BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO/MİNİ KANALDA METANOL BUHAR REFORMASYON PROSESİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ VE KONTROLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enver BAYDIR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2020

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRO/MİNİ KANALDA METANOL BUHAR REFORMASYON PROSESİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ VE KONTROLÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Enver BAYDIR
(181233483007)
ORCID: 0000-0003-1840-5797

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS
ORCID: 0000-0003-4577-028X

Ağustos 2020

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Enver BAYDIR

İmzası :

Değerli Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmam boyunca gerek fikirleriyle gerek tecrübe ve tavsiyeleriyle, yol gösteren başta tez danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Ömür ARAS olmak üzere,

Yapmış olduğum deneylerin analizlerinde bana yardımcı olan Doç. Dr. Yunus KAYA, Dr. Öğretim Üyesi Ertuğrul ERKOÇ, Arş. Gör. Gözde Geçim, Arş. Gör. Buğra Akman ve yüksek lisans öğrencisi Sinan DÖNMEZ'e

Manevi olarak her zaman yanımda olan Gizem ORTAÇ, Arş Gör. Numan YÜKSEL, Murat BORAN ve Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümündeki araştırma görevlisi arkadaşlarıma,

Bölüm başkanımız Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR'a,

Ve en son olarak bu günlere gelmemin mimarları olan, maddi manevi desteklerini tek bir an bile esirgemeyen AİLEME ve DOSTLARIMA teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2020 Enver BAYDIR

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
KISALTMALAR ..... **viii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri 1
1.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri 2
1.3 Enerji ve Hidrojen Enerjisi 3
1.4 Hidrojen Üretim Yöntemleri 4
1.4.1 Buhar reformasyon yöntemi 5
1.4.1.1 Metanol buhar reformasyonu 7
1.4.2 Kısmi oksidasyon yöntemi 9
1.4.3 Metanolün ayrıştırılması 11
1.4.4 Kömürün gazlaştırılması 12
1.4.5 Suyun termokimyasal parçalanması 14
1.4.6 Yüksek sıcaklık elektrolizi 14
1.4.7 Elektroliz 14
1.4.7.1 Güneş pili 15
1.4.7.2 Rüzgar 15
1.4.8 Biyokütlenin gazlaştırılması 15
2. KATALİZÖR **16**
2.1 Toz/Partikül Üretimi 17
2.1.1 Nanopartikül üretimindeki temel yaklaşımlar 17
2.1.1.1 Yukarıdan aşağıya (Top-Down) yaklaşımı 18
2.1.1.2 Aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) yaklaşımı 18
2.2 Partiküllerinin Üretim Yöntemleri 18
2.2.1 Sol-jel yöntemi 18
2.2.2 Hidrotermal yöntem 20
2.2.3 Mekanik aşındırma 21
2.2.4 Kimyasal buhar yoğuşturma yöntemi (CVC) 22
2.2.5 Çöktürme yöntemi 22
2.2.6 Polyol yöntemi 23
2.2.7 Sprey piroliz (SP) üretim yöntemi 23

3. MİKRO KANALLAR 26
3.1 Elektrolitik Aşındırma 29
4. YAPAY SİNİR AĞLARI 31
5. LİTERATÜR ÖZETİ 34
6. MATERYAL VE METOD 41
6.1 Mikroreaktörün Kanallarının Yapımı 41
6.2 Katalizör Sentezi 44
6.2.1 Sprey piroliz yöntemi ile katalizör hazırlanması 44
6.3 Katalizör Kaplanan Reaktör Plakasının Montajı 47
6.4 Mikro Reaktör Sisteminin Kurulması ve Yürütülen Deneyler 48
7. SONUÇLAR 52
7.1 Mikrokanal İmalatı için Yapılan Ön Denemelerin Sonuçları 52
7.2 Sprey Piroliz Sistemi ile Sentezlenen Katalizörün Karakterizasyonu 55
7.2.1 Sentezlenen katalizörün FT-IR analizi 55
7.2.2 Sentezlenen katalizörün XRD analizi 56
7.2.3 Sentezlenen katalizörün SEM-EDX analizi 56
7.2.4 Sprey ve geleneksel yönteminin kaplama performansının kıyaslanması .. 58
7.3 Metanol Buhar Reformunda Elde Edilen Sonuçlar 60
7.4 Yapay Sinir Ağlarıyla Modelleme 65
7.4.1 Yapılan reaktörlerin kanallarının yapay sinir ağlarıyla modellemesi 65
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 68
KAYNAKLAR 71
EKLER 76
ÖZGEÇMİŞ 79

KISALTMALAR

ATP : Atapulgit
BET : Brunaur, Emmett ve Teller Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
CVC : Kimyasal Buhar Yoğuşturma Yöntemi
EDX : Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi
FE-SEM : Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC : Gaz Kromatografisi
HAADF : Yüksek Açılı Dairesel Karanlık Alan Görüntüleme
HRTEM : Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
MBR : Metanol Buhar Reformayonu
Micro-CT : X-ışını Mikrotomografisi
MSE : Ortalama Hata Karesi
PEMFC : Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
SP : Sprey Piroliz
STEM : Taramalı İletim Elektron Mikroskobu
TEM : Geçirimli Elektron Mikroskobu
TPD : Sıcaklıkla Programlı Desorpsiyon Spektroskopisi
TPR : Sıcaklıkla Programlı İndirgeme Spektroskopisi
XPS : Ekstrüde Polistiren köpük
XRD : X Işını Kristalografisi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Hidrojenin fiziksel özellikleri..... **2**
Çizelge 1.2 : Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması..... **4**
Çizelge 1.3 : Geleneksel ve alternatif yakıtların özellikleri. **4**
Çizelge 3.1 : Mikrokanal üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları özeti.. **28**
Çizelge 3.2 : Lazerleme yöntemiyle mikrokanal üretiminin avantaj ve dezavantajları özeti [44] **28**
Çizelge 3.3 : Kullanılacak materyale uygun elektrolit ve katotlar **30**
Çizelge 6.1 : Mikrokanal için elektro aşındırma yöntemi deney süreci **43**
Çizelge 7.1 : Mikrokanal için elektro aşındırma yöntemi deney süreci **52**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Hidrojen üretim yöntemleri **5**
Şekil 1.2 : Hidrojen üretimi için doğalgazın buharla yenilenme sürecinin örnek akış şeması. **6**
Şekil 1.3 : Hidrojen üretimi için doğalgazın kısmi oksidasyonu için örnek akış şeması. **10**
Şekil 1.4 : Hidrojen üretimi için ağır yağların kısmi oksidasyon sürecinin örnek akış şeması. **13**
Şekil 2.1 : Genel olarak herhangi biri katalizörün etkisinin örnek gösterimi **17**
Şekil 2.2 : Top-Down ve Bottom-Up Şematik yaklaşımları [22]. **17**
Şekil 2.3 : Sol-gel işleminin farklı reaksiyon ve işlem aşamaları **19**
Şekil 2.4 : Hidrotermal ünitenin şematik gösterimi **20**
Şekil 2.5 : Mekanik aşındırma işleminin şematik gösterimi [30]. **21**
Şekil 2.6 : (a) Çok kaynaklı öncüllerin kullanıldığı sprey pirolizi sırasında faz ayrılması; (b) Sprey pirolizi için tek kaynaklı öncüler [37]. **24**
Şekil 3.1 : Elektrolitik aşındırma işlemi yapılmış örnek bir plaka **29**
Şekil 4.1 : Biyolojik bir nöronun yapısı **31**
Şekil 4.2 : Yapay bir nöron modeli **32**
Şekil 4.3 : Yapay sinir ağının genel mimarisi. **33**
Şekil 6.1 : Mikrokanalın elektrolitik aşındırma süreci (A) İstenen desenin maskelemesi (B) Materyal (C) Materyale maskeleme uygulanması (D) Maskeleme uygulanan materyalin elektrolitik aşındırma anı (E) Elektrolitik aşındırma sonrası **42**
Şekil 6.2 : Elektro aşındırma sisteminin görselleştirilmesi. **43**
Şekil 6.3 : Sprey piroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi. **45**
Şekil 6.4 : Sistem sıcaklığı grafiği. **46**
Şekil 6.5 : Mikro reaktörün imalat görseli A) Mikro reaktörün üst ve alt kısmı B) Katalizör kaplanmış mikro kanallı plaka C)Mikro reaktörün son hali **47**
Şekil 6.6 : Sisteme ısıyı sağlamak için kullanılan plaka rezistans **48**
Şekil 6.7 : Sistem sıcaklığı kontrolörü. **48**
Şekil 6.8 : Deneylerin yürütülmesi için kurulan sistem **49**
Şekil 6.9 : Ürünü depolamak için kullanılan gaz numune torbası görseli **50**
Şekil 6.10 : Genel olarak metanol buhar Reformasyonu deneysel sistemi **50**
Şekil 6.11 : Metanol-Su FT-IR kalibrasyonları **51**
Şekil 7.1 : Her bir örneğin ortalama kanal derinlikleri ve standart sapmaları **54**
Şekil 7.2 : Her bir örneğin ortalama kanal genişlikleri ve standart sapmaları **54**
Şekil 7.3 : Sentezlenen katalizörün FT-IR analizi **55**
Şekil 7.4 : Sentezlenen katalizörün XRD analizi **56**
Şekil 7.5 : Sentezlenen katalizörün SEM görüntüleri. **57**
Şekil 7.6 : a) Ultrasonik test öncesi kaplamalar b) Ultrasonik test sonrası kaplamalar. **58**

Şekil 7.7 : a) Sprey piroliz ile kaplanan plakanın ultrasonik test sonucu b) Geleneksel yöntemle kaplanan plakanın ultrasonik test sonucu. **59**
Şekil 7.8 : Reaktör 2'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,78 olan ve 0,02 ml/dk hızla beslenen metanol ve suyun rektör sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü. **60**
Şekil 7.9 : Reaktör 1'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,78 olan ve 0,03 ml/dk hızla beslenen metanol ve suyun rektör sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü. **60**
Şekil 7.10 : Reaktör 1'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,19 olan ve 250^{o}C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun besleme akış hızının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü. **61**
Şekil 7.11 : Reaktör 1'de yürütülen 0,02 ml/dk besleme hızında ve 250^{o}C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun buhar/karbon oranının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü. **62**
Şekil 7.12 : Buhar/karbon oranı 1,78 olan, 0,03 ml/dk besleme hızında ve 225^{o}C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun reaktör hacminin bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.... ..... **63**
Şekil 7.13 : Çeşitli deney şartlarındaki dönüşüm ve yüzde ürün içerikleri **64**
Şekil 7.14 : Çeşitli deney şartlarındaki CO ve CO_2 seçicilikleri **64**
Şekil 7.15 : Değerlendirilen sinir ağlarının regresyon grafikleri…..... **65**
Şekil 7.16 : Eğitim prosedürünün devam edilmesi..... ..... **66**
Şekil 7.17 : Sinir Ağı Zaman bağımlı olarak aşındırma işleminde kanal derinliğinin tahmini. **67**
Şekil 7.18 : Sinir Ağı elektrotlar arası mesafe bağımlı olarak aşındırma işleminde kanal derinliğinin tahmini. **67**

MİKRO/MİNİ KANALDA METANOL BUHAR REFORMASYON PROSESİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİNİN YAPAY SİNİR AĞLARI İLE MODELLENMESİ VE KONTROLÜ

ÖZET

Gelişen dünya ile birlikte gerek fabrikalar gerekse ulaşımda enerji olarak kullanılan fosil yakıtların doğaya olan zararları bilinmektedir. Ayrıca bu yakıtların bir gün tükeneceği de bilinmektedir. Bu yüzden artık günümüzde şimdiye kadar kullanılan fosil yakıtların yerini alabilecek alternatif kaynaklara yönelinmiştir. Hidrojen alternatif enerji arayışı için oldukça iyi bir seçimdir. Diğer hidrokarbon yakıtlara kıyasla büyük miktarlarda hava kirletici emisyonu ortaya çıkarma gibi bir dezavantajı yoktur. Herhangi bir yakıta göre birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklardan çeşitli başlangıç kaynakları kullanılarak birçok farklı işlem yolundan üretilebilmesi ne kadar iyi bir alternatif enerji kaynağı olduğunu göstermektedir. Hidrojenin üretimi için çeşitli yöntem bulunmaktadır. Metanol buhar reformasyon yöntemi gerek düşük sıcaklıklarda üretime olanak sağlaması gerek hammadde açısından kolaylık sağlaması hidrojen üretimi için kullanılabilecek yöntemlerin başında gelmesini sağlar.

Bu çalışmada hidrojen üretimi, elektro aşındırma yöntemiyle imal edilmiş mikroreaktörlerde gerçekleşmiştir. Elektro aşındırma yöntemi ile mikrokanal eldesi için voltaj, elektrotlar arası mesafe, işlem süresi, elektrolit derişimi gibi parametreler kullanılarak bir seri deney yapılmış, kanal genişliği ve derinliği baz alınarak sonuçlar elde edilmiştir. Daha sonra bu sonuçlar yapay sinir ağlarıyla modellenmiştir. Bu kısımda elde edilen tecrübeler nihai reaktör üretimi için kullanılmış ve 10 cm uzunluğunda 51 adet paralel kanaldan oluşan farklı hacimlerde iki adet mikroreaktör imal edilmiştir. Hidrojen üretimde kullanılacak katalizör için farklı geleneksel yöntemler olmasına rağmen birçok avantajından dolayı sprey piroliz yöntemi seçilmiştir. Bu yöntem, mikroreaktörlerin katalizör ile kaplanması düşünüldüğünde oldukça etkili ve yeni bir yöntemdir. Yönteme karar verdikten sonra sprey piroliz için sistem tasarlanmış ve kurulmuştur. Bu yöntem sayesinde katalizörler önce sentez ile oluşturulup toplanmış, sonrasında ise direkt reaktörün nano katalizörle kaplanması tek bir adımda gerçekleştirilmiştir. Sprey piroliz ile sentez ve kaplamanın tek bir adımda gerçekleşmesi zaman tasarrufunun yanında kaplama kalitesi açısından da avantaj sağlamıştır.

Tezin son aşamasında katalizör kaplaması yapılmış mikroreaktörde deneyleri yürütmek adına metanol buhar reformasyon sistemi kurulmuştur. Hidrojen üretiminde ise metanol buhar reformasyon yöntemi kullanılarak farklı buhar karbon oranlarında, farklı reaktör sıcaklıklarında, farklı besleme hızlarında ve iki farklı hacme sahip reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar üzerine parametre etkileri yorumlanmıştır.

Anahtar kelimeler: Hidrojen üretimi, metanol buhar reformasyonu, sprey piroliz, dönüşüm, seçicilik, mikroreaktör.

MODELING AND CONTROL OF HYDROGEN PRODUCTION WITH ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS BY METHANOL STEAM REFORMING PROCESS IN MICRO/MINI CHANNEL

SUMMARY

With the developing world, the damages of fossil fuels used as energy in factories and transportation are known. It is also known that these fuels one day will be over. Therefore, it is now directed to alternative sources that can replace fossil fuels used up to now. Hydrogen is a pretty good choice for the search for alternative energy. Compared to other hydrocarbon fuels, it does not have the disadvantage of generating large amounts of air pollutant emissions. It has the highest energy content per unit mass relative to any fuel. It is a good alternative energy source that it can be produced from many renewable and non-renewable sources by using various starting sources from many different processing paths. There are several methods for the production of hydrogen. Methanol vapor reformation method enables production at low temperatures and provides convenience in terms of raw materials, making it one of the methods that can be used for hydrogen production.

In this study, hydrogen production carried out in microreactors manufactured by electro etching method. In the electro etching method, a series of experiments were carried out using parameters such as voltage, distance between electrodes, process time, electrolyte concentration and the results obtained were modeled with artificial neural networks. With these experiences obtained for the final reactor, 51 parallel microchannel microreactors were manufactured. Although there are many different traditional methods for the catalyst to be used in production, spray pyrolysis method has been chosen due to its many advantages. This method is a very effective and new method considering the coating of microreactors with catalyst. After deciding on the method, the system for spray pyrolysis was designed and installed. Thanks to this method, both the synthesis and the coating of the reactor with the catalyst were carried out in a single step. Synthesis and coating in one step with spray pyrolysis is advantageous in terms of coating quality as well as time saving.

At the last stage of the thesis, a methanol vapor reformation system was installed to carry out the experiments in the microreactor with a catalyst coating. In hydrogen production, was carried out in different steam carbon ratios, different reactor temperatures, different feed rates and different surface area-volume reactors using methanol steam reforming method. The obtained results, parameter effects are interpreted.

Keywords: Hydrogen production, methanol steam reformation, spray pyrolysis, conversion, selectivity, microreactor.

1. GİRİŞ

Periyodik tabloya baktığımızda ilk element olarak karşımıza çıkan ve atom numarası 1 olan Hidrojen ametal olmasına rağmen, birinci grup alkali metallerle birlikte periyodik tablonun sol tarafına yerleştirilmiştir. Ancak hidrojen alkali metal ailesine ait olmayıp aslında kendi başına ayrı bir sınıftadır. Herhangi bir element ailesine ait değildir. Helyum, sadeliği ve bolluğu bakımından hidrojene benzer diğer elementtir ve periyodik tablonun sağ tarafında aynı sıraya yerleştirilmiştir. Helyumun soy gaz olması ve dolayısıyla kimyasal olarak inert olmasına karşın, hidrojen diğer her türlü elementle reaksiyona girer ve çeşitli yararlı bileşikler oluşturur. Örneğin, hidrojenin karbonla bağlanması, hidrokarbonlar olarak bilinen geniş bir organik moleküler yapı için omurgayı oluşturur. Benzer şekilde, oksijen ile bağlanarak yeryüzündeki en önemli bileşik olan suyu oluşturur.

Hidrojen hemen hemen tüm karbon bileşiklerinde bulunur ve diğer tüm elementlerle (soy gazlar hariç) çok sayıda bileşik oluşturur. Sayısız karbon bileşiklerinin bir parçası olarak, hidrojen tüm hayvansal, bitkisel dokularda ve petrolde bulunur [1].

Hidrojenin tarihçesine bakıldığında Fransız kimyager Antoine-Laurent de Lavoisier, su üretmek için hidrojen ve oksijeni birleştirmeyi başarmış ve bu elemente 1781'de, havada yandığı zaman su meydana getirdiğinden Yunanca su anlamına gelen 'hidro'ile oluşum anlamındaki 'genes'terimlerinin birleştirilmesiyle 'hidrojen'adını vermiştir. Çok sayıda bilim adamından önce yaptığı 1785'deki deneyleriyle, hidrojen ve oksijenin suyun temel elementleri olduğu kesin olarak ispatlamıştır [2].

1.1 Hidrojenin Fiziksel Özellikleri

Basitçe hidrojen olarak adlandırılan moleküler form renksiz, kokusuz, tatsız, havadan yaklaşık 14 kat daha hafif olup 0,09 kg/m^3 yoğunluğa sahiptir ve diğer tüm gazlardan daha hızlı yayılır.

Hidrojen yüksek basınç ile birlikte −253°C'ye soğutulduğunda sıvılaşır. Katı metalik hidrojen, diğer katı elementlerden daha fazla elektriksel iletkenliğe sahiptir. Aynı

zamanda, gaz halindeki hidrojen en yüksek ısı kapasitesine (14,4 kJ/kgK) sahiptir. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1.1: Hidrojenin fiziksel özellikleri.

Özellik	Değer
Moleküler ağırlık	2,01594 g/mol
0°C ve 1 atm'de gaz yoğunluğu	0,08987 kg/m^3
−259°C'de katı yoğunluğu	858 kg/m^3
−253°C'de sıvı yoğunluğu	708 kg/m^3
Erime sıcaklığı	−259°C
1 atm'de kaynama sıcaklığı	−253°C
Kritik sıcaklık	−240°C
Kritik basınç	12,8 atm
−259°C'de füzyon ısısı	58 kJ/kg
−253°C'de buharlaşma ısısı	447 kJ/kg
25°C'de termal iletkenlik	0,019 kJ/(ms°C)
25°C'de viskozite	0,00892 centipoise
25°C'de gazın ısı kapasitesi (Cp)	14,3 kJ/(kg°C)
−256°C'de sıvının ısı kapasitesi (Cp)	8,1 kJ/(kg°C)
−259,8°C'de katının ısı kapasitesi (Cp)	2,63 kJ/(kg°C)

Hidrojen atomu (H), bir birim pozitif yükten ve bir elektrondan oluşur. Atom numarası 1'dir ve 1,00797 atom ağırlığına sahiptir. Bu element suyun ve tüm organik maddelerin önemli bir bileşenidir ve yalnızca dünyaya değil aynı zamanda Evrenin de her yerine yayılmıştır.

Hidrojen, çözücüler içerisinde düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Örneğin ortam koşullarında, su ve etanolde sırasıyla 0,018 ve 0,078 ml H_2 gazı çözünür.

1.2 Hidrojenin Kimyasal Özellikleri

Normal sıcaklıklarda Hidrojen, bir şekilde aktifleştirilmedikçe kısmen reaktif değildir. Hidrojen molekülünün aksine, hidrojen atomu kimyasal olarak çok reaktiftir ve bu yüzden doğada kimyasal olarak serbest bulunmaz. Aslında, moleküler hidrojeni atomik hidrojene ayırmak için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır.

Doğada, hidrojen çoğunlukla oksijen veya karbon atomlarına bağlanır. Doğal bileşiklerden hidrojen elde etmek için, enerji harcamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle hidrojen, birincil enerji kaynaklarından üretilen enerjiyi depolamak ve iletmek için bir enerji taşıyıcısı olarak düşünülmelidir. Atomik hidrojen, oda sıcaklığında bile güçlü bir indirgeyici maddedir. Örneğin, gümüş, bakır, kurşun,

bizmut ve cıva dahil birçok metalin oksitleri ve klorürleri ile reaksiyona girer. Nitratlar, nitritler ve sodyum-potasyum siyanürler gibi bazı tuzları metalik hale getirir.

Hidrojen enerji üretmek için yanma veya elektrokimyasal dönüşüm sürecinde oksijenle reaksiyona girdiğinde, elde edilen reaksiyon ürünü su buharı olur. Oda sıcaklığında bu reaksiyon ölçülemez derecede yavaştır ancak platin gibi katalizörler ile hızlandırılır [3].

1.3 Enerji ve Hidrojen Enerjisi

Artan dünya nüfusu, daha yüksek yaşam standartları ve daha iyi hava kalitesi talepleri nedeniyle, gelecekteki enerji talebinin önemli ölçüde artması beklenmektedir. Şu anda, ulaşım ve ısıtma için gerekli enerji dünyanın birincil enerji ihtiyacı petrol veya doğal gazdan gelmektedir. Bu iki yakıt, genellikle sıvı ya da gaz halindeki formların taşınma kolaylığı nedeniyle tercih edilir.

Taşıma ve ısıtma için hidrokarbon yakıtların yanması çok büyük miktarda hava kirletici emisyonuna neden olmaktadır. Bu nedenle, bugünün dünyası alternatif yakıtlar geliştirme konusunda acil bir durumla karşı karşıyadır. Çeşitli alternatifler arasında, hidrojen yakıtı hem yeni bir kaynak olarak hem de kirletici madde ve sera gazı emisyonlarının azaltılması açısından en yüksek potansiyel faydaları sunar.

İdeal bir yakıt için anahtar kelimeler tükenmezlik, temizlik, rahatlık ve dış kontrolden bağımsızlıktır. Hidrojen tüm bu özelliklere sahiptir ve hem taşımacılık hem de nakil uygulamalarında benzin, ısıtma yağı, doğal gaz ve diğer yakıtlara, bir alternatif olarak dünya çapında değerlendirilmekte ve desteklenmektedir.

Hidrojen elektriğe benzer şekilde, kullanım noktasında yüksek verimde ve sıfır veya sıfıra yakın emisyonlarla kullanılabilen yüksek kaliteli bir enerji taşıyıcısıdır.

Hidrojen, hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklardan çeşitli başlangıç kaynakları kullanılarak birçok farklı işlem yolundan üretilebilir.

Hidrojenin dünya üzerinde bol miktarda var olduğu bilinmektedir, ancak ne yazık ki, Dünya üzerindeki hidrojenin çoğu, H_2O olarak tamamen okside edilmiş formdadır, yakıt değeri yoktur ve doğal olarak istenen moleküler hidrojen kaynakları yoktur [3].

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık yüzde 80 'i hidrokarbonlar, kömür, petrol ve doğal gaz ile karşılanmaktadır [4].

Hidrojen, herhangi bir yakıta göre birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Örneğin, ağırlık bazında, hidrojen benzinin enerji içeriğinin yaklaşık üç katına sahiptir (140,4 MJ/kg'a karşı 48,6 MJ/kg). Hacim bazında ise sıvı hidrojen için 8,491 MJ/m^3, benzin için 31,150 MJ/m^3'tür. Hidrojenin düşük hacimsel yoğunluğu, özellikle otomotiv uygulamaları için depolama problemi ile sonuçlanır. Yeterli bir sürüş menzili için yeterli hidrojenin depolanması için büyük bir depolama alanı gereklidir. Hidrojenin enerjiyle ilgili özellikleri Çizelge 1. 2 ile 1. 3'de olduğu gibi diğer yakıtlarla karşılaştırılmıştır [3].

Çizelge 1.2 : Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.

Yakıt	Alt ısıl değer (MJ/kg)	Üst ısıl değer (MJ/kg)	Alevlenme Sıcaklığı (°C)	Min. Ateşleme Enerji (MJ)	Parlama noktası (°C)
Metan	50,0	55,5	1914	0,30	540–630
Propan	45,6	50,3	1925	0,30	450
Oktan	47,9	15,1	1980	0,26	415
Metanol	18,0	22,7	1870	0,14	460
Hidrojen	119,9	141,6	2207	0,017	585
Benzin	44,5	47,3	2307	0,29	260–460
Dizel	42,5	44,8	2327		180–320

Çizelge 1.3: Geleneksel ve alternatif yakıtların özellikleri.

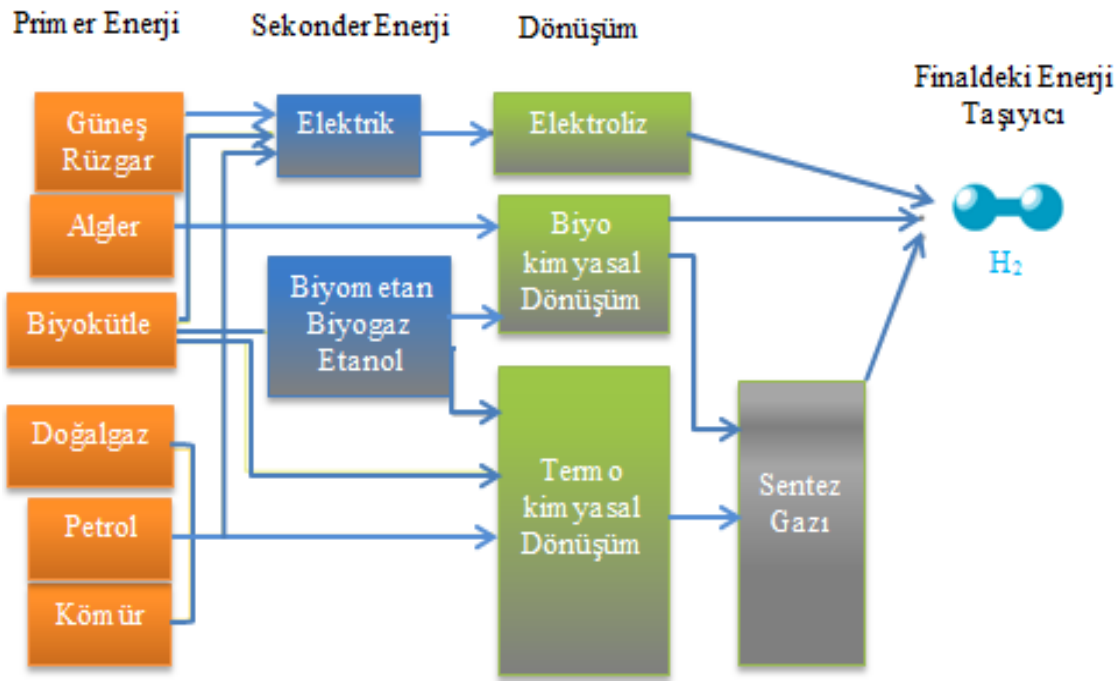
Özellik	Benzin	Metanol	Etanol	Hidrojen
Kimyasal formül	C_4–C_{12}	CH_3OH	C_2H_5OH	H_2
Fiziksel durum	Sıvı	Sıvı	Sıvı	Sıkıştırılmış gaz veya sıvı
Moleküler ağırlık	100–105	32	46	2
Kaynama sıcaklığı (°C)	27–225	68	78	−252
Donma sıcaklığı (°C)	−40	−97,5	−114	−260

1.4 Hidrojen Üretim Yöntemleri

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının yaklaşık yüzde 80'i hidrokarbonlar, kömür, petrol ve doğal gaz ile karşılanmaktadır [4]. Hidrokarbonlar aynı zamanda endüstriyel olarak hidrojen üretimi için ana kaynaktır. Hidrojen üretimi için bir başka kaynakta sudur. Su bol ve sınırsız bulunan hidrojen kaynağı olarak kabul edilebilir.

Harici bir enerji kaynağının kullanılmasıyla, hidrojen, tek başına fosil hidrokarbonlardan veya sudan ya da her ikisinin bir karışımından üretilebilir. Hidrokarbonlar kullanılarak hidrojen üretimi için enerji ihtiyacı suyun elektrolizinden çok daha düşük olduğundan, fosil hidrokarbonlara dayalı yöntemler tercih edilir.

Bu nedenle, endüstriyel kullanımlar için hidrojenin büyük kısmı hidrokarbonlar ve fosil yakıtlardan üretilip, küçük bir yüzde ise su elektroliziyle üretilir. Hidrojen ayrıca farklı kaynaklar ve yöntemler kullanılarak da üretilebilir, ancak bunların çoğu ekonomik değildir ve endüstriyel olarak kullanıldığı kanıtlanmamıştır. Güneş enerjisi (ve türevleri) kullanılarak çeşitli hidrojen üretim yöntemleri geliştirilmiştir veya halen geliştirilmektedir. Şekil 1.1'de hidrojen üretim yöntemleri kısaca özetlenmiştir [5].



