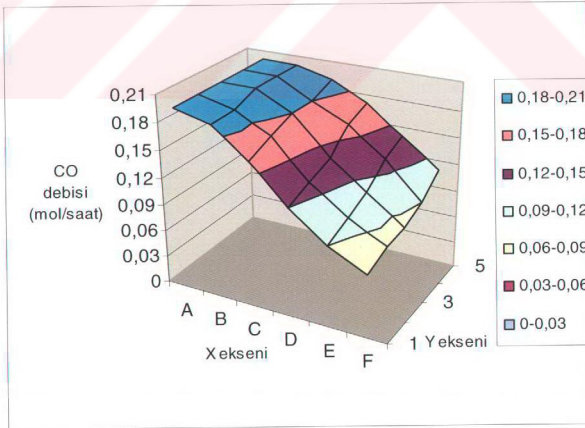


Sekil B.1 EKYP sistemi simülasyonu proses akış diyagramı

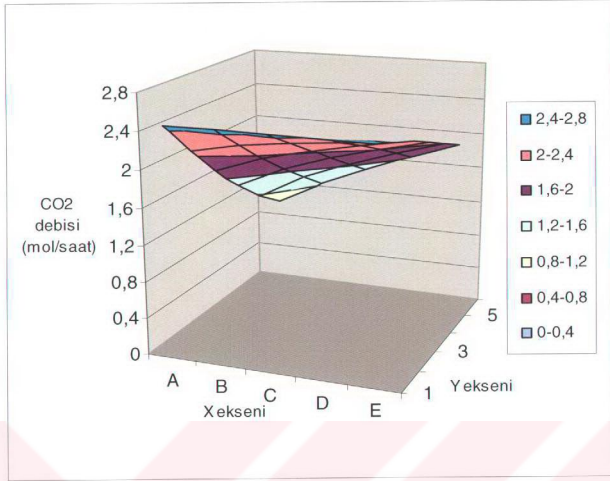
EK C YAKIT PİLİ YÜZEYİ ÜZERİNDE REAKTAN DEBİSİ DAĞILIMI



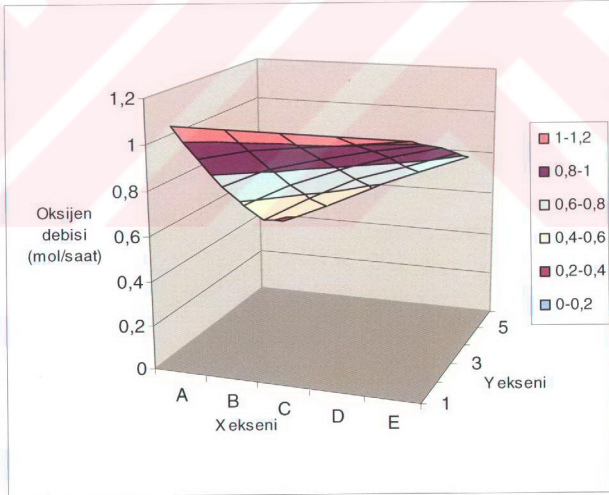
Şekil C.1 Çapraz akışta, EKYP anot yüzeyi üzerinde hidrojen debisinin dağılımı



