

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**SIVI HİDROJEN TANKLARININ ISIL ANALİZİ
VE
OPTİMAL TASARIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Tolga ÇİMEN**

Programı: Enerji Bilim ve Teknoloji

EYLÜL 2006

**SIVI HİDROJEN TANKLARININ ISIL ANALİZİ
VE
OPTİMAL TASARIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mak. Müh. Tolga ÇİMEN
(301031028)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Ağustos 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Eylül 2006**

**TEZ DANIŞMANI : Doç.Dr. Altuğ ŞİŞMAN
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Murat AYDIN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Seyhan ONBAŞIOĞLU (İ.T.Ü.)**

EYLÜL 2006

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında öncelikle şahsıma gösterdiği hoşgörü ve sabır için, daha sonra bu çalışmanın ileriye gitmesinde değerli fikir, tavsiye ve yardımlarını ve en önemlisi zamanını esirgemeyen tez danışmanım, değerli hocam Doç. Dr. Altuğ Şişman'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında benden yardımlarını esirgemeyen Coşkun FIRAT, Fatih ÖZTÜRK, dönem arkadaşım Murat Aydın ve Enerji Enstitüsü çalışanlarına teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca her zaman yanımda olan ailem ve dostlarıma çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının ülkemizde önümüzdeki yıllarda gelişmesi olası hidrojen enerjisi için yardımcı bir kaynak olmasını umut ederim.

05.08.2006

Tolga ÇİMEN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
GİRİŞ	1
1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Bir Yakıt Olarak Hidrojen	1
1.2. Kaynak Araştırması	4
1.3. Tez Çalışmasında Ele Alınan Problem	5
2. HİDROJEN ÜRETİMİ ve HİDROJEN ENERJİ SİSTEMLERİ	6
2.1. Hidrojen Üretimi	6
2.1.1. Fosil Yakıt ve Biokütleden Hidrojen Üretimi	8
2.1.1.1. Metan Buhar Reformasyonu	8
2.1.1.2. Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Reformasyon	9
2.1.1.3. Kömürün Gazlaştırılması	10
2.1.1.4. Biokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması	10
2.1.2. Nükleer Isı ve Alternatif Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi	11
2.1.2.1. Elektroliz	11
2.1.2.2. Sülfür İyot Çevrimi	12
2.1.2.3. Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi	12
2.2. Hidrojen Enerji Sistemleri	13
2.2.1. Yakıt Pilleri	13
2.2.2. Birleşik Güç ve Isı Üretim Sistemleri	15
2.2.3. Taşımacılık	16
2.2.4. Taşınabilir Uygulamalar	17
3. HİDROJENİN DEPOLANMASI ve SIVI HİDROJEN TEKNOLOJİSİ	19
3.1. Gaz Hidrojen Depolama	19
3.1.1. Basınçlı Tanklarda Gaz Hidrojen Depolama	19
3.1.2. Mikro Cam Mikro Kürelerde Gaz Hidrojen Depolanması	21
3.2. Katı Ortamlarda Hidrojen Depolama	22
3.2.1. Metal Hidratlar	22
3.2.2. Kimyasal Hidratlarda Hidrojen Depolama	24
3.2.2.1. NaBH ₄ Çözeltileri	24
3.2.2.2. Yeniden Doldurulabilir Organik Sıvılar	24
3.2.3. Karbon Nano Yapılarda Hidrojen Depolama	25
3.2.3.1. Nanotüpler	25
3.2.3.2. Grafit Nanofiberler	26

3.2.3.3. Fullerenler	27
3.2.4. Aktif Karbonlar	27
3.3. Sıvı Hidrojen Depolama	28
3.3.1. Sıvı Hidrojen Tankları	28
3.3.2. Hidrojenin Saflaştırma ve Sıvılaştırma İşlemleri	31
3.3.2.1. Hidrojenin Saflaştırılması	31
3.3.2.2. Sıvılaştırma	32
3.3.3. Kriyojenik Yalıtım Malzemeleri	36
3.3.3.1. Yüksek Vakumlu Isı Yalıtımı	36
3.3.3.2. Toz Malzemeli Isı Yalıtımı	36
3.3.3.3. Köpük Yalıtımı	37
3.3.3.4. Çok Katmanlı Isı Yalıtım Malzemeleri	37
3.3.4. Sıvı Hidrojenin Potansiyel Sorunları	39
3.3.4.1. Ortho-Para Dönüşümü	39
3.3.4.2. Tank Geometrisi	40
3.3.4.3. Çalkalanma	41
3.3.4.4. Basınç Düşümüne Bağlı Ani Kaynama	41
3.4. Hidrojen Depolama Teknolojilerinin Özeti	41
4. ISI KALKANLI SIVI HİDROJEN TANKININ ISIL ANALİZİ	43
4.1. Literatürde Kullanılan Bir Model ve Sonuçları	43
4.2. Tez Çalışmasında Ele Alınan Model ve Sonuçları	46
4.2.1. Kullanılan Kararlı Hal Enerji Denklemleri ve Akış Modeli	49
4.2.2. Kullanılan Modelin Literatürdeki Model Sonuçlarıyla Test Edilmesi	53
4.2.3. Kullanılan Modelle Literatürdeki Tankın Tek Boyutlu (Radyal) Isıl Analizi	54
4.2.4. Kullanılan Modelle Literatürdeki Tankın İki Boyutlu (Radyal ve eksenel) Isıl Analizi	57
4.2.5. Otomobiller İçin Tasarlanmış Isı Kalkanlı bir Sıvı H ₂ Tankının Isıl Analizi	59
SONUÇLAR	68
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	71

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Farklı hidrojen üretim yöntemlerinin maliyet karşılaştırması.....	8
Tablo 2.2. Çeşitli yakıt pilleri	15
Tablo 3.1. Çeşitli çok katmanlı ısı iletim malzemeleri	38
Tablo 3.2. Çeşitli depolama yöntemlerinin karşılaştırılması.....	42

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Dünya enerji tüketiminin değişimi.....	1
Şekil 1.2 : Çeşitli yakıtların kütleli enerji yoğunluklarının karşılaştırması...	3
Şekil 1.3 : Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları.	3
Şekil 2.1 : Hidrojenin tüketim alanları	6
Şekil 2.2 : Çeşitli kaynaklardan hidrojen üretim yolları.....	7
Şekil 2.3 : Metan buhar reformasyonu	9
Şekil 2.4 : Hidrojenin ticari uygulama alanları	13
Şekil 2.5 : Yakıt pilinin girdi çıktıları	13
Şekil 2.6 : Proton değişim zarlı yakıt pili (PEM).....	14
Şekil 2.7 : Mikro birleşik güç ve ısı sistemlerinin şematik çizimi	15
Şekil 2.8 : Hidrojen ile çalışan araçlar.....	17
Şekil 2.9 : Taşınabilir cihazlarda yakıt pili uygulamaları.....	17
Şekil 3.1 : Yüksek basınçlı gaz hidrojen tankı	20
Şekil 3.2 : Mikro cam küre	21
Şekil 3.3 : H ₂ absorpsiyonu ve adsorpsiyonu	22
Şekil 3.4 : Çeşitli metal hidratların sıcaklık basınç aralıkları.....	24
Şekil 3.5 : Karbon nano tüplerde hidrojen depolanması	25
Şekil 3.6 : Karbon grafit nanofiberlerde hidrojen depolanması	26
Şekil 3.7 : Fulleren C ₆₀ molekülü	27
Şekil 3.8 : Su filtrelerinde kullanılan aktif karbon	28
Şekil 3.9 : Hidrojenin sıcaklık basınç grafiği	29
Şekil 3.10 : Linde Firmasının sıvı H ₂ tankının detaylı görünümü.....	30
Şekil 3.11 : Sıvı hidrojen tankı, NASA	30
Şekil 3.12 : Hidrojen saflaştırma ünitesi	31
Şekil 3.13 : Gözenekli ortamdan gaz geçişi	32
Şekil 3.14 : Joule Thomson eğrisi	33
Şekil 3.15 : Hidrojen sıvılaştırma ünitesi	34
Şekil 3.16 : Para hidrojen konsantrasyonun sıcaklıkla değişimi	35
Şekil 3.17 : Alüminyum katmanlı ısı yalıtım malzemesi	37
Şekil 3.18 : Çok katmanlı ısı yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayısının basınç ile değişimi	38
Şekil 3.19 : Isı iletim katsayısının katman yoğunluğu ile değişimi	39
Şekil 3.20 : Ortho ve para hidrojen	39
Şekil 4.1 : Çift sarmal borulu sıvı hidrojen tankı	43
Şekil 4.2 : Hidrojen gazının kütle debisinin sarmal boru konumları ile değişimi	45
Şekil 4.3 : Yalıtım malzemesi kalınlığına bağlı buharlaşan hidrojenin kütle debisi	46
Şekil 4.4 : 100 kPa'daki H ₂ 'nin özgül ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi	48

Şekil 4.5	: 100 kPa'daki H ₂ 'nin ısı iletim katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi	48
Şekil 4.6	: Ele alınan bölgeler ve yerleşimleri.....	49
Şekil 4.7	: Sarmal borulu sıvı H ₂ tankının geometrisi	50
Şekil 4.8	: Sarmal borunun kesiti	50
Şekil 4.9	: Sarmal borunun geometrisi	51
Şekil 4.10	: Isı kalkanlı H ₂ tankının geometrisi.....	52
Şekil 4.11	: 100 kPa'daki H ₂ yoğunluğun sıcaklığa bağlı değişimi	52
Şekil 4.12	: Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H ₂ tankının ağ geometrisi	55
Şekil 4.13	: Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H ₂ tankının sınır koşulları	55
Şekil 4.14	: Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H ₂ tankının sıcaklık dağılımı.....	56
Şekil 4.15	: Sıvı H ₂ tankının ağ geometrisi	57
Şekil 4.16	: Sıvı H ₂ tankının sınır koşulları.....	58
Şekil 4.17	: Sıvı H ₂ tankının sıcaklık dağılımı	58
Şekil 4.18	: Otomobiller için tasarlanmış sıvı H ₂ tankının geometrisi.....	60
Şekil 4.19	: Otomobiller için tasarlanmış sıvı H ₂ tankının ağ geometrisi	60
Şekil 4.20	: Otomobiller için tasarlanmış sıvı H ₂ tankının sınır koşulları.....	61
Şekil 4.21	: Normalize ısı kaçağının normalize boru koordinatı ile değişimi ...	62
Şekil 4.22	: Gaz çıkış sıcaklıklarının normalize boru koordinatı ile değişimi ..	63
Şekil 4.23	: d=0.004 m çaplı boru için sıcaklık dağılımı	64
Şekil 4.24	: d=0.014 m çaplı boru için sıcaklık dağılımı	64
Şekil 4.25	: d=0.004 m için tankın iç yüzünden radyal mesafede radyal sıcaklık dağılımı	65
Şekil 4.26	: d=0.014 m için tankın iç yüzünden radyal mesafede radyal sıcaklık dağılımı	66
Şekil 4.27	: d=0.004 m için tankın iç yüzündeki radyal sıcaklık gradyeninin eksenel mesafeyle değişimi	67
Şekil 4.28	: d=0.014 m için tankın iç yüzündeki radyal sıcaklık gradyeninin eksenel mesafeyle değişimi	67

SEMBOL LİSTESİ

a	: r_2 / r_1 oranı
A	: Borunun kesit alanı
A_y	: Yanal yüzeylerin toplam alanı
A_e	: Eksenel yüzeylerin toplam alanı
b	: r_3 / r_1 oranı
c_p	: Birim kütle başına ısı kapasitesi
C_p	: Toplam ısı sığası
c_p(T)	: Hidrojen gazının sıcaklık bağımlı ısı kapasitesi
d	: Borunun çapı
δ	: Borunun et kalınlığı
ρ(T)	: Tekil yük
h_{vf}	: Sıvı hidrojenin birim kütle başına buharlaşma ısısı
k	: Boru içindeki gazın ısı iletim katsayısı
k_t	: Isı yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayısı
k(T)	: Hidrojen gazının ısı iletim katsayısı
L	: Sıvı hidrojen tankının uzunluğu
μ_{JT}	: Joule Thomson katsayısı
$\dot{m}$	: Hidrojen gazının birim zamandaki kütle debisi
$\dot{Q}$	: Birim zamandaki ısı transferi
r₁,	: H ₂ tankının yarıçapı
r₂	: H ₂ tankının ekseninden birincil sarmal boruya kadar uzaklık
r₃	: H ₂ tankının ekseninden ikincil sarmal boruya kadar uzaklık
r₄	: H ₂ tankının ekseninden ısı yalıtım malzemesine kadar uzaklık
R₂	: Sarmal borunun yarıçapı
V	: Borunun hacmi
v	: Sarmal boru içindeki gazın akış hızı
v_z	: Eksenel hız
V_{tank}	: Tankın hacmi

SIVI HİDROJEN TANKLARININ ISIL ANALİZİ VE OPTİMAL TASARIMI

ÖZET

Günümüzde hidrojen enerjisine olan ilgi hızla artmaktadır. Bunun sebeplerinden biri hidrojenin birincil enerji kaynaklarından elde edilmesinin yanında su, biokütle, rüzgar ve güneş gibi yenilebilir enerji kaynaklarından da üretilebilmesidir. Fosil yakıtlara kıyasla birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığında SO_2 , CO ve CO_2 gibi çevre kirletici gaz emisyonları yoktur. Hidrojen ekonomisi ve teknolojisindeki araştırmalar giderek büyümektedir.

Hidrojen teknolojilerinin temel problemlerinden biri de hidrojenin depolanmasıdır. Hidrojenin farklı depolama şekilleri mevcut olup gaz halde, sıvı halde ve yüksek yüzey alanlı malzemelerin içinde saklanmaktadır. Mevcut hidrojen depolama şekilleri arasında hacimsel enerji yoğunluğu olarak en avantajlı olanının sıvı hidrojen olduğu bilinmektedir. Sıvı hidrojenin depolanması süper yalıtım malzemeli kriyojenik tanklarda 1 atm ve 20 K'de gerçekleşmektedir. Bu tankların en önemli sorunları çeşitli sebeplerden meydana gelen ısı kayıplara bağlı olarak hidrojenin buharlaşmasıdır.

Bu tez çalışmasının ilk bölümünde, genel olarak hidrojen teknolojileri, sonrasında hidrojen üretimi ve enerji sistemleri anlatılmıştır. Üçüncü bölümde ise hidrojen teknolojisinin temel probleminden olan hidrojenin depolanması ve sıvı hidrojen teknolojileri ele alınmıştır.

Dördüncü bölümde, ısı kalkanlı bir sıvı hidrojen tankının iki boyutlu ısı modeli kurularak ısı kaçaklarını minimize edecek şekilde ısı kalkanının konumu optimize edilmiştir. Bu çerçevede iki boyutlu sıcaklık dağılımları, ısı akıları, ısı kayıpları, ısı kalkanının konumuna ve kalınlığına göre detaylı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler sonucunda bu tez çalışmasında literatürde daha önce hesaplamaları bir boyutlu ve basitleştirilmiş bir analize dayalı olarak verilmiş olan bir sıvı hidrojen tankı için ve ayrıca otomobil uygulamaları için düşünülen boyutlardaki bir tank için optimum tasarımlar elde edilmiştir.

THERMAL ANALYSIS AND OPTIMAL DESIGN OF LIQUID HYDROGEN VESSELS

SUMMARY

Today there is an increasing tendency to utilize hydrogen energy. This is because hydrogen cannot only be produced from fossil fuels but also from renewable energy sources such as water, biomass, wind and solar. It has the highest gravimetric energy density compared to the fossil fuels and contains no other pollutant producing elements which have potential to produce SO_2 , CO, CO_2 , volatile organic chemicals, etc. Therefore these advantages lead hydrogen economy and research to develop.

One of the main problems of hydrogen technology is the storage stage. Hydrogen can basically be stored at gas state, liquid state and in materials with high surface area like metal hydrides and carbon nano-structures. Among these methods the most promising one is the liquid hydrogen (LH_2) storage since it has the highest volumetric energy density among the other methods. Super insulated cryogenic tanks are used to store hydrogen as a liquid at 1 atm and 20 K. The main disadvantage of LH_2 tanks is the vaporization of hydrogen due to heat losses of various reasons.

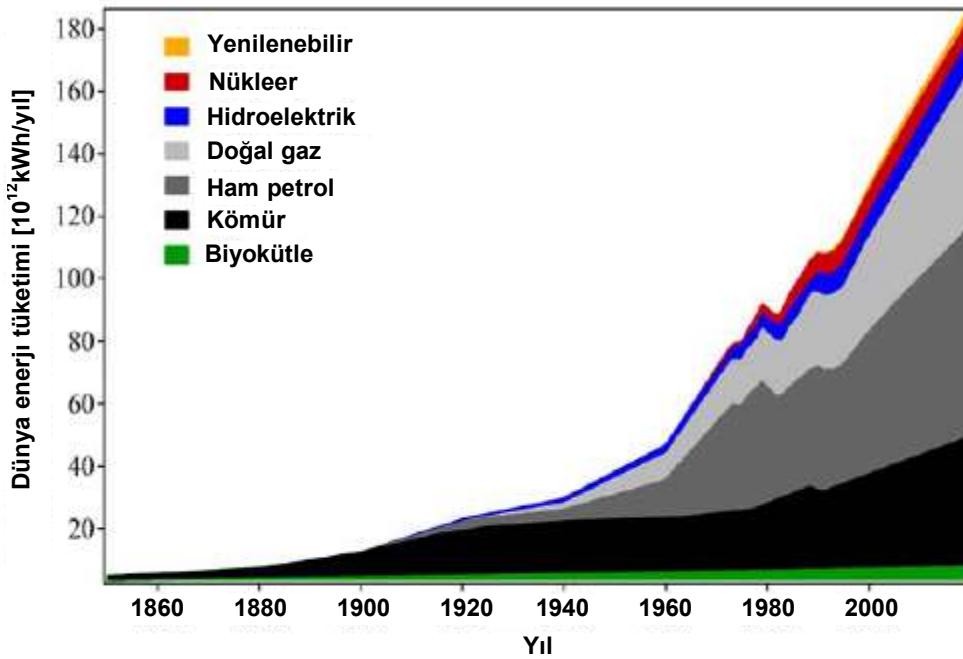
In the three chapters, general hydrogen technology, production methods, hydrogen energy systems, storage methods and liquid hydrogen storage technology are reviewed.

In the last chapter, a LH_2 tank model with a thermal shield is designed and two dimensional heat analyse is performed to obtain the minimum heat losses depending on the location of the thermal shield. Moreover two dimensional temperature distribution, heat rate, heat losses and temperature gradients are examined for various sizes and locations of the thermal shield. As a result in this study a previous basic article about thermal analysis of a LH_2 tank is improved and also a model for automobile applications is designed with optimum heat loss.

GİRİŞ

1.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Bir Yakıt Olarak Hidrojen

Önümüzdeki yüzyıl boyunca global enerji gereksiniminin dramatik bir şekilde artacağı beklenmektedir. Dünya Enerji Konseyinin tahminlerine göre 2050 yılına kadar global enerji tüketiminde yıllık %1.3'lük bir artış öngörülmektedir [1]. Bu zaman dilimindeki hızla artan enerji talebinin yenilenebilir enerjinin büyüyen payına rağmen ancak fosil ve nükleer enerji kaynakları ile karşılanacağı tahmin edilmektedir, Şekil 1.1.



Şekil 1.1 : Dünya enerji tüketiminin değişimi.

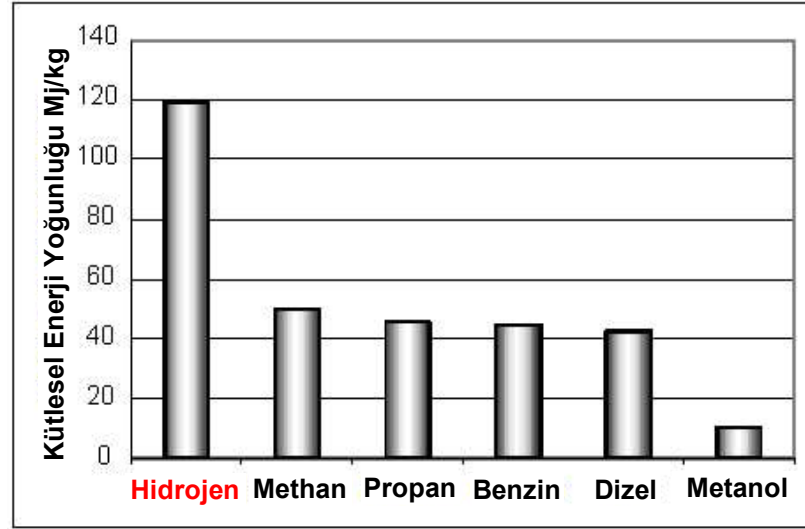
Artan CO₂ emisyonları, çevre kirliliği, artan fosil yakıt fiyatları ve uzak olmayan bir gelecekte fosil yakıt kaynaklarının tükeneceği beklentisi alternatif enerji arayışını kaçınılmaz kılmaktadır.

Günümüzün az gelişmiş ülkelerinin, 2030 yılında global CO₂ emisyonlarının yarısından fazlasına katkıda bulacağı tahmin edilmektedir. Bu ülkelerin ekonomik gelişim gereksinimleri de enerji piyasasındaki baskıyı artıracaktır. Bundan dolayı

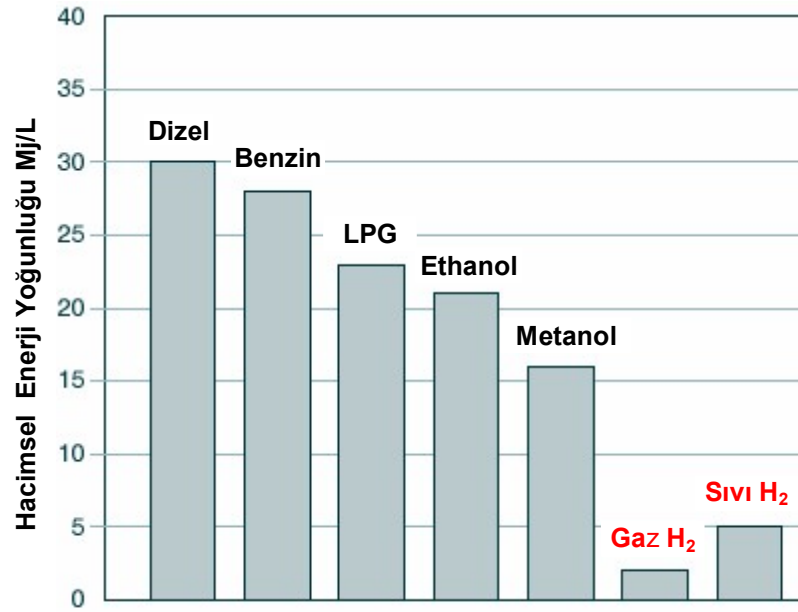
verimli teknolojilerin bulunabilirliği de bu ülkeler açısından önem taşımaktadır. İklim politikası ve endüstriyel politika yönünden gelişmiş ülkelerin evre ile uyumlu enerji sistemlerini geliştirmesi kaçınılmaz olmuştur [2].

Hidrojen, evrendeki en yalın ve en çok bulunan element olup güneş ve diğer yıldızların enerji kaynağı olan nükleer füzyonun da yakıtıdır. Bununla birlikte yeryüzündeki hidrojen, başta oksijen ve karbon olmak üzere çeşitli elementlerle bağ yapmış formlarda bulunmakta olup serbest element formunda yok denecek kadar azdır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için su, hidrokarbonlar yada bioktle gibi diğer bileşiklerden elde edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden hidrojen kömür, doğal gaz yada petrolün aksine birincil bir enerji kaynağı değil elektrik gibi bir enerji taşıyıcısıdır.

Hidrojenin, konvansiyonel yada yenilebilir enerji teknolojilerine dayanan enerji sistemleriyle üretimi mümkündür. Önümüzdeki 20 yıl içinde hidrojenin, sera gazı emisyonlarını ve tükenmekte olan fosil enerji kaynaklarının kullanımını azaltmaya yönelik katkısı olacağı düşünülmektedir. Ancak kullanımının yaygınlaşması durumunda büyük ölçülerde hidrojen yada hidrojenle zengin gaz üretimi ekonomik açıdan anlam kazanacaktır [1]. Bugün en çok ticari hidrojen üretimi doğal gazdan yapılmaktadır. Oksijenle yakıldığı zaman suya dönüşen hidrojen, mevcut en temiz yakıt olarak bilinmektedir. Bileşiklerinde daha fazla hidrojen barındıran fosil yakıtlar diğerlerine oranla daha temiz bir yanma sağladığı bilinmektedir [1]. Bu doğal gazın petrolden, petrolün kömürden daha temiz bir yakıt olmasının sebeplerinden biridir. Kömürün sıvılaştırılmasında, gazılaştırılmasında ve hatta kömürün daha temiz yanması için kullanılan hidrojen, günümüzde roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır. Hidrojen bütün yakıtlar arasında en yüksek enerji/ktle oranına sahip yakıttır. Çeşitli yakıtların ktsel enerji yoğunlukları şekil 1.2’de, hacimsel enerji yoğunlukları ise şekil 1.3’de görülmektedir [3]. Görüleceği gibi hidrojen ktsel enerji yoğunluğu olarak en avantajlı yakıt iken hacimsel enerji yoğunluğu olarak aynı avantaja sahip değildir.



Şekil 1.2 : Çeşitli yakıtların kütle enerji yoğunluklarının karşılaştırması.



Şekil 1.3 : Çeşitli yakıtların hacimsel enerji yoğunlukları.

