



Stokiyometrik Olmayan Oksitler Kullanılarak Hidrojen Üretim Süreç ve Teknolojilerinin Geliştirilmesi

Program Kodu: 1003

Çağrı Kodu: EN0201

Proje No: 213M006

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Serkan KINCAL

Araştırmacı:

Prof. Dr. Deniz ÜNER

Bursiyer(ler):

Dr. Taymaz TABARI

Dr. Dheerendra Kumar SINGH

Atalay ÇALIŞAN

Deniz KAYA

Arda YILMAZ

Güvenç OĞULGÖNEN

Necip Berker ÜNER

Ezgi YAVUZYILMAZ

Cihan ATEŞ

Yasemin SAYGILI

AĞUSTOS 2017
ANKARA

Önsöz

Bu projenin amacı stokiyometrik olmayan oksit malzemelerin suyun kırılması yaklaşımı ile H₂ üretiminin sağlanabilirliğinin önündeki teknolojik ve ekonomik engellerin azaltılması yönünde teknoloji bilgisi birikimi oluşturmaktır. Enerji maliyetlerinin azaltılması amacı ile reaksiyonlara sağlanacak enerjinin odaklanmış güneş enerjisi ile karşılanması planlanmıştır. Proje TÜBİTAK 1003 çağrıları kapsamında 213M006 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

İçindekiler

1	İP1 – Malzeme Karakterizasyonu	3
1.1	Materyal ve Metodlar	3
1.1.1	XRD.....	3
1.1.2	BET	3
1.1.3	Adsorplanma Kalorimetresi	3
1.1.4	Kimyasal Adsorplanma	4
1.1.5	TEM ve SEM.....	5
1.1.6	TGA.....	5
1.1.7	UV-Visible	5
1.1.8	TPx	6
1.2	Bulgular	7
1.2.1	Perovskit Malzemeler	7
1.2.2	Spinel Oksitler	8
1.2.3	İndirgenabilir Oksitler	18
1.2.4	Değerli Metal Eklenmiş Oksitler.....	18
1.3	Laboratuvar Malzeme Geliştirme Deneyleri Sonuçları.....	33
1.3.1	Metan Dekompozisyon Katalizörü Geliştirme Çalışmaları	33
1.3.2	Sonuçlar.....	35
2	İP 2 – Reaktör Modelleme, Tasarım ve Kontrol	41
2.1	Tek Hücre Termal Modeli	41
2.1.1	Sanal Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi	41
2.2	Tek Hücre Termal ve Kinetik Modeli	46
2.2.1	Modelin Kurulması.....	46
2.2.2	COMSOL Sonuçlarıyla Modelin Birleştirilmesi.....	56
2.2.3	Kinetik ve Termal Model Sanal Deney Tasarımı İstatistiksel Analizi.....	58
2.3	Tek Kanal Taşınım Modeli.....	58
2.3.1	Reaksiyon Kinetiği	59
2.3.2	Kütle Taşınım Modeli	59
2.3.3	Isı Taşınım Modeli	60
2.3.4	Sonuçlar.....	61
2.4	Tek Hücre Kinetik Modeli	70
2.5	Reaktör Çalışma Koşulları Optimizasyonu	70

