DOĞAL GAZ YAKITLI KATI OKSİTLİ YAKIT PİLLERİ İCİN İZOTERMAL BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜ OPTİMİZASYONU VE DİZAYNI

Dr. M. Turhan Çoban Dr. Özer Öğüçlü EGE Üniversitesi, Mühendislik Fakultesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bornova, İZMİR <u>turhan.coban@ege.edu.tr</u>

ÖZET

Bu çalışmada doğalgaz ile calışan katı oksitli yakıt pillerinde kullanılmak üzere kücük boyutlu, ısı değiştirici tipinde, izotermal buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli kurulmuştur. Bilgisayarda söz konusu sayısal modelin oluşturulmasında ticari COMSOL 3.5a uygulama programı kullanılmıştır. Yakıt dönüştürme işlemindeki katalitik reaksiyonlar icin gerekli olan ısı, katı oksitli yakıt pilinden çıkan sıcak yanma gazlarından elde edilmiştir. Isı değiştiricinin diğer tarafında içinde katalistin bulunduğu ve üzerinden doğalgazın büyük kısmını oluşturan metan gazı ile su buharı karışımının geçtiği bölge bulunmaktadır. Katalist taneleri nedeni ile bu bölge gözenekli bir ortam olarak modellenmiştir. Kurulan sayısal model ile yakıt dönüştürücü çıkışında elde edilen hidrojen miktarı ile değişen model parametrelerine bağlı olarak bu miktarın değişimi incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Yakıt pilleri, buharlı yakıt dönüşümü, hidrojen, doğalgaz, COMSOL.

ABSTRACT

In this study, a compact heat exchanger type isothermal steam reformer for solide oxide fuel cells fed by natural gas has been modelled. It has been used the commercial CFD code COMSOL 3.5a for modelling the steam reformer. It has been considered that the heat for the endothermic catalytic reactions in the steam reforming processes is gained from the hot exhaust gases from of thesolide oxide fuel cell. Thus it has been modelled that these hot gases flow through one side of the heat exchanger. In the other side of the heat exchanger, there is the catalyst area in which the mixture of steam and methane flows. This area has been modelled as a porous medium because of the catalyst particles. It has been investigated that the hydrogen yield at the exit of the steam reformer and that the change of amount of the hydrogen yield connected with various model parameters.

Key Words : Fuel Cell, Steam reforming, hydrogen, natural gas, COMSOL

1. GİRİŞ

İnsanlık varoluşundan bu yana enerjiye ve onu üretecek araçlara ihtiyacı olmuştur. Ateşin bulunmasıyla başlayan süreçte enerji kaynağı olarak odun, kömür gibi katı yakıtlar, daha sonraları ise petrol ve doğalgaz kullanılmaya başlanmıştır. Elektriğin keşfi ile enerji kavramı daha farklı bir boyuta taşınmıştır. Bu noktada yakıt pillerinin ne denli önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Çünkü dünyanın giderek daha fazla kirlendiği bilinmektedir ve bunun sonucunda da çeşitli sorunlarla karşı karşıya kalınmaktadır. Eğer dünya üzerinde fosil yakıt tüketimi bu hızla devam edecek olursa çok yakın bir zamanda dünya aşırı ısınma tehlikesi ile karşı karşıya kalacaktır. Bu yüzden fosil yakıt tüketiminin azaltılması ve daha düşük emisyon değerlerine ulaşılması gerekmektedir. Bu da ancak yakıt pillerinin daha yaygın olarak kullanılmasıyla gerçekleşecektir.

Yakıt pilleri, verimli, ekonomik, sessiz ve çevre ile uyumlu enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli enerji üretim araçlarından biridir. Yakıt pilinde, yakıt gazlarındaki kimyasal enerji, düşük enerjili, minimum hareketli parçalar içeren ve hava kirliliğine sebep olmayan elektrokimyasal bir işlemde elektrik enerjisine dönüştürülür. Yakıt pilleri, bir enerji çevrim aracıdır. Gaz yakıtlardan elektrokimyasal tepkimelerle elektrik üretirler. Yakıt pili tipleri, Polimer Elektrolit Yakıt Pili (PEYP), Fosforik Asitli Yakıt Pili (FAYP), Molten Karbonatlı Yakıt Pili (MKYP), Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP) dir. Katı oksit yakıt pilleri ~1000 °C sıcaklıkta çalışırlar ve sıvı bir elektrolit yerine sert, seramik bir elektrolit kullanırlar. Katı elektrolitin her iki tarafı geçirgen özel elektrot maddeyle kaplanmıştır. KOYP çalışma prensibi Şekil 1.'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Katı oksitli yakıt pili çalışma prensibi

