

HİDROJEN ENERJİSİ, ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Buğra ŞENAKTAŞ

**Temmuz, 2005
DENİZLİ**

HİDROJEN ENERJİSİ, ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

**Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

Yüksek Lisans Tezi

Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Buğra ŞENAKTAŞ

Danışman: Prof. Dr. Rasim KARABACAK

**Ekim 2005
DENİZLİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Buğra ŞENAKTAŞ tarafından Prof. Dr. Rasim KARABACAK yönetiminde hazırlanan “ **Hidrojen Enerjisi, Üretimi ve Uygulamaları** “ başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mustafa ACAR

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Rasim KARABACAK

Jüri Üyesi (Danışman)



Yrd. Doç. Dr. Nazım USTA

Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yönetim
kurulunun /... /..... tarih ve
sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL

Müdür

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırılmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmaların birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

Öğrenci Adı Soyadı : Buğra ŞENAKTAŞ

İmza : 

TEŐEKKÖR

Bu çalışmanın baőlangıcından bitimine kadar her aşamada çalışmayı yōnlendiren, ōzverili yardımlarını esirgemeyen hocam Prof. Dr. Rasim KARABACAK'a, çalışmanın biçimlendirilmesinde değerli katkılarını aldığım Arő. Gōr. Ahmet YILANCI'ya ve değerli meslektaőım Serdar SERTEL'e teőekkōrō bir borç bilirim.

ÖZET

HİDROJEN ENERJİSİ. ÜRETİMİ VE UYGULAMALARI

Şenaktaş, Buğra

Yüksek Lisans Tezi, Makine Mühendisliği ABD

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Rasim KARABACAK

Eylül 2005, 157 sayfa

Sanayi devrinin lokomotif rolünü üstlenmiş olan fosil yakıtlar (petrol, kömür) ve devamı olan doğalgaz rezervleri sınırlıdır. Aynı zamanda çevre problemlerinde de en büyük etmenlerdendir. Tüm bu nedenler, alternatif yakıt ya da kaynaklara gereksinimi ortaya çıkarmıştır. Hidrojen bu alternatiflerden olmaya aday; sınırsız temiz ve verimli bir yakıttır. Diğer alternatif enerji kaynaklarının depo edilme sürecinde taşıyıcı rolü üstlenebilecektir.

Bu çalışmada hidrojen, özellikleri, depolanması, taşıtlarda kullanılması araştırılmıştır. Hidrojenin direkt olarak içten yanmalı motorlarda kullanımı ve bunun motor performansına etkileri incelenmiştir. Yani bir enerji dönüşüm sistemi olan ve yakıt kimyasal enerjisinin direkt elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan yakıt pilinin yapısı, çeşitleri, çalışma prensibi araştırılmıştır. Yakıt pili teknolojisi ile hareket eden taşıt sistemi ve sistem üniteleri incelenmiştir.

Anahtar sözcükler : Alternatif enerji, hidrojen, yakıt pili, motor

Prof. Dr. Rasim KARABACAK

Prof. Dr. Mustafa ACAR

Yrd. Doç. Dr. Nazım USTA

ABSTRACT
HYDROGEN ENERGY, PRODUCTION
&
APPLICATION

M. Sc. Thesis in Machine Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Rasim KARABACAK

September 2005, 157 Pages

Fossil fuels, (oil, coal) playing a role of industrial revolution's locomotive and natural gas are restricted with their sources. They are also great factors of the environmental problems. All these reasons require alternative fuels or sources. Hydrogen fuel is a candidate for one of them which is unlimited, clean, efficient. It may play a role as carrier for storing the other alternative energy sources.

In this study, it is aimed to introduce the hydrogen fueled engine technology. Hydrogen usage directly in the internal combustion engines and its effects of the engine performance are investigated. Fuel cell that is a new energy conversion system and directly converts the chemical energy to electrical are examined based on structural, kind and working principle. Vehicle system working fuel cell technology and system units are studied.

Keywords : Alternative energy, hydrogen, fuel cell, engine

Prof. Dr. Rasim KARABACAK

Prof. Dr. Mustafa ACAR

Yrd. Doç. Dr. Nazım USTA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler	8
Şekiller Dizini	8
Tablolar Dizini	8III
Simge ve Kısaltmalar Dizini	88
1. Giriş	1
2. Fosil Yakıt Dönemi	3
2.1 Küresel Isınma.....	3
2.2 Asit Yağmurları.....	5
2.3 Fosil Yakıtların Salımları.....	5
2.3.1 Hava Kirliliği	6
2.3.2 Kükürt	6
2.3.3 Partiküller.....	6
2.3.4 Hidrokarbonlar	7
2.3.5 Azot Oksitler	7
2.3.6 Karbon monoksit.....	7
2.3.7 Ozon	7
2.4 Fosil Yakıtların Sosyal Maliyeti	8
3. Hidrojenin Tarihçesi.....	9
4. Hidrojen Gazı	12
5. Hidrojen Enerjisi	14
5.1 Hidrojen Enerjisinin Avantajları.....	15
5.2 Hidrojen Enerjisinin Temel Dezavantajları	16
5.3 Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi	17
5.4 Yakıt Olarak Hidrojen	19
5.5 Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı.....	23
6. Hidrojen Üretim Yöntemleri	28
6.1 Termokimyasal Yöntemler	29
6.1.1 Kömürden Hidrojenli Yakıt Üretimi	29
6.1.1.1 Lurgi prosesi.....	30
6.1.1.2 Texaco prosesi.....	30
6.1.2 Petrol Kalıntılarından Hidrojen Üretimi	32
6.1.2.1 Metanın Buhar Reforming'i ile Hidrojen Üretimi.....	33
6.1.2.2 Katalitik Olmayan Kısmi Oksidasyon Alternatifi.....	34

6.2 Elektroliz	35
6.3 Güneş-Hidrojen Sistemleri.....	37
6.3.1 Isıl (Termal) Yöntemler.....	38
6.3.1.1 Güneş Pilleri-Elektroliz Yöntemi.....	39
6.3.1.2 Güneş-Buhar Güç Çevrimi-Elektroliz yöntemi	41
6.3.1.3 Güneş Enerjisi-Termokimyasal Yolla Suyun Ayrıştırılması	42
6.3.2. Fotonsal Yöntemler.....	45
6.3.2.1 Fotokimyasal Yöntem	46
6.3.2.2 Fotobiyolojik Yöntem	46
6.3.2.3 Fotoelektrokimyasal Yöntem	47
7. Hidrojenin Depolanması ve Taşınması	48
7.1 Hidrojen Depolama.....	48
7.1.1 Tanklarda Depolama	49
7.1.2 Nanatüplerde Depolama.....	50
7.1.3 Metal Hidrürlerde Depolama	52
7.1.4 Alanatlarla Depolama.....	56
7.1.5 Bor Esaslı Depolama.....	58
7.2 Hidrojenin Taşınması.....	61
7.3 Hidrojen Taşınırken Enerji Kaybı.....	62
7.4 Hidrojen Kullanımında Güvenlik	62
8. Hidrojenin Taşıtlarda Kullanımı	64
8.1 Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlar.....	64
8.2 Yakıt Pili Tarihçesi.....	65
8.3 Yakıt Pili Çalışma Prensibi	67
8.4 Yakıt Pili Tipleri.....	69
8.5 PEM Yakıt Pili	70
8.6 Yakıt Pili Sistemi.....	72
8.7 Yakıt Pili Motor Teknolojisi	73
8.8 Ford P2000 Özellikleri	74
8.9 Otomotiv Uygulamaları.....	75
8.10 Geleceğe Yönelik Pazar Beklentileri	79
8.11 Değerlendirme	80
9. Hidrojen Enerjisinin Ekonomisi.....	82
9.1 Hidrojen Depolama Teknolojileri	86
9.2 Uygulamalar.....	88
10 Hidrojenin Dünyadaki Gelişimi ve Uygulamaları.....	92
10.1 Dünyada Hidrojenin Gelişimi	92
10.2 Hidrojen Üzerine Araştırmalar	95
10.2.1 Amerika Birleşik Devletleri	95
10.2.2 Almanya	98
10.2.3 İtalya.....	99
10.2.4 İspanya	100
10.2.5 Kuzey Ülkeleri: İsveç, Norveç, İzlanda, Finlandiya, Danimarka ...	101
10.2.6 Rusya.....	102
10.2.7 Mısır	104
10.2.8 Suudi Arabistan.....	105

10.2.9 Brezilya	105
10.2.10 Libya	106
10.2.11 Hindistan	106
10.2.12 Japonya	107
10.2.13 "EURO-QUEBEC" Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP)108	
10.2.13.1 Jet motorların hidrojene adaptasyonu	108
10.2.13.2 Toplu Taşıma Sektöründeki Demonstrasyonları.....	109
10.2.13.3 "Hytane"a adapte edilmiş içten yanmalı motora sahip otobüs.....	109
10.2.14 Diğer EQHHPP Projeleri	110
11. Türkiyede Hidrojen Ve Bor Üzerine Çalışmalar	111
11.1. Hidrojen ve Türkiye	111
11.2. Bor ve Türkiye.....	114
11.2.1. Bor Elementi	115
11.2.1.1. Atomik Yapısı	116
11.2.1.2. Kimyasal Özellikler.....	117
11.2.1.3. Fiziksel Özellikler	117
11.2.2. Borun Tarihçesi.....	118
11.2.3. Bor Ürünlerinin Üretimi	120
11.2.4. Türkiye Bor Yataklarının Jeolojisi	122
11.2.4.1. Balıkesir-Bigadiç	122
11.2.4.2. Balıkesir-Susurluk	123
11.2.4.3. Bursa-Kestelek	123
11.2.4.4. Kütahya-Emet.....	123
11.2.4.5. Eskişehir-Kırka.....	124
11.2.5. Türkiye Bor Yatakları Rezervi	125
11.2.6. Dünyada Bor Üretimi.....	126
11.2.7. Bor Ürünlerinin Tüketimi	132
11.2.8. Bor Ürünlerini Ticareti	135
11.3. Ülkemizde Bor Üzerine Akademik Çalışmalar.....	136
11.3.1. Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi	137
11.3.1.1. Araştırma ve Uygulama Merkezinde Yürütülen Faaliyetler.....	137
11.3.1.1.1. Tamamlanan faaliyetler	137
11.3.1.1.2. Halen devam eden faaliyetler	137
11.3.1.2. Kurumun Hedeflediği Çalışma Konuları.....	138
12. Hidrojeni Yakıt Olarak Kullanan Yakıt Pilinin (Hücresinin) Verimi Ve Dizayn Hesapları	139
12.1. Yakıt Hücresinin Verimi	139
12.1.1. Yakıt Hücresinin Performansını Kısıtlayıcı Faktörler	142
12.2. Yakıt Hücresinin Dizayn Hesapları.....	143
13. SONUÇ	156

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ.....

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 5.1	Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi 15
Şekil 5.2	Hidrojen ile çalışan bir otomobil..... 25
Şekil 5.3	Hidrojenle çalışan bir otobüs 27
Şekil 5.4	Hidrojen ile çalışan uçak..... 27
Şekil 6.1	Metanın buhar reformingi ile hidrojen üretimi 34
Şekil 6.2	Katalitik olmayan kısmi oksidasyonla ağır petrol kalıntılarında hidrojen üretimi 35
Şekil 6.3	Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretiminde termik yöntemler..... 38
Şekil 6.4	Suyun güneş pili-elektroliz yöntemiyle üretimi 40
Şekil 6.5	Güneş pilleri (PV) kullanarak güneş enerjisinden hidrojen üretim şeması.. 41
Şekil 6.6	Buhar-güç çevrimi kullanarak güneş enerjisinden hidrojen üretimi şeması..... 41
Şekil 6.7	Termokimyasal dönüşüm prosesi kullanılarak hidrojen üretim şeması... 43
Şekil 7.1	Hidrojenin tanklara depolanması 50
Şekil 7.2	Tüplere depolanmış hidrojen..... 52
Şekil 7.3	Hidrojende depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri 54
Şekil 7.4	Magnezyumda basınç kompozisyon eşsıcaklık diyagramı ve öğütmenin diyagrama etkisi 55
Şekil 7.5	Magnezyum, magnezyum-vanadyum ve magnezyum-grafit sisteminde hidrojen emilim hızları 57
Şekil 7.6	Sodyum bor hidrürün ısıl analizi. şekil NaBH ₄ ' de ayrışmanın 500 °C ve üstü sıcaklıklarda gerçekleştiğini gösterimi..... 58
Şekil 7.7	NaBH ₄ -%50 MgH ₂ Sisteminde Hidrojen Emilim ve Geri Bırakım Kinetiği..... 59
Şekil 7.8	Otomotiv ve Benzer Uygulamalar İçin Sıvı Esaslı Sodyum Bor Hidrür Sisteminde Akış Diyagramı 60
Şekil 8.1	Yakıt Pili (Yakıt Hücresi) 66
Şekil 8.2	Şematik Yakıt Pili (Fuelcell)..... 68

Şekil 8.3	PEM Yakıt Pili	71
Şekil 8.4	Yakıt Pili Sistemi	72
Şekil 8.5	Hidrojenle çalışan FORD P2000 model araç	74
Şekil 8.6	Hidrojenle çalışan Mazda Premacy model araç	75
Şekil 8.7	Ford Focus FCV	76
Şekil 8.8	Bir Araçta Yakıt Pili Uygulaması	78
Şekil 10.1	Hidrojen Yakıtlı Bir Uzay Mekiği	97
Şekil 10.2	PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell	98
Şekil 10.3	PEMFC – Proton Exchange Membrane Fuel Cell şematik gösterimi.....	99
Şekil 10.4	MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell şematik gösterimi	100
Şekil 10.5	Yakıt Olarak Hidrojen Kullanımı Tupolov Tu – 155 tipi deneme uçağı	103
Şekil 10.6	Hidrojen İstasyonu	107
Şekil 10.7	Hytane EQHHPP otobüsü	110
Şekil 11.1	Karadeniz’in Taban Görünümü.....	113
Şekil 11.2	Bor.....	114
Şekil 11.3	Sodyum Bor Hidrürün Otomobillerde Kullanımı	115
Şekil 11.4	Borun Kristal Yapısı.....	116
Şekil 11.5	Türkiye Bor Yataklarının Gösterimi.....	125
Şekil 12.1	N = 90 BG (66,24 kW) için gerekli yakıt miktarı ile fiyatın değişimi.....	154

TABLOLAR DİZİNİ

		Sayfa
Tablo 2.1	Fosil Yakıtların Salımları.....	6
Tablo 3.1.	Hidrojenin Tarihsel Gelişi.....	9
Tablo 4.1	Hidrojen Gazının Özellikleri.....	13
Tablo 5.1	Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	21
Tablo 5.2	Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörü	22
Tablo 5.3	Emniyet faktörlerine göre yakıtların sıralanması.....	23
Tablo 6.1	Kömürün gazlaştırılmasında temel reaksiyonlar.....	29
Tablo 6.2	Buhar-metan ferormingi ve kısmi oksidasyon prosesinde elde edilen tipik sentez gazı bileşimleri	35
Tablo 6.3	Değişik enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları	37
Tablo 6.4	Hidrojen maliyetinin hesaplanması.....	43
Tablo 7.1	Değişik Ortamlarda Depolanabilecek Hidrojen Miktarı ve Enerji Yoğunlukları.....	49
Tablo 7.2	NaAlH ₄ 'ün hidrojen geri bırakım reaksiyonları.....	56
Tablo 8.1	Yakıt Pili Çeşitleri.....	71
Tablo 9.1	Yakıt hücreli otomobillere hidrojen sağlayıcı altyapı sistemlerinin maliyet analizi	83
Tablo 9.2	2000 yılı için içten yanmalı motora sahip araçların 300 mil (483 km) mesafedeki etkin yakıt maliyetleri	83
Tablo 9.3	Solar hidrojen sisteminin çeşitli uygulama alanlarındaki etkin maliyeti	85
Tablo 9.4	Yerleşik Uygulamalar İçin Hidrojen Depolama Teknolojileri.....	87
Tablo 9.5	Yakıt Pilleri	88
Tablo 9.6	Hidrojen Yakıtlı Yakıtlar.....	90
Tablo 9.7	Kullanıldığı Sektöre Göre Yakıt Maliyetleri	91
Tablo 9.8	Otomotiv Yakıtı Maliyeti.....	92
Tablo 11.1	Ticari Öneme Sahip Başlıca Bor Mineralleri.....	119
Tablo 11.2	Ticari önemi olan bor minerallerinin formül ve yerinin gösterimi ...	121
Tablo 11.3	Türkiye'de bor yataklarında bor üretimi	126
Tablo 11.4	Türkiye'de bor yataklarının ürün cinsine göre üretimi	127
Tablo 11.5	Kurulmakta olan tesislerin üretim kapasiteleri	127

Tablo 11.6	Dünya Bor Üretim Durumu (Ton)	128
Tablo 11.7	Dünya Toplam Bor Üretimi, 2001 (t B ₂ O ₃)	129
Tablo 11.8	Dünya Toplam Bor Üretimi , 2002 (t B ₂ O ₃)	129
Tablo 11.9	ABD/Türkiye Bor Üretim ve Satışlarının Karşılaştırılması.....	130
Tablo 11.10	Bor Ürünlerinin Satış Fiyatları Tablosu (1999 – 2000 Yılları) 131	
Tablo 11.11	Ülkemizde ve dünyadaki bor satışları analizi	132
Tablo 11.12	Eti Holding A.Ş.'nin bor üretim durumu	132
Tablo 11.13	ABD, Türkiye, Avrupa Birliği Ülkeleri ve Japonya'nın Bor mineralleri ve Rafine Bor Ürünleri Tüketiminin Sektörel Dağılımı	134
Tablo 11.14	Türkiye ve ABD'nin bor ürünü ihracatı (1000 ton).....	136
Tablo 11.15	Diğer Ülkelerin Bor Ürünleri İhracatı (1000 ton).....	136
Tablo 12.1	H ₂ ve diğer yakıtların η_y ve H _u değerleri.....	152
Tablo 12.2	90 BG güçteki araç için yakıtların maliyet ve B _y değerleri.....	

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

EJ	: Ekstra joule (GJ)
BKE	: Birim Kütle Enerjisi (MJ/m ³)
BHE	: Birim Hacim Enerjisi (MJ/kg)
ΔH	: Toplam Entalpi (J/gmol)
T	: Sıcaklık (K)
M	: Maliyet (US\$)
T _m	: Prosesin maksimum sıcaklığı (K)
T _y	: Isının en düşük olacağı sıcaklık (K)
T _l	: Suyun termal olarak ayrıştığı sıcaklık (K)
η_m	: Ayrışım ile üretilen hidrojenin ısıtma miktarının prosese verilen enerjiye oranı (%)
GY	: Güç Yoğunluğu (W/kg)
MH	: Maksimum Hız (km/h)
MG	: Maksimum Güç (kW)
B	: Boyut (ton/gün)
EM	: Etkin Maliyet (U.S. \$/GJ)
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi (J/gmol)
ΔS	: Entropi değişimi (birimsiz)
n	: Elektron Moleküllerin Sayısı
f	: Avagadronun Elektron Sayısı
v	: Elektronları anottan katoda gönderen tersinir elektromotif kuvvetinin büyüklüğü (N)
η_i	: Bir yakıt hücresinin ideal verimi (birimsiz)
τ	: Süre (s)
V	: Elektromotif Kuvveti (v)
V _g	: Gerçek Elektromotif Kuvveti (v)
η_g	: Gerçek Verim (birimsiz)
η_F	: Faradaik Verim (birimsiz)

N_g	: Bir saniyede elektrokimyasal olarak reaksiyona giren toplam yakıtın mol sayısı (mol/s)
W	: Elektrotlar Arası Mesafe (cm)
L	: Hücre Yüksekliği (cm)
d	: Hücrenin Derinliği (cm)
u	: Ortalama Elektrolit Hızı (cm/s)
C_b	: Konsantrasyon (mol/cm ³)
ρ	: Yoğunluk (g/cm ³)
μ	: Dinamik vizkozite (poise)
ν	: Kinematik vizkozite (cm ² /s)
$\tilde{\sigma}$: İletkenlik (ohm cm) ⁻¹
D	: difüzyon katsayısı (cm ² /s)
L_E	: Giriş Bölgesi Uzunluğu (cm)
Sc	: Schmidt sayısı (birimsiz)
$J_{L,ort} (fd)$: Akım Yoğunluğu (mol/cm ³)
ΔV_{Kimya}	: Aktivasyon Kaybı (v)
ΔV_{Kons}	: Potansiyel Kaybı (v)
P_o	: Hücrenin güç çıktısı (W)
$Q_{tersinir}$: Tersinir ısı Miktarı (w)
$Q_{\Delta V}$: Tersinmez Voltaj Düşüşü (v)
N	: Güç (kW)
η_y	: Yakma Verimi (%)
H_u	: Yakıtın Alt Isıl Değeri (kJ/(kg))
B	: Yakıt Miktarı (kg/s)

1.GİRİŞ

Enerji; insanoğlunun dünyadaki birincil ve ikincil ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Bu gereksinim günümüze kadar farklı kaynaklardan karşılanmıştır. Son yüz-yüz elli yılı dikkate aldığımızda ise; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar bu ihtiyaçta temel kaynak rolünü üstlenmişlerdir. Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna karşın günümüz dünyanın temel enerji kaynağı olan fosil kaynaklarda artış olmamakta, yani kaynakların ihtiyacı karşılamadığı bir noktaya doğru gidilmektedir. Bütün bu nedenler yeni enerji kaynakları gereksinimini doğurmaktadır. Yani alternatif enerjiler arayışı kaçınılmazdır. Alternatif enerji kaynaklarına geçişteki en önemli neden fosil yakıtların sınırlı olması yanında ekolojik çevreye verdikleri telafisi güç zararlarıdır. Fosil yakıtların kullanımıyla birlikte yerkürenin ortalama sıcaklığı 500 bin yılın en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Bu ise son yıllarda yoğun hava kirliliği, sel, fırtına ve doğal afetlerin artışında etkili olmakta, yükselen yer küre ortalama sıcaklığı ile beraber buzullarda erimeler oluşmaktadır. Yani çevresel faktörlerde alternatif yakıtları gündeme taşımaktadır (Erdoğan 2003).

Alternatif enerji kaynakları uzun süredir bilim adamlarının gündeminde yer almaktadır. Özellikle çevreye zararı en az, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması alternatif bir enerji kaynağının taşınması gereken belli başlı niteliklerdir. Bu anlamda bugüne kadar; rüzgar, hidrolik, hidrojen, biyokütle, jeotermal ve okyanus termal enerjisi vb. gibi alternatif enerjilere yönelinmiştir. Elbette ki bu kaynakların tamamı şartlar çerçevesinde önem taşımaktadır. Yani; verimlilik, düşük maliyet, amaca uygunluk gibi kriterleri optimize eden çözüm, bu şartları oluşturur. Bu anlamda hidrojen enerjisi; yani hidrojen kaynaklı enerji de bu alternatiflerden birincisini oluşturmaktadır.

Ulaşımın baş aktörü, taşıtlarda kullanılan enerji de bugüne değin hemen hemen tamamen fosil yakıtlardan karşılanmıştır. Yani taşıtlarda da alternatif yakıt zorunluluğu doğmaktadır. Bu amaçla taşıtlarda elektrik, güneş, hidrojen enerjisi kullanımına yönelik araştırma çalışmaları tüm dünyada sürdürülmektedir. Yapılan çalışmalarda hibrid taşıtlar, bu yeni teknolojilerin adapte edilmesi sürecinde bir aracı rolü üstlenebilir görünmektedir. Bu amaçla tüm dünyada büyük otomotiv firmaları yoğun AR-GE, prototip üretim ve hatta seri üretim amaçlı perspektifler ortaya koymaktadırlar. Bu çalışma ve projeler arasında hidrojen de önemli bir yer tutmaktadır. Bundaki en önemli neden ise bir enerji kaynağı olarak hidrojenin sınırsız ve temiz olmasıdır. Yerkürenin $\frac{3}{4}$ 'ünü oluşturan suda ve bir çok gezegende bulunan hidrojenin, oksijenle yakılması sonucu su oluşur. Bu hidrojene temiz bir yakıt olma, sudan elektoliz metodu ile ayrıştırılabilmesi ise tersinir olma niteliği kazandırır.

Hidrojenin yakıt olarak kullanımı düşüncesi 19. yy 'ın başına kadar uzanır. Fakat bu düşünce 1974 yılında ABD Florida'da Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü tarafından düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı" (THEME) ile bilimsel platforma taşınmıştır. Sonrasında ise "Uluslararası Hidrojen Birliği" (İHEA) kurulmuştur. Bu birliğin kurulmasının ardından, bazı ülkelerde ulusal hidrojen örgütlerini oluşturmuşlardır; böylelikle hidrojen üzerine yapılan çalışmalar destek bularak hız kazanmıştır. İstanbul'da Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi'nin (ICHET) kurulmasına ilişkin anlaşma ,T.C. Hükümetiyle Birleşmiş Milletler Sanayi Kalkınma Örgütü (UNIDO) arasında, Ekim 2003 tarihinde imzalanmıştır. Günümüze kadar özellikle uzay araçlarındaki motorlarda yakıt olarak kullanılan hidrojen, bugün aynı niteliğini diğer ulaşım araçlarına da taşıma yolundadır. Bu amaçla özellikle otomotiv sektörünün önde gelen kuruluşlarınca, hidrojenin araçlarda yakıt olarak kullanımı konusunda araştırma ve geliştirmeler sürdürülmektedir. Bu çerçevede geleneksel (içten yanmalı) motorlar/ taşıtlar ve daha da ötesinde modern (yakıt pili) motorlar/ taşıtlar üzerinde yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Yani çalışmaların geleneksel ayağı; hidrojenin içten yanmalı motorlarda tıpkı benzin, dizel yakıtı, LPG, CNG ya da kerosen gibi yakılmasıdır. Modern ayağı ise; direkt güç sistemi olan yakıt pili (yakıt hücresi) oluşturmaktadır. Bu yeni güç üretim sisteminde klasik sistemlerin yakıt kimyasal-elektrik-mekanik enerji almaktadır. Hidrojenden enerji dönüşümü çalışmaları; hidrojenin elde edilmesi (üretimi) ve depolanması üzerine yapılan çalışmalarda bağlantılı yürütülmektedir (Veziroğlu 1998).

2. FOSİL YAKIT DÖNEMİ

İnsanların ateşi bulmasından bu yana geçen binlerce sene içerisinde son 150 yıl dışında, kullanılan yakıtların başında odun gelmektedir. Bundan başka yel değirmenleri ile rüzgar ve su enerjileri sayılabilir. Odun, özünde güneş enerjisinin bitkilere depolanması olayı olan fotosentezle oluşan ve biyokütle olarak tanımlanan doğal ve yenilenebilir bir yakıt olup çevre zararı yok denilecek kadar azdır. Ancak, yetişmesi için uzun yıllar alan ağaçların kesilerek yakıt olarak kullanılması, ormanların yok olmasına ve büyük çevre felaketlerine yol açmaktadır. Bu sorunu çözmek için, hızlı yetişen enerji bitkilerinden yararlanılarak, ağaç kesimi önlenebilir. Son 150 yılda ise, yer altı kaynakları olarak ortaya çıkan ve sınırlı rezerve sahip, petrol, kömür, doğalgaz, yoğun şekilde bulunmaktadır. Ancak milyonlarca yılda oluşan bu yer altı kaynakları çok kısa bir süre içerisinde hızla tüketilmektedir.

Hidrojen enerjisinin, özellikle güneş-hidrojen sisteminin yararlarını daha iyi anlayabilmek için, halen yoğun bir şekilde kullanılan bu fosil yakıtların çevre etkilerine kısaca bir göz atmak yeterli olacaktır. Bilindiği gibi kömür, petrol, doğal gaz gibi yakıtlar kullanıldığında, çevreye çeşitli gazlarla birlikte bazı toz parçacıklarında atmaktadır. Atılan bu gaz karışımı parçacıklar arasında karbon oksitler, kükürt oksitler, hidrokarbonlar, birincil kirleticiler; poli-nükleer aromatik hidrokarbonlar, olefinler, aldehytler, bazı aerosoller ise ikincil kirleticiler olarak adlandırılır. Hava kirliliğinin çevre üzerindeki etkileri küresel, bölgesel ve yerel ölçekte ortaya çıkmaktadır. Küresel ölçekte, başta karbondioksit olmak üzere, sera gazlarının yol açtığı küresel ısınma ve ozon tabakasının delinmesi sayılabilir. Bölgesel ölçekte asit yağmurları, ormanların tahribi göllerin asitlik değerinin artması sonucunda ekolojik dengenin bozulması en önemli belirtilerdir (www.youthforhub.com 2004).

2.1.Küresel Isınma (Sera Etkisi)

Fosil yakıtların yoğun bir şekilde yakılması sonucu, başta karbondioksit olmak üzere, atmosferde sera gazlarının giderek artması ve buna bağlı olarak dünyamızın ısınması olayı, sera etkisi nedeniyle küresel ısınma olarak tanımlanmaktadır. Genelde sera etkisi yapan gazlar arasında, karbondioksit, metan, karbonmonoksit, hidrokarbonlar ve kloroflora karbonları saymak olasıdır. Örneğin CO₂ derişimi 19. yy. başlarına kadar 290 ppm basamağında iken yaklaşık 100 yıl içinde 330 ppm basamağına yükselmiştir.

CO₂ güneşten gelen ve genelde kısa dalga boyunda olan ışınlarını geçirmekte buna karşılık, yerden yansıyan uzun dalga boyunda ışınlarını emmektedir. Bu nedenle son yüzyılda artan CO₂ derişimine koşut olarak dünyamızın ortalama sıcaklığında bir artma olduğu saptanmıştır. Bu artmanın, yeryüzüne yakın yerlerde ısınma ve hava kürenin yukarı kısımlarında yaratacağı soğuma nedeniyle yüksek basınç sistemlerinin etkileneceği, buna bağlı olarak da aşırı iklim değişimlerinin görüleceği tahmin edilmektedir.

Ayrıca sera olayının en büyük etkisinin, kutuplardaki buzulların erimesine yol açması ve denizlerin yükselerek bir çok ülkenin sular altında kalması olacağı konusunda değişik senaryolar üretilmektedir. Bu senaryolara göre CO₂ derişimi 2050 yılında ikiye katlanmış olacak ve 2100 yılında ise kabul edilebilir sınırların çok ötesinde olacaktır. Bu konuda yapılan çalışmalar, fosil yakıt tüketiminin aynı hızla sürmesi sonucunda, önümüzdeki 50 yıl içinde dünyamızın sıcaklığının 5 derece artacağını ve bunun da büyük felakete yol açacağını göstermektedir. Okyanus yüzeyi sıcaklığının 1 derece artması bile fırtınalardaki en küçük dayanabilirlik basıncını 15-20 milibar arasında azaltmakta ve bu da tayfunların daha sık şiddetli olmasına neden olmaktadır. Günümüzde yaşadıklarımızdan çok daha büyük tayfunlar ve sel felaketlerinin yanı sıra, kutuplardaki buzulların erimesi sonucu okyanusların 1.5-2 metre yükselmesi ile bir çok ada ve ülke toprakları sular altında kalacaktır. Bütün bunların sonucu olarak da, insan kaybı ve büyük maddi zarar meydana gelmesi beklenmektedir.

Ayrıca, sera etkisi nedeniyle yeryüzü sıcaklığının artması ile, denizlerden göllerden ve nehirlerden daha çok buharlaşma olacak, dolayısıyla daha fazla yağmur ve doğal sel felaketleri olacaktır. Ayrıca, rüzgarların yön değiştirmesi sonucu normalde yağış alan yerlerde aşırı kuraklık görölmesi de olasıdır. Dünyamızda 1980 yıllardan başlayarak günümüze kadar hiç görölmeyen yerlerde aşırı kuraklığa rastlanması da olasıdır. Bütün bu doğal felaketlerin yarattığı tehlikeler ve manevi zarar yanında maddi kayıplar trilyonlarca dolar tutmaktadır. Gelecekte beklenen daha büyük felaketler göz önüne alındığında, kayıpların ne olacağını hesaplamak bile son derece ürkütücüdür (www.youthforhub.com 2004).

2.2. Asit Yağmurları

Özellikle kömür ve petrol gibi fosil yakıtlardan havaya atılan kükürt dioksit, azot oksitler ve karbon gazları, yağmur damlaları ile birleştirilerek sırayla sülfürik asit, nitrik asit ve karbonik asit oluşturur. Yer yüzünde tarım alanlarına, binalara, insanlara ve tüm canlılara zarar veren tüm bu asit yağmurları nedeniyle Avrupa, Amerika ve daha bir çok ülkede ormanlık alanlar hasar görmüştür. Bu hasarlar 1985 yılın dan sonra hesaplanmaya başlanmış ve fosil yakıtların sosyal maliyeti, yani insanlığa verdiği zarar altında toplanmaya başlanmıştır.

Asit yağmurlarının zararı, ormanlarla sınırlı olmayıp, canlı varlıkların yanı sıra, demir yolları, binalar, köprüler ve tarihsel kalıntılar üzerinde de etkili olmuştur. Bu etkileri, Paris teki Notre Dame Katedralinde ve benzeri bir çok yapıda belirgin olarak görmek mümkündür.

Türkiye de hava kirliliğinin artması birincil fosil enerji kaynakları kullanımı, özellikle linyit tüketiminin artışı ile paralellik göstermektedir. Türk linyitlerinin büyük bir çoğunluğu, toplam 8.3 milyar tonluk rezervin %63 gibi önemli bir bölümü, düşük kalori değerine sahip olup, bunların kükürt, kül ve nem içerikleri de oldukça fazladır. Yerli linyit kullanımından dolayı 1986 yılında SO₂ salımı 1.6 milyon ton olarak hesaplanmış olup, bu toplam SO₂ salımının %50 sinden fazlasını oluşturmaktadır (www.youthforhub.com 2004).

2.3. Fosil Yakıtların Salımları

Fosil yakıtların yanma reaksiyonu sonucunda atmosferik sera etkisine yol açan CO₂ salımı 1990 yılında 0.6 milyar ton/yıl iken, özellikle son 40 yılda büyük bir artış göstererek, 1998 yılında 5.5 milyar ton/yıl olarak gerçekleşmiştir. Türkiye için sadece fosil yakıt kullanımından dolayı tahmini CO₂ salımı 2005 yılında 410 milyon ton 2010 yılı için ise 550 milyon ton olarak hesaplanmıştır. Türkiye’de ki NO_x salınımı ise %50 ulaşım sektöründen %20 si enerji sektöründen gelmektedir. Fosil yakıtlardan kaynaklanan bazı kirleticilerin bir ton eşdeğeri petrol enerji üretmek için havaya atıkları miktarlar kg olarak Çizelge 2.1’de verilmiştir (www.youthforhub.com 2004).

Çizelge 2.1. Fosil yakıtların salımları (1 TEP enerji üretimi için kg olarak) (www.youthforhub.com 2004).

Kaynaklar	CO₂	SO₂	CO	NO_x	Partiküller
Kömür	9900	87	1.5	30	-
Petrol	8600	51	1.3	8	0.5
Doğal Gaz	4900	-	-	-	-

2.3.1. Hava Kirliliği

Özellikle son yıllarda üzerinde önemle durulan hava kirliliği, modern yaşamın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Hava da katı, sıvı ve gaz şeklindeki yabancı maddelerin insan sağlığına, canlı hayata ve ekolojik dengeye zararlı olabilecek yoğunluk ve sürede olması, hava kirliliği olarak tanımlanır. Hava kirliliğinin özellikle insan sağlığı üzerindeki etkisi, kişilerin yaş, dayanıklılık ve diğer fizyolojik faktörlere bağlı olması nedeniyle tam olarak ortaya koyulabilmesi olası değildir. Burada önemli olan diğer bir değişken de kirli havaya maruz kalınma süresidir.

2.3.2. Kükürt

Havadaki kükürt oksitler içerisindeki en önemli pay kükürt dioksit gazına aittir. Bu gaz yanmayan, renksiz bir madde olup, 0.3-1 ppm yoğunlukta ağızda belirgin bir tat bırakmakta ve 3ppm'in üstünde ise boğucu bir hisse yol açmaktadır. Havadaki kükürt oksitler su damlacıkları ile birleşerek sülfürik asit oluşmasına neden olurlar .

Kükürtlü maddeler en çok malzemeye ve bitkilere verdikleri zarar ile tanımlanırlar. Örneğin, boyaların ömrünü azaltır, metal yüzeylerin korozyonla aşınmasına yol açarlar. Ayrıca, kireç, mermer ve sıva gibi yapı malzemelerini de kısa sürede tahrip eder. SO₂ nin solunum yolu rahatsızlıkları yarattığı, özellikle akciğer yetmezliği ve solunum hastaları için ölümcül olabildiği bilinmektedir.

2.3.3. Partiküller

Ortalama molekül büyüklüğü 0.0002 mikrometre çaptan iri olan ve hava da bir süre askıda kalabilen katı veya sıvı her türlü madde partikül sınıfına girer. Partikül şeklindeki kirletici salımları iriliklerine, yoğunluklarına ve kimyasal yapılarına bağlı

olarak çeşitli isimler alırlar. Tozluluk, insan ve çevre sağlığı üzerinde olumsuz etki yapan ilk kirlilik türüdür. Tozları oluşturan maddeler kimyasal yönden etkin olabildiği gibi üzerine bağlanan diğer kirletici gazları da yoğunlaştırarak, canlı dokular üzerinde zararlı olabilirler.

2.3.4. Hidrokarbonlar

Gaz halindeki hidrokarbonların doğrudan etkileri yerine atmosferdeki fotokimyasal tepkime ürünleri büyük önem taşır. Bitki büyümesini durdurduğu bilinen, doğrudan etkisi olan tek organik gaz kirleticidir. Daha büyük moleküller halinde bulunan ve katran, zift gibi sıvı-katı fazlarda olan hidrokarbonlar ise, kanser yapıcı olarak bilinirler.

2.3.5. Azot Oksitler (NO_x)

Azot oksitlerden NO ve NO₂ en önemli kirletici gazlardandır. Azot oksitlerde kükürt oksitler gibi suyla birleştiğinde nitrik asit oluşturur ve asit yağmurlarına neden olurlar. Nitrik asit, her türlü malzeme ile insan sağlığı üzerinde olumsuz etki yaratır.

2.3.6. Karbon monoksit

CO kokusuz, renksiz bir gaz olup, esas olarak yakıtların tam olmayan yanmaları sonucu oluşmaktadır. CO'nun mol ağırlığının havaninkine eşit olması, hem kaynaklandığı nokta çevresinde yoğunlaşmasına ve hem de dağılmasına engel olmaktadır. Buna ek olarak, varlığı da kolay fark edilmeyen bu gaz yüksek zehir etkisini daha da belirgin göstermekte ve bir çok ölümcül zehirlenmeye yol açmaktadır. Zehir etkisi, hemoglobine olan yüksek bağlanma gücü nedeni ile oksijenin dokulara taşınmasına engel olmasından kaynaklanmaktadır. CO ayrıca atmosferde kolay kolay yok olmaz, ömrü 2-4 aydır.

2.3.7. Ozon (O₃)

Havanın oksitlenme gücünü gösteren, genelde ozon peroksit bileşikleri ve kökçelerin oluşturduğu oksitleyici maddelerin toplamıdır. İnorganik oksitleyiciler de bu gurubun içindedirler. Bunlar arasında ozon hava kirliliğine yol açan en kuvvetli oksijen

gazıdır. Ozon, yeryüzünden başlayarak hava kürenin üst katmanlarına kadar hemen her yerde bulunur. Ancak ozon, stratosfer olarak bilinen yukarı katmanlarda güneşin zararlı morötesi ışınlarını tutup, bizleri korumasına karşın, yeryüzüne çok yakın bölgelerde oluşması durumunda ise, sağlığa son derece zararlı olmaktadır. Sanayi devrimi ile birlikte artan fosil yakıt kullanımı, taşıtlar, elektrik santralleri yeryüzünde istenmeyen ozon tabakası yaratırken, buzdolapları, saç spreyleri gibi yerlerde yoğun şekilde kullanılan kloroflorokarbonlar ise, üst tabakalardaki faydalı ozon tabakasına zarar vermektedirler (www.youthforhub.com 2004).

2.4. Fosil Yakıtların Sosyal Maliyetleri

Fosil yakıtların, kanser etkisi, ozon tabakası incelemesi gibi daha burada değinilmeyen başka zararlarını hesaplamak için yeni yöntemler geliştirilmiş ve fosil yakıtların insanlığa maliyeti, olabildiğince ayrıntılı olarak ortaya çıkartılmıştır. Bütün bu büyük maliyetlere rağmen, insanoğlu hala hızla petrol, doğal gaz ve kömür tüketmekte ve ne yazık ki bu yakıtlardan üretilen enerjinin maliyetleri hesaplanırken çevreye verilen büyük zarar göz önüne alınmamaktadır. Bu nedenle de, tükenmez ve temiz enerji kaynakları olarak bilinen güneş ve rüzgar gibi doğal kaynaklardan üretilen enerjinin maliyeti, fosil yakıtlardan bir miktar daha pahalı gözükmektedir.

Fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve yakın bir gelecekte kesinlikle tükenecek olması belki bir teselli olarak alınabilir. Ancak, yapılan hesaplamalar, tüm fosil yakıt rezervlerinin bu kısa süre içerisinde tüketilmesi ile atmosferdeki karbon monoksit oranının, geri dönülmesi olası olmayan sınırı geçeceğini göstermektedir. Bu durumda, felaketlerin birbirini izleyeceği süreç içine girileceği, aşırı ısınmadan ve denizlerin yükselmesinden sonra buzul devrinin başlayacağı anlaşılmaktadır. Bütün bu gerçekler bilindiği ve çözüm önerileri ortaya konduğu halde, insanların neden hala önlem almadığını anlamak olanaklı değildir (www.youthforhub.com 2004).

3.HİDROJENİN TARİHÇESİ

Periyodik sistemin ilk elementi olan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve orbitalinde bir elektron bulunur. Hidrojen evrende en çok bulunan ve çevreye en uygun elementtir ve doğada birleşik halinde çok yaygındır. Örneğin, su içinde hidrojen oksijen ile birleşik halindedir ve suyun %11,2'sini hidrojen oluşturmaktadır. Ayrıca hidrojen insan vücudunun yaklaşık %10'unu teşkil eder, kömür ve ham petrol içinde karbonla birleşmiş halde bulunur. Bunun yanında kil ve mineraller genellikle oksijenle birleşmiş halde önemli ölçüde hidrojen içerirler. Hatta bütün nebati ve hayvani maddeler bile karbon, azot, kükürt, oksijen gibi elementlerle birleşik halde bulunan hidrojeni bünyelerinde bulundurur. Bu açıklamalardan da görüldüğü üzere, yaşam için oksijen kadar önemli olan hidrojenin Tarihçesini sunmak gelecekte yapılacak çalışmalara zemin oluşturması bakımından yararlı olacaktır. Hidrojenin tarihsel gelişimi Tablo 3.1'de kronolojik olarak sunulmuştur.

Tablo 3.1. Hidrojenin tarihsel gelişimi (Şen, Karaosmanoğlu ,Şahin 2002).

Tarih	Bilim adamı	Destek
16.yüzyıl	Paracelsus	Hidrojen gazının tabiatı ortaya çıkarılmış
16.yüzyıl	Van Helmot	Hidrojen havanın özel bir türü olarak tanımlanmış.
1671	Robert Boyle	Demir tozu + seyreltik asit reaksiyonunda hidrojene rastlanmıştır
1766	Henry Cavandish	Hidrojen gazının özellikleri tanımlanmıştır
1783	Lavoisier	Hidrojen gazının adı verilmiştir
1820	Anonim	Hidrojenin yenilenebilir enerji olarak kullanılma fikri doğmuştur
1911	Carl Bosh	Hidrojen gübre üretiminde kullanılmıştır
1970	Enstitüler	Hidrojen, enerji taşıyıcısı olarak düşünülmüştür
1974	T.Nejat Veziroğlu	Çağdaş boyutta hidrojen enerjisi kullanılmaya başlanmıştır ve ilk defa bilimsel arenada tartışılmıştır

16. yüzyılda; F.B. Paracelsus'un demiri sülfürik asit içinde çözdükten sonra ortaya çıkan gazı tanımladığında, hidrojen gazının tabiatı önemli olmaya başlamıştır. Van Helmot hidrojen gazını yanmaya destek olmayan fakat yanabilen bu gazı havanın özel bir türü olarak tanımlamıştır. 1671 yılında; İngiliz fizikçisi ve kimyacı olan Robert Boyle, demir tozu ile seyreltik asit arasındaki reaksiyonu tanımlarken reaksiyon sonunda hidrojen gazına rastlamıştır. 1766 yılında bir İngiliz kimya ve fizikçisi olan Henry Cavandish, tam olarak hidrojenin özelliklerini tanımlamış fakat, yanlışlıkla bu gazın asitlerden çok metallere elde edilebildiğini düşünmüştür. Bu bilim adamı ayrıca suyun hidrojen ve oksijenden meydana geldiği tanımlanmıştır. 1783 yılında; A.L. Lavoisier, ilk olarak bu gaza hidrojen ismini vermiştir. Hidrojen aslında greek kelimelerinden biridir. Şöyle ki "hydro" su manasında ve "genes" jeneratör manasındadır. 1839 yılında, William Rober Grove, genellikle hidrojenle elektrik enerjisini üretebilmek için yakıt pilini (fuel cell) keşfetmiştir. Bu keşif hidrojen gazının gerekliliğini daha da arttırmıştır. 1820'lerde; hidrojenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak kullanılması ile ilgili düşünceler ortaya atılmış ve yakıt olarak kullanılması fikri hayata geçirilmeye çalışılmıştır. 1800'lü yılların başından 1900'lü yılların ortalarına kadar kömürden elde edilen ve şehir gazı adıyla bilinen bir ürün gazı Amerika ve Avrupa'da kullanılmaya başlanmıştır. Bu şehir gazının %50'si hidrojen, %3-%6'sı karbondioksit, bir miktarda metan gazından oluştuğu belirlenmiştir. Bu şehir gazı insanlığa ışık ve ısı getirdiği için harika bir yakıt olarak değerlendirilmiştir. Daha sonra büyük alanlarda doğalgaz yatakları keşfedilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır. 1911 yılında, kimyacı Carl Bosch, hidrojen ve nitrojen gazlarından gübre üretim çalışmalarını yönetmiştir. Fakat hidrojenin yenilenebilir enerji kaynağı olması fikri, yaklaşık 150 yıl süresince çok fazla önem arz etmemiş, sadece düşüncede kalmıştır. 1970'lerde; hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakılmaya başlanmış ve bu tarihten sonra ciddi bir şekilde hidrojen ile ilgili tartışmalar hız kazanmıştır. 1974 yılında; hidrojenin önemini dünyaya ilk defa ciddi olarak duyulması Miami Üniversitesi Temiz Enerji Enstitüsü'nde enstitü müdürü Türk bilim adamı T.Nejat Veziroğlu' nun başkanlığında düzenlenen "Hidrojen Ekonomisi Miami Enerji Konferansı (THEME)", çağdaş boyutta hidrojen enerjisi kullanımı için bir başlangıç noktası oluşturmuştur. Hidrojen enerji sisteminin yanı sıra birbirleriyle bağlantılı biçimde enerji ve çevre sorunlarının tartışıldığı bu uluslararası forumda, Uluslararası Hidrojen Enerjisi Birliği (IHEA) kurulması kararlaştırılmıştır. Bu atılımlar, hidrojen enerjisinin kullanımına başlangıç oluşturması bakımından önemlidir. 1974'de; bilinen hidrojen enerjisi, hidrojen ekonomisi ve

hidrojen enerji sistemi, 1998'de; iyi bilinen ve artık benimsenen kavramlar olarak literatürdeki yerini almıştır (Şen, Karaosmanoğlu, Şahin 2002).