Hidrojen enerjisine gereksinimin nedenleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Enerji üretimini sürekli olarak gerçekleyemeyen rüzgar ve güneş gibi çeşitli yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına üretim sırasında depolama imkanı yaratarak yardımcı olmak,
- Fosil yakıt tüketimini azaltmak,

- Enerji üretimi ve tüketiminde ortaya çıkan sera gazı ve çevre kirletici diğer emisyonları azaltmak,
- Elektrik üretimindeki güvenilirliği ve verimi artırmak,
- Yakıt pilleri gibi hidrojen tabanlı teknolojilerin gelişimine katkıda bulunmak.

1.2. Kaynak Araştırması

Yapılan literatür incelemesinde sıvı hidrojen tanklarının ısı analizine ilişkin çok az sayıda makaleye rastlanmıştır [3-5]. Zhang ve Fisher tarafından yapılmış çalışmada farklı hidrojen depolama metotlarındaki ısı transferi konusu ele alınmıştır [5]. Gaz hidrojenin basınçlı tanklarda depolanması işleminde gerçekleşen ısı transferinin ilave sıkıştırma işini azaltıcı yönde etkilerine ve metal hidratlarda hidrojen dolum ve salınım işlemlerinin tam verimde gerçekleşebilmesi için ısı transferinin önemine değinilmiştir. Ayrıca sıvı hidrojen tanklarında kullanılan çok katmanlı ısı yalıtım malzemelerinin buharlaşma kayıpları üzerindeki etkileri de ele alınmıştır. Veziroğlu'nun makalesinde ise sıvı hidrojenin avantajları ve dezavantajları ele alınarak kriyojenik depolama tanklarında sıvı hidrojenin buharlaşma mekanizmaları detaylı olarak anlatılmıştır [4]. Bu literatürdeki makaleler arasında sadece Kim ve Kang tarafından yapılmış çalışmada sıvı hidrojen tanklarının termal analizi üzerine numerik bir çalışmaya rastlanmıştır [3]. Bu çalışmada ısı optimizasyonun hedeflendiği ve 2lt'lik silindirik bir sıvı hidrojen tankının bir boyutlu, sabit ısı iletim katsayılı, sabit ısı kapasiteli, eksenel sıcaklık değişimlerinin ve yanal yüzeylerden ısı kaçaklarının ihmal edildiği ve tankı çevreleyen ısı kalkanı içindeki hidrojen gazında ısı iletimin yalıtıktan farklı olduğunun göze alınmadığı bir model kullanıldığı görülmüştür.

1.3. Tez Çalışmasında Ele Alınan Problem

Bu tez çalışmasında ise; sonuçları karşılaştırabilmek açısından Kim ve Kang tarafından ele alınan 2 lt'lik sıvı hidrojen tankı esas alınarak onların sadece radyal ısı transferini göz önüne alan 1 boyutlu modeli, hem radyal hem de eksenel ısı transferi göz önüne alınarak geliştirilmiştir. Ayrıca Kim ve Kang'ın modelinde sabit olarak kabul edilen hidrojenin ısı iletim katsayısı ve sabit basınçtaki ısı kapasitesi, sıcaklığa bağımlı olarak ele alınmıştır. Bunun yanında yine literatürdeki söz konusu modelde ihmal edilen yanal yüzeylerden ısı transferi de bu tez çalışmasındaki hesaplamalarda göz önüne alınmıştır. Bu model yardımıyla ısı kaçakları, ısı kalkanının radyal konumuna ve Kim ve Kang'dan farklı olarak ısı kalkanının kalınlığına bağlı olarak da incelenmiştir. Bu tez çalışması çerçevesinde;

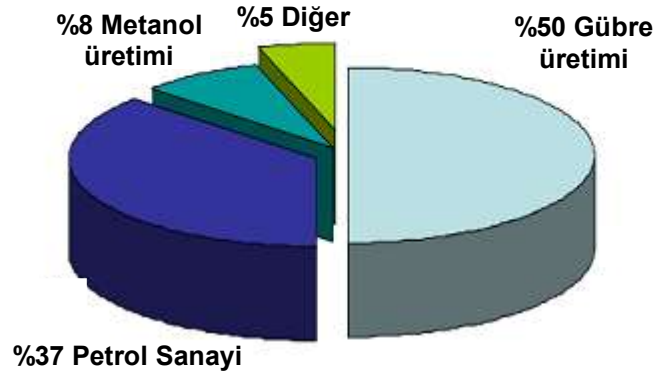
- 1 boyutlu olan modelde tankın iç yüzeyine olan ısı kaçakları hesaplanarak buharlaşma kayıpları hesaplanmış ve sonuçların Kim ve Kang'ın optimum sonuçlarından %30 farklı olduğu görülmüş,
- Yanal yüzey alanlarının dahil edildiği 2 boyutlu bir modelde ısı kalkanının ısı kaçaklarının minimize edecek optimum konumu bulunmuş,
- Bu optimum konum için 2 boyutlu sıcaklık dağılımları elde edilmiş,
- Aynı model, otomobil uygulamalarında kullanılan sıvı H_2 tanklarının boyutlarında bir tank ele alınarak optimum ısı kalkanı konumları ve farklı boru çapları ile değişimi de incelenmiştir.

2. HİDROJEN ÜRETİMİ ve HİDROJEN ENERJİ SİSTEMLERİ

Bu bölümde hidrojenin fosil yakıtlar, nükleer ısı ve alternatif enerji kaynakları kullanılarak üretim yöntemleri detaylı olarak anlatılmıştır. Ayrıca hidrojenin direk enerji kaynağı olarak kullanıldığı uygulama alanları da ele alınmıştır.

2.1. Hidrojen Üretimi

Hidrojene dayalı enerji sistemlerinin yeni olmasına karşın hidrojen üretimi yeni değildir. Şu anda dünyada her yıl 500 milyar m³ hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmaktadır. Hidrojenin sadece %5'nin ticari boyutlu enerji üretimi amacıyla üretildiği tahmin edilmektedir [6]. En büyük kullanıcı payına kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayi sahiptir. Hidrojen birçok endüstriyel uygulamalarında kullanılmaktadır, gübre amaçlı amonyak üretimi, petrol ürünlerinin yükseltilmesi ve metanol üretimi bunların en başlıcalarıdır, Şekil 2.1.



Şekil 2.1 : Hidrojenin tüketim alanları.

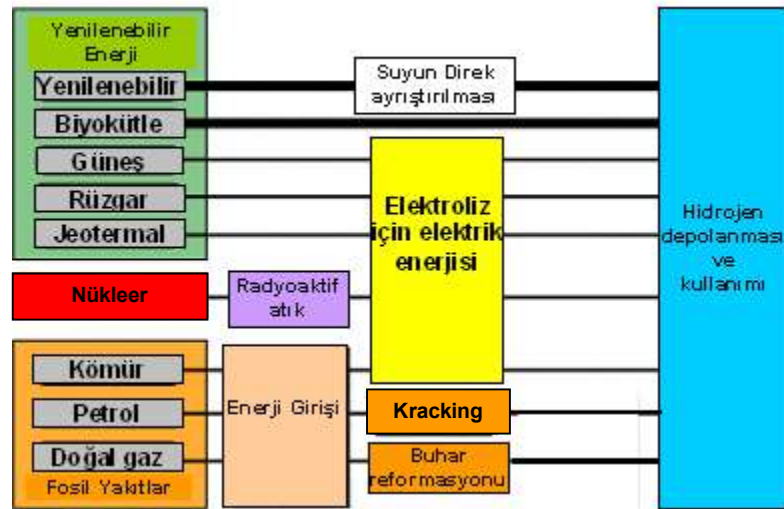
Hidrojenin diğer yakıtlardan en belirgin farkı ve avantajı, kendisinin varolan yakıtlardan elde edilmesinin yanı sıra elektrolizle de elde edilmesidir. Bu işlemde genellikle su kullanılmaktadır. Güneş, rüzgar yada su enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar kullanarak da suyun elektrolizi mümkündür.

Günümüzde hidrojen ağırlıklı olarak doğal gazdan buhar reformasyonu sonucu elde üretilmektedir. Yöntemin en ekonomik olması tercih sebebidir.

Hidrojen üretim yöntemlerinden başlıcaları;

- Fosil yakıt ve biokütleden hidrojen üretimi
 - Metan buhar reformasyonu,
 - Kısmi oksidasyon ve ototermal reformasyonu,
 - Kömürün gazlaştırılması,
 - Biokütle pirolizi ve gazlaştırılması,
- Nükleer ısı ve alternatif enerji kaynaklarından hidrojen üretimi;
 - Elektroliz,
 - Sülfür iyot çevrimi,
 - Fotosentetik ve fotobiyolojik yöntemleri.

Şekil 2.2’de çeşitli kaynaklardan hidrojen üretim yollarını özetleyen bir şema görülmektedir [7].



Şekil 2.2 : Çeşitli kaynaklardan hidrojen üretim yolları.

Farklı hidrojen üretim yöntemlerinin maliyet karşılaştırması ise Tablo 2.1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi bugün için en ekonomik üretim yöntemi doğal gaz reformasyonudur [7].

Tablo 2.1 : Farklı hidrojen üretim yöntemlerinin maliyet karşılaştırması.

Hidrojen Üretim Yöntemleri	Maliyet (\$/GJ)
Üretim Yöntemi	
Doğal gazın reformasyonu (Gaz)	5-8
Doğal gazın reformasyonu (Sıvı)	12-15
Kömürün gazlaştırılması	10-12
Biokütle gazlaştırılması	9-13
Nükleer	15-20
Üretim +Dağıtım	
Elektroliz(Hidroelektrik)	10-20
Elektroliz(Rüzgar)	20-40
Elektroliz(Güneş termal)	40-60
Elektroliz(fotovoltaik)	50-100

2.1.1. Fosil Yakıt ve Biokütleden Hidrojen Üretimi

Bu yöntemdeki temel prensip fosil yakıtları bazı kimyasal işlemlerden geçirerek hidrojen üretimi sağlamaktır. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi bilinen en eski ve maliyeti en az olan yöntemdir. Fosil yakıtların karbon bazlı olmasından dolayı ayrışmaları esnasında CO₂'in yan ürün olarak elde edilmesi kaçınılmazdır. Biokütlenin de karbon bazlı olması ve hidrojen üretiminde CO₂ açığa çıkmasından dolayı bu yöntemler içine ilave edebilir.

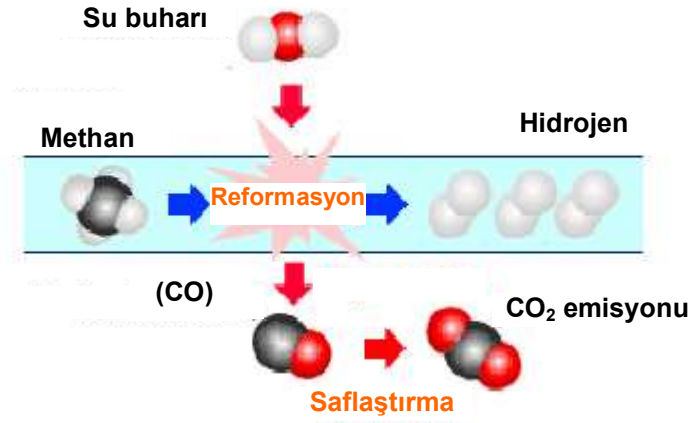
2.1.1.1. Metan Buhar Reformasyonu

Buhar reformasyonu günümüzde kullanılan en ekonomik yöntem olup dünyadaki hidrojenin yarısı bu yöntem ile elde edilmektedir. Bu yöntem 700-1100⁰C deki su buharıyla metan gazının (doğal gaz) bir katalizör ortamında yüksek basınç altında karışmasından meydana gelmektedir [6].



Bunu genelde bir kısım CO'nin CO₂ dönüşmesi için dönüşüm reaksiyonu takip etmektedir, Şekil 2.3.



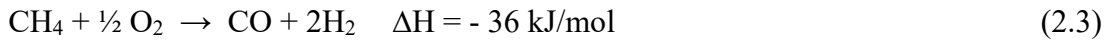


Şekil 2.3 : Metan buhar reformasyonu.

Buhar reformasyonu yönteminde 7.05 kg CO₂ / kg hidrojen emisyonu oluşmaktadır. Bu sebepten bu yöntemin CO₂ emisyonu açısından çok parlak olduğu söylenemez [6].

2.1.1.2. Kısmi Oksidasyon ve Ototermal Reformasyon

Kısmi oksidasyon ve ototermal reformasyonu metan buhar reformasyonunun benzer alternatifleridir. Kısmi oksidasyonda metan tek aşamalı bir reaksiyonda oksitlenirken ototermal reformasyonda bu işlem kısmi ve reformasyon reaksiyonlarının bileşiminden meydana gelmektedir. Metanın kısmi oksidasyon işleminde ürünler CO ve H₂'dir [6].



Kısmi oksidasyon işlemi için özel reaktör dizaynına gerek duyulur. Genel olarak bir katalizör gerekmektedir. Katalizör varlığında daha düşük aktivasyon sıcaklığı ve üretimde daha fazla hidrojen kazancı sağlanır. Bu işlemde saf oksijenin yerine hava da kullanılabilir. Fakat havanın içinde bulunan azotun sıkıştırılması ve ısıtılması için harcanacak ilave enerji göz ardı edilemez.

Ototermal reformasyonda ekzotermik olan kısmi oksidasyon tepkimesinde ortaya çıkan ısı endotermik buhar reformasyonu için gerekli olan ısının bir bölümünü karşılar. Isının bir kısmının reaktör içinde karşılanması, metan buhar reformasyonu tekniğine oranla normalden daha az bir ısı akışı ve daha basit ve ekonomik bir reaktör dizaynı sağlamaktadır [6].

2.1.1.3. Kömürün Gazlaştırılması

Metan buhar reformasyonunda olduğu gibi kömürün gazlaştırılması işlemi de üç aşamadan meydana gelmektedir. Bunlar sırasıyla H₂ ve CO elde etmek için kömürün yüksek sıcaklıkta (1330 °C) muamele görmesi, katalitik geçiş dönüşümü ve hidrojenin saflaştırılmasıdır. Aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve basınçtaki su buharıyla kömürün kimyasal bağları kırılmaktadır [6].



Ürünler işlenmemiş ve saf olmayan H₂ ve CO'dir. Bu aşamadaki reaksiyon ısısı kontrollü oksijen ilavesi ile sağlanır. İkinci aşamada ise CO ve H₂ den oluşan karışım değişim reaktöründen geçerek CO'nun bir kısmı CO₂'ye dönüştürülür.



Son aşamadaysa CH₄, O₂, N₂ ve H₂S içeren ürün saflaştırılarak fiziksel absorplamayla H₂S'in %99'u ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra basınçlı absorplama ünitesinde ise %85 oranında saf olan H₂ gazının saflığı %99.999a kadar çıkartılmaktadır [6].

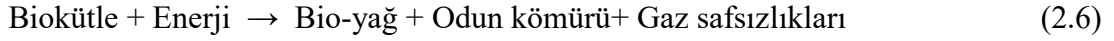
2.1.1.4. Biokütle Pirolizi ve Gazlaştırılması

Biokütle'ye örnek olarak ağaç, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkileri, otları, yosunları, denizdeki algleri, evlerden atılan meyve ve sebze artığı gibi tüm organik çöpleri, hayvan dışkılarını, gübre - sanayi atıklarını ve kentsel katı atıkları saymak mümkündür.

Biokütleden hidrojen üretimi iki şekilde yapılmaktadır. Bunlar biokütlenin direk gazlaştırılması ve biokütleden piroliz ile bio-yag eldesini takip eden reformasyon aşamasıdır [8].

Direk olarak biokütlenin gazlaştırılması işlemi kömürünkine benzerlik gösterir. Üç aşamalı bir işlemdir. Birincisinde, biokütlenin yüksek sıcaklık ve oksijene maruz bırakılmasıyla hidro karbon gazları, hidrojen, CO, CO₂, katran ve su buharını içeren saf olmayan bir gaz karışımı elde edilir. Geride kalan odun kömürünün bir bölümü oksijen, su buharı ve hidrojen yardımıyla gazlaştırılırken, bir kısmı da ortamdaki ısıyı sağlamak amaçla yakılır. Kömürde olduğu gibi bu gazlaştırma işlemini değişim ve saflaştırma aşamaları takip etmektedir.

Bu tekniğe alternatif olarak biokütlenin pirolizi sayılabilir. Fakat bu yöntemde biokütle ilk olarak 450–550 °C’de termal ayrışma işlemiyle sıvı bio-yağa dönüştürülür. Buna piroliz denir. Oksijenleşmiş organik maddeler ve sudan oluşan bio-yağ daha sonra nikel tabanlı katalizör ortamında 750–850 °C’deki buhar reformasyonu ile CO ve H₂’ne dönüştürülür. Bu işlem değişim reaksiyonu ile son bulur [6].



2.1.2. Nükleer Isı ve Alternatif Enerji Kaynaklarından Hidrojen Üretimi

Nükleer ısı ve alternatif enerji kaynaklarını kullanarak hidrojen üretmede endotermik olarak suyun ayrıştırılması işlemi kullanılır. Bunlar fosil yakıt işlemlerine oranla daha yeni ve yüksek maliyetli teknolojilerdir. Fakat hem CO₂ gibi çevreye zararlı emisyonlara hem de yenilenemez enerji kaynaklarının tükenmesine neden olmazlar. Fotokatalitik ve fotobiyolojik işlemlerde güneş enerjisi, sülfür iyodine işleminde nükleer enerji ve suyun elektrolizinde ise elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Elektrolizdeki elektrik fosil yakıtlardan elde edilebileceği gibi nükleer yada daha temiz olan rüzgar, güneş yada su gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından da elde edilmesi mümkündür [6].

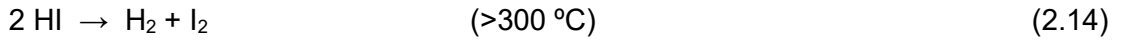
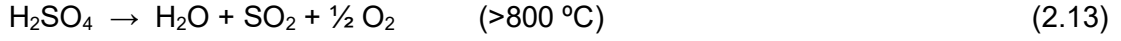
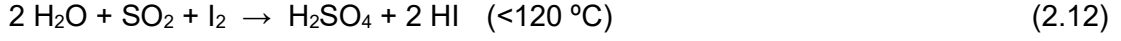
2.1.2.1. Elektroliz

Elektroliz işleminde suyu diatomik moleküllerine, H₂ ve O₂, ayırtmak için elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Sulu çözelti ortamındaki iki elektrota potansiyel fark uygulanarak gerçekleştirilir. Elektrotlar tarafından absorplanan ve salınan elektronlar hidrojenin katotta oksijenin de anotta toplamasını sağlar. Bu işlemin temeli kısaca aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir [6].



2.1.2.2. Sülfür İyot Çevrimi

Sülfür-iyot üretim yönteminin çevrim ısısı genelde nükleer ısı kaynağından sağlanmaktadır. Bu ısı sayesinde bir dizi termal reaksiyonlar tetiklenerek, sisteme giren su ve sülfür-iyot, dışarıya serbest H₂ ve O₂ salınmasına yol açmaktadır [6].



2.1.2.3. Fotobiyolojik Hidrojen Üretimi

Foto sentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, foto sentetik sistemler CO₂'i karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermezler. Bugüne kadar H₂ veya O₂ üretebilen en verimli foto biyolojik sistemlerin, yeşil alg ve cyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır.

Bu yöntemde bir çözelti içindeki H⁺ iyonlarının indirgenmesiyle H₂ üretimi sağlanmaktadır. Çözelti içinde bulunan yeşil su yosunlarının ürettiği hydrogenase katalizörü sayesinde indirgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. Sülfürden yoksun bir ortam olmasından dolayı normalde fotosentezin ilk aşamasında oluşan O₂'nin oluşumu engellenmiş olup diğer yan ürünler 2H⁺ iyonu ve 2 elektron elde edilmektedir. Hydrogenase enziminin eşliğinde bu hidrojen iyonları H₂ molekülüne dönüşmektedir [6].

2.2. Hidrojen Enerji Sistemleri

Hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanıldığı birçok uygulama alanları vardır. Bunların başlıcaları birleşik güç ve ısı üretimi, taşımacılık ve taşınabilir uygulamalarıdır, Şekil 2.4 .



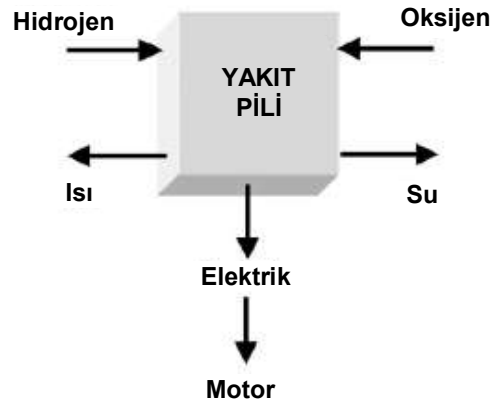
Şekil 2.4 : Hidrojenin ticari uygulama alanları.

Bütün bu sistemlerde hidrojenin barındırdığı kimyasal enerjiyi elektrik ve ısıya dönüştüren aygıtlara ihtiyaç vardır. Yakıt pilleri bu görev için tasarlanmıştır. Açığa çıkan ısıdan bazı uygulamalarda ısıtma amaçlı yararlanılmaktadır.

2.2.1. Yakıt Pilleri

Prencipte yakıt pili bir akü gibi çalışmaktadır. Aküler gibi boşalmayan ve yeniden doluma ihtiyaç duymayan yakıt pilleri, yakıtları sağlandığı sürece ısı ve elektrik formunda enerji üretmeyi sürdürebilirler.

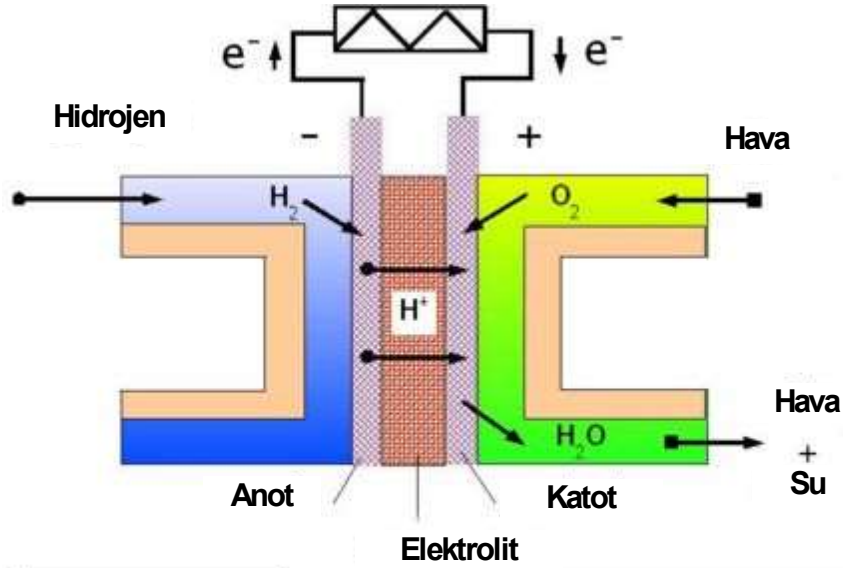
Hidrojen gazı ve havadaki oksijeni birleştirerek kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik ve ısı enerjisine dönüştüren yakıt pillerinde saf hidrojen kullanıldığı zaman tek yan ürün su ve ısıdır, Şekil 2.5 . Diğer bir deyişle, kirletici madde üretmezler.



Şekil 2.5 : Yakıt pilinin girdi çıktıları.

Fakat yine de çok az seviyelerde NO_x emisyonları görülmektedir. Elektrokimyasal dönüşüm sırasında sistemlerin yüksek veriminden ötürü açığa çıkan CO₂ emisyonları oldukça az miktarlardadır. Ayrıca yakıt pillerinde saf hidrojenin dışında kullanılan hidrokarbonlu yakıtlarda da karbondioksit emisyonları oluşmaktadır [9].

Özellikle taşımacılık ve taşınabilir uygulamalar için geliştirilmiş olan PEM yakıt pillerinde anot ve katot elektrotlarının arasında proton değişim zarfı diye adlandırılan iletken bir ortam yer almaktadır, Şekil 2.6.



Şekil 2.6 : Proton değişim zarfı yakıt pili (PEM).

Diğer yakıt pillerinden ayrılan özellikleri sahip olduğu düşük sıcaklık-basınç çalışma aralıkları ve proton değişim zarfıdır. Anot bölümünde hidrojen katalitik olarak proton ve elektrona ayrışmaktadır, denklem (2.16).



Oluşan protonlarsa katot bölümüne proton değişim zarfı ile nüfuz ederken elektronlar dış bir devre üzerinden geçerek elektrik akımını oluştururlar. Katot bölümüne sağlanan oksijen gazı protonlar ve elektrik devresinden gelen elektronlarla reaksiyona girerek suyu oluşturmaktadır, denklem (2.17).