Yakıt pillerinde Hidrojen en uygun yakıt olmakla beraber doğada bulunmıyan bir yakıt olması ve depolama zorlukları, genelde yakıt pilleri için gerekli olan yakıtın yakıt dönüştürücüler ismi verilen kimyasal reaktörlerde standart tip yakıtlardan elde edilmesini gerektirmiştir. Bu çalışmada yakıt olarak doğal gaz ele alınmış ve irdelenmiştir. Yakıt dönüştürürmede çeşitli temel tepkimeler kullanılabilir, tepkime türü ve enerji dengesinden yola çıkılarak yakıt dönüştürücüler, ototermal (buharlı+kısmi oksidasyonlu) yakıt dönüştürücüler, plasma yakıt dönüştürücüler, yakıt pili içi yakıt dönüştürücüler gibi sınıflara ayrılır. Bizim bu çalışmada irdeleyeceğimiz izotermal veya mümkün olduğu kadar izotermale yakın buharlı yakıt dönüştürücülerdir. Bu tür yakıt dönüştürücülerde endotermik reaksiyon sonucu normal olarak soğuyan gaz karışımı dışardan ısı değiştirme prensibiyle ısıtılırlar, ek enerji aktarımı dizaynı daha kompleks hale getirir, ancak verimleri göreceli olarak yüksektir ve çıkan gaz göreceli olarak ısmi oksidasyon ve ototermal yakıt dönüştürücülerine göre yakıt pilinde kullanılmaya daha uygundur.Bu çalışmada doğal gaz yakıtlı buharlı ısı değiştiricili yakıt dönüştürücüler modellenecektir.

2. BUHARLI YAKIT DÖNÜŞTÜRÜCÜNÜN SAYISAL MODELİ

Yakıt dönüştürücüleri, yakıt pillerine hidrojen sağlayarak görevlerini yerine getirirler. Burada Buharlı Yakıt Dönüştürücünün sayısal modellemesi anlatılmıştır. Sayısal modelin birbirine sıkı sıkıya bağlı kütle, enerji ve momentum denklemlerinin çözümünü yapmak için, COMSOL uygulama programının önceden tanımlanmış Kimya Mühendisliği Modülünün ve Isı Geçişi Modülünün çeşitli hazır yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 2.1'de bu çalışmada tasarımı yapılan sistemin geometrisi

görülmektedir. Isi değiştirici türü yapının bir tarafında gözenekli katalist bulunmaktadır. Yakıt dönüşümü gözenekli katalist yapı içinde gerçekleşirken, buradaki dışarıdan ısı, kanallardan geçen yakıt pilinden gelen sıcak yanma ürünleri tarafından sağlanır. Metan ve su buharı yakıt dönüştürücü girişinden sisteme girer ve gözenekli katalist yapı üzerinden geçerek, yakıt sonucu oluşan ürünler yakıt dönüştürüçüden çıkar. Isıtma amaçlı olarak, yakıt pilinden gelen sıcak gazlar, yakıt dönüştürücü içindeki kanallardan geçer ve yakıt dönüştürü için gerekli olan ısı enerjisini sağlar. Buharlı Yakıt Dönüştürücüde metan – su buharı karışımının katalist yapı üzerinden geçerken oluşan reaksiyonların modellenmesi için, COMSOL Reaction Engineering Lab programı da kullanılmıştır. Yakıt dönüştürücüde metan ve su buharı; CO, CO₂ ve H₂ oluşturmak için, Ni esaslı katalist etkisi ile reaksiyona girer (Froment and Bischoff, 1990);

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	[1]	$\Delta H_1 = 206, 1 \text{ kj/mol}$	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	[2]	$\Delta H_2 = -41,15 \text{ kj/mol}$	(2.1)
$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	[3]	$\Delta H_3 = 164,9 kj/mol$	

Tüm gerçek kinetik model Xu ve Froment'in çalışmalarından alınmıştır. Bu denklemlerin reaksiyon hızları r_i ; i = 1, 2, 3 (Froment and Bischoff, 1990);



Şekil 2.1 Yakıt Dönüştürücünün 3 Boyutlu Geometrisi



Şekil 2.2 Yakıt Dönüştürücünün 2 Boyutlu Çözüm Geometrisi

$$r_{1} = \frac{1}{(DEN)^{2}} \frac{k_{1}}{P_{H_{2}}^{2.5}} \left(P_{CH_{4}} P_{H_{2}O} - \frac{P_{H_{2}}^{3} P_{CO}}{K_{1}} \right)$$
(mol/kg_{cat}.s)
$$r_{2} = \frac{1}{(DEN)^{2}} \frac{k_{2}}{P_{H_{2}}} \left(P_{CO} P_{H_{2}O} - \frac{P_{H_{2}} P_{CO_{2}}}{K_{2}} \right)$$
(mol/kg_{cat}.s) (2.2)

$$r_{3} = \frac{1}{(DEN)^{2}} \frac{k_{3}}{P_{H_{2}}^{3.5}} \left(P_{CH_{4}} P_{H_{2}O}^{2} - \frac{P_{H_{2}}^{4} P_{CO2}}{K_{3}} \right)$$
(mol/kg_{cat}.s)

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

ve bu denklemlerdeki sıcaklığa bağlı reaksiyon hız sabitleri k_i ve kimyasal denge sabitleri K_i ; i = 1, 2, 3 ile gazların Ni esaslı katalist yüzeyindeki tutunma sabitleri K_j ; j = CH₄, H₂O, CO ve H₂ (Froment and Bischoff, 1990);

