

## YAKIT PİLİ SİSTEMİ İÇİN KİNETİK MODELLEMeye DAYALI OTOTERMAL REAKTÖR HACMİNİN BELİRLENMESİ

**Cüneyt EZGİ\* ve M.Turhan ÇOBAN\*\***

\*Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, 35040 İzmir  
e-posta: cuneytezgi2002@yahoo.com

\*\* Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü, 35040 İzmir  
e-posta: turhan.coban@ege.edu.tr

**Özet:** Yakıt pilleri, savaş gemilerinde elektrik gücü üretimi için büyük potansiyel sağlar. Günümüzde savaş gemileri, NATO F-76 dizel yakıtı kullanmaktadır. Ototermal yakıt dönüştürücü, yakıt dönüşüm sisteminin çekirdeğidir. Bu çalışmada, NATO F-76 dizel yakıtlı yakıt pili sistemindeki ototermal yakıt dönüştürücünün kimyasal kinetik modellemeye dayalı hacmi belirlenmeye çalışılmıştır. Termodinamik hesaplamalar, ticari bir hesaplama aracı olan COMSOL Reaction Engineering paket programı ile yapılmıştır. Model yakıt olarak  $C_{14}H_{30}$  (Tetradecane) seçilmiştir. Tetradecane, ağır hidrokarbonlu sıvı olmasından dolayı NATO F-76 dizel yakıtı yerine kullanılabilir bir seçimdir.

**Anahtar Kelimeler:** Ototermal yakıt dönüşümü, NATO F-76, Yakıt pili, Kinetik modelleme, Reaktör boyutlandırma

## DETERMINATION OF AUTOTHERMAL REFORMER VOLUME BASED ON KINETIC MODELING FOR FUEL CELL SYSTEM

**Abstract:** Fuel cells provide great potential for electric power generation on-board surface ships. Today naval ships use F-76 marine diesel fuel. Autothermal reformer (ATR) is the core of the fuel processing system. In this study, ATR in NATO F-76 diesel fuelled solid oxide fuel cell system was optimized based on chemical kinetic modeling. Our analysis determined reactor or catalyst volume based on chemical kinetic modeling of NATO F-76 for naval fuel cells. The thermodynamic calculations were made with a commercial calculation tool (Comsol Reaction Engineering Lab.) using  $C_{14}H_{30}$  as model fuel and an enhanced set of considered species and thermodynamic data. Tetradecane is a good choice to be used as a surrogate for in NATO F-76 diesel for the development of fuel processing systems since it is a heavy hydrocarbon liquid.

**Keywords:** Autothermal reforming, NATO F-76, Fuel cell, Kinetic Modeling, Reactor Sizing

### SEMBOLLER

$A_1$	Frekans faktörü [ $\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-2}$ ]
$E_1$	Aktivasyon enerjisi [ $\text{kJ.mol}^{-1}$ ]
$F_i$	Maddenin debisi [ $\text{mol.s}^{-1}$ ]
$\Delta H$	Standart entalpi değişimi [ $\text{kJ.mol}^{-1}$ ]
$k_i$	Hız sabiti [ $\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-2}$ ]
$R$	Gaz sabiti [ $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]
$R_i$	Maddenin hız ifadesi [ $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ]
$\Delta S$	Standart entropi değişimi [ $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]
$T$	Sıcaklık [K]
$V$	Reaktör hacmi [ $\text{m}^3$ ]
$v$	Hacimsel debi [ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ]

## 1. Giriş

Dizel yakıtların yüksek enerji yoğunluğu ile birlikte taşıma ve depolama kolaylıklarının olması bu yakıtın hidrojen zengin gaz dönüşümü için araştırma yapmayı zorunlu kılmıştır. Örneğin, dizel yakıttan dönüştürülen gaz, katı oksitli yakıt pillerinde bir yakıt olarak kullanılabilir. Katı oksitli yakıt pilleri ise elektriksel güç üretir. Çeşitli tip yakıt pilleri içerisinde katı oksitli yakıt pillerinin verimi en yüksektir. Bu şekilde sağlanan güç, yakıt tüketimini ve emisyonları düşürerek, daha uzun motor ömrü sağlamaktadır. Dizel yakıtın hidrojen zengin gaz dönüşümü 3 farklı proses ile gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar, buharlı yakıt dönüşümü, kısmi oksidasyon ve ototermal yakıt dönüşümüdür.

Dizel yakıtın dönüşümü ve prosesin kinetik modellemesi zordur. Çünkü dizel yakıtın içerisinde yaklaşık 400 tür hidrokarbon, 20 organik kükürt bileşiği ve katkılar yer almaktadır. Dizel yakıtın kinetik modellemesi ile yapılan çok az çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar referans yakıtlar baz alınarak gerçekleştirilmektedir.

Dorazio ve arkadaşları, tetradecane dönüşümü üzerine gaz fazında mekanistik bir çalışma önermişlerdir [1]. Rojesh ve arkadaşları, Dorazio'nun önerdikleri mekanizmanın prosesin birkaç davranışını nitelik olarak yakaladığını, ancak deneysel veriyi nicelik olarak yakalayamadıklarını bildirmiş olup yaptıkları çalışmalarda prosesin deneysel davranışını ve çıkış kompozisyonunu % 25 hata ile yakalayabildiklerini açıklamışlardır [2].

Katı oksitli yakıt pili sisteminde yer alan ototermal yakıt dönüştürücü (ATR), yakıt dönüşüm sisteminin çekirdeğini oluşturur ve boyutlandırması zordur. Tasarım denklemlerinin en önemli uygulamalarından birisi reaktör hacminin belirlenmesidir. Verilen bir reaksiyon kinetiği bilgisi ile reaktör ve/veya katalizör hacimlerini hesaplamak için arzu edilen molar akış debileri kullanılabilir.

