

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞRUDAN ALKOL YAKIT HÜCRESİ SİSTEMİNİN
MODELLENMESİ SİMÜLASYONU VE İLERİ KONTROL
TEKNİKLERİ İLE DENEYSEL KONTROLÜ**

**ÖMÜR ARAS
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞRUDAN ALKOL YAKIT HÜCRESİ
SİSTEMİNİN MODELLENMESİ
SİMÜLASYONU VE İLERİ KONTROL
TEKNİKLERİ İLE DENEYSEL KONTROLÜ**

**ÖMÜR ARAS
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU**

**GEBZE
2016**

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**MODELING, SIMULATION AND
EXPERIMENTAL CONTROL OF DIRECT
ALCOHOL FUEL CELL SYSTEM WITH
ADVANCED CONTROL TECHNIQUES**

ÖMÜR ARAS
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE
2016



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/01/2016 tarih ve 2016/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/02/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ömür ARAS 'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Yıldırım ERBİL

ÜYE

: Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ

ÜYE

: Prof. Dr. Hasan SADIKOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada çeşitli sensör ve kontrol elemanlarından oluşan tek hücreli doğrudan metanol yakıt pili sistemi kurulmuştur. Deneysel sıcaklık kontrolü PID ve bulanık kontrol tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ardından, sistemi yeterli temsil edebilecek kullanışlı ve basit bir matematiksel model kurulmuştur. Bu modelin parametreleri deneysel veriler kullanılarak parça sürüsü optimizasyonu metodu ile tahmin edilmiştir. Buna ek olarak sistemin ‘4-girişli ve 1-çıkışlı’ ANFIS modeli polarizasyon eğrileri aracılığıyla kurulmuştur. Ayrıca, ANFIS modelleme üzerinde etkisi olan üyelik fonksiyon çeşit ve sayıları incelenmiştir. Bunun yanı sıra, simülasyon çalışmaları ile ANFIS matematiksel model üzerinden sensörsüz rezervuar konsantrasyon kontrolü için test edilmiştir.

Bu deneylere paralel olarak, mevcut metanol geçiş problemi varlığında en iyi sonuçları elde etmek için metanol çalışma konsantrasyonuna odaklanılmıştır. Çekilen her bir akım yoğunluğu için optimal bir konsantrasyon mevcuttur ve sistemi bu noktalarda çalıştırmak yakıt ve enerji verimliliği için yarar sağlayacaktır. Bu nedenle metanol geçiş etkisini minimuma indirmek ve şartlara bağlı olarak optimal konsantrasyon değerlerinde işletmek için bir yaklaşım sergilenmiştir. İlk önce Altın oran yönteminin optimal konsantrasyonu aramadaki performansı araştırılmış. Daha sonra çeşitli işletme şartlarında eğitilen ANFIS’ in tahmin gücü ölçülmüştür. Sonrasında ANFIS, değişken yük şartlarında optimal konsantrasyonu ve buna mukabil hücre voltajını belirlemek için kullanılmıştır. Bir sonraki aşamada ise rezervuar konsantrasyonunu çalışma koşullarına bağlı olarak optimal değerde tutmak için Altın oran metodu kullanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Metanol konsantrasyonu, Optimal kontrol, Metanol geçişi, ANFIS, Altın oran, DMYH model

SUMMARY

In this study one cell direct methanol fuel cell system, consisting of various sensors and control elements, are built. Experimental temperature control is conducted with fuzzy and PID control techniques. Then, useful and simple mathematical model that can adequately represent the system is established. Parameters of the model are estimated by particle swarm optimization method using experimental data. In addition, ANFIS model of the system with the '4-input and 1-output' is established through the polarization curves. Also, membership function types and numbers of input variables having an impact on the ANFIS modeling are investigated. Besides, ANFIS is tested for the sensor-less concentration control of reservoir over a mathematical model in the simulation studies.

Parallel to these experiments, it is focused on working methanol concentration to obtain the best results in the existing methanol crossover obstacles. An optimal concentration exists for each current density depending on operating conditions and operating a system near these points provides benefit to the fuel and energy efficiencies. Thus, an approach is presented to minimize the crossover effects and operate the fuel cell at optimal concentration values depending on conditions. Firstly the performance of Golden Section algorithm is explored. Then prediction power of ANFIS, training at various operating conditions, is evaluated. Subsequently, ANFIS is evaluated to determine the optimal concentration and the corresponding voltage under varying loading conditions. In the next stage, Golden section algorithm is used to keep the reservoir concentration at an optimal value depending on operating conditions.

Key Words: Methanol concentration, Optimal control, Methanol crossover, ANFIS, Golden section, DMFC model.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, destek ve yardımını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU' na,

Yine çalışmalarım sırasında İstanbul Üniversitesindeki laboratuvar imkânlarını bize açan saygıdeğer Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ ve Doç. Dr. M. Faruk ÖKSÜZÖMER hocalarıma,

Başta Araş. Gör. İbrahim KORKUT olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümü Araş. Gör. arkadaşlarıma,

Destekleriyle her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
3. YAKIT PİLLERİ	10
3.1. Yakıt Pili Çeşitleri	11
3.1.1. Alkali Yakıt Pilleri	11
3.1.2. Fosforik Asit Yakıt Pilleri	12
3.1.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri	13
3.1.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri	13
3.1.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri	14
3.2. Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri	15
3.2.1. Sistem Bileşenleri	15
3.2.2. Metanol Geçiş Problemi	17
4. KULLANILAN KONTROL ALGORİTMALARI VE OPTİMİZASYON	
METOTLARI	19
4.1. PID Kontrol	19
4.2. Bulanık Mantık Kontrol	19
4.3. Adaptif Sinirsel-Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS)	21
4.4. Altın Oran Metodu	26
4.5. Parça Sürü Optimizasyon Metodu	27
5. MATERYAL ve METOD	28
5.1. Kullanılan Ekipmanlar	28

5.1.1. Metanol Konsantrasyon Sensörü	28
5.1.2. Peristaltik Pompa	31
5.1.3. Kütle Akış Kontrol Cihazı	33
5.1.4. Mikro Enjeksiyon Pompası ve Peristaltik Pompa	36
5.2. Yazılan Programlar	39
6. BULGULAR ve SONUÇLAR	41
6.1. Deney Sisteminin Kurulması	41
6.2. Sensör ve Aktüatörlerin Kalibrasyon Eğrilerinin Elde edilmesi	46
6.3. Rezervuar Sıcaklık Kontrolü	52
6.3.1. Rezervuar PID Sıcaklık Kontrolü	52
6.3.2. Bulanık Mantık Denetleyici ile Rezervuar Sıcaklık Kontrolü	53
6.4. Sensörlü Rezervuar Konsantrasyon Kontrolü	56
6.5. Adaptif Sinirsel-Bulanık Çıkarım Sistemi ile Voltaj Modellemesi	58
6.6. Yakıt Hücresi Sisteminin Matematik Modelinin Kurulması	61
6.7. Model Parametrelerinin Optimizasyon Metodu ile Deneysel Tayini	69
6.8. ANFIS ile Sensörsüz Rezervuar Konsantrasyon Kontrol Simülasyonu	72
6.9. Altın Oran Metodu ile Maksimum Hücre Voltajına Tekabül Eden Çalışma Konsantrasyonunun Tayini	74
6.10. Adaptif Sinirsel-Bulanık Sistem ile Değişken Akım Yoğunluklarında Maksimum Hücre Voltajına Tekabül Eden Konsantrasyonunun Tayini	78
6.11. Altın Oran Metodu ile Rezervuar Konsantrasyonunun Sensörsüz Kontrolü	89
7. SONUÇ ve YORUMLAR	96
KAYNAKLAR	98
ÖZGEÇMİŞ	103
EKLER	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
a	: Anot
A, B	: Dilsel değişkenler
A^s	: Elektrot kesit alanı
c	: Katot
c_i	: i komponentinin anot tarafındaki konsantrasyonu
c_i^{CL}	: i komponentinin anot katlizör tarafındaki konsantrasyonu
c_i^F	: i komponentinin besleme konsantrasyonu
C	: Çift katman kapasitesi
CL	: Katalist tabakası
$D_{CH_3OH}^M$	: Metanolün membrandaki difüzyon katsayısı
d^M	: Membran kalınlığı
F	: Faraday sabiti
f_1, f_2	: Kuralların artçıl kısmı
f	: Kural çıktısı
H^+	: Proton
i_{cell}	: Hücre akım yoğunluğu
k_j	: j reaksiyonunun hız sabiti
k^{LS}	: Kütle transfer katsayısı
K_j	: j reaksiyonu denge sabiti
LS	: Sıvıdan membran yüzeyine
n_i^M	: i komponentinin membrandaki kütle akı yoğunluğu
O	: ANFIS nod çıktısı
P	: Basınç
Pt_3-COH	: Pt_3-COH tarafından işgal edilen siteler
$Pt-COOH$	: $Pt-COOH$ tarafından işgal edilen siteler
$Ru-OH$	: $Ru-OH$ tarafından işgal edilen siteler
q	: Metanol besleme debisi
Q	: Hava besleme debisi
r_j	: j reaksiyon hızı

R	: Universal gaz sabiti
$Ru-OH$	: Ru-OH tarafından işgal edilen siteler
t	: Zaman
T	: Hücre sıcaklığı
U	: Elektrik potansiyel
U_{cell}	: Total hücre voltajı
U_{cell}^{θ}	: Standart hücre voltajı
V	: Kompartman hacmi
V_{act}	: Aktüel hücre voltajı
V_{acte}	: Bir önceki aktüel hücre voltajı
$Vanfis$	: ANFIS hücre tahmini
v	: Membrandaki akış hızı
w	: Üyelik fonksiyon ağırlığı
$\bar{w}$	: Kural ortalama ağırlığı
x, y	: Dilsel giriş değişkenleri
β, γ, δ	: Kuralların artçıl kısımlarının parametreleri
$\epsilon, \sigma, \lambda$	: Üyelik fonksiyon parametreleri
α	: Yük transfer katsayısı
η	: Elektrik aşırı potansiyel
κ^M	: Membran iletkenliği
τ	: Ortalama kalma zamanı
Θ_i	: komponent i tarafından kaplanan yüzey fraksiyonu
θ	: Standart şart belirteci
μ	: Üyelik fonksiyonu
ANFIS	: Adaptif sinirsel bulanık çıkarım sistemi
DMYH	: Doğrudan metanol yakıt hücresi
DEYH	: Doğrudan etanol yakıt hücresi
MEA	: Membran elektrot birleşkesi
NL	: Negatif büyük
NS	: Negatif küçük
PS	: Pozitif küçük
PSO	: Parça sürü optimizasyon metodu
PL	: Pozitif büyük

RMSE : Ortalama hata karelerinin karekökü
ZO : Sıfır

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Yakıt hücresi kesit görünümü	10
3.2: Sabit akım yoğunluğunda hücre voltajının konsantrasyon ile değişimi	18
4.1: Genel hatlarıyla bulanık mantık denetleyici	20
4.2: İki kurallı Sugeno tip yapısına sahip ANFIS sistemi	22
4.3: İki kurallı Sugeno tip bulanık set (üyelik fonksiyonları)	23
4.4: Altın oran metodunda arama yönünün belirlenmesi	26
5.1: Metanol konsantrasyon sensörü	28
5.2: Kantilever sensörü çalışma prensibi	29
5.3: Metanol konsantrasyon sensörü çipi	30
5.4: Peristaltik pompa ön ve arka görünümü	32
5.5: Peristaltik pompa analog ve dijital soket pinleri	33
5.6: Kütle akış kontrol cihazı	34
5.7: Kütle akış kontrol cihazı kesit görünümü	34
5.8: Termal kütle akış kontrol cihazı çalışma prensibi a) gaz akışı yokken b) kılcal borulardan gaz akışı olduğunda	35
5.9: 3 boyutlu peristaltik ana gövde tasarımı	36
5.10: Mikro peristaltik pompanın deney sistemine adapte edilmiş hali	37
5.11: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası	38
5.12: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası 3 boyutlu tasarım çalışmaları arka izometrik perspektif	38
5.13: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası 3 boyutlu tasarım çalışmaları ön izometrik perspektif	39
5.14: Yazılım ana ekranı	40
6.1: Metanol rezervuar iç görünüm	41
6.2: Elektronik güç ünitesi bağlantı şeması	42
6.3: Bilgisayar kontrollü güç ünitesi	42
6.4: Yakıt hücresi sistemi genel görünüm	43
6.5: Yazılan programa ait ekran görüntüsü-1	44
6.6: Yazılan programa ait ekran görüntüsü-2	44
6.7: Deney sistemi akış diyagramı	45

6.8:	Yeni tasarım bilgisayar kontrollü güç ünitesi	46
6.9:	Seviye sensörü için sinyal-seviye doğrusu	47
6.10:	Pompa için sinyal-akış hızı doğrusu	48
6.11:	Konsantrasyon sensörü kalibrasyon eğrisi	49
6.12:	Konsantrasyon sensörü üzerine akış hızının etkisi	49
6.13:	Konsantrasyon sensörü üzerine sıcaklığın etkisi	50
6.14:	Mikro enjeksiyon pompası kalibrasyon eğrisi	51
6.15:	Temel kontrol yapısı	52
6.16:	PI kontrol ile rezervuar sıcaklık kontrolü	53
6.17:	Bulanık denetleyici giriş çıkış değişkenleri üyelik fonksiyonları	54
6.18:	Bulanık mantık denetleyici ile rezervuar sıcaklık kontrolü	56
6.19:	Ana yazılım konsantrasyon kontrolü sekmesi	57
6.20:	Sensörlü konsantrasyon kontrolü uygulaması	57
6.21:	DeneySEL veri ANFIS uyum grafikleri a) gaussmf b) trimf üyelik fonksiyonları için	61
6.22:	DMYH çalışma şeması ve meydana gelen reaksiyonlar	62
6.23:	Konsantrasyon-taşınım katsayısı ilişkisi	70
6.24:	0.25 M konsantrasyonda deneySEL veri model uyumu	70
6.25:	0.59 M konsantrasyonda deneySEL veri model uyumu	71
6.26:	1.75 M konsantrasyonda deneySEL veri model uyumu	71
6.27:	ANFIS kontrol algoritması	72
6.28:	ANFIS ile matematik model üzerinden kontrol uygulaması a) 0.3 M-70 mA/cm ² b) 0.5 M-100 mA/cm ² c) 1.75 M- 250 mA/cm ²	73
6.29:	Optimal konsantrasyon kontrolü için revize edilen deney sistemi	74
6.30:	Altın oran optimizasyon algoritması	75
6.31:	Altın Oran ile açık devre voltajı optimum konsantrasyonun bulunması	76
6.32:	Altın oran ile 22 cc/dak akış hızında 50 mA/cm ² akım yoğunluğunda optimum konsantrasyonun bulunması	77
6.33:	Altın oran ile 20 cc/dak akış hızında 80 mA/cm ² akım yoğunluğunda optimum konsantrasyonun ve maksimum hücre voltajının bulunması	78
6.34:	PID kontrol ile servo modda sensörlü konsantrasyon kontrolü	79
6.35:	ANFIS eğitim, kontrol ve test için regresyon grafikleri	82
6.36:	Çeşitli çalışma şartlarında hücre voltajı-metanol konsantrasyon ilişkisi	83

6.37:	ANFIS ile optimal konsantrasyon kontrolü	84
6.38:	25 mA/cm ² akım yoğunluğu - 13 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol	85
6.39:	50 mA/cm ² akım yoğunluğu - 20 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol	86
6.40:	75 mA/cm ² akım yoğunluğu - 16 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol	87
6.41:	80 mA/cm ² akım yoğunluğu - 20 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol	88
6.42:	Revize deney sistemi	89
6.43:	Rezervuar konsantrasyon değişimi	91
6.44:	Altın oran metodu ile 25 mA/cm ² akım yoğunluğunda maksimum hücre voltajının kesintisiz modda aranması	92
6.45:	Altın oran metodu ile 35 mA/cm ² akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi	93
6.46:	Altın oran metodu ile 55 mA/cm ² akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi	94
6.47:	Altın oran metodu ile 80 mA/cm ² akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi	95

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Yakıt pili çeşitleri	11
5.1: Peristaltik pompa dijital kontrol komutları	33
6.1: Bulanık denetleyici kural tabanı	55
6.2: Trimf fonksiyonuna ait farklı üyelik fonksiyonlu deneme sonuçları	59
6.3: Gaussian fonksiyonuna ait farklı üyelik fonksiyonlu deneme sonuçları	60
6.4: Trimf üyelik fonksiyonu için ANFIS eğitim sonuçları	81

1. GİRİŞ

Çevresel kirlilik, fosil yakıt rezervlerinin azalması, gün geçtikçe artan dünya nüfusuna bağlı enerji ihtiyacı; dünyamızın geleceğini ilgilendiren önemli konuların arasındadır. Bundan dolayıdır ki bilim çevreleri eldeki enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasını sağlayacak sistemlerin yanı sıra, yeni alternatif enerji kaynağı ve etkin enerji dönüştürme sistemleri üzerine de yoğun çalışmalar yürütmektedir. Bu bahsedilen hususlar göz önüne alındığında geleceğin alternatif enerji dönüştürme sistemleri olarak yakıt hücreleri düşünülmektedir [1], [2].

Yakıt hücreleri kullanılan yakıttaki kimyasal enerjiyi direkt olarak elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Termal sistemlerdeki gibi (içten yanmalı motorlar) Carnot verimi yakıt hücresinin verimliliğini kısıtlamaz. Yakıt hücreleri diğer güç üretim sistemlerine nazaran yüksek verimlilikte çalışmaktadır. Bu avantajın yanı sıra sıfır (H_2 kullanılması durumunda) veya düşük emisyon, (NO_x ve CO gibi kirletici etkilerden barındırmayan) modülerlik, çabuk kurulum, hızlı başlatma gibi özellikler yakıt hücrelerinin taşıtlarda, taşınabilir elektronik cihazlarda, durağan güç sistemi olarak, askeri uygulamalarda, uzay uygulamalarında dolayısıyla enerji ihtiyacının olduğu hemen hemen her sahada kullanılmasına imkan veriyor [3]. Sıvı yakıtların polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde (PEM) kullanılmasının birçok avantajı vardır, bunları başlıca sıralarsak;

- Sıvı yakıt depolama ve dağıtım için H_2 ye göre daha elverişlidir (taşıtlar, taşınabilir cihazlar hatta durağan uygulamalar için bu elverişlilik son derece önemlidir).
- PEM yakıt hücrelerinde sıvı yakıt kullanılması sistemi oldukça basitleştirecektir. H_2 'nin tekrar kullanılabilmesi için gerekli reformer, sıvı yakıt kullanan sistemlerde yer almayacaktır.
- Hali hazırdaki yakıt dağıtım altyapısı sıvı yakıtlar için tasarlanmış durumdadır.

Sıvı yakıtların diğer bir üstün yanı da hacimsel enerji yoğunluklarıdır. Enerji yoğunluğu birçok sistemin uygulanabilirliğinin temelinde yer almaktadır. Saf metanolün enerji yoğunluğu 1000 psi basınç altında tutulan H_2 gazının enerji

yoğunluğundan onlarca kat fazladır. Yine en ileri batarya teknolojisine sahip Li-ion bataryalara nazaran çok yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler [2].

PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilen alkoller arasında en çok göze çarpan ve üzerine en çok araştırma yapılan şüphe yok ki doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ve doğrudan etanol yakıt hücreleridir (DEYH).

Metanol; ucuz fiyatı, kolay elde edilebilirliği, basit kimyasal yapısı ile göze çarpmaktadır. Yine etanol metanole nazaran yüksek enerji yoğunluğu, toksit olmayışı ile metanole alternatif yakıt olarak araştırılmaktadır. Etanolün en büyük avantajı şeker içerikli tarım ürünlerinden fermantasyon yolu ile bol miktarda üretilmesidir. Bu avantajların aksine alkol yakıt hücrelerinden elde edilebilen maksimum güç yoğunlukları pratikte hidrojene göre oldukça düşük kalmaktadır.

Bunun başlıca iki sebebi anottaki yakıt oksidasyon kinetiğinin düşüklüğü ve yakıtın anot tarafından katot tarafına sızmasıdır (membranın yakıt geçişine izin vermesi).

Ayrıca yapılan araştırmalar göre etanolün metanole oranla daha düşük oksidasyon kinetiğine sahip olduğu ve anottaki olası CO varlığından daha fazla etkilendiği görülmüştür [4]. Dolayısıyla aktif katalizör sentezi ve metanol geçirgenliği düşük membran üretimi, literatür çalışmalarında oldukça fazla yer tutmaktadır. Ayrıca tek bir hücreden oluşan sistemde optimum işletme koşullarını elde etmeye yönelik çalışmaların sayısı da azımsanamayacak kadar fazladır.

Yakıt hücresi üzerine yürütülen kontrol uygulamalarına bakıldığında ileri seviye uygulamaların olmadığını görüyoruz. Bununla birlikte metanol besleme konsantrasyonu üzerine yoğunlaşmış yayınlar göze çarpmaktadır. Çünkü hâlihazırdaki imkânlar ölçüsünde (henüz metanol geçirgenliği düşük bir membran olmaması) metanol konsantrasyonu kontrolü gerek güç verimliliği gerekse yakıt verimliliği açısından önem arz etmektedir. Düşük konsantrasyonlarda çalışıldığında membranın geçirgenliği düşüyor fakat bu aynı zamanda anot reaksiyonunun yavaş yürümesine neden oluyor. Konsantrasyonun yüksek olması durumunda reaksiyon hızlanmasına karşın membranın yakıt geçirgenliği bir hayli artıyor buda sonuçta yakıtın katot tarafında harcanarak hem enerji hem de yakıt verimliliğinin düşmesine neden oluyor.

Bu çalışmalardan farklı olarak, çoğu zaman çeşitli işletme şartlarında yakıt hücresi performansını tahmin etmek (öngörmek) için bir modele ihtiyaç duyulur. Bu model gerek zaman gerekse maddi olarak fayda sağladığı gibi yakıt hücresi kontrol çalışmalarında da bir o kadar önemlidir. Fakat sistemi en iyi şekilde temsil edecek bir

analitik modelin kurulması kompleks non-lineer ilişkiler nedeniyle genelde zordur. Bundan dolayıdır ki bu tarz elektrokimyasal sistemlerin modellenmesinde genellikle akıllı ve yapay sinir ağları tabanlı teknikler kullanılmıştır.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tez çalışması aşağıdaki amaçlar göz önünde bulundurularak yürütülmüştür;

- Çeşitli sensör ve aktüatörlerden oluşan doğrudan metanol yakıt hücresi sisteminin kurulması.
- Kurulan sistemden, istenilen şekilde hücre verilerine ulaşmak ve sistemi kontrol edebilmek için ara yüze sahip bir yazılımın geliştirilmesi.
- Sistemi yeteri ölçüde temsil edebilecek kompleks olmayan model kurulması ve deneysel doğrulanması.
- Bilgisayar ortamında sistemin simülasyonunun gerçekleştirilmesi.
- İleri kontrol teknikleri ile sistemin deneysel olarak kontrol edilmesi.

Bu tez çalışmasıyla birlikte yakıt hücresi test istasyonu ve yazılımı kurma yetisi kazanılmış olup, ayrıca ileri kontrol teknikleri ile membrandan metanol geçişinin sebep olduğu enerji ve yakıt verimliliği problemlerine yazılımsal çözüm getirilmeye çalışılmıştır.

Sonuçta, metanolün geri besleme yapılmadığı ve değişken akım yoğunluklarında, çalışma şartlarına bağlı olarak optimal besleme konsantrasyonunun algoritma ile belirlenmesi ile sistem enerji verimliliğine katkı sağlanmıştır. Yine metanolün rezervuara geri beslediği sabit akım yoğunluklarında çalışıldığı durumlarda, optimal rezervuar konsantrasyonunu belirlemek ve sistemin belirlenen konsantrasyonda çalışmasını sağlamak için algoritma geliştirilmiştir.

Tez çalışmasında gerek deneysel gerekse teorik çalışmalar paralel yürütülmüş olup, tez içeriği aşağıda verilmiştir. Bölüm 2’de literatür özeti, bölüm 3’de ise yakıt hücreleri hakkında kısa teorik bilgiler verilmiştir. Bölüm 4’de tez çalışmasında kullanılan algoritma ve metotlar tanıtılmıştır. Bölüm 5’de ise çalışmada kullanılan ve önemli görülen ekipmanlar hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur. Bölüm 6’da yapılan çalışmaların sonuçları verilmiş bölüm 7’de ise bu sonuçlar derlenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürde yakıt hücreleri çalışma koşulları üzerine birçok çalışma görmek mümkün. Bununla birlikte yakıt hücresi sisteminde meydana gelen olayları daha iyi anlayabilmek adına yapılan modelleme çalışmalarında da son yıllarda artış yaşanmıştır. Analitik modeller belli başlı basitleştirmeler ve kabullerle sistem davranışlarını öngörmeye kullanılabiliyorlar. Yine ampirik veya yarı ampirik modeller farklı çalışma şartlarında performans tahmininde kullanılmaktadırlar.

Sundmacher ve arkadaşları anot kütle balansını, katalizör kinetiklerini, anot ve katot tarafı yük balanslarını da içeren bir model yayınlamışlardır. Anot kinetiğini katalizör üzerinden gerçekleşen dört basamaklı bir mekanizma üzerinden veren yazarlar membrandan metanol taşınımını da hesaba katmışlardır [5]. Argyropoulos ve arkadaşları çekilen akım yoğunluğuna karşı hücre voltajını elde etmek için ampirik bir model önermişlerdir. Daha sonra bu modeli çeşitli çalışma şartlarında test etmişlerdir [6]. Wang ve Wang sıvı besleme yakıt hücresi sistemi için 2 fazlı bir model sunmuşlardır. Model; anot, katot elektrokimyasal reaksiyonları, gaz ve sıvıların gaz difüzyon tabakaları ve akış kanallarındaki difüzyonlarını, metanolün difüzyon ve elektro osmatik sürüklenme ile membrandan geçişini içermektedir. Daha sonra bu modeli numerik olarak CFD (computational fluid dynamics) programı kullanarak çözmüşlerdir [7]. Garcia ve arkadaşları metanol yakıt hücresi sistemi için 1 boyutlu izotermal bir model önermişlerdir, yarı analitik olan bu modelin parametreleri deneysel datalar vasıtasıyla tahmin edilmeye çalışılmıştır [8]. Oliveira ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Garcia ve arkadaşları ve Dohle ve Wippermann'ın yaptıkları çalışmaları karşılaştırmıştır [8-10]. Analitik modelin basit yapılı olduğunu ve zaman alıcı olmayan hesap yükü gerektirdiğinin altını çizen yazarlar, bu modelin ayrıca polarizasyon eğrisini de iyi bir şekilde tahmin etme gücü olduğunu vurgulamışlardır. Bu modelin geometrik parametre içermemesi ve akış hızlarının etkisini hesaba katmaması dezavantaj olarak verilmiştir. Ampirik modelin ise parametrelerinin belirlenmesinin zaman alıcı uğraştırıcı bir işlem olduğunu çalışmanın sonuç kısmında belirtmişlerdir. Scot ve arkadaşları ise yakıt hücresi sisteminde belli akım yoğunluklarına karşılık gelen hücre voltajını tahmin etmek için yarı ampirik bir model sunmuşlardır. Modelin kinetik ve kütle transfer katsayılarını bulmak için deneysel data kullanan yazarlar, modeli çeşitli sıcaklık ve konsantrasyon

değerlerinde test etmişlerdir [11]. Ko ve arkadaşları ise sistem performansını öngörmek için non-izotermal bir model sunmuşlardır. Diğer modellerdeki gibi çeşitli kinetik ve kütle transfer ilişkileri içeren modelde metanol geçişi de hesaba katılmıştır [12].

Analitik modeller sistem davranışlarını öngörmeye kullanılan etkili yaklaşımlardır fakat doğrudan metanol yakıt hücresi sistemi üzerinden konuşulursa, çok girdili çok çıktılı bir yapıya sahip oluşu, sistemi modellenmesini güç bir kara kutuya çeviriyor. Literatürde her ne kadar 1, 2 veya 3 boyutlu analitik modellere rastlansa da sistem davranışını etkili bir şekilde temsil etmede yetersiz kaldıkları söylenebilir (zamana bağlı değişen sistem bileşenlerinin olması adaptif teknikleri zorunlu kılıyor) [13]. Dolayısıyla, sayıları birkaçı geçmese de son yıllarda bulanık mantık ve yapay sinir ağları tabanlı modelleme teknikleri ile yapılan çalışmalar göze çarpıyor. Chang ve arkadaşları metanol yakıt hücresini modellemek için yapay sinir ağları temelli hibrit bir teknik kullandılar [14]. Ağı eğitime harcanan süreyi kısaltmak adına parça sürü (PSO) algoritmasının farklı bir versiyonu ile çalıştılar (IPSO- immune based PSO). Bu yöntemle etkili bir şekilde ağı eğitildiğini, kompleks matematiksel ifadelerle gerek kalmadan sistem çıktısının kolayca tahmin edilebildiğini ve adaptif özellikleri sayesinde farklı sistemlerde kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Wang ve arkadaşları metanol konsantrasyonu, akım yoğunluğu ve sıcaklığı giriş olarak alan nihayetinde hücre voltajını veren bir yöntemle (adaptive network based fuzzy inference system-ANFIS) metanol yakıt hücresi sistem modeli elde ettiler [15]. Sonuçlarını yapay sinir ağları ve polinomal bazlı modelleme ile 5 hücreli yığın (stack) üzerinden değerlendiren yazarlar, çıkış voltajının birçok faktör tarafından etkilendiğini özellikle sıcaklık, debiler ve konsantrasyonun etkilerinin fazla olduğunu gözlemlediler. Son olarak tüm verilerin kararlı halde toplandığını dolayısıyla özellikle kontrol uygulamaları için dinamik şartlarda hücre çıktısını tahmin edebilecek modelin gerekliliğini belirtiyorlar.

Doğrudan metanol yakıt hücreleri özellikle taşınabilir cihazlar için potansiyel enerji kaynağı olarak görülen yakıt pili çeşididir. Fakat hâlihazırda halledilmesi gereken bir takım problemleri vardır. Metanol geçişi problemi, ticarileşmenin önündeki en büyük engel olarak görülmektedir. Metanol geçişi elektrik ve yakıt verimliliğini önemli ölçüde düşürmektedir [16]. Metanol geçiş problemini çözmek için literatürde farklı yaklaşımlara rastlanmaktadır [17]-[19]. Son zamanlarda Ahmet ve Dincer metanol geçişi üzerine yaptıkları araştırmada çeşitli membran tiplerini ve

çalışma şartlarını incelemişlerdir [16]. Çalışmanın sonuç kısmında, derlenen tüm membran türlerinde metanol konsantrasyonunun artmasının metanol geçişini artırdığını bildirmişlerdir. Aricò ve arkadaşları da yine Nafion'a alternatif olarak çeşitli membran türlerinin metanol geçirgenlik ve ion iletkenlikleri üzerine çalışma yürütmüşlerdir [20]. Sonuçta 'sPEEK' bazlı membranın metanol geçirgenliğinin çalışmadaki diğer türlerden daha az metanol geçirgenliğine sahip olduğunu, dolayısıyla güç yoğunluğunun diğerlerinden daha iyi çıktığını bildirmişlerdir.

Diğer taraftan, yüksek verim elde etmek için bu engel mevcudiyetinde yapılan çalışmalar görmek mümkündür. Bu bağlamda, metanol çalışma konsantrasyonuna odaklanan çalışmalar ortaya çıkmıştır. Metanol geçişini azaltmak için düşük metanol konsantrasyonlarında çalışmak difüzyon kısıtlamalarından (Fick kanunu) ve Nertian etkiden dolayı düşük hücre voltajına sebep olacaktır [21]. Hücre voltajını yükseltmek için konsantrasyonu yükseltmek ise metanol geçişi için itici kuvvet oluşturacaktır.

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde yakıt ve elektrik verimliliği birbirine sıkıca geçmiş bir ilişki içerisinde. Aynı anda hem enerji hem yakıt verimliliği elde edilmek isteniyorsa önemli tavizler vermek gerekebilir. Düşük metanol akış hızı ve konsantrasyonu yüksek yakıt verimliliği sağlarken, kütle transfer kısıtlamaları yüksek güç verimliliği elde etmeye mani olur [22]. Bu bağlamda multi objektif bir amaç ortaya çıkar. Dolayısıyla hangisinin daha önemli olduğu yani ağırlıkları/ öncelikleri belirlenmeli. Bu şartlar metanol konsantrasyonunun iyi bir şekilde kontrol edilmesi gerekliliğini doğurur. Normalde metanol konsantrasyonu fiziksel veya elektrokimyasal prensiplere dayanan sensörler vasıtasıyla belirlenebiliyor. Bu sensörlerin bazı kriterleri yerine getirmesi istenir. Şöyle ki; hızlı cevap verebilmeli, güvenilirliği yüksek olmalı aynı zamanda hassas ölçüm verebilmeli. Bununla birlikte fiziksel ölçüm temelli olan sensörler genellikle olası CO₂ varlığına karşı duyarlı olabiliyorlar, elektrokimyasal temelli sensörler ise zamanla membrana zarar verebiliyorlar, ek olarak bu sensörle Fe, Cu gibi safsızlıkların varlığından etkilenebiliyorlar. Hal böyle olunca sensörsüz konsantrasyon kontrolüne yönelik çalışmaların literatürde yer aldığı görülmektedir [23].

Son on yıl içinde doğrudan metanol yakıt hücreleri üzerinde gerçekleştirilen metanol konsantrasyonu kontrol çalışmaları aşağıda incelenmektedir. Arisetty ve arkadaşları sistemden elde edilen voltajı kontrolöre besleyerek optimum metanol besleme konsantrasyonu ayarlayan bir algoritma geliştirdiler, çekilen her bir akım yoğunluğu için optimum bir besleme konsantrasyonu olduğunu gösterdiler ve

maksimum performans ve yakıt ekonomisi için optimum besleme konsantrasyonunda çalışılması gerekliliğini gösterdiler [23]. Bunu yaparken katottaki CO₂ konsantrasyonunu ölçüp yüksek konsantrasyonlarda yakıt kaybının aşırı olduğunu gösterdiler. Algoritma başlangıçta 2 molarlık metanolü sisteme besleyip voltaj değerini ölçüyor ardından 0.8 molarlık konsantrasyon artışıyla yeni voltajı ölçülüp karşılaştırılıyor, durumun iyileşmesi veya kötüleşmesine göre konsantrasyon azaltılıp artırılıyor (iyileşmesi durumunda konsantrasyon artışı veya azalışı yarıya indiriliyor).

Chiu ve lien çeşitli çalışma koşulları (voltaj, akım, sıcaklığı) altında sabit konsantrasyon yüzeyleri elde etmiş sonrasında farklı çalışma koşullarında metanol besleme konsantrasyonunu tahmin etmek için bir interpolasyon algoritması kullanmışlardır [24]. Shen ve arkadaşları MEA'nın bozunma problemini hesaba katmayan Chiu ve lien'in algoritmalarını geliştirerek yeni bir çalışma yapmışlardır [24]-[25]. Bildirdikleri algoritmada işletme zamanı, su ve metanol harcanma hızlarını, MEA bozunmasını tahmin etmede kullanmışlardır. Ha ve arkadaşları çeşitli sıcaklık, konsantrasyon ve akım yoğunluklarında metanol harcanma hızlarını tahmin eden bir yaklaşım sergilemişlerdir, bunu da katot tarafındaki CO₂ konsantrasyonunu tayin ederek gerçekleştirmişlerdir [26]. Böylece beslemeyi önceden belirlenmiş konsantrasyonda tutmak için bu veri tabanını kullanmışlardır. Lian ve arkadaşları ilk çalışmalarında ideal çıkış voltajını belirlemek için ampirik eşitlikler kullanmışlardır [27]. Çalışmada belli bir orandaki metanol, besleme tankına beslenip hücre voltajı ve akım yoğunluğu takip edilmiştir. Meydana gelen değişim ampirik denklemden elde edilen sonuç ile kıyaslanarak besleme konsantrasyonunun yeterli olup olmadığına karar verilmeye çalışılmıştır. Bir sonraki çalışmalarında, ideal çıkış gerilimi yerine Lian ve arkadaşları çalışma koşullarına bağlı olarak deney sırasında tespit edilen referans gerilimi kullanmışlardır [28]. Algoritma gerilimi ve akım yoğunluğunun cevap eğrisinin özelliklerini analiz ederek yeni bir adım atmışlardır. Cheng ve arkadaşları metanol konsantrasyonu kontrolü üzerine bir seri araştırma yürütmüştür [29]. İlk çalışmalarında, sabit yük koşullarında çalışan 'IR-DTFI' algoritmasını önermişlerdir. Algoritma bir izleme periyodunda voltaj ve akım gibi sistem parametrelerini kullanarak metanol rezervuarına ihtiyaç duyulan metanol miktarını beslemiştir. Ayrıca 40 W'lık elektronik cihaz üzerinden algoritmayı test etmişlerdir [30]. Chang ve arkadaşları IR-DTFI algoritmalarını modifiye ederek dinamik yük şartlarında çalışan başka bir çalışma yayınlamışlardır [31]. Daha sonra bu algoritmanın ileri bir versiyonu olan 'IR-CDTFI' algoritması ile monitör süresini

kısaltan ve efektif olduğunu belirttikleri başka bir algoritma yayınlamışlardır [32]. Son olarak Chang ve arkadaşları 'IR-DTFI' and 'IR-CDTFI' algoritmalarını çeşitli işletme şartlarında bir sistem üzerinden test etmişlerdir [33]. An ve arkadaşları çalışmalarında metanol konsantrasyonu ile yığın sıcaklığı arasında yakın bir ilişki olduğunu belirtmişler ve bu özellikten faydalanarak bir algoritma önermişlerdir [34]. İlk önce ellerinde var olan bir veri tabanı vasıtasıyla metanol harcanma hızını belirleyen yazarlar daha sonra gerekli olan bu metanolü rezervuara kontrollü (PID kontrol ile) olarak, yığın sıcaklığını belirtilen set değerinde tutacak şekilde beslemişlerdir. Bu şekilde metanol konsantrasyonu dolaylı olarak kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bir sonraki çalışmalarında bu yazarlar çevre sıcaklığını da değiştirerek çalışmalarını yürütmüşlerdir [35].

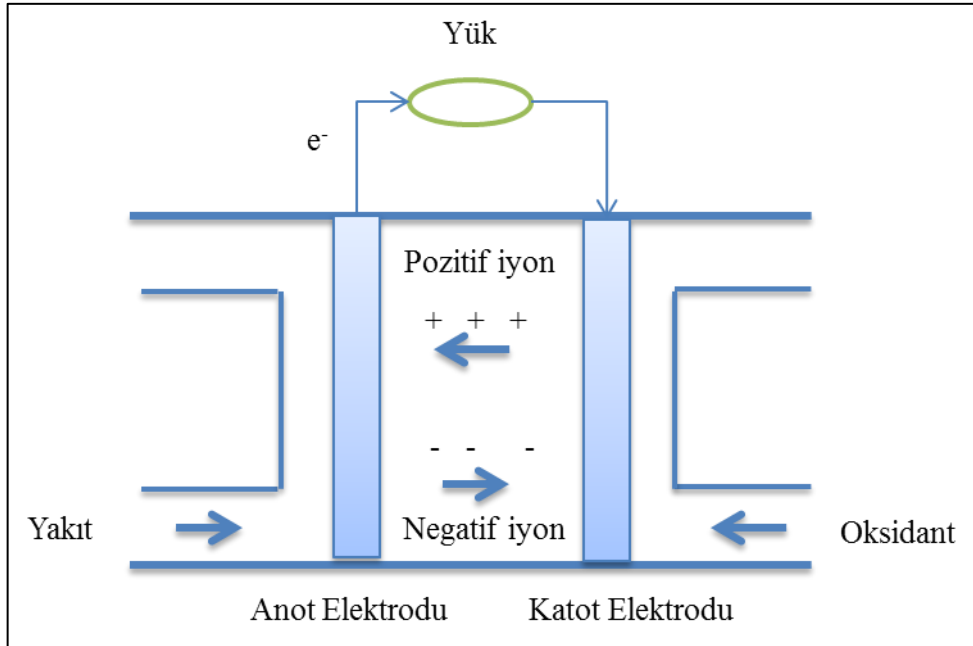
Son zamanlarda DMYH üzerine yürütülen çalışmaların diğer bir boyutunu da sistem çalışmaları oluşturmaktadır. Şöyle ki; Lee ve arkadaşları tek ve 8 hücreden oluşan iki sistemin performans ve sıcaklık değişimini çeşitli çalışma şartları altında karşılaştırarak DMYH karakteristiğini ortaya koymaya çalışmışlardır [36]. Sistemde meydana gelen sıcaklık değişimini izlemek adına yürütülen denemelerde 35 cm^2 aktif alana sahip hücre kullanmışlardır. (anot ve katot için 5 mg/cm^2 katalizör yüklemesi mevcut). Sonuçta tek hücreden 75 mW/cm^2 , stack'tan ise 85 mW/cm^2 maksimum güç elde edebilmişlerdir. Sıcaklık artışının stack'ta daha fazla olmasından kaynaklı güç artışını vurgulayan yazarlar, kararlı ve yüksek bir güç elde edebilmek için sıcaklık kontrolünün gerekliliğini vurgulamışlardır. Kim ve arkadaşları yine stack davranışını anlayabilmek adına çeşitli çalışma şartlarında testler yürütmüşlerdir. 106 cm^2 lik aktif alana sahip 6 hücreli bir sistemde, maksimum 85 mW/cm^2 güç elde etmişlerdir [37]. Sonuç olarak stack performansını etkileyen en önemli parametre olarak beslemelerin stack'a homojen bir şekilde dağıtılması olduğunu belirtmişlerdir. Joh ve arkadaşları büyük boyutlu taşınabilir uygulamalar için 138 cm^2 aktif alanlı 42 hücreden oluşan 400 W'lık bir stack geliştirdiler [38]. Kararlılık ve iyi bir performans elde etme adına (her bir hücrede üniform sıcaklık ve voltaj dağılımı elde etmek için) çalışma şartlarını araştırmışlardır. Manokaran ve arkadaşları kendi kendine yeten (çeşitli sensör ve çevresel ekipmanların kullanıldığı) 40 W'lık bir sistem üzerinde çalışma yürüttüler [39]. 45 cm^2 lik 15 hücreden oluşan sistemlerinde ön denemeler ile ne kadar metanol harcandığı tespit edip daha sonra bir zamanlayıcı vasıtasıyla besleme tankına saf metanol aktararak sistemin sabit konsantrasyonda çalışmasını sağlamışlardır. Park ve arkadaşları 14 cm^2 aktif alana sahip 24 hücreden

oluşan sistemlerinde maksimum verim alabilmek için çeşitli çalışmalar yürütmüş ve farklı çalışma şartlarında stack performansını belirlemek için polarizasyon ve bireysel hücre voltaj dağılımlarını ele almışlardır [40]. Sonuç olarak hangi konsantrasyonda çalışılırsa çalışılsın akım yoğunluğu arttıkça yakıt verimliliğinin arttığı, düşük konsantrasyonlarda % 90'a varan yakıt verimliliği elde edildiği, hava debisinin sıcaklığa etki ettiğini bununda dolaylı olarak performansı az da olsa etkilediği, düşük sıcaklıklarda metanol geçişinin az olduğu sonucuna varmışlardır. Fakat yakıt verimliliğini artırmanın her zaman sistem verimliliğini artırmadığı, düşük konsantrasyon ve sıcaklıklarda çalışmanın aslında sistemden elde edilebilecek güçten vazgeçmek anlamına geldiği, dolayısıyla optimum çalışma şartlarının belirlenmesi gerektiği yaptıkları çalışmada vurgulamışlardır.