2.5.1	Termokimyasal Suyun Ayrıştırılması Reaktörü Modellenmesi.....	70
2.5.2	Problem Tanımı.....	72
2.5.3	Amaç.....	73
2.5.4	Performans Ölçütleri, Parametreler ve Karar Değişkenleri.....	73
2.5.5	Çözüm Yaklaşımı.....	75
2.5.6	Parametrik Analizin Sonuçları ve Tartışması.....	78
3	İP 3 – Prototip Reaktör İle Kavram Doğrulama.....	93
3.1	Güneş Takip İstasyonu.....	93
3.1.1	Güneş Takip Sistemleri Tabanı.....	93
3.1.2	Veri Toplama ve Reaksiyon Maddeleri Taşıma Altyapısı.....	94
3.1.3	Kontrol Odası.....	95
3.1.4	Güneş Takip Sistemleri.....	96
3.1.5	Odaklayıcı, Parabolik Aynalar.....	97
3.2	Odaklayıcı Doğrulama Deneyleri.....	98
3.2.1	Odaklayıcı Doğrulama Deney Düzeneği.....	98
3.2.2	Odaklayıcı Doğrulama Deney Koşulları.....	101
3.2.3	Odaklayıcı Doğrulama Deney Sonuçları.....	101
3.2.4	Fırın Simülasyon Düzeneği.....	104
3.2.5	Fırın ve Pilot Testleri için Yardımcı Altyapı Kurulumu.....	108
3.2.6	Fırın Düzeneği Deneyleri.....	126
3.2.7	Prototip Tasarımları.....	133
3.2.8	Odaklama Sistemi Deneysel Çalışma Sonuçları.....	135
3.2.9	Monolit Kaplama Denemeleri.....	149
4	Genel Değerlendirme ve Öneriler.....	152
4.1	İP 1 – Malzeme Karakterizasyonu.....	152
4.2	İP 2 – Modelleme ve Reaktör Tasarımı.....	152
4.3	İP 3 – Prototip Doğrulama.....	152
5	Kaynakça.....	154
Ekler		
Ek – 1	– Malzemelerin Sentezlenme ve Kaplama Yöntemleri.....	E1
Ek – 2	– Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri.....	E9
Ek – 3	– Parametrik Analiz Konusunda MATLAB Kodu.....	E42

Tablolar Listesi

Tablo 1-1. Co ₃ O ₄ malzemesi için sıcaklık programlı O ₂ desorpsiyon (TPtD) kinetik çalışması	16
Tablo 1-2. Co ₃ O ₄ malzemesi için sıcaklık programlı O ₂ adsorpsiyon (TPO) kinetik çalışması	16
Tablo 1-3. Co ₃ O ₄ malzemesinin oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon performansları	17
Tablo 2-1. Sıcaklık dağılımları ve ısınma sürelerini etkileyen önemli faktörler listesi	41
Tablo 2-2. Nihai Sanal Deney Koşulları	43
Tablo 2-3. 0.1-0.7 arası dönüşüm değerleri ve hata değerleri	51
Tablo 2-4 Literatür taramasına göre parametreler ve değerleri.....	75
Tablo 2-5 Termodinamik parametre analiz algoritmasının ana adımları	76
Tablo 2-6. Tam faktöriyel deney tasarımı	78
Tablo 2-7 Toplam verimlilik için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti.....	82
Tablo 2-8 Üretilen hidrojen miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti.....	84
Tablo 2-9 Yeniden ısıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti total heat loss due to convection and re-radiation, Q _{loss}	85
Tablo 2-10 Redoks malzemesini ısıtmak için gereken ısı miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti, Q _{reheat}	87
Tablo 2-11 Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti, Q _{reaction}	88
Tablo 2-12. Rastgele seçilmiş senaryolar için sistemi terkeden buhar yüzünden oluşan enerji kayıp miktarları(yüzde)	90
Tablo 2-13 Sisteme sağlanan toplam enerji için <i>ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti</i>	90
Tablo 3-1. Odaklayıcı – toplayıcı verim seviyeleri	104
Tablo 3-2 – Gaz Sensör Seçimleri.....	110
Tablo 3-3 – Gaz Sensör Destek Birimleri	111
Tablo 3-4 MQ-X sensörleri için kalibrasyon deneyi sonuçları	124
Tablo 3-5 MQ-4 ve 6 sensörleri için H ₂ -CH ₄ karışım deneyi sonuçları	126
Tablo 3-6 Güneş altında Ni kaplı monolit ile CH ₄ kırma deneyleri	146
Tablo 3-7. Farklı aşındırma prosedürlerinin yüzey alanına etkisi (m ² /g).....	149
Tablo 3-8. Co ₃ O ₄ Kaplama Ağırlıkları.....	149
Tablo 3-9. SiC köpük destek yapısı ön kaplama sonuçları	151