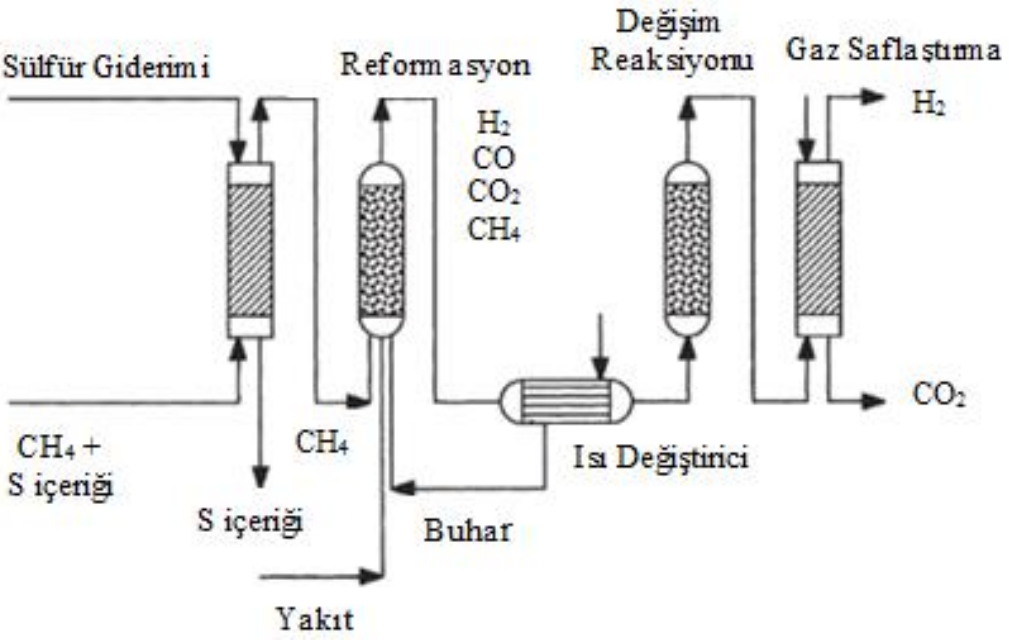
Şekil 1.1: Hidrojen üretim yöntemleri.

1.4.1 Buhar reformasyon yöntemi

Günümüzde halen hidrojen üretmek için kullanılan en ucuz ve en yaygın yöntemdir. Buhar reformunda, yakıt olarak daha sık kullanılan doğal gaz ilk önce safsızlıklardan arındırılır, buharla karıştırılır ve karbon monoksit (CO) ve hidrojenin (H_2) üretildiği dıştan ısıtmalı bir reaktöden geçirilir. Bu adımdan sonra, katalitik bir su-gaz değişim

reaksiyonu, CO ve suyu, hidrojen ve karbondioksite (CO_2) dönüştürür. Hidrojen gazı daha sonra arıtılır [6].

Hidrokarbonların (özellikle doğal gazın) buharla reformasyonu, hidrojen üretimi için en verimli, ekonomik ve yaygın olarak kullanılan bir işlem olmuştur. Hidrokarbonlar buhar katalitik işlemleriyle hidrojen ve karbon oksitlere dönüştürülür. Geleneksel buhar yeniden biçimlendirme işleminin basitleştirilmiş bir temel akış şeması, Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Hidrojen üretimi için doğalgazın buharla yenilenme sürecinin örnek akış şeması.

Hidrokarbonlar, karbon monoksit ve hidrojen oluşturmak için endotermik bir reaksiyonda buharla reaksiyona girer. Katalitik buhar reformu işlemi için en önemli hammadde doğal gazdır. Aynı amaç için kullanılabilecek diğer hammaddeler propan, bütan, sıvılaştırılmış petrol gazı ve bazı nafta türevleridir. Seçim genellikle hazır olma ve hammaddenin fiyatına göre yapılır. Isınma değeri esasına göre fiyat eşdeğer ise, daha düşük ham maddeye eğilim verilir. Bunun amacı, daha hafif hammadde kullanan tesislerin daha iyi işleyebilmesi ve ayrıca daha kolay ön işleme operasyonları ve dolayısıyla benzer tesisler için daha düşük yatırım maliyetleridir.

İşlem temel olarak üç ana adımdan oluşur: Denklem 1.1'de sentez gazı üretimi, Denklem 1.2'de su-gaz değişimi ve Denklem 1.3'de gaz saflaştırması.

Reaktördeki katalizörleri korumak için, doğal gazın reformcuya beslenmeden önce içerisindeki kükürtlü yapıların giderilmesi gerekir. Kükürtlü yapılarından arındırılmış

ham madde daha sonra işlem buharı ile birleştirilir ve alaşımlı çelik borular sisteminin içinde bulunan nikel bazlı bir katalizör üzerinde reaksiyona sokulur. Reformasyon sürecinde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelir:

$$C_nH_m + nH_2O \Leftrightarrow nCO + (n + m/2)H_2 \quad (1.1)$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.2)$$

$$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad (1.3)$$

Reformasyon reaksiyonu güçlü bir şekilde endotermiktir, bu reaksiyon için enerji yakıtın yanması ile sağlanır. Reformasyon tüplerinin metalurjisi genellikle reaksiyon sıcaklığını için 700-925^oC ile sınırlar.

Boru biçimli bir reaktörde meydana gelen endotermik yeniden biçimlendirme reaksiyonu için işlem koşulları 800-900^oC arası sıcaklıklar ve 1,5 ila 3,0 MPa arasında değişen basınçlardır [5].

Buhar reformayon sürecini karakterize eden önemli bir faktör de hammadde malzemesindeki H:C oranıdır. Bu oran ne kadar yüksek olursa, karbondioksit emisyonu o kadar düşük olur. Endüstriyel ölçekte metan prosesi buhar reformasyonu ile hidrojen üretiminin ısı verimliliği %70-85 civarındadır [7].

1.4.1.1 Metanol buhar reformasyonu

Çevre sorunlarının dünyanın en büyük endişelerinden biri olduğu bir zamanda, yeni ve temiz enerji kaynakları aramak ve geliştirmek zorunludur. Gelecek vaat eden çevre dostu bir teknoloji, yakıt hücreleri ile elektrik enerjisi üretimidir. Spesifik olarak, polimer elektrolit membran yakıt hücreleri (PEMFC), küçük ölçekli ve taşıma uygulamaları için uygun bir güç üretme cihazıdır. Düşük ya da hiç olmayan gaz emisyonları nedeniyle çok çekici olsalar da, yakıt hücreleri bir yakıt olarak hidrojene ihtiyaç duyar, bu da depolanması ve taşınması oldukça zordur. Hidrojen taşınımı için metalik hidritler kullanılabilir, ancak etkileyici bir depolama kapasitesi değeri henüz elde edilememiştir.

Alkollerin ve hidrokarbonların yeniden biçimlendirilmesi daha önce bahsedilen problemleri çözen bir hidrojen üretimine izin verir. Metan şu anda endüstriyel hidrojen üretiminde ana yakıt olmasına rağmen, bu reaksiyon için başka hidrojen taşıyıcıları da kullanılabilir. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında metanol, hidrojen

üretimi için çeşitli avantajlar sunar. Sadece bir karbon atomuna sahip olan metanol, tüm alkollerin en basitidir. Güvenlik açısından da çeşitli avantajlar sağlayan metanol H_2 üretiminde iyi bir H_2 taşıyıcı olarak kabul edilir [8].

Metanol, belirgin bir avantaj olarak sisteme verilirken su ile karışabilir. Örneğin, yakıta önceden bir karıştırma işlemi uygulanmasa bile, su ve metanolün karışmaya uygun olması yakıtın sisteme tek bir giriş akımı ile verilip sistemin basitleştirilmesine izin verir [9].

Metanolün güçlü bir C-C bağının olmaması düşük sıcaklıklarda (200–300^{o}C) reformasyonu kolaylaştırır. Bu sıcaklık aralığı, 500^{o}C'nin üzerinde reformasyon sıcaklığına sahip metan ve 400^{o}C civarında bir reformasyon sıcaklığına sahip etanol gibi diğer yaygın yakıtlarla karşılaştırıldığında çok düşüktür. Ayrıca, metanol yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilir ve depolanması ve taşınması kolaydır [10].

Metanol, biyolojik olarak parçalanma, atmosferik koşullarda sıvı olma ve yüksek hidrojen / karbon oranına sahip olma avantajına sahiptir.

Genel buhar reformu reaksiyonuna ek olarak Denklem 1.4, iki yan reaksiyonun gerçekleşeceği genel olarak kabul edilir: metanol ayrışması Denklem 1.5, ve su-gaz değişimi Denklem 1.6.

$$CH_3OH + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 3H_2 \quad \Delta H = 49{,}7\ \text{kj/mol} \quad \Delta G_{298} = -3{,}5\text{kj/mol} \qquad (1.4)$$

$$CH_3OH \Leftrightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H = 90{,}2\ \text{kj/mol} \qquad (1.5)$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41{,}2\text{kj/mol} \qquad (1.6)$$

Metanol buhar reformu reaksiyonunun amacı hidrojen üretimi olsa da, dikkate alınması gereken diğer ürünler de vardır. Reaksiyona girmemiş su ve metanolün yanı sıra, reaksiyon karışımı hidrojen, karbon dioksit ve az miktarda karbon monoksit içerir. Üretilen hidrojenin yakıt hücresi gibi uygulamaları olduğu için, karbon monoksit oluşumunun asgariye indirilmesi gerekmektedir [8].

Reformun bir yan ürünü olarak CO'nun oluşumu, metanol buhar reformasyon prosesinin önündeki engellerden biridir, çünkü 10 ppm'in üzerindeki CO konsantrasyonları düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinin anodik kısmının katalizör zehirlenmesine neden olur. Bu nedenle, metanol reform süreci için katalizör performansını artırmak bu engelin üstesinden gelme konusunda özellikle önemlidir.

Bu işlemde kullanılan katalizörün, yüksek katalitik aktivite, CO oluşumunun en aza indirilmesi, hidrojen oluşumuna yüksek seçicilik ve yüksek stabilite gibi özel özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Metanol buhar reformasyon katalizörleri iki gruba ayrılır. İlk grup bakır içeren katalizörlerdir. Bu katalizörler, metanol reform işleminde yüksek katalitik aktivite ve dönüşüm sergilerler. İkinci grup 8-10 periyodik tablo grubudur. İkinci grup katalizörlerin bakır katalizöre kıyasla en büyük avantajı termal kararlılıktır. Bununla birlikte, bu katalizörler düşük aktiviteye sahiptir ve bakır katalizörlerle karşılaştırıldığında daha fazla CO üretir. Aslında, bakır katalizörün düşük stabilitesinin üstesinden gelmek için 8-10 periyodik tablo katalizörlerinin kullanılması bakır ile birlikte çok uygun görünmektedir [11].

Bu, katalizörün reaksiyondaki önemini vurgulamaktadır. Bakır bazlı katalizörler, yüksek etkinlikleri ve seçicilikleri nedeniyle metanol buhar reformu reaksiyonu (MBR) için en yaygın kullanılanlardır. Cu bazlı katalizörler ile 8-10 gruptakilerle karşılaştırıldığında, katalizörün oldukça stabil ve benzer seçiciliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, katalitik aktivite ile ilgili olarak, diğer katalizörler bakır bazlı olanlardan daha az hidrojen üretme dezavantajına sahiptir [8].

Endüstriyel uygulamada CuO/ZnO katalizörlerinin kimyasal ve termal stabilitesini korumak için genellikle Al_2O_3 eklenir. Bununla birlikte, Al_2O_3'ün katalizör aktivitesi üzerindeki olumsuz etkisinden dolayı Al_2O_3 miktarı uygun olmalıdır. CuO/ZnO ve CuO/ZnO/Al_2O_3 katalizörlerinin yanı sıra, ZrO_2 ve CeO_2 gibi diğer maddeler de etkinlik performanslarını arttırmak için Cu bazlı katalizörlere eklenir [12].

Katalitik aktivitelerini arttırmak için literatürde birkaç yaklaşım bildirilmiştir. Bazı çalışmalar destekleyicilerin eklenmesine dayanmaktadır [13-15]. Bazıları ise hazırlama yönteminin etkisine odaklanır [8,16,17].

1.4.2 Kısmi oksidasyon yöntemi

Otomobil yakıt hücreleri ve diğer bazı ticari uygulamalar için hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve katalitik kısmi oksidasyonu hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Gazlaştırılmış hammadde, metan veya biyogaz olabilir, ancak esas olarak buhar reformasyon yöntemi için uygun olmayan daha fazla işlem gerektiren ve kullanımı zor olan ağır yağlar olabilir.

Kısmi oksidasyon yöntemi, ham maddenin 1300-1500°C aralığındaki sıcaklıklarda ve 3-8 MPa aralığındaki basınçlarda oksijen ve/veya buhar varlığında gazlaştırıldığı katalitik olmayan bir işlemdir.

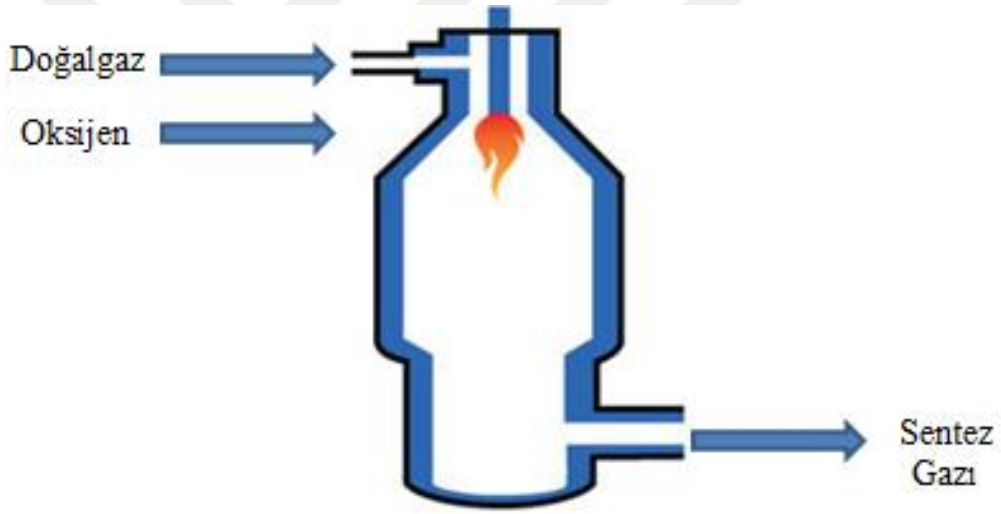
Buhar reformu ile karşılaştırıldığında daha fazla CO üretilir. Bu durum yöntemin en önemli dezavantajlarındandır. Bu nedenle işlem gerekirse ek işlemlerle CO'nun buharla H_2 ve CO_2'ye dönüştürülmesi ile tamamlanmaktadır.

$$CH_4 + O_2 \Leftrightarrow CO + H_2 \quad (1.7)$$

$$CH_4 + 2O_2 \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1.8)$$

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (1.9)$$

Kısmi Oksidasyon için geçerli reaksiyonlar denklem (1.7), (1.8), ve (1.9) olduğu gibidir.



Şekil 1.3: Hidrojen üretimi için doğalgazın kısmi oksidasyonu için örnek akış şeması.

Kısmi oksidasyon yoluyla oluşan gazlı karışım CO, CO_2, H_2O, H_2, CH_4, hidrojen sülfür (H_2S) ve karbon oksisülfür içerir. Endotermik işlemler için yeterli ısı sağlamak için gazın bir kısmı yakılır. Reaksiyonlar sonucu yan ürünlerin ayrışmasıyla oluşabilecek kurum istenmeyen bir durumdur. Miktarı, ilk ham yakıt malzemesindeki H:C oranına bağlıdır. Bu nedenle, buhar reformasyonunda olduğu gibi, daha yüksek bir H:C oranı içeren hammaddelere, örneğin doğal gazı hammadde olarak kullanmaya geçiş olmuştur. Reaktörün çalışması buhar reformuna kıyasla daha ucuz olsa da, sonraki dönüşüm bu teknolojiyi daha pahalı hale getirir. İşlem bir katalizör kullanımını gerektirmediğinden, sülfür elementlerin doğal gazdan çıkarılması

gerekmez, ancak bu da katalizör kullanılması durumlarında katalizörün verimliliğini azaltır.

Kısmi oksidasyon sistemine 700–1000°C çalışma sıcaklığını düşürmek için katalizörler eklenebilir. Bununla birlikte, reaksiyonların ekzotermik doğası nedeniyle kok ve sıcak nokta oluşumu nedeniyle sıcaklık kontrolü zor olmaktadır.

Doğal gaz dönüşümü için katalizörler tipik olarak Ni veya Rh'ye dayanır. Bununla birlikte, nikelin güçlü bir kok oluşumuna eğilimi vardır ve Rh' nin maliyeti önemli ölçüde artmıştır. Yüksek çalışma sıcaklıkları (>800°C) ve güvenlik endişeleri, pratik ve kompakt taşınabilir cihazlar için termal yönetim nedeniyle kullanımını zorlaştırabilir. Yakıt olarak metan kullanan kısmi oksidasyon reaktörlerinin termal verimliliği % 60-75 aralığındadır [7].

1.4.3 Metanolün ayrıştırılması

Hidrojen mevcut altyapı, depolama teknolojisi ve güvenlik endişeleri nedeniyle mobil uygulamalar için yeterli miktarda depolanamaz. İsteğe göre hidrojen üretmek için sıvı hidrokarbonların buhar reformasyonları, yakıt hücresine gerekli hidrojeni sağlamak için çekici bir araç olarak görülmektedir. Metanol reform için en kolay hidrokarbondur.

Metanol reformunun diğer potansiyel yakıtlara göre birkaç avantajı vardır: benzin veya dizel yakıtın aksine, sıvı metanol biyokütleden kolayca üretilebilir, mevcut altyapıya kolayca uyarlanabilir, kolayca taşınabilir ve depolanabilir ve son olarak yüksek hidrojen yoğunluğu sahiptir. Metanolden H_2 üretmenin en temel yolu saf metanolün ayrıştırılmasıdır.

Bozunma reaksiyonu, 90,7 kJ/mol reaksiyon ısısı ile endotermiktir. Bu nedenle, reaksiyonu sürdürmek için ısı sağlanmalıdır [18].

$$CH_3OH \Leftrightarrow 2H_2 + CO \quad \Delta H^0_{298} = 90{,}7 \text{ kj/mol} \tag{1.10}$$

Metil alkolün çinko oksit ile katalitik olarak 300°C'de ayrıştığı bilinmektedir. Aynı reaksiyon termal olarak 650°C ve 750°C arasında da ölçülebilir bir hızda gerçekleşir [19].

Üretilen yüksek karbon monoksit sağlığa zararlı olmasının yanı sıra, atmosferik bir kirletici ve yakıt hücresi için bir zehirdir. Yöntemin en bariz dezvantajı oluşan

karbonmonoksit içeriğinin fazlalığıdır. Bu nedenle, elde edilen ürünü yakıt hücresine vermeden önce korbonmonoksiti sistemden çıkarmak için bazı işlemleri yapılmalıdır. Bu yöntemler arasında sisteme buhar ilave edilerek su gaz değişimini sağlamak yer almaktadır. Böylece ürün içersindeki korbonmonoksidi buharla reaksiyona sokarak H_2'ye ve CO_2'ye dönüşmesi sağlanmaya çalışılır [18].

1.4.4 Kömürün gazlaştırılması

Dünya çapındaki kömür rezervleri ve ticari olarak mevcut olan teknolojiler, kömürden hidrojen üretmek için gazlaştırma yöntemini pratik bir seçenek haline getirmektedir. Mevcut yöntemlerle (yani elektroliz) karşılaştırıldığında, gazlaştırma kömürü hidrojene dönüştürmek için daha uygundur.

Kömür gazlaştırma işlemi sırasında kömür, yüksek sıcaklık ve yüksek basınç reaktöründe buhar ve oksijen ile kısmen oksitlenir. Ürünler çoğunlukla CO ve H_2'dir. Hidrojen verimini arttırmak için, sentez gazı su-gaz değişimi reaksiyonuna girer.

Saf sülfürü geri kazanmak için (veya sülfürik asit yapmak için), gaz geleneksel yollarla temizlenebilir. Eğer bir gaz türbininde sentez gazının bir kısmı kullanılırsa, elektrik üretilebilir. Kömür gazlaştırmayla ilgili en büyük endişe, kömürün yüksek karbon içeriği nedeniyle CO_2 emisyonlarının diğer hammadde seçeneklerine göre daha yüksek olmasıdır.

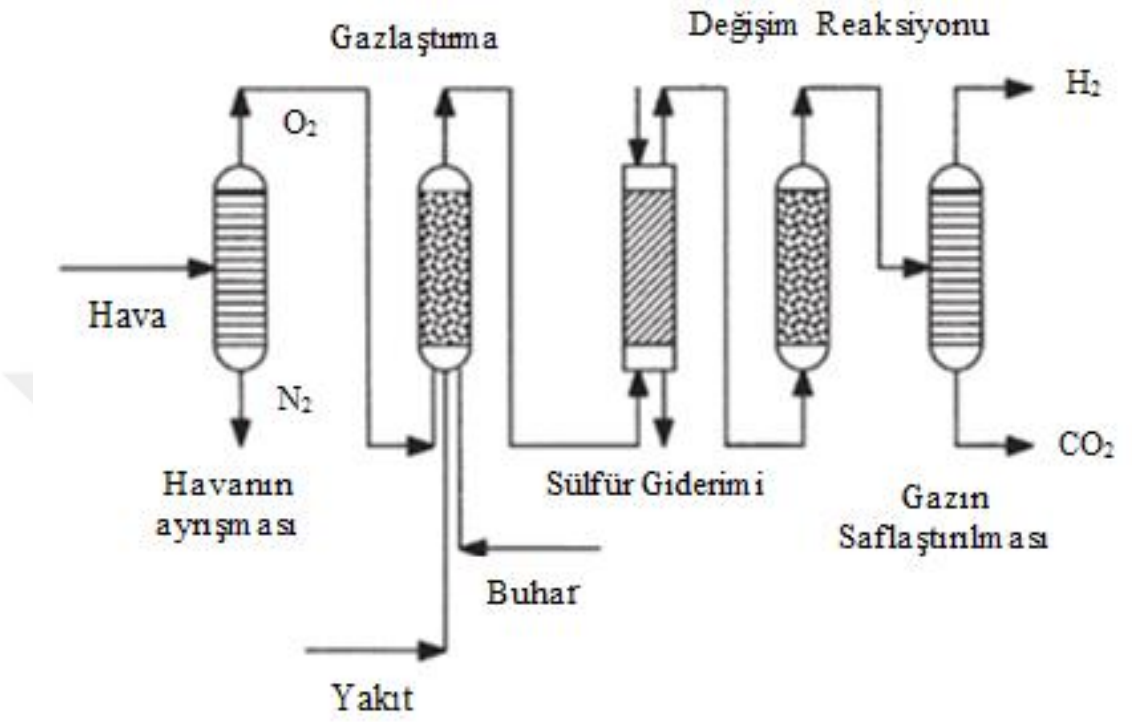
Bu sorunu çözmek için, karbon yakalama ve depolama teknolojileri geliştirilmektedir.

Günümüzde, kömür gazlaştırma tesislerinde hidrojen üretme maliyeti, doğal gazdan üretilenden biraz daha yüksektir.

Ekonomi açısından, kömürden hidrojen elde edilmesi diğer fosil yakıtlardan farklıdır: birim hammadde maliyetleri düşükken, birim sermaye maliyetleri kömür gazlaştırma tesisleri için daha yüksektir.

Buhar reformu, naftadan daha ağır hidrokarbonları hidrojene dönüştürmek için geçerli değildir, bu nedenle daha ağır hammaddelerin kısmi oksidasyonu hidrojen üretmek için kullanılır. Petrokimyasal işlemlerden ağır kalıntılar, hidrojen ve karbon monoksit bakımından zengin gazların üretimi için tercih edilen hammaddelerdir. Prensip olarak hidrojen, çevresel nedenlerden dolayı yakıt olarak kabul edilmeyen

yüksek kükürtlü ve/veya yüksek ağır metal içerikli yağ fraksiyonları dahil olmak üzere tüm hidrokarbonlardan kısmi oksidasyon işlemleriyle üretilebilir. Bununla birlikte, üretim yalnızca ağır maddeler kullanılırsa ekonomik olarak uygulanabilir. İşlemin basitleştirilmiş bir akış şeması, Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.4: Hidrojen üretimi için ağır yağların kısmi oksidasyon sürecinin örnek akış şeması.

Proses temelde seçilen hammaddeye ve prosese bağlı olarak katalizörlü veya katalizörsüz orta basınçta ilerler. Yaklaşık 600^{o}C'de meydana gelen katalitik kısmi oksidasyon, metandan naftaya kadar değişen hammadde kullanır. Katalitik olmayan kısmi oksidasyon, 1150-1315^{o}C'de çalışır ve metan, ağır yağdan kömüre kadar değişen hidrokarbonlar kullanabilir.

$$C_nH_m + n/2O_2 \Leftrightarrow nCO + m/2\ H_2 + ısı \quad (1.11)$$

$$C_nH_m + nH_2O + ısı \Leftrightarrow nCO + (n+m/2)\ H_2 \quad (1.12)$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 + ısı \quad (1.13)$$

Hidrokarbon-oksijen reaksiyonu ekzotermiktir, endotermik hidrokarbon-buhar reaksiyonu için gereken ek enerji, buhar reformuna benzer şekilde, ilave yakıt yakılarak sağlanır.

Reaksiyonlar esas olarak alevli bir reaktörde meydana gelir. Kalma süresi genellikle 1250-1500^{o}C sıcaklıkta <5 s'dir. Basınç, sonraki işlemlere uyum sağlamak için genellikle 3-12 MPa'ya ayarlanır. Yer değiştirme reaksiyonu, katalizör olmadan 1200°C'den yüksek sıcaklıklarda oksidasyon-gazlaştırma reaksiyonları ile birlikte meydana gelir.

1.4.5 Suyun termokimyasal parçalanması

Hidrojen, nükleer reaktörler kullanılarak 500^{o}C veya daha yüksek sıcaklıklarda çalışan termokimyasal su parçalanma çevrimleriyle üretilebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda yüksek reaksiyon hızları ve daha yüksek verimler elde edilebilir. Bu termokimyasal çevrimler, yüksek sıcaklıklara dayanabilen özel inert malzemeler kullanılarak üretilmiş özel reaktörlere ihtiyaç duyar. termokimyasal çevrimler, hidrojen üretmek için potansiyel yöntemler olarak değerlendirilecek umut verici sonuçlar göstermektedir.

1.4.6 Yüksek sıcaklık elektrolizi

Her ne kadar elektrikten hidrojene dönüşüm verimliliği basınç altında % 80'e kadar ulaşabilse de, bu yöntemin genel etkinliği çok daha düşüktür çünkü nükleer santralin verimi ile sınırlıdır. Yüksek çıkış sıcaklıklarında çalışan reaktörler geliştirmek, düşük verimlilik problemini çözmenin olası bir yoludur.

1.4.7 Elektroliz

Suyun doğru akım kullanılarak hidrojen ve oksijene ayrılması elektroliz olarak tanımlanmaktadır. Doğru akım güç kaynağı elektrotlara bağlandığında akım elektrolit içeriside, pozitif elektrottan negatif elektroda doğru akacaktır. Bununla birlikte de, elektrolit içindeki su, katottan çıkan hidrojen ve anottan çıkan oksijene ayrışacaktır. Karbon ve sülfür kirlilikleri olmadan temiz hidrojen sağlanması bu yöntemin avantajlarından biridir. Bununla birlikte, elektrolizin fosil yakıt kaynaklarından daha yüksek maliyet ve enerji ihtiyacı gibi bazı dezavantajları vardır. Yine de, kompakt olmaları ve küçük ölçekli uygulamalarından dolayı, elektroliz hala yerel olarak hidrojen üretmenin uygun maliyetli bir yolu olarak görülmektedir.

1.4.7.1 Güneş pili

Bu, en pahalı hidrojen üretim yöntemlerinden biridir. Mevcut teknoloji ile beraber, fotovoltaik elektrolizden kaynaklanan hidrojen maliyeti, fosil yakıt kaynaklarından yaklaşık 25 kat daha yüksektir.

1.4.7.2 Rüzgar

Rüzgar türbinlerinin elektroliz için ürettiği elektriği kullanan bu seçenek, özellikle dağınık sistemler için kirlilik içermeyen hidrojen üretimi için yenilenebilir kaynaklar arasındaki en yüksek potansiyeli göstermektedir. Bu sürecin zorluklarından biri rüzgar türbinlerinin ve elektrolizörlerin maliyetidir. Türbin elektroliz depolama sisteminin optimizasyonu, hidrojen üretmek için rüzgar enerjisi kullanmak için başka bir zorluktur. Rüzgar türbinleri kullanarak hidrojen üretmenin maliyeti fosil yakıt alternatiflerinin neredeyse 6-10 katıdır.

1.4.8 Biyokütlenin gazlaştırılması

Odun işleme, ormancılık ve tarımsal kalıntılar, belediye ve hayvan atıkları, hidrojen üretmek için biyokütle kaynakları olarak kullanılabilir. Şu anda biyokütle gazlaştırma işlemi, rekabetçi bir fiyatla büyük ölçekte hidrojen üretememektedir. Bununla birlikte, bu yöntemle evsel ve tarımsal atıklardan elde edilen enerji temiz bir şekilde geri kazanılabilir. Biyokütle oksitlendiğinde salınan CO_2 atmosferden absorbe edilebildiğinden ve biyokütle yetiştirme işleminde fotosentezle sabitlenebildiğinden, bu seçeneğin fosil yakıtlara karşı net CO_2 emisyonlarını azaltma potansiyeli vardır. Bu yöntemle ilgili önemli bir endişe, enerji bitkileri olarak önemli miktarlarda biyokütlenin artması sonucunda doğal kaynak ve arazi gereksinimi problemleri olasılığıdır [6].

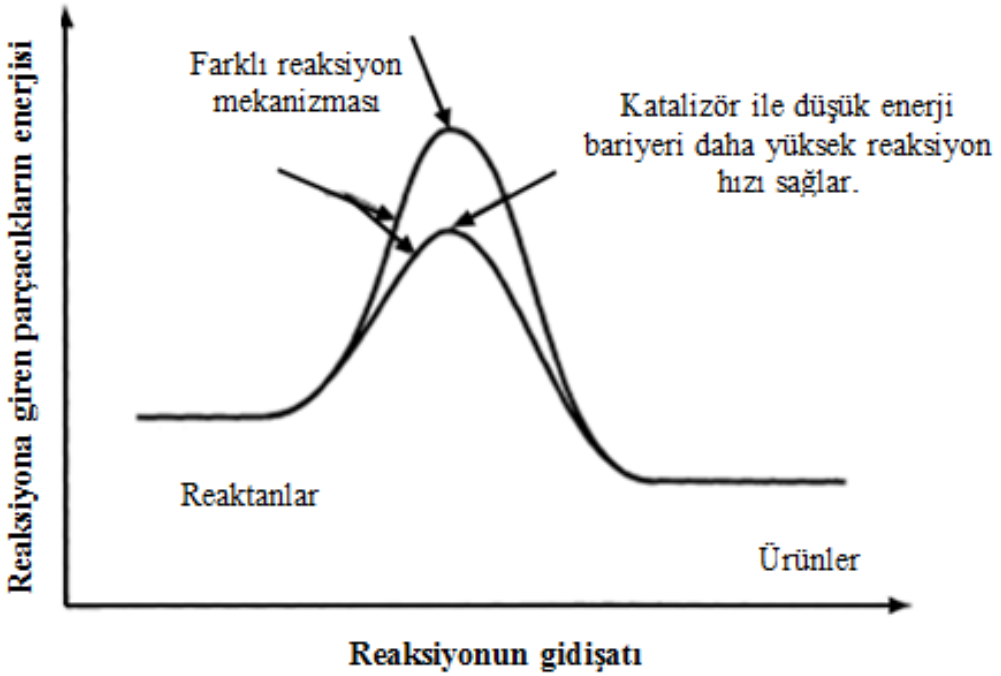
2. KATALİZÖR

Katalizörler, herhangi bir reaksiyonda reaktan ya da ürün olarak davranmayan, reaksiyon hız sabitini ve reaksiyon hızını etkileyen malzemeler olarak tanımlanabilir. Katalizör kullanımının amacı reaksiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli olan aktivasyon enerji bariyerini düşürerek reaksiyonun hızını yükseltmektir. Enerji bariyerindeki bu düşüş Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Katalizörler için iki geniş katalizör sınıfı vardır. Bunlar biyokimyasal sistemlerle ortam sıcaklığına yakın çalışanlar ve insan yapımı olup yüksek sıcaklıkta çalışan katalizörlerdir.