3. YAKIT PİLLERİ

Yakıt hücreleri enerji üretim amaçlı tasarlanan içten yanmalı motorlar ve bataryalarla benzerlik ve farklılıkları bulunan elektrokimyasal dönüşüm cihazlarıdır. İçten yanmalı motorlardan farklı olarak yakıttaki kimyasal enerji doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülür, hareketli parçaları yoktur, gürültüsüz çalışırlar ayrıca sıfır veya düşük emisyonlu cihazlar olarak bilinirler. Bataryalardan farklı olarak, reaktan ve oksidant beslemesi yapıldığı sürece enerji üretimi gerçekleştirirler.

Temelde bir yakıt hücresi bir elektrolit tabakası ve gözenekli anot ve katotdan oluşur. Anot tarafına gönderilen reaktan burada katalizör tabakası üzerinden reaksiyona girer, oluşan elektron bir dış devre vasıtasıyla iş yaparak katot tarafına ulaşır, burada oksitleyici ile yine katalizör üzerinden reaksiyon verir. Bu sırada oluşan iyon redoks reaksiyonunu tamamlamak için anottan katoda veya katottan anoda aktarılmıştır. Genel hatlarıyla bir yakıt hücresi şematığı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1: Yakıt hücresi kesit görünümü.

3.1. Yakıt Pili Çeşitleri

Yakıt pilleri sınıflandırılırken çeşitli kriterler göz önünde bulundurulur. Sıcaklık, elektrolit veya beslenen yakıt, sınıflandırmada baz alınabilir. Genel olarak bakıldığında yakıt hücrelerinin kullanılan elektrolit materyalleri ile anıldığı görülmektedir. Bu bağlamda en genel haliyle, kullanılan elektrolit tipine bağlı olarak Tablo 3.1’de görüldüğü üzere yakıt pilleri; polimer elektrolit membran yakıt pilleri, alkali yakıt pilleri, katı oksit yakıt pilleri, erimiş karbonat yakıt pilleri, fosforik asit yakıt pilleri olmak üzere beş guruba ayrılır [41]. Bunlar haricinde birçok tip ve çeşitte (yakıt olarak bor hidrür, glikoz, formikasit vs. kullanan) yakıt hücresi mevcut olup, buradaki yakıt pili çeşitleri literatürde üzerlerine en çok çalışma yapılanlarıdır.

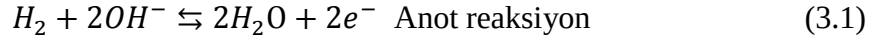
Tablo 3.1: Yakıt pili çeşitleri.

Yakıt Hücresi	Elektrolit	Taşınan iyon	Sıcaklık °C	Yakıt
PEM	Polimer membran	H^+	20-80	Hidrojen/Metanol
Alkali	Potasyum hidroksit	OH^-	60-220	Hidrojen
Fosforik asit	Fosforik asit	H^+	150-220	Hidrojen
Erimiş karbonat	Erimiş karbonat	CO_3^{2-}	600-650	Hidrojen, metan
Katı oksit	Seramik	O^{2-}	600-1000	Hidrojen, metan, karbon monoksit, vs.

3.1.1. Alkali Yakıt Pilleri

Alkali yakıt hücreleri elektrolit olarak sulu potasyum hidroksit çözeltisi kullanan yakıt pili çeşididir. Genellikle % 30’luk potasyum hidroksit çözeltisi kullanılan bu yakıt pilleri ile 65 - 220 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışılabilir. Bu yakıt pilinde reaksiyonun temelinde katot tarafında oluşan ve anota taşınan OH^- iyonu görev alıyor. Burada, beslenen hidrojen ile hidroksil iyonu reaksiyon vererek su ve elektron oluşturuyor, bir dış devre vasıtasıyla katota aktarılan elektron burada

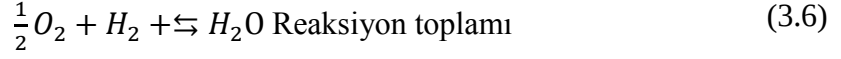
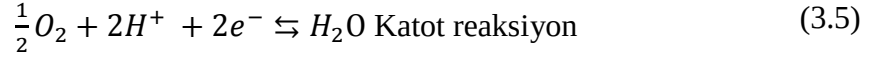
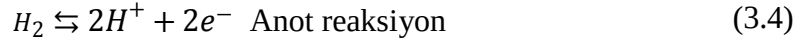
oksijen ve anotta oluşan su ile tekrar reaksiyona giriyor ve işlem tamamlanmış oluyor. Bu yakıt piline ait temel reaksiyonlar Eşitlik (3.1) – (3.3)’de verilmektedir.



Alkalin yakıt hücreleri 1960 yılı ortalarından beri kullanılmış, yakıt pili araştırmalarına öncülük etmiş bir teknolojidir. Yatırım ve işletme maliyeti olarak düşük bütçelidirler. En önemli özellikleri katalizörleridir, diğer yakıt pillerinde kullanılan katalizör malzemelerine nispetle ucuzdurlar. Ayrıca yüksek sayılabilecek verime sahiptirler. Fakat elektrolitin kirliliğe karşı duyarlılığı vardır ve saflığı yüksek yakıt ve oksidant beslemesi gerektirirler. Besleme akımlarında CO₂ varlığı elektrolitte (CO₃)⁻² karbonat oluşumuna neden olmakta buda elektroliti kirlitip verimi düşürmektedir. Dolayısıyla buda hava ile kullanılmalarını ve de ticarileşmelerini engellemektedir.

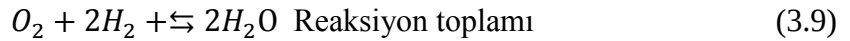
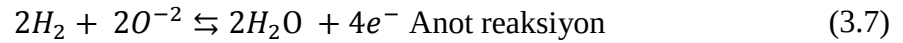
3.1.2. Fosforik Asit Yakıt Pilleri

Bu tip yakıt pillerinde elektrolit olarak yüksek konsantrasyonda fosforik asit kullanılmaktadır. Genellikle 150 - 220 °C sıcaklık aralıklarında kullanılırlar. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları onlara bazı avantajlar sağlar. Öncelikle düşük sıcaklıklarda (<150 °C) elektrolitin iyon iletkenliği düşüktür dolayısıyla bu dezavantaj ortadan kalkmış olur, bir ikincisi bu sıcaklıklarda karbon monoksitin Pt katalizörü üzerindeki zehirlenme etkisi azalır. Antot ve katot malzemesi olarak platin veya paladyum kullanılır. Polimer elektrolit membran yakıt hücreleriyle benzer işleyişe sahiptirler. Fosforik asidin uçuculuğunu düşük olması, bu tipdeki hücrelerin uzun zaman karalılığına sahip olmaları, basit yapılı olmaları avantajları arasındadır. Yine bu yakıt piline ait yarım hücre ve toplam reaksiyon denklemleri Eşitlik (3.4) – (3.6) ile verilmektedir.



3.1.3. Katı Oksit Yakıt Pilleri

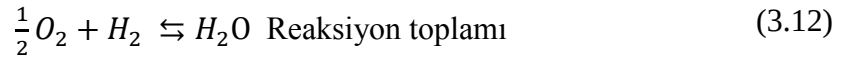
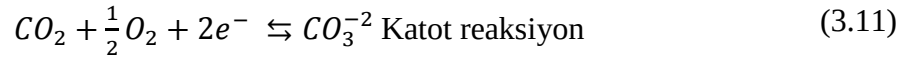
Bu tip yakıt pilleri elektrolit olarak O^{2-} iyonu iletkenliği yüksek, ince seramik metal oksitler kullanılır. Çok yüksek sıcaklıklarda çalıştırılırlar 650 - 1000 °C. Katot tarafına beslenen oksijen, katalizör yardımıyla iyonlarına ayrışır ve bu iyon anot tarafında hidrojenle birleşerek hidrojen iyonu ve elektron oluşur. Elektronun dış devre ile katoda iletilmesiyle devre kapanır. Bu tip yakıt pilleri bu sıcaklıklarda saf olmayan çeşitli yakıtlarla çalışılabilme olanağı sağlarlar, fakat kullanılan malzemelerin korozyona dayanıklılığının olması gerekir, dolayısıyla maliyetler yüksektir. Ayrıca çalışma sıcaklığına ulaştırmak ve yüke cevap sürelerinin yavaş olması dezavantajdır. Geleceğin durağan güç kaynakları olarak görülmektedirler. Temel reaksiyon denklemleri Eşitlik (3.7) – (3.9)'da verilmektedir.



3.1.4. Erimiş Karbonat Yakıt Pilleri

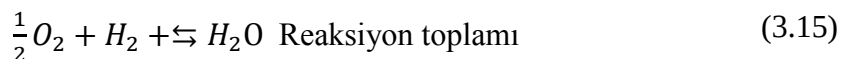
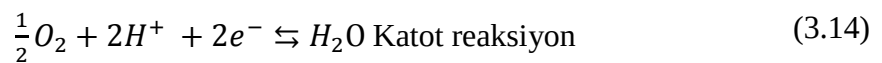
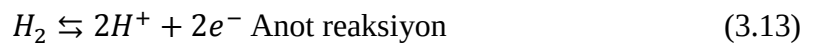
Erimiş karbonat yakıt pilleri $LiAlO_2$ seramik destekli Na, Li ve K gibi alkali metallerin erimiş karbonat formlarını kullanırlar. Yine bu tip yakıt pilleri de yüksek sıcaklık ta işletilirler 600 - 650 °C. Katalizör olarak son yıllarda Ni ve oksitleri kullanılmaktadır. Anot tarafında hidrojen ve $(CO_3)^{2-}$ iyonları reaksiyona girerek karbon dioksit ve su açığa çıkarır. Katot tarafında ise oksijenle karbon dioksit

reaksiyona girerek tekrardan karbonat iyonu oluşmasını sağlar. Yüksek sıcaklıkta çalışmaları benzer özellikteki yakıt pillerinde olduğu gibi kojenere sistemlere adapte edilmelerini sağlar. Katalizörün maliyetinin düşük olması, karbon monoksitin katalizör için sıkıntı olmaması aksine yakıt olarak harcanabilmesi avantajları arasındadır. Fakat katot tarafında karbon dioksit gerekliliği, kükürte karşı duyarlılığının olması, yüksek sıcaklıktan dolayı dayanıklı malzeme kullanılması gerekliliği dezavantajları arasındadır. Yarım hücre ve toplam reaksiyon denklemleri Eşitlik (3.10) - (3.12)'den görülebilir.



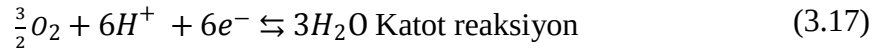
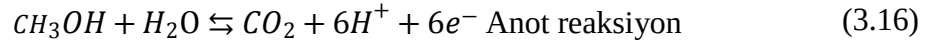
3.1.5. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri

Bu tip yakıt pilinde proton iletkenliği söz konusudur ve elektrolit olarak proton iletkenliği yüksek polimer bir malzeme olan florlu sülfonik asit polimeri kullanılır. Bu elektrolit, elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Anot tarafına hidrojen veya metanol beslemesi yapılır, katot tarafında ise hava veya saf oksijen beslenebilir. Anotta hidrojen iyonları ve elektron oluşur, elektron dış devre vasıtasıyla, proton ise membran yardımıyla katoda ulaşır ve burada oksijenle reaksiyona girerek su oluşur. İşletme sıcaklığı genellikle 100 °C'nin altındadır. Hızlı başartılabilmeleri, sızdırmazlıkla başa çıkmanın basit olması avantajlarıdır. PEM yakıt pilinde meydana gelen temel reaksiyonlar Eşitlik (3.13) - (3.15)'de verilmektedir.



3.2. Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri

PEM yakıt hücrelerinin yakıt olarak metanol kullanan tipleridir. Hücreyi teşkil eden ana bileşenler bipolar plakalar, gaz difüzyon tabakaları, katalizör tabakaları ve membrandır. Sistemin kalbini elektrot tabakalarının ve membranın birleştirilmesi ile meydana gelen MEA (membran elektrot birleşimi) oluşturur. Metanol, sıvı veya buhar fazda bipolar plakalar üzerindeki kanallardan gaz difüzyon kanallarına gönderilir. Buradan katalizör tabakasına ulaşan metanol karbon dioksit, proton ve elektrona ayrışır, elektron katalizör üzerinden gaz difüzyon tabakasına oradan bipolar plakaya oradan da dış devre vasıtasıyla katot tarafına ulaşır. Bu elektron redoks reaksiyonunu tamamlamak üzere katotta oksijen ve hidrojen iyonunun reaksiyonuna katılarak su oluşturulur. Sistemi oluşturan ana bileşenler hakkında özet bilgiler aşağıda verilmiştir.



3.2.1. Sistem Bileşenleri

- Membran

Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılan membranların olmazsa olmazları vardır. Bunlar, iyi bir proton iletkenliğine sahip olmaları, elektriksel olarak yalıtkan olmaları ve reaktanların geçişine dirençli olmaları gerekliliğidir. Bunların yanında kimyasal ve mekanik dayanımlarının da iyi olması istenir. Yaygın olarak kullanılan membran türü Dupont firmasına ait Nafion® membranlardır. Bu membranlardaki sülfonik asit grupları sayesinde proton iletkenliği sağlanmış olur. Membranın üstüne düşen görevi yerine getirmesinde bünyesindeki su miktarı önemli bir rol oynar. Dolayısıyla membrandaki su miktarı azalırsa proton iletkenliği düşecek, bunun yanında ısısında etkisi ile membranda deformasyonlar meydana gelebilecektir.

- Gaz Difüzyon Tabakası

Gaz difüzyon tabakalarının temel görevi tepkimeye girecek reaktanların katalizör bölgesine iletilmelerini ve sonuçta oluşan ürünlerin reaksiyon bölgesinden uzaklaştırılmalarını sağlamaktır. Bunun için poroz bir yapıya sahip olmaları gerekir, bu aynı zamanda katalizörün de homojen dağıtılabileceği destek materyali görevi görecektir. Bunların yanında iyi de bir elektrik ve ısı iletme de sahip olması istenir. Hâlihazırda bu şartları sağlayan ve yaygın olarak kullanılan malzeme karbon fiber kâğıt ve kumaşlardır.

- Elektrotlar

Membran'ın anot ve katot tarafında bulunan, reaksiyonların meydana geldiği, elektron ve proton aktarımının gerçekleştiği kısım katalizör tabakalarıdır. Bunun için elektrotların poroz bir yapıda olması istenir. İyi de bir elektriksel iletkenliği olmalı ki reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar gaz difüzyon tabakalarına aktarılabilir. Doğrudan metanol yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan anot katalizörü Pt/Ru katalizörüdür. Katot için ise Pt katalizörü kullanılmaktadır. Ru katalizörü anot tarafında CO'nun Pt katalizörünü zehirlemesinden dolayı kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin destek tabakasına homojen ve mikro yapıda dağıtılması reaksiyon kinetiği açısından ayrıca bir önem arz etmektedir.

- Bipolar Plakalar

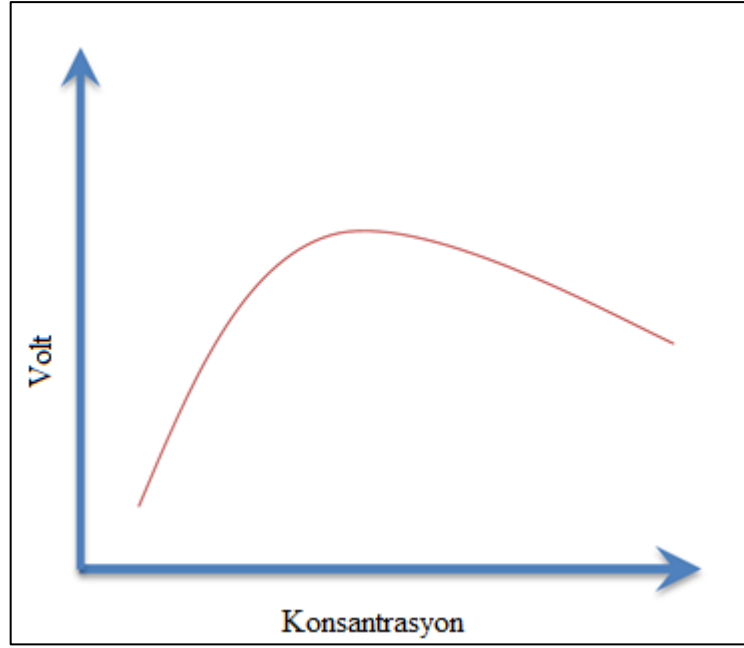
Bipolar plakalar MEA'nın her iki tarafında da bulunan reaktan ve ürünlerin reaksiyon bölgesine taşınması ve uzaklaştırılmasını sağlayan ısı ve elektriksel iletkenliği yüksek olan malzemelerden yapılan sistem bileşenleridir. Bu bakımdan grafit, kompozit ve metaller, bipolar plakalar için tercih edilen malzemelerdir. Reaktanların iletilmesi ve ürünlerin uzaklaştırılması, ayrıca MEA ile iyi derecede temas yüzeyi oluşturması bakımından bipolar plakalar üzerlerindeki akış kanallarının tasarımları büyük önem arz eder. Bu kanalların şekli (serpantin, paralel, ızgara vs.), kanalların derinlik ve genişliği iyi bir şekilde tasarlanmalıdır. Yine kimyasal ve mekanik dayanımının iyi olması istenir. Zamanla oluşabilecek korozyon tabakası elektriksel dirence sebebiyet verebileceğinden genellikle çeşitli materyallerle kaplanırlar.

3.2.2. Metanol Geçişi Problemi

Metanol besleme konsantrasyonunun hücre performansına etkisi, reaktan akış hızları, basınç, hücre sıcaklığı vs. gibi diğer işletme şartlarına nazaran daha fazladır. Bilindiği üzere anot aşırı potansiyelini yenmek için yüksek konsantrasyonlarda çalışmak gerekli, fakat bu seferde yüksek metanol konsantrasyonlarında çalışmak membrandan metanol geçişi içinde itici kuvvet oluşturacaktır. Membranın metanol geçirgenliği üzerine literatürde yüzlerce çalışma görmek mümkündür. Fakat hâlihazırda bu sorunu kökten çözen bir çalışma yapılmamıştır. Temel olarak membrandan metanol geçişi üç mekanizma ile gerçekleşir; elektro osmatik sürüklenme, difüzyon ve taşınım. Membranın metanol geçirgenliği çeşitli problemlere sebep olmaktadır. Bunlara aşağıda kısaca değinilecektir [42-44].

- Katot tarafına taşınan metanol burda oksijenle reaksiyona girerek yakıt verimliliğini düşürmektedir.
- Katot tarafındaki katalizör aktif sitelerini işgal ederek aktiviteyi düşürmektedir.
- Katot tarafındaki katalizörün zehirlenmesine sebebiyet verir (CO, katot katalizör tabakasında rutenyum bulunmadığı için Pt katalizörünü zehirler)
- Anot tarafından gelen elektronların katotta harcanmasına sebep olup karma potansiyelle hücre voltajını düşürür. Yani elektrik verimliliği düşer.

Metanol geçiş hızı anottaki konsantrasyona ve çekilen akım yoğunluğuna bağlıdır. Bu ikisi arasında bir denge vardır. Çekilen her bir akım yoğunluğuna bağlı olarak bir optimal besleme konsantrasyonu var olacaktır.



Şekil 3.2: Sabit akım yoğunluğunda hücre voltajının konsantrasyon ile değişimi.

Şekil 3.2 sabit akım yoğunluğunda hücre voltajının besleme konsantrasyonu ile değişimini göstermektedir. Şekilden anlaşıldığı üzere belli bir konsantrasyonun üzerinde çalışmak yakıt ve elektrik verimliliğini düşürmektedir. Yine belli bir konsantrasyonun altında çalışmak yakıt verimliliğini yükseltecek fakat bu seferde hücreden alabilinecek güçten feragat etmemiz gerekecektir. Dolayısıyla burada bir optimal konsantrasyondan söz etmek mümkündür. Çalışılan her bir akım yoğunluğu için besleme konsantrasyonunun uygun bir şekilde ayarlanması gereklidir. Konsantrasyonu kontrol etmek için metanol konsantrasyon sensörü kullanmak bir nebze fayda sağlayacaktır. Fakat hangi akım değerleri de hangi konsantrasyonda çalışılacağını bilmek gerekecektir. Bununda ötesinde MEA’da zamanla meydana gelecek deformasyonlar ve performans kayıpları durumu iyice içinden çıkılmaz hale sokacaktır. Ayrıca bu tip sensörleri kullanımında aşağıdaki hususları da göz önünde bulundurmak gerekecektir [23]-[35].

- Elektrokimyasal prensibe dayalı sensörler MEA’nın deformasyonuna sebep olabilirler.
- Ultrases, yoğunluk, vs. gibi sensörler karbondioksit gazı ve pompaların pulslerinden etkilenebilirler.
- Kalibrasyon meseleleri ve sıcaklığa bağımlılıkları önemli olabilir.

4. KULLANILAN KONTROL ALGORİTMALARI VE OPTİMİZASYON METOTLARI

4.1. PID Kontrol

PID (proportional, integral, derivative) kontrol kısaca şöyle tarif edilebilir. İlk önce, proses değeri bir ölçüm elemanı (örn: termometre) ile ölçüldükten sonra karşılaştırma elemanında istenilen değerde olup olmadığına bakılır, aradaki fark alınarak bir hata (e) değeri elde edilir. Kontrolör bu hatayı küçültecek yönde giriş değişkenine bir kontrol sinyali (u) gönderir. İşte kontrolörün gönderdiği bu sinyal hatanın oransal, integral ve türevsel bir fonksiyonudur [45]. Çıkış sinyalini hatanın fonksiyonu olacak şekilde veren denklem Eşitlik (4.1)'den görülebilir. Burada K_p oransal sabit, τ_i integral zamanı ve τ_D ise türev sabitidir. Bu sabitleri belirlemek için geliştirilen bir çok metot olmasına karşın günümüzde artık bu işler otonom şekilde gerçekleştirilmektedir.

$$u(t) = K_p \left[e(t) + \frac{1}{\tau_i} \int_0^{\infty} e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (4.1)$$

4.2. Bulanık Mantık Kontrol

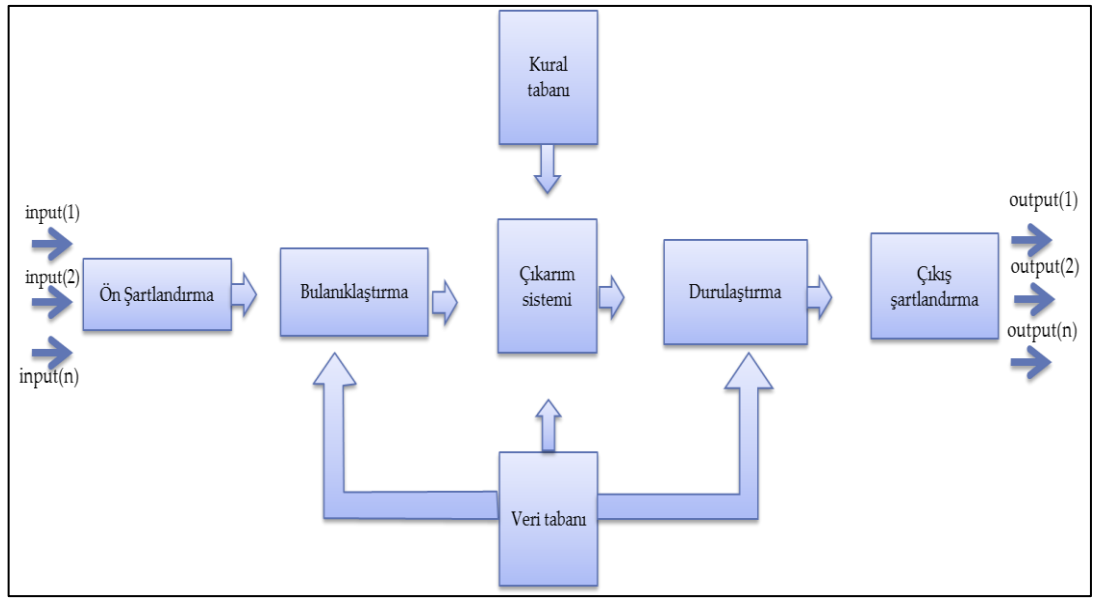
Klasik mantık (Aristo mantığı) ile bakıldığında bir varlık (eleman) bir kümenin elemanıdır veya değildir. Bilgisayar çalışma mantığı ile yani kümenin elemanı olduğunda '1', kümenin elemanı olmadığı zaman '0' değerini alır. Bulanık mantık, klasik küme yaklaşımından genel manada farklıdır. Bulanık varlık kümesinde her bir varlığının kümeye olan aidiyeti bir üyelik derecesi ile temsil edilir. Varlıkların üyelik derecesi, [0,1] aralığında olabilir. Elemanların üyelik fonksiyon derecesi $\mu(x)$ ile gösterilir. Bulanık mantık ve bulanık küme kavramları ortaya atıldıktan sonra bulanık mantıkta iki temel model, denetleyici olarak önerilmiştir. Bunların ilki Mamdani modeli, ikincisi ise Sugeno modelidir. Buradaki çalışmalarda Mamdani tip bulanık denetleyici üzerinde durulacaktır. Mamdani bulanık kontrolörü operatörlerden elde edilen deneyimler üzerine kurulmuştur. İnsan deneyimi mantıksal kurallar dizisine

dönüştürülür. Uygun bulanıklaştırma ve durulaştırma ile birlikte bulanık mantık kurallarından gerçek kontrol değerlerini üretmek üzere kullanılır.

Genel gösterimi;

Eğer ‘ $x = A$ ’ ve ‘ $y = B$ ’ ise o halde ‘sonuç z olmalıdır’, şeklindedir.

Bulanık mantık kontrolcü, diğer kontrolcülerden farklı olarak, bir uzmanın önermelerle sistemi kontrol etmesine benzer. Burada belirtilen önermeler en genel haliyle, ‘‘Eğer(öncül) Öyleyse (artıcı)’’ şeklindedir veya bilgisayar programlama dillerinde yaygın kullanımıyla ‘‘IF(antecedent) THEN (consequent)’’ şeklindedir.



Şekil 4.1: Genel hatlarıyla bulanık mantık denetleyici.

Genel haliyle bulanık mantık denetleyicisi Şekil 4.1’de gösterilmiş olup, sistemi oluşturan birimler aşağıda kısaca irdelenecektir [46].

- Bulanıklaştırma birimi

Bulanıklaştırma modülü girişteki kesin (fiziksel değerler) değerleri (hata ve hatanın değişimi gibi) sözel değişkenlere çevirir. Bunu veri tabanındaki üyelik fonksiyonlarından faydalanarak yapar ve kesin değerın ait olduğu bulanık kümeleri ve bu kümelerdeki üyelik derecelerini belirler.

- Bilgi Tabanı

Bilgi tabanı iki kısımdan oluşur. Birincisi bulanıklaştırma; karar verme ve durulaştırma birimlerine ait üyelik fonksiyonu için gerekli bilgileri sağlayan veri tabanı, ikincisi çıkarım yapmak için gerekli önermeler topluluğunun bulunduğu kural tabanıdır (Bu kurallar aynı sistemden elde edilen deneyimler, yapay sinir ağları, genetik algoritmalar ve sezgi yoluyla elde edilebilir).

- Durulayıcı birimi

Çıkarım mekanizması sonucu elde edilen sonuç dilsel terimler içeren bulanık bir kümedir, dolayısıyla sistemin ihtiyaç duyduğu kesin değerlere dönüştürülmesi gereklidir. Bunun için de birçok yöntem vardır fakat bunlardan en yaygın kullanılanı Eşitlik (4.2)'de verilen ağırlık merkezi metodudur.

$$z = \frac{\sum_{n=1}^q w_n u_n}{\sum_{n=1}^q w_n} \quad (4.2)$$

- u_n = n. ima edilen kümenin merkezi
- w_n =Kümenin yüksekliği(n.çıkarımın kesinlik derecesi ile belirlenir)

Çıkarım sonucu oluşan dilsel niceleyicinin kesinlik derecesi $\mu_{ij} = \mu_i * \mu_j$

4.3. Adaptif Sinirsel - Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS)

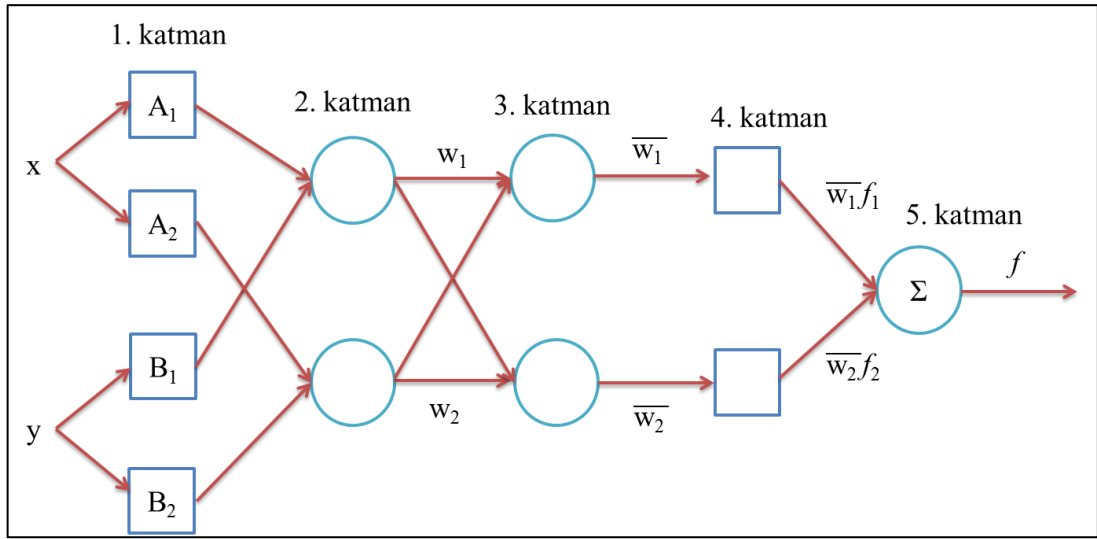
ANFIS, Takagi-Sugeno tipi çıkarım sistemine dayanan bulanık mantık temelli yapay sinir ağı çeşididir. Model parametrelerinin optimum değerlerinin belirlenmesinde yapay sinir ağı kullanılmaktadır. Burada, yapay sinir ağların eğitilmesinde veri setleri kullanılarak bulanık mantık modellemeye uyarlamalı (adaptif) bir özellik kazandırılır. Yapay sinir ağının eğitiminde, yaygın olarak geri yayılım ve en küçük kareler yöntemini içeren hibrid bir öğrenme kuralı kullanılmaktadır [47].

- Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems (ANFIS)

Bilindiği üzere bulanık mantık sisteminin belli başlı zorlukları vardır, bunlar başlıca;

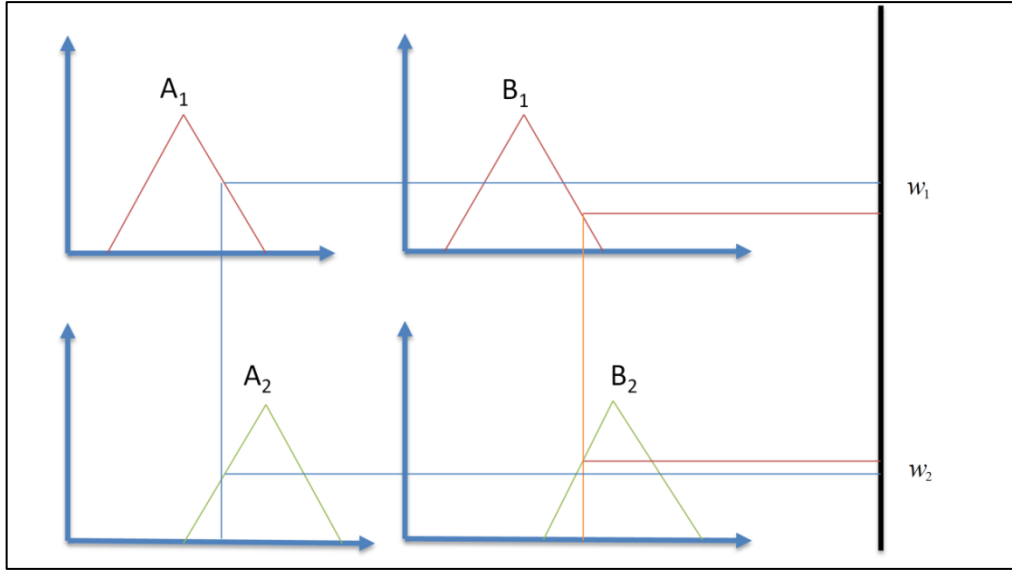
- Kural tabanının belirlenme zorunluluğu vardır, bu işlem genellikle bir uzman bilgisine başvurularak halledilebilir. Bu ise problemlerle dolu zaman harcayan bir yöntemdir.
- Bulanık setlerin oluşması için gerekli üyelik fonksiyonlarının net bir şekilde belirlenmesi lazım. Örneğin üyelik fonksiyonu olarak Gaussian seçildi peki ama parametreleri ne olacak?

ANFIS yaklaşımında kural tabanı ve üyelik fonksiyonları veri setleri yardımıyla belirlenir. ANFIS düğümlerden ve bu düğümler arası bağlardan oluşan adaptif bir ağ yapısına sahiptir. Adaptiftir çünkü düğümlerin bazılarının veya tamamının son düğüm üzerine etkileri vardır. Giriş ve çıkış düğümleri arasındaki ilişki bir algoritma yardımıyla öğrenilir. ANFIS'in temel yapısı Şekil 4.2'de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: İki kurallı Sugeno tip yapısına sahip ANFIS sistemi.

İki kurallı Sugeno tip ANFIS sisteminde kurallar aşağıdaki formdadır. Ayrıca üyelik fonksiyonlarının gösterimi de Şekil 4.3'de verilmiştir. Ağın eğitilmesinde uygulanan başlıca adımlar da aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 4.3: İki kurallı Sugeno tip bulanık set (üyelik fonksiyonları).

- Katman 1

Birinci katmanda her bir düğümün çıktısı Eşitlik (4.3) - (4.4) deki gibi hesaplanır

$$O_{1,i} = \mu_{A_i}(x) \quad (4.3)$$

$$O_{1,i} = \mu_{B_{i-2}}(y) \quad (4.4)$$

$O_{1,i}$ burada x and y 'nin üyelik derecesini belirtiyor (dilsel değişken). Üyelik fonksiyonu olarak çeşitli fonksiyonlardan herhangi biri olabilir (Gaussian/gaussmf, üçgen/trimf, yamuk v.s) fakat burada gösterim amaçlı olarak çan eğrisi fonksiyonu(Gaussian) üzerinden gidilecektir. Fonksiyonun genel ifadesi Eşitlik (4.5) deki gibidir.

$$\mu_A(x) = \frac{1}{1 + \left| \frac{x - c_i}{a_i} \right|^{2b_i}} \quad (4.5)$$

Burada a_i , b_i ve c_i kuralın öncül kısmının öğrenilmesi gereken parametreleridir.

- Katman 2

Bu katmanda üyelik fonksiyonlarının ağırlıklarının belirlenmesi gerçekleştirilir, genellikle Eşitlik (4.6) daki ‘VE/And’ normu kullanılır.

$$O_{2,i} = w_i = \mu_A(x) \mu_B(y) \quad (4.6)$$

- Katman 3

Bu katmanda her bir kuralın ağırlıklı ortalaması Eşitlik (4.7) vasıtasıyla belirlenir.

$$O_{3,i} = \bar{w}_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2} \quad (4.7)$$

- Katman 4

Bu katmanda kuralın artçıl kısmı ağırlıklı ortalamasıyla çarpılarak ağırlıklı kural çıktıları Eşitlik (4.8) yardımıyla elde edilir.

$$O_{4,i} = \bar{w}_i f_i = \bar{w}_i (p_i x + q_i y + r_i) \quad (4.8)$$

Burada yine her bir kuralın belirlenmesi gereken çıktı parametreleri mevcuttur (p_i , q_i , r_i)

- Katman 5

Bu son katmanda giriş değişkenlerine mukabil çıktının elde edilmesi için ağırlıklı kural çıktıları toplanır ve Eşitlik (4.9) elde edilir.

$$O_{5,i} = \sum_i \bar{w}_i f_i = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \quad (4.9)$$

Bu aşamadan sonra kuralların öncül kısmını oluşturan üyelik fonksiyonlarına ait parametrelerin ve kuralların artçıl kısmına ait parametrelerin belirlenmesi lazım. Bunun için birçok yaklaşım vardır. Fakat yaygın olarak kullanılan hibrid öğrenme

algoritmasıdır (en küçük kareler ve endik iniş yöntemi). Bu adım hesap yükü ağır ve komplikedir. Parametreleri aşağıdaki şekilde gruplandırabiliriz.

- S= Toplam parametre seti
- S₁= Öncül parametre seti
- S₂= Artçıl parametre seti

ANFIS’de ileri ve geri yayılım olmak üzere iki öğrenme algoritmasını beraber kullanılır demiştik.

- İleri Yayılım. Burada S₁ sabit tutulur ve S₂ en küçük kareler yöntemine göre hesaplanır.
- Geri Yayılım. Burada ise S₂ sabit tutulur S₁ endik iniş yöntemine göre tayin edilir.

Öğrenme algoritması özetle aşağıdaki gibidir;

- İleri yönlü hesaplama

- Giriş değişkenleri sisteme girilir.
- Her bir katmanın çıkışı adım adım hesaplanır.
- Her bir data için bu işlem tekrar edilir.
- En küçük kareler yöntemine göre S₂ belirlenir.
- Her bir öğrenme olayına karşı hatalar hesaplanır.

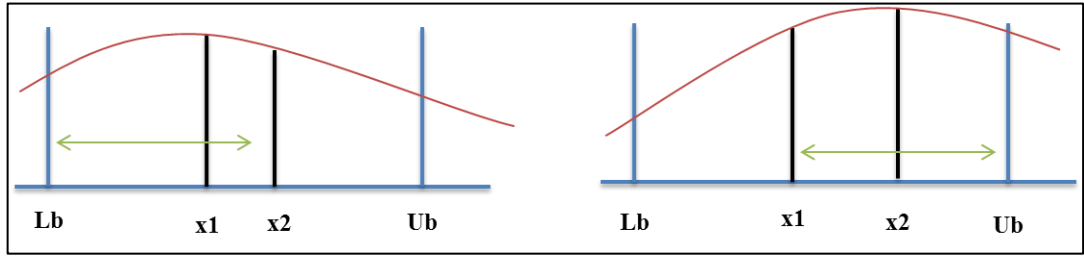
- Geri yönlü hesaplama

Geri yayılım algoritmasına göre S₁ seti güncellenir.