Şekil C.2 Çapraz akışta, EKYP anot yüzeyi üzerinde CO debisinin dağılımı

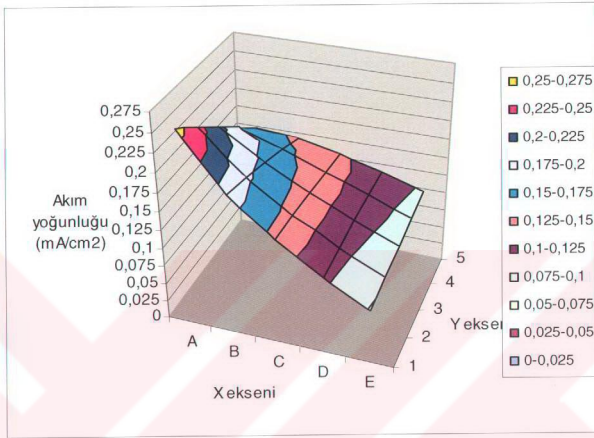


Şekil C.3 Çapraz akışta, EKYP katot yüzeyi üzerinde CO₂ debisinin dağılımı

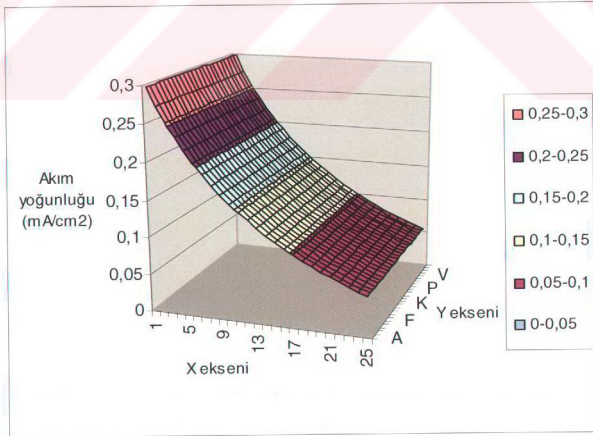


Şekil C.4 Çapraz akışta, EKYP katot yüzeyi üzerinde oksijen debisinin dağılımı

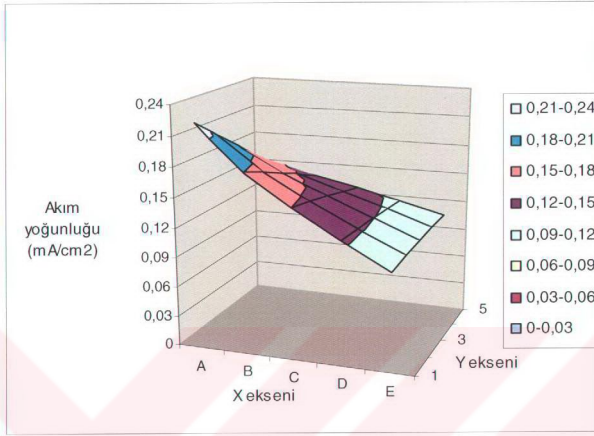
EK Ç YAKIT PİLİ YÜZEYİ ÜZERİNDE AKIM YOĞUNLUĞU DAĞILIMI



Şekil Ç.1 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı

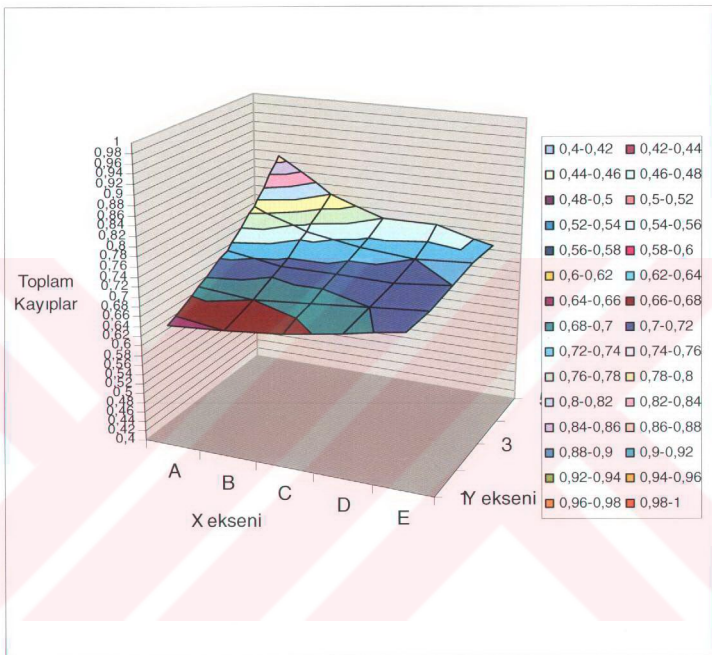


Şekil Ç.2 Paralel akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı

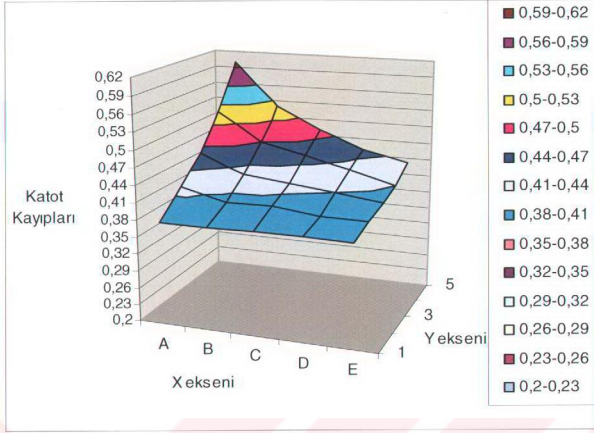


Şekil Ç.3 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde akım yoğunluğu dağılımı