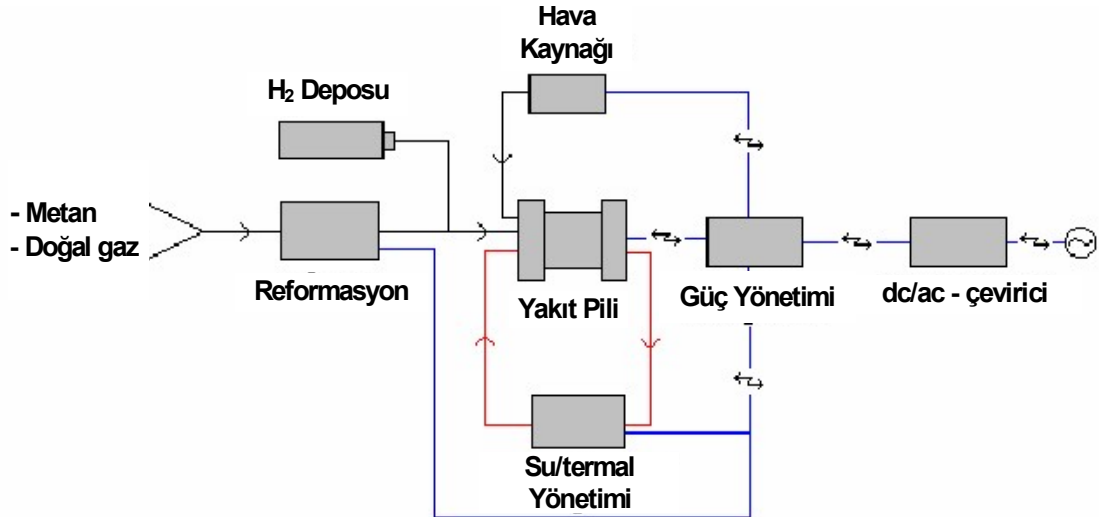
Başlıca yakıt pillerinin çalışma sıcaklıkları ve uygulama alanları Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2 : Çeşitli yakıt pilleri.

Tür	Çalışma sıcaklığı (C°)	Uygulama
Katı oksit (SOFC)	500-1000	Tüm birleşik güç ve ısı santralleri
Direk Metanol (DMFC)	50-100	Otobüs, otomobil ve küçük ölçekli birleşik güç ve ısı santrali
Proton değişim zarlı (PEM)	50-100	Otobüs ve otomobil
Fosforik asit (PAFC)	200	Orta ölçekli birleşik güç ve ısı santrali
Eriyik karbonat (MCFC)	600	Büyük ölçekli birleşik güç ve ısı santrali
Alkalin (AFC)	50-250	Uzay araçları

2.2.2. Birleşik Güç ve Isı Üretim Sistemleri

Birleşik güç ve ısı üretim sistemleri hidrojenin enerji kaynağı olarak kullanıldığı alanlardan biridir. Bu sistemlerin boyutları 1 kW'lardan birkaç megawattlara kadar ulaşmaktadır [9]. Enerji kaynağı olan hidrojenin kimyasal yapısında barındırdığı enerjinin dönüşümü için yakıt pillerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıt pilindeki reaksiyon sonucu elde edilen elektrik enerjisi yerel elektrik ağlarına verilirken pilde açığa çıkan atık ısı ise yerel ve bölgesel ısıtmada kullanılmaktadır. Aşağıdaki şekilde güçleri 1 ile 10 kw arası değişen mikro birleşik güç ve ısı üretim sisteminin şematik çizimi görülmektedir, Şekil 2.7.



Şekil 2.7 : Mikro birleşik güç ve ısı sistemlerinin şematik çizimi.

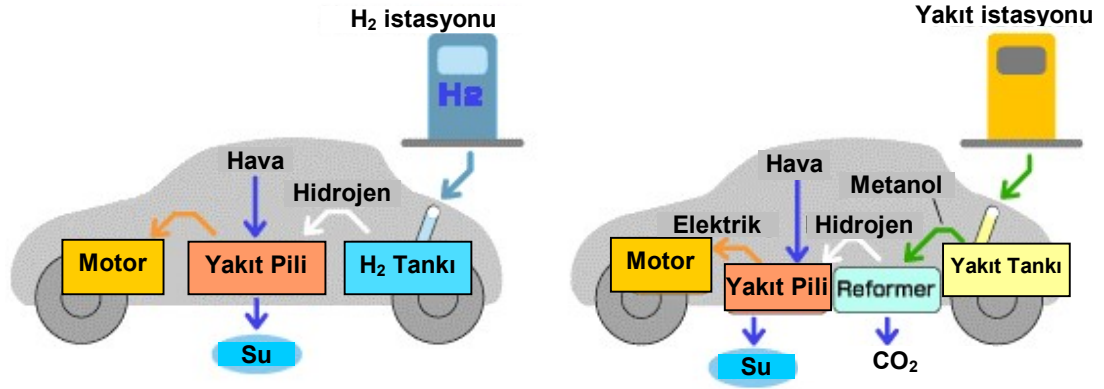
Şekildeki siyah çizgiler yakıt akışını temsil ederken, mavi çizgiler elektrik ve kırmızı çizgiler ise ısı akışını temsil etmektedir. Hidrojen dağıtım altyapı sistemleri mevcut olmadığı için birleşik güç ve ısı sistemlerinde yakıt olarak doğal gaz yada metanol kullanılmaktadır. Hidrojen üretimi ise reformasyon teknikleriyle yapılmaktadır. Reformasyonu takip eden hidrojen saflaştırma işlemleri yakıt pilleri açısından önem taşımaktadır. Acil destek ünitesi olarak konut uygulamalarında küçük yüksek basınçlı gaz hidrojen tankları ve büyük ölçekli uygulamalarda ise düşük basınçlı büyük gaz hidrojen tankları kullanılmaktadır [9].

2.2.3. Taşımacılık

Muhtemelen günümüzde üzerinde en çok araştırma yapılan hidrojen enerji sistemleri taşımacılık üzerinedir. Bunun sebebi çoğunluk araba üreticilerinin yakıt pilli arabalar geliştirmesidir.

İlk kez taşımacılık uygulaması 1960'da NASA tarafından sıvı hidrojen ve PEM yakıt pili ile çalışan "Gemini" adındaki uzay aracında gerçekleştirilmiştir [10]. Benzer uygulamalar arabalar, kamyonlar ve otobüsler üzerinde denemiştir. Günümüzde otobüs ve kamyonlarda genellikle yüksek basınçlı gaz hidrojen tankları kullanılmaktadır. Arabalarda hidrojenin depolamasında ise birçok değişik metotlar uygulanmıştır. Örneğin, Toyoya FCHV-4 ve Hyundai Santa FE modellerinde basınçlı hidrojen tankları kullanılırken Mazda'nın FCEV modelinde metal hidratlar tercih edilmektedir. Volkswagen Bora Hymotion ve Renault Fever'da ise sıvı hidrojen tankları kullanılmaktadır. Daimler-Chrysler ve Ford firmalarının geliştirdiği metanol reformasyonlu araçlarda ise hidrojenin metanolden üretimi araç üzerinde gerçekleşmektedir, Şekil 2.8, [11].

Geleneksel içten yanmalı motorlu araçlarda olduğu gibi sözü edilen araçlarda da yakıt pilindeki reaksiyon sonucu ortaya çıkan fazla ısıdan araç içi ısıtmasında faydalanılmaktadır.



Şekil 2.8 : Hidrojen ile çalışan araçlar.

Yakıt pilli ile çalışan araçların ticarileşmemesindeki en temel sorun kullanılan yakıtın sağlanmasındaki altyapı eksikliğidir. Ayrıca geleneksel yakıt istasyonlarında araç yakıtı olarak metanolün depolanması, hidrojen depolama sistemlerindeki karmaşık ısı yalıtımı ve yüksek sızdırmazlık derecelerinden dolayı daha kolay ve zahmetsizdir. Fakat metanol reformasyonundaki sistem verimi ve hidrojen eldesi sırasında açığa çıkan CO₂, hidrojenin gaz yada sıvı olarak depolanmasını daha cazip kılmaktadır [9].

2.2.4. Taşınabilir Uygulamalar

Yakıt pilinin taşınabilir uygulamalarının bazıları dizüstü bilgisayarları, video kameraları ve cep telefonlarıdır, Şekil 2.9. Bu alanda yapılan çalışmalar taşınabilir cihazlarda kullanılacak yakıt pillerinin normal pillere oranla daha verimli ve küçük boyutlu olması üzerinedir [12].



Şekil 2.9 : Taşınabilir cihazlarda yakıt pili uygulamaları.

Bir Japon kuruluşu olan NEC firması sıvı metanol yada gaz hidrojen ile çalışan mikro ölçekli yakıt pillerinin ticari olarak satışına iki yıl içinde başlayacağını duyurmuştur.

Taşınabilir uygulamalarda metal hidratlar tercih edildiğinde yakıt pilinin kullanımı sırasında açığa çıkan ısıнын hidrojen salınımına katkısı olabilmektedir.

Günlük kullanım için elektronik cihazlar dışında askeri amaçlı yakıt pilleri de geliştirilmektedir. Askerlerin yüksek teknoloji ile iletişim, yön bulma ve gece görüşü sistemlerinin aralıksız 72 saat kullanımını hedefleyen yakıt pilleri tasarlanmaktadır [9].

3. HİDROJENİN DEPOLANMASI ve SIVI HİDROJEN TEKNOLOJİSİ

Günümüzde basınçlı tanklar, cam mikro küreler, metal hidratlar, karbon nano yapılar ve kriyojenik tanklar gibi çok çeşitli hidrojen depolama teknolojileri mevcut olup bunlar aşağıda ele alınmıştır.

3.1. Gaz Hidrojen Depolama

3.1.1. Basınçlı Tanklarda Gaz Hidrojen Depolama

Gaz halde basınçlı tanklarda hidrojen depolanması, depolama teknolojilerinde bilinen en temel eski tekniktir Hidrojen gazı oda sıcaklıklarında ideal gaz gibi davrandığı için ideal gaz kanununa

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

uymaktadır. Burada n hidrojenin mol sayısı R ise gaz sabitidir.

Hidrojen gazının barındırdığı enerji tüketildiğindeki entalpi değişime eşit olarak alınabilir. Oksijenle bileşerek suyu oluşturması buna örnek verilebilir. Suyun oluşum yada reaksiyon entalpisi -256.8 kJ/mol'dür [9]. Depolanan toplam enerji ise

$$E = -n\Delta H \quad (3.2)$$

olarak verilebilir. Denklem (3.1) ve (3.2)'i kullanarak ideal hacimsel enerji yoğunluğunu elde etmek mümkündür, denklem (3.3)

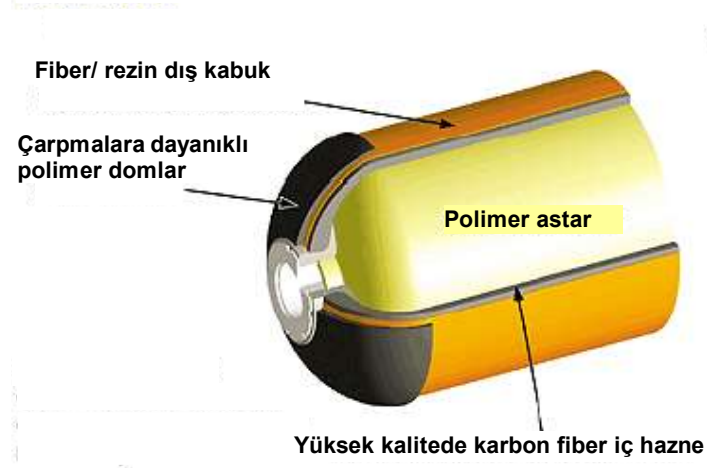
$$w_{hacimsel} = \frac{E}{V} = \frac{-\Delta HP}{RT} \quad (3.3)$$

Denklem (3.3)'den görüldüğü gibi sabit hacim ve sıcaklıkta, tankın basıncının arttırılmasıyla enerji yoğunlu artmaktadır. Buradaki engel basınçlı tanklardaki güvenlik unsurlarıdır.

Basıncı tanklar çeşitli boyutlarda ve basınçlarda üretilmektedir. Gaz H_2 tankları her ne kadar bazı ülkelerde 165 bar'lık üretim sınırlandırılması getirilmiş olsa da genelde 200 bar basınçta üretilmektedir. Ayrıca 200 bar'ın üstü ve oldukça düşük basınçlarda

yerel hidrojen tankları da vardır. Varolan en geniş hidrojen tankı (15.000 m³) 12-16 bar'lık bir basınca sahiptir [8].

Şekil 3.1'de Kanada firması olan Dynetech tarafından yapılmış 200-350 bar basınca dayanıklı gaz hidrojen tankı görülmektedir. Bunlar güçlendirilmiş kompozit malzemelerden yapılmış olup metal olanlardan ağırlıkça %20-50 daha hafiftir.



Şekil 3.1 : Yüksek basınçlı gaz hidrojen tankı.

Kütlesel yoğunluk ise daha çok tankın yapıldığı malzemeye bağlıdır. Basınçlı gaz H₂ tanklarının yapımında kullanılan en yaygın malzeme çeliktir. Bunun sebebi çeliğin ucuz ve mukavemetli olmasıdır. Fakat bunun yanı sıra ağır ve kütlesel enerji yoğunluğuna negatif yönde etkisi bulunmaktadır. Optimal dizaynda üretilmiş çelik malzemeli tanklar %1.5-2.6'lık kütlesel hidrojen depolama kapasitelerine sahiptir. Fakat hızla gelişen malzeme teknolojisi sayesinde bu değer %8 ile %11'e kadar çıkmaktadır. Dış yapısı darbelere dayanıklı olan bu tanklarda güçlendirilmiş karbon lifleri gibi çeşitli kompozit malzemeler kullanılmakta ve çelik olanlara oranla oldukça hafif ve dayanıklı bir yapıya sahiptirler. Basınçlı gazın malzemeye nüfuz edip tankın dışına sızması farklı üretim malzemeleri ile önüne geçilebilmektedir. Bu özelliklere sahip tanklar Dynetek Teknolojileri tarafından üretilmektedir. [13]

Basınçlı gaz hidrojen tanklarının dezavantajları

- H₂ gazının basınçlandırılması için yüksek enerji gereksinimi,
- H₂ gazının hızla dolumu söz konusu olduğunda ters Joule-Thomson etkisinden ötürü gazın ısınması ve ön görülen basınçta hacimce daha az hidrojen gazının sıkıştırılması [5],
- Sızdırmazlık sağlanması için üstün kalitede ve maliyette conta kullanımı,

- Gaz hidrojenin kompozit malzelerin içine nüfuz etme olasılığı,
- Malzeme maliyetlerinin yüksek olması,
- Atmosfer basıncının 200 katı bir değerde tutulmaları ve tehlike arz etmeleridir.

3.1.2. Mikro Cam Mikro Kürelerde Gaz Hidrojen Depolanması

Taşıtlarda kullanılmak üzere tasarlanmış mikro cam küreler içinde hidrojenin depolanması ve kullanılması mekanizması birbirinden ayrı üç farklı aşamada gerçekleşmektedir. İlk önce bos cam küreler içine hidrojen gazı ortalama 300 C° sıcaklıkta ve 350-700 bar'lık basınçlar altında doldurulmaktadır, Şekil 3.2.

Daha sonra bu içi H₂ gazı ile dolu olan küreler oda sıcaklığına kadar soğutularak düşük basınçlı taşıt tanklarının içine konulur. En son aşamada ise mikro cam küreler kontrollü bir şekilde 200-300 C°'lere kadar ısıtılarak taşıtın çalışmasını sağlayacak H₂ gazı elde edilmektedir [14].



Şekil 3.2 : Mikro cam küre

Taşıt kullanımında mikro küreler içindeki H₂ gazının düşük basınçlarda tutulmasından dolayı daha güvenli ve bu tankların maliyetinin ucuzdur.

Başlıca dezavantajları;

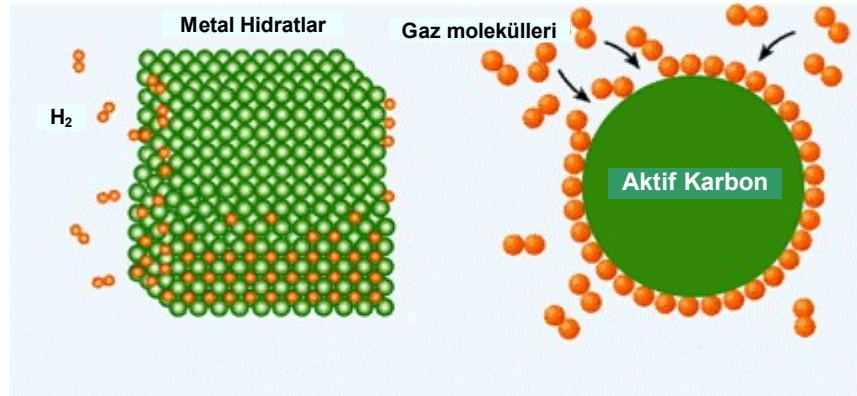
- Düşük hacimsel yoğunluk
- Doldurulması aşamasında bir hayli yüksek basınçlara ihtiyaç duyulması
- Oda sıcaklığında kürelerden çok yavaş bir biçimde gaz sızıntısı olması
- Yeniden dolum sırasında kırılabilimleri
- Hidrojen gazının salınımı için PEM yakıt pillerinin çalışma sıcaklıklarından (70–80 C°) daha yüksek sıcaklıklara (~300 C°) ihtiyaç duymasıdır.

3.2. Katı Ortamlarda Hidrojen Depolama

Katı ortamda hidrojen depolanması hidrojenin metal hidratlar, kimyasal hidratlar ve karbon nano yapılar da çeşitli mekanizmalar aracılığıyla depolanması demektir. Bu depolama mekanizmaları temelde absorpsiyon ve adsorpsiyon olarak ikiye ayrılmaktadır.

H₂'nin absorpsiyon yoluyla depolanmasında hidrojen atomu malzemenin katı kristal kafes yapısının içerisinde tutulmaktadır, Şekil 3.3.

Adsorpsiyonda ise H₂ molekülü yada atomu malzemenin dış yüzeyine fiziksel ve kimyasal bağlar ile bağlanmaktadır. Buradaki fiziksel bağlar kimyasal olanlara kıyasla daha zayıftır ve depolanan H₂ miktarının artırılması için geniş yüzey alanına sahip yüksek gözenekli malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır [7].



Şekil 3.3 : H₂ absorpsiyonu ve adsorpsiyonu.

3.2.1. Metal Hidratlar

Hidrojenin taşıtlarda kullanımında metal hidratlar önemli bir avantaja sahiptirler. Bunun sebebi hidrojenin düşük sıcaklık ve basınçlarda tersinir şekilde salınımı ve depolanabilmesidir. PEM yakıt pillerinin taşıt uygulamalarındaki optimum basınç – sıcaklık aralığı 1-10 atm ve 25-120 °C'dir. Burada hidrojenin salınımı için yakıt pilinden açığa çıkan atık ısıdan yararlanılmaktadır. Bu çalışma aralığında kullanılan basit metal hidratlara LaNi₅H₆ örnek verilebilir. Fakat sahip olduğu %1.3'lük düşük kütleli kapasitelerinden ve araç uygulamalarındaki yüksek maliyetinden dolayı tercih edilmemektedir [9].

Aynı çalışma aralığında, Alanitler (AlH₄) gibi kompleks metal hidratlar basit olanlara kıyasla daha yüksek kütleli kapasiteye sahiptirler. Alanitler titanyum dopantları ile katalizlendiğinde tersinir şekilde hidrojen depolanması ve salınımı gerçekleştirirler.

Denklem (3.4)'deki reaksiyonun gerçekleşmesi için 1 atm'lik basınç ve 33 °C'nin üzerinde bir sıcaklığa ihtiyaç vardır [7].



Sıcaklık 110°C'nin üstüne çıktığında ise denklem (3.5)'deki reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



İlk reaksiyonda hidrojen salınımının kütleli kapasitesi %3.7 iken bunun takip eden ikinci reaksiyonda bu değer %1.8'lere düşmektedir. Burada net kütleli ve hacimsel kapasitelerinin belirlenmesinde, hidrojen depolama değerlerinden öte hidrojen salınım değerlerinin daha önemli olduğu görülmektedir [9].

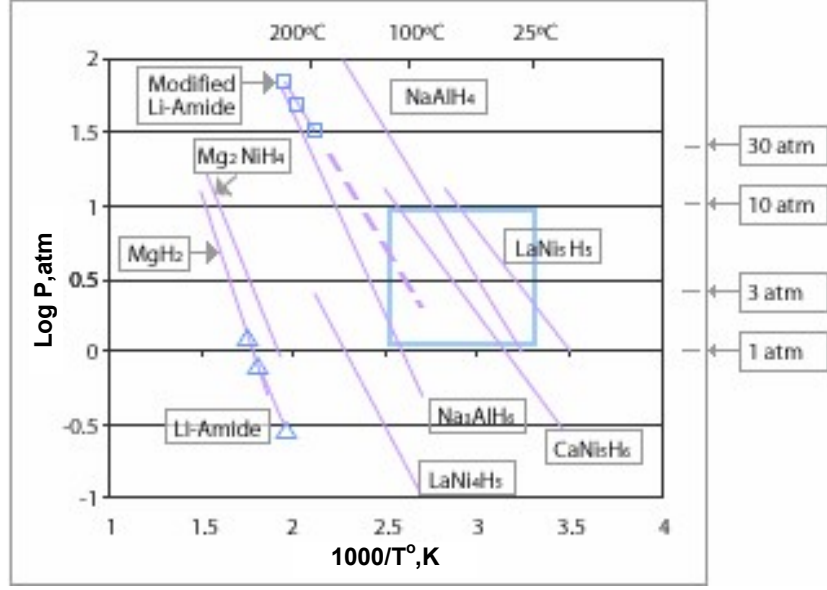
Kompleks metal hidratların temel sorunları ise düşük hidrojen kapasiteleri, yavaş hidrojen depolama - salınım kinetikleri ve üretim maliyetleridir. Sodyum alanitlerde teorik maksimum kütleli hidrojen kapasitesi %5.5 iken bu değer DOE'nin 2010'da hedeflediği %6'nın altındadır. Ayrıca yavaş hidrojen salınım kinetikleri otomobil uygulamaları için bir dezavantajdır. Sodyum alanitler 2010'daki ön görülen hedefleri karşılayamamasına rağmen üzerinde yapılan çalışmalar yeni kompleks metal hidratların dizayn edilmesine ve geliştirilmesine öncülük etmiştir [9].

Bunların bir örneği son zamanlarda geliştirilen lityum amid bazlı sistemdir. Bunlar 1 atm basınç ve 285°C'de tersinir şekilde çalışmaktadır.



Bu reaksiyonda hidrojen tersinir olarak %6.5'lik kütleli kapasiteyle depolanabilmektedir. Fakat şu anki çalışma sıcaklığı araçların çalışma sıcaklık aralığının dışında olduğundan dolayı araştırmalar çalışma koşulları ve kapasitelerinin iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmaktadır [8,9].

Kompleks metal hidratların bir diğer sorunu ise dolumu sırasındaki reaksiyon entalpilerinden doğan ısının kontrolüdür. Metal hidratlı araçlara hidrojen kapasitelerine ve dolum zamanlarına bağlı olarak bir megawatt ile yarım gigawatt'lık enerjiler sağlanmaktadır. Bu metal hidratların aynı zamanda 1000'nin üzerinde yeniden doluma elverişli olmasını gerektirmektedir. Şekil 3.4 'de bazı metal hidratların çalışma basınç ve sıcaklık aralıkları görülmektedir [7].



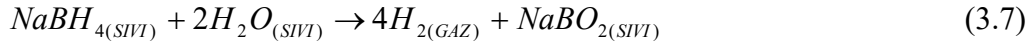
Şekil 3.4 : Çeşitli metal hidratların sıcaklık basınç aralıkları.

3.2.2. Kimyasal Hidratlarda Hidrojen Depolama

Kimyasal hidratlarda hidrojen depolanması sıvı çözeltiler ve organik sıvılarda olmak üzere iki temel başlık altında toplanabilir.

3.2.2.1. NaBH₄ Çözeltileri

Sodyum bor hidrür (NaBH₄) çözeltileri hidrojenin depolanabileceği ortamlar olarak kullanılabilir. Katalik hidroliz reaksiyon denklemi (3.7)'de gösterilmektedir. [15]

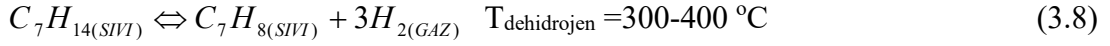


Bu reaksiyon için teorik maksimum kütleli enerji yoğunluğu olarak %10.9'lara kadar ulaşılmıştır. Bu yöntemin en önemli avantajlarından biri hidrojenin tüketildiği yerde güvenli ve kontrollü bir şekilde üretiminin yapılmasıdır. Dezavantajı ise reaksiyon ürünü olan NaBO₂'un aynı sistem içinde NaBH₄'e dönüştürülememesidir. Araştırmalar sonucunda bu sistemin yakıt pilleriyle birlikte sabit sistemlerde ve yüksek enerji değerli taşınır uygulamalarda kullanılabileceğini göstermektedir [15] .

3.2.2.2. Yeniden Doldurulabilir Organik Sıvılar

Bazı organik sıvılar içinde de sıvı hidrojen depolanması mümkündür. Hidrojen katalitik işlemler sonucu organik sıvıdan ayrıştırılarak yakıt olarak kullanılabilir. Daha sonra işleme merkezlerine götürülen organik sıvı, hidrojen

zenginleştirildikten sonra tekrar kullanılabilecek bir hale dönüştürülür. Bu işlemin NaBH_4 kıyasla daha yüksek reaksiyon sıcaklığı vardır [15].



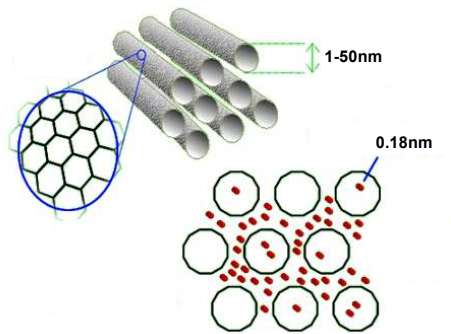
Kütlesel enerji yoğunluğu ise %6.1'dir. Kokusuz bir sıvı olan C_7H_{14} güçlü oksidanlarla reaksiyona girebilme özelliğinden dolayı tehlike arz etmektedir ve fazladan güvenlik önlemlerine ihtiyaç vardır.

