

**Hidrojen ve Hidrojen Metan(Hythane) Karışımının
İçten Yanmalı Motorlarda Kullanılması
Gönel USTA
Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nurşen ÖNTÜRK**

2010

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN VE HİDROJEN METAN(HYTHANE) KARIŞIMININ İÇTEN YANMALI
MOTORLARDA KULLANILMASI

GÖNENÇ USTA

FEN BİLİMLERİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. NURŞEN ÖNTÜRK

TEKİRDAĞ-2010

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Nurşen ÖNTÜRK danışmanlığında, Gönenç USTA tarafından hazırlanan bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından. Fen Bilimleri Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Nurşen ÖNTÜRK

İmza :

Üye : Prof. Dr. Bülent EKER

İmza :

Üye :Yrd. Doç. Dr. Havva AKDENİZ

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 15/10/2010 tarih ve 38/09 sayılı
kararıyla onaylanmıştır.

Doç.Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans

Hidrojen ve Hidrojen Metan(Hythane) Karışımının İçten Yanmalı Motorlarda Kullanılması

Gönenç USTA
Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fen Bilimleri Anabilim Dalı
Danışman : Yrd. Doç. Dr. Nurşen ÖNTÜRK

Günümüzün dünya enerji talebinin büyük bir kısmını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Fosil yakıtların yanmaları sonucu oluşan artık gazların atmosfere ve yaşayan canlı polülasyonuna zarar vermesi büyük sorunlar oluşturmaktadır. Ayrıca fosil yakıtlarının tükenmeye yüz tutmuş olması bilim adamlarını alternatif bir yakıt arayışı içine sokmuştur. Yapılan araştırmalar ve çalışmalar sonucu hidrojenin bu alternatif yakıt olabileceği konusunda birçok bilim insanı hemfikirdir. Hem mükemmel bir enerji taşıyıcı olması hem bir kirlilik yaratmaması kısacası verimli ve temiz bir yakıt olmasından dolayı hidrojen enerjisine geleceğin enerjisi gözü ile bakılmaktadır.

Hidrojenin üstün özellikleri sebebi ile, motorlarda geleceğin yakıtı olarak kullanımı için AR-GE çalışmaları devam etmektedir. Hidrojen geniş tutuşabilirlik sınırı, sıkıştırma oranının artmasıyla yüksek verim ve düşük emisyon değerleri gibi özellikleri ile motorlar için oldukça uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

Bu çalışmada, önceden dizel olan bir motor, gerekli mekanik dönüşümler yapılarak Otto çevrimine göre hidrojenle çalıştırılmıştır. Gönderilen yakıt miktarı elektronik olarak kontrol edilebilen CNG-LNG enjektörü ile tek noktadan manifolda püskürtülerek ayarlanmıştır. Çalışmalar sırasında erken tutuşma veya darbeli yanma gibi herhangi bir sorunla karşılaşılmemiştir. Ancak, motor uzun süre yüksek yük altında çalıştırıldığında, silindir cidarındaki sıcaklık artışlarından dolayı alev tepmesi gözlenmiştir. Motorun hidrojenle çalıştırılmasında CO, CO₂ ve HC değerlerinin sıfır olduğu; NO_x değerlerinin ise benzine göre çok düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca motorda hidrojen doğalgaz karışımı olan hythane kullanılmış, elde edilen veriler hidrojenle elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneysel çalışma, uygun enjektör sistemi ve elektronik kontrol sistemi ile hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Hidrojen, Hythane, Metan, İçten yanmalı Motor

2010, 62 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

Using Hydrogen and Hythane In Internal Combustion Engines

Gönenç USTA

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Natural and Applied Sciences

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Nurşen ÖNTÜRK

A large amount of today's world demand for energy is comprised of fossil fuel. Burning of fossil fuels results of gases which damages alive population and atmosphere and that constitutes major problems. Moreover, fossil fuels are about to run out that's why scientists are searching for alternative energies. The result of researches and studies, most of the scientists are agree on the hydrogen might be the alternative energy. Also hydrogen is an excellent energy carrier and not create a pollution, briefly, hydrogen is an efficient and clean fuel and that makes it, energy of the future.

Due to the superior properties of hydrogen, R&D workings which is about the hydroge as a fuel for engines are continuing. Hydrogen is a suitable fuel for engines due to its wide flammability limits, high efficiency and reduced emissions.

In this practice, a diesel engine, has been managed to run with hydrogen according to Otto cycle, with necessary mechanical transformations. The amount of sent fuel is adjusted with spraying from one point to manifold by CNG-LNG injector which can be electronically controllable. During the studies, there were not any problems such as ignition or combustion stroke. However, when the engine is operated in under high load a long time, the flashback was observed due to the rise of the temperature on the cylinder walls. When the engine is operated with hydrogen, it's observed that CO and HC values are zero and the values are very low if it's compared with gasoline. Moreover hydrogen and gas mixture hythane is also used in the engine and obtained datas were compared with obtained datas which is obtained with hydrogen.

According to experimental studies, Hydrogen can be used in internal combustion engine with suitable injection system and electric control system.

Keywords : Hydrogen, Hythane, Internal Combustion Engine, Methane

2010, 62 pages

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojenin Tarihçesi.....	5
1.2 Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	8
1.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri.....	8
1.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri	9
1.3 Hidrojenin Üretimi	10
1.3.1 Fotobiyolojik hidrojen üretimi	12
1.3.2 Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi	12
1.3.3 Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi	12
1.3.4 Hidrojenin elektrolizle üretilmesi.....	13
1.3.5 Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi (Steam reforming)	14
1.4 Hidrojenin Depolanması.....	17
1.4.1 Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolama.....	18
1.4.2 Hidrojeni Sıvı halde depolama	20
1.4.3 Hidrokarbonlar	21
1.4.4 Hidrürler	23
1.4.5 Karbon ve Nano tüpler	25
1.4.6 Sentetik karbon.....	28
1.4.7 Cam Küreler	29
1.5 İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması.....	30
1.5.1 İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Kullanımında Meydana Gelen Problemler	33
1.6. İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen-Metan(Hythane) Karışımının Yakıt Olarak Kullanılması	35
1.6.1 Doğal Gazın Taşıtlarda Kullanımı.....	37
1.6.2 Doğal Gazın Otto motorlarında kullanımı.....	37
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	39
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	42
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	48
5. SONUÇLAR	57
6. KAYNAKÇA :	60
ÖZGEÇMİŞ :	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: Dünyada yıllık yakıt ihtiyacı ve fosil yakıtlarla karşılaştırılması	2
Şekil 1.2: Yüksek basınç hidrojen depolama tüpü	19
Şekil 1.3: Sıvı halde hidrojen depolama ünitesi	21
Şekil 1.4: Metal hidrürlerin çalışma prensibi	23
Şekil 1.5: Metal Hidrür tüp	24
Şekil 1.6: BMW Hydrogen 7'nin şematik görünümü	31
Şekil 1.7: Mazda RX-8	32
Şekil 3.1: Emme manifoldu ve enjektörün konumu	43
Şekil 3.2. Deney şematiği	44
Şekil 3.3: Hidrojen besleme hattı	45
Şekil 4.1 : Kademeye göre motor gücünün değişimi	50
Şekil 4.2 : Kademeye göre momentin değişimi	50
Şekil 4.3: Kademeye göre yakıt tüketim miktarları	51
Şekil 4.4: Kademeye göre NO _x değerlerinin değişimi	51
Şekil 4.5: Kademeye göre HC değerlerinin değişimi	52
Şekil 4.6: Kademeye göre CO ₂ değerlerinin değişimi	52
Şekil 4.7: Kademeye göre CO değerlerinin değişimi	52
Şekil 4.8: Devire göre güç değişimi	53
Şekil 4.9: Devire göre moment değişimi.....	54
Şekil 4.10: Devire göre verim değişimi	54
Şekil 4.11 : Farklı devirlerdeki NO _x emisyonları	55
Şekil 4.12 : Farklı devirlerdeki HC emisyonları	55
Şekil 4.13: Farklı devirlerde CO ₂ emisyonları	55
Şekil 4.14: Farklı devirlerde CO emisyonları	56

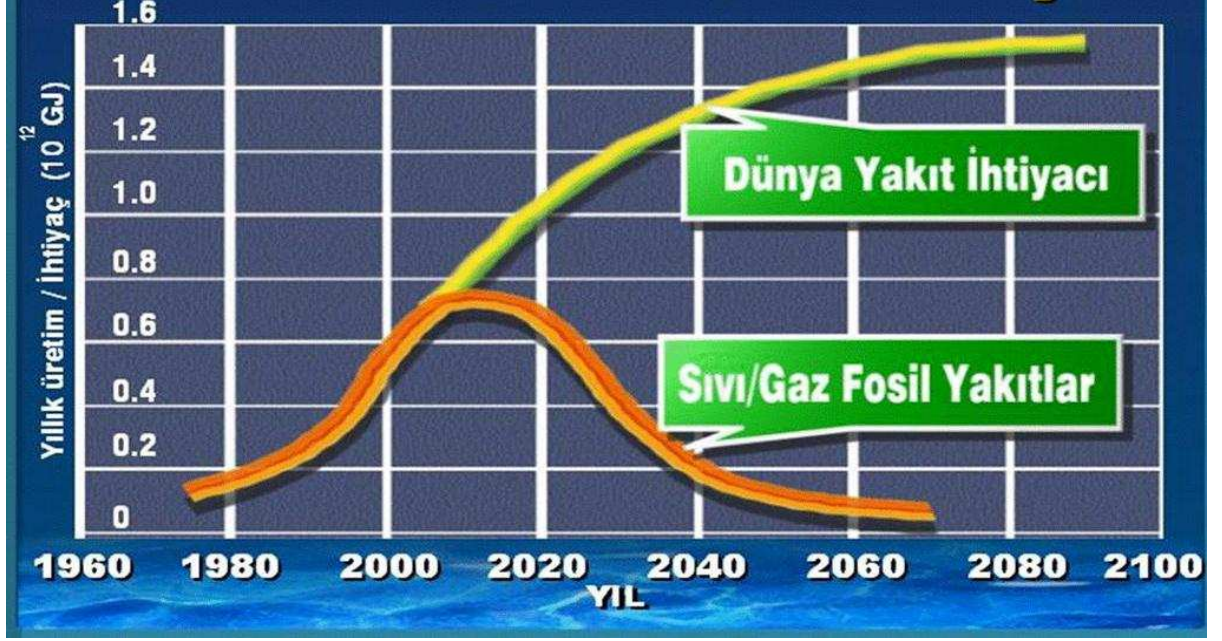
TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1: Hidrojen ve diğer yakıtların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
Tablo 1.2 : Hidrojenin tarihçesi.....	7
Tablo 1.3 : Hidrojenin farklı ortamlarda depolama miktarı ve hacimsel yoğunluğu	17
Tablo 1.4: Metal hidrürlerin depolama kapasitesi	25
Tablo 3.1: Deney Motorunun özellikleri	42
Tablo 4.1: Hidrojen için akım, gerilim, emisyon değerleri	48
Tablo 4.2: Hidrojen için güç, moment, yakıt sarfiyatı değerleri	48
Tablo 4.3: %20 Hidrojen - %80 Metan karışımı için akım, gerilim, emisyon değerleri	49
Tablo 4.4: %20 Hidrojen - %80 Metan karışımı için güç, moment, yakıt sarfiyatı değerleri .	49
Tablo 4.5 : Peugeot-206 motorunun özellikleri	54

1. GİRİŞ

Dünyadaki petrol rezervlerinin aşırı kullanım sonucu azalması ve buna bağlı olarak fiyatının artması, ayrıca çevreye vermiş olduğu zararlar bilim adamlarını doğada bol miktarda bulunan ve çevreci olan alternatif yakıtlar üzerinde araştırma yapmaya itmiştir. İçten yanmalı motorlarda kullanılan fosil yakıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonlarının çevreye verdiği zararların çok büyük boyutlara ulaşması ülkeleri bu konuda önlemler almaya zorlamıştır. Bunun için ülkelerin çevreci alternatif yakıtlara olan yatırımını her geçen gün artmış ve artmaya devam etmektedir. Yapılan çalışmalar evrende bol miktarda bulunan hidrojenin, bir yakıt için gerekli özelliklerin birçoğuna sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojen, suyun ve temiz güç kaynağının olduğu her yerde potansiyel olarak mevcuttur. Diğer yakıt türlerine kıyasla daha verimli yanma özelliğine sahiptir. Hidrojen, karbon ve sülfür içermediği için yanma ürünleri arasında CO, CO₂ ve HC yoktur. Teorik olarak hidrojen yandığı zaman sadece su oluşur. Özellikle motor ve araç teknolojisi açısından alternatif olarak seçilen yakıtın içten yanmalı motorlarda kullanımı, depolanması, doğal dengenin korunması ve fosil yakıt türleri ile yarışabilir karakteristiğe sahip olması gerekir.

Alternatif enerji kaynaklarına geçişteki en önemli neden fosil yakıtlarının sınırlı olması yanında, ekolojik çevreye verdikleri telafisi güç zararlarıdır. Fosil yakıtların kullanımı ile 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 yerküre ortalama sıcaklığı ile beraber buzullarda erimeler oluşturmaktadır. Yani çevresel faktörler de alternatif yakıtları gündeme taşımaktadır. Özellikle çevreye zararı en az, yenilenebilir ve düşük maliyetli olması alternatif bir enerji kaynağının taşınması gereken belli başlı niteliklerdir. Bu anlamda bugüne kadar; güneş, 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 birisini oluşturmaktadır. (Türe 2001)



Şekil 1.1: Dünyada yıllık yakıt ihtiyacı ve fosil yakıtlarla karşılaştırılması(Türe 2001)

Şekil 1.1’de görüldüğü gibi yakın gelecekte fosil yakıtlardan beklenen enerji talebi üretimi karşılayamayacak duruma gelecektir. Alternatif enerji kaynaklarının rolü burada ortaya çıkacaktır. Fosil yakıtları tükendikten sonra enerji ihtiyacını giderecek bir alternatif enerjiye ihtiyaç vardır. Bu da hidrojenle gerçekleştirilebilir.

Karbondioksit emisyonundaki artış, sera etkisi ve iklim değişiklikleri sonucu ulaşılmış son durum ve tahminler sonucunda geleceğin en önemli yakıtı olarak hidrojen görülmektedir. Hidrojen kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan, güneş enerjisi ve nükleer enerjiden, su gibi sonsuz bir kaynaktan elde edilebilir. Hidrojen alışlagelmiş-birincil yakıtların tümüne alternatif olarak doğrudan yakılarak veya yakıt pillerinde elektriğe dönüştürülerek kullanılabilir. Yakıt pillerinin, uzay çalışmaları, askeri uygulamalar, evsel uygulamalar, sabit güç üretim sistemleri, yüksek güç üretim sistemleri, taşınabilir güç kaynağı uygulamaları, atık-atık su uygulamaları ve taşıt uygulamalarında son 20 yılda büyük hızla gelişen bir konumu bulunmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanan yakıt pilli elektrikli taşıtlar ve hibrit elektrikli taşıt üretimi için lider otomotiv firmaları yarış halindedir. (Çetinkaya ve Osmanoğlu 2003)

Birincil enerji kaynaklarının 1/4’ü elektrik , 3/4’ü ise yakıt olarak kullanılmaktadır. Gelecekte fosil yakıtların bittiği varsayılacak olursa birincil enerji olarak düşünülen; termonükleer enerji, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, hidro enerji, jeotermal enerji, okyanus

akıntıları, dalga ve gelgit enerjisi gibi enerji kaynakları nasıl yakıt olarak kullanılabilir sorusunun cevabı birincil enerji kaynaklarını yakıta çevrilmesi gerekliliğidir. Bu da hidrojenle mümkündür (Veziroğlu 1998)

Elektroliz ile sudan elde edilebilmesi, fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir. Motor yakıtı olarak hidrojen kullanımı 1920’li yıllarda başlamış ve günümüze kadar yapılan çalışmalarla hidrojen kullanım sınırına ulaşmıştır. Uygulamanın yaygınlaştırılmasının önündeki engeller; ekonomik faktörler ve mevcut enerji sistemleri ile geleneksel motorların demodeleşmesinin getirebileceği sakıncalardır. Ancak çevresel koşullar bir an önce kullanımın başlamasını zorunlu kılmaktadır. (Ültanır 1997)

	HİDROJEN	METAN	METANOL	ETANOL	BENZİN	DİZEL
Kimyasal Denklemi	H ₂	CH ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₈ H ₁₈	
C/H Oranı	0	0.25	0.25	0.333	0.556	0.520
Moleküler Ağırlığı (mol/kg)	2.02	16.04	32.04	46.07	91.4	170
Isıl Değeri (Mj/kg)	119.93	50.8	20.1	26.9	43.4	43.1
Stokiyometrik karışım için : Hava/yakıt(kütleesel) Hava/yakıt(hacimsel)	34.32 2.38	17.2 9.53	6.44 7.14	8.96 14.3	14.7 45.79	14.5
Buharlaşma ısı(mj/kg)	0.447	0.509	1.102	0.856	0.272	0.3
Tutuşma sınırları % hacim λ	4.1 – 74 0.15-4.35	5-15.4 0.59–2.0	6-37 0.24–2.22	3.5-19 0.29–1.92	1.3-7.6 0.29–1.67	0.48-1.35
Laminar alev hızı (m/s)	2.91	0.37	0.52		0.37	
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	2110	1954	1878	1924	1993	
Difüzyon katsayısı (cm ² /s)	0.61	0.16			0.08	
Kaynama noktası (°C)	-252.35	-161.3	65.1	78.7	32-221	170-350
Donma noktası (°C)	-259		-97.6	-114.1	-56	
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	574-591	632	470	392	257	
Oktan Sayısı						
ROS	130	130	110	106	91-100	
MOS		105	87	89	82-94	

Tablo 1.1: Hidrojen ve diğer yakıtların fiziksel ve kimyasal özellikleri(Ültanır 1997)

Tabloda hidrojenin diğer yakıtlarla fiziksel ve kimyasal olarak özelliklerinin karşılaştırılması görülmektedir. Görüldüğü üzere hidrojenin diğer yakıtlara kıyasla çok geniş bir tutuşma aralığı vardır. Bu yüksek aralık sayesinde ister zengin karışım olsun ister fakir

karışım olsun hidrojen motorlarda kolaylıkla tutuşabilir. Bu sonuç hidrojenin motolarda kullanım için çok uygun bir yakıt olduğunu göstermektedir. Hidrojen moleküller arası karbon barındırmadığından karbon emisyonu sıfırdır. Ağırlıkça oranlandığında diğer yakıtlara göre çok yüksek bir ısı enerjisi vardır. Tablodan görüldüğü üzere 1 kg hidrojenin ısı değeri 119.9 Mj/Kg, 1 kg benzinin ise ısı değeri 43.4 Mj/kg'dır. Alev hızı yüksek olduğundan yanma sırasında alev çok iyi dağılım gösterir.