Bu çalışmada NATO F-76 dizel yakıtlı katı oksitli yakıt pili sisteminde kullanılan ototermal reaktörün kimyasal kinetik modellemeye dayalı optimizasyonu yapılmıştır. Ototermal dönüşüm, kısmi oksidasyon ile buharlı yakıt dönüşümünün bir oksidasyonudur. Ototermal reaktöre giren dizel yakıt, su buharı ve oksijen karışımı hidrojen zengin gaz olarak reaktörü terk etmektedir.

Analizimiz, savaş gemileri için kullanılan dizel yakıtın kimyasal kinetik modellemesine dayalı olarak reaktör veya katalizör hacmini belirlemiştir. Modelde, dolgulu yataklı reaktör (PBR) ve heterojen katalizör kullanılmıştır.

Heterojen katalizör katı fazda olup, tepkime gazlarından farklılık gösterir. Katalizörler genel olarak her reaksiyon için özeldirler. Bir reaksiyon için reaksiyonu çok iyi katalizleyen bir katalizör, benzer reaktantları içeren bir başka reaksiyon için iyi bir katalizör olmayabilir. Katalizörler reaksiyonun etkinleşme enerjisini düşürerek reaksiyonun dengeye daha kısa sürede ulaşmasını sağlayan ve reaktanta göre çok az miktarda kullanılan maddelerdir. Model olarak platin katalizör seçilmiştir.

120 kW elektrik gücü üretimi için katı oksitli yakıt pili sisteminde ihtiyaç duyulan ototermal reaktörün optimum hacmi belirlenmiştir. Giriş ve ürün konsantrasyonları için model tarafından üretilen konsantrasyon profili, sabit sıcaklık ve dolgulu yataklı reaktör hacimleri için gösterilmiştir.

## 2. Nato F-76 Dizel Yakıt

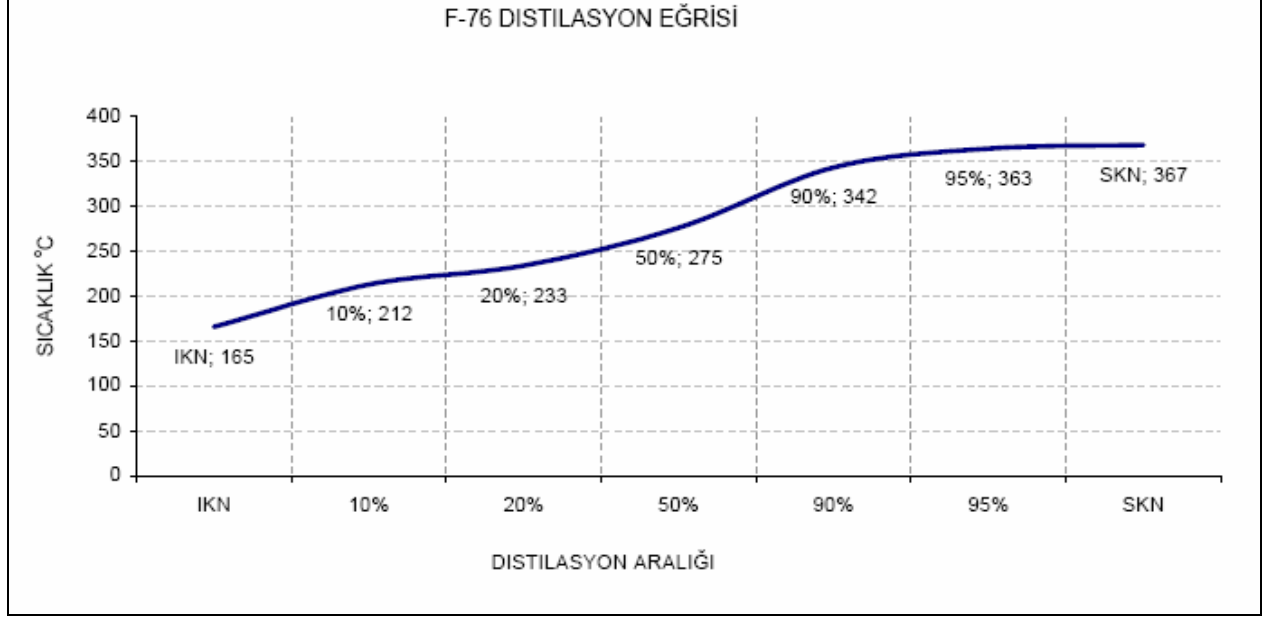
Yakıt pili tabanlı yardımcı güç üniteleri, konvansiyonel dizel elektrojen gruplarına bir alternatif olarak umut vaat etmektedir. Hidrojen, yakıt pilleri için ideal bir yakıttır. Ancak doğada bileşikler halinde bulunmaktadır. Hidrojen üretiminin 2 yolu vardır. Birincisi, suyun elektrolizi, ikincisi ise fosil yakıtların dönüşümüdür. Yüksek enerji veriminden dolayı yakıt dönüşümü tercih edilmektedir [3].

Nato ülkelerinin savaş gemilerinde F-76 dizel yakıtı kullanılmaktadır. F-76 Deniz dizel yakıtı, deniz araçlarının dizel motorlarında kullanılan ve setan indeksi, alevlenme noktası, akma noktası, viskozitesi, külü, karbonu ve kükürdü ayarlanmış damıtılmış bir petrol ürünüdür. F-76 deniz dizel yakıtının teknik özellikleri Tablo-1'de gösterilmiştir [4].