Enzimler olarak adlandırılan biyokimyasal katalizörler, biyokimyasal dünyanın ve canlıların yapısında bulunurlar. Buna ek olarak, insan vücudunda yüzlerce farklı enzim ve diğer katalizörler sürekli olarak iş başındadır böylelikle bizi hayatta tutarlar.

İnsan yapımı katalizörler, çoğunlukla katı maddelerdir. Genellikle malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozunmasını veya sentezini amaçlamaktadır. Bu reaksiyonlar, metanol, sülfürik asit, amonyak ve çeşitli petrokimyasallar, polimerler, boyalar ve plastikler gibi birçok endüstriyel işlemde önemli bir rol oynar.

Katalizörler homojen, heterojen olarak da sınıflandırılabilirler. Reaksiyonda reaktanlar ile katalizör aynı fazda bulunuyorsa, bu tip katalizörlere homojen katalizörler denir. Heterojen katalizörler ise genelde katı ya da katı karışımdır. Reaktanlar ve ürünler sıvı ya da gaz fazındadır. Heterojen katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde ya da bu ara yüzeye çok yakın noktalarda gerçekleşir [20].

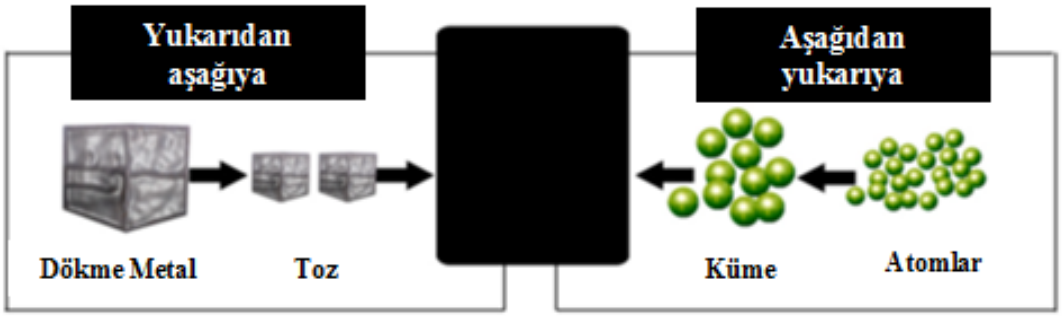


Şekil 2.1: Genel olarak herhangi biri katalizörün etkisinin örnek gösterimi.

2.1 Toz/Partikül Üretimi

Nanopartiküllerin üretilmesinde kullanılan yöntemler iki temel yaklaşımda toplanmaktadır. Bu yaklaşımlar yukarıdan aşağıya (Top-Down) ve aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) olarak tanımlanabilir. Top-Down yaklaşımında belli bir hacme sahip malzeme ile işleme başlanır ve malzeme küçük parçalara ayrılır. Diğer yaklaşım olan Bottom-Up yaklaşımında ise malzeme, atomların ve molekülerin kimyasal reaksiyonlarla boyutça büyütülmesi sonucu sentezlenerek elde edilir. İlgili işlemin seçimi, kimyasal bileşime ve nanopartiküller için istenen özelliklere bağlıdır [21].

2.1.1 Nanopartikül üretimindeki temel yaklaşımlar



Şekil 2.2: Top-Down ve Bottom-Up şematik yaklaşımları [22].

2.1.1.1 Yukarıdan aşağıya (Top-Down) yaklaşımı

Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi nano yapılı malzemelerin işlenmesi için Top-Down yaklaşımı, dökme bir katı ile başlamayı ve yapısal ayrışma yoluyla bir nano yapı elde etmeyi içerir. Top-Down yöntemler, makroskobik düzeydeki hacimsel parçacıkları nano ölçeğe indirgeyen yöntemlerdir. Bu yol, çok küçük boyutlarda ve tek tip parçacıklar hazırlamak için uygun değildir. Nanoparçacık üretmek için geleneksel mekanik-fiziksel kırma yöntemleri, çeşitli frezeleme tekniklerini, farklı çözücü sistemlerle ilişkili olan ultrasonik işlem ve ıslak bilyalı öğütme tekniklerini içerir [22-24].

2.1.1.2 Aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) yaklaşımı

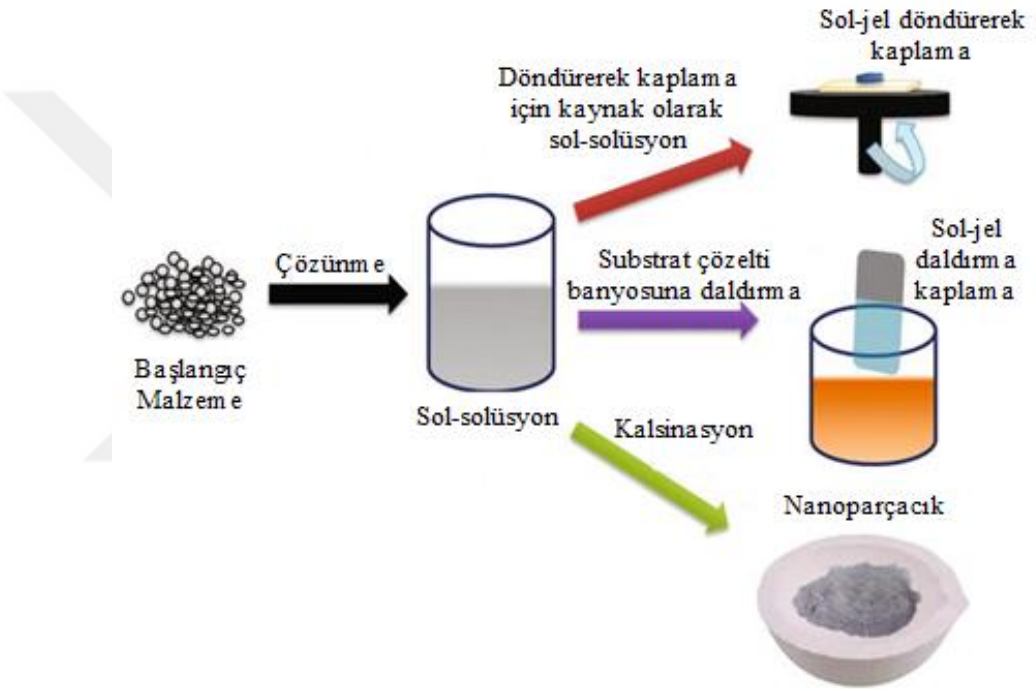
Yine Şekil 2.2'de de gösterildiği gibi Bottom-Up yaklaşımına dahil yöntemler atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşımda atomun ya da molekülün çekirdeğinden başlayarak kimyasal reaksiyonlarla istenilen boyuta gelindiğinde işlemi durdurmak mümkündür. Bottom-Up yaklaşımıyla farklı şekil ve yapılarda tek tip parçacıklar elde etmek mümkündür. Bu yaklaşımı temel alan yöntemlerde başlıca sorun ise partikül büyümesini kontrol etmek ve olası topaklanmaları engellemektir. Aşağıdan yukarıya dönük yöntemler, moleküler veya atomik yapının fizikokimyasal prensiplerine dayanır. Bu yaklaşım, atomlardan veya moleküllerden seçilmiş, daha iyi kontrol edilen, boyutları, şekilleri ve dağılımları daha düzgün yapılar elde etmede kullanılır. Bottom-Up yaklaşımı ile çalışan yöntemlere; sol-jel, çökelme reaksiyonları, kimyasal buhar yoğunlaştırma, plazma sentezi, kimyasal buhar biriktirme ve sprey piroliz örnek olarak verilebilir [24-26].

2.2 Partiküllerinin Üretim Yöntemleri

2.2.1 Sol-jel yöntemi

Sol-jel sentezleri gözenekli nanomalzemelerin, seramik nanoyapılı polimerlerin ve ayrıca oksit nanoparçacıklarının üretilmesi için yaş-kimyasal işlemlerdir. Sentez nispeten ılıman koşullar altında ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Sol terimi, 1-100 nm büyüklüğündeki katı parçacıkların su veya organik çözücüler içinde ince bir

şekilde dağılımlarını belirtir. Sol-gel dönüşümü, çözücü içindeki nanoparçacıkların üç boyutlu çapraz bağlanmasını içerir. Havadaki kontrollü ısıl işlem jelleri metal/seramik oksit malzemesine dönüştürür. Sol-gel işleminin dezavantajı, kontrol edilmesi zor olan sentez ve kurutma adımlarında yatar, bu da işlemin ölçeklendirilmesini zorlaştırır. Ayrıca, organik kirletici maddeler jelde kalabilir. Kurutma ve termal işlem bu üretim sürecini gaz fazı sentezinden daha karmaşık hale getirir. Nano malzemelerin ıslak kimyasal sentezinin dezavantajı, istenen kristal yapıların kontrollü sentezlenememesi ve ürünün termal stabilitesinin düşük olmasıdır [24].



Şekil 2.3: Sol-gel işleminin farklı reaksiyon ve işlem aşamaları.

Bu işlem aşağıdaki adımları içerir:

a) Stabil bir sol oluşumu.

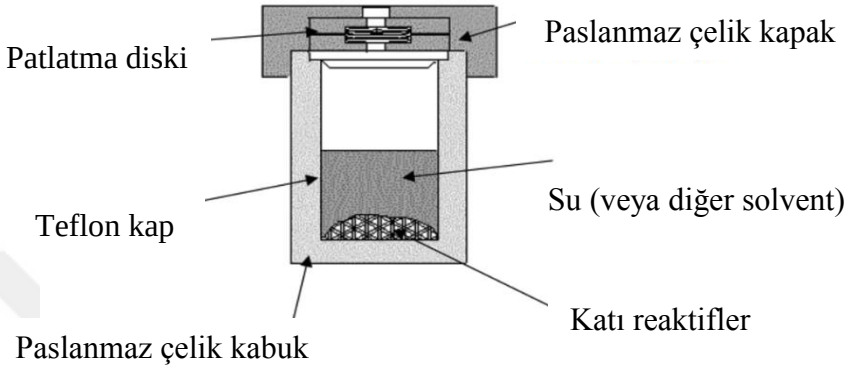
b) Solun jelasyonu; genellikle metal alkoksitlerin yoğunlaşmasıyla, aynı zamanda öncüllerin oksidasyonu ile de olur. Bu aşama için bazı temel kontrol faktörleri şunlardır: çözücüler, su içeriği, pH, yaşlanma koşulları ve reaktanların derişimi vb.

c) Jelin kurutulması; Çözücünün uzaklaştırılma hızı, jelin yapısını korumak ve parçacıkların topaklanmasını asgariye indirmek için çok önemli bir adımdır.

d) Isıl işlem adımı; kalsinasyon işlemi [27].

2.2.2 Hidrotermal yöntem

Şekil 2.4'te şematik gösterimi verildiği üzere Hidrotermal yöntem, çözücü içeren sulu sistemlerden, geleneksel yöntemlerle çözündürülmesi ve kristalizasyonu mümkün olmayan malzemelerin, yüksek sıcaklık ve basınç altında üretilmesine olanak sağlayan yöntemdir [28].



Şekil 2.4: Hidrotermal ünitenin şematik gösterimi.

Hidrotermal deneyler için başlangıç malzemelerinin gereksinimleri aşağıdaki gibi olmalıdır.

(i) doğru bilinen bir kompozisyon olmalı,

(ii) mümkün olduğunca homojenliğe sahip olmalı,

(iii) mümkün olduğunca saf olmalıdır.

Toz partikül hazırlamada hidrotermal ve diğer teknolojiler arasındaki tozların ve işlem süreçlerinin başlıca farkları aşağıda sıralanmıştır.

1) Tozlar doğrudan çözeltiden oluşur.

2) Tozlar susuz, kristalimsi veya şekilsizdir.

3) Partikül büyüklüğünü hidrotermal sıcaklık ile kontrol edebilir.

4) Parçacık şekli, başlangıç malzemesi ile kontrol edebilir.

5) Kimyasal yapı, bileşim, stokiyometri vb. kontrol edebilir.

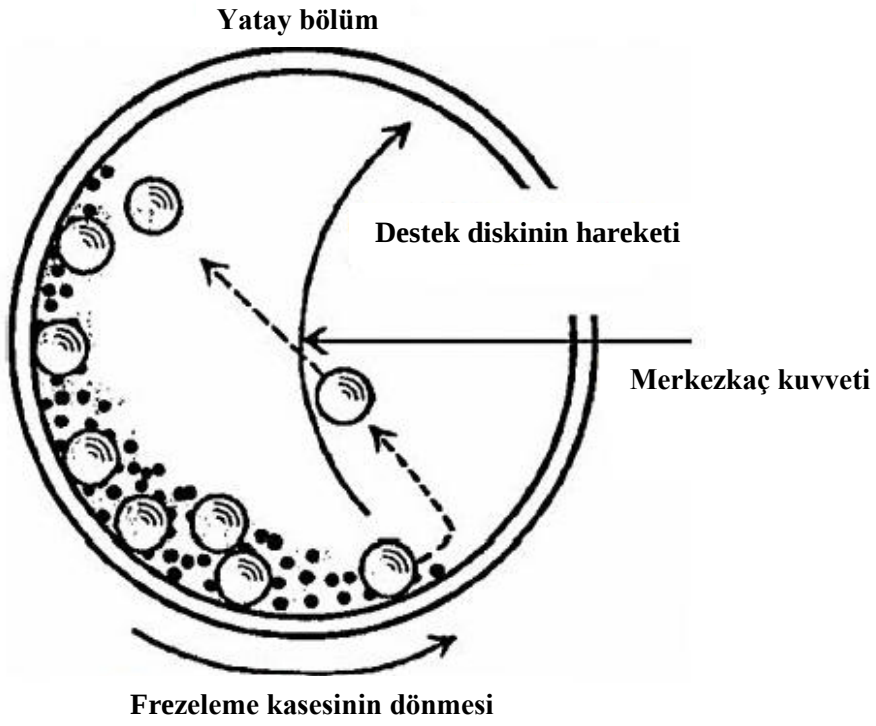
6) Tozlar sinterlemede oldukça reaktifdir.

7) Çoğu durumda tozların kalsinasyona ihtiyacı yoktur.

8) Pek çok durumda, tozların öğütme işlemine ihtiyacı yoktur [29].

2.2.3 Mekanik aşındırma

Mekanik üretim yaklaşımı, mikropartikülleri ezmek için frezeleme kullanır. Bu yaklaşım metalik ve seramik nanomalzemelerin üretilmesinde uygulanır. Metalik nanoparçacıklar, örneğin geleneksel kaynaklı malzemeler (metal oksitler gibi) yüksek enerjili bilyalı değirmenler kullanılarak öğütülür. Bu değirmenler, wolfram karbür veya çelikten oluşan öğütme ortamı ile donatılmıştır. Daha uzun işlem ve taşlama ortamı potansiyel olarak partikülleri kirleterek aşındırabilir. Kemo-fiziksel üretim süreçleriyle karşılaştırıldığında, parçacıkları parçalamak için öğütücülerin kullanılması, nispeten geniş parçacık büyüklüğü aralıklarına sahip ürün tozları verir. Bu yöntem parçacık şeklinin tam kontrolüne izin vermez [24].



Şekil 2.5: Mekanik aşındırma işleminin şematik gösterimi [30].

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemi sırasında, toz parçacıkları yüksek enerjili darbeye maruz kalır. Mikro yapısal olarak, mekanik alaşımlama işlemi dört aşamaya ayrılabilir:

(a) Bilyalı öğütmenin ilk aşamasında, toz partikülleri, bilyelerin çarpışması nedeniyle sıkıştırma kuvvetleri tarafından düzleştirilir. Mikro dövüm işlemi, ayrı ayrı partiküllerin şekillerinde değişikliklere veya partikül kümelerine yol açar.

(b) Mekanik alaşımlama işleminin ara aşamasında, ilk aşamadakilere kıyasla önemli değişiklikler meydana gelir. Kırılma ve soğuk kaynaklama bu aşamada baskın frezeleme prosesleridir. Bir miktar çözünme meydana gelebilse de, alaşımlı tozun kimyasal bileşimi hala homojen değildir.

(c) Mekanik alaşımlama işleminin son aşamasında, önemli ölçüde arıtma ve partikül boyutunda azalma belirgindir. Parçacığın mikro yapısı mikroskobik ölçekte başlangıç ve ara aşamadakilerden daha homojen görünmektedir.

(d) Mekanik alaşımlama işleminin tamamlanma aşamasında, toz parçacıkları son derece deforme olmuş yarı kararlı bir yapıya sahiptir. Bu aşamada, tabakalar artık optik mikroskopi ile ayrılamaz. Böylece başlangıç bileşenlerine benzer bileşime sahip gerçek alaşım oluşur [30].

2.2.4 Kimyasal buhar yoğuşturma yöntemi (CVC)

CVC işlemi çok ilgi çekici bir yöntemdir. Çünkü 30 nm'nin altında ki tane büyüklüğünün yanı sıra yüksek saflıkta ve topaklanma özelliği olmayan nanoyapılı tozlar üretebilir. CVC işlemi, hemen hemen tüm malzemelere uygulanabilir bir avantaja sahiptir, çünkü çok çeşitli metal-organik öncüleri mevcuttur. Bu öncüller ticari olarak temin edilebilir. CVC tozlarının son ürün özellikleri, taşıyıcı gaz, reaksiyon atmosferi ve reaksiyon sıcaklığı gibi hazırlama parametrelerinden yoğun bir şekilde etkilenir [31,32].

Nanopartiküllerin partikül büyüklüğünü, mikro yapısını ve manyetik özelliklerini etkileyen üretim parametreleri, belirli bir alanda uygulama için uygun şekilde belirlenmelidir [33].

2.2.5 Çöktürme yöntemi

Nanomalzemeler için, metal iyon içeren bir çözeltiden katıların çökeltilmesi en sık kullanılan üretim işlemlerinden biridir. Bu yaklaşımla metal oksitler veya metalik nanopartiküller üretilebilir. İşlem, solventlerdeki tuzların reaksiyonuna dayanır. İstenen partikül çökeltmesini sağlamak için bir çökeltme maddesi eklenir, çökelti süzülür ve termal olarak işlemden geçirilir. Katalizörlerin çökeltme yollarıyla hazırlanmasına bilimsel bir yaklaşım Marcilly tarafından tanıtılmıştır. Çökeltinin homojen bir sıvı fazdan oluşumu, fiziksel dönüşümlerin (sıcaklık veya çözücünün

değişmesi, çözücü buharlaşmasının) bir sonucu olarak meydana gelebilir, ancak çoğunlukla kimyasal işlemlerle (bazların veya asitlerin eklenmesi, kompleks oluşturucu maddelerin kullanımı) belirlenir. Neredeyse tüm durumlarda, sıvı bir ortamda yeni bir katı fazın oluşması, aynı anda veya sırayla meydana gelen iki temel işlemden kaynaklanır:

(1) çekirdeklenme, yani çökelme koşulları altında kararlı olan, yeni fazın en küçük temel parçacıklarının oluşumu;

(2) parçacıkların büyümesi veya topaklaşması [24,34].

2.2.6 Polyol yöntemi

Polyol yöntemi, yüksek kaynama noktasına sahip diol veya poliollerin hem çözücü hem de metalik öncüler için indirgeyici ajan olarak kullanıldığı, özellikle ısıl işlem uygulanmayan kristalli nano parçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu metodoloji, özellikle manyetik malzemeler için metalik ve bimetalik nanopartiküller hazırlamak için kullanılmıştır. Poliol işleminin, özellikle ısıl işlem uygulanmayan kristalli materyaller verdiğinden, dolayısıyla enerji tüketimini sınırlamasının yanı sıra, partikül büyüklüğü, şekli ve boyut dağılımının iyi kontrol edilmesine izin verdiği için özellikle uygun olduğu bulunmuştur [35,36].

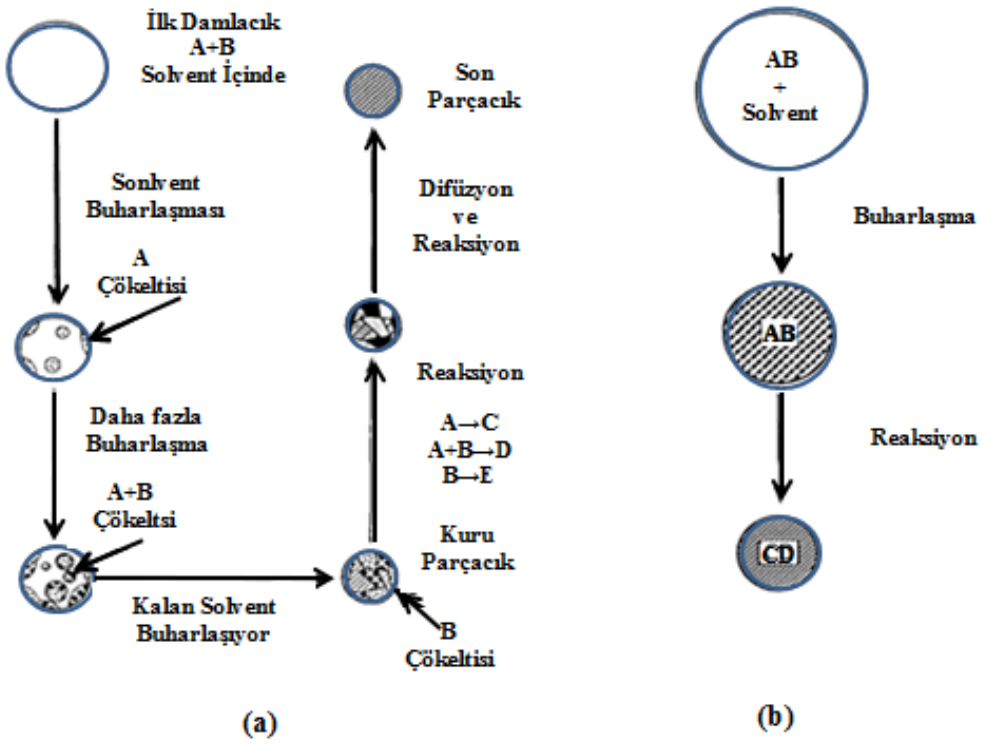
Açıkçası ilginç indirgeme kabiliyetinin yanı sıra, polyol ortamı başka avantajlar da sunar: (i) yüksek kaynama noktası, nispeten kristalize malzemelerin elde edilmesini sağlayarak, nispeten yüksek sıcaklıklarda sentezlere izin verir, (ii) indirgeyici ortam, hazırlanan metal parçacıklarını ortam içinde kaldıkları sürece oksidasyondan korur, (iii) kontrol edilen yapılar ve morfolojilerler [36].

2.2.7 Sprey piroliz (SP) üretim yöntemi

Püskürtme pirolizi, metaller, metal oksitler, oksit olmayan seramikler, süper iletken malzemeler, fullerenler ve nanofaz malzemeleri de dahil olmak üzere, toz formunda çok çeşitli malzemeleri oluşturmak ya da işlemek için yaygın olarak kullanılan bir aerosol işlemidir. İşlem, bir prekürsör çözeltisinin, ısıtılmış bir bölgeye ya da bir reaksiyon fırınına, bir taşıyıcı gaz ile damlacıklara atomize edilmesini içerir, ısıtılmış bir bölgede yada fırının içinde çözücü buharlaşır ve ürün materyalini oluşturan partikül reaksiyonları meydana gelir. Sprey pirolizi, mikron altı metal ve metal oksit

tozlarını hazırlamak için iyi bir yöntem olduğunu kanıtlamıştır. Sprey pirolizi, geleneksel malzeme işleme tekniklerine göre çeşitli avantajlar sunar. Ana avantaj, ürün tozunun yüksek saflığıdır. Sprey pirolizinde ürün saflığı sadece öncül çözelti saflığına bağlıdır. Aynı zamanda, püskürtme piroliziyle üretilen parçacıklar, diğer birçok teknik tarafından üretilenlere göre boyut ve bileşim bakımından daha muntazamdır. Bu teknik metal bileşimlerinin boyutlarının hassas kontrolünü sağlama avantajına sahiptir. Genel olarak, eğer atomizer daha yüksek bir çıkış hızı üretirse, damlacıklar ve dolayısıyla ürün partikülleri daha büyük ve daha üniform hale gelir [37-39].

Ek olarak, Şekil 2.6'da şematik gösterimi verildiği üzere çok bileşenli malzemeler sprey piroliziyle kolayca yapılır. Her damlacık, üründe istendiği gibi aynı stokiyometride öncüleri içerir. Bununla birlikte, sprey pirolizi için hala bazı zorluklar vardır. Belirli bir malzeme için tüm tepkenler uygun stokiyometrik oranda çözelti formunda bir arada bulunabilmelidir. Genellikle bu zor değildir ve öncü çözeltiler, asetatlar ve nitratlar gibi ucuz malzemelerden yapılabilir. Bununla birlikte, bazen çözünürlük problemleri vardır. Ayrıca, öncüllerin farklı çözünürlüklerinden dolayı çok bileşenli malzemeler için faz ayrımı meydana gelebilir [39].



Şekil 2.6: (a) Çok kaynaklı öncüllerin kullanıldığı sprey pirolizi sırasında faz ayrılması; **(b)** Sprey pirolizi için tek kaynaklı öncüler [37].

Püskürtme pirolizi (SP) yöntemi, son zamanlarda ultrsasonik atomizer kullanılarak kaynak çözeltinin ultrasonik titreşimlerle ayrıştırılmasına dayanan ve substratlar üzerinde nano boyutta homojen ve küresel parçacık dağılımı ile nitrat ve sülfit bazlı kalın/ince filmler üretebilen alternatif bir biriktirme yöntemi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Diğer oldukça pahalı ve daha karmaşık biriktirme teknikleri ile karşılaştırıldığında, bu yöntem kontrollü partikül büyüklüğüne sahip partiküllerin büyük veya küçük ölçekli üretimi için yararlı bir araçtır ve nano boyutlu metalik ve intermetalik bileşiklerin ve seramik malzemelerin tozlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. Geniş bir alana yüksek biriktirme oranı, basitlik ve laboratuvarlar için daha da önemlisi düşük ekipman maliyeti avantajına sahiptir. Yöntemin bir başka avantajı, çözelti konsantrasyonunu, taşıyıcı gaz akış hızını ve atomizasyon sıklığını değiştirerek partikül boyutunun kontrol edilmesidir [40,41].

Sprey pirolizi, bileşenlerin kimyasal bir bileşik oluşturmak üzere reaksiyona girdiği, ısıtılmış bir yüzey üzerine bir çözelti püskürtülerek ince bir filmin biriktirildiği bir işlemdir. Kimyasal reaktifler, istenen bileşikten başka ürünlerin biriktirme sıcaklığında uçucu olacak şekilde seçilmektedir [42].

Sprey pirolizi dört ana aşamadan oluşur:

(1) bir öncül çözeltiden damlaların oluşumu,

(2) buharlaşmaya bağlı damla büyüklüğünde küçülme,

(3) öncül maddenin oksitlere dönüşümü ve

(4) katı parçacık oluşumu.

Damlalar tipik olarak iki akışkan atomizasyonu (yüksek hızlı hava ile sıvı atomizasyonu) veya ultrasonik atomizasyon (hava olmadan) ile üretilir. İki akışkan atomizasyonu yüksek verim avantajına sahiptir. Ancak aynı zamanda geniş damla boyutu dağılımının (geniş parçacık boyutu dağılımı ile sonuçlanan) dezavantajına da sahiptir. Öte yandan, ultrasonik atomizasyon düşük verimin dezavantajına sahiptir. Ancak dar damla boyutu dağılımı (ve dolayısıyla dar parçacık boyutu dağılımı) avantajına sahiptir. Ayrıca, ultrasonik frekansı artırarak, damla boyutu azaltılabilir. Damlaların, piroliz koşulları altında boru şeklindeki bir reaktöre püskürtüldüğünde, mikro-reaktörler olarak görev yaptığı ve damla başına bir parçacık verdiğine inanılmaktadır [43].

3. MİKRO KANALLAR

Mikron aralıklarında (1–999 μm) herhangi bir boyutta olan kanallar mikro kanal olarak adlandırılır [44].

Mikrokanalın mikro / nanometre boyut özellikleri reaktiflerin difüzyon mesafesini azaltır ve kütle transfer verimliliğini artırır [45].

Mikro reaktörler, diğer reaktörlere kıyasla doğal olarak daha az hammadde israf eder ve benzeri görülmemiş reaksiyon kontrolü sağlar. Dar kanal boyutları sayesinde mikrosaniye gibi çok düşük karıştırma süreleri sağlarlar. Küçük boyutları ayrıca tipik olarak kesikli reaktörlerde oluşan sıcak noktaları önler, birçok organik reaksiyon için daha iyi seçicilik ve verim sunar. Hızlı karıştırma ve ısı transferi reaksiyonlarını minimum atıkla çalıştırma fırsatı sunar.

Endüstriyel kimyasal üretim için, mikro reaktörler çoğu zaman kesikli reaktörlere göre daha büyük içeride kalma verimi sağlar, yani birim hacim ve birim zaman başına daha fazla miktarda ürün sağlarlar. Makro ölçekli laboratuar ekipmanlarından farklı olarak, sıvı davranışına laminer akış hakimdir ve karıştırmayı etkileyen etken difüzyondur. Fiziksel olarak, mikro reaktörler genellikle kabaca bir iskambil destesi veya küçük bir yemek tabağı büyüklüğündeki düzlemsel nesnelerdir. Mikro reaktörler, tipik olarak reaktif ekleme, karıştırma, reaksiyon süresi, ayırma ve analiz gibi faktörleri kontrol edebilen cihazlardır.

Tipik olarak, yüksek verim ve seçicilik ile bir reaksiyonu yürütmek için, hem kütle hem de ısı taşınımı dikkatle kontrol edilmelidir. Kesikli reaktörlerde karıştırma, kullanılan karıştırıcı ile sağlanan akış alanlarındaki homojenliklerle sınırlıdır. Sıvı karıştırıcıya yaklaştıkça türbülans karışmayla sonuçlanır. Ancak kesikli reaktörlerde karıştırma yapılsa bile reaktörün bazı noktaları çok az bir karıştırma yapar veya hiç karışmaz. Ayrıca ölü bölgelerdeki homojen olmayan durumlar bazı durumlarda saatlerce sürebilir. Reaksiyon ortamındaki bu boş kısımlar konsantrasyon farklarına, zayıf ısı transferine, reaksiyonlarda sıcak noktalara ve sonuç olarak verimsiz kimyaya yol açar.

