



Makale / Research Paper

Hidrojen Üretimi için Üç Adımlı Cu-Cl Termokimyasal Sistemin Enerji ve Ekserji Analizi

Vahit ÇORUMLU^{a,*}, Murat ÖZTÜRK^b

^aSüleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, 32260 Isparta//TÜRKİYE

^bIsparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Mekatronik Mühendisliği Bölümü, 32260 Isparta//TÜRKİYE

vahit.corumlu@cbu.edu.tr, muratozturk@isparta.edu.tr

Received/Geliş: 02.07.2019

Accepted/Kabul: 14.10.2019

Öz: Termokimyasal çevrim sistemleri yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen ısı ve elektrik enerjisini kullanarak sera gazları salınımı olmadan hidrojen üretimi yaparlar. Sunulan çalışmada tasarlanan yüksek sıcaklık Cu-Cl termokimyasal çevrim sisteminin enerji ve ekserji analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler farklı referans sıcaklık değerleri ve değişen reaksiyon sıcaklıklarına göre incelenerek parametrik çalışmalar oluşturulmuştur. Çevrimin her bir adımı için ekserji hızları, ekserji yıkımları ve tüm çevrimin ekserji verimi araştırılmıştır. 25 °C referans çevre sıcaklığında Cu-Cl termokimyasal çevrimin enerji ve ekserji verimleri sırasıyla 55.41% ve 66.09% bulunmuştur. Ayrıca incelenen sistemdeki en büyük ekserji yıkımı hidrojen üretim adımıyla gerçekleşmiştir.

Anahtar kelimeler: Cu-Cl; hidrojen; ekserji; verim

Energy and Exergy Analysis of Three-Step Cu-Cl Thermochemical System for Hydrogen Production

Abstract: Thermochemical cycle systems produce hydrogen without the release of greenhouse gases using heat and electrical energy from renewable energy sources. In this study, the energy and exergy analyses of designed high-temperature Cu-Cl thermochemical conversion system are performed. Parametric studies are carried out by examining the analyses according to different reference temperature values and reaction temperatures. The exergy rates and exergy destruction rates for each step of cycle, and also the exergy efficiency of system are investigated. The energy and exergy efficiencies of Cu-Cl thermochemical cycle at a reference ambient temperature of 25 °C are found as 55.41% and 66.09%, respectively. In addition, the maximum exergy destruction in the investigated system occurred in the hydrogen production step.

Keywords: Cu-Cl; hydrogen; exergy; efficiency

1. Giriş

Enerji kaynaklarının doğru kullanımı geçmişte olduğu gibi günümüzde de sıcak bir tartışmadır. Hangi enerji kaynağının kullanılması gerektiğini ve nedenini seçmek çok önemlidir. Bir bölgenin gerekli enerji ihtiyacı karşılanırken kullanılan enerji kaynağının bölgeye verdiği çevresel zararlar, üzerinde çalışılan sistem bölgede bulunuyorsa kaç yıllık enerji ihtiyacını karşılayacağı ya da dışarıdan temin ediliyorsa maliyetinin ne olacağı gibi konularda ciddi araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca bölgede önemli miktarda yenilenebilir enerji kaynağı varsa bunların yerine fosil enerji kaynaklarının tercih edilmesi ciddi boyutta çevresel, ekonomik zararları ve dışa bağımlılığı artıracak kaçınılmaz bir gerçektir. Farklı enerji kaynaklarının tercihini yaparken temiz, maliyet, istikrar, verimlilik ve çevresel etkiler gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Dünyadaki birçok

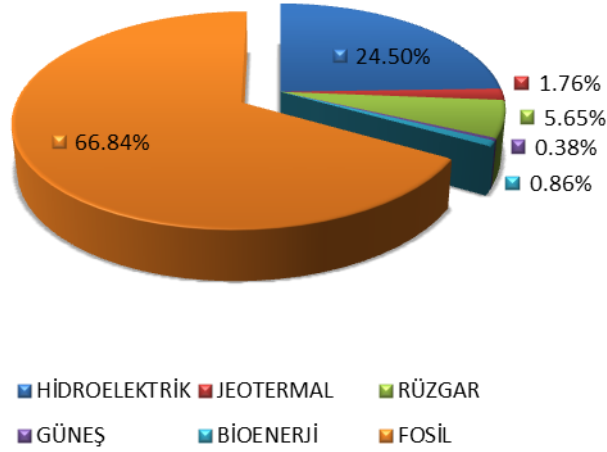
Bu makaleye atıf yapmak için

Çorumlu, V., Öztürk, M., "Hidrojen Üretimi için Üç Adımlı Cu-Cl Termokimyasal Sistemin Enerji ve Ekserji Analizi" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7 (1); 79-92.

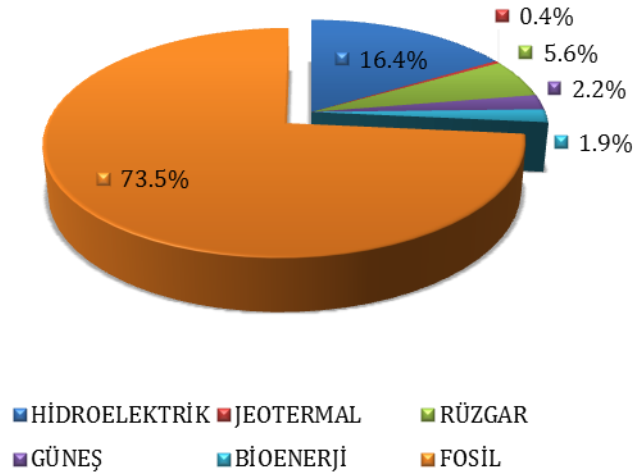
How to cite this article

Çorumlu, V., Öztürk, M., "Energy and Exergy Analysis of Three-Step Cu-Cl Thermochemical System for Hydrogen Production" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7 (1); 79-92.

endüstrinin hala elektrik üretimi için fosil yakıtlara bağımlı olduğu acı bir gerçektir [1]. Şekil 1’de 2016 yılı Türkiye ve Şekil 2’de 2017 yılı dünya için toplam elektrik enerjisi üretiminde fosil ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payı gösterilmiştir [2,3]. Ülkemizde ve dünyada sırasıyla fosil yakıtlardan elde edilen elektrik üretim payı %66,84 ve %73,5’tir. Şüphesiz, bu yakıtlar güç üretim kalitesi açısından çok etkilidir, ancak uzun vadede avantajlı değildirler. Fosil yakıtların bir gün tükeneceği gerçeğinden dolayı endüstriler mümkün olan en kısa zamanda yenilenebilir kaynaklara yönelmek zorundadırlar. Dahası, bu fosil yakıtlar çevresel denge açısından büyük bir tehdit oluşturmakta ve birçok ekolojik tehlikenin temel sebeplerini barındırmaktadırlar.