Şekiller Listesi

Şekil 1-1. Mikrokalorimetre düzeneği.....	4
Şekil 1-2. Kimyasal adsorplanma düzeneği	5
Şekil 1-3. Micromeritics ChemiSorp 2720.....	6
Şekil 1-4. Sentezlenen perovskite malzemelerin XRD sonuçları.....	8
Şekil 1-5. Sentezlenen perovskite malzemelerin TPR sonuçları.....	8
Şekil 1-6. Co ₃ O ₄ ve ZnFe ₂ O ₄ TPR sonuçları	9
Şekil 1-7. Co ₃ O ₄ malzemesinin TPtD performansı	10
Şekil 1-8. SiC ile seyreltilmiş ve seyreltilmemiş Co ₃ O ₄ örneğinin oksijen desorpsiyon profili	11
Şekil 1-9. Co ₃ O ₄ malzemesinin oksijen desorplanma (sol) ve oksijen adsorplanma (sağ) performanslarına film kütle transfer rezistansının etkisi	12
Şekil 1-10. Co ₃ O ₄ malzemesinin oksijen desorplanma performanslarına gözenek kütle transfer rezistansının etkisi	13
Şekil 1-11. Co ₃ O ₄ malzemesinin TPR performansınıs kromotografik etki.....	14
Şekil 1-12. Co ₃ O ₄ malzemesi için sıcaklık programlı O ₂ desorpsiyon (TPtD) (sol) ve adsorpsiyon (TPO) (sağ) deneyleri.....	15
Şekil 1-13. Co ₃ O ₄ malzemesinin oksijen desorpsiyon (sol) ve adsorpsiyon (sağ) deney sonuçları	17
Şekil 1-14. Eriyik kurşunun su ayırma performansı.....	18
Şekil 1-15. % 1 Pd/CeO ₂ ve % 1 Pt/Co ₃ O ₄ TPR sonuçları. % 1 Pd/CeO ₂ sinyali 20 kat büyütülmüştür.....	19
Şekil 1-16. % 1 Pd/CeO ₂ ve % 1 Pt/Co ₃ O ₄ TPO sonuçları. % 1 Pd/CeO ₂ sinyali 20 kat büyütülmüştür.....	19
Şekil 1-17. 0.5% Pt- Co ₃ O ₄ malzemesinin TPtD performansı	20
Şekil 1-18. 0.5% Pt- Co ₃ O ₄ malzemesinin TPR performansı	21
Şekil 1-19. 0.5% Pt- Co ₃ O ₄ malzemesinin TPtD sonrası TPR performansı	22
Şekil 1-20. 0.5% Pt- Co ₃ O ₄ malzemesinin TPR sonrası TPWS performansı	23
Şekil 1-21. 0.5% Pt- Co ₃ O ₄ malzemesinin TPtD ve TPR sonrası TPWS performansı.....	23
Şekil 1-22. 1%Pd-CeO ₂ malzemesinin oksijen desorplama performansı (Vaka 1)	24
Şekil 1-23. 1%Pd-CeO ₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği hidrojen üretim profili (Vaka 1)	25
Şekil 1-24. 1%Pd-CeO ₂ malzemesinin oksijen desorplama performansı (Vaka 2)	26
Şekil 1-25. 1%Pd-CeO ₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği hidrojen üretim profili (Vaka 2)	27
Şekil 1-26. 1%Pd-CeO ₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği üç döngü için hidrojen üretim profilleri (Vaka 2)	28
Şekil 1-27. Monolite kaplanmış Co ₃ O ₄ ve 1.84%Pt-Co ₃ O ₄ metal oksitlerin oksijen desorplama performansı.....	29
Şekil 1-28. Monolite kaplanmış Co ₃ O ₄ ve 1.84%Pt-Co ₃ O ₄ metal oksitlerin TPtD sonrası TPWS performansı	29
Şekil 1-29. Co ₃ O ₄ ve 1% Pt-Co ₃ O ₄ metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış H ₂ miktarları	30
Şekil 1-30. Co ₃ O ₄ ve 1% Pt-Co ₃ O ₄ metal oksitlerinin adsorpsiyon ısısındaki değişimin H ₂ yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi	31