Verimlilik bir sorun değilse bile, reaksiyonları tamamlanmaya yönlendirmek için daha uzun reaksiyon süreleri kullanılabilir, bu da zamansal verimliliği azaltır. Öte yandan, sürekli akan mikro reaktörler, küçük boyutları nedeniyle hızlı ve homojen bir karışım sağlar. Mikro reaktörler mikrosaniyede tam bir karıştırma gerçekleştirebilirken, klasik reaktörler saniye veya daha uzun zaman ölçeğinde karışır. Mikro reaktörler bu hızlı karışımı çeşitli stratejiler kullanarak başarırlar. Bu hızlı karıştırma, tipik olarak 100 ve 4 m^2/m^3 olan yüzey/hacim oranlarına sahip laboratuvar beheri, kesikli ve diğer sürekli reaktörlere kıyasla 30,000 m^2/m^3 yüzey/hacim oranlarına ulaşması nedeniyle oluşur. Bir reaksiyonun ısıtılması ve soğutulması kontrolsüz bırakılırsa, çok yavaş reaksiyonlara veya patlamalara yol açabilir. Ayrıca, kinetik veya termodinamik yollardan iki potansiyel ürün sunan reaksiyonlar sıcaklığa çok duyarlıdır. Kesikli reaktörün geniş sıcaklık dağılımı istenmeyen yan reaksiyonun gerçekleşmesine izin verirken, mikro reaktördeki dar sıcaklık dağılımı hedef ürüne reaksiyonu kısıtlar. Mikro reaktörler, yüksek yüzey/hacim oranları nedeniyle ısının ve neredeyse sabit reaksiyon sıcaklıklarının etkili bir şekilde girilmesini veya uzaklaştırılmasını sağlar. Mikro reaktörlerde hızlı ısı transferi ve karıştırma nedeniyle, reaksiyonlar, tipik olarak hem verim hem de seçiciliğin artmasıyla birlikte, düşük yüzey/hacim oranına sahip olanlardakilerden önemli ölçüde daha hızlı gerçekleştirilebilir [46].

Mikro kanallara sahip olan reaktörler de mikro reaktör olarak tanımlanabilir. Mikrokanalların imalatı, mikroakışkan cihazların geliştirilmesi bağlamında önemli bir husustur. Yıllar boyunca farklı uygulama ve materyal türleri için bir dizi imalat tekniği geliştirilmiştir. Bu işlemler arasında mekanik kesim, litografi, kabartma-baskı, ıslak-kuru-elektrolitik aşındırma ve ultra hızlı femtosaniye lazer işleme gibi teknolojiler bulunur. Mikrokanal esaslı cihazların uygulamalarına bağlı olarak, farklı malzeme türleri tercih edilir. Mikrokanal bazlı cihazların sürekli artan talebi, mikrokanalların verimli ve etkili bir şekilde üretilmesi için başka hibrit tekniklerin geliştirilmesine de yol açmıştır. Temel olarak, mikrokanallar polimerik, cam, silikon ve metalik substratlar üzerinde oluşturulur. Polimerik ve cam substratların çoğu biyomedikal ve kimyasal cihazlarda kullanılırken, silikon bazlı substratlar ve metalik substratlar daha çok mühendislik ile ilgili uygulamalar için kullanılır [44].

Yukarıda tartışılan yöntemlerin bir özeti, uygulama türlerine, malzemelere, avantajlara ve dezavantajlara bağlı olarak Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Mikrokanal üretim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları özeti.

Üretim yöntemleri	Ana uygulama alanı	Malzemeler	Avantajlar/dezavantajlar
Mikro-mekanik kesim	Metalik mikro parçalar	Metaller için özel olarak uygundur	Çatlak üretimi, yüksek doğruluk ve iyi yüzey kalitesi, uçlarda çapak oluşumu.
Islak ve kuru aşındırma	Biyomekanik uygulamalar	Çoğunlukla metaller ve reaktif malzemeler	Paralel olmayan duvarlar, boyutların tam kontrolü mümkün değildir, seçici malzeme çıkarılması.
Litografi	DNA analizi, protein sentezi, kimyasal uygulamalar	Polimerler, silikon	En karmaşık topografiyi üretebilen, temiz oda tesisatı gerektiren, çok yüksek en boy oranlı mikrokanallar üretebilen yetenekli insan kaynağına ihtiyaç duyuyor.
Kabartma ve baskı	Biyomekanik uygulamalar, kimyasal uygulamalar	Polimerler, silikon	Genellikle bireysel ihtiyaçlar için daha yüksek sıcaklık derecesine, büyük teslim süresine ihtiyaç duyar.
Enjeksiyon kalıplama	Elektrokimya	Polimerler, silikon, metaller	Çok küçük boyutlara sahip imal edilmiş yapılar olabilir.

Çizelge 3.2 : Lazerleme yöntemiyle mikrokanal üretiminin avantaj ve dezavantajları özeti [44].

Üretim yöntemleri	Ana uygulama alanı	Malzemeler	Avantajlar/dezavantajlar
UV lazer mikrokanallı	Kimyasal uygulamalar, mekanik ve elektronik soğutma uygulamaları	Hemen hemen her türlü malzeme	Çapaklanan malzemenin çapakları minimum, çok düşük imalat süresi, yüksek başlangıç yatırımı, seri üretime uygundur.
IR lazer mikrokanallı	Kimyasal uygulamalar, mekanik ve elektronik soğutma uygulamaları, her türlü uygulama için uygundur.	PMMA, polyimides dahil olmak üzere hemen hemen her türlü malzeme	Çapaklar, düşük en boy oranı kanalları, mikrokanalların şeklinin muntazamlığı.

3.1 Elektrolitik Aşındırma

Aşındırma, mikro işlem için en yaygın kullanılan eksiltme tekniğidir. Aşındırma, bir yapı yüzeyinden materyalin kimyasal-fiziksel olarak uzaklaştırılmasıyla, çoğunlukla bir rezist veya bir oksit gibi bir koruyucu maske tabakasıyla tanımlanan bir modelde kalıp transferi olarak tarif edilebilir [44].



Şekil 3.1: Elektrolitik aşındırma işlemi yapılmış örnek bir plaka.

Diğer aşındırma yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir.

Kullanılan kimyasalların, temel kullanım ve depolama prosedürleri güvenlidir. Elektrolit içinde oluşan herhangi bir tortu biriktirilmiş metaldir ve basit filtrasyon ile çıkarılabilir. İşlem güvenilir bir şekilde tekrarlanabilir. Bir plağı belirli bir derinliğe kadar aşındırmak için geçen süre, aynı elektrolitte aynı boyuttaki plakalar için aynı voltajda her zaman aynıdır. Bu işlemin maliyeti asitle aşındırma işleminden çok daha düşüktür.

Eğer iki metal plaka paralel yerleştirilir fakat iletken bir çözeltide birbirine değmezse ve bunlar doğrudan doğru akıma bağlanırsa, akım pozitif ve negatif yüklü iyonlar vasıtasıyla bir plakadan diğerine akar. Basit olarak, pozitif iyonlar katoda ve negatif iyonları anoda akar [47].

Metal bir plakanın bir parçası maskelendiğinde, metalin aşınıp kazınabildiği tek bölüm, elektrolit ile temas halinde olan kısımdır.

Gerekli ekipmanlar:

Aşındırma tankı: Bu, plakanın kazınmasını sağlayacak kadar büyük olmalıdır, fakat büyük miktarda elektroliti doldurmak için fazla miktarda olmamalıdır. Plastik kaplar elektrik yapmadıkları için idealdir. Süt kartonları, plastik bardaklar ve plastik gıda

koruyucu kaplar kullanılabilir. Düz plakalar için kare ve dikdörtgen kaplar en kullanışlı olanlardır.

Güç kaynağı: Aşındırma tankına güç sağlanması için kullanılır. İstenen voltaja göre seçim yapılabilir.

Elektrolit Çözelti: Aşındırılması istenen materyale uygun elektrolit seçilir.

Elektrot: Aşındırılması istenen materyale uygun elektrot seçilir [47].

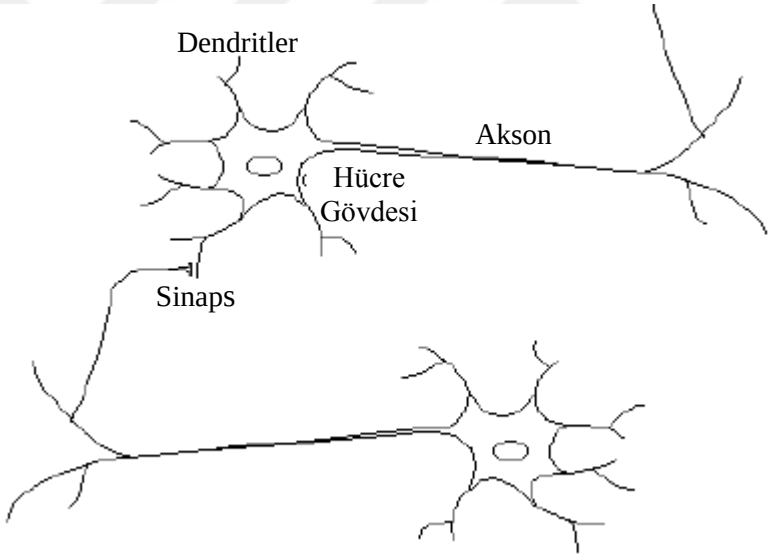
Çizelge 3.3: Kullanılacak materyale uygun elektrolit ve katotlar.

Aşındırılacak metal	**Elektrolit**	**Katot**
Gümüş	Gümüş nitrat, Sodyum nitrat	Gümüş, Paslanmaz çelik
Altın	Sodyum nitrat	Altın, Paslanmaz çelik
Bakır	Tuz, Bakır sülfat	Bakır, Paslanmaz çelik
Pirinç	Tuz, Bakır sülfat	Bakır, Paslanmaz çelik
Alüminyum	Tuz	Alüminyum, Paslanmaz çelik

4. YAPAY SİNİR AĞLARI

Yapay Sinir ağları insan beyninin öğrenme şeklinden esinlenerek geliştirilen ve eğitim verilerinin yardımıyla öğrenme işlemini gerçekleştiren bilgisayar sistemleridir. Yapay sinir ağları temel olarak birbirine bağlı şekilde iletişim kuran sinir ağı hücrelerinden (proses elemanlarından) oluşur. Her bağlantının bir ağırlık değeri vardır.

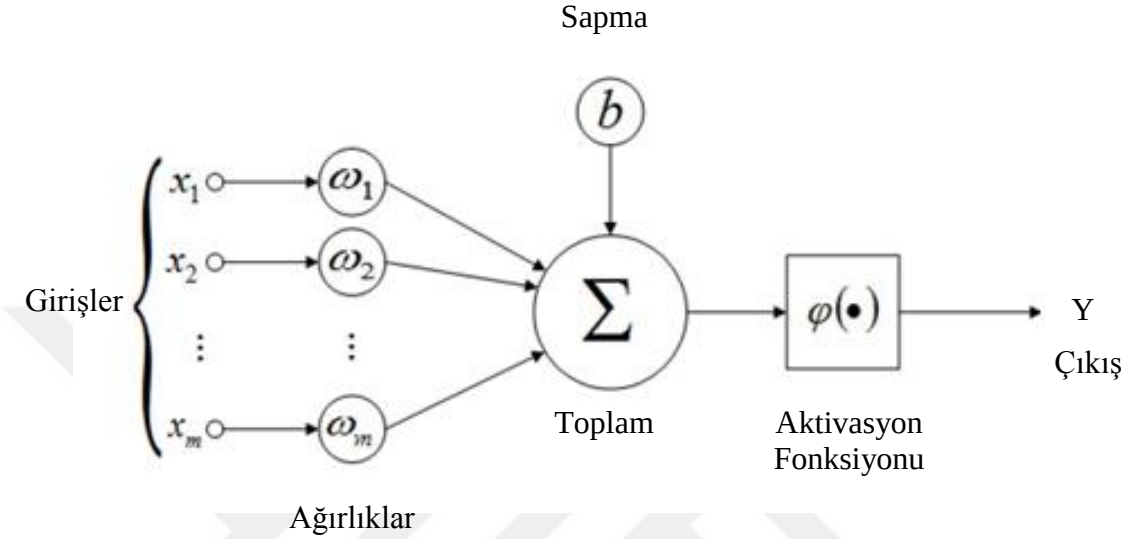
Ağ mimarisinin oluşturulmasında, ağın parametrelerinin seçiminde herhangi bir standardın olmamasına ve ağın davranışlarının probleme göre değişiklik göstermesine rağmen bu ağlara olan ilgi sınıflandırma, örüntü tanıma, sinyal filtreleme, veri sıkıştırma ve optimizasyon çalışmalarında her geçen gün artmaktadır.



Şekil 4.1: Biyolojik bir nöronun yapısı.

Yapay sinir ağları biyolojik sinir sistemi baz alınarak geliştirilmiştir. Şekil 4.1'de de görüldüğü gibi biyolojik sinir hücreleri birbirleri ile sinapsisler aracılığıyla iletişim kurarlar. Bu noktada sinapsisler bir hücrenin aksonu ile diğer bir hücrenin dendriti yani hücreye elektrik sinyalleri taşıyan sinir lifleri arasında temas ederek hücreye sinyal girişini sağlayan kimyasal bir bağlatı sağlar. Aksonlar elektrik sinyalini hücre gövdesinden diğer nöronlara taşıyan tek ve uzun lif yapılardır. Bir sinir hücresi kullandığı bilgileri aksonları aracılığıyla diğer hücrelere gönderir. Benzer şekilde

yapay sinir hücreleri dışarıdan gelen bilgileri bir toplama fonksiyonu ile toplar ve aktivasyon fonksiyonundan geçirerek çıktıyı üretip ağın bağlantılarının üzerinden diğer hücrelere (proses elemanlarına) gönderir. Değişik toplama ve aktivasyon fonksiyonları vardır. Yapay sinir ağlarını birbirlerine bağlayan bağlantıların değerlerine ağırlık değerleri denmektedir.

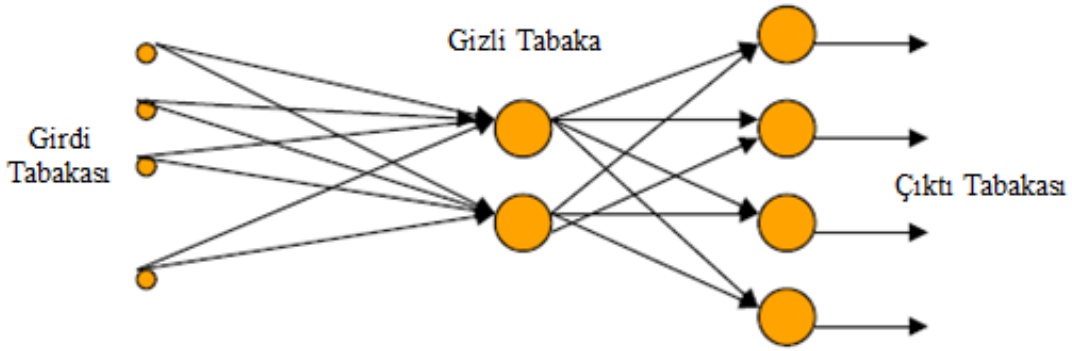


Şekil 4.2: Yapay bir nöron modeli.

Şekil 4.2'de yapay bir nöron modeli verilmiştir. Burda ki x_1-x_m verileri nörona yapılan girişlerdir. Girişlerin sıfırdan farklı olmasını sağlayarak öğrenmenin gerçekleşmesi için nörona da bir sapma eklenir. Genellikle sapma değeri 1 olarak başlatılır. w_1-w_m ağırlık değerleridir. Ağırlıklar, sinyal ile bağlantıdır. Ağırlık ve girdiler sinyalin gücünü belirler. Bir nöron farklı kaynaklardan çok sayıda girdi alır ancak tek bir çıkışa sahiptir. Proses elemanları birbirlerine paralel olarak 3 katman halinde bir araya gelerek bir ağ oluştururlar.

Yapay sinir ağlarının mimarisi şunlardan oluşur:

a) Giriş katmanı: Yapay Sinir Ağının başlangıç kısmıdır. Veri girişi bu kısımdan başlar ve ağ boyuna veri iletilmeye başlar.
b) Gizli katman (lar): Giriş ve çıkış katmanları arasındaki nöronlar kümesidir. Tek veya birden fazla katman olabilir.
c) Çıkış katmanı: Genellikle bir nöronu vardır ve çıkışı 0 ile 1 arasında, yani 0'dan büyük ve 1'den küçüktür. Tek bir çıkış olabileceği gibi çoklu çıkışlar da mevcut olabilir.



Şekil 4.3: Yapay sinir ağının genel mimarisi.

Yapay sinir ağlarının yapısına bakıldığında Şekil 4.3'de de gösterildiği gibi bazı katmanlar görülmektedir. Girdiler ağa giriş katmanından iletilir ve ara katmanlarda (gizli tabakalar) ağırlık değerleri ile işlenerek çıktı katmanına gönderilir. Ağın girdiler için doğru çıktıları üretebilmesi için ağırlıkların en uygun değerlerinin oluşturulması gerekmektedir. Ağın yapısına ve girdiye en uygun ağırlıkların bulunması ağın eğitim aşamasında gerçekleşir. Fakat eğitimin başlangıcında ağırlık değerleri rastgele atanırlar.

Eğitim aşamasında örnekler sırasıyla yapay sinir ağında ağın öğrenme kuralına göre ağırlıklar değiştirilir. Bu işlemler ağ eğitim setindeki örneklerin tamamı için doğru çıktılar üretinceye kadar tekrarlanır ve eğitim tamamlanır. Test aşamasında test setindeki örnekler ağa verilerek sonuçlar elde edilir. Tasarlanan ağ mimarisi test setindeki örnekleri doğru şekilde sınıflandırırsa ağ eğitilmiş kabul edilmektedir [48,49].

5. LİTERATÜR ÖZETİ

Zheng ve arkadaşları, metanol buhar reformasyonu ile hidrojen üretmek için mikro reaktör olarak bakır köpük kullanmışlar. Kullandıkları bakır köpüğün üzerine katalizörü homojen dağıtmak için, katalizör öncü çözeltisinin ($Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$ ve $Zr(NO_3)_4$) besleme basıncını ve akış hızını değiştirerek bakır köpüğün iç gözenek yapılarına akmasını sağlayıp yeni bir model tasarlamışlar. Farklı emdirme yöntemleri kullanılarak katalizör yüklü, üç boyutlu bakır köpüğü tasarlayıp katalizör yükleme dağılımı Micro-CT ve SEM ile incelemişler. Ayrıca, farklı yöntemler kullanılarak, katalizör yüklü bakır köpük mikro reaktörün metanol buhar reformasyon performansını karşılaştırıp analiz edilmişler. Yaptıkları deneyler sonucunda, katalizör öncü çözeltisinin besleme basıncı ve akış hızı sırasıyla 0,102 MPa ve 0,3 L/dak olduğunda bakır köpüğün en iyi yükleme performansının elde edildiğini göstermişler. Farklı besleme hızları ve 320℃ reaksiyon sıcaklığı ile, aktif emdirme yöntemi kullanılarak katalizörle yüklenmiş bakır köpüğe sahip mikro reaktör, geleneksel emdirme yöntemine kıyasla daha büyük metanol dönüşümü olduğunu görmüşler. Geleneksel emdirme yöntemiyle karşılaştırıldığında, aktif emdirme yöntemini kullanan bakır köpük, katalizörün daha düzgün dağılımını ve hidrojen üretimi için daha iyi reaksiyon performansı sergilediğini savunmuşlardır [50].

Kim ve Kwon, gaz halindeki hidrojenin üretilmesi için metanolün endotermik katalitik buhar reformasyon yöntemini kullanmışlar. Reaksiyon için katalitik bir mikro reaktör kullanmışlardır. Mikro reaktör imalatını ıslak aşındırma yöntemi ile imal etmişler. Hidrojen üretimi için Cu bazlı katalizörü Cu/ZnO, birlikte çökeltme yöntemi ile hazırlayıp metanol buharı reformu için mikrokanal yüzeyinin üzerine kaplamışlar. İmal ettikleri reaktör, 0,3 cm^3 kanal hacmine, toplamda reaksiyon odasının hacmi dahil 1,8 cm^3 bir hacme sahiptir. Hazırladıkları katalizörün aktivasyonunu, reaktör içerisinde kalma süresi ve sıcaklık olarak metanol dönüşümü / hidrojen üretim oranı açısından test etmişler. Yaptıkları denemeler sonucunda 0,2 ml/sa metanol-su besleme hızında H_2'nin mol kesrinin maksimum değer (% 73) ve CO (% 1) mol kesrinin minimum değer aldığı görmüşlerdir [51].

Yao ve arkadaşları, metanol buhar reformasyon yöntemi ile hidrojen üretimi için ikili Cu/ZrO_2 katalizörlerinin hazırlanmasında çeşitli yöntemler (emdirme, oksalat jel-birlikte çökeltme ve geleneksel sulu çökeltme) deneyip karşılaştırmalı olarak incelemişler. Elde edilen katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmek için N_2 adsorpsiyonu, XRD ve XPS gibi çeşitli teknikler kullanmışlar. Sonuç olarak hazırlama yönteminin, bileşen dispersiyonunu, mikro-yapısal özellikleri, metanol dönüşümü, H_2 üretimi ve CO konsantrasyonu bakımından ortaya çıkan katalitik performansı önemli ölçüde etkilediğini göstermişler. En iyi Cu/ZrO_2 katalizörü, geleneksel sulu-birlikte çökeltme ve emdirme yöntemleri ile hazırlanan katalizörlere kıyasla çok daha yüksek katalitik aktivite ve geliştirilmiş uzun süreli stabilite gösteren bir oksalat jel-çökeltme yöntemi ile hazırlamışlar. Daha yüksek spesifik bakır yüzey alanına ve bileşen dispersiyonuna sahip katalizörün, daha düşük sıcaklıkta metanol dönüşümü için daha yüksek aktivitede olduğunu görmüşler [52].

Chiu ve arkadaşları, çeşitli reaksiyon koşullarının bir metanol buharı reform (MBR) prosesi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Dikkate aldıkları kontrol faktörlerini, katalizör yatağının uzunluğu ve sıcaklığı, buhar/karbon oranı, hammaddelerin reaktör içerisinde kalma süresi ve MBR reaktörü içindeki katalizör yükü olarak belirlemişler. Analiz edilecek performans kriteri olarak, sırasıyla metanol dönüşümü, hidrojen üretim oranı, üretilen karışımdaki CO konsantrasyonu ve hidrojen üretim hızının metanol besleme hızına ve katalizör yüküne oranını belirlemişler. Sonuç olarak sıcaklığın, belirledikleri performans kriterlerindeki çıktılar arasında pozitif olarak değerlendirilebilecek en önemli faktör olduğunu görmüşler. Bir MBR reaktörünün performansının, reaksiyon sıcaklığı yükseltildiğinde artacağını, bununla birlikte, üretilen karışımdaki CO konsantrasyonu da artan sıcaklık ile artış göstereceğini görmüşler [53].

Lindström ve Pettersson metanolün çeşitli baz-metal oksit katalizörleri üzerindeki reformu ile ilgili çalışmışlar. Seçicilik ve dönüşümü, 180-320^oC sıcaklık aralığında incelemişler. Araştırmalarında kullandıkları öncü katalizör bileşenleri krom (Cr), çinko (Zn) ve zirkonyum (Zr) imiş. Kullandıkları bakır içeriği ve diğer öncü bileşenler ile, katalizörün düşük sıcaklıklarda metanolü seçici olarak dönüştürme yeteneğinde önemli bir rol oynadığını gözlemlemişler. Yüksek bakır içeriğine sahip katalizörler genellikle buhar yenileme reaksiyonu için daha yüksek dönüşümler ve seçicilikler vermiş. Üçlü bileşenler kullanıldığında genellikle karbondioksite karşı

katalizör seçiciliğini arttırmış. Ek olarak Zirkonyumun düşük sıcaklıklarda katalitik performans üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğunu görmüşler [54].

Cao ve arkadaşları, Fe tarafından modifiye edilmiş atapulgit kili üzerinde desteklenen bir dizi Cu katalizörü, emprenye yöntemi ile sentezlemişler ve 240-315°C aralığında metanol buharı reformu ile hidrojen üretimi için katalitik performansını araştırmak için kullanmışlar. Atapulgit üzerinde desteklenen Fe modifiye Cu katalizörlerin fizikokimyasal özellikleri N_2 adsorpsiyonu, XRD, SEM, H_2-TPR, CO_2-TPD ve NH_3-TPD ile test etmişler. Fe modifiye edilebilir Cu/ATP katalizörlerinde mükemmel bir MBR aktivitesi, yüksek metanol dönüşümü ve H_2 'nin göz ardı edilebilir CO içeriği ile yüksek seçiciliğini elde etmişler. Fe'nin varlığı durumunda Cu'nun ATP üzerindeki dağılımını iyileştirdiğini, bunun da MBR için yüksek aktiviteye katkıda bulunduğunu görmüşler [10].

Wan ve arkadaşları, $CuO/ZnO/Al_2O_3$, $CuO/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ ve $CuO/ZnO/CeO_2/Al_2O_3$ katalizörlerini bir dizi çökeltme ile hazırlamışlar ve N_2 adsorpsiyonu, XRD, TPR, N_2O titrasyonu ve HRTEM ile karakterize etmişler. Metanolün buharla şekillendirilmesi için bu katalizörlerin katalitik performanslarını 0,1 MPa'da 473 ve 543 K arasındaki sıcaklıklarda bir laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktörde değerlendirmişler. Sonuç olarak katalitik aktivitenin, katalizörün indirgenebilirliğine ve Cu'nun spesifik yüzey alanına büyük ölçüde bağlı olduğunu görmüşler. İnceledikleri tüm katalizörler için katalitik aktivite ile Cu yüzey alanı arasında yaklaşık bir doğrusal korelasyon bulmuşlar. ZrO_2 katkılı $CuO/ZnO/Al_2O_3$ yapısını ZrO_2 katkısız haliyle karşılaştırdıklarında, ZrO_2 katkılı yapının CO'ya daha yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiğini, CeO_2 katkılı katalizörün daha düşük aktivite ve seçicilik sergilediğini gözlemlemişler [12].

Park ve arkadaşları, her birim reaktörü, mikrokanal desenli paslanmaz saclardan oluşturmuşlar. Metanol buhar reformerini, mikrokanal reaktör içine ticari olarak temin edilebilen bir $Cu/ZnO/Al_2O_3$ katalizörünü kaplayarak üretmişler. Hazırladıkları birim reaktörleri, sırasıyla reaksiyon ısısının sağlanması ve hidrojen üretimi için katalitik yanıcı ve metanol buhar reformeri ile entegre etmişler. Mikrokanal modelleme, katalizör kaplaması ve mikrokanal bağlama gibi reaktörün üretim işleminin reaktör performansını önemli ölçüde etkileyebileceğini ortaya koymuşlar. Yaptıkları çalışmada, 60 mm x 40 mm x 30 mm boyutlarında olan üstün

yakıt işlemcisi ile, 250^{o}C'de % 73,3 H_2, % 24,5 CO_2 ve % 2,2 CO olmak üzere güç çıkışı 59 W olan 450 ml/dk'lik kuru gaz karışımı üretmişler [55].

Kim ve Kang, Cu-Ti-P oksit katalizörlerini, solvotermal yöntem kullanarak sentezlemişler ve metanol buhar reformasyonunda etkilerini incelemişler. Metanol buhar reformasyonunda ki karşılaştırmalı deneyleri bir y-Al_2O_3 desteği üzerinde gerçekleştirmişler. Cu-Ti-P/y-Al_2O_3 katalizörünün, P bileşensizinkine göre daha yüksek metanol buhar reformasyon reaktivitesi sağlamış olduğunu görmüşler. Cu-Ti-P/y-Al_2O_3 katalizörleri de karbon birikme derecesini azaltmış ve 450^{o}C'de H_2 ürün seçiciliğini yaklaşık %83'e çıkarmış, 600^{o}C civarında da H_2 ürün seçiciliğini geliştirmiş [56].

Nehe ve Kumar, boşluklu tek kanallı plaka tipi bir mikro reformerde metanol dönüşüm oranını arttırmak için yeni bir tasarım önermişler. Mikro reformeri, birbirinin üzerine yerleştirilmiş entegre boşluklara sahip iki plakadan oluşturmuşlar ve ticari olarak temin edilebilen Cu/ZnO/Al_2O_3 katalizörünü, iki plakanın kanatçıkları üzerinde biriktirmişler. Hidrojen üretimi için metanolün buharla reformunu anlamak için çalışmalar yapmışlar. Buhar/metanol mol oranı, reform sıcaklığı, kanal duvar iletkenliği, duvar kalınlığı ve katalizör tabakası kalınlığı gibi çalışma parametrelerinin reform özellikleri üzerine etkileri araştırmışlar. Tek kanallı mikro kanal boşlukların mikro reformer performansı üzerindeki etkisini, boşluk en boy oranı ve aralıkları açısından tartışmışlar. 250^{o}C'lik ısınma sıcaklığı, 1:1 buhar/metanol mol oranı, ortalama 120°C giriş sıvısı sıcaklığı ve 30 μm katalizör kalınlığı ile ~% 98 metanol dönüşümü elde etmişler. Ürettikleri ürün gazı % 75 H_2, % 23 CO_2 ve 928 ppm CO içermiş. Daha yüksek termal iletkenlik malzemesine sahip mikro reformer için metanol dönüşümünü, daha düşük termal iletkenlik malzemesine kıyasla daha iyi bulmuşlar ve daha küçük duvar kalınlığı için daha iyi dönüşümün olduğunu gözlemlemişler [57].

Hammoud ve arkadaşları, metanolün buharla reforme edilmesini, 200-350^{o}C'lik bir reaksiyon sıcaklığı aralığında sabit yataklı bir reaktörde incelemişler. Katalizör olarak bakır, çinko, alüminyum yapısını çeşitli formlarda kullanmışlar. Önce Al-Zn yapısını oluşturup 400^{o}C'de kalsine etmişler ardından bakır emdirme yapıp bu yapıyı da 500^{o}C de'kalsine edip Cu/Zn-Al 400 500 olarak adlandırmışlar. Katalizörlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamak için XRD, SEM ve N_2 adsorpsiyon teknikleri vb. ile karakterize etmişler. 500°C'de kalsinasyondan sonra, bakır/çinko-

alüminyum (Cu / Zn-Al 400 500) ilginç bir karışık oksit göstermiş ve yapıyı metanol buharı reformunun reaksiyonunda test etmişler. Sonuç olarak % 10 Cu/Zn-Al 400 500, 250^{o}C'de % 51,87 metanol dönüşümüyle yaklaşık % 75,44 H_2 verimi ile en iyi katalitik aktiviteyi göstermiş. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının, seçicilikler üzerinde çok büyük bir etkiye sahip olduğunu gözlemlemişler. Metanol dönüşümünün katalizör indirgenebilirliğinin ve bakır konsantrasyonunun güçlü bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlar [58].

Lei ve arkadaşları, farklı samaryum içeriklerine sahip bir dizi Cu/Al_2O_3 katalizörünü kılcal emdirme (başlangıç ıslaklık) yöntemi ile hazırlamışlar ve metanol buharı reformu ile hidrojen üretiminde kullanmışlar. Samaryum ilavesinin rolünün katalitik özellikler üzerindeki etkilerini araştırmışlar. XRD, XPS ve HAADF/STEM verileri, samaryum varlığının daha büyük Cu parçacıklarının oluşumunu desteklediğini göstermiş. En yüksek hidrojen verimini, 200-300°C sıcaklık aralığında samaryumsuz Cu/Al_2O_3 katalizörü üzerinde elde etmişler. Ayrıca, samaryum varlığının metanol dönüşümünün azalmasına neden olduğunu gözlemlemişler [59].