Bugün için seri üretime geçildiğinde çözüm gerektiren bazı sorunları bulunan bu uygulama orta ve uzun dönemde giderek yaygınlaşacak potansiyele sahiptir. Ancak yakın dönemde hidrojen, içten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılmak durumundadır. (Soruşbay 2003)

1.1. Hidrojenin Tarihçesi

Doğadaki en hafif kimyasal element olan hidrojen 1781 yılında Cavendish tarafından tanımlanmıştır. Havadan çok hafif olan bu gaz ilk kez 1783 yılında Paris'te bir balonun uçurulması amacıyla kullanılmıştır. Hidrojenin yakıt olarak kullanımına ilişkin düşünceler de oldukça eski yıllara kadar uzanmaktadır. Bu konudaki bilimsel çalışmalar ise 19. Yüzyılın başlarından itibaren, iki dönem içerisinde gerçekleşmiştir. Kullanılmakta olan yakıtlara oranla hidrojenin çeşitli avantajlarının bulunduğu ilk olarak İngiltere'de Cecil tarafından 1820 yıllarında vurgulanmıştır. Cecil geliştirmiş olduğu motorda farklı karışım oranlarında hidrojen-hava karışımları kullanmıştır. Sonraki yıllarda İtalya'da Bursanti ve Matteucci tarafından serbest pistonlu bir hidrojen motoru geliştirilmiştir. 20. yüzyılın başlarında, Almanya'da Rudolf Erren hidrojen motoru üzerinde çalışmalara başlamış, savaş nedeniyle çalışmalarına İngiltere'de devam etmiştir. Bu çalışmalarında Erren hidrojen kullanımı sonucunda ısı veriminin artmasını sağlamıştır. Ayrıca hidrojen yakıtlı motorlarda karşılaşılan geri-tutuşma ve erken tutuşma sorunlarına ilişkin çalışmalar da yapmıştır. Daha sonraki yıllarda, Almanya'da Deutsche Erren Studiengesellschaft direktörü Weil tarafından, Erren'in motorlarda kademeli dolgu elde edilerek, vuruşu sorununu önlediği bildirilmiştir. (Soruşbay 2003)

Gaz hidrojenin motorlarda kullanımına ilişkin çalışmalar Ricardo ve Burstall tarafından da gerçekleştirilmiştir. Ricardo tarafından benzin motorlarında karşılaşılan vuruşu sorununun çözümü için hidrojen kullanımını önerilmiştir. Geliştirmiş olduğu bir gaz karıştırıcı ile sıkıştırma oranı 7:1 olan bir motorda %43 mertebesinde ısı verim sağlanmıştır. Ayrıca motorun emme kanalında oluşan geri-tutuşma sorununa ilişkin çalışmalar Ricardo tarafından yapılmıştır.

1940'lı yıllarda Almaya'da Oehmichen tarafından tek silindirli bir hidrojen motorunda yapılan deneylerde, bu konuda temel oluşturacak bilgiler sağlanmıştır. Bu çalışmalarda yakıt, yanma odasına sıkıştırma zamanı başlarında direkt olarak gönderilmiş, farklı sıkıştırma oranlarında ve hava/yakıt karışım oranlarında motor çalıştırılarak çok sayıda veri toplanmıştır. Bu dönemde yapılan çalışmalarda binden fazla hidrojen motorunun geliştirilmiş olduğu Hoffmann tarafından belirtilmiştir. Ancak bu çalışmaların çoğu laboratuvar aşamasında kalmıştır. Özellikle 19. Yüzyılın başlarında karbüratörlerdeki gelişmeler sonucunda benzinin

motorlarda kullanımı yaygınlaşmış ve petrol kökenli yakıtların o yıllarda geniş kaynaklara sahip olması, ayrıca üretim, depolama ve taşıma bakımından üstün yönlerinin bulunması nedeniyle, hala çeşitli sorunları bulunan hidrojenin motor yakıtı olarak kullanımı yaygınlaşmamıştır. (Soruşbay 2003)

20. yüzyılın başlarında, hidrojenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesine ilişkin gerçekleştirilen çalışmalarda, motor yakıtı olarak kullanımında temel oluşturacak bilgiler elde edilmiştir. Bu dönemdeki çalışmalar hidrojen yakıtların avantajlarını ve sorunlarını belirlemiş, ayrıca bu sorunların çözümüne ilişkin çok sayıda çalışma da gerçekleştirilmiştir. Özellikle A.B.D.'de NASA kuruluşunun 1958 yılından başlayarak uzay projesinde yakıt olarak sıvı hidrojen kullanımına büyük ağırlık vermesi sonucu hidrojen teknolojisinde önemli aşamalar sağlanmıştır.

Hidrojen konusundaki araştırma çalışmalarının ikinci aşaması, 1970'li yıllarda ortaya çıkan petrol krizi dönemine rastlamaktadır. Enerji krizini takip eden yıllarda mevcut yakıtların oluşturduğu hava kirliliği sorunu alternatif yakıtlar üzerinde bilimsel araştırmaların yoğunlaştırılması gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu dönemde tekrar yoğunlaşan hidrojen çalışmalarında, özellikle A.B.D., Japonya, Almanya ve eski Sovyetler Birliği'nde hidrojen yakıtlı motorlara ilişkin araştırmalar tekrar ağırlık kazanmıştır. Ayrıca uzay projelerinde hidrojen kullanımının sürdürülmesi nedeniyle, hidrojenin özellikleri ve yanma performansı konusunda veri toplama işlemleri bu dönemde yoğun olarak sürdürülmüştür. (Soruşbay 2003)

Tablo 1.2'de hidrojenin yakıt olarak kullanımı kronolojik olarak gösterilmiştir.

1820 -	Hidrojenin yakıt olarak kullanımı ilk olarak Cecil tarafından İngiltere'de tasarlanıyor.
1854 -	İtalya'da Bursanti ve Matteucci tarafından serbest pistonlu bir hidrojen motoru geliştiriliyor.
1900 -	Karbüratörün geliştirilmesi sonucu sıvı yakıtlarda benzine verilen önem artıyor.
1920 -	Almanya'da Erren hidrojen motoru ile ilgili çalışmalara başlıyor. Daha sonra bu çalışmalara İngiltere'de devam ediyor.
1924 -	Ricardo, İngiltere'de hidrojenle çalışan bir motorda geri-tutuşma ve erken-tutuşma konularında incelemeler yapıyor.
1930 -	Erren, Hastings ve Campbell hidrojenin hava kirliliği açısından avantajlı bir yakıt olduğunu vurguluyor.
1940 -	Avustralya'da benzin sıkıntısı nedeniyle hidrojen kullanımı uygulanıyor. Almanya'da Oemichen hidrojen konusunda temel oluşturacak çalışmalar gerçekleştiriyor.
1950 -	Kanada'da King erken-tutuşma ve geri-tutuşma konularında çalışmalar yapıyor. A.B.D.'de jet motorlarının hidrojenle çalışması konusunda denemeler yapılıyor. Uzay programında hidrojen-oksijen yakıtlı sistemler üzerinde çalışılıyor.
1960 -	Uzay projesinde Atlas Centaur roketinde sıvı hidrojen yakıt uygulaması gerçekleştiriliyor (1962). Saturn roketi ile aynı çalışmalar devam ediyor (1966). A.B.D.'de Billings hava kirliliğine çözüm olarak hidrojen kullanımını öneriyor.
1970 -	Petrol krizi nedeniyle alternatif yakıtlar konusundaki çalışmalar yoğunlaştırılıyor. A.B.D.'de Miami Üniversitesi ve UCLA'de ve GM, Billings, Los Alamos gibi kuruluşlarda, Almanya'da Mercedes, DFVLR gibi kuruluşlarda, Japonya'da Musashi Enstitüsünde hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımı üzerinde çalışmalar yapılıyor.
1980 -	Japonya, Almanya, A.B.D. ve eski Sovyetler Birliğinde hidrojen araştırma çalışmaları devam ediyor. Türkiye' de hidrojen enerjisi üzerine çalışmalar gerçekleştiriliyor.
1990 -	Uzay projesinde, Uzay Mekiği ile hidrojen kullanımına devam ediliyor. Motorlarda hidrojen kullanımı konusundaki araştırmalar sürdürülüyor. Özellikle taşıtlarda hidrojenin depolanması ve üretim tekniklerinin geliştirilmesi konularında çalışmalar yapılıyor. Ticari olarak üretim yapan bir firma tarafından, hidrojen-yakıtlı prototip otomobilin tanıtımı Tokyo Motor Show'da yapılıyor. (1992)
2000 -	Hidrojenin elektrikli taşıtlarda kullanımına ilişkin çalışmalar sürdürülüyor. Hidrojen yakıtlı içten yanmalı motor içeren prototip taşıtlar üretiliyor.

Tablo 1.2 : Hidrojenin tarihçesi (Soruşbay 2003)

1.2 Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

1.2.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Kokusuz, renksiz, tatsız ve saydam bir yapıya sahip olan hidrojen doğadaki en hafif elementtir. Bir litresi 0 °C 'de ve 1 atmosfer basınç altında 0.0898 gram gelir. Bu renksiz kokusuz gaz, hava yada oksijen içinde kolayca parlar, patlayarak yanar ve su oluşturur. Çok kolay tepkimeye girdiğinden başka elementlerle birleşmiş halde bulunur. Su, kaya, petrol gibi ortamların ve bütün bitkisel, hayvansal yaşamın temelini oluşturan bir çok organik bileşenin içinde de bulunur. Havanın içinde az miktarda arı halde hidrojen vardır (Hacim olarak havanın %0.00005'i). Güneş dahil bütün yıldızlar da, çok büyük miktarlarda hidrojen içerir.

Hidrojen, doğal gazdan buhar reformasyonu yöntemiyle endüstriyel ihtiyaçlar için üretilmektedir. Bu işlemde ısı enerjisi doğal gazın karbon bileşiminden hidrojenin ayrılmasında kullanılır. Hidrojen, petrol rafinerizasyonunun yan ürünü ve kimyasal üretim metotları ile de üretilir. Zamanımızda suyun elektrolizinden sınırlı miktarda üretilmektedir. Bu oldukça pahalı bir işlemdir ve uzay programının da ihtiyaç duyulan saf hidrojenin temini ile sınırlıdır.

Amerika Birleşik Devletlerinin 1993'deki yıllık hidrojen üretimi yaklaşık 5 Milyar m³'tür (178 milyar ft³). Ana kullanım alanları amonyak üretimi ve rafinerizasyon işlemi esnasında petrolde sülfürün ayrıştırılmasıdır. Hidrojen daha çok günlük 1.5 milyon m³ (50 Milyon ft³) üretim seviyelerinden daha fazla kullanılacağı yerde üretilir. Hidrojen, kimyasal işlemlerde, gıda hidrojenasyonunda, çelik ve cam imalatında ve elektronik alanlarında küçük miktarda kullanılır ve bu tür uygulamalar için sıkıştırılmış gaz yada sıvı olarak kamyonlar ile dağıtılır. (Obitet 2003)

Hidrojenin fiziksel özelliklerini maddeler halinde belirtmek gerekirse:

- Renksizdir.
- Kokusuzdur.
- Doğadaki en basit atom yapısına sahiptir.
- -252.77°C' da sıvı hale getirilebilir.
- -259°C' da katı hale geçer.

- Havadan 14.4 kez daha hafiftir.
- Yoğunluğu havanın 1/14 ü, doğal gazın ise 1/9 u, sıvı halde benzinin 1/10 dur.
- Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır.
- Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir.
- Üst ısıl değeri *140.9 MJ/kg*, alt ısıl değeri *120,7 MJ/kg*'dir.
- 1 kg hidrojen *2.1 kg* doğal gaz veya *2.8 kg* petrolun sahip olduğu enerjiye sahiptir.
- Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1.33 kat daha verimli bir yakıttır.
- Kendi kendine tutuşma sıcaklığı *585°C*'dir.
- Tutuşma sınırları ise, hacimsel olarak % 4.1-74 arasındadır.
- Maksimum laminer alev hızı *291 cm/s* 'dir.
- Difüzyon katsayısı *0.61 cm²/s* 'dir.
- Evrende %90 'dan fazla hidrojen bulunmaktadır. (Sarica 1988)

1.2.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Diğer bütün elementler başlangıçtaki hidrojenin üzerine bina edilen diğer elementlerden yaratılmıştır. Bugünkü bilgilerimize göre, hidrojen evrendeki bütün atomların % 90' dan fazlasını ve toplam kütlelerin dörtte üçünü teşkil eder. Yıldızları oluşturan temel elementtir. Güneş'teki füzyon prosesiyle birleşerek helyum atomlarının çekirdeklerini oluşturan hidrojen atomları büyük miktarda enerji açığa çıkarır. (Sarica 1988)

Hidrojenin yanması sonucu elde edilen alev hızı da oldukça yüksektir. Bu değer stokiyometrik karışımlar için benzin-hava karışımlarındaki alev hızının yaklaşık 4 katı düzeyindedir. Hidrojen diğer mevcut içten yanmalı motor yakıtlarından çok yüksek ısıl değerlere sahiptir (Alt ısıl değer *119.9 MJ/kg*, üst ısıl değer *141.86 MJ/kg*. Ancak hacimsel olarak ele alındığında hidrojenin ısıl değerinin öteki yakıtlardan çok daha düşük olduğu görülecektir. Bu durum bazı çözümler sağlanmaması halinde motorun maksimum gücü açısından eşdeğer özellikteki benzin motorlarına göre bazı kısıtlamalar getirecektir.

Hidrojenin difüzyon katsayısı çok yüksektir. Çok ufak bir moleküle sahip olduğundan rahatlıkla difüzyona uğrayabilir. Gaz halinde bilinen bütün depolama şekillerinde difüzyon

kayıpları oluşturmaktadır. Bu da depolama sırasında bazı sorunlar yaşanmasına sebep olmaktadır.

Hidrojen geleneksel olmayan birincil enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında şu farklı üstünlükleri görülür; kolay taşınabilir, tükenmezdir, yenilenebilir, depolanması mümkündür, ekonomik şekilde üretilebilir, en az kirlilik oluşturmaz, birincil enerji kaynaklarına bağımlı değildir, üretiminde en uygun bileşik çok bol olan sudur, hidrojenin yüksek alevlenme hızı ve geniş tutuşma aralığı, hafifliği ve yakıt olarak ideal özellikleri nedeniyle hidrojen taşıtlar için iyi bir yakıttır. (Özer, 1991)

Hidrojenin kimyasal özelliklerini maddeler halinde belirtmek gerekirse:

- Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur.
- Yakıt olarak kullanıldığında atmosfere atılan ürün sadece *su ve/veya su buharı* olmaktadır.
- Hidrojenin çekirdeğinde bir proton ve çevresinde yalnız bir elektron bulunur.
- 5000 hidrojen atomunun birinin çekirdeğinde bir de nötron bulunur.(döteryum)
- Döteryum ile oksijen ile birleştirilmesinden elde edilen suya ağır su oluşur.
- Çekirdeğinde iki nötron bulunan izotopu (tridyum) hidrojen bombası yapımında kullanılır. (Sarıca 1988)

1.3 Hidrojenin Üretimi

Hidrojen doğada saf halde bulunmayıp, diğer elementlerle bileşik halinde bulunduğu için, hidrojenin bir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için önce enerji kullanılarak üretilmesi gerekmektedir. Burada, hidrojenin üretiminde kullanılan enerjiyi en basit şekilde birincil enerji kaynaklarından ve ikincil enerji kaynaklarından olacak şekilde ikiye ayırabilir. (Türe 2001) Birincil enerji kaynaklarıyla üretim fosil yakıtlarının reformasyonu, kömür ve fuel-oilin kısmi oksidasyonu, fotobiyotik hidrojen üretimi, biyo-elektro hidrojen üretimi gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

İkincil enerji kaynağı olarak ise elektrik kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi sonucu hidrojen elde edilmektedir. Ayrıca ikincil enerji kaynağı olarak metanol de kullanılmaktadır. Metalolü yakıt olarak kullanan araçlar prototip olarak hazırlanmıştır.

Bugün hidrojenin üretimi için birçok yöntem mevcuttur. Bunlardan en çok kullanılan yöntem doğal gazın buhar reformasyonudur. Ancak uygulamalarda ihtiyaç duyulan saf hidrojen için göreceli olarak pahalı bir teknik olan, elektroliz kullanılmaktadır (Obitet 2002)

Hidrojenin geleceğin yakıtı olması için ileri teknolojiler kullanılarak fosil yakıtlarla maliyet bakımından rekabet edebilecek yenilenebilen enerji kaynakları ile hidrojen üretimi geliştirilmektedir. Üzerinde çalışılan teknolojiler genel olarak üç kategoriye ayrılabilir.

1. Fotobiyolojik hidrojen üretimi
2. Fotoelektro kimyasal hidrojen üretimi
3. Termokimyasal hidrojen üretimi

Bunların dışında da daha önceden geliştirilen diğer yöntemlerde mevcuttur, bunlar:

4. Elektroliz
5. Buhar yapılandırması (Steam reforming)

1.3.1 Fotobiyolojik hidrojen üretimi

Çoğu fotobiyolojik sistemde, hidrojen üretimi için kullanılan bakteriler ve yeşil yosunlar, klorofil aracılığı ile güneş ışığını absorbe eder ve enzimler sayesinde hidrojenin ayrılması sağlanır. Fotobiyolojik üretim teknolojisi uzun vadede hidrojen üretimi için oldukça ümit vericidir. Ancak iki önemli sınırlama mevcuttur. Birincisi; göreceli olarak düşük solar dönüşüm verimliliğine sahip olmasıdır. Güneş enerjisinin ancak % 5-6'sı hidrojen enerjisine dönüştürülebilir. İkincisi; suda hidrojeni ayıran enzimlerin hemen hemen tümü suyun ayrışmasının sonucu diğer ürün olan oksijeninde açığa çıkmasını sağladığından, hidrojenin saf olarak üretilmesine engel olmaktadır. (Obitet 2002)

1.3.2 Fotoelektrokimyasal hidrojen üretimi

Fotoelektrokimyasal işlem optik enerjinin kimyasal enerjiye dönüştürülebilmesi için bir fotoelektrokimyasal pil ve yarı iletken elektrotlar kullanılır. Fotoelektrokimyasal sistemin başlıca iki tipi vardır; biri yan iletken kullanım, diğeri erimiş metal karışımlarının kullanımınıdır.

Birinci tipte yan iletken bir yüzey suyun ayrıştırılması için hem solar enerjiyi absorbe etmek hem de bir elektrot gibi davranacak şekilde kullanılır. Bu teknoloji ile enerji dönüşüm verimliliği 1974'te % 1'den daha az iken bugün % 8'in üstüne yükselmesine rağmen hala gelişmesinin ilk aşamalarındadır. Hatta daha yüksek verimlilik, kimyasal reaksiyonun süresinin azaltılmasına yardımcı olacak bir dış elektrik şarjı ile elde edilir.