 $k_1 = 8,336 \times 10^{17} \exp(-28.879/T)$ $(mol.Pa^{0.5}/kg_{cat.s})$ $k_2 = 12,19 \exp(-8.074,3/T)$ $(mol.Pa^{-1}/kg_{cat}.s)$ $k_3 = 2,012x10^{17} \exp(-29.336/T)$ $(mol.Pa^{0.5}/kg_{cat.s})$ $K_1 = 10.266,76x10^6 \exp(-26.830/T + 30,11)$ (Pa^2) $K_2 = exp(4.400 / T - 4.063)$ (2.3a)(-) (Pa^2) $K_3 = K_1 \cdot K_2$ $K_{CH4} = 6,65 \times 10^{-9} \exp(4604,28 / T)$ (Pa^{-1}) $K_{H2} = 6,12x10^{-14} \exp(9971,13/T)$ (Pa^{-1}) $K_{CO} = 8,23x10^{-10} \exp(8497,71/T)$ (Pa^{-1}) $K_{H2O} = 1,77x10^5 exp(-10.666,35/T)$ (-)

şeklindedir. Ayrıca (2.1) denklemlerindeki gazların oluşum ve tüketim hızları R_j ; j = CH₄, H₂O, CO₂, CO ve H₂ (Froment and Bischoff, 1990);

$R_{CH4} = -m_c (\eta_1 r_1 + \eta_3 r_3)$	(mol/m^3s)	
$R_{H2O} = -m_c (\eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 2 \eta_3 r_3)$	(mol/m^3s)	
$R_{CO2} = m_c (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3)$	(mol/m^3s)	(2.3b)
$R_{CO} = m_c (\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2)$	(mol/m^3s)	
$R_{H2} = m_c (3 \eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 4 \eta_3 r_3)$	(mol/m^3s)	
denklemleri ile bulunur.		

Gözenekli Katalist Yapıdaki Akış: Gözenekli yapı içindeki gazların akışı Darcy kanunu tarafından tanımlanmıştır (Comsol, 2008);

$$\nabla \left(\rho \left(-\frac{\kappa}{\eta} \nabla P_{yd} \right) \right) = 0 \tag{2.4}$$

Giriş ve çıkış sınır şartları 50 kPa basınç düşümü olduğu kabul edilmiştir. Diğer tüm sınırların geçirmez olduğu kabul edilmiş ve bunu karşılayan;

$$-\frac{\kappa}{\eta}\nabla P_{yd}.\vec{n} = 0 \tag{2.5}$$

sınır şartı alınmıştır (Comsol, 2008).

Gözenekli Katalist Yapıdaki Enerji Aktarımı: Gözenekli yapı içindeki ortalama sıcaklık dağılımı aşağıdaki denklem ile tanımlanmıştır (Comsol, 2008);

$$\left(\rho c_{p}\right)_{t} \frac{\partial T_{yd}}{\partial t} + \nabla \left(-k_{yd} \nabla T_{yd}\right) + \left(\rho c_{p}\right)_{a} \vec{u} \cdot \nabla T_{yd} = Q$$

$$(2.6)$$

Gözenekli yapının hacimsel ısı kapasitesi;

$$\left(\rho c_{p}\right)_{t} = \varepsilon \left(\rho c_{p}\right)_{a} + (1 - \varepsilon) \left(\rho c_{p}\right)_{k}$$

$$(2.7)$$

denklemi ile tanımlanır (Comsol, 2008). 2.6 ve 2.7 no'lu denklemlerdeki *a* ve *k* indisleri akışkan ve katı fazları ifade eder. ε ise akışkan fazın hacimsel yüzdesini gösterir. Ayrıca; T_{yd} ; ortalama sıcaklık (K), k_{yd} ; gözenekli yapının ısı iletim katsayısı (W/mK), *Q*; ısı kaynağı (W/m³), *u*; akışkan hızı (m/s) gözenekli yapının homojen ve isotropik olduğunu kabul edersek, kararlı hal denklemi (Comsol, 2008); $\nabla (-k_{yd} \cdot \nabla T_{yd}) + (\rho c_p)_a \vec{u} \nabla T_{yd} = Q$ (2.8)

haline dönüşür.

Denklem 2.1'deki i = 1, 2, 3 no'lu tepkimelerin sonucu oluşan ısı kaynağı;

$$Q = m_c^* \Sigma \left(\Delta H_i^* \eta_i^* r_i \right)$$
denklemi ile hesaplanır (Comsol, 2008).
(2.9)

Buradaki, ΔH_i ; (5.1) denklemlerinde ve r_i ise (2.2) denklemlerinde verilmiştir.