3.2.3. Karbon Nano Yapılarda Hidrojen Depolama

Karbon nano yapılarda hidrojen depolama teknikleri nanotüpler, grafit nanofiberler, fullerenerler (fullerenes) ve aktif karbonlar gibi birçok karbon bazlı yapılarda depolamayı kapsar. Bu yapılarda hidrojen depolanması son on yılda araştırma komitelerinin ve basının ilgi odağı olmuştur. Bugün gelinen ortak nokta ise bu karbon nano yapıların hidrojen depolama kapasitelerinde bir kaç yıl öncesindeki raporlarda yer aldığı gibi %30-60'lık kütlesel değerlere ulaşılmasının imkansız ve bu sonuçların ölçüm hatası olduğudur [7,9].

3.2.3.1. Nanotüpler

Karbon nanotüpler 1991 yılında fullerenerlerin (fullerenes) sentezi sırasında şans eseri keşfedilmiştir [16]. Karbon nanotüpler yapısal olarak fullerene ailesinden gelirler ve silindirik grafit hegzagonal tabakalar şeklindedirler. Şekil 3.5'de çapları 1 ile 50 nm arası değişen karbon nano tüplerde adsorpsiyon ile hidrojen depolanması görülmektedir. Boyu 0.18 nm olan hidrojen molekülü nano tüpler arasındaki boşlukları doldurmaktadır [7].



Şekil 3.5 : Karbon nano tüplerde hidrojen depolanması.

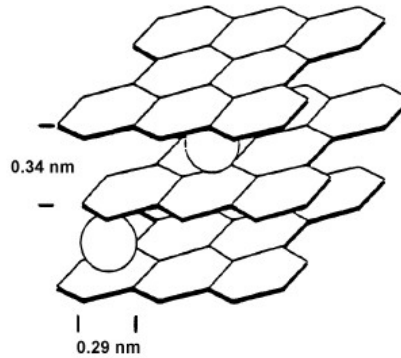
Çift duvarlı nanotüpler ise birbirlerinin içine geçmiş iki yada daha fazla nanotüplerden oluşmaktadır. Aralarındaki Van Der Walls çekim kuvveti sayesinde kararlı bir biçimde durmaktadırlar [9].

Karbon nanotüplerde hidrojenin depolanması hidrojen atom yada molekülünün kimyasal yada fiziksel olarak adsorpsiyonu vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Yoğunluk fonksiyonu hesaplamalarında tek duvarlı karbon nano tüplerde hidrojenin teorik olarak %14'lük kütleli kapasite ile adsorplandığı sonucu elde edilmiştir [9]. Bu teorik sonuç çok katlı karbon nanotüplerde ise %7.7'dir [9].

Günümüzde tek katlı karbon nanotüplerin 0.67 bar ve 600 K'de hidrojen depolama ve salınım kapasitelerinde %7'lik değere ulaşmıştır. Bu değer normal basınç ve sıcaklık koşullarında ise %3.3'dür [9,16].

3.2.3.2. Grafit Nanofiberler

Grafit nanofiberler paralel olarak sıralanmış grafit tabakalarından oluşmaktadır. Hidrojen bu sıralanmış grafit tabakalarının arasında adsorplanmaktadır, Şekil 3.6.



Şekil 3.6 : Karbon grafit nanofiberlerde hidrojen depolanması.

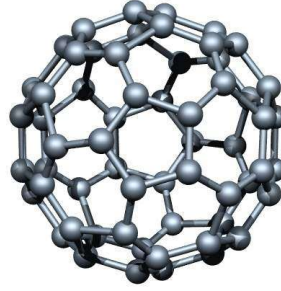
Yapılan çalışmalarda normal sıcaklık ve 100 bar basınçta, grafit nanofiber yapılarda hidrojenin %0.7–1.5'lik kütleli kapasitelerle depolanabildiği sonucuna ulaşılmıştır. Grafit nanofiber yapılarda hidrojenin tersinir şekilde depolanması ve salınımı üzerinde halen çalışılmaktadır [17].

3.2.3.3. Fullerenler

Fullerenler C_{60} ve C_{70} gibi karbon moleküllerinin küre seklinde birleştirilmesinden oluşmaktadır, Şekil 3.7. Fullerenlerde hidrojen adsorplanması denklem (3.9)'da gösterilmektedir.



Yapılan teorik hesaplamalara göre fullerenlerin en kararlı halleri $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$, ve %6.3'lük kütleli hidrojen depolama kapasitesine sahip olan $C_{60}H_{48}$ 'dir [9].



Şekil 3.7 : Fulleren C_{60} molekülü.

Fakat sahip oldukları bu yüksek hidrojen depolama kapasitelerine rağmen C ve H atomları arasındaki güçlü bağlardan dolayı hidrojen salınımı 400^0C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu özellikleri fullerenlerde hidrojenin geri dönüşümlü olarak kullanımını zorlaştırmaktadır [9].

3.2.4. Aktif Karbonlar

Yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar makro gözeneklerinde hidrojen depolayabilme özelliğine sahiptir, Şekil 3.8. Adsorplanan hidrojenin yaklaşık %5.2'lik kütleli değeri kadar hidrojen çok düşük sıcaklıklarda ve 45-60 bar'lık basınçlarda geri salınabilmektedir [9]. Oda sıcaklığı ve 60 bar'da ise salınımda sadece %0.5'lik kütleli depolama kapasitelerine ulaşılmaktadır.



Şekil 3.8 : Su filtrelerinde kullanılan aktif karbon

Bazı çalışmalarda 150 bar'ın altındaki basınçlı tanklarda aktif karbon kullanımında, boş basınçlı tanklara kıyasla daha fazla hidrojen gazı depolanabildiği hesaplanmıştır. Aktif karbonun temel problemi makro boyutlu gözeneklerinin içinde hidrojen gazı depolanabilmesi için yüksek basınç gerektirmesidir. Ayrıca yüksek basınç ve/veya düşük sıcaklık koşullarında oluşan bazı problemler, aktif karbonun pratikte hidrojen depolamada kullanımını kısıtlamaktadır [9].

3.3. Sıvı Hidrojen Depolama

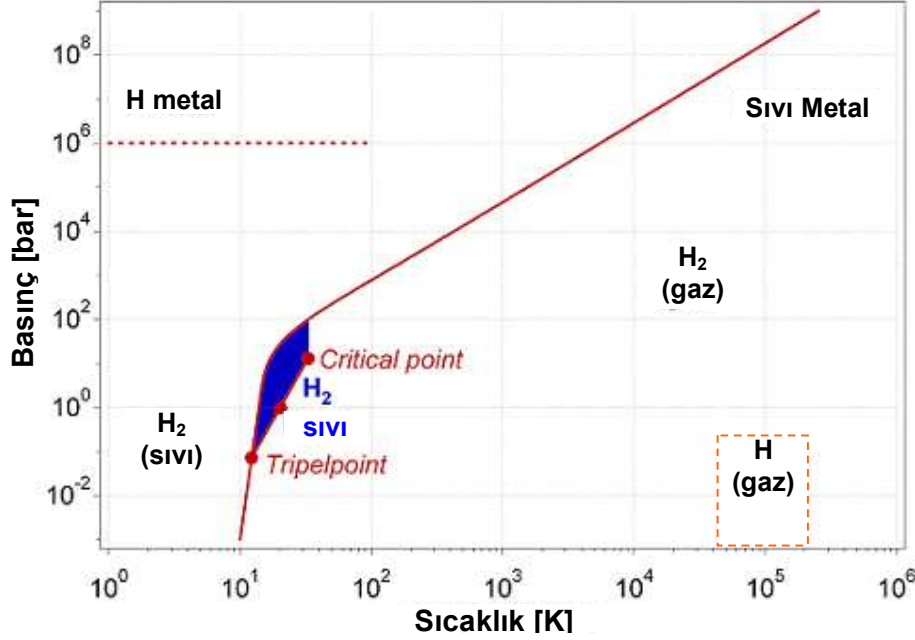
Sıvı hidrojen depolanması günümüzde uygulanan depolama teknikleri arasında en yaygın yöntem olup hidrojenin 20K'e kadar soğutulduktan sonra yüksek yalıtımlı tanklar içerisinde tutulmasıdır.

3.3.1. Sıvı Hidrojen Tankları

Uzay teknolojisinde yıllardan beri kullanılan sıvı hidrojenin depolanmasında kriyojenik tanklar kullanılmaktadır. Bu tankların dizaynındaki temel esas tankın dış duvarından içeriye doğru olan iletim, taşınım ve ışınila olan ısı transferlerini en aza indirmektir. Kriyojenik tanklar çift duvarlı bir yapıya sahiptir ve duvarlar arasındaki boşluk ısıl kaçakları minimuma indirmek için vakumlanmıştır. Işınımla olan ısı transferini engellemek için ise çok katmanlı ısı yalıtım malzemeleri (MLI) kullanılmaktadır [15].

Sıvı H_2 tankları basınçlandırılmış gaz H_2 tanklarına kıyasla daha hafif ve atmosferik basınçta muhafaza edildiği için daha az risk taşımaktadır. Ayrıca sıvı hidrojen tanklarının kısa dolum süreleri avantaj sağlamaktadır. Sıvı H_2 'nin 20 K, 100 kPa basınçtaki yoğunluğu 70.8 kg/m^3 'dür. Sıvı H_2 'nin teorik kütleli

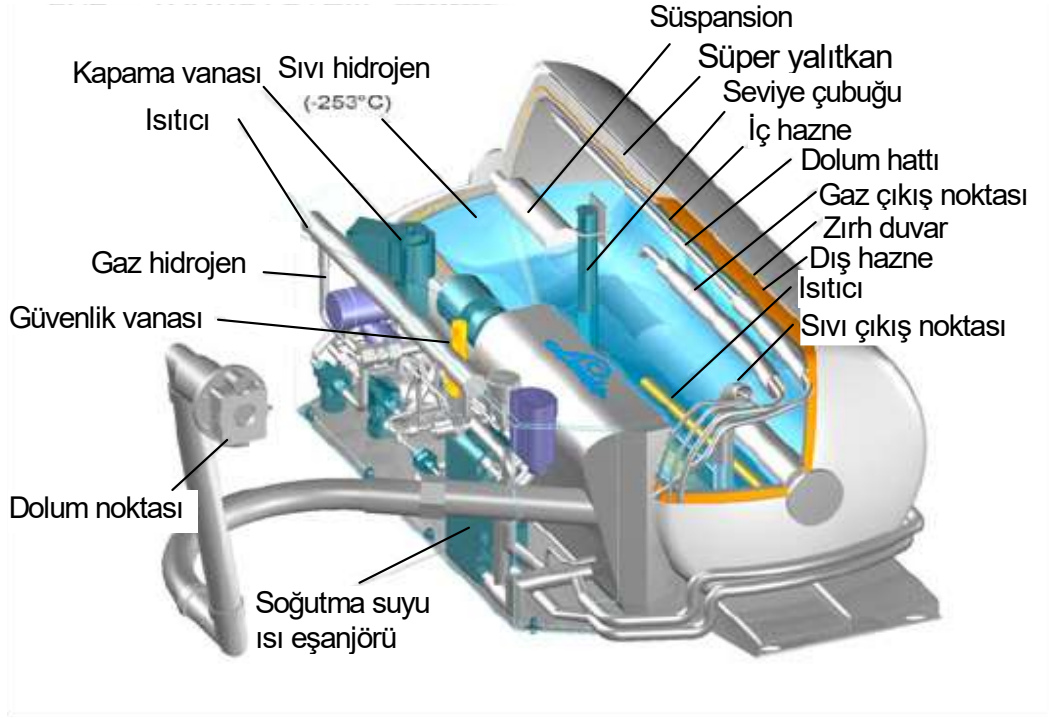
yoğunluğu %100 olmasına rağmen bugünkü sistemlerde kütleli depolama kapasitelerinde en fazla 25’lik değerlere ulaşılabilmiştir [15]. Hidrojenin sıcaklık basınç eğrisi Şekil 3.9’de verilmiştir.



Şekil 3.9 : Hidrojenin sıcaklık basınç grafiği.

Atmosferik basınç altında ulaşılmış bu depolama değerleri bile yüksek basınçlı gaz hidrojen depolama tanklarından 2 katından fazladır. Ayrıca otomobil endüstrisinin, yakıt pili ile çalışan araçlarında sıvı hidrojen depolama sistemlerini standart hale getirme çalışmaları bu teknoloji gelecekte önemli bir yere sahip olacağı izlenimini oluşturmaktadır.

Aşağıdaki sıvı hidrojen tankı General Motor için Linde firması tarafından üretilmektedir. Tank 90 kg ağırlığında olup ve 68 litre hidrojen depolama kapasitesine sahiptir, Şekil 3.10.



Şekil 3.10: Linde Firmasının sıvı H₂ tankının detaylı görünümü.

Dünyadaki en büyük 3800 m³'lük sıvı hidrojen depolama ünitesi NASA'da bulunmaktadır, Şekil 3.11 [15].



Şekil 3.11 : Sıvı hidrojen tankı, NASA.

Başlıca dezavantajları kısaca şunlardır;

- H₂'nin sıvılaştırılması işlemi için sahip olduğu enerjinin %30'u kadar bir enerji harcanması,
- Depolama, dağıtım ve kullanımı sırasında sıvı hidrojenin buharlaşması,
- Buharlaşma kayıpları yüzünden bekleme süreleri kısıtlı olduğundan süper yalıtımlı kriyojenik tanklara ihtiyaç duyulması.

Çevrimde görüldüğü gibi ham hidrojen gazı 17-20 bar'lık basınçlara kadar sıkıştırıldıktan sonra ısı eşanjörlerinde vakumlanmış azot gazıyla daha düşük basınçlara kadar soğutulmaktadır. Bu soğutma işlemi sonrasında yoğunlaşan hidrokarbonlar ortamdan ayrıştırıcılar vasıtasıyla uzaklaştırılmaktadır.

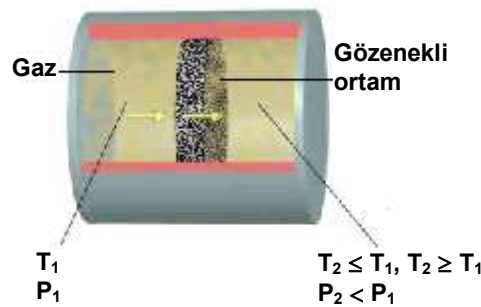
Bu çevrimde üç seri yoğuşturucu görülmektedir. Bunların sayısı ham hidrojen gazındaki hidrokarbon miktarına göre daha az yada çok olabilir ayrıca yoğuşma işleminin kademeli olması safsızlıkların ısı eşanjörleri içinde katılaşmasını da engelleyecektir. Son aşamadaysa yoğunlaşamayan safsızlıklar aktif karbon kapanları tarafından adsorplanarak safsızlık oranı 2 ppm'e kadar düşürülmektedir. Elde edilen yüksek saflıktaki hidrojen gazı sıvılaştırma aşamasına hazır durumdadır [18].

3.3.2.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma işlemlerinde hidrojenin iki ayrı karakteristik özelliğine dikkat edilmelidir. Bunlar;

- Hidrojenin inversiyon sıcaklık derecesinin 180 K^0 olduğu ve
- molekülü oluşturan iki hidrojen atomunun çekirdeklerin kendi eksenleri etrafındaki dönüş yönlerine göre hidrojen molekülünün farklı özelliklere sahip ortho ve para şeklinde iki ayrı halde bulunduğu.

Herhangi bir akışkanın gözenekli duvar, kısılma valfi, kelebek valf yada herhangi bir sınırlamadan geçişi sırasında çıkış basıncında düşme olmaktadır, Şekil 3.13. Burada akışkanın entalpisi, h sabit kalırken çıkış sıcaklığında düşüş olması beklenir. Bu zaten soğutma sistemlerinin temelinde vardır [18].



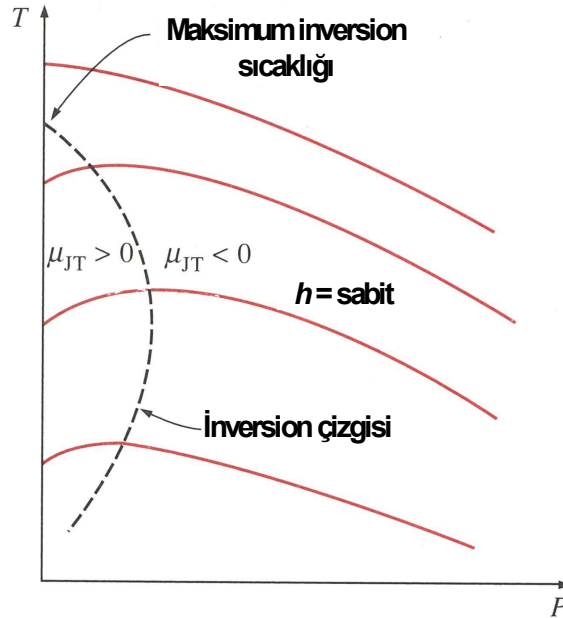
Şekil 3.13 : Gözenekli ortamdan gaz geçişi.

Fakat bu durum her zaman geçerli değildir. Akışkanın çıkış sıcaklığı sabit kalabilir yada artış gözlenebilir. Akışkanların sıcaklığının basınçla değişimi Joule – Thomson katsayısı ile açıklanabilir [18].

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (3.10)$$

Denklem (3.10)'da görüldüğü gibi Joule – Thomson katsayısı sıcaklık basınç diyagramındaki sabit entalpi çizgilerinin eğimiyle ifade edilmektedir.

Farklı sabit entalpi değerleri ile birçok sıcaklık basınç eğrileri oluşturmak mümkündür Şekil 3.14. Eğrilerdeki eğimin sıfır olduğu noktalar birleştirildiğinde inversiyon eğrisi elde edilir.



Şekil 3.14 : Joule Thomson eğrisi.

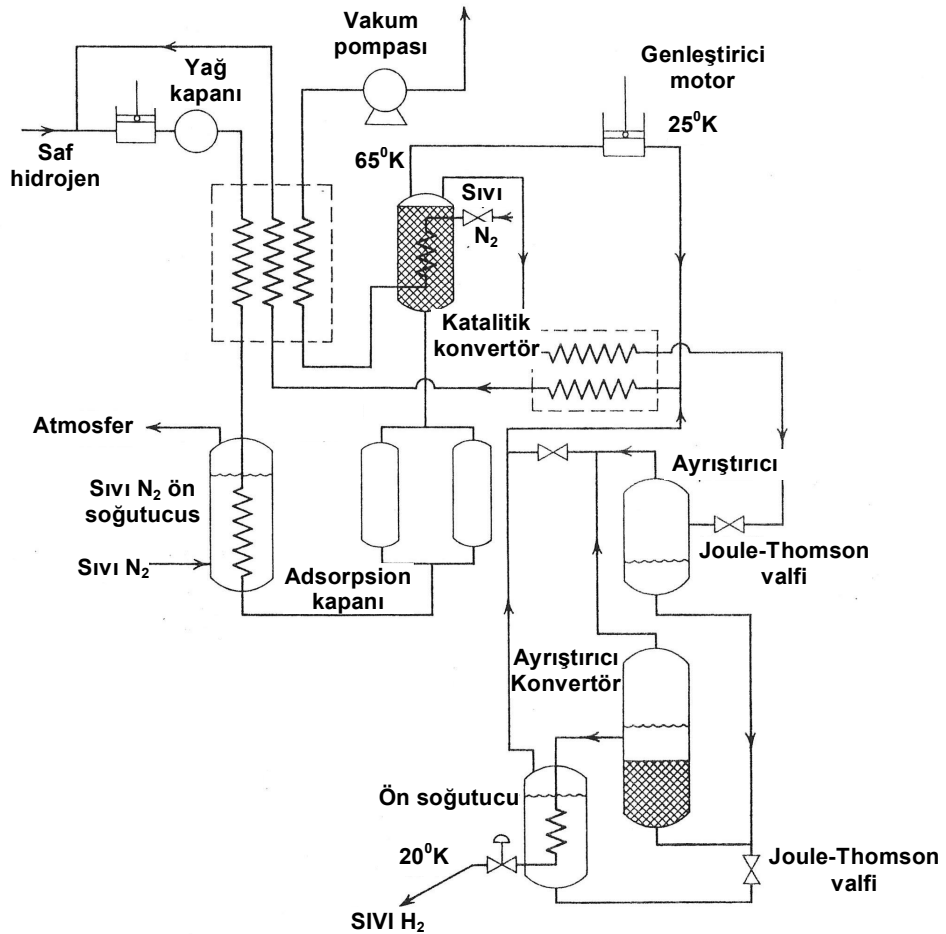
Sabit entalpi eğrileri ile kesikli eğrinin kesiştiği noktalar inversiyon sıcaklık derecesi olarak adlandırılır. Joule – Thomson inversiyon eğrisinin sağında kalan eğimin negatif olduğu bölgelerde Joule – Thomson katsayısı negatiftir. Bu bölgede gazın genişmesi çıkış sıcaklığında yükselişe neden olacaktır. Eğrinin solunda kalan bölgelerde ise eğim pozitifdir ve gaz çıkış sıcaklığında düşüş gözlemlenir [18].

Önce de belirtildiği gibi inversiyon sıcaklığı hidrojen için yaklaşık 180 K⁰ olduğundan hidrojen sıvılaştırma işlemi için basit Joule – Thomson soğutma

çevrimini kullanmak mümkün değildir. Bunun yerine ön soğutma ve genişleme motoru donanımlı daha karmaşık bir çevrimin uygulanması gerekmektedir.

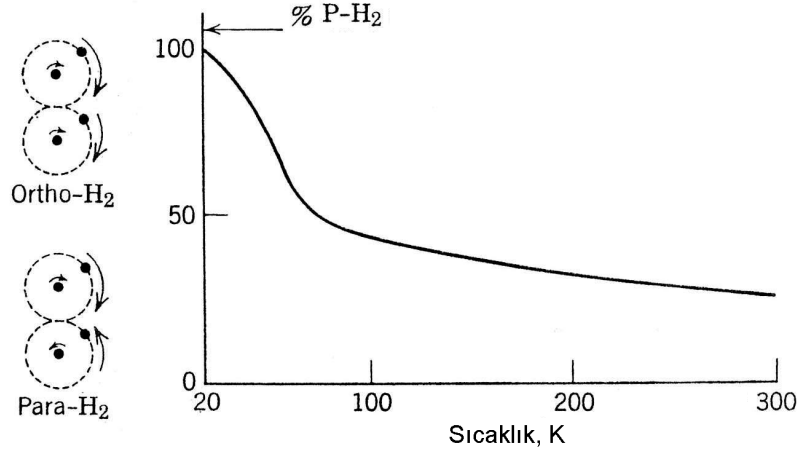
Bilindiği gibi hidrojen iki farklı moleküler yapıda bulunmaktadır. Oda sıcaklığında %25 para ve %75 ortho olarak bulunan hidrojen molekülü zamanla kendiliğinden ortho'dan para'ya ekzotermik bir reaksiyonla dönüşmektedir. Ortho hidrojenin daha yüksek enerji seviyesine sahip olmasından ötürü dönüşüm sırasında açığa çıkan ısı sıvı hidrojen tanklarındaki hidrojenin bir bölümünü buharlaşmaktadır. Bu yüzden sıvı hidrojen tanklarındaki buharlaşma kayıplarını minimize etmek için sıvılaştırma işlemlerinde hidrojenin %95'inin para hidrojene dönüşmesi istenir. Bu dönüşüm sürecini hızlandırmak için katalizörler kullanılmaktadır [4].

Şekil 3.15'de atmosferik ortamda ve vakum pompalı ön azot soğutmalı, Joule – Thomson genişleme valfli ve düşük sıcaklıkta genişletirici motorlu bir hidrojen sıvılaştırma çevrimi görülmektedir [18].



Şekil 3.15 : Hidrojen sıvılaştırma ünitesi.

Saflaştırma işleminden çıkan yüksek saflıktaki hidrojen gazı sırasıyla kompresör, yağ arındırma ünitesi, ısı eşanjörü ve atmosferik ortamda ön azot soğutma aşamasından geçtikten sonra ilk katalitik dönüştürücüye girmektedir. Burada 65–70 K’deki vakumlanmış azot %50-60’lık para hidrojen dönüşümünde açığa çıkan ısıyı emilimi için yeterli olacaktır Şekil 3.16.



Şekil 3.16 : Para hidrojen konsantrasyonunun sıcaklıkla değişimi.

Katalitik dönüştürücüden sonra ikiye ayrılan hidrojen gazının bir bölümü genişterek sıcaklığı ani olarak 26 K’ye kadar iner ve diğer koldan gelen hidrojenin soğutulmasında kullanılır. Bu soğutulmuş hidrojen gazı sıvılaşmak üzere Joule – Thomson valfine yönlendirilir ve bir bölümü tekrar katalitik ortho – para dönüştürücüsüne gönderilir. Dönüşümü sağlandıktan sonra son olarak ısı eşanjöründen geçen hidrojen soğutularak sıvı halde depolanır.

Büyük miktarlarda hidrojen sıvılaştırılma tesislerinde kullanılan kompresörler yağlı yada yağsız türden olabilir, fakat yağlı kompresörler tercih edildiğinde yağ arındırma ünitesi konumlandırılmazdır. Ayrıca genişletirici üniteler yağsız, minimum ısı kayıplı ve yüksek adiabatik verimli olmalıdır. Oda sıcaklığının altında çalışan bütün ekipmanlar ise ısı yalıtımlı vakumlanmış hazneler içinde yer almalıdır [18].