4. HİDROJEN GAZI

Doğadaki en basit atom yapısına sahip hidrojen, günümüzde kabul gören evrenin oluşumu kuramında da belirtildiği gibi, bütün yıldızların ve gezegenlerin temel adresidir. Evrende %90 dan fazla hidrojen bulunmaktadır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı da yine hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Periyodik cetvelin en başında yer alan hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur. Ancak 5000 hidrojen atomundan birinin çekirdeğinde birde nötron bulunur. Bu durumdaki hidrojen atomuna "döteryum" adı verilir. Döteryum, hidrojenin önemli bir yerdeşi olup, bu izotopun zenginleştirilmesi ve oksijenle birleştirilmesinden elde edilen suya "ağır su" denir. Ağır su, nükleer reaktörlerde, uranyumun parçalanması sırasında çıkan nötronların yavaşlatılması için ılımlayıcı olarak kullanılır. Hidrojenin çok daha az bulunan bir başka izotopu da, çekirdeğinde iki nötron bulunan ve trityum adı verilen hidrojenidir. Radyoaktif olan trityum, hidrojen bombası yapımında kullanılır.

Normal sıcaklık ve basınç altında kokusuz ve renksiz olan bu gaz (H_2) oksijenle birleştiğinde yaşam için en önemli madde, yani su elde edilmektedir. Hidrojen çok hafif bir gaz olup, yoğunluğu havanın $1/14$ 'ü, doğal gazın ise $1/9$ 'u kadardır. Atmosfer basıncında $-253^\circ C$ 'ye soğutulduğunda sıvı hale gelen hidrojenin yoğunluğu ise benzinin $1/10$ kadar olmaktadır. Hidrojen gazının ısıl değeri metreküp başına yaklaşık 12 milyon jule olarak verilmiştir. Sıvı hidrojenin ısıl değeri ise metreküp başına 8400milyon jule veya kg başına 120milyon jule olarak bulunmuştur (Aydemir 1998).

Sıvı hidrojen ısı transferini ve kaynama olayını minimize eden süper izoleli dizayn edilmiş çift cidarlı kaplarda depolanır. Taşıtlar için gerekli yakıt hem sıvı hem de gaz fazdan çekilerek motora sevk edilir. Hidrojen gazının özellikleri Tablo 4.1'de verilmektedir (Yüksel 1992).

Tablo 4.1. Hidrojen Gazının Özellikleri (Çetinkaya, Karaosmanoğlu 2003).

ÖZELLİKLER	HİDROJEN
Formül	H_2
C/H Oranı	0

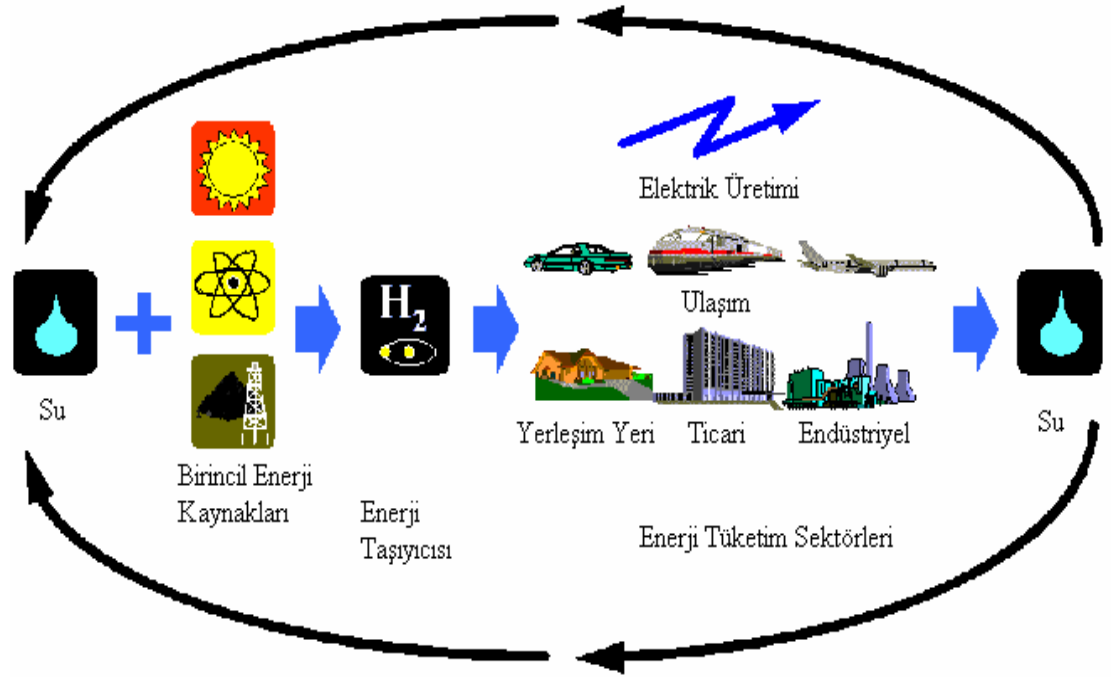
Mol ağırlığı, (g/molg)	2,02
Özgül kütle:	
Sıvı:(kg/litre)	0,07
Gaz:(kg/litre)	0,84.10 ⁻⁴
Isıl değer:	
Alt:(MJ/kg)	119,93
Üst:(MJ/kg)	141,86
Stokiyometrik Karışım İçin:	
Hava/Yakıt:(kütlesel) (kJ/l)	34,32
Hava/Yakıt:(hacimsel) (kJ/l)	2,38
Buharlaşma Isısı (MJ/kg)	0,447
Tutuşma Sınırları:	
Hacim %'si	4,1-74
Laminar Alev Hızı (m/s)	2,91
Adyabatik Alev Sıcaklığı (°C)	2110
Difüzyon Katsayısı (m ² /s)	0,61
Kaynama Noktası (°C)	-252,35
Donma Noktası (°C)	-259
Kendi Kendine Tutuşma (°C)	574-591

5. HİDROJEN ENERJİSİ

Son tüketiciye enerji "yakıt" ve/veya "elektrik" biçiminde sunulmaktadır. İkincil enerji olan elektriğin çeşitli kullanım avantajlarının bulunmasına karşın, teknoloji yalnızca elektriğe bağlı olarak değil, yakıtı da gerektiren biçimde gelişmiştir. Bunun nedeni, genel enerji tüketiminin % 60'ının ısı biçiminde gerçekleşmesidir. Birincil enerji kaynaklarının, fiziksel durum değişimi içeren biçimde dönüştürülmesi ile elde olunan ikincil enerjilere, "enerji taşıyıcısı" denir. Elektrik 20. yüzyıla damgasını vuran bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen ise 21. yüzyıla damgasını vuracak bir diğer enerji taşıyıcısıdır.

Endüstri devrimi ile 1750 yılından bu yana, teknik yeniliklere dayalı olarak dünya genelinde ekonominin gelişmesi, peş peşe beş ayrı dalgalanma biçiminde sürmüştür. 1750-1825 yılları arasındaki birinci dalgalanmanın en önemli enerji kaynağı kömürdür. 1825-1860 arasındaki ikinci dalgalanmada, ekonomiye ivme kazandıran elektrik olmuştur. 1860-1910 yılları arasındaki üçüncü dalgalanmada elektrik etkisini sürdürmüş, ama yeni kaynak olarak petrol ortaya çıkmıştır. 1910-1970 arasındaki dördüncü dalgalanmada ekonomiyi büyüten yeni enerji kaynağı nükleer enerjidir.

Şimdi 1970'lerde başlayan 21. yüzyılın neresinde biteceği henüz bilinmeyen yeni bir dalgalanma içindeyiz. Bu yeni dalgalanmayı etkileyen enerji türü hidrojendir. Hidrojen kullanım verimi yüksek bir yakıttır. Çevre dostudur. Teknolojik gelişim, çevre etkisini de içeren efektif maliyetinin diğer yakıtlardan düşük olmasını sağlar duruma gelmiştir. Hidrojenin kullanılmasını gerektiren başlıca iki neden olup, biri fosil yakıtların yanma emisyonu karbon dioksitin artmasından kaynaklanan, global ısınmaya neden olan çevre sorunu, diğeri petrol ve doğal gaz gibi akışkan hidrokarbonların bilinen üretilebilir rezerv ömürlerinin insan ömrü ile kıyaslanabilecek boyuta düşmüş olmasıdır. Bu bölümde, hidrojen enerjisinin gelişimi, hidrojenin yakıt olarak özellikleri, hidrojenin üretim, depolanma ve kullanım teknolojileri üzerinde durulmakta, Türkiye açısından hidrojen teknolojisi kazanımı ve hidrojen üretim kaynakları irdelenmektedir. Şekil 5.1'de hidrojen enerji sistemi dönüşümünün şematik olarak gösterilmektedir (Ültanır 1998).



Şekil 5.1. Hidrojen enerji sisteminin şematik gösterimi (Ün 2003).

5.1. Hidrojen Enerjisinin Avantajları

Hidrojen aşağıda sıralandığı gibi çeşitli avantajlara sahip ideal bir enerji taşıyıcısıdır.

- Hidrojen yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak üretilir.
- Hidrojen elektrik kullanılarak üretilir ve nispeten yüksek verimle de elektriğe çevrilebilir. Hidrojenin güneş enerjisi ile doğrudan üretim süreçleri de geliştirilmiştir.
- Fosil yakıtlar son kullanımda sadece bir süreç ile dönüştürülürken, hidrojen kullanılacak enerji şekline beş farklı süreç ile dönüştürülmektedir.
- Son kullanımda hidrojen kullanılacak enerji şekline dönüşürken en yüksek verime sahiptir. Hidrojen fosil yakıtlardan %39 daha verimlidir. Kısaca hidrojen birincil enerji kaynaklarını korur.

- Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilir.

- Hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir (bir çok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir).

- Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik ekipmanı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır. Yangın tehlikesi ve zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıttır.

- Hidrojen elektrikten veya güneş enerjisinden üretilirken, taşınırken veya depolanırken ve son kullanımda herhangi bir kirletici üretmez veya çevreye zararlı herhangi bir etkisi yoktur. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su üretilir. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.

- Çevresel hasarlar ve yüksek kullanma verimi dikkate alındığında solar hidrojen enerji sistemleri en düşük etkin maliyete sahiptir (Ün 2003).

5.2. Hidrojen Enerjisinin Temel Dezavantajları

- Doğada son derece bol olmasına karşın enerji üretiminde kullanılan hidrojen gazının son derece saf olması gerekir. Saflaştırma işlemi maliyeti artıran en önemli süreçtir. Bu nedenle saf hidrojen üretiminin maliyeti petrol ve doğalgaza göre yaklaşık 4 kat daha yüksektir. İlave olarak, hidrojen ile çalışan yakıt hücreleri içten yanmalı motorlardan 10 kez daha pahalıdır.

- Hidrojen enerjisinden yararlanılırken uygulamada birtakım zorluklarla karşılaşmaktadır. Örneğin enerjinin üretildiği yakıt hücreleri ve hidrojenin depolandığı tankların hacmi geniş yer kaplamaktadır. Hidrojen petrole göre 4 kat fazla hacim kaplar; hidrojenin kapladığı hacmi küçültmek için hidrojeni sıvı halde depolamak gereklidir. Bunun içinde yüksek basınç ve soğutma işlemine gerek vardır.

- Öte yandan bu iki sorunla yakından ilgili bir başka temel problem yakıt hücresi ile çalışan araçlar yakıt takviyesi yapmak istedikleri zaman ortaya çıkacaktır. Petrol istasyonlarında yakıt hücreleri için hidrojen, yani yakıt malzemesi bulmak bir sorun olabilir; veya bu tip enerji kaynaklarına yatırım yapmanın yatırımcı açısından müşteri

bulamama yani ölü yatırım yapma gibi riskleri mevcuttur. Bu tip sorunların çözümü de belli bir ekonomik maliyet ve zaman gerektirir.

- Petrol ile çalışan motorlar içten yanmalı motorlardır. Bu motorların yakıt hücresi ile çalışmalarında çeşitli zorluklar vardır. Dolayısıyla yakıt hücresi ile uyumlu çalışacak motorların geliştirilmesi zarureti vardır (www.aksam.com.tr 2003).

5.3. Hidrojen Enerjisinin Gereksinimi

Son yıllarda fosil yakıtların kullanılmasıyla bunların dünya üzerindeki yıkıcı etkisinin arttığı bir gerçektir. Şöyle ki, küresel ısınma iklim değişiklikleri ve deniz seviyesi yükselmeleri en önemli etkileri olarak sayılabilir. Bu tür olumsuzluklar sadece belirli yerlerde yaşayan varlıkları değil tüm dünyayı etkilemektedir.

A) Dünya nüfusunun artması, teknolojinin gelişmesi, enerji talebinin giderek artması ve böylece fosil kökenli kaynakların azalma göstermesi: Dünya enerji talebindeki çok hızlı artış nedeniyle, fosil kökenli yakıtların başlıca enerji kaynağı olmaya devam etmesi imkansızdır. 20. Yüzyılın son üç çeyreğinde genel enerji kullanımında fosil kökenli yakıtların payı %80-90'lık ağırlığını korumuş, değişen sadece fosil kökenli yakıtların kendi içindeki dağılımları olmuştur. 1925 yılında fosil yakıt kullanımının %80'i kömürden sağlanırken, geçen milenyum sonlarında fosil yakıt kullanımının %45'i petrol, %25'i doğal gaz ve %30'u kömürden sağlanmıştır. Nüfusun artması ile birlikte bu yakıtlara bağlı olarak teknoloji de hızla gelişmiştir. nüfusun ve teknolojinin bu hızla gelişmesi durumunda, fosil kökenli yakıtlar insanlığın ihtiyaçlarını karşılamada yetersiz kalacaktır. Çünkü petrol yataklarına 40 yıl, doğal gaz yataklarına 60 yıl ve kömür yataklarına ise 250 yıldan daha fazla ömür biçilememektedir. Bu yakıtların üretimi 2010-2020 yılları arasında azalacak ve üretim maliyetleri de artacaktır.

O halde yenilebilir enerji kaynaklarının acilen kullanıma sunulması ve bu kaynaklara bağlı uygun teknolojilerin değiştirilmesi gerekmektedir.

B) Atmosferde dioksit içerikli gazların çoğalması sera etkisinin sürekli artması, küresel ısınma ve iklim değişiklikleri: Fosil kökenli yakıtların çevresel etkileri kullanım sırasında ortaya çıkar. Bu tür yakıtların otomobillerde, gemilerde, uçaklarda, savaş araçlarında, uzay araçlarında, fabrikalarda, evlerde kullanılması sonucu atmosfere CO_x,

SO_x, NO_x, CH gibi zehirli gazlar ve bunların yanında hava kirliliğine neden olan is ve tozda atılmaktadır. Bu durumda atmosferde kontrolsüz bir şekilde gelişme gösteren bu zararlı maddeler solunabilir havanın azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, fosil kökenli yakıtların yanma emisyonları içerisinde yer alan başlıca sera gazı karbondioksittir. Bu tür yakıtların kullanılması ile çoğu yerde bilinçsiz bir şekilde serbest bırakılan ve atılan zararlı gazlar atmosferde ısı tuzağı oluşturmaktadır. Böylece, güneşten yer yüzüne gelen enerjinin büyük bir kısmı daha dünyaya ulaşmadan atmosferde soğurulmaktadır. Bunun yanında fosil kökenli yakıtların kullanılması ile küresel bir ısınma tehdidi de yaklaşmaktadır. Örneğin; fosil yakıt kullanımında GJ başına ortalama CO₂ emisyonu; kömürde 85,5 kg, petrolde 69,4 kg ve doğal gazda 52 kg düzeyindedir. Bunun yanında 2020 yılında CO₂ emisyonunun yıllık olarak 8,4 gton'a ulaşması beklenmektedir. İnsanlığın önündeki en büyük çevre sorunu, atmosferdeki CO₂'nin ısı tuzağı oluşturmasından ve artan konsantrasyonuyla etkisinin giderek artmasından kaynaklanmaktadır. Çok duyarlı ve kararlı bir dengede bulunması gereken dünya ortalama sıcaklığının, 1860 yılından bu yana 0,7 derecelik artış gösterdiği belirlenmiştir. Fosil yakıt kullanımı bu hızla devam edecek olursa, CO₂'nin etkisi ile dünya ortalama sıcaklığındaki artış 2025 yılında 1,25 derece, 2050 yılında 2.2 derece, 2075 yılında 3,5 derece, 2100 yılında 5,4 derece olabileceği hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere; gerek sera etkisinin artması, gerekse global ısınma dünya iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Eğer 2050 yılının fosil kökenli enerji kullanımı 1000 EJ(1 Ekstra joule=10⁹GJ=22,7x10⁶TEP) düzeyine çıkarsa dünya ortalama sıcaklığındaki artışın 3-5 derece arasında olacağı tahmin edilmektedir. İlk bakışta küçük gibi görünen bu sıcaklık artışı dünyada ki yaşamı tersine çevirecek kadar büyüktür. Çünkü; her 1 derecelik artış, kuzey ve güney yarım kürede iklim kuşaklarına 160 km'lik yer değiştirebilecek, 5 derecelik artış ise kutuplardaki buz erimeleri sonucu, denizlerin 1 m'den daha fazla yükselmesine, pek çok yerin sular altında kalmasına, tarımsal kuraklığa ve erozyona neden olabilecektir.

O halde, fosil kökenli yakıtların yarattığı bu yan etkilerin kesinlikle uygun çözümleri bulunarak engellenmesi ya da azaltılması gerekmektedir.

C) *Enerji fiyatlarının dalgalanma göstermesi, ekonomik gerilemeler, yaşam standartlarının düşmesi, ülkeler arası huzursuzlukların artması, güçlü-güçsüz kutuplaşmaları ve sonucunda yapılan kanlı savaşlar:* Geçen milenyumun son

zamanlarından başlayarak bu milenyumda da devam eden "fosil kökenli yakıt rezervlerinin azalmaya başlaması endişesi" insan hayatını baştan sona değiştirmeye başlamıştır. Özellikle bu milenyumda fosil kökenli kaynaklardan üretilen enerjinin maliyetinin artması ve bu maliyetin insan yaşamını doğrudan etkilemesi yaygın bir şekilde kabul gören gerçeklerdir. Bu gerçekler, insanların yaşam standardını doğrudan düşürmekte ve toplumları bağımlı hale getirmektedir. Ülkelerin bir miktar enerji uğruna verdikleri mücadeleler küçümsenmeyecek boyutlara ulaşmaktadır. Bunun yanında geleceğini garanti altına almaya çalışan ülkeler tüm dikkatlerini fosil yakıt rezervlerine sahip olan ülkelerin üzerine çevirmiş durumdadırlar. Birçok bahanelerle bu kaynaklara sahip olabilme senaryoları geliştirilmekte, terörist kaynakları ve eylemleri arttırılmakta, dinler arası ve kültürel çatışmalar hızlanmakta, insanlık öldürülmeye çalışılmakta ve böylece dünyanın huzurunun ve düzenin hızla bozulmasına çalışılmaktadır. Bütün bu olumsuzlukların temel nedeni fosil kökenli enerji rezervlerinin azalmasıdır. Bu nedenle, enerji uğruna yapılan çeşitli entrikaların bitmesi, toplumlar arası huzurun gelmesi, bağımsız teknolojilerin geliştirilmesi ve hatta kanlı savaşların önlenmesi için kesinlikle evrende bol miktarda bulunan ve bitmez tükenmez enerji kaynağının acilen gündeme alınması ve uygulamaya koyulması gerekmektedir. Bundan başka; hava, su ve çevre kirliliğinin artması, doğal yeşil alanların giderek azalması, sınır değişimleri ve yardımlaşmanın azalması, çocuk ölümleri, zeka gerilikleri gibi yan etkilerde meydana gelebilmektedir. Bu örnekler daha da çoğaltılabilir.

O halde, bu tür olumsuzlukları yaşamamak için kesinlikle aşamalı olarak hidrojen enerjisine geçiş hızlandırılmalı ve bütün ülkeler el birliğiyle hidrojen enerjisini teknolojik alanlarda kullanılması ve geliştirilmesi konusunda yatırımlarını arttırmalıdır. Bu, geçmişte enerji uğruna yapılan bir takım çetin savaşların gelecekte de meydana gelmesini kesinlikle önleyecektir (Şen, Karaosmanoğlu, Şahin 2002).

5.4. Yakıt Olarak Hidrojen

Bugün yakıt seçimindeki kriterler olarak; motor yakıtı olma özelliği, dönüşebilirlik ya da çok yönlü kullanıma uygunluk, kullanım verimi, çevresel uygunluk, emniyet ve efektif maliyet açısından yapılan değerlendirmeler, hidrojen lehine sonuç vermektedir. Yakıtın dönüşebilirliği ya da çok yönlü kullanımı, yanma işlemi dışında, diğer enerji dönüşümlerine uygunluğunu gösterir. Hidrojen alevli yanmaya, katalitik yanmaya,

direkt buhar üretimine, hidridleşme ile kimyasal dönüşüme ve yakıt hücresi ile elektrik dönüşümüne uygun bir yakıt iken, fosil yakıtlar yalnızca alevli yanmaya uygundur.

Hidrojen alevli yanma özelliği ile içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde ve ocaklarda yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin direkt buhara dönüşüm özelliği, buhar türbinleri uygulamasında kolaylık sağlamaktadır. Bu özelliği ile endüstriyel buhar üretimi de kolaylaşmaktadır. Hidrojenin katalitik yanma özelliğinden mutfak ocakları, su ısıtıcılar ve sobalara uygulanmasında yararlanılmaktadır. Hidridleşme özelliği, emniyetli hidrojen depolaması açısından önemlidir. Hidrojen Carnot çevriminin sınırlayıcı etkisi altında kalmadan, yakıt pillerinde elektrokimyasal çevrimle direkt elektrik üretiminde de kullanılabilir.

Hidrojen, en hafif kimyasal elementtir. Sıvı hidrojenin birim kütle için ısı değeri 141.9 MJ/kg olup, petrolden 3.2 kat daha fazladır. Sıvı hidrojenin birim hacim için ısı değeri ise 10.2 MJ/m³ tür ve petrolün % 28'i kadardır. Gaz hidrojenin birim kütle için ısı değeri sıvı hidrojenle aynı olup, doğal gazın 2.8 katı kadarken, birim hacim için ısı değeri 0.013 MJ/m³ ile doğal gazın % 32.5'i olmaktadır. Metal hidridlerin kütle başına enerji içeriği 2-10 MJ/kg ile sıvı hidrojene göre çok küçükken, hidridlerin hacim başına enerji içeriği 12.6-14.3 MJ/m³ ile gaz ve sıvı hidrojenden büyüktür.

Bir yakıtın motor yakıtı olma özelliği yalnızca ısı değerine bağlı değildir. Ayrıca devindirme-tahrik etme (motivity) faktörü önemli olup, bu faktör yakıtın kütlesi ve buna karşılık olan hacmine bağlı biçimde, en yüksek ısı değerli yakıtla analitik karşılaştırması sonucu hesaplanır. Hidrojenle birlikte çeşitli yakıtların özellikleri Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Şen, Karaosmanoğlu, Şahin 2002).

Yakıt	Birim Kütle Enerjisi (MJ/kg)	Birim Hacim Enerjisi (MJ/kg)	Motivite Faktörü (Tahrik etme)
Sıvı Yakıtlar			
Sıvı hidrojen	141,9	10,10	1,00
Fuel-oil	45,5	38,65	0,78
Benzin	47,4	34,85	0,76
Jet Yakıtı	46,5	35,30	0,75
LPG	48,8	24,4	0,62
LNG	50,0	23,0	0,61
Metanol	22,3	18,10	0,23
Etanol	29,90	23,60	0,37
Gaz Yakıtlar			
Gaz hidrojen	141,9	0,013	1,00
Doğal gaz	50,0	0,040	0,75

Hidrojen diğer tüm otomotiv yakıtlarından üstün özellikler taşımaktadır ve ideal bir yakıttır. Akaryakıt motorlarında görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğuşma, yeterince buharlaşmama, zayıf karışım gibi sorunlar hidrojen motorlarında yoktur. Hidrojen motorları 20.13 K (-253 °C) de ilk harekete sokulurken bile sorun çıkarmaz. Hidrojen yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek detanasyon sıcaklığına sahip olup, kontrolsüz yanmaya (vuruntuya) karşı dayanıklıdır. Hidrojenin geniş bir tutuşma açıklığı olduğundan, bu tür motorlar değişik hava fazlalık katsayılarında çalıştırılabilmektedir.

Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorun yanma sırasında oluşan azot oksit (NO_x) emisyonu, mevcut bir motordan 200 kat daha azdır. Kaldı ki, benzin-hava karışımına % 5 hidrojen eklenince NO_x emisyonu % 30-40 azalma göstermektedir. Bu da çevre açısından önemli bir kazançtır. Nitekim, son yıllarda çift yakıtlı motorlar denilen,

hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz karışımli Otto çevrimli motorların ortaya çıkarılmasının nedeni, karışımın fakirleştirilmesi ile özgül yakıt tüketiminin azaltılmasıdır. Fakir karışımli motorların CO_x ve HC emisyonları azalmaktadır. Çift yakıtlı motorların, günümüz klasik motorları ile hidrojen motorları arasında bir geçiş aşaması oluşturması beklenmektedir.

Yakıtlar için önemli olan bir özellik de çevresel uygunluktur. Fosil yakıt kullanımının hava kalitesi, insanlar, hayvanlar, plantasyonlar ve ormanlar, akuatik ekosistemler, insan yapısı yapılar, açık madencilik, iklim değişikliği, deniz seviyesi yükselmesi üzerindeki olumsuz etkilerinden kaynaklanan çevre zararları dünya genelinde, 1990 verileriyle; kömür için 9.8 ABD \$/GJ, petrol için 8.5 ABD \$/GJ ve doğal gaz için 5.6 ABD\$/GJ olarak saptanmıştır.

Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörü için fosil yakıt sistemi, kömür/sentetik yakıt sistemi ve güneş-hidrojen sistemi (güneş PV panellerinden sağlanacak enerji ile hidrojen üretim sistemi), bu verilerin ışığında karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonuçları Tablo 5.2'de yer almaktadır. Güneş-hidrojen üretim sisteminde çevresel zarar 0.46 ABD \$/GJ gibi yok denecek düzeye düşmekte ve çevresel uygunluk faktörü üst sınıra çıkarak 1 olmaktadır.

Tablo 5.2. Çevresel zarar ve çevresel uygunluk faktörü (Ültanır 1998).

Enerji sistemi	Yakıt	Çevresel zarar (ABD \$/GJ)	Çevresel uygunluk Faktörü
Fosil Yakıt		8,42	
Güneş-hidrojen sistemi	Hidrojen	0,46	1,000
	Kömür	9,82	0,047
	Petrol	8,47	0,054
	Doğal Gaz	5,6	0,082
Kömür/Sent. yakıt		10,47	
	Sent. Gaz	13,77	0,033

Yakıtın zehirliliği, yanma ürünlerinin zehirliliği, difüzyon katsayısı, ateşleme enerjisi, patlama enerjisi, alev emissivitesi gibi faktörlere göre yapılan emniyet değerlendirmesi açısından, hidrojen en emniyetli yakıttır. Hidrojenin emniyet faktörü 1 iken, benzinde 0.53 ve metanda 0.80 olmaktadır. Kısacası benzin ve doğal gaz hidrojene göre tehlikeli yakıtlardır. Hidrojenin benzin ve metana göre yanma tehlikesi daha azdır. Hidrojenin diğer yakıtlarla emniyet faktörü açısından kıyaslanması Tablo 5.3'de yer almaktadır.

Tablo 5.3. Emniyet faktörlerine göre yakıtların sıralanması (Ültanır 2004)

Karakteristikler	Benzin	Metan	Hidrojen
Yakıtın zehirliliği	3	2	1
Yanma Ürünlerinin Zehirliliği (CO,NO _x ,SO _x ,HC,PM)	3	2	1
Yoğunluk	3	2	1
Difüzyon Katsayısı	3	2	1
Özgül Isı	3	2	1
Ateşleme Sınırı	1	2	3
Ateşleme Enerjisi	2	1	3
Ateşleme Sıcaklığı	3	2	1
Alev Sıcaklığı	3	1	2
Patlama Enerjisi	3	2	1
Alev Emmissivitesi	3	2	1
Toplam Puan	30	20	16
Emniyet Faktörü	0,53	0,80	1,00

(*1 en emniyetli, 2 daha az emniyetli, 3 en az emniyetli)

5.5. Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanımı

Bir yakıtın her yerde, örneğin, sanayide, evlerde, taşıtlarda kullanılabilmesi büyük önem taşımaktadır. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında, bunları bir çoğunun ancak belirli uygulamalar için kullanılabildiğini görmekteyiz. Kömürü, otomobiller de veya

uçaklarda kullanmak pratik açıdan uygun değildir. Hidrojen ise, hemen her yerde kolaylıkla kullanılabilir. Evlerde, ısıtma amacı ile kalorifer, fırın ve şofbenlerde doğal gaz yerine rahatlıkla kullanılabilir. Yalnız hidrojenin doğal gaza göre daha az olan yoğunluğu nedeniyle, daha fazla miktarda hidrojenin kalorifer sistemindeki yakıcıya gelmesi gerekir. Hidrojenin oksijenle birleşerek doğrudan yakıldığı bu sistemlerde, atık ürün suyun yanında, alevin yüksek sıcaklığa çıkmasından dolayı az bir miktar azot oksit oluşabilmektedir.

Katalitik yüzeylerde alevsiz yakma mümkün olduğundan, bu tür ısıtıcılarda güvenli olarak ve azot oksit oluşmasına yol açmadan da kullanılabilir.

Hidrojen yakıtlı piller içinde elektriğe dönüştürülmesi ile üretilen elektriğin de, evlerde olduğu gibi, sanayide de bölgesel olarak üretilip kullanılması olanaklıdır. Yakıtlı piller konusunda yapılan yoğun çalışmalar sonucu bu alanda büyük ilerlemeler sağlanmıştır.

Hidrojen yakıtının içten yanmalı motorlarda, yani otobüs, kamyon, otomobil, traktör ile tarım makineleri gibi tüm taşıtlarda kullanılabilmesi, sınırlı rezerve sahip petrol ürünlerinin yerini alması ve çevreye dost bir enerji olması, son yıllarda özellikle araç üreten şirketlerin büyük ilgisini çekmektedir. Benzin veya mazot yerine hidrojen gazı kullanılması ile motorların yakma sisteminde bazı değişiklikler gerekmektedir. Hidrojen yakıtlı motor tasarımlarında bu güne kadar kullanılan 3 temel yöntem aşağıda verilmiştir.

- Hidrojen ve hava karışımı, değişmez bir oranda silindirlerin giriş manifolduna verilmekte olup, motor gücü hidrojen-hava karışım miktarlarını değiştiren bir valf vasıtasıyla ayarlanmaktadır. Sistemde, özellikle yüksek hızlarda düzgün çalışmayı sağlamak için, hidrojen hava karışımına su buharı ilave edilmesi gerekebilir.
- Hidrojen gazı basınç altında silindirlere enjekte edilir. Havanın ise başka bir giriş manifold aracılığıyla ayrı olarak silindirlere geldiği için, hidrojen hava patlayıcı karışımı silindirlerin dışında oluşmaz. Bu yöntem, ilk tarif edilen sisteme göre daha emniyetlidir. Burada motor gücü, hidrojen gazı basıncını 14 atmosfer ile 70 atmosfer arasında değiştirmek suretiyle ayarlanabilir.
- Üçüncü yöntemde de, ikinciyeye benzer şekilde yine silindirlere ayrı ayrı verilen hidrojen ve hava karışımı verilmekle beraber, yüksek basınç yerine hidrojen, normal

veya orta basınçta tutulur ve motor gücü, hidrojen miktarını değiştirmek suretiyle ayarlanır. Burada silindirlere giren hava tutarı değişmediğinden değişim hidrojen-hava karışımına bağlı meydana gelir. Böyle bir ayarlama hidrojen hava karışım oranının oldukça geniş bir aralıkta patlama özelliğine sahip olması nedeniyle kolaylıkla gerçekleştirilebilir.

Hidrojen yakıtlı motorların, benzinli motorlara göre bir çok üstünlüğü bulunmaktadır. Bunlardan biri, hidrojenli motorların yüksek verimi, diğeri, belki de en önemlisi, atık ürün olarak sadece su buharı olmasıdır. Silindirleri yağlamak için kullanılan petrol ürünlerinden kaynaklanan çok az miktarda karbon monoksit ve hidrokarbonlarla yüksek sıcaklıktan kaynaklanan azot oksitlerinde atık ürünlerin arasında yer alabileceği göz önüne alınmalıdır. Ancak, bu zararlı gazlar, petrol ürünü kullanan taşıtlara göre göz ardı edilebilecek kadar düşük düzeyde olduğu için, hidrojenli motorları tümüyle çevre dostu olarak varsaymak olanaklıdır. Yanma sıcaklığını, atık su buharının bir kısmını yeniden silindire vermek suretiyle düşürmek ve böylece azot oksitlerin miktarını daha azalma olanağı vardır. Hidrojen ile çalışan bir otomobil Şekil 5.2' görülmektedir.



Şekil 5.2. Hidrojen ile çalışan bir otomobil (Mitsubishi Space Liner) (www.H2cars.de 2001)

Yukarıda kısaca belirtildiği gibi, taşıtlarda tümüyle farklı bir yaklaşım olarak, içten yanmalı motorlar yerine, yakıtlı piller ile elektrik üretmek ve elektrik motorları ile taşıta güç sağlamak da mümkündür. Bu tür taşıtlarda havaya atılan zararlı ürün hiç

olmayacağı için bunlara, sıfır salımlı taşıtlar da denmektedir. İster içten yanmalı isterse yakıtlı pilli olsun, taşıtlarda temel sorun, hidrojenlerin güvenli olarak depolanmasıdır. Bu konuda yapılan çalışmalarda, yine 3 ayrı yöntem geliştirilmiş olup, her birini kendine göre üstünlükleri bulunmaktadır.

- Basınçlı hidrojenin, çelik tüpler içine yerleştirilerek taşınması, bu güne kadar geliştirilen bir çok deneme amaçlı hidrojenle çalışan taşıtta kullanılan yöntem olmuştur. Burada görülen en büyük sorun çelik tüplerin kendi ağırlıklarıdır. Benzinli bir otomobil ortalama olarak 65 litre (47 kg) benzin almakta olup, bu da enerji olarak 17 kg hidrojene karşılık gelmektedir.

- Hidrojeni sıvı olarak depolamak ağırlık sorununu çözmekle birlikte, tank hacmi ve maal oluşu yükseltmektedir. Diğer bir sorun ise, hidrojenin gaz haline geçmesi ile oluşan kayıplar ve yakıt ikmali zorluğudur.

- Metal hidritler hidrojen depolamak için çok uygun bir yöntem olmasına karşın, bunlarında kendi ağırlıkları ciddi sorun olarak ortaya çıkmaktadır. Daha önce belirtilen üç metal hidritten, Magnezyum-Nikel, en fazla hidrojen depolaması ve en ucuz olmasına karşın, yine ağırlık olarak taşıta 500kg gibi bir ek yük getirmektedir. Bir diğer sorun da, hidrojen gazını belli basınç da elde edebilmek için, metal hidritin, 250⁰C ye ısıtılması gereğidir. Bu sıcaklık araç çalışırken egzost çıkışından elde edilen sıcak gazla sağlanabilmekle beraber, motorun ilk başta soğukken çalıştırılması sorun yaratmaktadır. Bu sorun, Almanya da otobüslerde denen yeni bir yöntemle çözülmüştür. Bu otobüslerde, düşük sıcaklıkta hidrojen sağlayan Demir-Titanyum alaşımı ile Magnezyum-Nikel alaşımı birlikte kullanılmıştır. Buna göre, ilk alaşım motor soğukken devreye girmekte daha sonra ikinci alaşım devreye girerek süreklilik sağlanmaktadır. Birinci alaşımında depolanan hidrojen, daha sonraki bir ilk çalıştırma için yedekte tutulmaktadır. Şekil 5.3’de hidrojenle çalışan bir otobüs gösterilmektedir.



Şekil 5.3. Hidrojenle çalışan bir otobüs (MAN NL 193 CGH2) (www.H2cars.de 2001).

Bütün bu sorunlara karşın, hidrojenin özellikle, otobüs, kamyon ve traktör gibi ağır taşıtlarda kullanımı gittikçe artmakta ve gelişen teknoloji ile birlikte sorunlar giderek çözülmektedir. Petrolün sınırlı ömrü ve artan çevre kirliliği, hidrojen yakıtı kullanımının yaygınlaşmasına yol açmaktadır.



Şekil 5.4. Hidrojen ile çalışan uçak (NASA Cessna) (www.hfletter.com 2003).

Hidrojen yakıtının ilk kullanım alanlarından biri jet uçakları olup, şekil 5.4'de gösterilmektedir. Bu konuda ilk olarak 1957 yılında yapılan denemelerden sonra yapılan çalışmalar artık ticari uygulama aşamasına gelmiştir. Dünya Enerji Ajansı Hidrojen Programı çerçevesinde yürütülen çalışmalarda, Airbus tipi uçakların yakıt olarak hidrojen kullanması 2007 yılında başlayacaktır. Sıvı hidrojen doğrudan veya dolaylı olarak motorları ve dış yüzeyi soğutmak için de kullanılabilmesi için, yüksek hızlı supersonic uçaklar için ideal bir yakıt olarak görülmektedir (www.youthforhub.com 2004).

6. HİDROJEN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Hidrojen bir doğal yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerden üretilen bir sentetik yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Kullanılan hammaddeler ise su, fosil yakıtlar ve biomas materyaldir. Bugün dünyada teknolojik gereksinimlerle yılda $500-600 \times 10^9 \text{ m}^3$ hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır.

Yakıt hidrojenin temelde, sudan yenilenebilir enerjilerle üretilmesi ana ilkedir. Hidrojen üretim yöntemlerinin başında suyun direkt elektrolizi gelir. Elektroliz için elektrik gereksinimi fosil yakıtlardan, hidroelektrik kaynaktan, nükleer güçten, jeotermal enerjiden, güneş, rüzgar ve deniz dalgası enerjilerinden elde olunabilir. Gelecek için üzerinde en çok durulan yöntem fotovoltaik güneş üreteçlerinin kullanılmasıdır. Hidrojen, suyun ısıyla parçalanması (termal kraking) ile de üretilmektedir. Bir diğer hidrojen üretim yöntemi doğal gazın ve gaz hidrokarbonların buhar reformasyonudur.

Hidrojen üretimi için ayrıca kömür gazifikasyon yöntemi vardır. Gazifikasyon işlemi kolaylıkla kükürdün elimine edilmesine olanak tanıdığından çekici bulunmaktadır. Ortalama olarak 6 kg kömürden 3.785 l. benzine eşdeğer 1 kg hidrojen elde olunur. Kömür dünyanın en zengin fosil yakıtıdır. Bilinen kömür yataklarına biçilen güvenilir ömür 200 yıl kadarsa da, bunun 400 yıla uzanabileceği söylenmektedir. Katı atıklar ve kanalizasyon materyalleri de hidrojen üretimi için hammadde olup, gazifikasyon işlemine bağlı olarak, sentez gazının hava veya oksijenle reformasyonu hidrojen vermektedir. Termokimyasal çevrimlerle sudan, fotokimyasal işlemle organometalik bileşikler veya enzim su karışımından hidrojen üretilir.

Hidrojen üretimi için sıralanan teknikler dışında; fotoelektrokimyasal, biyolojik ve biyokimyasal gibi başka teknikler vardır. Biyolojik üretimde, mikroalgeler ve cyanobakterialar ile biofotoreaktörlerden fotobiyolojik yöntemlerle hidrojen elde olunmaktadır. Ayrıca, denizlerde direkt güneş enerjisi çevrimi ile hidrojen üretimi, uzay güneş güç istasyonlarının enerjisiyle hidrojen üretimi gibi yöntemler üzerinde çalışılmaktadır (Ültanır 2004).

6.1. Termokimyasal Yöntemler

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

6.1.1. Kömürden Hidrojenli Yakıt Üretimi

Yüksek sıcaklık ve basınçta kömürden sıvı ve gaz yakıt eldesi günümüzde uygulanmaktadır. Kömürün gazlaştırılması ile doğal gaz benzeri bir yakıtın elde edilmesinde şu üç temel reaksiyon söz sahibidir. Tablo 6.1'de kömürün gazlaştırılmasında temel reaksiyonları gösterilmektedir.

Tablo 6.1. Kömürün gazlaştırılmasında temel reaksiyonlar (Ayvaz 1998).

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

Kömürden düşük maliyetli (low-Btu) temiz gaz üretim tarzı için itici güç elektrik santrali işletmelerinden gelmiştir. Ancak daha önce kömür kullanan ve şimdi doğal gaza geçen ısıtma ve proses işletmeleri de doğal gazdan ucuz olan bu gazı kullanabilirler. Temiz gaz üretimi için ilk sistem Lurgi, ikinci jenerasyon ise Texaco prosesidir.

6.1.1.1. Lurgi Prosesi

Bu proseste önce kömür 1 inç (25,4 mm)'lik elekten geçecek şekilde ufalanır. 28 mesh'den küçük kısmı yine bu prosesten elde edilen katran ile briketlenir ve 1 inç-28 mesh arası fraksiyonla birlikte gazlaştırıcıya beslenir. Gazlaştırıcı esas itibari ile refrakter tuğla ile astarlanmış su ile soğutulan silindir bir kap olup 20 atm basınç altındadır. Hava ve buhar tabandan girer, yaklaşık 2,1 m kalınlığa sahip sabit yakıt yatağını geçer. Besleme oranları 1 lb (1,6897 kg/j) kömür için 0,8 lb (1,351 kg/j) buhar ve 2,7 lb (4,562 kg/j) hava şeklindedir. Yatağın alt kısmında karbon havayla yanar ve ince bir yanma bölgesinde 954-1148 °C) sıcaklıkta karbondioksit oluşturur. Aynı anda endotermik bir reaksiyon ile buhar ve karbondan karbondioksit ve hidrojen meydana gelir.

Sonuç olarak beslenen yeni kömür önce kurur sonra uçucu hale gelir. Uçucu bileşenlerden de hidrojen, metan ve yüksek hidrokarbonlar elde edilir. Yanma bölgesi üzerindeki kalın yatak kısmında meydana gelen reaksiyonlar endotermik olup gazlar yatağın üst kısmı yaklaşık 950 F (510 °C)'da terk ederler. Gazlaştırma verimi %95 olup kayıpların %1-2'si küldeki yanmamış karbonlardan %3-4'ü de ısı kayıplarından meydana gelir.

Kükürt bileşikleri (H_2S ve COS) yaş veya kuru proseslerle giderilebilir. Sıcak karbonat metodunda %30'luk K_2CO_3 ile H_2S ve COS 'un %85'i CO_2 'in %12'si giderilir. böylece gaz yakıt içerisindeki kükürt içeriği $220g/10^6$ Btu'ya veya yanmış gazlarda 550 ppm SO_2 indirilmiş olur.

Kullanılan karbonat sıvısı buharla rejenere edilir. Rejeneryonda kullanılan gaz çıkışta %10,9 H_2O , %67,5 CO_2 , %21,6 H_2S ihtiva eder. Daha sonra 60 °C 'a soğutulup Claus konvertörüne gönderilerek burada kükürtün %90'ı elementel halde kazanılmış olur. Bu proseste gazdaki H_2S 'in 1/3'ü yanarak SO_2 oluşturur. Yanmış gaz soğutulup seri halde işletilen boksit kataliz yatağına geçer burada SO_2 ve H_2S reaksiyona girer ve kükürt meydana gelir (Ayvaz 1998).

6.1.1.2. Texaco Prosesi

Bu sistem, ikinci jenerasyon olarak adlandırılır. Pülverize ham kömürün buhar ve hava ile yüksek basınçta doğrudan gazlaştırılmasına dayanır. Çıkan gaz saflaştırılır.

Maliyetin ana unsuru gazlaştırma kabıdır. Yüksek reaksiyon hızı eldesiyle kap küçülür ve maliyet azalır. Hava yerine oksijen kullanımı da cihaz boyutunu ufaltır.

Gazlaştırma reaksiyonlarının hızı sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık artışı reaksiyon hızını çok yükseltir. Kül fizyon sıcaklığının üzerinde 1210°C'dan yukarıda gereken gazlaştırıcı hacmi çok küçüktür. Ancak bu sıcaklıkta kömür şişer, yumuşar ve ilaveten külün cürüflaşması sabit yatak operasyonunu çok güçleştirir. "entrained-flow" adı verilen akımlı işletme için uygundur. Bu sistemde hava, buhar ve pülverize toz kömür aynı yönlü akım içinde reaksiyona girerek CO ve H₂ meydana getirir. Gazlaştırıcı silindirik olup reaktifler ya eksenel olarak yukarı veya aşağı doğru veya teğet olarak beslenir. Kül çıkışı katı veya sıvıdır. Isı değiştiriciler, hava kompresörleri, gaz temizleyiciler gibi yardımcı teçhizat, yatırım tutarının önemli bir bölümünü oluşturur. 1093-1371 °C sıcaklıklarda gazlaştırma reaksiyonları çok hızlıdır. Üretilen temiz yakıt gazında katran ve doymamış hidrokarbon yoktur. Metan, ihmal edilebilir miktarda olup yüksek hidrokarbonlar üretir. Aynı yönlü akımda sıcaklık zıt yönlüye göre daha yüksek olduğundan çıkan gazın hissedilir ısının kimyasal enerjiye oranı yüksektir. Toplam enerjinin yaklaşık %20'si hissedilir ısıdır. Lurgi sisteminde bu oran %8'dir. Proses randımanını yükseltmek için bu ısı geri kazanılmalıdır. Bunun için iki alternatif vardır:

1. Yüksek basınçta buhar üretip bunu gazlaştırma prosesi basıncına genişleten yoğunlaştırmasız bir türbin kullanılarak bununla hava kompresörlerini çalıştırmak ve daha sonra buharı prosese döndürmek.
2. Gazlaştırıcıya giren reaktiflerin ön ısıtmada kullanımı. Eğer bu şekilde besleme ön ısıtmaya tabi tutulmasa, yanma havasını ilave bir yakıtla ısıtmak gerekir ki bu da hem kompresör gücünü artırır, hem kullanılan yakıt artar, hem de çıkan gazların hissedilir ısısı yükselir. Bu açıdan ikinci alternatif daha ekonomiktir. Kükürt gidermek işlemi de iki türlü gerçekleştirilebilir:
 - a) Sıvı temizleme sisteminde adsorpsiyonla veya dolomit, demir oksit gibi kuru katılarla.
 - b) Sıcak karbonatlı temizleme sisteminde gazlar 121 °C' a soğutulmalıdır. Ferri oksit sisteminde gazların 537 °C'ın altına indirilmesi yeterlidir.

Texaco kısmi oksidasyon prosesi, hareketli çakıl taşı yatağı ısı kazanım sistemi ve sıvı karbonatlı temizleyiciye sahiptir. Kömürün %70'i 200 mesh'ten küçük olacak şekilde ufalanır, eşdeğer miktarda suyla süspansiyon yapılır, 15 atm basınç altındaki gazlaştırıcıya pompalanır. Süspansiyon, sıcak üretim gazıyla ısı transferi sonucunda buharlaşır ve buhar/kömür oranı 40/60 olacak şekilde siklon ile ayarlanır. Fazla buhar süspansiyon tankına geri döndürülür. Buhar-kömür karışımı üretilmiş gaz ile ısınan bir diğer ısı değiştiricide 537 °C' a ön ısıtılır. Yakmada kullanılan hava ise çakıl yataklı ısı değiştiricide (burada alümina taneleri aşağı doğru hareket eden bir yatak oluşturur) 1037 °C' a ön ısıtılır. Yatağın üst kısmı 1204 °C' ta giren yakıt gazıyla 1120 °C' a ısınır. Bu gaz çakıllarla karşı takımda soğuyarak sıcaklığı 315 °C' ye iner.

Isıtılan buhar kömür ve hava 3,58 m çapında, 10,8 m yükseklikteki refrakter astarlı gazlaştırıcıya girer. Kömürün %95'i 3 dakika içinde gazlaşır. %5'i curuf içinde kalarak kaybolur. Yakıt gazı reaktörü 1204 °C' de terk eder. Bu gaz, su gazı şift reaksiyonuna uygun denge şartlarındadır. 315 °C' de soğuyan gazdan kül ve kükürt giderilir (Ayvaz 1998).