Girişte gaz sıcaklığı 850 K olarak alınmıştır. Çıkışta taşınım ile ısı geçişinin baskın olduğu kabul edilmiştir (Comsol, 2008);

$$\vec{n}.(-k_{yd}.\nabla T_{yd}) = 0$$
 (2.10)

gözenekli katalist yapı ile ısıtıcı kanallar arasındaki ısı geçişi ;

$$q = h_k \left(T_{yd} - T \right) \tag{2.11}$$

denklemi ile tanımlanmıştır (Comsol, 2008). Burada ;

Gözenekli Katalist Yapı içinde Kütle Geçişi

Bu model için kütle dengesi denklemleri Maxwell – Stefan difüzyon ve taşınım denklemlerinin kararlı hal şekilleridir (Comsol, 2008);

$$\nabla \left(\rho w_i \vec{u} - \rho w_i \sum_{j=1}^n \widetilde{D}_{ij} \left(\nabla x_j + (x_j - w_j) \frac{\nabla P}{P}\right) - D_i^T \frac{\nabla T}{T}\right) = R_i$$
(2.12)

bu denklemde;

Metan için giriş ağırlık oranı su – karbon oranına gore hesaplanır. Çıkışta taşınım akısı şartı kullanılır (Comsol, 2008);

$$\vec{n} \left[\left(-\rho w_i \sum_{j=1}^n \tilde{D}_{ij} \left(\nabla x_j + \left(x_j - w_j \right) \frac{\nabla P}{P} \right) \right) - D^T \frac{\nabla T}{T} \right] = 0$$
(2.13)

bunun dışında kalan tüm sınırlarda geçirmezlik ve simetri sınır şartı kullanılır (Comsol, 2008).

İsitici Kanallardaki Gaz Akışı

Isıtıcı gazın kanallar içindeki akışı, kararlı hal zayıfça sıkıştırılabilir Navier-Stokes denklemleri ile tanımlanır (Comsol, 2008);

$$\rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = \nabla \left(-PI + \eta \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T \right) - \left(\frac{2\eta}{3} \right) (\nabla \cdot \vec{u}) I \right)$$
$$\nabla \left(\rho \vec{u} \right) = 0 \tag{2.14}$$

Bu denklemlerde;

Sınır şartları (Comsol, 2008);

Girişte; $u.n = v_0$ Yan duvarlarda ; u = 0Çıkışta (viskoz gerilmeler ihmal edilerek) ; $P = P_{ref}$

Isıtıcı Kanallardaki Enerji Geçişi

Isıtıcı kanallardaki enerji geçişi aşağıdaki ısı iletimi ve taşınımı denklemi ile tanımlanır (Comsol, 2008);

$$\nabla (-k_{ig} \nabla T) + \rho c_p \vec{u} \Delta T = 0$$

(2.15)

(2.16)

bu denklemde ; k_{ig} ; isitici gazin isi iletim katsayısıdır (W/mK).

Girişte ısıtıcı gazların sıcaklığı 1300 K alınır, kanallardan çıkışta taşınım ile ısı geçişinin baskın olduğu kabul edilir (Comsol, 2008);

$$\vec{n} \cdot \left(-k_{1g} \cdot \nabla T\right) = 0$$

Yakıt Dönüştürücü Giriş ve Çalışma Şartları

1) Sıcak Gaz Karışımı (H₂O, H₂, CO₂, CO) Özellikleri; Giriş Sıcaklığı : 1300 K Giriş Hızı : 1 m/s Çıkış Basıncı : 101 kPa Isı Taşınım Katsayısı : 100 W/m²K Gazların Kütle Oranları : H₂O ; 0,75, H₂ ; 0,05, CO₂ ; 0,10, CO ; 0,10 2) Metan – Su Buharı Karışımı (CH₄, H₂O) Özellikleri ; Giriş Sıcaklığı : 750 K Giriş Basıncı : 111 kPa

Cıkış Basıncı : 101 kPa Isı Taşınım Katsayısı : 100 W/m²K Metan Giriş Kütle Oranı : wCH4i = 0,228 Su Buharı Giriş Kütle Oranı : wH2Oi = 0,769 Basınc Düsümü : 10 kPa 3) Gözenekli Yapı Özellikleri; Gözeneklilik : 0,47 (Ding and Alpay, 2000) Geçirgenlik : $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2$ Akış Yatağı : 4 (Zanfir and Gavriilidis, 2003) 4) Katalist Özellikleri ; Katalist Yükü ; $mc = 139 \text{ kg/m}^3$ (Ding and Alpay, 2000) Katalist Isi İletim Katsayısı ; kcat = 8,6 W/m/K (Zamaniyan et al., 2007) Katalist Özgül Isısı ; Cpcat = 850 J/kg/K (Ding and Alpay, 2000) 5) Buhar Dönüşüm Reaksiyonları için Etkinlik Oranları η_i ; i = 1, 2, 3; 1. Reaksiyon için ; eta1 = 0.052. Reaksiyon icin ; eta2 = 0.53. Reaksiyon için ; eta3 = 0.056) Yakıt Dönüstrücü Tasıyıcı Gövde Özellikleri; Yakıt dönüştürücü taşıyıcı gövde malzemesi, Comsol Multiphysics 3.5a uygulama programında çelik AISI 4340 olarak seçilmiştir; Özgül Isısı ; Cptg = 475 J/kg/K Isı İletim Katsayısı ; ktg = 44,5 W/m/K Yoğunluk ; rhotg = 7850 kg/m^3 Yakıt dönüstürücü taşıyıcı gövdesi geometrik ölcüleri; boy = 15 cm, genişlik = 13 cm ve yükseklik = 10 cm, katalist bölgesi; genişlik = 12 cm ve yükseklik = 4 cm, üstte ve altta 5 adet olmak üzere, 2 cm X 2 cm ölçülerinde ısıtıcı kanallar bulunmaktadır.