Tablo-1

Molekül formülü	$C_{14,8}H_{26,9}$
Moleküler ağırlık	205 kg/kmol
H/C oranı (molar)	1,82
Hidrojen içeriği	%12,5 (min.)
Alt ısıl değer	42.700 kJ/kg

F-76 dizel yakıtı çok yüksek hacimsel hidrojen yoğunluğuna sahiptir (min.12.5% H<sub>2</sub>). 2008 yılı öncesinde % 1 olan kükürt oranı, 2008 sonrasında % 0,5'e düşürülmüştür [5,6]. Su üstü savaş gemilerinde yakıt pili kaynağı olarak kullanılmak üzere hidrojen zengin gazla dönüştürülecek bir yakıt dönüştürücüye ihtiyaç duyulmaktadır. F-76 dizel yakıtı bir petrol ürünü olduğundan sabit bir karışım formülü mevcut değildir, orijinal petrolün yapısına göre değişim gösterir. Tipik bir F-76 distilasyon eğrisi Şekil-1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. F-76 distilasyon eğrisi

### 3. Referans Yakıt ve Kinetik Model

Tetradecane, ağır hidrokarbonu, mol ağırlığı, alt ısı değeri ve ortalama kaynama noktasının F-76 dizel yakıtına yakın olması nedeniyle NATO F-76 deniz tipi dizel yakıtına referans yakıt olarak seçilmiştir. Dizel ve referans yakıtların özelliği Tablo 2'de verilmiştir.

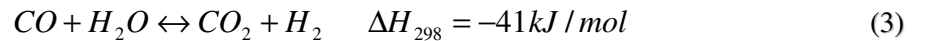
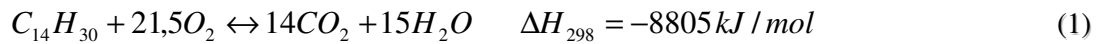
Tablo 2. Yakıt özellikleri [5]

Yakıt	Molekül Formülü	Moleküler Ağırlık (kg/kmol)	Alt ısı değeri (kJ/kg)	Kaynama noktası
NATO F-76 Dizel	C <sub>14,8</sub> H <sub>26,9</sub> (ortalama)	205	42.700	İKN=165 °C SKN=367 °C
Tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198,39	44.024	253,55 °C

İKN: İlk kaynama noktası

SKN: Son kaynama noktası

Yakıt dönüşümü, yüzey reaksiyonlarını ve binlerce gaz fazını içeren karmaşık bir reaksiyon mekanizmasına sahiptir. Özellikle ağır hidrokarbon içeren gazlar için çok iyi anlaşılabilir değildir. Tetradecanın ototermal yakıt dönüşümünün kinetik modellenmesi için kullanılan aşağıda belirtilen ana reaksiyonlar kullanılmıştır [2].



### 3.1 Tetradecane toplam oksidasyonu için kinetik hız

Parmar ve arkadaşlarının toplam oksidasyon için önerdikleri hız ifadesi [2],

$$r_1 = k_1 \cdot P_{C_{14}H_{30}} \cdot P_{O_2} \quad (4)$$

ile verilmektedir. Burada hız sabiti;

$$k_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot T\right) \quad (5)$$

### 3.2 Tetradecane buharlı yakıt dönüşümü ve su-gaz dönüşüm reaksiyonu için kinetik hız

Parmar ve arkadaşlarının [2],

Buharlı yakıt dönüşümü için önerdikleri hız ifadesi,

$$r_2 = k_2 \cdot \frac{P_{C_{14}H_{30}}}{\sqrt{P_{H_2}}} / DEN_1^2 \quad (6)$$

Su-gaz dönüşüm reaksiyonu için önerdikleri hız ifadesi,

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left( P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{eq}} \right) / DEN_1^2 \quad (7)$$

ile verilmektedir. Burada;

$$DEN_1 = 1 + a \cdot \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}}{P_{H_2O}} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}} \quad (8)$$

$K_{eq}$ , su-gaz dönüşüm (WGS) reaksiyonu için denge sabitidir.

$$\ln(K_{eq}) = \frac{4306,6}{T} - 3,93 \quad (9)$$

$$K_i = \exp(\Delta S_i^o / R) \exp(-\Delta H_i^o / RT) \quad (10)$$

Bileşen basınçları, gazların konsantrasyonuna ( $\text{mol/m}^3$ ) bağlı olarak yazılabilir.

$$P_i = C_i \cdot R \cdot T \quad (11)$$

Dizel yakıt,  $C_{14}H_{30}$ 'un yüzde dönüşüm oranı, X,

$$X = \frac{F_0 - C_{14}H_{30} - F - C_{14}H_{30}}{F_0 - C_{14}H_{30}} \cdot 100 \quad (12)$$

ile verilmektedir.

### 3.3 Parametreler

Kinetik model için tahmin edilen parametreler, Tablo 2’de verilmiştir [2].