Fotoelektrokimyasal sistemin ikinci tipi katalizör olarak erimiş metal karışımlarını kullanır. Çözülebilir (eriyebilen) metal karışımları enerjiyi absorbe eder ve suyun ayrıştırılmasında kullanılan bir elektrik şarjı oluşturur. Araştırmacılar suyu ayrıştırmada ve hidrojen üretimini daha verimli yapacak katalizörün saptanmasına odaklanmıştır. Bu metot günümüzde yarı iletken işleminden daha az gelişmiştir. (Obitet 2002)

1.3.3 Hidrojenin termokimyasal yöntemle üretilmesi

Kömür, şehir katı atıkları ve bio-kütlelerin ısısından yararlanarak hidrojen içeren çeşitli gazlar üretilir. Gazların bileşimi depolama tipine, oksijenin mevcudiyetine, reaksiyon

sıcaklığına ve diğer parametrelere bağlıdır. Üretilen gazdaki hidrojen, gaz karışımı içinde çok küçük yüzdelerde dolaşmaktadır.

Yenilenebilir hidrojen araştırmaları, bugün bir yakıt ya da kimyasal gaz depolamada kullanmak için bio-kütleden orta ısı değerde gazlara odaklanmıştır. Bio kütlenin gazifikasyonu için, ya çöpler ya da depolayıcı kabul edebilecek bir enerji kaynağı olarak özel olarak yetiştirilen otlar ve ağaçlar kullanılır.

Diğer bir termokimyasal üretim teknolojisi de suyun doğrudan oksijenle hidrojene ayırıştırılmasını sağlayan kapalı çevrimli termokimyasal yöntemdir. Bu teknoloji diğer yöntemlere göre daha ayrıntılıdır. Verimi daha yüksektir. Termokimyasal işlem kısaca geliştirilen çeşitli bileşiklerin suyla doğrudan reaksiyon sonucu hidrojen ve oksijenin açığa çıkartılmasıdır. İşlem iki aşamada gerçekleşir; ilk aşamada bileşik suyla reaksiyona girer ve hidrojen açığa çıkar, ikinci aşamada ilk aşamada elde edilen bileşikler yüksek sıcaklıklarda ayrıştırıldığında ise ilk bileşik ve oksijen gazı elde edilir

1.3.4 Hidrojenin elektrolizle üretilmesi

Elektroliz, hidrolik, rüzgar, jeotermal güneş yada nükleer enerji ile üretilen elektrik enerjisi ile sudan hidrojen üretilmesinde kullanılmaktadır. Elektrolizle hidrojen üretebilmek için önce elektrik üretim aşamalarına ihtiyaç vardır. Bu aşamalar sonunda orijinal enerjinin yaklaşık yansı kaybedilir, buna rağmen bu işlem günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi elektrotlar aracılığı ile sudan doğru akım elektriğin geçirilmesiyle yapılır. Su gerçekten iletken olmadığı için KOH gibi elektrolitler ilave edilir

Elektroliz işleminin verimliliğini yükseltmek için yeni elektrot malzemeleri üzerinde çalışılmaktadır. Kullanılan elektrolitik hücreler oldukça az bakıma ihtiyaç duyar ve yirmibeş yıldan fazla ömürleri vardır. Bu nedenle hidrojen üretmek için güneş enerjisi ve rüzgar jeneratörleri ile şehirden uzak yerlere uyarlanması mümkündür. Bu sistem 1000 M W in üzerindeki elektrik enerjisi kapasiteli elektroliz fabrikalarında kullanımı planlanmaktadır. Bu tesislerin her birinde yılda yaklaşık 150.000 Ton hidrojen üretme kapasitesine sahip olacaktır (Yalçın ve ark. 1993).

1.3.5 Buhar yapılandırması ile hidrojen üretimi (Steam reforming)

Araçta kullanılacak hidrojenin depolanmasında karşılaşılan zorluklar nedeniyle hidrojen yakıtlı araçların yakıt donanımları ile ilgili çeşitli metotların gelişmesine yol açmıştır. Bu konuda, iki temel fikrin öne çıktığı görülmektedir.

1- Doğal gaz, metanol, etanol gibi diğer alternatif yakıtların depolanarak, araç üzerinde yeniden yapılandırılmasıyla hidrojen üretimi.

2- Sabit merkezlerden temin edilecek hidrojenin araç üzerinde depolanması. Hidrojen üretim yöntemlerinden biri olan yeniden yapılandırma (reforming) için üç değişik yöntem uygulanabilir.

- 1) Katalitik buhar yapılandırma (SR)
- 2) Non-katalitik kısmi oksidasyon (POX)
- 3) Katalitik kısmi oksidasyon (veya ototermal yapılandırma) (ATR)

Yapılandırma sistemlerinin verimi önemli oranda sistemin işletme sıcaklığına ve basıncına bağlıdır. Sisteminin sıcaklığı da kullanılacak yakıtın cinsine ve sistemin teknolojisine göre değişir. Buna göre, buhar yapılandırma sistemi (SR) diğerlerine nazaran daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Yeniden yapılandırma ile hidrojen üretiminde birçok hidrokarbon, yakıt olarak kullanılabilir. Bunların içinde öne çıkan yakıt türleri ise metan, metanol ve etanoldur. Bununla birlikte kullanılan yakıt olarak, metanol en düşük, metan biraz yüksek, etanol en yüksek yapılandırma sıcaklıklarına ihtiyaç duyarlar. Sonuç olarak metanol yakıt olarak yeniden yapılandırılması durumunda en verimli hidrojen üretimini sağlar. (Obitet 2002)

Yapılandırma yöntemleri hakkında aşağıda ayrıntılı bilgiler sunulmuştur:

1) Katalitik buhar yapılandırma (SR): Hidrokarbon yakıtların buhar yapılandırması yolu ile hidrojen ve bileşikleri üretimi kullanılan en eski ve en çok uygulanmış yöntemdir. SR için yakıt türleri genelde nafta, doğal gaz ve diğer hafif hidrokarbonlardır.

Bu yöntemde, hidrokarbon yakıt katalitik yolla buharla reaksiyona girerek diğer bileşik gazlara (H_2 , CO, CO_2) dönüştürülür. İşlem endotermik olduğu için sistem için gerekli

ısı yakıtın harici olarak yakılması ile sağlanır. Sanayi uygulamalarında bu işlem 600 °C - 1000 °C'de ve 40-100 Atm. basınç altında, nikel esaslı katalizör kullanılarak gerçekleştirilir (Arthur 1994). Ancak sülfür zehirlenmesini önlemek için nikelin sülfür ile temasının engellenmesi veya sülfür-resistant katalizör kullanılması gerekir. Hidrojen konsantrasyonunu artırmak için bileşik gazın (buhar ile CO reaksiyonu sonunda H₂ ve CO₂ elde edildiği) su gazı değişim reaksiyonuna girmesi gerekir. Su gazı reaksiyonu ise genellikle bir birine seri iki adyabatik değişim reaktörü tarafından gerçekleştirilir.

Standart nikel esaslı buhar yapılandırma katalizörleri metan ve metanol yapılandırması için uygundur.

2) Kısmi oksidasyon ile yapılandırma (POX): Kısmi oksidasyon katalizörsüz bir işlemdir. Reaksiyon için gerekli ısı yakıtın bir kısmının oksidasyonu ile sağlanır. Oksidasyonun miktarı oksijen ilavesinin kontrolü ile ayarlanır. POX işlemi için hava kullanılırsa çok az miktarda amonyak üretimi de söz konusu olur. POX işlemi genellikle ağır hidrokarbonların (Ağır nafta, rafineri artıkları veya kömür gibi) yapılandırılmasında kullanılır.

POX, katalizör olmadığı için avantajlı olsa da katalizörlü yapılandırma işlemlerine nazaran yüksek sıcaklıklarda (1100-1500 °C) çalıştırılmaya ihtiyaç duyulur.

3) Ototermal yapılandırma (ATR): Ototermal yapılandırma teknolojisi, buhar yapılandırma (SR) teknolojisinin katalizör bölümü ile kısmi oksidasyon teknolojisinin (POX) oksidasyon bölümünün bir arada kullanılması sonucu geliştirilmiştir. Oksijen katalizörü kullanılarak bir miktar yakıt kontrollü oksijen ilavesi ile oksidize edilir. Oksidasyon ısı yakıtın H₂ ve CO şeklinde yapılması için gerekli ısı ve yüksek sıcaklık ihtiyacını karşılar. ATR işlemindeki sıcaklık POX'e göre düşük, fakat SR'e göre ise yüksek durumdadır. ATR işlemi için iki ayrı tip katalizör kullanılır. Biri platin esaslı katalizör, diğeri ise buhar yapılandırma işleminde olduğu gibi nikel esaslı katalizördür.

Buhar yapılandırma işleminde, buhar uygun katalizör yardımı ile hidrokarbonla reaksiyona girerek hidrojen zengin gaz üretimi sağlanır. SR, aynı anda bir yada birkaç reaksiyonun olabileceği endotermik bir işlemdir. Hidrojen üretiminde buhar yapılandırma tekniği için yüksek sıcaklık ve düşük basınç uygun görülmektedir.

Yapılandırma yöntemlerinin birbirine göre tabii farklılıklarına ilave olarak, birçok değişik faktöründe dikkate alınması gerekir. Bütün bu yapılandırma teknikleri hemen hemen

aynı düzenek ve aşamalara sahiptir. Bu yöntemleri birbirinden ayıran temel farklılık endotermik reaksiyonlar için gerekli olan ısıyı sağlama teknikleridir.

Buhar yapılandırmasında (SR) ısı. harici bir ısı kaynağı (fınn) vasıtası ile sağlanır. ATR ve POX'te ise bir miktar yakıtın oksidasyonu sayesinde olur. Bu farklılık, ATR ve POX yöntemlerine ağırlık, hacim ve reaksiyon hızı gibi avantajlar sağlar. Yeniden yapılandırma sisteminin dezavantajı, üretilen ürünlerin birbirinden ayrılmasının zorluğundan dolayı hidrojen saflığının düşük olması ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç göstermesidir.

1.4 Hidrojenin Depolanması

Hidrojenin en önemli özelliği depolanabilir olmasıdır. Günümüzde büyük miktarlarda enerji depolamak için bir yöntem bulunmuş değildir. Eğer üretilen enerjinin kullanılmayan kısmını depolamak mümkün olsaydı enerji sorunu büyük ölçüde çözüldü. Elektrik enerjisi doğrudan akülere biriktirilebilir fakat verimliliği ve uygulama alanı azdır. Enerjiyi dolaylı yollara depolamanın iki yolu vardır. Birincisi güneş enerjisini fotosentez yolu ile bitkilerde depolamak, ikincisi de hidrojen elde edip depolamaktır. Her ikisinde de daha sonra ürünler yakılarak veya başka yolla çevrilerek enerji kaynağı olarak elde edilebilir. Özellikle hidrojen yakılarak ve kimyasal yolla enerjiye çevrilebilir. (Türe 2001)

Hidrojen gaz veya sıvı olarak saf halde tanklarda depolanabileceği gibi, fiziksel olarak nanotüplerde veya kimyasal olarak hidrür şeklinde depolanabilmektedir. Gaz fazında hidrojen yüksek basınçlı tanklarda muhafaza edilir. 350 bar ve üstüne dayanan yüksek basınç tankları şu an için kullanılmaktadır. Sıvı halde depolama ise daha düşük basınçlarda olur fakat hidrojeni sıvı halde tutmak için gereken soğutma masrafları yüksek olacağından gaz halinde depolamaya göre ekonomik değildir. Metal hidrür şeklinde depolamada ise hidrojen düşük basınç altında metal hidrürlerle reaksiyona girerek birleşik yapar. Sabit hacimde yüksek basınçlı tüplere kıyasla daha fazla hidrojen depolanabilir ama ağırlık problemi ortaya çıkartır.

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	-
Nanotüpler	1-10(?)	-	?	?
Benzin	-	-	47.27	6.6-9.9
Metanol	-	-	22.69	5.9-8.9

Tablo 1.3 : Hidrojenin farklı ortamlarda depolama miktarı ve hacimsel yoğunluğu

Tabloda farklı ortamlara depolanabilecek hidrojen kapasitesi ve depolanan hidrojenin enerji yoğunluğu hakkında bilgi verilmiştir. Buna göre seçilecek olan hidrojen depolama şeklinin sıcaklık, miktar, alan, ağırlık gibi parametreleri gözden geçirerek seçmek gerekir.

Hidrojen depolama yöntemleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1.4.1 Sıkıştırılmış Gaz Olarak Depolama

Hidrojeni gaz olarak basınçlı tanklarda depolama metodu en bilinen depolama metodudur. Hidrojen günümüzde genellikle 50 litrelik silindirik depolarda 200-250 barlık basınç altında depolanmaktadır. Fakat depolama basıncı 600-700 bar'a kadar çıkarılabilmektedir. Her ne kadar 50 litrelik tanklarda bile depolansalar hidrojen çok hafif olduğu için hacimsel enerji yoğunluğu çok düşüktür. Diğer taraftan yüksek basınçtan dolayı depolama tankları çok ağır olmaktadır. Hidrojen çok yüksek basınç ve çok düşük sıcaklıklara kadar ideal gaz özelliği göstermektedir, dolayısıyla belli bir basınç ve sıcaklıktaki molekül sayısı ve kütlesi ideal gaz kanunu ile hesaplanabilir.(Mat 2003)

$$n = \frac{PV}{RT} \quad m = n.m$$

Bu denklemlerde:

n: hidrojenin molekül sayısı,

m: molekül ağırlığı,

R: evrensel gaz sabitidir.

Hidrojenden elde edilecek enerji ;

$$E = m\Delta H$$

Bağıntısı ile hesaplanabilir. Bu bağıntıdaki ΔH hidrojen gazı için 120(MJ/kg) dır

Hidrojenin hacimsel yoğunluğu;

$$W_{Hac} = \frac{E}{V} = \frac{\Delta HP}{RT} = \frac{-n\Delta HP}{-nRT} = \frac{P\Delta H}{RT}$$

olarak hesaplanabilir. Bu bağıntıdan anlaşıldığı gibi enerji yoğunluğu basınçla artmaktadır. Fakat basınçtaki artış depo malzemesinin dayanımı ile sınırlıdır. MAN'ın hidrojen enerjisi ile çalışan deneme otobüsünün deposu 9 adet 172 litre hacminde ve 250 bar basıncında tanktan oluşmaktadır. Bu sistem 250 bar x 1548 litre = 30 kg hidrojen gazı depolayabilmektedir. Bu gazdan 46(Gj)'lük bir enerji elde edilmekte fakat gazı 250 bar'a sıkıştırmak için 40 (Mj)'lük bir enerji gerekmektedir. Basınçlı kabın ağırlıkça enerji yoğunluğu depo malzemesinin cinsine bağlıdır. Çelik tankların ağırlıkça enerji yoğunluğu 0.45 (Wh/kg)'dir. Bu da yaklaşık olarak depolanan hidrojenin deponun ağırlığının %1.1'ine tekabül ettiğini göstermektedir. Basınçlı depo malzemesi olarak ostenetik çelik ve bazı alüminyum alaşımları kullanılmaktadır. Fakat bu depoların en önemli dezavantajı çok ağır olmalarıdır. Depolanan hidrojenin tüm deponun ağırlığına göre oranı %2-3 civarındadır. Depoların bu dezavantajları kompozit malzeme kullanılarak giderilebilir. Bu depolarda Hidrojenle temas eden ince bir metal tabakası ve bunu takiben karbon fiberi ile güçlendirilmiş polimer zarf gerekmektedir. (Mat 2003)



Şekil 1.2: Yüksek basınç hidrojen depolama tüpü

Böyle bir kaptaki hidrojen ağırlık oranı %5'e çıkmaktadır. Daha gelişmiş depolarda metal zırh yerine çok tabakalı polimer tabaka yer almaktadır.

Depolama malzemesi olarak kompozit malzemelerin kullanılması gaz hidrojen depolamanın tekrar önem kazanmasına neden olmuştur. Karbon kompozit kullanılarak Quantum technology firması ağırlıkça % 11.3 hidrojen miktarına (5.02 kWh/kg) ulaşmışlardır.

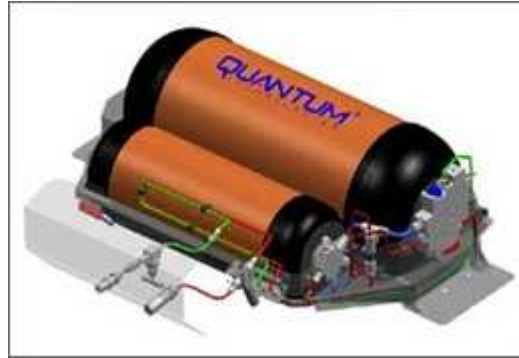
Sıkıştırılmış gaz kullanan hidrojen taşıdına örnek olarak Daimler-Chrysler'in yakıt pili program geliştirdiği California-Necar verilebilir. Bu araca 35MPa basıncında 3 hidrojen tankı yerleştirilmiştir. Bu tanklara sadece 1.8 kg hidrojen alınabilmektedir. Aracın bu yakıtla alabileceği mesafe 110 km olmaktadır. Ayrıca Honda'nın hidrojen taşıdı FCX-V3 250 bar basınçta 100 litre hacmindeki yakıt deposu kullanmaktadır. Ford yakıt hücreli aracı FOCUS FCV yakıt olarak sıkıştırılmış hidrojen gazı kullanmaktadır.