Sabitlenen S₁ setine karşı S₂ seti tekrardan hesaplanarak global parametreler bulunmaya çalışılır [48].

4.4. Altın Oran Metodu

Altın oran metodu, türevi alınamayan veya zor alınabilen unimodal fonksiyonların minimum veya maksimum değerlere sahip olduğu noktaları bulmak için kullanılan bir arama metodudur. Temel olarak 'Bisection' algoritmasına dayanır. Bu metotta ilk olarak arama uzayının sınırları belirlenir. Daha sonra bu sınırlar içerisinde algoritma ile iki nokta belirlenir. Bu noktaların belirlenmesi Altın oran denen özel bir sayı ile yapılır. Bu oran 1.618 olup kâinatta var olan birçok nesnenin ve canlıların yapısında ve şeklinde gözlemlenen özel bir sayıdır. Deniz kabuğundan, ayçiçeğine, insanın vücut uzuvlarına varana kadar birçok yerde görülür. Bunun yanı sıra ünlü sanatçılar eserlerinde bu orandan faydalanmışlardır. Belirlenen bu iki noktada fonksiyonun aldığı değer hesaplanır. Sonuçta fonksiyonun aldığı değerlere göre çözüm uzayının sınırları güncellenir [49].



Şekil 4.4: Altın oran metodunda arama yönünün belirlenmesi.

- if $f(x1) > f(x2)$
- $Ub = x2$
- if $f(x1) < f(x2)$
- $Lb = x1$

Burada Lb ve Ub çözüm uzayının alt ve üst sınırları, x1 ve x2 ise altın orana göre belirlenen ara değerlerdir. Bu yeni sınırlar içerisinde yeni x1 ve x2 noktaları belirlenir. Şekil 4.4'de arama yönünün belirlenmesi şematik olarak gösterilmektedir. Sonuçta belli bir iterasyon adedince veya x1 ve x2 arasındaki mutlak fark belli bir değere ininceye kadar algoritma bu şekilde devam eder.

4.5. Parça Sürü Optimizasyon Metodu

Sezgisel bazlı bir arama algoritması olan parça sürü optimizasyon metodu (PSO) Kennedy ve Eberhart tarafından ortaya atıldıktan sonra bir hayli ilgi görmüş ve birçok mühendislik probleminin çözümünde kullanılmıştır [50]. Algoritma genel anlamda sürü halinde avlanan veya yiyecek arayan hayvanların davranışlarını simüle etmektedir. Sürüdeki her bir birey arayış sırasındaki tecrübesini sürüdeki diğer bireylerle paylaşır. Böylelikle amaca ulaşmak için hep birlikte çalışırlar. Algoritmaya ait herbir bireyin hızını ve konumunu belirleyen temel denklemler Eşitlik (4.10) ve (4.11) ile verilmektedir.

$$v_{pg+1} = wv_{pg} + r_1C_1(pb_{pg} - x_{pg}) + r_2C_2(gbest - x_{pg}) \quad (4.10)$$

$$x_{pg+1} = x_{pg} + v_{pg+1} \quad (4.11)$$

Algoritma ilk önce çözüm uzayı sınırları içerisinde randomsal olarak noktalar belirler. Daha sonra bu noktalarda fonksiyonun değerleri belirlenir. Bu ilk aşama halledildikten sonra işin içine randomnessallığın, bireyin o ana kadar elde ettiği en iyi sonuç ile sürünün o ana kadar ki elde ettiği en iyi sonucunda etkisi ile her bir birey belli bir hızda yeni yerlerini belirlerler. Algoritma bu şekilde en iyin elde edilmesi için belli bir iterasyon adedince veya elde edilen sonuçlar arasında belli bir fark kalıncaya kadar devam eder.

Denklemdaki pb_{pg} bireyin o ana kadar elde ettiği en iyi sonucu göstermekte. $gbest$ ise sürünün genel tecrübesini. x_{pg} ve v_{pg} bireyin o anki konum ve hızını belirtmektedir. Yine r_1 ve r_2 random sayılar olup, C_1 ve C_2 öğrenme katsayılarıdır. Bu katsayılar göre bireyler kendi tecrübelerine veya sürünün genel tecrübesine kulak verir. w ise bireyin hızlanma sabitidir [50].

5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Ekipmanlar

5.1.1. Metanol Konsantrasyon Sensörü:

- Micro Mcs (mikro metanol konsantrasyon sensörü)

Konsantrasyon kontrolünde gözlem amaçlı kullanılacak sensörün görseli Şekil 5.1’de, teknik özellikleri ise aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1: Metanol konsantrasyon sensörü.

- Özellikler

- Boyutlar: 32.5 mm x 67.5 mm x 15.3 mm
- Besleme Voltajı: 5.0 - 6 volt DC, 35 mA
- İşletme Sıcaklığı: 5 - 70 °C
- Konsantrasyon Tayin Aralığı: 0-10 % (w/w)
- Metanol Hassasiyeti: +/- 0.30 % (w/w)
- Koruma: IP65
- Max Çalışma Basıncı: 20 psig Barbed, 60 psig Steel Compression
- Analog İletişim: 0.5 - 4.5 volt
- Ölçüm verileri: Konsantrasyon, Sıcaklık

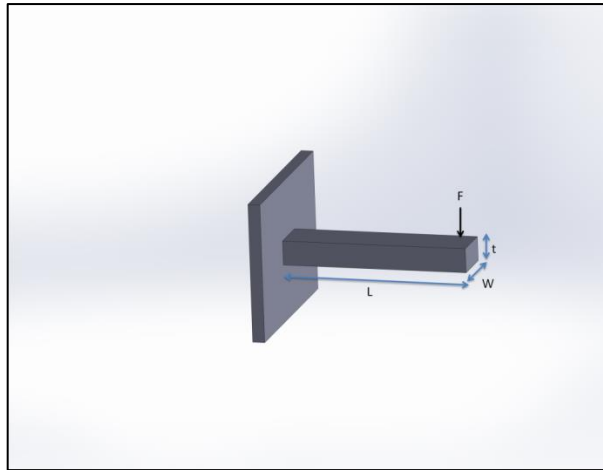
Metanol konsantrasyon sensörü bir mikro elektro-mekanik sistemdir. MEMS (mikro elektro-mekanik sistem) yapılar; mekanik, elektronik, sensör ve aktüatörlerin silikon bir yüzey üzerinde mikro fabrikasyon teknolojisi ile birleştirilmesi sonucu ortaya çıkan sistemlerdir. MEMS cihazları üretmek için oldukça geniş tabanlı üretim teknolojileri kullanılmaktadır. Mikro boyutta üretilmiş sistem komponentleri bizlere birçok avantaj sağlar. Küçük boyutludurlar, hafiflerdir, düşük enerji tüketimine sahiptirler, düşük maliyetle üretilbilme potansiyelleri vardır, yüksek seviye entegrasyon kabiliyetine sahiptirler.

- MEMS Uygulamaları

MEMS'ler günlük hayatta birçok alanda kendilerine yer bulmaya başlamışlardır. Bunlardan başlıcaları: İvme sensörleri (Inertial Sensors – “Air bag”, Navigasyon, güvenlik), yazıcı mürekkep püskürtme kafaları, mikro akış pompaları, insülin enjeksiyon pompaları, basınç sensörleri çeşitli otomobil ve biyo uygulamalar.

- Kantilever/Sundurma tip(Cantilever) Sensörler

Bilim çevrelerinde kantilever bazlı sensörler üzerine genel bir yoğunlaşma mevcuttur. Zira birçok MEMS, kantilever prensibe dayalı sensörler içerir. Kantilever sensörleri bir atlama tahtasına benzetebiliriz (Şekil 5.2).



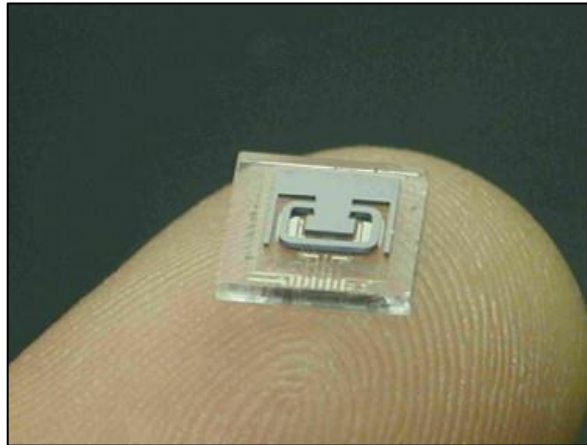
Şekil 5.2: Kantilever sensörü çalışma prensibi.

Kantilever bir tarafından sabitlenen diğ er ucu ise serbest olan, geometrik olarak uzunluğu, kalınlığı ve genişliği olan, u  kısmına kuvvet uygulandığında eğilen bir yapıdadır. Sensör olarak kantileverler çevreleriyle iki yolla etkileşimde bulunurlar.

- Rezonans frekans kayması (yük miktarının artması ile).
- Sapma kayması (stres nedeni ile).

Bu çalışmada kullanılan mikro metanol sensöründe kullanılan resonant mikrot pler; plazma, asit aşındırma ve fotolitografi gibi üretim proseslerinin kombinasyonu ile oluşturulmuştur.

şekil 5.3'de gösterilen mikrot p rezonator, anodik olarak bir cama bağlanmıştır. Cam üzerinde elektrik sinyallerinin taşındığı metal şeritler mevcuttur, ayrıca ince bir metal film tabakası rezistif sıcaklık sensörü vazifesi görmektedir. Son olarak rezonator vakumlanarak dış etkilere karşı dayanıklı hale getirilmiştir. Çipin altındaki iki delik silikon mikrotüplere akışkanın iletilmesini sağlamaktadır. Ayrıca MEMS  ipi mikrot pleri rezonansa sürüklemek ve veri sinyallerini yükseltmek için ekstra bir elektronik devreye ihtiyaç duymaktadır. Mikro tüpler rezonansa elektrostatik olarak sürülür, ve hareket kapasitif olarak tüplerin altındaki metal elektrotlarla algılanır ve elektronik devre vasıtasıyla da veriler toplanır [51].



şekil 5.3: Metanol konsantrasyon sensörü  ipi.

Sistem 25 cc/dak akış hızlarında çalışılabilmektedir, t ketic i elektroniği sistemlerinde kullanılabilecek metanol yakıt hücreleri için, bu hızlar uygun

sayılabilecek bir mertebededir. Daha yüksek akış hızlarında bypass akımı ile kullanmak gerekecektir [52].

5.1.2. Peristaltik Pompa

Peristaltik pompalar çeşitli sıvıların iletilmesi/taşınması için kullanılan ekipmanlardır. Akışkan elastik bir boru içinden dairesel bir pompa kafasının etrafına sarılıdır, pompa kafası bir rotor ve bu rotora bağlı belli sayıdaki makara ve sileceklerden oluşmaktadır. Boru rotorun dış çevresine sarılıdır böylece rotor döndüğünde boruda basınç oluşturulur. Makaraların arasında kalan bölgede sıvı kapalı bir şekilde kalır ve rotor döndükçe akışkan da makaraların arasında kalan bölgeyle beraber hareket eder. Bu pompalar sürekli akışkan sirkülasyonu gerçekleştirebileceği gibi belli bir miktardaki akışkanın aktarılmasını da sağlayabilirler.

Peristaltik pompalar genellikle steril ve temizliğin gerektiği durumlarda tercih edilen ekipmanlardır, çünkü burada akışkan sadece aktığı borularla temas eder ve akışkanı kirletebilecek valf, vana gibi metal parçalar, o-ring ve keçe, salmastra gibi sızdırmazlık parçaları bulunmaz. Burada önemli olan sadece sıvının taşındığı elastik borunun taşınan sıvı ile olan kimyasal uyumluluğudur.

Piyasada bulunan ve en çok kullanılan elastomer tüpler Nitril (NBR), Hypalon, Viton, silikon, PVC, EPDM, EPDM+polypropilen, polyüretan ve doğal kauçuktur. Bununla birlikte, kullanılan elastik borunun kimyasal uyumluluğunun bilinmesi lazım. Bu bilgilerin olmaması veya eksik olması durumunda kullanılacak borunun akışkana uyumluluğu deneysel olarak test edilmelidir. Bunun için daldırma testi denen bir test uygulanır. 3-5 cm uzunluğunda elastik boru örneği çalışılacak sıvı içerisine 1-2 gün kalacak şekilde daldırılır. Daha sonra boru kurutularak kütlesinde değişim olup olmadığı kontrol edilir. %10 dan daha büyük değişimler uygulamalar için kabul edilemez limittir.

Makaralar arasındaki boşluk ve ana gövde makara arası boşluk, maksimum sıkıştırma miktarı üzerine belirleyici rol oynar. Sıkıştırma ne kadar fazla olursa pompalama performansı artar ancak bu boruların ömrünü tüketir, aksine sıkıştırma az olursa boru içinde sıvının geri gitmesine sebebiyet verir. Dolayısıyla sıkıştırma oranı boru dış çapına bağlı olan ve göz önünde bulundurulması gereken önemli bir

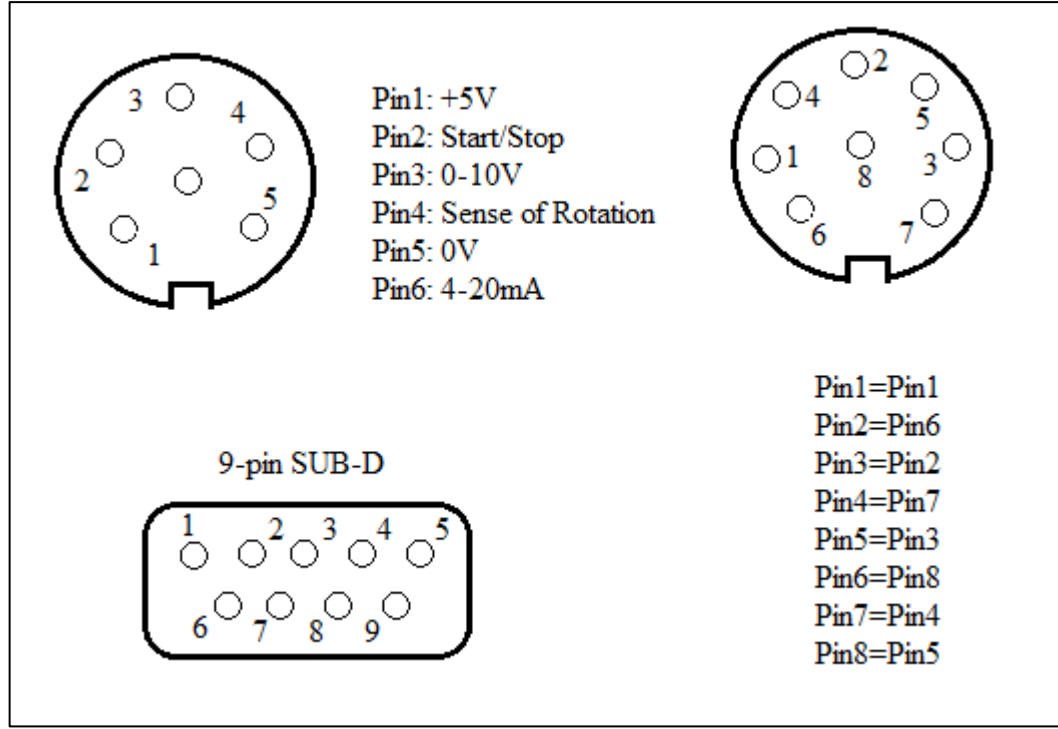
parametredir. Yine rotorun belli bir hızda dönmesiyle boru iç çapına bağlı olarak akış hızı değişecektir. Makara sayısını artırmak akış hızını artırmayacağı gibi düşmesine sebep olacaktır (makaralar arası serbest hacim azalacak). Yine makara sayısının artması akışın pulse'li gönderilmesine sebep olacaktır. (makaralar arası serbest hacimlerde ki akışkan kesik kesik olacak).

Genel hatlarıyla bu pompaların bazı avantaj ve dezavantajları aşağıdaki gibidir. Steril ve temiz koşulların önemli olduğu durumlarda kullanmak için biçilmiş kaftandırlar, bakımları kolay ve genellikle düşük maliyetlidir, bulamaç, viskoz, kayma gerilimi yüksek ve agresif sıvıların aktarılmasında kullanılabilirler. Bunun yanı sıra özellikle düşük devir hızlarında pulse'li akış hissedilir bir hale gelir, dolayısıyla sürekli akışın istenildiği durumlarda kullanılmaları uygun olmaz. Esnek tüplerin zamanla aşınması ve periyodik olarak değiştirilmeleri gerekliliği yine dezavantajlar arasındadır [53].



Şekil 5.4: Peristaltik pompa ön ve arka görünümü.

Şekil 5.4'de kullanılan peristaltik pompanın ön ve arka görüşü verilmiştir. Arkada 2 soket bulunmakta ve bunlardan birisi analog diğeri seri haberleşme için kullanılmaktadır. Analog olarak pompa hız ayarı yapmak için gerekli şema Şekil 5.5'de verilmiştir. Yine dijital soket için RS-232 bağlantı şeması da verilmiştir. Yine hız ayarı için gerekli komutlar da Tablo 5.1'den görülebilir. RS-232 protokolü şu şekildedir; 9600 baud rate, no parity, 8 bit, 1 stop bit.



Şekil 5.5: Peristaltik pompa analog ve dijital soket pinleri.

Tablo 5.1: Peristaltik pompa dijital kontrol komutları.

Komut	Skala	Birim
SDZ=xxxx!	xxxx=0000-9999	rpm
SMM=xxxx!	xxxx=000,1-9999	cc/dak

5.1.3. Kütle Akış Kontrol Cihazı

Sistemde kullanılan kütle akış kontrolöre ait görsel Şekil 5.6'da ve teknik özellikleri de aşağıda verilmiştir.

- Teknik Özellikler

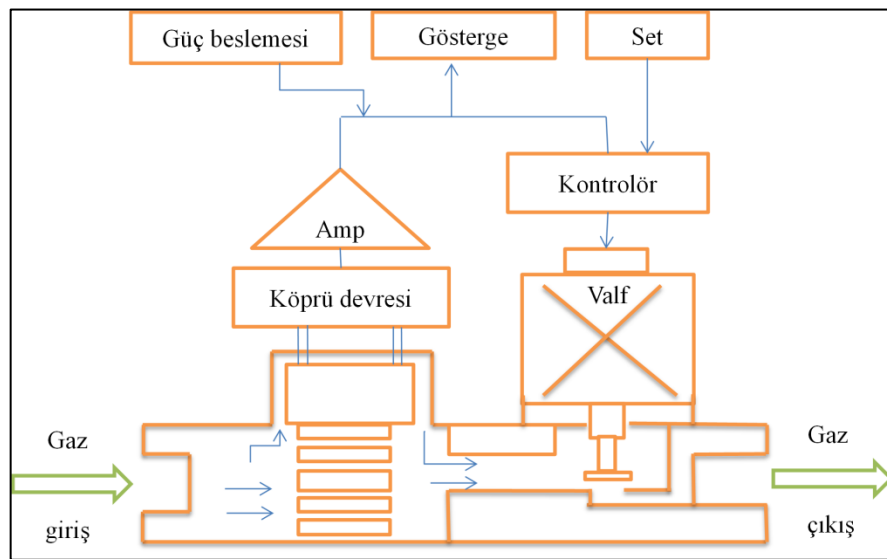
- Akış kapasitesi: 0-5 SCCM den 0-10 SLPM (nitrojen eşdeğeri).
- Cevap süresi: 1, 2 saniye
- Hassasiyet ve lineerite: $\pm$ %1 full skala
- Tekrarlanabilirlik: $\pm$ % 0.2

- Rangeability 50;1 (% 2 - %100) maximum akışın minimuma oranı
- İşletme sıcaklığı: -10 - 70 °C (± 14 to 158 °F)
- Maksimum işletme basıncı: 1000 psig



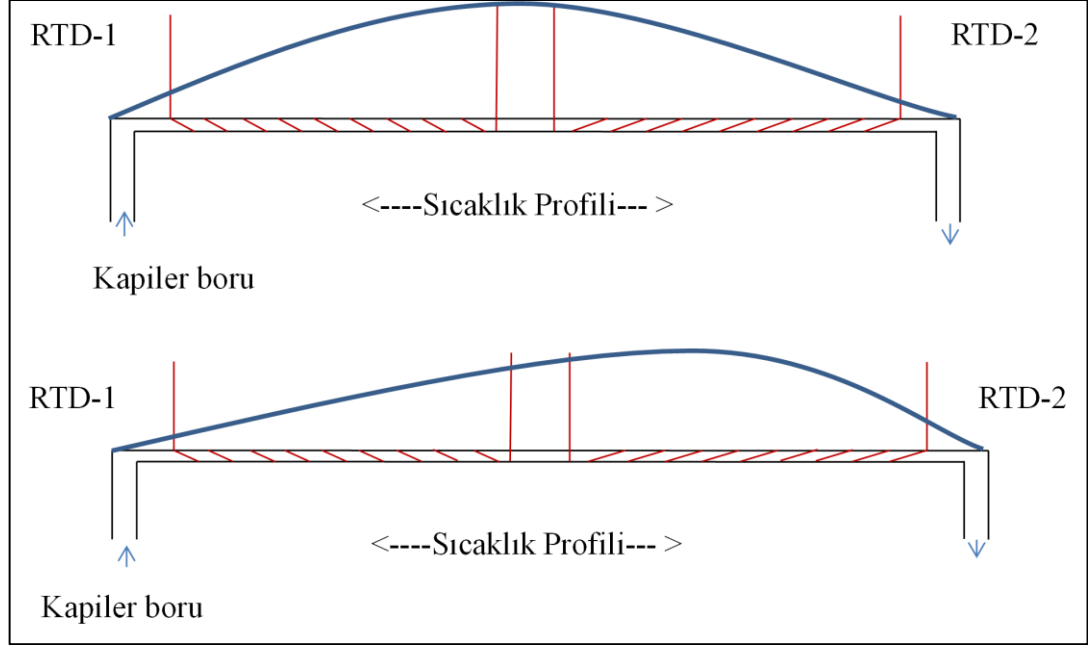
Şekil 5.6: Kütle akış kontrol cihazı.

Kütle akış kontrol cihazları genellikle kapalı kontrol çevrimiyle çalışan aynı anda hem akış ölçümü hemde kontrolü yapan analitik cihazlardır. Kütle akış ölçerin genel çalışma prensibi Şekil 5.7' den görülebilir. Kütle akış kontrol cihazlarının büyük bir kısmının çalışma mantığında aslında 'termal sensörler' yatar ve bunlara termal kütle akış ölçerler de denir. Bu akış ölçerlerde ilk önce hat bypass edilerek sabit bir oran kılcal bir boruya yönlendirilir. Bu kılcal borunun iki ucu sıcaklığa duyarlı rezistanslarla sarılıdır (RTD).



Şekil 5.7: Kütle akış kontrol cihazı kesit görünümü.

Devrede bulunan güç beslemesi ile dirençlerden akım geçirilir ve kapiler borunun ısınması sağlanır. Bu şartlarda iken kılcal boruda meydana gelen sıcaklık dağılımı Şekil 5.8-a’da ki gibidir.

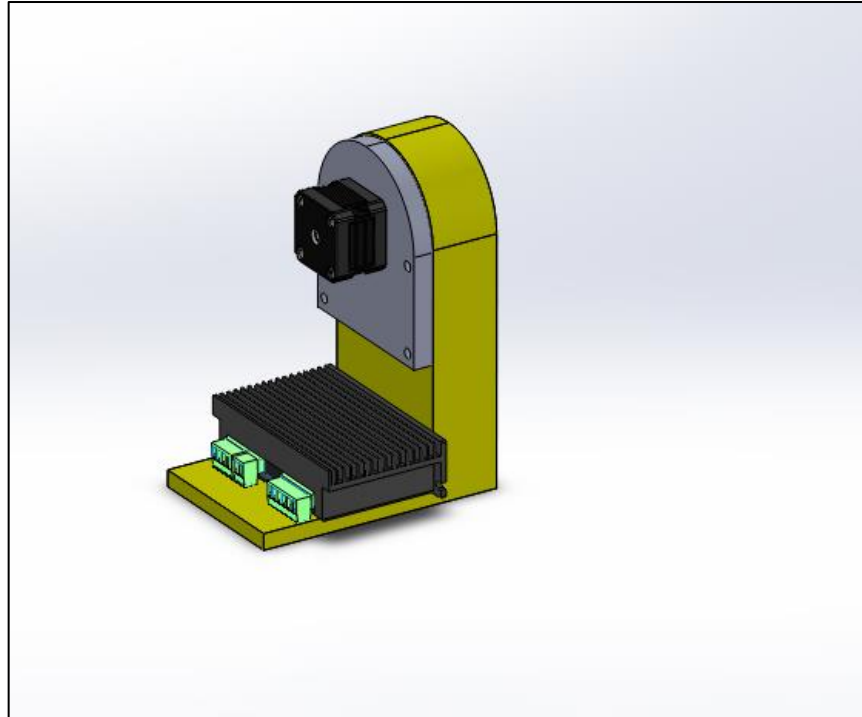


Şekil 5.8: Termal kütle akış kontrol cihazı çalışma prensibi a) gaz akışı yokken b) kılcal borulardan gaz akışı olduğunda.

Belli orandaki gaz akımı kılcal borudan geçmeye başladığı anda akış yönünde bir enerji taşınması meydana gelecek ve nihayetinde giriş sıcaklığı ile çıkış sıcaklığı arasında bir sıcaklık farkı oluşacaktır (Şekil 5.8-b). Bu fark kütleli debinin, yoğunluğun, spesifik ısının bir fonksiyonu olacaktır. Dolayısıyla buradan sıcaklık ve basınçtan bağımsız bir akış değeri elde edilebilecektir. Genellikle bu değerler SCCM (standart santimetreküp dakika) veya SLM (standart litre dakika) cinsinden verilir. Burada standart şartlar aksi belirtilmediği sürece 0 °C ve 1 atm dir. Başta denildiği gibi bu kontrol cihazları kapalı kontrol çevrimiyle çalıştığından elde edilen ölçüm değeri set değeri ile karşılaştırılır, arada bir fark varsa oransal olarak farklı çalışma prensiplerine sahip olabilen (solenoid, piezoelektrik vs) kontrol valfine sinyal gönderilir. Bu şekilde istenilen debilerde gazın akması sağlanmış olur [54].

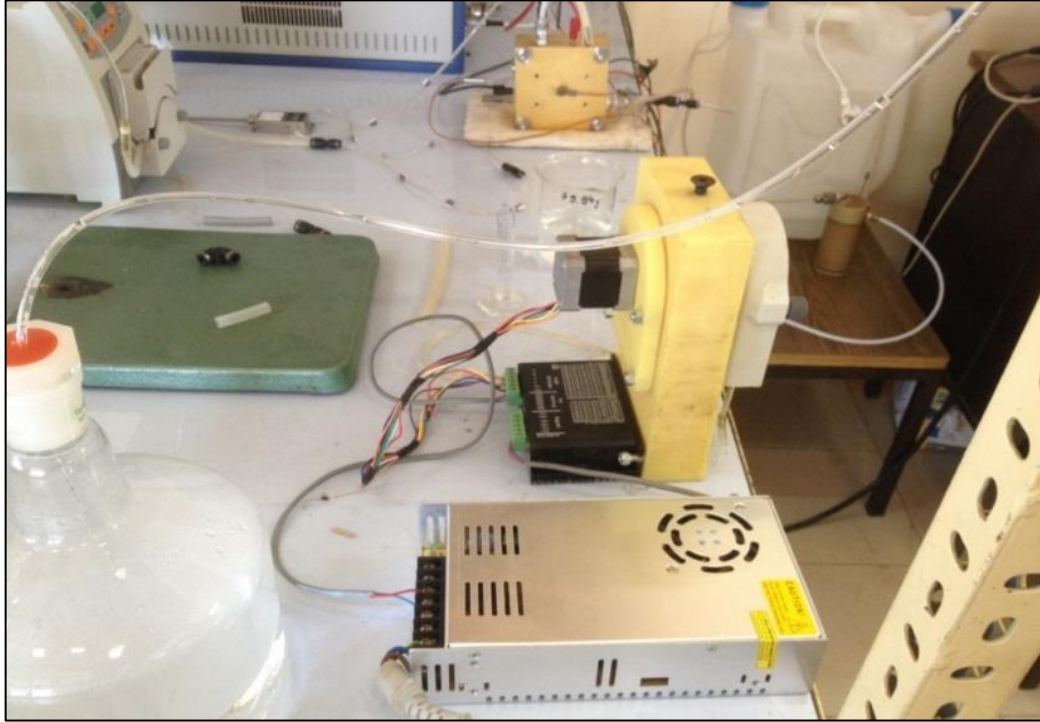
5.1.4. Mikro Enjeksiyon Pompası ve Peristaltik Pompa

Çalışmaların bir bölümünde senaryo gereği, besleme hattına ait konsantrasyon ile ilgilenilmiş besleme hattının geri gönderildiği bir rezervuara yer verilmemiştir. Konsantre bir metanol çözeltisi saf su akımı ile belli oranlarla karıştırılarak hücreye beslenmiş ve bu şekilde optimal çalışma konsantrasyonu elde edilmeye çalışılmıştır. Bu yöntem sürekli çalışma koşullarına uygun bir yöntem değildir, çözeltilerin kısa zamanda bitmesine ve elde bir atık metanol çözeltisi oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla ana rezervuarın olduğu bir senaryo üzerinde de çalışılmıştır. Yeni senaryo gereği hâlihazırdaki deney sisteminin revize edilmesi gerekmektedir. Şöyle ki elimizdeki peristaltik pompalar mikro ölçekte çalışmadığından ilk önce Solidworks ortamında üç boyutlu olarak bir peristaltik pompa ana gövdesi tasarlanmış ve daha sonra CNC de imalatı gerçekleştirilmiştir. Heidolphun peristaltik pompa kafası gövdeye adapte edilmiştir. Peristaltik pompa ana gövde tasarımına ait çizim Şekil 5.9’da verilmiştir. Görüleceği üzere bu pompanın dönüş hızı bir motor ve motorun hız ayarı ise bir sürücü yardımıyla sağlanmaktadır.



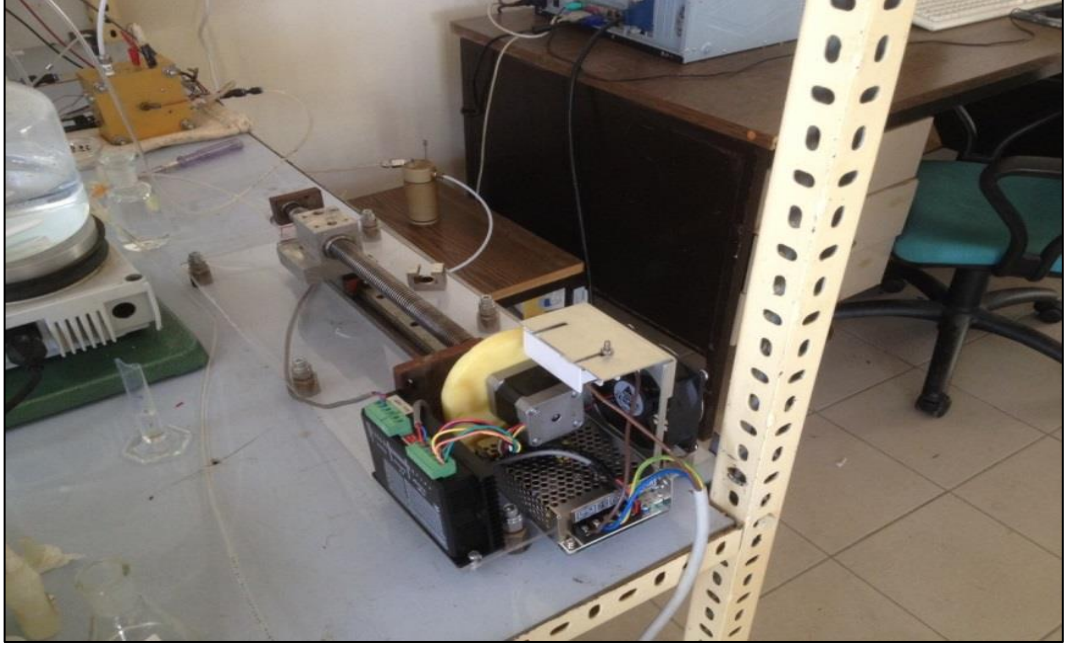
Şekil 5.9: 3 boyutlu peristaltik ana gövde tasarımı.

Fakat yapılan ön çalışmalarda bu pompanın iş göremeyeceği anlaşılmıştır. Bu peristaltik pompa ana besleme akımına mikro ölçekte saf metaol beslemesi için tasarlanmıştı fakat ana akım nispeten yüksek debide olduğu için bu pompa ana pompasının akımından etkilenmekteydi (bastırılmaktaydı), dolayısıyla ana akıma saf metanol beslemesi yapamıyordu. Mikro persitaltik pompaya ait ana gövde görseli Şekil 5.10’da verilmektedir.



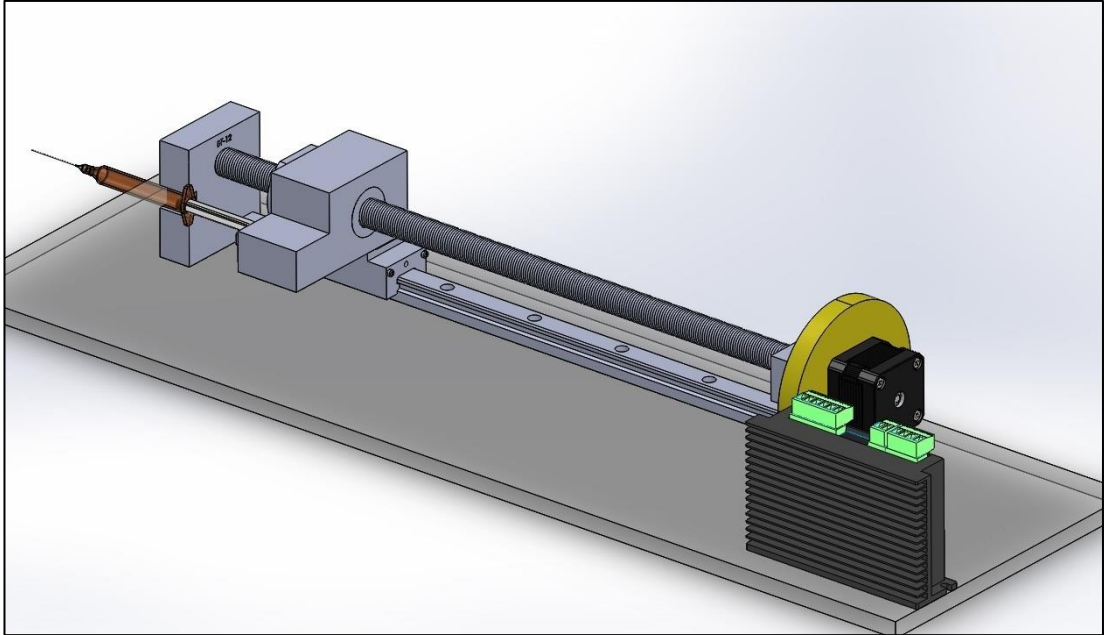
Şekil 5.10: Mikro peristaltik pompanın deney sistemine adapte edilmiş hali.

Bu şekilde uygun sonuç alınamayacağı anlaşıldıktan sonra, ana besleme hattına basınçlı bir şekilde besleme yapabilecek bir enjeksiyon pompası ile yola devam edilmeye karar verilmiştir. Bunun için yine Solidworks ortamında bir lineer sistem tasarlanmış, daha sonra bu lineer sistemin imalatı yapılarak sisteme motor ve sürücüler akuple edilmiştir. Daha sonra ise ARM tabanlı bir mikro işlemciye yazılım yüklenmiştir, böylece bilgisayar tarafından DAQ kart vasıtasıyla gönderilecek 0-5 V sinyal, istenilen aralıkta debiye dönüşebilecektir. Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompasının görseli Şekil 5.11’de, üç boyutlu çalışmaları ise Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’de verilmiştir.

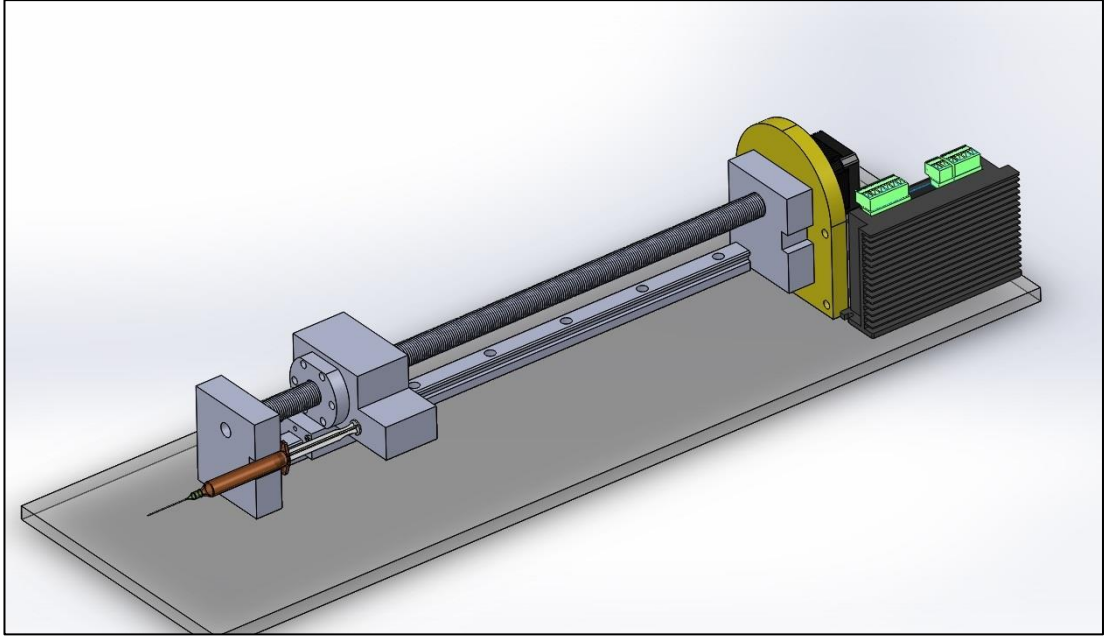


Şekil 5.11: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası.

Deney sistemindeki mikroenjeksiyon pompasında, sisteme enerji beslemesi sağlayan bir güç kaynağı ve ısınmalara karşı soğutucu bir fan bulunmaktadır. Bunlara 3 boyutlu çalışmada yer verilmemiştir.



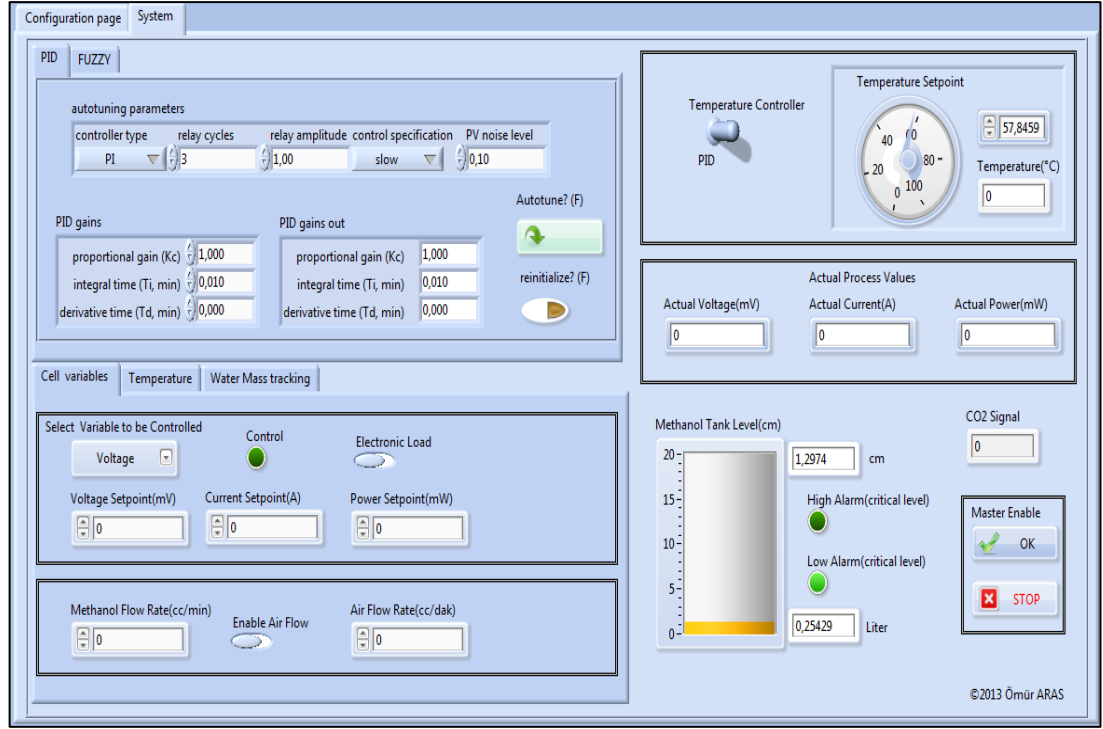
Şekil 5.12: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası 3 boyutlu tasarım çalışmaları arka izometrik perspektif.