Şekil 1. 2016 yılı Türkiye elektrik üretiminde enerji kaynaklarının dağılımı [2]



Şekil 2. 2017 yılı Dünya elektrik üretiminde enerji kaynaklarının dağılımı [3]

Yenilenebilir enerjinin güvenilir ve bitmeyen bir kaynak olmasıyla birlikte bu kaynağın kullanımı için kurulum maliyetleri oldukça yüksektir. Yenilenebilir enerji teknolojisi ve mevcut altyapısı güçlendirildiğinde, potansiyel olarak çok daha ucuz olacaktır. Yenilenebilir enerjinin başlıca kaynakları güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, hidroelektrik ve gelgit enerjisini içerir. Kömür, doğal gaz ve petrol gibi yenilenemeyen enerji kaynakları, pahalı araştırmalar ve potansiyel olarak tehlikeli madencilik ve sondaj çalışmalarını gerektirmektedir. Enerji talebinin artmasıyla yenilenebilir olmayan bu enerji kaynakları daha pahalı hale gelecektir. Yenilenebilir enerji teknolojileri kurulum aşamasında sadece küçük karbon emisyonları ürettikleri için fosil yakıtların sebep olduğu iklim değişikliğiyle mücadelede önemli bir etkidir [4].

Güneş radyasyonu, rüzgar ve dalga enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları sürekli olmadığından dolayı bu teknolojilere dayalı olarak üretimi yapılan elektrik enerjisi zamana göre değişken olmaktadır. Üretim fazlası enerjinin depolanması ve üretim düştüğü veya tamamen durduğu anda süreklilik sağlamak için depolanmış enerjinin kullanılması önemlidir. Geleceğin enerji taşıyıcı olarak görülen hidrojen aynı zamanda karşı karşıya kaldığımız sorunlara kalıcı çözümler getireceği beklenmektedir. Evrende en fazla bulunan kimyasal element olan hidrojen, doğada diğer elementlerle bileşik halinde bulunmaktadır [5]. Buna ek olarak aşağıdaki özelliklere sahiptir.

- Sıfıra yakın emisyon değerleriyle yüksek kaliteye sahip bir enerji taşıyıcısıdır.
- Yanma işlemi sonunda ve yakıt hücrelerinde kullanımında su ve küçük miktarlarda NO_x üretir.
- Hidrojen ulaşımda, ısıtmada, güç üretiminde kullanılan diğer yakıtların yerini alabilmektedir.
- Hidrojen diğer yakıtlar içerisinde en yüksek ısıl değere sahiptir.
- Hidrojen sıvı, gaz ve bileşikler içerisinde depolanabilme imkanına sahip ve aynı zamanda elektrik enerjisine göre daha uzun süreler boyunca depolanabilmektedir.
- Enerji sektöründeki CO₂ emisyonları hidrojen kullanımıyla azalabilir.

Hidrojen genel olarak doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlardan, hidrokarbonlardan, H₂O ve H₂S gibi bileşiklerden, biyokütleden kısacası hidrojen ihtiva eden kaynaklardan çeşitli yöntemlerle elde edilir ve hidrojen üretim yöntemlerinde kullanılacak olan gerekli enerji termal, elektriksel, fotonik ve biyokimyasal enerji olarak sıralanabilir [6].

Yenilenebilir enerji kaynakları ile temiz üretim yöntemlerinin başında en dikkat çekenlerden biri termokimyasal çevrimlerdir. Genellikle termokimyasal çevrimlerde ısı kaynağı olarak yenilenebilir enerji ya da nükleer enerji kullanılmaktadır [7-13]. Bu termokimyasal çevrimlerde amaç ısı ve elektrik enerjisini çevrim sistemine arzını sağlayarak neredeyse sıfır emisyonla sahip temiz hidrojen üretimi yapabilmektir. Literatürde termokimyasal çevrimle hidrojen üretimi ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen bu termokimyasal çevrimlerin çoğu 800 °C üzerinde çalışmaktadır [14-17]. Bununla birlikte Cu-Cl termokimyasal çevrimler diğer çevrimlere göre daha düşük sıcaklıkta çalışabilmektedir [18-20].

Ayrıca bakır dünyada bol miktarda bulunan elementlerden biridir. Bu durum hidrojen üretimi için termokimyasal süreçlerde Cu-Cl çevrimlerinin kullanılmasını daha cazip kılmaktadır. Nispeten düşük sıcaklık gereksinimi ve ucuz kimyasalların kullanılması, Cu-Cl termokimyasal döngüsünü hidrojen üretimi için umut verici bir süreç haline getirmektedir. Ayrıca literatürdeki düşük sıcaklık bölgesinde çalışan termokimyasal çevrimler arasında Cu-Cl çevrimleri sıfır sera gazı emisyonu ve verimli hidrojen üretimi ile önemli bir ilgi odağı olmaktadır [21].

Termokimyasal çevrimler termodinamik açıdan değerlendirildiğinde Cu-Cl çevrimleri ve sülfür çevrimleri yüksek enerjilik ve ekserjik verimleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu iki çevrimi maliyet açısından karşılaştıracak olursak sülfür çevrimleri daha düşük maliyetlere sahip olmaktadır [22-23]. Bununla birlikte Cu-Cl çevrimlerinin daha yüksek maliyetlerinin yanında sülfür çevrimlerine göre daha yüksek miktarlarda hidrojen üretimi yapabilmemesi ve daha düşük sıcaklık bölgelerinde çalışabilmesi Cu-Cl çevrimlerini daha avantajlı kılmaktadır [22, 23].

Lewis ve diğerleri [24, 25] kimyasal ve mühendislik olarak uygulanabilir alternatif Cu-Cl çevrimlerinin değerlendirmeleriyle ilgili bir çalışma sunmuşlardır. Yaptıkları çalışmada tahmini hidrojen üretim maliyetlerini hesaplamışlardır.

Balta ve diğerleri [26] hidrojen üretimi için güneş enerjisi destekli Mg-Cl çevriminin ekserji ve enerji analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Tüm sistemin enerji ve ekserji verimliliğini sırasıyla %18,18 ve %9,15 olarak rapor edilmiştir.

Mawdsley ve diğerleri [27] düşük sıcaklık S-I termokimyasal çevriminin SO₃ ayrışma adımını araştırmışlardır. Sonuçlar, SO₃ dönüşümünün, SO₃ ayrışma aşaması sırasında oksijen çıkarıldığı sürece 590 °C'de elde edilebileceğini göstermiştir.

Orhan ve diğerleri [28], nükleer enerji destekli Cu-Cl termokimyasal çevrimin O₂ üretim adımının ekserji ve enerji analizleri üzerine çalışmışlardır. Ayrıca, reaksiyon ve referans çevre sıcaklığındaki değişimlerle O₂ üretim adımının ekserji verimliliği ve ekserji yıkımları incelenmiştir. 500 °C reaksiyon sıcaklığında ve 25 °C referans çevre sıcaklığında, O₂ üretim adımının ekserji verimliliği %96 olarak bulunmuş ve ekserji verimliliğinin artan reaksiyon sıcaklığı ve referans çevre sıcaklığıyla birlikte azaldığı vurgulanmıştır.

Naterer ve diğerleri [29] önerdikleri Cu-Cl termokimyasal çevrim adımlarının ısı gereksinimlerini Aspen-Plus simülasyonları yardımıyla araştırmışlardır. Aspen-Plus simülasyonları, Cu-Cl çevriminin termal veriminin %53'e ulaştığını göstermiştir. Bununla birlikte mühendislik ekipmanlarının çalışmasından kaynaklanan kayıplar dahil edildiğinde termal verimin %43 olduğu vurgulanmıştır.