Şekil 1-31. Co_3O_4 ve 1% Pt- Co_3O_4 metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış O_2 miktarları	31
Şekil 1-32. Co_3O_4 ve 1% Pt- Co_3O_4 metal oksitlerinin adsorpsiyon ısısındaki değişimin O_2 yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi	32
Şekil 1-33. Co_3O_4 ve 1% Pt- Co_3O_4 metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış H_2O miktarları	33
Şekil 1-34. Co_3O_4 ve 1% Pt- Co_3O_4 metal oksitlerinin adsorpsiyon ısısındaki değişimin H_2O yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi	33
Şekil 1-35 Metan kompozisyonunun, Ni kaplı monolit katalizörlüğünde 600°C 'de gerçekleştirilen metan dekompozisyon reaksiyonunun ürün gaz dağılımına etkisi	37
Şekil 1-36 Ni kaplı monolit katalizörlüğünde 600°C 'de gerçekleştirilen metan dekompozisyon reaksiyonu sonrası nikel üzerinde biriken kokun oksidasyonu sonrası açığa çıkan ürün gaz dağılımı	38
Şekil 1-37 Döngüsel gaz değişimi altında SCFC-6473 perovskit örneğinin ısı dayanıklılığının oksijen alışverişi üzerine etkisi.....	39
Şekil 2-1. Parametrelerin model sıcaklık dağılımları ve ısınma süresi üzerindeki etkilerini gösteren JMP analiz grafiği.....	42
Şekil 2-2. Oksijen üretim hızının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği	44
Şekil 2-3. Reaktörün kanallarının reaksiyon sıcaklığına ısınma süresinin çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği.....	44
Şekil 2-4. Kanallar arasındaki sıcaklık farkının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği	45
Şekil 2-5. Bir kanalın uzunluğu boyunca gerçekleşen sıcaklık farkının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği.....	45
Şekil 2-6. Sıcaklık datasının birim değiştirme işlemi.....	47
Şekil 2-7. Isınma hızının tanımlanması	48
Şekil 2-8. Kinetik fonksiyonun sıcaklık datalarıyla birleştirilmesi zamana bağlı integral alımı ve hata hesaplamaları	48
Şekil 2-9. Kinetik dönüşüm değerinin 0.1 değerini geçtikten sonra hata payının düşürülmesi için gerçekleştirilen işlem.....	49
Şekil 2-10. Grafik çizim işlemleri	50
Şekil 2-11. Deney sonuçlarıyla model sonuçlarının karşılaştırma grafiği	50
Şekil 2-12. Sıcaklık datasının birim değiştirme işlemi.....	52
Şekil 2-13. Soğuma hızının tanımlanması.....	52
Şekil 2-14. Kinetik fonksiyonun sıcaklık datalarıyla birleştirilmesi zamana bağlı integral alımı	53
Şekil 2-15. Kinetik dönüşüm değerinin 0.11 değerini geçtikten sonra hata payının düşürülmesi için gerçekleştirilen işlem.....	54
Şekil 2-16. Grafik çizim işlemleri	55
Şekil 2-17. Deney sonuçlarıyla model sonuçlarının karşılaştırma grafiği	55
Şekil 2-18. Data transfer işlemleri.....	56
Şekil 2-19. Süreçlerin başlangıç ve bitiş zamanlarının tespit işlemleri.....	57
Şekil 2-20. Oksijen salınım reaksiyonunun ortalama kinetik dönüşüm değerinin ısınma süresi boyunca zaman bağlı artış grafiği	57
Şekil 2-21. Kinetik-termal model üretim öngörülleri.....	58