Hidrojen büyük miktarlarda gazı olarak ucuz ve kolay bir şekilde yeraltı mağaralarında depolanabilmektedir. Tuzlalar, maden yatakları, doğal mağaralar hidrojen depolama amacıyla kullanılmaktadır. Örneğin Almanya'nın Kiel şehrinde 1971'de beri 1330 m derinlikteki bir mağarada önemli ölçüde hidrojen depolanmaktadır. Yer altı mağaralarında hidrojen gaz basıncı 80-160 bar arasında değişmektedir. Hacimsel enerji yoğunluğu yaklaşık 250-465 kWh/ m³ civarındadır. Her yıl toplam hidrojenin yaklaşık %1-3'ü mağaralardan sızıntı sebebiyle kaybolmaktadır. (Mat 2003)

1.4.2 Hidrojeni Sıvı halde depolama

Sıvı hidrojen uzay teknolojisinde ve bazı roketlerde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Sıvı hidrojenin yoğunluğu 71 kg/m³'dür. 900 bar'da sıkıştırılmış hidrojen gazı da bu yoğunluğa sahiptir. Hidrojeni sıvı olarak depolama metodunda gaz sıkıştırmaya göre çok daha düşük basınçlarda çalışıldığı için daha emniyetlidir. Fakat hidrojen 20.25 K'de sıvılaşmaktadır. Dolayısıyla sıvı depolarında ısı izolasyonu ön plana çıkmaktadır. Ayrıca hidrojenin bu sıcaklığa soğutulması işlemi çok uzun zaman gerektirmektedir. Hidrojeni sıvılaştırmak için 11 kWh/kg enerji gerekmektedir. Bu enerji hidrojenin yakıt enerjisinin %28'i civarındadır. Fakat hidrojenin kg başına en fazla enerji veren yakıt olduğu düşünülürse özellikle uzay araçları ve yarıiletkenlerde sıvılaştırma masrafları göz ardı edilmektedir. Diğer taraftan sıvı hidrojenin depolanması da çok zordur ve pahalı depolar gerekmektedir. Ayrıca hidrojeni bu sıcaklıkta tutmak için çok kalın ısı izolasyonu gerekmektedir. Sıvı hidrojen kroyojenik kabiliyete sahip bir basınçlı kapta saklandığında sadece basınçsız kaba göre 1/5 kadar bir izolasyon gerektirmekte daha fazla sıvı hidrojen depolamakta ve depolama süresi

uzamaktadır. Berry ve Aceves yüksek basınçlı kapta saklanan sıvı hidrojenin kap içinde kalma süresinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir. Bu tip bir depoyu Daimler-Benz firmasının hidrojenle çalışan aracı NECAR 4 kullanmaktadır. Depolama tankı ile beraber sıvı hidrojenin ağırlıkça hidrojen oranı yaklaşık %26 civarındadır. Ağırlıkça enerji yoğunluğu 13,8 kWh/kg, hacimsel enerji yoğunluğu ise 2778 kWh/m³ civarındadır. Sıvı hidrojenin büyük tanklarda günlük olarak yaklaşık %0,06 ve küçük tanklarda %3 kadar bir kısmı buharlaşarak kaybolmaktadır. Bu durum iyi bir izolasyonla azaltılabilir. Bir sıvı hidrojen tankında aynı anda birden fazla izolasyon tekniği uygulanmaktadır. Bunlar vakum izolasyonu buharla soğutulan radyasyon kalkanı, çok katlı ısı izolasyonu gibi tekniklerdir. Vakum izolasyonu taşınım ve iletimle ısı transferini önlemek amacı ile yapılmaktadır. Taşınım ile ısı transferi yaklaşık olarak gaz yoğunluğu ve basıncı ile doğru orantılıdır. İletimle ısı transferi tamamen moleküler bir hareket olduğu için ortamdaki madde miktarının azaltılması ile ısı transferini önemli ölçüde azaltmaktadır. General Motor geçen yıllarda yakıt pili ile çalışan aracı HydroGen1'i imal etmiştir. Bu araç temel olarak Opel Zafira'nın üzerine inşa edilmiştir. Yakıt olarak sıvı hidrojen kullanılmaktadır. Aracın deposu 60 litre ve cam fiberle izole edilmiştir. Depo arka koltuğun altına yerleştirilmiştir. Volkswagen Firmasının aracı Bora Hymotion 49 litreli düşük sıcaklıkta sıvı hidrojen kullanmaktadır. Bu dolu depo ile 355 km yol alabilmektedir. (Mat 2003)



Şekil 1.3: Sıvı halde hidrojen depolama ünitesi

1.4.3 Hidrokarbonlar

Metanol, etanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar birim hacim başına saf sıvı hidrojenden daha fazla hidrojen içermektedirler. Hidrokarbonlardan yüksek sıcaklıktaki su buharı kullanılarak hidrojen ayrıştırılabilir. Bu işlem sonucunda içerisinde %70-75 oranında hidrojen

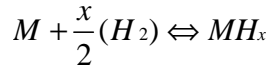
olan yakıt jeti, karbonmonoksit, karbondioksit ve su oluşur. Metanol diğer hidrokarbonlu yakıtlara göre çok daha kolay bir şekilde (200-300 C) ayrışmakta, ayrıca daha az emisyon oluşturmaktadır. Bu yakıtların kullanılabilmesi için sülfür oranı $0 < 0,5$ (ppm) olmalıdır. Ayrıca platin elektrot kullanılan yakıt pillerinde kullanılacaksa karbonmonoksitin giderilmesi için ayrı bir ayrıştırma işlemi uygulanması gerekmektedir. Metanol ve hidrokarbonlu yakıtlar ilk nesil hidrojenli araçlar için iyi bir alternatif oluşturmaktadırlar. Metanol kullanımı ile ağır, pahalı hidrojen depoları ve hidrojen gazı dolum istasyonlarına gerek kalmayacaktır. Diğer taraftan metanolün atmosferik şartlarda sıvı olması nedeniyle şu anda kullanılan benzin dolum alt yapısını kullanma imkanı vardır. Bu yakıtın en önemli dezavantajı ise araca yerleştirmek zorunda olduğumuz reformer cihazıdır. Bu cihaz hem sistemi daha kompleks hale getirmekte hem de servis masraflarını arttırmaktadır.

Daimler-Chrysler son çıkardığı hidrojenle çalışan araçlar Necar 5 ve Commender 2 tipi jipi metanol kullanmaktadır. Firmanın araştırma geliştirmeden sorumlu yöneticisi Klaus-Dieter Vöehringer ilk nesil hidrojen araçlarının gaz ve likit hidrojen kullandığını fakat bu iki yakıt cinsinin alt yapı eksikliği dolayısıyla metanol kadar yaygın olmayacağını, metanol kullanan araçların mevcut dolum istasyonları kullanacağı için kullanıcılar alışkanlıklarını değiştirmeden yeni sisteme adapte olabileceklerini söylemektedir. Necar 5'in metanol ayrıştırıcı sistemi 280 C de çalışmaktadır. Daimler-Chrysler yakıt pili araçlarında metanol kullanmaya başlamış olmasına rağmen metanol yerine direkt benzin ve ayrıştırıcı kullanan sistemler üzerine araştırmalar yürütmektedir. Ford firmasında metanol yerine normal benzin kullanmayı planlamaktadır. Benzinin enerji yoğunluğu daha fazla olduğu için depo boyutları ve ağırlığı metanole göre önemli ölçüde azalmaktadır. Hidrojen-yakıt pili sistemlerinde benzin bile kullanılsa CO₂ emisyonu içten yanmalı motora göre en az %50 azalmaktadır. Borris hidrokarbon yakıt pili sistemlerindeki CO₂ emisyonunu sıfıra indirmek için atmosferdeki CO₂ kullanımını önermektedir. Bu metodla havanın CO₂'si KOH ile reaksiyona girerek karbon solüsyonu oluşturmakta ve elde edilen bileşikten hidrojen ve CO₂ elde edilmektedir. Fakat metanol oluşumu için 3 hidrojen 1 CO₂ molekülü gerekmektedir. Kalan iki hidrojen molekülünün suyun elektrolizi ile elde edilmesi önerilmektedir. Metanolü direkt kullanan yakıt pili teknolojisi aracı üzerinde yakıt ayrıştırma sistemi bulunan sistemlere göre oldukça basitleştirmekte fakat bu teknoloji halen gelişme aşamasındadır. (Mat 2003)

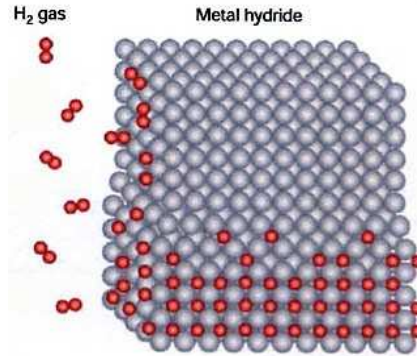
1.4.4 Hidrürler

1.4.4.1 Metal hidrürler

Bazı alaşımlar hidrojenle reaksiyona girip hidrojen absorbe ederken ısı açığa çıkarmaktadır. Basınç düşürülüp sistem ısıtıldığında istenilen miktarda hidrojen açığa çıkmaktadır. Son yıllarda yakıt depolarından başka tekrar doldurulabilir piller, ısıtma ve soğutma sistemlerinde de metal hidrür teknolojisinin kullanımı önem kazanmıştır. Metal hidrürler önemli ölçüde hidrojen absorbe etmektedir. Örneğin bir metal hidrür depo aynı hacimdeki deposuna göre 100 kat daha fazla hidrojen depolayabilmektedir. Bu alaşımlar genellikle kendi başına hidrojen absorbe eden bir A metal ile (La, Ti, Zr, Mg, Ca gibi nadir toprak elementleri) ve hidrojen absorbe edemeyen B metal (Fe, Ni, Mn, Co)'inden oluşmaktadır. En çok kullanılan hidrür sistemleri Fe-Ti, La-Ni ve Mg hidrürleridir. Metal hidrür oluşumunu aşağıdaki reaksiyon modeli ile ifade edilebilir



Metal hidrürlerin kütlece enerji yoğunlukları 1-2,9 MJ/kg ve hacimsel enerji yoğunlukları 0,4-5,2 MJ/l arasında değişmektedir.



Şekil 1.4: Metal hidrürlerin çalışma prensibi

Metal hidrür sistemleri, basınca dayanıklı bir tank, parçacık filtresi ve sıkıca yerleştirilmiş metal alaşımlardan ve soğutma ve ısıtma düzeneklerinden oluşmaktadır. Tablo 1.3'de bazı metal hidrür sistemlerin hidrojen depolama kapasiteleri verilmiştir. Görüldüğü gibi Mg-hidrür sistemleri en fazla hidrojen depolama kapasitesine sahiptir. Fakat görüldüğü gibi hidrojenin

geri kazanılması için gereken sıcaklık çok yüksektir. Bu durum Mg-hidrür sistemlerinin araçlarda kullanımını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan Ti-hidrür sistemleri özellikle düşük desorpsiyon sıcaklığı ile dikkati çekmektedir. Fakat Ti sistemlerinin depolama kapasitelerini arttırmak için çalışmalar yapılması gerekmektedir. Metal hidrür sistemlerinin absorpsiyon ve deporpsiyon zamanları çok uzundur. Fakat nano yapıdaki hidrür sistemlerinde doldurma süreleri oldukça düşmektedir.



Şekil 1.5: Metal Hidrür tüp

Hidrojen ve bu metal alaşımları arasındaki kimyasal reaksiyon genellikle çok hızlı olmakla beraber önemli bir şekilde sıcaklığın fonksiyonudur. Hızlı bir dolun için reaksiyon sonucu oluşan ısının sistemden uzaklaştırılması gerekir. Fakat genellikle metal hidrürlerin ısı iletim katsayılarının çok düşük olması dolun zamanını önemli ölçüde etkilemektedir. Metal hidrür sistemlerinin doldurma/boşaltma zamanının hızlandırılması bu malzemelerin düşük ısı iletim katsayıları nedeniyle ancak iyi bir ısı dizayn ile mümkündür. Özellikle dolun sırasında açığa çıkan reaksiyon ısısı sonucu sıcaklığın yükselmesi hidrür oluşumunu önemli ölçüde yavaşlatmaktadır. Bu durumda iyi bir dizayn ile reaksiyon ısısının ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Tablo 1.4'de hidrojenin farklı sıcaklık-basınç değerleri altında metal hidrürlerde depolanabilme kapasitesi gösterilmektedir.

Alaşım	Hidrojen Depolama Kapasitesi (%)	Desorpsiyon Basıncı (Bar)	Desorpsiyon Sıcaklığı (T)	Reaksiyon 1 (kJ/mol)
MgH ₂	7.6	1.0	290	-74.5
Fe _{0.8} Ni _{0.2} TiH ₆	5.5	1.0	80	----
Mg ₂ NiH ₄	3.6	1.0	250	-64.5
Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{0.15} V _{0.2} Cr _{0.4} H _{3.2}	2.1	9.0	20	-29.3
Ti _{0.98} Zr _{0.02} V _{0.45} Fe _{0.10} Cr _{0.05} Mn _{1.5} H _{3.4}	2.1	10.0	24	
TiFeH _{1.9}	1.8	10.0	50	-23.0
TiFe _{0.85} Mn _{0.15} H _{1.9}	1.8	5.0	40	
TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.8	7.0	20	-28.5
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Cr _{0.8} Mn _{1.2} H _{3.6}	1.8	5.0	20	-28.9
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.8} Mo _{0.2} H _{3.0}	1.7	≈ 58	20	-7.0
MmNi _{4.5} Mn _{0.5} H _{6.6}	1.5	≈ 58	50	-4.2
LaNi ₅ H _{6.7}	1.4	≈ 58	50	-7.2
MmNi ₅ H _{6.3}	1.4	493	50	-6.3
LaNi _{4.6} Al _{0.4} H _{5.5}	1.3	≈ 29	80	-9.1
TiCoH _{1.4}	1.3	≈ 15	130	-1.38

Tablo 1.4: Metal hidrürlerin depolama kapasitesi(Raissi 1996)

1.4.4.2 Kimyasal hidrürler

Metal hidrürlerin çok ağır olması, belli bir şarj-deşarj süresinde alaşımın depolama özelliğinin azalması ayrıca depolama özelliği olan bir çok alaşımın nadir elementlerden meydana gelmesi nedeniyle çok pahalı olması son zamanlarda alkali ve toprak alkali metal hidrürleri öp plana karmıştır. Powerball Technologies ve Thermo Technologies firmaları sodyum hidrür ve lityum hidrürlerin bu hidrojen depolama amacıyla kullanılabileceğini göstermişlerdir. Kimyasal hidrürlerin en dikkat çeken ve Powerball Tech. tarafından ticari hale getirilen sodyum hidrürüdür. NaH küçük toplar şeklinde imal edilmiştir. Powerball su geçirmez plastik bir tabaka ile kaplanmıştır. Powerball su içinde saklanmakta ve gerektiğinde suyun içinden H₂ elde edilmektedir. (Mat 2003)

1.4.5 Karbon ve Nano tüpler

Karbonun en çok bilinen iki formu elmas ve grafitir. Elmasta karbon atomları her üç boyutta da simetrik olarak dizilmişlerdir. Grafit yapıda ise karbon atomları iki boyutlu hekzagonal yapıda yerleşmişlerdir. Karbon ayrıca başka yapılarda oluşturur. Bunlar:

- Nano tüpler
- Nano fiberler
- Aktif karbon
- Karbon fiberler

Elmas kaplama, grafit fiber , nano-tüp iplikçikleri formundaki karbon, yüksek ısıl denge ve birim kesit başına çok yüksek dayanım ayrıca çok yüksek basınçlara dayanım çok hafif tankların imalatına dikkat çekmektedir. Gözenekli bir maddenin mikro gözenekleri arasında gazlar katı yüzeyler tarafından absorbe edilmektedir.

1.4.5.1 Aktif karbon

Yüksek gözenekli ve dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip karbon yapı aktif karbon olarak adlandırılmaktadır. Hidrojen bu yapının makroskopik gözenekleri arasında depolanmaktadır. Fakat bu gözeneklerin yalnızca az bir kısmı içinde hidrojen atımı absorbe edilecek kadar küçüktür ve genellikle depolama için dış basınç gereklidir. Çok düşük sıcaklıklarda ve 45-60 bar basıncında aktif karbon yapıya %5,2 kadar hidrojen depolanabilmektedir. Oda sıcaklığı ve 60 bar basınçta bu oran %0.5 düşmektedir. Aktif karbon depolama metodu şu anda pratik uygulamalarda kullanılması zor görülmektedir. Aktif karbon düşük sıcaklık ve yüksek basınçta önemli ölçüde hidrojen depolamaktadır. Gözenekli ve toz şeklindeki karbonunun hidrojen absorpsiyonu karbonla hidrojen atomlarının ilgisinden kaynaklanmaktadır. Chahine ve ark. ve Young 5 bar basınç ve 77 K sıcaklığında bir litre karbona 35 g hidrojen emdirmeyi başarmışlardır. Bu kütleli olarak %10-15 hidrojen miktarına tekabül etmektedir. Yakıt pili kullanan araçlarda önemli parametrelerden biri de deponun ne kadar zamanda doldurulabileceğidir. Scharz aktif karbon içeren bir deponun %4 hidrojen ağırlık oranının 20 dakikadan daha kısa bir sürede doldurulduğunu göstermiştir. Aktif karbon sistemlerinin absorbe verimi metal hidrürlerle aynı miktarlardadır. Deponun dizaynı, izolasyonu ve malzemesinin çok pahalıya mal olması en önemli dezavantajdır. (Mat 2003)

1.4.5.2 Karbon Nano Tüpler

Karbon özellikle yüksek oranda gözenekli çok küçük parçacıklar haline getirilebilmesi ve karbon atomları ile gaz molekülleri arasında oluşan çekim kuvveti nedeniyle gaz

depolamaya en elverişli maddelerden biridir. Nano tüpler birçok özel üstün özelliklere sahiptirler. Örneğin elastiklik modülü çelikten beş kat daha fazladır. Ayrıca tüpün yapısına bağlı olarak bazıları yarı iletken bazıları da iletken olarak davranırlar. Bu özellikleri dolayısıyla nano tüp kullanarak elektronik cihazları mikro ve nano boyutlara indirebilmek mümkündür. Hidrojen nano tüplerin içerisine kimyasal veya fiziksel yollarla depolanmaktadır. Hidrojen tüp cidarlarının dışına H-C bağıyla bağlanarak veya tüpün içine H-H bağlarıyla bağlanarak depolanmaktadır. Hidrojenin tüpün iç yapısında absorbe edilmesi mümkün fakat kararlı bir yapı oluşturmaktadır. İki veya daha fazla tüp Van der Waals çekim kuvveti ile birleştirilerek çok cidarlı nano tüpler oluşturulabilir. Hidrojen bu yapıda tüp cidarları arasında depolanmaktadır. Hidrojen tüplerin çapının büyümesine neden olmakta bu nedenle çok cidarlı nano tüpler tek cidarlı tüplere nazaran daha kararsız bir yapıya sahiptirler. Karbon nano tüpleri 1991'de Iijima tarafından keşfedilmiştir. Karbon nano tüpler cidar yapısına göre sınıflandırılmaktadır.

- 1- Tek cidarlı(SWNT)
- 2- Çok cidarlı(MWNT)

Tek cidarlı nano çapı birkaç mikrometre boyu birkaç mikrometreden oluşan grafit levhalardan oluşur. Birçok nano yapı 10-100 paralel tüpün bir araya gelmesinden oluşan iplikçiklerdir. Nano tüpler katalitik Ni-Y karışımı bulunduğu ortamda deşarj metodu ile üretilmektedir. Fakat üretim sırasında sisteme başka formlarda karbon yapı ve metalik parçacık oluşmamaktadır. Bu yapılar birçok metotla elimine edilip saf karbon nano yapı elde edilir.

Çok cidarlı nano tüpler eş merkezli nano tüplerden oluşmuştur. Bu tüplerin sayısı 2'den 50'ye kadar çıkabilir. Çok cidarlı nano tüplerin çapları 2-20nm ve boyları da yaklaşık olarak 1µm'dir. Bu nano tüpler deşarj metodu fakat genellikle hidrokabitlerin katalitik çözümleriyle elde edilir. (Mat 2003)

1.4.5.3 Grafit nano fiberler

Karbon ve nano fiberler hidrokarbonlar veya karbonmonoksitin metal katalizörler üzerinde ayrıştırılması sonucu elde edilirler. Fiberler belli bir yönde yerleştirilmiş grafit

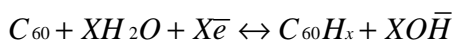
parçalardan oluşmuştur. Nano fiberlerin boyları 5-100 mikron ve çapları 5-100 nm arasında değişmektedir. Bu elemanların birleştirilmesiyle birçok farklı şekiller elde etmek mümkündür. Nano fiberlerin belki de en önemli özellikleri birçok köşelerinin olmasıdır. Bu köşeler özellikle absorpsiyon olayı için fiziksel veya kimyasal etkileşim için bölgeler oluşturmaktadır. Karbon nano tüplerin birçok uygulama alanı vardır. Başlıca uygulama alanları seçici absorpsiyon elemanı, katalitik destek elemanı, elektronik depolama cihazlarında elektrot v.b. Literatürde karşılaşılan nano fiber türleri 3 gruba ayrılabilir:

- 1- Levha yapı
- 2- Şerit yapı
- 3- Balık kılıcı.