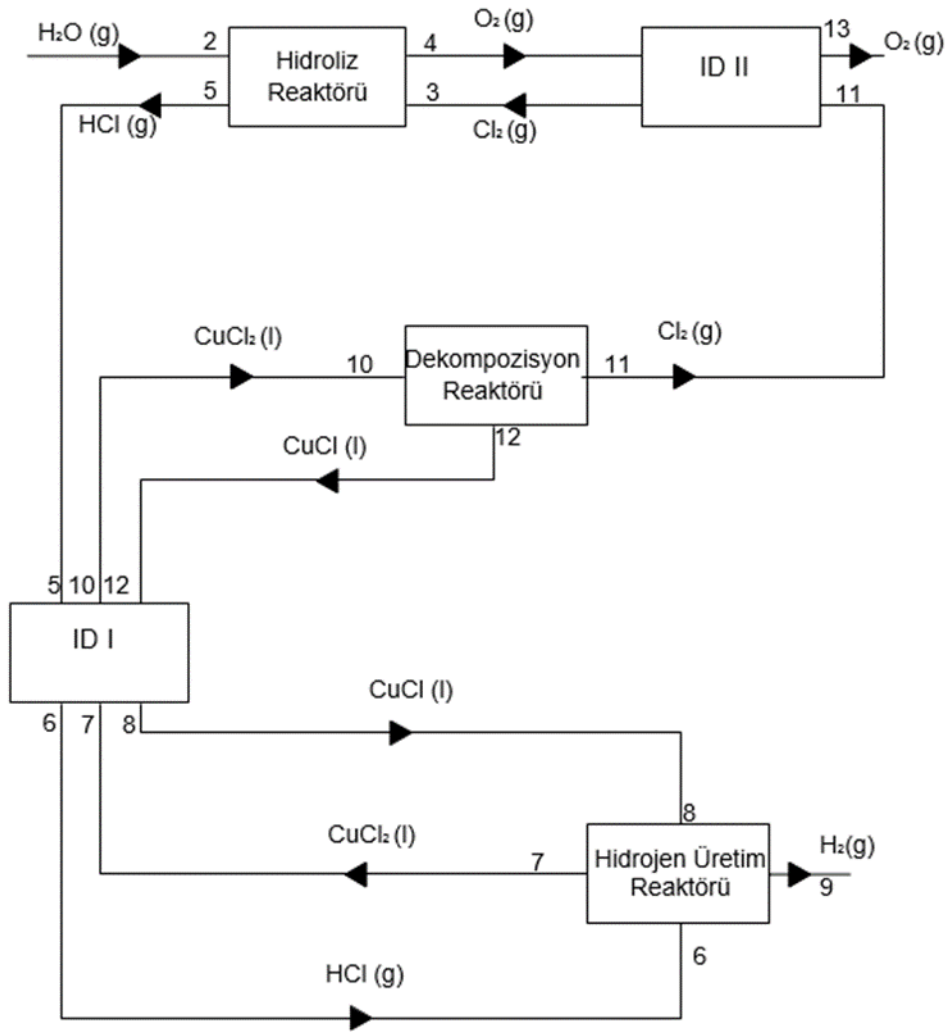
Jaber ve diğerleri [30] Cu-Cl çevriminin termal verimini artırmak için çevrim içerisindeki eriyik CuCl damlacıkları ile hava arasında meydana gelen konvektif ısı transferini incelemişlerdir. Isı transferi için karşı akım sprey akışlı bir ısı eşanjörü tasarlayarak çevrimdeki belirli noktalarda eriyik CuCl damlacıklarından ısı kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları etkili termal yönetim ile Cu-Cl çevrim veriminin arttığını bildirmişlerdir.

Bununla birlikte literatürde Cu-Cl termokimyasal çevrimlerle hidrojen üretiminde yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Gerçekleştirilen çalışmanın literatürdeki diğer çevrimlere göre daha düşük sıcaklıklarda çalışması, Cu-Cl termokimyasal çevrimlerin diğer çevrimlere göre deneysel olarak uygulanabilir olması ve bu çevrimde kullanılan malzemelerin daha ucuz olması büyük bir avantaj sağlamakta ve çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır. Ayrıca diğer çok adımlı Cu-Cl çevrimlerine göre önerilen çevrimdeki hidroliz reaksiyonunda istenmeyen termoliz reaksiyonlarının daha az meydana gelmesi çalışmanın özgünlüğünü artırmaktadır [31,32]. Bu çalışmada, hidrojen üretimi için yeni yüksek sıcaklık üç adımlı Cu-Cl termokimyasal çevrim sistemi tasarlanarak enerji ve ekserji analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte üzerinde çalışma yapılan sistemin değişen çevresel şartlar ve tasarım parametrelerine bağlı olarak performansının nasıl değiştiği yapılan parametrik çalışmalarla ortaya konulmuştur. Gerçekleştirilen teorik çalışmalar ışığında;

- Çevrimin değişen referans sıcaklığına bağlı olarak ekserji ve enerji verimlerinin değişimlerinin;
- Çevrimdeki her bir elemanın ekserji yıkımları belirlenerek sistem üzerindeki tersinmezliklerin en çok nerelerde gerçekleştiğinin;
- Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği adımlarda değişen reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ekserji yıkımlarının değişimlerinin, tespit edilmesi bu çalışmanın ana amaçlarını oluşturmaktadır.

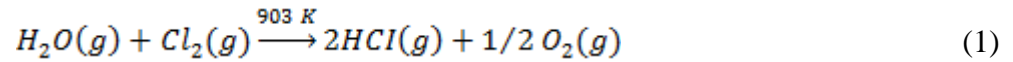
2. Sistem Tanımı

Yüksek sıcaklık termokimyasal Cu-Cl çevrim sistemi üç temel sistem elemanından oluşmaktadır. Bunlar i-) hidroliz reaktörü, ii-) hidrojen üretim reaktörü, ve iii-) dekompozisyon reaktörüdür. Şekil 3'te bu adımları içeren termokimyasal Cu-Cl çevrimi gösterilmiştir.

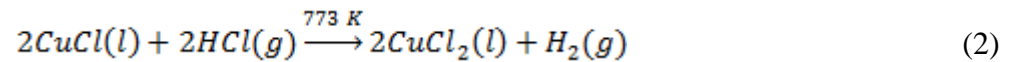


Şekil 3. Termokimyasal Cu-Cl çevrimi

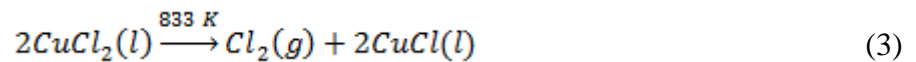
Termokimyasal Cu-Cl çevriminde hidroliz süreci deneysel ve teorik olarak araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [33, 34]. Elde edilen sonuçlara göre 900 K üzerindeki sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonu yüksek verimlerde gerçekleştiği vurgulanmıştır. Hidroliz reaktöründe 903 K sıcaklıkta klor gazı ve su buharı endotermik kimyasal reaksiyona girerek gaz fazında hidroklorik asit ve oksijen oluşturmaktadır. Süreç izotermal olarak gerçekleşmektedir.



Hidrojen üretim reaktöründe sabit 773 K sıcaklıkta sıvı bakır(I)klorür ve gaz fazındaki hidroklorik asit elektroliz reaksiyonu sonucunda sıvı fazda bakır(II)klorür ve hidrojen gazı oluşturur.