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

Geliştirilen sayısal modelin Comsol 3.5a uygulama programında çözülmesi ile çeşitli sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlardan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gazların sıcaklık ve kütle oranı değişimleri çeşitli şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi

Şekil 3.1'de yakıt dönüştürücü içindeki gözenekli katalist bölgesindeki sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Şekil 3.2'de yakıt dönüştürücü içindeki alt ve üstte bulunan ısıtıcı kanallardan geçen sıcak gaz karışımının sıcaklık değişimi gösterilmiştir. Sıcak gazların ısıtıcı kanallara giriş sıcaklığı 1300 K'dir. Kanallar boyunca ilerledikçe, gözenekli katalist bölgesindeki ısı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gaz karışımına olan ısı geçişi nedeni ile ısıtıcı kanallardaki gazların sıcaklığı düşmektedir. Bu kanalardan çıkıştaki gazların en küçük sıcaklık değeri 828,443 K olmaktadır.



Şekil 3.2 Sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi





Şekil 3.3'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, metan küle oranı değişimi iki boyutlu olarak gösterilmiştir. Girişteki metan kütle oranı değeri 0,228 iken, çıkışta metan kütle oranı en küçük değeri 0,136 olmaktadır. Şekil 6.3'den görüleceği gibi giriş bölgesinde, sıcak gazlar ile metan – su buharı karışımı sıcaklıkları arasındaki fark yüksek olduğu için buharlı yakıt dönüşümü giriş bölgesinde daha fazla olmaktadır. Yakıt dönüştürücü çıkışına doğru dönüşümm hızı azalmaktadır.



Şekil 3.4 Gözenekli katalist bölgesindeki H2O kütle oranı değişimi

Şekil 3.4'te yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, su buharı küle oranı değişimi gösterilmiştir. Girişteki su buharı kütle oranı değeri 0,769 iken, yakıt dönüştürücü çıkışında su buharı kütle oranının en küçük değeri 0,577 olmaktadır.



Şekil 3.5 Gözenekli katalist bölgesindeki H2 kütle oranı değişimi

Şekil 3.5'te yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen, hidrojen kütle oranı değişimi gösterilmiştir. Isı alan buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları sonucunda hidrojen üretimi sağlanmaktadır. Böylece girişteki hidrojen kütle oranı değeri 0,001 iken, yakıt dönüştürücü çıkışında hidrojen kütle oranının en büyük değeri 0,0428 olmaktadır. Şekil 3.5'ten görüleceği gibi giriş bölgesinde, sıcak gazlar ile metan – su buharı karışımı sıcaklıkları arasındaki fark yüksek olduğu için, ısı geçişi fazla olmakta ve buharlı yakıt dönüşümü giriş bölgesinde daha fazla olmaktadır. Böylece hidrojen üretimi giriş bölgesinde daha hızlı gelişmektedir. Yakıt dönüştürücünün ilerleyen bölgelerinde hidrojen üretim hızı azalmaktadır.



Şekil 3.6 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların kütle oranları değişimi

Şekil 3.6'da yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; metan, su buharı, hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit küle oranı değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları giriş bölgesinde daha hızlı gerçekleşmekte ve gazların kütle oranlarındaki değişimler burada daha hızlı olmaktadır.



Şekil 3.7 Gözenekli katalist bölgesindeki ve sıcak gazların bölgesindeki sıcaklık değişimi Şekil 3.7'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda değişen; gözenekli katalist bölgesindeki (T) ve ısıtıcı kanaldaki gazların (T2), ısı geçişi olan sınır üzerindeki

sıcaklık değişimleri yakıt dönüştürücü akış yönündeki boyuna bağlı olarak gösterilmiştir. Buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonları giriş bölgesinde daha hızlı gerçekleşmekte ve ısı veren sıcak gazların sıcaklık (T2) değişimleri burada daha hızlı olmaktadır. Reaksiyona giren gazların çıkış sıcaklığı 785 K ve ısıtıcı gazların çıkış sıcaklığı 870 K'dir.

Şekil 3.8'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü reaksiyonlarına giren gazların yakıt dönüştürücüden çıkıştaki mol oranları değişimleri, yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Çıkıştaki karışım içinde bulunan su buharı miktarı artan su – karbon oranı ile artmakta, bununla birlikte gaz karışımı içinde bulunan metan oranı azalmaktadır. Hidrojen mol oranı artan su – karbon oranı ile bir miktar düşmektedir. Karbonmonoksit ve karbondioksit mol oranları artan su – karbon oranı ile çok değişmemektedir. Şekil 3.11'de yakıt dönüştürücüde buharlı yakıt dönüşümü kimyasal reaksiyonları sonucunda; metan dönüşüm oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su – karbon oranına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan su – karbon oranı ile metan dönüşüm oranı miktarı artmaktadır.