Şekil 2-22. Üç boyutlu model yapısı	61
Şekil 2-23. Eksenel simetri model yapısı	62
Şekil 2-24. Eksenel simetri modelinin sıcaklık profil sonuçları	62
Şekil 2-25. Eksenel simetri modelin kanal boyunca sıcaklık profil grafiği	63
Şekil 2-26. Üç boyutlu modelin sıcaklık profil sonuçları	63
Şekil 2-27. Üç boyutlu modelin kanal boyunca sıcaklık profil grafiği	64
Şekil 2-28. Taşınım-Termal-Kinetik olgularının tanımlandığı indirgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları	65
Şekil 2-29. Termal olgusunun tanımlandığı indirgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları	65
Şekil 2-30. Taşınım-Termal-Kinetik olgularının tanımlandığı yükseltgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları	66
Şekil 2-31. Termal olgusunun tanımlandığı yükseltgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları	66
Şekil 2-32. İndirgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan oksijenin zamana bağlı mol değişimi	67
Şekil 2-33. İndirgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyindeki metal oksidin zamana bağlı mol akışı değişimi	68
Şekil 2-34. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin zamana bağlı dönüşüm değişimi	68
Şekil 2-35. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin zamana bağlı mol değişimi	69
Şekil 2-36. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin üçüncü dakikadaki kanal içerisindeki konsantrasyon dağılımı	69
Şekil 2-37. Redoks maddesi kaplı monolit reaktör ve kanal yüzeyi basit temel gösterimi	70
Şekil 2-38. İndirgenme (dekompozisyon) basamağı	71
Şekil 2-39. Oksidasyon basamağı	71
Şekil 2-40. Langmuir adsorpsiyon izotermi ve redoks malzemesini tekrar ısıtmak için gereken ısı	73
Şekil 2-41 İki adımlı suyun termokimyasal yöntemle ayrıştırılması çevrimi modeli için temsili sıcaklık profili örneği	77
Şekil 2-42. Sıcaklık aralığı 1000K-1200K ve süreler $\tau_1 = 300 s$, $\tau_2 = 300 s$, $\tau_3 = 300 s$, $\tau_4 = 300 s$ için sıcaklık profili ve oksijen yüzey kaplama grafiği	78
Şekil 2-43. Sıcaklık aralığı 1000 K-1200 K ve süreler $\tau_1 = 300 s$, $\tau_2 = 600 s$, $\tau_3 = 300 s$, $\tau_4 = 600 s$ için sıcaklık profili ve oksijen yüzey kaplama grafiği	79
Şekil 2-44. Total çevrim verimliliği için 6 faktörlü ve 4 seviyeli tam faktöriyel analiz sonucunda elde edilen değişebilirlik grafiği	80
Şekil 2-45. Total çevrim verimliliği için 6 faktörlü ve 4 seviyeli tam faktöriyel analiz sonucunda elde edilen değişebilirlik özeti	80
Şekil 2-46. Verimliliğin sıfır olmadığı koşullar için toplam enerji verimliliği için değişebilirlik grafiği	81
Şekil 2-47. Verimliliğin sıfır olmadığı koşullar için toplam enerji verimliliği için değişebilirlik özeti	81
Şekil 2-48. Toplam verimlilik için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği	83
Şekil 2-49. Toplam verimlilik için artık değer grafiği	83
Şekil 2-50. Üretilen hidrojen miktarı için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği	84

Şekil 2-51. Üretilen hidrojen miktarı için artık değer grafiği.....	85
Şekil 2-52. Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için gerçek vs. tahmin edilen(model), Q_{loss}	86
Şekil 2-53. Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için artık değer grafiği, Q_{loss}	87
Şekil 2-54. Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği, $Q_{reaction}$	89
Şekil 2-55. Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için artık değer grafiği	89
Şekil 2-56. Sisteme sağlanan toplam enerji için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği	91
Şekil 2-57. Sisteme sağlanan toplam enerji için artık değer grafiği.....	91
Şekil 2-58. Farklı performans ölçütlerinin optimum değerleri.....	92
Şekil 3-1. Güneş Takip Mekanizmaları.....	93
Şekil 3-2. Veri toplama kanallarının trafo kutusuna bağlantı detayları	94
Şekil 3-3. Trafo kutusu içerik detayları.....	95
Şekil 3-4. Güneş toplama sistemleri kontrol odası.....	95
Şekil 3-5. Kontrol odası bilgisayarına uzaktan erişim	96
Şekil 3-6. İki ayna monte edilmiş çift eksen takip sistemi.....	98
Şekil 3-7. Odaklayıcı doğrulama deneyleri için kullanılan düzeneç.....	99
Şekil 3-8. Odaklama ve takip sırasında düzeneğin arkadan görüntüsü.....	99
Şekil 3-9. Odaklamada kullanılan paslanmaz çelik monolit yapının yakın görüntüsü	100
Şekil 3-10. Odaklamanın doğru olduğunu teyid eden ölçüm düzeneği	101
Şekil 3-11. Sürekli odaklama sırasındaki tipik sıcaklık dağılım karakteristikleri.....	102
Şekil 3-12. Işıma ve ortalama disk sıcaklığı arasındaki ilişki	103
Şekil 3-13. Döngüsel operasyon sırasındaki sıcaklık seviyeleri	103
Şekil 3-14. 2kW ısıtıcı fırın görüntüleri	105
Şekil 3-15. Fırın içine yerleştirilecek kuvars reaktör haznesi	106
Şekil 3-16. Fırında ısıtılan haznelerin contaları soğutacak kapalı devre soğutma suyu sistemi	106
Şekil 3-17. Conta soğutma sistemi	107
Şekil 3-18. Fırın sıcaklık profil performansı	108
Şekil 3-19 – Kütle akış kontrol cihazları kutusu ve arayüzü.....	109
Şekil 3-20 – Sensör görselleri	113
Şekil 3-21 – Sensörlerin kutuya entegrasyonu sırasındaki aşamalar	114
Şekil 3-22 – Sensörlerin entegre edilmiş ve PC arayüzü hazırlanmış hali.....	115
Şekil 3-23 – O ₂ ppm sensörü kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim	116
Şekil 3-24 – O ₂ ppm sensörü kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri	117
Şekil 3-25 – O ₂ ppm sensörü kalibrasyon eğrisi – 0-700ppm arası, 700ppm üzeri 1.3V sabit sinyal	117
Şekil 3-26 – O ₂ percent sensörü kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim.....	118
Şekil 3-27 – O ₂ percent sensörü kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri.....	118
Şekil 3-28 – O ₂ percent sensörü kalibrasyon eğrisi – 0-3.4% arası, 3.4% üzeri 1.29V sabit sinyal	119
Şekil 3-29 – Honeywell sensör kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim.....	119
Şekil 3-30 – Honeywell sensör kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri.....	120
Şekil 3-31 – Honeywell sensör kalibrasyon eğrisi – 3000ppm-2.5% arası, 3000ppm altı 1V sabit sinyal.....	120
Şekil 3-32 – MQ-8 gaz konsantrasyonu – direnç ilişkisi	121