Dekompozisyon reaktöründe sıvı fazındaki $CuCl_2$, gaz fazında Cl_2 ve sıvı fazda $CuCl$ 'e ayrılmaktadır. 750 K üzerinde bir sıcaklığa katı $CuCl_2$ ısıtıldığında Cl_2 ve $CuCl$ 'e ayrıştığı bilinmektedir [13]. $CuCl_2$ ve $CuCl$ bileşiklerinin ikisinde sıvı fazda olması için reaksiyon 833 K'de gerçekleştirilmektedir.



Bu üç temel reaktörün dışında sistemde iki tane ısı değiştiricisi (ID) bulunmaktadır. ID I'e 903 K'de hidroklorik asit, 773 K'de bakır(II)klorür ve 833 K'de bakır(I)klorür girmekte ve reaktörlerdeki tepkimelerin gerçekleşmesi için gereken sıcaklıklarda çıkmaktadır. ID II'de 903 K sıcaklığında O₂ gazı üzerindeki enerjiyi ID II'ye 833 K sıcaklığında giren Cl₂ gazına vererek Cl₂ gazının 903 K'de ID II'den çıkması sağlanmıştır. Böylelikle çevrim içerisindeki atık ısılar sistem içerisinde değerlendirilerek sistemin ekserji veriminin artırılması amaçlanmıştır. Ayrıca önerilen sistem 1 bar basınç altında çalışmaktadır.

3. Termodinamik Analiz

Termokimyasal Cu-Cl çevrimi 1 mol H₂ üretecek şekilde düşünülmüştür. Termodinamik analizlerin yapılması için bazı varsayımlar yapılmıştır ve aşağıda verilmiştir.

- Referans çevre sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 298 K ve 1 bar olarak kabul edilmiştir.
- Bütün kimyasal reaksiyonlar verilen reaksiyon sıcaklıklarında ve 1 bar basınçta gerçekleşmiştir.
- Sistemde bulunan kimyasal reaksiyonların hepsinde girdilerin tamamı istenilen ürünlere dönüşmüştür.
- Çevrim sürekli akış şartlarında olup, akış özellikleri zamana göre değişmemiştir.
- Kinetik-potansiyel enerji ve ekserji etkileşimleri ihmal edilmiştir.

Sürekli akış sistemlerinde enerji ve ekserji verimleri ile ekserji yıkım miktarlarını bulmak için kütle, enerji ve ekserji denge eşitlikleri kullanılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlarda kütle korunmaktadır. Girenlerin kütlesi ürünlerin kütlesine eşittir. Kimyasal reaksiyonlar için genel kütle dengesi

$$\sum n\bar{m}_g = \sum n\bar{m}_\zeta \quad (4)$$

olarak yazılır. Burada m molar akış hızı, n ise girenlerin ve çıkanların mol miktarıdır. Alt indis g girenler, ζ ise çıkanlardır. Genel enerji dengesi

$$\dot{E}_g - \dot{E}_\zeta = \Delta\dot{E}_s \quad (5)$$

$$Q = \sum n_\zeta (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}_0)_\zeta - \sum n_g (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}_0)_g \quad (6)$$

enerji dengesinden belirlenir. Burada Q sisteme giren ısı, \bar{h}_f° oluşum entalpisi, \bar{h} belirli sıcaklık ve basınçtaki entalpisi, \bar{h}_0 ise ölü haldeki entalpisidir. Sistemlerdeki iyileştirme miktarlarını belirlemenin en iyi yolu ekserji analizini kullanmaktadır. Kimyasal süreçlerde genel ekserji dengesi

$$\sum Ex_g - \sum Ex_\zeta - Ex_{yıkım} = \Delta Ex_s \quad (7)$$

şeklinde ifade edilir. Kararlı hal sürecinde sistemin ekserji değişimi ΔEx_s sıfırdır. Ex_g sisteme giren ekserjiyi, Ex_ζ sistemden çıkan ekserjiyi ya da kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin ekserjisini temsil etmektedir. Bir akışın ekserjisi, akışın fiziksel ve kimyasal ekserjilerinin toplamından oluşur.

$$ex = \left[(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + \frac{v^2}{2} + gz \right] + ex^{ch} \quad (8)$$

Ekserji akımı ise

$$\dot{E}x = \dot{m}ex \quad (9)$$

denklemi ile ifade edilir. Burada T_0 referans çevre sıcaklığı, \bar{s} belirli sıcaklıktaki entropi, \bar{s}_0 ölü haldeki entropidir. Böylelikle ekserji yıkımı

$$ex_{yıkım} = \sum n_g [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + ex^{ch}]_g - \sum n_c [(\bar{h} - \bar{h}_0) - T_0(\bar{s} - \bar{s}_0) + ex^{ch}]_c + \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) Q \quad (10)$$

denklemi ile ifade edilir. Burada T_R reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıktır.

Cu-Cl termokimyasal çevrimin enerji ve ekserji analizlerinin yapılabilmesi için gerekli olan element ve bileşiklerin entalpi ve entropi değerlerinin hesabında Shomate eşitlikleri kullanılmıştır [35]. Bu eşitlikler maddelerin entalpi ve entropi değerlerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak vermektedir. Sıcaklığa bağlı entalpi ve entropi fonksiyonları sırasıyla

$$\bar{h}(T) - \bar{h}_0 = AT + B \frac{T^2}{2} + C \frac{T^3}{3} + D \frac{T^4}{4} - \frac{E}{T} + F - H \quad (11)$$

$$\bar{s}(T) = A \ln(T) + BT + C \frac{T^2}{2} + D \frac{T^3}{3} - \frac{E}{2T^2} + G \quad (12)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada T , K biriminde verilen sıcaklığın 1/1000'ini ifade etmektedir. A, B, C, D, E, F, G ve H ise katsayılarıdır. Shomate katsayıları her bir madde ve sıcaklık aralığı için farklıdır. Cu-Cl çevrimindeki her bir adımda giren ve çıkan bileşiklerin kimyasal standart ekserjileri ve Shomate katsayıları sırasıyla tablo 1 ve tablo 2'de verilmektedir. Çevrimdeki bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerleri literatürden alınmıştır [36].

Tablo 1. Bileşiklerin standart kimyasal ekserji değerleri

Bileşik	ex_{ch} (kJ/mol)
Cl ₂ (g)	124.02
H ₂ O(g)	9.34
HCl(g)	84.73
O ₂ (g)	3.97
H ₂ (g)	236.1
CuCl(l)	78.406
CuCl ₂ (l)	82.424

Çevrimin enerji ve ekserji verimlilik ifadeleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

$$\eta_{çevrim} = \frac{LHV_{H_2}}{\sum Q_g + W_{elektrik}} \quad (14)$$

$$\psi_{çevrim} = \frac{\sum Ex_{H_2}}{Ex_g + W_{elektrik}} \quad (15)$$

Hidrojen üretim adımında, H₂ üretimi için gerekli olan elektrik ihtiyacı

$$W_{elektrik} = -\Delta G \quad (16)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (17)$$