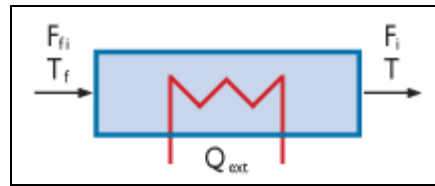
**Tablo 2. Parametreler**

Parametre	Birimler	Değer
$k_1$	$A_1$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .atm <sup>-2</sup> )	100
	$E_1$ (J/mol)	47.280
$k_2$	$A_2$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .atm <sup>-1/2</sup> )	560
	$E_2$ (J/mol)	102.660
$k_3$	$A_3$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> )	273
	$E_3$ (J/mol)	141.140
$\Delta S^0_{H_2O}$	J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	11
$\Delta H^0_{H_2O}$	J.mol <sup>-1</sup>	63.620
$\Delta S^0_{CO}$	J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-151
$\Delta H^0_{CO}$	J.mol <sup>-1</sup>	-90.010
$\Delta S^0_{H_2}$	J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	-125
$\Delta H^0_{H_2}$	J.mol <sup>-1</sup>	-80.170
a		0,56

### 4. Dolgulu Yatak Reaktör ve Katalizör

Dolgulu yatak reaktörler, katalizör parçacıkları ile doldurulmuş borulu reaktörlerdir. Endüstride en çok kullanılan reaktör tipidir. Silindir şeklinde bir borudan ibarettir (Şekil 2). Boru tipi reaktörde; maddelerin konsantrasyonları ve sıcaklığı, konumla değişmektedir. Katalitik yakıt dönüşüm prosesinde kullanılan reaktörler, 2 ana tipte kategorilendirilmektedir. Birincisi dolgulu yatak reaktörler, ikincisi ise monolith reaktörlerdir. Dolgulu yatak reaktörleri pellet veya granül formatındaki katalizörler ile doldurulmuştur. Monolith reaktörler ise katı duvarlarla ayrılmış birçok paralel akış kanallarına sahiptir.

Kinetik modelde parametrelerin tespiti için, NETL (US-DOE) tarafından sağlanan deneysel veri kullanılmıştır. Çalışmada, tetradecane, dizel yakıt için referans yakıt olarak kullanılmış ve deneyler, sabit yataklı reaktör sisteminde uygulanmıştır. Reaktör, sürekli olarak kararlı halde çalıştırılmış ve bu testlerde 0,9 g Pt/alumina katalizör kullanılmıştır. Sıcaklık, 750 °C ve 900 °C arasında değişmiştir.



Şekil 2. Dolgulu Yatak Reaktör

Kütle sel denge,

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (13)$$

Burada,

$$c_i = \frac{F_i}{v} \quad (14)$$

Burada, v, hacimsel akış debisidir (m<sup>3</sup>/s). İdeal gazlar için,

$$v = \frac{R_g \cdot T}{P} \sum_i F_i \quad (15)$$

$$c_i = \frac{P}{R_g \cdot T} \cdot \frac{F_i}{\sum_i F_i} \quad (16)$$

Basınç düşümü ihmal edildiğinde enerji dengesi,

$$\sum_i F_i \cdot C_{p,i} \cdot \frac{dT}{dV} = w_s + Q + Q_{ext} \quad (17)$$

$$Q = -\sum_j H_j \cdot r_j \quad (18)$$

## 5. Katı Oksitli Yakıt Pili Sistemi

Savaş gemilerinde temel olarak dizel gurupları ve gaz türbini sistemleri enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bugünün konvansiyonel teknolojisi, gemilerde mevcut ana ve yardımcı makinalarda minimum emisyonlara ulaşmıştır. Gemilerden kaynaklanan toplam hava emisyonlarını düşürmek için yeni ve enerji verimi yüksek olan çözümlere ihtiyaç vardır.

Ezgi, suüstü savaş gemisinde 120 kW güç üreten dizel yakıtlı katı oksitli yakıt pili sistemi tasarlamış ve termodinamik analizini yapmıştır. 120 kW güç sağlayan genel sistem özellikleri Tablo 3'de, ATR giriş gaz kompozisyonu Tablo-4'de verilmiştir. NATO F-76 dizel yakıtlı katı oksitli yakıt pili sisteminin toplam verimi % 55,28 olup, 120 kW elektrik güç üretimi için toplam yakıt sarfiyatı toplam 30 kg/saat hesaplanmıştır [7].