Nano fiberlerde hidrojen absorpsiyonu etkileyen en önemli faktör yüksek yüzey alanıdır. Hidrojen grafit tabakaları arasına yerleşir. Rodriguez ve çalışma grubu özellikle levha ve balık kılıcı yapıdaki karbon nano fiberlerin %50-60 oranında hidrojen depolayabildiğini rapor etmişlerdir. Fakat aynı sonuçları elde etmeye çalışan Ahn ve arkadaşları sadece %0,08 oranda hidrojen depolamayı başarmışlardır. Aradaki önemli farkı Rodriguez ve arkadaşları kullandıkları su buharı ile açıklamışlardır. Kullandıkları su buharı karbon tabakalar arasını genişleterek birkaç katman halinde hidrojen depolama imkanı vermiştir. Gupta ve Srivastava ısı parçalama metodu ile nano fiberlere %10 ağırlık oranında hidrojen depolamayı başarmıştır. Yapılan birçok çalışma ortam sıcaklığı ve 100 bar civarında basınçla nano fiberlere %0,7-1,5 arasında hidrojen depolanabildiğini göstermiştir. Nano fiberleri üzerinde dünyada yoğun çalışmalar devam etmektedir.

1.4.6 Sentetik karbon

Sentetik karbon molekülleri genellikle top şeklindedir ve formülleri C₆₀,C₇₀ şeklindedir. Bu moleküller:



Bu yapıların en kararlısı C₆₀ ağırlıkça %6,3 oranda hidrojen depolayabilmektedir. Chen ve arkadaşları sentetik karbonların 25 bar basınç ve 180 C sıcaklıkta %6 hidrojen

depolayabildiğini göstermiştir. C ve H atomları arasındaki atomik bağ çok güçlü olduğu için H tekrar geri alabilmek için yaklaşık 400 C sıcaklık gereklidir.

1.4.7 Cam Küreler

Cam küreler çapları 25 µm ve 500 µm arasında değişen bir tarafı açık cam baloncuklardır. Cidar kalınlıkları 1 µm civarındadır. Bu kürelere yüksek basınç ve 200-400 C sıcaklıkta hidrojen depolanmaktadır. Yüksek sıcaklık cam cidarını geçirgen hale getirmektedir. Böylece hidrojen atomları camlara girer. Camlar soğuyunca içeri giren hidrojen içeride hapsolür. Camlar içindeki hidrojen camlar tekrar ısıtılarak veya camlar kırılarak geri alınabilir. Camların hidrojen depolama kapasitesi 200-490 barda ağırlıkça %5-6 civarındadır. (Mat 2003)

1.5 İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojenin Yakıt Olarak Kullanılması

İçten yanmalı motorların araçlarda kullanımı modern yaşamda önemli bir yer teşkil etmektedir. Ancak, ortama yaydıkları kirleticiler nedeniyle her geçen gün insan sağlığını daha çok tehdit etmektedirler. Artan petrol fiyatları, emisyon miktarlarının kanunlarla sınırlanması içten yanmalı motorlarda alternatif yakıt arayışını zorunlu kılmıştır.

Hidrojen karbon içermeyen oldukça temiz bir yakıt olmasına karşın, günümüz içten yanmalı motorlarında depolama ve elde edilme maliyetinden dolayı yaygın olarak kullanılamamaktadır. Ancak, günümüzde hidrojen Kanada’da ve Avrupa ülkelerinde devlet teşvikiyle geçiş aşamasındadır ve hidrojene büyük yatırımlar yapılmaktadır. Başta BMW, Mazda, MAN, Ford gibi otomotiv devleri olmak üzere, Avrupa ve Kanada’da birçok firma günümüz motorlarının hidrojene dönüştürülebilmesi üzerine çalışmalar yapmaktadırlar; hatta bazıları ürünlerini piyasaya sürmüşlerdir.

Hidrojenin alt ısı değeri kütleli olarak ele alındığında oldukça yüksektir; ancak hacimsel olarak alt ısı değeri diğer yakıtlara göre oldukça düşüktür. Bu özellik hidrojenli motorlarda alınabilecek maksimum gücü sınırlamaktadır. Bu sorunun üstesinden yanma odasına hidrojeni “direkt püskürtme yöntemi” ile daha yüksek basınçta göndererek ve silindir hacmini büyüterek gelinebilir. Silindir hacmi artırılmasında, hidrojenin yüksek yanma hızından dolayı silindir çapından çok strokun artırılması daha uygundur. Karbürasyonlu sistemlerde hidrojenin düşük hacimsel alt ısı değerinden dolayı, alınabilecek güç oldukça sınırlıdır. Hidrojenin ek yakıt olarak sanayi tipi elektroliz üniteleriyle kullanılmasında ise, emisyonlarda çok ufak değişiklik olmakla beraber, motorların performansında önemli miktarda düşüş gözlenmektedir. Gelişen hassas elektronik kontrol sistemlerinin yaygınlaşmasıyla hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanımı hız kazanmıştır.

Son yıllarda otomotiv firmalarının motorların hidrojene çevrilmesi ile ilgili yaptığı çalışmalar; hidrojenin araçlarda yaygın olarak kullanılması açısından umut vericidir. BMW’nin tasarlamış olduğu hidrojen aracı Hydrogen 7 içten yanmalı motorda yakıt olarak hidrojen kullanmaktadır. Hydrogen 7’nin motoru 12 silindirli 260HP güce sahiptir. Bu motor özellikle BMW 7 serisinin ağırlığına rağmen aracı 0-100 km'ye yaklaşık olarak 9,5 saniye’de

çıkabilmekte. Hydrogen 7'nin sahip olduğu motorun gücünü ve performansını benzinli versiyonuna karşı anlamak açısından yine BMW'nin 760Li modelinde kullanılan 6 litre V12 motora bakılacak olursa, 438 beygir üretebilen bu motor BMW 760Li'yi 0-100KM'ye yaklaşık olarak 5,7 saniyede çıkarabildiği görülmektedir. Araçta hidrojeni sıvı hidrojen depolama tankında sıvı olarak depolanmaktadır. Yeterli sayıda hidrojen dolun istasyonu olduğu takdirde günlük yaşam için uygun bir tasarım oluşturmuştur.



Şekil 1.6: BMW Hydrogen 7'nin şematik görünümü

Mazda hidrojen ve benzinle çalışan hibrid motora sahip spor otomobili “RX-8” modeli sınırlı sayıda üretmiştir. Araç wankel motora sahip olmakla beraber birincil yakıt olarak benzini kullanmakta, benzinin bitmesiyle de hidrojeni devreye sokmaktadır. Motor hidrojenle çalışırken 109 HP, benzin ile çalışırken ise 220 HP güç üretmektedir. Hidrojeni sıvı olarak depolama yapan hidrojen tankından temin edilmektedir. RX-8'in motoru silindir yerine

kenarları yuvarlatılmış üçgen bir çark kullanılmaktadır.. Üçgen çarkın yuvarlatılmış uçlarında bulunan contalar ve çeper contalarının birbirine dokunması, yakıt içeri girdikten sonra dönüşün geri kalan süresince sıkışmasına neden olmaktadır. Sıkışan yakıtın ateşleme noktasından geçişinde yanmasıyla yaratılan itici güç sayesinde çarkın dönüş hareketi devam ettirmektedir. Çark bir sonraki adımda yanmış gazı dışarı atılmakta ve döngüyü devam ettirmektedir.



Şekil 1.7: Mazda RX-8

Hidrojenin günümüz araçlarında kullanılması konusundaki en büyük sıkıntının hidrojen depolamada olduğu görülmektedir. Mazda RX-8 ve BMW Hydrogen 7'ye bakıldığında hidrojen sıvı halde depolanmaktadır. Hidrojen çok düşük sıcaklıkta sıvı faza geçtiğinden hidrojeni sıvı halde tutmak için depoda çok iyi bir yalıtım kullanılmak zorundadır. Bu yalıtım hem maliyeti hemde araçta ağırlığı arttırmaktadır. Hidrojeni sıvı hal yerine metal hidrür tanklarda depolayan araçlarda mevcuttur. Mercedes firmasının tasarladığı hidrojenle çalışan otobüste hidrojen metal hidrür tanklara depolanmaktadır. Metal hidrür tanklarının ağırlığıda sistem için fazladan bir ağırlık oluşturmaktadır. Hidrojenle çalışan araçların benzinli araçlara göre çok daha ağır olarak tasarlandığı görülmüştür. Ayrıca hidrojeni temin etmek için yeterli sayıda dolun istasyonu hala bulunmamaktadır. Bu sıkıntılar yakın gelecekte giderildiği takdirde hidrojen günümüz araçları için ideal yakıt haline gelecektir.

1.5.1 İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Kullanımında Meydana Gelen Problemler

Hidrojen yakıtlı motorlarda yanma açısından ortaya çıkan en önemli iki sorun, geri tutuşma ve erken ateşleme olaylarıdır.

Yanma odasına gönderilen yakıt hava karışımının silindire girmeden önce tutuşması sonucunda motorun emme manifoldunun içinde geriye doğru alevin ilerlemesi geri tutuşma olarak tanımlanmaktadır. Bu olay emme sistemi elamanlarını tahrip etmekte ve emniyet açısından sorun oluşturmaktadır. Yanma odasına gönderilen karışımın bujide kıvılcım çakmadan önce sıcak noktalar tarafından tutuşturularak yanmayı istenilenden önce başlatması da erken tutuşma olarak tanımlanmaktadır. Hidrojenin tutuşma enerjisinin düşük olması bu iki sorunu ortaya çıkarmaktadır. Geri tutuşma olayı hava fazlalık kat sayısının 2 ile 3 arasında olduğu durumlarda oluşmaktadır. Hidrojenin yakıt olarak kullanılabilmesi için bu sorunların ortadan kaldırılması gerekir (Soruşbay ve Arslan, 1988).

Yüksek yük altında, yanma odasındaki sıcak noktalar karışımın erken ateşlenmesine sebep olur. Hidrojenin tutuşma enerjisinin düşük olması nedeniyle yanma odasındaki sıcak noktalar;

- Supap bindirmesinde sıcak egzoz gazları,
- Çok fakir karışımlarda yanma hızlarının düşük olması nedeni ile yanma süresinin artması sonucu yanan gazlarla yeni karışımın teması,
- Motor yağından gelen sıcak partiküller, yanmayı istenilenden önce başlatabilmektedir. Bu amaçla yanma odası sıcaklığının düşürülmesi gerekmektedir. Bunun için karışımın;
 - Bir miktar fakirleştirilmesi,
 - Egzoz gazları resirkülasyonu (EGR),
 - Yanma odasına su püskürtülmesi,
 - Supap bindirmesi süresinin azaltılması,
 - Giriş havasının sıvı hidrojen kullanımı sonucu soğutulması gibi çeşitli yöntemler uygulanabilir. Ancak karışıma EGR uygulanması veya gönderilen hidrojenin azaltılması sonucu fakirleştirilmesi çevrimden çevrime olan farklılıkları artıracak ve motorun düzenli çalışmasını önleyecektir. Aynı zamanda EGR sonucu ortalama efektif basınçta düşecektir (Soruşbay ve Arslan, 1988)

Hidrojenin içten yanmalı motorlarda kullanılmasında karşılaşılan bir diğer problem ise hidrojenin dizüfyonudur. Hidrojen çok küçük molekül yapısına sahip olduğundan motor cidarlarından sızma yapabilir. Bu sızma hem verimde düşüş hemde alev tepmesi gibi sorunları tetikleyebilir. Hidrojenin moleküller çok küçük olduğundan için motor malzemesinde kullanılan alaşımların içine difüze olur. Bu işlemler sonucu alaşımlar gevrekleşir ve kırılğan bir hale gelir. Bu olaya hidrojen gevrekliği denir.

1.6. İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen-Metan(Hythane) Karışımının Yakıt Olarak Kullanılması

Hidrojen ve doğal gaz bileşimi “Hythane” olarak isimlendirilir. Doğalgazın büyük bölümünü %90-96 CH₄ (metan) gazı oluşturmaktadır. Geri kalan bölümünü ise %2.411 C₂H₆ (etan), %0.736 C₃H₈ (propan), %0.371 C₄H₁₀ (bütan), %0.776 N₂ (azot), %0.164 C₅H₁₂ (pentan) ve %0.085 CO₂ (karbondioksit) oluşturmaktadır.

Doğalgazın, Otto motorlarında yakıt olarak kullanılmasında yarar sağlayacak en önemli özelliği oktan sayısının yüksek oluşudur. Ayrıca ısıl değerinin benzin ve alkole göre yüksek olması da bir avantaj sağlamaktadır. Doğalgaz benzine oranla daha yüksek hava fazlalık katsayısı değerlerinde tutuşma olanağına sahiptir. Böylece motorun fakir karışımla çalıştırılıp, yakıt ekonomisi ve egzoz gazları emisyonu açısından yarar sağlanması da mümkün olmaktadır. (Çeper 2009)

Ancak stokiyometrik karışım içindeki yakıtın hacimsel oranının yüksek oluşu (benzin için %1.65, metan için %9.47) nedeniyle, motorun birim hacmindeki stokiyometrik karışımın ısıl değeri benzine göre %10 mertebesinde daha az olmaktadır. Ayrıca laminer alev hızının da benzin-hava karışımına göre düşük olması, benzin motorlarında, performans açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. Ancak doğalgazın motor performansı üzerindeki bu olumsuz etkisi, sahip olduğu yüksek oktan sayısı avantajı kullanılarak motorun sıkıştırma oranının artırılması sonucunda giderilebilmektedir.

Doğalgazın difüzyon katsayısının benzine oranla iki kat fazla olması, hava ile daha kolay ve hızlı karışması, çift yakıtlı motorlarda kullanımı açısından yarar sağlamaktadır. Yüksek performansa ve düşük emisyonlara sahip bir doğalgaz motorunun yapımı doğru sıkıştırma oranının tespiti ile sağlanmaktadır. Bu oran her motor için değişebilir. Sıkıştırma oranının artırılmasını motor vurutusu sınırlamaktadır. Doğalgazın yüksek oktan sayısına sahip olması sıkıştırma oranının artırılabilmesini sağlamaktadır. Genel olarak benzin motorlu taşıtlarda sıkıştırma oran 8:1 ve benzin oktan sayısı 90'dır. Fakat ortalama olarak doğalgaz motorunda sıkıştırma oranı 12:1 ve yakıtın araştırma oktan sayısı, ROS 130, motor oktan sayısı, MOS 105'dir. Oktan sayısı yakıtın kalitesine göre daha da az olabilmektedir. Yüksek oktan sayısı demek; vurutunun ortadan kalkması, daha uzun buji ömrü, yağlama yağının

daha fazla kullanımı ve soğuk havalarda iyi çalışma demektir. Doğalgaz motorlarında sıkıştırma oranının yüksek tutulması önemlidir. Sıkıştırma oranının artırılması daha fazla ısı verim sağlar. Isıl verimin artması yakıt tüketiminde azalma demektir. Sıkıştırma oranında bir değişiklik yapılmadan doğalgazın benzin motorlarında kullanılması durumunda güçte %7'lik kayıp meydana gelecektir. Sıkıştırma oranını artırılması ile motorda benzin yerine doğalgaz yakılması sonucu oluşacak güç kayıplarının üstesinden gelinebilir. Doğalgaz daha hafif moleküler yapıya sahiptir ve silindire giren havanın %10'u teşkil etmektedir. Hava miktarının azaltılması genellikle güç kaybına neden olurken sıkıştırma oranının artırılması bu durumu azaltabilir. Ayrıca doğalgazın yanması sonucu oluşan maksimum basınç ve sıcaklıklar benzin motorlarından daha düşük olduğundan, sıkıştırma oranının artırılması sonucu artacak olan basınç ve sıcaklıklar tehlikeli boyutlara ulaşmayıp, ancak benzin motorlarındaki değerlere gelecektir. Dizel motorlarının yüksek sıkıştırma oranlarında çalışması ve doğalgazın oktan sayısının yüksek olması nedeni ile sıkıştırma oranının yüksek tutulabilmesinden dolayı, eğer dizel motorlarında uygun değişiklikler yapılırsa, doğalgazın dizel motorlarında rahatlıkla kullanılabilmesine yaygın olarak inanılmaktadır. Doğalgazın difüzyon katsayısının benzine oranla iki kat fazla olması, hava ile daha kolay ve hızlı karışması, çift yakıtlı motorlarda kullanımı açısından yarar sağlamaktadır. Dizel ilkesine göre çalışan motorlarda doğalgaz, ortam içerisine yapılan pilot püskürtme yardımıyla tutuşturulabilmektedir. Bu özelliği nedeni ile doğalgaz, benzin ve dizel motorlarında önemli değişiklik yapılmadan kullanılabilir. (Çeper 2009)

Doğalgazın korozyon özellikleri yoktur. Fakat bazen dünyada değişik bölgelerde elde edilen doğalgaz içerisinde nem olabilmekte; bu da motoru aşındırıcı etki göstermektedir. İçten yanmalı motorlarda, yakıt olarak doğalgazın kullanılması durumunda yanma sonu sıcaklığında düşme olmaktadır. Yanma sonu sıcaklığın düşmesi NO_x emisyonlarında azalma sağlayacaktır. Bunun yanında doğalgazın kullanımı, motorlu taşıtların gürültü düzeyinde azalmalar temin edecektir. Doğal gazın yanması ile açığa çıkan CO_2 , CO ve hidrokarbon (HC) emisyonları hidrojen ilavesi ile azaltılabilir. Gerçekte, doğal gazı hidrojen ilavesi ile egzoz emisyonunda çok az miktarda HC, CO_2 , CO ve NO_x oluşumu gözlenir.

1.6.1 Doğal Gazın Taşıtlarda Kullanımı

Doğal gaz taşıtlarda yakıt olarak iki şekilde depolanır ve kullanılır:

1. Sıkıştırılmış Doğal Gaz (Compressed Natural Gas - CNG): 200-250 bar basınçta sıkıştırılıp gaz tüplerinde depolanır. 250 barda atmosfer basınç ve sıcaklığındaki doğal gaza oranla yaklaşık 1/200 hacim kaplar.