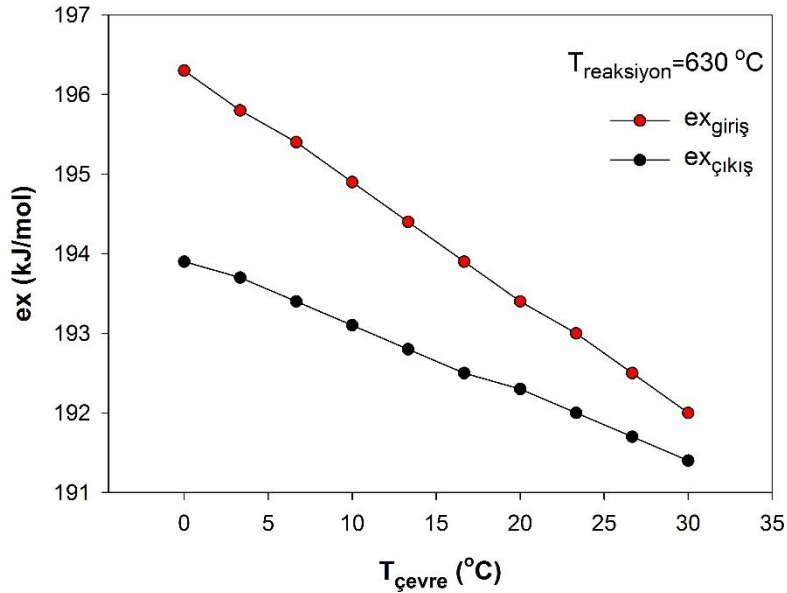
bağıntıları yardımı ile bulunur. Burada ΔG Gibbs serbest enerjisi, F Faraday sabiti (96485 C/mol), E elektroliz hücre potansiyeli ve n ise mol sayısıdır.

Tablo 2. Kimyasal bileşiklerin oluşum entalpileri, ölü hal entropileri ve Shomate katsayıları

Bileşik	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f S^\circ$ (J/mol.K)	A	B	C	D	E	F	G	H
Cl ₂ (g)	0	223.08	33.05060	12.22940	-12.06510	4.385330	-0.159494	-10.8348	259.0290	0
H ₂ O(g)	-241.83	188.84	30.09200	6.832514	6.793435	-2.534480	0.082139	-250.881	223.3967	-241.826
HCl(g)	-92.31	186.90	32.12392	-13.45805	19.86852	-6.853936	-0.049672	-101.62	228.6866	-92.312
O ₂ (g)	0	205.15	30.03235	8.772972	-3.988133	0.788313	-0.741599	-11.3246	236.1663	0
H ₂ (g)	0	130.68	33.066178	-11.363417	11.432816	-2.772874	-0.158558	-9.98079	172.707974	0
CuCl(l)	-131.18	93.75	66.94400	-3.6996*10 ⁻¹⁰	2.16674*10 ⁻¹⁰	-3.9004*10 ⁻¹¹	-9.8131*10 ⁻¹²	-151.137	174.7653	-131.178
CuCl ₂ (l)	-205.85	108.07	70.21882	23.36132	-14.86876	4.053899	-0.366203	-228.94	184.6378	-205.853

4. Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sunulan çalışmada üç adımlı Cu-Cl termokimyasal çevrimin performansının araştırılması için enerji ve ekserji analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler farklı referans sıcaklık değerleri ve değişen reaksiyon sıcaklıklarına göre incelenerek parametrik çalışmalar oluşturulmuştur. Çevrimin her bir adımı için ekserji akımları, ekserji yıkımları ve tüm çevrimin ekserji verimi araştırılmıştır.

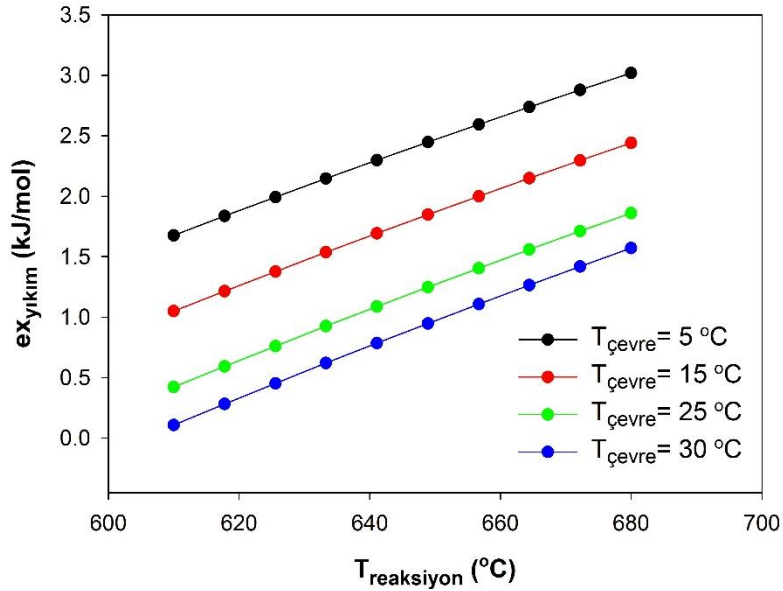


Şekil 4. Hidroliz reaksiyonunda referans çevre sıcaklığına bağlı ekserji miktarlarının değişimi

Şekil 4, 630 °C reaksiyon sıcaklığında hidroliz sürecinde giriş çıkış ekserji miktarlarının referans çevre sıcaklığına bağlı olarak değişimini göstermektedir. 0 ile 30 °C aralığında referans çevre sıcaklığındaki değişimle ekserji miktarlarındaki değişimler incelenmiştir. Artan referans çevre sıcaklığıyla ekserji miktarlarının azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte artan referans çevre sıcaklığıyla giriş ve çıkış ekserji miktarları arasındaki fark azalmaktadır. Bu sonuç 630 °C reaksiyon sıcaklığında artan referans çevre sıcaklığıyla hidroliz sürecindeki ekserji yıkımının azaldığını vurgulamaktadır.

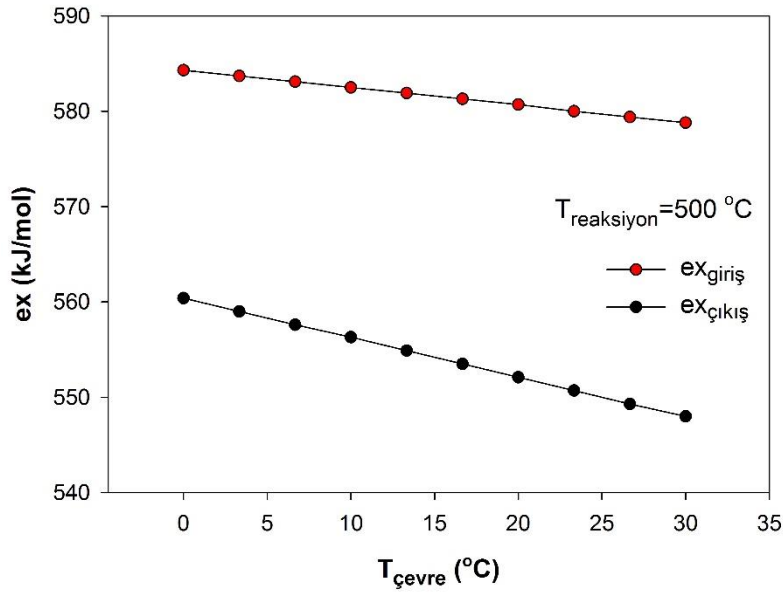
Şekil 5, hidroliz reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak 5, 15, 25, 30 °C referans çevre sıcaklıklarında hidroliz sürecindeki ekserji yıkımlarının değişimini göstermektedir. Artan reaksiyon sıcaklığıyla beraber verilen referans çevre sıcaklıklarındaki ekserji yıkımları artmaktadır. Bununla birlikte sabit reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığı arttıkça ekserji yıkımının azaldığı gözlenmektedir.