6.1.2. Petrol Kalıntılarından Hidrojen Üretimi

Hidrojen üretimi için mümkün olan kaynaklarda biriside ağır petrol kalıntılarıdır. Yakıt olarak kullanıldığında çok kirletici olan bu maddenin katalitik olmayan kısmi oksidasyonu ile konvansiyonel bir proses sonucunda hem temiz yakıt olan hidrojen üretilir hem de kirlenmenin önüne geçilmiş olur. Çünkü az kalıntı bırakan hafif petrol rezervlerinin tükenmesi ile birlikte ağır petrol kullanımıyla rafinerilerde işlenen petrolün kalitesinde düşme görülecek ve kalıntı miktarı giderek artacaktır.

Rafineriye galen petrol önce atmosferik basınçta distillenerek hafif bileşenler (propan, bütan gibi gazlar), benzin, mazot ve ağır yağlar gibi petrol ürünleri ile atmosferik kalıntı tabir edilen bir alt ürüne ayrıştırılır. Fuel-oil adı verilen bu bileşiğin miktarı ham petrolün cinsine göre hacim bakımından %21 ile %81 arasında değişmektedir. Hafif Arap petrolerinde bu oran %53'tür. Bu kalıntının atmosferik basınçta tekrar distillenmesi mümkün değildir. Çünkü bu taktirde koklaşma ve parçalanma vuku bulur. Bundan dolayı bu kalıntı 20-50 mmHg basıncı altındaki vakumda distilasyona tabi tutulur ve vakum kalıntısı denilen bir alt ürün elde edilir. Bu son kalıntının oranı ise hafif Arap petrolerindeki ilk ham petrolün %13'ü, ağırlarda

%27'si kadardır. Ağır Arap petrollerinin bu en son kalıntısı o kadar fazla miktardadır ki bundan dolayı fuel-oil pazarı doygun duruma gelmiştir. Mesela günde 180000 varil ağır Arap petrolü işleyen bir rafineride 47000 varil vakum kalıntısı elde edilmektedir.

Vakum kalıntıları şu üç kimyasal dönüşüm prosesi ile işlenerek daha iyi ürünler elde edilebilir:

- Hidrojen eklenmesi,
- Karbon çıkarılması,
- Kükürt, metaller ve asfaltın giderilmesi.

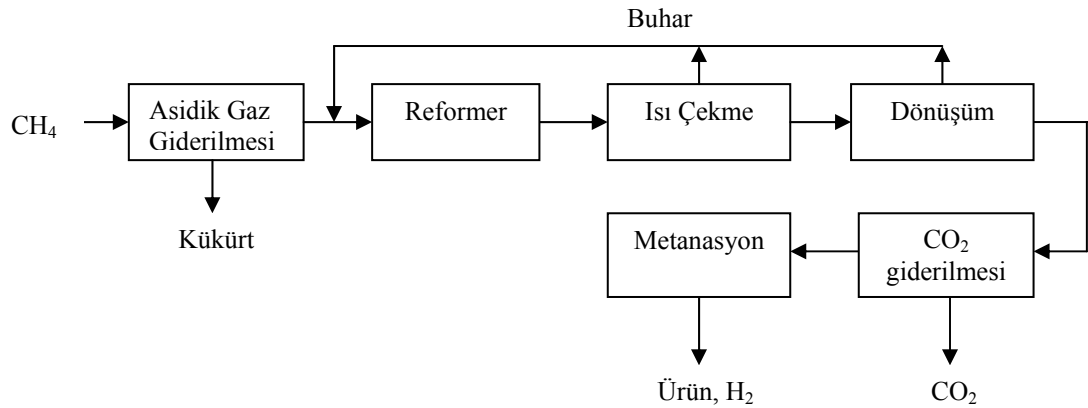
Burada belirtilen proseslerden hangisinin seçileceği tamamen kalıntının yapısına bağlıdır. Yüksek kirlilik ihtiva eden kalıntı yakıtlar için tek çözüm kısmi oksidasyondur. Katalitik olmayan kısmi oksidasyonla üretilen hidrojen, çevresel açıdan da çok temiz bir yakıttır. Elde edilecek hidrojen ister saf halde satılır, istenirse bir sentez gazı (H_2/CO) kaynağı olarak kullanılır (Ayvaz 1998).

6.1.2.1. Metan Buhar Reforming'i ile Hidrojen Üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen üretiminde esas üretme yolu hidrokarbonların ve buharın katalitik dönüşümü ile hidrojen ve karbondioksit elde edilmesidir. Bu proses, karbon oluşturmaksızın tamamen buharlaşabilen hafif hidrokarbonlarla çalıştığından genellikle doğal gaz (CH_4) ve hafif besleme (nafta) kullanılmaktadır. Konvansiyonel buhar reforming'i Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

Buhar reforming'i 4 ana prosesten oluşur.

- Gazın kükürdünün giderilmesi,
- Sentez gazının üretimi (H_2/CO),
- CO'nun CO_2 'e dönüşümü,
- Gazın saflaştırılması.

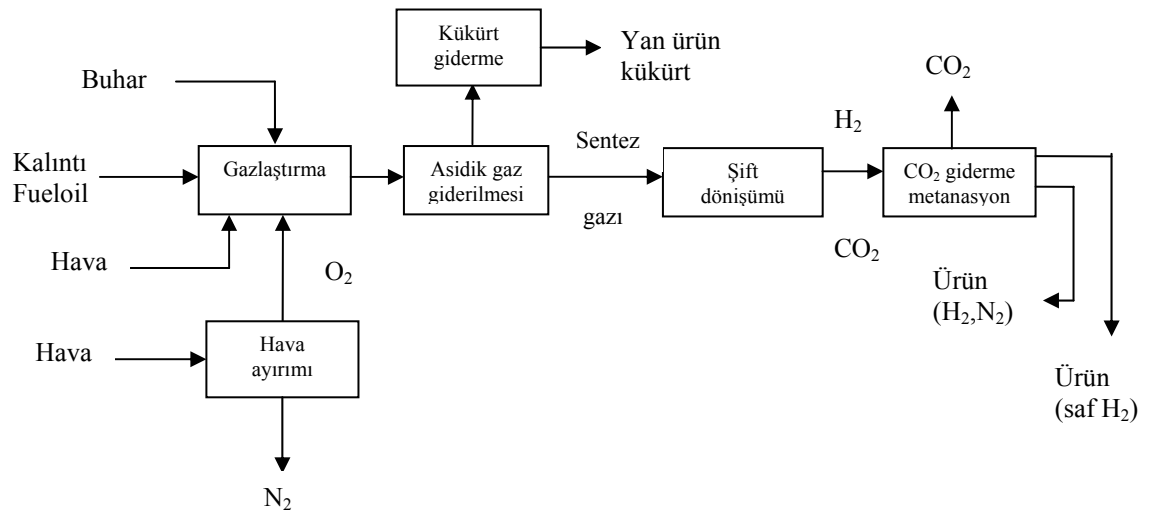


Şekil 6.1. Metanın buhar reformingi ile hidrojen üretimi (Ayvaz 1998).

6.1.2.2. Katalitik Olmayan Kısmi Oksidasyon Alternatifi

Buhar reforminginde ağır yağlar, petrol kalıntıları ve asfalt kullanılamaz. Çünkü bunların kaynama noktaları yüksek, kükürt ve metal muhtevaları da fazladır. Bu ağır hidrokarbonların katalitik olmayan kısmi oksidasyonu için çözüm Shell ve Texaco prosesleridir. Bu proses şekil 6.2.'de görüldüğü gibi üç ana adımdan oluşur.

- Beslemenin oksijenle kısmi oksidasyonu ile sentez gazı üretimi,
- CO'in CO₂'e dönüşümü,
- Gazın saflaştırılması.



Şekil 6.2. Katalitik olmayan kısmi oksidasyonla ağır petrol kalıntılarında hidrojen üretimi (Ayvaz 1998).

Beslemedeki kükürt esasen H_2S 'e dönüştürülür. Hem metan buhar reformingi hem de oksidasyon prosesinde elde edilen sentez gazının bileşimi Tablo 6.2'de görülmektedir.

Tablo 6.2. Buhar-metan ferormingi ve kısmi oksidasyon prosesinde elde edilen tipik sentez gazı bileşimleri (Ayvaz 1998).

Bileşen	Metan-Buhar reformingi (%)	Kısmi oksidasyon (%)
H_2	74	46
CO	18	46
CO_2	6	6
CH_4	2	1
N_2 ve Ar	-	1

6.2. Elektroliz

Büyük ölçekli hidrojen üretiminde kullanılan yegane yol elektrolizdir. Gelişmiş elektroliz cihazlarında %90 randımana erişilmiştir. Bu konuda elektrot dizaynı ve

malzeme iyileştirmeleriyle maliyeti azaltma ve kullanım ömrünü arttırmayla geliştirme çalışmalarına devam edilmektedir. Elektroliz; su gücü, rüzgar, dalga, akıntı, gelgit ve okyanus ısısından üretilen enerjiyle de yapılabilir (Ayvaz 1998).

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijenlerine ayrılması işlemine elektroliz denmektedir. Hidrojen üretimi için en basit yöntem olarak bilinmektedir. İlke olarak, bir elektroliz hücresi içinde, genelde düzlem bir metal veya karbon plakalar olan, iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı, elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Doğru akım kaynağı bu elektrotlara bağlandığında akım iletken sıvı içinde, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bunun sonucu olarak da, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Burada yalnız suyun ayrışmasına karşılık, su iyi bir iletken olmadığı için elektrolitin içine iletkenliği artırıcı olarak genelde potasyum hidro oksit gibi bir madde eklenir.

Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,23 volt yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması ve başka nedenlerle, elektroliz işleminde daha yüksek gerilimlerde kullanılır. Hidrojen üretim hızı, gerçek akım şiddeti ile orantılı olduğundan, ekonomik nedenlerle yüksek akım yoğunlukları yeğlenmektedir. Bundan dolayı pratikte suyun ayrıştırılması için hücre başına uygulanan gerilim genelde 2 volt dolayındadır.

Kuramsal olarak, her metreküp hidrojen için 2.8 kW-saat elektrik enerjisi yeterli olmakla birlikte, yukarıda özetlenen nedenlerle pratikte kullanılan elektrik enerjisi miktarı bir metreküp hidrojen üretimi için 3.9-4.6 kW-saat arasında değişmektedir. Buna göre elektroliz işleminin verimi %70 dolayında olmaktadır. Ancak, son yıllarda bu alanda yapılan çalışmalar ve gelişen teknoloji sayesinde %90 verim elde edilmiştir. Pratikte kullanılan elektroliz hücrelerinde, nikel kaplı çelik elektrotlar kullanılmaktadır (www.youthforhub.com 2004).

6.3. Güneş-Hidrojen Sistemleri

Birincil enerji kaynağı olarak güneş enerjisi kullanarak hidrojen elde etmenin bir çok metodu vardır. Sorun, güneş enerjisinden en iyi usulle hidrojen üretiminin ne şekilde olması gerektiğidir. En iyi metot en düşük maliyet kullanılarak hidrojen açığa çıkaran metottur (Ayvaz 1998).

Hidrojenin güneş enerjisi kullanımı ile üretilmesi, hem çevre yönünden hem de ekonomik yönden büyük bir üstünlük sağlamaktadır. Fosil yakıtların zaten yakın bir gelecekte tükeneceği gerçeği de göz önüne alındığında, son yıllarda çalışmalar güneş-hidrojen sistemi üzerinde yoğunlaşmıştır. Güneş-Hidrojen sistemi son derece temiz ve güvenli bir enerji üretim yoludur. Çeşitli kirleticiler yönünden diğer sistemlerle karşılaştırıldığında bu gerçek açık bir şekilde görülmektedir. (Tablo 6.3)

Tablo 6.3. Değişik enerji sistemlerinde üretilen kirletici miktarları (kg/milyar jule) (www.youthforhub.com 2004).

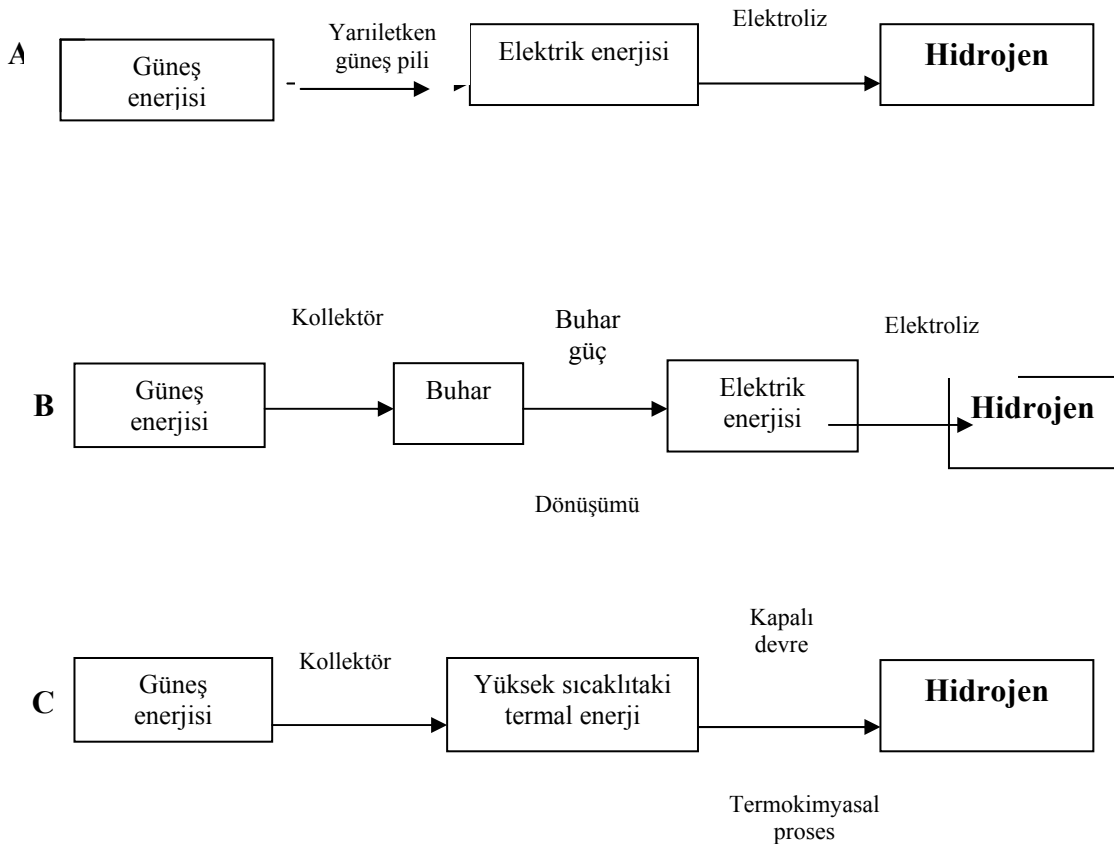
Kirleticiler	Fosil Yakıt Sistemi	Kömür/Sentetik Yakıt Sistemleri	Güneş-Hidrojen Sistemi
Karbondioksit (CO ₂)	72.40	100.00	0
Karbonmonksit (CO)	0.80	0.65	0
Kükürtoksit (SO _x)	0.38	0.50	0
Azot Oksitler (NO _x)	0.34	0.32	0.10
Hidrokarbonlar	0.20	0.12	0
Partiküller	0.09	0.14	0

Güneş enerjisinin faydalı enerji şekline dönüşümü, ısı (termal) ve fotonsal olarak iki kısma ayrılabilir. Isıl işlemde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değişik çevrimler ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Başka bir seçenek de, bu enerjiyi çeşitli şekilde depolamadır. Fotonsal işlemde ise, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırır. Güneş enerjisi fotolarının başka bir

çevrimi de, fotosentez olayıyla biyo kütle oluşumudur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen eldesi ve bunun enerji kaynağı olarak kullanımındaki kuramsal ve deneysel verimleri incelemek gerekir. Bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, güneş enerjisinde hidrojen üretimi için de, yüksek verim sağlayabilmek maliyeti düşüreceğinden, bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek önem taşımaktadır (www.youthforhub.com 2004).

6.3.1. Isıl (Termal) Yöntemler

Isıl işlemlerde, güneş enerjisi önce ısıya çevrilerek ya bu ısı enerjisinden yararlanılır veya enerji değişik çevrimler ile mekanik ya da elektrik enerjisine dönüştürülür. Şekil 6.3'de güneş enerjisini kullanarak hidrojen üretiminde termik yöntemler şeması gösterilmiştir (www.youthforhub.com 2004).



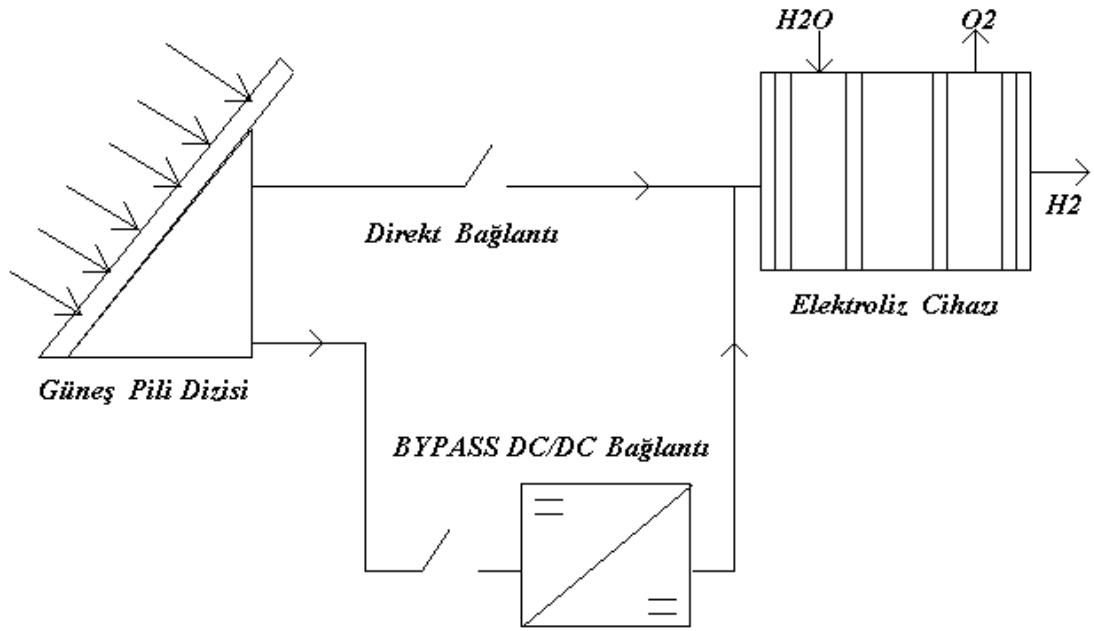
Şekil 6.3. Güneş enerjisi kullanarak hidrojen üretiminde termik yöntemler (Ayvaz 1998).

6.3.1.1. Güneş Pilleri-Elektroliz Yöntemi

Alternatif enerji kaynakları arasında güneş enerjisinden elektrik enerjisi elde etmek, temiz, tehlikesiz ve sonsuz olması nedeniyle son yıllarda daha da önem kazanmaktadır . Güneş pili veya fotovoltaik pili (PV) bir yarı iletken devre olup güneş ışınlarını emerek fotovoltaik etki yardımıyla DC voltaj ve akım üretir . Güneş pillerinde , güneş radyasyonunu soğuran çeşitli malzemeler vardır. Endüstrinin ince film fotovoltaik teknolojiye ve özel olarak amorf silisyuma ilgisi çok artmıştır (Şahin, Keskin 2004).

Güneş pillerinden elektrik enerjisi ilk olarak 1958’li yıllarda %8 verimle uzay uygulamalarında kullanılmıştır. Üretim teknolojisindeki hızlı gelişmeler sonucu endüstriyel amaçlarla kullanılacak pillerin maliyeti giderek düşmüş ve haberleşme sistemleri, trafik sinyalizasyonu, su pompajı v.b. bir çok alanda uygulanmaya başlamıştır.

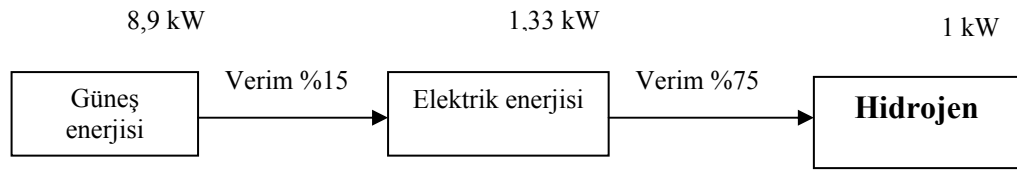
Güneş enerjisinden elektrik enerjisi üretmek amacı ile kullanılan piller esas itibariyle monokristal yapıda olan saf silisyum elementinden oluşmaktadır. Silindir biçimindeki saf silisyum elementi 0,5 mm kalınlığında ince dilimler halinde kesilerek 10 cm çapında dairesel plakalar elde edilmektedir. Bu plakalara özek tekniklerde bor ve fosfor dopingi yapılarak bağlantılı yarı geçirimli bir sistem elde edilmektedir. Böylece elde edilen hücrelerden 18 veya 36 adedi seri olarak bağlanarak 6 veya 12 voltluk modüller halinde kullanılmaktadır.Şekil 6.4’ de hidrojenin güneş pili-elektroliz yöntemiyle üretimi şeması gösterilmektedir.



Şekil 6.4. Hidrojenin güneş pili-elektroliz yöntemiyle üretimi (fotoelektroliz) (Şahin, Keskin 2004).

Bir fotovoltaik pil üzerine güneş ışınlarının düşmesi halinde bir taraf pozitif diğer taraf negatif yüklenmekte ve bir elektron akımı meydana gelmektedir. Daha sonra bu akım, bir elektroliz hücresinin elektrotlarına verilerek suyun oksijen ve hidrojenlerine ayrıştırılmaları gerçekleştirilir. Hücreden çekilen akım miktarı pil yüzeyine gelen toplam güneş ışınları miktarına bağlı olmaktadır. Bu pilin akım ve potansiyel özellikleri sıcaklıkla da değişir. Sıcaklık arttıkça çekilen akımda artış, fakat potansiyelde düşme görülür. Şekil 6.5’ de güneş pilleri (PV) kullanarak güneş enerjisinden hidrojen üretim şeması gösterilmektedir (Ayvaz 1998).

Burada güneş pillerinin verimi, ortalama %15, elektroliz hücresi verimi %75 den büyük alınabilir. Böylece bu prosesin bütün sistem verimi yaklaşık %11’dir. Güneş pilleri konusunda son 15 yıl içerisinde %4 dolayında olan verim 7 katına artarak %28-30’lara çıkmış, watt başına 18US doları olan üretim maliyeti ise 3-4 US doları düzeyine düşmüştür (www.youthforhub.com 2004).

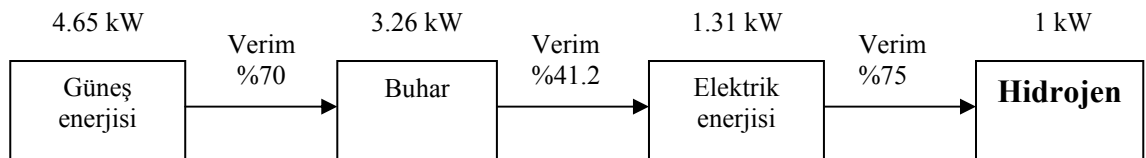


Şekil 6.5. Güneş pilleri (PV) kullanarak güneş enerjisinden hidrojen üretim şeması (Ayvaz 1998).

Son yıllarda 1975 yılına göre hidrojen üretim maliyeti 1/12 oranında düşmesine rağmen yine de yüksektir. Bu durum güneş pilleri teknolojisindeki maliyetlere bağlı olarak daha da düşebilecektir. Dünyamızın 2/3'nün sularla kaplı olduğu ve her gün dünya üzerine düşen güneş enerjisinin bir yılda kullanılan toplam enerjiden çok daha büyük olduğu düşünüldüğünde, ortaya çıkan potansiyelin boyutu, gelecek için umut verici olmaktadır (Ayvaz 1998).

6.3.1.2. Güneş-Buhar Güç Çevrimi-Elektroliz yöntemi

Şekil 6.3'teki B usulü, A usulüne benzemektedir. Elektrik enerjisi üretmek için alışla gelmiş buhar çevrimi gücü çevrimi kullanılmaktadır. Şekil 6.6'de prosesteki gerekli değerler görülmektedir.



Şekil 6.6. Buhar-güç çevrimi kullanarak güneş enerjisinden hidrojen üretimi şeması (Ayvaz 1998).

Prosesteki ilk adım yoğunlaştırıcı toplayıcılar kullanılarak güneş enerjisinin toplanmasıdır. Böyle bir kollektörün verimi gelen güneş enerjisi ile çıkan itsimin entalpisindeki artışın oranı olarak tarif edilir. Entalpi değişimi, gelen güneş enerjisinden, ısı kayıplarının çıkarılmasıyla bulunur. Kollektördeki maksimum istem sıcaklığı 1200 °C olduğu zaman, radyasyon kayıplarının %10'dan daha az olacağı tahmin

edilmektedir. 500 °C-600 °C arasında değişen sıcaklıklarda ısı kayıplarının %24-30 civarında olduğu tahmin edilmektedir.

Gerçekte güneş enerjisini toplamak için %30'luk kayıplardan dolayı %70'lik bir dönüşüm verimi kabul edilmektedir.

Prosesteki ikinci adım, buhar-güç çevrimidir. 550 °C'lik bir yüksek kaynak sıcaklığı ve 27 °C'lik bir düşük kaynak sıcaklığı için buhar çevriminin Carnot verimi %63,5'dir. Gerçek verim Carnot veriminin %65'i olduğuna göre Şekil 6.6'daki ikinci adımın verimi %41,2'dir. Elektroliz adımı da %75'lik bir dönüşüm verimine sahip olup, bütün proseste %21,4'lük bir verim elde edilmiş olur (Ayvaz 1998).

6.3.1.3. Güneş Enerjisi-Termokimyasal Yolla Suyun Ayrıştırılması

Şekil 6.3'deki C usulü olup bu proseste güneş enerjisi, suyu tek bir adımda ayrıştırılarak hidrojen üretmek için kullanılır. Suyun ısıtılarak da ayrıştırılması mümkündür ki bu işlem yaklaşık 2000 °C'lik bir sıcaklığı gerektirir. C usulünde güneş enerjisi kullanarak suyun termal ayrışması mümkün değildir. Termokimyasal proses süreçleri kullanılarak suyun düşük sıcaklıklarda ayrışması mümkündür. Bu dönüşüm kimyasal katalizörlerle oluşmaz buna karşın bu reaksiyonların bazıları yoğunlaştırıcı güneş kolektörleri ile düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Kapalı devre termokimyasal prosesler kullanarak suyun ayrışmasının yapılması prosesi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Böyle bir kimyasal dönüşüm iki veya daha fazla adımdan ibarettir,



Denklemlerindeki A, bir metal veya kompleks ara bileşendir. Burada önemli olan A maddesinin proseste tamamen yok olmamasıdır. Böyle kimyasal reaksiyonlarda kimyasal dönüşüm ile sudan hidrojen veya oksijen üretimi aşağıda saydığımız nedenlerden dolayı çok ilginçtir;

- Hammadde olan su, sonsuz miktarda mevcuttur. Suyun eldesi fazla bir çalıştırma gerektirmez,

- Isı, güneş kolektörleri ile sağlanır,
- Sistemde mevcut kimyasal proste büyük değişiklikler yapılması gerekmez.

Literatürde birçok proses rapor edilmiştir. Bunların büyük bir kısmı teorik olup çoğu gelişme durumundadır. Bir çoğu laboratuvar şartlarında denenmiştir. Geniş olarak yayınlanmış olan bir proses Beni ve Marchetti tarafından “MARK-I” prosesi olarak tarif edilmiştir

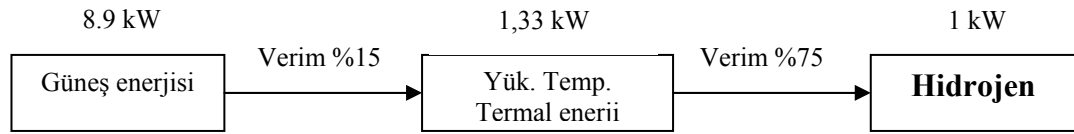
Bu dönüşüm için %50-60 arasında teorik bir termal verim iddia edilmiştir. Ayrıca bu dönüşümler Chao ve Cox tarafından incelenmiş olup, hidrojenin maliyetleri Tablo 6.4’de gösterilmiştir. Prosesin termal verimleri, reaksiyon mertebesi, ara dönüşümler ve ısı kazanma durumlarındaki belirli tahmini hesaplara dayanmaktadır. Gerçek uygulamadaki kayıplardan dolayı reaksiyonun tam mertebesi ve verim dağılımı daha az olup termokimyasal dönüşümler için bütün proseslerin verimi %40-60 arasında öngörülmektedir.

Tablo 6.4. Hidrojenin maliyetinin hesaplanması (Ayvaz 1998).

	Güneş pili- Elektroliz	Güneş-Buhar Güç.Dön.- Elektroliz	Güneş- Termokimyasal
Yatırım Maliyeti (US\$/kWh ₂)	15000	1020	575
İşletme ve Amortisman Maliyeti (US\$/kW H ₂)/(saat/yıl)	0,281	0,0192	0,0108
Hidrojenin Maliyeti (US\$/10 ⁶ BTU H ₂)	82,48	5,6	3,15

Güneş enerjisi toplama metotlarından biri olan termokimyasal dönüşümle, farklı sıcaklıklarda güneş enerjisinin temin edilmesi istenir. Genellikle güneş kolektörlerinin

performansı yüksek çıkış sıcaklıklarında azalır. Termokimyasal dönüşüm prosesinin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi için çalışmalar devam etmektedir.



Şekil 6.7. Termokimyasal dönüşüm prosesi kullanılarak hidrojen üretim şeması (Ayvaz 1998).

Şekil 6.7’de termokimyasal dönüşüm prosesi kullanılarak hidrojen üretim verimleri verilmiştir. İlk adım %70 verimle güneş enerjisinin toplanmasıdır. İkinci adım termokimyasal prosestir. Suyu ayrıştıran bir termokimyasal prosesin maksimum verimi şöyle hesaplanabilir:

$$\eta_m = \frac{T_m - T_r}{T_m} \times \frac{T_1}{T_1 - T_r} \quad (6.3)$$

T_m : Prosesin maksimum sıcaklık (K)

T_r : Isının en düşük olacağı sıcaklık (K)

T_1 : Suyun termal olarak ayrıştığı sıcaklık (2500 K)

Prosesin verimi (η_m) ayrıştıma ile üretilen hidrojenin ısıtma miktarının prosese verilen enerjiye oranıdır. $T_m = 550$ °C ve $T_r = 27$ °C olarak alındığında prosesin teorik verimi %72,4’tür. Buhar-Güç dönüşümü için gerçek verim, teorik verimin %65’i kadardır. Bu varsayım termokimyasal dönüşüm için de kullanılmıştır. Böylece, termokimyasal dönüşümün gerçek verimi %47 olur. Bu MARK-I prosesi için Kerns tarafından kullanılan değerdir. Prosesin bütün sistem verimi %32,9 olmuş olur.

Buradan görülmektedir ki; güneş enerjisi ile hidrojen üretimi, enerjinin emniyetli olarak depolanma ve dağıtılma gibi iki büyük problem halledildiği zaman, güneş

enerjisinin çok ilginç uygulama alanını oluşturacaktır. Çünkü hidrojen çok iyi bir enerji taşıyıcısıdır.

Bu üç alternatif metot düşünüldüğünde (güneş pilleri-elektroliz, güneş-buhar güç çevrimi-elektroliz ve güneş termokimyasal yolla su ayrıştırımı) en fazla maliyetin kolektörlerin maliyetinden ileri geldiği görülmektedir. Bu da kolektör maliyetlerinin azaltılması ve verimlerinin artırılması konularında araştırmaların yapılmasının lüzumunu göstermektedir.

Kolektörler için planlanan maliyetlerin gerçekleştirilmesi ve bu proseslerin mevcut sistemlerle birleştirilmesi ile güneş, fosil olmayan yakıtlardan hidrojen üretimine rakip olacaktır. Her şeye rağmen güneş enerjisi diğer primer enerji şekillerine göre çevreye çok uygun karakterde temiz bir enerji kaynağı olması, hiçbir çevre kirliliği yapmaması, atık probleminin olmaması ve sonsuz miktarda mevcut olması gibi sahip olduğu üstünlüklerden dolayı gelecekte enerji politikalarında fevkalade önem taşıyacaktır.

6.3.2. Fotonsal Yöntemler

Fotonsal işlemde, fotonlar bir yutucu madde tarafından doğrudan soğurulur. Bu soğurucu maddeler foton enerjisinin bir kısmını ya doğrudan elektrik enerjisine çevirir veya suyu hidrojen ve oksijenlerine ayrıştırır. Güneş enerjisi fotonlarının başka bir çevrimi de, fotosentez olayıyla biyo kütle oluşumudur. Burada önce foton enerjisinden hidrojen eldesi ve bunun enerji kaynağı olarak kullanımındaki kuramsal ve deneysel verimleri incelemek gerekir. Bütün çevrim işlemlerinde olduğu gibi, güneş enerjisinde hidrojen üretimi için de, yüksek verim sağlayabilmek maliyeti düşüreceğinden, bu konuda sınırlamalar ve kayıpların neler olduğunu iyi bilmek gerekir (www.youthforhub.com 2004).

Fotonsal yöntemler (fotokimyasal, fotobiyolojik ve fotoelektrokimyasal) günümüzde araştırma ve geliştirme aşamasında olup, bu yöntemler uygulamaya geçme seviyesine daha gelmemiştir (Veziroğlu, Momirlan 2002).

6.3.2.1. Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemde ışık soğurucu yarı-iletkenin anot veya katodu, ya da her ikisi birden elektrokimyasal hücrenin içinde yer alabilirler. Fujima ve Honda'nın 1972 yılında ilk olarak geliştirdiği ve titanyumdioksit elektrot kullanılan hücrede, hidrojen ve oksijen elde edilmesinden sonra, bu alanda büyük bir gelişme yaşanmıştır. Günümüzde p-InP üzerindeki küçük Pt (platin) alanlar kaplanmış fotokatotlu hücreler %13 gibi yüksek verim vermektedirler., n-CdS, n-TiO₃ veya SrTiO₃'ün foto-anot olarak kullanıldığı hücrelerden yaklaşık %10 verim sağlamaktadırlar.

Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijenlerine ayırıştırmak için, yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan, doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları suyun doğrudan ayırıştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte, atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarlarda tutulduklarından çok az bir kısmı dünyaya gelebilmektedir. Gerçekte tüm canlılar için oldukça zararlı olan UV ışınlarının, incelen ozon tabakasından daha fazla miktarda geçmesi, fotokimyasal yöntem için verimi artırıcı bir öge olarak görülse de, dünyamız için ciddi bir tehlike oluşturmaktadır. Ancak fotokimyasal yöntem için bu ışınların güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının artırılması gerekmektedir. Bunun için, güneş ışınımını yoğunlaştırıcı bir takım düzenekler ile, su içerisine bazı mineral ve metaller eklenerek UV etkisi arttırılmaktadır. Bu yöntem çok verimli olmamakla birlikte, her hangi bir oynar parça veya makine kullanımı gerektirmediğinden, diğer yöntemlere göre daha ucuzdur (www.yothforhub.com 2004).

6.3.2.2. Fotobiyolojik Yöntem

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini bütün dünyada çok büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak, fotosentetik sistemler CO₂ ' i karbonhidratlara indirger fakat doğrudan hidrojen vermez bu güne kadar H₂, O₂ üretebilen en verimli fotobiyolojik sistemlerin, yeşil alg ve cyano-bakteria gibi algler olduğu anlaşılmıştır. Yeşil alglerin havasız ortamda inkübasyonu sonucu hidrojen ürettiği saptanmış ve verim yaklaşık %10 u bulmuştur. Burada en önemli problem, alg sistemlerinin % 3'ü güneşten daha yüksek ışınım altında doyuma ulaşmalarıdır. Bu alanda gen mühendisliği devreye girmiş ve problemin çözümünde epey yol alınmıştır. 1995 sonlarında Greenbaum tarafından yayınlanan bir

çalışma, “Chlamydomonas reinhardtii” gibi bazı mutantlarda %15-20 ye yaklaşan verimin mümkün olabileceği gösterilmiştir (www.youthforhub.com 2004).

Süt üretim endüstrisi fotosentetik bakterilerle hidrojen üretimi için etkili bir yöntem olarak kullanılır. Patates kotası Rhodospseudomonas’ın özelliği ile hareket etmeyen hücreler vasıtasıyla sürdürülen hidrojen üretimi ve 45 °C’ye kadar önemli bir hidrojen üretimi veren yüksek ısı uygulaması araştırılmıştır.

Hidrojen üretimi nitrojenler veya ters hidrogenezlerle katalize edilir. Nitrogenezlerin etkisi hidrogenezler gibi sudan indirgeme yapan fotosentetik olarak biyobakterilerle sudan hidrojen üretiminde solar enerjinin kullanılması için bioreaktörler tasarlamak mümkündür. Hidrojen üretimi şartlarına daha uygun ve ucuz bioreaktörlerin incelenmesi araştırılmaktadır. (Veziroğlu, Momirlan 2002).

6.3.2.3. Fotoelektrokimyasal Yöntem

Son yıllarda fotoelektrokimyasal hücreler üzerine büyük ölçüde araştırma yapılmıştır. Farklı akışkanlarla uygulanan Bi-Sr-Ca-Cu-O ve Y-Ba-Cu-O nun süper kondüsyonel özellikleri ve direncin ısıl savunması araştırılmıştır. Silikon ve galyum fotoelektrotlar güneş enerjili hidrojen üretimi için araştırılmıştır.

Depolanabilen bir enerji olarak güneş enerjinin hidrojenle doğrudan uygulanması fotoelektrokimya ile başarılabilir. Buna rağmen elektrolitlerde ters redox sistemleri kullanan elektrik enerjisine ıslak solar hücrelerin uygulanması ile elde edilen yüksek uygulama verimliliğine rağmen, görülebilen ışık kullanılarak suyun doğrudan ayrıştırılması henüz başarısızdır (www.youthforhub.com 2004).

7. HİDROJENİN DEPOLANMASI VE TAŞINMASI

7.1. Hidrojen Depolama

Gerek sabit gerekse taşınabilir uygulamalar için hidrojenin etkin ve güvenilir tarzda depolanabilmesi gereklidir. Taşınabilir uygulamalarda ilave olarak depolamada hafiflik önem kazanmaktadır.

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Hidrür şeklinde depolama; katı halde metallerde ve alanatlarda olabileceği gibi, sodyum bor bileşiminde olduğu gibi sıvı halde de olabilmektedir. Depolamada elde edilebilecek hacimsel ve gravimetrik hidrojen yoğunluk değerleri farklı depolama yöntemleri için Şekil 7.1'de verilmektedir. Ayrıca farklı depolama yöntemlerinde elde edilebilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunluk değerleri Tablo 7.1'de verilmektedir. Selvam ve diğerleri 1986 tarafından verilen bu değerlere nanotüpler, alanatlar ve sodyum bor hidrür değerleri ayrıca ilave edilmiştir. Ancak güvenilirlik ve hafiflik, hidrojenin hidrürler olarak depolanmasını ön plana çıkartmaktadır. Görüleceği üzere özellikle birim hacimde depolanabilecek hidrojen açısından hidrürler gaz veya sıvı depolamada bir hayli üstündür. Tablo 7.1. Değişik ortamlarda depolanabilecek hidrojen miktarı ve enerji yoğunlukları gösterilmiştir (Selvam, Viswanathan, Swamy, Srinivasan 1986)..

Depolanabilirliği, hidrojenin belki de en önemli özelliğidir. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için hala uygun bir yöntem bulunamamış olması, hidrojenin önemini daha da arttırmaktadır. Bir örnek verilecek olursa; eğer bugün hidroelektrik santrallerinden elde edilen enerjinin depolanması mümkün olsaydı, enerji sorunu büyük ölçüde çözülmüş olurdu. Hatta hidroelektrik enerji kaynağı bol olan Kanada ve Yeni Zelanda gibi ülkelerin bu doğrultuda programlar başlattığı bilinmektedir. Bu yaklaşım hidroelektrik santrallerinin belirli yoğunlukta sürekli çalışmasını esas almakta, ihtiyaç fazlası enerji ise suyun elektrolizi ile hidrojen üretiminde değerlendirilmekte ve bu şekilde enerji depolanmaktadır (www.wikipedia.org 2005)

Tablo 7.1. Değişik Ortamlarda Depolanabilecek Hidrojen Miktarı ve Enerji Yoğunlukları (Selvam, Viswanathan, Swamy, Srinivasan 1986).

Depolama Ortamı	Hidrojen Miktarı (ağ.%)	Hacimce Yoğunluk* (H atomu l ⁻¹) (x10 ²⁵)	Enerji Yoğunluğu*	
			MJ kg ⁻¹	MJ l ⁻¹
Gaz halde H ₂ (150 atm)	100.00	0.5	141.90	1.20
Sıvı H ₂ (-253°C)	100.00	4.2	141.90	9.92
MgH ₂	7.65	6.7	9.92	14.32
VH ₂	2.10	11.4	-	-
Mg ₂ NiH ₄	3.60	5.9	4.48	11.49
TiFeH _{1.95}	1.95	5.5	2.47	13.56
LaNi ₅ H _{6.7}	1.50	7.6	1.94	12.77
NaAlH ₄	7.40	-		8.25
NaBH ₄ (katı)	10.60	6.8	-	-
NaBH ₄ -20 Sol.	4.40	-	44	-
NaBH ₄ -35 Sol.	7.70	-	77	-
Benzin	-	-	47.27	6.6-9.9

(*) Bu değerlere tank ağırlığı dahil edilmemiştir.

7.1.1. Tanklarda Depolama

Hidrojen diğer gazlarda olduğu gibi uygun nitelikli tanklarda gaz veya sıvı olarak depolanabilmektedir. Nitekim otomotiv firmalarınca geliştirilen araçların büyük çoğunluğu hidrojenin tanklarda depolanmasını esas almaktadır.

Tablo 7.1'de görüleceği üzere ağırlıkça bakıldığında gaz olarak hidrojen depolama caziptir. Ancak çizelge'de tank ağırlığı dikkate alınmamıştır. Etkin depolama 150 atmosfer veya daha yüksek basınç değerlerini gerektirmekte, bir taraftan yüksek basınç diğer taraftan tankın hafif olma gerekliliği tank tasarımı açısından zorlayıcı olmaktadır.

Gaz halinde depolama durumunda nispeten düşük olan hacimsel yoğunluğu artırmanın bir yöntemi gazın daha düşük sıcaklıkta, örneğin sıvı azot sıcaklığında veya iyice soğutulması ile (-253°C) sıvı olarak depolanmasıdır. Ancak sıvılaştırma için gerekli enerji küçümsenmeyecek düzeydedir, hidrojenden sağlanacak enerjinin yaklaşık 1/4'ü kadardır. Şekil 7.1'de hidrojenin tanklara depolanması görülmektedir (Ewald 1998).



Şekil 7.1. Hidrojenin tanklara depolanması (www.wspgroup.com 2002).

7.1.2. Nanotüplerde Depolama

Hidrojen karbon nanotüplerde de depolanabilmektedir. Karbon nanotüpler kısaca grafit tabakaların tüp şekline dönüşmüş halidir. Çapları birkaç nanometre veya 10-20 nanometre mertebesinde, boyları ise mikron civarındadır. Nanotüpler tek-duvarlı olarak üretilebileceği gibi çok-duvarlı tüplerde üretilebilmektedir. Çeşitli ilavelerle oluşturulan, örneğin alkali-ilaveli (Li-K), nanotüpler de mevcuttur.

Hidrojen, nanotüplerde iki şekilde depolanabilmektedir. Zayıf -van der Waals etkileşimi- sonucu oluşan (fiziksel) depolama ile depolanan hidrojen geri alınabilmekte ve sisteme tekrar aynı miktarda hidrojen yüklenebilmektedir. Kovalent bağların

oluşumu ile (kimyasal olarak) depolanan hidrojen ise ancak çok yüksek sıcaklıklarda geri alınabileceği için faydalı kapasite dışındadır.

Karbon-bazlı hidrojen depolayıcılar üzerine yapılan teorik çalışmalar "fullerene" orijinli bazı sistemlerde hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir. Yine bazı çalışmalar karbon nanotüplerde ağırlıkça yüzde 4 ila 14 arasında hidrojen depolamanın mümkün olduğunu göstermiştir. Meregalli ve Parrinello, anılan bu miktarların ne kadarının fiziksel ne kadarının kimyasal temelli olduğunun hesaplanmasının mümkün olmadığını bildirmişlerdir.

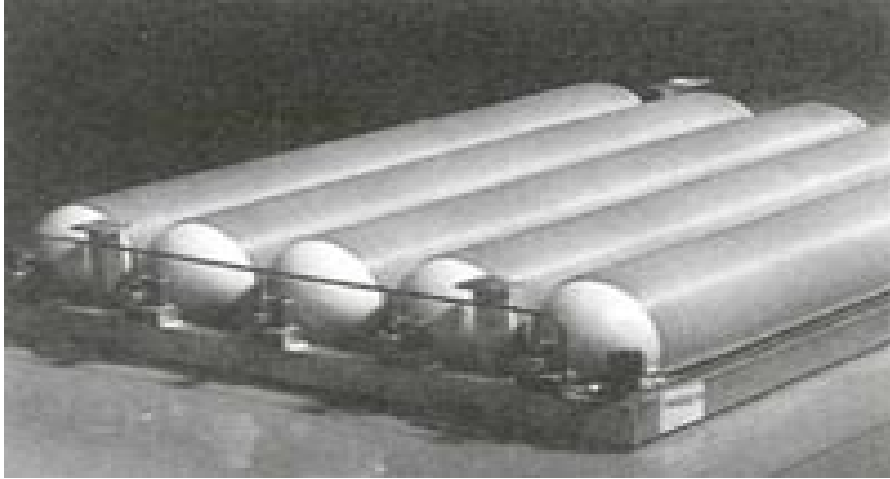
Karbon nanotüplerin hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla nanotüpün cinsine (tek duvarlı, çok duvarlı), tüplerin kapalı veya açık olmasına, tüp ölçülerine (tüp çapı ve uzunluğu v.b) ve tüp yüzeylerinin aktifliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Son 10 yılda karbon nanotüplerde hidrojen depolama konusunda yapılan çalışmalar, birbirinden çok farklı sonuçlar vermiştir. Chen ve diğerleri (1999), alkali metal-ilaveli çok duvarlı nanotüplerde, 380 °C'de ve atmosferik basınçta, ağırlıkça % 20 hidrojen depoladıklarını belirtmişler, Yang (2000) ise aynı üretim metodu ve koşullar için kuru hidrojen gazında % 2.5'lük, yaş hidrojen için % 12'lik, depolama elde etmiştir. Yang, yaptığı değerlendirme sonucunda Chen ve diğerlerinin (1999) elde ettiği yüksek kapasiteyi emilen su moleküllerine bağlamış ve gerçek kapasitenin bulunan değer altında olduğunu belirtmiştir (Yang 2000).

Çelişkili sonuçlar nedeni ile nanotüplerde depolanabilecek hidrojen miktarının güvenilir tarzda tespiti amacıyla tüm Avrupa genelinde üniversite ve araştırma enstitüleri nezdinde bir ortak program başlatılmıştır. İlk resmi sonuç Haziran 2001'de açıklanmış ve tek duvarlı tüpler için geri dönüşümlü depolama miktarı ağırlıkça yüzde 1 olarak rapor edilmiştir.

Nanotüpler konulu depolama çalışmalarında ağırlık kazanan diğer bir malzeme bor nitür (BN)dür. Bor nitürde depolama nanotüp, nanokapsül veya nanokafeslerde yapılabilmektedir. Oku ve Kuno (2003), BN'de ağırlıkça % 3 hidrojen depolamanın mümkün olabileceğini belirtmektedirler (Oku, Kuno 2003).

Wang, mekanik öğütme ile elde ettikleri nano-BN'ün hidrojen atmosferi altında yapılan öğütme sonucunda ağırlıkça % 2.6 hidrojeni depoladığını belirtmişlerdir. Buna

ilaveten, depolanan hidrojenin 300 °C civarında geri bırakıldığını tespit etmişlerdir. Bando ve diğerleri (2002), benzer çalışmada 100 bar hidrojen basıncı altında gerçekleşen depolama miktarını ağırlıkça % 2.9 olarak vermektedirler. Şekil 7.2'de tüplere depolanmış hidrojen gösterilmektedir (Wang , Orimo, Matsushima, Fujii, Majer 2002).