3.3.3. Kriyojenik Yalıtım Malzemeleri

Düşük sıcaklık uygulamaları için termal yalıtım malzemeleri ilk defa 1800'lerin sonlarında Sir James Dewar tarafından keşfedilmiştir. Dewar ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmalar günümüzdeki düşük ısı kayıplı ve düşük buharlaşma oranlarına sahip olan kriyojenik tanklarının yapımına öncülük etmiştir. Bugün dizayn edilen birçok kriyojenik tankın dizaynında göz önünde bulundurulanan diğer önemli nokta, tankın iç destek yapı malzemelerinden ve boru sisteminden ısı girişidir.

Kriyojenik yalıtım malzemeleri yüksek vakumlu, çok katmanlı, toz ve sert köpük malzemeler olarak dört ana gruba ayrılmaktadır.

3.3.3.1. Yüksek Vakumlu Isı Yalıtımı

Yüksek vakumlu ısı yalıtımı, yüksek yansıtma özelliğine sahip iki yüzey arasındaki gaz boşluğunun vakumlanmasına dayanmaktadır. Isı transferi baskın olarak ışınlama gerçekleşmesine rağmen gaz iletiminin olumsuz katkısı da olmaktadır. İki yüzey arasındaki ışınlama olan ısı transferini denklem (3.11) ile göstermek mümkündür [19].

$$W_r = E\sigma A_1(T_2^4 - T_1^4) \quad (3.11)$$

Burada E malzemeler arası boşluğun efektif yayınım katsayısı, σ Stefan - Boltzmann sabiti, A_1 iç yüzey alanı, T_2 ve T_1 ise sıcak ve soğuk yüzeylerin sıcaklıklarıdır.

3.3.3.2. Toz Malzemeli Isı Yalıtımı

Toz ısı yalıtımı perlit, SiO_2 ve kalsiyum silika gibi küçük parçacıklı maddelerden oluşmaktadır. Isı transferinin miktarı yalıtımda kullanılan malzemelerin parçacık boyutları ve yoğunluğu ile ilgilidir. 1 atmosfer basınç altında kullanıldığında hem taşınım hem ışınlama ısı transferlerinde azalma görülmektedir. Düşük basınçta ise ısı transferi ışınlama ve iletim ile gerçekleşmektedir. Ayrıca metal tozları ilave edilerek ışınlama ısı transferi miktarı da azaltılabilmektedir. Fakat taşınım ısı transferi metal tozlarının miktarı ile doğru orantılıdır. Toz ısı yalıtımının vakum altında kullanımını zorlaştıran faktörlerin başında toz parçacıklarının aşındırıcı özelliklerinden dolayı yüksek ağ filtreli vakum pompalarının kullanımını zorunlu kılmasıdır [19].

3.3.3.3. Köpük Yalıtımı

Köpük ısı yalıtımında epoksi, poliüretan, kauçuk, silika ve cam malzemelerden meydana gelen kapalı hücreler kullanılmaktadır. Isı transferinin miktarı köpük hücrelerinin üretim aşamasında kullanılan gaz türüyle bağlantılıdır. Hücreler arasındaki gaz miktarı, iç ısıyla ve iletimle ısı transferini oluşturan mekanizmalardır. Ayrıca köpükler arası boşluğun vakumlanması görünür ısı iletimini azaltmaktadır [19].

3.3.3.4. Çok Katmanlı Isı Yalıtım Malzemeleri

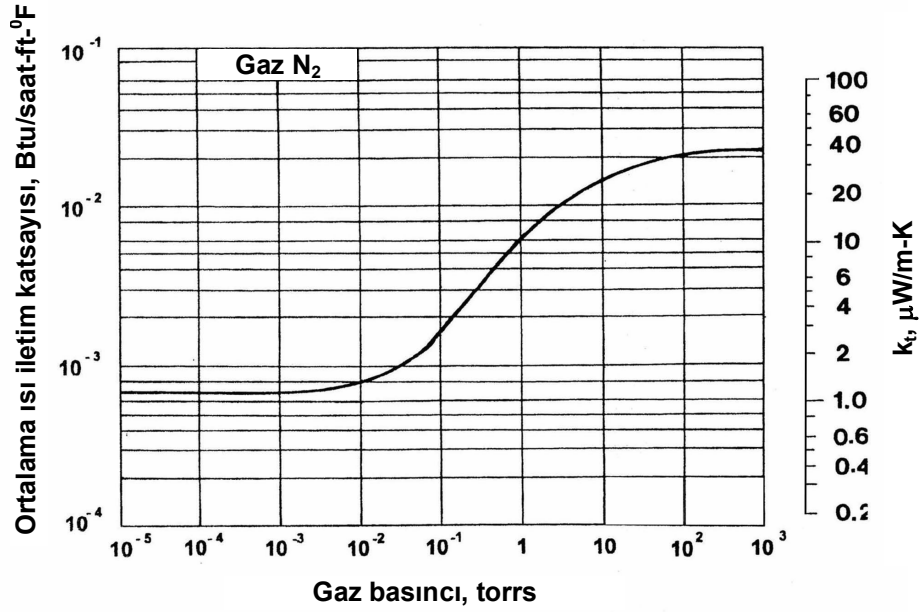
Çok katmanlı ısı yalıtım malzemeleri, (MLI) 1951 yılında P. Petersen tarafından geliştirilmiştir. Bu çok katmanlı malzemeler aralarında boşluk bulunan yüksek ısı yansıtıcı tabakalardan meydana gelmektedirler. Bazı formları bugüne kadar elde edilmiş en mükemmel ısı yalıtımını sağlamayı başarmıştır. Kusursuz uygulandığında 20 K ile 300 K'leri arasında 30 ile 60 $\mu\text{W/mK}$ 'lik ortalama görünür ısı iletim değerlerine ulaşabilen bu malzemelerde en düşük ısı transferini araları cam elyafı ile ayrılmış 30-40 nm kalınlığındaki alüminyum tabakalarla sağlamaktadır, Şekil 3.17.



Şekil 3.17: Alüminyum katmanlı ısı yalıtım malzemesi.

Çok katmanlı ısı yalıtım malzemelerinin etkili olabilmeleri için katmanlar arasındaki boşluklar 8×10^{-5} torr'un altında vakumlanmaktadır [19].

Şekil 3.18'de tipik bir çok katmanlı malzemenin ısı iletim katsayısının basınç ile değişimi görülmektedir.



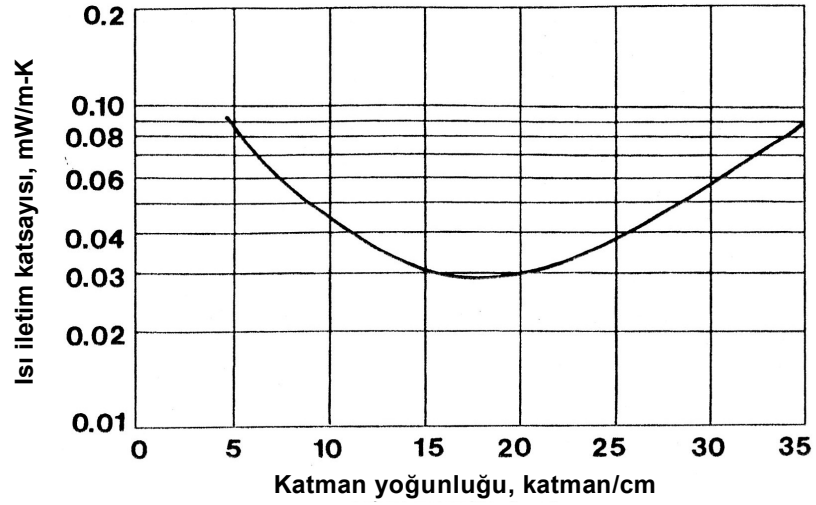
Şekil 3.18 : Çok katmanlı ısı yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayısının basınç ile değişimi.

Tablo 3.1’de 10^{-5} torr (1.3 mPa) basınçta sınır koşulları 300-77 K arası olan bazı çok katmanlı yalıtım malzemelerinin katman sayıları ve ısı iletim katsayıları görülmektedir [19].

Tablo 3.1 : Çeşitli çok katmanlı ısı iletim malzemeleri

Malzeme türü	Katman Yoğunluğu (tabaka/cm)	Isı iletimi ($\mu\text{W/m-K}$)
0.006 mm alüminyum folyo + 0.015 mm cam elyafı	20	37
0.006 mm alüminyum folyo + 2 mm rayon kafes	10	78
0.006 mm alüminyum folyo + 2 mm naylon kafes	11	34
0.006 mm Mylar buruşturulmuş alüminyum film	35	42
0.0087 mm alüminyum folyo + karbon dolgulu cam elyaf kağıdı	30	14

Çok katman ısı yalıtımlı kriyojenik sıvı hidrojen tanklarının dizaynındaki kritik nokta, katman yoğunluğunun artmasıyla ısı iletim katsayılarının yükselmesine neden olmasıdır. Bunun nedeni iletim ısı transferindeki artışın, azalmakta olan ışınlama ısı transferi miktarından daha etkili olmasıdır, Şekil 3.19, [19].



Şekil 3.19 : Isı iletim katsayısının katman yoğunluğu ile değişimi.

3.3.4. Sıvı Hidrojenin Potansiyel Sorunları

Bu bölümde sıvı H_2 'nin buharlaşmasına neden olan mekanizmalar detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

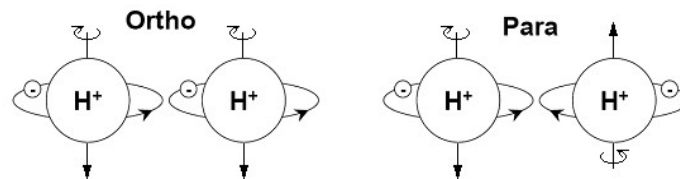
Buharlaşma mekanizmaları kısaca;

- Ortho-para dönüşümü
- Tank geometrisi
- Diğer faktörler

olarak özetlenebilir.

3.3.4.1. Ortho-Para Dönüşümü

Hidrojen molekülü birbirinin benzeri iki H atomdan meydana gelmektedir. Her bir hidrojen atomunun çekirdeğinde bir proton ve yörüngesinde bir elektron bulunmaktadır. Şekil 3.20'da nükleer spinlerin yönüne göre hidrojen molekülünün adlandırılması görülmektedir.



Şekil 3.20 : Ortho ve para hidrojen.

Oda sıcaklığı (298 K) ve daha yüksek sıcaklıklarda denge karışımları %25 para ve %75 ortho hidrojenenden meydana gelmekte olup bu karışım normal hidrojen olarak adlandırılır. Mutlak sıfır noktasında (sıfır Kelvin) ise bütün hidrojen molekülleri para durumundadır. Ortho ve para hidrojenin bir çok termal fiziksel özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Örneğin 120–190 K'deki para hidrojenin ısı iletim katsayısı ortho hidrojeninkinden %50 daha fazladır [4]. Hidrojenin oda sıcaklığından (300 K) sıvılaşma noktasına (20 K) kadar soğutulması aşamasında ortho hidrojenlerin oranı %75'den %0.2'ye düşmektedir [4]. Bu dönüşüm hızı sıcaklık bağımlıdır ve katalizörsüz ortamda oldukça yavaş bir dönüşümdür. Ortho-para dönüşümünün ekzotermik bir tepkime olmasının yanı sıra buradaki gerçek sorun açığa çıkan ısınnın normal ve para hidrojenin buharlaşma ısından daha büyük olmasıdır. Kısaca normal hidrojen ile doldurulmuş bir sıvı H₂ tankında ortho – para dönüşümünden dolayı kısa sürede buharlaşma meydana gelmesi kaçınılmazdır.

Buharlaşma kayıplarını azaltmak için H₂ sıvılaştırılma aşamasında bu dönüşüm katalizör varlığında hızlandırılarak gerçekleştirilir. Katalizör olarak NO₂, ferric hidroksit jel ve nikel silika gibi paramagnetik maddeler kullanılmaktadır [4]. Ayrıca bu katalizör etkisinin yanında dönüşümün hızlandırılması için magnetik alanda uygulanmaktadır.

3.3.4.2. Tank Geometrisi

Sıvı hidrojen tanklarının hacimleri 1 lt'den 5000 m³ hacimlere kadar değişebilmektedir. NASA'nın kullanmakta olduğu sıvı hidrojen tankının kapasitesi 3800 m³ olup küre şeklindedir. Tankın geometrisinden dolayı olan kaçakların sebebi tankın yüzey hacim oranı ile ilişkilidir. Bu yüzden tanklarda 3 boyutlu geometrik şekiller arasında en az yüzey hacim oranlı küre tercih edilir. Ayrıca küre homojen gerilme ve şekil değiştirme dağılımından dolayı iyi mekanik mukavemete sahiptir. Bunun yanı sıra üretimi oldukça maliyetli olduğundan küçük ölçekli kullanımlarda pek tercih edilmemektedir. Küre tanklar dışında sıvı hidrojen depolamada yaygın olarak silindirik tanklar kullanılmaktadır. Yanal yüzeylerde yüzey hacim oranının avantajından dolayı yarım küre yada eliptik şekilde dizayn edilmektedir [5].

Geometrik şekle bağlı olarak ısı kaçakların neden olduğu buharlaşma kayıpları yüzey/hacimle orantılı olduğundan, tankın hacmi büyüdükçe hızla azalacaktır. 3.2×10^{-5} W/mK'lik 10 cm ısı yalıtım malzemeli 68lt'lik küresel bir sıvı hidrojen tankının günlük buharlaşma oranı 0.3 - 0.5%'dir. Bu değer 100 m³'lük tanklar için günde 0.2%'e kadar düşmektedir [5].

3.3.4.3. Çalkalanma

Isıl kaçakları etkileyen bir diğer faktör ise hareket halindeyken aracın pozitif yada negatif yönde ani ivmelenmesidir. Ani negatif ivme hidrojenin tankın iç ön yüzüne çarpma meydana getirir ve bu çarpmanın etkisi ile oluşan kinetik enerji termal enerjiye dönüşerek hidrojenin buharlaşma hızını artırır [4].

3.3.4.4. Basınç Düşümüne Bağlı Ani Kaynama

Sıvı hidrojenin 2.4 – 2.7 atm basınçlı tanklardan daha düşük basınçlı tanklara aktarımı sırasında aradaki basınç farkı hidrojenin buharlaşmasına neden olmaktadır. Buharlaşan hidrojenin geri kazanımı için tekrar soğutma gerçekleştirilmelidir [4].

3.4. Hidrojen Depolama Teknolojilerinin Özeti

Hidrojen depolama sistemlerinin sorunlarını kullanım alanlarına göre ikiye ayırmak mümkündür. Taşımacılık uygulamalarındaki başlıca teknik engel araçlar ile kat edilen mesafe için gerekli olan hidrojen miktarının ağırlık, hacim, verim, güvenlik ve maliyet sınırları içinde depolanmasıdır. Ayrıca sistemlerin kullanım süresince uzun ömürlü olup makul dolum sürelerine sahip olmaları da ayrı önem taşımaktadır. Hidrojenin elektrik ve ısıtma gibi yerel kullanımlarında, depolama gereksinimleri taşımacılık uygulamalarına kıyasla daha az sınırlayıcıdır. Ağırlık bir sorun olmaz iken hacim sorun olarak karşımıza çıkabilmektedir.

- Bugünkü depolama sistemlerinin ağırlık ve hacimleri oldukça fazladır. Bu geleneksel fosil yakıtlı araçlardan daha az mesafe kat edilmesine neden olmaktadır. Bu yüzden hafif ve daha az yer kaplayan malzemelere ve parçalara ihtiyaç vardır.
- Verim bütün hidrojen depolama sistemlerinin genel bir sorundur. Hidrojenin tersinir olarak depolanması ve salınması için gerekli olan enerji, katı ortamda hidrojen depolamada sorun haline gelmektedir. Kimyasal hidrat çözeltileri içinse yaşam döngüsü içindeki enerji verimleri önem taşımaktadır. Ayrıca gaz ve sıvı hidrojen tanklarındaki hidrojenin sıkıştırma ve sıvılaştırma aşamasında gerekli olan enerji göz önünde bulundurulmalıdır.

- Depolama sistemlerinin şu anki kullanım ömürleri yetersiz kalmaktadır. En az 1500 kez dolum ve boşaltıma olanak sağlayan sistem malzeme ve parçaları geliştirilmelidir.
- Depolama sistemlerin dolum süreleri oldukça uzundur. Kullanım sürelerinde 3 dakikanın altında doldurulabilen sistemler geliştirilmelidir.
- Taşımacılık uygulamalarında kullanılan depolama sistemleri geleneksel fosil yakıtlı sistemlere oranla çok maliyetlidir. Bundan dolayı daha düşük maliyetli depolama malzemeleri ve parçaları geliştirilmelidir. Ayrıca seri üretim metotları geliştirilmelidir.
- Hidrojen depolama sistemlerinin ticarileşmesini kolaylaştıracak ortak güvenlik, verim, malzeme kodları ve standartları henüz uygulanamamaktadır.

Tablo 3.2’de çeşitli depolama yöntemlerinin hidrojen depolama kapasitelerinin ağırlık yüzdeleri ve buna karşılık gelen enerji kapasiteleri görülmektedir. Bu sonuçlara deneysel olarak ulaşılmıştır. Metal hidratlarda ve karbon nanotüplerde aşağı değere pratikte ulaşılırken yukarı değere ise yükseltilmiş sıcaklıklarda ulaşmak mümkündür. Bu değerlerin sonucunda hidrojenin sıvı olarak tanklarda depolanması diğer yöntemler arasında en yüksek kütleli H₂ ve enerji kapasitesine sahip olduğu görülmektedir [7].

Tablo 3.2 : Çeşitli depolama yöntemlerinin karşılaştırılması.

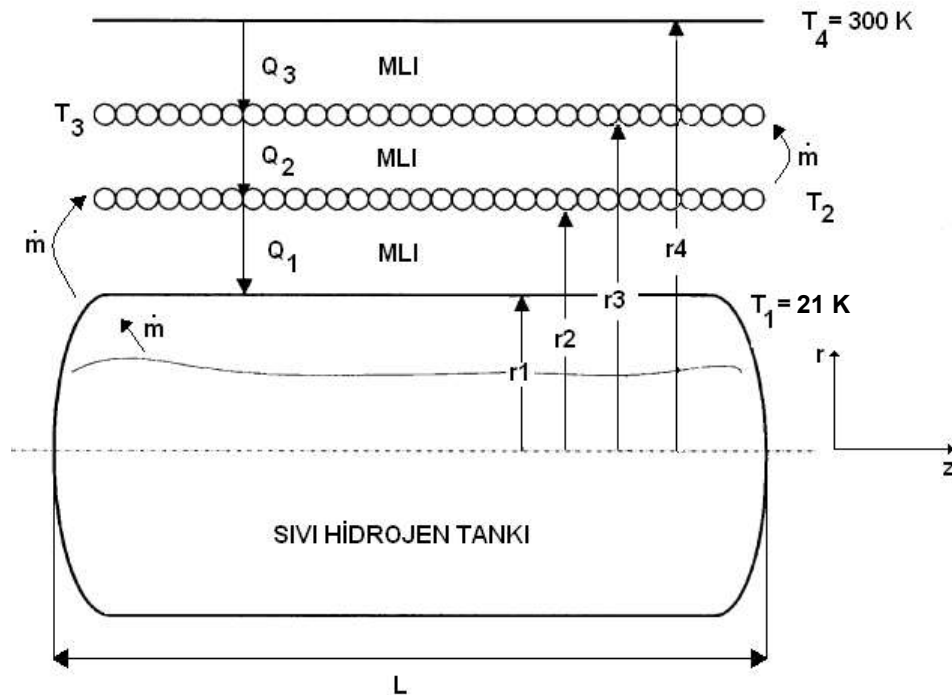
Depolama Yöntemi	Kütleli H₂’nin toplam depo kütleli oranı	Enerji kapasitesi	Kullanım alanları
Gaz hidrojen	%11.3	5.0 kw/kg	Taşımacılık, birleşik güç ve ısı üretimi
Sıvı hidrojen	%25.9	13.8 kw/kg	Taşımacılık
Metal hidratlar	%2-5.5	0.8-2.3 kw/kg	Taşıyabilir cihazlar ve taşımacılık
Aktif karbon	%5.2	2.2 kw/kg	-
Cam mikro küreler	%6	2.5 kw/kg	-
Nanotüpler	%4.2-7	1.7-3.0 kw/kg	Taşıyabilir cihazlar ve taşımacılık
Fullerenler	%6	2.5 kw/kg	Taşıyabilir cihazlar ve taşımacılık
Kimyasal sıvı çözeltiler	%8.9-15.1	3.8-7.0 kw/kg	Tüm uygulamalar

4. ISI KALKANLI SIVI HİDROJEN TANKININ ISIL ANALİZİ

4.1. Literatürde Kullanılan Bir Model ve Sonuçları

Literatürde sıvı hidrojen tanklarının ısı analizi ve optimizasyonu ile ilgili en yakın zamanlı çalışma Kim ve Kang tarafından yapılmıştır [3]. Bu çalışmada yüksek performanslı bir sıvı hidrojen tankının termal analizi ele alınmıştır.

Şekil 4.1’de sıvı hidrojen tankının şematik çizimi görülmektedir. Bu inceleme de ısı yalıtım malzemesi olarak yüksek vakum altında çok katmanlı ısı yalıtımı (MLI, multi layer insulation) kullanılmıştır. Isı kaçakları sonucu buharlaşan hidrojenin doğrudan atmosfere verilmesi yerine gaz hidrojenin ilk önce tankın etrafını çevreleyen sarmal borulardan geçirildikten sonra atmosfere salınması durumu incelenmiştir. Isı kalkanı görevi gören bu sarmal boru sayesinde dışarıdan içeri sızan ısıнын bir bölümü boru içindeki gaz hidrojen tarafından absorplanmaktadır.



Şekil 4.1 : Çift sarmal borulu sıvı hidrojen tankı.

Söz konusu çalışmada ele alınan tankın ölçüleri için yazarlarla yazılmış ve haciminin $V_{\text{tank}} = 2$ lt, boyunun $L = 0.13$ m, iç yarıçapının $r_1 = 0.07$ m, ısı kalkanının optimum konumlarının $r_2 = 0.0896$ m ve $r_3 = 0.112$ m ve dış yarıçapının ise $r_4 = 0.14$ m olduğu öğrenilmiştir [3].

- Tank %99.8 para hidrojenle doldurulmuştur.
- Tankın iç ve dış duvarları $T_1 = 21$ K ve $T_2 = 300$ K'dir
- MLI'nın ısı iletim katsayısı $k_t = 40$ $\mu\text{W/mK}$ olarak alınmıştır.
- Para hidrojen için ısı sığası $C_p = 12.14$ kJ/kg.K

Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi $\dot{Q}_1$, $r = r_2$ konumundaki iç sarmal borudan içteki sıvı hidrojen tankına ($r = r_1$) olan birim zamandaki ısı akışıdır. Bu ısı sıvı hidrojenin buharlaşmasına neden olmaktadır.

$$\dot{Q}_1 = \dot{m} h_{fg} = \frac{2\pi k_t (T_2 - T_1)}{\ln(r_2 / r_1)} L \quad (4.1)$$

Buharlaşan hidrojen gazının kütle debisi $\dot{m}$ olarak gösterilmektedir. Para hidrojenin buharlaşma ısısı ise $h_{fg} = 443000$ J/kg'dır [18].

$\dot{Q}_2$ ise en dış ($r = r_3$) sarmal borudan içteki ($r = r_2$) sarmal boruya doğru olan ısı akışıdır. Bu ısı aynı zamanda iç tanka ısı akışı olan $\dot{Q}_1$ 'in ve iç sarmal borudaki hidrojen gazının absorpladığı ısıya toplamına eşittir.

$$\dot{Q}_2 = \dot{Q}_1 + \dot{m} C_p (T_2 - T_1) = \frac{2\pi k_t (T_3 - T_2)}{\ln(r_3 / r_2)} L \quad (4.2)$$

Aynı enerji denge denklemini dış ortam ($r = r_4$) ve $r = r_3$ 'deki sarmal boru için de kullanabiliriz.

$$\dot{Q}_3 = \dot{Q}_2 + \dot{m} C_p (T_3 - T_2) = \frac{2\pi k_t (T_4 - T_3)}{\ln(r_4 / r_3)} L \quad (4.3)$$

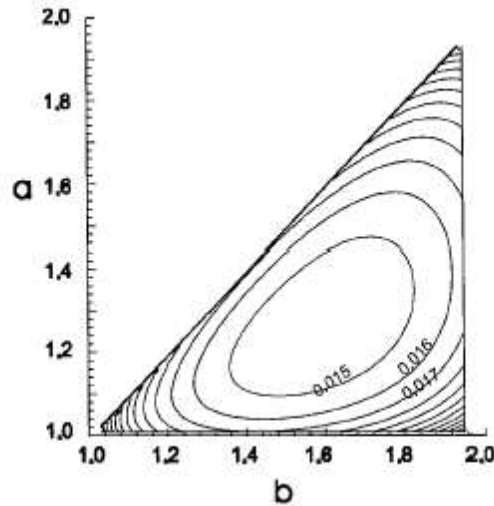
Denklem 4.1'i denklem 4.2 ve 4.3'e bölersek sırasıyla aşağıdaki denklemleri elde edebiliriz.

$$\frac{\ln(r_3/r_2)(T_2 - T_1)}{\ln(r_2/r_1)(T_3 - T_2)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + C_p(T_2 - T_1)} \quad (4.4)$$

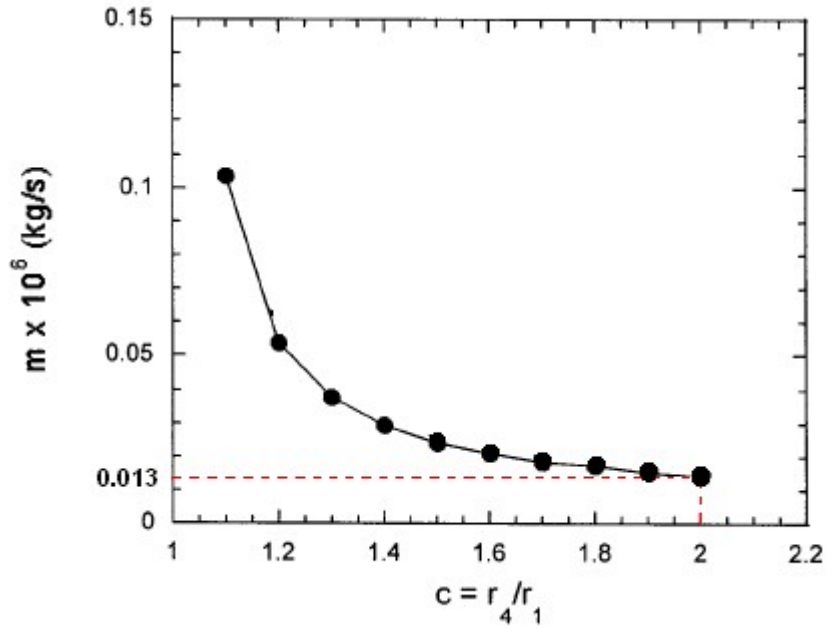
$$\frac{\ln(r_4/r_3)(T_2 - T_1)}{\ln(r_2/r_1)(T_4 - T_3)} = \frac{h_{fg}}{h_{fg} + C_p(T_3 - T_1)} \quad (4.5)$$

Denklem 4.4 ve 4.5'i sabit r_2 , r_3 ve r_4 değerleri için çözersek T_2 ve T_3 elde edebiliriz. Daha sonra denklem 4.1'i kullanarak kütle debisini ~~nde~~ elde etmek mümkündür.