Şekil 5.13: Bilgisayar kontrollü mikro enjeksiyon pompası 3 boyutlu tasarım çalışmaları ön izometrik perspektif.

5.2. Yazılan Programlar

Yakıt hücresi sistemine ait verileri alabilmek ayrıca özgün algoritma ve tekniklerle sistemi kontrol edilemek için Labview ortamında bir yazılım geliştirilmiştir. Bu yazılım başlangıçta sadece hücre verilerini almak için kullanılmış daha sonraları ise hücre verilerini kontrol etmek için programa alt bloklar ilave edilmiştir. Matlab ortamında yazılan Altın oran ve ANFIS gibi algoritmalar ‘MathScript node’ ile Labview yazılımına entegre edilmiştir. Nihayetinde bu program vasıtasıyla hücreye ait voltaj, akım ve güç değerlerini loadbank üzerinden temin edilmekte, yine kontrol edilecek değişken (akım, voltaj yada güç) ve set noktası program üzerinden ayarlanabilmektedir. Hücre sıcaklığı, metanol besleme debileri, hava akış debisi yine program üzerinden kontrol edilebilir değişkenlerdir. Ayrıca CO₂, seviye sensörleri ve dijital terazi içinde programda birer sekme mevcuttur. Sonradan konfüğüre edilebilmeleri için ayar sekmesinde her bir sensör ve aktüatörün kalibrasyonlarının yapılacağı bölümler mevcuttur. Programa ait ekran görüntüsü Şekil 5.14’de verilmektedir.



Şekil 5.14: Yazılım ana ekranı.

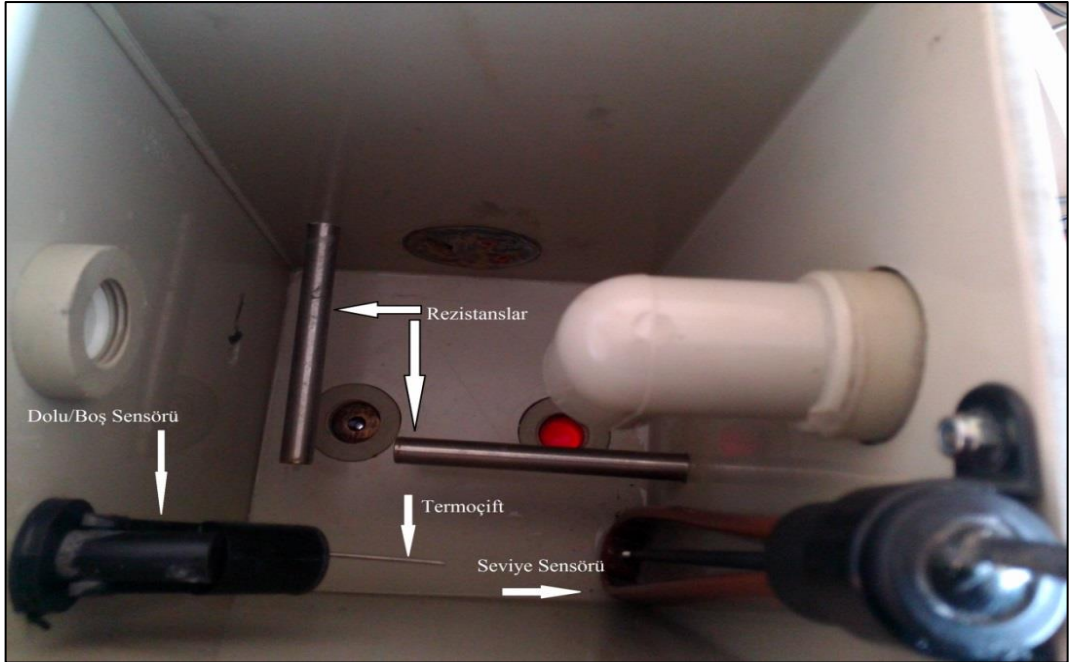
Görüldüğü üzere programın sağ bloğunda sıcaklığın PID veya bulanık mantık ile kullanılabilmesine olanak sağlayan bir buton var. Yine burada sıcaklığı set edebileceğimiz ve proses sıcaklığını görebileceğimiz bir dijital gösterge mevcut. Ayrıca hücreye ait anlık değerler buradan görülebilmektedir. Alt tarafında ise rezervuar seviyesini gösteren kritik seviyeler altında ve üstünde uyarı veren bir gösterge bulunmaktadır. Sağ tarafta ise PID ve bulanık mantık kontrol parametreleri görülmektedir. Buranın alt kısmında ise hücreye ait değerlerin kontrol edilebilmelerini sağlayan bir sekme mevcut. Diğer sekmelerde ise grafiksel olarak sıcaklık, konsantrasyon v.s değerlerin takibi mümkün olmaktadır. En alt kısımda ise metanol besleme debisini ve hava debisini ayarlayabileceğimiz digital girişler görülmektedir.

6. BULGULAR VE SONUÇLAR

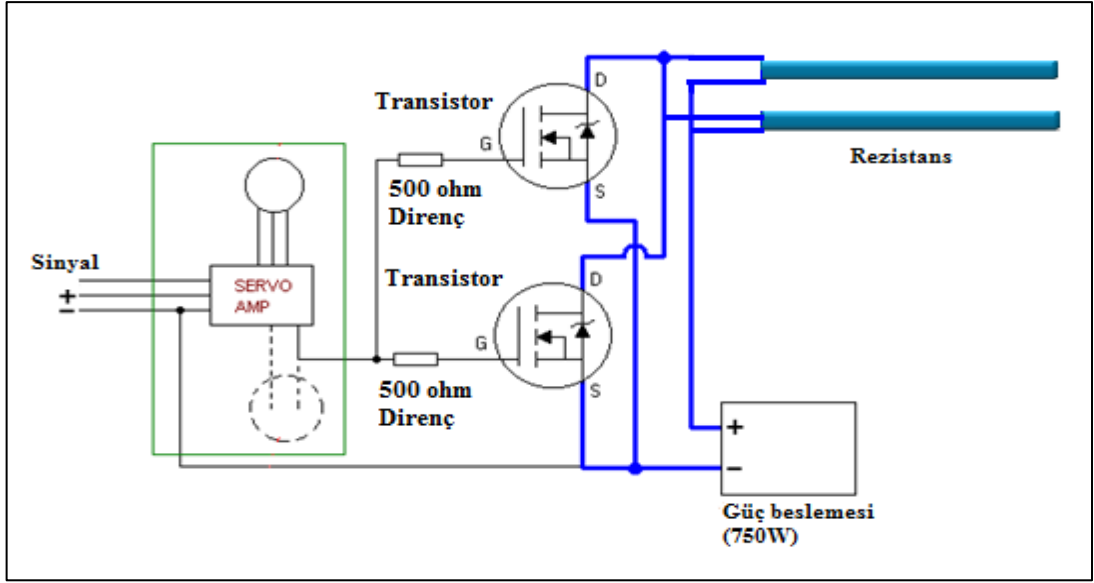
6.1. Deney Sisteminin Kurulması

Bu tez çalışmasının asıl amacı olan modelleme, simülasyon ve kontrol uygulamalarına geçmeden önce yakıt hücresi sisteminin kalbi olarak nitelendirilen MEA bileşeninin üretilmesi için denemeler yapılmış, fakat üretilen MEA' lardan iyi sonuçlar elde edilememiştir. Bunun üzerine ticari bir MEA sipariş edilerek asıl çalışma konusuna odaklanılmıştır.

Hâlihazırdaki yakıt hücresi sisteminin kendine ait bir programı vardı, bu program sistemde mevcut olan sensörleri ve son kontrol elemanlarını kullanarak geleneksel kontrol algoritmaları ile sistemi kontrol etmeye çalışmaktaydı. Nihayetinde esnekliği yoktu ve özgün algoritmalarla istenildiği gibi kontrol edilemeyecekti. Derlenmiş bir programa müdahale etme şansı olmadığından ayrıca cihazın orijinalliğini bozmamak adına, sistemi oluşturan ana bileşenlerin (pompa, ısıtıcı, sensörler vs.) bir kısmı tedarik edilip bir kısmı ise tarafımızdan yapıldı. İlk önce, Şekil 6.1'den iç kısmı görülen metanol rezervuarı yapıldı.

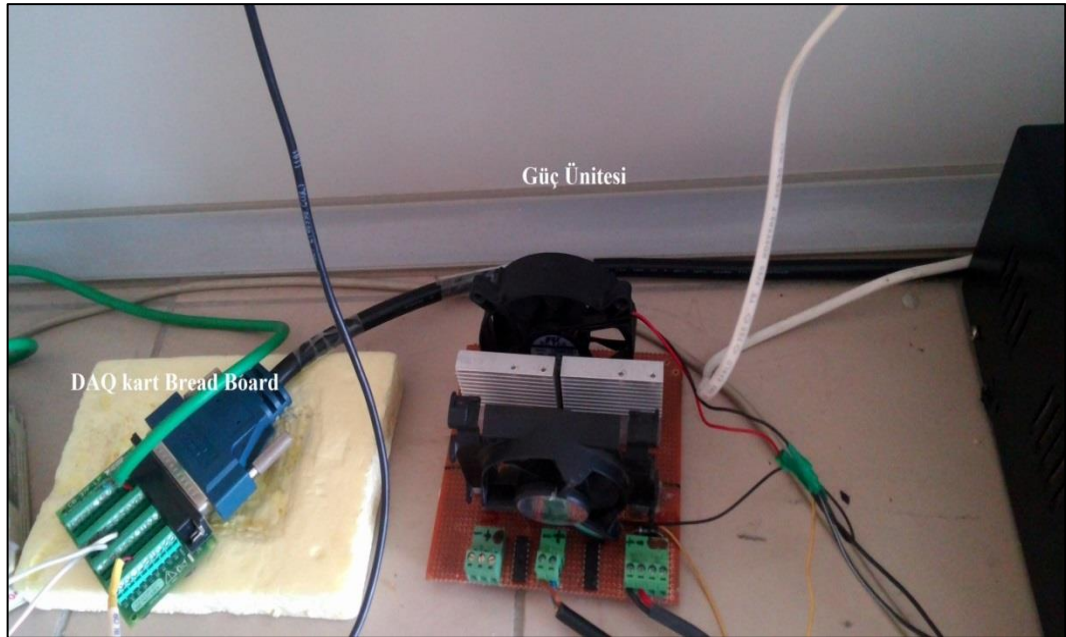


Şekil 6.1: Metanol rezervuar iç görünüm.



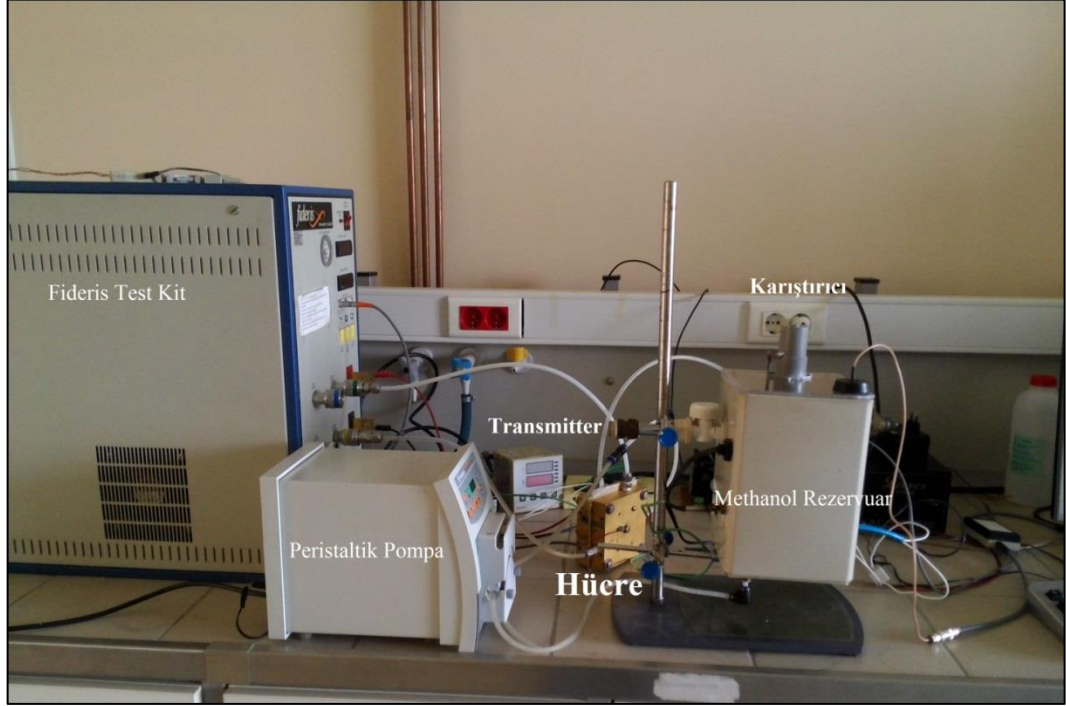
Şekil 6.2: Elektronik güç ünitesi bağlantı şeması.

Bu rezervuar, metanolü depolayacağımız, istenilen besleme sıcaklığına getirebileceğimiz, çeşitli sensörler vasıtası ile seviye, konsantrasyon vs. bilgisini alabileceğimiz bir ekipman (14/14/12 cm ebatlarında). Rezervuarı ısıtma da kullanılacak rezistanslar ve güç trafosu da ayrıca yaptırıldı. Daha sonra sensörler ve rezistanslar rezervuara yerleştirildi. Rezistanslara güç beslemesi şeması Şekil 6.2’de ve görseli ise Şekil 6.3’de verilen güç ünitesi ile sağlandı.



Şekil 6.3: Bilgisayar kontrollü güç ünitesi.

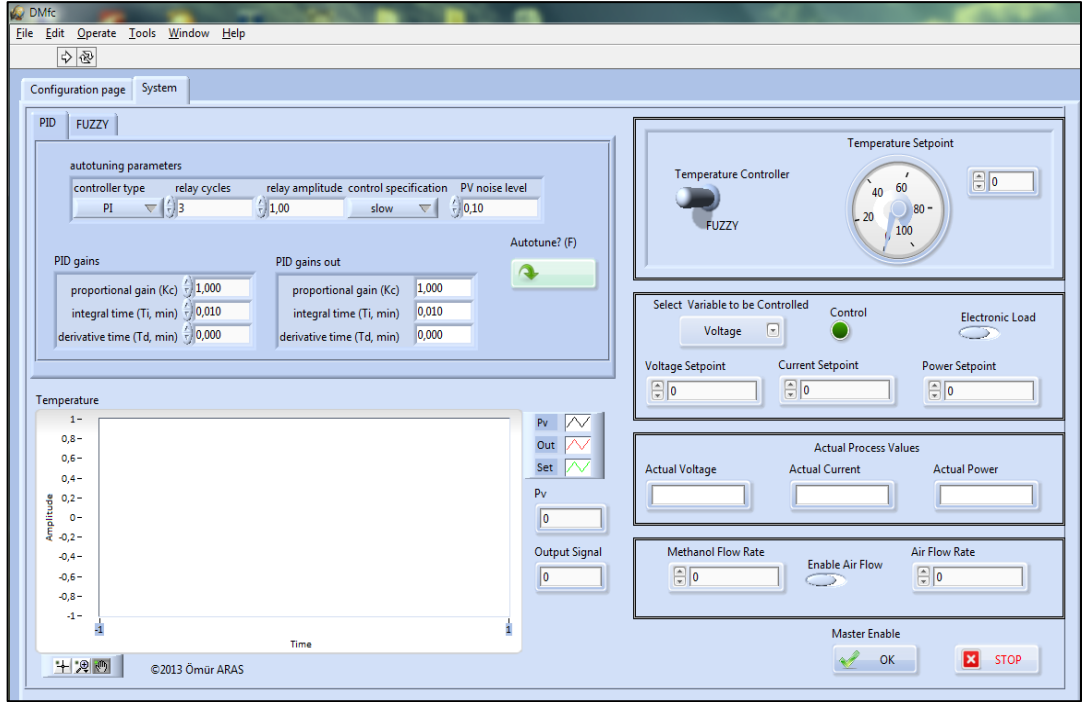
Bu güç ünitesi rezervuarda ki metanol besleme sıcaklığını kontrol edebilmek için, istenilen oranda gücü sisteme verilmesini sağlayan mosfetlerin paralel bağlanmasıyla elde edilen bir elektronik devreden ibarettir (bilgisayar kontrollü güç kaynağı).



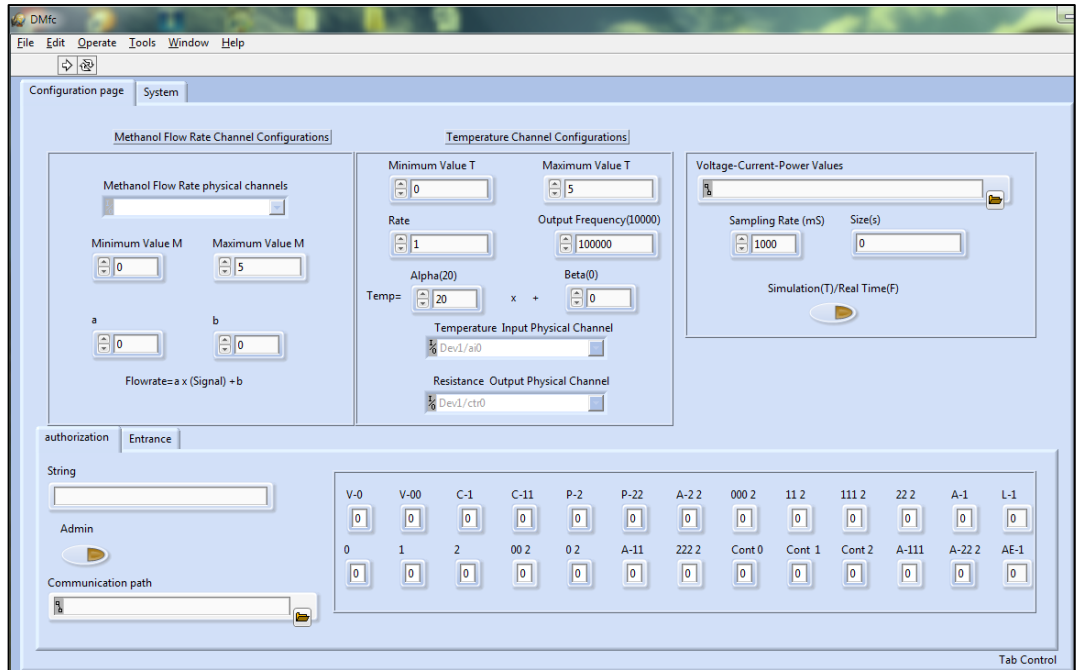
Şekil 6.4: Yakıt hücresi sistemi genel görünüm.

Bu aşamadan sonra metanolü istenilen debide sisteme besleyebileceğimiz bir peristaltik pompa ve rezervuarın içine de bir karıştırıcı tedarik edildi. Tüm bu sensörler (termoçift, seviye) ve son kontrol elamanları (rezistans, pompa vs.) National Instriment adlı firmanın PCI 6221 kodlu DAQ (data acquisition) kartıyla bilgisayara bağlandı. Test kitin sadece ‘electronic load ‘ kısmı ve sisteme hava beslemesi yapan kısmı (kontrol valfi, akış metre vs.) kullanılmak üzere kaldı bunlarda seri port yardımı ile (RS-232) bilgisayara bağlandı. Deney sisteminin genel görünümü Şekil 6.4’de verilmiştir.

Artık yakıt hücresi sistemini kendi programımızla kontrol edebilecek seviyeye ulaştırmış olduk. Bu aşamadan sonra, sisteme ait volt, akım, güç, sıcaklık seviye bilgilerini on-line takip edebileceğimiz pompa, rezistans, karıştırıcı vs. gibi proses elemanlarını kontrol edebileceğimiz ara yüze sahip bir program geliştirildi. Programa ait ekran görüntüleri Şekil 6.5 ve 6.6’dan görülebilir.



Şekil 6.5: Yazılan programa ait ekran görüntüsü-1.



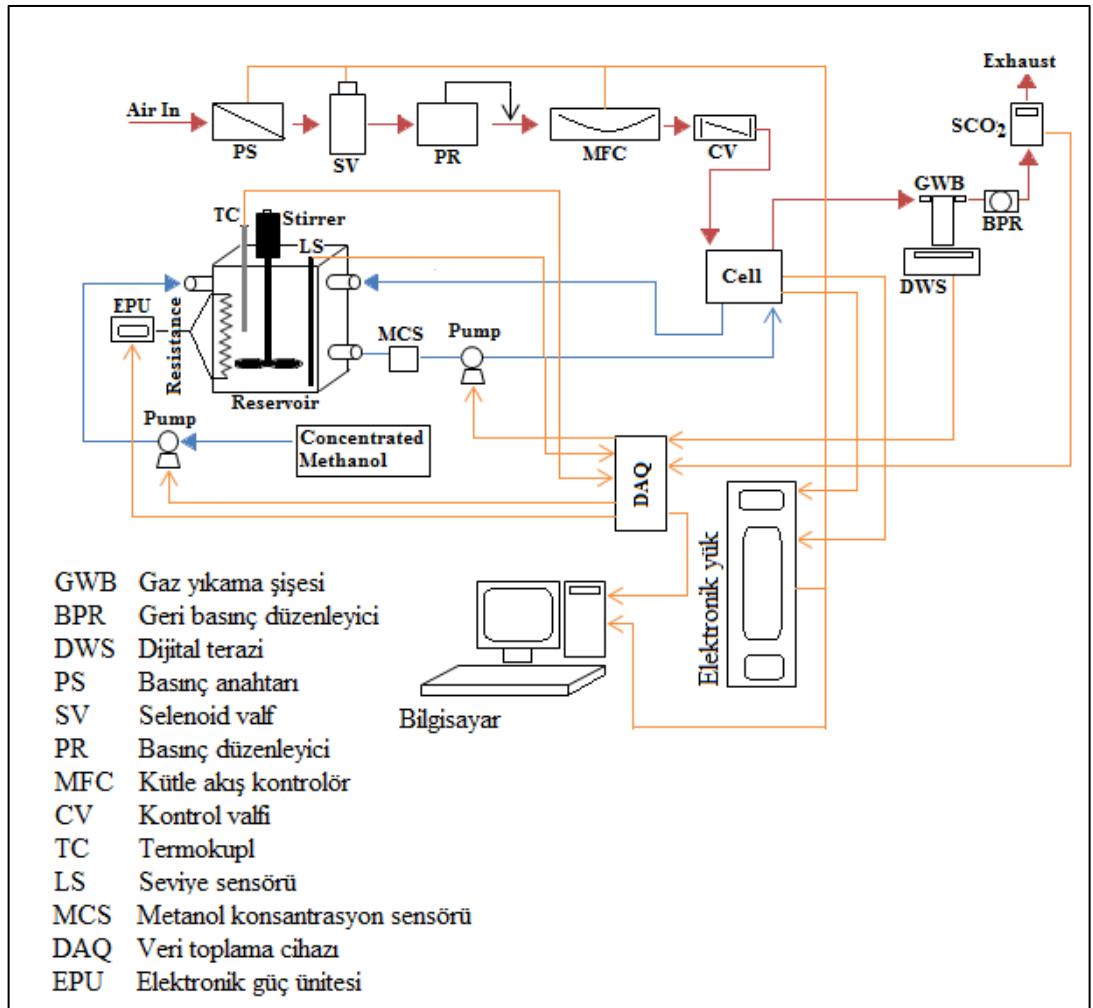
Şekil 6.6: Yazılan programa ait ekran görüntüsü-2.

Seviye sensörü sisteme sonradan yerleştirildiğinden programın güncellenmemiş hali burada görülmektedir, ayrıca metanol konsantrasyonunu

kontrol etmek için gerekli olan metanol konsantrasyon sensöründe sonradan sisteme adapte edilmiş ve sonrasında yazılım güncellenmiştir (Şekil 5.13'e bakılabilir).

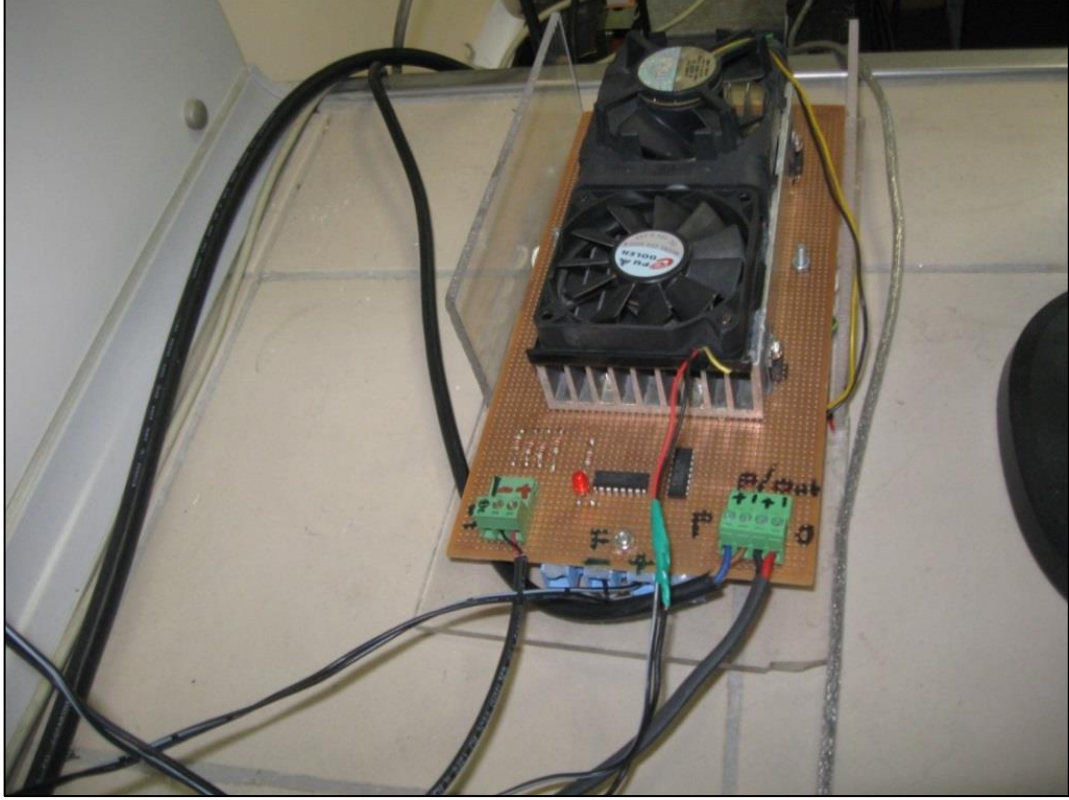
Deney sistemini daha net görebilmek adına Şekil 6.7'de görülen akış diyagramı hazırlanmıştır.

- Katot tarafında oluşan H_2O 'nun takibi için çıkış akımı bir gaz yıkama şişesinden geçirilmiştir.
- Gaz yıkama şişesi dijital bir terazi üzerine yerleştirilmiş, anlık kütle değişimini izlemek için dijital terazi programa adapte edilmiştir.
- Hatlardaki gaz basıncını belli bir değerde tutmak adına gaz yıkama şişesi çıkışına basınç düzenleyici yerleştirilmiştir.



Şekil 6.7: Deney sistemi akış diyagramı.

Bu çalışmaların yanı sıra önceden hazırlanan bilgisayar kontrollü dijital gnitesinde meydana gelen soğutma problemi nedeniyle şekil 6.8’de görülen 4 adet mosfet’in paralel bağlanmasıyla elde edilen yeni bir gnitesi hazırlanmış ve bu ünite uzun çalışma şartlarında test edilmiştir.



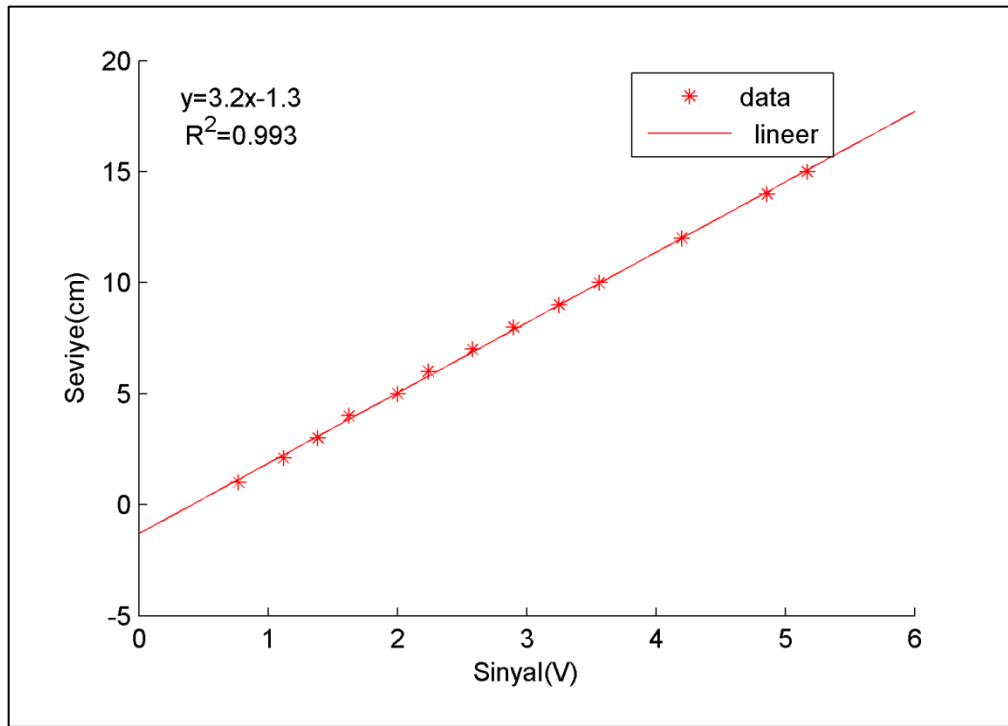
şekil 6.8: Yeni tasarım bilgisayar kontrollü gnitesi.

6.2. Sensör ve Aktüatörlerin Kalibrasyon Eğrilerinin Elde Edilmesi

Sensör ve aktüatörlerin program tarafından kullanılabilmelerini sağlamak amacıyla kalibrasyon eğrilerinin çıkarılması lazım. Bunun için sensör ve aktüatörlerin alınan ve verilen sinyal ile olan ilişkisi belirlenmeli. Daha sonra bir eğri uydurularak aralarındaki bağıntı elde edilmeli. Bu bölümde gösterim amaçlı seviye sensörü, peristaltik pompa ve metanol konsantrasyon sensörünün kalibrasyonlarına yer verilmiştir. Ayrıca kalibrasyonu önemli ve nispeten zor olan mikro enjeksiyon pompasının nasıl kalibre edildiğinden de bahsedilmiştir.

- Seviye sensörü-alınan sinyal ilişkisi

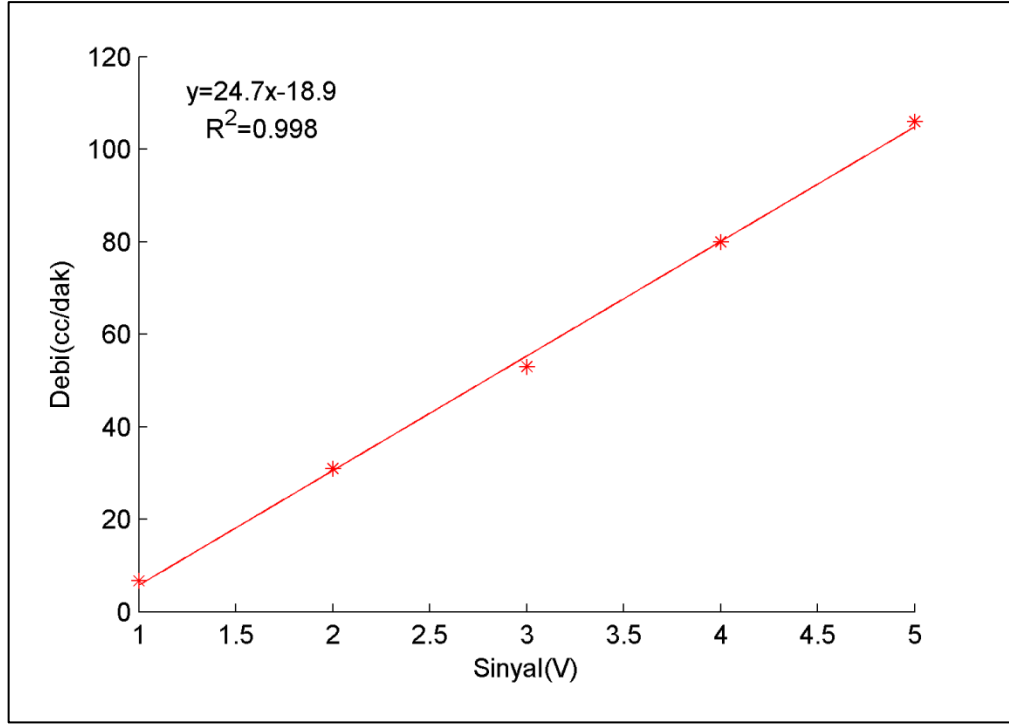
Seviye sensörü rezervuarın içerisindeki çözelti hacminin belirlenmesinde ve takip edilmesinde kullandığımız ekipmandır. Ayrıca bu sensör ileriki bölümlerde konsantrasyon kontrolünde rezervuara beslenecek gerekli saf metanol miktarının beslenebilmesini sağlamak için yapılan hesaplamalarda da kullanılacaktır. Bunun için iyi bir şekilde kalibre edilmesi gerekmektedir. Kalibrasyon için çeşitli sıvı seviyelerine tekabül eden sinyal değerleri kayıt edilmiştir. Üretilen sinyal ile seviye arasında lineer bir bağıntı olduğu Şekil (6.9)'dan görülebilmektedir. Bu bağıntı programda seviye sensörü için ayrılan kalibrasyon sekmesinde kullanılmıştır.



Şekil 6.9: Seviye sensörü için sinyal-seviye doğrusu.

- Pompa debisi gönderilen sinyal ilişkisi

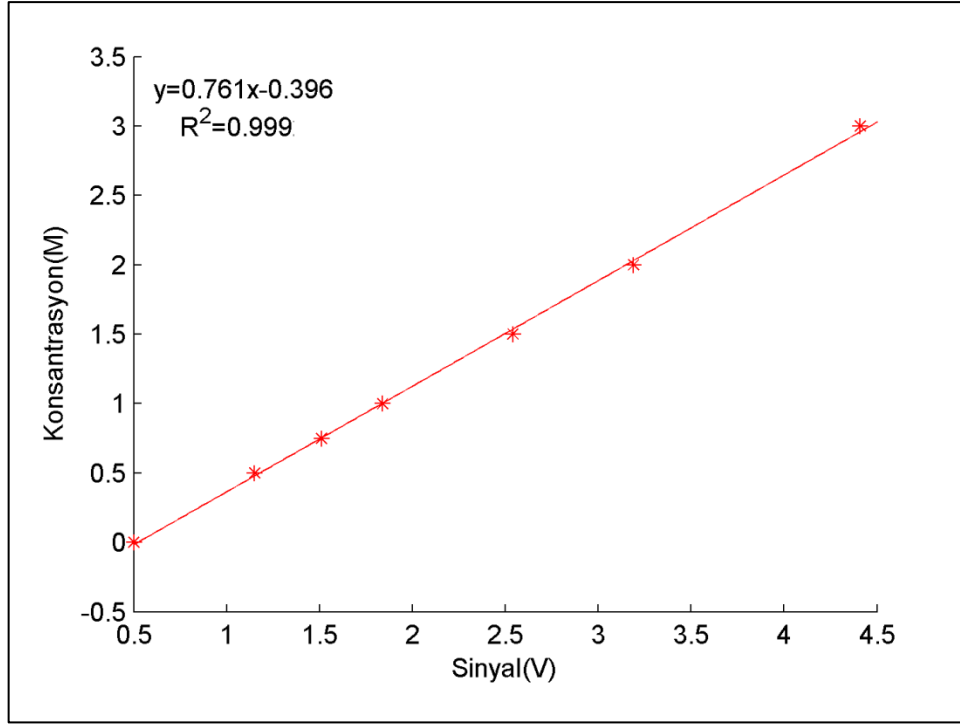
Metanolü hücreye istenilen debide besleyebilmek için peristaltik pompanın dönüş hızının gönderilen sinyal ile olan ilişkisini belirlememiz lazım. Bunun için Belli bir çaptaki silikon hortum pompaya takılmış pompaya 0-5 V arası sinyal gönderilmiş sonrasında ise belli bir süre zarfında herbir voltaja tekabül eden sıvı hacimleri belirlenerek debiler hesaplanmıştır. Şekil 6.10'dan da görüleceği üzere gönderilen çeşitli sinyal (volt) değerlerine tekabül eden akışkan debileri arasında lineer bir ilişki vardır.



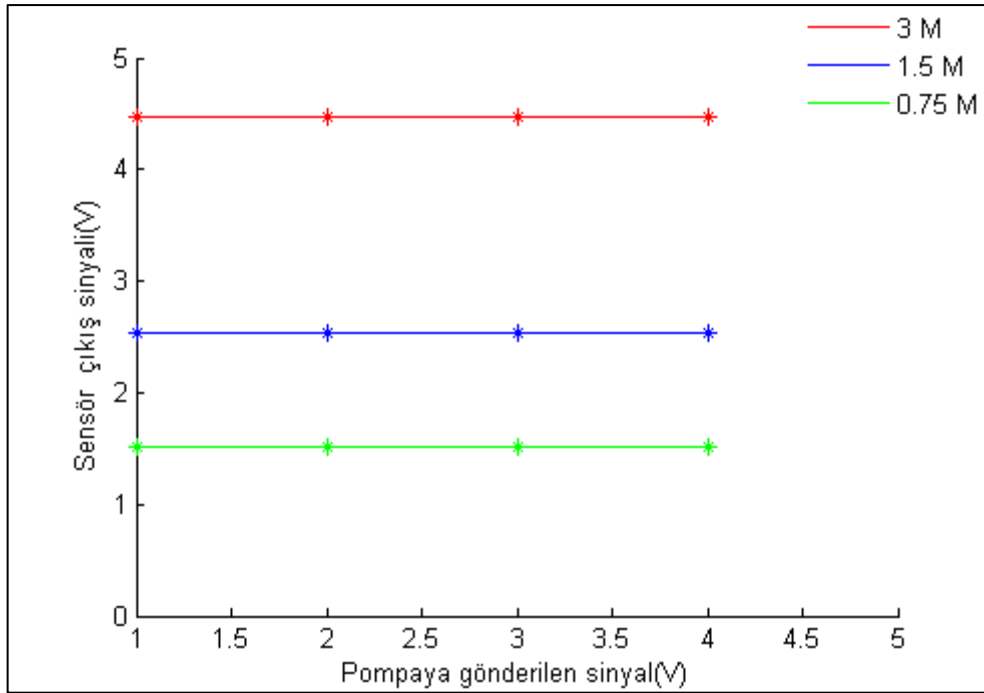
Şekil 6.10: Pompa için sinyal-akış hızı doğrusu.

- Konsantrasyon sensörü- sinyal ilişkisi

Gerek belirlenen spesifik şartlarda hücreyi işleterek veri toplamak gerekse sensörlü konsantrasyon kontrolünde aktif rol oynamak için, gereksede sensörsüz konsantrasyon kontrolünde algoritmaların performansını sergileyebilmek için konsantrasyon sensörünün kalibrasyonunun yapılması gerekli. Bu nedenle sensörden gelen sinyalin konsantrasyon bilgisine dönüştürülmesi için ilk önce çeşitli konsantrasyonlarda belirli çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltilere tekabül eden voltaj değerleri toplanarak kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Şekil 6.11 çözeltili konsantrasyonu ile buna mukabil elde edilen sinyalin lineer ilişkisini göstermektedir. Bu aşamadan sonra debi büyüklüğünün konsantrasyon sensörü üzerine etkisinin olup olmadığı araştırıldı.