Şekil 7.2. Tüplere depolanmış hidrojen (www.youthforhub.com 2004).

7.1.3. Metal Hidrürlerde Depolama

Hidrojen kimyasal olarak metallerde, alaşımlarda ve arametallerde hidrür olarak depolanabilmektedir. Reaksiyon basit olarak



şeklindedir. Bu reaksiyon, basınca ve sıcaklığa bağlı olarak yön değiştirmekte ve metalin cinsine göre reaksiyon endotermik veya ekzotermik olabilmektedir. Metal hidrürler hidrojen depolamanın bir aracı olarak değerlendirilebileceği gibi, kendine özgü farklı uygulama alanları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi reaksiyonun ısısına ve reaksiyonun tersinir olma özelliğine dayalı ısıtma-soğutma (termodinamik gereç) uygulamalarıdır. Bu tür uygulamalarda "reaktör"de ısı ve sıcaklık kontrolü önem kazanmaktadır (Kaplan, Veziroğlu 2003).

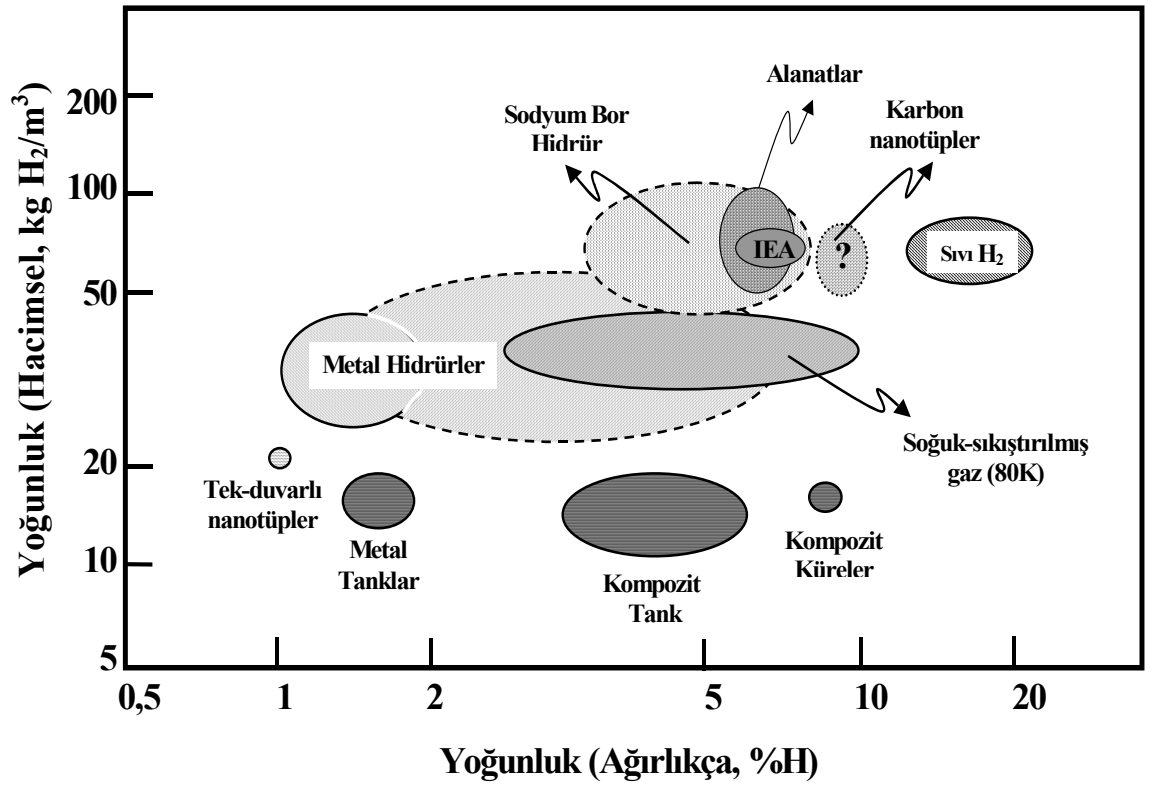
Pratik uygulamalar esas alındığında hidrojen depolamada amaçlanan özellikler belirlidir. Bu özellikler;

- 1) Olabildiğince yüksek geri dönüşümlü depolama kapasitesi
- 2) Olabildiğince düşük geri-bırakım sıcaklığı
- 3) Zehirlenmeye karşı direnç ve bağlı olarak olabildiğince yüksek tekrarlanabilir dolum sayısı

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve A.B.D. Enerji Bakanlığı otomotiv uygulamaları için hedef değerleri kapasite: $>5-6\%$, geri bırakım sıcaklığı: $<150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kullanım ömrü: >1000 dolum olarak tespit etmişlerdir

.Hidrojen depolama açısından değişik türdeki hidrürlerin değerlendirilmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir. Depolama ve geri bırakım rahatlığı açısından oluşturulan hidrürün çok kararlı olmaması temel bir özelliktir. Bu tarzda hidrojen depolayabilen farklı sistemler ana olarak AB_5 , AB , AB_2 , $\text{AB}_3+\text{A}_2\text{B}_7$ arametalleri ve Mg esaslı alaşımlardır. Yukarıdaki temel parametreler açısından verilen sistemlerin kıyaslamalı bir değerlendirmesi Douglas ve Derek (1983), tarafından verilmektedir (Douglas, Derek 1983).

AB_5 ve AB arametalleri (örneğin, sırası ile LaNi_5 ve Fe-Ti) birkaç barlık basınçta ve oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda hidrojen depolayabilmekte, özellikle AB_5 zehirlenmeye karşı iyi bir direnç göstermekle beraber, depolayabildikleri hidrojen miktarı $1-2\%$ 'yi geçememektedir. Farklı sistemlerde elde edilen hidrojen depolama kapasiteleri Çizelge 7.1'de verilmektedir. Şekil 7.3'de hidrojen depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri verilmektedir.



Şekil 7.3. Hidrojen depolanma şekilleri ve elde edilebilen hacimsel ve gravimetrik yoğunluk değerleri (Ewald 1998).

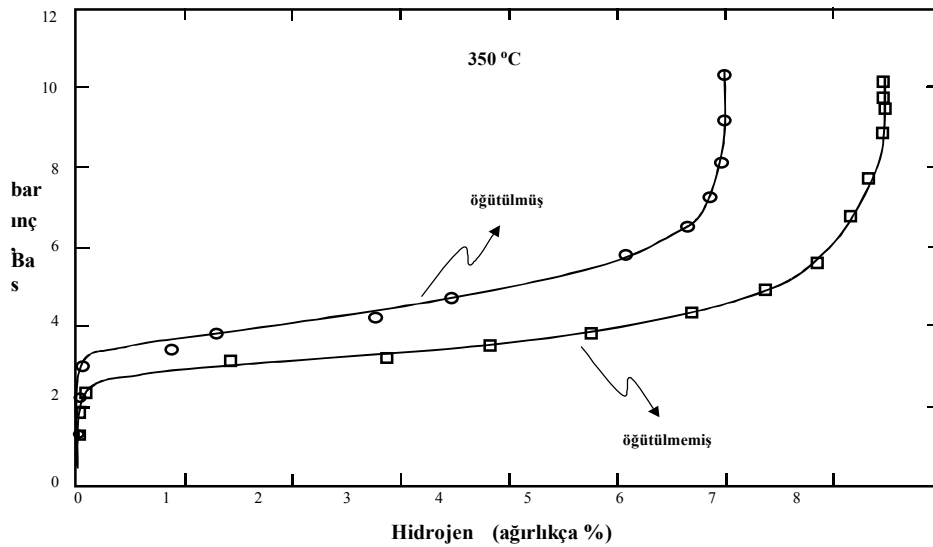
Çizelge 7.1'de görüleceği gibi söz konusu olabilecek metal-hidrür sistemleri içinde özellikle magnezyum yüksek hidrojen depolama kapasitesi (ağ.% 7.6) ve düşük yoğunluğu ile (1.74 gr/cm³, hidrür halinde 1.45 gr/cm³) ön plana çıkmaktadır. Magnezyumunun kullanımında en önemli engel ise reaksiyonun 400-450°C'de gerçekleşmesi ve reaksiyonun çok yavaş olmasıdır. Diğer bir engel ise aktivasyonun zorluğudur. Bu nedenle ilk yüklemelerde 30 bar üzeri basınç değerlerine ihtiyaç vardır.

Hidrojen depolama, depolayıcı malzemenin yüzey durumuna aşırı bağıllık göstermekte ve bu nedenle çoğu kez bir aktivasyon işlemi gerekli olmaktadır. Bu işlem sırası ile yüksek basınç ve vakum altında bir kaç hidrojen yükleme ve boşaltma işlemi şeklindedir.

Bu olumsuzluklara rağmen magnezyum yüksek kapasitesi ile son on yıldır yoğun geliştirme çalışmalarının odağı olmuştur. Kinetiği iyileştirme amacıyla başvurulan en yaygın yöntem mekanik öğütmedir. Öğütme saf olarak yapılabileceği gibi metal (V, Ti, Ni, Cu, Fe gibi), metal oksit (CuO, Al₂O₃, V₂O₅ gibi), arametal (LaNi₅, FeTi gibi)

ilaveler ile de yapılabilmekte ve bu şekilde katkılı öğütme daha olumlu sonuç vermektedir.

Güvendiren ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada katkı maddeleri ile yapılan öğütme sonucunda magnezyumda elde edilen basınç-kompozisyon izotermi Şekil 7.4'te verilmektedir. Yine aynı sistemde değişik katkı maddelerinin reaksiyon kinetiğinde oluşturduğu iyileşme emilim için Şekil 7.5'te gösterilmektedir. Görüleceği üzere %5'lik grafit ilavesi ile öğütülen magnezyumda %6 düzeyinde bir geri dönüşümlü depolama ve pratik uygulamalar için yeterli hızlilikta bir kinetik elde edilmiştir. Ancak sıcaklık 350-400°C ile belirlenen hedef değerlerin çok üzerindedir (Güvendiren, Baybörü, Öztürk 2002).



Şekil 7.4. Magnezyumda basınç kompozisyon eşsıcaklık diyagramı ve öğütmenin diyagrama etkisi (Güvendiren, Baybörü, Öztürk 2002).

Benzer çalışmalar magnezyumda bir miktar kapasite düşüklüğü ile 260 °C'lik sıcaklıklarda hızlı bir kinetiğin mümkün olabileceğini göstermektedir. Halen magnezyum esaslı sistemlerde %6-7 düzeyinde kapasite ile hedeflenen sıcaklıklara erişme çalışmaları yoğunlukla sürdürülmektedir.

1980'li yıllardan itibaren sürdürülmekte olan ince film esaslı çalışmalar depolayıcı malzemelerin ince film olarak üretilmesi durumunda sıcaklık ve basınç değerlerinin

daha düşük olduğunu göstermektedir. İnce filmlerde hidrojen depolama Jain ve diğerleri (1988) tarafından ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir (Jain, Vijay, Malhotra, Uppadhyay 1988).

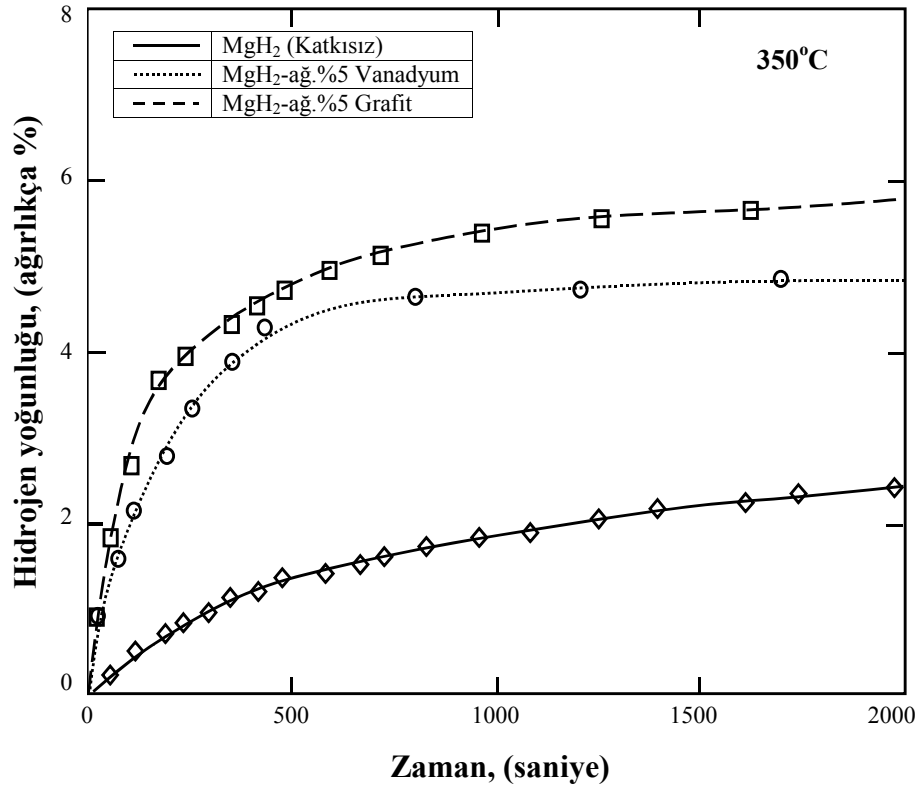
7.1.4. Alanatlarda Depolama

Özellikle son 10 yıldır yüksek depolama kapasiteleri nedeniyle alüminyum ve bor içeren kompleks hidrürler yoğun olarak çalışılmaktadır. Bor içeren kompleks hidrürler sıvı koşullarda kullanılması nedeni ile aşağıda ayrıca değerlendirilecektir.

Alanatlarda hidrojen depolama yukarıda belirtilen metal hidrürlerde olduğu gibi toz esaslı olarak yapılmaktadır. Çalışmalar ağırlıklı olarak sodyum alüminyum hidrür üzerinde yoğunlaşmakla beraber $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ gibi daha kompleks alanatları konu alan çalışmalarda mevcuttur. Sodyum alanatta ağırlıkça toplam % 7.4 hidrojen depolanabilmekte, ancak oluşan hidrürden hidrojenin alınması normal koşullarda Tablo 7.2' de görüleceği gibi birkaç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada serbest kalan hidrojen 185°C gibi düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmekte ancak burada geri dönüşüm kapasitesi % 3.7 düzeyinde kalmaktadır. Sodyum hidrürün ayrılması esaslı son aşama ise yüksek sıcaklıklar gerektirmekte ve pratikte kullanım dışı olarak değerlendirilmektedir. Bu koşullarda sodyum alanatlarda elde edilebilecek en yüksek kapasite ağırlıkça % 5.55 düzeyinde kalmaktadır (Meisner, Tibbetts, Pinkerton , Olk 2002).

Tablo 7.2. NaAlH_4 'ün hidrojen geri bırakım reaksiyonları (Meisner, Tibbetts, Pinkerton , Olk 2002).

No	Reaksiyon	Kapasite(ağ.%)	Sıcaklık($^\circ\text{C}$)
1	$3\text{NaAlH}_4 = \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$	3,7	185
2	$\text{Na}_3\text{AlH}_6 = 3\text{NaH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$	1,85	260
3	$\text{NaH} = \text{Na} + 1/2\text{H}_2$	1,85	>425

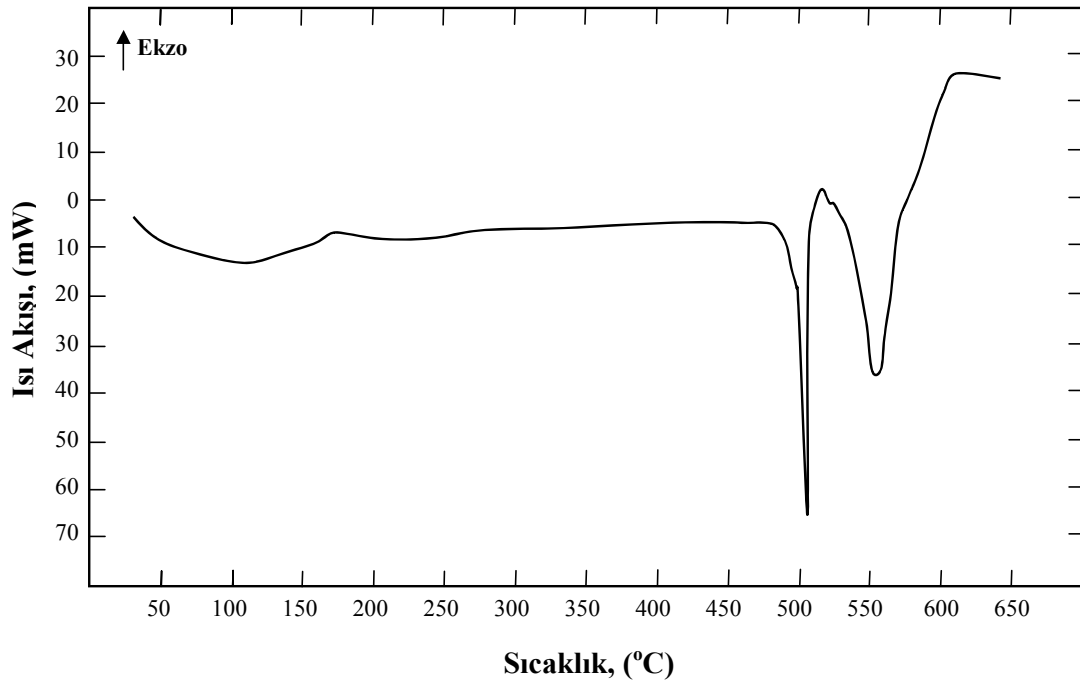


Şekil 7.5. Magnezyum, magnezyum-vanadyum ve magnezyum-grafit sisteminde hidrojen emilim hızları (Güvendiren, Baybörü, Öztürk 2002).

Sodyum alanatlar ile son yıllarda yapılan çalışmalar; alanatların sentezlenmesi, 1. ve 2. reaksiyonlar esas alınarak (Çizelge 7.2) geri dönüşümlü depolamanın sağlanması, reaksiyon hızlarının artırılması odaklı olarak sürdürülmektedir (Sandrock ve diğerleri, 2002). Özellikle son birkaç yıldır yürütülen çalışmalarda sodyum alanatın karbon, Ti, TiCl₃ gibi ilavelerle mekanik öğütülmesi ve bu şekilde reaksiyonun hızlandırılması hedeflenmiştir. Örneğin Zaluska, sodyum alanatı karbon ile mekanik olarak öğüterek, 80-140 °C aralığında ağırlıkça % 2.5-3 hidrojeni dönüşümlü olarak depolayabilmişlerdir. 150-180 °C aralığında ise geri dönüşümlü olarak depolanabilecek hidrojen miktarı % 4.5-5 olarak bulunmuştur. Bu çalışmada sodyum alanat hidrojenin emilimi için 80-90 barlık bir basınç düzeyi gerektirmektedir. Mg için bu değer sadece 3-5 bardan ibarettir. Mekanik öğütme ile reaksiyonun kinetiği iyileşmiş olmakla beraber süreler metal hidrüllere oranla daha uzundur (Zaluska, Zaluski 2000).

7.1.5. Bor Esaslı Depolama

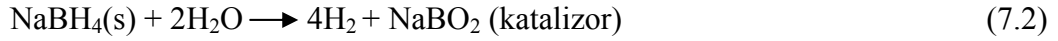
Bor esaslı sistemler ana olarak sodyum bor hidrürü esas almaktadır. NaBH_4 , katı halde ağırlıkça %10,5 hidrojen içermektedir. Sodyum bor hidrürün kalorimetrik analiz eğrisi Şekil 7.6'da verilmektedir. Görüleceği üzere hidrür yaklaşık 500 °C kadar kararlılığını muhafaza etmektedir. Alanatlarda olduğu gibi sodyum bor hidrür karbon ile öğütülmüş ancak reaksiyon sıcaklığında belirgin bir düşme görülmemiştir. Mg ilavesi ile yapılan öğütmede sadece Mg'nin beklenen sıcaklıklarda hidrojen depoladığı, bor esaslı bileşenin ise reaksiyona girmediği tespit edilmiştir (Güvendiren, Akdeniz, Öztürk 2003).



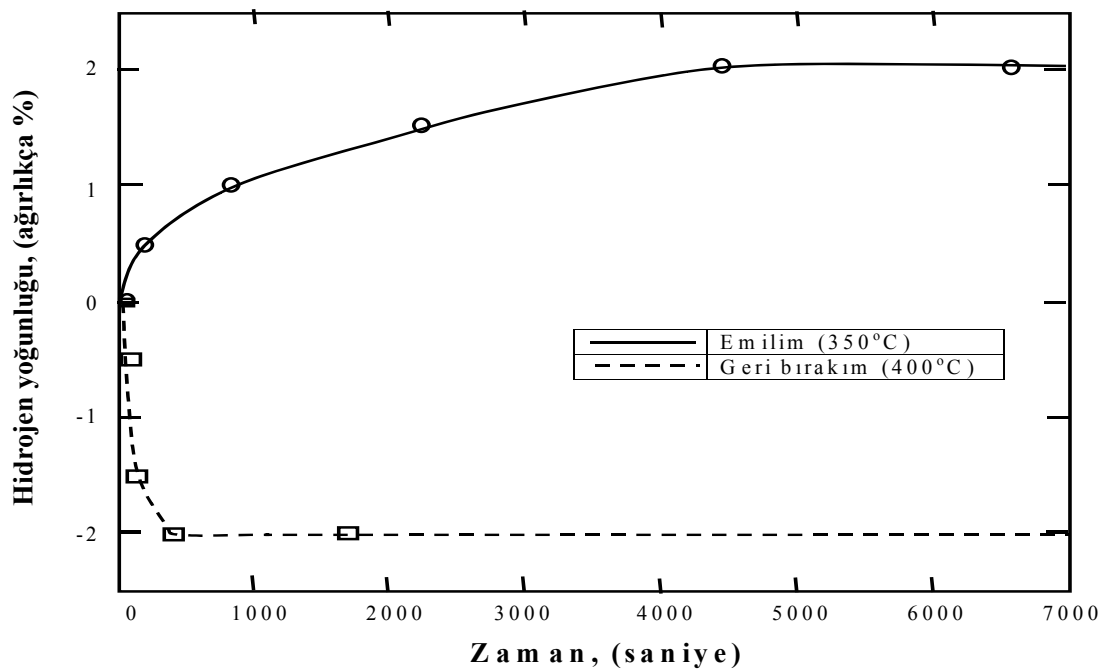
Şekil 7.6. Sodyum bor hidrürün ısıl analizi.

Şekil 7.6'da NaBH_4 ' de ayrışmanın 500 °C ve üstü sıcaklıklarda gerçekleştiğinin gösterimi verilmektedir (Güvendiren, Akdeniz, Öztürk 2003).

Literatürdeki sodyum bor hidrür konulu çalışmalar alanatlar ve yukarıda değinilen katı haldeki çalışmalardan farklı olarak sıvı halde kullanımı esas almaktadır. Çözelti halinde, sodyum bor hidrür, aşağıdaki reaksiyona göre;



hidrojenini vermekte ve sodyum metaborata dönüşmektedir. Görüleceği üzere reaksiyon sonucu açığa çıkan hidrojen miktarı hidrür şeklinde bağlı olan hidrojenin iki katıdır. NaBH_4 'de mevcuda eşit miktarda hidrojen suyun parçalanması ile açığa çıkmaktadır. (7.2)'de verilen reaksiyon ekzotermiktir. Bunun bir sonucu sistemden elde edilen hidrojenin nemli olmasıdır. Şekil 7.7'de NaBH_4 - %50 MgH_2 sisteminde hidrojen emilim ve geri bırakım kinetiği gösterilmiştir (Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Kelly, Petillo, Binder 2000).

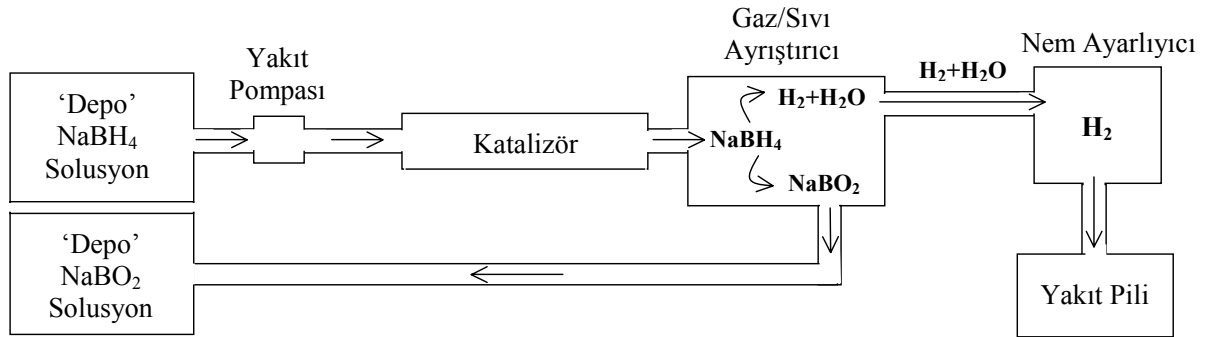


Şekil 7.7. NaBH_4 - %50 MgH_2 Sisteminde Hidrojen Emilim ve Geri Bırakım Kinetiğinin Zamana Göre Değişimi (Güvendiren, Akdeniz, Öztürk 2003).

Amendola ve diğerleri, 2000, tarafından otomotiv uygulamaları için önerilen yakıt pili esaslı sistem, şematik olarak Şekil 7.8'de verilmektedir. Görüleceği üzere denklem (7.2)' de verilen reaksiyon uygun bir katalizör kullanımı halinde gerçekleşmektedir. Amendola ve diğerleri 2000, bu reaksiyonunun gerçekleşmesinde solusyonun pH değerinin belirleyici özelliğe sahip olduğunu, solusyonun nispeten asidik olması durumunda reaksiyonun çok düşük miktarlarda katalizörsüz de gerçekleştiğini, fakat bazik solusyonlarda gaz çıkışı için katalizör kullanımının şart olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle NaBH_4 'lü sıvı sistemlerde gerek çözeltinin raf ömrünü uzatmak ve gerekse

hidrojen çıkışını kontrol altına alabilmek amacıyla solusyona bazikleştirici -tipik olarak NaOH ilavesi- cazip olmaktadır.

Amendola ve diğerlerine göre H_2O ve NaOH ilavesi ile sodyum bor hidrürün sıvı içerisindeki miktarı ağırlıkça %20-35 arasında olabilmekte, bu da sistemde gene ağırlıkça % 4.4-7.7 arasında hidrojenin depolanmasına olanak vermektedir. Burada oluşan bir sınırlayıcı, reaksiyon sırasında oluşan sodyum metaboratın çökmesidir. Çökme durumunda $NaBO_2$, katalizör aktif yüzeyini kapatabilmekte, ve bu da reaksiyonda kontrolün yitirilmesine neden olmaktadır. (Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Kelly, Petillo, Binder 2000).



Şekil 7.8. Otomotiv ve Benzer Uygulamalar İçin Sıvı Esaslı Sodyum Bor Hidrür Sisteminde Akış Diyagramı (Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Kelly, Petillo, Binder 2000).

Sodyum bor hidrürde hidrojen depolamanın en önemli üstünlüğü depolanan hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve geri alımın katalizör yardımı ile kolaylıkla kontrol edilebilmesidir. Nitekim sıvı halde çözelti alevle temas halinde bile güvenli olmakta, ancak katalizörün çözeltiyle teması durumunda hidrojen çıkışı sağlanmaktadır.

NaBH₄ konusundaki çalışmalar ağırlıklı olarak; hidrürün üretimini, sisteme uygun katalizörün geliştirilmesini ve reaksiyon sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar NaBH₄'e dönüştürülmesini içermektedir.

NaBH₄'ün üretimi Schlensinger ve diğerleri (1953), Schubert ve diğerleri (1963) tarafınan incelenmiştir. İkinci çalışmada susuz boraks, kuartz ve sodyum hidrojen gazı ile 450-500°C reaksiyona sokulmuştur. Li ve Diğerleri 2002, yaptıkları bir çalışmada

susuz boraksı MgH_2 ve değişik sodyum bileşikleri ile oda sıcaklığında mekanik olarak öğütterek $NaBH_4$ elde etmişlerdir.

Amendola ve diğerleri, değişik katalizörleri ele alan çalışmalarında mevcut alternatifler içerisinde tuzların en iyi sonucu verdiğini ve bu tuzların tekrar kullanılmasının mümkün olduğunu belirtmektedirler.

Sodyum bor hidrürün hidrojen amaçlı kullanımında en önemli darboğaz, oluşan metaboratın tekrar $NaBH_4$ dönüştürülmesidir. Kojima ve Haga 2003, sodyum metaborattan MgH_2 veya Mg_2Si ile 350-750°C aralığında yüksek hidrojen basıncı (1-70 bar) altında 2-4 saatte $NaBH_4$ 'ün elde edildiğini belirtmektedir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan MgO ve benzeri diğer ürünlerin ayrıştırılarak saf $NaBH_4$ ' ün elde edilmesi mümkün olabilmektedir.

$NaBH_4$ 'ün hidrojen depolamada yaygın tarzda kullanılabilmesi için geri dönüşümün nispeten basit ve ekonomik (tercihen ayrıştırma gerektirmeyen) yöntemlerle gerçekleştirilmesi büyük önem taşımaktadır (Amendola, Sharp-Goldman, Janjua, Kelly, Petillo, Binder 2000).

7.2. Hidrojenin Taşınması

Hidrojen gazı, doğal gaz veya hava gazına benzer olarak borular aracılığıyla her yere kolaylıkla ve güvenli olarak taşınabilmektedir. Doğal gaz için kurulan yer altı boru dağıtım ağının ileride çok az bir değişikle hidrojen içinde kullanılması olanaklıdır. Boru hatları dışında hidrojen, basınçlı gaz olarak veya sıvılaştırarak tüplere konup tankerlerle taşınabilir. Çift çeperli yalıtılmış 25m³ hacmindeki tanklara konulan sıvılaştırmış hidrojen, karayolu ile yine benzer şekilde 130m³ hacminde tanklara konulan sıvı hidrojen ise demiryolu ile taşınabilmektedir.

Hidrojenin boru ile taşınmasına, Texas da petrol endüstrisi tarafından kullanılmakta olan ve 80 km uzunluğuna sahip boru şebekesi ile Almanya da Ruhr havzasında 1938 yılında işletmeye açılan ve bu gün 15 atmosfer basınç altında hidrojen taşımaya devam eden 204km'lik boru hatları örnek olarak gösterilebilir (www.youthforhub.com 2004).

7.3. Hidrojen Taşınırken Enerji Kaybı

Günümüzde petrol tankerlerinden sızan veya kaza sonucu her yıl denizlere saçılan binlerce ton ham petrol, bilindiği üzere telafisi çok zor, hatta olanaksız olan büyük zararlara yol açmaktadır. Elektrik enerjisi taşıma ve dağıtım hatlarında ise, yine büyük enerji kayıpları vardır. Ülkemizde elektrik enerjisinin taşınması sırasında kaybolan enerji miktarının Keban Barajının bir yılda ürettiği elektrikten neredeyse 1.5 kat fazla olduğu hesaplanmıştır. Kömür çıkartılması ve dağıtılması oldukça yüksek maliyet gerektiren bir işlemdir. Doğal gaz ve petrol yataklarının belirli bölgelerde bulunmasından dolayı, bu yakıtların kullanılacak yere boru hatları ile taşınması için çok uzun, bazen birkaç ülkeyi kapsayan binlerce kilometrelik boru hatları, dolayısıyla yatırım maliyeti getirmektedir. Hidrojen ise her yerde bölgesel olarak üretilebildiği için çok uzun boru hatlarına gerek yoktur (www.youthforhub.com 2004).

7.4. Hidrojen Kullanımında Güvenlik

Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik donanımı ve prosedürü gerektirse de onlardan daha fazla tehlikeli değildir. Dünyada hidrojen zaten petrol ve kimya endüstrisinde veya başka yerlerde güvenle kullanılmaktadır. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır (Dinçer 2002).

Hidrojenin fiziksel özelliklerinden dolayı güvenlik karakteri diğer yakıtlardan oldukça farklıdır. Hidrojen düşük yoğunluklu olduğundan bir kaçak anında yer seviyesinde birikinti halinde kalmayarak atmosferde yükselir ve dağılır. Bu durumda iyi havalandırma uygulanarak güvenlik artırılabilir. Düşük yoğunluklu olması demek aynı zamanda belirli bir hacimde patlayan diğer yakıtlardan daha az enerji verecek demektir. Ayrıca hidrojen diğer yakıtlardan daha hızlı yayılır, böylece tehlike seviyesi de azalmış olur. Hidrojen gazolin, propan veya doğal gazdan daha hafiftir (Barbir 2003).

Gazolin veya doğal gaz ile karşılaştırıldığında hidrojenin patlama yapması için havada daha yüksek derişimde bulunması gerekir. Patlama için yakıt/hava oranı hidrojen için %13-18'dir ve bu oran doğal gazın sahip olduğu orandan 2 kat, gazolinin sahip olduğundan 12 kat büyüktür. Yakıtlar içerisinde hidrojen birim depolanan enerji başına en düşük patlama enerjisine sahiptir. Belirli bir hacimdeki hidrojen aynı hacimdeki gazolin buharından 22 kat daha az patlama enerjisine sahiptir (Barbir 2003).

Hidrojenin yanması için havada hacimce %4-%75 arasında olması gerekir. Bu aralık diğer yakıtlarda düşüktür. Örneğin doğal gaz için %5,3-15, propan için %2,1-10 ve gazolin için %1-7,8'dir. Herhangi bir kaçak anında hidrojenin en düşük tutuşma sınırı gazolininkinden 4 kat, propaninkinden 1,9 kat ve doğal gazinkinden de çok az büyüktür. Böylece hidrojenin geniş bir derişim aralığında düşük tutuşma sıcaklığı ve tutuşturuculuğu özellikle garaj gibi kapalı mekanlarda yangın tehlikesini azaltır. Hidrojen temiz ve kokusuz olduğu için sızıntısı gazolin veya diğer yakıtlara göre daha az fark edilecektir. Hatta yanan hidrojenin alevi görülmez. Ancak sızıntı belirleme teknikleri vardır ve öncelikle de araştırılmaktadır. Ayrıca doğal gaza uygulandığı gibi kokulu bir maddenin veya renklendiricinin veya her ikisinin hidrojene eklenmesi yapılabilir. Ancak yapılacak herhangi bir ekleme saf hidrojenin çevresel açıdan temizliğini bozar (Ün 2003).

8. HİDROJENİN TAŞITLARDA KULLANIMI

Hidrojen yakıtlı motorlar güç üretim yöntemi bakımından 2 kategoriye ayrılabilir.

- Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlar
- Hidrojen Yakıt Pilli Motorlar

8.1. Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlar

Hidrojen, aynen klasik içten yanmalı motorlarda kullanılan; benzin, dizel yakıtı, LPG, doğalgaz ve kerosen gibi içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilir. Yakıt içerisindeki kimyasal bağ enerjisi yanma sonrası ısıya ve buradan da mekanik enerjiye dönüştürülmektedir.

Hidrojenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığının yüksek oluşu (1 Atm basınçta 847-867 K) ve oktan sayısının yüksekliği hidrojenin dizel motorlardan çok, karbüratörlü otto motorlarda daha uygun bir yakıt olacağını göstermektedir (Görgülü 1994).

Hidrojen yakıtlı motorlarda, fosil yakıtlarda görülen buhar tıkaçı, soğuk yüzeylerde yoğunlaşma, yeterince buharlaşmama, zayıf karışım gibi sorunlar yoktur. Yüksek alev hızına, geniş alev cephesine ve yüksek detenasyon sıcaklığına sahip olup, kontrolsüz yanmaya karşı dayanıklıdır. Sahip olduğu bu yüksek alev hızı, otto motorlarda ideale yakın bir yanma ve ısı veriminde artışlar sağlar. Ayrıca düşük alev parlaklığı ile yanıyor olması radyasyon yoluyla gerçekleşen ısı transferi miktarını da azaltmaktadır. Hidrojen yakıtlı motorun ısı verimi benzin motorununkine oldukça yakındır. Hatta sıkıştırılma oranının artırılması ve fakir karışım sağlanmasıyla ısı verim %25'lik bir artış sağlanabildiği tespit edilmiştir (Görgülü 1994).

Hidrojen-hava karışımını ateşlemek için gerekli enerji miktarı da diğer yakıtlara oranla çok düşüktür ve bu da tutuşma garantisini sağlayarak özellikle benzinli motorlarda bir avantaj oluşturmaktadır. Yanma sonunda fosil yakıtlarda söz konusu olan CO_x , CO_2 , C_nH_m , NO_x vb. zehirli ve zararlı atıklardan yalnızca NO_x 'in oluşturduğu motorlarda bu emisyon miktarı da karışım oranının ayarlanmasıyla azaltılabilmektedir. Hidrojenin yanması sonucu partikül madde oluşmadığından bujilerde kirlenmez. Dolayısıyla hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorlarda yalnızca NO_x ve su oluşmaktadır.

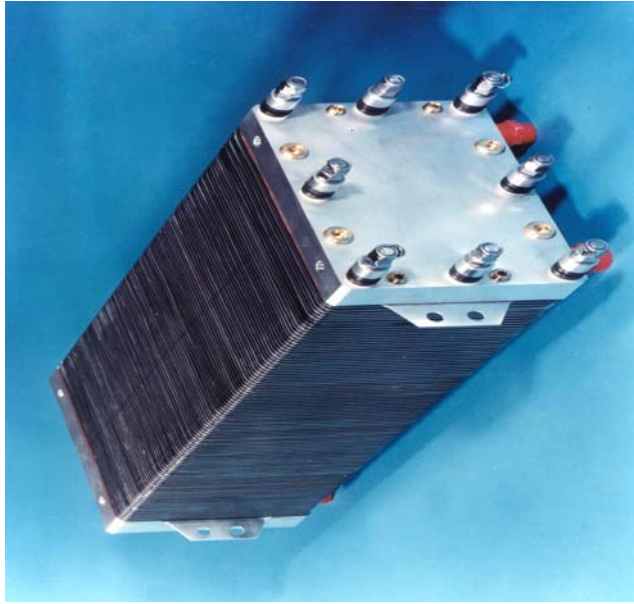
Bu da, günümüz fosil yakıtlarının önemli bir dezavantajı olan O₃ tabakası, ekolojik dengeye zararlı emisyon salınımının yok denecek kadar az olmasını sağlayarak, çevreye uyumluluğunu da göstermektedir. Genellikle NO_x hava fazlalık katsayısı ve karışımın yerel sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden zengin (hava fazlalık katsayısı $\lambda < 0,9$) ve fakir (hava fazlalık katsayısı $\lambda > 1,7$) karışımlarda NO_x oluşumu önemli ölçüde azalacaktır (Dipioğlu 1998).

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasıyla, birlikte bir takım problemlerde oluşmaktadır. Bunlardan en önemlileri; geri tutuşma ve erken ateşlemedir. Yanma odasına gönderilen hava-yakıt karışımının silindire girmeden önce tutuşması sonucu, motor emme manifoldu içinde geriye doğru alev tutuşması meydana gelmektedir. Bu ise emme sisteminde yer alan elemanları tahrip etmekte ve bu da emniyet sorunları doğurmaktadır. Motorun yüksek yükte çalışması durumunda; yanma odasındaki sıcak noktalar karışımın erken ateşlemesine sebep olur. Hidrojenin düşük tutuşma enerjisine sahip olması erken ateşlemeye yol açabilmektedir. Buna; yanma odasındaki sıcak noktalar, supap bindirmesinde sıcak egzoz gazları, motor yağından gelen sıcak partiküller yol açabilmektedir. Bunun önlenmesi için yanma odasının sıcaklığı düşürülmesi yoluna gidilir ki bu amaçla; karışımın bir miktar fakirleşmesi, egzoz gazları resirkülasyonu (EGR), sıvı hidrojen kullanımı (düşük sıcaklıkta olması nedeniyle) gibi çeşitli yöntemlere başvurulmaktadır. Ancak erken ateşlemeyi önlemeyi öngören bu tedbirler, verimde bu motorun düzenli çalışmasında bir takım olumsuzlukları da beraberinde getirecektir (Dipioğlu 1998).

8.2.Yakıt Pili ve Tarihçesi

Yakıt pili (yakıt hücresi), enerji üretiminde kullanılan verimli, sessiz, çevre ile uyumlu ve elektrokimyasal prensipte yakıt enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güç üretim elemanıdır. Şekil 8.1' de bir yakıt pilinin resmi görülmektedir.

İlk yakıt hücresi 1839 yılında Sir William Grove tarafından tasarlanmıştır. Grove önce seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır.



Şekil 8.1. Yakıt Pili (Yakıt Hücresi) (www.pemeas.com/Images 2004).

İlk yakıt hücresi 1839 yılında Sir William Grove tarafından tasarlanmıştır. Grove önce seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Yaptığı çalışmalarla suyun elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark eden Grove, böylece tesadüfi olarak büyük bir buluş gerçekleştirmiştir. Sonraki yıllarda ise önceki çalışmasında kullandığı sistemin bir dizisini seri bağlayarak daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır (Temelci 2000).

Friedrich Willhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pilinin çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini artmıştır. Kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi başarmıştır. 1900 yılında Emil Baur, bir diğer bilim adamı Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolitle çalışan bir yakıt hücresi projesinin başarıya ulaşmasını sağlamıştır. Bu konudaki en önemli çalışma Thomas Bacon tarafından alkalın yakıt pilleri üzerinde yapılan çalışmalardır. Bu çalışmanın önemini anlayan Pratt ve Whitney şirketi bu projeye lisans vererek, NASA'da kullanılmasını sağlamıştır. 1950'li yıllarda uzay çalışmaları yarışıyla yakıt pillerine ilgi artmıştır. 1958'de ise NASA, hidrojen-oksijen pilini uzay çalışmalarında kullanmaya başlamıştır. Petrol krizi sonrasında ise

hidrojen ve hidrojenli yakıt pilleri daha da önem kazanmıştır (Çetinkaya, Karaosmanoğlu 2003).

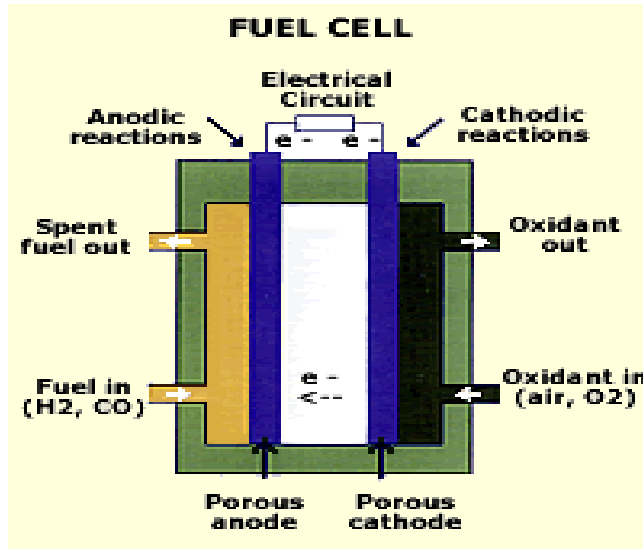
8.3.Yakıt Pili Çalışma Prensibi

Yakıt pilinde gaz yakıtlardaki kimyasal enerji, düşük enerji minimum hareket içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir prensiple temel olarak elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülür. Yakıt pili, yakıt (direkt kullanımda; hidrojen, dolaylı kullanımda ise; doğalgaz, LPG, metanol vb.) ve oksitleyicinin (hava veya oksijen) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik ve ısı formunda enerjiye çeviren güç üretim cihazıdır (Temelci 2000),

Yakıt pilleri düşük gürültü seviyesinde az kirlenici açığa çıkararak yüksek verimle çalışabilmektedirler. Direkt hidrojen kullanımında tek yan ürünleri saf sudur. Termik makinelerde, Carnot çevrimine göre verim $\eta_c = 1 - T/T_o$ 'dır. Yani işlem sıcaklığı (T_o), arttıkça verim artmaktadır. Fakat bu sıcaklık, malzeme dayanım limitleri ile sınırlanmıştır. Yakıt pilinde ise bu sınırlama söz konusu değildir. Yakıt pili genel verimi $\eta_{fc} = \Delta G / \Delta H$ şeklinde ifade edilir ki bu da Gibbs serbest enerjisinin yakıt ısıl değerine oranı şeklindedir (Temelci 2000).

Temel olarak bir yakıt pili, anot, katot ve elektrolit kısımlarından oluşur. Ayrıca reaksiyonu hızlandırmak için yakıt pili tipine göre farklı katalizörler kullanılır.

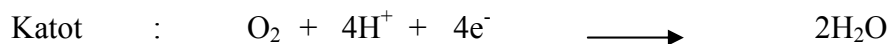
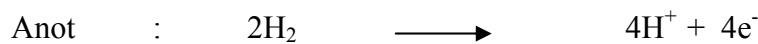
Sistemde; anoda gönderilen yakıttan ayrılan elektronlar, bir dış devre üzerinde yoluna (katoda doğru) devam ederken, iyonlar (elektronları ayrılan yakıt) elektrolit üzerinden katoda doğru hareket eder ve burada anottan gelen elektronlar ve hava ile reaksiyona girer ve devre tamamlanır. Böylelikle dış devreden dolaştırılan elektronların bulunduğu akım kolunda elektrik akımı oluşturur. Yakıt pilinin tipine göre sistemde, farklı katalizör malzemelerde kullanılır. Örneğin, taşıt uygulamalarında tercih edilen PEM (ilerde açıklanacak) yakıt pilinde elektrolitin her iki yüzeyinde de preslenmiş olarak genellikle Platinyum malzemedeki katalizör kullanılır. Şekil 8.2' de bir yakıt pili ve bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 8.2. Şematik Yakıt Pili (Fuelcell) (www.max-power.com/ fuelcell 2004).

Yakıt pilinde tek bir hücre gerilimi 1 volttan daha az olduğundan, gerekli elektrik enerjisini üretmek için birden fazla yakıt hücresini seri bağlayarak kullanmak gereklidir. Bu hücrelerin arasına iki kutuplu levhalar yerleştirilmelidir. Bu levhalar, elektrotlara gazın sağlaması ve hücrelerin elektriksel olarak bağlanmasını sağlarlar. Sandviç şeklindeki bu hücre ve levha grubuna “Yakıt hücresi grubu” adı verilir (Temelci 2000).

Bu elektrokimyasal işlemde çıkan yarı ürün sadece su ve ısıdır (Yakıt olarak hidrojen kullanılması halinde). Bu sistemi, pilden ayıran en önemli fark ise, güç üretimi için şarja gereksinimi olmaması ve yakıt sağlandıkça güç üretiminin devam ediyor olmasıdır. Yakıt pilinde gerçekleşen reaksiyonlar (örnek; PEM yakıt pili);



Reaksiyon sıcaklığının sabit tutulabilmesi için bu kümenin içine birkaç tane soğutucu levha yerleştirilir. Hücrelere gaz temini ve su çıkışı her hücre için ayrı olabileceği gibi kümenin sonundaki levhalardan da sağlanabilir.

Teorik olarak yakıt hücreleri, okside olabilen tüm akışkanları dönüştürebilirler. Pratikte ise hidrojen ve hidrokarbon yakıtlar arasında farklar meydana gelmektedir. Bütün yakıt hücresi çeşitleri, yukarıda anlatılan yöntemlerle hidrojeni dönüştürebilirler. Fakat hidrokarbonların kullanılmasında, dönüşüm için ya çok büyük katalizör yüzeyi ya da çok yüksek sıcaklık gerektiren oksidasyon problemleri vardır. Bu nedenle hidrokarbon yakıtlar, yakıt hücresinde önce su buharıyla reforme edilerek hidrojenin üretilmesiyle, yani dolaylı yoldan kullanılabilir. Bu nedenle hidrokarbon yakıt kullanılan yakıt pillerinin verimi direkt hidrojen kullanılan yakıt pillerine göre daha düşüktür. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları da özetlenecek olursa :

Avantajları : Yüksek verim, yüksek güç yoğunluğu, modülerlik, geniş yakıt yelpazesi, düşük emisyon, yüksek güvenilirlik, kolay kurulum, hızlı enerji dönüşümü.