**Tablo 3 Genel sistem özellikleri [7]**

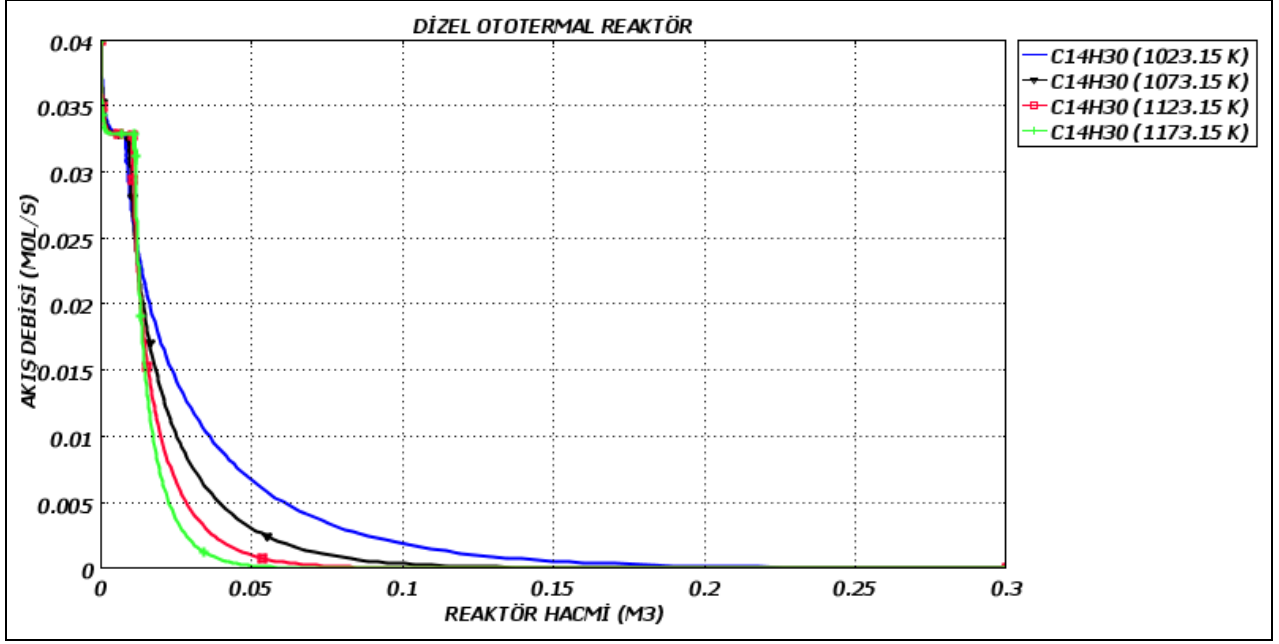
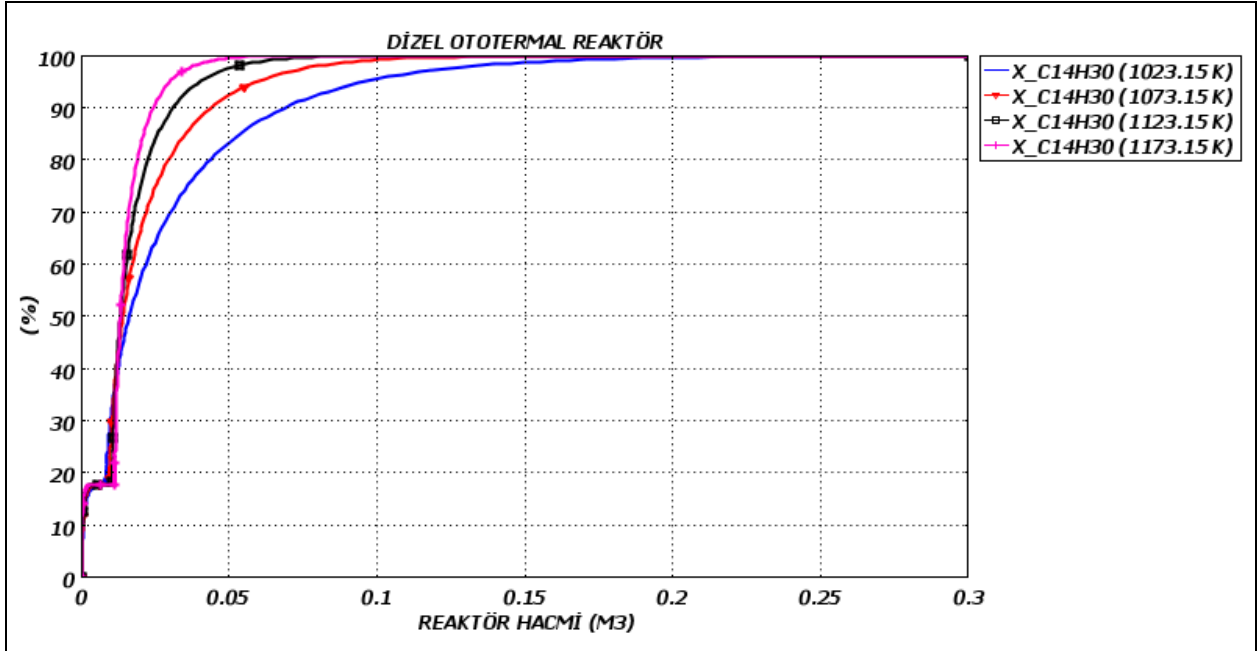
Yakıt pili tipi	SOFC
Net güç	120 kW
Yakıt tipi	NATO F-76
Yakıt dönüştürücü tipi	ATR
Buhar/karbon	3,5
O <sub>2</sub> /C	0,3
Basınç	Atmosferik basınç
Yakıt depolama	Sıvı dizel tank

**Table 4. ATR giriş gaz kompozisyonu [7]**

Reaktant	mol/mol dizel	kg/h	m <sup>3</sup> /h	mol/h
NATO F-76	1	30	12	146
O <sub>2</sub>	3,80	17,79	45	554
H <sub>2</sub> O	45,3148	119,36	542	6615