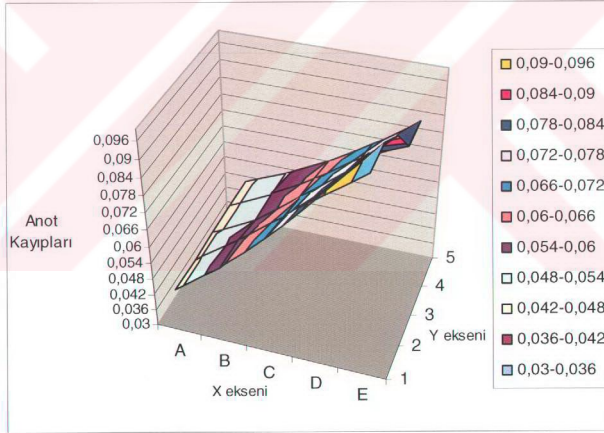
EK D YAKIT PİLİ YÜZEYİ ÜZERİNDE KAYIPLARIN DAĞILIMI



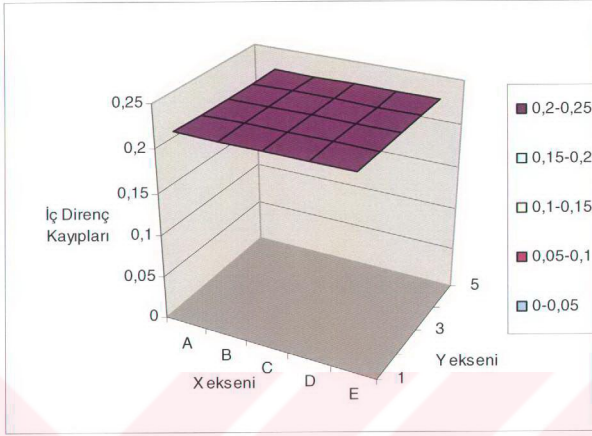
Şekil D.1 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde toplam kayıpların (Ωcm^2) dağılımı



Şekil D.2 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde katot kayıpların (Ωcm^2) dağılımı

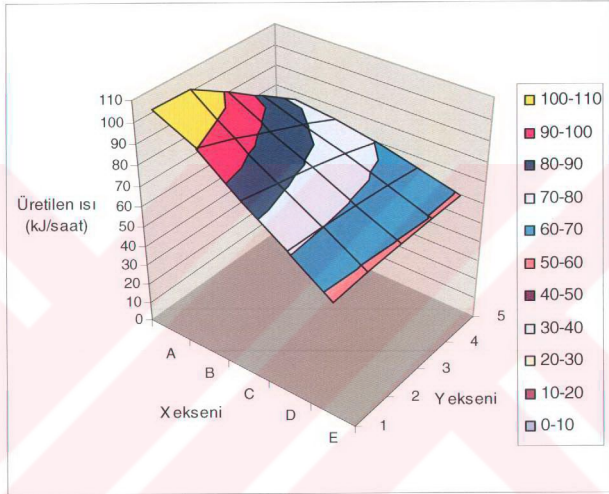


Şekil D.3 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde anot kayıpların (Ωcm^2) dağılımı



Şekil D.4 Çapraz akışta, EKYP yüzeyi üzerinde iç direnç kayıplarının (Ωcm^2) dağılımı

EK E YAKIT PİLİ YÜZEYİ ÜZERİNDE ÜRETİLEN ISININ DAĞILIMI



Şekil E.1 Çapraz akışta, EKYP’de üretilen ısının yakıt pili yüzeyi üzerinde dağılımı

ÖZGEÇMİŞ

Murat BARANAK 1979 yılında İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini Maçka Akif Tuncel Anadolu Meslek Lisesi/ Bilgisayar Bölümü'nde tamamladıktan sonra 1997 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya- Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2001 Kimya Mühendisi ünvanı ile mezun oldu ve aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Mühendislikte İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans programına başladı. 2001, 2002 yılları arasında bir yıl İ.T.Ü. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalıştı. 2002 yılından beri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırmaları Enstitüsü'nde Araştırmacı olarak görev yapmaktadır.