Huang ve arkadaşları, hidrojen üretimi için gövde borulu reformer reaktör kullanmışlar ve reaktörü reformasyon bölgesi boyunca paketlenmiş CuO /ZnO/Al2O3 katalizörü ile doldurmuşlar. Besleme yakıtı olarak 4 farklı molar oranda ki (%40:%60, %50:%50, %62:%38, %75:%25) metanol-su ve saf metanol ile çalışmalarını sürdürmüşler. Sonuç olarak metanol molar oranı %62:%38 olan bir giriş yakıtı verdiklerinde hidrojen kütle kesrinin yaklaşık %13,43 değerine sahip olduğunu gözlemlemişler. Buradan hidrojen kütle kesrinin, artan metanol mol kesri ile artacağı yorumunda bulunmuşlar. Metanol mol kesri sırasıyla % 75 ve % 100 olan yakıtlarda da metanol kütle dönüşüm oranının sırasıyla yaklaşık %66,57 ve %22,72'ye düştüğünü, hidrojen kütle kesrinin de sadece sırasıyla %6,85 ve %1,42 değerlerinde olduğunu gözlemlemişler. Başka bir deyişle, dikkate alınan giriş sıcaklığı, hızı ve basınç koşulları için reaksiyon verimliliği, belli bir orandan daha yüksek metanol içeriğine sahip metanol-su yakıtları için azalır ve dolayısıyla hidrojen üretim verimliliği de azalır yorumunda bulunmuşlar [60].

Tajrishi ve arkadaşları, metanol buhar reformasyon yöntemi ile hidrojen üretimi için paralel tip bir mikrokanal reaktör kullanıp birkaç Cu bazlı nanokatalizörün etkilerini incelemişler. Katalizörleri, emdirme yöntemi ile hazırlayıp sentezlenen katalizörlerin yüzey ve yapısal özelliklerini karakterize etmek için XRD, BET, FT-IR, FE-SEM,

TEM, vb. tekniklerini kullanmışlar. Reaksiyon sıcaklığı, yakıt besleme hızı ve yakıt S/C mol oranının metanol dönüşümü ve gaz halindeki ürünlerin seçiciliği üzerindeki etkilerini araştırmışlar. Daha sonra, katalizörlerin performansını arttırmak için metalik öncülerin etkilerini araştırmışlar. ZnO ve CeO_2 öncülerinin CO seçiciliğinin azalması üzerinde olumlu etkileri olduğu ve ZrO_2'nin metanol dönüşümünü arttırdığı gözlemlemişler. Ayrıca, ZrO_2 ve CeO_2'nin katalizörün stabilitesini arttırdığı gözlemlemişler. İnceledikleri katalizörlerden $Cu/ZnO/CeO_2/ZrO_2/SBA-15$, düşük CO konsantrasyonu ile optimum metanol dönüşümü sağlayabilmiştir. Bu katalizör için, metanol dönüşümü ve hidrojen seçiciliğinin sırasıyla %95,2 ve %94,6'ya ulaştığını görmüşlerdir [61].

Liu ve arkadaşları, hidrojen üretimi için silindirik, tabakalı metanol buharı yeniden şekillendirici mikro reaktör imal etmek için katalizör destekleri olarak farklı tipte delik dizilerine sahip bakır köpükler kullanmışlar. Bakır köpükleri delik dizileriyle üretmek için bir lazer işleme yöntemi ve Cu/Zn/Al/Zr katalizörlerini yüklemek için iki katmanlı emdirme yöntemini kullanmışlar. Bakır köpüğün küre kesimli modeli oluşturmuşlar ve bakır köpüklerdeki reaktanların dağılımını analiz etmek için makroskopik sayısal analiz kullanmışlar. Bakır köpüğün delik dizilerinin optimum dağılımı, beslemenin farklı akış hızları, reaksiyon sıcaklıkları ve katalizör yükleme miktarları altında reaksiyon karakteristiklerinin araştırılmasıyla elde etmişler. Deneysel sonuçlarında, sıralı delik dizilerine sahip bakır köpük kullandıklarında hidrojen üretimi için mikro reaktörün, delik dizisi olmayanlara kıyasla daha yüksek metanol dönüşümünü ve hidrojen akış hızını gösterdiğini görmüşler. Radyal dağılım homojenliğinin geliştirilmesi ve reaktanların eksenel akış hızlarının artması nedeniyle, hidrojen üretimi için mikro reaktörün en iyi reaksiyon performansını, delik boyutunun radyal ve eksenel doğrultuda azaldığı konfigürasyona sahip bakır köpük olduğunda elde etmişlerdir. Diğer tip bakır köpüklere kıyasla katalizör desteği olarak bakır köpük ile mikro reaktörün daha iyi reaksiyon performansı gösterdiğini gözlemlemişler. 10 ml/saat besleme akış hızı ve 300°C reaksiyon sıcaklığı ile delik dizili bakır köpük kullandıklarında mikro reaktörün dikkat çekici stabilitesi, %95 metanol dönüşümü ve 0,52 mol/saat H_2 akış hızı ile en iyi reaksiyon performansı elde etmişlerdir [45].

Sarafraz ve arkadaşları, paralel mikro geçişli bir mikro reaktörün iç duvarları üzerine $Cu\text{-}SiO_2$ gözenekli katalizörünü kaplanmışlar. Deneyleri 0,1-0,9 litre/dakika besleme

akış hızlarında, 523-673 K çalışma sıcaklıklarında, 0,25 gr ile 1,25 gr katalizör yükünde yürütmüşler. Yaptıkları deneylerin sonucunda 1,25 gr katalizör yüklemesinde metanol dönüşümünün %97'ye ulaşabileceğini görmüşler. Aynı zamanda, reaktanların besleme hızındaki artışla, kalma süresindeki azaldığını, reaktanların katalizörün gözeneklerine difüzyonuna bağlı olarak metanol dönüşümünün azaldığını gözlemlemişler. En yüksek metanol dönüşümünü (%97) 24 ml/saat besleme akış hızında, 773 K reaktör sıcaklığında ve 0,1 metanol-su mol oranında elde etmişler. Bu dönüşüm oranında gaz ürün içeriği yaklaşık H_2 %72-78, CO_2 %14-16 ve CO %11 olarak bulmuşlardır [62].

6. MATERYAL VE METOD

Deneysel çalışma sırasında öncelikle reaktör için malzeme seçimi yapılıp elektro aşındırma yöntemi kullanılarak çeşitli koşullarda bir dizi deney yapılmıştır. Bulunan mikrokanal derinlik ve genişlikleri yapay sinir ağlarıyla modellenmiştir. Yapılan ön deneyler sonrasında metanol buhar reformasyon sisteminde kullanılacak reaktör aynı yöntemle imal edilmiştir. Mikro reaktörler reaktör içerisindeki mikro kanalların yüzey alanı/hacim oranı sayesinde süreç içerisindeki yüksek ısı ve kütle aktarımı açısından önemli bir olgudur. Metanol buhar reformasyonu sürecinde önemli bir diğer olgu da katalizör seçimidir. Literatür incelendiğinde Cu bazlı katalizörlerin reaksiyon sürecinde yüksek katalitik performans ve düşük maliyet göstermesi sebepleriyle metanol buhar reformasyonunda kullanılan katalizör için öncü olduğu görülmüştür. Bu literatür çalışmaları sonrasında katalizör olarak CuO/ZnO yapısı seçilmiştir. Burada ZnO'nun rolü göreceli olarak minimal olarak kabul edilsede sinterlenmeye çok hassas olan Cu'nun desteği olarak gereklidir. Bununla birlikte, ZnO katkı maddelerinin Cu üzerindeki buhar reform reaksiyonu için dönüşüm ve seçicilik artırıcı etkileri vardır. Katalizör sentezi ve reaktör üzerine kaplanması sprey piroliz yöntemi ile yapılmıştır. Yapılan çalışmanın en son kısmında aynı katalizör ile kaplı mikrokanallara sahip 2 adet farklı mikrokanal derinliği ve genişliği içeren mikro reaktör üzerinde deneyler yürütülerek metanol dönüşümü, üründeki H_2, CO ve CO_2 yüzdeleri bulunmuştur.

6.1 Mikroreaktörün Kanallarının Yapımı

Metanol buhar reformasyonunda kullanılacak olan mikroreaktör imalatı elektro aşındırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Mikroreaktörü imal etmeden önce bir dizi deney yapılıp deney başlangıç parametrelerinin mikroreaktördeki kanal derinlik ve genişliği üzerindeki etkisi incelenmiş ve yapay sinir ağlarıyla modellenmiştir.

Mikro kanal oluşturulurken dikkat edilen etmenlerden biri kanalı kullanırken yüksek basınçlara, sıcaklıklara dayanıp dayanmayacağıdır. Şu anda, mikrokanal cihazları

genellikle silikon, cam, vb. malzemeler kullanılarak üretilir, ancak bu malzemeler 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanamaz [63].

Bu etken düşünüldüğünde metallerle çalışmak avantaj sağlar. Alüminyum da çalışılabilecek metaller arasında yer alır. Alüminyum(5754) plaka üzerine istenen mikro kanal deseni çıkarmak için elektrolitik aşındırma yöntemi kullanılabilir.

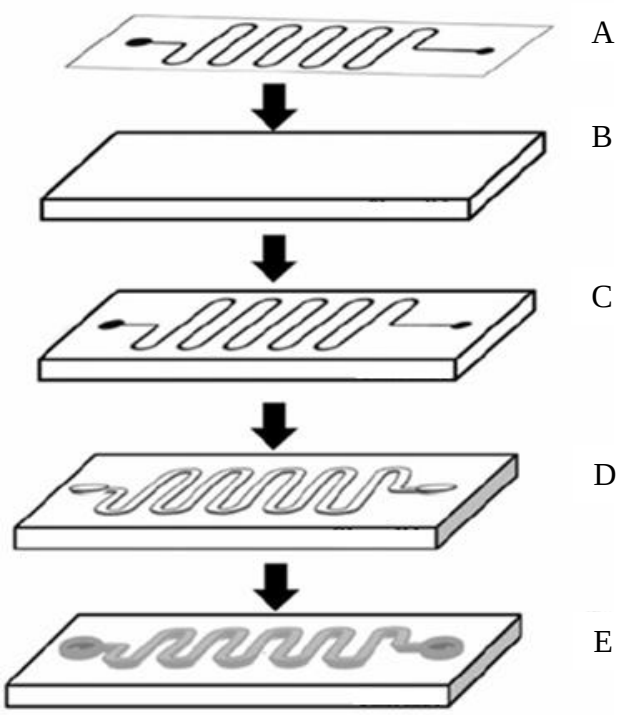
Mikrokanallar alüminyumun elektrolitik aşındırılmasıyla elde edildi. Öncelikle metal üzerine vinil maske uygulanarak aşındırılması istenen kanal deseni vinil maskeye işlendi ve kanalların olduğu yerler maskeden arındırıldı. Sonrasında elektrolitik aşındırma yöntemi çeşitli;

*Elektrot mesafesinde,

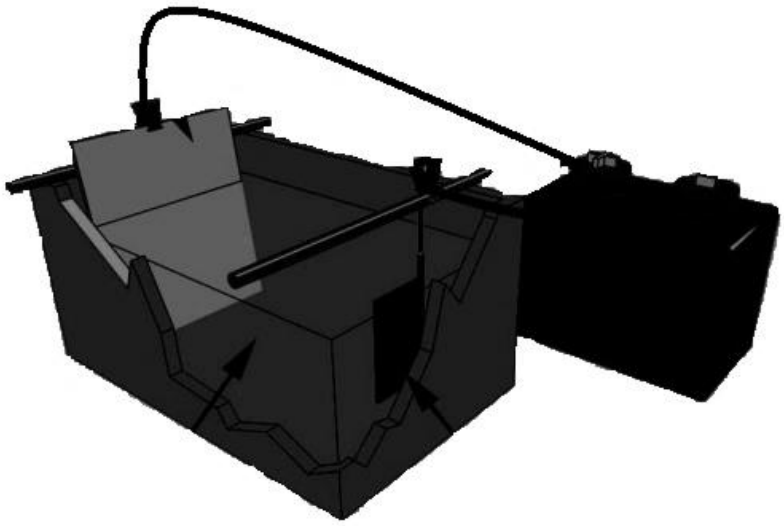
*Elektrolit derişiminde,

*Sıcaklıkta,

*Voltajlarda uygulanarak kanal deseni alüminyum plaka yüzeyine işlendi. Yapılan işlemler Şekil 6.1'de görsel olarak özetlenmiştir.



Şekil 6.1: Mikrokanalın elektrolitik aşındırma süreci (A) İstenen desenin maskelemesi (B) Materyal (C) Materyale maskeleme uygulanması (D) Maskeleme uygulanan materyalin elektrolitik aşındırma anı (E) Elektrolitik aşındırma sonrası.



Şekil 6.2: Elektro aşındırma sisteminin görselleştirilmesi.

Mikrokanal imalatı için Şekil 6.2'deki sistem kurulmuştur. Sistemde farklı amper-voltaj aralığında farklı güç kaynakları kullanılmıştır. Yapılan bu ön çalışmada elektrotlar arası mesafe, elektrolit derişimi, voltaj, süre gibi başlangıç parametreleri sistemde çalışılmıştır. Yapılan deney parametreleri çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Mikrokanal için elektro aşındırma yöntemi deney süreci.

Deney No	Elektrolit	Derişim (M)	Mesafe (cm)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Amper (A)	Voltaj (V)
1	$NaCl_{(aq)}$	0,1	15	0-35	43	0,67-1,25	48
2	$NaCl_{(aq)}$	0,3	15	0-10	50	1,65-3,27	48
3	$NaCl_{(aq)}$	0,25	15	0-12	47	1,49-2,63	48
4	$NaCl_{(aq)}$	0,4	15	0-35	28	0,70-1,07	15
5	$NaCl_{(aq)}$	0,6	15	0-30	29	0,83-1,42	15
6	$NaCl_{(aq)}$	0,4	15	0-10	54	2,39-4,64	48
7	$NaCl_{(aq)}$	1	15	0-8	32	3,44-6,10	24
8	$NaCl_{(aq)}$	0,5	15	0-15	34	2,43-3,35	24
9	$NaCl_{(aq)}$	0,85	10	0-15	33	2,88-3,63	24
10	$NaCl_{(aq)}$	0,8	15	0-30	32	1,73-2,67	15
11	$NaCl_{(aq)}$	1	10	0-8	34	4,48-6,86	24
12	$NaCl_{(aq)}$	0,8	15	0-10	30	3,21-3,87	24
13	$NaCl_{(aq)}$	0,4	10	0-30	32	1,30-1,83	15
14	$NaCl_{(aq)}$	0,8	10	0-10	36	4,91-6,63	24
15	$NaCl_{(aq)}$	1,5	15	0-6	32	6,43-7,15	24
16	$NaCl_{(aq)}$	0,6	15	0-10	70	3,26-7,48	48
17	$NaCl_{(aq)}$	0,6	10	0-30	33	1,44-2,43	15
18	$NaCl_{(aq)}$	0,8	15	0-8	62	5,51-8,52	48
19	$NaCl_{(aq)}$	0,8	10	0-30	36	2,18-3,35	15
20	$NaCl_{(aq)}$	1,5	10	0-6	37	5,64-10,75	24

Çizelge 6.1 (devamı) : Mikrokanal için elektro aşındırma yöntemi deney süreci.

Deney No	Elektrolit	Derişim (M)	Mesafe (cm)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Amper (A)	Voltaj (V)
21	$NaCl_{(aq)}$	2	15	0-6	30	4,48-11,11	24
22	$NaCl_{(aq)}$	2	10	0-6	32	2,30-12,78	24
23	$NaCl_{(aq)}$	0,4	5	0-30	33	1,94-3,04	15
24	$NaCl_{(aq)}$	0,5	5	0-15	36	4,32-7,13	24
25	$NaCl_{(aq)}$	1	5	0-8	32	8,76-9,92	24
26	$NaCl_{(aq)}$	0,6	5	0-30	33	3,20-4,03	15
27	$NaCl_{(aq)}$	1,5	5	0-6	34	8,46-14,81	24
28	$NaCl_{(aq)}$	0,8	5	0-30	38	2,46-5,72	15
29	$NaCl_{(aq)}$	2,5	15	0-6	32	1,58-12,51	24
30	$NaCl_{(aq)}$	0,8	10	0-8	30	5,51-6,65	24
31	$NaCl_{(aq)}$	0,1	10	0-30	46	1,70-2,19	48
32	$NaCl_{(aq)}$	0,6	10	0-7	48	5,64-10,00	48
33	$NaCl_{(aq)}$	0,3	10	0-10	50	3,78-5,28	48
34	$NaCl_{(aq)}$	0,4	10	0-10	57	3,89-6,09	48
35	$NaCl_{(aq)}$	1	5	0-20	37	3,75-6,98	15
36	$NaCl_{(aq)}$	1	10	0-20	29	2,51-3,78	15
37	$NaCl_{(aq)}$	0,3	5	0-7	52	5,36-7,66	48
38	$NaCl_{(aq)}$	1	15	0-30	33	2,52-3,96	15
39	$NaCl_{(aq)}$	0,1	5	0-20	48	1,93-2,84	48
40	$NaCl_{(aq)}$	0,8	5	0-6	33	6,11-8,94	24

Elde edilen kanal derinlik ve genişliklerinin her bir kanal için standart sapmaları bulunmuştur.

Yapılan bu ön çalışma sonucu mikroreaktör imalatı için 17 nolu deney şartları uygun bulunup bir tane mikroreaktör 17 nolu deney şartıyla imal edilmiştir. Diğer mikroreaktör için ise yine 17 nolu deney şartı baz alınmış ancak süre biraz kısaltılmıştır. Yapılan reaktörlerden reaktör1 0,647 cm^3 kanal hacmine 0,452 cm^3 giriş hacmine 1,099 cm^3 toplam hacme sahiptir. Reaktör2 ise 1,052 cm^3 kanal hacmine 0,576 cm^3 giriş hacmine 1,628 cm^3 toplam hacme sahiptir. İki reaktörde toplam 51 adet paralel mikro kanala sahiptir.

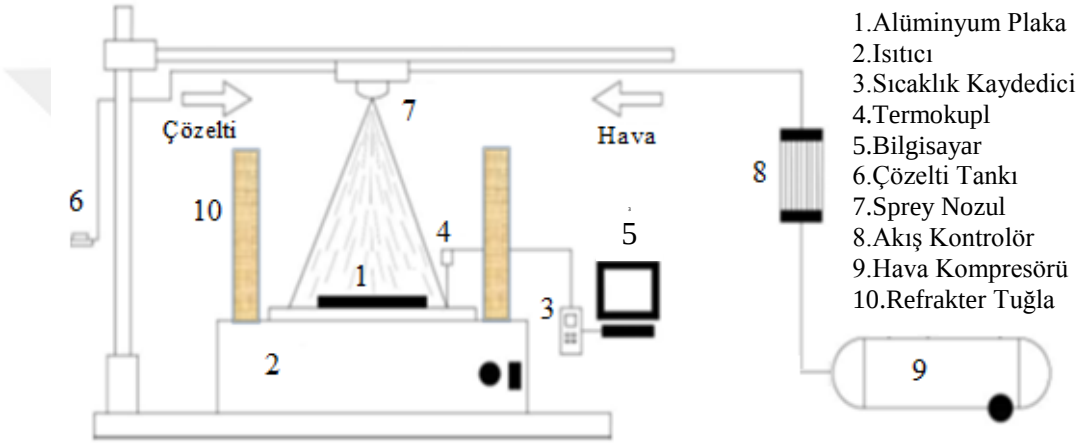
6.2 Katalizör Sentezi

6.2.1 Sprey piroliz yöntemi ile katalizör hazırlanması

Tez çalışmasının bu aşamasında ilk önce spray proliz deney düzeneği kuruldu. Sürekli hava ve çözelti püskürtülmesi ısıtıcı plakanın sıcaklığının düşmesine sebep olduğundan püskürtmeli sistemde görece olarak yüksek sıcaklıklara çıkmak zor oldu.

Dolayısıyla püskürtme işlemi pwm(pulse width modulation) tekniği uygulanarak sıcaklığın istenilen değere gelmesi sağlandı. Uygun pulse sürelerinin bulunması için ön denemeler yapıldı. Ayrıca Sıcaklık kontrolcüsünün PID ayarları da ön çalışmalarla belirlendi.

Genel olarak deney düzeneği Şekil 6.3 'de görüldüğü gibi, sisteme ısıyı sağlayan ısıtıcı, katalizör ile kaplanması istenen alüminyum reaktör, sistemde ki ısıyı tutma amaçlı refrakter tuğlalar, sıcaklık kaydedici, termokupl, bilgisayar, çözelti tankı, sprey nozulu, çözeltinin akışını sağlamak için akış kontrolörü ve hava kompresöründen oluşmaktadır.



Şekil 6.3: Sprey piroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi.

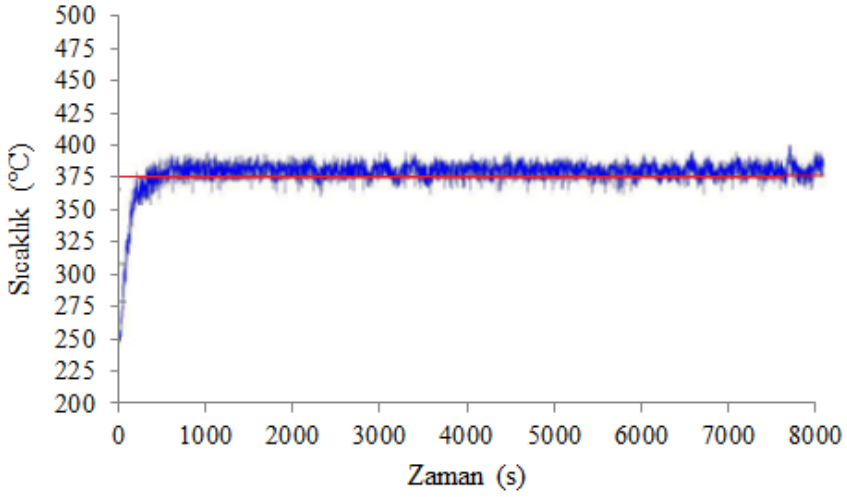
Bu yöntemde Kim ve Kwon'un yapmış oldukları çalışmada en iyi olarak nitelendirdikleri katalizör içeriği baz alınarak kütlece %13,14/5,7 CuO/ZnO katalizörü sentezlenmiştir [51].

Kütlece %13,14/5,7 CuO/ZnO katalizörünü sentezlemek için belirli miktarda Cu $(NO_3)_2.3H_2O$ ve Zn $(NO_3)_2.6H_2O$ başlangıç maddeleri deiyonize suya ekleyerek çözülmüştür, elde edilen çözelti kuvvetli bir şekilde manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakılmıştır. Tamamen homojen olan çözelti sistemdeki çözelti tankına alınmıştır.

- ✓ Sistem için hava akışının sağlanabilmesi için öncelikle kompresör açıldı.
- ✓ Bilgisayar, kontrolör ve ısıtıcı birbirlerine bağlandı.
- ✓ Nozul çapı (0,2mm) ve basınç değeri (3 bar) istenilen değere getirildikten sonra plaka ısıtıcı üzerine yerleştirdi ve sistem çalıştırıldı.

- ✓ İstenilen sıcaklık değerine gelindiğinde ise çözelti ve hava ile püskürtme işlemi başlatıldı.
- ✓ Püskürtme koşulları 375°C, 3 bar taşıyıcı gaz basıncı ve 2,5 l/dk taşıcıyı gaz debisi şeklindedir.
- ✓ Püskürtülen çözelti bittiğinde sistemin çalışması durduruldu ve plaka soğuması için beklendi.

Şekil 6.3 'de görüldüğü gibi sistem içerinde seramik refrakter tuğlalar kullanılmıştır. Refrakter malzemeler bilindiği gibi aşırı sıcaklıklarda oldukça hassastırlar. Yüksek ısıya dayanıklı olan bu malzemeler fırınlar ve reaktörler için de kullanılırlar. Bu seramik refrakter tuğlaların sistemimizdeki kullanılmasındaki amaç sıcak tabakadan gelen ısının kaybolmaması yani yalıtım ve sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesidir.

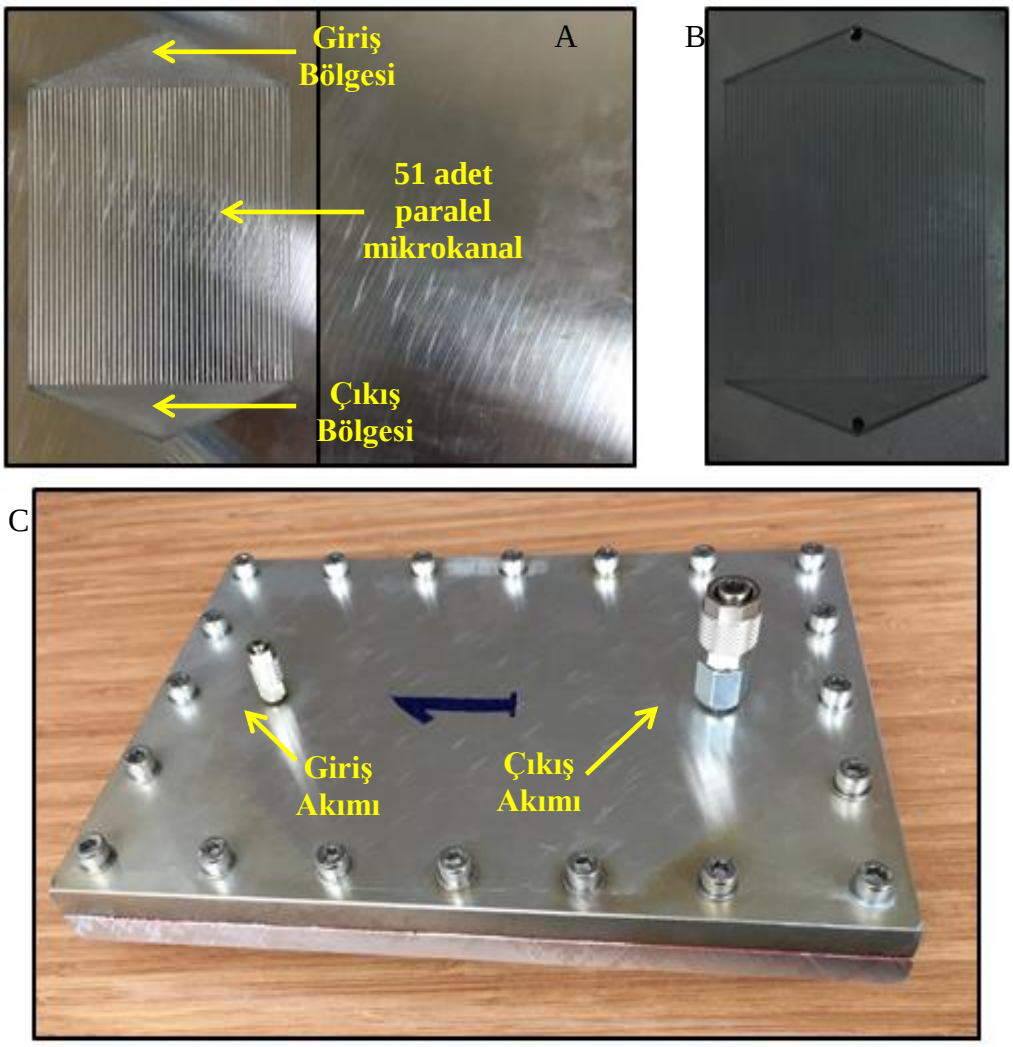


Şekil 6.4: Sistem sıcaklığı grafiği.

Tez çalışması sırasında sıcaklık kontrolcüsünün PID ayarları ön çalışmalarla belirlendikten sonra sistemin çalıştırılması ile bilgisayar üzerinden istenilen sıcaklık değerine çıkarırken Şekil 6.4'deki gibi sıcaklık grafikleri elde edilmiştir. Şekil 6.4'de istenilen ve sıcaklık kontrolöründe set edilen değer 375°C'dir. Grafik üzerinde de bu değer ve bu sıcaklığa çıkarken ki ve devamındaki salınımlar görülmektedir. Bu salınımların sebepleri olarak plakanın sıcaklığının sürekli hava ve çözelti püskürtülmesi ile düşmesi olarak söylenebilir. PID ayarlarıyla bu sıcaklık salınımları en aza indirilmiştir.

6.3 Katalizör Kaplanan Reaktör Plakasının Montajı

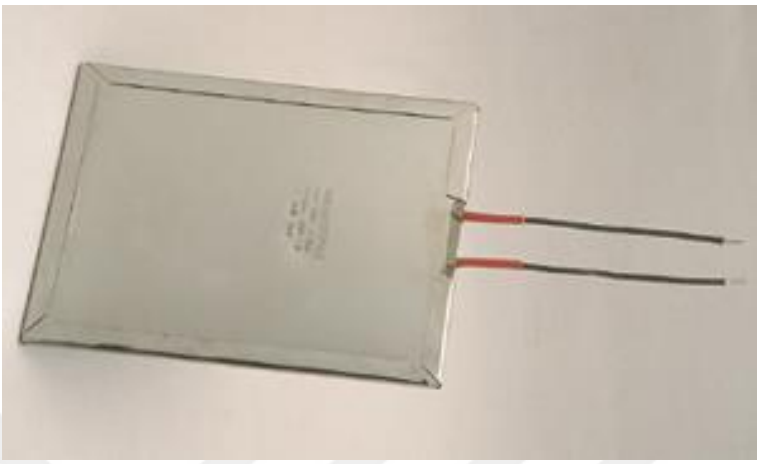
Reaktörün üst yüzeyini oluşturan katalizör kaplanmış, mikro kanallara sahip taşlanmış 5083 alaşımlı alüminyum plakanın altına yine taşlanmış 5083 alaşımlı düz alüminyum plaka koyulmuştur. İki plaka arasına katalizör ile kaplanmış ince bir alüminyum folyo koyularak reaktör içerisinde hem sızdırmazlığa katkı sağlanmış hem de katalizör yoğunluğu artırılmıştır. Montajı sağlamak için iki alüminyum plakaya da CNC ile metrik 5'lik cıvata delikleri açılmıştır. İmalatın son kısmı olarak cıvata deliklerinin çevresi ve reaktörün dış çerçevesi ısıya dayanıklı sıvı conta sürülüp plakalar paslanmaz çelik cıvata, pul ve somunlarla birleştirilmiştir. Sızdırmazlık testi 5 bar'a kadar uygulanıp reaktörün bir sızıntı yapmadığı gözlenmiştir. Şekil 6.5'de reaktörün son hali yer almaktadır.



Şekil 6.5: Mikro reaktörün imalat görseli A) Mikro reaktörün üst ve alt kısmı B) Katalizör kaplanmış mikro kanallı plaka C)Mikro reaktörün son hali.

6.4 Mikro Reaktör Sisteminin Kurulması ve Yürütülen Deneyler

İmal edilen mikro-reaktörün her iki yüzeyine de farklı çalışma sıcaklıklarını sağlamak amacıyla Şekil 6.6'daki gibi iki plaka rezistans monte edilmiştir.