Dezavantajları : Yüksek maliyet, özellikle taşıt uygulamaları için avantajlar taşıyan hidrojenin mevcut ağına kurulu olmaması (Temelci 2000).

8.4. Yakıt Pili Tipleri

Yakıt pilleri genellikle çalışma sıcaklığına göre düşük, orta ve yüksek sıcaklık yakıt hücreleri olarak sınıflandırılabilirler. Esas olarak ise kullanılan elektrolite göre sınıflandırılırlar. Buna göre üzerinde çalışılan başlıca yakıt pili tipleri şunlardır:

- Alkalin Yakıt Pili (Alkaline Fuel Cell – AFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)
- Katı Oksitli Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)
- Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC)
- Direkt Metanol Yakıt Pili (Direct Methanol Fuel Cells – DMFC)

- Regenerative Yakıt Pili (Regenerative Fuel Cell – RFC)

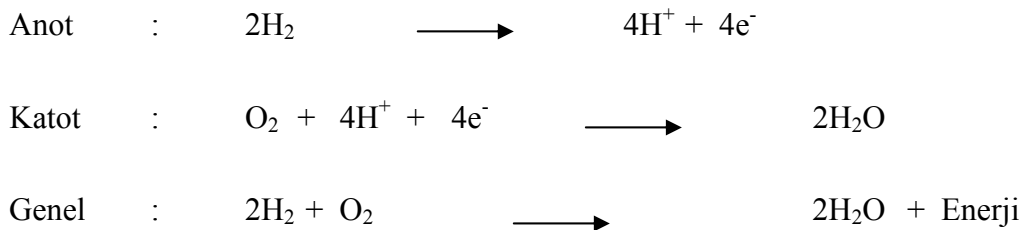
Günümüzde özellikle yakıt pilinin taşıtlarda uygulamasında Proton geçirgen membran yakıt pili (PEM) kullanılmakta olduğundan bu tip üzerinde durulacaktır (Oral, Çelik 2005).

8.5. PEM Yakıt Pili

Bu yakıt pili tipi 1950’li yıllarda General Elektrik tarafından bulundu ve ilk olarak NASA’nın Uzay Gemisi Projesinde kullanıldı.

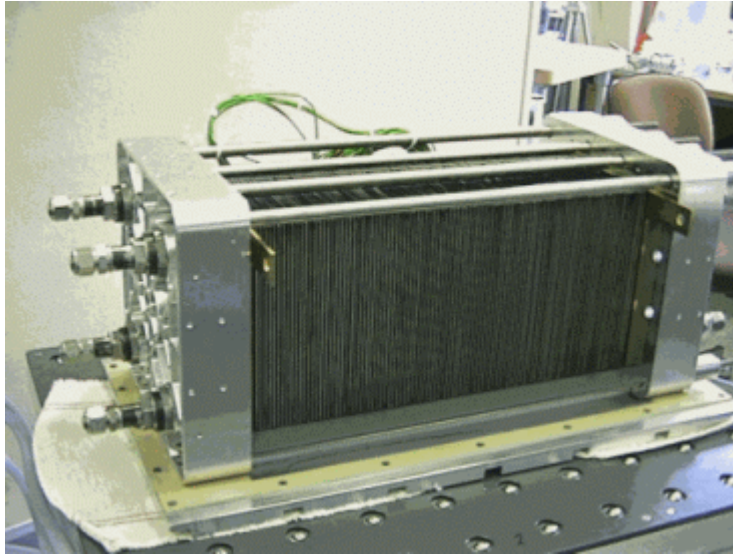
Polimer elektrolit membran ya da proton geçirgen membran olarak adlandırılan PEM yakıt hücresinin elektrolit kısmı kalınlığı 50 µm seviyesinde katı polimer membran zardan meydana gelir. Bu zarın özelliği; protonlara karşı geçirgen, elektronlara ise geçirgen olmamasıdır. Elektrotlar ise karbondan imal edilmektedir.

PEM yakıt pilindeki reaksiyon;



Çalışma sıcaklığı 80 °C civarındadır ve bu sıcaklık seviyesinde reaksiyon hızının yavaş oluşu katalizör kullanımını gerektirir. Bu amaçla da her iki elektrotta da preslenmiş olarak Platinyum kullanılır. Elektrolit ve elektrotlardan oluşan kısma “Membran Grubu” denir ve bu, iki akış plakası arasında yer alır. Bu plakalar yakıt kanallarını ihtiva eder ve elektronların membran grubu dışına iletimini sağlar. Her bir hücrede oluşan gerilim 0,7 volt seviyesinde olup yüksek gerilimlere ulaşabilmek için hücreler seri olarak bağlanarak; yakıt hücresi (yakıt pili) grubu oluşturulur.

PEM yakıt pilleri düşük sıcaklık seviyesinde çalışma, çabuk cevap hızı, yüksek güç yoğunluğu ve kompakt yapı gibi avantajlara sahiptir. Verimleri ise % 40-50 aralığındadır. Şekil 8.3’ de PEM yakıt pili görülmektedir (Oral, Çelik 2005).



Şekil 8.3. PEM Yakıt Pili (www.vtt.fi/pro/pro2/ 2004).

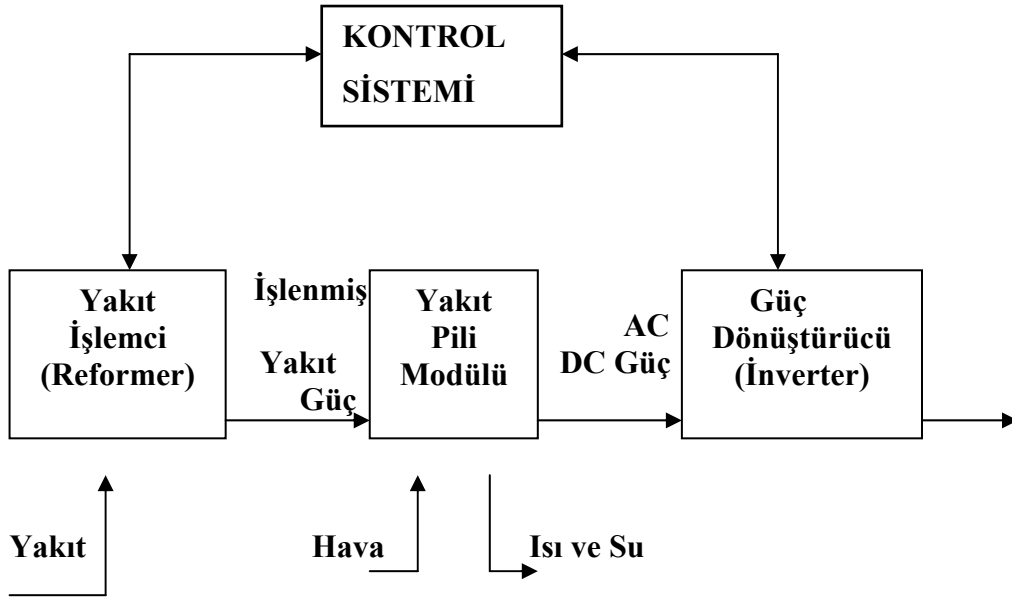
Tablo 8.1' de ise yakıt pili çeşitleri ve özellikleri verilmektedir. Burada yakıt pillerine ait elektrolit, elektrolitteki taşıyıcı, hücre malzemesi, güç yoğunluğu, yakıt türleri, sıcaklık seviyeleri, verimler ve uygulama alanları özetlenmektedir.

Tablo 8.1. Yakıt Pili Çeşitleri ve Özellikleri (www.eie.gov.tr 2004).

	Fosforik Asit Yakıt Pili	Katı Oksit Yakıt Pili	Erimiş Karbonat Yakıt Pili	Polimer Elektrolit Yakıt Pili	Alkali Yakıt Pili
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻
Hücre Metaryali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz çelik, vb.	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt Türü	H ₂ Hidrokarbonlar, Fosil Yakıtlar, vb.	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂ Hidrokarbonlar	H ₂
Sıcaklık	200 °C	1000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
Güç Üretim Verimi	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. , Sanayi Uyg. , Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

8.6. Yakıt Pili Sistemi

Genel olarak bir yakıt pili sistemi, aşağıdaki dört ünitelerden oluşmaktadır. Bunlar, yakıt işleme ünitesi, güç üretim sistemi (yakıt pili grubu – modül), güç dönüştürücü (inverter), kontrol sistemi (Yakıt pili sistemi). Bu durum şekil 8.4’ de verilmektedir.



Şekil 8.4. Yakıt Pili Sistemi (Oral, Çelik 2005).

Yakıt İşleme Ünitesi; yakıtın yakıt piline gönderilmesi öncesinde hazırlandığı ve eğer direkt hidrojen kullanılmıyorsa, kullanılan yakıttan hidrojenin ayrıştırıldığı ünite. Yani hidrojen dışında bir yakıt kullanıldığında bunun kullanıma hazırlanması da bu ünite de gerçekleşir.

Güç Üretim Sistemi; olarak isimlendirilen bölüm bir veya birden fazla yakıt pili yığınınından meydana gelmektedir.

Güç Dönüştürücü ünitesinde; hücrede üretilen doğru akım ticari kullanım için alternatif akıma çevrilir.

Kontrol Sistemi ünitesinde; sistemin tüm işleyişi denetlenir ve kontrol edilir. Ayrıca pek çok yakıt pili sisteminde yardımcı elemanlar olarak adlandırılan bazı komponentler de söz konusudur. Bunlar; fan, kompresör, nem ünitesi, ısı değiştirici, DC/AC dönüştürücü vb. şeklinde sayılabilir.

Temelde taşıtlarda uygulaması konumuzu oluşturan yakıt pilleri pek çok farklı uygulama alanına da sahiptir. Bunlar; taşıt, evsel, askeri, uzay araçları, enerji santrali ve mobil uygulama alanlarıdır (Oral, Çelik 2005).

8.7. Yakıt Pili Motor Teknolojisi

Yakıt pili; taşıtlar olarak tanımlanan yakıt pil motor teknolojisi, hidrojenin ya da reforme edilerek hidrokarbon yakıtların kullanıldığı, yakıt pili sistemleriyle üretilen ve DC'den AC'ye dönüşümü gerçekteştirilen elektrik akımının kullanılarak, AC elektrik motorları ile aracın tahriki prensibine dayanır. Yani klasik araç teknolojisinde izlenen yanma kimyasal enerjisi-mekanik enerji dönüşümü ve böylece aracın tahriki temin edilmektedir. Böylece çok yüksek sıcaklık ve basınçlarda, çok yüksek gürültü seviyelerinde gerçekteştirilen, oldukça fazla, kompleks parçaların oluşturduğu, büyük atalet kuvvetlerinin ve titreşimlerin meydana geldiği bir mekanizma ortadan kalkmaktadır. bunun yerini nispeten oldukça düşük sıcaklıklarda çalışan, çok düşük gürültü seviyesine ve kompleks hareketli parçalar içermeyen, düşük titreşim seviyeli bir sistemle güç üretilmektedir. Bu güçle aracın hareketi gerçekteştirilmektedir (Oral, Çelik 2005).

Sistemde temelde; yakıt tankı, yakıt pili sistemi, AC/DC akım dönüştürücü ve elektrik motor/motorlarından oluşmaktadır. Bununla birlikte, sistemin genel kontrol ünitesi, akü, soğutma sistemi ve çeşitli aktarma organları sistemin temel tamamlatıcı donanımlarıdır. Ayrıca direkt hidrojen kullanılmayan hidrojen yakıt pili sistemlerde, kullanılan yakıtın (metanol, doğalgaz vb.) yeniden şekillendirilerek (reformation) hidrojen yakıt piline hazır hale getirildiği şekillendirici (reformer) bulunur. Yakıt pili motorlarda verim, geleneksel motorların iki misli düzeylerine çıkabilmektedir.

Günümüzde başta büyük otomobil üreticileri olmak üzere pek çok otomobil üreticisi, yakıt pili taşıt konusunda önemli düzeyde araştırma ve ortaklıklar gerçekteştirmekte, bu konuya büyük bütçeler ayırarak ve prototip üretimlerinin de

ötesinde bu tip taşıtları piyasaya sürme noktasında önemli vaatlerde bulunmaktadır. Hatta bazı şirketler bu çalışmalarının kaynağını oluşturan hidrojenin ve depolanmasının da bu teknolojiye geçişte belki de eşdeğer öneme sahip olduğundan; büyük petrol şirketleri, depolama teknolojileri üzerine çalışan şirketler ve yakıt pili üreticileri ile ortak çalışmalar gerçekleştirmektedirler. Şekil 8.5' de Ford P2000 ve şekil 8.6' da ise Mazda Premacy gibi hidrojenle çalışan araba modelleri gösterilmektedir (Oral, Çelik 2005).



Şekil 8.5. Hidrojenle çalışan FORD P2000 model araç (www.ford.com 2004).

8.8. Ford P2000 Özellikleri

- Yakıt – Sıkıştırılmış Hidrojen
- Maksimum Hız – 128 km/h
- Menzil – 160 km/h
- Yakıt Pili – Proton Dönüşüm Membran
- Elektrik Motoru – AC (Alternatif Akım)
- Maksimum Güç – 67 kW (90 HP)
- Maksimum Tork – 190 Nm

- Maksimum Akım – 280 Amper
- Maksimum/Minimum Gerilim – 385/200 volt (Oral, Çelik 2005).



Şekil 8.6. Hidrojenle çalışan Mazda Premacy model araç (www.ford.com 2004).

8.9. Otomotiv Uygulamaları

Yakıt pili teknolojisinde, günümüzdeki çalışmalar; maliyetin ve ağırlığın/hacmin düşürülmesi ve güvenliğin arttırılması yönünde devam etmektedir. Firmaların önemli bir kısmı da, yakıt pilli sistemlerin, içten yanmalı motor sistemleri ile aynı birim fiyata gelmesine çalışmaktadırlar. Otomotiv için PEM yakıt pillerinin en iyi çözüm olduğunda görüş birliği sağlanmıştır. Gerek binek gerekse ticari araçlar için yakıt pili sistemleri geliştirilmekte ve üretilmektedir. Günümüzde; ABD, Japonya ve Avrupa'da 5. jenerasyon prototip yakıt pilli araçlar dolaşmaktadır/test edilmektedir. DaimlerChrysler, Ford ve Honda 2005 itibarı ile ticari araçlara sahip olmuşlardır. 30 adet Mercedes-Benz Citaro otobüs 10 farklı Avrupa şehrinde kullanıma girmiştir.

Günümüzde çok sayıda komponentin bir araya gelmesi ile oluşan, modüler yapıların geliştirilmesi üzerinde çok ciddi yol alınmış durumdadır. Bu hem servis edilme kolaylığı hemde montaj kolaylığı sağlamaktadır.

Firmalar bazında gelinen noktanın anlaşılması için son prototiplerine bir bakalım:

Daimler-Chrysler, sıkıştırılmış hidrojeni yakıt olarak kullanan FUEL CELL otobüsünü 2002 de ticarileştirdi. Otobüs 300 km menzile sahip ve saate 80 km hız yapabiliyor.

General Motors: "Precept" modeli ile iddialı. Sistem; 100kW lık PEM (400 cells, 260 - 340 V, 105 kW peak, 75 kW continuous) yakıt hücresi ile tahrik ediliyor ve yakıt olarak hidrojen kullanıyor. Araç 100 km/h sabit hıza 9 saniyede ulaşabiliyor ve 800 km lik menzile sahip. 2004 başında piyasaya sürülmesi bekleniyor.

FORD FOCUS FCV aracında, motor XCELLSiS üretimi. Sistem sadece yakıt hücresi modülünü değil, modül için gerekli yakıt ve oksijeni sağlayacak üniteleri ve kontrol modüllerini de içeriyor. Yakıt hücresi modülü Mark 900 PEM serisi olup Ballard Power Systems üretimidir.

Mark 900 serisi; yakın güçlerdeki rakiplerinden daha hafif ve daha kompakt olarak imal edilmiştir. Ford Focus FCV, THINK grubu ile yapılan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmış bir üründür. Yakıt olarak hidrojen kullanmaktadır. Hidrojen kaçaqlarını tespit edebilmek için özel dedektörlere sahiptir. En düşük bir kaçak oluşumunda sistem kendini durdurmaktadır. Sensörler; yolcu bölümü, tankların ve boruların yakınındaki iletim alanları ve yakıt hücresi çevresine monte edilmiş durumdadır. Şekil 8.7' de Ford Focus FCV gösterilmektedir.



Şekil 8.7. FORD FOCUS FCV (www.ford.com 2004).

Aracın ağırlığı 1120kg, PEM Yakıt pili : 7 kW max., H₂ yakıt tankları : 720gr @ 200 bar, Hızlanma 0-50 km/h için 8s dir ve maksimum hız 100 km/h'e, yakıt dolum zamanı <10 dak'ya, menzil (ECE cycle) ise 100 km'ye ulaşmıştır.

Dört adet hidrojen yakıtlı yakıt pilli ZEBus (zero emission bus) otobüs, Eylül 2001 den bu yana 13 ay Kaliforniyada toplu taşıma aracı olarak kullanılmış ve yakından takip edilmiştir. Alınan sonuçlara bakıldığında; dizel motorlu bir otobüse göre hem sıfır emisyon yaymıştır hem de, güç, hız, ivmelenme ve konfor açısından bir fark olmadığı gözlenmiştir.

Kaliforniya da hepsi 5. jenerasyon 9 ayrı tip prototip araç test edilmektedir. Bu araçlar ve firmaları şöyledir;

- DaimlerChrysler'in : Necar 4, Necar 4a, Necar 5, ve Natrium fuel cell hybrid minivan,
- Honda'nın FCX-V3 (2 araç) ve FCX-V4,
- Ford'nın P2000 ve Focus FCV,
- Nissan'ın Xterra FCV (2 araç).

Avrupa'da ise; 2002 yılı sonunda, 30 adet Mercedes Benz – Citaro otobüs, 10 ayrı Avrupa şehrinde halkın hizmetine sunulmuştur. Bu şehirler, deniz seviyesinden yükseklik, iklim farklılıkları ve sosyal farklılıkları içerecek şekilde seçilmiştir. Bu şehirlerden gelecek sonuçların değerlendirilmesi sonucu, optimal bir tasarıma yönlenecektir. Şekil 8.8' de yakıt pilli bir araçta yakıt pili donanımı verilmektedir.

EDF ve dört Alman ortağın – Bewag, HEW, Preussen Elektra ve VEA –bir Avrupa projesi olarak deneme jeneratörü, Berlin'in dışında Treptow denen yerde test edilmiştir.

Ayrıca 2000 yılı yine Avrupa PEM yakıt pili teknolojisi tabanlı bir projenin prototipinin, Thermie, Air Liquide dahil, Schneider Electric ve Fransız CEA ve İtalyan De Nora (şu anda Nuvera) ortaklığıyla oluşturulmasına tanık olmuştur.



Şekil 8.8. Bir araçta yakıt pili uygulaması (www.nfrc.kier.re.kr 2004).

Kanada da; 1999 – 2001 arasında, hidrojen yakıtlı – yakıt pili 6 otobüs, Şikago – Vankover arasında toplu taşımacılıkta kullanılarak test edildi. Bu araçlar yaklaşık 200.000 km yol aldılar. Bu test'ten alınan bilgiler ışığında yapılan yeni tasarımda, bir öncekine göre % 50 ağırlık azaltıldı.

Bu olumlu duruma rağmen, yakıt pili sisteminde gelişimi beklenen konular mevcuttur. Bu konular şöyle sıralanabilir;

- Endüstriyel Teknolojinin Bilinmeyenlerinin Azaltılması
- Büyük Ölçekli Üretim ve Kullanıma Yönelik Alt Yapının Oluşturulması
- Üretim ve Enerji Kaynağı Maliyetlerinin Düşürülmesi
- Membranda su yönetimi
- Membranda ısı yönetimi
- Yetersiz hava ikmâli
- Çevresel standartlar ile uyum
- Modüle gönderilen hidrojen miktarının dengelenmesi
- Sistemin DC voltajı:
- Yakıt hücresi çıkış gücünün artış oranı
- Optimum operasyon şartlarının sağlanması için yardımcı sistemler arası koordinasyon
- Elektrik sinyallerinde parazit ve gürültü.

- Güvenlik ayarları için gerekli sızıntı önleme şartlarının sağlanması
- İnverter' in kapasitörünün şarj edilmesi ve DC taraftaki kapasitörlerin teknolojisi.
- Acil kapatma sistemi ve kapatma sırasında sisteme giren yakıtın etkileri.
- Akünün kullanılmadığı durumlarda , regeneratif enerjinin kullanımı / sistemden uzaklaştırılması.
- Dişli oranı ve dişli sistemi tipi
- Akünün yakıt hücresinden şarj edilmesi.
- Aküden ve yakıt hücresinden elde edilen gücün dağıtımının koordinasyonu (Özellikle DC/DC konverter olmadığı durumlarda)
- Aracın ve yakıt hücresi yardımcı ünitelerinin güç ihtiyacının sağlanması.
- Yakıt hücresi çıkış karakteristiklerinin akü ve tahrik sistemi karakteristikleri ile beraber seçimi.
- Sevk edilen yakıt özelliklerinin ölçümü, sıcaklık/basınç ayarları, yakıt hücresi içindeki değişken kimyasal reaksiyonları kontrol eden ve ölçen gelişmiş sensörler (Yıldırım 2003).

8.10. Geleceğe Yönelik Pazar Beklentileri

Önemli firmaların bu konudaki değerlendirmelerini özetlemek gerekirse;BMW : Geleceğin teknolojisi olarak, hidrojen yakıtlı içten yanmalı motorları görüyor ve tüm çalışmalarını bu yöne kaydırmış durumdadır.

DAİMLER CRYSLER: HEV araçlar konusunda ciddi bir çalışma yapmıyor. 2005 yılından itibaren FCEV araçların devreye girmesi gerektiğine inanıyor. Bu anlamda NECAR4a' yı 2003 te ticarileştirecek. Yakıt olarak metanol üzerinde duruyor. FCEV Citaro otobüslerini ticarileştirmiş durumda. BP gerekli hidrojen yakıtı sağlayacak ve Londra'daki tüm şehiriçi otobüsler bu kapsamda 10 yıl içinde yenilenecek. Dodge Durango ve Mercedes A-class ile 2003 te HEV versiyonlarını üretecek.

FIAT: Seicento, Lancia ve Stilo modellerinde 2005 yılından itibaren %15 HEV'e yer verecek.

GM / MİTSUBİSHİ: Beklentileri Ford ile hemen hemen aynı, 2005-2008 yılından itibaren bir 10 yıl kadar HEV araçların devrede olacağını bu tarihten sonra ise

FCEV araçların pazar liderliğini alıp, 2030 yılında ICE lerin tamamen yerini alacağını düşünüyor ve planlarını buna göre yapıyor. Yakıt olarak hidrojen üzerinde duruyor. 2004 yılında Opel Zafira Minivan ile ticarileşmeyi planlıyor. Yakıt eldesi için Exxon firması ile birlikte çalışıyor.

HYUNDAI: HEV için bir çalışması yok. 2002 de 2 adet FCEV prototipi hazırlayacak. Özellikle Toyota'nın tecrübelerini izliyor.

HONDA: Sadece HEV Insight üzerine yoğunlaşmış durumda ve çok başarılı, 2020 yılına kadar bu teknolojinin hüküm süreceğini daha sonra FCEV teknolojisinin hakim olacağına inanıyor.

PSA / RENAULT / NISSAN: 2010 yılına kadar bir FCEV otomobili ticarileştirmeyi planlıyor. Citroen Xsara/C4'ü HEV 'Dynavolt' aracını 2004 yılından itibaren Brezilya'da üretmeye başlamıştır. Renault Laguna 2005'te FCEV olarak, Renault Scenic, Hypermini ve Twingo modellerinde % 5 oranında HEV üretmeyi planlıyor.

TOYOTA: Prius HEV aracı ile lider durumda, bunu daha güçlendirerek Avrupa ve K.Amerika'da da piyasaya sürdü. 2002 de Previa, 2003 te ise Yaris ile ticarileşmiştir. Bunun yanı sıra 2002'den itibaren, Crown sedan/Athlete/Royal ve Estima modellerinde üretiminin %5'inin HEV olarak gerçekleştirecek. Bunun yanı sıra metanol yakıtlı 25 kw cell'li RAV4 bir FCEV üzerinde çalışıyor. GM ile ortak çalışma kararı almış durumdadır. Yakıt eldesi için Exxon firması ile ortak proje yürütüyorlar (Yıldırım 2003).

8.11. Değerlendirme

Geleneksel yakıt ve yakıt sistemlerine bağlı motor teknolojilerinin, bugünkü yakıt kaynaklarıyla çok uzun bir zaman ayakta duramayacağı ve alternatiflere ihtiyaç duyacağı aşikardır. Üstün özellikleriyle hidrojeninde en azından bu alternatifler arasında yer alabileceği artık pek çok bilim adamı ve politikacı tarafından dile getirilmektedir. Özellikle gelişmiş ülkelerin ve çok uluslu petrol şirketlerinin de sektöre girmeleriyle bu geçişin ve başta maliyet olmak üzere taşıdığı bir takım problemlerin aşılması mümkün görülmektedir.

Günümüz dünyasını tehdit eden küresel çevre sorunları ve bunun gün geçtikçe ekolojik dengeye verdiği onarılması güç tahribatlar, seçilecek enerji kaynağına sadece maliyet perspektifinden bakışın uzun vadede ekonomik olmayacağını göstermektedir. Bugün motorin, benzin, LPG, doğalgaz, karosen vb. fosil kökenli yakıtların kullandığı geleneksel motorlarda en azından geçiş döneminde hidrojenin ilave yakıt olarak kullanımı ve böylelikle emisyonlarda daha iyi sonuçlar alınması ve geçiş dönemi sonrası zaman içinde bu yakıtların yerini hidrojene bırakmaları sağlanabilir.

Uzay araçlarında elektrik vb. enerji ihtiyaçları için bugüne kadar kullanılan ve fakat yüksek maliyet ve hidrojen yakıtının yaygınlaşmamış olması nedeniyle günlük hayatta karşılaşılmayan yakıt pili ve yakıt pili motor teknolojisi de geleceğin teknolojileri arasında görülmektedir. Zamanla rekabet ve çalışmaların sürmesiyle maliyetlerinin daha da düşeceği başta otomobil ve yakıt pili üreticileri tarafından vaat edilmektedir.

Bazı otomotiv firmaları ise özellikle hidrojen taşıyıcısı olarak bor hidrat (NaBH_4) üzerinde çalışmalar yürütmektedirler. Bu şekilde katı ya da sıvı fazda kolaylıkla depo edilebilir olması ve kontrollü bir kimyasal reaksiyonla hidrojen gazının kullanım anında üretilmesi bu çalışmaların temel felsefesidir. Ülkemizin de bor yönünden oldukça zengin oluşu, böyle bir teknolojinin uygulanabilirliği halinde oldukça büyük avantajlar kazanmamızı sağlayabilecektir.

Tüm bu nedenlerle; hidrojen yakıtlı motorlar ve yakıt pili teknolojisine yönelik teorik ve pratik çalışmaların ülkemizde yaygınlaşması, teknoloji üretiminde pay sahibi olmak ve gelişmelere seyirci kalmamak için gerekli görülmektedir.

9. HİDROJEN ENERJİSİNİN EKONOMİSİ

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

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

Yakıt hücreli otomobillerde hidrojenin kullanılması için maliyet analizi Tablo 9.1’de verilmektedir. Buradan görüleceği gibi pazarın bölgesine ve boyuta bağlı olarak hidrojenin kg başına maliyeti 2,35 ile 7\$ arasındadır. İçten yanmalı motora sahip araçların 483 km mesafedeki etkin yakıt maliyetleri, yakıtın çevresel hasarlarını da içermektedir. Çizelge 9.2’de verilmektedir. Ayrıca güneş enerjili hidrojen enerji sistemlerinin çeşitli kullanım alanlarındaki etkin maliyetleri de Çizelge 9.3’de verilmiştir (Ün 2003).

Enerji üretim sistemlerinin ekonomik karşılaştırılmasında sistemin yaşam döngüsü boyunca talep ettiği birincil enerji miktarı da dikkate alınmalıdır. Hidrojen ekonomisi hidrojenin elde edilme sürecinde kullanılan birincil enerji miktarına göre değişmektedir (Ün 2003).

2020 yılında hidrojenin üretimi için en uygun süreç ısıl sürece dayalı olacaktır. Yeterli kapasite elde edilirse hidrojen üretiminde mali olarak en uygun süreç ise kimyasal atık hidrojen ve enerji açısından en iyi süreçte biokütlenin gazifikasyonu olacaktır.

Tablo 9.1. Yakıt hücreli otomobillere hidrojen sağlayıcı altyapı sistemlerinin maliyet analizi (Ün 2003).

Sistemler	Boyut (ton/gün)	Yatırım Maliyeti (Bin\$)	Maliyet (\$/kg)
Uzak bölgede dönüşüm+sıvılaştırıcı	27	63000	3,35
	270	259000	2,35
Bölgesel dönüşüm+boruhattı	27	82000	2,91
	270	67000	2,47
Kullanım yerinde doğal gaz dönüştürme	2,7	96000	3,57
Petrolün kısmi oksidasyonu	2,7	12500	3,96
Suyun elektrolizi	0,003	13,5-23,1	6,97
Metanol Dönüşümü	2,7	6800	3,76

Tablo 9.2. 2000 yılı için içten yanmalı motora sahip araçların 483 km mesafedeki etkin yakıt maliyetleri (Ün 2003).

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

Enerji üretim sistemlerinin ekonomik karşılaştırılmasında sistemin yaşam döngüsü boyunca talep ettiği birincil enerji miktarı da dikkate alınmalıdır. Hidrojen ekonomisi hidrojenin elde edilme sürecinde kullanılan birincil enerji miktarına göre değişmektedir (Ün 2003).

2020 yılında hidrojenin üretimi için en uygun süreç ısıl sürece dayalı olacaktır. Yeterli kapasite elde edilirse hidrojen üretiminde mali olarak en uygun süreç ise kimyasal atık hidrojen ve enerji açısından en iyi süreçte biokütlenin gazifikasyonu olacaktır.

Ancak bu da toprağın sulanması, hasat gibi enerji tüketimi gerektirir. Doğrudan nükleer güç sağlamak yerine nükleer güçten hidrojen üretilirse, hidrojenin üretimi ve dağıtımından dolayı, hidrojenin maliyeti nükleer güç maliyetinin iki katı olmaktadır. Enerji, yenilenebilir kaynaktan sağlandığında en kullanışlı sistem hidrogüçle birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Böylece elde edilen sistem en düşük birincil enerji ihtiyacına ve elde edilen her kWh enerji için en düşük maliyete sahip olur. İkinci en iyi metot rüzgar gücü ile birleştirilmiş suyun elektrolizidir. Birincil enerji talebi buhar iyileştirmeden daha da düşüktür. Teçhizatın üretimi için yüksek birincil enerji talebi ve oldukça yüksek yatırım maliyetinden dolayı fotovoltaiik ile birleştirilmiş suyun elektroliz maliyeti yüksektir ve üretim yerine bağlı olarak farklı sonuçlar verir. Ancak PV-hidrojen sistemi için ayrıca maliyet analizleri yapılmıştır. Mümkün olan her yerde uygulanabilen gaz hidrojen, hem enerji, hem de maliyet açısından en iyisidir. Hidrojenin sıvılaştırılması enerji yoğun bir süreç olduğundan, sıvı hidrojen kara ve hava trafiği gibi sadece mutlaka sıvı hidrojenin kullanılması gereken alanlarda uygulanmalıdır. 2020 yılına kadar sadece fotovoltaiiklerin fiyatlarında önemli düşüşler beklendiğinden mevcut maliyet şemasının diğer sistemler için çok değişmeyeceği söylenebilir. Tablo 9.3' de güneş enerjili hidrojen üretiminin çeşitli uygulama alanlarındaki etkin maliyetleri uygulama alanlarına göre verilmektedir (Ün 2003).

Tablo 9.3. Güneş enerjili hidrojen sisteminin çeşitli uygulama alanlarındaki etkin maliyeti (Ün 2003).

Uygulama	Yakıt	Enerji Tüketim Kesri*	Etkin Maliyet (1998 U.S. \$/GJ)
Isıl Enerji			
Alevli yanma	Gaz H ₂	0,20	26,04
Buhar üretme	Gaz H ₂	0,10	20,83
Katalitik Yanma	Gaz H ₂	0,10	20,83
Elektrik			
Yakıt Hücresi	Gaz H ₂	0,30	14,06
Kara Taşımacılığı			
İçten yanmalı motor	Gaz H ₂	0,10	21,36
Yakıt hücresi	Gaz H ₂	0,10	10,41
Hava Taşımacılığı			
Subsonic	Sıvı H ₂	0,05	26,26
Süpersonik	Sıvı H ₂	0,05	22,51
Toplam Kesir		1	
Tüm Etkin Maliyet			19,23

(*)Hidrojenin 1/3'ünün hidro güçten veya rüzgar gücünden, 2/3'ünün güneş enerjisinden elde edildiği düşünülmüştür (Ün 2003).

9.1. Hidrojen Depolama Teknolojileri

Hidrojen Depolama teknolojileri ile ilgili ekonomik analizler Çizelge 9.4'te verilmiştir. Tesis kapasitesine göre yatırım maliyeti ve depolama maliyeti kWsaat başına cent cinsinden verilmiştir. Depolama sisteminin büyüklüğü ise depolanan hidrojenin enerjisi cinsinden MWsaat olarak verilmektedir. Depolama sisteminin kapasitesi ve depolama süresi maliyeti etkilemektedir (www.taek.gov.tr 2003).

Hidrojen en hafif element olduğu için depolanması araçlarda kullanımda önemli bir sorun oluşturmaktadır. Araçlarda hidrojen genellikle kryojenik sıvı, düşük sıcaklıkta sıkıştırılmış gaz veya ortam sıcaklığında sıkıştırılmış gaz olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişen iki teknoloji ilerisi için ümit vermektedir. Bu metotlardan biri hidrojenin bazı metal alaşımları ile reaksiyona girip bileşik oluşturması ilkesine dayanan metal hidrür teknolojisi diğeri de hidrojenin nano boyutlardaki karbon tüp veya fiber ortamlarda depolanmasıdır. Daha küçük hacimli, daha hafif ve emniyetli depo geliştirmek için tüm dünyada yoğun çalışmalar devam etmektedir.

Depo hacmi ve ağırlığı uygulamaya göre değişebilmektedir. Mobil uygulamalarda özellikle araç ve elde kullanılan cihazlarda hafiflik önemli bir parametredir. Fakat evlerde ve fabrika gibi hareketsiz uygulamalarda ağırlık çok önemli değildir. Hidrojenle çalışan bir araba diğer arabalar kadar gidebilmek ve yeterli ivmelenmeyi sağlamak için en azından 5 kg. (600 MJ enerji) hidrojene gereksinim duymaktadır. Diğer taraftan yakıt deposunun taşıtın toplam ağırlığının % 16'sından fazla olmaması istenen bir özelliktir.

Hidrojen depolama sistemleri ucuz ve çok miktarda doldurulabilme özelliğine sahip olmaları gerekmektedir. Tekrar doldurulabilir depolar en az 1000 defadan daha fazla doldurulabilmeli ve kullanım süreleri 10 yılı aşmalıdır. Hibrit elektrik, arabalarda aküler yılda en az 10000 defa dolabilecek şekilde dizayn edilebilmelidir.

Tablo 9.4. Yerleşik Uygulamalar İçin Hidrojen Depolama Teknolojileri
(www.taek.gov.tr 2003).

Depolama Sistemi/Büyüküğü (MW-saat)	Yatırım Maliyeti (sent/kW-saat_{kapasite})	Depolama Maliyeti (sent/kW-saat)
Sıkıştırılmış Gaz		
Kısa Dönem (1-3 gün)		
36,39	32402,88	1,52
40,83	5976,00	11,88
3.638,89	1077,12	0,72
Uzun Dönem (30 gün)		
1.083,33	1164,60	13,29
108.861,12	370,08	4,44
1.088.611,20	208,80	2,65
Sıvılaştırılmış Hidrojen		
Kısa Dönem (1-3 gün)		
36,39	12833,64	6,16
3.638,89	2592,00	2,40
5.638,89	657,72	1,85
Uzun Dönem (30 gün)		
1.083,33	607,32	8,21
30.000,00	379,80	9,12
108.861,12	130,68	2,91
Metal Hidrit		
Kısa Dönem (1-3 gün)		
36,39-36.277,78	1508,76-6613,92	1,04-2,69
Uzun Dönem (30 gün)		
1.083,33-1.083.333,42	6613,92	73,91
Kirojenik Karbon (1 gün)	1537,20	9,59
Yer altı (1 gün)	2,52-604,44	0,36-1,80

9.2. Uygulamalar

Tablo 9.5'te yakıt pillerinin maliyetleri tiplerine ve güçlerine göre birim güç başına dolar cinsinden yatırım maliyeti ve elde edilen birim enerjinin dolar cinsinden maliyeti olarak verilmektedir. Tablo 9.6'da ise hidrojen yakıt kullanan taşıtların kendi aralarında ve benzin kullanan taşıtlarla bir karşılaştırması yer almaktadır. Hidrojen yakıt kullanan dört tip taşıt göz önüne alınmıştır: İçten yanmalı motorlu sıvı hidrojen kullanan, içten yanmalı motorlu hidrit kullanan, içten yanmalı motorlu hidrojen benzin karışımı yakıt kullanan ve hidrojen yakıt pili kullanan (www.taek.gov.tr 2003).

Tablo 9.5. Yakıt pillerinin birim güç başına yatırım ve elektrik maliyetleri (www.taek.gov.tr 2005).

Yakıt Pili Tipi/Büyükülüğü	Referans	Yatırım Maliyeti (\$/kW)	Elektrik Maliyeti (\$/kW-saat)
PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell- Proton Değişim Zarı Yakıt Pili)			
10 kW (2005)	Barbir ve Gomez 1997	3000\$	0,25-0,30
10 kW (gelecekte)	Barbir ve Gomez 1997	1150	0,09-0,095
7 kW (2001)	Plug Power 1999	8500	Belirtilmemiş
7 kW(2003)	Plug Power 1999	4000	0,07-0,10
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell- Fosforik Asit Yakıt Pili)			
25 kW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	2250	0,13
200 kW (2005)	Garche 1998	3000	Belirtilmemiş
250 kW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	2440	0,13
Belirtilmemiş	Simader et.al 1994	Belirtilmemiş	0,11-0,16
Belirtilmemiş	Hirschenhofer 1994	3500	Belirtilmemiş
Belirtilmemiş	Carlsson et.al 1997	3000	Belirtilmemiş

100 MW	EPRI 1988	1000	Belirtilmemiş
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell – Katı Oksit Yakıt Pili)			
Belirtilmemiş (gelecekte)	Murugesamaorthi 1996	1000	0,06-0,08
Belirtilmemiş (gelecekte)	Ippommatsu et.al 1996	2000 (sistem)-700 (pil)	Belirtilmemiş
Belirtilmemiş (gelecekte)	GRI 1999	700 (sistem)	Belirtilmemiş
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell – Erimiş Karbonat Yakıt Pili)			
25 kW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	1355	0,12
250 kW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	1740	0,11
2 MW (ticari hale gelmemiş)	EPRI 1995	1700	Belirtilmemiş
2 MW (ticari)	EPRI 1995	1200	Belirtilmemiş
3,25 MW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	1330	0,10
100 MW (gelecekte)	Mugerwa et. al 1993	600	0,06
100 MW (dış yeniden oluşturma)	Bohme et.al 1994	2900	0,12
100 MW (iç yeniden oluşturma)	Bohme et.al 1994	2000	0,10
100 MW (yakıt yeniden işlenmiyor)	Bohme et.al 1994	1700	0,08
AFC (Alkaline Fuel Cell – Alkalın Yakıt Pili)			
163 MW	Lindstrom et.al 1997	Belirtilmemiş	0,07

Yakıt pillerinin elektrik üretim maliyetleri, bugünkü piyasa şartlarında mevcut sistemlerle rekabet edebilir durumda değildir. Elektrik üretim maliyetlerinin gelecekte 6

sent/kWh'e kadar düşmesi beklenmekle birlikte bugünkü maliyetleri 10 sent/kWh ile 30 sent/kWh arasındadır. Ancak şebeke dışı uygulamalar ve taşıtlarda kullanımları mümkün görünmektedir. Tablo 9.6' da hidrojen yakıtlı taşıtların birbirleriyle maliyetleri verilmektedir (www.taek.gov.tr 2005).

Tablo 9.6. Hidrojen Yakıtlı Taşıtlar (www.taek.gov.tr 2005).

	Benzinli	Hidrojen İçten Yanmalı Motor Sıvı H₂	Hidrojen İçten Yanmalı Motor Hidrit	Hidrojen İçten Yanmalı Motor Benzin-H₂	Hidrojen Yakıt Pilli Motor
Vergiler hariç yakıt fiyatı (\$/l benzin eşdeğeri)	0,33	1,03	0,44	0,51	0,51
sent/kWh	4,07	12,53	5,31	6,19	6,19
Vergiler dahil Taşıtların perakende satış fiyatı (\$)	19255	21765	25930	26296	26876
Yıllık bakım masrafı (sent/km)	424	420	420	420	403
Ömür boyunca toplam masraf (sent/km)	22,5	28,15	26,15	26,32	21,52
Benzin fiyatıyla rekabet noktası (\$/l)		1,04	0,82	0,84	0,31

Buradaki hesaplamalarda hidrojen fiyatı 3,5 \$/kWh olarak kabul edilmiş ve taşıtların seri üretiminin yapıldığı ön görülmüştür. Sadece yakıt olarak bakıldığında, ABD

koşullarında hidrojen benzine göre daha pahalı bir yakıttır. Verim, hidrojen hibrit motorlu taşıtlarda %39, içten yanmalı motorlarda %25-30 ve yakıt pilli motorlarda %40 civarındadır. Tablo 9.7' de kullanıldıkları sektörlere göre yakıt maliyeti, verimliliği ve çevresel zararları verilmektedir (www.taek.gov.tr 2003).

Tablo 9.7. Kullanıldığı sektöre göre yakıt maliyetleri (Koca 1998).

YAKIT	KULLANIM ALANI	KULLANIM VERİMLİLİĞİ	MALİYET (\$/GJ)	ÇEVRESEL ZARAR MAL. (\$/GJ)	GERÇEK MAL. (\$/GJ)
KÖMÜR	Özel Kullanım	0,800	3,84	11,50	15,34
	Sanayii	0,800	2,20	11,50	13,70
	Elektrik	0,380	2,13	11,50	13,63
	Taşıma	–	–	–	–
METAN	Özel Kullanım	0,800	8,45	4,71	13,16
	Sanayii	0,800	5,09	4,71	9,80
	Elektrik	0,380	5,12	4,71	9,83
	Taşıma	–	–	–	–
PETROL	Özel Kullanım	0,800	13,17	9,71	22,88
	Sanayii	0,800	7,83	9,71	17,54
	Elektrik	0,380	5,64	9,71	15,35
	Taşıma	0,250	10,34	9,71	20,05
HİDROJEN	Özel Kullanım	0,80 (1)	15	0	15
		1,00 (2)	12	0	12
	Sanayii	0,80 (1)	15	0	15
		1,00 (2)	12	0	1
	Elektrik	0,380 (1)	15	0	15
		0,70 (3)	8,14		8,14
	Taşıma	0,33 (4)	11,4		11,8
		0,70 (5)	5,36		5,36

Otomotiv yakıt maliyeti tablo 9.8.'de verilmektedir.

Tablo 9.8. Otomotiv yakıtı maliyeti (www.eksenotomasyon.com.tr 2005).

Yakıt Maliyeti Bileşenleri	Benzin (ABD \$/L)	Hidrojen (ABD \$/L)
Toplam satış maliyeti	0,16	0,21-1,06
Yakıt dağılımı	0,07	0,17-0,66
Vergiler	0,10	0,00-0,11
TOPLAM	0,33	0,38-1,83

10.HİDROJENİN DÜNYADAKİ GELİŞİMİ VE UYGULAMALARI

10.1. Dünyada Hidrojenin Gelişimi

Hidrojenin yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1820'lere kadar inmekte ise de, bu düşüncenin gerçekleşmesine yönelik çalışmaların başlaması 150 yıl sonra olabilmektedir. 1970'li yıllarda hidrojene enerji taşıyıcısı olarak bakıldığı söylenebilir. O yıllarda "hidrojen enerjisi", "hidrojen ekonomisi" ve "hidrojen enerji sistemi" gibi kavramlar enerji literatürlerinde yer almıyordu. Ancak, roket yakıtı olarak hidrojen kullanılıyor, süper devletler hidrojen çalışmalarını gizlilik içinde yürütüyordu.

. Yakıt olarak hidrojen kullanan ilk uçak ABD'de 1956 yılında denenmiştir. Eski Sovyetler Birliği'nin hidrojenle uçan ilk uçağı ise 1988 yılında yapılmıştır. ABD Lockheed firması hidrojenle çalışan kargo uçağı geliştirmiştir. Bu konuda Alman-Rus işbirliği ile air-bus tip uçak geliştirme projesi olup, Japonya'da hidrojenli hipersonik uçaklar geliştirilmesi üzerinde durulmaktadır. Halen uzay mekiğinde ve uzay araştırma roketlerinde yakıt olarak hidrojen kullanılmaktadır.

1990' dan sonra hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otolara, otobüslere uygulanarak demonstrasyonlar yapılmıştır. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak hidrojen kullanılabilmekte olup, bunlar çoğunlukla enjeksiyonlu motorlardır. Diesel kafalı motorlarda hidrojen enjeksiyonu ön yanma odasına yapılırken, Otto kafalı motorlarda doğruca yanma odasına yapılmakta ve uzun tırnaklı özel bujiler kullanılmaktadır. Bu motorların hem iki ve hem de dört zamanlı olanları vardır. Son yıllarda hidrojen/benzin ve hidrojen/doğal gaz sistemli Otto motoru gibi düzenlemeler ortaya çıkarılmıştır. Hidrojen yakıtı araçlara sıvılaştırılmış biçimde veya metalik hidrid biçiminde uygulanmaktadır.

Ballard, BMW, Buick, Daimler Benz, Ford, G.M., Honda, Mazda, Suzuki, Toyota gibi otomobil firmalarının 1990 öncesi deneme ve demonstrasyon amacıyla ürettikleri hidrojenli araçlar vardır. % 15-20 hidrojen ve % 80-85 doğal gaz karışımı hythane olarak adlandırılmakta olup, bu yakıtla çalışan otobüs, 1993 yılında Kanada Montreal'da denenmiştir. MAN firması içten yanmalı doğal gaz motorundan geliştirdiği tek sıra üzerinde altı silindirli hidrojen motorunu MAN SL 202 otobüsüne uygulamıştır. MAN

D 2566 Diesel motoru da hidrojene uyarlanmış olarak bir diğer test otobüsünde kullanılmıştır. Almanya'da bu tür test ve gösterim otobüsleri 1994 yılından bu yana piyasaya sürülmüş bulunmaktadır.

Hidrojen yüksek verimle kullanılan bir yakıttır. Sudan olduğu gibi fosil yakıtlardan da üretilebilir. Hidrojen kullanım veriminin yüksekliği, en bol fosil yakıt olan kömürün diğer yakıt ve enerjilere dönüştürülerek ulaştırmada kullanılmasına ilişkin verilerle gösterilebilir.

Örneğin:

1 ton kömür- benzine dönüştürme-otobüs çalıştırma-708 km yol

1 ton kömür-elektriğe dönüştürme-otobüs çalıştırma-772 km yol

1 ton kömür-hidrojene dönüştürme-otobüs çalıştırma- 1030 km yol

Hidrojenin eşsiz bir özelliği, ekzotermik kimyasal reaksiyon altında, bazı metal ve alaşımlarla kolayca büyük miktarlarda hidrid biçimine dönüşebilmesidir. Değişik tip hidridler geliştirilmiş olmakla birlikte, metal hidridler hidrojen depolanması ve taşınması için kullanıldığından, kütlesi hafif olanlar tercih edilmektedir. Hidridlere ısı verildiğinde hidrojen serbest kalmaktadır. İlk kez Mercedes firması tarafından metal hidridli bir deneme aracı yapılmıştır.