Şekil 3-33 – MQ-8 gaz konsantrasyonu – direnç-ppm denklemleri	122
Şekil 3-34 – MQ-X sensör ölçüm devresi	123
Şekil 3-35 – MQ-X sensör çoklu gaz ölçüm devresi.....	123
Şekil 3-36 – MQ-X sensörleri – sensör dinamikleri (örnek MQ-4).....	125
Şekil 3-37 – MQ-4 ve MQ-8 sensörleri için H ₂ ve CH ₄ kalibrasyon eğrileri	125
Şekil 3-38 – MQ-4 ve MQ-8 sensörleri kullanılarak H ₂ -CH ₄ karışımları için tahmin edilen ve ölçülen voltaj değerleri.....	126
Şekil 3-39 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü sıcaklık profilleri	129
Şekil 3-40 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü O ₂ salınım eğrileri.....	130
Şekil 3-41 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü H ₂ salınım eğrileri.....	130
Şekil 3-42 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü su enjeksiyonu ile artan H ₂ üretim miktarı ...	131
Şekil 3-43 – Ni katalizör sıcaklık profilleri.....	132
Şekil 3-44 – Ni katalizör CH ₄ besleme fazındaki ürün analizi	133
Şekil 3-45 – Ni katalizör – O ₂ besleme fazındaki ürün analizi.....	133
Şekil 3-46. Prototip reaktör gövdesi.....	134
Şekil 3-47. Prototip reaktör – ön ve arka kapaklar.....	134
Şekil 3-48. Birleştirilmiş prototip reaktör ve monolit görüntüsü	135
Şekil 3-49 – Ayna taşıma platform görselleri	137
Şekil 3-50 – Prototip reaktör görselleri	138
Şekil 3-51 – Ay odaklama testi sonuçları.....	139
Şekil 3-52 – Güneş odaklama kararlılık testleri sırasında güneş ışıma değerleri.....	140
Şekil 3-53 – Güneş odaklama kararlılık testleri sırasında monolit sıcaklık değerleri.....	140
Şekil 3-54 – Farklı gözenek boyutundaki SiC monolit resimleri	141
Şekil 3-55 – Farklı monolitler için debi-hava çıkış sıcaklığı değerleri	142
Şekil 3-56 – Farklı koşullarda havaya aktarılan enerji miktarı ve verim değerleri.....	142
Şekil 3-57 – Farklı koşullarda havaya aktarılan enerji miktarı ve verim değerleri.....	143
Şekil 3-58 – Kurşun kaplı monolit üzerine uygulanan sıcaklık profili	144
Şekil 3-59 – Kurşun kaplı monolit – deneyler öncesi ve sonrası	145
Şekil 3-60 – Nikel kaplı monolit üzerinde elde edilen H ₂ üretim verimi	146
Şekil 3-61 – Nikel kaplı monolit üzerinde kok yakma döngüleri	147
Şekil 3-62 – Nikel kaplı monolit fotoğrafları.....	148
Şekil 3-63. Mullit monolitin kaplanmamış (sağ) ve kaplanmış hali (sol).....	150
Şekil 3-64. 20 ppi SiC köpük destek yapısı; kaplanmamış (sol) ve kaplanmış (sağ) hali.....	151
Şekil 3-65. Kaplanmış iki adet 20 ppi SiC köpük destek yapısı	151