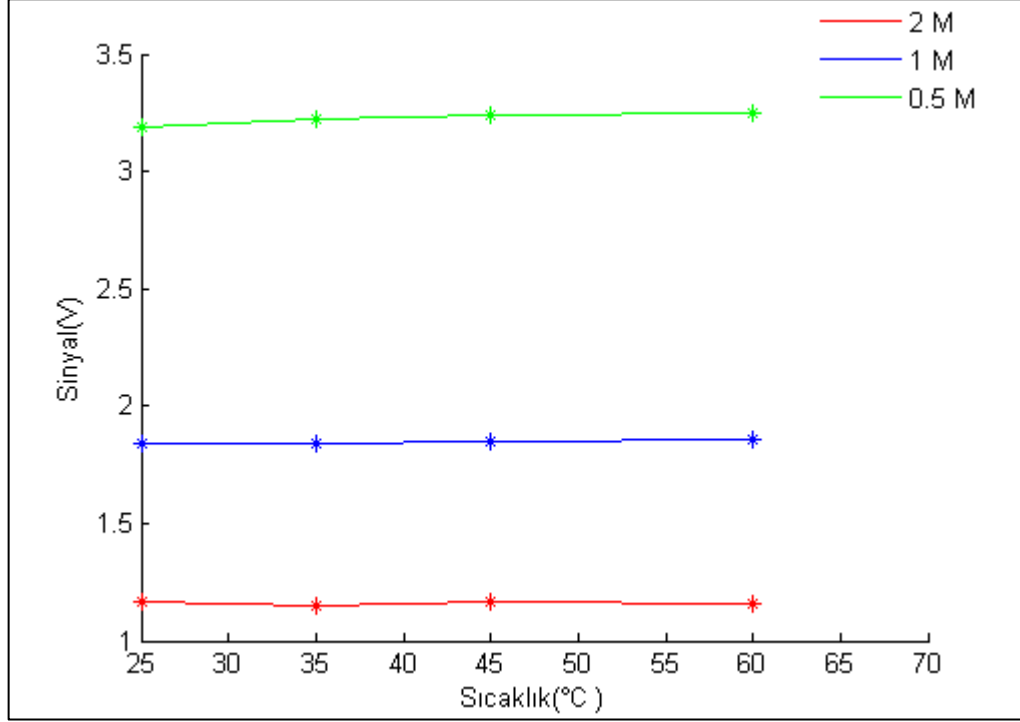
Şekil 6.11: Konsantrasyon sensörü kalibrasyon eğrisi.



Şekil 6.12: Konsantrasyon sensörü üzerine akış hızının etkisi.

Şekil 6.12'den görüldüğü üzere akış hızının konsantrasyon üzerine hissedilebilir bir etkisi yoktur. Akabinde sıcaklığın konsantrasyon ölçümü üzerine

etkisinin araştırılmasına geçildi ve 25-65 °C arası sıcaklıklarda çeşitli konsantrasyonlarda (0.5, 1, 2 Molar) ölçümler alındı. Sıcaklığın konsantrasyon üzerine etkisi de Şekil 6.13'den görüleceği üzere çok az olduğundan, çalışmalarda göz önünde bulundurulmadı.



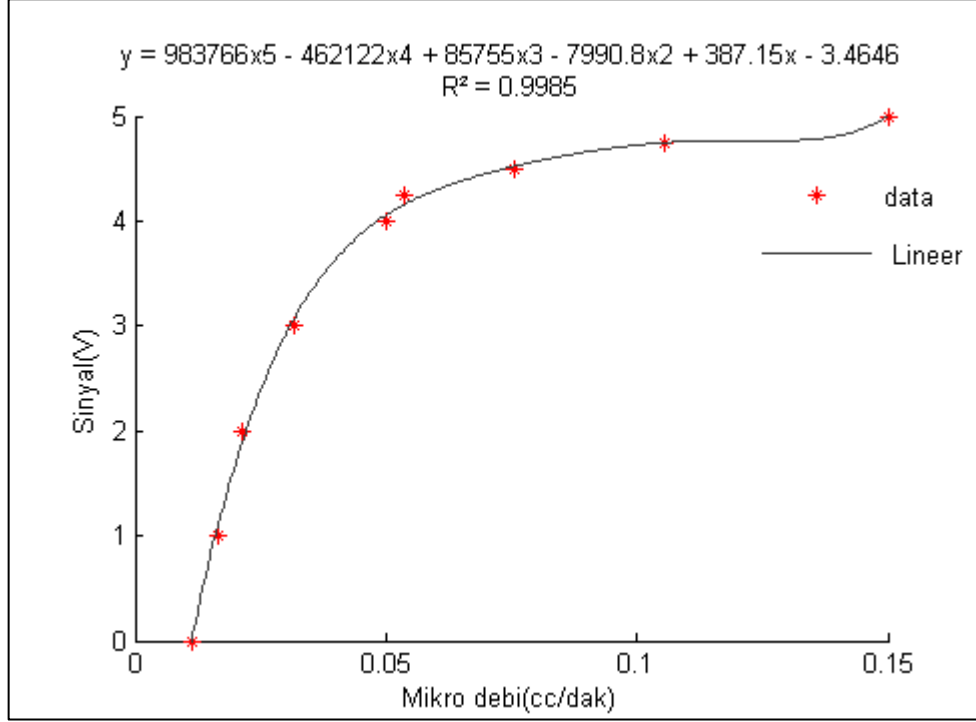
Şekil 6.13: Konsantrasyon sensörü üzerine sıcaklığın etkisi.

- Mikro enjeksiyon pompanın kalibrasyonu

Bilgisayar kontrollü enjeksiyon pompasının kalibrasyonuna geçmeden önce, ön çalışmalarla uygun debi aralıkları belirlendi (0.01 - 0.15 cc/dak). Ana besleme debisinin 3-5 cc/dak arasında olması planlandı, buna göre ana besleme konsantrasyonu 0.15 cc/dak akım ile 1.2 M yükseltilebilecektir, yine 0.01 cc/dak debi ana akımda yalnızca 0.077 M'lık bir artışa sebep olacaktır.

DAQ kart vasıtasıyla bilgisayardan gönderilen 0-5 V arası voltaj değeri, mikro işlemcinin 10 bitlik analog dijital çevirici vasıtasıyla 0-1023'lük değerlere çevrilecektir. Bu değerler program içerisinde 1500-15345 arası değerlere dönüştürüldü. Böylece her bir voltaj değerine karşı motora gönderilecek pulse zamanı belirlendi. Son olarak kalibrasyon eğrisinin çıkarılması gerekli, debilerin çok düşük olması, doğruluk elde etmek için hassas bir işlem gerektirmektedir. Bunun için 25 cc'lik balon jöjelere saf su konuldu ardından 0, 1, 2, 3, 4, 4.25, 4.5, 4.75, 5

volt'luk sinyaller gönderilerek enjeksiyon pompasının saf metanol besleme yapması sağlandı. Düşük voltaj değerlerinde 20 dakika (4 volta kadar) 4 voltta sonra ise 5 dakika balon jojelere saf metanol beslendi. Daha sonra kalibrasyonu tam olan metanol sensörü ile son konsantrasyonlar tayin edildi.

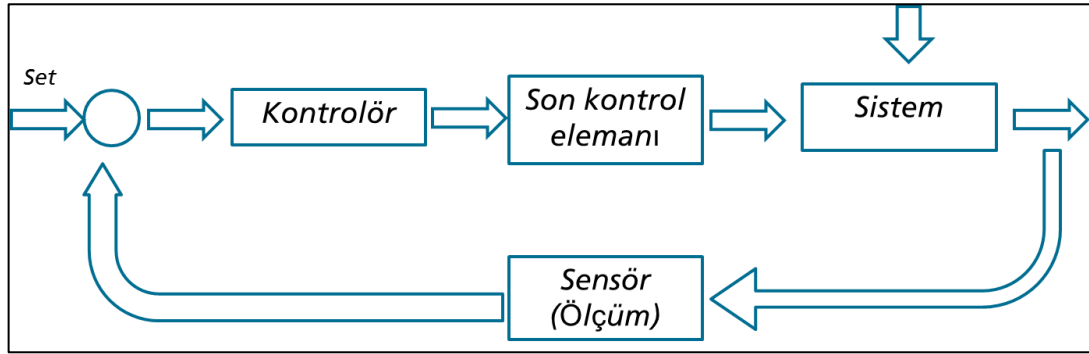


Şekil 6.14: Mikro enjeksiyon pompası kalibrasyon eğrisi.

Sonuçta her bir voltaj değerine tekabül eden debi değerleri hesaplandı ve grafiğe geçirildi. Şekil 6.14 beşinci dereceden bir fonksiyonla ifade edilen kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Burada kalibrasyon eğrisinin eksponansiyel bir yaklaşım sergilemesinin sebebi vardır. Şöyle ki; voltaj değeri yükseldikçe mikro işlemci buna tekabül eden yüksek debiyi göndermek için pulse zamanı (mikro saniye mertebesinde) artırmalı, fakat birde analog sinyal okuma ve dijital e çevirme işlemi olduğundan (100 mikro saniye) burada bir gecikme meydana gelmektedir. Yani voltaj düştükçe pulse zaman aralığı artacak ve analog sinyal okuma zamanının pratikte bir önemi kalmayacak.

6.3. Rezervuar Sıcaklık Kontrolü

Rezervuardaki metanol sıcaklığının kontrol edilip, beslemenin hücreye istenilen sıcaklıkta gönderilmesi gerekir, bunun için başta klasik yaklaşım olan PID (burda PI denendi) kontrol tekniği uygulandı ardından programa adapte edilen bulanık mantık (Fuzzy Logic) kontrol tekniği ile sistemin kontrol edilip edilemediği gözlemlendi. Sıcaklık kontrol temel yapısı Şekil 6.15’den görülmektedir.



Şekil 6.15: Temel kontrol yapısı.

Burada ilk önce sistemden ölçüm elemanı ile sıcaklık ölçülüyor ve set noktası ile karşılaştırılıyor, arada fark varsa kontrolör devreye girerek gerekli adımları son kontrol elemanı vasıtasıyla atıyor. Gerekli yazılım temelleri oluşturulduktan sonra, önce PI kontrol ile daha sonra Bulanık Mantık denetleyici ile sıcaklık kontrolü test edildi. Sistemden akım çekilmeden açık devre voltajında çalışıldı. Gerek set noktası değiştirilip gerekse çeşitli bozucu etkiler (metanol debisi vs. değiştirilerek) verilerek kontrolörün kararlılığına bakıldı.

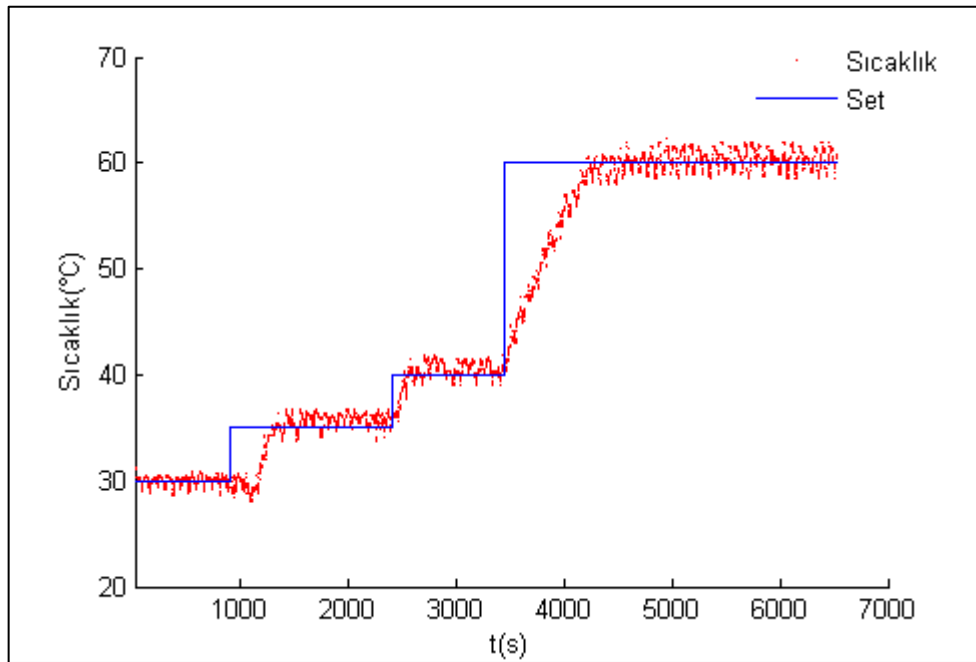
6.3.1. Rezervuar PID Sıcaklık Kontrolü

- PID Kontrol ile Rezervuar Sıcaklığının Kontrolü

Rezervuar sıcaklığını klasik yaklaşım olarak PID kontrol tekniği ile kontrol edebilmek için ayar parametrelerinin belirlenmesi gereklidir. Ana programdaki ototuning vasıtasıyla PID katsayıları belirlenmiş ve aşağıdaki deney şartlarında sıcaklığa adım etki verilerek rezervuarın istenilen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır.

- Metanol akış hızı: 25 cc/dak
- Metanol Başlangıç Konsantrasyonu: 2 M
- Hava akış hızı: 400 cc/dak
- PI katsayıları: P:1, I:0.01
- Rezervuar Hacmi: 2.9 Litre

Sistem başlangıçta oda sıcaklığında iken, sıcaklık sırasıyla 30, 40 ve 60 °C'ye set edilerek sistem cevabına bakıldı, Şekil 6.16'dan da görüleceği üzere ön deneyimlerimize bağlı olarak başlangıçta atadığımız PI katsayıları ile bile kontrolör sistemi kontrol edebilmekte istenilen set değerlerinde rezervuar sıcaklığını tutmaya çalışmaktadır.



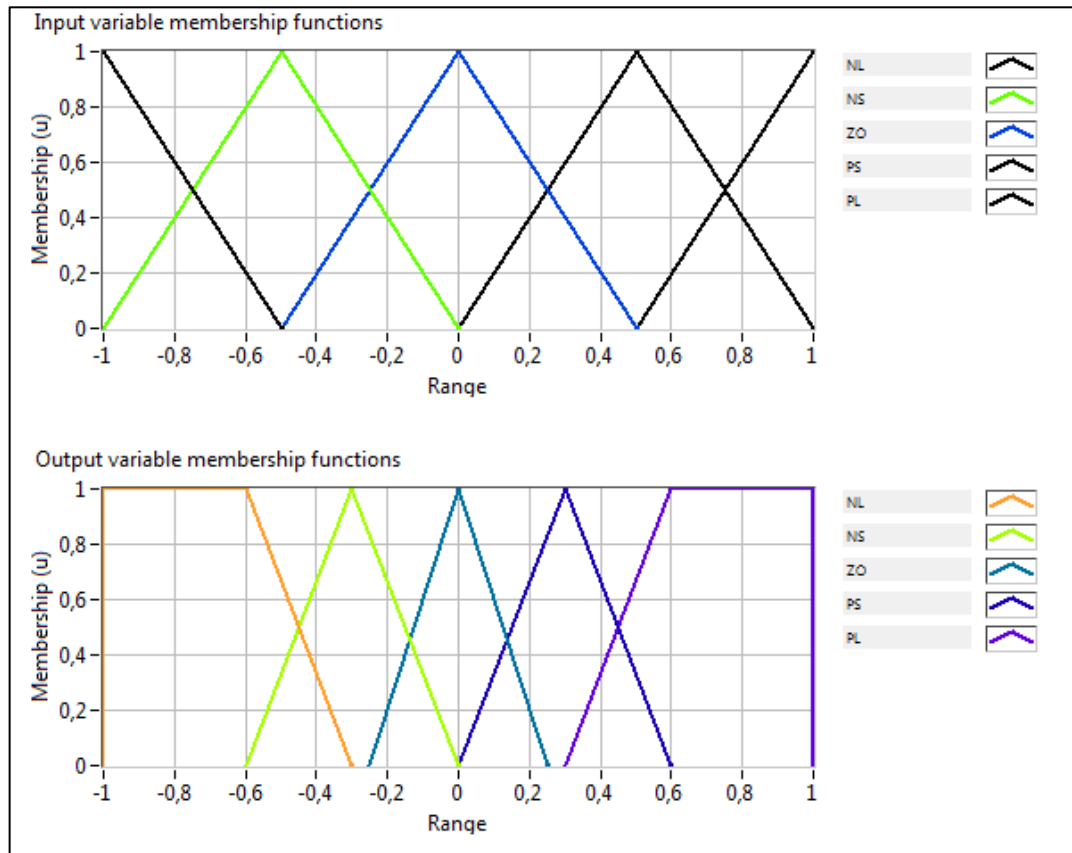
Şekil 6.16: PI kontrol ile rezervuar sıcaklık kontrolü

6.3.2. Bulanık Mantık Denetleyici ile Rezervuar Sıcaklık Kontrolü

Rezervuar sıcaklığını bulanık mantık ile kontrol edebilmek için ilk önce denetleyici için seçilen dilsel değişkenlerin, üyelik fonksiyonların ve kural tabanının belirlenmesi gerekecektir. Burada ilk önce bulanık mantık denetleyicinin

parametreleri verilmiş ardından belirlenen şartlarda denetleyicinin performansı test edilmiştir.

Bu çalışmada hata (e) ve hatanın türevi (de), bulanık denetleyici için giriş değişkeni olarak seçildi. Rezistanslara verilecek güç ise çıkış değişkeni (u) olarak belirlendi. Bu üç değişken için tercih edilen üyelik fonksiyonları Şekil 6.17’de gösterilmiştir. Herbir giriş ve çıkış değişkeni için 5 üyelik fonksiyonu seçilmiştir. Bu üyelik fonksiyonları dilsel nicelik olarak NL, NS, ZO, PS ve PL şeklinde ifade edilmiştir. ‘N’ negatif, ‘P’ pozitif, ‘ZO’ sıfır, ‘L’ büyük ve ‘S’ küçük anlamında kullanılmıştır.



Şekil 6.17: Bulanık denetleyici giriş çıkış değişkenleri üyelik fonksiyonları.

Buradaki önemli husus tüm üyelik fonksiyonlarının $[-1,1]$ aralığında olmasıdır, ön şartlandırma ve son adımdaki şartlandırma işleminde, kesin değerler (input, output değerleri) birer çarpanla skalama işlemine tabi tutulur. Sistem modeli henüz kurulmadığından ve deneysel olarak optimum çarpanların elde edilmesi neredeyse imkânsız olduğundan, hâlihazırda bu üç değişken için gerekli üç çarpanda ‘1’ olarak

alındı ve deneyler bu şartlarda yürütüldü. Ayrıyeten, denetleyici kural tabanı da yine ön deneyimlerimize bağlı olarak Tablo 6.1’deki gibi belirlenmiştir.

Tablo 6.1: Bulanık denetleyici kural tabanı.

e \ de	NL	NS	ZO	PS	PL
NL	NL	NL	NL	NS	ZO
NS	NL	NL	NS	ZO	PS
ZO	NL	NS	ZO	PS	PS
PS	NS	ZO	PS	PL	PL
PL	ZO	PL	PL	PL	PL

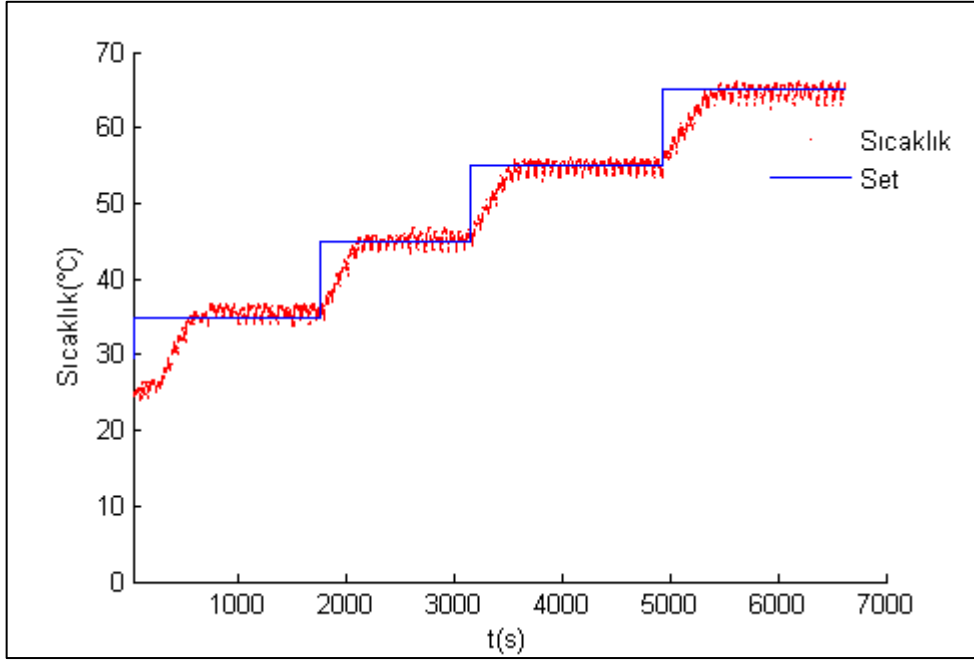
Tablodan görüleceği üzere, hatanın büyük (proses değerinin istenilen değerden küçük olduğu durum) ve hatanın değişiminin pozitif yönde arttığı durumlarda denetleyici rezistanslara yüklenmektedir. Tam tersi durumda yani sıcaklık set değerini ço fazla geçmiş ise ve bu geçiş hızlı bir şekilde artıyorsa denetleyici rezistanslara verilen gücü hızlı bir şekilde düşürmektedir. Bu aşamadan sonra yani bulanık mantık denetleyici için gerekli veriler tamamlandıktan sonra aşağıdaki deney şartlarında denetleyici performansı test edildi.

Deney şartları:

- Metanol akış hızı: 60 cc/dak
- Metanol Başlangıç Konsantrasyonu: 2 M
- Hava akış hızı: 400 cc/dak
- Rezervuar Hacmi: 2.8 Litre

Rezervuar sıcaklığı başlangıçta oda sıcaklığında iken, sıcaklık sırasıyla 35, 45, 55 ve 65 °C’ye set edilerek bulanık mantık denetleyicinin sıcaklığı istenilen değerlere getirmesi istenmiştir. Şekil 6.18’den de görüleceği üzere kontrolör rezervuar sıcaklığını arzu edilen set değerlerinde tutmaya çalışmakta bunu yaparken

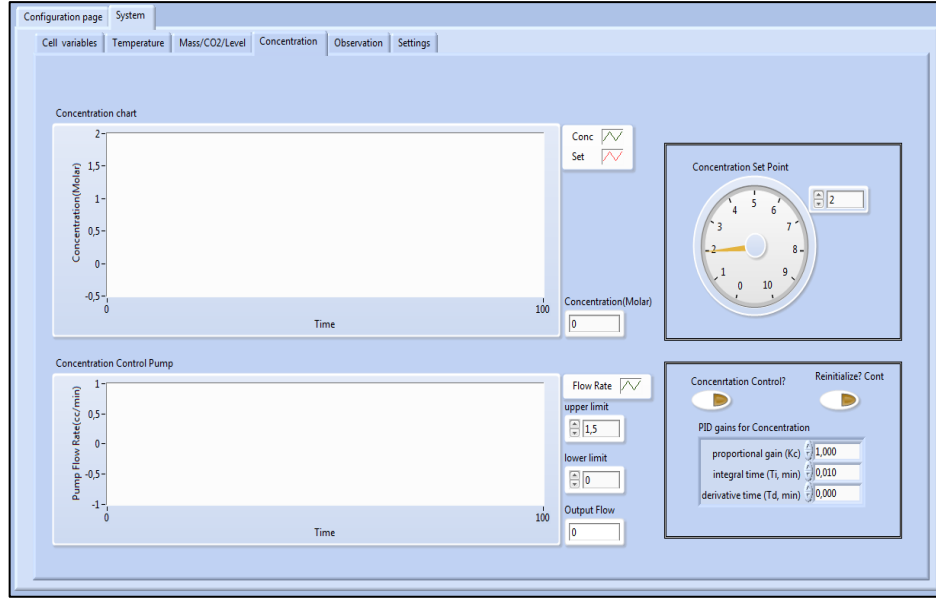
bir aşım söz konusu olmamakta dolayısıyla kontrolör başlangıç için iyi bir performans sergilemektedir.



Şekil 6.18: Bulanık mantık denetleyici ile rezervuar sıcaklık kontrolü.

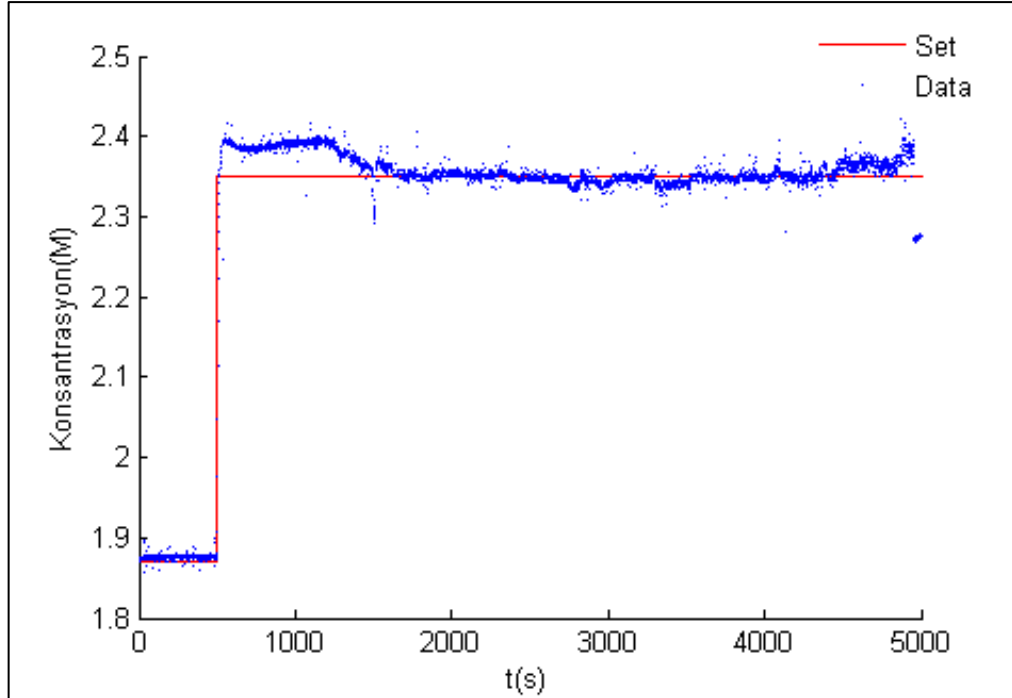
6.4. Sensörlü Rezervuar Konsantrasyon Kontrolü

Bazen rezervuar konsantrasyonunu sensör varlığında kontrol etmek isteyebiliriz. Önceden belirlediğimiz bir konsantrasyon vardır ve biz sistemi bu konsantrasyonda tutmak isteyebiliriz. Bunun için bu kısımda senaryo gereği rezervuar konsantrasyonunun sensörlü kontrolü gerçekleştirilmiştir. Konsantrasyon sensörü sisteme adepte edildikten sonra, yazılım ilk halinden güncellenerek konsantrasyon kontrol bloğu eklendi (Şekil 6.19) ve PID kontrol ile sensörlü metanol konsantrasyonu kontrolü gerçekleştirildi. PID katsayıları yine oto-tuning yardımıyla ön denemelerle belirlenmiştir. Kontrol uygulamasında servo kontrol mantığı gereği sistem belli bir konsantrasyonda iken (1.87 molar) aniden set point 2.35'e çekilmiş ve sistemin bu belirtilen konsantrasyonda sabit kalması istenmiştir. Denemeye ait grafik Şekil 6.20'de verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere rezervuar konsantrasyonu bir miktar aşım yaptıktan sonra set noktası bandına ulaşmış ve bu nokta civarında kontrol edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 6.19: Ana yazılım konsantrasyon kontrolü sekmesi.

Rezervuar hacminin büyük olması, rezervuara beslenen derişik metanolün konsantrasyonu ve debisi PID katsayıları denetleyicinin performansını etkileyen başlıca parametrelerdir. Bu çalışmada sensörsüz kontrol üzerinde durulacağından burada bu çalışmaya son verilmiştir.



Şekil 6.20: Sensörlü konsantrasyon kontrolü uygulaması.

6.5. Adaptif Sinirsel-Bulanık Çıkarım Sistemi ile Voltaj Modellemesi

• Anfis ile Model Kurma Çalışmaları

Bu bölümde aşağıdaki özelliklere sahip olan, Fuelcellstore© firmasına ait MEA ile elde edilen polarizasyon eğrileri, ANFIS modellemede kullanılmıştır.

- Membran tipi: Nafion 117
- Anot katalizörü: 4 mg/cm² katalizör yüklemesinde 1:1 Pt-Ru katalizörü
- Katot Katalizörü: 2 mg/cm² katalizör yüklemesinde Pt black
- Gaz difüzyon tabakaları: Karbon kumaş

Sırasıyla, metanol debisi (q), metanol konsantrasyonu (c), hücre sıcaklığı (T) akım yoğunluğu (I) giriş değişkeni olarak alınmış buna mukabil hücre voltajı (V) çıkış değişkeni olarak ANFIS ile modellenmiştir. Değişkenler aşağıdaki aralıklarda değiştirilerek deney sonuçları elde edilmiştir.

- Sıvı Akış Debisi (q): 2- 14 cc/dak
- Metanol Konsantrasyonu (c): 0.25 - 3.25 M
- Sıcaklık (T): 25- 65 °C
- Akım yoğunluğu (I) çalışma şartlarına bağlı

Üyelik fonksiyonu olarak yaygın olarak kullanılan üçgen (trimf) ve Gaussian (gaussmf) fonksiyonları denenmiş ayrıca en iyi sonucu elde edebilmek için üyelik fonksiyon sayıları da (2 veya 3) değiştirilmiştir. Burada önemli bir husus ANFIS'e girilecek verilerdir.

Toplamda 450 datanın % 60'ı eğitimde % 20'si kontrolde ve % 20'si de ANFIS modelini test etmede kullanıldı. Fakat bu datalar ANFIS'e nasıl girilmeli asıl soru bu. Belli bir metodolojiye (sistematik) göre elde edilen dataların, ilk 270'i (% 60) eğitime sonraki 90'ı (% 20) kontrole kalanı da test için mi girilmeli? Bu halde veri setine bağımlı sonuçlar elde edilmeyecek mi?

Sonuç olarak bu bağımlılığı ortadan kaldırmak her hâlükârda kararlı sonuçlar alabilmek adına, veri setleri rastgele sayı üreticileri yardımıyla randomlaştırılıp ilk % 60 eğitime, % 20'si kontrole kalan % 20 ise test amaçlı kullanıldı. Bu işlem 20 kere

tekrarlanarak modelin veriye bağımlılığı test edildi. Bu arada her bir deneme aynı koşulda olsun diye 20 randomdan sonra romdam sayı üretici sıfırlanarak aynı sayıları tekrardan üretmesi sağlandı. Bu 20 denemeden elde edilen minimum, maksimum ve ortalama sonuçlar Tablo 6.2 ve 6.3’de verilmiştir. Sonuçlar ortalama hata karelerinin karekökü (RMSE) kriteri ile kıyaslandı.

Tablo 6.2: Trimf fonksiyonuna ait farklı üyelik fonksiyonlu deneme sonuçları.

RMSE	trimf2222			trimf3333		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	13.6006	127.989	28,02144	9.34488	119.874	44.28966
Kontrol	16.1222	800.649	196.4226	16.6658	807.476	307.3399
Test	16.9229	779.362	251.7961	32.4707	594.524	268.1434
	trimf3222			trimf2322		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	12.3302	145.994	28.86329	11.5998	124.598	26.62986
Kontrol	14.6869	536.391	177.7828	15.5604	1013	176.7547
Test	14.7627	731.112	210.4088	14.0955	614.708	218.635
	trimf2232			trimf2223		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	11.4944	144.541	28.11961	12.1003	15.7315	14.31969
Kontrol	14.3666	627.033	202.3468	16.3706	975.327	220.6155
Test	16.325	602.175	199.0036	17.7064	847.761	236.6971

Tablo 6.3: Gaussian fonksiyonuna ait farklı üyelik fonksiyonlu deneme sonuçları.

RMSE	gausmf3333			gausmf2222		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	24.509	257.993	51.6385	29.044	33.7	30.5683
Kontrol	44.957	653.602	185.037	33.8	240.262	72.7498
Test	56.431	4350.51	844.813	37	155	57.7618

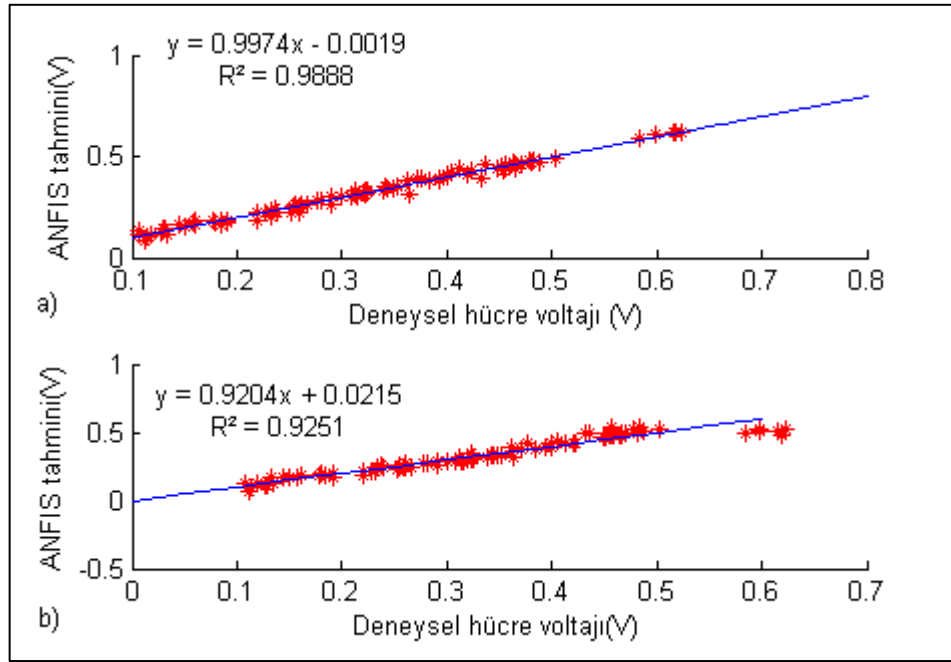
	gausmf3222			gausmf2322		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	27.682	33.0142	29.7124	28.776	33.4484	30.5060
Kontrol	33.686	1248.32	190.679	32.995	283.699	89.5377
Test	37.763	145.153	57.0629	36.083	192.269	65.4510

	gausmf2232			gausmf2223		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	28.432	32.903	29.9293	25.875	29.736	27.32847
Kontrol	33.253	1289.01	210.978	34.693	167.157	71.75892
Test	38.325	148.293	60.7697	35.960	276.871	78.83742

Tablo 6.2’den görüleceği üzere giriş değişkenleri için trimf fonksiyonu kullanılmış ve üyelik fonksiyon sayıları yanlarına yazılmıştır. Örneğin ‘trimf2232’ de; üyelik fonksiyonu trimf ve üyelik fonksiyon sayıları q:2, c:2, T:3, I:2 olarak alınmıştır. Aynı durum Tablo 6.3 içinde geçerlidir, üyelik fonksiyonu olarak gaussian seçilmiş ve üyelik fonksiyon sayıları değiştirilmiştir.

Tablolardan anlaşılabacağı üzere trimf fonksiyonu kullanıldığında minimum değerler diğer sonuçlara nazaran daha düşük fakat verilerin yerleri değiştirildiğinde yani farklı datalarla eğitim ve test yapıldığında ortalama da gausmf fonksiyonuna göre yetersiz kalmıştır. Burada gaussian fonksiyonu kullanıldığında ise minimum değerler yüksek çıkmış ortalama olarak kararlı bir form sergilemiştir. Gerek trimf gerekse gausmf tipi üyelik fonksiyonlarında en iyi sonuç üyelik fonksiyon sayılarının ‘3-2-2-2’ olduğu durumda elde edilmiştir. Bu sonuç ‘q’ metanol debisi için kullanılan üyelik fonksiyonu sayısı 3 iken elde edilmiştir. Buda şu anlama geliyor metanol debisi geniş bir aralıkta ele alındığında örneğin metanol debisi düşük

veya yüksek gibi dilsel niceliklerle ifade edildiğinde yetersiz kalıyor bunun için ekstandan bir niceliğe ihtiyaç duyuluyor.



Şekil 6.21: Deneysel veri ANFIS uyum grafikleri a) gaussmf b) trimf üyelik fonksiyonları için.

Şekil 6.21'den görüleceği üzere her ne kadar gaussmf fonksiyonu seçildiğinde ortalama olarak değerler düşük olsa da R^2 değerleri düşük kalmakta, deneysel veri ile ANFIS sonuçları trimf fonksiyonu ile daha fazla uyum sağlamaktadır.

6.6. Yakıt Hücresi Sisteminin Matematik Modelinin Kurulması

Çalışmanın bu kısmında, yakıt hücresi sisteminin dinamik, tek boyutlu, tek fazlı matematik modeli çıkarılmış, model parametrelerinin belirlenebilmesi için deneysel veri fit aracı olarak kullanılıp, parça sürü optimizasyon metodu ile parametreler optimize edilmiştir. Daha sonra, sistemi belirli bir voltaj değerinde tutabilmek için ANFIS ile metanol konsantrasyonunu kontrolü simülasyonu yapılmıştır.

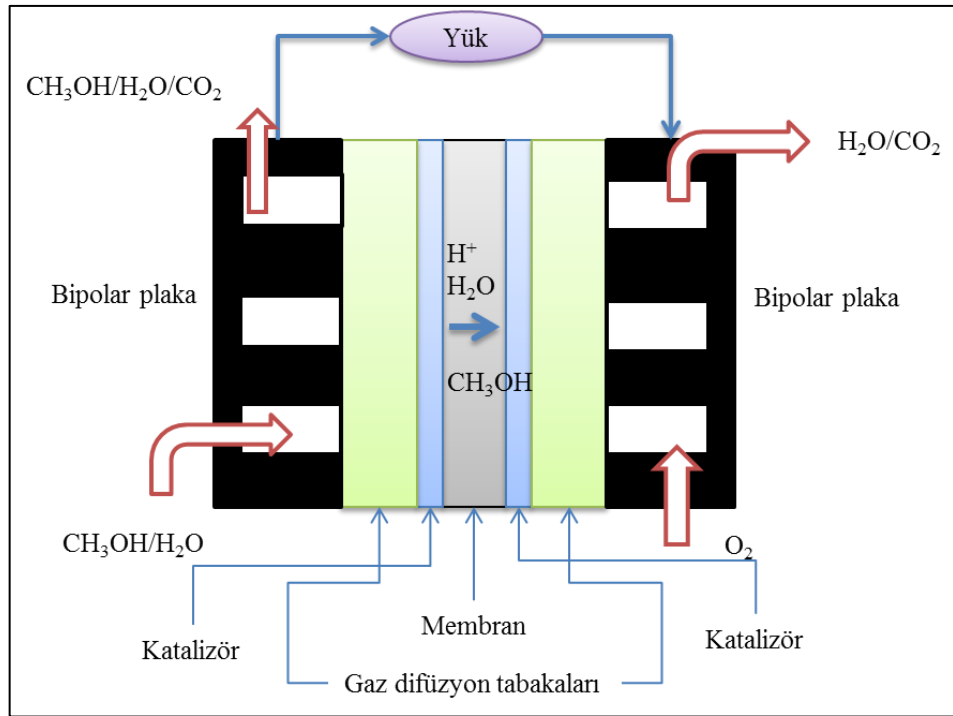
Simulasyon çalışmalarını yapabilmemiz için sistem modeline ihtiyaç duyuyoruz. Analitik modeller daha öncede değinildiği gibi sistem davranışlarını öngörmede kullanılan etkili yaklaşımlardır. Bizim amacımız burada sistemi

mükemmel şekilde temsil edecek son derece kompleks bir model kurmak değil, literatürde var olan sistemimizi yeteri derece temsil edebilecek basit, kullanışlı bir model seçmektir.

- Sistemin Matematik Modelinin Çıkarılması

Matematik modelin göz önüne aldığı kinetik ve taşınım olayları aşağıda verilmiştir (Şekil 6.22).

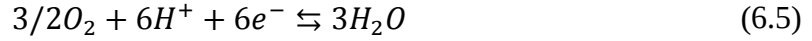
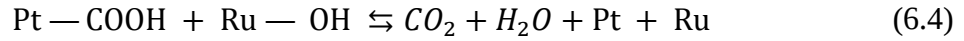
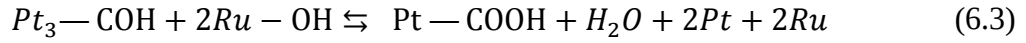
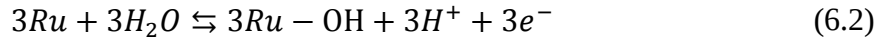
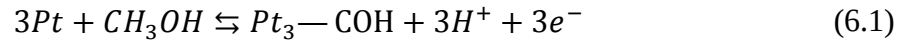
- Metanolün anot tarafında konvektif taşınımı
- Metanolün anot katalizör tabakasındaki elektrokimyasal oksidasyonu
- Oksijenin katot katalizör tabakasındaki elektrokimyasal indirgenmesi
- Metanol ve Karbondioksitin anot difüzyon tabakasındaki kütle transferi
- Metanolün elektroosmatik, difüzyon ve basınç gradiyenti ile membrandan taşınımı (crossover)
- Katot tarafına geçen metanolün oksidasyonu [5].



Şekil 6.22: DMFC çalışma şeması ve meydana gelen reaksiyonlar.