1994 sonrası bir uygulama da Macchi-Ansoldo'nun demonstrasyon amaçlı şehir otobüsü olup, Diesel-elektrik karma sistemli yapıda ve yakıt pilli hidrojen otobüsü biçiminde geliştirilmiştir. Elektrik yakıt pilinden elde olunmaktadır. Hidrojen yakıt pilli denizaltılar Almanya, Avustralya ve Kanada donanmasında kullanılmaktadır. Kanada demiryolu elektrifikasyonunu 15-30 yıl içinde tümü ile hidrojen yakıt pillerine bağlamayı planlamıştır. Japonya'da 4.5-11 MW'lık hidrojen yakıt pilli elektrik santralleri kurulmuştur.

Yakıt pilli elektrik santralleri yüksek enerji verimlerinin yanı sıra, çok az yer kaplamaktadırlar. Örneğin 2 MW'lık yakıt pilli santralın kapsadığı alan 20 m² den az olmaktadır. Büyük yer kapsayan konvansiyonel santrallerin yerleşim birimlerinden belli uzaklıkta kurulması ve elektrik iletimi sorunu, geleceğin yakıt pilli elektrik santralleri ile çözüme kavuşacak görünmektedir. Gelecekte tüketicilerin buldukları yerin

yakınına kurulacak yakıt pilli santrallerle iletim ve dağıtım kayıpları olmaksızın gereksinimler karşılanabilecektir.

Hidrojenin alevsiz yanması için katalitik yakma düzenleri geliştirilmiştir. Hidrojenin katalitik yanması mutfak ocaklarına, fırınlara, su ısıtıcılara ve özel sobalara uygulanmıştır. Yine gösterim amacıyla bu tür beyaz eşya üreten firmalar vardır. Böylece, konutlarda yakıt olarak hidrojen kullanımının önü açılmış bulunmaktadır. Hidrojenin boru hatları ile evlere kadar ulaştırılması olanaklı olup, bu konuda projeler geliştirilmekte ve doğal gaz hatlarından yararlanılması tasarlanmaktadır.

Hidrojen enerjisi alanında çeşitli ülkelerin işbirliği sonucu uluslararası programlar başlatılmıştır. Avrupa Topluluğu ile Kanada'nın EURO-QUEBEC (hidro-hidrojen) projesi, Norveç ve Almanya'nın NHEG projesi, Almanya ve Suudi Arabistan'ın HY-SOLAR (güneş-hidrojen) Projesi, İskandinav ülkeleri ile Yunanistan'ın işbirliği, Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) hidrojen enerjisi projeleri, Birleşmiş Milletler UNIDO-ICHET hidrojen çalışmaları bunlara örnek gösterilebilir. Henüz uygulanmasına girişilememiş olan UNIDO-ICHET projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulması gündemdedir.

Bu çalışmalardan Euro-Québec Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP) 100 MW'lık bir kapasitededir. Bu proje ile Kanada'da hidrolik kaynaktan elde olunacak elektrik enerjisi suyun elektrolizinde kullanılacak, üretilecek gaz hidrojen, yine Kanada'da sıvı hidrojen (LH₂), amonyak (NH₃) ve metilsikloheksan (MCH) biçiminde bağlanarak, Atlantikten gemilerle Avrupa'ya taşınacaktır. Avrupa'da enerji uygulaması ile gaz ve/veya sıvı hidrojene dönüştürülerek konutlarda, termik santrallerde, kent otobüslerinde ve araçlarda, uçaklarda yakıt olarak kullanılacak, ayrıca kimya endüstrisi için toluen üretilecektir.

Enerji ekonomisi analizlerine göre Kanada'daki 100 MW'lık hidrolik güç, Almanya Hamburg'da 74 MW'lık hidrojen gücüne dönüşmüş olacaktır. Bu güçle yılda 614 GWh enerji sağlanacaktır. Proje tesis maliyeti 415 milyon ECU (~514.4 milyon ABD \$'ı) dir.

Bir teknoloji standartsız kökleşemeyeceği ve tanımlanamayacağı için, hidrojen enerjisi konusunda uluslararası standart çalışmaları yapılmaktadır. Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) tarafından ISO/TC-197 Komitesi oluşturularak,

hidrojen enerjisi için uluslararası standartlar çalışmalarına girişilmiştir. Standart çalışmaları tanımlar, ölçümler, taşıma, emniyet, araçlar, uçaklar, elektro-kimyasal donanımlar, hidridler, çevre ve uygulama alanlarını kapsamaktadır.

Değişik senaryolara göre 2025 yılında dünya genel enerji tüketiminin ulaşacağı düzey 12000-16000 Mtep olarak kestirilmektedir. Aynı yılda dünyada 1 500-2 600 Mtep hidrojen enerjisinin kullanılması planlanmaktadır. Böylece, bu raporda göz önüne alınan etüt periyodu (2000-2025 dönemi) sonunda, dünya birincil enerjisinin % 9-21 açıklığı arasındaki bir bölümü hidrojene dönüştürülerek kullanılabilir demektir. Bu oran daha çok % 10 olarak öngörülmektedir (Ültanır 1998).

10.2. Hidrojen Üzerine Araştırmalar

10.2.1. Amerika Birleşik Devletleri

ABD 1998 yılı bütçesinde hidrojen enerjisi araştırmalarına 19,1 Milyon Dolar ayırmıştır. Hidrojen programının ana hedefi hidrojen üretiminin daha ekonomik hale gelmesini sağlamak ve çevresel etkilerini en aza indirmektir. Program, sanayi ile işbirliği içerisinde, metandan daha temiz ve daha ucuz hidrojen üretmeye yönelmiştir. Karbon içermeyen kaynaklardan hidrojen üretimine yönelik çalışmalar da yapılmaktadır. Ayrıca hidrojenin güvenli ve ekonomik taşınması, depolanması ve taşıtlarda kullanılmasına yönelik araştırmalar da yapılmaktadır (www.eksenotomasyon.com 2004).

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığında Hidrojen Programı, OPEC Petrol Ambargosunu müteakip 1970'li yılların ortalarında başlatılmıştır. Burada asıl amaç enerji çeşitliliğini zenginleştirmek ve gelecekteki muhtemel bir enerji tedarik şokuna karşı hazırlıklı olmaktır. Programda esas olarak itici güç; dış kontrolden bağımsız, ulusal enerji ihtiyacını garantiye alacak, dahili kaynaklara dayalı sürdürülebilir bir enerji ekonomisi geliştirmektir. Hidrojen, yerel-yenilenebilir kaynaklarla üretilebilir ve enerji ithali azaltılabilir. Fosil kaynaklar sonlu olup geçiş(tüketiş) fazını yaşamaktadır. Bu süreç içerisinde alternatif enerji teknolojileri geliştikçe, bunların maliyetleri fosil yakıtlarla rekabet edilebilir düzeylere gelecektir.

Sürdürülebilir bir enerji ekonomisine geçiş, uzun vadeli bir çalışmayı gerektirmekte ve şu faaliyetleri lüzumlu kılmaktadır.

- Sürekli maddi-finansal destek,
- Dikkatli stratejik planlama,
- Kuvvetli bir sanayi/Enerji Bakanlığı işbirliği,
- Yoğun/yorucu multi-disipliner araştırma ve
- Demonstrasyon gayreti.

ABD Enerji Bakanlığının Hidrojen Programı, büyük ölçekli enerji pazarlarında uzun vadeli uygulamalar üzerinde yoğunlaşan bir teknoloji geliştirme stratejisi takip etmektedir. Bu amaca ulaşmak için dikkatle seçilmiş demonstrasyonlarla, büyük ölçekli pazarlarda yakın ve orta vadeli ticari uygulama imkanlarını ortaya çıkarıp geliştirmeye çalışmaktadır. Bu teknoloji geliştirme çalışmaları sanayi ve üniversite ile çok sıkı bir işbirliği içerisinde gerçekleştirilmektedir.

Hidrojen programı; üretim, depolama, nakil ve kullanım adımlarının her birini kapsamakta ancak her bir adımdaki teknolojilerin geliştirilmesiyle entegre bir hidrojen sisteminin ulusal enerji karışımı içerisinde ekonomik bir opsiyon olarak yer alabileceğine inanılmaktadır (Ayvaz 1998).

Bu program üç alanda organize edilmektedir.

1. Teknoloji geliştirme ve değerlendirme
2. Sistem araştırmaları
3. Sistem demonstrasyonları

ABD Milli Havacılık ve Uzay Dairesi NASA (National Aeronautics and Space Administration) dünyada en büyük hidrojen tüketicisidir; hidrojen, ABD'nin uzay misyonları için temel yakıttır. Avrupalılar, Ruslar ve Japonlar da uzay programında hidrojen yakıtı kullanmaktadırlar. Hidrojen olmaksızın, NASA bir insanı ay üzerine indirme ve güvenli bir şekilde geri getirme başarısını gösteremezdi. Burada belirtmek gerekir ki, 1986'daki Challenger uzay mekiği kazasının sebepleri arasında hidrojene yer verilmemiştir. Kazaya, katı yakıt motorlarından sızan alevler yol açmıştır, bu motorlarda parça bağlantı yerlerindeki kusurlardan dolayı alevler hidrojen ve oksijen yakıt depolama tanklarına nüfuz etmiş patlamaya yol açmıştır.

NASA 1998 yılında bir uzay istasyonu inşasına başladı. İstasyon, uzay mekikleri tarafından uzaya parça parça götürülerek inşa ediliyor. Bu yolculuklarda ana yakıt olarak hidrojen kullanılıyor. Hidrojen ayrıca hidrojen-oksijen yakıt hücrelerinin kullanılmasıyla uzay istasyonuna güç temininde de kullanılacaktır. Hidrojen yakıt hücreleri uzay istasyonlarındaki çeşitli çalışmalar için gerekli elektriğin sağlanmasının yanı sıra, saf su da üretilmektedir. Uzay istasyonuna bağlı güneş hücrelerinin ürettiği elektrik, suyu hidrojen ve oksijene ayırarak; uzay istasyonu dünya ile birlikte gece karanlığına girdiğinde, hidrojen yakıt hücrelerini besleyecek. Güneş panelleri güneş ışığından uzaklaştığında elektrik üretemeyeceğinden, hidrojen herhangi bir zamanda elektrik üretmek için etkin bir yakıt olacaktır.

NASA ve Rusya'nın Mars misyonlarında kullandığı ve kullanılacağı uzay gemileri de hidrojene dayanmaktadır. Bu tür yolculuklar hidrojensiz gerçekleşemez. Şekil 10.1' dehidrojen yakıtlı uzay mekiği gösterilmektedir (Veziroğlu, Bockırs , Smith 2002).



Şekil 10.1. Hidrojen yakıtlı bir uzay mekiği (NASA) (www.kosmoi.com. 2003).

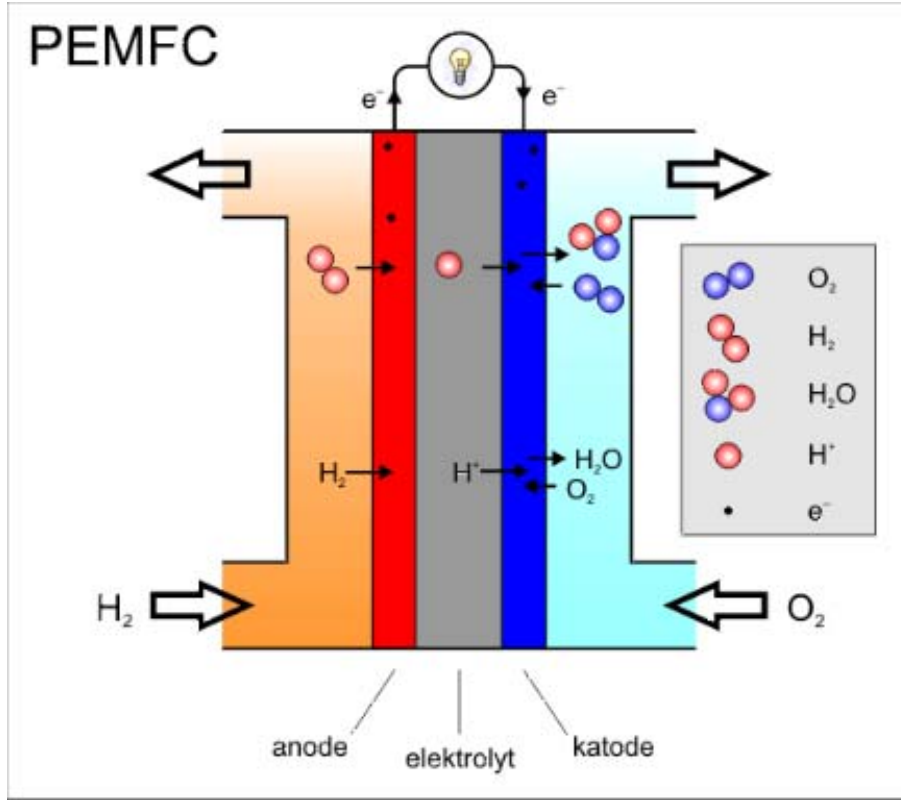
10.2.2. Almanya

Bu ülkede önceki programlarda yakıt pilleri ve hidrojen teknolojileri yenilenebilir enerji kaynakları araştırmalarının altında yer almasına rağmen 1997 yılından itibaren ayrı bir araştırma alanı haline getirilmiş ve 1997 yılı için 10 Milyon Dolar bütçe ayrılmıştır. Alman hükümeti tarafından desteklenen yakıt pili araştırmaları sanayi ve bilim çevreleri ile işbirliği yapılarak iki ana proje üzerinde ilerlemektedir. Bunlardan birincisi, enerji üretim ve dağıtım şirketlerinin ihtiyaç duyduğu, özellikle dağıtımda kullanılmak üzere 0,2-5mW aralığında yakıt pillerinin geliştirilmesine yönelik katı oksit yakıt pili (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) geliştirme projesi ve diğeri de özellikle taşıtlarda kullanılmak üzere proton değişim zarlı yakıt pili (PEMFC - Proton Exchange Membrane Fuel Cell) geliştirme projesidir. Devlet destekli hidrojen AR-GE çalışmaları hidrojen üretimini, depolanmasını ve kullanımını geliştirmeye yönelik sistem ve bileşenlerin geliştirilmesine yöneliktir. Hidrojen araştırmaları uzun dönem enerji stratejileri ile uyumludur. şekil 10.2' de Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili gösterilmektedir (www.eksenotomasyon.com 2004).



şekil 10.2. PEMFC - Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) (www.ntu.edu.sg 2004).

Şekil 10.3' de Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 10.3. PEMFC - Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) şematik gösterimi (www.risoe.dk 2004).

10.2.3. İtalya

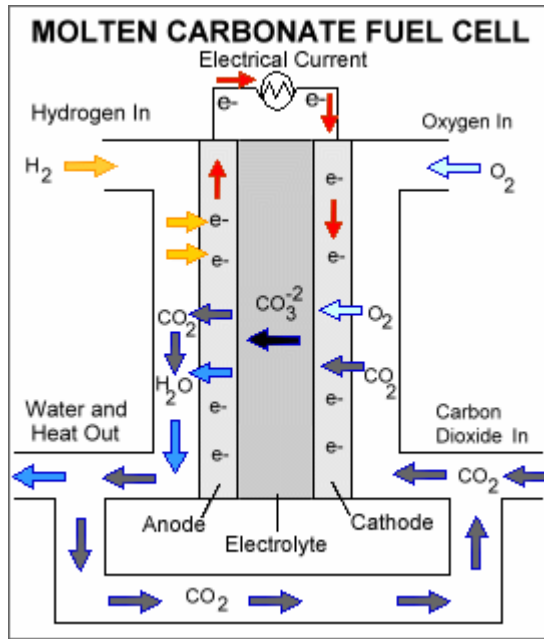
İtalya ENEA tarafından yürütülen yakıt pili araştırmalarına 1998 yılı için 6,1 Milyon Dolar ayırmıştır. Bu program kapsamında Milano yakınlarında 1,3 MW'lık yakıt pilleri ile çalışan bir santral kurulmuştur. Tesis doğal gazla çalışmakta doğal gazdan ürettiği hidrojen bakımından zengin gazla yakıt pillerini beslemektedir. Projede ENEA, Milano Belediyesi Enerji Şirketi ve Cenova'daki Ansaldo Ricerche firması ortak çalışmaktadır.

1994'den beri italyan yakıt pili araştırmaları iki tip yakıt pili üzerinde yoğunlaşmıştır: Erimiş karbonat (MCFC- Molten Carbonate Fuel Cell) ve proton değişim zarı (PEMFC). 1990-1994 yılları arasında italyan hükümeti özellikle Milano'daki tesiste kullanılmak üzere fosforik asit yakıt pillerinin (PAFC- Phosphoric

Acid Fuel Cell) geliştirilmesi için yakıt pili AR-GE çalışmalarına yaklaşık 22 Milyon Dolar harcamıştır.

1990'dan beri devam eden PEMFC programı devlet ve sanayi işbirliği ile yürümektedir. Program 2004 yılına kadar yakıt pili ile çalışan bir taşıt üretilmesi hedefine yöneliktir. 2000-2004 yılları arasında projenin ihtiyaç duyduğu yatırım miktarı 108,5 Milyon Dolar'dır.

MCFC programı da sanayi ile işbirliği altında yürütülmektedir. Bu program çerçevesinde 100 kW kapasiteye sahip yakıt pilleri üretilmiştir. Programın hedefi 500 kWlık yakıt pilleri üretmektir. Teknolojinin 2008 yılına kadar ticari hale gelmesi hedeflenmektedir. Bu projenin bütçesi gelecek beş yıl için, her yıl başına 5,4-24,4 Milyon Dolar'lık yatırım gerektirmektedir. Şekil 10.4' de Erimiş Karbonat Yakıt Pili verilmektedir (www.eksenotomasyon.com 2004).



Şekil 10.4. MCFC- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell) şematik gösterimi (www.fuelcellswerks.com 2004).

10.2.4. İspanya

İspanya'daki hidrojen enerjisi Ar-ge çalışmaları Instituto Nacional de Tecnica Aeronautica (INTA) adlı Ulusal Havacılık Enstitüsü'nün Enerji Laboratuvarları'nda sürdürülmektedir. Esas faaliyet konuları, ısıl işlemler, fotovoltaikler, yakıt pilleri ve

hidrojen teknolojisidir. Hidrojen teknolojisi çalışmaları üretim depolama ve kullanım sahalarını kapsar. Bu çerçevede hidrojen üretim programları, bir Ocak 1990'da 5,2 kW'lık güneş enerjisiyle hidrojen üretimi pilot tesisinin dizayn ve konstrüksiyonuyla başlamış, sistemin günlük ve yıllık randıman tespitleri yapılmıştır. Günlük randımanlar olarak:

- Fotovoltaik alan randımanı %8,34
- Elektrolizde enerji randımanı %65,65
- Global sistem randımanı %5,71

Şeklinde bulunmuş ve çeşitli değişkenlerin günlük ortalama sonuçları kullanılarak yıllık randımanlar hesaplanmıştır. Bu şekilde bulunan yıllık ortalama randımanlar:

- Yıllık fotovoltaik, (PV) randıman: %8,35
- Yıllık elektroliz enerji randımanı: %69,13
- Yıllık global sistem randımanı: %5,70'tir.

Bölgesel Endülüs Hükümeti (Junta de Andalucia) ile INTA arasında yapılan özel bir mutabakat anlaşmasına göre 1 Kasım 1992 ve 1 Ekim 1993 tarihleri arasında gerçekleştirilen deneme ve çalışmaların sonuçları oldukça tatmin edici bulunmuştur (www.eksenotomasyon.com 2004).

10.2.5. Kuzey ülkeleri: İsveç, Norveç, İzlanda, Finlandiya, Danimarka

Kuzey Ülkeleri Bakanlar Konseyi'nin "Kuzey Enerji Araştırma Programı" kapsamında yapılan incelemelerle bu ülkelerin dünya hidrojen enerjisi pazarına katılıp rekabet edebilecek bir potansiyele sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu araştırmalar ile kısa vadeli hidrojen üretim potansiyeli (klorat üretimi ve rafinerilerde etilen krakinginde yarı ürün olarak elde edilen hidrojen) yanında su gücü, rüzgar, biyokütle, jeotermal ve doğal gazla dayalı uzun vadeli üretim potansiyelleri her bir ülke için teker teker tespit edilmiştir. Hidroelektrik, rüzgar, jeotermal ve biyokütleden yılda toplam 4 milyon ton ve buna karşılık 130 TWh/yıl hidrojen üretilebileceği, Danimarka ve Norveç'te doğal gazdan %10 oranındaki bir dönüştürme oranıyla bile yılda 2,4 milyon tondan fazla 80TWh/yıl hidrojen elde edilebileceği hesaplanmıştır. Böylece toplam 6 milyon ton/yıl

dan fazla bir hidrojen potansiyeli ortaya çıkmaktadır (www.eksenotomasyon.com 2004).

10.2.6. Rusya

Rusya Federasyonunda şu anda doğrudan enerjiye yönelik olmadan hidrojen tüketimi, belli başlı petrokimya sanayinde (hidrokraking ve hidrosafıaştırma) ve başlangıç kademelerindeki sentetik yakıt üretiminde olmak üzere 8 milyon TKE (ton kömür eşdeğer) kadardır. Petrol işleminin arttırılması ile bu miktar 2-3 katına çıkabilir. Doğrudan yakıt olarak hidrojen kullanımı ise sınırlı miktardadır. Deneme üretimi yapan küçük ölçekteki (100kW'ye kadar) elektrokimyasal jeneratörlerde tüketilmektedir. Ancak hidrojen enerjisi teknolojisi hakkındaki ilk çalışmalar bu ülkede de 1970'li yılların ikinci yarısına kadar uzanır. Bu konuda 50'yi aşkın akademik ve bilimsel araştırma enstitüsü, yüksek öğretim kurumu ve sanayi tesisinde araştırma yapılmaktadır. Elde edilen bulgular 1978'den beri bir çok makale, tebliğ ve kitap halinde neşredilmiştir. En nemli gelişmeler şu konularda sağlanmıştır:

- Enerji taşıyıcılarla ilgili plazma-kimyasal metotlar,
- Alternatif kaynaklardan hidrojen üretimi,
- Yeni tipli su elektroliz aygıtları,
- Membranla gaz ayırma tekniği,
- Gaz karışımlarından hidrojen elde edilmesi,
- Randımanlı hidrür teşkil eden alaşımlar ve metil hidrürler ile hidrojen depolama,
- Yeni tipli elektrokimyasal jeneratörler,
- Taşıtlarda hidrojen kullanımı,
- Hidrojenli büyük ölçekte kombine ısı-güç tesislerinin fizibilitesi,
- Uzak bölgelerde yenilenebilir kaynaklardan enerji üretimi

Sıvı hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı havacılık ve uzay sanayinde de büyük gelişme kaydedilmiş ve Tu-155 tipi bir uçak hidrojenle çalıştırılmıştır. Bu uçak şekil 10.5'de gösterilmektedir.



Şekil 10.5. Yakıt olarak hidrojen kullanan Tupolev TU-155 tipi deneme uçağı (www.1000aircraftphotos.com 2003).

Rusya Federasyonu'nun çevresel açıdan temiz enerjilerle ilgili devlet programı çerçevesindeki "Hidrojen Enerjisi ve Teknolojisi" alt programında aşağıda belirtilen dokuz proje yürütülmektedir.

1. Katı polimer elektrolitli ekonomik elektroliz cihazının geliştirilmesi ile ilgili olarak $100 \text{ nm}^3 \text{ H}_2/\text{saat}$ kapasiteli bir model tesis yapılmıştır.
2. Hidrojen sülfür ihtiva eden doğal gazdan plazma kimyasal-membran prosesi ile hidrojen üreten deneysel bir endüstriyel modül geliştirilmiştir. Kapasite $20000 \text{ nm}^3/\text{saat}$ olup üretimdeki enerji sarfiyatı $1 \text{ kWh}/\text{m}^3 \text{ H}_2$ 'dir. Orenburg'ta MW gücünde deneme tesisi kurulmuş, Astırahan için 5MW'lık modül geliştirilmiştir. Bu projeye hidrojen sülfür içeren doğal gazdan ucuz bir şekilde hidrojen, metan, etan, propan-bütan, karbondioksit ve kükürt üretmek amaçlanmaktadır.
3. Metandan plazma-kimyasal yöntem ile hidrojen üretimi için laboratuvar ve pilot ölçekteki çalışmalar 1992'de tamamlanmıştır. Özgül enerji sarfiyatı $2 \text{ kWh}/\text{m}^3 \text{ H}_2$ den azdır.
4. Teknolojik gazlardan konsantre ve yüksek saflıkta hidrojen üretimi için polimerik, gözeneksiz ve metal membranların geliştirilmesi ile hidrojen üretiminin maliyeti 2 kat ve sabit yatırım masrafları %40-60 azaltılmış, zararlı emisyonlar ortadan kaldırılmıştır.
5. Rüzgar ve güneş enerjisi ile elde edilen elektrikten elektroliz vasıtasıyla hidrojen üretimi ve bunun metal hidrürlerle depolanması ve tüketimine yönelik Ar-ge çalışmasının amacı entegre bir sistem oluşturmaktır. Bu kapsamda $1,5 \text{ kg}$ hidrojen kapasiteli deneysel bir metal hidrür deposu geliştirilmiştir.

6. Geliştirilmiş diyaframlı, yüksek randımanlı bazik elektroliz cihazı 500 Nm³H₂/h ve 0,5-1 MW güç kapasitesine sahiptir. Özgül elektrik sarfiyatı 4,2 kWh/Nm³ H₂'den azdır. Bunun 20 nm³H₂/saat'lik bir deneysel modeli yapılmıştır.

7. Hidrojen-oksijen ve hidrojen-hava yakıt pilleri ile elektro kimyasal olarak elektrik enerjisi üretimi için %70 randımanlı 100kW kapasiteli deney tesisi geliştirilmektedir. 10 kW'lık cihaz üretilmiştir.

8. Kükürt muhtevası yüksek doğal gazdan elde edilen hidrojeni oksijen veya hava ile yakmak suretiyle buhar türbini veya kombine çevrimli santrallerde çevresel açıdan temiz olarak elektrik üretimi için 18 MW'lık bir deneysel hidrojen-oksijen buhar jeneratörü geliştirilmiştir.

Hidrojen konsantrasyonunun tespiti için çeşitli dedektörlerin geliştirilmesi emniyet cihazlarının yapımında önem taşımaktadır. Bu kapsamdaki projede elektrokimyasal dedektörler, sudaki, buhar-gazdaki ve sade gaz ortamındaki hidrojen miktarını, termokatalitik dedektörler ise gaz ortamındaki hidrojen ve oksijen mevcudiyetinde hidrojeni tespit etmek suretiyle tehlikeli patlama konsantrasyonlarına fark edilmesini sağlamaya yöneliktir (www.eksenotomasyon.com 2004).

10.2.7. Mısır

Elektrik ve Enerji Bakanlığı'nın hazırladığı yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılmasına dair ulusal strateji planı doğrultusunda 2005 yılında alternatif enerjinin payının %5 olması hedeflenmiştir. Miktar olarak bu oran, 3 milyon ton petrole eşdeğerdir.

İskenderiye'den 41 km batıda , Akdeniz kıyısında kurulmuş bulunan Mobarak City adlı Uygulamalı Araştırma ve Yeni Teknolojiler Merkezi'nde bulunan Yenilenebilir Enerji Araştırma Enstitüsü, Mısır Bilimsel Araştırma Bakanlığı ve Almanya Federal Araştırma ve Teknoloji Bakanlığı (BMFT) ile işbirliği halindedir. Her iki ülke uzmanlarından oluşan bir çalışma gurubu, fotovoltatik olarak güneşten üretilen elektrikle suyun elektrolizini yaparak hidrojen elde etme pilot projesi üzerinde çalışmaktadır. Şu anda Mısır'da kişi başına enerji tüketim 650kWh, toplam enerji tüketimi ise 40 milyar kWh'tir. Bunun dörtte biri hidroelektrik santrallerden, geri kalanı ise doğal gaz ve petrolden üretilmektedir. Toplam enerji tüketimini arttırmadan, %5'lik üretim payına 2100 kWh/m²'yi aşan güneş akısından yararlanarak ulaşmak

hedeflenmiştir. Yapılan araştırmalar, amorf silikon güneş pillerinin, sıcak çöl iklimine en uygun elektrik üreticileri olduğunu ve bu elektriğin elektrolizle hidrojen üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir (www.eksenotomasyon.com 2004).

10.2.8. Suudi Arabistan

Almanya ve Suudi Arabistan'ın ortak araştırma programı olan HYSOLAR kapsamında Kral Abdülaziz Bilim ve Teknoloji şehrinde (KSCST) bulunan enerji araştırma enstitüsü, hidrojenin çeşitli uygulama alanlarını incelemektedir. Bunlar arasında benzinli motorların, hidrojene uygun olarak modifikasyonu, 10'dan fazla fosforik asitli yakıt pilinin üretimi, birçok katalitik ve yanma reaktörünün dizaynı, denenmesi ve demonstrasyonu sayılabilir.

Almanya ve Suudi Arabistan arasında 1986 yılında imzalanan anlaşma ile başlatılan HYSOLAR programının genel hedefleri şunlardır.

- Güneş enerėisi ile hidrojen üretiminin ve kullanımının bilimsel ve teknolojik esaslarını oluşturmak,
- Mevcut ve gelecekteki hidrojen teknolojisini değerlendirmek ve uygulamak,

Suudi Arabistan ile Almanya arsında güneş-hidrojen araştırmalarında uzun vadeli iş birliği HYSOLAR-I (1986-1991) kapsamında Riyat'ta 350 kW'lık güneş-hidrojen üretim tesisi yanında özel bir hidrojen kullanım laboratuvarı kurulmuştur. HYSOLAR-II (1992-1995) bölümünde ilk bölümün tecrübeleriyle şu incelemeler yapılmıştır: (www.eksenotomasyon.com 2004).

- İçten yanmalı motorların hidrojenle alıştırılması,
- Katalitik yanma uygulamaları için yeni katalizörlerin üretimi,
- Yakıt pili Ar-ge alışmaları

10.2.9. Brezilya

Uzun vadeli enerji profili, brezilya için elektrik hidrojen birlikteliğini ön plana çıkarmaktadır. Çünkü şu anda bu ülkenin toplam enerėisinin %91'i hidroelektrik santraller ile üretilmektedir.

Brezilya, yenilenebilir kaynakların, enerji tüketiminde kullanılmasının geliştirilmesi konusunda dünya lideridir. Taşıtların tükettiği yakıtın %75'i alkoldür. Dünyada hidroelektrik güç açısından üçüncüdür. 1991'de kurulu kapasite 57146 MW idi.

Kuzey ve güney doğudaki hidroelektrik santral şirketleri hidrolojik açıdan uygun periyotlarda elektrikten hidrojen üretimi konusunda araştırmalar yapmaktadır. Bu şekilde elde edilen hidrojenin dizel otobüslerdeki içten yanmalı motorlarda ve elektrikli otobüslerde yakıt piliyle üretilen elektrikle çalışması da araştırma konusudur.

10.2.10. Libya

Büyük Sahra Projesi adıyla anılan 5MW'lık bir PV hidrojen üretim tesisinin projelendirilmesi gerçekleştirilmiştir. Tesisin güneş enerjisi akışının en uygun olduğu Büyük Sahra'nın merkezinde, Libya'nın Cezayir ve Tunus'la sınırı yanındaki 10000 nüfuslu Ghadames kasabasının 20 km Güneydoğusunda kurulması planlanmıştır. Burası Akdeniz kıyısındaki Trablus şehrinden 600 km güneyde olup elektrik ve yüksek gerilim hatları kuzeyden gelmektedir. 5 MW'lık kurulu gücün 1 MW'ının tesisin ihtiyaçları için, 4 MW'ının ise bazik elektroliz cihazlarıyla hidrojen üretiminde kullanılması düşünülmektedir. Güneş jeneratörlerinin 35 milyon dolar, toplam tesisin 100 milyon dolara malolacağı hesaplanmıştır. Bunun %25'i yerel olarak temin edilecektir. Geri kalan için uluslararası katılım beklenmektedir. Üretilen hidrojen 300m³ hacimli iki silindirik tankta 50 bar basınçta gaz olarak depolanacaktır (Ayvaz 1998).

10.2.11. Hindistan

Bu ülkedeki hidrojen enerjisi programına tamamen ekonomik nedenlerle başlanmıştır. Çünkü 35 milyon ton olan petrol ithalatı 2000 yılında 45 milyon tona çıkmıştır ve döviz rezervlerinin %30-70'i bu iş için harcanmıştır. Ekonomi büyük ölçüde petrol ithalatına dayanmaktadır. Bu bağımlılığı azaltmak düşüncesiyle hidrojen araştırmaları yapılmaktadır. Ancak üretim, depolama ve tüketim konusunda 12 ayrı üniversite, ulusal araştırma kurumu ve endüstri tesisinde araştırmalar sürdürülmektedir. Üretim araştırmaları güneşten fotoelktrokimyasal, fotobiyolojik, fotokatalitik yolla hidrojen eldesi üzerinde yoğunlaşmaktadır. 1.yöntem için çeşitli fotoelektrotlar, 2.yöntem için uygun bakteriler üretilmiş ve geliştirilmiştir. Depolama için efektif

hidrürlerin üretim ve karakterizasyonu yapılmaktadır. Hidrojenin sabit ve hareketli tüketicilerde kullanımıyla ilgili araştırmalar da sürdürölmektedir. Bu konuda hidrörlü klimalar ve motosikletler ön planda incelenmektedir. Eksoz gazıyla 80°C'ye ısınan 10 kg ağırlığındaki bir hidrür tankına sahip 100 cc'lik bir motosiklette hidrojen, içten yanmalı motorda yanarak 25 km'lik sürme mesafesine erişilmiştir (Ayvaz 1998).

10.2.12. Japonya

Japonya 1997 yılı için hidrojen araştırmalarına 14,2 Milyon Dolar ayırmıştır. MITI World Energy NETwork (WE-NET) programı ile yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak üretilen elektrik kullanılarak elektroliz yoluyla hidrojen üretilmesi ve bu sayede kararlı bir enerji sisteminin kurulması planlanmaktadır. WE-NET programında ümit verici bir yöntem olarak görölen katı polimer elektrolit elektroliz yöntemi üzerinde çalışılmaktadır. Bunun haricinde hidrojenin depolanması ve taşınmasına yönelik araştırmalar da devam etmektedir. Japonya mikrop kullanarak hidrojen üretimi ve hidrojenin sıvılaştırılmasına yönelik araştırmalara da destek vermektedir. Program kapsamında hidrojen-oksijen yakma türbinleri, hidrojen türbin kanatlarının soğutulması, kömürden hidrojen ve yüksek hidrojenli yakıt üretimi ve yakıt pilleri araştırmaları da yapılmaktadır. Yakıt hücrelerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalara 1997 yılı için 33,69 Milyon Dolar ayrılmıştır. Şekil 10.6' da hidrojen yakıt istasyonu görölmektedir (www.eksenotomasyon.com 2004).



Şekil 10.6. Hidrojen İstasyonu (www.elimsangroup.com 2004).

10.2.13. "EURO-QUEBEC" Hidro-Hidrojen Pilot Projesi (EQHHPP)

Bu proje, Avrupa Komisyonu, Kanada'nın Quebec Eyalet Hükümeti, sanayi ve araştırma merkezlerinden gelen fonlarla 1992 yılında başlatılmıştır. Bu çerçevede hava taşımacılığında diğer toplu taşımacılıkta ve çelik üretiminde hidrojen kullanımına yönelik demonstrasyon uygulamaları proje kapsamına girmektedir. İlk proje dilimi 1992-1997 yıllarını içermektedir. Bu projenin temelleri 1988 yılında Avrupa komisyonu ile Quebec Hükümetinin yaptığı anlaşmayla atılmış ve şu anda bu ikili, EQHHPP'ni 16 milyon ECU ve 7,9 milyon Kanada Doları tutarında desteklenmektedirler. Bu projeye katılan diğer sanayi ve araştırma kuruluşlarının katkı tutarı ise Quebec'ten 3,84 milyon Kanada Doları ve Avrupadan 14,5 milyon ECU dur. Bu şekilde toplam bütçe 59 milyon Kanada Doları veya 38 milyon ECU'ya ulaşmış bulunmaktadır.

Projenin ikinci aşaması olan detaylı fizibilite araştırması 1991'de tamamlanmış olup hidrojenin üretim, işleme, taşıma ve dağıtımının teknolojilerini değerlendirmektedir. Şu andaki demonstrasyon safhası ise özel pazar bölümlerinde hidrojenin kullanımıyla ilgili çeşitli teknolojilere yöneliktir. Seçilen demonstrasyon alanları arasında havacılık, toplu taşımacılık ve çelik üretimi özel ilgi sahalarını teşkil etmektedir. Yakıt olarak hidrojen kullanımı, bunun emniyetli ve ekonomik olarak depolanmasının geliştirilmesinde içermektedir. Hidrojenin havacılıkta uygulamasının araştırılma nedeni, CO₂ ve NO_x gibi atıklar oluşturulmamasına dayanır. Çünkü günde ortalama 1250 iniş/kalkışın yapıldığı Los Angeles Uluslar arası Havaalanı'ndaki NO_x kirliliği 1 milyon otomobilin çıkardığı emisyonu eşdeğerdir (Ayvaz 1998).

10.2.13.1. Jet Motorların Hidrojene Adaptasyonu

Bu konudaki deneysel proje, uçak motorunun yanma odasında NO_x'in azaltılma potansiyelini tespit etmek suretiyle, gerçek uçak şartları için dizayn verilerini elde etme amacına yöneliktir. NO_x, yanma odasındaki atmosferik oksijen ile atmosferik azotun birleşmesinden meydana gelir. Oluşum miktarı, büyük ölçüde yanma sıcaklığı ile basıncın ve bir de havanın bu yüksek sıcaklık ve basınç bölgesinde kalış süresinin fonksiyonudur. Benzine göre dizayn edilmiş bir yanma odasında hidrojen yakılırsa daha fazla NO_x meydana gelir. Bu sebeple hidrojenin farklı olan yanma karakteristiklerini

göz önüne alarak yakıt enjeksiyon sisteminde değişikliklere ihtiyaç vardır. Beş değişik enjeksiyon sistemi belirlenerek bunlar Kanada'da incelenmiş ve 1993 sonunda bunların en iyi ikisi tespit edilmiştir. Bu ikisi üzerinde 1994-1995'te araştırmalara devam edilmiştir. Bu araştırmanın partnerleri Allied Signal Aerospace GmbH (Almanya), Forschungsansalt für Luft und Turbinen Union (MTU) (Almanya), Deutsche Aerospace Motoren und Turbinen Union (MTU) (Almanya) ve Pratt and Whitney Canada (PWC)'dir (Ayvaz 1998).

10.2.13.2. Toplu Taşıma Sektöründeki Demonstrasyonları

Kalabalık yerleşim bölgelerindeki hava kirliliğinden büyük ölçüde taşıt araçlarının sorumlu olduğu bilinmektedir. Trafiğin katkısı NO_x 'te %50, CO ve CO_2 'de %70, uçucu organik bileşenlerde (VOC) %50 oranına varmaktadır. Bu açıdan büyük şehirlerin yöneticileri bir yandan toplu taşımacılığa yönelirken diğer yandan fosil yakıtlardan daha az kirlilik oluşturan yakıtların kullanımına geçişi teşvik etmektedirler. Bu ihtiyaçları karşılayan hidrojenin şehir taşımacılığında kullanımıyla alakalı olarak AB ülkeleri ile Quebec'te 6 demonstrasyon projesi yürütülmektedir. Bu kapsamda sıvı veya gaz hidrojen, yakıt pili,hytane, elektrik gibi birbirini tamamlayan değişik teknolojiler incelenmektedir. Bu projeler, hidrojen teknolojisinin farklı varyantlarının geliştirilip denendiği çeşitli şehirlerde eş zamanlı olarak yürütülmektedir. Bu projelerin hepsinin amacı, ticari işletme fonksiyonuna sahip prototipleri geliştirmektedir.

10.2.13.3. "Hytane"a Adapte Edilmiş İçten Yanmalı Motora Sahip Otobüs

Hidrojen ile doğal gaz karışımına, "hidrojen" ve "metane" (doğal gazın esas bileşeni) kelimelerinin ilk ve son kısımlarını birleştirerek "hytane" adı verilmiştir. Bu projenin amacı her iki gazın avantajlarını birleştiren bir yakıt elde etmektir. Hytane %15-20 hidrojen ile %80-85 doğal gazdan meydana gelir. Toplu taşımacılık araçlarında hytane kullanılması durumunda, doğal gazlı veya katalitik konvertörlü-tanecik tutuculu dizel araçlara nazaran daha düşük emisyon değerleri elde edilecektir. Bu proje, yakıt depolama ve tedarik sisteminin, uygun motor seçimi ve tedarik sisteminin, uygun motor seçimi ve bunun modifikasyonu ile bu değişik tekniklerin toplu taşımada kullanılan bir otobüs üzerinde entegrasyonunu kapsamaktadır. Ayrıca personel eğitimi, bakım prosedürleri, emniyet tedbirleri ve bu teknolojide uygulanacak standartlar da kapsam dahilindedir.1993 Ekimi'nde başlayan bu projede 1995 sonuna kadar Montreal

(Quebec)'de hytane ile çalışan üç otobüs denenmiştir. Hytane ile çalışan bir otobüs Şekil 10.7'de görülmektedir.



Şekil 10.7. Hytane EQHHPP otobüsü (www.H2cars.de 2001).

10.2.13.4. Diğer EQHHPP Projeleri

Bu proje kapsamında Avrupa ve Kanada'da ortak olarak araştırılan diğer konular şunlardır.

- Hidrojene adapte edilmiş içten yanmalı gaz motoruna sahip otobüs,
- Yakıt pili ile çalışan otobüs,
- Hidrojene adapte edilmiş stirling motoruna sahip hibrid otobüs (gaz hidrojenle birlikte elektrikli motor ve enerji depolama),
- Şehir otobüs demonstrasyonlarının sonuçlarının entegrasyonu için işletme yönetim sistemi,
- İç sularda toplu taşımacılık için hidrojen alternatifinin incelenmesi,
- Yakıt piliyle çalışan vapur,
- Çelik üretiminde açığa çıkan CO₂'in azaltılması için hidrojen kullanımı,
- Depolama ve hidrojen nakli,
- Büyük depolama tanklarının geliştirilip test edilmesi,
- Otobüs ve otomobiller için hidrojen tanklarının geliştirilip test edilmesi,
- Yakıt pilleriyle elektrik ve ısı üretimi,
- Ekonomiklik analizi,
- Pazar ve dağıtım sistemlerinin araştırılması,
- Emniyet tedbirleri ve standartlar.

11. TÜRKİYEDE HİDROJEN VE BOR ÜZERİNE ÇALIŞMALAR

11.1. Hidrojen ve Türkiye

Türkiye'nin 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı Genel Enerji Özel İhtisas Komisyonu Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Raporu'nda, hidrojen teknolojisine değinilmekle birlikte, resmileşen kalkınma planında hidrojen enerjisinin adı geçmemektedir. Hidrojen konusu üniversitelerimiz ve araştırma kuruluşlarımızda çok sınırlı biçimde ele alınmaktadır. TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde hidrojen alanında Uluslararası Enerji Ajansı programları kapsamında çalışma başlatılmak istenmişse de, söz konusu işbirliği 1996 yılında kesilmiştir.

Birleşmiş Milletler (UNIDO) desteği ile ICHET projesi kapsamında, İstanbul'da Hidrojen Enstitüsü kurulmuştur. 20-22 Kasım 1996 tarihlerinde Viyana'da yapılan 16. UNIDO Endüstriyel Kalkınma Kurulu Toplantısı'nda, UNIDO işbirliği ile ülkemizde Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezi (ICHET) kurulması kararı alınmıştır. Buna göre, UNIDO hukuksal çerçevesinde özerk bir kurum olarak çalışacak ICHET, İstanbul'da kurulmuştur. ICHET'in tasarlanan amacı, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler arasında hidrojen teknolojileri köprüsünü oluşturmak, hidrojen teknolojilerinin geliştirilmesini sağlamak ve uygulamalı Ar-Ge çalışmalarını yürütmektir.

ICHET' in işlevi; kısa ve uzun dönemli eğitim vermek, bilimsel toplantılar düzenlemek, danışmanlık hizmetleri sunmak ve benzeri kuruluşlarla işbirliği oluşturmak biçiminde belirlenmiştir. Merkezin çalışma konuları; hidrojen enerjisi politikaları, hidrojen ekonomisi, enerji ve çevre, hidrojen üretim teknolojileri, hidrojen depolama teknikleri, hidrojen uygulamaları ve demonstrasyonlar olacaktır. Türkiye, ilk beş yıllık dönem için arazi, tesis, ilk yatırım ekipmanı ve işletme faaliyetlerini finanse etmek üzere, 40 milyon ABD \$'ı verecektir. ICHET projesi Türkiye'nin hidrojen çağına tutarlı biçimde adım atmasını sağlayacak, Türkiye'ye avantaj kazandıracak önemli bir girişimdir.

TÜBİTAK-TTGV Bilim Teknoloji-Sanayi Tartışmaları Platformu tarafından yapılan çalışma ile 1998 yılında tamamlanan, Enerji Teknolojileri Politikası Çalışma

Grubu Raporu'nda, hidrojen enerjisinin önemi ve yapılması gerekenler sıralanmıştır. Hidrojen enerjisi ile ilgili çalışmaların Ar-Ge alanları arasında yer alması gerektiği belirtilmiştir. Hidrojen programlarının esas itibari ile uzun döneme yönelik olduğu vurgulanmakla birlikte, mevcut enerji alt yapısıyla kısa dönemli uygulamalar üzerinde durulması, ICHET'in kurulması için başlatılmış olan çalışmaların hızla olumlu sonuca götürülmesi istenmiştir. Rapor, Bilim ve Teknoloji Yüksek Kurulu tarafından uygun bulunarak, Başbakanlık kanalıyla Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'na sunulmuştur.

Türkiye'de hidrojen yakıtı üretiminde kullanılacak olası kaynaklar; hidrolik enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, deniz-dalga enerjisi, jeotermal enerji ve henüz oluşturulamayan nükleer enerjidir. Türkiye gibi gelişme sürecinde ve teknolojik geçiş aşamasındaki ülkeler açısından, uzun dönemde fotovoltaik güneş-hidrojen sistemi uygun görülmektedir. Fotovoltaik panellerden elde olunan elektrik enerjisi ile suyun elektrolizinden hidrojen üreten bu yöntemde, 1 m³ sudan 108.7 kg hidrojen elde olunabilir ki, bu 422 litre benzine eşdeğerdir.

Türkiye'nin hidrojen üretimi açısından diğer bir şansı, uzun bir kıyı şeridi olan Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış hidrojen bulunmasıdır. Karadeniz'in suyunun %90'ı anaerobiktir ve hidrojen sülfid (H₂S) içermektedir. 1000 m derinlikte 1 litre suda 8 ml olan H₂S konsantrasyonu, tabanda 1 litrede 13,5 ml düzeyine ulaşmaktadır. Elektroliz reaktörü ve oksidasyon reaktörü gibi iki reaktör kullanılarak, H₂S den hidrojen üretimi konusunda yapılmış teknolojik çalışmalar vardır. Bu konuda yapılmış bir diğer teknoloji geliştirme çalışması, semikondüktör partikülleri kullanarak fotokatalitik yöntemle hidrojen üretimidir. Güneş ve rüzgar enerjisinden yararlanarak, Karadeniz'in H₂S içeren suyundan hidrojen üretimi için literatüre geçmiş bilimsel araştırma olmayıp, Bulgaristan proje geliştirmeye çalışmaktadır. Şekil 11.1' de Karadeniz'in taban yapısı görülmektedir.



Şekil 11.1. Karadeniz'in taban görünümü (www.turkpoint.com 2004).