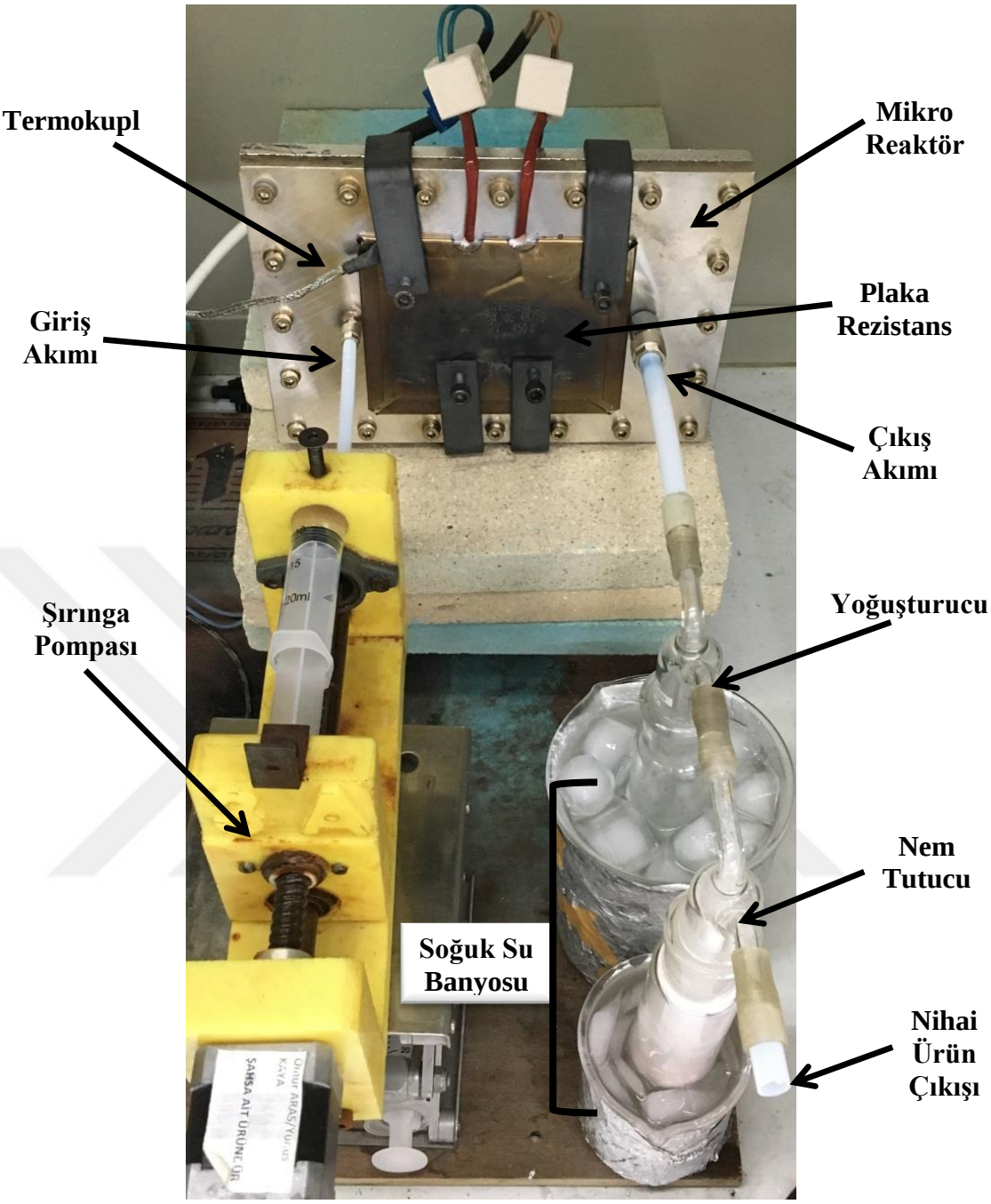
Şekil 6.6: Sisteme ısıyı sağlamak için kullanılan plaka rezistans.

Elde edilen sıcaklığın bir veri olarak okuyabilmek için Şekil 6.7'deki sinyal dönüştürücü ve bir adet montaja uygun pabuç uçlu termokupl kullanılmıştır. Plaka rezistanslar reaktöre sıkı sıkıya montaj edilip reaktör ile rezistans arasına da termokupl montajlanmıştır.



Şekil 6.7: Sistem sıcaklığı kontrolörü.

Sistem Şekil 6.8'deki gibi kurulmuş olup sistemde değişik besleme hızlarında beslemeyi sağlamak amaçlı bir adet şırınga pompası kullanılmış olup besleme akımı olan kütlece farklı orandaki metil alkol-su karışımları mikro-reaktöre şırınga pompasıyla hassas bir şekilde beslenmiştir.



Şekil 6.8: Deneylerin yürütülmesi için kurulan sistem.

Yapılan deneysel çalışmada H_2 üretim oranını ve dönüşümü incelemek için farklı şartlar hazırlandı. İki adet farklı reaktör hacmine sahip reaktör kullanılmıştır. Bu reaktörlerin ikisi de 51 adet mikro kanala sahiptir ancak kanalların genişlik ve derinlik değerleri farklıdır. Reaktör 1'in yüzey alanı 121,05 cm^2, toplam hacmi 1,099 cm^3, Reaktör 2'in yüzey alanı 143,39 cm^2, toplam hacmi de 1,628 cm^3'tür. Yürütülen çalışmada reaktör değişimi dışında sıcaklık (225-250-275^oC), %w besleme oranı (%40-%50-%60 metil alkol su karışımı) ve besleme debisi (0,02-0,03 ml/dk) değiştirilmiştir.

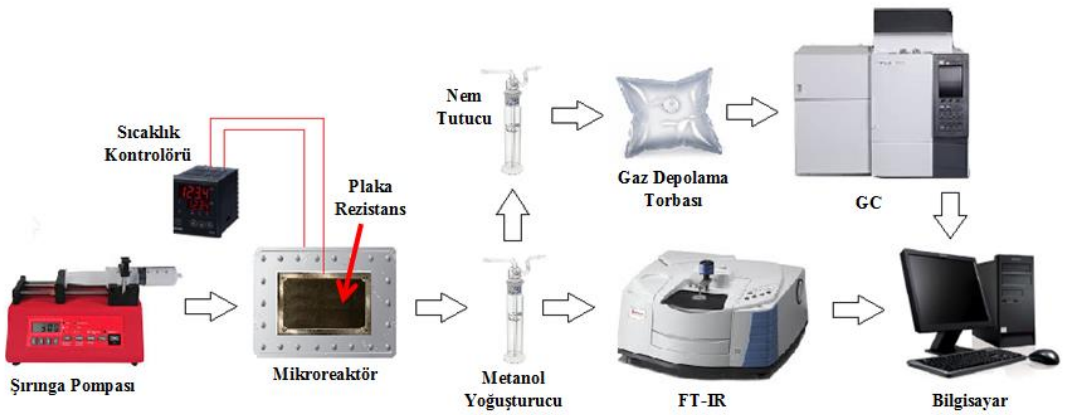
Reaktöre giren alkol-su karışımları burada reaktör içerindeki katalizör kaplı mikro-kanallardan geçerek katalizör ile etkileşip ürüne dönüşmüştür. Sonrasında dönüşmeyen alkol-su karışımı ve ürünler reaktörün çıkış tarafından çıktıktan sonra soğuk su banyosu içerisindeki gaz yıkama şişesine geçirilmiştir. Burada dönüşmeyen alkol ile gaz fazındaki ürün birbirlerinden ayrılmıştır. İlk gaz yıkama şişesinde alkolden arınan ürün akımı içerisinde üründeki nemin tutulmasını sağlamak amacıyla hazırlanmış silika jel, CaCl karışımı içeren su banyosu içerisindeki ikinci bir gaz yıkama şişesine geçirilmiştir.



Şekil 6.9: Ürünü depolamak için kullanılan gaz numune torbası görseli.

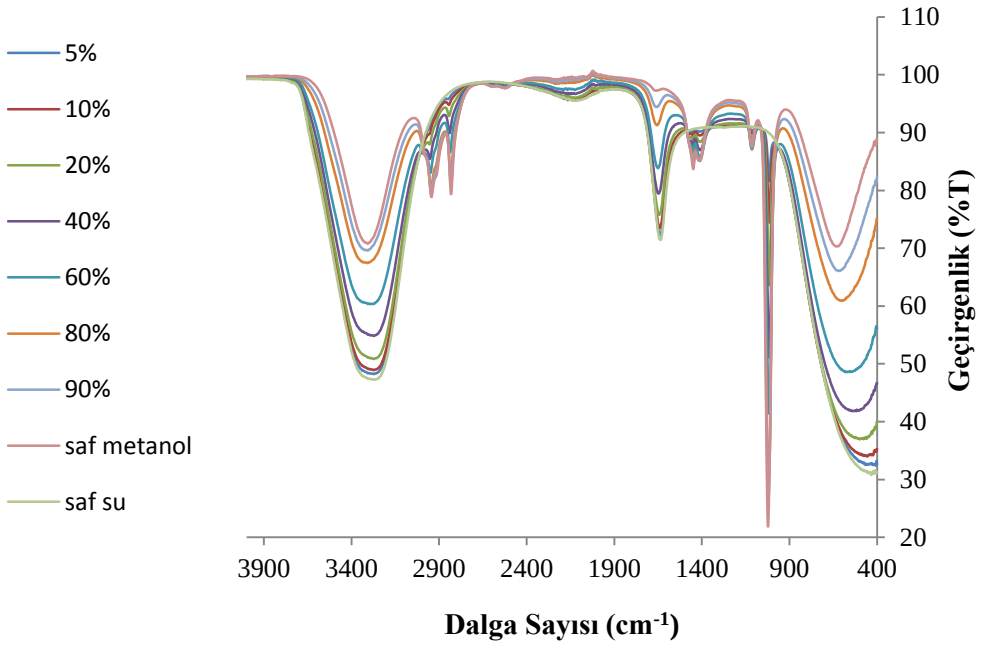
Burada ürün akımı içinde olabilecek nemden de uzaklaştırılmış olup H_2, CO_2 ve CO gazı içeren ürün akımları Şekil 6.9'deki gaz depolama torbalarında depolanmıştır.

Şekil 6.10'da da şimdiye kadar yapılan tüm adımları gösteren deneysel sistem yer almakatadır.



Şekil 6.10: Genel olarak metanol buhar reformasyonu deneysel sistemi.

Her deney bittiğinde dönüşmeyen alkol-su karışımları da ilk gaz yıkama şişesinden alınarak FT-IR ile analiz edilmiştir. Şekil 6.11'deki gibi önceden hazırlanmış, belirli oranlarda ki metanol-su kalibrasyonları kullanılarak elde edilen deneysel örneğin analiz sonucu kalibrasyon eğrileri ile çakıştırıldığında arada kalan alanlar yardımıyla dönüşmeyen metanol-su karışımının içerdiği metanol değeri yüzdesel olarak bulunmuş ve kütlesel miktarı yardımıyla da alkolün başlangıca göre % dönüşümleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.11: Metanol-Su FT-IR kalibrasyonları.

Gaz numune depolama torbalarında depolan H_2, CO_2 ve CO gazı içeren ürün akımları GC-2014 Shimadzu gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Elde edilen ürünleri analiz etmek için cihazda taşıyıcı gaz olarak 30 ml/dak'lık bir akış hızında helyum kullanıldı. Kolon sıcaklığı 40^{o}C'ye ayarlandı ve 6 dakika bu sıcaklıkta tutularak analizler tamamlandı. Analizlerin dışında ürünün yüzde içeriğini belirlemek için çeşitli kalibrasyonlar çıkarılmıştır. Böylelikle yapılan kalibrasyonlar yardımıyla ürün içerikleri yüzdesel olarak bulunmuştur.

7. SONUÇLAR

7.1 Mikrokanal İmalatı için Yapılan Ön Denemelerin Sonuçları

Hidrojen üretiminde kullanılacak ana reaktörlerin kanallarının genişlik ve derinlik değerlerlerinin mikro kanal özelliklerine sahip olabilmesi için yapılan ve ana reaktörler için altyapı hazırlayan ön deneme çalışmalarında elde edilen kanal derinlik ve genişlikleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Bu deneysel verilerden yola çıkıldığında kanal derinlik ve genişliğinin çalışma parametreleri olan elektrolit olarak kullanılacak çözelti, elektrolit derişimi, elektrotlar arası mesafe, çalışma süresi, uygulanan voltaj dolayısıyla sistem tarafından çekilen amperle doğrudan bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 7.1 : Ön deneme mikrokanalların genişilik ve derinlik değerleri.

Deney No	Kanalların ortalama derinliği (mm)	Standart sapma	Kanalların ortalama genişliği (mm)	Standart sapma
1	0,39	0,014	0,96	0,034
2	0,37	0,017	0,92	0,058
3	0,34	0,018	0,89	0,037
4	0,30	0,054	0,78	0,102
5	0,30	0,040	0,81	0,056
6	0,44	0,027	0,96	0,062
7	0,28	0,017	0,67	0,043
8	0,34	0,028	0,83	0,047
9	0,36	0,021	0,80	0,029
10	0,42	0,018	1,01	0,055
11	0,36	0,022	0,84	0,050
12	0,30	0,027	0,71	0,050
13	0,37	0,035	0,89	0,064
14	0,37	0,027	0,90	0,061
15	0,33	0,026	0,76	0,050
16	0,54	0,028	1,21	0,039
17	0,39	0,028	0,97	0,071
18	0,50	0,024	1,14	0,046

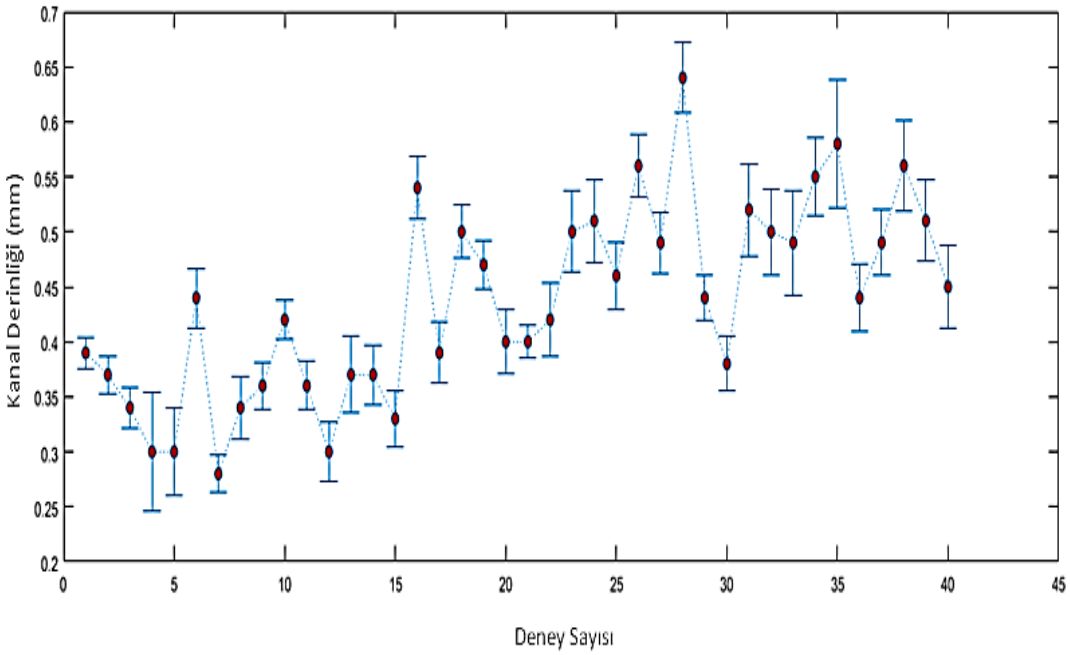
Çizelge 7.1 (devamı) : Ön deneme mikrokanalların genişilik ve derinlik değerleri**.**

Deney No	Kanalların ortalama derinliği (mm)	Standart sapma	Kanalların ortalama genişliği (mm)	Standart sapma
19	0,47	0,022	1,17	0,055
20	0,40	0,029	0,96	0,083
21	0,40	0,029	0,96	0,083
22	0,40	0,015	0,92	0,052
23	0,42	0,033	0,97	0,064
24	0,50	0,037	1,17	0,070
25	0,51	0,038	1,13	0,081
26	0,46	0,030	0,99	0,044
27	0,56	0,028	1,29	0,051
28	0,49	0,028	1,11	0,041
29	0,64	0,032	1,50	0,079
30	0,44	0,021	0,99	0,054
31	0,38	0,025	0,89	0,045
32	0,52	0,042	1,32	0,094
33	0,50	0,039	1,04	0,071
34	0,49	0,048	1,13	0,049
35	0,55	0,036	1,29	0,073
36	0,58	0,058	1,31	0,133
37	0,44	0,030	1,05	0,091
38	0,49	0,030	1,04	0,067
39	0,56	0,041	1,35	0,063
40	0,51	0,037	1,24	0,057

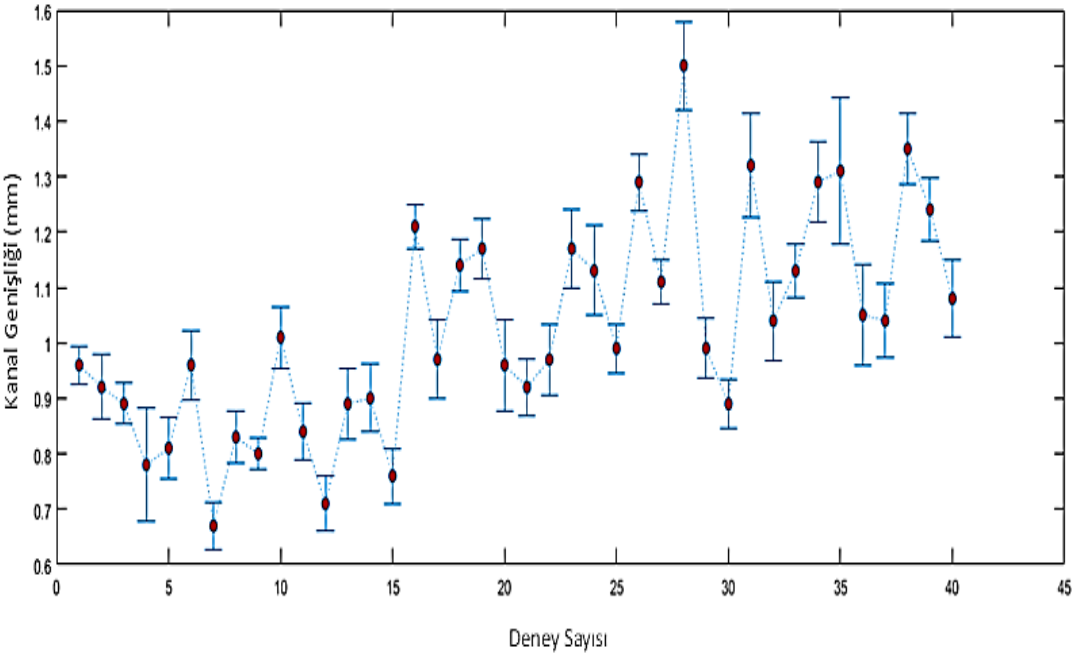
Elekrolit derişimindeki artış tek bir parametre olmayıp aynı zamanda sistemin çektiği akımı da etkilemiştir. Yüksek elektrolit derişimleriyle beraber artan akım ile aşındırma ortamı agresif bir etki gösterip kanallarda düzensizliklere sebep olmuştur. Akımın az olduğu deneylerde ise kanallar daha düzenli hale gelmiş ancak deney süreleri yüksek akıma kıyasla bir hayli artış göstermiştir. Uzayan bu deney sürelerini azaltmak için elektrolit derişiminin nispeten az olduğu ancak voltajın arttırılarak akımında çok büyük bir düşüş göstermediği deney koşulu sağlanarak kanal düzeni korunmuş ve deney süresi de kısaltılmıştır. Kanal düzensizliğine etki eden bir diğer parametre ise elektrotlar arası mesafedir. Elektrotların çok yakın olduğu durumlarda yine sistem agresif bir durum sergilemiştir. Mesafe arttırıldığında kanallar yine daha düzenli hal almıştır. Sisteme bir parametre olarak uygulanan voltaja bağlı olarak sistemde belirli derece de bir sıcaklık artışı da olmuştur. Ancak bu durum sıcaklık

artışının az olduğu durumlarla kıyaslandığında kanallar üzerinde bahsedilmeye değecek bir etki göstermemiştir.

Şekil 7.1 ve Şekil 7.2'de yapılan her bir ön deneme için kanalların derinlikleri, genişlikleri ve standart sapmaları yer almaktadır.



Şekil 7.1: Her bir örneğin ortalama kanal derinlikleri ve standart sapmaları.

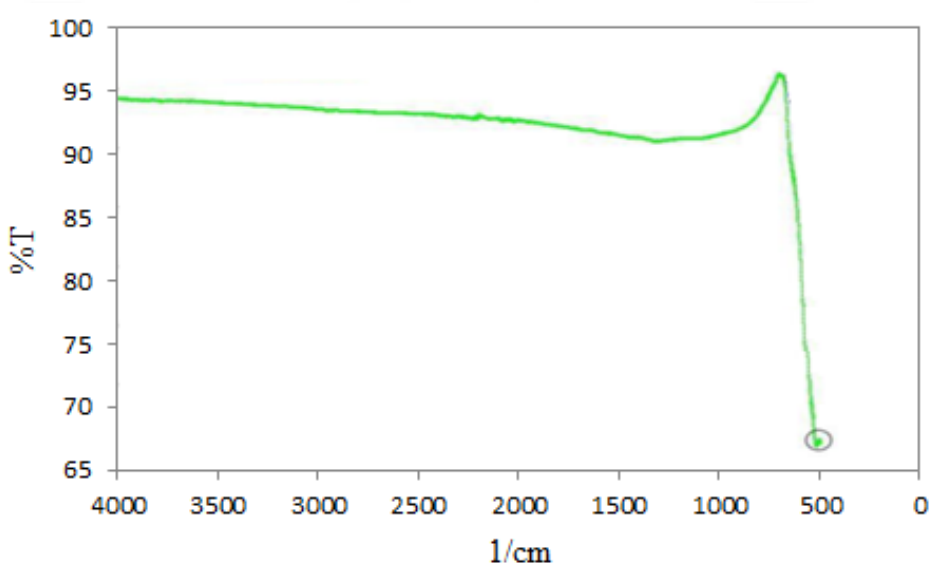


Şekil 7.2: Her bir örneğin ortalama kanal genişlikleri ve standart sapmaları.

7.2 Sprey Piroliz Sistemi ile Sentezlenen Katalizörün Karakterizasyonu

Sprey piroliz yöntemiye hem metanol buhar reformasyonuyla hidrojen üretmek için kullanılacak olan katalizör sentezlenmiş hem de sentezlenen katalizörün mikroreaktöre kaplanması tek bir adımda gerçekleştirilmiştir. Yani diğer bir deyişle katalizör direk olarak mikroreaktör kanallarında kaplanmak istenen bölgelerde sentezlenmiştir. Böylece ayrı olarak kaplama işlemine gerek kalmamıştır. Sentezlenen katalizörün fiziksel özelliklerini incelemek için çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

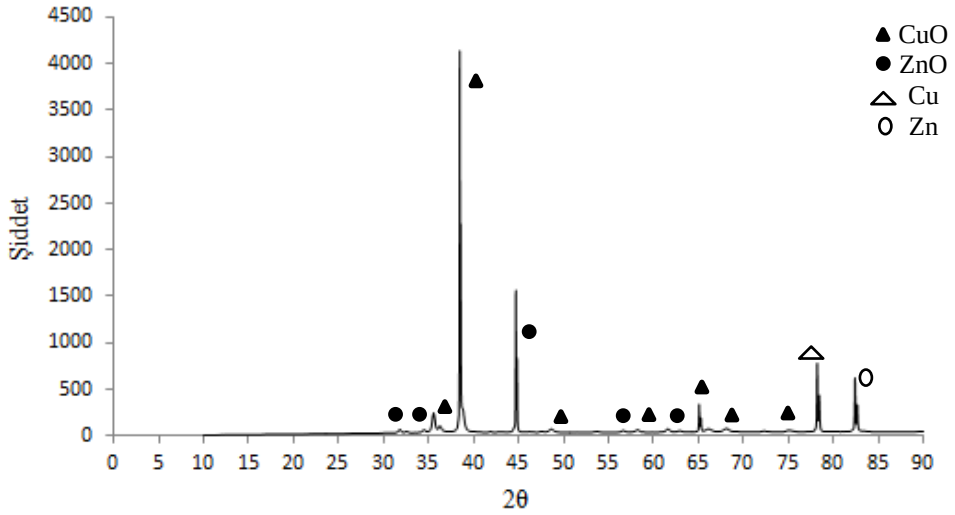
7.2.1 Sentezlenen katalizörün FT-IR analizi



Şekil 7.3: Sentezlenen katalizörün FT-IR analizi.

Şekil 7.3'de katalizör olarak kullanılacak CuO/ZnO yapısının FT-IR analizi gösterilmektedir. Analiz ATR tekniği kullanılarak 4000-400 cm^{-1} frekans aralığında yapılmıştır. Grafik üzerinde de görüldüğü gibi safsızlık yaratacak hiçbir organik pik bulunmamaktadır ve 300-400 cm^{-1}'lerde oksit pikleri görülmektedir. Herhangi bir organik pikin bulunmama sebebi sentez sırasında diğer yöntemlerde olduğu gibi kimyasal içermemesidir.

7.2.2 Sentezlenen katalizörün XRD analizi



Şekil 7.4: Sentezlenen katalizörün XRD analizi.

Şekil 7.4'de sprey piroliz yöntemiyle hazırlanan CuO/ZnO katalizör yapısının XRD analiz sonuçlarını gösterilmektedir.

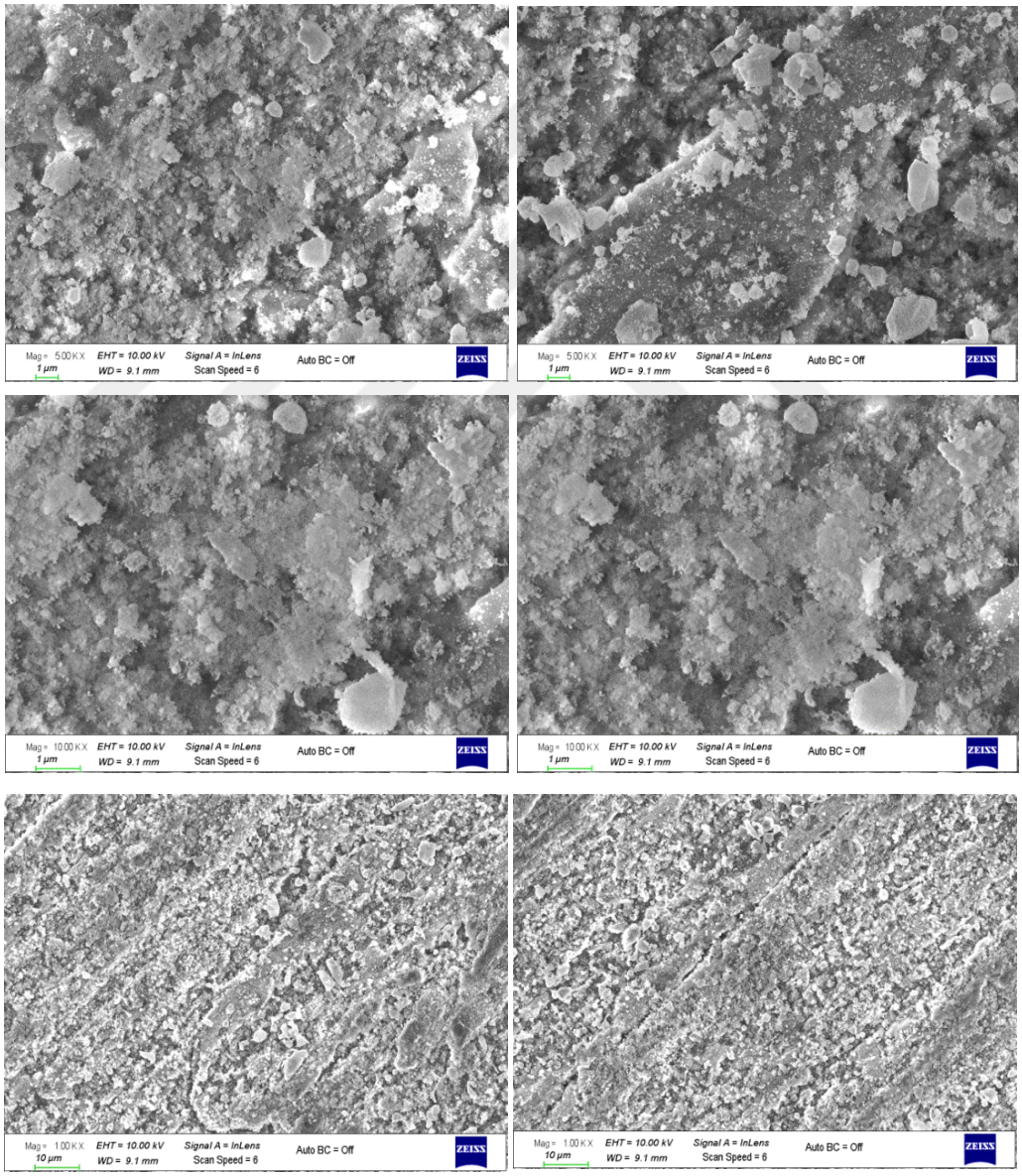
Bu eğriden görülebileceği gibi, 2θ'da ve 32,5°-35,5°-38,5°-44,75°-48,75°-53,5°-58,5°-61,5°-65,25°-68,00°-72,5°-75,25°-78,5°-82,5° de bir dizi piki ortaya çıkmıştır. Analiz sonucuna göre 4 farklı yapının varlığı görülmektedir. Cu ve Zn dış kabukta oksidasyon ile oksit haline geçişmiştir. Kabuk altında kalan bölgede ise metalik hallerinin olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen örneğin XRD eğrisinde, CuO ürününün yüksek saflığını gösteren safsızlıklardan hiçbir pik gözlenemez. Eklenen ZnO miktarı küçük olduğundan, gözlenen kırınım zirveleri hala esas olarak CuO'ya atfedilir. Zirve konumları literatürde geçen saf CuO ile tamamen aynıdır. Bununla birlikte, kırınım piki genişleme eğilimine sahiptir ve pik yoğunluğu 35,5'nın 2θ 'sinde olduğu gibi zayıflamış ve CuO'nun kristalliğinin hafifçe zayıfladığını göstermektedir [64-66].

7.2.3 Sentezlenen katalizörün SEM-EDX analizi

SEM ile karakterize edilen CuO / ZnO nanopartiküllerinin yüzey morfolojileri Şekil 7.5'de sunulmaktadır. Şekil 7.5'de SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, CuO/ZnO parçacıkları yarı küresel bir şekilde olup homojen bir dağılıma yakın bir dağılım sergilemiştir. Sprey piroliz ile elde edilen kaplamalar oldukça homojen görünmektedir. Bununla birlikte, kaplamada birkaç çatlak kümesi de görülmektedir.

Bu çatlaklar, kalizörün sentezlenmesinde kullanılan öncü çözeltilerde ki suyun varlığından olup sistemde sıcaklığın etkisiyle uzaklaşan su moleküllerinin bıraktığı etkiden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, ince film kaplamalarında su veya kullanılan başka bir çözücünün kaplama yüzeyinden çıkması kaplamanın ince olmasından dolayı kolay bir şekilde gerçekleşir.