Özet

Projenin ana hedefi stokiyometrik olmayan metal oksitler üzerinde H₂O moleküllerinin kırılması ile ilave saflaştırma süreçlerine gerek duyulmaksızın yüksek saflıkta, ekonomik H₂ üretimidir. Bu kırılma reaksiyonu için gerekli yüksek sıcaklıklar güneş ışınlarının odaklanması ile sağlanacaktır. Bu yaklaşımın günümüz fosil yakıt kaynaklı H₂ üretim süreçleri ile rekabet edebilir olması için üretim maliyetlerinin kilogram H₂ başına 3.5\$ mertebesinde olması hedeflenmiştir. Bu proje ile Türkiye'nin enerji ve endüstriyel hammadde üretiminde fosil yakıtlara ve dolayısıyla yabancı kaynaklara olan bağımlılığının azaltılmasına katkıda bulunmayı amaçlıyoruz.

Bu hedef doğrultusunda yürütülen deneysel ve teorik çalışmalar sonrasında Mullit monolit üzerine kaplanmış Pd-CeO₂ ve SiC köpük monolit üzerine kaplanmış Pt-Co₃O₄ katalizör malzemelerin söz konusu sürecin ekonomik bir şekilde sürdürülebilmesi yolunda gelecek vaad ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak güneş ışığı odaklanması ve takibi konularında ciddi bilgi birikimi elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler – suyun katalitik kırılması, stokiyometrik olmayan oksitler

Abstract

This proposal is aimed at demonstrating the possible cost reduction of H₂ production using solar irradiation to achieve the H₂O cracking temperatures over non-stoichiometric oxide catalysts. In specific we are targeting a unit production cost of at most 3.5 \$ per kilogram of H₂ produced, to become cost competitive compared to conventional H₂ production technologies based on fossil fuels. The main motivation for this particular choice of the objective is to be able to contribute to the reduction of dependence on fossil fuels for energy and industrial raw materials.

The experimental and modeling activities carried out in accordance to these objectives have resulted in two material pairs that are promising in achieving the ultimate project objectives. These are mullet monoliths coated with Pd loaded CeO₂ and Pt loaded Co₃O₄ coated on SiC foams. In addition to these fundamental learnings, significant know-how has been accumulated regarding the tracking and concentration of solar irradiation. Work is still on-going to merge these two areas and demonstrate pilot scale production of H₂ through water splitting using these material pairs assisted with solar energy.

Key Words – catalytic water splitting, non-stoichiometric oxides

1 İP1 – Malzeme Karakterizasyonu

1.1 Materyal ve Metodlar

Proje kapsamında çalışılan tüm metal oksitlerin sentez ve karakterizasyonları ile ilgili ayrıntılı açıklamalar Ek-1'de verilmiştir. Malzemelerin monolit üzerine kaplanmaları ile ilgili yöntemin ayrıntıları ise aşağıdaki başlıkta yer almaktadır.

1.1.1 XRD

Powder X-ray diffraction (XRD) analizi, 40 kV ivmelenme voltajında ve 44 mA emisyon akımında çalışan, Rigaku Ultima enstrümanında, Cu K radyasyonu altında ($\lambda = 1.5408 \text{ \AA}$), oda koşullarında yapılmıştır. Analiz süresince, arama aralığı $2\theta = 20^\circ$ ve 60° , adım boyu 0.02° ve tarama hızı $2^\circ / \text{dk}$ olarak tanımlanmıştır. Kırınım deseni (diffraction pattern) Rigaku tarafından sağlanan PDXL yazılımı ile analiz edilmiştir.