Şekil 6, hidrojen üretim sürecinde 500 °C reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığına bağlı olarak giriş ve çıkış ekserji miktarlarının değişimini göstermektedir. Referans çevre sıcaklığındaki artışla birlikte giriş ve çıkış ekserji miktarları azalmaktadır.



Şekil 5. Hidroliz reaksiyon sıcaklığına bağlı ekserji yıkım hızının değişimi

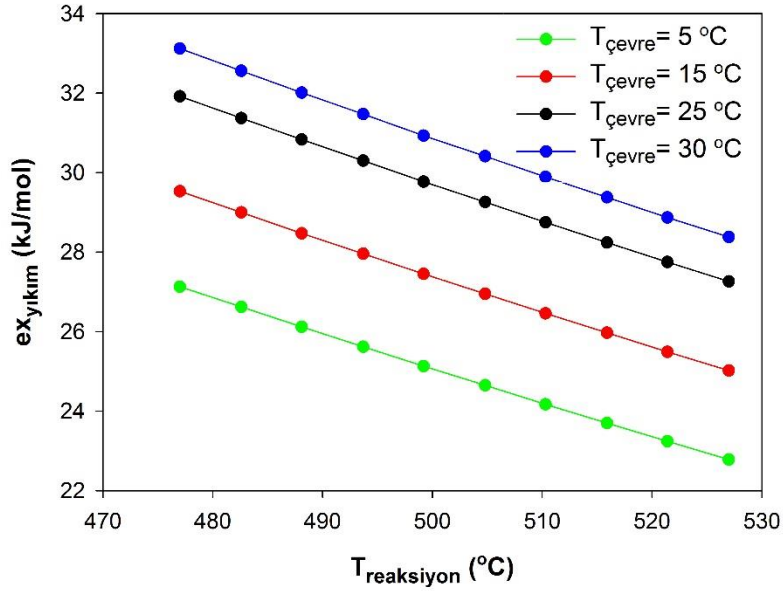
Bununla birlikte referans çevre sıcaklığındaki artışla giriş ve çıkış ekserji miktarları arasındaki fark artmaktadır. Bu durum artan referans çevre sıcaklığıyla ekserji yıkımının arttığını vurgulamaktadır.



Şekil 6. Hidrojen üretim reaksiyonunda çevre sıcaklığına bağlı ekserji miktarlarının değişimi

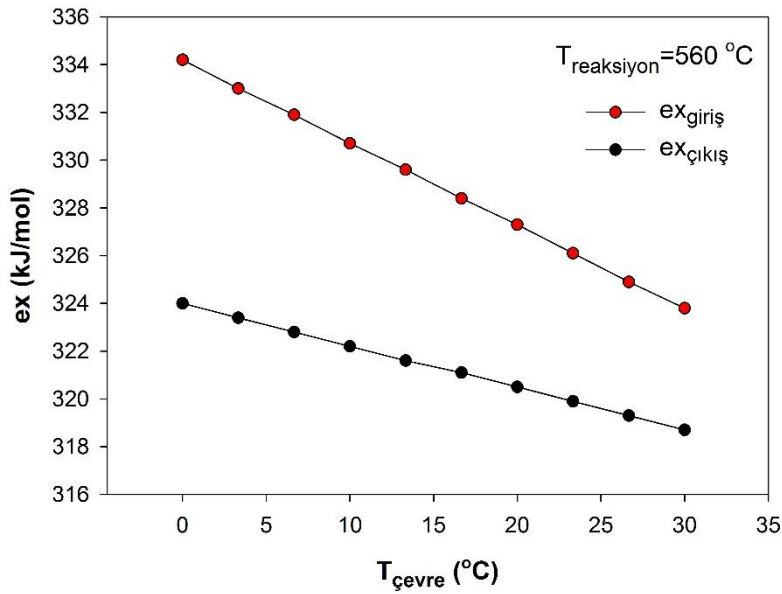
Şekil 7'de hidrojen üretim sürecinde farklı referans çevre sıcaklıklarında reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ekserji yıkımındaki değişim gösterilmiştir. Bütün referans çevre sıcaklıklarında artan reaksiyon sıcaklığıyla birlikte ekserji yıkımının azaldığı görülmektedir. Ayrıca sabit reaksiyon sıcaklığında referans çevre sıcaklığındaki azalmayla ekserji yıkımının azaldığı gözlenmektedir.

Şekil 8, dekompozisyon sürecinde 560 °C reaksiyon sıcaklığında artan referans çevre sıcaklığına bağlı olarak giriş ve çıkış ekserji miktarlarındaki değişim gösterilmiştir. Artan referans çevre sıcaklığıyla birlikte giriş ve çıkış ekserji miktarlarında bir azalma görülmektedir. Ayrıca artan referans çevre sıcaklığıyla giriş ve çıkış ekserji miktarları arasındaki fark azalmaktadır.



Şekil 7. Hidrojen üretim reaksiyon sıcaklığına bağlı ekserji yıkım miktarının değişimi

Bu durum sabit reaksiyon sıcaklığında artan referans çevre sıcaklığıyla ekserji yıkımının azaldığını vurgulamaktadır.

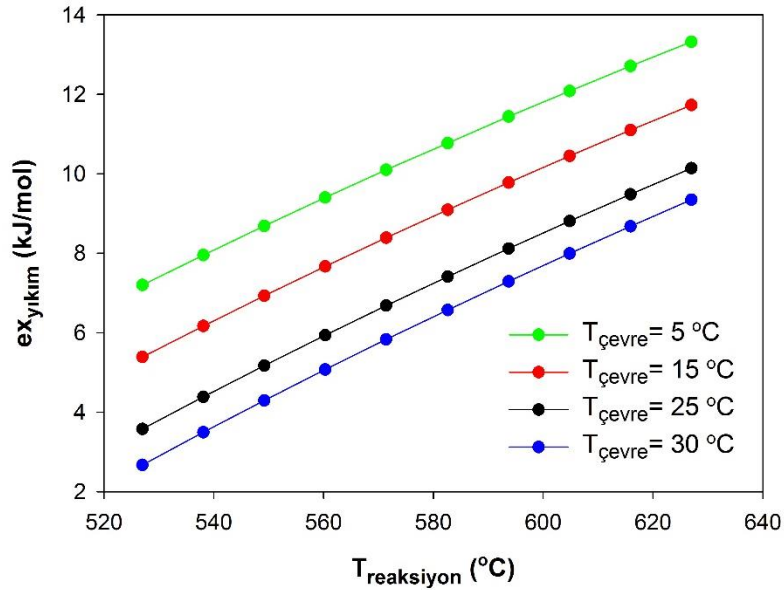


Şekil 8. Dekompozisyon reaksiyonunda çevre sıcaklığına bağlı ekserji miktarının değişimi