Ek olarak, kaplama çok ince olduğundan ve kaplamanın tüm konumlarındaki sinterleme koşulları benzerdir. Sistem de oluşan bu çatlaklar da gözenekli bi yapı yaratarak hem kaplamanın sağlamlığını hem de yüzey alanını artırıcı etki sağlanmıştır.



Şekil 7.5: Sentezlenen katalizörün SEM görüntüleri.

7.2.4 Sprey ve geleneksel yönteminin kaplama performansının kıyaslanması

Sprey piroliz ile tek adımda hem sentezin hem de kaplamanın yapılması büyük avantaj sağlarken diğer geleneksel yöntemlere göre kaplama avantajı da vardır. Bu avantajı ortaya koymak için ikişer adet alüminyum plakanın ikisi sprey piroliz ile kaplandı. Diğer ikisi ise birlikte çökeltme yöntemi ile hazırlanıp geleneksel kaplama yapılmıştır.

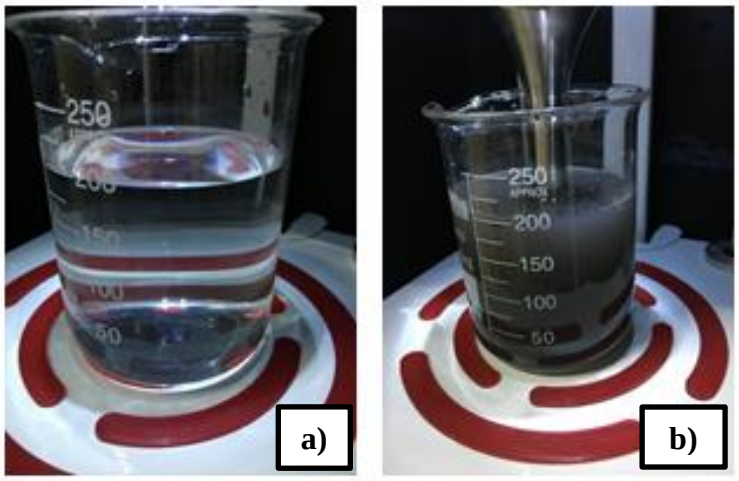
Şekil 7.6' da da görüldüğü gibi kaplamanın homojen dağılımı açısından sprey pirolizin bariz bir üstünlüğü vardır.



Şekil 7.6: a) Ultrasonik test öncesi kaplamalar b) Ultrasonik test sonrası kaplamalar.

Kaplama yapılan plakalar dayanım testi için 5'er dakikalık 200 W'lık ultrasonik ortam testine tabi tutulmuştur. Test öncesinde kaplamalardaki katalizör yoğunluğu sırasıyla sprey piroliz kaplaması için 0,0976 gr/cm^2, geleneksel kaplama için ise

0,1638 gr/cm^2 iken ultrasonik test sonrası sprey piroliz kaplaması için 0,0975 gr/cm^2, geleneksel kaplama için ise 0,1607 gr/cm^2 olmuştur.



Şekil 7.7: a) Sprey piroliz ile kaplanan plakanın ultrasonik test sonucu b) Geleneksel yöntemle kaplanan plakanın ultrasonik test sonucu.

Kaplanan plakaların ultraonik test öncesi ağırlık ölçümleri sprey piroliz ile kaplanan plakalar için ortalama 3,6855 gram iken geleneksel kaplama ile kaplanan plakalar için ortalama 3,6930 gramdır.

Şekil 7.7'de de görüldüğü üzere geleneksel yöntemle kaplanan plakada katalizörün bir miktar kalktığı ve ultrasonik ortama geçtiği gözükmektedir. Öte yandan test sonrası plakalar kurutulup tekrar tartım alındığında sprey piroliz ile kaplanan plakalar için ortalama 3,6848 gram iken geleneksel kaplama ile kaplanan plakalar için ortalama 3,6744 gram bulunmuştur.

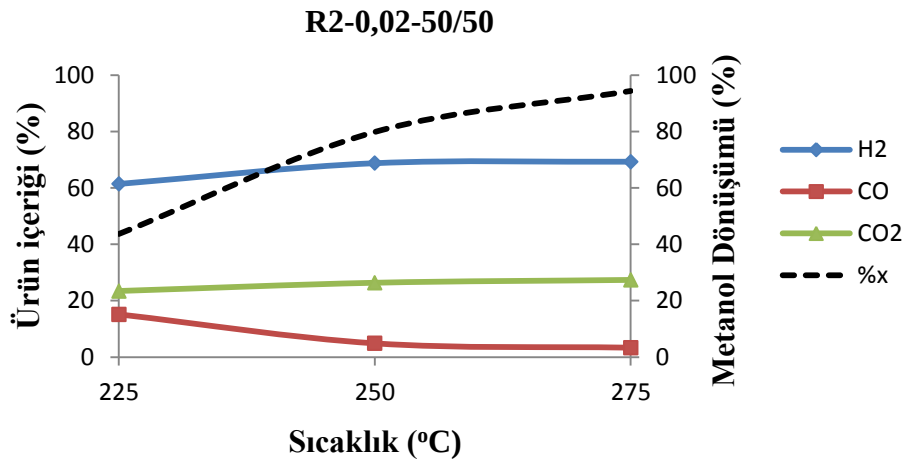
Tartım sonuçları incelendiğinde sprey piroliz ile kaplanan plakada 0,0007 gramlık bir değişim yaşanırken geleneksel kaplama ile kaplanan plakada 0,0186 gramlık bir değişim yaşanmıştır. Ayrıca katalizörün kaplama yoğunlu dikkate alındığında da sprey piroliz ile kaplamada test öncesi ve sonrası 0,0001 gr/cm^2 lik bir değişim olurken geleneksel kaplamada test öncesi ve sonrası 0,0031 gr/cm^2 lik değişim olmuştur.

Bakıldığında değişim miktarları az gibi gözüksede kaplanan katalizörün ömrünün uzun olması istendiğinden mümkünse hiç değişmemesi istenir. Sprey piroliz yöntemi kaplama kalitesi ve ömrü açısından bunu sağlayarak geleneksel kaplamalara göre avantaj sağlamıştır.

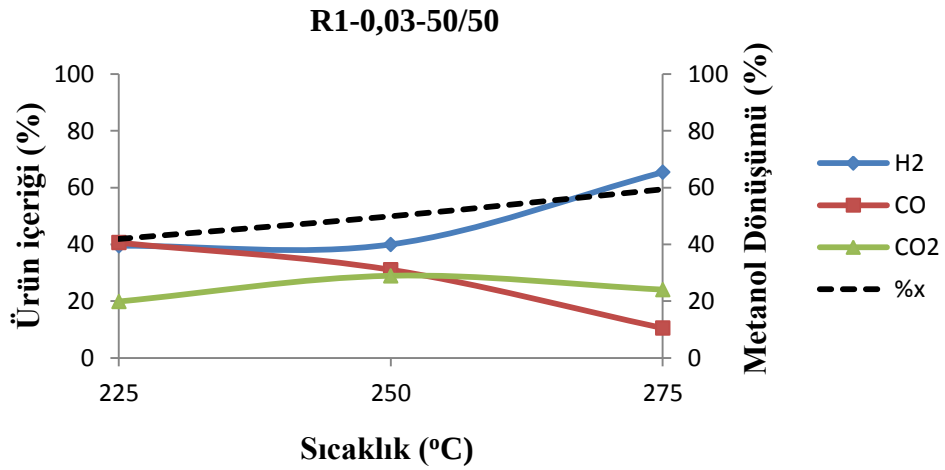
7.3 Metanol Buhar Reformunda Elde Edilen Sonuçlar

Yapılan deneysel çalışmalarda Hidrojen üretimini gerçekleştirmek için metanol buhar reformasyonu yöntemi kullanılıp, ürün gazının yüzdesel içeriğine ve reaksiyondaki dönüşüme etki eden bazı etkenler ele alınmıştır. Bu etkenler reaktör hacmi, reaktör sıcaklığı, reaktant besleme hızı ve reaktandaki buhar/karbon oranıdır.

Reaktör sıcaklığının Metanol Buhar Reformasyonu üzerindeki etkilerini incelemek için 3 farklı reaktör sıcaklığında deney gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.8: Reaktör 2'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,78 olan ve 0,02 ml/dk hızla beslenen metanol ve suyun rektör sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.

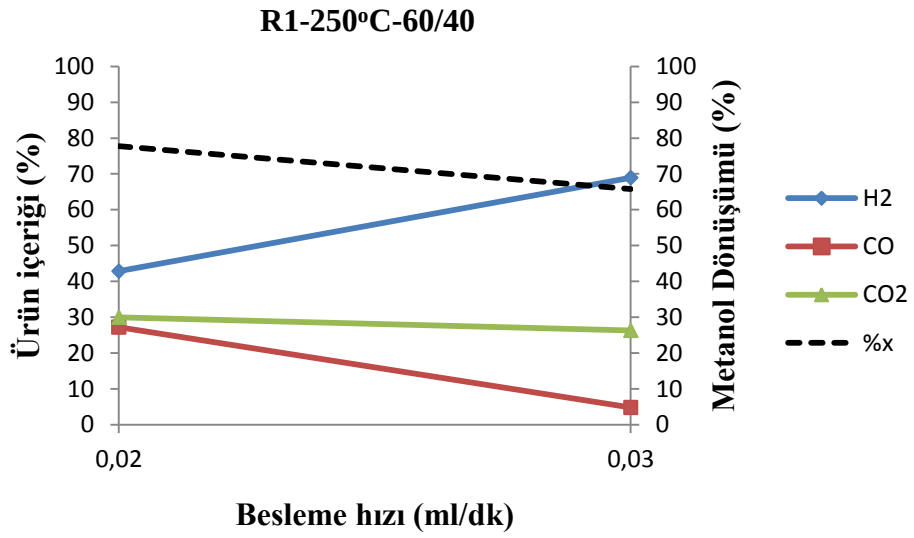


Şekil 7.9: Reaktör 1'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,78 olan ve 0,03 ml/dk hızla beslenen metanol ve suyun rektör sıcaklığının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.

Şekil 7.8 ve Şekil 7.9 'da görüldüğü üzere reaktör sıcaklığındaki artış yüzdesel ürün içeriği ve dönüşüme bariz etki etmiştir. Reaktör sıcaklığında meydana gelen artışla birlikte gaz fazındaki moleküllerin daha hızlı hareket etmesi sağlanarak metil alkol dönüşümde net bir artış gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle sıcaklığın belli bir aralıkta artırılması metanol dönüşümünü olumlu yönde etkilemiştir. Sıcaklığın artması dönüşümle birlikte ürün içerisindeki H_2 yüzdesinin de artmasını sağlamıştır. Dönüşümün artmasıyla H_2 içeriğinin de artış göstermesi zaten beklenen bir sonuçtur. (Denklem 1.4)

Su gaz değişimi reaksiyonun doğasına bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla ürün içerisindeki CO oranının da artması beklenirken; yapılan deneylerde ve birkaç literatür çalışmasında CO oranının sıcaklıkla birlikte azaldığı gözlemlenmiştir [67–70].

Sıcaklık dışındaki diğer etkenlerden olan reantant besleme hızının etkileri için de iki farklı besleme hızında yapılan deneylerde hızdaki artışın dönüşüm ve yüzdesel ürün içeriği üzerindeki etkisi Şekil 7.10'da görülmektedir.

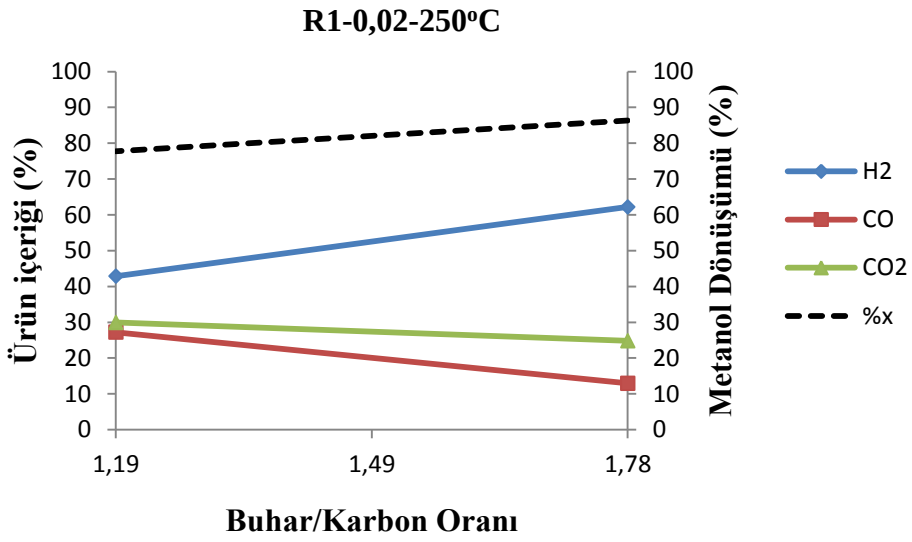


Şekil 7.10: Reaktör 1'de yürütülen buhar/karbon oranı 1,19 olan ve 250°C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun besleme akış hızının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.

Artan besleme hızı reaktantın reaktör içerisindeki kalma zamanını kısalttığı için bu artış metanol dönüşümünde azalışa sebep olmuştur. Dönüşümün azalması da kütlesel olarak ürün miktarını azaltmıştır. Ancak Şekil 7.10'da görüldüğü gibi artan besleme hızı sonucu azalan dönüşüm ürün içerisindeki H_2 oranına negatif bir etki

göstermemiştir. Azalan dönüşüm ile birlikte ürün gazı içindeki H_2 oranı da literatürdeki gibi bir artış göstermiştir [51].

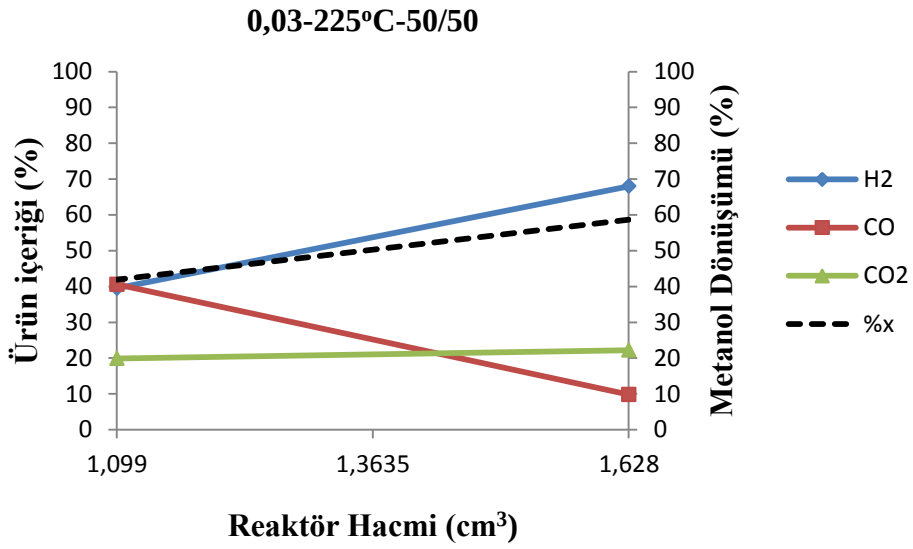
Dönüşüm azaldığında beslemede ki su buharının bir miktarı reaktörde kalmış ve su gaz değişimi reaksiyonunda daha fazla CO ile reaksiyona girmiştir. Böylelikle ürün gazı içerisindeki CO oranı azalma göstermiştir.



Şekil 7.11: Reaktör 1'de yürütülen 0,02 ml/dk besleme hızında ve 250°C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun buhar/karbon oranının bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.

Yapılan deneylerde beslemenin buhar/karbon oranı değiştirilmiş ve ürün özellikleri üzerinde etkisi incelenmiştir. Şekil 7.11'e bakıldığında farklı buhar/karbon oranına sahip reaktant kullanımına karşı metanol dönüşümü ve yüzdesel olarak ürün içeriğinin değiştiği gözlemlenmiştir. Besleme içerisindeki buharın artması beslemedeki alkol oranının azalması anlamı gelmektedir. Az miktardaki alkole sahip besleme reaktördeki katalizör yoğunluğu ve şartları aynı kaldığından daha fazla katalizörle temasta bulunup daha fazla metanol dönüşümü göstermiştir. Artan dönüşüm ile birlikte ürün gazı içerisindeki H_2 oranı da artış göstermiştir. Buhar/Karbon oranının artmasıyla beraber su gaz değişimi reaksiyonunda kullanılan buhar yoğunluğu fazla olmuş ve ürün gazı içerisindeki CO oranında azalma gözlemlenmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada etkisi incelenmek istenen diğer bir etken olan reaktör hacmi için aynı kanal ve yerleşim şekline sahip, aynı katalizöre sahip ancak farklı hacimlere sahip reaktörler kullanılmıştır.

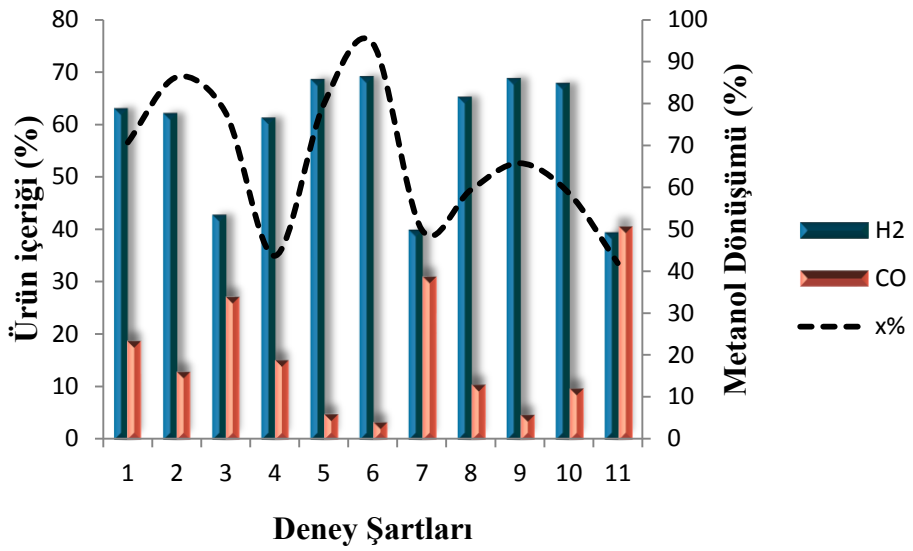


Şekil 7.12: Buhar/karbon oranı 1,78 olan, 0,03 ml/dk besleme hızında ve 225°C reaktör sıcaklığındaki metanol ve suyun reaktör hacminin bir fonksiyonu olarak ürünlerin yüzdesel içeriği ve metanol dönüşümü.

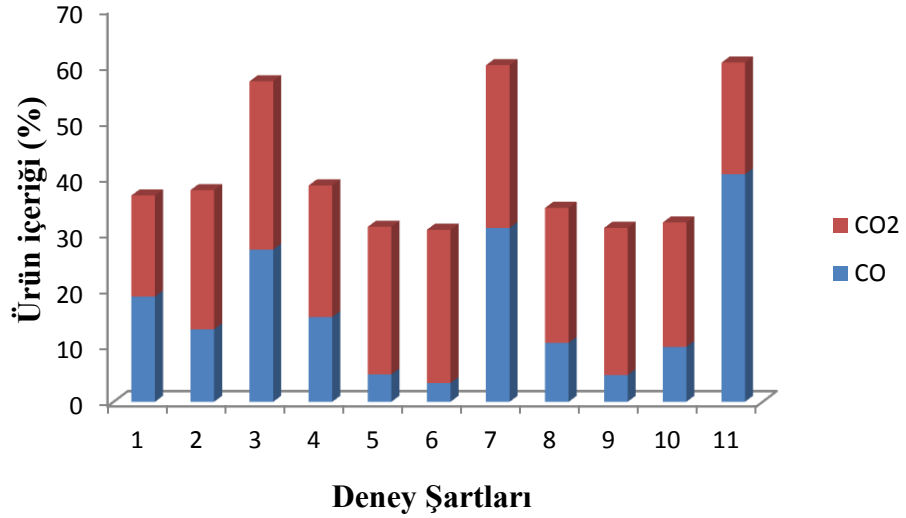
Reaktör hacminin sistem üzerindeki etkisini incelemek için yapılan deneyler sonucunda Şekil 7.12'de yer aldığı gibi metanol dönüşümünün arttığı gözlemlenmiştir. Reaktör hacmindeki artış içeride kalma süreyle bağıntılı olduğundan artan hacimle beraber dönüşümün artması beklenen bir sonuç olmuştur. Reaktör hacmi artışıyla benzer şekilde ürün gazı içerisindeki H_2 oranında artış gözlenmiştir. Hem dönüşümün artması hem de üründeki H_2 oranının artması bu koşullar altında görece yüksek miktarda kütlesel olarak H_2 üretildiğini göstermektedir.

Reaktör hacmindeki artış ayrıca üründeki CO oranını da literatürdeki gibi bariz şekilde azaltmıştır [70].

Yapılan deneylerde elde edilen metanol dönüşümü, ürünün yüzdesel olarak H_2 ve CO içeriği Şekil 7.13 'de gösterildiği gibidir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi sonuç %94 metanol dönüşümüyle, en düşük CO içeriği ve en yüksek H_2 içeriğiyle 1,628 cm^3 reaktör hacmine sahip, besleme hızının 0,02 ml/dk olduğu, buhar/karbon oranının 1,78 oluğu ve reaktör sıcaklığının 275°C olduğu şartlarda elde edilmiştir. En kötü sonuç ise %41 metanol dönüşümüyle, neredeyse yarı yarıya H_2-CO oranın elde edildiği 1,099 cm^3 hacme sahip, besleme hızının 0,03 ml/dk olduğu, buhar/karbon oranının 1,78 oluğu ve reaktör sıcaklığının 225°C olduğu şartlarda elde edilmiştir.



Şekil 7.13: Çeşitli deney şartlarındaki dönüşüm ve yüzde ürün içerikleri.

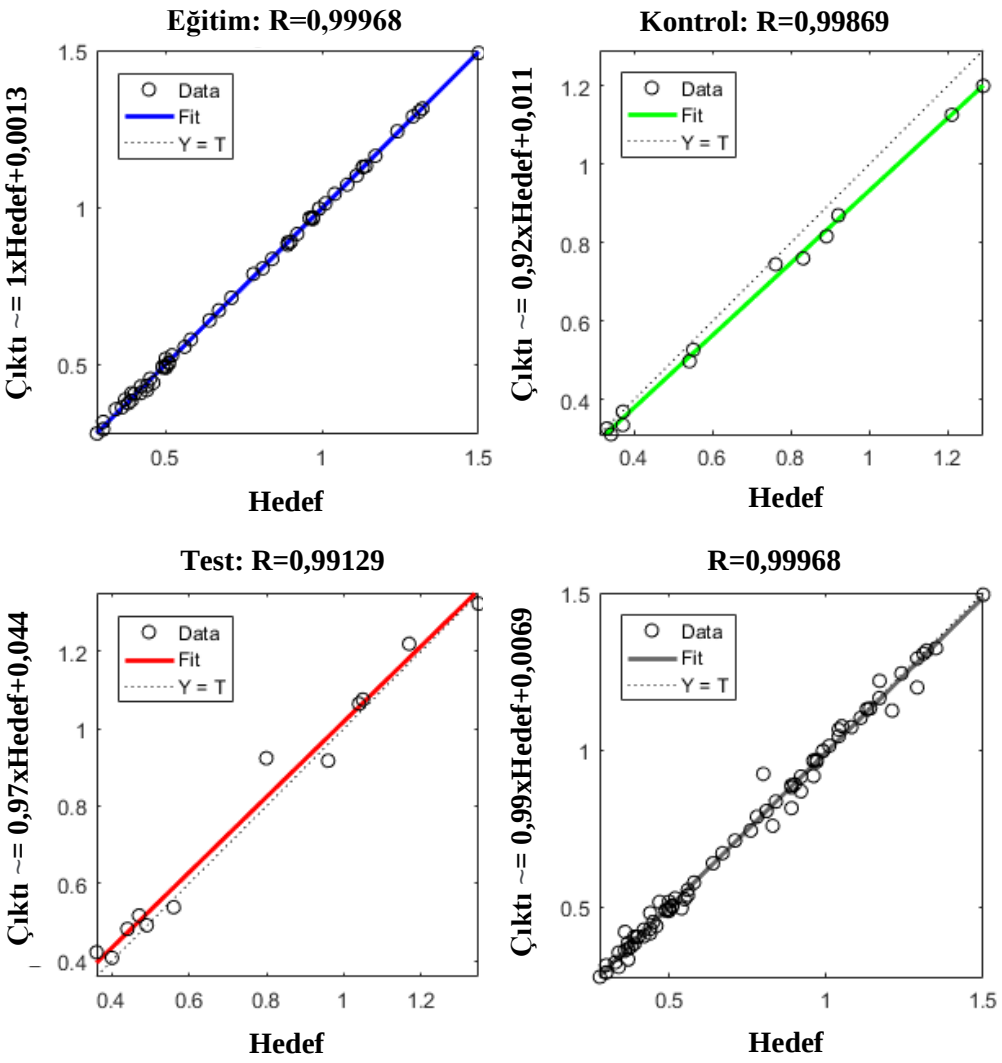


Şekil 7.14: Çeşitli deney şartlarındaki CO ve CO_2 seçicilikleri.

Elde edilen sonuçlarda genellikle ürünün CO_2 içeriği CO içeriğine kıyasla daha yüksek iken 1,099 cm^3 reaktör hacmine sahip, besleme hızının 0,03 ml/dk olduğu, buhar/karbon oranının 1,78 oluğu ve reaktör sıcaklığının 225^oC olduğu şartlarda CO içeriği CO_2'ye baskın gelip artmıştır. Şekil 7.14'de bu sözü edilen veriler yer almaktadır.

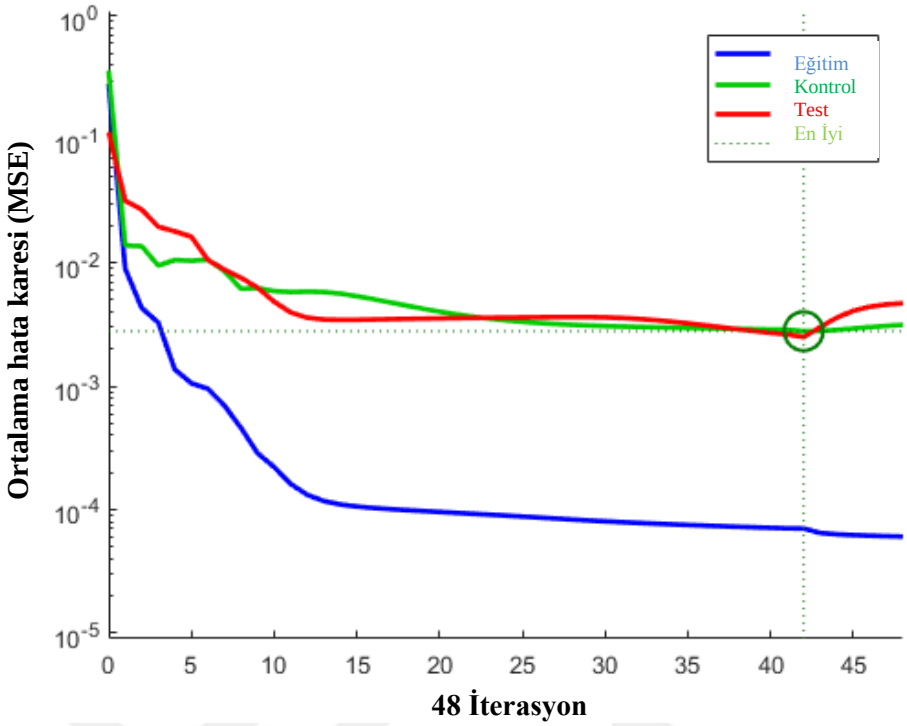
7.4 Yapay Sinir Ağlarıyla Modelleme

7.4.1 Yapılan reaktörlerin kanallarının yapay sinir ağlarıyla modellemesi



Şekil 7.15: Değerlendirilen sinir ağlarının regresyon grafikleri.

Şekil 7.15'de, eğitim, ilk test ve ikinci test (kontrol) için Pearson katsayılarının (R) değerleri gösterilmiştir. Sırayla y ekseni ve x ekseni, yapay sinir ağları tarafından tahmin edilen çıktıları ve beklenen gerçek değerleri yani hedefleri gösterir. Bu değerler 1 değerine ne kadar yakınsa, yakınsama göstergesi o kadar iyi olur. Yapılan modellemede bu değerler yeterince iyi (yaklaşık 1) ve bu nedenle iyi yakınsama gösteriyor. Bu grafik, eğitimli sinir ağının geçerliliğinin önemli bir göstergesidir.

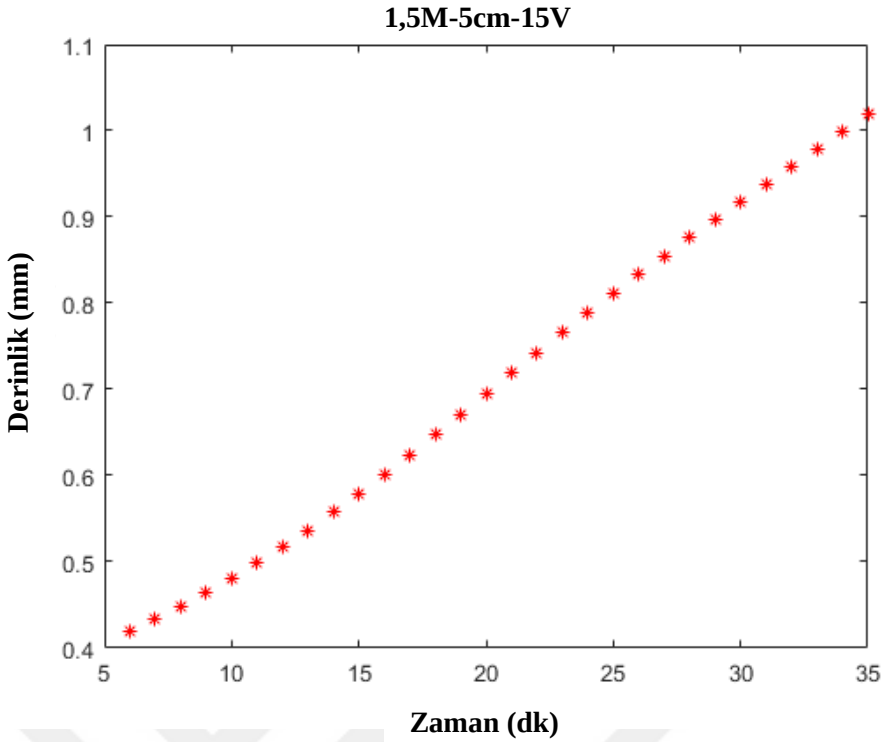


Şekil 7.16: Eğitim prosedürünün devam edilmesi.