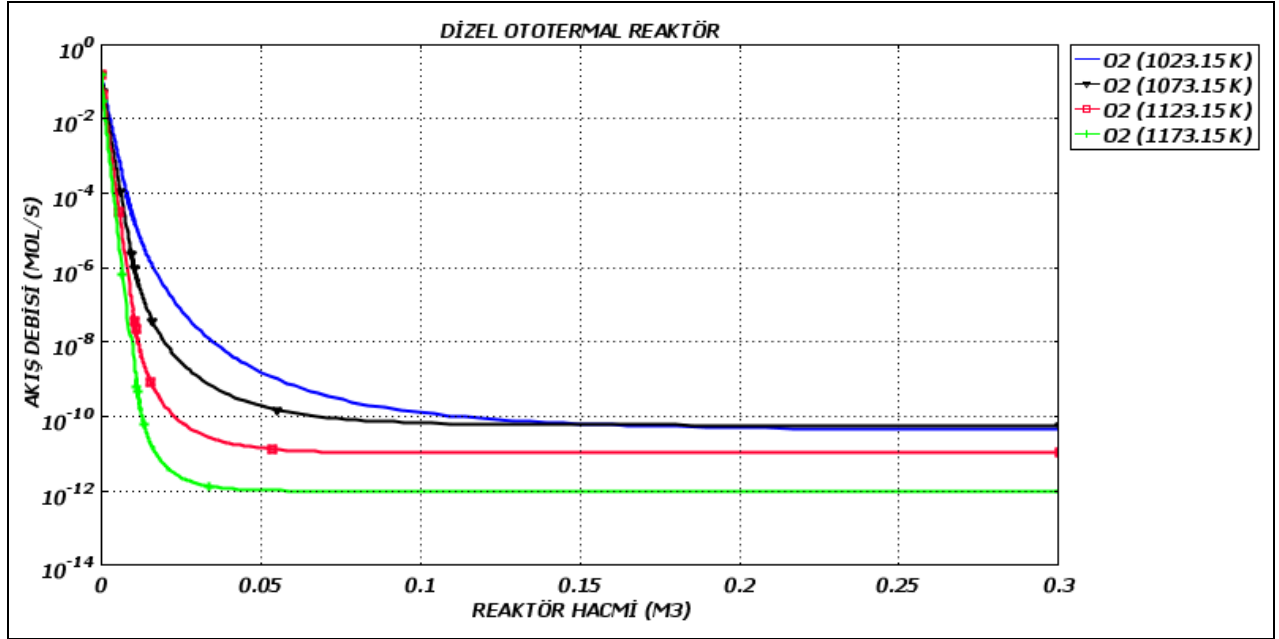
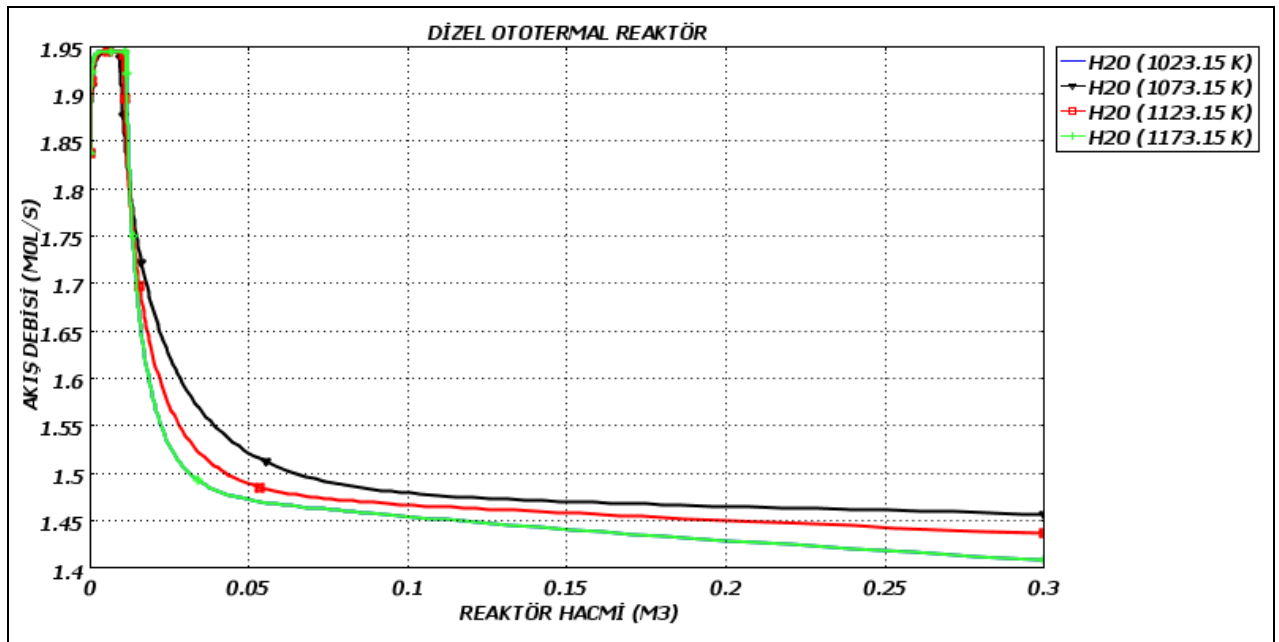
## 6. Araştırma Sonuçları

Ototermlal yakıt dönüşümü, kısmi oksidasyon ve buharlı yakıt dönüşümünün bir kombinasyonudur. Yakıt, buharla ve oksijen veya hava ile karıştırılmaktadır. Kinetik modellemeye göre; C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>'un farklı sıcaklıklarda tahmin edilen akış debileri Şekil-3'de, dönüşüm oranları Şekil-4'de gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça, reaktör hacimleri, dolayısıyla katalizör miktarları azalmaktadır. 1023,15 K'de 0,2 m<sup>3</sup>'lük (200 litre) reaktör hacmi, 1173,15 K'de 0,05 m<sup>3</sup>'e (50 litre) düşmektedir.

Şekil-3 C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>'ün akış debileriŞekil-4 C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>'ün dönüşüm yüzdesi

Tetradecane, 1023,15 K'de 0,2 m<sup>3</sup> reaktör hacminde % 100 oranında, 0,05 m<sup>3</sup> reaktör hacminde % 82 oranında dönüşmektedir (Şekil-4).