2. Sıvılaştırılmış Doğal Gaz (Liquefied Natural Gas - LNG): Düşük basınç fakat kriyojenik olarak soğutulmuş tanklarda sıvı (boiling cryogen) olarak atmosfer basıncında -160°C sıcaklıkta çift duvarlı, vakum yalıtımlı tüplerde depolanır. Atmosfer basınç ve sıcaklığındaki doğal gaza oranla 1/600 hacim kapladığından, sıvı olarak taşıtların dökme altında kullanılır. (Çeper 2009)

1.6.2 Doğal Gazın Otto motorlarında kullanımı

Doğal gaz benzin motorlarında fazla bir değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Benzin motorları istenildiği zaman benzinle, istenildiği zaman doğal gazla çalıştırılabilir. Doğal gazın benzin motorlarında çok az miktarda kullanılması mümkün olduğu gibi, tek yakıt olarak da kullanılması da mümkündür. Her iki durumda da egzoz emisyonlarında kirlilik azalmakta, özellikle karbon monoksit miktarında önemli azalmalar olmaktadır. Motorda her iki yakıtta Otto çevrimi ile çalışabilir. Elektrikli ateşleme sistemi aynen kullanılır. Doğal gazın benzin motorlarında kullanılması halinde pilot yakıt, ateşleme sistemi ile karışımın ateşlenmesi durumu mevcut olduğundan gerekmemektedir. Bir benzin motoruna gaz/hava karbüratörünün ilavesi ve ateşleme sisteminin motor uygun olarak yeniden düzenlenmesi ile motorun doğal gaz motoru olarak kullanılabilmesi mümkündür. Bunların dışında doğal gazın depolanması ve depodan motora sevki için gerekli basınç regülatörü, emniyet supabı gibi elemanlar ile sistemin donatılması gerekmektedir. Yüksek basınçta depolanan doğal gazın basıncının regülatörlerle düşürülmesinden sonra gaz karbüratöründe hava ile karışım sağlanmaktadır. Gaz karbüratörlerinin karışımı homojen bir şekilde ve istenen yakıt/hava oranında hazırlanması, motor gücünü düşürmeyecek şekilde akış direncinin mümkün olduğu kadar az olması, motorun tüm çalışma şartlarında emniyetli çalışması, bütün silindirlere aynı yakıt/hava oranında karışım gönderilmesi ve kirlenici egzoz emisyonunu düşük seviyede tutacak şekilde karışımın hazırlanması gerekmektedir. Doğal gaz sahip olduğu yüksek oktan sayısı nedeni ile Otto ilkesine göre çalışan motorlar için uygun bir yakıttır. Ancak, benzine oranla birim kütleinin sahip olduğu enerji yoğunluğu daha fazla olduğu halde (benzin 43 MJ/kg, doğal gaz 50-52 MJ/kg), stokiometrik oranlarındaki karışım enerji yoğunluğu

benzine oranla daha dūřüktür. Bu nedenle aynı motordan alınacak güç, doğal gaz kullanıldığında dūřmektedir. Ayrıca yanma hızının da dūřük olması, ısı verim açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır. Ancak doğal gazın tutuşma sınırının, fakir karışımlara doğru gidildikçe, benzine oranla daha geniş olması ısı verimin bu şartlarda daha yüksek olmasına neden olmaktadır. (Çeper 2009)

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Hidrojenin elektronik düzenlerle ve ufak değişiklerle günümüz içten yanmalı motorlarında kullanılması; ilk yatırım maliyeti, boyut ve ömürleri açısından yakıt pilleri ve diğer pek çok sisteme göre oldukça elverişlidir ancak, ticari olarak kullanılan yakıt pillerine göre verimleri oldukça düşüktür. Hidrojenin difüzyon katsayısının yüksek olması ve doğadaki en küçük molekülü element olması, havayla mükemmel karışım oluşturmalarını sağlar ve ön karışım oluşturma gereksinimini ortadan kaldırır. Ayrıca, geniş tutuşabilirlik aralığı, düşük ateşleme enerjisi ile Otto motorları için çok uygundur.(Jie Ma 2003). Alev hızının yüksek olması Otto motorlarında ideale yakın bir yanma oluşmasını sağlar. Oktan sayısının yüksek olması, sıkıştırma katsayısının artmasını sağlar. Tüm bu özellikler termik verimin de artmasına neden olur. (Kolchin A., Demidov V). Ancak, hidrojenin yüksek yanma hızından dolayı oluşan ısı kayıpları, termal verimi bir miktar düşürür. (Heywood JB).

Hidrojenin Otto motorlarında kullanılması bazı dezavantajları da beraberinde getirir. Yüksek yanma hızı, özellikle yüksek yüklerde tutuşturma enerjisinin çok düşük olmasından dolayı; vuruntu, erken ateşleme ve emme manifoldundan alev tepmesi gibi yanma problemlerini de beraberinde getirebilmektedir. Bazı araştırmacılar silindir içine hidrojeni direkt püskürtme ile bu tür istenmeyen problemlerin üstesinden gelmişlerdir. (Xing-hua Liu 2008)

Evans ve Blaszczyk (1996) çalışmalarında buji ateşlemeli motorlarda doğal gaz ve benzin kullanılmasının motor performansına ve egzoz emisyonlarına etkilerini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Deneyler tam yükte ve farklı kısmi yüklerde hava yakıt oranının geniş bir aralığında yapılmıştır. Doğal gaz kullanılması durumunda, gaz keleşinin konumuna bağlı olarak motor çıkış gücünde benzin kullanılmasına göre yaklaşık %12 lik bir düşme tespit edilmiştir. Motora verilen enerji esas alındığı zaman her iki yakıtın tam yükte eşit ısı verim verdiği gözlenmiştir. Fakir hava yakıt oranlarında, doğal gazın fakir yanma sınırının geniş olması sebebi ile verimde artış gözlenmiştir. Özgöl yakıt tüketimleri dikkate alındığında doğal gazın benzinden %7-12 daha düşük olduğu görülmüştür. Doğal gaz için toplam hidrokarbon (HC) emisyonları tüm motor devirlerinde(1000, 2000 ve 3000 d/d) ve tam yükte benzinden elde edilen emisyonlardan yaklaşık %50 daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

Mirza Jamil (1990), yüksek lisans tezinde %100 metan (CH₄) ve 80/20 CH₄/H₂ karışımlarını incelemiştir. Denejde Nissan marka 510 tip, 1952 cm³ silindir hacmine sahip, maksimum 92 BG güç üreten ve maksimum devir sayısı 5200 d/d, 85:0 mm çapında, 86:0 mm strok mesafesinde, sıkıştırma oranı 8.5:1 olan 4 silindirli bir motor kullanmıştır. Bu çalışmasında farklı eşdeğerlik oranları için alev ön genişleme oranı ve ateşleme zamanını incelemiş ve 0.535 eşdeğerlik oranında deneylerini gerçekleştirmiştir.

Shrestha (1999) , doktora tezinde doğal gaz, hidrojen ve bu iki gazın karışımını buji ateşlemeli bir motorun performans parametrelerini belirlemede kullanmıştır. Deneysel sonuçlarını, iki bölgele bir model kullanarak tahmin etmeye, vuruntu olayı ve çevrimsel farklılıkları sunmaya çalışmıştır. Oluşturduğu model sayesinde motor performans parametreleri, vuruntu, yakıt hava karışımındaki her bir seyrelticinin etkisinin tahmin edileceğini göstermiştir. Model ve deneysel sonuçların tatmin edici sonuçlar verdiğini gözlemlemiştir.

Das ve ark. (2000), çalışmalarında buji ateşlemeli motorda hidrojen ve doğal gazı incelemiştir. Deneyler tek silindirli, 4 zamanlı, buji ateşlemeli, enjeksiyonlu bir motorda 2000, 2200, 2400 ve 2600 d/d motor devirlerinde yapılmıştır. Enjeksiyonlu sistemde optimum performansın her iki yakıt türü için 2000 d/d'da olduğu ve hidrojen yakıtının kullanıldığı deneylerde özgül yakıt tüketiminin daha düşük değerlerde olduğunu gözlemlemiştir.

Huang ve ark. (2006), çalışmalarında doğal gaz ve hidrojen karışımlarının motor performansı ve emisyonlar üzerine etkisini deneysel olarak incelemiştir. Doğal gaza hidrojen ilave edilmesinin motorun daha geniş hava yakıt oranlarında çalışmasına olanak sağladığını gözlemiştir. Hidrojen oranı belli bir değerden (%20) daha fazla olduğu zaman motor çıkış gücü ve ısıl verim değerlerinde artış gözlenmiştir. Doğal gaza hidrojen ilavesi HC ve CO₂ emisyonlarını azaltmış bununla birlikte NO_x emisyonlarını artırmıştır. Çalışmalarında İYM da fakir karışimli doğal gaz hidrojen kullanılması durumunda daha yüksek ısıl verim ve daha düşük emisyonlar elde edildiğini bulmuşlardır.

Wallace ve Cattelan(1994) , deneylerini, 6 silindirli, 4 zamanlı, su soğutmalı, çapı 89 mm, stroku 84 mm ve sıkıştırma oranı 8.8:1 olan bir motorda gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde yakıt olarak doğal gaz ve 85/15 CH₄/H₂ karışımlarını kullanmışlardır. Deneylerde

doğal gaz hidrojen karışımının özgül yakıt tüketim değerlerinin doğal gazdan daha az olduğunu tespit etmişlerdir. Doğal gazdan elde edilen yanmamış hidrokarbon değerleri doğal gaz hidrojen karışımında elde edilen HC emisyonlarından daha yüksek elde edilmiştir. Fakat 85/15 CH₄/H₂ karışımının NO_x emisyon değerleri doğal gaz'dan daha yüksek elde edilmiştir. Katalitik konvertör kullanılması durumunda NO_x emisyon değerlerinde azalma olacağı görülmüştür.

Shudo ve ark. (2000) , metan ve hidrojen kullanılması durumunda yanma sonu emisyonların değişimlerini incelemişlerdir. Deneylerini dört zamanlı, tek silindirli, çapı 85 mm, strok mesafesi 88 mm ve sıkıştırma oranı 13 olan buji ateşlemeli bir motorda gerçekleştirmişlerdir. Deneyler sonucunda ısıl verimin arttığını ve yanmamış hidrokarbonların azaldığını gözlemişlerdir.

Sierens (2003) , düşük egzoz emisyonları için doğal gaz, saf hidrojen ve bu iki yakıtın farklı oranlarda karışımlarını incelemiş; doğal gaza hidrojen ilavesi ile EZEV standartlarına ulaşılabildiğini gözlemiştir. Düşük egzoz emisyonları göz önüne alındığında, tüm yük oranlarında maksimum motor veriminin elde edildiğini tespit etmiştir.

Bauer ve Forest (2001), metan yakıtlı araçların performansları üzerine hidrojenin etkisini incelemişlerdir. Tek silindirli CFR motorunda metana %0, %20, %40 ve %60 H₂ ilaveli karışımları denemişlerdir. Deneyleri 700 d/d ve 900 d/d'da, tam ve kısmi yüklerde gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçların otomobil şirketleri için simülasyon kolaylığı sağlayacağı düşünülmektedir.

Larsen ve Wallace(1997), hidrojen ilave edilen doğal gaz (hythane) ile doğal gaz yakıtlarının emisyon ve verim değerlerini turbo şarjlı, buji ateşlemeli 3.1 litre, V-6 motorunda incelemişlerdir. Motorda hythane yakıtı kullanıldığında elde edilen sonuçlar verilen eşdeğerlik oranında, enerji tüketiminin, toplam hidrokarbon(THC), karbon monoksit (CO) ve karbondioksit (CO₂) emisyonlarının daha düşük olduğunu göstermiştir. Ayrıca hythane yakıtının kullanılmasının buji ateşlemeli motorların verim değerlerini artırdığı görülmüştür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Çalışmalarda Tablo 3.1’de özellikleri verilen, Quanchai Brand markasının ZS1110 modeli olarak geçen ve orijinalinde dizel olan motor, silindir kafasına buji takılarak Otto çevrimiyle kullanılmıştır. Motor Hgenerators firmasından, motor çıkışına kayış kasnak mekanizması ile 10 kW’lık trifaze fırçasız senkron bir jeneratör bağlanmış olarak ve üzerine yeni elektronik kontrol ünitesi, enjektörler takılı olarak alınmıştır.

Motorun hidrojen besleme ünitelerinde bazı değişikliklere gidilmiştir ve aynı zamanda motor çift yakıt olarak da kullanılabilen, manifolda 2 ayrı noktadan püskürtme yapılabilen bir motordur.

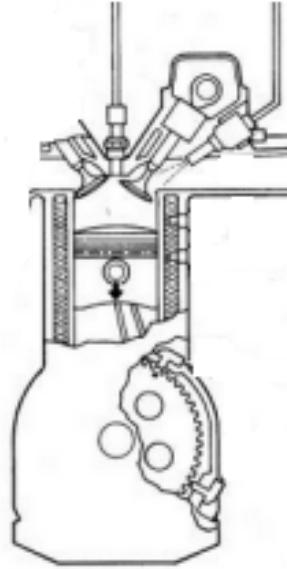
Motorun çıkışına trifaze bir jeneratör bağlı olduğu için ve aslında bir jeneratör sistemi olduğu için deney esnasında devire müdahale edilmemiştir. Regülasyon sisteminin sadece devire bağlı olması, güce bağlı olmaması nedeniyle, motor 1900 dev/dak hızında çalıştırılmıştır.

Silindir Çapı [mm]	110
Piston Stroku [mm]	115
Silindir Hacmi [cm^3]	1.093
Silindir Sayısı ve Konumu	1-yatay
Sıkıştırma Oranı	17.6
Hız [d/d]	1900
Maksimum Güç [kW]	13.2
Strok Sayısı	4

Tablo 3.1: Deney Motorunun özellikleri

Motorun hidrojenle çalışabilmesi için elektronik tek nokta püskürtmeli CNG-LNG enjektörü kullanılmıştır. Şekil 3.1’de şematik olarak görülen enjektör, 8.5 bar’a kadar çalışma

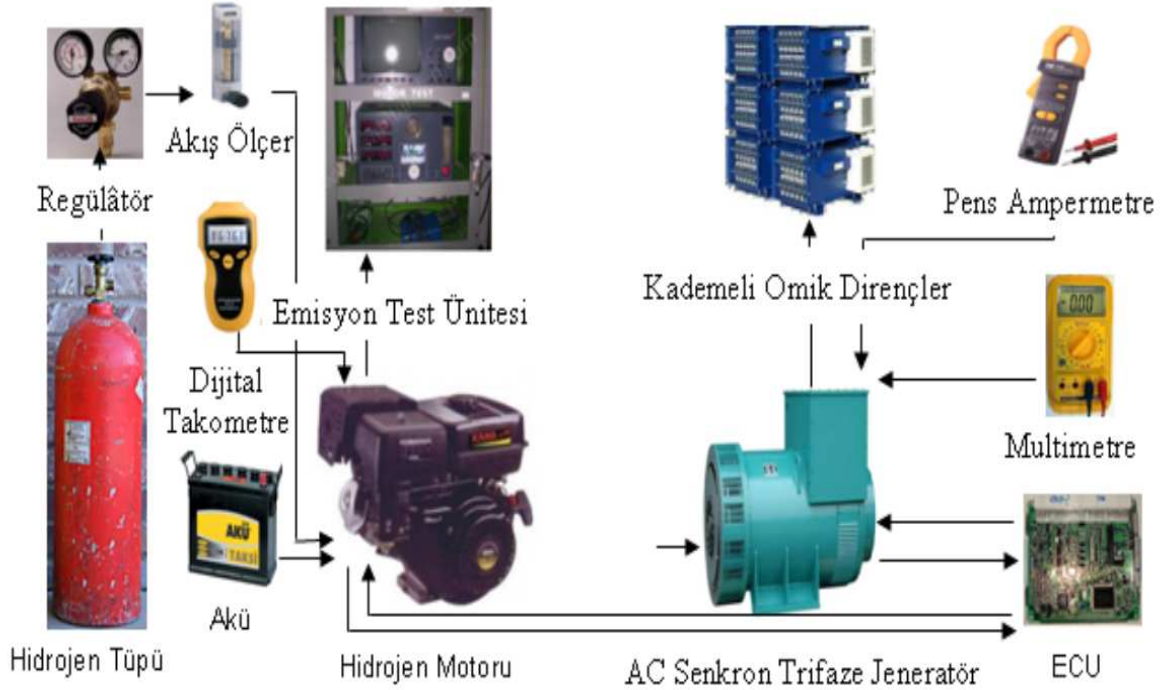
özelliği olan bir enjektördür ve silindir içine daha yüksek basınçta hidrojeni sokabilmek; dolayısıyla hidrojeni silindir içinde kütsel olarak daha fazla bulundurabilmek ve gücü artırabilmek için, hidrojen enjektörden emme supabına kadar manifoldun içinde havadan ayrı bir çelik boru vasıtasıyla gönderilmiştir. Böylece motor direkt yakıt püskürtmeli sistemdeki gibi, silindir içine hidrojeni daha yüksek basınçta ve doğrudan gönderme özelliği kazanmıştır.



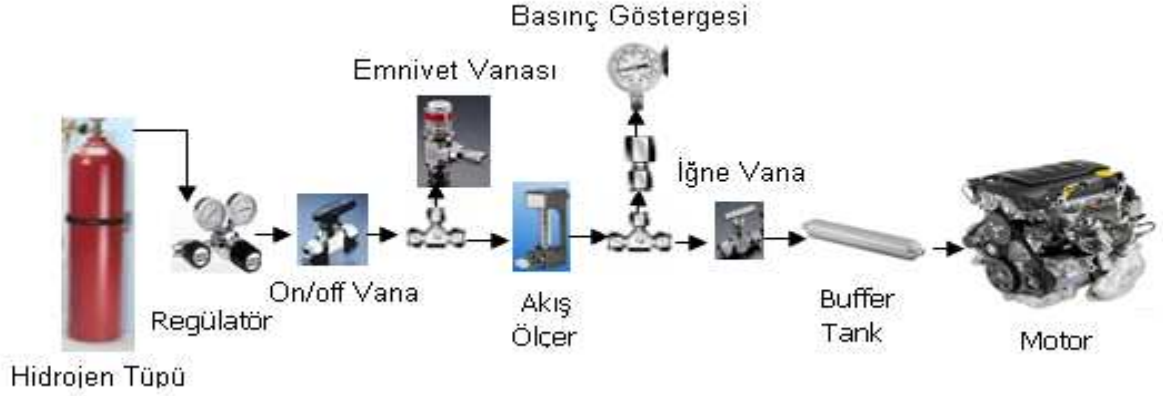
Şekil 3.1: Emme manifoldu ve enjektörün konumu

Deney düzeneğinin şematik resmi Şekil 3.2’de görülmektedir. Hidrojen kaynağı olarak içerisinde 200 bar basınçta, $8.5 m^3$ hacminde ve %99.99 saflıkta hidrojen gazı bulunan tüp kullanılmıştır. Metan-hidrojen karışımı için ise, 150 bar basınçta, molce %20 hidrojen - %80 metan bulunan ve yüksek saflıkta, gaz fazında depolanmış tüp kullanılmıştır. Tüpler yüksek basınçta oldukları için bir regülatörle basınçları 4 bar’a düşürülmüştür. Hidrojen hattında yüksek basınca dayanıklı SS 316 çelik borular kullanılıp şekil 3’deki diyagramda görülen yakıt besleme hattına bir emniyet vanası (10 bar olarak ayarlı), bir aç/kapa vana, bir iğne vana, bir adet yüksek basınca dayanıklı buffer tank (150 bar) ve bir adet hidrojen için üretilmiş; 4 bar basınca göre kalibre edilmiş hacimsel akış ölçer kullanılmıştır. Yük düzeneği olarak ise, omik dirençlerden oluşan trifaze jeneratör için her bir fazda 6 adet kademedan oluşan üç eşdeğer yük grubu kullanılmıştır. Jeneratör olarak ise, maksimum gücü 10 kW olan 60 Hz, senkron, trifaze (yıldız bağlı) , AC jeneratör kullanılmıştır. Jeneratörün gerilim değeri multimetre ile ölçülmüş olup, akım değerleri ise her bir faz için ayrı olarak pens ampermetre

ile ölçülmüştür. Devir dijital takometre ile ölçülmüş olup, akış ölçer ile yakıt tüketimi bulunmuştur.