Şekil 4.2'de değişen $a = r_2/r_1$ ve $b = r_3/r_1$ değerleri için farklı hidrojen kütle debileri görülmektedir. Minimum hidrojen kütle debisi için ise sarmal borularda optimal bir konum mevcuttur. Şekil 4.3'de a ve b 'nin optimal değerleri için kütle debisinin $c = r_4/r_1$ ile değişimi görülmektedir.



Şekil 4.2 : Hidrojen gazının kütle debisinin sarmal boru konumları ile değişimi.



Şekil 4.3 : Yalıtım malzemesi kalınlığına bağlı buharlaşan hidrojenin kütle debisi.

Şekil 4.3’de minimum kütle debisi için $r_4/r_1 = 2.0$ olarak seçildiğinde, $\dot{m} = 0.013 \times 10^{-6} \text{ kg/s}$ sonucu elde edilmektedir.

4.2. Tez Çalışmasında Ele Alınan Model ve Sonuçları

Kim ve Kang tarafından yapılan bu çalışmada;

- Tek boyutlu (radyal) ısı transferi göz önüne alınarak eksenel sıcaklık değişimi ihmal edilmiş,
- Hidrojen gazı için sabit c_p kullanılmış, ($c_p = 12140 \text{ J/kgK}$)
- Tank yan yüzeylerinden ısı transferleri de ihmal edilmiş,
- Sarmal boru içindeki hidrojen gazında ısı iletimi ihmal edilmiştir.

— Denklem (4.1)’e bakıldığında radyal ısı transferi ifadesinde iç sarmal boru sıcaklığının her noktada T_2 varsayıldığı anlaşılmaktadır. Oysa sarmal boruya T_1 sıcaklığında giren gaz T_2 sıcaklığına kadar ısınmaktadır. Dolayısıyla sarmaldaki gazın sıcaklığı eksensel olarak değişmekte bu da radyal ısı akısının gerçekte eksenel olarak değişmesi anlamına gelmektedir.

— Hidrojenin 100 kPa basıncındaki özgül ısı kapasitesinin sıcaklık bağımlılığı Şekil 4.4’de verilmiştir [18]. Görüldüğü gibi ısı kapasitesi sıcaklıkla önemli ölçüde

değişmekte ve hatta bu değişim doğrusal dahi değildir. Söz konusu makalede 85 K'deki ısı kapasitesi değerinin kullanıldığı görülmektedir.

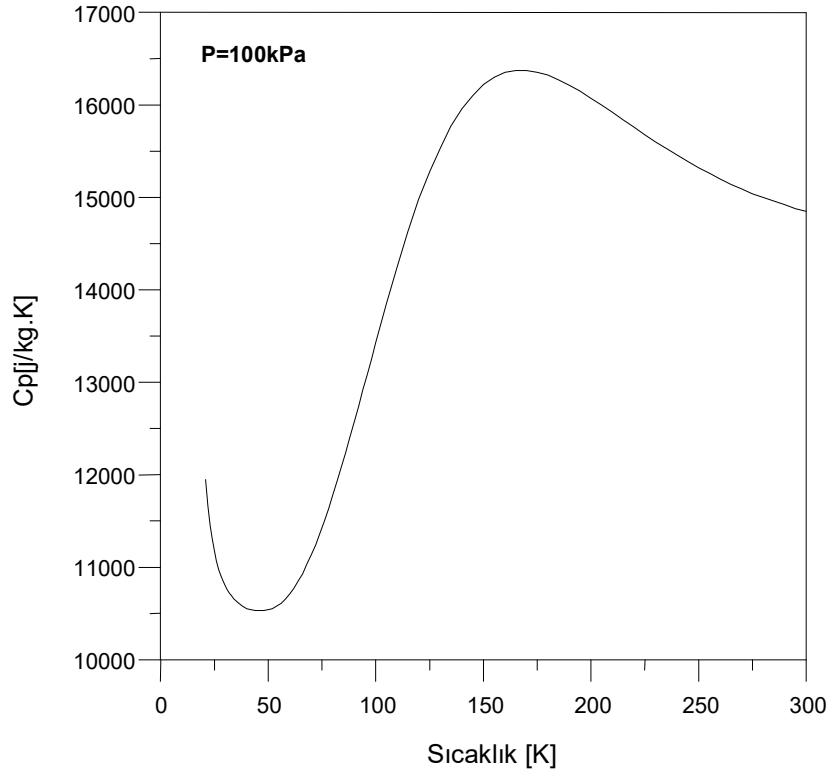
— Tankın ölçüleri kullanılarak yanal yüzeylerinin toplam alanı $A_y = 2\pi r_1^2 = 0.03 \text{ m}^2$, eksenel yüzey alanı ise $A_e = 2\pi r_1 L = 0.057 \text{ m}^2$ olarak hesaplanır. Görüldüğü gibi yanal yüzey alanı eksenel yüzey alanının yaklaşık yarısı büyüklüğündedir. Bu nedenle de yanal yüzeylerden ısı kaçakların ihmalı çok iyi bir yaklaşım değildir.

— Sarmal boru içindeki hidrojen gazının ısı iletim katsayısı Şekil 4.5'de sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir [18]. Hidrojenin ısı iletim katsayısının en düşük değerlerinin yaklaşık 0.04 W/mK düzeylerinde olduğu ve ısı yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayısının ise $0.04 \times 10^{-3} \text{ W/mK}$ olduğu göz önüne alınırsa sarmal boru içindeki hidrojenin yalıtıkana göre 1000 kat daha iyi bir iletken olduğu anlaşılmaktadır. Böylece boru çapına da bağlı olarak sarmalın varlığı yerel olarak sıcaklık dağılımını önemli ölçüde etkileyecektir.

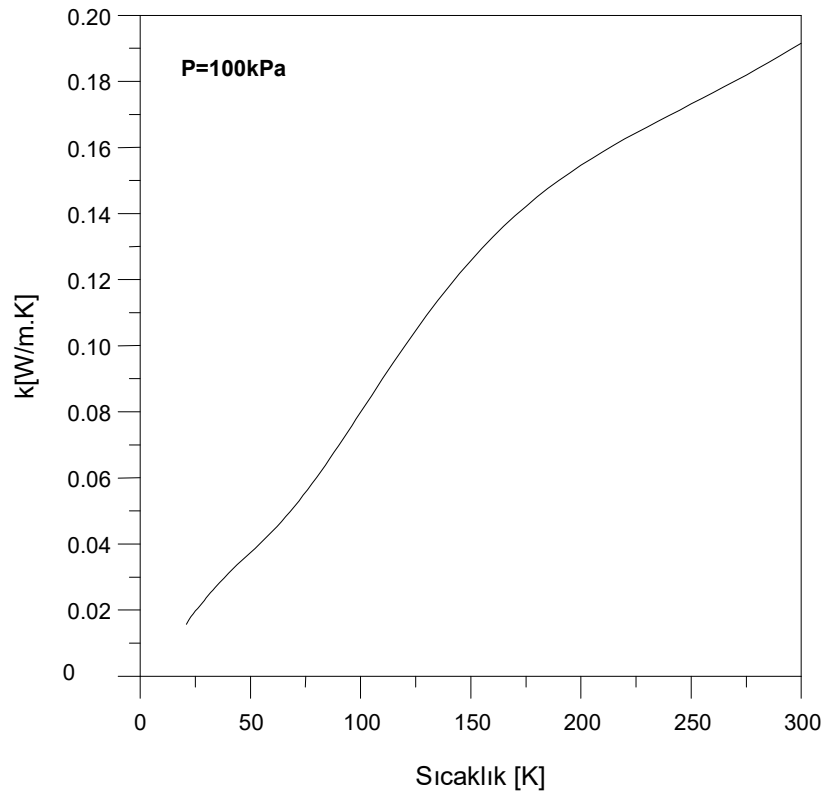
Bütün bunlar göz önüne alınarak bu tez çalışmasında;

- 2 boyutlu radyal ve eksenel ısı transferi ve sıcaklık dağılımı,
- Sıcaklığa bağımlı $c_p(T)$,
- Yanal yüzeylerden ısı transferi,
- Sarmal boru içindeki H_2 gazında ısı iletimi ve taşınımı,
- H_2 gazı için sıcaklık bağımlı ısı iletim katsayısı, $k(T)$.

ele alınarak yeni bir model geliştirilmiş, çözümler bu model çerçevesinde tekrar edilerek sonuçlar karşılaştırılmış ve ayrıca otomobiller için tasarlanan boyutlarda bir H_2 tankının bu modelle ısı analizi yapılarak optimum bir tasarım yapılmıştır.



Şekil 4.4 : 100 kPa'daki H_2 'nin özgül ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 4.5 : 100 kPa'daki H_2 'nin ısı iletim katsayısının sıcaklığa bağlı değişimi.

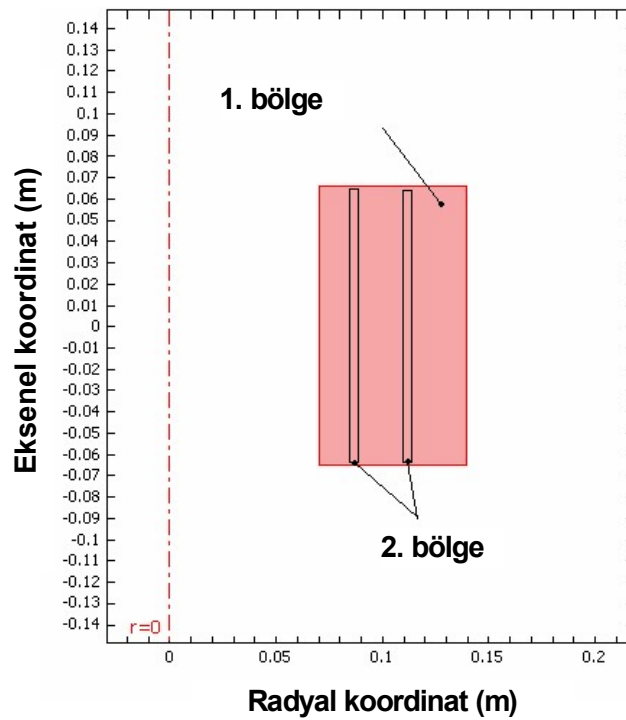
4.2.1. Kullanılan Kararlı Hal Enerji Denklemleri ve Akış Modeli

Kararlı hal enerji denklemleri yalıtım ve gaz akış bölgeleri olarak 1. ve 2. bölge için ayrı ayrı yazılmıştır. Şekil 4.6’da bölgeler ve yerleşimleri görülmektedir.

1.Bölge : Çok katmanlı yalıtım malzemesi

$$-\partial_i k(T) \partial_i T = 0 \quad (4.6)$$

burada $\partial_i = \partial/\partial x_i$ şeklinde bir sembolik kısaltma kullanılmış olup tekrarlayan indisler üzerinden toplam kuralı geçerlidir. x ise yer koordinatıdır.

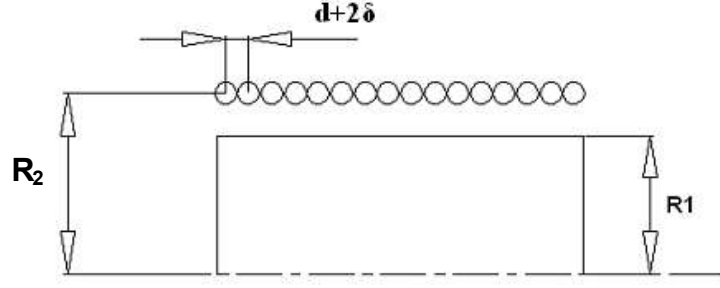


Şekil 4.6 : Ele alınan bölgeler ve yerleşimleri.

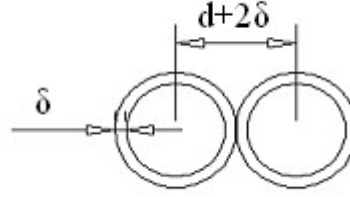
2. Bölge : Gaz akışının gerçekleştiği ısı kalkanı

$$-\partial_i k \partial_i T + \rho c_p U_z \partial_z T = 0 \quad (4.11)$$

Burada U_z ısı kalkanını oluşturan sarmal boru içersinde ilerleyen gaz hızının tankın simetri eksenine yerleştirilmiş olan silindirik koordinatlardaki eksenel bileşenidir. Sarmal ısı kalkanının gerçek geometrisi Şekil 4.7’de verilmiştir. Burada d borunun çapı, δ ise et kalınlığıdır. Bu detay da Şekil 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.7 : Sarmal borulu sıvı H₂ tankının geometrisi.



Şekil 4.8 : Sarmal borunun kesiti.

Buharlaşan gazın kütle debisi,

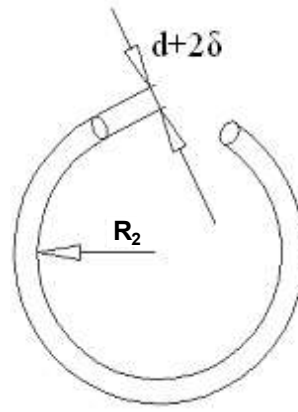
$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{h_{fv}} = \rho(T)AU \quad (4.7)$$

olarak ifade edilir. Burada A borunun kesit alanı olup $A = \pi d^2/4$ ile verilmektedir.

Böylece boru içindeki gazın akış hızı

$$U = \frac{\dot{Q}}{h_{fv} \rho(T)} \frac{4}{\pi d^2} \quad (4.8)$$

şeklinde bulunur. Gaz borunun sarmal yapısı nedeniyle yine sarmal bir geometride akar, Şekil 4.9.



Şekil 4.9 : Sarmal borunun geometrisi.

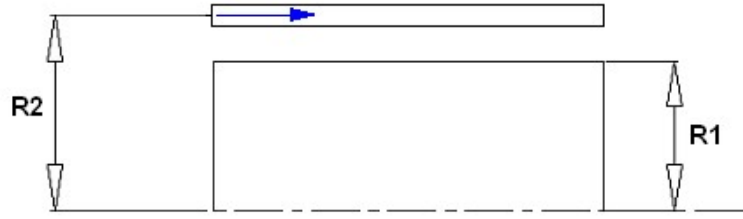
Gazın eksenel yönde ilerleme hızı ise

$$U_z = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{d + 2\delta}{\Delta t} = \frac{d + 2\delta}{2\pi R_2 / V} \quad (4.9)$$

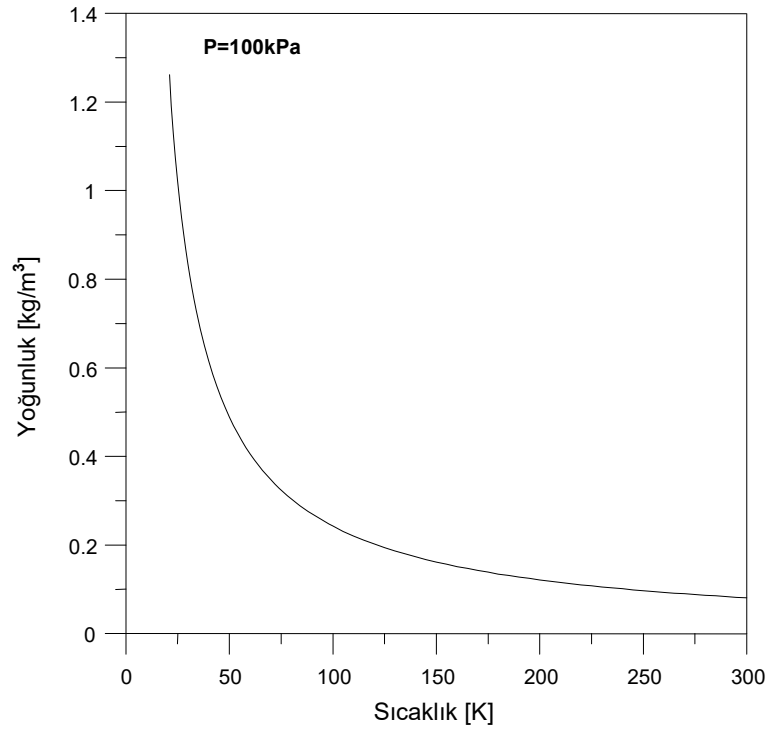
olacaktır. Denklem (4.8) denklem (4.9)'da kullanılırsa eksenel hız için,

$$U_z = \frac{2(d + 2\delta) \dot{Q}}{\pi^2 R_2 d^2 h_f \rho(T)} \quad (4.10)$$

elde edilir. Gazın sarmal borudaki her bir turunda sıcaklık değişiminin toplam sıcaklık değişimine kıyasla oldukça küçük olduğu düşünülebilir. Bu durumda gazın problemi karmaşıktır. Sarmal akışı yerine denklem (4.10) ile verilen bir hızla eksenel olarak radyal bir ceket içinde aktığı düşünülebilir. Diğer bir değişle sarmal akışın radyal ve eksenel koordinatları içersine alan 2 boyutlu düzlemdeki izdüşümünde akış hızı denklem (4.10) ile verilen hız olacaktır. Böyle bir akış geometrisi Şekil 4.10'da verilmiştir. Sıvı hidrojen tankına ısı girişi sonucu buharlaşma meydana geldiğinde basıncın artmasına müsaade edilemeyerek gaz deşarj edildiğinden basınç sabit kabul edilmekte ve 100 kPa olarak ele alınmaktadır. Bu sabit basınç değeri için hidrojen gazının hesaplamalarda kullanılan yoğunluğunun sıcaklıkla değişimi ise Şekil 4.11'de görülmektedir [18].



Şekil 4.10 : Isı kalkanlı H₂ tankının geometrisi.



Şekil 4.11 : 100 kPa'daki H₂ yoğunluğun sıcaklığa bağlı değişimi.

Denklemlerin çözümü için COMSOL yazılımı kullanılmış olup kullanım sırasında yapılan seçimler aşağıda özetlenmiştir.

- Modül olarak “Conductive and convective energy balance” kullanılmış,
- Denklemlerdeki katsayıların sıcaklığa bağımlı olması nedeniyle, non-linear çözüm yöntemi kullanılmış,
- Bağlı hata toleransı 10^{-6} olarak seçilmiş,
- Yakınsama için iterasyon sayısı 25 olarak seçilmiş ve
- Yaklaşık 17000 üçgen'den oluşan bir ağ yapısı kullanılmıştır.

Ele alınan her bir konfigürasyon için çözümler P4 2.0 GHz, 1 GB Ram özellikli bir PC’de ortalama 90 sn sürmektedir. Yakınsama kriteri olarak denklem (4.12)’de tanımlı olan bağıl hatanın, bağıl hata toleransından küçük olması şartı kullanılmaktadır.

$$\text{Bağıl hata} = \left(\frac{1}{N} \sum_i (|E_i| / U_i)^2 \right)^{1/2} \quad (4.12)$$

Burada N serbestlik derecesi, U_i çözüm vektörü ve E_i ise çözüm vektörünün hatasıdır [20].

4.2.2. Kullanılan Modelin Literatürdeki Model Sonuçlarıyla Test Edilmesi

Tez çalışmasında ele alınan modelin sonuçlarının doğrudan karşılaştırılabileceği literatürde deneysel bir veri yada çalışma yer almadığından çözüm işleminin güvenilirliğinin test edilebilmesi amacıyla, bu çalışmadaki model üzerinde Kim ve Kang’ın varsayımları göz önüne alınarak çözümler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Kim ve Kang’ın sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu amaçla;

- Tankın yan yüzeylerinden ısı transferleri ihmal edilmiş,
- Hidrojen gazının özgül ısısı sabit ve $c_p = 12140 \text{ J/kgK}$ olarak alınmış,
- Sarmal boru içindeki hidrojen gazının akışından kaynaklanan taşınım ile olan ısı transferini ihmal edebilmek için akış hızı sıfır alınmıştır.

Kim ve Kang’ın nümerik çalışmasında $0.013 \times 10^{-6} \text{ kg/sn}$ olan buharlaşma kayıpları, aynı sınır koşulları ve varsayımları altında toplam ısı kaçağı $\dot{Q} = 0.005745 \text{ W}$ ve buna karşılık gelen hidrojenin buharlaşma hızı

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{h_{vf}} = \frac{0.005745}{443000} \cong 0.01297 \times 10^{-6} \text{ kg/sn} \quad (4.13)$$

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların bağıl farkının 0.2 % olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç COMSOL’da oluşturulan modelin sağlıklı çalıştığının bir göstergesi olup daha gerçekçi varsayımların kabulüne imkan tanımaktadır.

4.2.3. Kullanılan Modelle Literatürdeki Tankın Tek Boyutlu (Radyal) Isıl

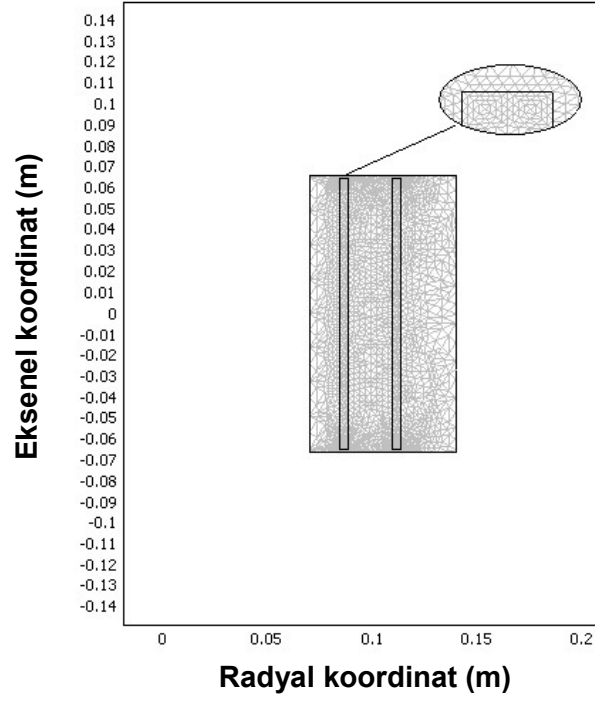
Analizi

Buradaki çalışmada Kim ve Kang'ın tank geometrisine bağlı alınarak çift ısı kalkanlı sıvı H_2 tankının ısı analizi gerçekleştirilmiştir. Yaptıkları incelemenin sonuçlarıyla karşılaştırılabilmesi için

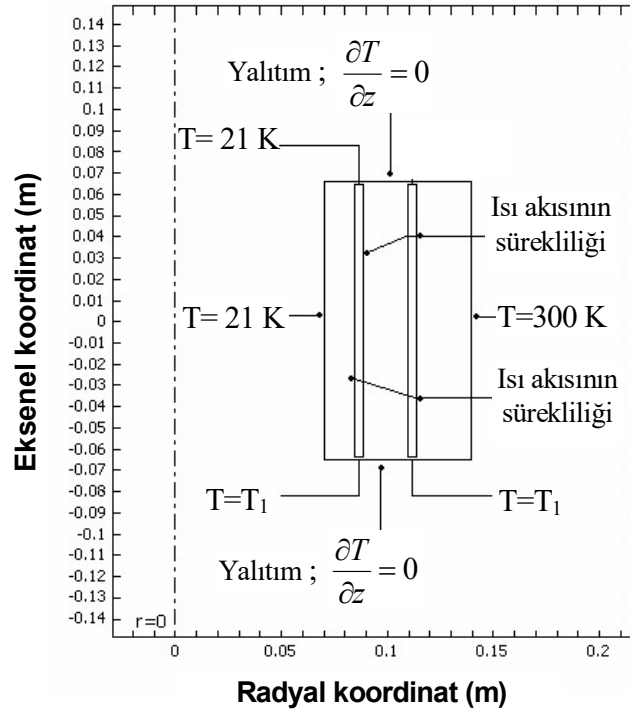
- Tankın yan yüzeylerden ısı transferi ihmal edilerek sadece radyal ısı kaçağı incelenmiş,
- Hidrojen gazının özgül ısısı sıcaklığa bağımlı $c_p(T)$, olarak alınmış,
- Sarmal boru içindeki H_2 gazında ısı iletimi ve taşınımı göz önünde bulundurulmuş,
- H_2 gazı için sıcaklık bağımlı ısı iletim katsayısı $k(T)$, olarak alınmıştır.