Şekil 3.9'da çıkış karışımındaki hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki su buharı – metan karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak gösterilmiştir. Artan giriş sıcaklığı ile hidrojen kütle oranı artmakta fakat, buharlı yakıt dönüşümünün ısı alan reaksiyonları için gerekli ısı geçişini sağlayan ısıtıcı gazların sıcaklığı artmadığı için belli bir giriş sıcaklığından sonra sıcaklık artışı hidrojen kütle oranı artışı sağlamamaktadır. Şekil 3.10'da yakıt dönüştürücü çıkış gaz karışımı içindeki hidrojen kütle oranı değişimi, yakıt dönüştürücüye girişteki ısıtıcı gaz karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak gösterilmiştir. Isı alan buharlı yakıt dönüştürücü çıkış gaz karışımı giriş sıcaklıklar karşıladığı için hidrojen kütle oranı artmaktadır. Fakat sıcaklık artışı yakıt dönüştürücü malzemesinin dayanım sıcaklıkları ile sınırlıdır. Diğer yandan bu çalışmada yakıt dönüştürücüye gelen sıcak gazlar yakıt pilinden çıkan yanmış gazlar olduğundan, bu gazların sıcaklığı yakıt piline bağlı olmaktadır.



Şekil 3.8 Gözenekli katalist bölgesindeki gazların mol oranları değişimi



Şekil 3.9 Metan – Su Buharı karışımı giriş sıcaklığına bağlı olarak H₂ kütle oranı değişimi

Yakıt dönüştürücü performansı üzerindeki çalışma parametrelerinin etkisi gözlenerek, en yüksek performansı verecek uygun çalışma şartları ayarlanabilir. Yakıt dönüştürücü çıkışındaki hidrojen kütle oranı değişimleri, farklı model parametrelerinin farklı değerlerine bağlı olarak incelenmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi bu parametreler içinde metan – su buharı karışımının yakıt dönüştürücüye giriş sıcaklığının arttırılması çıkıştaki hidrojen kütle oranının belirgin şekilde artışını sağlamaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklar hidrojen kütle oranının artmasını ve metan kütle oranının azalmasını sağlamak ile birlikte karbonmonoksit oluşumunu arttırmaktadır. Yakıt pilleri için istenmeyen bu durum dizayn aşamasında gözönünde bulundurulmalıdır. Diğer parametrelerdeki artışlarda çıkış hidrojen kütle oranını belirli oranlarda arttırmaktadır. Su – karbon oranı artışı çıkış hidrojen oranının düşmesine yol açmaktadır. Fakat diğer yandan şekil 6.11 ve 6.12'de görüldüğü gibi su – karbon oranı artışı, % metan dönüşüm oranını arttırmakta ve karbondioksit ve karbonmonoksit kütle oranlarını düşürmektedir.

Bu çalışmada; küçük boyutlu, ısı değiştirici tipinde, bir buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modeli kurulmuştur. Yakıt dönüştürme işlemindeki ısı alan reaksiyonlar için gerekli olan ısının, yakıt pilinden çıkan sıcak yanma gazlarından elde edilmesi düşünülmüş, böylece ısı değiştiricinin bir tarafından bu gazların geçmesi tasarlanmıştır. Isı değiştiricinin diğer tarafında içinde katalistin bulunduğu ve üzerinden metan gazı ile su buharı karışımının geçtiği gözenekli bölgenin bulunduğu tasarlanmıştır.



Şekil 3.10 Sıcak gazların giriş sıcaklığına bağlı olarak H_2 kütle oranı değişimi

Yakıt dönüştürücüye gelen sıcak gazlar yakıt pilinden çıkan yanmış gazlar olduğundan, bu gazların sıcaklığı yakıt piline bağlı olmaktadır. Yakıt pili ile birlikte buharlı yakıt dönüştürücü sayısal modellemesi birlikte yapılarak yakıt pilinden çıkan yanmış gazların, yakıt dönüştürücü üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırılabilir. Geliştirilen sayısal model ile değişik geometrik şekillere ve ölçülere sahip olan buharlı yakıt dönüştürücü modellerinin çalışma şartları incelenebilir. Bununla birlikte, geliştirilen sayısal model zamana bağlı olarak düzenlenerek, buharlı yakıt dönüştürücülerin devreye alma ve devreden çıkarma şartları irdelenebilir. Ayrıca çalışma esnasında oluşabilecek çalışma şartlarına etki eden dış etkenlere karşı buharlı yakıt dönüştürücünün vereceği tepkiler gözlenebilir.

4. KAYNAKLAR

BASF The Chemical Company, 'Catalysts', http://www.catalysts.basf.com/

<u>Main/download.axd/a7d4e9dd240c4782bdb630578ddc1249.pdf?d=BF-8493</u> (Erişim Tarihi : 26 Temmuz 2010).

Baytaş, A.C., 2006, Gözenekli ortamlarda taşınım olayı, itüdergisi/c fen bilimleri, 4(1):3–13.

Bear, J. and Bachmat, Y., 1990, Introduction to modelling of transport phenomena in porous media, Kluwer Academic, Dordecht.