Teknolojik verilere ve Türkiye'nin enerji-ekonomi verilerine göre, 1995-2095 yılları arasında güneş-hidrojen sistemi ile yapılabilecek yakıt üretimi ve bunun fosil yakıtlarla rekabet olanağı, özel bir simülasyon modeli kapsamında bilgisayar çözümleri ile araştırılmıştır. Bu ulusal modelde, hidrojen üretiminin artışı için yavaş ve hızlı olmak üzere iki ayrı seçenek alınmıştır. Her iki seçenekte de 2010-2015 döneminde hidrojen enerjisi maliyetinin fosil enerji maliyetinin altına düşebileceği, ancak yapılabilecek yerli hidrojen üretiminin 2.3 MTEP' in altında kalacağı görülmüştür.

2020-2025 döneminde yerli hidrojen üretiminin 10 Mtep'in üzerine çıkabileceği, 2015 yılından sonra fosil yakıt dışalımını azaltıcı etki yapacağı bulgulanmıştır. Giderek sağlanacak hidrojen üretimi artışıyla, yerli petrol, doğal gaz ve kömür üretiminin sıfırlanabileceği 2065 yılında, yaklaşık 290 MTEP hidrojen üretilebileceği görülmüştür. Hidrojen üretimine bağlı olarak ulusal kazancın artacağı saptanmıştır. Model bulguları, diğer bazı ülkeler ve dünya geneli için yapılmış benzer çalışmalara koşut durumdadır.

ABD'nin Enerji Departmanı tarafından, 2025 yılında Amerika'nın toplam enerji tüketiminin % 10'unun hidrojenle karşılanması ve böylece petrol dışalımının yarı yarıya azaltılmasının hedeflediği göz önüne alınırsa, Türkiye için yapılmış simülasyon modeli çalışmasının bir abartma olmadığı anlaşılır. Kuşkusuz, bu bir bilimsel senaryo olup, gerçekleşmesi koşullara ve alınacak önlemlere bağlıdır. Modelin verdiği en önemli sonuç, hidrojenin ülkemiz için umut olabileceğidir (Ültanır 1998).

11.2. Bor ve Türkiye

Dünya bor rezervlerinin üçte ikisi Türkiye’de bulunmaktadır. Sodyum bor hidrür fosil yakıttan hidrojene geçişte önemini artırmaktadır. Hidrojene geçiş şüphesiz fosil yakıt rezervlerin bitmesi tetikleyecektir. İkinci olarak karbondioksitten kaynaklanan sera etkisinin dünya üzerinde yarattığı çevre baskısı artacak ve bu uluslararası düzlemde hidrojene geçiş hızlandıracaktır. Şekil 11.2’de ülkemizde bol olarak bulunan bor görülmektedir.



Şekil 11.2. Bor (www.hidrojenforumu.com 2004).

Hidrojene geçişte en önemli sorun, hidrojenin patlayıcı özelliğinin olmasıdır. Bu enerji kaynağının kullanımının verimli hale gelmesi için patlayıcılık riskinin bir şekilde azaltılması gerekmektedir. Sodyum bor hidrür, belli koşullarda yanmayan, ancak istendiğinde hidrojeni açığa çıkartan bir özelliğe sahiptir. Bu noktada Türkiye’de bol miktarda bulunan bor, hidrojenin patlayıcı özelliğinin kontrol altına alınmasında kullanılacaktır.

Sodyum bor hidrürün halen deterjan katkı maddesi, özel borlu camlar ve izolasyon malzemelerinde kullanıldığını, ancak ‘yakıt taşıma vasıtası’ olarak kullanılmasının yeni bir kavram olduğuna işaret edilmelidir. Yakıtta petrolden hidrojene geçiş, borun piyasasını artıracak, bu mineralden elde edilen geliri katlayacaktır. Halen piyasalarda konsantre bor mineralinin tonu 200 dolar, ancak bor ara bileşikler düzeyinde 500-600 dolar aralığında fiyatlanmaktadır. Sodyum bor hidrürün tonu ise 10 ila 20 bin dolar

düzeyinde fiyatlandırılmaktadır. Borun geliştirilmiş bileşenleri ise bunun çok daha üzerinde fiyatlara tabi olacaktır.

Sodyum bor hidrürün özellikle, uçak, otomobil veya otobüs gibi taşınabilir sistemler için geliştirilecektir. Örneğin geleceğin otomobillerinde, benzin doldurmaya benzer bir şekilde, otomobilin hidrojen deposu boşaldığında, sodyum bor hidrür çözeltisini yeniden doldurmak gerekecektir. Bunun içinde hidrojen istasyonlarının yaygınlaşması gerekmektedir. Sürücüler yeni sodyum bor hidrür çözeltisi yüklemek için istasyona gidecektir. Ancak hidrojen petrole göre çok daha hesaplı, çevreci ve verimli olacaktır. Şekil 11.3'de sodyum bor hidrürün otomobillerde kullanımı görülmektedir (www.turkpoint.com 2004).



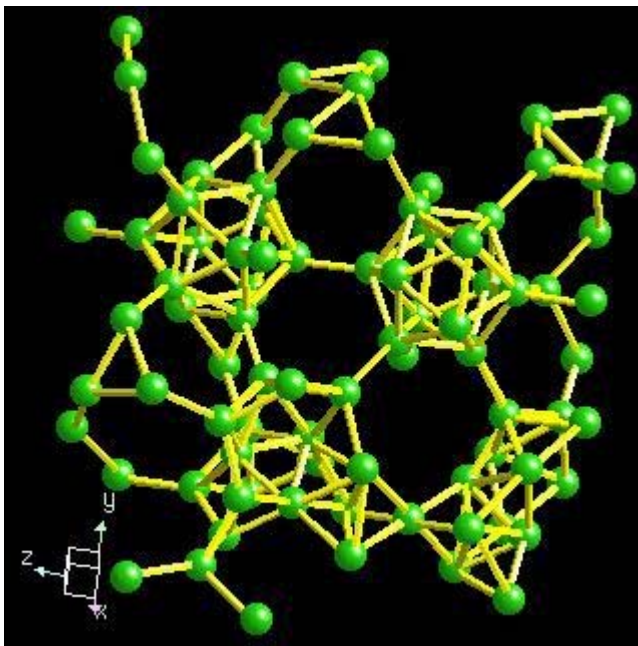
Şekil 11.3. Sodyum bor hidrürün otomobillerde kullanımı (www.turkpoint.com 2004).

11.2.1. Bor Elementi

Bor, periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmaz. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özellikler, endüstride birçok bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir.

Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve Baron L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir. Şekil 11.4'de borun kristal yapısı görülmektedir (www.boren.gov.tr 2004).



Şekil 11.4. Borun Kristal Yapısı (www.balıkesir.edu.tr 2004).

11.2.1.1. Atomik Yapısı :

- Atomik Çapı: 1.17Å
- Atomik Hacmi: 4.6cm³/mol
- Kristal yapısı: Rhombohedral
- Elektron Konfigürasyonu: 1s² 2s²p¹
- İyonik Çapı: 0.23Å
- Elektron Sayısı (yüksüz): 5
- Nötron Sayısı: 6
- Proton sayısı: 5
- Valans Elektronları: 2s²p¹ (www.boren.gov.tr 2004).

11.2.1.2. Kimyasal Özellikler :

- Elektrokimyasal Eşdeğer: 0.1344g/amph
- Elektronegativite (Pauling): 2.04
- Füzyon Isısı: 50.2kJ/mol
- İyonizasyon potansiyeli (-eV) :

Birinci: 8.298

İkinci: 25.154

Üçüncü: 37.93

- Valans elektron potansiyeli (-eV): 190 (www.boren.gov.tr 2004).

11.2.1.3. Fiziksel Özellikler

- Atomik Kütlesi: 10.811
- Kaynama Noktası: 4275K 4002°C
- Termal Genleşme Katsayısı: 0.0000083cm/cm/°C, (0°C'de)
- İletkenlik

- Elektriksel: $1.0E^{-12} 10^6/cm$ ☒

- Termal: 0.274 W/cmK

- Yoğunluk: 2.34g/cc, @ 300K'de
- Görünüş: Sarı-Kahverengi ametal kristal.
- Elastik Modülü:

- Bulk: 320/GPa

- Atomizasyon Entalpisi: 573.2 kJ/mole, @ 25°C'de
- Füzyon Entalpisi: 22.18 kJ/mol
- Buharlaştırma Entalpisi: 480 kJ/mol
- Sertlik:

- Mohs: 9.3

- Vickers: 49000 MN m⁻²

- Buharlaşma Isısı: 489.7kJ/mol
- Ergime Noktası: 2573K 2300°C
- Molar Hacmı: 4.68 cm³/mol
- Fiziksel Durumu: (20°C , 1atm): Katı
- Spesifik Isısı: 1.02J/gK
- Buhar Basıncı: 0.348Pa, @ 2300°C'de (www.boren.gov.tr 2004).

Pratikte ticari öneme sahip bor mineralleri çizelge 11.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 11.1. Ticari Öneme Sahip Başlıca Bor Mineralleri (www.boren.gov.tr 2004).

Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O
Meyrhofferit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O
İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ . 13H ₂ O
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O
İnderit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O
Hidroborsit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O
Borsit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl
Aşarit	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O
Sassolit (doğal borik asit)	B(OH) ₃

11.2.2. Bor'un Tarihçesi

Bor, yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilir katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır. Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılırlar. Na kökenli olanlara tinkal (boraks), Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir.

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrat (BN) ve titanyum diyorit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşabilmektedir

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğu' dan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlıların da boru, mumyalamada, tıpta ve metalurji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks Tibet Göllerinden elde edilmiştir. Boraks koyunlara bağlanan torbalarda Himalayalar' dan Hindistan' a getirilmiştir. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır. Borik Asit 1700' lü yılların başında borakstan yapılmış olup, 1800' lü yılların başında ise elementer bor elde edilmiştir.

Element bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur.

Modern bor endüstrisi ise 13. yy' da Marco Polo tarafından borun Tibet' ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmış, 1852' de ise Şili' de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Mountain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir. Türkiye' de ilk bor işletmesinin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir.

1950 yılında Bigadiç ve 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresindeki kolemanit yatakları bulunmuştur. 1956 yılında Kütahya Emet Kolemanit, 1961 yılında Eskişehir Kırka Boraks yataklarının bulunması ve işletilmeye başlatılmasıyla Türkiye, dünya bor üretimi içinde % 3 olan payını 1962' de % 15, 1977' de % 39 düzeyine yükseltmiştir. Tablo 11.2' de ticari önemi olan bor minerallerinin formülleri ile ülkemizdeki ve dünyadaki mevcut yatakları gösterilmektedir (www.balikesir.edu.tr 2004).

Tablo 11.2. Ticari önemi olan bor minerallerinin formülleri ile ülkemizdeki ve dünyadaki mevcut yatakları (www.boren.gov.tr 2004).

Mineral	Formülü	%	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	36.6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit(Razorit)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51.0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43.0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Propertit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	49.6	Kestelek, Emet, A.B.D
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50.8	Emet, Bigadiç, Küçükler, A.B.D
Pandermit(Priseit)	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49.8	Sultançayır, Bigadiç
Borasit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	62.2	Almanya
Szaybelit	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	41.4	B.D.T.
Hidroborasit	$\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50.5	Emet

11.2.3. Bor Ürünlerinin Üretimi

Genellikle açık ocak madenciliği ile yapılan ham bor ürünlerinin üretimi basit olarak;

- Açık Ocak Madenciliği
- Kırma
- Yıkama

- Eleme
- Konsantre Cevher

aşamaları ile ifade edilebilir.

Rafine ürün üretimi için ise temel olarak aşağıdaki işlemler uygulanır;

- Konsantre Cevher
- Çözme (Borik Asit ve Sodyum perborat üretimleri için reaksiyon)
- Filtrasyon
- Kristalizasyon
- Santrifüj
- Kurutma
- (Torbalama)

Rafine Ürün

Aşağıdaki basit şematik anlatımda da görüleceği gibi; herhangi bir rafine bor ürününü herhangi bir tabii bor kaynağından elde etmek mümkündür.

- Göl Suları (Brines), Tıncal, Kernit
- Rafine Sodyum Boratlar-----> + NaOH , Perboratlar
- Ergitme

- Susuz Boraks

Tınkal, Kernit, Uleksit, Kolemanit, Asharit, Datolit

- Asit ile Reaksiyon
- Borik Asit
- Ergitme, Kalsinasyon
- B_2O_3 (bor oksit) (www.boren.gov.tr 2004).

11.2.4. Türkiye Bor Yataklarının Jeolojisi

Türkiyede bor yatakları Balıkesir, Bursa, Eskişehir, Kütahya illerinde yer alır. Bu yataklardan Eskişehir-Kırka bor yatağı bugüne kadar bilinen dünyanın en büyük yatağıdır

Bor yatakları bor içeren magmatik orijinli suların oluşturduğu çok sığ göllerdeki bor marşlarında (bataklıklarında) borat minerallerinin kristalizasyonu şeklinde depolanması ile oluşurlar (www.science.ankara.edu.tr 2004).

11.2.4.1. Balıkesir-Bigadiç

Neojen yaşlı playa göl tortullarından yapılı KD-GB uzanımlı bir havza içinde iki farklı zonda yer alırlar. Bölgedeki volkano-sedimanler istif, alttan üste doğru taban volkanikleri, taban kireçtaşı, alt tuf, alt borat, üst tuf, üst borat ve olivinli bazalt birimlerinden oluşur. Bölgedeki Neojen istifi, Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı temel karmaşığı üzerine uyumsuzlukla oturur

Alt ve üst borat yatakları, kurak iklim koşullarında, yerel volkanizmayla bağlantılı olan hidrotermal çözeltiler ve sıcak su kaynakları ile beslenen sahalarda gelişmiş, ayırık veya birbirleriyle bağlantılı olabilen göllerde oluşmuşlardır. Yataklar tuf, tüfit, kil, marn ve kireçtaşları ile arakatlıdır (www.science.ankara.edu.tr 2004).

11.2.4.2. Balıkesir-Susurluk

Türkiye'nin bilinen en eski borat yataklarıdır. Sultançayırı'ndaki Neojen istif 250 metreyi bulan tatlı su tortullarını içerir. Bu istifin alt kesimindeki pandemit, kolemanit ve jips oluşukları, linyitli bir seviyenin üstüne gelen kireçtaşı, marn ve volkanik tüflerin içinde bulunurlar, istifin üst kesimini tuf, marn ve kireçtaşı ardalanması oluşturur (www.science.ankara.edu.tr 2004).

11.2.4.3. Bursa-Kestelek

Neojen tortulları Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı bir temel karmaşığı üzerine uyumsuz olarak oturur. Tabanda çakıl taşı ve kumtaşı ile başlayan çökeller, linyit düzeyleri içeren kil, marn, kireçtaşı, tuf ve aglomcera ile devam eder. Daha sonra ortamın tektonik duyarlılık kazandığı dönemde çökelen boratlı zonda, kil, marn, kireçtaşı, tuf ve borat yatakları oluşmuştur. Bu dönemde volkanik faaliyet artmış ve tortullarla birlikte çökelen tuf ve aglomeraların yanısıra, andezitik ve riyolitik bileşimli volkanitler gelişmiştir. Bu dönemden sonra bölgedeki istif, gevşek çimentolu konglomera, kumtaşı ve kireçtaşı ardalaşması ile tamamlanır (www.science.ankara.edu.tr 2004).

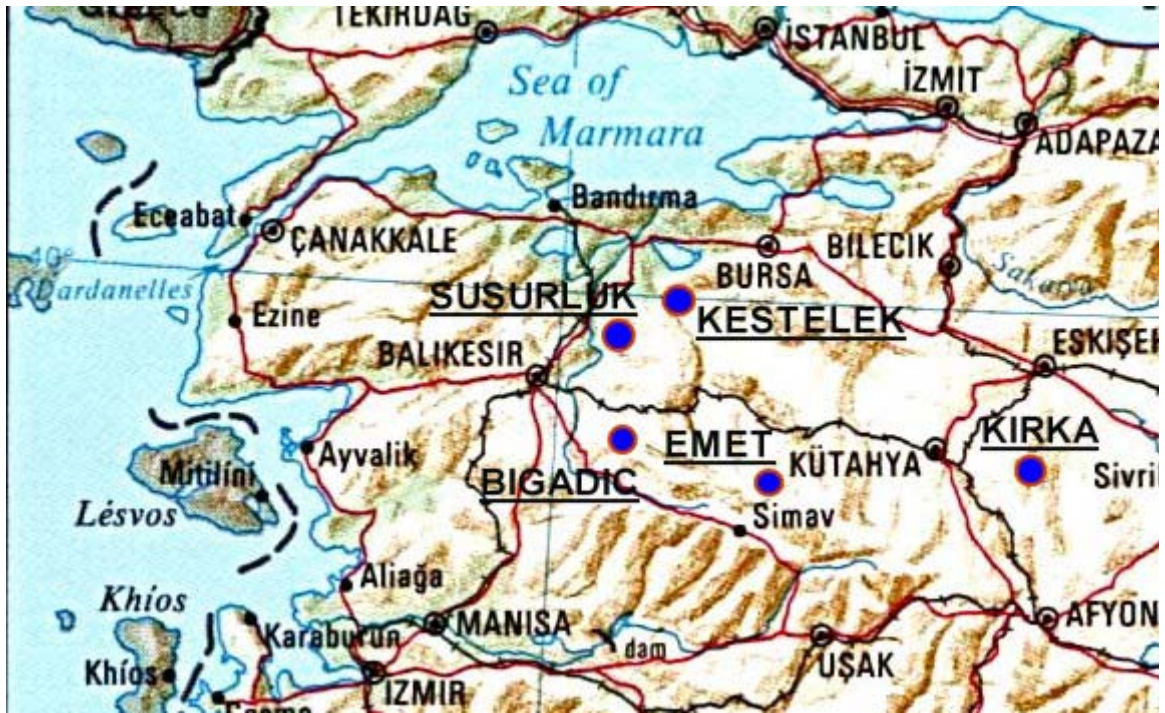
11.2.4.4. Kütahya-Emet

Tersiyer istif, Paleozoyik yaşlı mermer, mikaşist, kalkışist ve kloritşist gibi metamorfik kayalar üzerine uyumsuzlukla gelir. Helvacı'ya (1977) göre, bu istif alttan üste doğru: çakıltaşı ve kumtaşı; marn ve tuf mercekleli alt kireçtaşı; ortaç ve asit volkanikler; tuf ve aglomeralar; kömür ve jips bantları içeren çakıl taşı, kumtaşı, kil taşı, marn ve kireçtaşından oluşan kırmızı birim; boratlı kil taşı, tuf, tüfit ve marn, kil taşı; marn ve çört mercekleri içeren üst kireçtaşı; bazaltlardan. Emet bölgesinde bor yataklarını içeren kiltası, tuf, tüfit ve marnların içinde realgar ve orpiment ile temsil edilen arsenik mineralleri, yatakların bazı düzeylerinde önemli yer kapsar ve hatta arsenik sıkça bor minerallerinin kristal yapısına da girmiştir. Arsenik bor jenetik olarak

yakından ilişkili olup volkanik kökenden kaynaklanmaktadır (www.science.ankara.edu.tr 2004).

11.2.4.5. Eskişehir-Kırka

Tersiyer volkano-sedimanter istif, Mesozoyik yaşlı ofiyolit karmaşığı ile Paleozoyik yaşlı metamorfik karmaşığı üzerine uyumsuz olarak oturan fosilli Eosen kireçtaşları ile başlar. Diğer kesimlerde temeldeki karmaşık üzerine doğrudan doğruya Miyosen ve Pliyosen tortulları gelir. Bu bölgedeki Neojen istif, Eosen fosilli kireçtaşları üzerine gelen tüfler ve volkanikler ile başlar. Üste doğru alt kireçtaşı, marn ve tuf, kiltası-borat zonu, üst kiltası, tuf, marn ve ince kömür bantları ile çört düzeyleri içeren üst kireçtaşı ve bazalt birimlerini kapsar. Şekil 11.5’de Türkiye bor yataklarının haritada gösterimi verilmektedir (www.science.ankara.edu.tr 2004).



Şekil 11.5. Türkiye bor yataklarının gösterimi (www.science.ankara.edu.tr 2004).

11.2.5. Türkiye Bor Yatakları Rezervi

Türkiye bor yatakları, bilinen dünya bor rezervinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Tablo 11.3'de Türkiye'deki bor tesislerindeki ürün cinsine göre bor üretimi gösterilmektedir (www.science.ankara.edu.tr 2004).

Tablo 11.3. Türkiye'de bor yataklarında bor üretimi (www.science.ankara.edu.tr 2004).

TESİSİN YERİ	ÜRÜN CİNSİ	ÜRETİMİ (Ton/Yıl)
KIRKA	Konsantre Tinkal	800.000
EMET	Konsantre Kolemanit	400.000
BIGADIÇ	Konsantre Kolemanit-Üleksit	400.000
BIGADIÇ	Öğütmüş Kolemanit	60.000
KESTELEK	Konsantre Kolemanit	100.000
	TOPLAM	1.760.000

Ülkemizde bor ürünleri üreten tesisler, Bandırma ve Kırka' da bulunmaktadır. Toplam bor konsantresi ürünü üretimi 1.760.000 ton/yıldır

Ürün cinsine göre üretimde ise durum Tablo 11.4'de gösterilmiştir.

Tablo 11.4. Türkiye'deki bor ürünlerinin üretimi (www.science.ankara.edu.tr 2004).

ÜRÜN CİNSİ	ÜRETİM (T/Yıl)
Boraks Dekahidrat	47.000
Susuz Boraks	60.000
Sodyum Perborat Tetrahidrat	20.000
Sodyum Perborat Monohidrat	4.500
Boraks Pentahidrat	320.000
Borik Asit	85.000

Ayrıca ülkemizde bor ürünlerini üretmek için kurulmakta olan tesislerin kapasiteleri Tablo 11.5'de gösterilmiştir.

Tablo 11.5. Kurulmakta olan tesislerin üretim kapasiteleri
(www.science.ankara.edu.tr 2004).

TESİSİN YERİ	ÜRÜN CİNSİ	KAPASİTESİ (Ton)
EMET	Borik Asit	100.000
KIRKA	Boraks Pentahidrat	500.000

11.2.6. Dünyada Bor Üretimi

Dünyadaki önemli Bor yatakları ülkemizde, başka ABD’de ve Rusya’da bulunmaktadır. Bor rezervleri ile yapılan çalışmalarda tespit edilen değerlere göre toplam rezervin yaklaşık %63’ü ülkemizde, %10.3’ü ABD’de, %13.7’si Rusya’da, diğer rezervler ise Çin, Şili, Bolivya, Peru, Arjantin, Sırbistan ve İran’da bulunmaktadır. Türkiye’nin toplam Bor üretimindeki yerini değerlendirmek maksadıyla söz konusu ülkelerin üretim miktarlarına ilişkin büyüklükler Tablo 11.6’da verilmiştir (www.parkgroup.com.tr 2005).

Tablo 11.6. Dünya Bor Üretim Miktarlarının Yıllara Göre Dağılımı (Ton)
(www.parkgroup.com.tr 2001).

ÜLKE	1996	1997	1998	1999	2000
ARJANTİN	342	423	350	360	360
BOLİVYA	9	12	7	7	7
ŞİLİ	149	171	280	200	200
ÇİN	157	136	137	110	105
PERU	39	40	40	40	40
RUSYA	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
TÜRKİYE	1,447	1,569	1,650	1,410	1,400
ABD	1,150	1,190	1,170	1,220	1,070
TOPLAM	4,330	4,570	4,660	4,380	4,220

Tablo 11.6'ya göre;

2000 yılı için toplam ham Bor üretimi 4.220.000 tondur. Buna göre 1.500.000 ton ile Türkiye en fazla üretim yapan ülke konumundadır ve toplam üretimin %33'ne karşılık gelmektedir. ABD'nin %25, Rusya'nın ise %23 oranlarında üretim yaptığı bilinmektedir (www.parkgroup.com.tr 2001).

2001 ve 2002 yıllarında Dünya toplam bor üretiminin ülkelere göre dağılımı ise Tablolar 11.7. ve 11.8'de verilmektedir (www.boren.gov.tr 2004).

Tablo 11.7. Dünya Toplam Bor Üretimi, 2001 (www.boren.gov.tr 2004).

ÜLKE	MİKTAR (ton B ₂ O ₃)	%
ABD	650.000	42
Arjantin	61.000	4
Türkiye	517.000	33.4
Çin	110.000	7.1
Rusya	60.000	4
Kazakistan	12.000	0.8
Şili	119.000	7.7
Diğer	17.000	1
TOPLAM	1.546.000	100

Tablo 11.8. Dünya Toplam Bor Üretimi , 2002 (www.boren.gov.tr 2004).

ÜLKE	MİKTAR (ton B ₂ O ₃)	%
ABD	520.000	34
Türkiye	630.000	40
Çin	140.000	9
Diğer	270.000	17
TOPLAM	1.560.000	100

ABD’de temel bor ürünleri ve bor kimyasalları üreten başlıca 5 büyük üretici vardır. Bu firmalar arasında 250.000ton/yıl borik asit, 900.000ton/yıl boraks pentahidrat, 80.000 ton/yıl boraks dekahidrat, 25.000 ton/yıl susuz boraks ve 5-10.000 ton/yıl susuz borik asit üretim kapasitesi ile US Boraks birinci sıradadır. Bor ürünleri üretim kapasitesi olarak ikinci sırayı işgal eden IMC’nin üretim kapasitesi 100.000 ton/yıl olup bu miktara borik asit, pyrobor, susuz boraks , V-bor (boraks pentahidrat) ve özel bor ürünleri dahildir. IMC Global’in bir alt kuruluşu olan IMC Chemicals tarafından işletilmekte olan Searles Valley-Kaliforniya’daki soda külü ve bor ürünleri işletmeleri Mart 2004’te Sun Capital Partners Inc. tarafından satın alınmış ve şirketin ismi Searles Valley Minerals , Inc. olarak değişmiştir. IMC Chemicals’a ait Larderello-İtalya’daki özel bor ürünleri tesisi ise Tuscan Stars GSA, LLC ve bir kısım Bağlı Ortaklıkları tarafından satın alınmıştır.

Billi Mine’deki cevher yataklarını işletmekte olan American Borate Company 25.000 t/y kolemanit üretim kapasitesine sahiptir. Fort Cady Minerals ise 4.000 t/y civarında bir kapasite ile Cadycal 100 adı verilen sentetik kolemanit üretimi yapmaktadır. (www.boren.gov.tr 2004).

Üretim miktarındaki B₂O₃ oranı bakımından değerlendirdiğimizde ise ABD 555.000 ton, Türkiye ise 465.000 ton üretim yapmaktadır. Bunun oransal değerleri ise dünya toplam Bor üretiminin ABD için %37, Türkiye için ise %31 rakamlarına karşılık gelmektedir. Bu rakamların parasal değer olarak karşılıklarına baktığımızda ise ABD toplam Bor ticaretinden 557.000 Milyon Dolar Türkiye ise 240.000 Milyon Dolar gelir elde etmiştir. Bu rakamlar Tablo 11.9’da gösterilmiştir (www.parkgroup.com.tr 2005).

Tablo 11.9.ABD/Türkiye Bor Üretim ve Satış Karşılaştırması
(www.parkgroup.com.tr 2005).

ÜLKE	ÜRETİM				SATIŞ	
	MİKTAR (Bin ton)		ORAN		MİKTAR (Milyon Dolar)	ORAN
	B2O 3	Ham	B2O3	Ham		
ABD	555	1.070	%37	%25	557	%46
TÜRKİYE	465	1.400	%31	%33	240	%20

Üretim ve satış miktarlarındaki çelişki hemen dikkati çekmektedir. *Daha fazla üretim yapan taraf daha az, daha az üretim yapan taraf ise daha fazla katma değer elde etmektedir.* Bunun nedenlerini değerlendirebilmek için de aşağıda verilen Tablo 11.10'da bor ve bordan elde edilen diğer ileri ürünlerin fiyatlarına bakmakta yarar vardır (www.parkgroup.com.tr 2005).

Bor teknolojisi alanında, üretimin artırılması ve üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, cevherlerin özelliklerine göre yeni üretim teknolojisine gereken yatırımların öncelikli olarak yapılması, bunun için kaynakların değişik alternatiflerde yaratılması zorunludur.

Ürün pazarlanmasında, fiyat istikrarı kadar üretimin fleksibl olması, ürün çeşitlerinin artırılmasının gerçekte kaynak israfı değil, kaynak yaratılması olduğu bilinci gelişmelidir. Ham cevher üretimi mümkün olduğunca bir yandan artırılırken, üretimin tümünün önce ülke içinde konsantre ve borik asit veya diğer ürün türlerine dönüştürülmesi sağlanmalıdır. Üretimin artırılarak ürün fazlası yaratılması ve ürünlerin mümkün olduğunca, tüm dünyada pazarlanması yararlı olacak ve pazarlamada da serbest piyasa ekonomisinin kurallarına uyulması yararlı olacaktır. Maliyetlerin düşürülmesi için gereken tüm uygulamalar ve yaratıcı fikirler özverili şekilde desteklenebilmelidir.

Bor cevherlerinin çevre kirliliği yaratmayacak şekilde değerlendirilmesiyle ilgili çalışmalar desteklenerek, canlı sağlığını korumaya yönelik araştırma ve uygulamalara önderlik etmek, dünyanın şu anda en büyük rezervine sahip olan Türkiye'nin görevi olabilmeli ve Türkiye bunu kendisine bir görev kabul etmelidir.

Tablo 11.10. Bor Ürünlerinin Satış Fiyatları Tablosu (1999 – 2000 Yılları İtibariyle) (www.parkgroup.com.tr 2005).

ÜRÜN ADI	FİYAT (US DOLAR)	
	(31 ARALIK 1999)	(31 ARALIK 2000)
Boraks tech. Anhydrous %99 ambalajsız	637	637
Boraks tech. Granul Deka %99 ambalajlı	378	378
Boraks tech Granul Deka %99.5 Ambalajsız	374	374
Boraks tech. Granul penta %99.5 ambalajlı	426	426
Boraks tech Granul penta %99.5 ambalajsız	376	376
Borik Asid Tech. Granul%99.9 ambalajlı	834	834
Borik Asid Tech. Granul %99.9 ambalajsız	788	788
Borik Asid (US BORAX üretimi%99 B2O3 100 paund'luk ambalajlama)	1.972	1.996
Türkiye Üretimi Kolomonit %42 B2O3	290	270-290
Uleksit Şili %38 B2O3	200	200

Tablo 11.10'da görüldüğü gibi ham Bor'dan üretilen diğer ileri uç ürünlerin fiyatları doğal olarak daha fazla değer yaratmaktadır. Yukarıda verilen iki tablodan çıkarılabilecek *diğer bir sonuç da ülkemizde üretilen Bor'un büyük bir kısmı ham olarak Dünya piyasasına verilmekte ve büyük bir oranda da yurt dışındaki rafine Bor Üreten fabrikaları beslemektedir* (www.parkgroup.com.tr 2005).

Ülkemizde ve dünyada Bor satışları ile ilgili aşağıda verilen Tablo 11.11'i incelendiğinde de bu durum daha açık ve net olarak ortaya çıkmaktadır.

Tablo 11.11. Ülkemizde ve dünyadaki bor satışları analizi (www.parkgroup.com.tr 2005).

ÜRÜN ADI	SATIŞ MİKTARI			SATIŞ DEĞERİ		
	B2O3 BİN TON			MİLYON USD		
	DÜNYA A	ETİ HOL.	%	DÜNYA	ETİ HOL.	%
Tinkal kon.	61	61	100	26	26	100
Uleksit kon.	141	69	49	49	24	49
Kolemanit kon.	185	175	95	92	82	89
Boraks penta	503	120	24	325	78	24
Boraks deka	74	14	19	69	9	13
Boraks susuz	57	0	0.5	65	0	0
Borik asid	268	28	1.0	257	17	7
Toplam	1.289	467	36	883	236	27

Eti Holding A.Ş.'nin kendi kaynaklarının incelenmesi de Tablo 11.12'de verilmektedir.

Tablo 11.12. Eti Holding A.Ş.'nin üretim durumu (www.parkgroup.com.tr 2005).

ÜRÜN CİNSİ	ÜRETİM (TON)	İÇ TÜKETİM (TON)	SATIŞ (TON)
Ham bor toplam	1.576.660	803.000	715.000
Rafine ürünler toplamı	366.282	-	360.795
Toplam Bor	1.942.942	803.633	1.076.517

Tablo 11.12’de görüldüğü gibi Ülkemizin Ham Bor üretimi ve satışı, rafine ürünlere göre çok daha fazladır.

Ülkemizde rafine Bor için yukarıda 11.10, 11.11 ve 11.12’de görüldüğü gibi üretim bulunmasına rağmen bu miktar toplam üretim kapasitesi yada ham Bor üretim kapasitesi ile ülkemizin Bor Kaynakları dikkate alındığında oldukça düşüktür ve mutlaka çözüm bulunması gereklidir.

Dünya B₂O₃ ihtiyacının %35’nin Ülkemizce, % 55’inin de ABD’deki firmalarca karşılandığı buna karşılık yaklaşık 1.2 Milyar Dolarlık piyasadan ülkemizin %21.7’lik pay alırken ABD’nin ise %60-65 oranında pay aldığı Eti Holding A.Ş. kayıtlarında ifade edilmektedir. Aradaki bu çelişki açık olarak B₂O₃ bazında ihraç edilen ürünlerin %84’nün ham Bor, %16’sının ise rafine Bor olarak ihraç edilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu durum Ülkemizin yıllık 400-450 Milyon Dolarlık bir kaybına neden olmaktadır (www.parkgroup.com.tr 2005).

11.2.7. Bor Ürünlerinin Tüketimi

Bor ürünleri ile ilgili talep yada tüketim konusunda çok sınırlı sayıda yayın bulunduğundan, kullanım alanı yada bölge bazında tüketim miktarları genellikle yaklaşımlara dayanarak ifade edilmektedir.

Bor ürünlerinin çok geniş bir kullanım alanı olmakla birlikte temel tüketim alanı cam endüstrisidir. Toplam dünya tüketiminin % 43’ünün bu alanda tüketildiği tahmin edilmektedir. % 17 ile deterjan sanayi, %12 ile seramik sanayi, % 5 ile gübre sektörü bor ürünlerinin en çok tüketildiği alanlar olarak görülmektedir.

Bölgesel tüketim açısından toplam B₂O₃ bazında Batı Avrupa % 46 ile en büyük tüketici konumundadır. Kuzey Amerika % 25, Asya % 11 ve Latin Amerika % 10 ile diğer sıraları almaktadırlar.

Bor ürünlerine en çok talebin olduğu ülke ise, bor ürünlerine bağlı sanayinin en çok gelişmiş olduğu ülke olan ABD’dir. USGS (United States Geological Survey) kaynaklarından edinilen verilere göre 2000 yılında B₂O₃ bazında 360.400 ton bor ürünü ABD’de fiberglas endüstrisinde tüketilmiştir. Aynı kaynaklara göre 2001 yılında üretilen

536.000 tonun 482.000 ton'u ve 2002 yılında üretilen 620.000 ton'un 559.000 ton'u yine ABD'de iç tüketimde kullanılmıştır (www.boren.gov.tr 2004).

Miktar olarak dünyanın en büyük üreticilerinden olan Türkiye'de ise iç tüketim oldukça azdır. Deterjan endüstrisinde tüketilen sodyum perborat dışında B_2O_3 bazında 2000 yılında 16.700 ton, 2001 yılında 15.500 ton ve 2002 yılında 18.400 ton bor ürünü iç tüketimde cam ve seramik üretiminde kullanılmıştır. Bu miktarlar dünyadaki diğer bor üreticilerinin tüketimleri yanında yok denilecek kadar azdır. Pek çok ortamda sık sık gündeme geldiği gibi, dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olmamıza rağmen dünya bor pazarında ikinci sırada bulunmamızın en önemli nedeni iki ülkenin iç tüketimleri arasındaki bu ciddi farktır (www.boren.gov.tr 2004).

Tablo 11.13. ABD, Türkiye, Avrupa Birliği Ülkeleri ve Japonya'nın Bor mineralleri ve Rafine Bor Ürünleri Tüketiminin Sektörel Dağılımı (www.boren.gov.tr 2004).

KULLANIM ALANI (%)	ABD	TÜRKİYE	AB ÜLKELERİ	JAPONYA
İzolasyon Fiberglas	46	-	14	15
Tekstil Fiberglas	18	-	20	31
Cam	7	30	7	24
Sabun, Deterjan	7	26	12	-
Tarım	4	-	-	-
Emaye, frit	4	16	23	10
Alev Geciktirici	4	-	-	-
Diğer	10	28	24	20
TOPLAM	100	100	100	100

Bor ürünlerinin tüketimini etkileyen ve gelecek için bir tehdit unsuru olabilecek önemli bir konu da bazı üreticilerin üretim maliyetlerini düşürmek amacı ile bor tüketimlerini azaltmaları yada tamamen vazgeçmeleridir.

Buna bir örnek “Advantex” olarak tanınan, bor’un kullanılmadığı ve E-camı’ni ikame eden fiberglass türüdür. Ülkemizden önemli miktarlarda bor ürünü alan Owens Corning firmasının geliştirdiği bu ürün giderek yaygınlaşmakta ve E-camının yerini almaktadır. Bu değişim özellikle ülkemizin ham bor ürünü satışlarını etkilemektedir.

Bu konudaki başka bir örnek de sodyum perborat tüketicilerinin sodyum perkarbonat’a dönüşleridir. Hammadde olarak sodanın kullanıldığı sodyum perkarbonat, hammadde olarak boraks pentahidratın kullanıldığı sodyum perborata nazaran soda fiyatlarına bağlı olarak daha ucuz kalmakta, bu dönüşüm de hem boraks pentahidrat hem de sodyum perborat satışlarını etkilemektedir (www.boren.gov.tr 2004).

11.2.8. Bor Ürünlerinin Ticareti

Dünya toplam ticaret hacminin % 75’i Türkiye ve ABD tarafından karşılanmaktadır. Sahip olunan rezerv boyutu ile orantılı olarak dünyanın en büyük cevher ihracatçısı Türkiye’dir. Diğer cevher ihracatçısı ülkeler Arjantin, Şili ve Peru’dur. Bor ithalatçısı ülkelerin başlıcaları ise İtalya, İspanya, Fransa, Almanya ve İngiltere gibi Avrupa ülkeleridir. ABD ve diğer Kuzey Amerika ülkeleri de başlıca bor ürünü ithalatçılarından olup bu ülkeleri Japonya, Taiwan ve Kore gibi Uzak Doğu ülkeleri izlemektedir (www.boren.gov.tr 2004).

Türkiye’nin ihraç ettiği başlıca bor cevherleri konsantre ve öğütülmüş kolemanittir. Büyük miktarlarda konsantre kolemanit ve üleksit cam endüstrisinde kullanılmak üzere ABD’ye ihraç edilmektedir. Avrupa cam ve cam elyafı endüstrisi Türkiye’den ihraç edilen konsantre cevherin ikinci büyük tüketicisidir. Uzak Doğu’da özellikle de Çin’de gelişmekte olan cam elyafı sanayii Türkiye’nin son yıllarda giderek daha da artan miktarlarda ihraç etmekte olduğu öğütülmüş kolemanitin başlıca tüketicisi konumundadır ve bu pazar önemli bir gelişme potansiyeli göstermektedir. Türkiye’nin konsantre cevher ihracatı 700.000 ton/yıl seviyelerine eriştikten sonra, ihracatın rafine ürünler lehine gelişmesiyle düşüş göstermeye başlamıştır. Türkiye’den borik asit ve boraks ihracatının en büyük bölümü Avrupa ülkelerine yapılmakta bunu Kuzey Amerika ve Asya ülkeleri izlemektedir. Küçük bir miktarda sodyum perborat da Orta Doğu ve Kuzey Afrika ülkelerine ihraç edilmektedir (www.boren.gov.tr 2004).

İki büyük ihracatçı ülkenin ihracat miktarları aşağıdaki Çizelge 11.14’de ve diğer ülkelerin bor ürünleri ihracatı Tablo 11.15’de verilmektedir.

Tablo 11.14. Türkiye ve ABD’nin yıllara göre bor ürünü ihracatı (1000 ton) (www.boren.gov.tr 2004).

	2000		2001		2002		2003	
	ABD	TÜRKİYE	ABD	TÜRKİYE	ABD	TÜRKİYE	ABD	TÜRKİYE
Cevher	32.5	579.4	30.1	515.8	5	399.3	23	471
Borik Asit	119	64.3	86.2	78.3	87	74.6	79	78
Borakslar + Perborat	452.5	276.9	267.9	282.4	153	288.1	142	320

Tablo 11.15. Diğer Ülkelerin Yıllara Göre Bor Ürünleri İhracatı (1000 ton) (www.boren.gov.tr 2004).

	2000				2001			
	Arjantin	Şili	Peru	Rusya	Arjantin	Şili	Peru	Rusya
Tabii Boratlar	75.6	47.2	9.2	-	61.4	59	10.6	-
Borik Asit	12.2	37.1	11.9	49.9	7.8	44.4	19	69.3

11.3. Ülkemizde Bor Üzerine Akademik Çalışmalar

11.3.1. Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi

Balıkesir Üniversitesi Bor Araştırma ve Uygulama Merkezi 2002’de kuruldu ve buna ilişkin yazı 10 haziran 2002 tarihli 24781 sayılı Resmi Gazetede yayınlandı.

Merkezin Balıkesir’de kurulmuş olması hem Bigadiç’teki bor rezervlerinin hem de Bandırma Etibor tesislerinin bölgemizde olması açısından önem taşımaktadır. Bor

Araştırma ve uygulama merkezi, faaliyetlerini geçici olarak Fen Edebiyat Fakültesi Binasında yürütmektedir (www.balikesir.edu.tr 2004).

11.3.1.1. Araştırma ve Uygulama Merkezlerinde Yürütülen Faaliyetler :

11.3.1.1.1. Tamamlanan faaliyetler:

- Etibor'dan temin edilen bor mineralleri ve ürünlerinin detaylı kristal yapı ve termo kimyasal özellikleri belirlendi. (Yrd.Doç.Dr. Halil GÜLER ve Elif DEMİR BAYKAL, Doktora Çalışması)
- Bazı Metal İçerikli, Borat, Fosfat ve Borfosfat Bileşiklerinin Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemleri İle Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu . (Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN, Yrd.Doç.Dr. Halil GÜLER, Figen DEMİRAL KURTULUŞ, Doktora Tez Çalışması)
- Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi (Yrd.Doç.Dr. Halil GÜLER ve Elif DEMİR BAYKAL, Tez Çalışması)
- 20-22 Haziran 2002 tarihinde ilk kez Ulusal Bor Sempozyumu düzenlendi. Bu sempozyumda 50 sözlü sunum, 12 poster sunuldu. 150'ye yakın üniversite, tübitak ve özel sektör temsilcilerinin katılımı sağlandı.

11.3.1.1.2. Halen devam eden faaliyetler :

- Devlet Planlama Teşkilatı Projesi : (2003-2006), Konu Başlığı : *'Endüstriyel ve teknolojik önem taşıyan bor elementince zengin, saf ve metal eklenmiş, Bor Karbür, Bor Nitür, Bor Fosfat ve Bor Sülfür tipi bileşiklerin Mikrodalga Enerji, Yüksek Isı Fırını ve Hidrotermal Sentez yöntemleriyle elde edilmesi, Bigadiç Etibor Üretim Tesislerindeki bor minerallerinin (Üleksit ve Kolemanit) zenginleştirme atıklarının Flotasyon Yöntemiyle geri kazanılması , elde edilen ve geri kazanılan malzemelerin karakterizasyonu, yapısal ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi çalışmaları'* .Proje Yürütücüleri: Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN, Yrd.Doç.Dr. Halil GÜLER, Yrd.Doç.Dr. İmdat KADAN
- Eti-Bor A.Ş. ile Yürütülen Ortak proje:(2003-2005), Konu Başlığı: *'İnsanların Günde Aldıkları Bor Miktarının Saptanması ve Bunun Sağlığa*

Etkisinin Belirlenmesi ' Proje Yürütücüleri: Prof.Dr. Bekir Sıtkı ŞAYLALI,
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KORKMAZ

Özel Sektör Projesi (2003-) : *'Bor Cam Elyafının elde edilmesi*

çalışmaları ' Proje Yürütücüleri: Prof.Dr. Mahir ALKAN, Yrd.Doç.Dr. Halil
GÜLER, Kimyager Gürcan GÜZEL

11.3.1.2. Kurumun Hedeflediği Çalışma Konuları

Endüstride yoğun olarak kullanılan 250 ye yakın bor bileşiği bulunmaktadır fakat ülkemizde ise ürün sayısı 10'u geçmemektedir. Bu nedenle araştırma merkezimizde özellikle endüstriyel tüketime yönelik ve katma değer oluşturabilecek ürünlerin elde edilmesine yönelik çalışmalar planlanmaktadır.

Hedeflenen başlıca çalışma konuları:

- 1. Bor Karbür Üretimi:** Bor-karbür elmas kadar sert bir malzeme olup kesici, delici ve zırh malzemesi olarak endüstride kullanılır.
- 2. Bor Bileşiklerinden enerji elde edilmesi:** Borun metal-bor-hidrür olarak yakıt teknolojisinde kullanımı sebebiyle, bor gelecekte önemli bir enerji kaynağı haline geleceği açıktır. Bu konuyla ilgili proje çalışmaları başlatılacaktır.
- 3. Bor Cam Elyafı :** Endüstride ve yapı sektöründe izolasyon malzemesi olarak kullanılan bu ürün önemli bir bor içeren endüstriyel bir malzemedir.

12. HİDROJENİ YAKIT OLARAK KULLANAN YAKIT PİLİNİN (HÜCRESİNİN) VERİMİ VE DİZAYN HESAPLARI

12.1 Yakıt Hücresinin Verimi

Bilindiği gibi yakıt hücresinin en ilginç özelliklerinden biri, pek çok durumda veriminin carnot çevrimi verimi ile kısıtlanmamasıdır.

Basit bir yanmada, yakıt bir oksitleyici (genellikle hava içindeki oksijen) ile reaksiyona girer ve hücre moleküllerinin bağlarındaki kimyasal enerji, ısı enerjisi olarak serbest kalır. Yakıtların valans elektronları, düşük enerji seviyelerine gitmeyi arzu ettiklerinden dolayı, okside edilebilirler. Oksidasyon işlemi sonuçlandığında düşük enerji seviyesine inen elektronlar, ürünleri oluştururlar. Valans elektronları belli bir yolu izlemeye zorlanarak, oksidasyon ürünü oluşmadan önce faydalı iş yapmaları sağlanır. Böylelikle kimyasal enerji doğrudan faydalı işe, ısıya çevrilmeden, gerçekleştirildiğinden carnot verimine bağlı olmaksızın çevrilir.

Bu işlem herhangi elektrokimyasal hücreye benzeyen bir cihaz içinde yapılabilir. Dışarıdan metalik bir devreye bağlı olan iki elektrottan oluşur. Devre sayesinde valans elektronları, yakıt elektrotlarından geçeceklerdir. İç kısımda ise, iletken bir sıvı (elektrolit) bulunur. Elektrolit sayesinde, iyonlar akarak devreyi tamamlarlar (Angrist 1976).

Bu reaksiyon

Yakıt + oksitleyici = ürünler , olarak yazabiliriz.

Her bir elektrottaki reaksiyonu, yarım hücre reaksiyonu olarak yazarsak;

Anot : yakıt = iyon + elektron

Katot : oksitleyici + elektron = iyon

Bilindiği gibi; anotta elektronlar dış yük nedeniyle serbesttirler (elektromotiv kuvveti). Bu nedenle elektromotiv kuvveti, Gibbs serbest enerji değişimi ile orantılıdır.

Gibbs serbest enerjisi;

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta s \quad (12.1)$$

Şeklinde ifade edilebilir. Burada ΔH , reaksiyon için olan entalpi değişimidir. Yani reaksiyon ısısı yada yanma ısısı olarak adlandırılır. ΔH her zaman pozitif olan sabit basınçta ısıtma ile aynı büyüklükte fakat genellikle ters işaretlidir. ΔS ise işlemin entropi değişimidir. Eğer işlem tersinir ise $T\Delta S$ izotermal ısı transferini belirtir.