Metanolün Pt üzerindeki elektro oksidasyonu için çok basamaklı reaksiyon mekanizması kullanılmıştır. Bu mekanizma McNichol'ün önerdiği mekanizmanın basitleştirilmiş halidir ve Eşitlik (6.1)-(6.5) ile aşağıda verilmiştir [55].

- Metanolün aktif karbon siteleri üzerindeki kimyasal adsorpsiyon ile ayrışması
- Rutenyum katalist siteleri üzerinde hidroksilik grupların oluşması
- Oluşan ara yapıların yüzey reaksiyonu
- Son olarak katot tarafında oksijenin indirgenme reaksiyonu



Matematik model kurulurken aşağıdaki varsayımlara gidilmiştir

- İzotermal yakıt hücresi işletimi
- Tek fazlı sistem benzeşimi, tek boyutta ısı ve kütle transferi
- Metanol ve Karbon dioksitin anot tarafındaki taşınım katsayıları eşit
- Oksijen ve karbondioksit'in membrandan difüzlenmediği
- Akım toplayıcılardaki ve elektriksel bağlantılardaki ohmik kayıplar ihmal
- Katalist tabakasındaki kütle transfer direnci difüzyon tabakasına nazaran düşük olduğundan ihmal edilebilir
- Aşırı oksijen beslemesi (dolayısıyla oksijen balansına gerek yok)

Reaksiyon hız ifadelerinin Butler-Volmer hız ifadelerine göre yazılması Eşitlik (6.6)-(6.10) ile verilmiştir. Sonuç olarak mol balansları katalizör yüzeyindeki konsantrasyonlara göre yazılmış, metanolün ayrışmalı kemisorpsiyonu hız belirleyici

basamak olarak ele alınmış, diğer hızlar dolayısıyla sıfır alınarak yüzey fraksiyonları eşitliklerden çekilmiştir.

$$r_1 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_a\right) \{\theta_{Pt}^3 c_{CH_3OH}^{CL} - \frac{1}{K_1} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \theta_{Pt_3-COH}\} \quad (6.6)$$

Bu basamak hız belirleyici basamak olarak alınmıştır.

$$r_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_a\right) \{\theta_{Ru} - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \theta_{Ru-OH}\} \quad (6.7)$$

$$r_3 = k_3 \{\theta_{Pt_3-COH} \theta_{Ru-OH}^2 - \frac{1}{K_3} \theta_{Pt-COOH} \theta_{Pt}^2 \theta_{Ru}^2\} \quad (6.8)$$

$$r_4 = k_4 \{\theta_{Pt-COOH} \theta_{Ru-OH} - \frac{1}{K_4} c_{CO_2}^{CL} \theta_{Pt} \theta_{Ru}\} \quad (6.9)$$

$$r_5 = k_5 \exp\left(\frac{\alpha_5 F}{RT} \eta_c\right) \{1 - \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_c\right) \left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)^{3/2}\} \quad (6.10)$$

DMYH modelin mol balansları Eşitlik (6.11)-(6.14) ve yük balansları Eşitlik (6.15)-(6.16) ile verilmektedir.

• Anot bölmesi

$$\frac{dc_{CH_3OH}}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_{CH_3OH}^F - c_{CH_3OH}) - \frac{k^{LS} A^s}{V_a} (c_{CH_3OH} - c_{CH_3OH}^{CL}) \quad (6.11)$$

• Anot katalist tabakası

$$\frac{dc_{CH_3OH}^{CL}}{dt} = \frac{k^{LS} A^s}{V_a^{CL}} (c_{CH_3OH} - c_{CH_3OH}^{CL}) - \frac{A^s}{V_a^{CL}} n_{CH_3OH}^M - \frac{A^s}{V_a^{CL}} r_1 \quad (6.12)$$

$$\frac{dc_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{\tau} (c_{CO_2}^F - c_{CO_2}) - \frac{k^{LS} A^s}{V_a} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{CL}) \quad (6.13)$$

$$\frac{dc_{CO_2}^{CL}}{dt} = \frac{k^{LS} A^S}{V_a^{CL}} (c_{CO_2} - c_{CO_2}^{CL}) + \frac{A^S}{V_a^{CL}} r_1 \quad (6.14)$$

$$\frac{d\eta_a}{dt} = \frac{1}{C_a} (i_{cell} - 6Fr_1) \quad (6.15)$$

• Katot katalizör tabakası

$$\frac{d\eta_c}{dt} = \frac{1}{C_c} (-i_{cell} - 6F(r_5 + n_{CH_3OH}^M)) \quad (6.16)$$

Bilinmeyen yüzey fraksiyonlarını bilindik terimler cinsinden yazmak için yukarda değinildiği gibi diğer hız ifadeleri sıfıra eşitlenir.

$$\theta_{Ru} - \frac{\theta_{Ru-OH}}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta_a\right) = 0 \quad (6.17)$$

$$\theta_{Pt_3-COH}\theta_{Ru-OH}^2 - \frac{\theta_{Pt-COOH}\theta_{Pt}^2\theta_{Ru}^2}{K_3} = 0 \quad (6.18)$$

$$\theta_{Pt-COOH}\theta_{Ru-OH} - \frac{c_{CO_2}^{CL}\theta_{Pt}\theta_{Ru}}{K_4} = 0 \quad (6.19)$$

Platin ve rutenyum katalizör yüzeylerindeki türlerin yüzey fraksiyonları toplamı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\theta_{Pt} + \theta_{Pt_3-COH} + \theta_{Pt-COOH} = 1 \quad (6.20)$$

$$\theta_{Ru} + \theta_{Ru-OH} = 1 \quad (6.21)$$

Sadeleştirmek açısından Eşitlik (6.22)'i elde edebiliriz ;

$$\tilde{K}_2 = K_2 \exp\left(\frac{F}{RT}\eta_a\right) \quad (6.22)$$

Eşitlik (6.17)-(6.21) yardımıyla bilinmeyen θ_{Pt_3-COH} çekilir.

$$\theta_{Pt_3-COH} = \frac{c_{CO_2}^{CL}}{\widetilde{K}_2^3 K_3 K_4} \theta_{Pt}^3 \quad (6.23)$$

ve yine bilinmeyen θ_{Pt} için Eşitlik (6.24) analitik olarak çözülürse;

$$\theta_{Pt}^3 + \frac{(\widetilde{K}_2 K_4 + c_{CO_2}^{CL}) \widetilde{K}_2 K_3}{c_{CO_2}^{CL}} \theta_{Pt} - \frac{\widetilde{K}_2 K_3 K_4}{c_{CO_2}^{CL}} = 0 \quad (6.24)$$

$$Y^3 + 3pY + 2q = 0 \quad (6.25)$$

$$D = p^3 + q^2 \quad (6.26)$$

$$D > 0 \rightarrow Y = \sqrt[3]{-q + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-q - \sqrt{D}} \quad (6.27)$$

θ_{Pt} Eşitlik (6.28) deki gibi elde edilmiş olur.

$$\theta_{Pt} = \sqrt[3]{-q + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-q - \sqrt{D}} \quad (6.28)$$

Burada q ve D Eşitlik (6.29) ile verilmektedir..

$$q = -\frac{\widetilde{K}_2 K_3 K_4}{2c_{CO_2}^{CL}} \quad (6.29)$$

$$D = \left(\frac{(\widetilde{K}_2 K_4 + c_{CO_2}^{CL}) \widetilde{K}_2 K_3}{3c_{CO_2}^{CL}} \right)^3 + q^2 \quad (6.30)$$

Eşitlik (6.23) ve (6.28), Eşitlik (6.6) ile birleştirilirse, anodik overpotansiyel ve katalizör yüzeylerindeki konsantrasyona bağlı olarak hız ifadesini elde edilmiş olur.

$$r_1 = r_1(\eta_a, c_{CH_3OH}^{CL}, c_{CO_2}^{CL}) \quad (6.31)$$

Sonuçta model denklemlerini çözebilmek için metanolün membrandan geçiş hızının belirlenmesi lazım. Metanol membrandan difüzyon ve konveksiyon ile taşınır.

$$n_{CH_3OH}^M = -D_{CH_3OH}^M \frac{dc_{CH_3OH}^M}{dz} + c_{CH_3OH}^M v \quad (6.32)$$

Membrandaki konveksiyon taşınımı, electrostatik potansiyel gradienti $d\phi/dz$ ve basınç gradient dp/dz ile ilişkilidir.

Konvektif hız ifadesi aşağıdaki şekilde ifade edilir [5].

$$v = -\frac{k_\phi}{\mu} c_{H^+}^M + F \frac{d\phi}{dz} - \frac{k_p dp}{\mu dz} \quad (6.33)$$

Elektrostatik gradient $d\phi/dz$ 'i elde etmek için membrandaki proton transferi Nernst-Planck denklemi kullanılarak akım yoğunluğu cinsinden ifade edilir.

$$n_H^{M+} = -(D_H^M + \frac{F}{RT} + c_{H^+}^M \frac{k_\phi}{\mu} F) c_{H^+}^M \frac{d\phi}{dz} - c_{H^+}^M \frac{k_p dp}{\mu dz} \quad (6.34)$$

Faraday kanununa göre proton akı yoğunluğu hücre akım yoğunluğu ile ilişkilidir.

$$i = F n_H^{M+} \quad (6.35)$$

Eşitlik (6.34) ve (6.35) birleştirilirse;

$$\frac{d\phi}{dz} = -\frac{i_{cell}/F + c_{H^+}^M k_p / \mu dp/dz}{c_{H^+}^M F (D_H^M / RT + c_{H^+}^M k_\phi / \mu)} \quad (6.36)$$

Burada basınç gradiyenti Eşitlik (6.37) ile belirlenmektedir.

$$\frac{dp}{dz} = \frac{p_c - p_a}{d^M} \quad (6.37)$$

Bu ifadeyi Eşitlik (6.22) de yerine koyarsak iki bilinen büyüklük cinsinden (hücre akım yoğunluğu ve membran boyunca basınç gradiyenti) konvektif akış hızı terimini elde etmiş oluruz.

$$v(i_{cell}, \frac{dp}{dz}) = \frac{k_\phi i_{cell}/F + c_{H^+}^M k_p / \mu dp/dz}{\mu \frac{D_{H^+}^M}{RT} + c_{H^+}^M k_\phi / \mu} - \frac{k_p dp}{\mu dz} \quad (6.38)$$

Buradaki k_ϕ , k_p , μ , $D_{H^+}^M$ ve $c_{H^+}^M$ gibi model parametreleri literatürdeki benzer çalışmalardan alınmıştır [5],[12]. Hız v methanol konsantrasyonuna bağlı olmadığından Eşitlik 6.32 basit lineer diferansiyel denklem olduğundan analitik olarak çözülebilir formdadır.

Katot katalist tabakasında anlık methanol oksidasyonu sebebiyle methanol konsantrasyonunun sıfır olacağı göz önünde bulundurulursa, metanolün membrane boyunca kütle akısı Eşitlik (6.39) ile ifade edilir.

$$n_{CH_3OH}^M = \frac{D_{CH_3OH}^M}{d^M} c_{CH_3OH}^{CL} \frac{Pe \exp(Pe)}{\exp(Pe) - 1} \quad (6.39)$$

Burada Peclet sayısı Pe Eşitlik (6.40) ile verilmektedir.

$$Pe \equiv \frac{vd^M}{D_{CH_3OH}^M} \quad (6.40)$$

Sonuç olarak hücre voltajı, ohmik kayıplar ve over potansiyellerin toplamından oluşan hücre voltajı Eşitlik (6.41) vasıtasıyla elde edilebilecek bir forma sokulmuş olur [5], [9], [12], [55].

$$U_{cell} = U_{cell}^\theta - \eta_a + \eta_c - \frac{d^M}{\kappa^M} i_{cell} \quad (6.41)$$

6.7. Model Parametrelerinin Optimizasyon Metodu ile DeneySEL Tayini

Matematik model de yer alan k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 , K_1 , K_2 , K_3 , K_4 ve k^{LS} belirlenmesi gereken model parametreleri olup bunlardan k_2 , k_3 ve k_4 'ün model üstünde etkisi olmadığından (net reaksiyon hızları sıfıra gittiğinden, $r_2=r_3=r_4\cong 0$) elenmiştir. Diğer parametreleri bulmak için deneySEL dataLar kullanılmıştır.

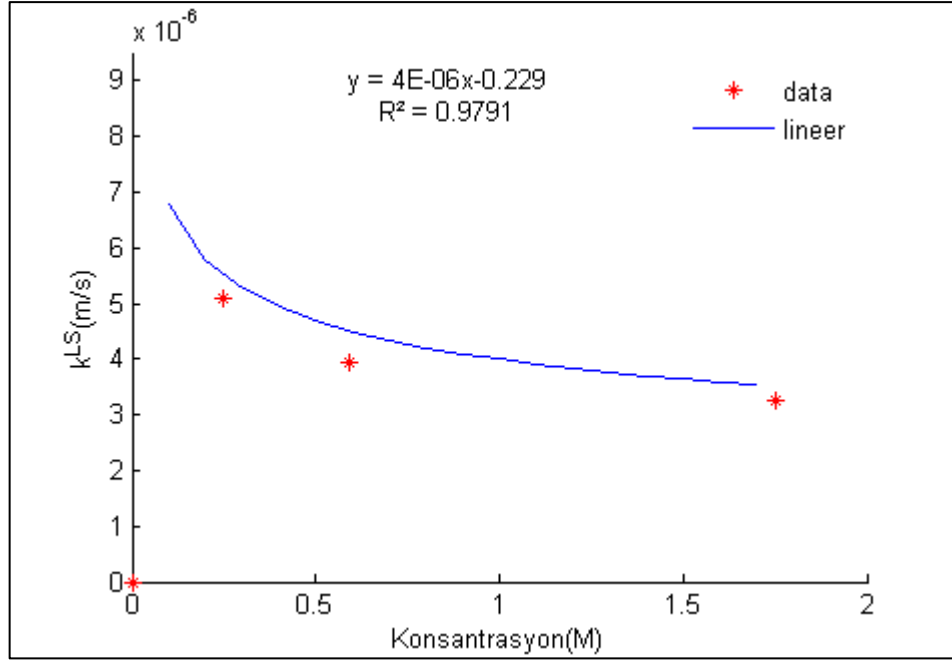
Dinamik model değişik akım çekmelerinde belli (yeterli) bir süre çalıştırılarak kararlı hale gelmesi sağlanmış ve kararlı haldeki değerlerle deneySEL dataLar arasındaki fark parça sürü optimizasyon metodu ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Matematik modeli test etmek için 3 ayrı konsantrasyon değerinde (0.25, 0.59, 1.75 M) yapılan deneySEL çalışmalar kullanılmıştır. Deneylere ait diğer çalışma şartları aşağıdadır.

- Metanol akış hızı: 8 cc/dak
- Sıcaklık: 45 °C
- Hava Akış hızı: 400 cc/dak
- Parça sürü optimizasyon metodu ile elde edilen optimum deneySEL hız sabitleri aşağıda ki gibidir.

• Optimum parametreler

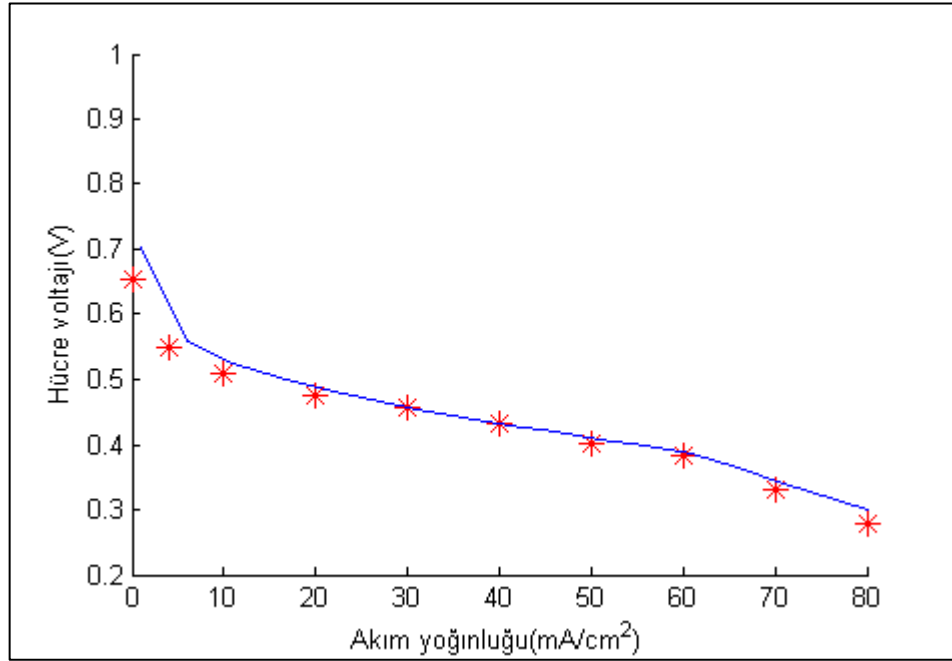
- k_1 : 0.0221 (mol/m²s)
- k_5 : 7.666 x10⁻⁶ (mol/m²s)
- K_1 : 0.0152 ve K_2 : 0.001
- K_3 : 0.688 ve K_4 : 0.0010

Ayrıca her bir konsantrasyon için elde edilen optimum k^{LS} değerleri de Şekil 6.23'de ki gibi grafiğe aktarılarak aralarındaki üssel bağıntı elde edilmiştir.

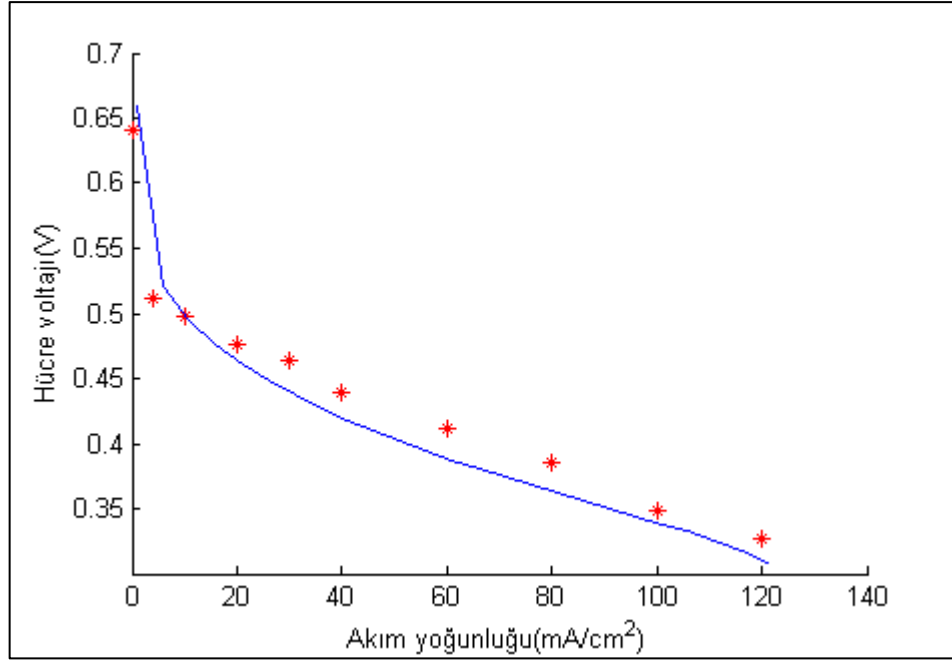


Şekil 6.23: Konsantrasyon-taşıyım katsayısı ilişkisi.

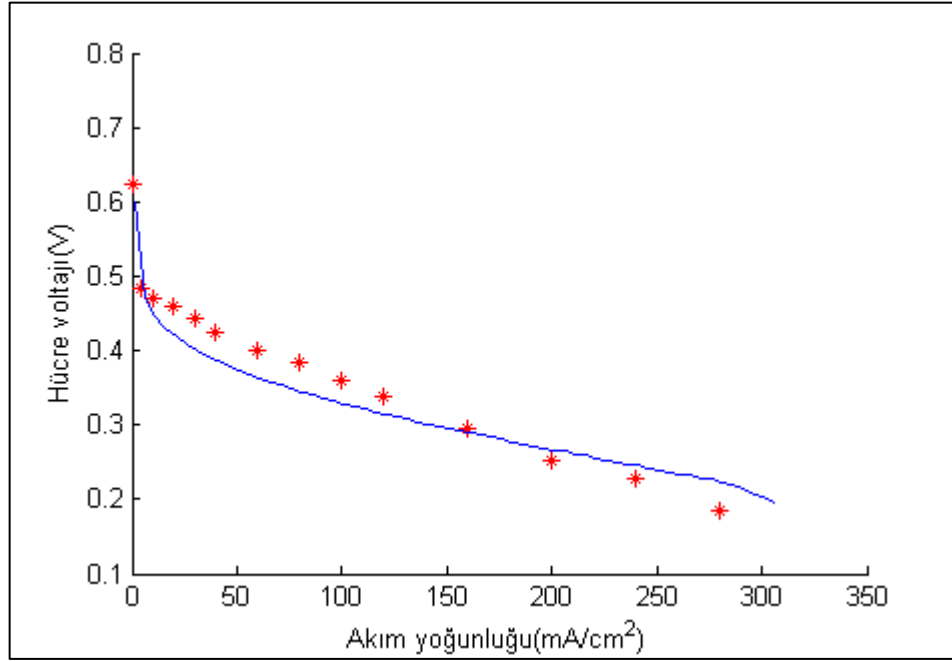
Deneyssel datalar ile model uyum grafikleri Şekil 6.24-6.26'dan görülebilir.



Şekil 6.24: 0.25 M konsantrasyonda deneyssel veri model uyumu.



Şekil 6.25: 0.59 M konsantrasyonda deneysel veri model uyumu.

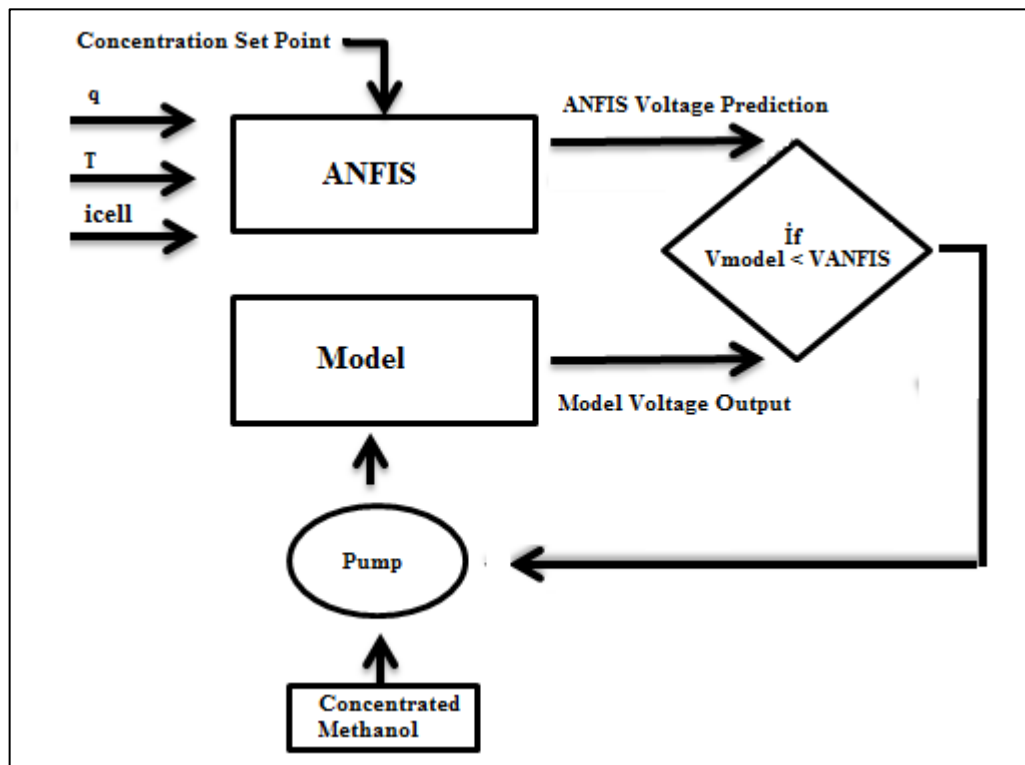


Şekil 6.26: 1.75 M konsantrasyonda deneysel veri model uyumu.

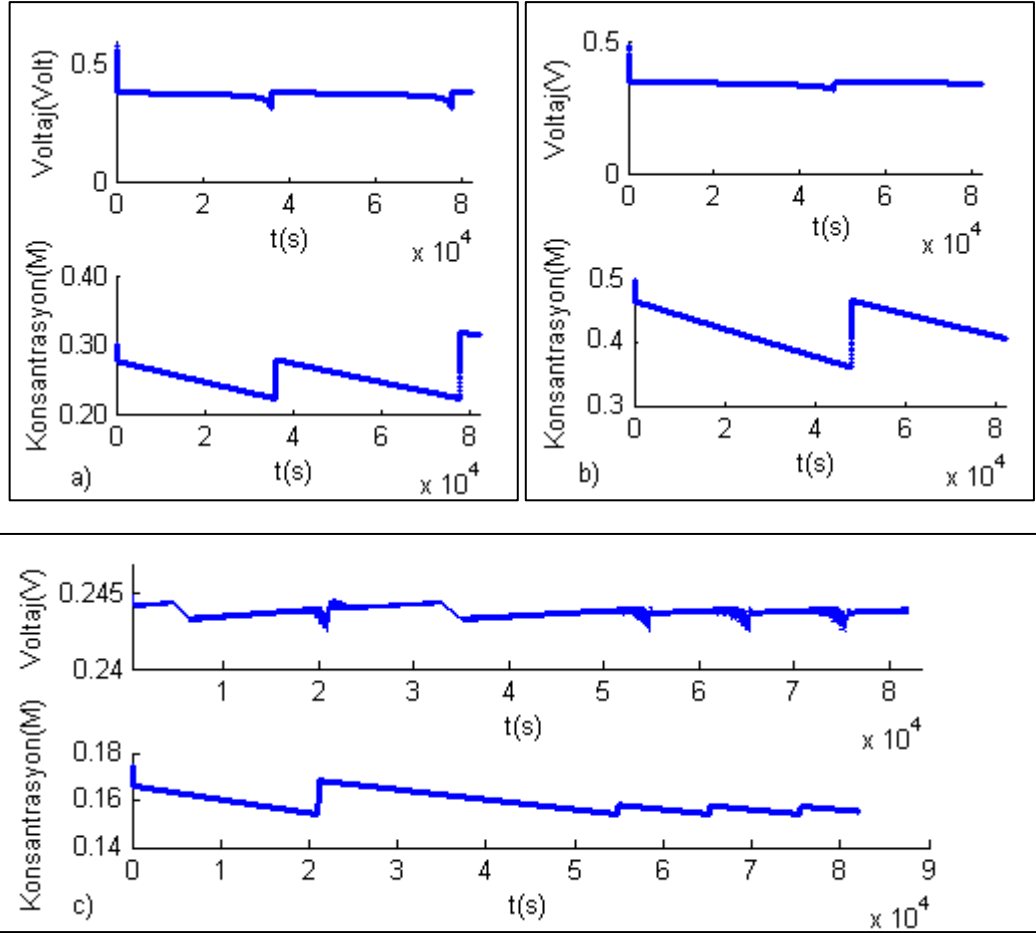
Şekillerden görüleceği üzere parametreleri optimize edilen model deneysel verilerle polarizasyon eğrisinin hemen hemen her bölgesinde yeterince uyum sağlayabilmiştir. Model açık devre voltajını, ohmik kayıpları ve limit akım bölgelerindeki davranışları ile deneysel verilere uyum sağlamıştır.

6.8. ANFIS ile Sensörsüz Rezervuar Konsantrasyon Kontrol Simülasyonu

Çalışmasının bu kısmında, daha önce elde edilen ANFIS modeli, simülasyon çalışmalarında sistemi belirli bir voltaj değerinde tutabilmek için, konsantrasyon kontrolünde kullanılmıştır. Bunun için de elde edilen matematik modeli kullanılmıştır. Matlab ortamında metanol konsantrasyon kontrolü için simülasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.27 kullanılan kontrol algoritmasını özetlemektedir. Giriş değişkenleri (akım yoğunluğu, akış hızı, sıcaklık ve çalışma konsantrasyonu) ANFIS'e girilir bu sayede ANFIS o çalışma şartlarındaki referans voltajı üretir. Model simülasyon altında verilen şartlarda çalışırken konsantrasyonda belli bir süre sonra düşme meydana gelir. Konsantrasyondaki bu düşüş direkt olarak hücre voltajına yansır. ANFIS'in ürettiği referans voltaj ile model çıktısı arasında fark olduğu zaman algoritma voltaj düşüşü kompanse edilene kadar bir pompa vasıtasıyla konsantrasyonda metanolü rezervuara pompalar.



Şekil 6.27: ANFIS kontrol algoritması.



Şekil 6.28: ANFIS ile matematik model üzerinden kontrol uygulaması a) 0.3 M-70 mA/cm² b) 0.5 M-100 mA/cm² c) 1.75 M- 250 mA/cm².

Güç/akım yoğunluğu eğrilerinin maksimum olduğu 3 farklı noktada kontrol algoritması test edilmiştir. Bu noktalarındaki akım yoğunluğu ve buna mukabil konsantrasyonlar aşağıda verilmiştir.

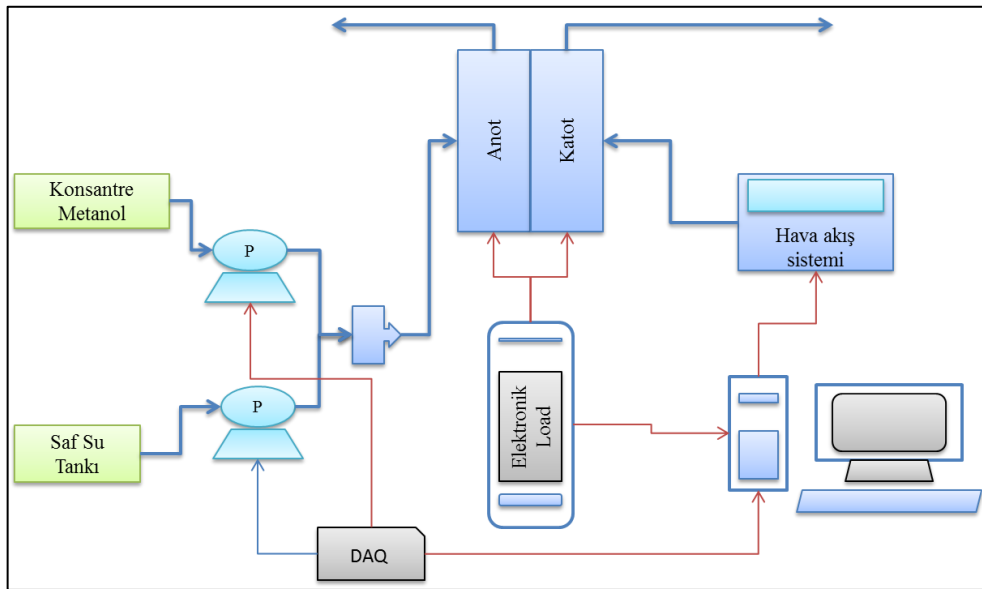
- 70 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.3 molar metanol konsantrasyonu
- 100 mA/cm² akım yoğunluğunda 0.5 molar metanol konsantrasyonu
- 250 mA/cm² akım yoğunluğunda 1.75 molar metanol konsantrasyonu

Şekil 6.28'den görüleceği üzere methanol konsantrasyonunda, her bir akım yoğunluğunda belli bir süre sonra düşme meydana geliyor, model voltajı referans voltajdan düşük olduğunda kontrolör devreye giriyor ve konsantrasyonu yükseltme yönünde adım atıyor. Böylece konsantrasyon belli bir aralıkta kontrol edilirken hücre voltajının da referans voltajın altına düşmesi engelleniyor.

Bu aşamadan sonra ANFIS'in konsantrasyon kontrolünde kullanılabileceği anlaşılmış ve deney sistemi kolay ve sağlıklı data toplanacak ve işletilecek şekilde tekrardan dizayn edilmiştir. Bu arada yeni temin edilen ticari MEA kullanılarak datalar toplanmış bu datalar ANFIS ile detaylı modellenmiştir. Ayrıca Matlab ve Labview ortamında yeni programlar yazılmış ön denemeler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak Altın oran yöntemi sensörsüz optimal konsantrasyon kontrolünde uygulanmıştır. Yine ANFIS optimal konsantrasyon kontrolünde başarılı bir şekilde uygulanarak bu iki yöntem kıyaslanmıştır.

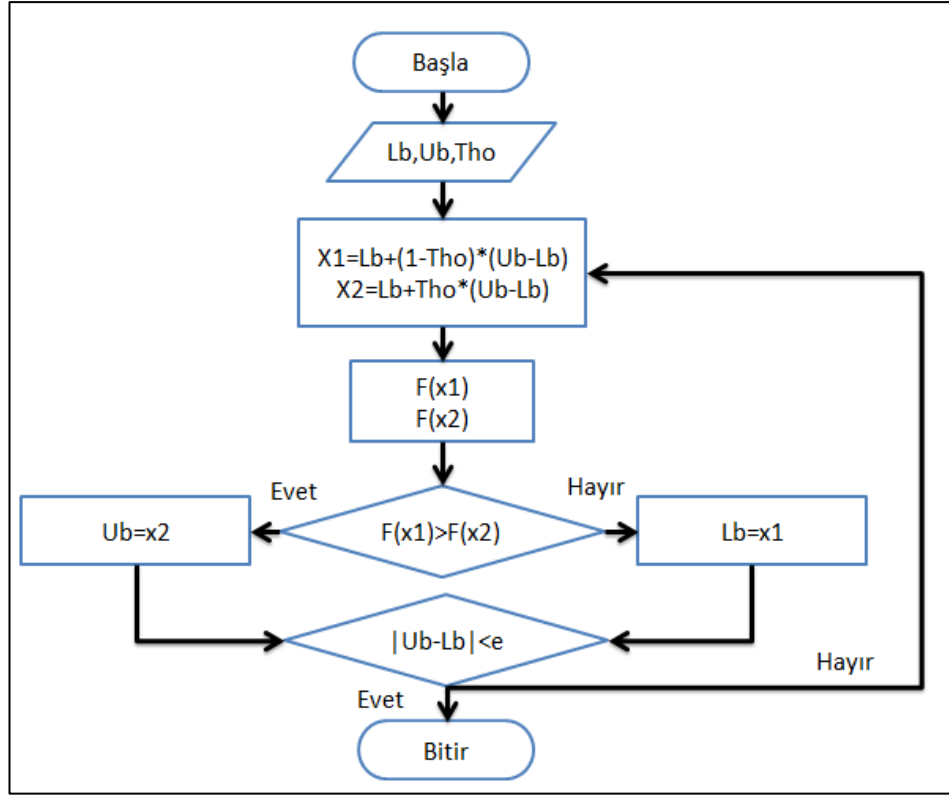
6.9. Altın Oran Metodu ile Maksimum Hücre Voltajına Tekabül Eden Çalışma Konsantrasyonunun Tayini

Metanol konsantrasyonunu deneysel olarak kontrol edebilmek için deney sisteminde bir takım değişikliğe gidilmiştir, kullanılmayan sensör ve ekipmanlar devre dışı bırakılmış, ana rezervuar ve ısıtma sistemi devreden çıkarılmıştır. Hücreye fişek rezistans ile ısıtma uygulanmıştır. Ayrıca yeni temin edilen ticari MEA da sisteme yerleştirilmiştir. Deney sisteminin yeni hali Şekil 6.29'dan görülebilir.



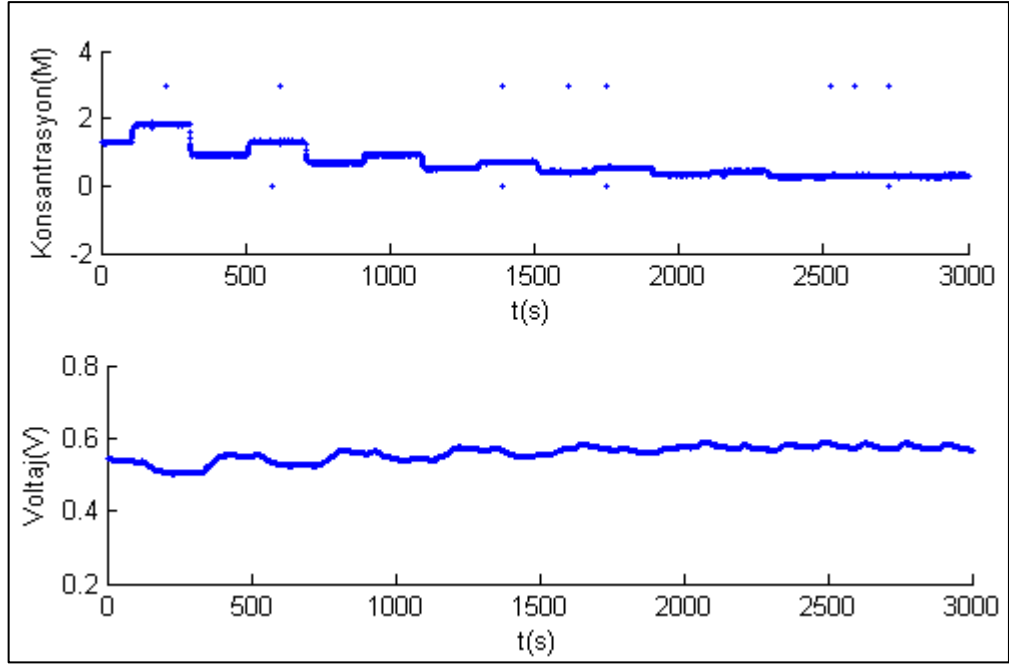
Şekil 6.29: Optimal konsantrasyon kontrolü için revize edilen deney sistemi.

Şekil 6.30'da ise konsantrasyon kontrolünde kullanılacak, ayrıca ANFIS ile yapılacak olan kontrol ile de karşılaştırılması yapılacak 'Altın Oran algoritmasının' akış şeması verilmektedir.



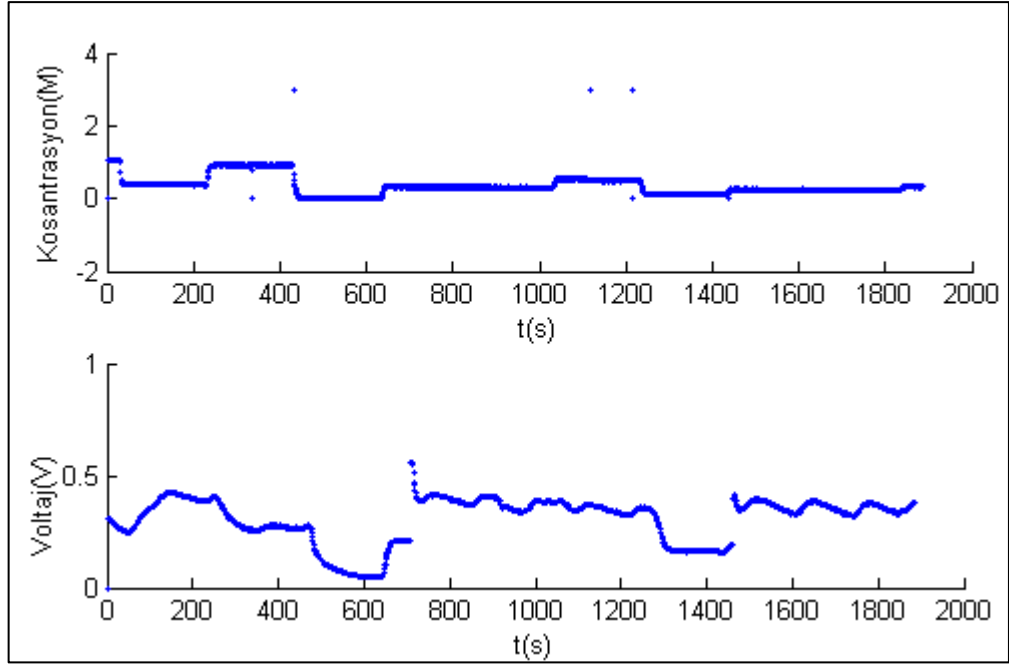
Şekil 6.30: Altın Oran optimizasyon algoritması.

Başlangıçta sebepleri ile belirtildiği üzere doğrudan metanol yakıt hücresi sisteminde konsantrasyon kontrolü aslında bir konveks optimizasyon problemidir. Burdaki gibi türevi alınamayan konveks optimizasyon problemlerini çözmek için literatürde bir çok klasik yöntem mevcuttur. Fakat bunların en çok tercih edileni bisection (ortadan bölme diye de bilinir) ve bunun geliştirilmiş versiyonu olan Altın oran optimizasyon algoritmasıdır. Bu algoritma arama uzayının sınırların içerisinde iki nokta belirleyip, bu noktalarda fonksiyonun aldığı değerlere göre çözüm uzayının sınırlarını güncelleyerek optimum sonuca ulaştırıyor. Bu grafikteki ‘Tho’ altın oran olup 0.618 olarak alınmıştır (1.618 olarak da alınabilir, sayının 1’e bölünmüş halidir). Akış diagramından da görüleceği üzere algoritmaya ilk önce arama uzayının alt ve üst sınırları tanımlanıyor (bunun fiziksel dünyadaki karşılığı pompanın göndereceği maksimum ve minimum debi aralıklarıdır, aslında bu dolaylı olarak çalışılacak konsantrasyon aralığını belirlemektir). Daha sonra altın oran ile belirlenen ara noktalarda (konsantrasyonlarda) fonksiyonun (hücre voltajı) aldığı değerler belirleniyor. Bu değerlerin kıyaslanması ile arama uzayının sınırları (çalışma konsantrasyon aralıkları) güncellenerek yola devam ediliyor. Taki belli bir kriter (sınırla arasındaki mutlak fark belli bir değere ininceye kadar) sağlanana kadar.