Comsol Multiphysics 3.5a Chemical Engineering Module User's Guide., 2008, Comsol AB, Sweden, 295p.

Comsol Reaction Engineering Lab User's Guide., 2008, Comsol AB, Sweden, 134p

M. Turhan Çoban, 20 KW çıkışlı, doğal gaz yakıtlı, katı oksitli yakıt pili sistemi dizayn parametrelerinin oluşturulması ve sistem performanslarının hesabı, 1-3 Haziran 2006, Doğal Gaz Günleri, Pamukkale Üniversitesi kongre ve kültür merkesi, TMMOB makina

mühendisleri odası, denizli şubesi, bildiriler el kitabı sayfa 197-204, ISBN 978-9944-89-315-2

M. Turhan Çoban, Cüneyt Ezgi, Bir su üstü savaş gemisinde yardımcı makina olarak F-76 deniz dizel yakıtlı katı oksitli yakıt pili sistemi tasarımı ve termodinamik analizi, IV. Ege Enerji sempozyumu, 21-23 Mayıs 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakultesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

M. Turhan Çoban, Doğalgaz yakıtlı katı oksitli yakıt pili sisteminde üç farklı yakıt dönüştürücünün performans üzerine etkilerinin karşılaştırılması, IV. Ege Enerji sempozyumu, 21-23 Mayıs 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakultesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

M. Turhan Çoban, Katı Oksitli Yakıt Pillerinin Modellenmesi, IV. Ege Enerji sempozyumu, 21-23 Mayıs 2008, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakultesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir

M. Turhan Çoban, "Ototermal, buharlı ve kısmi oksidasyonlu yakıt pili yakıt dönüştürücülerinin modellenmesi", 17. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, 24-27 Haziran 2009, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas

M. Turhan Çoban, Semih Yılmaz, "Yakıt dönüştürücüde Dönüştürülmüş Doğalgaz Yakıtlı Katı Oksitli Yakıtpili Dizini Modellenmesi", X. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 13-16 Nisan 2011, İzmir

Davies, J., and Lihou, D., 1971, Optimal Design of Methane Steam Reformer. *Chemical Process Engineering*, 52: 71 – 80.

De Deken, J.C., Devos, E.F., and Froment, G.F., 1982, Steam Reforming of Natural Gas; Intrinsic Kinetics, Diffusional Resistances and Reactor Design. *Chemical Reaction Engineering. ACS Symp. Ser.* 196: 181.

Ding, Y., and Alpay, E., 2000, Adsorption-enhanced steam-methane reforming, *Chemical Engineering Science*, 55:3929–3940.

Donald, A.N., and Bejan, A., 2006, Convection in Porous Media, Springer, USA, 640p. **Elnashaie, S.S.E.H., Adris, A.M., , Al-Ubaid, A.S., and Soliman, M.A.,** 1990, On the Nonmonotonic Behavior of Methane Steam Reforming Kinetics. Chemical Engineering Science. 45: 491.

Elnasheie, S.S.E.H., Adris, A.M., Soliman, M.A., and Al-Ubaid, A.S., 1992, Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas using Heterogeneous Models, *Canadian. Journal of Chermical Engineering*, 70: 786 – 793.

Elnashaie, S.S.E.H., and Elshishini, S.S., 1993, Modelling, Simulation and Optimization of Industrial Catalytic Fixed Bed Reactors, Gordon and Breach, Amsterdam.

Ergün, S., 1952, Fluid flow through packed columns, *Chemical Engineering and Progress*, 8:89-94. **Federer, J.I., Kim, H.E. and Moorhead, A.J.**, 1991, Corrosion of SiC and oxide-composite ceramics by a simulated steam-reformer, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 31p.

Ferreira, R.M.Q., Maruqes, M.M., Babo, M.F., and Rodrigues, A.E., 1992, Modeling of the Methane Steam Reforming Reactor with Large Pore Catalyst.. *Chemical Engineering Science*, 47 (9 – 11): 2909 – 2914.

Froment, G.F., and Bischoff, K.B., 1990, Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley and Sons, Canada, 664p.

Gateau, P., 2007, Design of Reactors and Heat Exchange Systems to Optimize a Fuel Cell, Comsol Conference, Grenoble.

Golebiowski, A., and Walas, T., 1973, Thermal Process in Catalytic Reforming of Methane with Water Vapor. *International Chemical Engineering*, 13: 133 – 139.

Hoang, D.L., Chan, S.H., and Ding, O.I., 2005, Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, *Chemical Engineering Journal*, 112:1–11.

Hossain, M.A., 1988, Best Conditions to Make Syngas. Hydrocarbon Process, 67: 76.

Hyman, M.H., 1968, Simulate Methane Reformer Reactions. *Hydrocarbon Process*, 47: 131. Ismagilov, Z.R., Kerzhentsev, M.A., Sazonov, V.A., Tsykoza, L.T., Shikina, N.V., Kuznetsov, V.V., Ushakov, V.A., Mishanin, S.V., Kozhukhar, N.G., Russo, G., and Deutschmann, O., 2003, Study of catalysts for catalytic burners for fuell cell power plant reformers, *Korean Journal of*

Chemical Engineering, 20(3):461–467. **İbrahimoğlu, B.**, 2008, Hidrojenli Enerji Üreteçleri, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 195s. **Jahn, H.J., and Schroer, W.**, 2005, Dynamic simulation model of a steam reformer for a residential fuel cell power plant, *Journal of Power Souces*, 150:101–109.