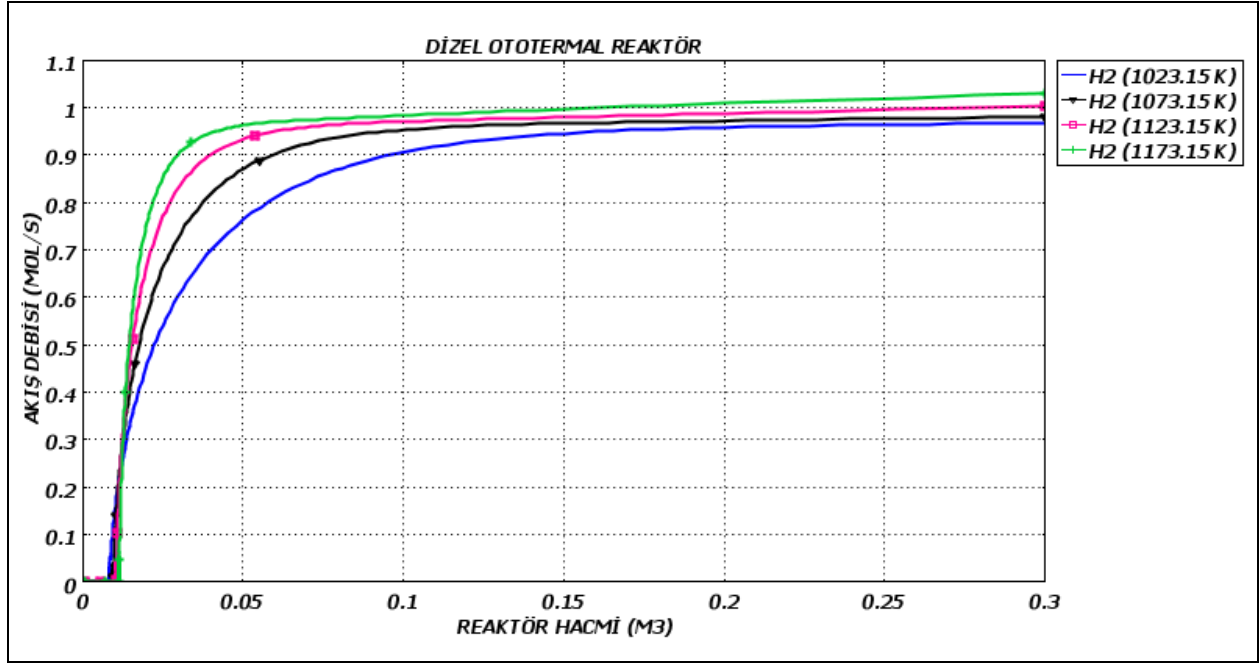
Oksijen akış debisi, reaktör hacmi arttıkça azalma eğilimi göstermekte, sonra sabit halde seyretmektedir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, ihtiyaç duyulan reaktör hacmi azalmaktadır (Şekil-5).

Şekil-5 Reaktör girişindeki O<sub>2</sub> debileriŞekil-6 Reaktör girişindeki H<sub>2</sub>O debileri

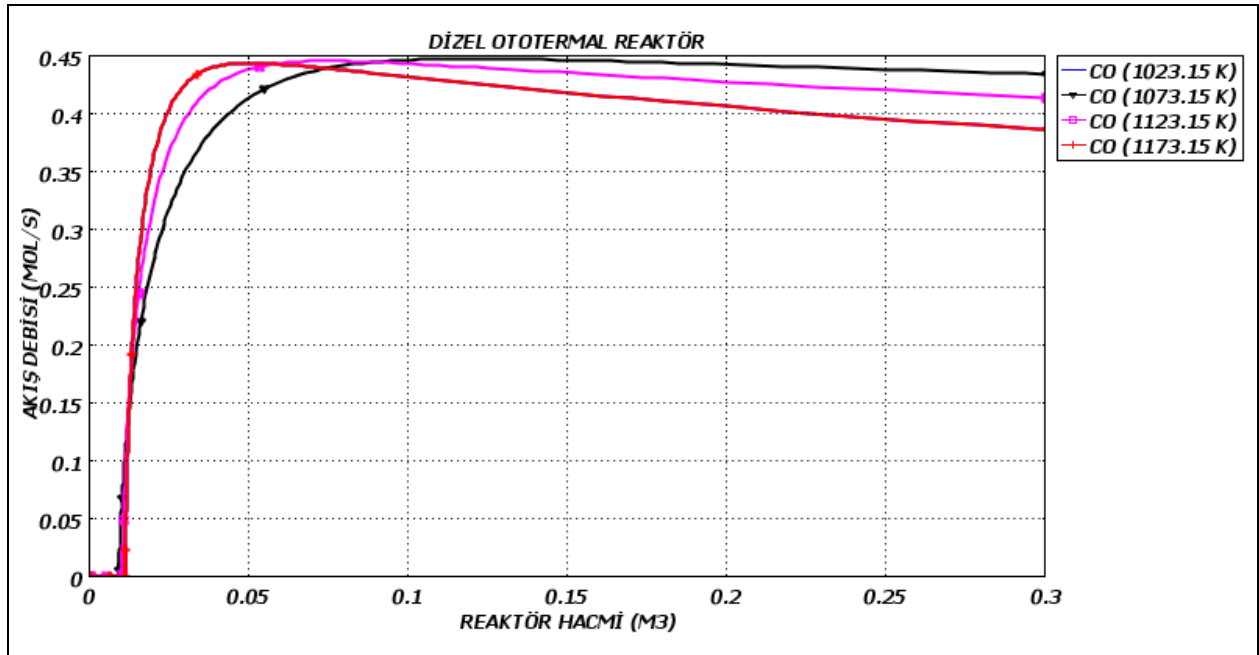
Buhar akış debisi, önce bir miktar artmakta, sonra azalmaktadır. Sıcaklık arttıkça, ihtiyaç duyulan reaktör hacmi azalmaktadır (Şekil-6).

Hidrojen akış debisi, sıcaklık arttıkça artmaktadır. Sonra asimptotik eğri halinde seyretmektedir (Şekil-7).