Omik dirençler kademeli olarak üç faz kolu için de aynı anda artırılarak motorun değişik yüklerdeki emisyon, yakıt tüketimi, güç ve moment değerleri bulunmuştur. Motorun jeneratör sistemi ile kullanılmasından dolayı ve aynı zamanda kendi içindeki ECU'nun indüktif sensörlerinden aldığı datalara göre 1900 dev/dak değerini geçtiğinde enjektörlerin açık kalma süresini azaltan, 1900 dev/dak değerinin altına düştüğünde ise enjektörlerin açık kalma süresin arttıran devire bağlı bir regülasyon sistemi bulunmasından dolayı devire müdahale edilememiş, motor 1900 dev/dak hızda çalışmıştır. 6 kademedan oluşan omik dirençlerle motor yüklenerek jeneratörden elde edilen akım ve gerilim değerleri ölçülmüş; jeneratör kaybı ve kayış-kasnak mekanizması kaybı hesaplanarak motorun gücü bulunmuştur. Omik dirençlerde her bir faz ayrı olarak yüke bağlanmıştır ve yük çıkışında nötrler kendi aralarında bağlanarak devre tamamlanmıştır. Dirençlerin her biri 320Ω olup, her bir faz kolu toplam 26 adet eşdeğer direncin paralel bağlanmasıyla oluşmuştur. Deney esnasında gaz kelebeği tam açık pozisyonda iken motorda yanma ve titreşimler en ideal hale geldiği için, gaz kelebeği tam açık pozisyondayken çalışılmıştır.



Şekil 3.3: Hidrojen besleme hattı

Deneyle esnasında herhangi bir düzensiz yanma, vuruntu gibi bir problemle karşılaşılmanmıştır. Ancak motor maksimum yükte uzun süre çalıştığı zaman motorun hıza bağlı regülasyon sisteminden dolayı, devir düşmesiyle elektronik kontrol ünitesi enjektörün açık kalma süresini arttırmasıyla silindir içine gönderilen hidrojen miktarı artmakta ve aynı zamanda silindir cidarlarındaki ısınmalardan dolayı alev tepmesi oluşmaktadır. Hidrojenle ve hidrojen-metan karışımı ile elde edilen sonuçlar grafiksel olarak karşılaştırılmıştır.

Hesaplama kullanılan formülizasyon aşağıdaki gibidir:

Moment Hesabı:

$$M_d = 9550 \frac{P}{n} = 9550 \times \frac{1.212}{1900} = 6.09 Nm \text{ (2.durum için)}$$

M_d : Moment (Nm)

P: Güç (kW)

n: d/d

Yanma Odası Hacmi :

$$\Sigma V_H = S \times \frac{B^2 \times \pi}{4} = 11.5 \times \frac{11^2 \times \pi}{4} = 1092.88 cm^3 = 1.092 L$$

S:Strok (cm)

B: Silindir çapı (cm)

Elde Edilen Güç:

$$P = \sqrt{3} \times V \times I \times \cos \varphi = \sqrt{3} \times 250 \times 2.8 = 1212.435W \text{ (2.durum için)}$$

P: Trifaze çıkışlı senkron jeneratör için toplam güç değeri (W)

V: Faz-faz arası gerilim(volt)

I: Trifaze jeneratörün tek fazından geçen akım (amper)

$\cos \varphi$: Makinenin anma yükü omik olduğu için 1'e eşittir.

Kullanılan Hidrojenin Özellikleri:

$$H_u = 120.7MJ / kg$$

$$\rho = 0.08988kg / m^3$$

$$H_u = 10.05MJ / m^3$$

Kullanılan Metanın Özellikleri

$$H_u = 50.1MJ / kg$$

$$H_u = 91.1319MJ / m^3$$

Görüldüğü gibi, hidrojenin birim kg başına ısıl değeri metana göre oldukça fazla olmasına rağmen; yoğunluğu çok düşük olduğu için hacimsel olarak metanın ısıl değeri hidrojenden oldukça fazladır.

Kütlece %20Hidrojen, %80 Metan Karışımı Yakıt İçin Motorda Verim Hesabı:

$$\eta = \frac{P}{(H_u)_{CH_4} \times V_{CH_4} + (H_u)_{H_2} \times V_{H_2}}$$

η : Verim

P: Motordan elde edilen güç (W)

V: Hacim (m^3)

H_u : Alt ısı değeri (MJ/m^3)

Jeneratörün katalog verimi : %70

Motordaki kasnak mekanizmasının verimi : %94

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Hidrojen için ve 6 yük kademesinde yapılan deneylerde elde edilen akım, gerilim, emisyon, güç, verim, yakıt sarfiyatı, moment sonuçları tablolar halinde aşağıdaki gibi bulunmuştur.

<u>Yük Kademesi</u>	<u>Hız (d/d)</u>	<u>Akım (I)</u>	<u>Gerilim (V)</u>	<u>H₂ (Nm³/h)</u>	<u>NO_x (ppm)</u>	<u>HC (ppm)</u>	<u>CO₂ (%Vol)</u>	<u>CO (%Vol)</u>
1. Yük Kademesi	1900	2,75	250	5,5	5	0	0	0
2. Yük Kademesi	1900	4,4	250	6	50	0	0	0
3. Yük Kademesi	1900	6	250	6	154	0	0	0
4. Yük Kademesi	1900	7,7	243	6,2	88	0	0	0
5. Yük Kademesi	1900	9,9	239	6,5	79	0	0	0
6. Yük Kademesi	1900	11	250	9	160	0	0	0

Tablo 4.1: Hidrojen için akım, gerilim, emisyon değerleri

<u>Yük Kademesi</u>	<u>Verim (%)</u>	<u>Güç Jeneratör(W)</u>	<u>Gerçek Güç (kW)</u>	<u>Moment (Nm)</u>	<u>Yakıt Sarfiyatı (L/d)</u>
1. Yük Kademesi	10,92	1190,784931	1,810	9,10	91,66
2. Yük Kademesi	16,01	1905,255889	2,896	14,55	100
3. Yük Kademesi	21,84	2598,076212	3,948	19,85	100
4. Yük Kademesi	26,36	3240,840267	4,925	24,76	103,33
5. Yük Kademesi	31,80	4098,205417	6,228	31,31	108,33
6. Yük Kademesi	26,69	4763,139722	7,239	36,38	150

Tablo 4.2: Hidrojen için güç, moment, yakıt sarfiyatı değerleri

Hythane(%20 Hidrojen - %80 Metan) için ve 6 yük kademesinde yapılan deneylerde elde edilen akım, gerilim, emisyon, güç, verim, yakıt sarfiyatı, moment sonuçları tablolar halinde aşağıdaki gibi bulunmuştur.

<u>Yük Kademesi</u>	<u>Hız (d/d)</u>	<u>Akım (I)</u>	<u>Gerilim (V)</u>	<u>H₂ (Nm³/h)</u>	<u>NO_x (ppm)</u>	<u>HC (ppm)</u>	<u>CO₂ (%Vol)</u>	<u>CO (%Vol)</u>
1. Yük Kademesi	1900	2,6	249	7	42	312	0,35	0,002
2. Yük Kademesi	1900	4,4	265	6,5	44	435	0,38	0,003
3. Yük Kademesi	1900	6,2	253	8	47	367	0,62	0,004
4. Yük Kademesi	1900	8,5	263	7	74	502	1,17	0,012
5. Yük Kademesi	1900	9,8	260	9	110	231	0,36	0,002
6. Yük Kademesi	1900	11,5	260	9,2	78	302	0,43	0,004

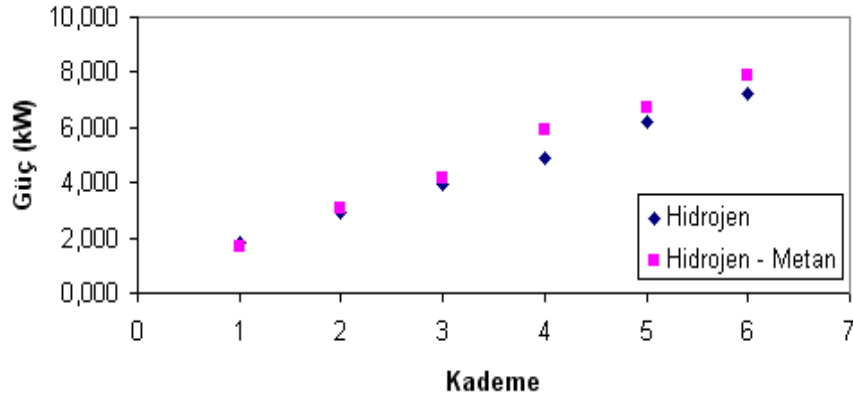
Tablo 4.3: %20 Hidrojen - %80 Metan karışımı için akım, gerilim, emisyon değerleri

<u>Yük Kademesi</u>	<u>Verim (%)</u>	<u>Güç Jeneratör(W)</u>	<u>Gerçek Güç (kW)</u>	<u>Moment (Nm)</u>	<u>Yakıt Sarfiyatı (L/d)</u>
1. Yük Kademesi	3,08	1121,329693	1,704	8,57	116,66
2. Yük Kademesi	5,97	2019,571242	3,069	15,43	108,33
3. Yük Kademesi	6,53	2716,894897	4,129	20,75	133,33
4. Yük Kademesi	10,63	3871,999581	5,884	29,58	116,66
5. Yük Kademesi	9,43	4413,265459	6,707	33,71	150
6. Yük Kademesi	10,82	5178,831916	7,871	39,56	153,33

Tablo 4.4: %20 Hidrojen - %80 Metan karışımı için güç, moment, yakıt sarfiyatı değerleri

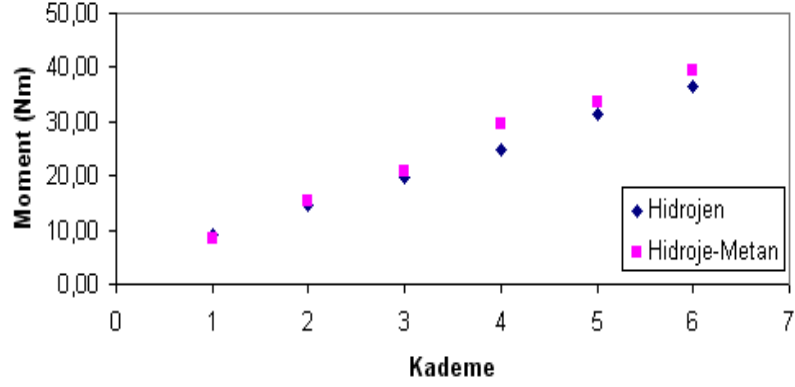
Yapılan bu çalışmada hidrojen ve hythane için elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmış ve bu sonuçlar grafikler halinde aşağıda verilmiştir.

Şekil 4.1' te motor gücünün kademeye göre değişimi görülmektedir. Her bir kademede, motor için paralel olarak bağlanmış eşdeğer omik dirençlerin sayısı artırılır, yani motor yükü artırılmış olur. Yapılan çalışmada hidrojenle elde edilen maksimum gücün 7.24 kW, molce %20 hidrojen-%80 metan karışım yakıtıyla elde edilen maksimum gücün ise 7.87 kW olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni ise metanın hacimsel olarak alt ısı değerinin daha yüksek olmasıdır. Hidrojen ile elde edilen maksimum gücün, metan ile elde edilen maksimum güçten %8 daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, iki güç eğrisinin de paralel oldukları görülmektedir.



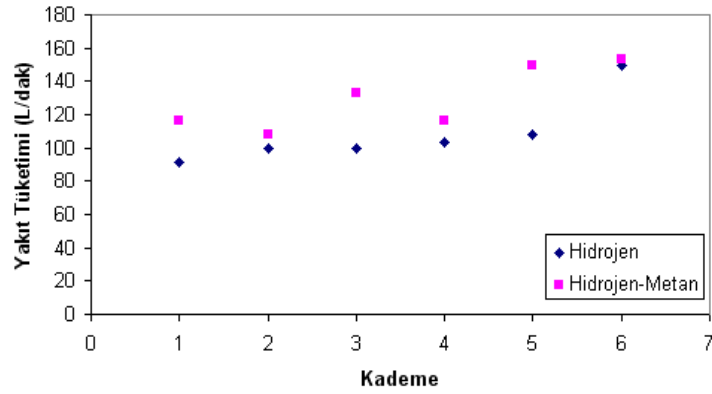
Şekil4.1 : Kademeye göre motor gücünün değişimi

Şekil 4.2 motor momentinin grafiğini göstermektedir. Hidrojen için maksimum moment 36.38 Nm iken, hidrojen-metan karışım yakıtı için maksimum moment 39.56 Nm' dir. İki eğrinin birbirine paralel oldukları görülmektedir. Ayrıca hidrojenle elde edilen maksimum momentin, hidrojen-metan karışım yakıtıyla elde edilen maksimum momentten %8 daha düşük olduğu gözlenmiştir.



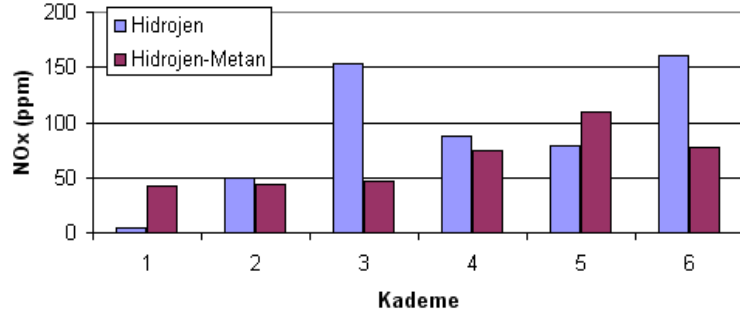
Şekil 4.2 : Kademeye göre momentin değişimi

Şekil 4.3' da yakıt sarfiyatı açısından hidrojen ve hidrojen-metan karışım yakıtı karşılaştırılmıştır. Ancak, motorun bir jeneratöre bağlı olması ve yalnızca devire bağlı olarak, enjektörü aç-kapa şeklinde bir regülasyon sistemi olması nedeniyle, hidrojen ve metan eğrileri paralel bir seyir izlememiştir.



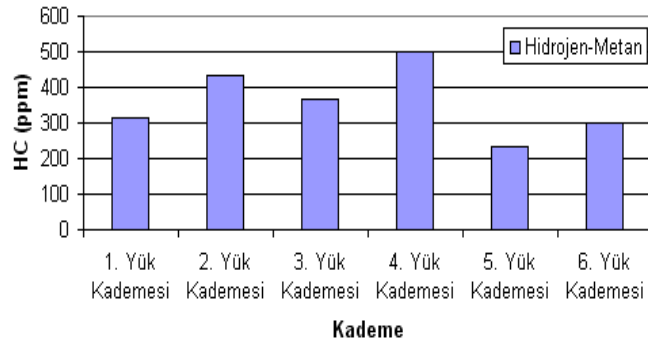
Şekil 4.3: Kademeye göre yakıt tüketim miktarları

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi motor NO_x açısından incelendiğinde, hem hidrojen, hem de hidrojen-metan karışım yakıtı için oldukça düşük değerler açığa çıktığı gözlenmiştir.



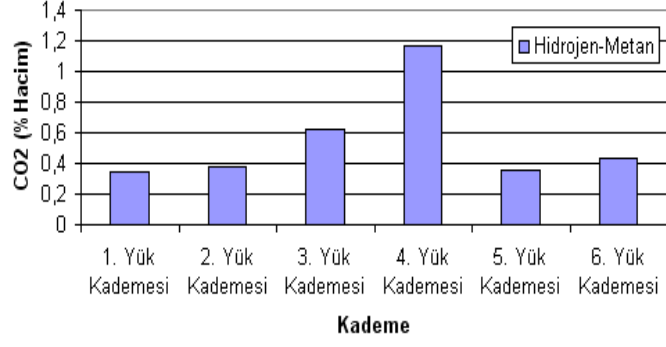
Şekil 4.4: Kademeye göre NO_x değerlerinin değişimi

Şekil 4.5, şekil 4.6 ve şekil 4.7’de hidrojen ve hidrojen-metan yakıtları için emisyon değerleri görülmektedir. Görüldüğü gibi, hidrojenle NO_x miktarları oldukça düşük olduğu gibi, CO, CO₂ ve HC’ler ise sanayi tipi emisyon test ünitesinde sıfır olarak ölçülmüştür. Metan için ise, yine NO_x’ler oldukça düşük ancak, bir miktar CO, CO₂ ve HC açığa çıkmıştır.

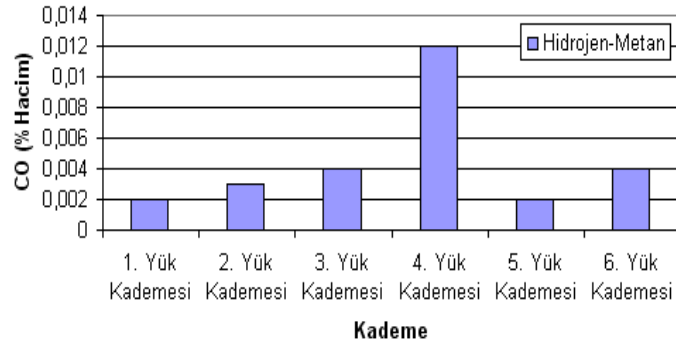


Şekil 4.5: Kademeye göre HC değerlerinin değişimi

Motorun regülasyon sisteminin sadece devire göre ayarlı olmasından dolayı 4. kademe de enjektörlerin açık kalma süresi artmış; bu yüzden de CO ve CO₂ değerleri aşırı artış göstermiştir. Değerler oldukça değişkenlik göstermiş olup, ortalama değerler alınmıştır.