James, L., and Dicks, A., 2003, Fuel Cell Sytems Explained, John Wiley and Sons, Canada, 257p. Kirillov, V.A., Fadeev, S.I., Kuzin, N.A., and Shigarov, A.B., 2007, Modeling of a heat-coupled catalytic reactor with co-current oxidation and conversion flows, *Chemical Engineering Journal*, 134:131–137.

Liu, S., and Masliyah, J.H., 1999, Non-lineer flows in porous media, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 86: 229–252.

Mei, H., Li, C., Ji, S., and Liu, H., 2007, Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling, *Chemical Engineering Science*, 62:4294–4303.

Pedernera, M.N., Pina, J., Borio, D.O., and Bucala, V., 2003, Use of a Heterogeneous Two Dimensional Model to Improve The Primary Steam Reformer Performance. *Chemical Engineering Science*, 94: 29 – 40.

Plehiers, P.M., and Froment, G.F., 1989, Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Steam Reforming Furnace. *Chemical Engineering Technology*, 12: 20.

Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J.P., 2007, The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, Singapore, 768p.

Ridler, D.E., and Twigg, M.V., 1989, Steam Reforming. *Catalyst Handbook*, Editor; Twigg, M.V., Wolfe, London.

Rostrup-Nielsen, J.R., 1984, Catalytic Steam Reforming. *Catalysis – Science and Technology*. Editors; Anderson, A.R. And Boudart, M.Springer, Berlin, Vol. 5.

Ryu, J.H., Lee, K.W., La, H., Kim, H.J., Yang, J.I., and Jung, H., 2007, Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming, *Journal of Power Souces*, 171:499–505.

Seo, Y.S., Seo, D.J., Seo, Y.T., and Yoon, W.L., 2006, Investigation of the characteristics of a compact steam reformer integrated with a water-gas shift reactor, *Journal of Power Souces*, 161:1208–1216.

Siddle, A., Pointon, K.D., Judd, R.W., and Jones, S.L., 2003, Fuel Processing for Fuel Cells – A Status Review and Assessment of Prospects, Advantica Ltd., 124p.

Singh, C.P.P., and Saraf, D.N., 1979, Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Developments, 18: 30.

Soliman, M.A., Elnashaie, S.S.E.H., Al-Ubaid, A.S., and Adris, A.M., 1988, Simulation of Steam Reformers for Methane. *Chemical Engineering Science*, 43: 1801.

Trimm, D.L., 1997, Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reactions. *Catalyst Today*, 37: 233.

Yu, Y.H., and Sosna, M.H., 2001, Modeling for industrial heat exchanger type steam reformer. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 18(1):127–132.

Wagner, E.S., and Froment, G.F., 1992, Steam Reforming Analyzed. *Hydrocarbon Process*, 71: 69. Xu, J., and Froment, G.F., 1989, Methane Steam Reforming, *A.I. Ch. E. Journal*, 35:88–103. Zamaniyan, A., Zoghi, A.T., and Ebrahimi, H., 2007, Software development for design and simulation of terraced wall and top fired primary steam reformers, *Computers and Chemical Engineering*, 14p (in press).

Zanfir, M., and Gavriilidis, A., 2003, Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor, *Chemical Engineering Science*, 58:3947–3960.

Zhang, S.W., and Yu, Y.G., 1995, Simulation, Analysis and Optimization of a Steam Reforming Process for a Large Scale Ammonia Plant. *China Journal of Chemical Engineering*, 3: 223.

Zhang, Q., Nakaya, M., Ootani, T., Takahashi, H., Sakurai, M., and Kameyama, H., 2007, Simulation and experimental analysis on the development of a co-axial cylindrical methane steam

reformer using an electrically heated alumite catalyst, International Journal of Hydrogen Energy, 32:3870-3879.

SEMBOLLER 5.

 ρ ; gaz yoğunluğu (kg/m³) η ; viskozite (Pa.s) κ ; gözenekli yapının geçirgenliği (m²) P_{vd} ; gözenekli katalist yapıdaki basınç (Pa) m_c ; katalist yükü (kg_{cat}/m³) η_i ; buhar dönüşüm reaksiyonları etkinik oranları (-) u; hız (m/s) *P* ; kanal içindeki basınç (Pa) w_i ; i bileşeninin kütle oranı x_i ; j bileşeninin molar oranı D_{ij} ; çoklu bileşenli karışımdaki Fick geçirgenliğinin ij. bileşeni (m²/s) D_i^{T} ; genelleştirilmiş ısıl difüzyon katsayısı (kg/ms) T; sıcaklık (K) R_i ; reaksiyon hızı (kg/m³s)

 h_k ; ısıtıcı kanalın ısı taşınım katsayısı (W/m²K)