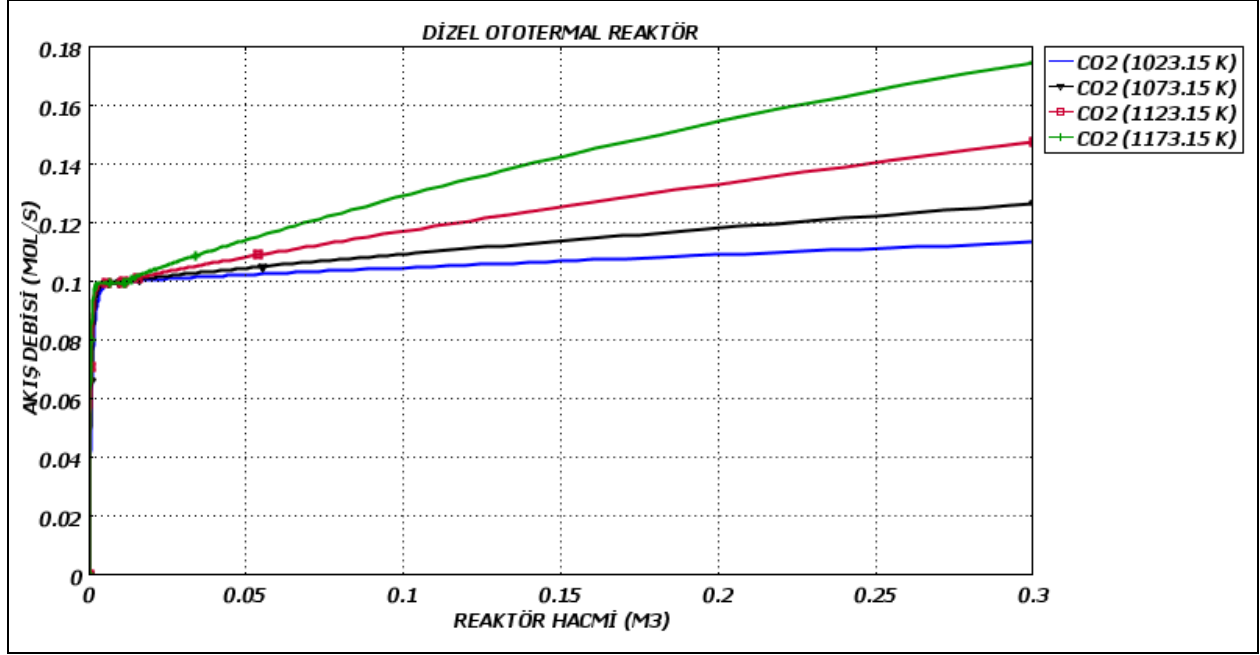


Şekil-7 Reaktör çıkışındaki H<sub>2</sub> debileri

Reaktör çıkışındaki CO ve CO<sub>2</sub> gazlarının molar akış debileri (mol/s), sırasıyla Şekil-8 ve Şekil-9'da verilmiştir.



Şekil-8 Reaktör çıkışındaki CO debileri

Şekil-9 Reaktör çıkışındaki CO<sub>2</sub> akış debileri

## 7. Tartışma ve Sonuçlar

Nato F-76 dizel yakıtın ototermal yakıt dönüşümünü tanımlayan kinetik bir model esas alınarak ototermal reaktörün hacmi hesaplanmıştır. Nato F-76 dizel yakıtı referans yakıt olarak tetradecane seçilmiştir. Termodinamik hesaplamalar, ticari bir hesaplama aracı olan COMSOL Reaction Engineering paket programı ile yapılmıştır.

Katı oksitli yakıt pili sisteminde ototermal reaktörün hacmi, sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Burada hesaplanan hacimler, kinetik modellemedeki hata oranı kadar değişecektir. Daha doğru ve hassas sonuçlar için, dizel yakıtın deneysel çıkış kompozisyonuna yakın sonuçlar verecek yeni kinetik modellere ihtiyaç duyulmaktadır.

Çalışmalar temel olarak Nato F-76 dizel yakıtın yakıt pillerinde kullanılmak üzere hidrojen zengin bir gaza dönüştürülebileceğini ortaya koymaktadır. Gelecek yıllarda yapılacak iyileştirmeler bu teknolojinin ticarileşmesine ve elektrik üretimi için su üstü gemilerde kullanımına izin verecektir.

## KAYNAKLAR

- [1] Dorazio L, Castaldi M., Autothermal reforming of tetradecane (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>): A mechanistic approach, Catalysis Today 136 (2008) 273–280
- [2] Parmar R. D., Kundu A., Thurgood C., Peppley B. A. and Karan K., 2010, Kinetic studies of the autothermal reforming of tetradecane over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fixed-bed reactor, Fuel 89, 1212-1220.
- [3] A. Cutillo, S. Specchia, M. Antonini, G. Saracco, V. Specchia, Diesel fuel processor for PEM fuel cells: Two possible alternatives (ATR versus SR), Journal of Power Sources 154 (2006) 379–385
- [4] Steinfeld G, Sanderson R, Ghezel-Ayagh H, Abens S, Cervi MC. Distillate fuel processing for marine fuel cell applications. AICHE spring 2000 meeting, 5–9 March 2000, Atlanta, GA, USA.
- [5] MIL-DTL-16884L, Detail Specification Fuel, Naval Distillate, 23 October 2006,
- [6] NATO Standardization Agreement (STANAG) Stanag No:1385 (Edition 3), Guide Specifications (Minimum Quality Standards) For Naval Distillate Fuels, 20 April 2006
- [7] Çoban, M., TURHAN, Ezgi, Cuneyt, Design And Thermodynamic Analysis Of SOFC System Versus Diesel Engine As Auxiliary Power Onboard Surface Warship (In Turkish), IV. Ege Energy Symposium, Izmir, (2008) 491-501