Şekil 4.6: Kademeye göre CO₂ değerlerinin değişimi



Şekil 4.7: Kademeye göre CO değerlerinin değişimi

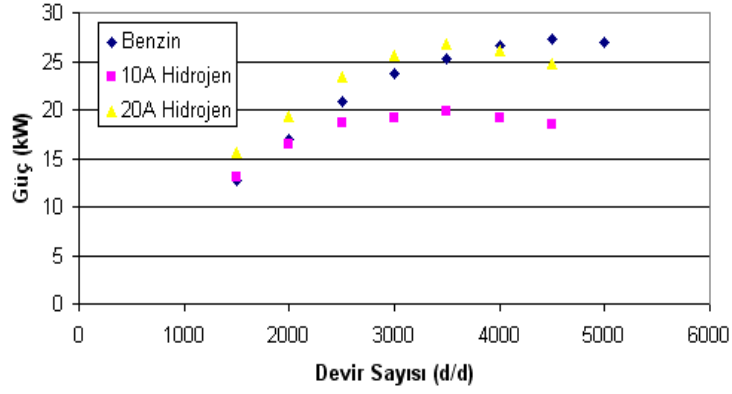
Hidrojen ve hythane için elde edilen sonuçların günümüz motorlarıyla karşılaştırılabilmesi için benzinli bir motorda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma için Tablo 4.5’de özellikleri verilen Peugeot-206 motoru kullanılmıştır.

Silindir Çapı [<i>mm</i>]	72
Piston Stroku [<i>mm</i>]	69
Silindir Hacmi [<i>cm</i> ³]	1124
Silindir Sayısı ve Konumu	4-Sıralı
Sıkıştırma Oranı	10.2
Maksimum Hız [<i>d/d</i>]	5500
Maksimum Güç [<i>kW</i>]	44.7
Maksimum Moment [<i>Nm</i>]	91
Strok Sayısı	4

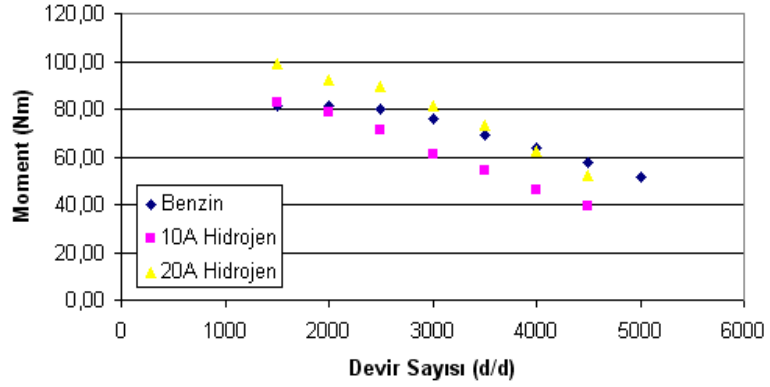
Tablo 4.5 : Peugeot-206 motorunun özellikleri

Motorada benzinin yanı sıra ek yakıt olarak elektrolizörden farklı debilerde elde edilen hidrojenle gönderilmiş ve bunun güç ve emisyon üzerine etkileri incelenmiştir.

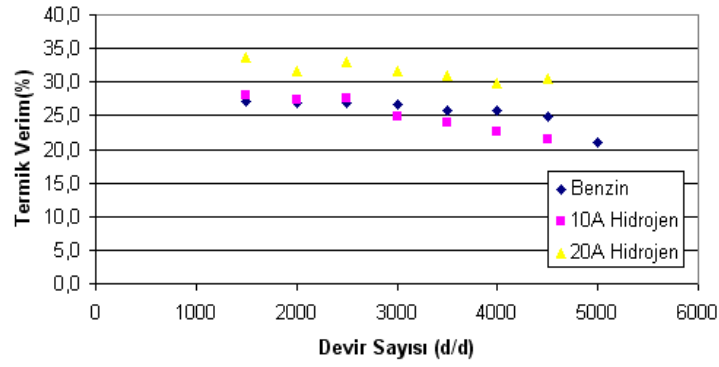
Şekil 4.8, şekil 4.9 ve şekil 4.10'te motora ek yakıt olarak elektroliz ünitesi ile hidrojen gönderilmesine bağlı olarak, güç, moment ve verim grafiği görülmektedir.



Şekil 4.8: Devire göre güç değişimi

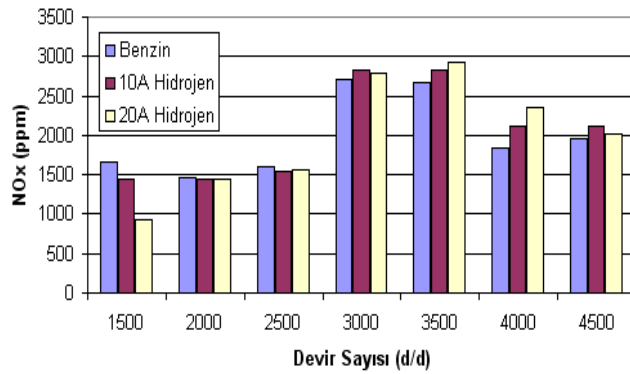


Şekil 4.9: Devire göre moment değişimi

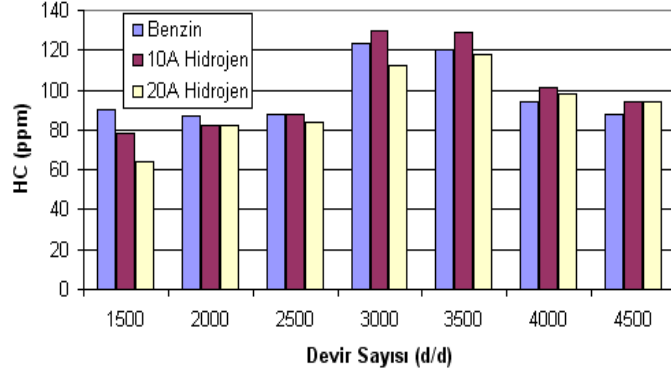


Şekil 4.10: Devire göre verim değişimi

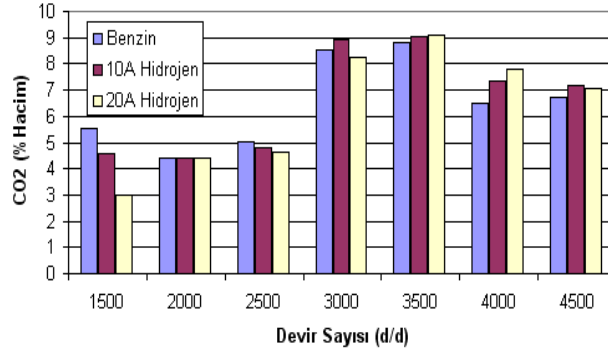
Şekil 4.11, şekil 4.12, şekil 4.13 ve şekil 4.14’de ise, bu motorun sadece benzinle ve ek yakıt olarak emme manifolduna piyasada görülen ürünlerden biri olan, Sunerji marka elektroliz ünitesi ile hidrojen ve oksijenin gönderilmesiyle açığa çıkan emisyon değerleri görülmektedir. Elektroliz ünitesine 10 A akım gönderildiğinde 7 ml/s; 20 A akım gönderildiğinde 12.5 ml/s anot ve katot çıkışından hidrojen ve oksijen beraber olarak elde edilmiş ve emme manifolduna gönderilmiştir. Emisyon ölçümleri devire bağlı olup, gönderilen hidrojen ve oksijenin devir arttıkça motor performansını bir miktar düşürdüğü gözlenmiştir. Motor 5000 d/d hızına benzinle çalıştığı zaman rahatlıkla ulaşabildiği halde, elektroliz ünitesi ile 4500 d/d’da sınırlı kalmıştır. Ancak, 20A akım geçtiği zaman, motor veriminde bir miktar artış gözlenmiştir.



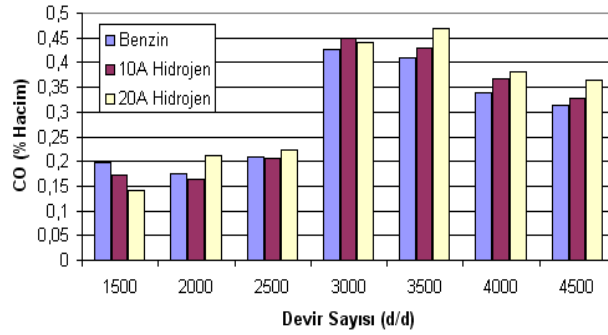
Şekil 4.11 : Farklı devirlerdeki NO_x emisyonları



Şekil 4.12 : Farklı devirlerdeki HC emisyonları



Şekil 4.13: Farklı devirlerde CO₂ emisyonları



Şekil 4.14: Farklı devirlerde CO emisyonları

Grafiklerden de görüldüğü gibi, hidrojen ek yakıt olarak kullanıldığında yüksek devirlerde emisyon değerleri biraz daha artmış ve motor gücü de olumsuz olarak etkilenmiştir. Ancak, düşük devirlerde bir miktar emisyonlarda azalma gözlenmiştir.

Yapılan çalışmada, emisyon açısından hidrojenin çevreci bir yakıt olduğu, sadece hidrojenle çalışan motorun emisyon değerlerinin hem benzinli motordan, hem de elektroliz ünitesi ile ek yakıt olarak çalışan motordan oldukça düşük olduğu ve aynı zamanda Otto prensibi ile uygun elektronik kontrol sistemi ile ateşleme ve püskürtme zamanlamaları ayarlanarak günümüz motorlarında kullanılabileceği görülmektedir. Yine hidrojen-metan karışımında emisyonların hidrojene oranla biraz daha yüksek olduğu, benzine göre ise düşük olduğu; ancak maksimum güç ve maksimum momentin hacimsel alt ısı değerinin daha yüksek olmasından dolayı, hidrojenden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmayla, günümüz araç motorlarının Otto çevrimine göre, uygun elektronik kontrol ünitesi ile rahatlıkla hidrojene çevrilebileceği ve özellikle çevre kirliliği açısından emisyonlarda büyük iyileşme sağlayacağı görülmüştür.

Hidrojen emisyon açısından benzin, dizel ve diğer yakıtlara göre oldukça üstün bir yakıt olmakla beraber, verim açısından da motorlar için oldukça uygundur. Özellikle yüksek güç talebinin olmadığı şehir içi şartlarında hidrojen rahatlıkla kullanılabilir. Deneylelerden elde edilen bulgulara göre sonuç olarak;

1. Maksimum motor gücü hidrojende 7.24 kW, molce %20 hidrojen-%80 metan karışımında ise 7.87 kW olarak ölçülmüştür. Hidrojenden elde edilen maksimum güç, hidrojen-metan karışımından %8 daha düşüktür.
2. Bütün yükleme değerlerinde %20 hidrojen-%80 metan karışımının saf hidrojenden daha fazla güç ürettiği görülmüştür. Bunun sebebi metanın yüksek ısı verimi ve hidrojen-metanın iyi karışım oluşturmasıdır.
3. Maksimum moment hidrojende 36.38 Nm, molce %20 hidrojen-%80 metan karışımında ise 39.56 Nm olarak ölçülmüştür. Hidrojenden elde edilen maksimum moment, hidrojen-metan karışımından %8 daha düşüktür.
4. Atölye tipi emisyon test ünitesinde, hidrojen için CO, CO₂ ve HC değerleri sıfır olarak ölçülmüştür.
5. Hidrojen ve %20 hidrojen-%80 metan karışımı için NO_x değerlerinin de günümüz benzinli motorlarından oldukça düşük olduğu görülmüştür.
6. Hidrojen-metan karışım yakıtı için emisyon değerlerinin hidrojene nispeten daha yüksek ancak, günümüz benzinli motorlarından düşük olduğu görülmüştür.
7. Elektroliz ünitelerinin ek yakıt olarak kullanılmasının, emisyonları düşük devirlerde bir miktar düşürdüğü ancak, motor performansını özellikle yüksek devirlerde önemli ölçüde sınırladığı görülmüştür.

8. Kısmi yüklemde %20 hidrojen-%80 metan karışımın HC emisyonunun tam yüklemeye göre daha fazla olduğu görülmüştür.
9. Kısmi yüklemde %20 hidrojen-%80 metan karışımın CO₂ emisyonunun tam yüklemeye göre daha fazla olduğu görülmüştür.
10. Kısmi yüklemde %20 hidrojen-%80 metan karışımının CO emisyonunun tam yüklemeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, sadece hidrojen yakıtlı motorların performansındaki düşüşün, talep edilen güce oranla daha büyük güçte; dolayısıyla daha büyük silindir hacminde motor seçerek ve silindir içine direkt püskürtme yöntemiyle yüksek basınçta hidrojen göndererek önlenebileceği öngörülmüştür. Alev tepmesinin, motorun sabit ateşleme avansının (18°) motorun yük konumuna göre değiştirilerek, aynı zamanda supap bindirme süresi kısaltılarak (emme supabı piston üst ölü noktaya gelmeden 12° avansla, egzoz supabı ise piston üst ölü noktaya geldikten sonra 12° avansla açık kalıyor) ve motorda iyi bir soğutma sistemi (su ceketi ve radyatör) kullanılarak önlenebileceği öngörülmüştür.

6. KAYNAKLAR

Bauer C, Forest TW (2001). Effect of Hydrogen Addition on the Performance of Methane-Fueled Vehicles. Part I: Effect on S.I. Engine Performance, International Journal of Hydrogen Energy 26, 55-70 , Canada.

Çeper B A (2009). Hidrojen-Doğalgaz Karışımlarının İçten Yanmalı Motorlarda Kullanılması, Doktora Tezi , Kayseri.

Çetinkaya M , Karaosmanoğlu F, (2003). Türkiye'nin Enerji Profili ve Hidrojen. 2. Ulusal Hidrojen Kongresi, 38-42, Ankara.

Das LM , Gulati R., Gupta PK, (2000) A Comparative Evaluation of the Performance Characteristics of a Spark Ignition Engine Using Hydrogen and Compressed Natural Gas as Alternative Fuels. Int. J of Hydrogen Energy, 25, 783-793, Delhi.

Evans RL, Blaszczyk J (1996). A Comparative Study of the Performance and Exhaust Emissions of a Spark Ignition Engine Fuelled by Natural Gas and Gasoline, Proc. Instn. Mech Engrs, vol. 211, Part D , Canada.

Haşimoğlu C, Civiniz M, Uçar G (2002). Günümüzde İçten Yanmalı Motorlarda Hidrojen Yakıtının Kullanılması,1-5

http://www.obitet.gazi.edu.tr/makale/Makaleler/T14_Hidrojen.htm

Heywood JB (1989) . Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw Hill .

Huang Z, Liu B, Zeng K, Huang Y, Jiang D, Wang X, Miao H (2006). Experimental Study On Engine Performance and Emissions For An Engine Fueled With Natural Gas-Hydrogen Mixtures , Energy and Fuels, Vol. 20, Pp. 2131-2136 , China.

Jie Ma, Yongkang Su, Yucheng Zhou, Zhongli Zhang, (2003). Simulation and Prediction on the Performance of a Vehicle's Hydrogen Engine, Int. J. Hydrogen Energy, 28, 77-83.

Kolchin A, Demidov V (1980) . Design of Automotive Engines , Mir Publishers , Moscow.

Larsen JF , Wallace JS (1997) , Comparison of Emissions and Efficiency of a Turbocharged Lean- Burn Natural Gas and Hythane- Fueled Engine, Transactions of the ASME, Vol. 119, USA.

Mat MD (2003). *Hidrojen Depolama Teknolojileri*. 2. Ulusal Hidrojen Kongresi, 117-143, Ankara.

Mirza JY (1990) In Cylinder Flame Front Growth Rate Measurement of Methane and Hydrogen Enriched Methane Fuel in a Spark Ignited Internal Combustion Engine, Master Thesis,University of Miami.

Otomotiv Bilim Ve Teknoloji Topluluğu (2003). Hidrojen Enerjisinin Araçlarda Yakıt Olarak Kullanılması. Ankara,
http://www.obitet.gazi.edu.tr/obitet/alternatif_enerji/hidrojen_arabada_kullanimi.htm

Özer Ü (1991). Fosil Yakıtlar Yerine Solar Hidrojen, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü, 1. Ulusal Yanma Sempozyumu, 27-51, Gazi Üni. , Ankara.

Raissi T (1996), Metal Hydride Storage Requirements for Transportation Applications, 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 2280-2285, Washington.

Sarıca T (1988). Hidrojenin Motorlara Yakıt Olarak Kullanılmasında Sağlanan Avantajlar,Uygulama Teknikleri, Karşılıklı Problemler ve Geleceğe Yönelik Değerlendirme, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Shrestha SB (1999). A Predictive Model for Gas Fueled Spark Ignition Engine Applications, Dissertation Thesis, Calgary, Alberta.

Shudo T, Shimamura K, Nakajima Y, (2000). Combustion and Emissions in a Methane DI Stratified Charge Engine With Hydrogen Pre-mixing. JSAE, 21:3 –7, Japan.

Sierens R, (2003). Natural Gas/ Hydrogen Mixtures for Low Noxious Emissions, Journal of Scientific & Industrial Research, vol 62, pp 64-70, January-February , Belgium.

Soruşbay C ve Arslan E (1988).Hidrojen Yakıtlı İçten Yanmalı Motorlarda Yanma Performansı. Mühendis Ve Makine Dergisi, (29) , 339 , İstanbul.

Soruşbay C (2003). Hidrojeni Doğrudan Yakıt Olarak Kullanan Taşıt Uygulamaları, 2. Ulusal Hidrojen Kongresi, 67-92, İstanbul.

Türe E, Hidrojen enerjisi (2001). Temiz Enerji Raporu, İstanbul.

Ültanir, MÖ (1997). Temiz Enerji Olarak Hidrojen Yakıtı ve Teknolojisi. 7.Enerji Kongresi, Cilt (3), Teknik Oturum Tebliği, 64-83, İstanbul.

Veziroğlu TN (1998) . Hidrojen Enerji Sistemleri. Küresel Sorunlara Kalıcı Çözüm , 76-92, Ankara.

Wallace JS (1994) Cattelan A.I., Hythane and CNG Fueled Engine Exhaust Emission Comparison, Proceedings 10th World hydrogen Energy Conference , June 20–24, p. 1761–70, Cocoa Beach, USA .

Xing-hua Liu, Fu-shui Liu, Lei Zhou, Bai-gang Sun, Harold. J. Schock (2008) Backfire Prediction in a Manifold Injection Hydrogen Internal Combustion Engine , Int. J.Hydrogen Energy , 33 , 3847-3855.

ÖZGEÇMİŞ

Gönenç USTA 1986 yılında İstanbulda doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 2004 yılında Trakya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2008 yılında mezun oldu. 2009 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalında başladığı yüksek lisans eğitimine halen devam etmektedir. Şu an, 2009 yılında girmiş olduğu Uluslararası Hidrojen Enerjisi Teknolojileri Merkezinde (UNIDO-ICHET) çalışmaktadır. Kendisinin hidrojen enerjisi ve yenilenebilir enerjiler üzerine çalışmaları devam etmektedir.

İletişim Bilgileri:

Adres: Siyavuşpaşa Cad. Yasemin Sok 4/11

Bahçelievler - İstanbul

Mail: gusta@unido-ichet.org

Tel: 0505 510 86 35