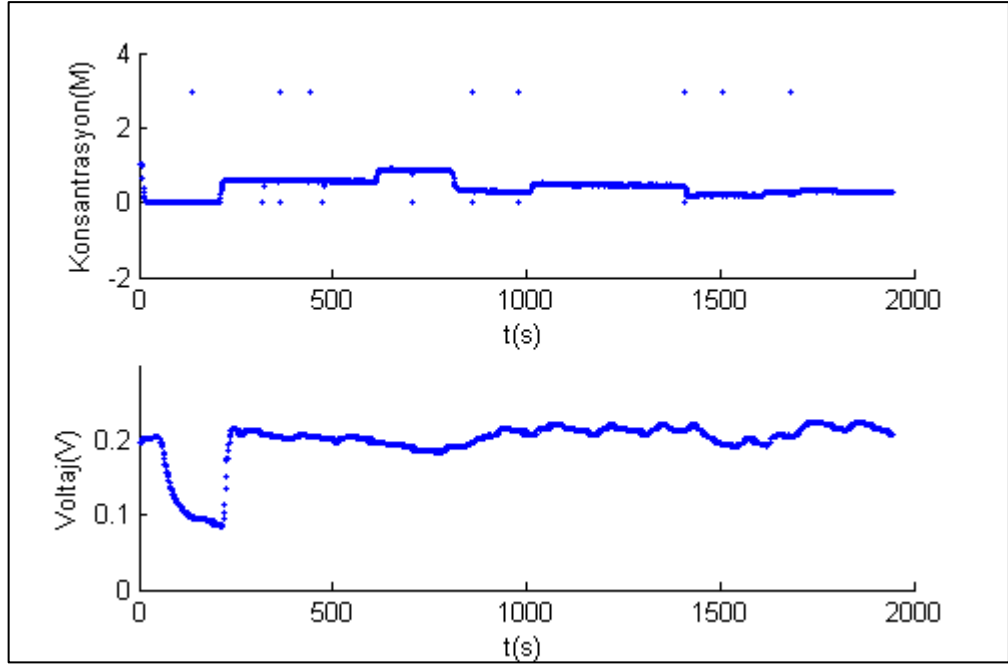
Şekil 6.31: Altın Oran ile açık devre voltajı optimum konsantrasyonun bulunması.

Algoritma ana program bloğuna eklendikten sonra besleme hattının değişken akım yoğunluklarına bağlı olarak optimal konsantrasyona getirilmesi için deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Bu kısımdan sonraki bütün çalışmalar 60 °C hücre sıcaklığında, 1000 cc/dak hava akış hızında ve 3 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Metanol akış hızı ve akım yoğunluğu her bir denemede değiştirilmiş ve algoritmanın belirtilen debi ve akım yoğunluğunda optimum konsantrasyon ve maksimum hücre voltajında çalışmasını sağlamak için algoritma devreye sokulmuştur. Şekil 6.31’de gösterilen ilk denemede metanol total akış hızı 13 cc/dak’ya sabitlenmiş ve açık devre voltajının maksimum olduğu konsantrasyon Altın oran metodu ile bulunmaya çalışılmıştır. Şekilden de görüleceği üzere algoritma 1.3 molar civarında sisteme metanolü beslemeye başlıyor tam bu noktada hücre voltajı 0.5-0.53 bandında seyrediyor. 200 saniyelik bir gözetleme periyodundan sonra (ön denemelerle yaklaşık 200 saniyenin uygun olduğu saptanmıştır, çok kısa olduğunda voltajdaki değişim net bir şekilde ölçülememekte bu süre uzun tutulduğunda ise çözüm süresi uzamaktadır) algoritma ortalama hücre voltajını hesaplıyor ve yeni bir adım atıyor. Görüleceği üzere çözüm uzayının üst sınırı (U_b) sürekli azaltılıyor (kademeli olarak) bu azalma hücre voltajında artışa sebep oluyor. Nihayetinde 0.25-0.3 molar civarında hücre voltajının değeri ortalama 0.57 V değerinde seyrediyor.



Şekil 6.32: Altın Oran ile 22 cc/dak akış hızında 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda optimum konsantrasyonun bulunması.

Bu bağlamdaki ikinci çalışmaya ait görsel Şekil 6.32 de verilmektedir. Burada ise metanol total akış hızı 22 cc/dak'ya çıkarılmış ve sistem 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalıştırılmıştır. Yine hücre voltajının maksimum olduğu konsantrasyon Altın oran metodu ile bulunmaya çalışılmıştır. Sonuçta algoritma hücreden ortalama olarak 0.353 V'luk bir gerilim elde edilebilen 0.4 molar civarındaki konsantrasyonu çalışılması gereken optimal konsantrasyon olarak belirlemiştir. Ayrıca çok düşük (0.1 molar civarı konsantrasyon) ve nispeten yüksek konsantrasyonlarda (1 molar civarı) meydana gelen aşırı voltaj düşmeleri net bir şekilde gözlenmektedir. Düşük konsantrasyonlarda hücre için gerekli besleme sağlanamadığından çalışılan akımda voltaj aşırı şekilde düşüyor. Yine yüksek konsantrasyonda (debi de yüksek olduğundan) metanolün membrandan geçişi hızlanarak yine hücre voltajının düşüşüne sebebiyet veriyor. Bu yöntemin düşük konsantrasyonlarda çalışma eğilimi (çok değişik akım yoğunlukları olduğundan geniş bir aralık olmak zorunda) burada net bir şekilde dezavantaj oluşturmaktadır.



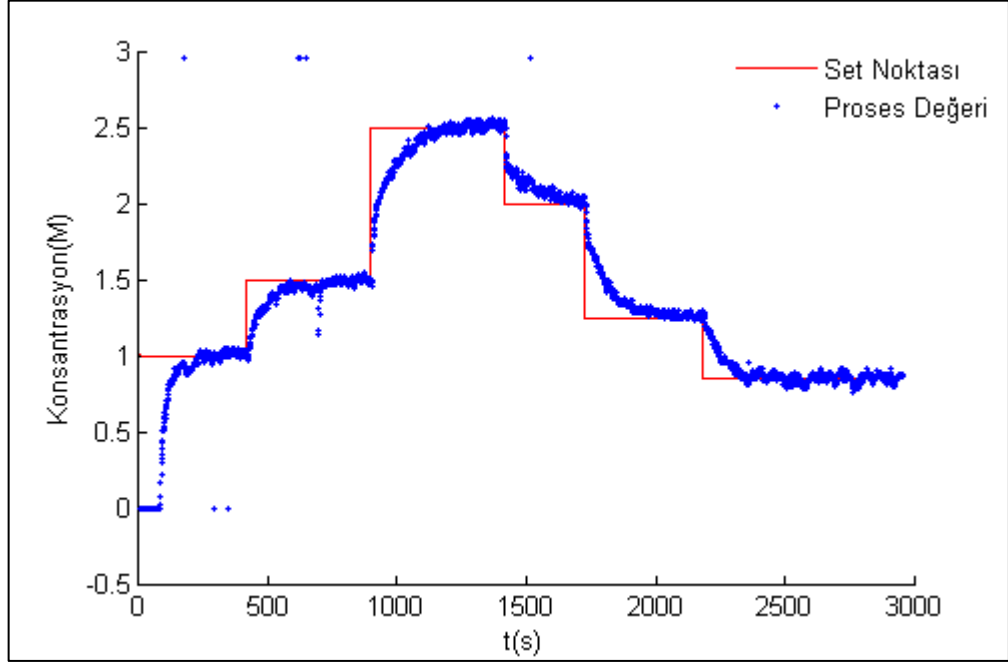
Şekil 6.33: Altın Oran ile 20 cc/dak akış hızında 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda optimum konsantrasyonun ve maksimum hücre voltajının bulunması.

Bir sonraki ve son denemede metanol total akış hızı 20 cc/dak'ya ayarlanmış ve sistem 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda çalıştırılmıştır. Şekil 6.33'den görüleceği üzere 0.5 molar civarında sistem ortalama 0.218 volt olarak cevap vermiştir. Çok düşük konsantrasyonda çalışma eğilimi ve 0.8 molar civarında hücre voltajındaki düşüklük grafikteki önemli ayrıtırlardandır.

6.10. Adaptif Sinirsel-Bulanık Sistem ile Değişken Akım Yoğunluklarında Maksimum Hücre Voltajına Tekabül Eden Konsantrasyonun Tayini

Altın oran metodunun optimal besleme konsantrasyonunu belirlemede kullanılmasının bir çok dezavantajı olduğu görülmüştür. Bunların başlıcaları; çok düşük ve yüksek konsantrasyonlarda çalışma eğilimi ve uzun arama süresinin stok çözeltiler üzerindeki negatif etkisidir. Bunun için bu bölümde bu iki negatif etkiyi elimine etmek için ANFIS'in konsantrasyon kontrolünde kullanılması araştırılmıştır. Anfis ile konsantrasyon kontrolünü gerçekleştirebilmek için ilk önce bir veri tabanı oluşturulması gerekli. Daha sonra bu verilerle ANFIS'i eğitip kontrol algoritmasında kullanabiliriz. Çalışmaları sabit sıcaklıkta gerçekleştirmek için daha önceden de belirtildiği gibi yakıt hücresine fişek rezistanslar yerleştirilmiş ve bir plc ile kontrolü

sağlanmıştır. Buradaki denemelerimizde yine 60 °C sıcaklık ve sabit (1000 cc/dak) hava akış hızında gerçekleştirilmiştir. Metanol akış hızı, konsantrasyon, ve akım yoğunluğu değiştirilerek denemeler yapılmış hücre voltaj değerleri elde edilmiştir. Voltaj değerleri elde edilirken sistemin dengeye gelmesi beklenmiş ve meydana gelebilecek salınımlarda göz önünde bulundurularak ortalama voltaj değerleri programsal olarak kaydedilmiştir.



Şekil 6.34: PID kontrol ile servo modda sensörlü konsantrasyon kontrolü.

Sabit konsantrasyon denemeleri için ise Labview ortamında ayrıca bir program yazılmış peristatik pompalar vasıtasıyla istenilen debi ve konsantrasyonda sisteme besleme sağlanmıştır. Peristaltik pompaların kalibrasyon sorunu ve hassas çözelti hazırlama gerekliliği, istenilen konsantrasyonda çalışmada sıkıntı oluşturacağından PID kontrol tekniği ile metanol besleme konsantrasyonu kontrol edilmiştir. Şekil 6.34'den görüleceği üzere konsantrasyon step etki ile belli değerlere set edilmiş ve sistemin bu set değerinde çalışması istenmiştir. PID kontrol ile derişik metanol pompasının debisi kontrol edilirken diğer pompanın debisi de toplam debiye göre otomatik olarak ayarlanmıştır. Bundan sonra, sabit sıcaklık ve hava debisinde toplam metanol debisi, metanol konsantrasyonu ve akım yoğunluğu değiştirilerek deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerden elde edilen veriler ANFIS'i eğitmek için Matlab ortamında ANFIS modellemeye kullanılmıştır.

Üç farklı debide (10, 15, 20 cc/dak) çeşitli konsantrasyon ve akım yoğunluğunda hücre voltaj değerleri toplanmıştır. Nihayetinde bu 119 datanın %60'ını eğitim (71), % 20'sini kontrol (24), % 20'sini ise test (24) datası olarak kullanmak uygun görülmüştür (yaygın kullanım şekli). ANFIS'i eğitiminde burada da üyelik fonksiyonu olarak yaygın kullanılan 'trimf' ve 'gaussmf' fonksiyonları seçilmiştir ve her bir giriş değişkeninin üyelik fonksiyon sayısı 2 veya 3 olarak değiştirilip sonuçlar alınmıştır. Her bir deneme dataların rastgele dağıtılmasıyla 10 kez tekrarlanmış RMSE değerleri hesaplanmış, bu değerlerin minimum maksimum ve ortalamaları bulunarak data'lara bağımlılık da araştırılmıştır.

Tablo 6.4'de 'trimf' üyelik fonksiyonunun kullanıldığı ve üyelik fonksiyonlarının sırasıyla; metanol debisi, konsantrasyon ve akım yoğunluğu için 2 veya 3 olarak değiştirildiği sonuçlar verilmektedir. Görüldüğü üzere ortalama da en iyi değerler 'trimf223' olduğu durumda, yani akım yoğunluğu için üyelik fonksiyon sayısının 3 olarak alındığında elde edilmiştir. En iyi sonuca yakın olarak '222', '223', '232', '322' üyelik fonksiyonlu sonuçlar da dikkat çekmektedir. Bunların hepsinin ortak özelliği içlerinden sadece birinin (yada hiçbirinin) 3 üyelik fonksiyon sayısı içermesi. Bu demek oluyor ki giriş değişkenlerinin herhangi birinin üyelik fonksiyon sayısı 1 fazla olduğunda bu öğrenmeyi çok fazla etkilemiyor. Bunlardan biraz daha kötü sonuçlara bakacak olursak '332' ve '323' üyelik fonksiyonlu sonuçlar gözümüze çarpacaktır. Bunlarda ise akım yoğunluğu veya konsantrasyonun üyelik fonksiyon sayısı diğer iki üyelik fonksiyon sayısından düşük olması durumu söz konusu. Dolayısıyla burada ağın yanlış eğitilmesinden bahsedebiliriz çünkü nispeten önemli değişkenlerin üyelik fonksiyon sayısı düşük, önemsiz olanlarınki yüksek seçilmiştir. Son olarak en kötü sonuçlar '233' ve '333' e göz atalım. Burada dikkat çeken husus ağın eğitim değerlerinin diğer eğitim sonuçlarına göre çok küçük olması, ama test ve/veya kontrol aşamasında algoritmanın başarısız olması durumudur. Buradan ağın aşırı eğitildiği dolayısıyla ezber yaptığı ve karşısına çıkan yeni durumlara çözüm üretmediğini söyleyebiliriz. Bu durum sıklıkla karşılaşılan bir durumdur. Genellikle çok fazla eğitim datasının olduğu durumların yanı sıra benzer verilerle ağın eğitilmesi durumunda da karşılaşılabilecek bir sonuçtur.

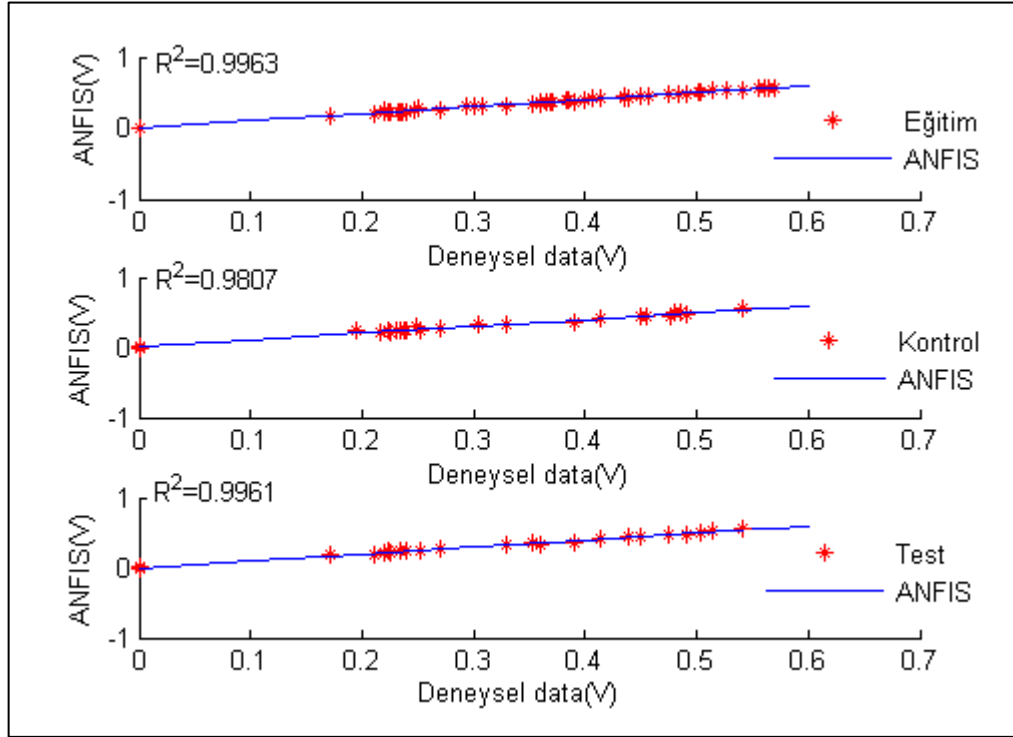
Tablo 6.4: Trimf üyelik fonksiyonu için ANFIS eğitim sonuçları.

	trimf222			trimf333		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	0.016	0.032	0.024	0.003	0.007	0.005
Kontrol	0.018	0.062	0.031	0.023	1.279	0.238
Test	0.014	0.036	0.022	0.006	0.061	0.020
	trimf322			trimf232		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	0.013	0.028	0.019	0.014	0.027	0.018
Kontrol	0.020	0.079	0.032	0.022	0.061	0.036
Test	0.012	0.057	0.021	0.011	0.043	0.021
	trimf223			trimf233		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	0.010	0.022	0.016	0.004	0.013	0.007
Kontrol	0.020	0.066	0.034	0.017	1.189	0.200
Test	0.011	0.034	0.018	0.004	0.046	0.017
	trimf332			trimf323		
	Min.	Maks.	Orta.	Min.	Maks.	Orta.
Eğitim	0.008	0.025	0.014	0.006	0.019	0.013
Kontrol	0.016	0.131	0.052	0.017	0.101	0.044
Test	0.008	0.117	0.032	0.010	0.045	0.022

Aynı yaklaşım tarzı ‘gaussmf’ üyelik fonksiyonu içinde sergilenmiştir fakat alınan sonuçların tamamına yakını çok kötü olduğundan burada yer verilmemiştir. ANFIS’in eğitimi ‘trimf223’ üyelik fonksiyonu ile 9. randomlaştırma daki (en iyi dağılım ve sonuç) datalar kullanılarak yapılmıştır.

Bu şartlardaki en iyi RMSE değerleri aşağıdadır, Şekil 6.35’de regresyon grafikleri verilmektedir. Sonuç olarak gerek eğitim gerek test ve kontrol dataları için ANFIS’in iyi bir performans sergilediğini söyleyebiliriz.

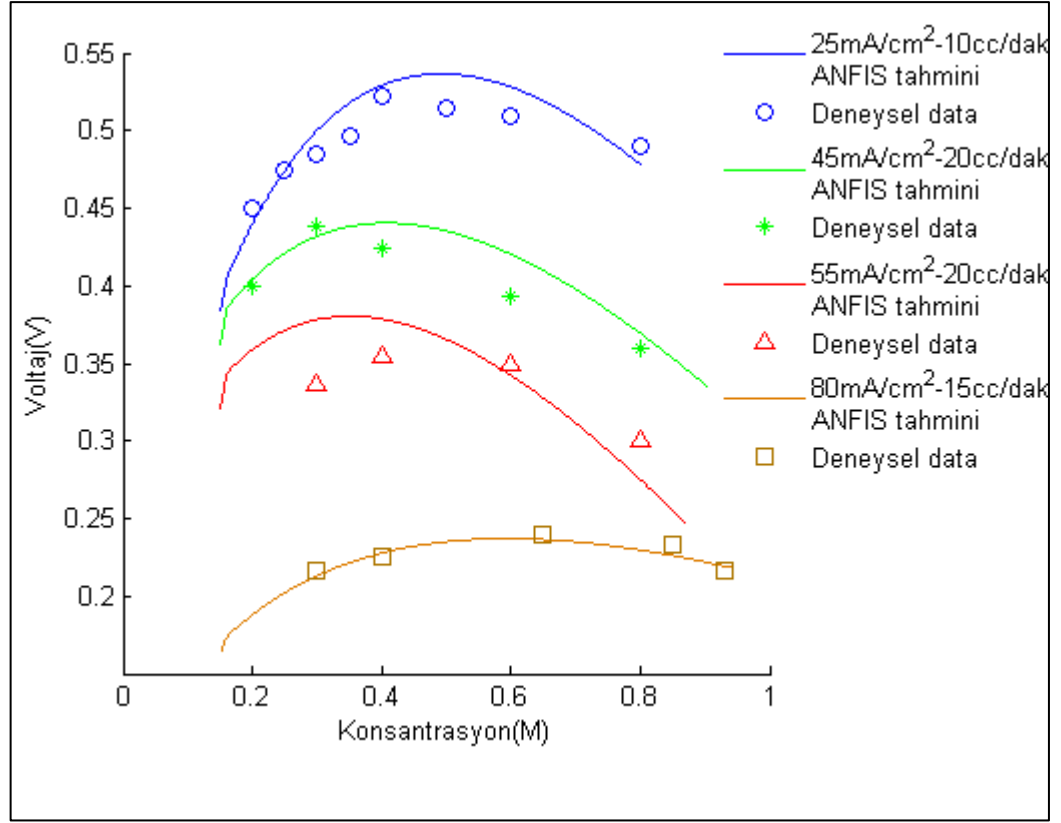
RMSE değerleri: eğitim= 0.010, kontrol= 0.020, test= 0.011



Şekil 6.35: ANFIS eğitim, kontrol ve test için regresyon grafikleri.

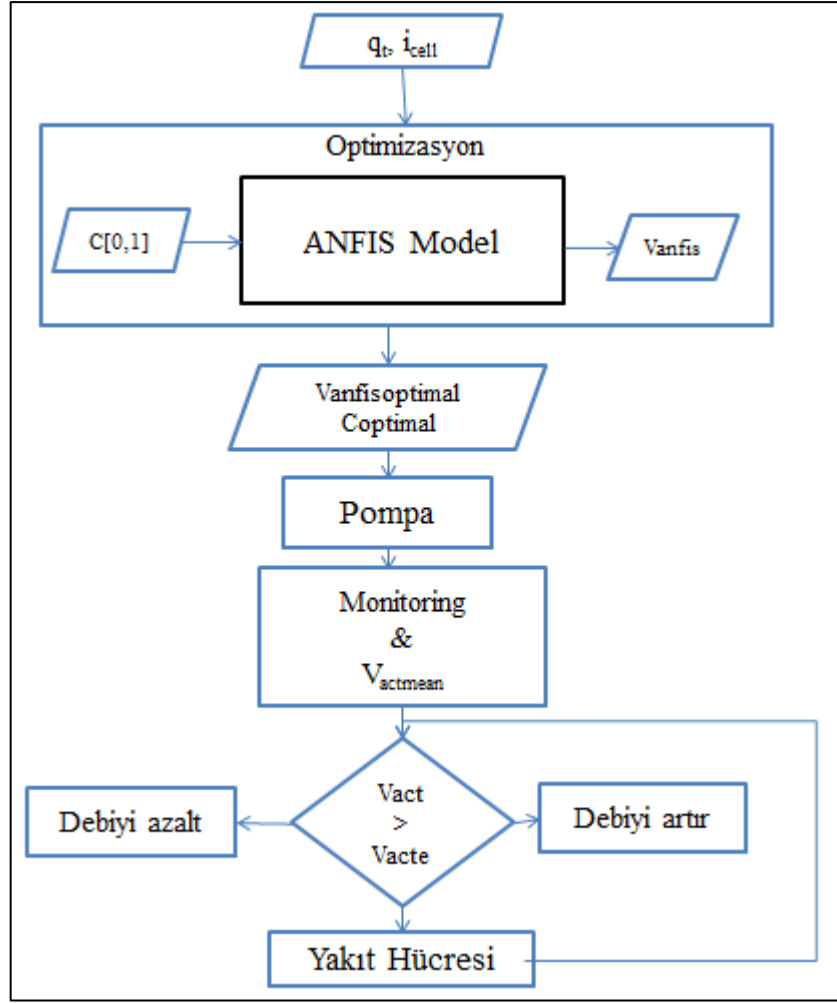
ANFIS ile modellemenin son aşamasında, çeşitli akım yoğunluklarında ve metanol besleme debilerinde denemeler yapılmış ve bu denemeler ANFIS tahminleriyle grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 6.36, farklı metanol besleme debilerinde ve akım yoğunluklarında hücre voltajının besleme konsantrasyonu ile değişimini göstermektedir. Bu grafik aynı zamanda hücre voltajının konsantrasyona bağlılığını da gözler önüne seriyor. Bu ilişkinin konveks yapıda olması optimal bir konsantrasyonu ve buna mukabil optimal bir hücre voltajını da beraberinde getirdiğini belirtmiştik. Ayrıca metanol debisinin değişmesi eğrilerin ana şekillerinin değişmesine sebep olduğu gözlemleniyor. Bu sonuçlar literatürle paralel olup, burada ekstradan debinin değişiminin de eğriler üzerinde ki etkisi gözlenmiş oldu.



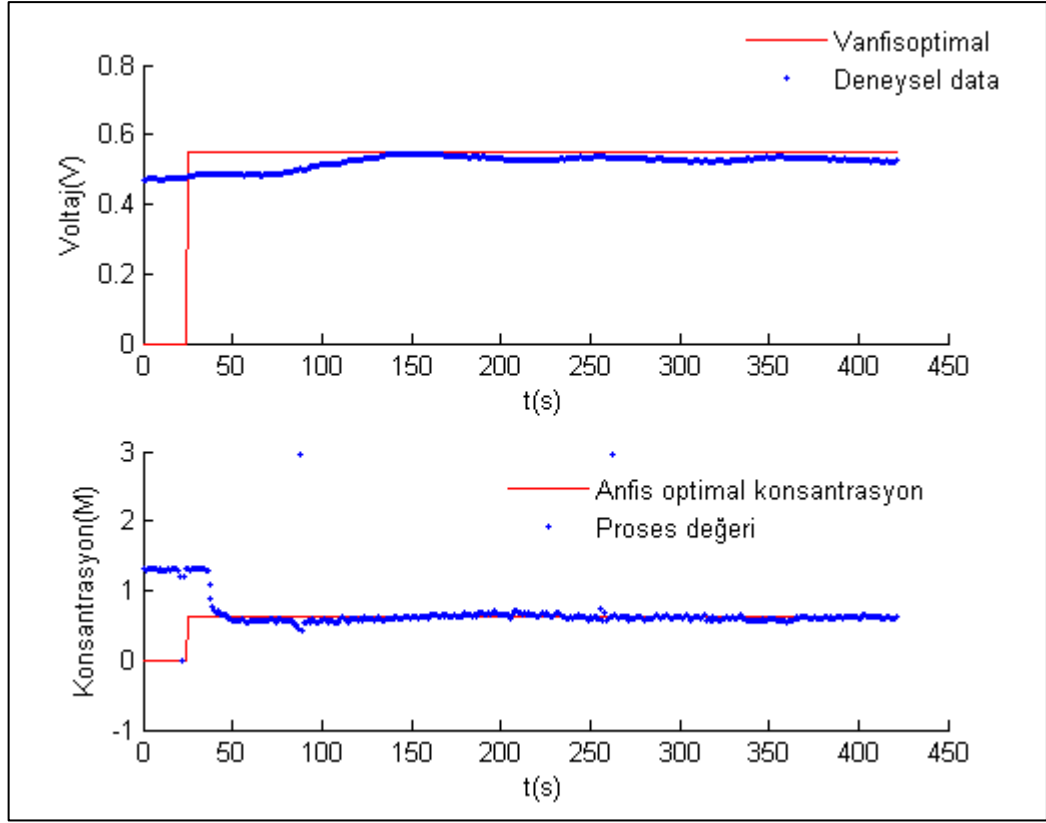
Şekil 6.36: Çeşitli çalışma şartlarında hücre voltajı-metanol konsantrasyon ilişkisi.

Bu grafik aynı zamanda iyi bir şekilde eğitilen ANFIS'in tahmin gücünü sergilemek amacıyla yapılmış bir çalışmadır. ANFIS, geniş bir aralıkta 4 farklı giriş değişkenine; konsantrasyon, metanol besleme debisi ve sistemden çekilen akım yoğunluğu, bağlı olarak hücre voltajını tahmin etmede çok iyi bir performans sergilemiştir. Deneysel datalarla ANFIS tahminleri arasındaki uyum net bir şekilde gözlemlenmektedir. Bu aşamadan sonra, ANFIS metanol besleme konsantrasyonunun kontrolünde altın oran metoduna alternatif ve iyileştirme amaçlı olarak kullanılmıştır. Buradaki amaç verilen çalışma şartlarına mukabil optimal konsantrasyonun ANFIS tarafından belirlenmesi ve sistemin bu konsantrasyona gecikme olmadan direkt getirilmesini sağlamaktır. Fakat MEA da meydana gelebilecek bozunma ve deformasyonlar optimal konsantrasyonunda değişmesine sebebiyet verecektir. Bu husus da göz önünde bulundurularak algoritma gerekli adımları atmaktadır. Şekil 6.37'deki akış diyagramı ANFIS'in optimal konsantrasyon kontrolünde nasıl kullanıldığını özetlemektedir.



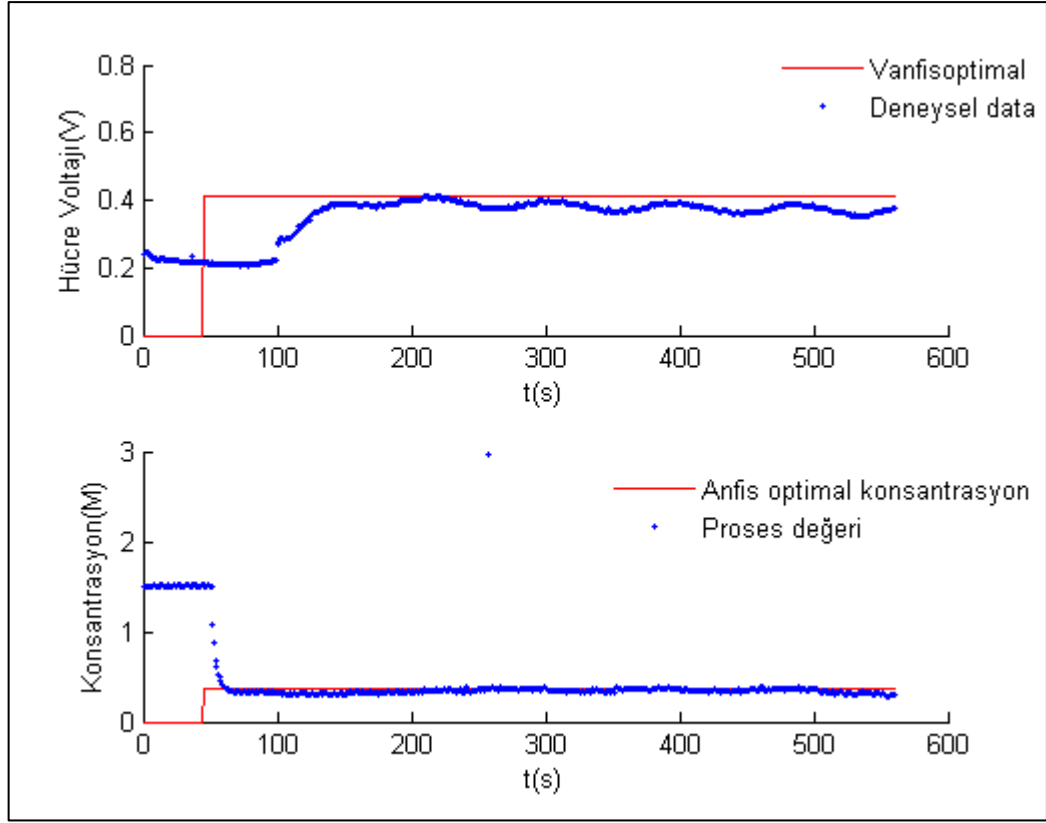
Şekil 6.37: ANFIS ile optimal konsantrasyon kontrolü.

Çalışılacak metanol debisi ve akım yoğunluğu sisteme girildikten sonra algoritma kendi içinde ANFIS'i kullanarak optimal metanol konsantrasyonunu ve buna mukabil gelen hücre voltajını arıyor (optimizasyon adımı). ANFIS ile belirlenen konsantrasyona erişmek için konsantre metanol debisi ve saf su debisi toplam debiye göre ayarlanıyor. Peristaltik pompaların kalibrasyon sorunu, konsantre metanol çözeltisinin hassas ayarlanması gerekliliği ayrıca ve MEA'nın performansının zamanla düşeceği de göz önünde bulundurularak bir gözetleme periyodu belirleniyor. Algoritma bu periyot süresince ortalama hücre voltajını ölçüyor ve bir önceki periyottaki ile kıyaslıyor, şayet bir öncekine nazaran iyileşme varsa konsantre metanolün besleme debisini artırıyor, değilse azaltıyor. Bu sayede sürekli olarak hücre voltajına bağlı konsantrasyon kontrolü gerçekleştirmiş oluyor. Çalışılan debi veya akım yoğunluğunda bir değişiklik olduğunda algoritma bunu algılıyor ve işlemler bu yeni duruma göre yeniden uygulanmaya başlanıyor.



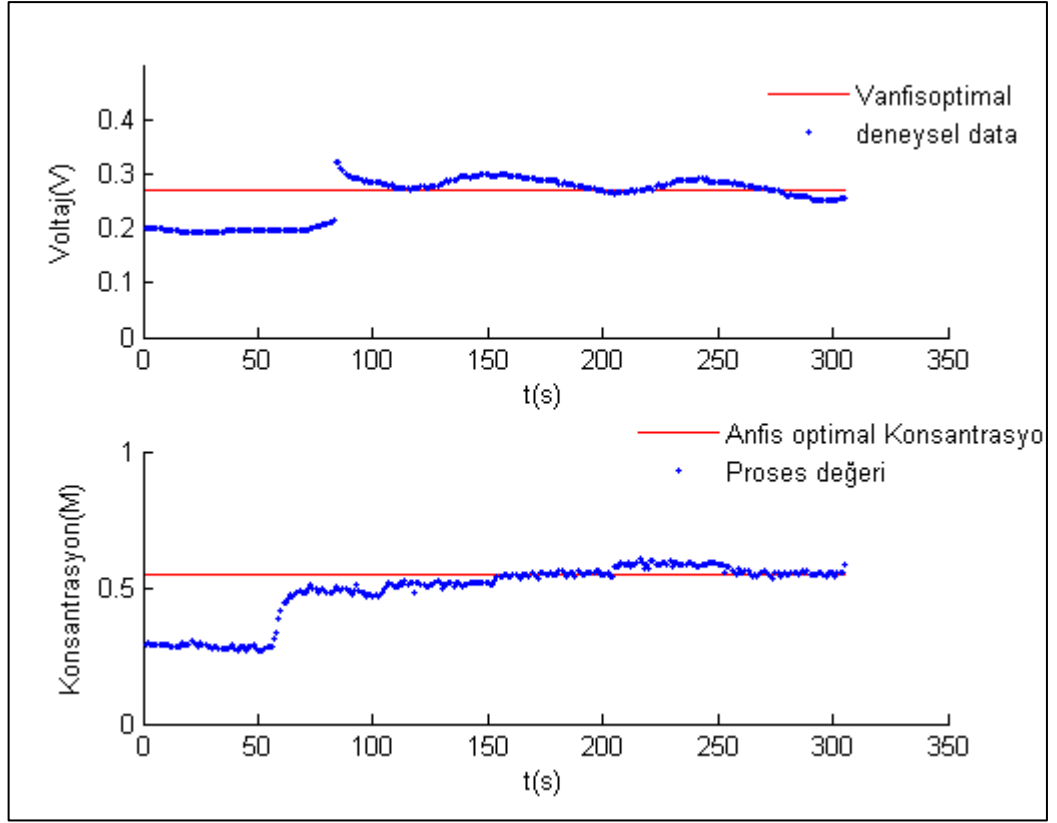
Şekil 6.38: 25 mA/cm² akım yoğunluğu-13 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol.

Bu kısımdaki ilk çalışmada besleme debisi 13 cc/dak ya ayarlanmış ve sistemden 25 mA/cm² akım çekilmiştir. ANFIS'in sistemi optimal şartlarda çalıştırması istenmiştir. Şekil 6.38'den görüleceği üzere başlangıçta besleme konsantrasyonu 1.3 molar iken sistemden yaklaşık 0.47 V hücre gerilimi elde ediliyor. Daha sonra kontrolör devreye sokularak optimal besleme konsantrasyonu hesaplatılıyor aynı zamanda bu konsantrasyona karşılık gelen maksimum hücre voltajı da belirleniyor (0.63 M-0.55 V). Konsantrasyonun belirlenen 0.63 molar getirilmesi için pompalara sinyal gönderiliyor fakat pompaların yada konsantre metanol çözeltisinin kalibrasyon sorunundan dolayı konsantrasyon 0.56 molar olarak ölçülüyor. Bu noktadan sonra Hücre voltajında artış gözleniyor, fakat kontrolör devreden çıkmayarak gözetleme süresince ortalama hücre voltajını hesaplıyor ve bir önceki değerle kıyaslayarak debileri azaltıp artırıyor. Böylece ortalama olarak 0.621 molar da 0.53 V luk bir hücre voltajı elde ediliyor.



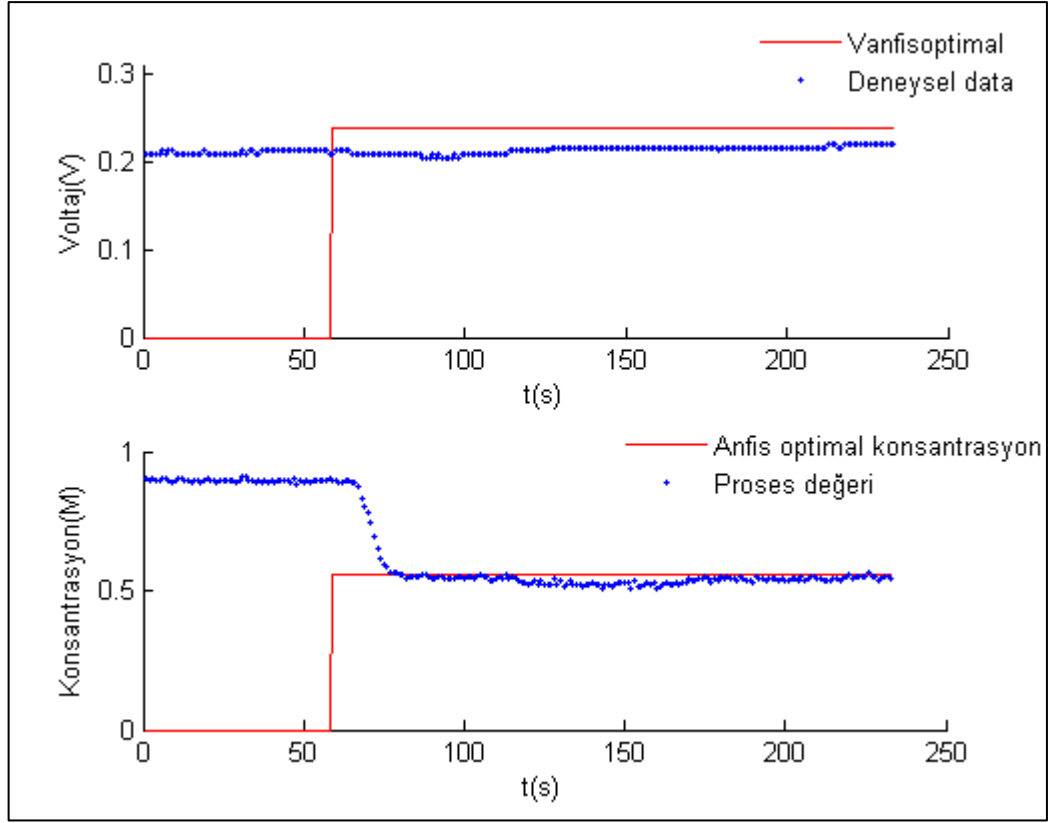
Şekil 6.39: 50 mA/cm² akım yoğunluğu-20 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol.

İkinci denemede ise 20 cc/dak besleme debisinde 50 mA/cm² akım çekiliyor. Şekil 6.39'dan görüleceği üzere başlangıçta sistemden 1.5 molar konsantrasyonda ortalama 0.22 V hücre gerilimi elde ediliyor. Kontrolör devreye girdiğinde ise optimal şartlar 0.375 M-0.41 V olarak belirleniyor ve pompalara yeni debi değerleri gönderiliyor. Sonrasında sistem 0.33 molar getirilebiliyor. Yine belirli bir gözetleme periyodunda pompaların debileri artırılıp azaltılarak konsantrasyon sürekli manipüle ediliyor. Sonucunda ise ortalama olarak 0.36 molar da 0.38 V hücre gerilimi elde ediliyor. Burada sisteme başlangıçta yüksek konsantrasyonda besleme yapılmasının sebebi hücre voltajında meydana gelecek değişimin net bir şekilde gösterimesini sağlamaktan ibarettir. Bir artış yüzdesinin verilmeyişinin sebebidir yine budur. Çünkü hücre voltajındaki artış yüzdesi başlangıç koşullarına bağlı olarak değişecektir.