Şekil 4.12'de çift ısı ceketli 2 lt'lik bir sıvı hidrojen tankının yaklaşık 17000 üçgenden oluşan ağ geometrisi görülmektedir. Bu şekilde normalde 17000 üçgenden oluşan ağ geometrisi görünebilirliği sağlamak için seyreltilmiş olarak gösterilmiştir.

Sadece radyal ısı transferi olduğu varsayıldığından Şekil 4.1'de yanal yüzeyler için yalıtım sınır koşulu kullanılmıştır. Birincil sarmal boruya giren hidrojen gazı 21 K sıcaklıkta sabit tutulmakta ve gazlaşmış hidrojenin tankın iç duvarından birinci ısı kalkanına ulaşmaya kadar olan ısı transferinin ihmali demektir. Diğer sınır koşullarını Şekil 4.13'de görmek mümkündür. Ayrıca daha önceden belirtildiği gibi ele alınan modelde ısı kalkanının radyal koordinatları Kim ve Kang'ın çalışmasındaki optimum konumlarla aynı tutulmuştur.

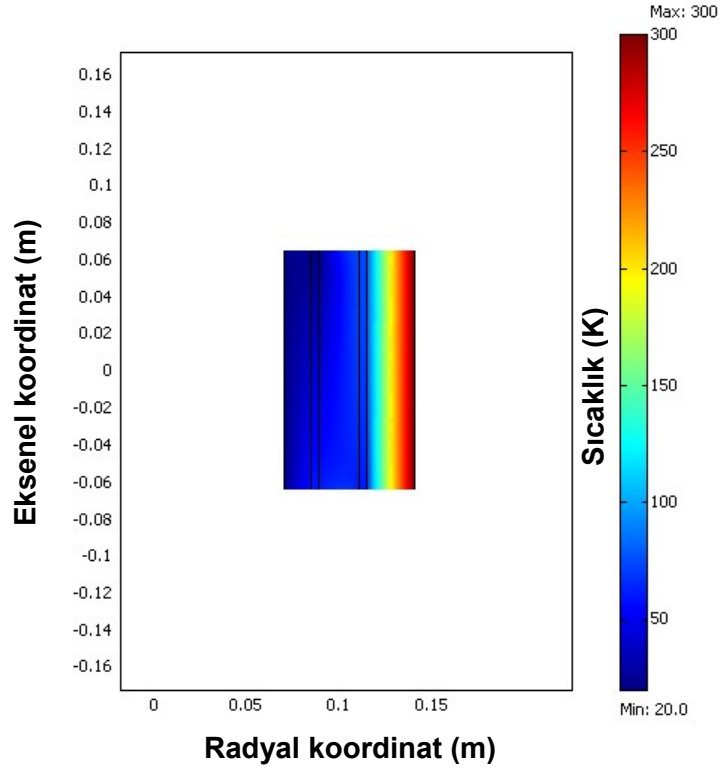


Şekil 4.12 : Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H₂ tankının ağ geometrisi.



Şekil 4.13 : Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H₂ tankının sınır koşulları.

Şekil 4.14’de ise sıvı hidrojen tankının sıcaklık dağılımı görülmektedir. Tankın sıvı hidrojene temas halinde bulunan iç duvarı 21 K’de iken dış ortamın 300 K’de olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14 : Yanal yüzey alanları ihmal edilmiş sıvı H₂ tankının sıcaklık dağılımı.

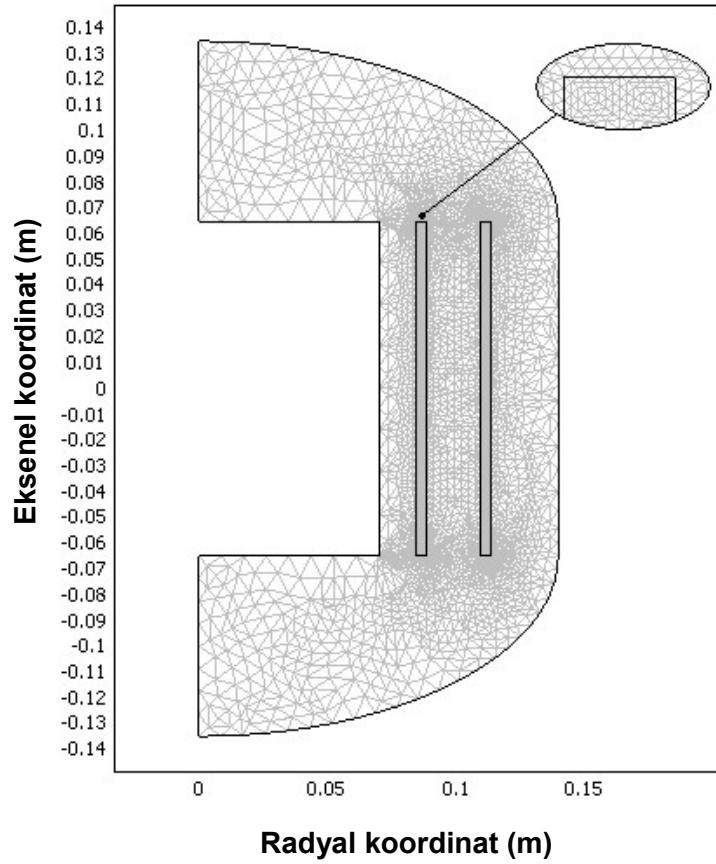
Kim ve Kang'ın nümerik çalışmasında 0.013×10^{-6} kg/sn olan buharlaşma kaybı; burada belirtilen sınır koşulları ve varsayımlar altında hesaplandığında, toplam ısı kaçacağı olan $\dot{Q} = 0.004103$ W değerinin hidrojenin birim kütlesinin buharlaşma ısısına bölünmesiyle

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{h_{vf}} = \frac{0.004143}{443000} = 0.0092 \times 10^{-6} \text{ kg/sn} \quad (4.14)$$

olarak elde edilmektedir. Kim ve Kang'ın ulaştıkları sonuç ile burada elde edilen sonuçlar arasında yaklaşık %30'luk bir fark olduğu görülmektedir. Bu farkın sebebi Kim ve Kang tarafından ihmal edilen fakat bu tek boyutlu çalışmada göz önüne alınan H₂ gazının sıcaklığa bağımlı $c_p(T)$ 'si, sarmal boru içindeki H₂ gazında ısı iletimi ve taşınımı ve H₂ gazı için sıcaklık bağımlı ısı iletim katsayısıdır.

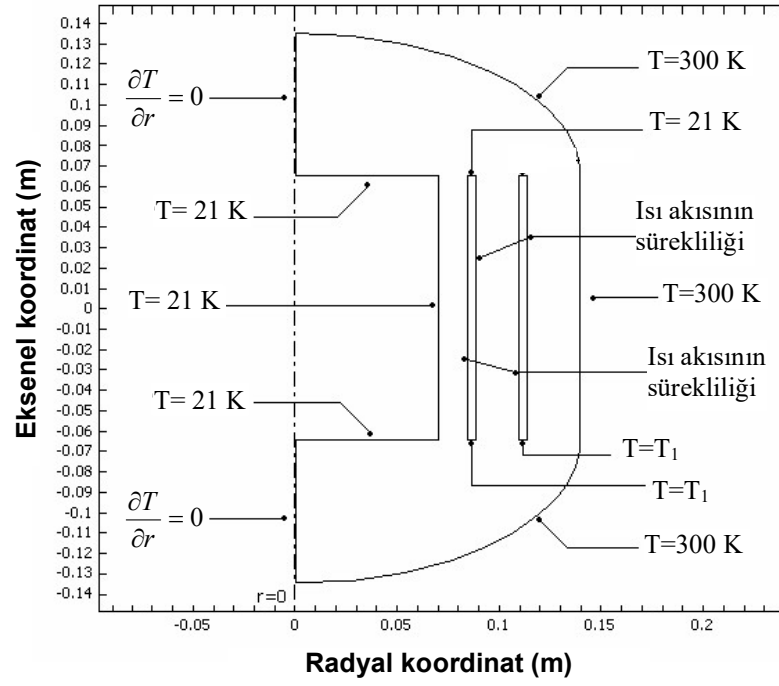
4.2.4. Kullanılan Modelle Literatürdeki Tankın İki Boyutlu (Radyal Ve Eksenel) Isıl Analizi

Bu analizde bir öncekinden farklı olarak sıcaklık ve ısı akısının eksenel yöndeki değişimleri ve tankın yanal yüzeylerinden olan ısı kaçakları da göz önüne alınmıştır. Tankın yalıtım malzemesinin kalınlığı aynı tutulmuştur. Şekil 4.15’de tankın ağ geometrisi görülmektedir. Şekil 4.12’de olduğu gibi bu şekilde de görünebilirliği sağlamak açısından yaklaşık 17000 üçgenden oluşan ağ geometrisi, seyreltilmiş olarak gösterilmiştir.



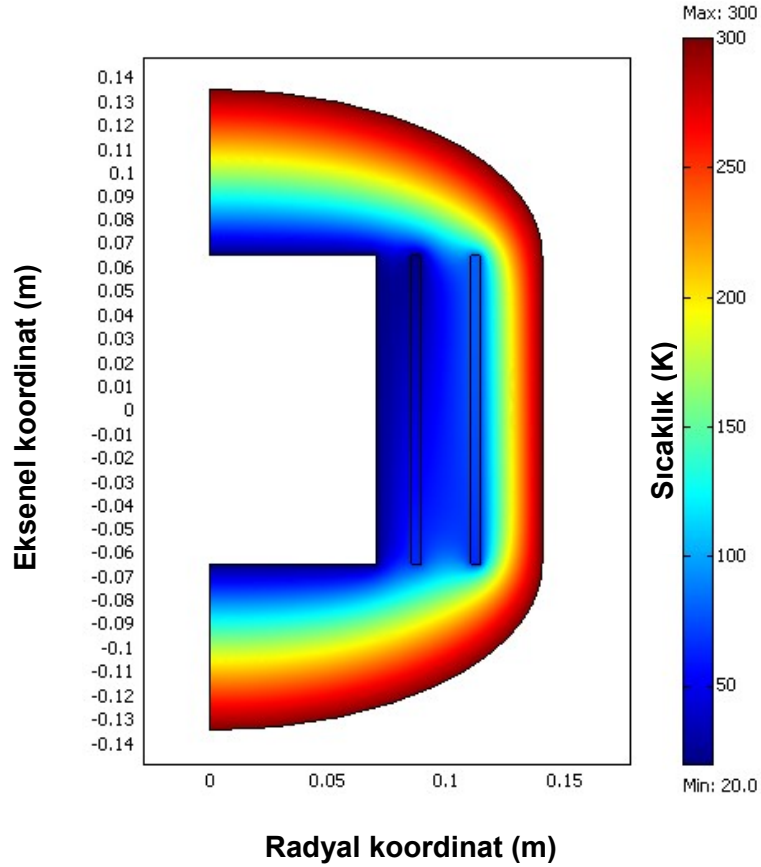
Şekil 4.15 : Sıvı H₂ tankının ağ geometrisi.

Tankın simetri ekseninde ($r=0$) $\partial T/\partial r = 0$ sınır koşulu kullanılmakta olup sınır koşulları Şekil 4.16’da detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 4.16 : Sıvı H₂ tankının sınır koşulları.

Radyal ve eksenel ısı kaçakları sonucu oluşan sıcaklık dağılımı Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17 : Sıvı H₂ tankının sıcaklık dağılımı

Şekil 4.17 incelendiğinde sıcak bölgenin yanal bölgelerde genişlediği ve ısı kalkanının etkili olduğu eksenel bölgede ise daraldığı görülmektedir.

Bunun sonucunda ısıl kacaklar $\dot{Q} = 0.01185$ W ve buharlaşma kaybı ise

$$\dot{m} = \frac{\dot{Q}}{h_{vf}} = \frac{0.01185}{443000} = 0.027 \times 10^{-6} \text{ kg/sn} \quad (4.15)$$

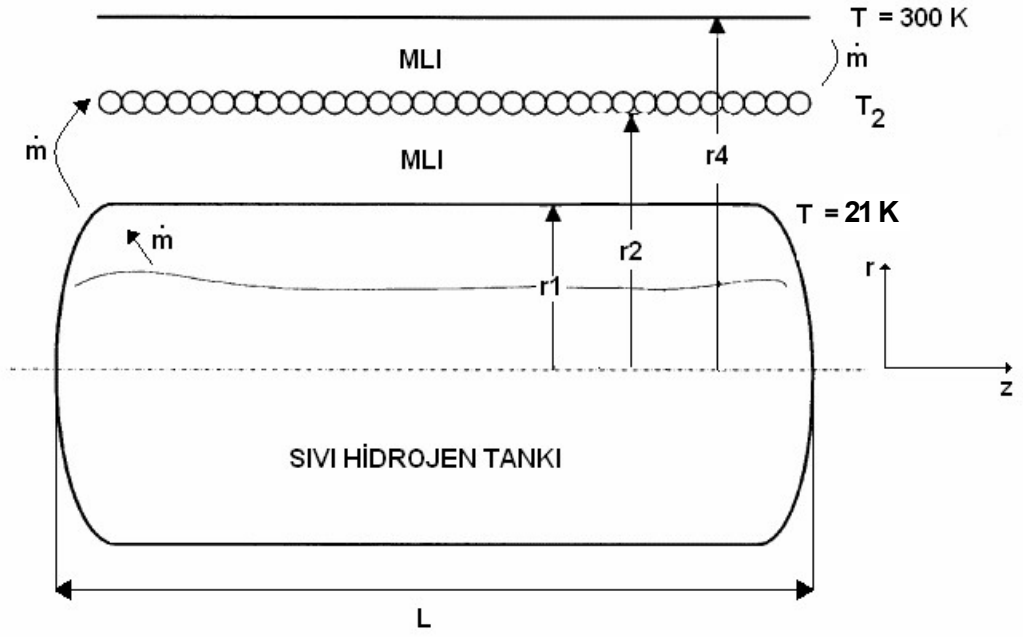
olarak elde edilmiştir. Bu sonuç tankın yanal yüzeylerinden ısı kacaklarının ihmal edilemeyeceğini göstermektedir.

4.2.5. Otomobiller İçin Tasarlanmış Isı Kalkanlı bir Sıvı H₂ Tankının Isıl Analizi

Yakıt pili ile çalışan bir otomobilin ortalama 480 km yol alabilmesi için yaklaşık 5 kg sıvı H₂ kapasiteli bir tanka ihtiyacı vardır [5]. Bu değer göz önüne alınarak;

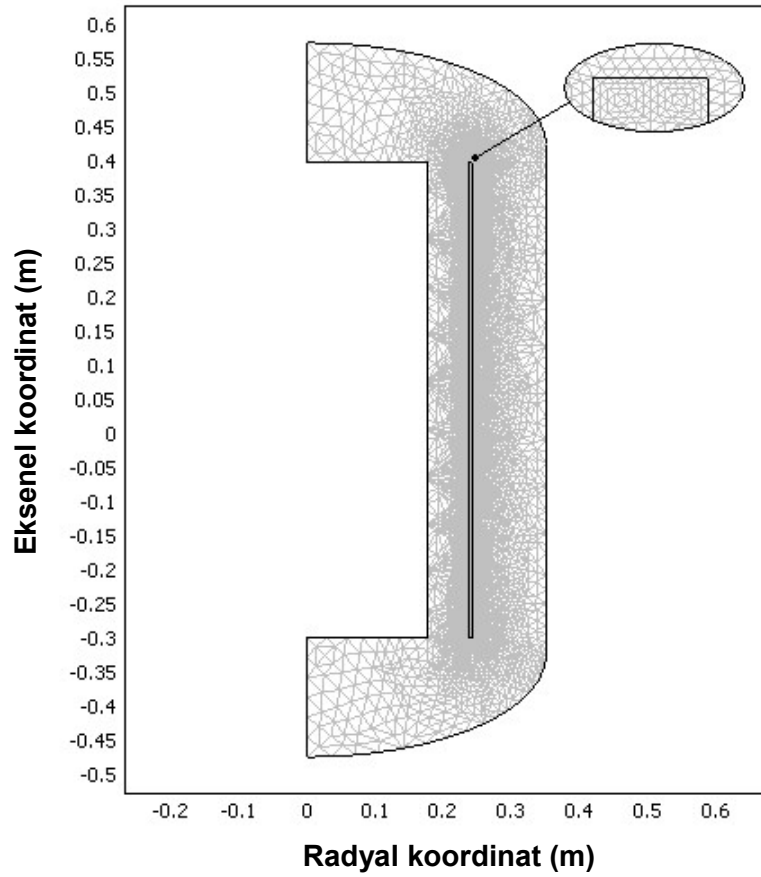
- Tankın hacmi 63 lt
- Çok tabakalı yalıtım malzemesinin ısı iletim katsayısı $k_t = 42 \mu\text{W/mK}$,
- Hidrojen gazı için sıcaklığa bağımlı ısı kapasitesi $c_p(T)$, ısı iletim katsayısı $k(T)$ ve yoğunluk $\rho(T)$,
- Yanal yüzeylerden ısı transferi,
- Radyal ve eksenel sıcaklık dağılımı,
- Sarmal boru içindeki H₂ gazında ısı iletimi ve taşınımı,

ele alınarak, otomobiller için tasarlanan boyutlarda sıvı H₂ tankının ısıl analizi daha detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 4.18’de tankın şematik çizimi görülmektedir.

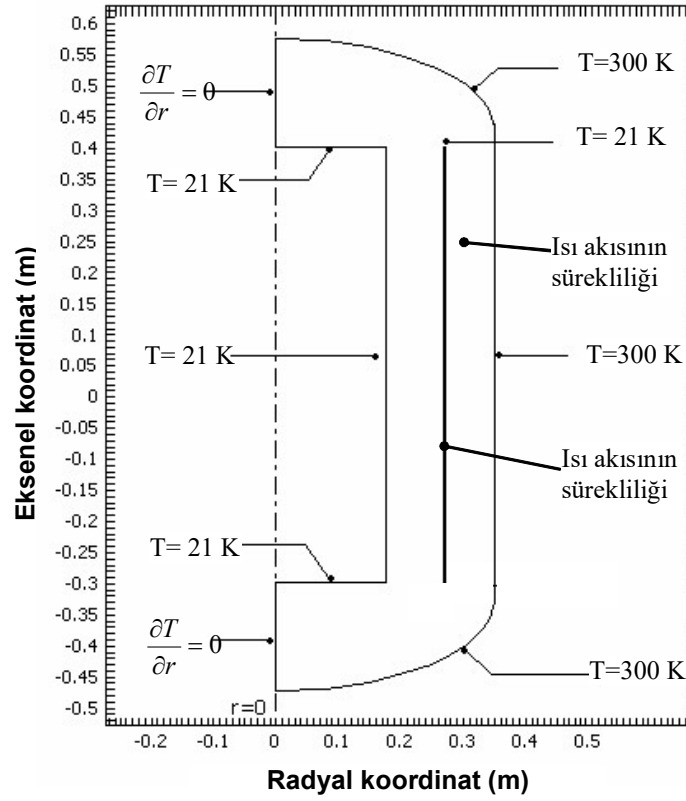


Şekil 4.18 : Otomobiller için tasarlanmış sıvı H₂ tankının geometrisi.

Tankın ağ geometrisi ve sınır koşulları bir önceki çalışmada olduğu gibi alınmıştır, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20.



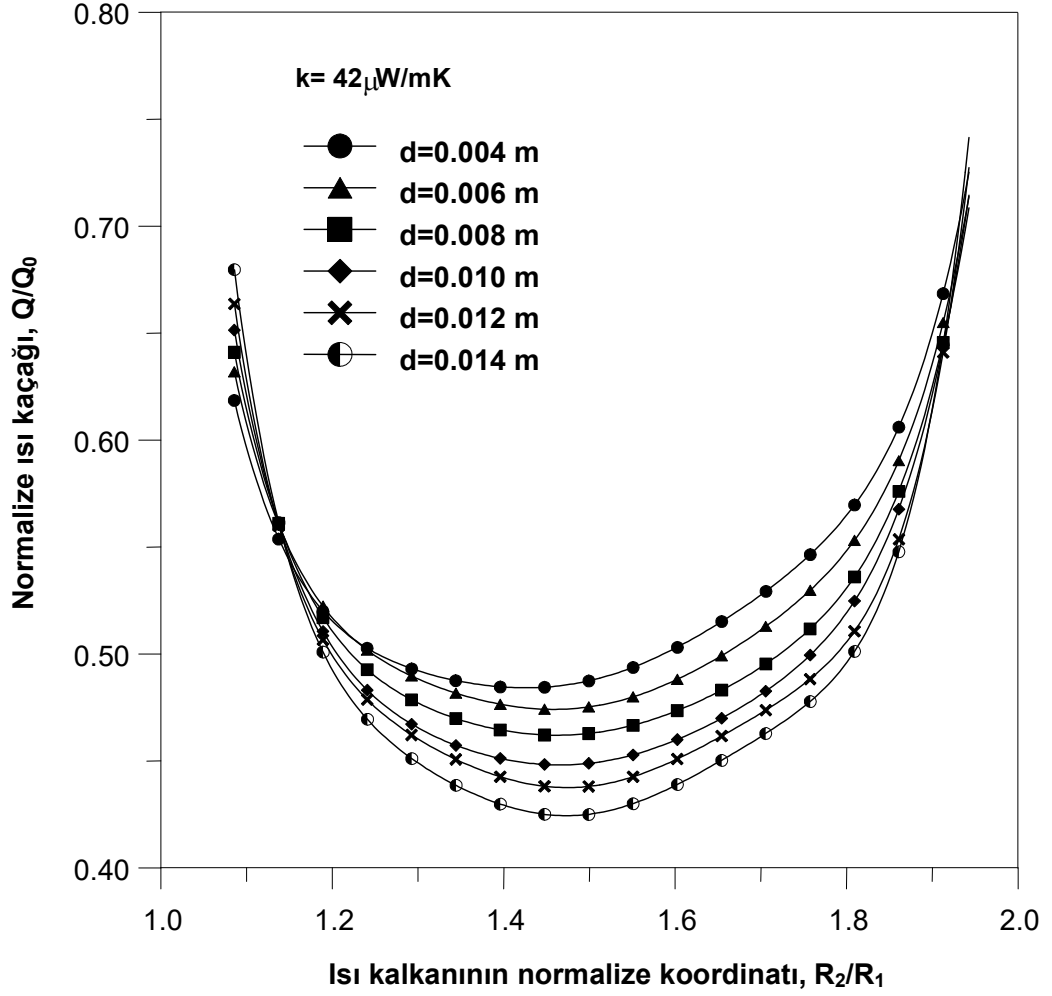
Şekil 4.19 : Otomobiller için tasarlanmış sıvı H₂ tankının ağ geometrisi.



Şekil 4.20 : Otomobiller için tasarlanmış sıvı H₂ tankının sınır koşulları.

Isı kalkanı görevi gören eksenel ceket için farklı çap ve farklı radyal koordinatlarda ayrı ayrı hesaplamalar yapılarak Şekil 4.21’de sunulan sonuçlar elde edilmiştir.

$\mathcal{Q}_o = 0.102 \text{ W}$ ısı kalkanının olmadığı durumlardaki ısı kaçağıdır.

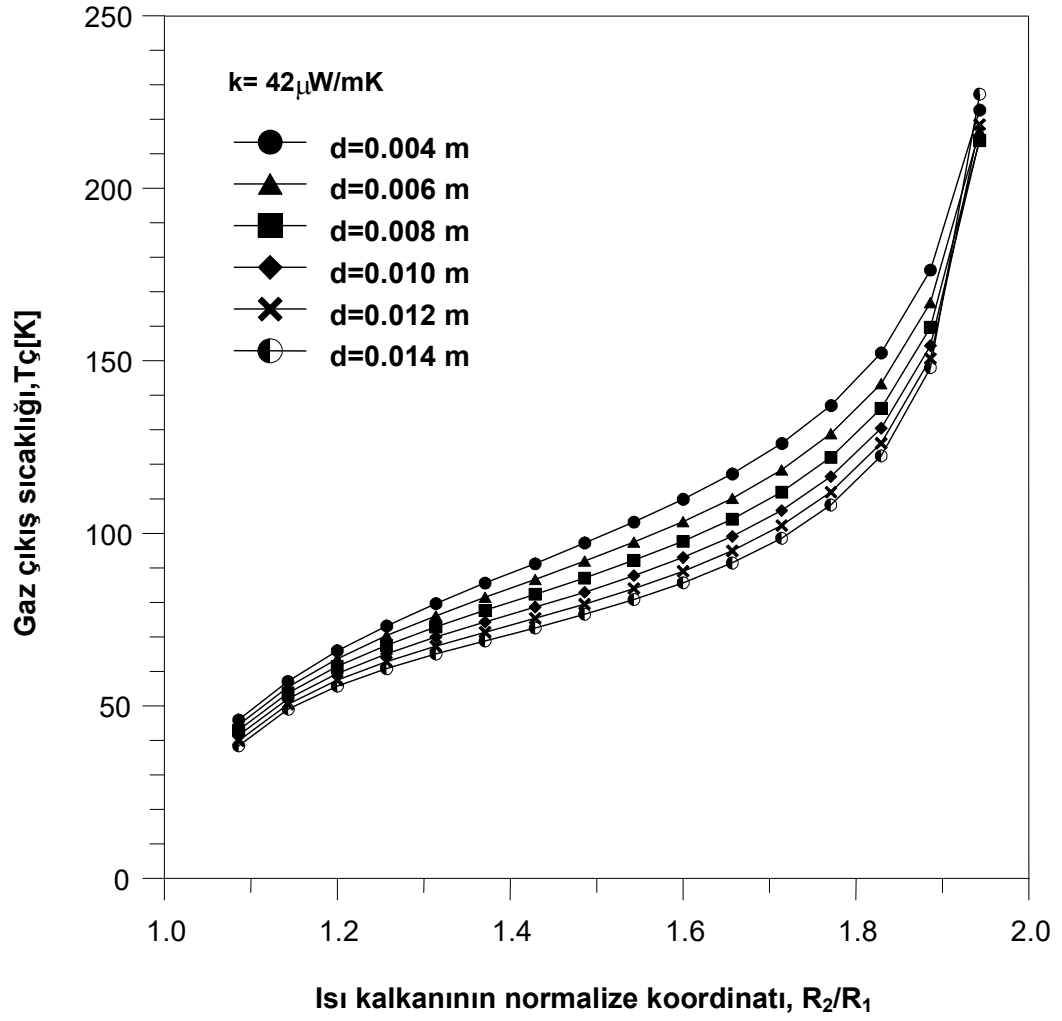


Şekil 4.21 : Normalize ısı kaçağının normalize boru koordinatı ile değişimi.