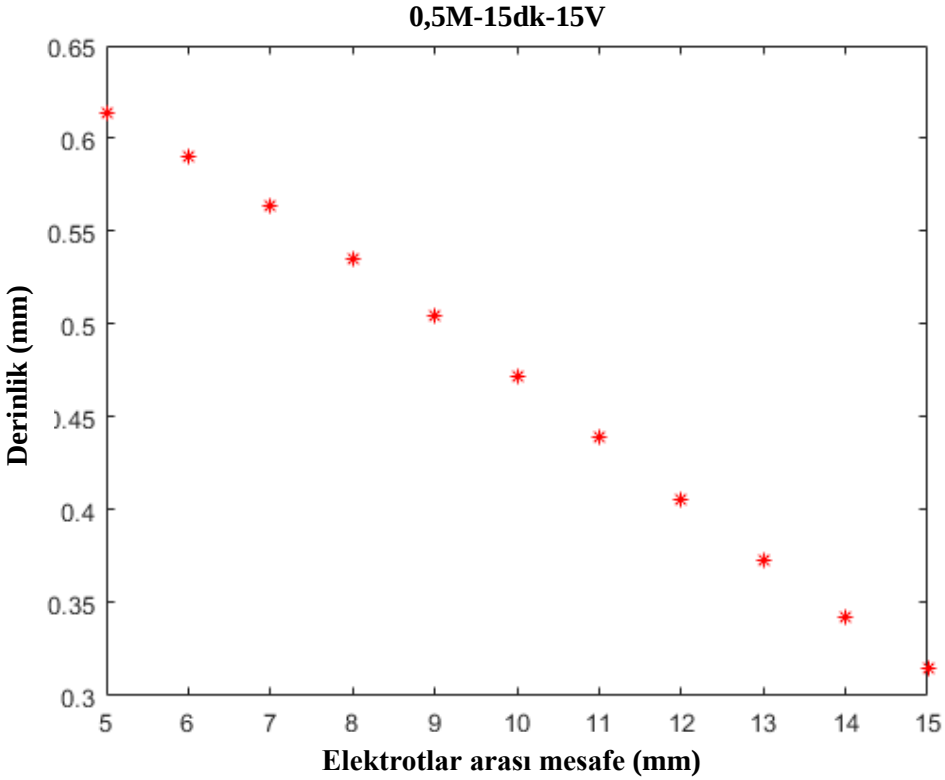
Şekil 7.16'da, iterasyon sayısına karşılık ortalama hata karesi (MSE) değeri verilmiştir. Eğitim, ilk test (test) ve ikinci testin (kontrol) ortalama hata karesi değerinin yakınsamaya ulaşılmadan önceki iterasyon sayısı ile azaldığı gösterilmiştir. Yakınsama üzerine, testlerden birinin veya her ikisinin hataları artmaya başlarken, eğitim hatası hala azalmaktadır. Ortalama hata karesi hesaplaması için kriter yakınsamadaki hata değeridir (MSE: verilen durum için 0.0028).

Doğrulama (ikinci test) ve test (ilk test) ortalama hata karesi eğrilerinin başlangıç artışı, yakınsama noktasında çok keskin değilse, sinir ağı performansının geçerli kabul edildilir. Şekil 7.14'de, yakınsama noktasında (42. iterasyon), doğrulama (ikinci test) ortalama hata karesindeki başlangıç artışı çok keskin değildir.

Şekil 7.17'de zamana karşı derinlik değişiminin yapay sinir ağı tarafından tahmini yer almaktadır. Benzer şekilde Şekil 7.18'de de elektrotlar arası mesafeye karşı derinlik değişiminin yapay sinir ağı tarafından tahmini yer almaktadır. Eğitilmiş olan yapay sinir ağı eğitimde verilen deney şartları ve sonuçlarını kullanarak deneyi yapılmamış bir durum için sonucu tahmin etmiştir.



Şekil 7.17: Sinir Ağı Zaman bağımlı olarak aşındırma işleminde kanal derinliğinin tahmini.



Şekil 7.18: Sinir Ağı elektrotlar arası mesafe bağımlı olarak aşındırma işleminde kanal derinliğinin tahmini.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Dünya nüfusunun zamanla artmasıyla birlikte yüksek yaşam koşullarıyla, yüksek bir hava kalitesiyle ve yaşam kolaylığıyla yaşama istekleri giderek artmaktadır. Günümüzde ulaşım, ısıtma ve üretimde kullanılan enerji kaynakları çoğunlukla hidrokarbon yakıtlardır. Ancak bu tip yakıtların kullanımıyla birlikte büyük miktarlarda hava kirletici emisyonu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, artık alternatif yakıtlara geçiş yada hazırda teknolojisi bulunan alternatif yakıtları geliştirme konusunda adımlar atılmalıdır ve günümüzde bu adımlar atılmaya da başlanmıştır. Alternatif yakıtlar arasında hidrojen hem yeni bir kaynak olarak hem de kirletici madde ve sera gazı emisyonlarının azaltılması açısından en yüksek potansiyel faydaları sunar. İdeal bir yakıt için anahtar kelimeler tükenmezlik, temizlik, rahatlık ve dış kontrolden bağımsızlıktır. Hidrojen, hem yenilenebilir hem de yenilenemeyen kaynaklardan çeşitli başlangıç kaynakları kullanılarak birçok farklı işlem yolundan üretilebilir. Hidrojen tüm bu özelliklere sahiptir ve hem taşımacılık hem de nakil uygulamalarında benzin, ısıtma yağı, doğal gaz ve diğer yakıtlara, bir alternatif olarak dünya çapında değerlendirilmekte ve desteklenmektedir. Hidrojen elektriğe benzer şekilde, kullanım noktasında yüksek verimde ve sıfır veya sıfıra yakın emisyonlarla kullanılabilen yüksek kaliteli bir enerji taşıyıcısıdır. Yakıt pillerinde kullanımıyla elektrik enerjisine çevrilebilmesi enerji taşınımı açısından önemli bir potansiyeldir. Ancak yakıt pillerinde kullanılmasıyla beraber bazı noktalar daha çok önem kazanmıştır. Bu noktalar hidrojen üretimi için seçilen yöntem, katalizör ve hammadde seçimi gibi konulardır. Üretim süreci sonunda yan ürün olarak CO oluşumunun belli bir seviyede tutulması gerekmektedir, çünkü belli bir oranın üzerindeki CO konsantrasyonları düşük sıcaklıktaki yakıt hücrelerinin anodik kısmının katalizör zehirlenmesine neden olur.

Bu nedenle hidrojen üretimi için yöntem belirlerken oluşacak yan ürünler, hammadde seçimi ve kullanılabilecek katalizörler dikkate alınmalıdır. Yapılan bu çalışmada metanol buhar reformasyon yöntemi seçilmiştir. Hammadde olarak metanolün seçimi içerdiği tek karbon bağı ve hidrojen karbon oranının yüksek olmasının yanı sıra kolay depolanmaya, kolay bulunabilirliğe ve düşük maliyete

sahip olması hammadde seçiminde etkili olmuştur. Metanolden hidrojen üretimi mikroreaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Bunun için reaktörün iç yapısını oluşturan mikro kanallar, elektro aşındırma yöntemiyle yapılan bir dizi farklı denemeler ile elde edilen sonuçlardan yararlanılarak en optimum koşullarda elde edilmiştir. Bu koşullar yardımıyla iki adet aynı mimari yapıya sahip farklı yüzey alanına ve hacme sahip iki adet mikrokanal imal edilmiştir.

Elde edilen mikrokanallara kaplanacak olan katalizör seçimi hidrojen üretimi için büyük öneme sahiptir. Katalizörün aktivitesi, stabilizesinin yüksek oluşu üretimi verimli kılar. Metanol buhar reformasyonu yönteminde Cu bazlı bir katalizör seçilmiştir. Cu bazlı katalizörler hidrojen üretimi için oldukça yaygın ve etkili katalizörlerdir. Katalizör sentezlenirken bakıra ek olarak katkı malzemeleri eklenerek katalizörün etkisi arttırılabilir. Yapılan çalışmada ZnO'nun ısıl dayanımı arttırma özelliğinden dolayı CuO-ZnO ortak yapısı seçilmiştir. Katalizörün üretimi için bir çok yöntem olmasıyla birlikte hepsinin belirli avantaj ve dezavantajları vardır. Ancak genellikle çoğu yöntemde katalizör sentezlenir ve birkaç farklı yöntemle reaktöre kaplama gerçekleştirilir. Yani işlem birden fazla adımda gerçekleşmektedir. Yapılan bu çalışmada ise sprey piroliz yöntemi kullanılmış olup katalizörün sentezi ve sentezlenen bu katalizörün reaktöre kaplanması tek bir adımda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kaplanan katalizörlerin kaplama kalitesi, gerek yüzeye tutunması gerekse homojenlik açısından oldukça iyi olmuştur.

Reaktörün imalatının son aşamasında katalizör kaplı mikrokanallar üst plakalarıyla montajlanıp, sızdırmazlıkları sağlandıktan sonra sızdırmazlık testleri yapılmıştır. Testleri geçen mikroreaktörler deneylerde kullanılmıştır.

Yapılan deneylerde birçok parametrenin sonuçlar üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı reaktör sıcaklıklarında, reaktör hacimlerinde, buhar/karbon oranlarında, besleme hızlarında bir dizi deney yapılıp sonuçlar tartışılmıştır. Elde edilen sonuçlarda reaktörde sıcaklık artışının ürünün H_2 yüzdesi ve dönüşüm üzerinde olumlu etkisinin olduğu, besleme hızının dönüşümü azalttığı ancak ürünün H_2 yüzdesini arttırdığı, beslemedeki buhar/karbon oranının artmasıyla aynı şekilde ürünün H_2 yüzdesi ve dönüşüm üzerinde olumlu etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi sonuç %94 metanol dönüşümüyle, en düşük CO içeriği ve en yüksek H_2 içeriğiyle 1,628 cm^3 hacme sahip, besleme hızının 0,02 ml/dk olduğu, buhar/karbon oranının 1,78 oluğu ve reaktör sıcaklığının 275^oC olduğu şartlarda elde edilmiştir. En kötü sonuç ise %41 metanol dönüşümüyle,

neredeyse yarı yarıya H_2-CO oranın elde edildiği 1,099 cm^3 hacme sahip, besleme hızının 0,03 ml/dk olduğu, buhar/karbon oranının 1,78 oluğu ve reaktör sıcaklığının 225^oC olduğu şartlarda elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Hartnig, C. & Roth, C.** (2012). Compendium of Hydrogen Energy. Volume 1: Hydrogen Production and Purification.

[2] **Dunn, S.** (2002). Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27, 3, 235–264.

[3] **Gupta, R. B.** (2008). Hydrogen fuel: production, transport, and storage. *Crc Press.*

[4] **Davis, G. R.** (1990). Energy for Planet Earth, *Scientific American*, 263, 54–63.

[5] **Yürüm, Y.** (1995). Hydrogen energy system: production and utilization of hydrogen and future aspects.

[6] **Acar, C. & Dincer, I.** (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 1, 1–12.

[7] **Kalamaras, C. M., & Efstathiou, A. M.** (2013). Hydrogen production technologies: current state and future developments. *In Conference papers in science* (Vol. 2013). Hindawi.

[8] **Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J. M. & Mendes, A.** (2010). Catalysts for methanol steam reforming-A review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 1–2, 43–57.

[9] **Palo, D. R., Dagle, R. A. & Holladay, J. D.** (2007). Methanol steam reforming for hydrogen production. *Chemical reviews*, 107(10), 3992-4021.

[10] **Cao, L., Lu, M., Li, G. & Zhang, S.** (2019). Hydrogen production from methanol steam reforming catalyzed by Fe modified Cu supported on attapulgite clay, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 126(1), 137-152.

[11] **Khani, Y., Bahadoran, F., Safari, N., Soltanali, S. & Taheri, S. A.** (2019). Hydrogen production from steam reforming of methanol over Cu-based catalysts: The behavior of ZnxLaxAl1-xO4 and ZnO/La2O3/Al2O3 lined on cordierite monolith reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11824-11837.

[12] **Wan, Y., Zhou, Z. & Cheng, Z.** (2016). Hydrogen production from steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al2O3 catalysts: Catalytic performance and kinetic modeling, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(9), 1186-1194.

[13] **Ma, L., Gong, B., Tran, T., & Wainwright, M. S.** (2000). Cr2O3 promoted skeletal Cu catalysts for the reactions of methanol steam reforming and water gas shift. *Catalysis today*, 63(2-4), 499-505.

[14] **Clancy, P., Breen, J. P., & Ross, J. R.** (2007). The preparation and properties of coprecipitated Cu–Zr–Y and Cu–Zr–La catalysts used for the steam reforming of methanol. **Catalysis today**, 127(1-4), 291-294.

[15] **Yong-Feng, L., Xin-Fa, D., & Wei-Ming, L.** (2004). Effects of ZrO2-promoter on catalytic performance of CuZnAlO catalysts for production of hydrogen by steam reforming of methanol. *International journal of hydrogen energy*, 29(15), 1617-1621.

[16] **Shen, J. P., & Song, C.** (2002). Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H2 production for fuel cells. *Catalysis Today*, 77(1-2), 89-98.

[17] **Jakdetchai, O., Takayama, N., & Nakajima, T.** (2005). Activity enhancement of CuZn-impregnated FSM-16 by modification with 1, 3-butanediol for steam reforming of methanol. *Kinetics and catalysis*, 46(1), 56-64.

[18] **Brown, J. C., & Gulari, E.** (2004). Hydrogen production from methanol decomposition over Pt/Al2O3 and ceria promoted Pt/Al2O3 catalysts. *Catalysis Communications*, 5(8), 431-436.

[19] **Fletcher, C. J. M.** (1934). The thermal decomposition of methyl alcohol. Proceedings of the Royal Society of London. *Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 147(860), 119-128.

[20] **Levenspiel, O.** (1999). Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(11), 4140-4143.

[21] **Yazıcı, E.** (2009). *Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniğiyle Küresel Gümüş Nano-Partiküllerinin Üretimi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[22] **Domènech, D. N., Bastos-Arrieta, B., Alonso, J., Macanás, A., Muñoz, J. & Muraviev, M.** (2012). Ion Exchange Technologies, *Ion exchange technologies*.

[23] **Koch, C. C.** (2003). Top-down synthesis of nanostructured materials: Mechanical and thermal processing methods. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(2), 91-99.

[24] **Raab, C., Simkó, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., & Gazsó, A.** (2011). Production of nanoparticles and nanomaterials, *Planet-Austria.At*, 6, 1–4.

[25] **Gürmen, S., & Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. *Metalurji Dergisi*, 150, 31-38.

[26] **Duan, J., Li, Y., Pan, Y., Behera, N., & Jin, W.** (2019). Metal-organic framework nanosheets: An emerging family of multifunctional 2D materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 395, 25-45.

[27] **Chen, Q., & Soutar, A. M.** (2009). Progress on Nanoceramics by Sol Gel Process. I*n Key Engineering Materials*, 391, 79-95.

[28] **Apaydın, R. O.** (2013). *Bakır-Nikel (CuNi) ve Bakır-Nikel-İndiyum (CuNiIn) Alaşım Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz(USP) ve Hidrojen Redüksiyonu (HR) Yöntemi İle Üretilmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[29] **Sōmiya, S., & Roy, R.** (2000). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453-460.

[30] **Cao, W.** (2007). Synthesis of nanomaterials by high energy ball milling. *Skyspring Nanomaterials*.

[31] **Kim, J. C., & Kim, B. K.** (2004). Synthesis of nanosized tungsten carbide powder by the chemical vapor condensation process. *Scripta Materialia*, 50(7), 969-972.

[32] **Kim, J. C., Lee, J. W., Park, B. Y., & Choi, C. J.** (2008). Characteristics of Fe/SiO2 nanocomposite powders by the chemical vapor condensation process. *Journal of alloys and compounds*, 449(1-2), 258-260.

[33] **Wang, Z. H., Choi, C. J., Kim, J. C., Kim, B. K., & Zhang, Z. D.** (2003). Characterization of Fe–Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. *Materials letters*, 57(22-23), 3560-3564**.**

[34] **Schwarz, J. A., Contescu, C., & Contescu, A.** (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chemical Reviews*, 95(3), 477-510.

[35] **Santiago, E. I., Varanda, L. C., & Villullas, H. M.** (2007). Carbon-supported Pt− Co catalysts prepared by a modified polyol process as cathodes for pem fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(7), 3146-3151.

[36] **Fiévet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F. & Viau, G.** (2018). The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chemical Society Reviews*, 47(14), 5187-5233.

[37] **Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T., & Xiong, Y.** (1993). Aerosol processing of materials. *Aerosol science and technology*, 19(4), 411-452.

[38] **Xia, B., Lenggoro, I. W., & Okuyama, K.** (2001). Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of NiCl2· 6H2O precursor containing ammonia. *Journal of materials science*, 36(7), 1701-1705.

[39] **Liu, M., Zhou, M. L., Zhai, L. H., Liu, D. M., Gao, X., & Liu, W.** (2003). A newly designed ultrasonic spray pyrolysis device to fabricate YBCO tapes. *Physica C: Superconductivity*, 386, 366-369.

[40] **Gürmen, S.** (2005). Recovery of nano-sized cobalt powder from cemented carbide scrap. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 29(6), 343-350.

[41] **Yakinci, M. E., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., & Balci, Y.** (2012). Improved superconducting properties of MgB2 thin films fabricated by ultrasonic spray pyrolysis method at high temperature. *Cryogenics*, 52(12), 749-754.

[42] **Mooney, J. B., & Radding, S. B.** (1982). Spray pyrolysis processing. *Annual review of materials science*, 12(1), 81-101.

[43] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., & Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis. *Journal of materials science*, 39(11), 3647-3657.

[44] **Prakash, S., & Kumar, S.** (2015). Fabrication of microchannels: a review. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, *Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 229(8), 1273-1288.

[45] **Liu, Y., Zhou, W., Lin, Y., Chen, L., Chu, X., Zheng, T. & Lin, J.** (2019). Novel copper foam with ordered hole arrays as catalyst support for methanol steam reforming microreactor. *Applied energy*, 246, 24-37.

[46] **Mason, B. P., Price, K. E., Steinbacher, J. L., Bogdan, A. R., & McQuade, D. T.** (2007). Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology. *Chemical reviews*, 107(6), 2300-2318

[47] ***Electrolytic Etching. A safer method of etching for the small jewellery workshop.*** *(2017).* Retrieved April 24, 2020, from http://www.ethicalmaking.org/wp-content/uploads/2017/09/Electrolytic-Etching-by-Dauvit-Alexander.pdf

[48] **Öztemel, E.** (2003). Yapay sinir ağlari. *PapatyaYayincilik*, Istanbul.

[49] **Kukreja, H., Bharath, N., Siddesh, C. S., & Kuldeep, S.** (2016). An introduction to artificial neural network. *Int J Adv Res Innov Ideas Educ*, 1, 27-30.

[50] **Zheng, T., Zhou, W., Gao, Y., Yu, W., Liu, Y., Zhang, C., & Xiang, J.** (2019). Active Impregnation Method for Copper Foam as Catalyst Support for Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(11), 4387-4395.

[51] **Kim, T., & Kwon, S.** (2006). Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production. *Journal of micromechanics and microengineering*, 16(9), 1760.

[52] **Yao, C. Z., Wang, L. C., Liu, Y. M., Wu, G. S., Cao, Y., Dai, W. L., & Fan, K. N.** (2006). Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO2 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 151-158.

[53] **Chiu, Y. J., Chiu, H. C., Hsieh, R. H., Jang, J. H., & Syu, G. J.** (2017). Experimental study on the reaction conditions of a methanol steam reforming process. *Energy Procedia*, 105, 1622-1627.

[54] **Lindström, B., & Pettersson, L. J.** (2001). Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(9), 923-933.

[55] **Park, G. G., Yim, S. D., Yoon, Y. G., Kim, C. S., Seo, D. J., & Eguchi, K.** (2005). Hydrogen production with integrated microchannel fuel processor using methanol for portable fuel cell systems. *Catalysis Today*, 110(1-2), 108-113**.**

[56] **Kim, S., & Kang, M.** (2012). Hydrogen production from methanol steam reforming over Cu–Ti–P oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 969-978.

[57] **Nehe, P., & Kumar, S.** (2013). Methanol reformation for hydrogen production from a single channel with cavities. *International journal of hydrogen energy*, 38(30), 13216-13229.

[58] **Hammoud, D., Gennequin, C., Aboukaïs, A., & Aad, E. A.** (2015). Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn–Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2), 1283-1297.

[59] **Lei, Y., Luo, Y., Li, X., Lu, J., Mei, Z., Peng, W., & He, D.** (2018). The role of samarium on Cu/Al2O3 catalyst in the methanol steam reforming for hydrogen production. *Catalysis Today*, 307, 162-168.

[60] **Huang, P. H., Kuo, J. K., & Tu, W. C.** (2019). Investigations into the Evaporation Efficiency and Hydrogen Production Rate of Methanol-Water Fuels in a Steam Reformer Tube. *Combustion Science and Technology*, 1-17.

[61] **Tajrishi, O. Z., Taghizadeh, M., & Kiadehi, A. D.** (2018). Methanol steam reforming in a microchannel reactor by Zn-, Ce-and Zr-modified mesoporous Cu/SBA-15 nanocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(31), 14103-14120.

[62] **Sarafraz, M. M., Safaei, M. R., Goodarzi, M., & Arjomandi, M.** (2019). Reforming of methanol with steam in a micro-reactor with Cu–SiO2 porous catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 19628-19639.

[63] **Rao, P. N., & Kunzru, D.** (2007). Fabrication of microchannels on stainless steel by wet chemical etching. *Journal of micromechanics and microengineering*, 17(12), N99.

[64] **Collins, D., Luxton, T., Kumar, N., Shah, S., Walker, V. K., & Shah, V.** (2012). Assessing the impact of copper and zinc oxide nanoparticles on soil: a field study. *PLoS One*, 7(8).

[65] **Qasim, I., Mumtaz, M., Nadeem, K., & Abbas, S. Q.** (2016). Zinc Nanoparticles at Intercrystallite Sites of (Cu 0.5 Tl 0.5) Ba 2 Ca 3 Cu 4 O 12− δ Superconductor. *Journal of Nanomaterials*.

[66] **Fang, J., & Xuan, Y.** (2017). Investigation of optical absorption and photothermal conversion characteristics of binary CuO/ZnO nanofluids. *RSC advances*, 7(88), 56023-56033.

[67] **Choi, Y., & Stenger, H. G.** (2005). Kinetics, simulation and optimization of methanol steam reformer for fuel cell applications. *Journal of power sources*, 142(1-2), 81-91.

[68] **Lorenz, H., Turner, S., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Klötzer, B., Rameshan, C., & Penner, S.** (2010). Pd–In2O3 interaction due to reduction in hydrogen: consequences for methanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 374(1-2), 180-188.

[69] **Dagle, R. A., Chin, Y. H., & Wang, Y.** (2007). The effects of PdZn crystallite size on methanol steam reforming. *Topics in Catalysis*, 46(3-4), 358-362.

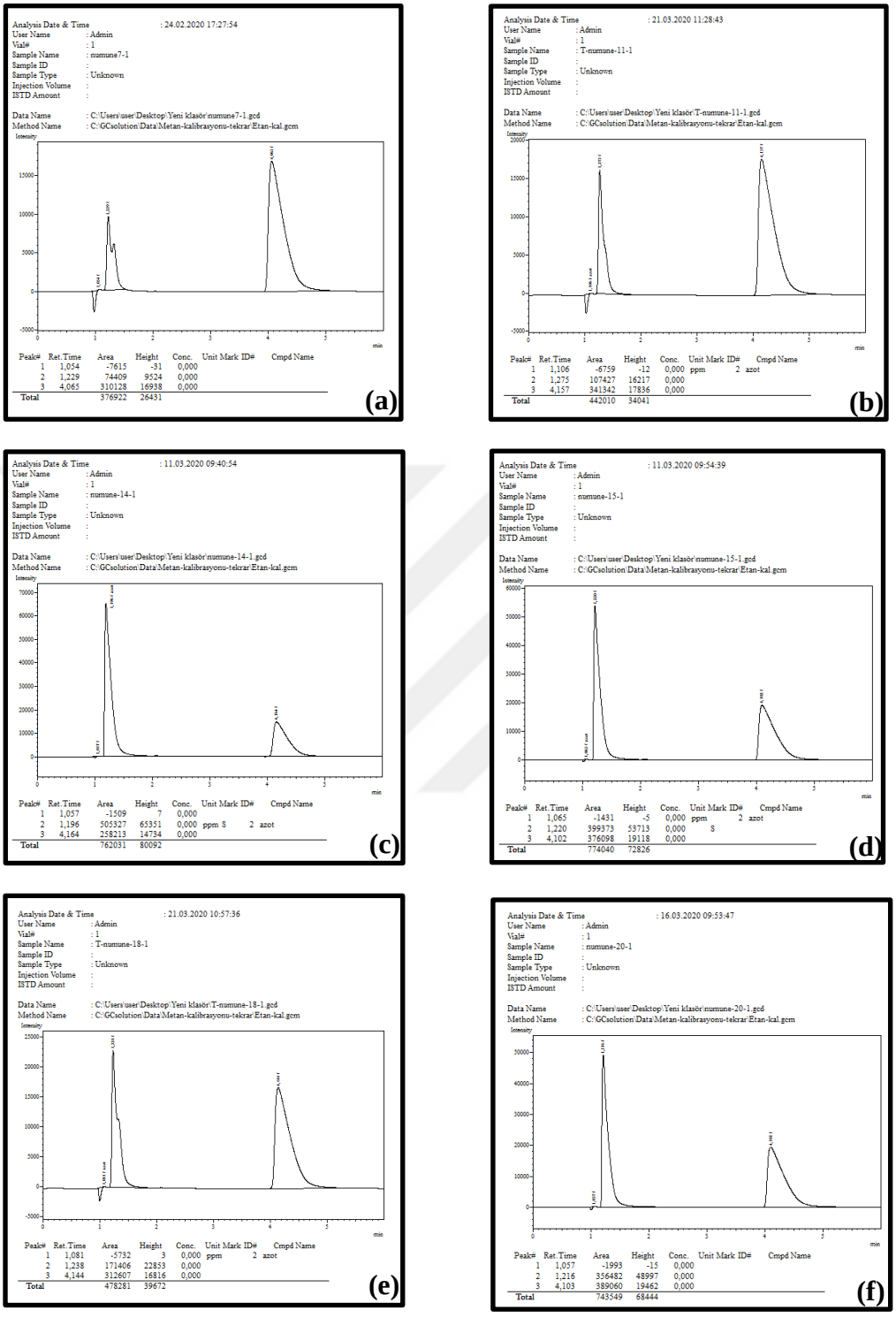
[70] **Dagle, R. A., Platon, A., Palo, D. R., Datye, A. K., Vohs, J. M., & Wang, Y.** (2008). PdZnAl catalysts for the reactions of water-gas-shift, methanol steam reforming, and reverse-water-gas-shift. *Applied Catalysis A: General*, 342(1-2), 63-68.

EKLER

EK A: GC Sonuçları

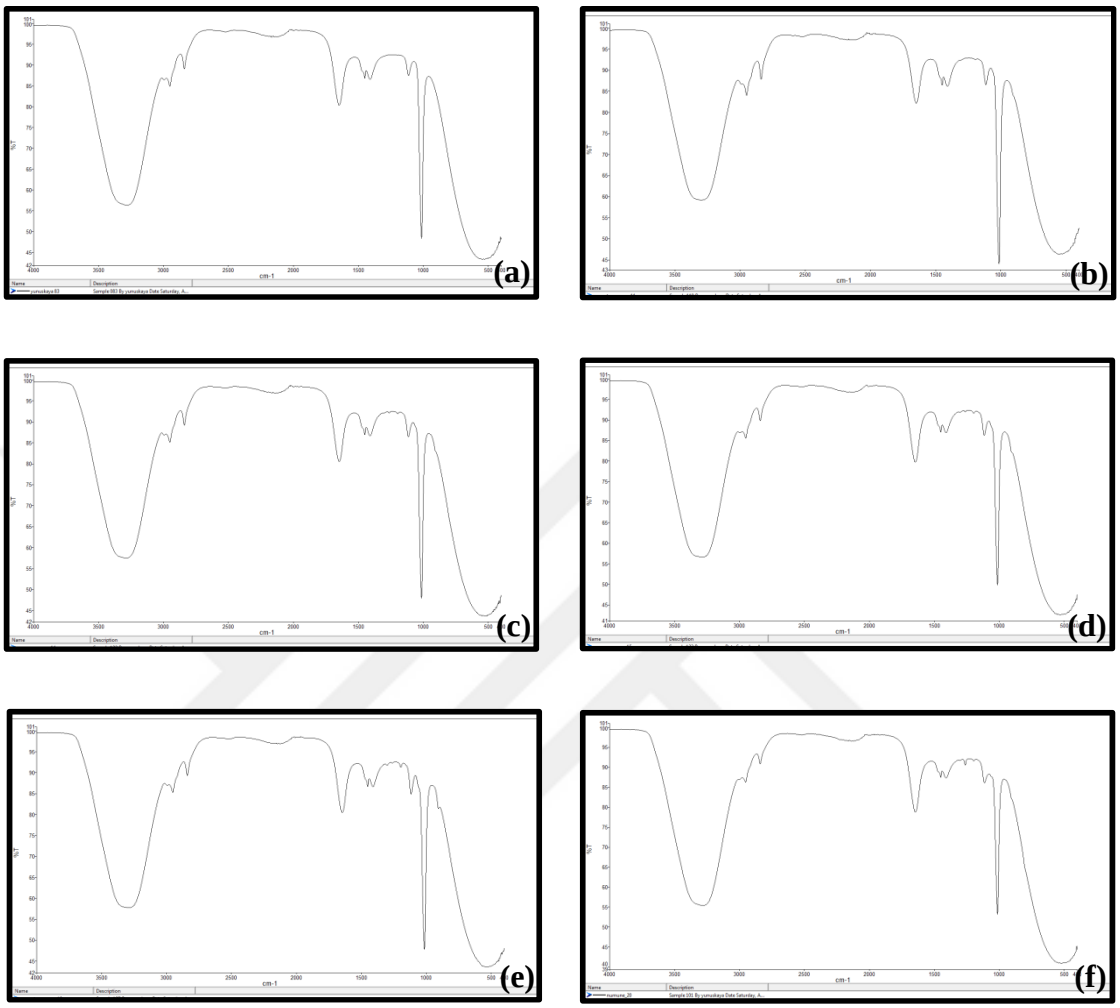
EK B: Ft-IR Sonuçları

EK A



Şekil A.1 : Numunelerin GC sonuçlarının bazıları: a)N7 b)N11 c)N14 d)N15 e)N18 f)N20.

EK B



Şekil B.1 : Numunelerin FT-IR sonuçlarının bazıları: a)N7 b)N11 c)N14 d)N15 e)N18 f)N20.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Enver BAYDIR

Doğum Tarihi ve Yeri : 06.11.1994

E-posta : enver.baydir@btu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- **Yüksek Lisans** : (2017-2018), Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, (2018-) Bursa Teknik Üniverstitesi, Kimya Mühendisiliği A.B.D, Kimya Mühendisliği Bölümü.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Uluslarası, Özet Bildiri, Artificial neural network modeling of electrolytic etching of 5754 aluminum plate for mini/micro reactor production, Enver BAYDIR, Ömür ARAS, 2018, International Eurasian Conferance on Science, Engineering and Technology.
- Uluslarası, Özet Bildiri, Synthesis of CuO-ZnO Catalyst by Spray Pyrolysis Method for H_2 Production, Enver BAYDIR, Murat BORAN, Ömür ARAS, 2019, 4. International Conference on Material Science and Technology.