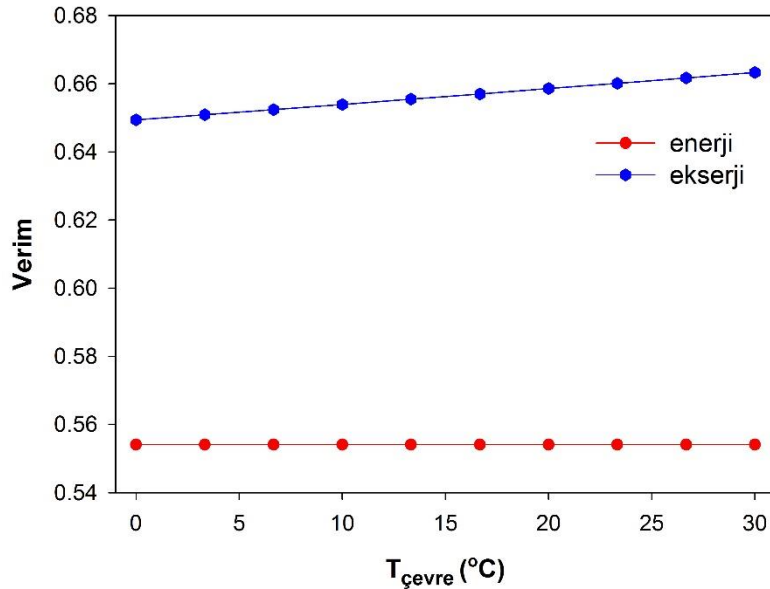
Şekil 9, dekompozisyon sürecinde reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak farklı referans çevre sıcaklıklarında ekserji yıkımının değişimini göstermektedir. Artan reaksiyon sıcaklığıyla bütün referans çevre sıcaklıkları için ekserji yıkımı artmaktadır. Ayrıca sabit reaksiyon sıcaklığında artan referans çevre sıcaklığıyla birlikte ekserji yıkımı azalmaktadır.

Şekil 10, referans çevre sıcaklığına bağlı olarak Cu-Cl termokimyasal çevriminin enerji ve ekserji verimliliklerini göstermektedir. Cu-Cl çevriminin enerji verimi yaklaşık olarak %55 olarak hesaplanmıştır. Ekserji verimi ise artan referans çevre sıcaklığına bağlı yaklaşık olarak %64'den %67'ye arttığı belirlenmiştir.

Şekil 11, 25 °C çevre sıcaklığında yüksek sıcaklık termokimyasal Cu-Cl çevrim bileşenlerinin ekserji yıkımlarını göstermektedir.



Şekil 9. Dekompozisyon reaksiyon sıcaklığına bağlı ekserji yıkım hızının değişimi



Şekil 10. Çevre sıcaklığına bağlı Cu-Cl çevriminin enerji ve ekserji verimleri

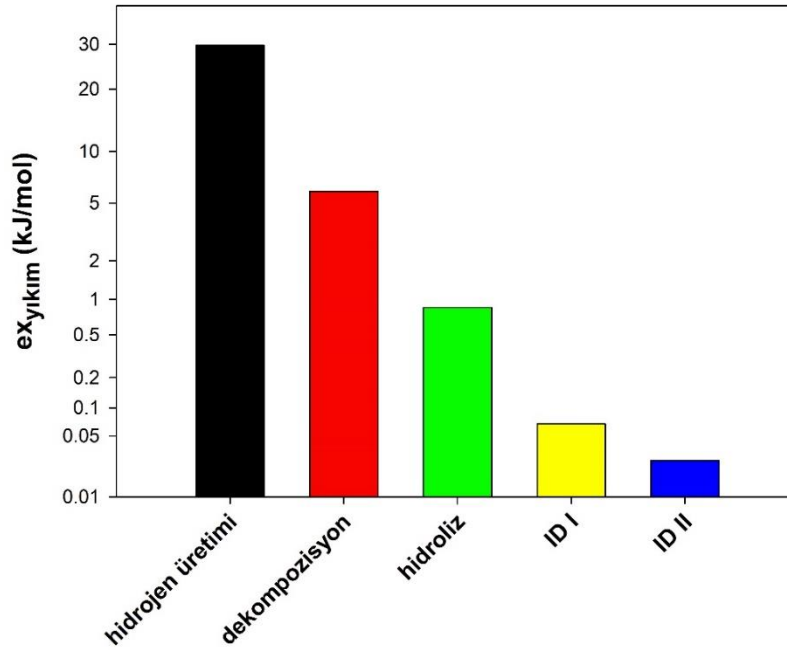
Şekil 11 incelendiğinde en büyük ekserji yıkımının 29.7 kJ/mol ile hidrojen üretim adımında en düşük ekserji yıkımının ise 0.0268 kJ/mol ile ID II'de gerçekleştiği görülmektedir.

Parametrik çalışmalardan elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında, önerilen Cu-Cl çevrimindeki her reaksiyon adımındaki ekserji yıkımlarının reaksiyon sıcaklıklarıyla değişimi ve giriş-çıkış ekserji hızlarının çevre sıcaklığıyla değişimlerinin tutarlı olduğu görülmektedir [10, 14, 37]. Ayrıca önerilen çevrimin ekserji ve enerji verimleri Orhan ve diğerlerinin [38] çalışmasındaki verimlerle karşılaştırıldığında daha yüksektir. Bununla birlikte Khalid ve diğerlerinin [10] çalışmasıyla karşılaştırıldığında ekserji verimleri yakın olmakla birlikte önerilen çevrimin enerji verimi daha yüksektir.

5. Sonuçlar

Hidrojen üretimi için önerilen Cu-Cl termokimyasal çevrim sistemi önemli bir seçenek olmaktadır. Çünkü önerilen sistem için gerekli olan enerji çevresel kaygılar nedeniyle güneş enerjisinden ya da farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlayabilirse sistem sera gazı salınımı olmadan hidrojen

üretimi yapabilmektedir. Yapılan çalışmada üç adımlı Cu-Cl termokimyasal çevrimin tasarımı yapılmış ve çevrimin termodinamik incelemesi enerji ve ekserji analizi kullanılarak sunulmuştur.



Şekil 11. 25 °C çevre sıcaklığında Cu-Cl çevrim bileşenlerinin ekserji yıkımları

Gerçekleştirilen yüksek sıcaklık Cu-Cl termokimyasal sistemin enerji ve ekserji analizlerinde öne çıkan sonuçlar aşağıdaki gibi sunulmuştur.

- 25 °C referans çevre sıcaklığında Cu-Cl termokimyasal çevrimin enerji ve ekserji verimleri sırasıyla %55,41 ve %66,09 olarak bulunmuştur.
- Cu-Cl çevriminin ekserji verimi referans çevre sıcaklığındaki artışla birlikte artmaktadır.
- Artan reaksiyon sıcaklıklarıyla hidrojen üretim adımında ekserji yıkım miktarı azalırken hidroliz ve dekompozisyon adımlarında ise artmaktadır. Bu durum hidrojen üretim reaksiyon sıcaklığındaki artışı ekserjik olarak anlamlı kılarken diğer adımlardaki ekserji yıkımındaki artış reaksiyon sıcaklıklarındaki artışı anlamsız kılmaktadır.
- Sistemde en büyük ekserji yıkımı hidrojen üretim alt sisteminde gerçekleşmektedir.

Kaynaklar

- [1] Yuksel, Y.E., Ozturk, M., Thermodynamic analysis of an integrated solar-based chemical reactor system for hydrogen production, El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2015, 2(2), 19-27.
- [2] Türkiye Elektrik İletim A.Ş. (TEİAŞ), 2003. Erişim Tarihi: 13.10.2018. <http://www.teias.gov.tr/sites/default/files/2017-10/60.xlsx>
- [3] International Renewable Energy Agency (IRENA), 2009. Erişim Tarihi: 13.10.2018. <http://resourceirena.irena.org/gateway/dashboard/?topic=4&subTopic=54>
- [4] Dincer, I., Green methods for hydrogen production, International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2), 1954-1971.
- [5] Acar, C., Dincer, I., Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1), 1-12.
- [6] Dincer, I., Joshi, A.S., Hydrogen production methods, in solar based hydrogen production systems. Springer, 2013, 141s, New York.