Voltajın büyüklüğü;

$$\Delta G = -nfv \quad (12.2)$$

olarak tanımlanır. Burada; n elektron moleküllerin sayısı f Avagadronun elektron sayısı ve v elektronları anottan katoda gönderen tersinir elektromotif kuvvetinin büyüklüğüdür. Genel olarak (12.2) nolu eşitlik, 1 mol yakıtın tam tersinir oksidasyonu sonucu elde edilebilecek maksimum elektriksel işi verir.

Bir çok yakıt hücresinde ısı reddedilir, yani egzotermik reaksiyonlar oluşur. Egzotermik reaksiyonla ilgili olarak şunlar ifade edilebilir:

- Isının izotermal olarak reddedilmesi, yakıt hücresinin bir ısı makinesi olmadığını gösterir.
- Dışarıya atılan ısı, özellikle yüksek sıcaklıklarda ise boşa harcanması gerekir.
- Isının dışarıya atılması, ΔG ' nin nümerik olarak ΔH 'dan küçük olmasına neden olur.

Bir yakıt hücresinin ideal verimi, sistemden elde edilen maksimum kullanılabilir iş olan serbest enerjideki değişimin, reaksiyon ısısına oranıdır.

$$\eta_i = \Delta G / \Delta H = 1 - (T\Delta S / \Delta H) \quad (12.3)$$

Tersinir olarak çalışan bir hücrede bile, $T\Delta S$ ısısı reddedildikçe, verim birden küçük olur. Denklem (12.3)'de kullanılan reaksiyon ısısı kullanılarak, bir yakıt hücresiyle günümüzdeki bir güç üretme merkezinin verimi kıyaslanabilir. Bu eşitlikte ifade edilen verim bir anlamda yakıt hücresinin ısıl verimini gösterir, ancak kayıpları içermez. Bu kayıplar gerçekte kurulu sistemdeki yardımcı elemanlarla ilgili olduğundan ihmal

edilemez. Yakıt hücresinin tersinir elektromotiv kuvvetinden yararlanarak (12.3) nolu denklem

$$\eta_i = -(nfv/\Delta H) = -(I.\tau.V/\Delta H) \quad (12.4)$$

şeklini alır. Burada, I akımı, τ ise akımın geçtiği süredir.

Gerçek yük altındaki bir yakıt hücresinde elektronları dış devrede hareket ettiren elektromotiv kuvveti V, daha düşük olan ve $V_{\text{gerçek}} (V_g)$, olarak ifade edilecek bir değere iner. Bu düşüşün nedenleri;

- Elektrotlarda veya hücrenin herhangi bir yerinde istenmeyen bir reaksiyon oluşabilir
- Anotta veya katotta, herhangi bir şey reaksiyonu önlüyor olabilir.
- Elektrolitte IR düşmesi ile joule ısıtması olabilir.

Bu arzu edilmeyen etkiler, bizi gerçek bir verim ifadesine götürür.

$$\eta_g = -(n.f.V_g/\Delta H) \quad (12.5)$$

Gerçek iş ve maksimum kullanılabilir iş tanımları ile termodinamiğin birinci kanunundan yararlanarak, iki iş arasındaki farkın, dışarıya atılan ısıdan oluştuğu görülebilir. Bunun büyüklüğü, tersinir izotermal ısı transferi $T \Delta S$, den büyük olacaktır. Denklemler (12.5) ve (12.4) oranlarsa,

$$\eta_v = (\eta_g/\eta_i) = (V_g/V) \quad (12.6)$$

bulunur. Bu oran, akımın yoğunluğu (büyüklüğü) arttıkça azalır ve yakıt hücresinin tersinmezliği için uygun bir göstergedir.

Diğer taraftan reaksiyonu oluşturan bileşenlerden yararlanarak, başka bir verim ifadesi tanımlanabilir. Bu verim akım verildiğinde elektrokimyasal olarak oluşan durumla ilgili olup, Faradaik veya akım verimi (η_F) olarak ifade edilir. Yakıt tüketimi ile oksitleyici tüketimi eşit olamayacağından her bir elektrot ayrı olarak düşünülmelidir. Olayları basite indirgemek için çoğu zaman tek bir faradaik verim ifadesi kullanılır.

$$\eta_F = (I/n.f.N_g) \quad (12.7)$$

Burada N_g , bir saniyede elektrokimyasal olarak reaksiyona giren toplam yakıtın mol sayısıdır. Serbest enerjinin, elektrik enerjisi olarak sonuçlanan kısmı $\eta_v \cdot \eta_F$ kadardır. Verim için başka ifadelerde vardır. Fakat burada ifade edilenler pek çok amaç için yeterlidir (Angrist 1976).

12.1.1. Yakıt Hücresinin Performansını Kısıtlayıcı Faktörler

Basit bir yakıt hücresinin verimini incelerken, hücrenin performansını teorik değerinin altına düşürmeye zorlayan faktörleri incelenmelidir. Bu faktörleri detaylı olarak incelemeden önce bütün yakıt hücrelerinde olması gereken iki genel istemin açıklığa kavuşturulması gerekir. Bunlar karşı etki (reaktivity) ve değişmezlik (invariance) dir.

Reaktivity, yukarıda açıklanan faktörlerle yakından ilgilidir. Bu istemi sağlayabilmek için, düzgün bir stokiyometriye sahip olunmalıdır. Örneğin karbon daima CO_2 'e okside edilmeli, böylece reaksiyonda enerjinin maksimum miktarının serbest bırakılması sağlanmalıdır. Eğer karbon yalnızca karbonmonoksit'e okside edilirse, 1 mol yakıt başına CO_2 'de 4 faradaylık elektrik enerjisi elde edilirken bu CO 'de 2 faradaya düşecektir.

Ayrıca büyük akım yoğunluğunu sağlayan, yüksek elektrot aktiviteside gereklidir. Bu iki etken, çoğunlukla elektrot reaksiyonlarının oranları ve mekanizmaları tarafından kontrol edilirler. Yüksek verimlilikteki yakıt hücrelerinin gerçekleştirilebilmesi için önce bu konular ciddi şekilde araştırılmalıdır. Böylece reaktivite problemi, gaz-elektrot-elektrolit interfaz alanını arttırmak için delikli elektrot kullanarak; basıncı arttırarak, sıcaklığı arttırarak veya katalizör kullanılarak çözümlenmiştir. Genelde akım yoğunluğundaki sınırlama, reaktivite istemlerinin yerine getirilememesinden ortaya çıkar.

İkinci genel istem ise stabildedir. Bununla kastedilen özellik, yakıt hücresinin sadece bir dönüştürücü olması ve geleneksel pilin tersine, ömrü boyunca değişmez

kalmasıdır. Bunun içinde korozyon yada yan reaksiyonlar ile elektrolit veya elektrotta değişimler olmamalıdır (Angrist 1976).

. Stabilité oldukça hassas ve son derece önemlidir. Başka bir anlatımla yakıtın oksitleyici ile karışmasına ve burada yayılmasına izin verilmemelidir. Katalizörler negatif etkili hale gelebilirler, gaz elektrotların deliklerini, sıvı, gaz veya yabancı malzemeler tıkararak çalışamaz hale getirebilirler. Eğer akım yanlış iyonları taşırsa elektrolit stabilitesini kaybedebilir. Katot ve anot reaksiyonları dengeden ayrılabilirler, stabilitesinin sağlanması, malzemelerin ve işlem koşullarının uygun seçimi ile sağlanabilir.

Reaktivite ve stabilite durumları birbirine bağlıdır. Örneğin reaktiviteyi iyileştirmek için sıcaklık yükseltirse elektrotlarda hücre reaksiyonuna dahil edilmiş olur. Bu ise elektrotların stabilitelerini kaybetmeleri ile sonuçlanabilir. Buna karşılık hücre oda sıcaklığına yakın sıcaklıkta çalıştırılırsa hücrenin stabilitesi korunur ama elde edilebilecek elektrik enerjisinin bir kısmı kaybedilir. Bu genel açıklamalardan sonra, bir yakıt hücresindeki kayıpları açıklamada kullanılan bazı prensipler ayrıntılı olarak bir örnek üzerinde incelenebilir (Angrist 1976).

12.2. Yakıt Hücresinin Dizayn Hesapları

Hidrojeni yakıt, oksijeni oksitleyici olarak kullanan bir yakıt hücresinin performansını analiz edelim. Delikli elektrotlar (karbon yada nikel) arasına % 30'luk KOH (potasyum hidroksit) çözeltisi konulmuştur. Hücrenin 25 °C sıcaklıkta çalıştığını ve hava ile yakıtın 1 atmosfer basınçta olduklarını kabul edelim. Bu tip hücre için faradaik verimlilik % 95 olarak ön görülmektedir. Ölçümler sonucu sisteme verilen yakıtın % 20'sinin elektrolitten, reaksiyona girmeden kaçtığı saptanmıştır. Hücreye ait fiziksel özellikler aşağıda verilmiştir (Angrist 1976).

$w = 0,25 \text{ cm}$ (elektrotlar arası mesafe)

$L = 12 \text{ cm}$ (hücre yüksekliği)

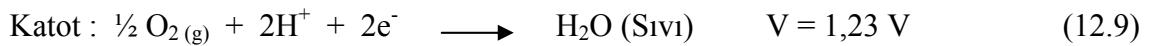
$d = 6 \text{ cm}$ (hücresinin derinliği)

$u = 5 \text{ cm/s}$ (ortalama elektrolit hızı) (harici bir pompa ile sağlanıyor)

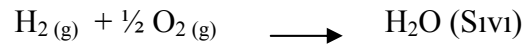
elektrolitin (KOH) 25 °C 'deki özellikleri, (fiziksel)

- Konsantrasyon % 30 KOH (wt) veya
 $C_b = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$
- Yoğunluk $\rho = 1,294 \text{ g/cm}^3$
- Dinamik vizkozite $\mu = 2,43 \cdot 10^{-2} \text{ poise}$
- Kinematik vizkozite $\nu = 1,887 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$
- İletkenlik $\hat{\sigma} = 0,625 \text{ (ohm cm)}^{-1}$
- OH⁻ iyonları için
difüzyon katsayısı $D = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

ÇÖZÜM : Her bir elektrotta hangi tip reaksiyonların oluştuğunu dikkate alarak açık devre voltajını hesaplayalım. Her elektrottaki reaksiyonların aşağıdaki yarım hücre reaksiyonlarından oluştuğunu ele alırsak,



Hücre reaksiyonu ise;



dir. Nernst eşitliğini hücre potansiyeline uygularsak;

$$V = V^\circ - (RT/nf) \cdot \ln (a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{H}_2} (a_{\text{O}_2})^{1/2}) \quad (12.10)$$

olur. Bu eşitlikte kullanılacak H₂O' nun aktivitesi %30' luk KOH çözeltisi içindeki su için alınmalıdır. Bu değer birden küçüktür. Fakat problemimiz için 1 olarak alabiliriz. Bir atmosfer basınçta sağlanan H₂ için 1 (aktivite, ideal gazlar için kısmi basıncıdır) ve

havadaki oksijenin kısmi basıncı 0,21 olduğundan dolayı O_2 'nin aktivitesini de 0,21 olarak alabiliriz. Böylece açık devre voltajı yani tersinir voltaj

$$V = 1,23 - [(1,99).(298)/(2).(23060)].\ln [1/1.(0,21)^{1/2}]$$

$$V = 1,23 - 0,012858 \ln (2,1822) = 1,22 \text{ volt}$$

olarak bulunur. Austin, hidrojen – oksijen yakıt hücresindeki reaksiyonun (12.8) ve (12.9) da belirtilen reaksiyonlara uymadığını belirtmiştir. Anottaki hidrojenin kimyasal emme işlemi ve katotta da peroksit iyonlarının oluşmasından dolayı elektrotlarda daha komplike reaksiyonlar oluştuğunu belirtmiştir. Bu işlem Young ve Rozelle' ye göre, açık devre voltajının aşağı yukarı 1,10 volta düşmesine neden olmaktadır. Bununla beraber çözüm için hesapladığımız $V = 1,22$ volt değerini kullanmaya devam edeceğiz. Eğer sağlanan hidrojen ve havanın basıncı 10 atmosfer' e yükseltir ve ürünlerin 1 atmosferde çıkmasına müsaade edilirse, açık devre voltajının hemen hemen $V = 1,26$ volt seviyesine yükselttiği görülmüştür. Bu husus bize bütün kimyasal reaksiyonlara girenler ve çıkanlar 1 atmosfer standart basınçta olmadığını gösterir.

Şimdide, elektrolit hızının 5cm/s olarak kurulan değerini kullanarak, sınırlandırıcı akım yoğunluğunu hesaplayalım. Bu maksatla önce verilenleri kullanarak giriş bölgesi uzunluğunun problemimize uyup uymadığını kontrol edelim. Schlichting'e göre giriş bölgesi uzunluğu;

$$L_E = 0,04 W (u.w/v) = 0,04 w.Re_w = 0,04 . w . (u . w / v) \quad (12.11)$$

$$L_E = 0,04.W.(Re_w) = 0,04.0,25.(5.0,25/1,89.10^{-2})$$

$$L_E = 0,01.(66,2) = 0,66 \text{ cm}$$

olarak bulunur. Bu değer elektrotun uzunluğunun (12 cm) onda birinden az olduğundan giriş bölgesindeki laminer akımı ihmal edip tam gelişmiş akım koşulları dikkate alınır. Böylece ;

$$J_{L,ort(fd)} = 1,62 n f C_b u (Re_w)^{-2/3} (Sc)^{-2/3} (w/L)^{-1/3} \quad (12.12)$$

denklem (12.12) kullanılarak sınırlandırıcı akım yoğunluğu;

$$J_{L,ort (fd)} = 1,62. n.f. C_b.u. (Re_w)^{-2/3} (Sc)^{-2/3} (w/L)^{-1/3}$$

kullanılarak hesaplanabilir. Giriş bölgesi uzunluğu hesaplanırken $Re_w = 66,2$ olarak bulunmuştu. Schmidt sayısı ise

$$Sc = (v/D) = (1,89.10^{-2}/1,5.10^{-7}) = 1,26.10^5$$

ve uzunluk oranı da $(w/L) = 0,25/12 = 0,0208$

olduğundan sınırlandırıcı akım yoğunluğu

$$J_{L,ort (fd)} = 1,62.2 \text{ (mol.elek/mol)} \cdot 96500 \text{ (amp.s/mol.elek)} \cdot 6,9.10^{-3}10^5 \text{ mol/cm}^3 \\ 5\text{cm/s} \cdot (66,2)^{-2/3} \cdot (1,26.10^5)^{-2/3} \cdot (0,0208)^{-1/3}$$

$$J_{L,ort (fd)} = 0,956 \text{ amp/cm}^2$$

olarak bulunur.

Başlangıç için yakıt hücresinin çalışma akım yoğunluğunu $0,5 \text{ amp/cm}^2$ olarak kabul kabul edelim. Tafel eşitliğine göre; aktivasyon kaybı

$$\Delta V_{Kimya} = a + b \ln J \quad (12.13)$$

İle ifade edilmektedir.

Burada J elektrotun akım yoğunluğudur.

Denklem (12.13)'e göre, büyük akım yoğunluklarında kimyasal polarizasyon kayıpları büyük miktarlara çıkmaktadır.

Bir hidrojen – oksijen hücresi için anottaki aktivasyon kaybını veren eşitlik

$$\Delta V_{Kim(anot)} = 0,14 + 0,005 \ln J_{ma}$$

Katot için de;

$$\Delta V_{\text{Kim(Katot)}} = 0,20 + 0,007 \ln J_{\text{ma}}$$

bağıntıları ile tanımlıdır. Buradaki çalışma akım yoğunluğu j_{ma} , (miliamper/cm²), olarak belirtilmelidir. Böylece örnek için kimyasal polarizasyon kaybı

$$\Delta V_{\text{Kim(a)}} = 0,14 + 0,005 \ln (500) = 0,17 \text{ volt}$$

$$\Delta V_{\text{Kim(k)}} = 0,20 + 0,007 \ln (500) = 0,24 \text{ volt}$$

olur. Şimdi de elektronlara yakın bölgelerde ki elektrolit içindeki konsantrasyon gradientinden oluşan polarizasyonu hesaplayalım. Elektrot yüzeyinde olan reaksiyon sonucu, H⁺ iyonları elektrolitten çekip alınır ve böylelikle katotta bir tüketme işlemi meydana gelir. Bu potansiyel kaybının büyüklüğü aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

$$\Delta V_{\text{Kons(katot)}} = (RT/nf) \ln (J_L / J_L - J) = (1,99 \cdot 298 / 2 \cdot 23060) \ln (0,956 / 0,956 - 0,5)$$

$$\Delta V_{\text{Kons(katot)}} = 0,013 \ln (2,1) = 0,01 \text{ volt}$$

Olarak bulunur. Anotta ise H⁺ iyonları yaratılmasından dolayı da bir konsantrasyon yığılması oluşur. Bu da denklem (12.14)'ten

$$\Delta V_{\text{Kons(anot)}} = (RT/nf) \ln (J_L + J / J_L) \quad (12.14)$$

Bu denkleme değerleri yazarsak

$$\Delta V_{\text{Kons(anot)}} = 0,013 \ln (0,956 + 0,5 / 0,956)$$

$$\Delta V_{\text{Kons(anot)}} = 0,01 \text{ volt olarak elde edilir.}$$

Elektrolitin içinde hem yakıt hem de ürünler 1 atm' de kabul edildiğinden, anottaki gaz tarafının konsantrasyon polarizasyonu ihmal edilebilir. Bununla beraber

$$\Delta V_{\text{Kons(g)}} = (RT/nf) \ln (P_r / P_g) \quad (12.15)$$

(12.15) nolu eşitlik kullanılarak hava tarafındaki elektrotta gaz tarafı polarizasyonu bulabilir. Oksijenin hava içindeki kısmi basıncı P_g 'yi kullanılarak, $P_g = 0,21 \text{ atm}$, $P_r = 1 \text{ atm}$ için (% 21 oksijen olduğundan)

$$\Delta V_{\text{Kons(g)}} = 0,013 \ln (1/0,21) = 0,02 \text{ volt}$$

olarak bulunur.

Diğer taraftan durgun elektrolitteki OH⁻ iyonlarının yüksek konsantrasyonunun, rezistans polarizasyonundan dolayı olan potansiyel düşüşünü önlediği kabul edilebilir. Hücrede meydana gelen JR düşümü; akım yoğunluğunu elektrolitteki akım akışının uzunluğu ile çarparak yani,

$$IR = (J \cdot w / v) = 0,5 \text{ (amp/cm}^2\text{)} \cdot 0,25 \text{ cm} \cdot (\text{ohm.cm}/0,625) = 0,20 \text{ volt}$$

olur. Böylece açık devre (tersinir) voltajı olan 1,22 volttan; çeşitli polarizasyon kayıplarını ve IR düşmesini çıkartırsak, yakıt hücresinin çalışma voltajı bulunur.

$$V_{\text{gerçek}} = 1,22 - 0,17 - 0,24 - 0,01 - 0,01 - 0,02 - 0,20$$

$$V_{\text{gerçek}} = 0,57 \text{ volt}$$

olarak bulunur. En yüksek polarizasyon kaybının anotta ve katotta kimyasal aktivasyondan dolayı meydana geldiği görülmektedir. Bunların toplamı kullanılabilir voltajın yaklaşık % 25' ini oluşturmaktadır.

Hücrenin güç çıktısı ise, gerçek potansiyel ile akımın çarpılmasıyla bulunur.

$$P_o = V_g \cdot I = V_g \cdot J \cdot A = (0,57) \text{ volt} \cdot (0,50 \text{ amp/cm}^2) 72 \text{ cm}^2$$

$$P_o = 20,52 \text{ Watt, olur.}$$

Bulunan değer tek bir hücreden elde edilen değerdir. Bu hücreler istenilen güce göre seri veya paralel olarak düzenlenebilirler. Elektroliti pompa ile sirküle etmek gerektiğinde, bu güç çıkışının bir kısmının pompaya verilmesi gerekir. Pompanın, yakıt hücreleri ile kombine hale getirilmesi daha yüksek güç çıktılarını elde edilebilmek içindir ve toplam güç çıktısının çok ufak bir miktarını kullanırlar. Dolayısı ile hesaplamalarda pompa gücü ihmal edilebilir.

Verimlilik için ise bir çok bağıntı mevcuttur. Bunları yakıt hücremize uygulayalım. Reaksiyon ürününün su olduğunu düşünerek, termodinamik (yada pseudo – termal) verimlilik η_{ger} aşağıdaki denklem kullanılarak

$$\eta_{\text{ger}} = (-nf \cdot V_{\text{gerçek}} / \Delta H) \quad (12.16)$$

Denklemdaki değerler yazılırsa,

$$\eta_{\text{ger}} = -(2 \text{ mol elek/mol}) (23,060 \text{ kcal/volt.mol}) (0,57 \text{ volt}) / (-68,32 \text{ kcal/mol})$$

$$\eta_{\text{ger}} = \% 38,5, \text{ olarak bulunur.}$$

Gerçek voltajın, tersinir (açık devre) voltajına oranı olarak tanımlanan voltaj verimi (η_v)

$$\eta_v = V_{\text{gerçek}}/V = (0,57/1,22) = \% 46,7$$

olarak bulunur. 298 K sıcaklıkta ideal verimlilik, serbest enerjideki değişimin reaksiyon ısısına oranı olarak tanımlanmaktadır. Hidrojen – oksijen hücresinde değeri % 83 ‘tür. ($\eta_v = -56,69/-68,32 = \% 83$) halbuki incelenen hücrede bu teorik değerin ancak yarısına ulaşılabilmiştir. Diğer taraftan faradaik verimlilik kullanılarak, yakıt gereksinimi hesaplanabilir (Karabacak 2005).

$$\eta_f = (J.A/nfN_y) \quad (12.17)$$

Bu denklemden,

$$\eta_f = 0,95 = (0,5 \text{ amp/ cm}^2) (72 \text{ cm}^2) / (2 \text{ mol elekt/mol}) \cdot 96500(\text{amp.s/molelek}).$$

$$N_y(\text{mol/s})$$

$$N_y = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2/\text{s} \text{ olur.}$$

Bir mol hidrojenin standart koşullarda 24481 cm³ lük yer kapladığından, reaksiyona giren yakıtın debisi

$$1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2/\text{s} \cdot 24481 \text{ cm}^3/\text{mol} = 4,78 \text{ cm}^3/\text{s} \text{ olur.}$$

Fakat temin edilen yakıtın % 20’ si reaksiyona girmeden elektrolitten verildiğinden gerekli yakıt debisi

$$(4,78/0,80) = 5,97 \text{ cm}^3/\text{s} \text{ olarak bulunur.}$$

Ayrıca hücrede oluşan tersinir ve tersinmez işlemlerden dolayı, hücreden çekilmesi gerekli ısıda hesaplanabilir. Hidrojenin ve oksijenin suyu oluşturması tersinmez olarak

kabul edilmekle beraber aynı zamanda egzotermik bir reaksiyondur. Denklem (12.18) ile belirtilen miktarda ısı oluşur.

$$Q_{\text{tersinir}} = (T\Delta S/nf) \quad (12.18)$$

Bu denklem kullanılarak,

$$Q_{\text{tersinir}} = \eta_f \cdot N_y (\Delta H - \Delta G) \quad (\Delta G^\circ = \Delta G - RT \ln K_p)$$

$$Q_{\text{tersinir}} = (0,95) \cdot (1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}) (-68,32 - (-56,69) \text{ kcal/mol})$$

$$Q_{\text{tersinir}} = -2,17 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/s} \cdot 4,184 \cdot 10^3 \text{ J/kcal}$$

$$Q_{\text{tersinir}} = -9,1 \text{ Watt olur.}$$

Diğer taraftan, yakıtın kimyasal olarak reaksiyona girmesi nedeniyle ürettiği ısıda denklem (12.19) ile bulunabilir.

$$Q_{\text{Kimy (tersinmez)}} = (1 - \eta_f) N_y (\Delta H) \quad (12.19)$$

Bu denklem kullanılarak,

$$Q_{\text{Kimy (tersinmez)}} = (1 - 0,95) (1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol/s}) (-68,32 \text{ kcal/mol})$$

$$Q_{\text{Kimy (tersinmez)}} = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/s} \cdot 4,184 \cdot 10^3 \text{ J/kcal}$$

$$Q_{\text{Kimy (tersinmez)}} = -2,8 \text{ Watt}$$

Son olarak tersinmez voltaj düşüşü ile hücrede üretilen ısı denklem (12.20) ile hesaplanabilir.

$$Q_{\Delta V} = \eta_f \cdot N_y (n \cdot f) (V_{\text{gerçek}} - V) \quad (12.20)$$

Veriler yerine konduğunda,

$$Q_{\Delta V} = I(V_{\text{gerçek}} - V) \cdot A = (72 \text{ cm}^2) (0,5 \text{ amp/cm}^2) (0,57 - 1,22 \text{ volt})$$

$$Q_{\Delta V} = -23,4 \text{ Watt elde edilir.}$$

Yukarıda hesapladığımız gibi bir yakıt pili 23,4 W enerji üretiyor.

$$1 \text{ BG (HP)} = 736 \text{ W}$$

$$23,4 \text{ W} = 0,0317 \text{ BG 'dir.}$$

Daha önce yakıt pili konusunda açıkladığımız ve özelliklerini belirttiğimiz Ford P2000 ' e göre dizayn hesaplarını yaptığımız yakıt pilini uygularsak, P2000 90 BG olduğuna göre;

Bir yakıt pili 0,0317 BG ürettiğine göre;

Ford P2000 için; $90 / 0,0317 = 2839$ adet yakıt pili gerekiyor.

23,4 W enerji üretebilmek için $5,97 \text{ cm}^2/\text{s}$ H_2 gerekiyor.

2839 adet için;

$$2839 \cdot 5,97 = 16948,83 \text{ cm}^3/\text{s} \text{ H}_2 \text{ burdan}$$

$$= 0,16948 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$= 610,128 \text{ m}^3/\text{h} \text{ H}_2 \text{ gerekir.}$$

$N = 90 \text{ BG}$ (66,24 kW) bir araç için

$$V = 610,128 \text{ m}^3/\text{h} \text{ H}_2 \text{ gerekir.}$$

Bu araç motoru için gerekli ısı miktarı;

$$Q_{\text{araç}} = B_{\text{yakıt}} \cdot \eta_y \cdot H_u \quad (12.21)$$

Bağıntısı ile ifade edilmektedir. η_y = yakma verimi, H_u = yakıtın alt ısıl değeri, B = yakıt miktarı

Buradan aynı araç için araç motorunda gerekli ısının yakmaya göre incelenmesi durumunda H_2 , doğalgaz, LPG, benzin ve motorine göre maliyetleri hesaplayarak gerekli yakıt miktarı ve fiyatları belirlenir ve birbirleriyle mukayese imkanı elde edilebilir.

Tablo 12.1. H₂ ve diğ er yakıtların η_y ve H_u değerleri (Genceli 2002).

Yakıt	Yanma ısısı (kJ/kg)	Yanma Verimi (%)
H ₂	120000	98
Doğalgaz	50000	94
LPG	46398	92
Benzin	44000	96
Motorin	42636	84

H₂ için;

$$Q_{araba} = B_{yakıt} \cdot \eta_y \cdot H_u$$

$$66240 \text{ kJ/s} = B_{H_2} \cdot 0,98 \cdot 120000 \text{ kJ/kg}$$

$$B_{H_2} = 0,563 \text{ kg/s}$$

Doğalgaz için;

$$Q_{araba} = B_{yakıt} \cdot \eta_y \cdot H_u$$

$$66240 \text{ kJ/s} = B_{DG} \cdot 0,94 \cdot 50000$$

$$B_{DG} = 1,409 \text{ kg/s}$$

LPG için;

$$Q_{araba} = B_{yakıt} \cdot \eta_y \cdot H_u$$

$$66240 \text{ kJ/s} = B_{LPG} \cdot 0,92 \cdot 46398$$

$$B_{LPG} = 1,551 \text{ kg/s}$$

Benzin için;

$$Q_{araba} = B_{yakıt} \cdot \eta_y \cdot H_u$$

$$66240 \text{ kJ/s} = B_{\text{Benzin}} \cdot 0,96 \cdot 44000$$

$$B_{\text{Benzin}} = 1,568 \text{ kg/s}$$

Motorin için:

$$Q_{\text{araba}} = B_{\text{yakıt}} \cdot \eta_y \cdot H_u$$

$$66240 \text{ kJ/s} = B_{\text{Motorin}} \cdot 0,84 \cdot 42636$$

$$B_{\text{Motorin}} = 1,849 \text{ kg/s}$$

Yakıt fiyatları:

LPG = 1,864 YTL/kg (www.poas.com.tr 2005).

Benzin = 2,55 YTL/kg (www.poas.com.tr 2005).

Motorin = 1,849 YTL/kg (www.poas.com.tr 2005).

Doğalgaz = 1,758 YTL/kg (www.igdaş.com.tr 2005).

$H_2 = 0,38 - 1,83 \text{ \$/l}$ (çizelge 12,1'den)

Yukarda belirtilen $0,38 - 1,83 \text{ \$/litre}$ değeri hidrojenin çok çeşitli yöntemlerle elde edildiğinden belirli değerler arasında vermiştir. Biz buradan orta bir değer seçecek olursak örneğin $1 \text{ \$/litre}$ seçelim buradan kg başına düşen değeri hesaplayacak olursak

$0,08388 \text{ g/cm}^3 \text{ H}_2$ 'nin yoğunluğu

$83,88 \text{ kg/ m}^3$ olur. Buradan litreye çevirirsek

$0,08388 \text{ kg/l}$

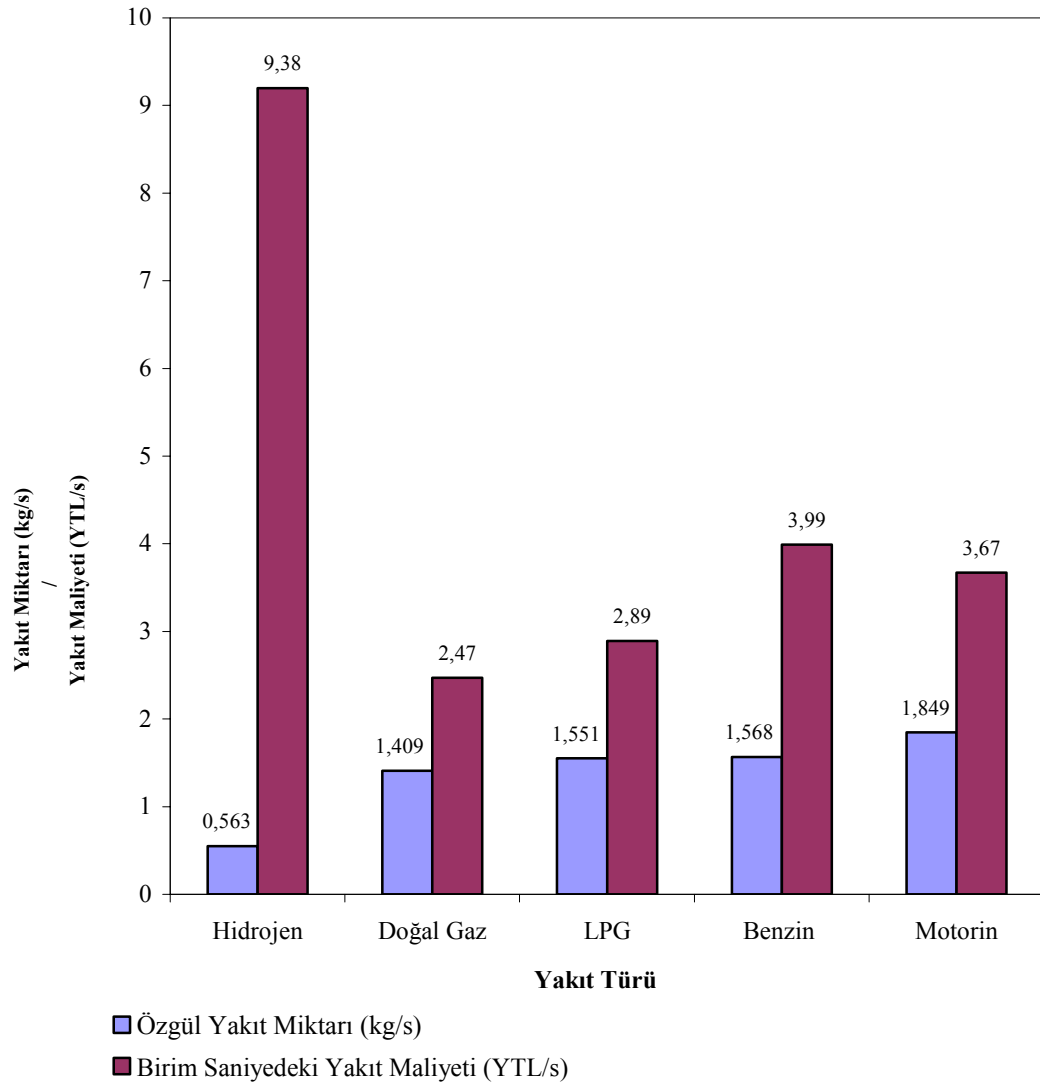
1 litresi $1\text{\$}$ ise; kg başına değerini bulursak;

$P = 11,92 \text{ \$/kg}$ olur. Buradan YTL ye çevirirsek;

$P = 16,688 \text{ YTL/kg H}_2$ 'nin fiyatı olur.

Tablo 12.2. 90 BG güçteki araç için farklı yakıtların maliyet ve tüketim miktarları

Yakıtlar	B_y (kg/s)	Fiyatlar (YTL/kg)	Maliyet (YTL/s)
H ₂	0,563	16,668	9,
Doğalgaz	1,409	1,758	2,47
LPG	1,551	1,864	2,89
Benzin	1,568	2,550	3,99
Motorin	1,849	1,990	3,67

**Şekil 12.1.** N = 90 BG (66,24 kW) için gerekli yakıt miktarı ile fiyatın değişimi

Yukarıda ki oluşan şekli incelersek görüldüğü gibi yakıtların yakıt miktarı ve maliyeti sütun halinde görülmektedir. Buradan görüldüğü gibi hidrojenin yakıt miktarı diğerlerine göre daha az olmasına rağmen yakıt maliyeti diğer yakıtlara oranla pahalıdır.

Ele alınan 90 BG 'deki araç için hidrojende 0,563 kg/s, doğalgazda 1,409 kg/s, LPG'de 1,551 kg/s, benzinde 1,568 kg/s ve motorinde 1,849 kg/s olduğu görülmektedir. Buna göre aynı güç için hidrojene göre diğer yakıtların tüketim miktarları, doğalgaz 2,5 kat, LPG 2,7549 kat, benzine 2,785 kat ve motorine de 3,284 kat daha fazla kullanması gerekmektedir. Buna göre yakıt maliyetleri yakıt türüne göre düşmektedir. En ucuz maliyete sahip yakıt doğalgaz sonra LPG sonra motorin ve sonra benzin gelmektedir. Ancak ileriki yıllarda fosil yakıtların biteceği ve teknolojiye bağlı olarak maliyetlerinin alta indirilebileceği göz önüne alınırsa hidrojenin mevcut verileri ilerisi için umut verici durumdadır. Bu nedenle hidrojen üzerinde daha yoğun ve etkili çalışmalar yapılarak hidrojenin üretim ve uygulama alanları arttırılmalıdır.

13. SONUÇ

Enerji; insanoğlunun dünyadaki birincil ve ikincil ihtiyaçlarını karşılamada gereksinim duyduğu en önemli olgudur. Bu gereksinim günümüze kadar farklı kaynaklardan karşılanmıştır. Son yüz-yüz elli yılı dikkate aldığımızda ise; kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar bu ihtiyaçta temel kaynak rolünü üstlenmişlerdir. Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna karşın günümüz dünyasının temel enerji kaynağı olan fosil kaynaklarda artış olmamakta, yani kaynakların ihtiyacı karşılamadığı bir noktaya doğru gidilmektedir. Bütün bu nedenler yeni enerji kaynakları gereksinimini doğurmaktadır. Yani alternatif enerjiler arayışı kaçınılmazdır. Alternatif enerji kaynaklarına geçişteki en önemli neden fosil yakıtların sınırlı olması yanında ekolojik çevreye verdikleri telafisi güç zararlarıdır. Bu enerji kaynaklarının yeni ve yenilenebilir olması çevre sorunları yaratmayan ve sürdürülebilir olması da çok önemlidir. Bu nedenle hidrojen, hem dünyadaki mevcut potansiyeli, geri kazanılabilirliği, güvenilebilirliği, temin edilebilirliği ve çevre sorunları yaratmaması gibi özellikleri nedeniyle yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde çok cazip durumdadır. Buna karşılık üretim maliyeti, depolama sorunu ve patlama gibi kullanımını kısıtlayan sorunlarda vardır. Bu problemlerin çözülebilmesi için her zamanınkinden daha yoğun ve etkili çalışmalar yapılması gerektiği açıktır. Bu nedenle de çalışmada hidrojen enerjisi üretimi, depolanması ve kullanımı ele alınmıştır.

Öncelikle hidrojenin tarihçesi, gelişimi, fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım olanakları, dünyadaki üretim teknolojileri ve kullanım sistemleri üzerinde durulmuştur. Bu maksatla ilgili literatürde konuyu içerecek şekilde taranmaya çalışılmıştır. Gerek yurtiçi ve gerekse yurt dışında bu alanda tamamlanmış yada sürdürülmekte olan çalışmalara ulaşılmaya gayret edilmiştir.

Çalışmada, hidrojen enerjisinin yakıt pilinde kullanımı ve doğrudan elektrik üretimi üzerinde durulmuş; bu nedenle sayısal bir örnek yapılmıştır. Bu incelemede 23,4 W elektrik gücü için gerekli hidrojen miktarı 5,97 cm³/s olarak bulunmuştur. Ayrıca 90 BG gücündeki bir araç motoru dikkate alınarak bunun için gerekli hidrojen, LPG, doğalgaz, benzin ve motorin yakıtların tüketim ve maliyetleri belirlenmiştir. 90 BG

'deki araç için hidrojenle 0,563 kg/s, doğalgazda 1,409 kg/s, LPG'de 1,551 kg/s, benzinde 1,568 kg/s ve motorinde 1,849 kg/s olduğu görülmektedir. Buna göre aynı güç için hidrojene göre diğer yakıtların tüketim miktarları, doğalgaz 2,5 kat, LPG 2,7549 kat, benzine 2,785 kat ve motorine de 3,284 kat daha fazla kullanması gerektiği belirtilmiştir.

Geleceğin yakıtı olarak nitelendirilen hidrojenin ülkemizdeki mevcut potansiyeli özellikle ülkemizin üç tarafının denizlerle çevrili olması, Karadeniz'deki hidrojen sülfürün varlığı ve ülkemizde giderek artan bilimsel araştırma potansiyeli yanı sıra hidrojenin depolanmasında kullanılan borun ülkemizdeki varlığı gibi nedenlerle hidrojenin gerek üretim ve gerekse kullanımı üzerinde çok yoğun çalışmalar yapılması gerektiğini ortaya koymaktadır. Giderek sanayileşen ve genç bir nüfusa sahip olan ülkemizin yarınlarında ihtiyaç duyacağı yoğun enerji gereksinimi bu yolla temin edilebilir. Özellikle hidrojene özel AR-GE faaliyetlerinin ele alınması ve desteklenmesi çok yararlı olacaktır.

KAYNAKLAR

- Angrist, S.W. (1976). *Direct Energy Conversion, Massachusetts*, Allyn and Bacon, 3rd edition, inc, s 120-145
- Aydemir, S. (1998) *Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen Üretim Yöntemlerinin İncelenmesi.*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, s. 10-15.
- Ayvaz, Z. (1998) *Hidrojen Enerjisine Giriş*, Kaynak Yayınları, İzmir, s. 35-40
- Barbir, F. (2003) *Review of Hydrogen Conversion Technologies*, <http://www.iahe.org>, (10.05.2005)
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F. (2003) *Yakıt Pilleri, Tesisat Mühendisliği*, 75, s 18-33
- Dinçer, I. (2002) *Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems*, International Journal of Hydrogen Energy 27, s 265-285
- Dipioğlu, İ. (1998) *Hidrojenin Taşıt Üzerinde Üretimi ve Petrol Kökenli Yakıtlarla Birlikte İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, s 32-36.
- Erdoğan, S. (2003). *Alternatif Enerji Kaynakları ve Türkiye'nin Enerji Potansiyeli*. Electrotech, 32: 55- 59.
- Ewald, R. (1998) *Requirements for Advanced Mobile Storage Systems*, Int. J Hydrogen Energy, Vol.23, 9, s 803-814.
- Görgülü, A. (1994) *Hidrojenin Yakıt Olarak İçten Yanmalı Motorlarda Kullanımı ve Diğer Yakıtlarla Mukayesesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, s 55-60.
- Güvendiren, M., Akdeniz, V., Öztürk, T. (2003) *A Study on Hydrogen Sorption Kinetics of NaBH₄ Powders Mechanically Milled With Additives*, Yayınlanmamış Çalışma
- Güvendiren, M., Baybörü, E., Öztürk, T. (2002) *Taşınabilir Enerji Kaynağı Olarak Hidrojenin Metal Tozlarda Depolanması*, Savunma Teknolojileri Kongresi Bildiriler Kitabı, ODTU, Ankara, 1, s 115-122

- Güendiren, M., Öztürk, T., (2003) *Enerji Kaynağı Olarak Hidrojen ve Hidrojen Depolama*, Mühendis ve Makine, 44, s 45-54
- Jain, I.P., Vijay, Y.K., Malhotra, L.K., Uppadhyay, K.S. (1988) *Hydrogen Storage in Thin Film Metal Hydride-a Review*, Int. J Hydrogen Energy, Vol.13, 1, s 15-23
- Koca, A. (1998) *Hidrojen Üretimi ve Enerji Olarak Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s 17-19
- Meisner, G.P., Tibbetts, G.G., Pinkerton, F.E., Olk, C.H., Balogh, M.P., Alloy, J. (2002). *Comps.*, 337, s 254-263
- Oku, T., Kumo, M. (2003) *Synthesis, Argon/Hydrogen Storage and Magnetic Properties of Boron Nitride Nanotubes and Nanocapsules*, Diamond and Related Mat, 12, s 840-845
- Oral, E., Çelik, V. (2005) *Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi*, Mühendis ve Makine, 540, s 30-40
- Selvam, P., Viswanathan, B., Swamy, C.S., Srinivasan, V. (1986) *Magnesium and Magnesium alloy hydrides*, Int. J Hydrogen Energy, Vol.11, 3, s 169-192
- S.C., Sharp-Goldman, S.L., Janjua, M.S., Kelly, M.T., Petillo, P.J., Binder, M. (2000) *An Ultrasafe Hydrogen Generator: Aqueous, Alkaline Borohydride Solutions and Ru Catalyst*, Journal of Power Sources, 85, s 186-189
- Şahin, S., Keskin, S., (2004) *Güneş Enerjisi İle Hidrojen Üretimi*, <http://www.geocities.com> (10.03.2005)
- Şen, Z., Karaosmanoğlu, F., Şahin, A.D. (2002). *4. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu*, İstanbul, s. 85-90
- Temelci, F. E. (2000) *Taşıtlarda Alternatif Yakıt Olarak Hidrojen Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s 45-47
- Ültanır, M. Ö., (1998) *21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi*, <http://www.tusiad.org.tr> (19.04.2004)
- Ün, Ü.T., (2003) *21.Yüzyılın Enerjisi Hidrojen*, <http://www.arşiv.emo.org.tr> (20.04.2005)
- Veziroğlu, T. (1998). *Hydrogen Energy Technologies*, UNIDO, A 1400 Vienne, Austrai, s. 252- 256
- Veziroğlu, T. N., Bockırs, J., Smith, D. L. (2002) *Geleceğin Enerjisi Güneş ve Hidrojen*, Kaynak Yayınları, İzmir, s 55-57
- Veziroğlu, T. N., Momirlan, M. (2002) *Current Status of Hydrogen Energy, Sustainable & Renewable Energy Reviews*, 6, s 141-179

Wang, P., Orimo, S., Matsushima, T., Fujii, H., Majer, G. (2002) *Hydrogen in Mechanically Prepared Nanostructured h-BN: A Critical Comparison With That in Nanostructured Graphite*, Appl. Phys. Let., 80(2), s 318-320

Yang, R.T. (2000) *Carbon*, 38, s 623-625

Yıldırım, A. M. (2004) *Hidrojen ve Yakıt Hücrelerinin Otomotiv Uygulamaları*, Türkiye Enerji Forumu, İş Bankası Oditoryumu, İstanbul, s 68-72

Zaluska, A., Zaluski, L., Ström-Olsen, J.O., Alloy, J. (2000) *Comps*, 298, s 125-134

WEB_ (2004), Bor ve Türkiye, <http://www.balikesir.edu.tr> (10.06.2005)

WEB_ (2004), Borun Özellikleri ve Türkiye'deki Durumu, <http://www.boren.gov.tr> (11.06.2005)

WEB_ (2003), Chris Young Collection. <Http://www.100aircraftphotos.com> (18.03.2005)

WEB_ (2005), Dünyada Bor Üretimi, <http://www.parkgroup.com.tr> (12.06.2005)

WEB_ (2004), Fuel Cell. <http://www.pemeas.com/Images> (15.05.2005)

WEB_ (2004), Fuel Cell, <http://www.max-power.com/fuelcell> (15.05.2005)

WEB_ (2004), Fuel Cell Cars, <http://www.ford.com> (16.05.2005)

WEB_ (2004), Fuelcell Cars, <http://www.nfrc.kier.re.kr> (23.05.2005)

WEB_ (2001), H2cars. <http://www.H2cars.de> (28.03.2005)

WEB_ (2004), Hidrojen Enerjisi. <http://www.ksenotomasyon.com> (17.03.2005)

WEB_ (2003), Hidrojen Enerjisi, <http://www.taek.gov.tr> (17.05.2005)

WEB_ (2004), Hidrojen Enerjisi, <http://www.eie.gov.tr> (20.05.2005)

WEB_ (2004), Hidrojen Enerjisi, <http://www.elimsangroup.com> (23.05.2005)

WEB_ (2003), Hidrojen Enerjisi Alternatif Olabilir mi, <http://www.aksam.com.tr> (12.05.2005)

WEB_ (2004), Hidrojen ve Bor, <http://www.turkpoint.com> (23.05.2005)

WEB_ (2002), Hydrogen as Alternative Fuel. <http://www.wspgroup.com> (15.03.2005)

WEB_ (2003), Hydrogen & Fuel Cell Letter. <http://www.hfcletter.com>
(23.03.2005)

WEB_ (2004), Molten Carbonate Fuel Cell, <http://www.fuelcellswers.com>
(22.05.2005)

WEB_ (2004), PEMFC, <http://www.vtt.fi/pro/pro2/> (22.05.2005)

WEB_ (2004), PEMFC, <http://www.ntu.edu.sg/home/M2Txia> (21.05.2005)

WEB_ (2004), Proton Exchange Membrane Fuel Cell, <http://www.risoe.dk/afm/sofc>
(21.05.2005)

WEB_ (2003), Space Shuttle. <http://www.kosmoi.com> (17.03.2005)

WEB_ (2004), Türkiye Bor Yataklarının Jeolojisi, <http://www.science.ankara.edu.tr>
(11.06.2005)

WEB_ (2004), Türkiye'deki Borun Durumu, <http://www.hidrojenforumu.com>
(24.05.2005)

WEB_ (2004). Yakıt Olarak Hidrojen. <http://www.youthforhub.com> (16.04.2005)

ÖZGEÇMİŞ

21 Şubat 1981 İstanbul'da doğdu. Memur bir ailenin çocuğu olduğundan öğrenim hayatını çeşitli il ve ilçelerdeki okullarda devam etti. İlk öğrenimini Edirne'nin ilçesi Enez'de tamamladı. Orta okul hayatını K.Maraş'ın Göksun ilçesinde bitirdi. Lise hayatını yine başka bir ilde Kırklareli'de tamamladı. Pamukkale Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümünü kazandı ve üniversite hayatını Denizli'de sürdürdü. 1999 yılında başladığı üniversite hayatını 2003 yılında başarıyla bitirdi. Daha sonra aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Güncelliği ve önemi nedeniyle enerji dönüşüm sistemleri ve özellikle hidrojen yakıt pilleri üzerinde araştırmalarını sürdürmektedir.