Şekil 6.40: 75 mA/cm² akım yoğunluğu-16 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol.

Bu bölümdeki üçüncü denemede sistemden 16 cc/dak besleme debisinde 75 mA/cm² akım çekiliyor. Şekil 6.40'dan görüleceği üzere başlangıçta sistem yaklaşık 0.3 molarda iken ortalama 0.2 V hücre gerilimi ölçülüyor. Kontrolör devreye sokulduğunda ise optimal şartlar 0.55 molar ve 0.27 V olarak belirleniyor. Daha sonra pompalara gerekli sinyaller gönderilerek sistemin belirlenen şartlara getirilmesi isteniyor. Nihayetinde metnol konsantrasyonu 0.55 molara getirildiğinde sistemden 0.28 V hücre gerilimi elde ediliyor. Yine burada da sistem başlangıçta belirlenen konsantrasyon değerine çeşitli nedenlerle ulaşamamış fakat daha sonraki gözetleme periyotları ile beraber konsantrasyon güncellenerek maksimum hücre voltajı elde edilmeye çalışılmıştır.



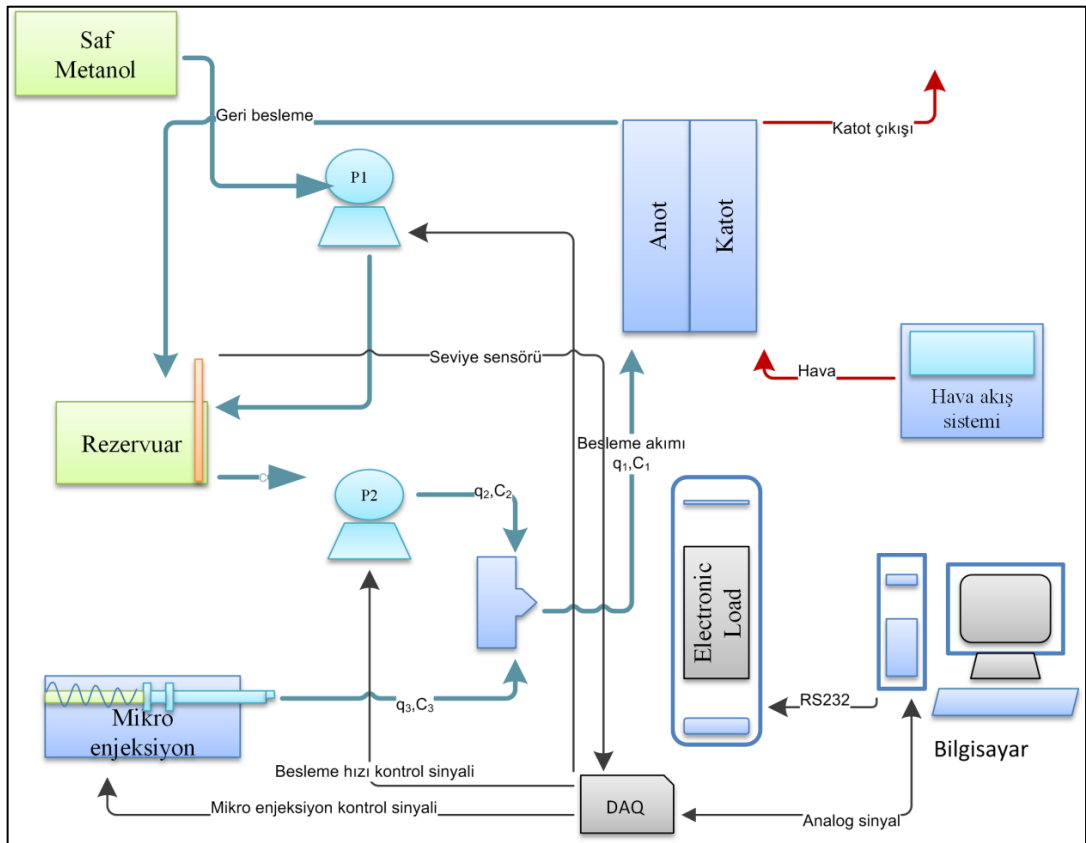
Şekil 6.41: 80 mA/cm² akım yoğunluğu-20 cc/dak metanol besleme debisinde ANFIS kontrol.

Son olarak 20 cc/dak besleme debisinde sistemden 80 mA/cm² akım çekiliyor. Şekil 6.41’den görüleceği üzere bu şartlarda 0.9 molarla voltaj göstergesinden 0.208 V değeri okunuyor. Kontrolör ise optimal değerleri 0.55 molar - 0.23 V olarak belirliyor. Konsantrasyon 0.545 molar civarına yaklaştığında göstergeden 0.22 V’luk bir gerilim ölçülüyor.

Yapılan çalışmalardan görüleceği üzere ANFIS kontrolör optimal şartların belirlenmesinde çok iyi bir performans sergiliyor. Altın oran metodunda olduğu gibi aşırı voltaj düşmelerine sebebiyet vermiyor, yeni çalışma şartlarına hemen adapte olarak çalışılması gereken şartlar anında belirleniyor, dahası bununla da kalmıyor olası kalibrasyon problemlerini ve MEA’nın performans kayıplarını da hesaba katarak sürekli hücre voltajını takip ederek gerekli adımları atıyor. Bu sayede gerek yakıt gerekse güç verimliliğine katkıda bulunuyor.

6.11. Altın Oran Metodu ile Rezervuar Konsantrasyonunun Sensörsüz Kontrolü

Tez çalışmasının bu kısmında ise çekilen akım yoğunluğuna bağlı olarak stok çözeltisini optimal konsantrasyonda tutmak için çalışmalar yapılmıştır. Bunun için deney sistemi revize edilmiş, yeni sensör ve son kontrol elemanları sisteme adapte edilmiştir. İlk önce mikro ölçekte bir peristaltik pompa tasarlanmış fakat olumlu sonuç alınamamıştır. Daha sonra bilgisayar kontrollü bir mikro enjeksiyon pompa tasarlanmış sisteme adapte edilmiş ve gerekli çalışmalar yürütülmüştür. Altın oran yöntemi ile gerekli optimal metanol besleme konsantrasyonu tespit edilmiş ve stok çözeltisinin bu konsantrasyona getirilmesi sağlanmıştır. Revize edilen deney sistemi Şekil 6.42’de verilmiştir.



Şekil 6.42: Revize deney sistemi.

Bu aşamadan sonra beslem hattına mikro ölçekte saf metanol beslenilmesi durumunda arama süresi sonunda rezervuar konsantrasyonunda meydana gelebilecek artış miktarı araştırılmıştır. Bunun için yaklaşık 1 saat boyunca besleme hattına 0.072

cc/dak (max hızın yaklaşık yarısı) hızda mikro şırınga ile saf metanol beslemesi yapıldığı durum bir senaryo olarak ele alınmış ve rezervuar konsantrasyondaki artış miktarı belirlenmek istenmiştir. Sisteme 200 s saf metanol beslemesi yapılmış 400 s ise besleme yapılmamıştır. Ayrıca deneylerde sürekli maksimal debide çalışılmayacağı için maksimum hızın yarısı seçilmiştir. Sonuçta Eşitlik (6.42)-(6.46) ile verilen lineer diferansiyel denklem takımı şekil (6.42) vasıtasıyla elde edilmiştir. Burada hücredeki konsantrasyon azalması dikkate alınmamıştır (zaten azalma yönünde etki edecektir). Burada önemli olan belli süre zarfında yapılan arama işleminin rezervuar konsantrasyonunda ne kadar artışa sebep olacağının belirlenmesidir. Elde edilen bu denklem takımı analitik olarak çözülebilir, fakat burada polymath ile çözülmüş ve zamana karşı rezervuar konsantrasyon artış grafiği çizdirilmiştir.

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{(q_1C_1 - q_2C_2) - C_2 \frac{dV}{dt}}{V} \quad (6.42)$$

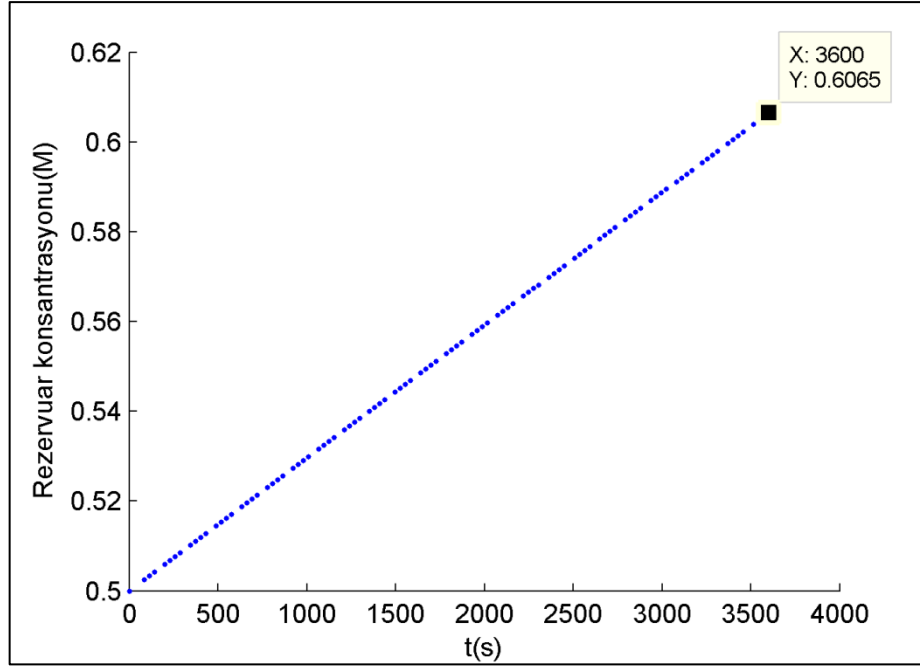
$$q_2C_2 + q_3C_3 = q_1C_1 \quad (6.43)$$

$$q_2 + q_3 = q_1 \quad (6.44)$$

$$V = V_0 + (q_1 - q_2)t \quad (6.45)$$

$$\frac{dV}{dt} = (q_1 - q_2) \quad (6.46)$$

Burada ‘V’ rezervuar hacmi ‘C₂’ rezervuar konsantrasyonu ‘q₃’, saf metanol debisi, ‘C₃’ saf metanolün konsantrasyonu, ‘q₁’ ise total besleme debisini belirtmektedir



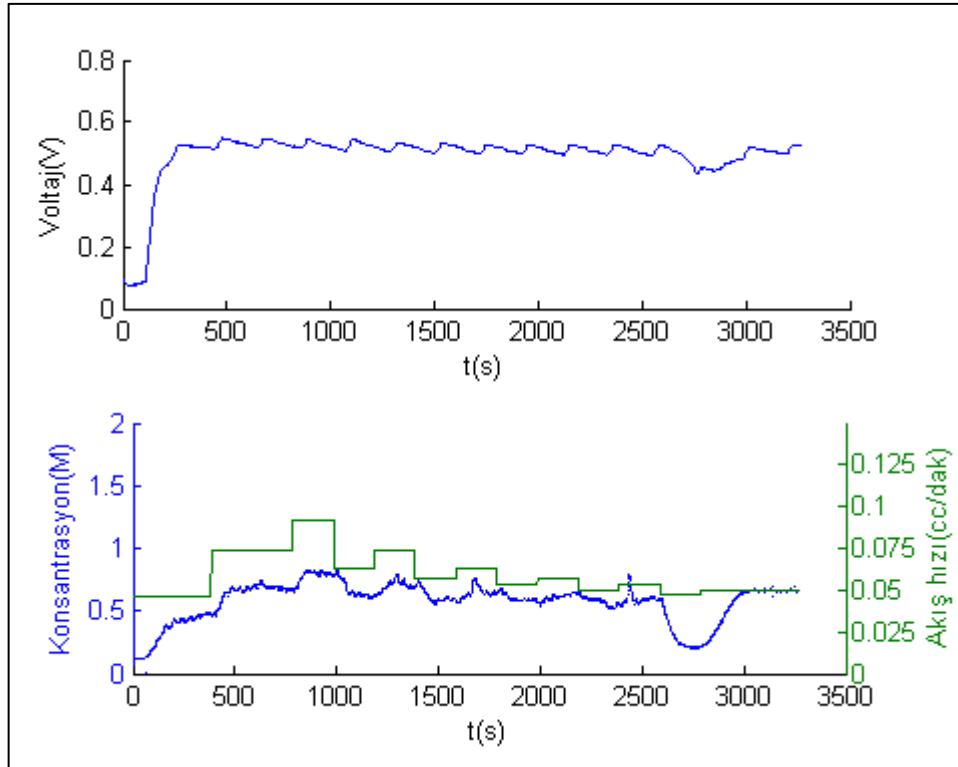
Şekil 6.43: Rezervuar konsantrasyon değişimi.

Şekil 6.43'den görüleceği üzere, sisteme totalde 3600 saniye 0.072 cc/dak debide saf metanol beslemesi yapıldığında 1 L'lik reaktörde yaklaşık 0.1 M konsantrasyon artışı meydana gelmektedir. Başlangıç konsantrasyonu değiştirildiğinde (yani 0.5 M yerine 1 M alındığında) yine aynı sonuç alınacaktır. Bu demek oluyor ki optimal konsantrasyonu arama operasyonunu sistemde ciddi bir konsntrasyon artışına sebep olmayacaktır.

Bu denemelerden sonra Altın oran yöntemi rezervuar konsantrasyonunun sabit akım yoğunluğunda optimal değerde kontrol edilmesi için kullanılmıştır. Fakat daha önceden yapıldığı gibi değişimi hızlı görmek adına yüksek debilerde çalışılmamış (zira mikro enjeksiyon pompasının bir mantığı kalmazdı) 3 cc/dak total debide çalışılmıştır. Sıcaklık 60 °C, hava akış debisi 1000 cc/dak olarak alınmıştır. Yine total akış hızına göre besleme pompası ve enjeksiyon pompasının hızı adaptif olarak ayarlanmıştır. Algoritma optimum besleme debisini belirlediğinde toplam debiye bölerek bir optimal oran belirliyor daha sonra tanktaki seviye sensörü ile rezervardaki metanol miktarı belirleniyor ve bu değerle çarpılıyor nihayetinde rezervura beslenmesi gereken saf metanol miktarı bulunuyor. Daha sonra bu miktar başka bir peristaltik pompa vasıtasıyla rezervuara istenilen debide besleniyor.

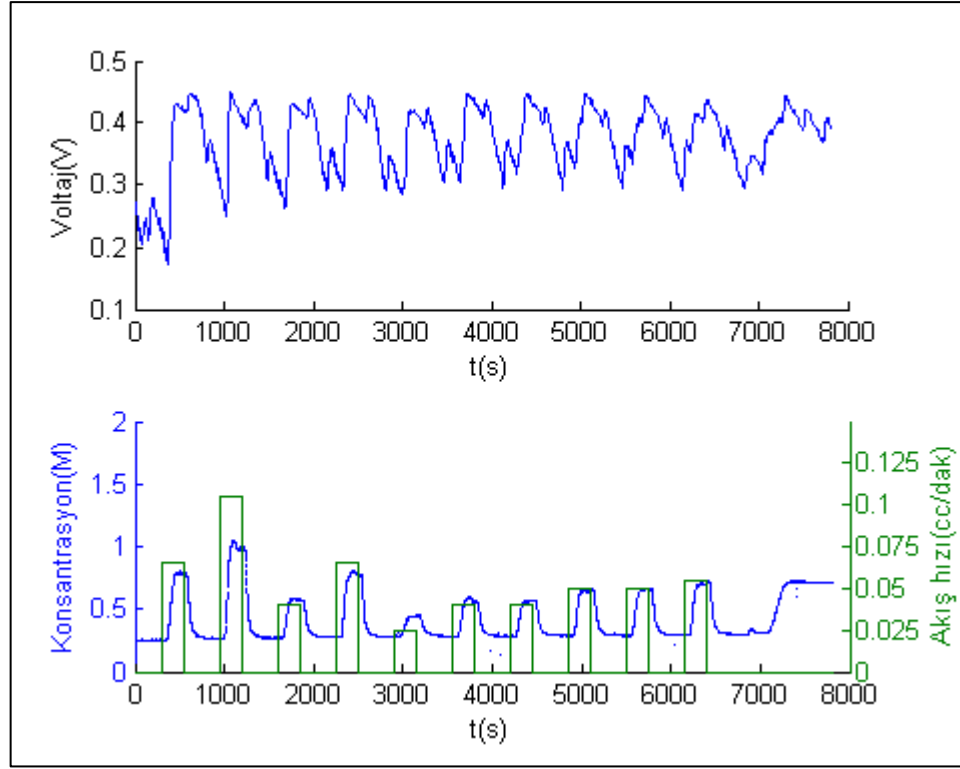
İlk deneme 25 mA/cm² akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir, Şekil 6.44'den görüleceği üzere başlangıçta rezervuar konsantrasyonu 0.11 M civarındayken

sistemden 77 mV voltaj çekilebilmektedir, algoritma devreye girdikten sonra her 200 saniyede bir çözüm uzayının sınırları değiştirilerek optimal besleme konsantrasyonu araştırılıyor. Fakat daha önceden de bahsedildiği üzere debiler çok düşük olduğundan voltajda meydana gelmesi beklenen değişim gözlenemiyor. Bu sürenin uzun tutulması ise sisteme çok daha fazla saf metanol beslenmesine sebep olacak (enjeksiyon pompası kapasitesini aşacak) ve optimal besleme konsantrasyonunu belirleme süresini uzatacaktır.



Şekil 6.44: Altın oran metodu ile 25 mA/cm^2 akım yoğunluğunda maksimum hücre voltajının kesintisiz modda aranması.

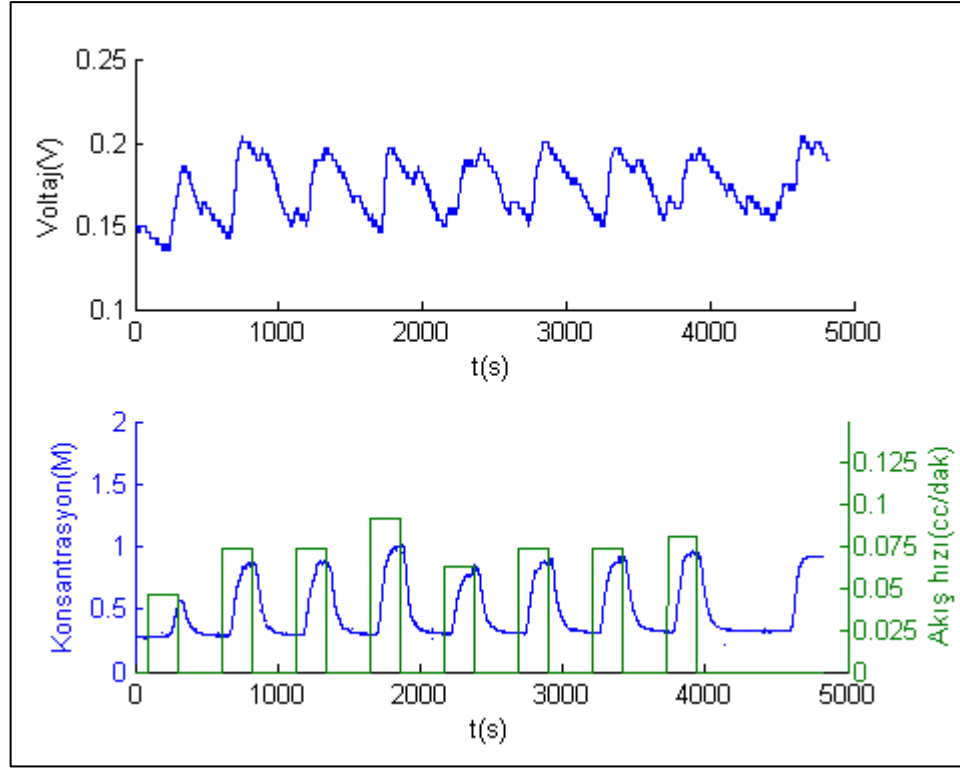
2600 s de arama algoritması sonlanmış besleme konsantrasyonu rezervuar konsantrasyon değerine doğru düşüşe geçmiştir (sadece meydana gelen değişimi göstermek için belli bir süre gecikmeli olarak rezervuarı optimal konsantrasyona taşıyacak beslemenin yapılması geciktirilmiştir). Tam bu sırada algoritma gerekli saf metanol miktarını hesaplayarak rezervura saf metanol beslemesi gerçekleştirmiş ve sistem nihai konsantrasyona ulaştırılmıştır. Sonuç olarak konsantrasyondaki değişimler hücre voltajında net olarak kendini gösteremediğinden algoritma bu şekilde başarılı olamamıştır.



Şekil 6.45: Altın oran metodu ile 35 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi.

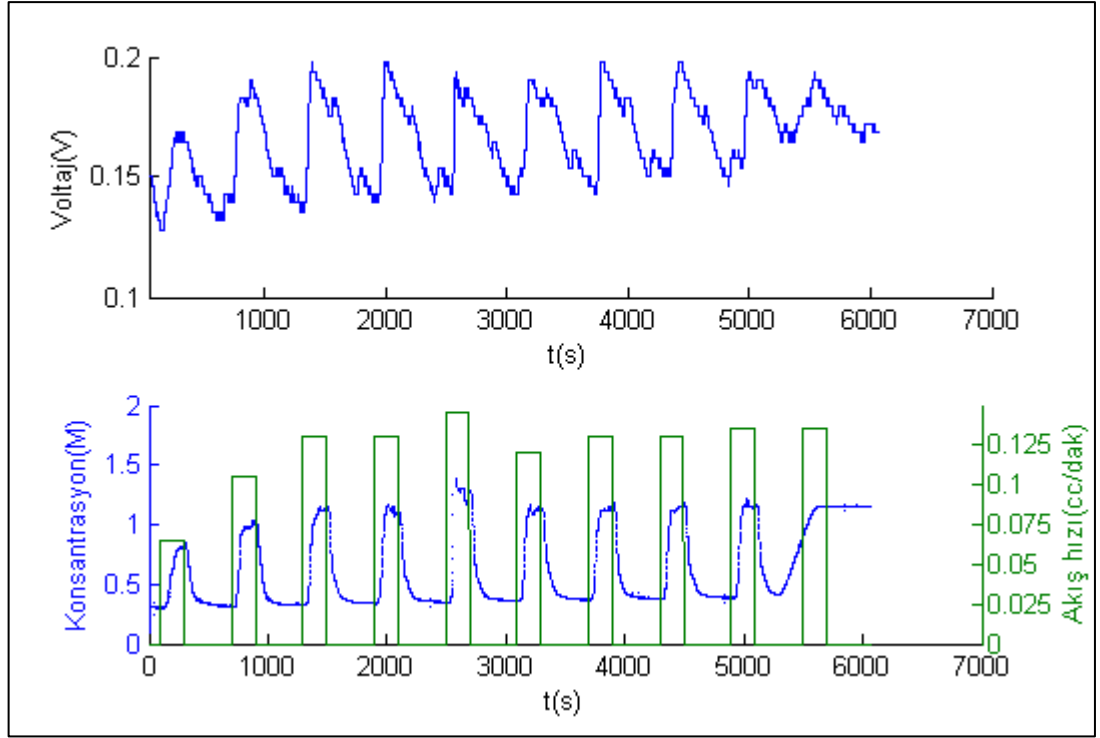
Bundan sonraki aşamada konsantrasyonun etkisini hızlı görmek adına yeni bir yöntem denenmiştir. Başlangıçta 200 saniye hatta saf metanol beslemesi yapılmış 400 saniye ise normal besleme şartlarında (hatta ekstra besleme yapılmadan) çalışılmıştır. Bu şekilde yapılan ilk deneme 35 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.45’den görüleceği üzere başlangıçta rezervuar konsantrasyonu 0.25 M civarında iken hücreden 241 mV civarı gerilim elde edilmektedir. Algoritma devreye girdiğinde ise konsantrasyondaki değişimlerin hücre voltajına yansması net bir şekilde görülüyor. Algoritma arama uzayının sınırlarını sürekli artırıp azaltarak optimal besleme konsantrasyonunu 0.715 M olarak belirliyor buna mukabil ortalama 410 mV’luk bir hücre voltajı sistemden elde edilebiliyor.

Bu tarzdaki ikinci deneme 55 mA/cm^2 akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.46). 0.28 molar başlangıç konsantrasyonunda ortalama 140 mV gerilim elde edilen sistemden 0.9 molar konsantrasyonda 197 mV gerilim elde edilebilmiştir. Arama operasyonu sonrası rezervuar konsantrasyonu 0.33 molar yükselmiştir ki buda başlangıçtaki konsantrasyona göre 0.05 molar’lık bir artışa tekabül ediyor.



Şekil 6.46: Altın oran metodu ile 55 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi.

Son olarak 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda bir deneme yapılmıştır. 0.3 molar olan rezervuar konsantrasyonu arama operasyonu neticesi ile 1.15 molarla getirilmiştir. 1.3 molar ve 0.8 molarda hücreden elde edilen voltaj değerlerinin 1.15 molarla göre düşük olduğu Şekil 6.47'den rahatça görülmektedir. 0.13-0.15 V arasındaki hücre değeri 0.2- 0.18 V lara kadar yükseltilebilmiştir. Ayrıca bu arama operasyonu süresince rezervuar konsantrasyonunda gözle görülür bir artışın olmadığıda görülmektedir. Bu çalışmada diğerler denemelerden farklı olarak, rezervuar için gerekli saf metanol miktarı daha hızlı beslenmiştir. Dolayısıyla konsantrasyondaki düşüşten sonra hemen bir yükseliş görülmektedir. Buda hücre voltajının tekrar rezervuar başlangıç konsantrasyonundaki değere düşmesini önlemiş daha erken toparlanmasına imkân vermiştir.



Şekil 6.47: Altın oran metodu ile 80 mA/cm^2 akım yoğunluğunda kesikli arama modunda maksimum hücre voltajının belirlenmesi.

7. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Yakıt hücresi sisteminin kurulması ve kontrol yazılımının tamamlanması ile çeşitli deneysel ve teorik çalışmalar yürütülmüştür. Başlangıçta, rezervuar sıcaklığının PID ve bulanık mantık kontrol algoritmalarının her ikisiyle de kontrol edilebilirliği görülmüştür. Fakat kontrol çıkışının aç/kapa modda davranması (en büyük faktör) karıştırıcının termokuple üzerindeki etkisi ve termokuple hassasiyetinden dolayı sıcaklıkta dalgalanmalar olmasına sebebiyet vermiştir. Hernekadar frekansları yüksek olsa da genliklerinin düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla da sıcaklıkta büyük bir histeris oluşturmamıştır.

Daha sonra rezervuar konsantrasyonu PID kontrol ile kontrol edilmiş, rezervuar hacminin debilere göre büyük olmasından dolayı set değerine ulaşmak zaman almıştır.

ANFIS ile yapılan modelleme çalışmalarında çalışma şartlarına bağlı olarak hücre voltajını tahmin etmede iyi bir performans sergilediği görülmüştür. Bunun da ağırlıklı olarak iyi bir şekilde eğitilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Yine deneysel çalışmalardan önce ANFIS' in rezervuar konsantrasyonu kontrolünde kullanılabilirliği çeşitli şartlarda simülasyon çalışmaları ile test edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda ise, değişken yük koşullarında optimal konsantrasyonu ve buna mukabil maksimum hücre voltajını bulmada Altın oran metodu başarılı olmuştur. Fakat uzun süren arama işlemi bu senaryo için (değişken yük ve geri dönüşsüz akım) uygun bulunmamıştır. Dolayısıyla ANFIS'in kullanıldığı algoritma ile sistem hızlı bir şekilde çalışma koşullarına bağlı olarak optimal konsantrasyona getirilebilmiştir. Bu yöntem ile MEA'nın bozulması da hesaba katılmış böylece sistemin sürekli güncellenmesi sağlanmıştır.

Son olarak, bir rezervuarın olduğu, metanolün geri beslendiği ve sabit akım yoğunluğunda çalışılan bir senaryo üzerinde durulmuştur. Çekilen akım yoğunluğunda konsantrasyonun yetersiz olup olmadığı, hücreden çekilebilecek maksimum akımın çekilip çekilmediğini anlamak ve müdahale etmek için Altın oran metodu kullanılmış ve özgün algoritma ile başarılı sonuçlar alınmıştır. Bu da imalatı yapılan mikroyenjeksiyon pompası ile besleme hattına kesikli modda saf metanol beslemesi yapılarak gerçekleştirmiştir. Kesikli modda Altın oran metodunun uygulanması voltaj değişimlerinin net bir şekilde ölçülebilir hale getirmiştir. Hatta

mikro ölçekte saf metanol beslemesi yapılması, algoritmanın çalıştığı süre içinde rezervuar konsantrasyonunda ciddi bir artışa sebep olmamıştır. Bu senaryoda ayrıca ana besleme akımı zaten belli bir konsantrasyonda olacağı için hücre voltajlarında da aşırı düşüslere sebebiyet vermemiştir. Stok çözeltilerinin tükenmemesi ayrıca zaman probleminin de önüne geçmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Brouzgou A., Tzorbatzoglou F., Tsiakaras P., (2011), “Direct Alcohol Fuel Cells: Challenges and future trends”, Energetics (IYCE), Proceedings of the 3rd International Youth Conference on, 1-6, Leiria, Portugal, 7-9 July.
- [2] Song S., Maragou V., Tsiakaras P., (2007), “How far are direct alcohol fuel cells from our energy future?”, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 4, 203.
- [3] Aricò A. S., Baglio V., Antonucci V., (2009), “Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives”, In: H. Liu and J. Zhang, Editors, “Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [4] Kamarudin M. Z. F., Kamarudin S. K., Masdar M. S., Daud W. R. W., (2013), “Review: Direct ethanol fuel cells”, International Journal of Hydrogen Energy 38 (22), 9438-9453.
- [5] Sundmacher K., Schultz T., Zhou S., Scott K., Ginkel M., Gilles E. D., (2001), “Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis”, Chemical Engineering Science, 56 (2), 333-341.
- [6] Argyropoulos P., Scott, K., Shukla A. K., Jackson C., (2002), “Empirical Model Equations for the direct methanol fuel cell DMFCs”, Fuel Cells, 2 (2), 78-82.
- [7] Wang Z., Wang C., (2003), “Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells”, Journal of the Electrochemical Society, 150 (4), A508-A519.
- [8] Garcia B. L., Sethuraman V. A., Weidner J. W., White R. E., Dougal R., (2004), “Mathematical model of a direct methanol fuel cell”, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 1 (1), 43-48.
- [9] Oliveira V., Falcao D., Rangel C., Pinto A., (2007), “A comparative study of approaches to direct methanol fuel cells modelling” International Journal of Hydrogen Energy, 32 (3), 415-424.
- [10] Dohle H., Wippermann K., (2004), “Experimental evaluation and semi-empirical modeling of U/I characteristics and methanol permeation of a direct methanol fuel cell”, Journal of Power Sources, 135 (1), 152-164.
- [11] Scott K., Jackson C., Argyropoulos P., (2006), “A semi empirical model of the direct methanol fuel cell. Part II. Parametric analysis”, Journal of Power Sources, 161 (2), 885-892.

- [12] Ko D., Lee M., Jang W.H., Krewer U., (2008), “Non-isothermal dynamic modelling and optimization of a direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 180 (1), 71-83.
- [13] Bahrami H., Faghri A., (2013), “Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation”, *Journal of Power Sources*, 230, 303-320.
- [14] Chang K. Y., Chang C. Y., Wang W. J., Chen C. Y., (2012), “Modeling Polarization of a DMFC System via Neural Network with Immune-Based Particle Swarm Optimization”, *International Journal of Green Energy*, 9 (4), 309-321.
- [15] Wang R., Qi L., Xie X., Ding Q., Li C., Ma C. M., (2008), “Modeling of a 5-cell direct methanol fuel cell using adaptive-network-based fuzzy inference systems”, *Journal of Power Sources*, 185 (2), 1201-1208.
- [16] Ahmed M., Dincer I., (2011), “A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements”, *International Journal of Energy Research*, 35 (14), 1213-1228.
- [17] Prabhuram J., Zhao T., Liang Z., Yang H., Wong C., (2005), “Pd and Pd-Cu alloy deposited nafion membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (7), A1390-A1397.
- [18] Kim J. H., Yang M. J., Park J. Y., (2014), “Improvement on performance and efficiency of direct methanol fuel cells using hydrocarbon-based membrane electrode assembly”, *Applied Energy*, 115, 95-102.
- [19] Ling J., Savadogo O., (2004), “Comparison of methanol crossover among four types of Nafion membranes”, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (10), A1604-A1610.
- [20] Aricò A. S., Sebastian D., Schuster M., Bauer B., D'Urso C., Lufrano F., Baglio V., (2015), “Selectivity of Direct Methanol Fuel Cell Membranes”, *Membranes*, 5 (4), 793-809.
- [21] Liu H., Song C., Zhang L., Zhang J., Wang H., Wilkinson D. P., (2006), “A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 155 (2), 95-110.
- [22] Gurau B., Smotkin E. S., (2002), “Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density”, *Journal of Power Sources*, 112 (2), 339-352.
- [23] Arisetty S., Jacob C. A., Prasad A. K., Advani S. G., (2009), “Regulating methanol feed concentration in direct methanol fuel cells using feedback from voltage measurements”, *Journal of Power Sources*, 187 (2), 415-421.

- [24] Chiu Y. J., Lien H. C., (2006), “A strategy of estimating fuel concentration in a direct liquid-feed fuel cell system”, *Journal of Power Sources*, 159 (2), 1162-1168.
- [25] Shen K. S., Wan C. C., Wang Y. Y., Yu T. L., Chiu Y. J., (2010), “An algorithm for sensor-less fuel control of direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 195 (15), 4785-4795.
- [26] Ha T. J., Kim J.-H., Joh H. I., Kim S.-K., Moon G. Y., Lim T.-H., Han C., Ha H. Y., (2008), “Sensor-less control of methanol concentration based on estimation of methanol consumption rates for direct methanol fuel cell systems”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7163-7171.
- [27] Lian K. Y., Yang C.-M. (2011), “A simplified fuel sensor-less control algorithm for direct methanol fuel cells”, *SICE Annual Conference (SICE), Proceedings of IEEE*, 733-738, Tokyo, Japan, 13-18 September.
- [28] Lian K.-Y., Yang C.-M., (2013), “Sensor-less adaptive fuel concentration control for direct methanol fuel cells under varying load”, *Journal of Power Sources*, 231 (0), 239-245.
- [29] Chang C., Chen C., Sung C., Liou D., (2007), “Fuel sensor-less control of a liquid feed fuel cell system under steady load for portable applications”, *Journal of Power Sources*, 164 (2), 606-613.
- [30] Chen C., Liu D., Huang C., Chang C., (2007), “Portable DMFC system with methanol sensor-less control”, *Journal of Power Sources*, 167 (2), 442-449.
- [31] Chang C. L., Chen C., Sung C., Liou D., (2008), “Fuel sensor-less control of a liquid feed fuel cell under dynamic loading conditions for portable power sources (I) ”, *Journal of Power Sources*, 182 (1), 133-140.
- [32] Chang C. L., Chen C. Y., Sung, C. C., Liou D. H., Chang C. Y., Cha H. C., (2010), “Fuel sensor-less control of a liquid feed fuel cell under dynamic loading conditions for portable power sources (II)”, *Journal of Power Sources*, 195 (5), 1427-1434.
- [33] Chen C. Y., Chang C. L., Sung C. C., (2012), “Operation characteristic analysis of a direct methanol fuel cell System using the methanol sensor-less control method”, *Fuel Cells*, 12 (5), 883-891.
- [34] An M.-G., Mehmood A., Ha H. Y., (2014), A sensor-less methanol concentration control system based on feedback from the stack temperature”, *Applied Energy*, 131, 257-266.
- [35] An M.-G., Mehmood A., Ha H. Y., (2014), “Sensor-less control of the methanol concentration of direct methanol fuel cells at varying ambient temperatures”, *Applied Energy*, 129 (0), 104-111.

- [36] Lee S., Kim D., Lee J., Chung S. T., Ha H. Y., (2005), “Comparative studies of a single cell and a stack of direct methanol fuel cells”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22 (3), 406-411.
- [37] Kim D., Lee J., Lim T. H., Oh I. H., Ha H. Y., (2006), “Operational characteristics of a 50W DMFC stack”, *Journal of Power Sources*, 155 (2), 203-212.
- [38] Joh H. I., Hwang S. Y., Cho J. H., Ha T. J., Kim S. K., Moon S. H., Ha H. Y., (2008), “Development and characteristics of a 400 W-class direct methanol fuel cell stack”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (23), 7153-7162.
- [39] Manokaran A., Vijayakumar R., Thomman T., Sridhar P., Pitchumani, S., Shukla A., (2011), “A self-supported 40W direct methanol fuel cell system”, *Journal of Chemical Sciences*, 1-5.
- [40] Park J. Y., Seo Y., Kang S., You D., Cho H., Na Y., (2012), “Operational characteristics of the direct methanol fuel cell stack on fuel and energy efficiency with performance and stability”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (7), 5946-5957.
- [41] O'Hayre R. P., Cha S. W., Colella W., Prinz F. B., (2006), “Fuel cell fundamentals”, 2nd Edition, John Wiley & Sons.
- [42] Xu C., He, Y., Zhao T., Chen R., Ye Q., (2006), “Analysis of mass transport of methanol at the anode of a direct methanol fuel cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (7), A1358-A1364.
- [43] Escudero-Cid R., Pérez-Flores J. C., Fatás E., Ocón P., (2014), “Degradation of DMFC using a new long-term stability cycle”, *International Journal of Green Energy*, 12 (6), 641-653.
- [44] Zhang J., Wang Y., (2004), “Modeling the effects of methanol crossover on the DMFC”, *Fuel Cells*, (4),90-95.
- [45] Åström K. J., Hägglund T., (2006), “Advanced PID control”, 1st Edition, ISA-The Instrumentation, Systems, and Automation Society, Research Triangle Park, NC 27709.
- [46] Driankov D., Hellendoorn H., Reinfrank M., (2013), “An introduction to fuzzy control”, 2nd Edition, Springer Science & Business Media.
- [47] Buragohain M, Mahanta C., (2008), “A novel approach for ANFIS modelling based on full factorial design”, *Applied Soft Computing*, (8) 609-25.
- [48] Jang J-SR., (1993), “ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system”, *Systems, Man, and Cybernetics: Systems*, IEEE Transactions on, (23), 665-85.

- [49] Vajda S., (2008), “Fibonacci and Lucas numbers, and the golden section: theory and applications”, 1st Edition, Courier Corporation.
- [50] Kennedy J., (2010), “Particle swarm optimization”, 1st Edition, Encyclopedia of Machine Learning, Springer.
- [51] Zhang W. M., Hu K.-M., Peng Z.-K., Meng G., (2015), “Tunable micro and nanomechanical resonators”, Sensors, (15), 26478-26566.
- [52] Sparks D., Kawaguchi K., Yasuda M., Riley D., Cruz V., Tran N., Chimbayo A., Najafi N., (2008), “Embedded MEMS-based concentration sensor for fuel cell and biofuel applications”, Sensors and Actuators A: Physical, (145), 9-13.
- [53] Web 1, (2015), https://en.wikipedia.org/wiki/Peristaltic_pump, (Erişim Tarihi: 06/12/2015).
- [54] Hinkle L., Mariano C., (1991), “Toward understanding the fundamental mechanisms and properties of the thermal mass flow controller”, Journal of Vacuum Science & Technology A, 9 (3), 2043-2047.
- [55] McNicol B., (1981), “Electrocatalytic problems associated with the development of direct methanol-air fuel cells”, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, (118), 71-87.

ÖZGEÇMİŞ

Ömür ARAS 1984 yılında Erzurum’da doğdu. 2003 yılında başladığı Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2007 yılında bölüm birinciliği, fakülte üçüncülüğü ile tamamlayarak yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2009 yılından beri Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Aras O., Bayramoglu M., (2016), “Employing direct methanol fuel cell yielded in situ methanol concentrations under varying operating conditions: a comparative optimal search study”, Journal of The Electrochemical Society, 163 (3), F230-F237.

Aras O., Bayramoglu M., (2015), “Control applications (ANFIS/Fuzzy/PID) over mathematical model of DMFC System: experimental and simulation studies”, International Journal of Electrochemical Science, 10, 8103 – 8123.

Aras O., Bayramoglu M., (2014), “Doğrudan metanol yakıt hücresi sisteminin kurulması, ANFIS ile modellenmesi ve kontrolü”, XI. Ulusal Kimya Mühendisliği kongresi, Eskişehir, Türkiye, 2-5 Eylül.