Görüldüğü gibi optimum boru konumu için boru çapındaki artış ısı kaçaklarında azalmaya neden olmaktadır. Boru içersindeki gazın ısı kapasitesinin borunun toplam hacmi V ile

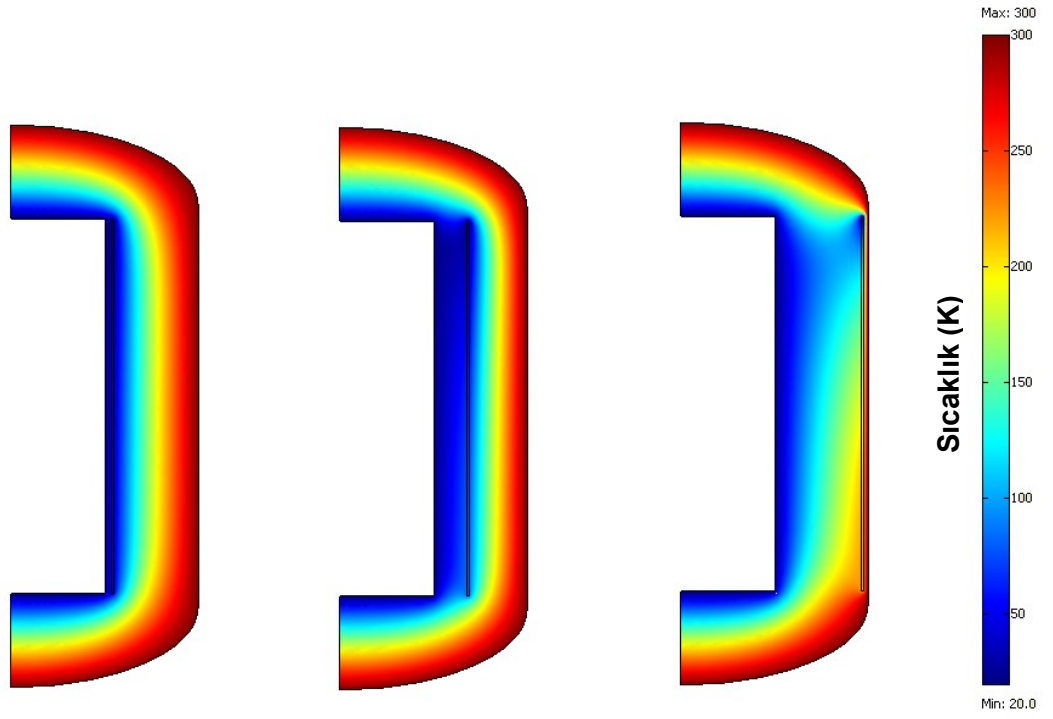
$$C_p = \rho V c_p \quad (4.16)$$

şeklinde artmasından dolayı dış ortamdan sıvı hidrojene olan ısı kaçaklarında iyileşme görülmektedir. Aynı sebepten dolayı optimum konumdaki borularda, gaz çıkış sıcaklığı boru çapıyla doğru orantılı olarak artmaktadır, Şekil 4.22. Artan boru hacmine bağlı toplam ısı kapasitesindeki C_p artış sonucunda sıcaklıkların azalması beklenen bir sonuçtur.

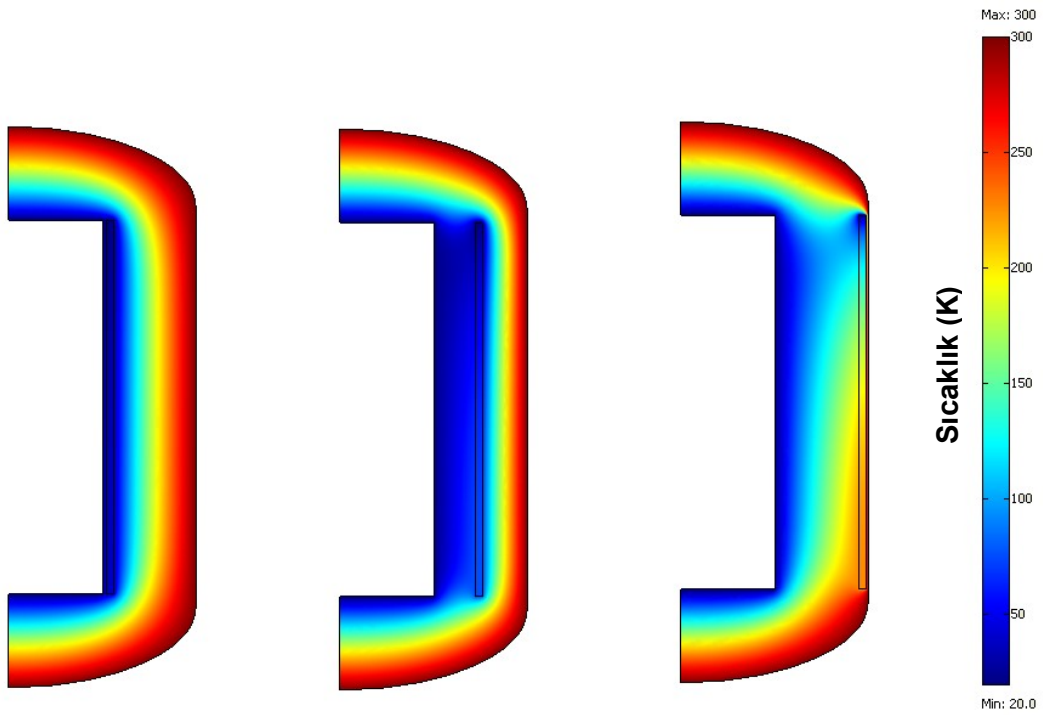


Şekil 4.22 : Gaz çıkış sıcaklıklarının normalize boru koordinatı ile değişimi.

Bu değişimleri Şekil 4.23 ve Şekil 4.24’de $d=0.004 \text{ m}$ ve $d=0.014 \text{ m}$ için ayrı sıcaklık dağılımlarında görmek mümkündür.



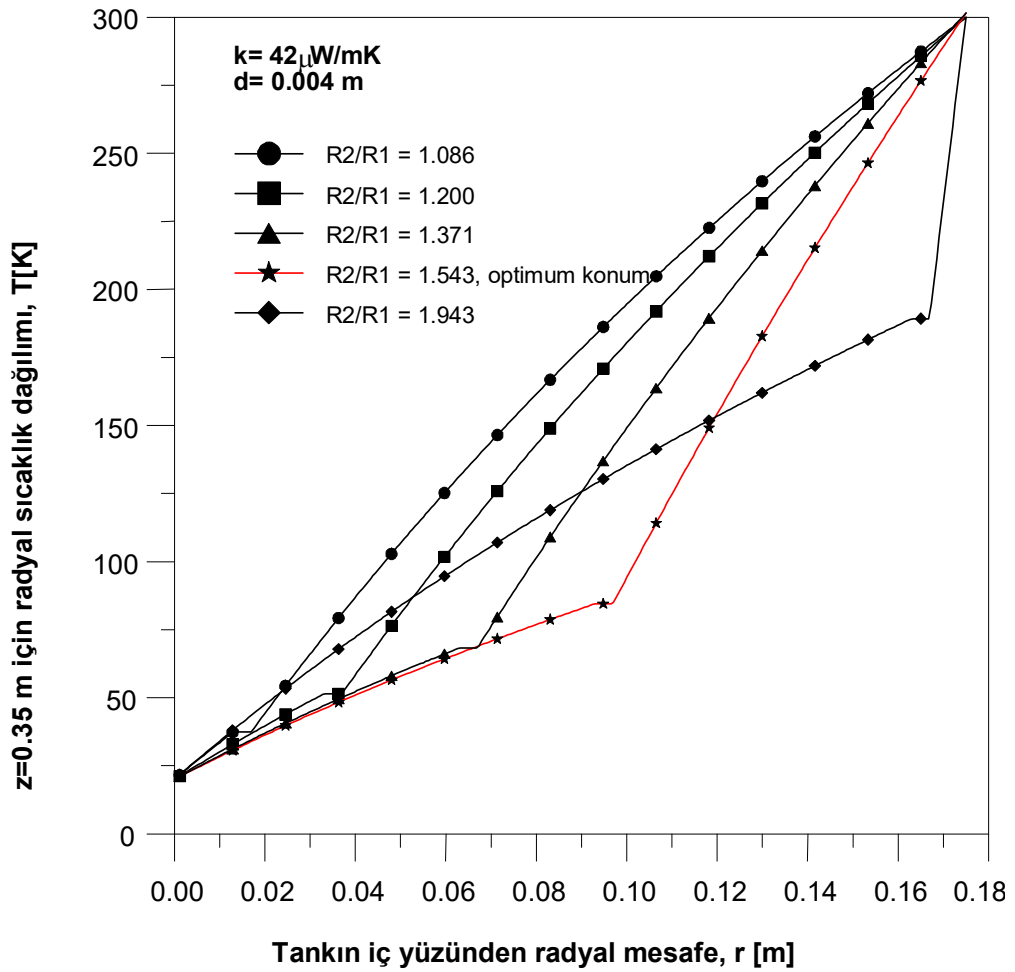
Şekil 4.23 : $d=0.004$ m çaplı boru için sıcaklık dağılımı.



Şekil 4.24 : $d=0.014$ m çaplı boru için sıcaklık dağılımı.

Optimum konumlarda $d= 0.014$ m borusunun oluşturduğu düşük sıcaklıklı bölgenin $d= 0.004$ m borusuna kıyasla daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da büyük çaptaki borularda ısı kaçaklarında iyileşme olacağının göstergesidir. Şüphesiz ki bu iyileşme optimum bir boru çapına kadar olacaktır.

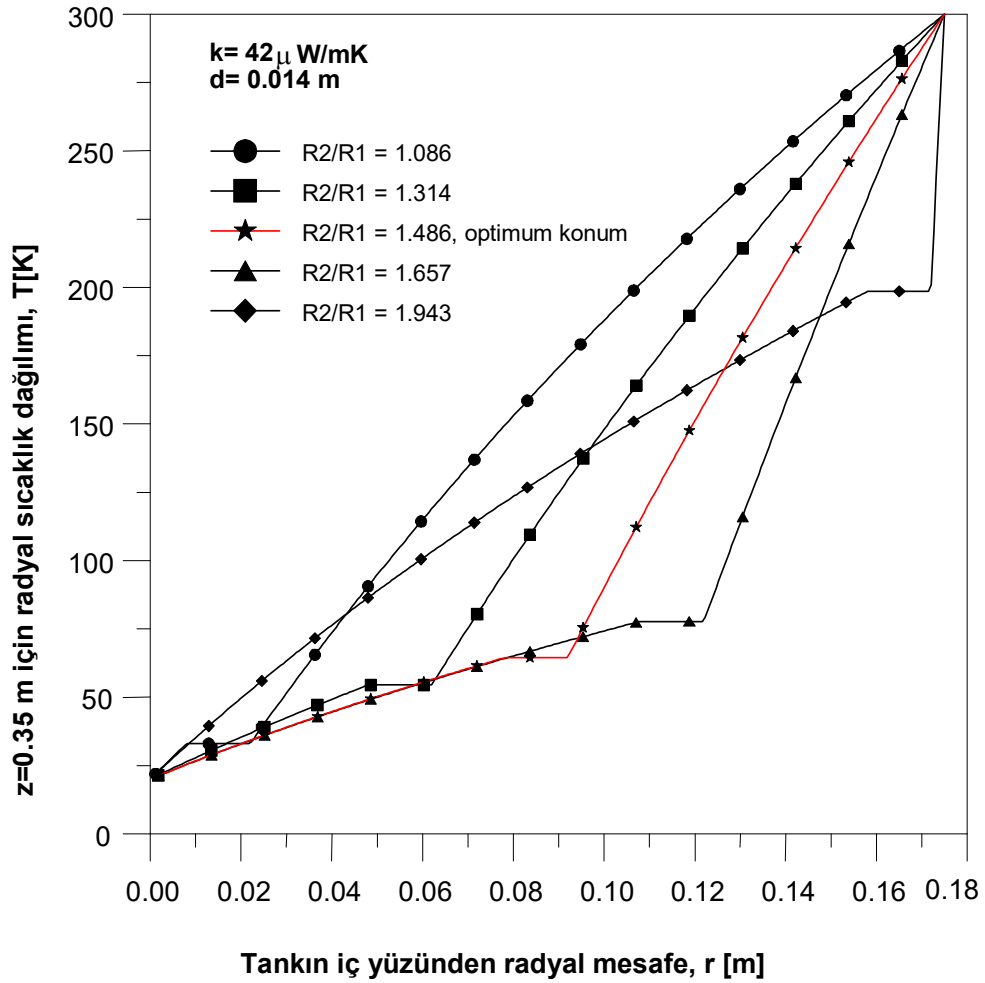
Farklı boru konumları ve çaplarının sıcaklık dağılımı ve ısıl kacaklar üzerinde yarattığı etkiyi daha iyi görebilmek için tankın eksenal olarak ortasında ($z=0.35$) yer alan bölgede radyal sıcaklık dağılımını incelemek gereklidir. Bu amaçla en küçük boru çapı durumu için radyal sıcaklık dağılımı Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25 : $d= 0.004$ m için tankın iç yüzünden radyal mesafede radyal sıcaklık dağılımı.

Görüldüğü gibi ısı kalkanı optimum konumdayken ($R_2/R_1=1.543$) tanka radyal ısı transferi ile ilişkili olan tank yüzeyindeki radyal sıcaklık gradyeni en düşük değerini almaktadır. Isı kalkanı dış yüzeye yaklaştıkça bir yandan bulunduğu noktanın sıcaklığını düşürmek yoluyla iç bölgedeki sıcaklık gradyenini azaltıcı etki yaparken diğer yandan dış bölgedeki sıcaklık gradyeninin artmasına yol açmakta ve bu da ısı

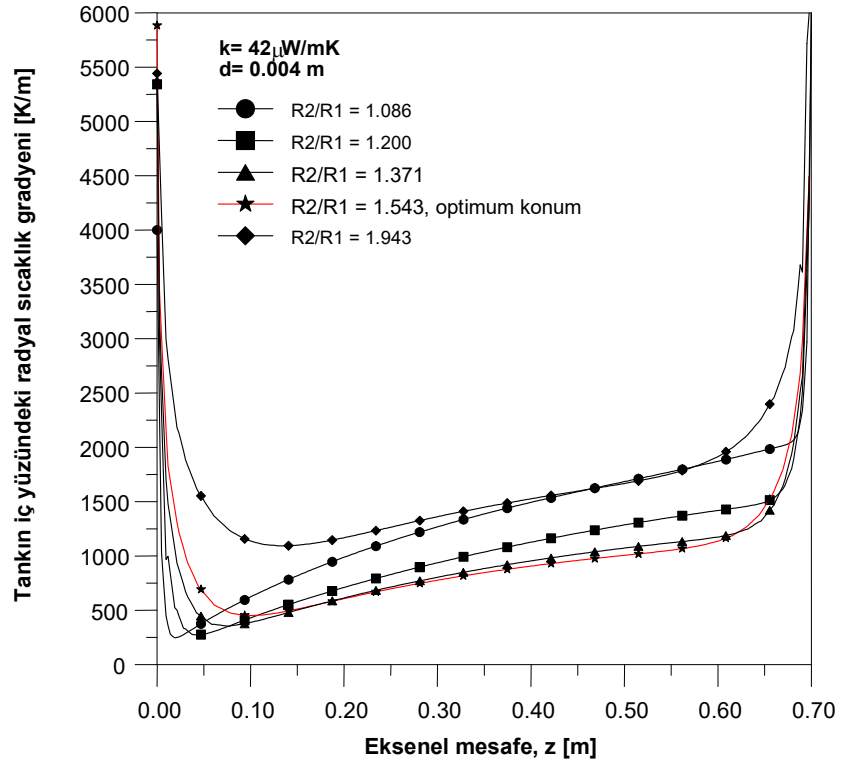
kalkanının sıcaklığının artması sonucunu doğurmaktadır. Böylece yüzeye yaklaştıkça iç bölgedeki sıcaklık gradyenini azaltıcı etkisini de kaybetmektedir. Benzer durum $d=0.014$ m boru çapı için Şekil 4.26 üzerinde görülmektedir.



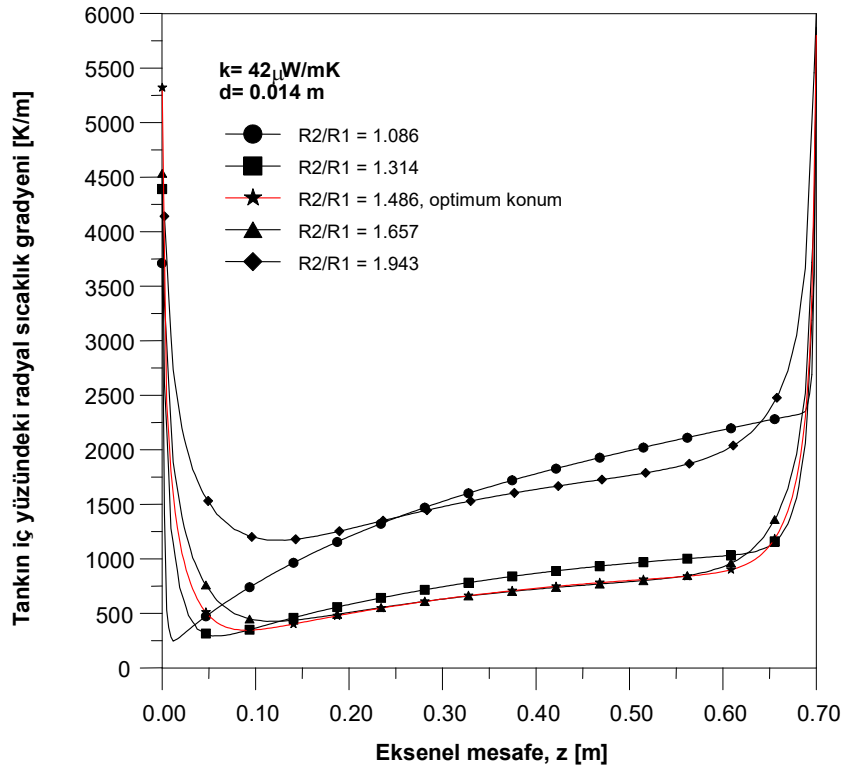
Şekil 4.26 : $d=0.014$ m için tankın iç yüzünden radyal mesafede radyal sıcaklık dağılımı.

Bir başka inceleme de farklı çaplar için tankın iç yüzündeki sıcaklık gradyeninin eksenel mesafe ile değişimi için yapılabilir, Şekil 4.27. Burada tankın iç yüzünde eksenel olarak gazın akış yönüne paralel ilerlendiğinde radyal sıcaklık gradyeninin $(\partial T/\partial r)$ arttığı gözlemlenmektedir. Bunun sebebi boru içinde akan gaz hidrojenin ilerlerken ısınması ve sıcaklığının artmasıdır. Optimum konumdaki ısı kalkanı ($R_2/R_1=1.543$) için en az gradyen farkını görebiliriz.

Benzer durum Şekil 4.28'de $d=0.014$ m için de görülmektedir. Optimum konumun boru çapıyla değiştiği ve sıcaklık gradyeninin artan boru çapıyla azalmış olduğu da görülebilmektedir.



Şekil 4.27 : $d=0.004 \text{ m}$ için tankın iç yüzündeki radyal sıcaklık gradyanının eksenel mesafeyle değişimi.



Şekil 4.28 : $d=0.014 \text{ m}$ için tankın iç yüzündeki radyal sıcaklık gradyanının eksenel mesafeyle değişimi.

SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında; literatürde ısı kalkanlı silindirik sıvı hidrojen tanklarının ısı analizi ve optimizasyonu için kullanılan tek boyutlu (radyal), sabit ısı kapasitesi ve ısı iletim katsayısına dayanan, yanal yüzeylerden ısı transferinin ihmal edildiği bir model yerine 2 boyutlu (radyal ve eksenel), sıcaklığa bağımlı ısı kapasitesi ve iletim katsayısına sahip, yanal yüzeylerden ısı kayıpların ve ısı kalkanı içersindeki ısı transferinin göz önüne alındığı bir model geliştirilmiştir. Geliştirilen bu model öncelikle literatürdeki modelin varsayımları altında kullanılarak sonuçların tutarlılığı görülmüştür. Daha sonra geliştirilen model yardımıyla literatürde ele alınan hidrojen tankı problemi yeniden çözümlenmiş ve sonuçların karşılaştırması yapılmıştır. Geliştirilen modelde göz önüne alınan durumların sonuçlar üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. Otomobillerde kullanılan boyutlardaki bir sıvı hidrojen tankı için detaylı bir ısı analiz ve optimizasyon yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ısı kalkanının farklı boru çapları için ısı kaçaklarını minimize edecek şekilde optimum konumları saptanarak bu konumlardaki sıcaklık dağılımları ve sıcaklık gradyanları de incelenmiştir. Isıl kaçakların ısı kalkanının boru çapıyla ters orantılı bir ilişkide olduğu sonucuna da varılmıştır.

Bu çalışmadaki ısı kalkanlı sıvı hidrojen tankının daha ileri çalışmalar için üç boyutlu modelinin geliştirilmesi, radyasyonla ısı transferi ve çoklu ısı kalkanlarının göz önüne alınması mümkündür.

KAYNAKLAR

- [1] **Federal Ministry of Economics and Labour**, 2005. Strategy Report on Research Needs in the Field of Hydrogen Energy Technology, Berlin.
- [2] **Dincer I.**, 2002. Technical Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems, International Journal of Hydrogen Energy **27**, 265-285.
- [3] **Kang H. B and Kim Y. S.**, 2000. Thermal Design Analysis of A Liquid hydrogen vessel, International Journal of Hydrogen Energy, **25**, 133-141.
- [4] **Sherif S.A., Zeytinoğlu N. and Veziroğlu N.**, 1997. Liquid Hydrogen: Potential, Problems and a Proposed Research Program, International Journal of Hydrogen Energy, Vol **22**, 683-688
- [5] **Zhang J. and Fisher S. T.**, 2005. A Review of Heat Transfer Issues in hydrogen Storage Technologies, Journal of Heat Transfer, Vol **127**, 1391-1397
- [6] **Mchugh K.**, 2005. Hydrogen Production Methods, MPR Associates, Inc
- [7] **Zuttel A.**, 2004. Hydrogen Storage Methods and Materials, Physics Department, University of Fribourg, Fribourg.
- [8] **Defence Evaluation and Research Technology**, 2001. Global Status of Hydrogen Research, UK.
- [9] **Hottinen T.**, 2001. Technical Review and Economic Aspects of Hydrogen Storage Technologies, Ms. Thesis, Helsinki University of Technology, Finland
- [10] **Peschka W.**, 1992. Liquid Hydrogen Fuel of the Future, Springer-Verlag, NY, USA
- [11] <http://www.h2cars.de>

- [12] **Hebling C.**, 2001. Fuel Cells with Micro Structured Flow Field for Portable Electronic Devices. In: Advances in R&D for the Commercialization of Small Fuel Cells and Battery Technologies for Use in Portable Applications, the Knowledge Foundation, Inc., USA
- [13] www.dynetek.com
- [14] **Hoogers G.**, 2003. The Fueling Problem and Fuel Cell Systems, The University of Applied Sciences, Umwelt – Campus Birkenfeld, Birgenfeld.
- [15] **Riis T. and Sandrock G.**, 2002. Hydrogen Storage, Gaps and Priorities, The Research Council of Norway, Lianshaugen.
- [16] **Avouris P., Hertel T., Martel R., Schmidt T., Shea H., Walkup R.**, 1999. CarbonNanotubes: Nanomechanics, Manipulation, and Electronic Devices, Applied Surface Science, Vol. **141**, 201-209.
- [17] **Baker R., Hidalgo R., Park C., Rodriguez N., Tan C.**, 1998. Hydrogen Storage inGraphite Nanofibers, Proceedings of the 1998 U.S. DOE Hydrogen ProgramReview, USA
- [18] **Weisend J. G.**, 1998. Handbook of Cryogenic Engineering, Taylor and France, Philadelphia
- [19] **Baron F.**, 1999. Cryogenic Heat Transfer, Taylor and France, Philadelphia
- [20] Comsol 3.2, 2005. Users Manual.

ÖZGEÇMİŞ

1978 Almanya doğumlu olan Tolga ÇİMEN, 1998 yılında Kabataş Erkek Lisesini tamamladıktan sonra Doğu Akdeniz Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümünde lisans eğitime başladı. 2003 Şubat döneminde lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü “Enerji Bilim ve Teknoloji” programında Yüksek Lisans eğitime başlamıştır. Halen bu programın öğrencisidir.