- [7] Lewis, D., Hydrogen and its relationship with nuclear energy, *Progress in Nuclear Energy*, 2008, 50(2-6), 394-401.
- [8] Dincer, I., Environmental and sustainability aspects of hydrogen and fuel cell systems, *International Journal of Energy Research*, 2007, 31(1), 29-55.
- [9] Forsberg, C.W., The hydrogen economy is coming-the question is where?, *Chemical Engineering Progress*, 2005, 101(12), 20-22.
- [10] Khalid, F., Dincer, I., Rosen, M.A., Co-production of Hydrogen and Copper from Copper Waste Using a Thermochemical Cu-Cl Cycle, *Energy & fuels*, 2018, 32(2), 2137-2144.
- [11] Khalid, F., Dincer, I., Rosen, M.A., Model development and analysis of a novel high-temperature electrolyser for gas phase electrolysis of hydrogen chloride for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(19), 9112-9118.
- [12] Kruger, P., Nuclear production of hydrogen as an appropriate technology, *Nuclear Technology*, 2009, 166(1), 11-17.
- [13] Yildiz, B., Kazimi, M.S., Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(1), 77-92.
- [14] Khalid, F., Dincer, I., Rosen, M.A., Thermodynamic viability of a new three step high temperature Cu-Cl cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41), 18783-18789.
- [15] Simpson, M.F., Utgikar, V., Sachdev, P., McGrady, C., A novel method for producing hydrogen based on the Ca-Br cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(4), 505-509.
- [16] Sturzenegger, M., Nüesch, P., Efficiency analysis for a manganese-oxide-based thermochemical cycle, *Energy*, 1999, 24(11), 959-970.
- [17] Gooding, C. H., Analysis of alternative flow sheets for the hybrid chlorine cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9), 4168-4178.
- [18] Naterer, G.F., Suppiah, S., Stolberg, L., Lewis, M., Ferrandon, M., Wang, Z., Dincer, I., Gabriel, K., Rosen, M.A., Secnik, E., Easton, E.B., Trevani, L., Pioro, I., Tremaine, P., Lvov, S., Jiang, J., Rizvi, G., Ikeda, B.M., Lu, L., Kaye, M., Smith, W.R., Mostaghimi, J., Spekkens, P., Fowler, M., Avsec, J., Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle - Progress of international consortium, II: Simulations, thermochemical data and materials, *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, 36(24), 15486-15501.
- [19] Naterer, G.F., Suppiah, S., Stolberg, L., Lewis, M., Ferrandon, M., Wang, Z., Dincer, I., Gabriel, K., Rosen, M.A., Secnik, E., Easton, E.B., Trevani, L., Pioro, I., Tremaine, P., Lvov, S., Jiang, J., Rizvi, G., Ikeda, B.M., Lu, L., Kaye, M., Smith, W.R., Mostaghimi, J., Spekkens, P., Fowler, M., Avsec, J., Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle – Progress of international consortium, I: Experimental unit operations, *International Journal of Hydrogen Energy* 2011, 36(24), 15472-15485.
- [20] Ratlamwala, T.A.H., Dincer, I., Energy and exergy analysis of a Cu-Cl cycle based integrated system for hydrogen production, *Chemical Engineering Science* 2012, 84, 564-73.
- [21] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A., Energy and exergy analyses of magnesium-chlorine (Mg-Cl) thermochemical cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(6), 4855-4862.
- [22] Brown, L.C., Besenbruch, G.E., Lentsch-Schultz, K.R., Funk, J.F., Pickark, P.S., Marshall, A.C., Showalter, S.K., High efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear power, Technical Report, GA-A24285, 2002; General Atomics, San Diego, CA.
- [23] Orhan, F.O., Energy, Exergy and Cost Analyses of Nuclear-Based Hydrogen Production via Thermochemical Water Decomposition Using a Copper-Chlorine (Cu-Cl) Cycle. MAsC thesis, FEAS, UOIT, 2008.
- [24] Lewis, M.A., Ferrandon, M.S., Tatterson, D.F., Mathias, P., Evaluation of alternative thermochemical cycles–Part III further development of the Cu-Cl cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9), 4136-4145.
- [25] Lewis, M.A., Masin, J.G., The evaluation of alternative thermochemical cycles–Part II: The down-selection process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(9), 4125-4135.

- [26] Balta, M.T., Dincer, I., Hepbasli, A., Performance assessment of solar-driven integrated Mg–Cl cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35), 20652-20661.
- [27] Mawdsley, J.R., Carter, J.D., Myers, D.J., Lewis, M.A., Krause, T.R., Sulfur trioxide electrolysis studies: Implications for the sulfur–iodine thermochemical cycle for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(15), 11004-11011.
- [28] Orhan, M.F., Dincer, I., Rosen, M.A., The oxygen production step of a copper–chlorine thermochemical water decomposition cycle for hydrogen production: energy and exergy analyses, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(5), 860-869.
- [29] Naterer, G.F., Gabriel, K., Wang, Z.L., Daggupati, V.N., Gravelins, R., Thermochemical hydrogen production with a copper–chlorine cycle. I: oxygen release from copper oxychloride decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(20), 5439-5450.
- [30] Jaber, O., Naterer, G.F., Dincer, I., Heat recovery from molten CuCl in the Cu–Cl cycle of hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(12), 6140-6151.
- [31] Ferrandon, M. S., Lewis, M.A., Alvarez, F., Shafirovich, E., Hydrolysis of CuCl₂ in the Cu–Cl thermochemical cycle for hydrogen production: experimental studies using a spray reactor with an ultrasonic atomizer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(5), 1895-1904.
- [32] Ferrandon, M.S., Lewis, M.A., Tatterson, D.F., Gross, A., Doizi, D., Croize, L., Dauvois, V., Roujou, J.L., Zanella, Y., Carles, P., Hydrogen production by the Cu–Cl thermochemical cycle: Investigation of the key step of hydrolysing CuCl₂ to Cu₂OCl₂ and HCl using a spray reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(3), 992-1000.
- [33] Dokiya, M., Kotera, Y., Hybrid cycle with electrolysis using Cu–Cl system, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1976, 1(2), 117-121.
- [34] Gupta, A.K., Parker, R.Z., Hanrahan, R.J., Gas phase formation of hydrogen chloride by thermal chlorine-steam reaction, *International journal of hydrogen energy*, 1991, 16(10), 677-682.
- [35] National Institute of Standards and Technology (NIST), 2018, <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [36] Exergoecology Portal (EP), 2018, <http://www.exergoecology.com/excalc/>
- [37] Orhan, M.F., Dincer, I., Rosen, M.A., Energy and exergy assessments of the hydrogen production step of a copper–chlorine thermochemical water splitting cycle driven by nuclear-based heat, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(22), 6456-6466.
- [38] Orhan, M.F., Dincer, I., Rosen, M.A., Design of systems for hydrogen production based on the Cu–Cl thermochemical water decomposition cycle: configurations and performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(17), 11309-11320.