1.1.2 BET

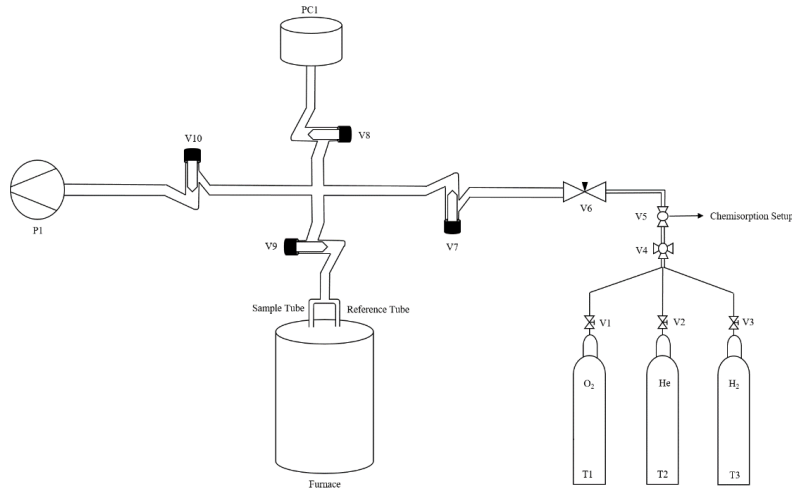
Hazırlanan örneklerin yüzey alanı ölçümleri BET metodu ile ölçülmüştür. Yüzey alanı karakterizasyonu Micromeritics TriStar II Yüzey Alanı ve Gözeneklilik ekipmanı kullanılarak 10°C/dakika ısıtma hızında azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan oksit, Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System kullanılarak yüzeydeki nem ve diğer adsorbe edilmiş gazların giderilmesi için yaklaşık 150°C 'de 3 saat süreyle degas edilmiştir. Degaz zamanını kısaltmak amacı ile, en yüksek olası sıcaklık, hazırlanan örneğin yapısına zarar vermeyecek şekilde seçilmiştir. BET analizinin başarı ile yapılmasını sağlamak için en az 0.5 g örnek gerekmektedir.

N_2 yüzütunma (adsorption) ve yüzden salma (desorption) analizleri Micromeritics Gemini V cihazında yapılmıştır. Yüzey alanları Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak 0.06-0.99 aralığındaki P/P_0 kısmi basınçlarında hesaplanmıştır. Gözenek hacmi, en yüksek kısmi basınçtaki ($P/P_0 \approx 0.99$) nitrojen yüzütunma miktarı kullanılarak hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımı, yüzden salma izotermine Barrett-Joyner-Halenda (BJH) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

1.1.3 Adsorplanma Kalorimetresi

Yüzütunma ısı ölçümleri (heat of adsorption) Setaram C-80 Tian-Calvet kalorimetre cihazı ve multiport yüksek vakum Pyrex cam manifoldunda yapılmıştır. 152 cm^3 hacme sahip olan multiport yüksek vakum Pyrex cam manifoldu, Varian SD-40 mekanik pompası desteği ile Varian Turbo V70D turbo moleküler pompasına bağlanmaktadır. Örnek ve referans hücreleri hem birbirlerine, hem de Pyrex Tee borusu ile vakum manifolduna bağlanmaktadır. Örnek ve referans hücrelerini Tee borusuna bağlamak amacıyla paslanmaz çelik körük

kullanılmaktadır. Sistemde bulunan bütün bağlantılar paslanmaz çelik Cajon Ultra Torr unionlardan oluşmaktadır. Önceden indirgenmiş ve kalsine edilmiş örnek, örnek hücreesine yerleştirilmektedir ve daha sonra uç kısmı Tee boru ile birleştirildikten sonra mikrokalorimetriye yerleştirilmektedir. Tee borunun diğer kısmı ise mikrokalorimetri düzeneğinin referans çıkışına yerleştirilmek amacı ile boş örnek hücresi ile bağlanmaktadır. İndirgenme deneyleri, 523 K sıcaklıkta ve yüksek H₂ basıncında yapılmıştır. İndirgenme deneylerinden sonra, katalizör son vakumlama amacı ile 373 K'e kadar soğutulmuştur. Diferensiyel yüzey tutunma ısı ölçümleri, sorpsiyon bölümüne küçük miktarlarda nem eklenmesi ile ölçülmüştür. Yüze tutunan miktar ve oluşan ısı verileri, artan gaz eklemelerine rağmen hiçbir ısı artış sinyali görülmeyene kadar kaydedilmiştir.



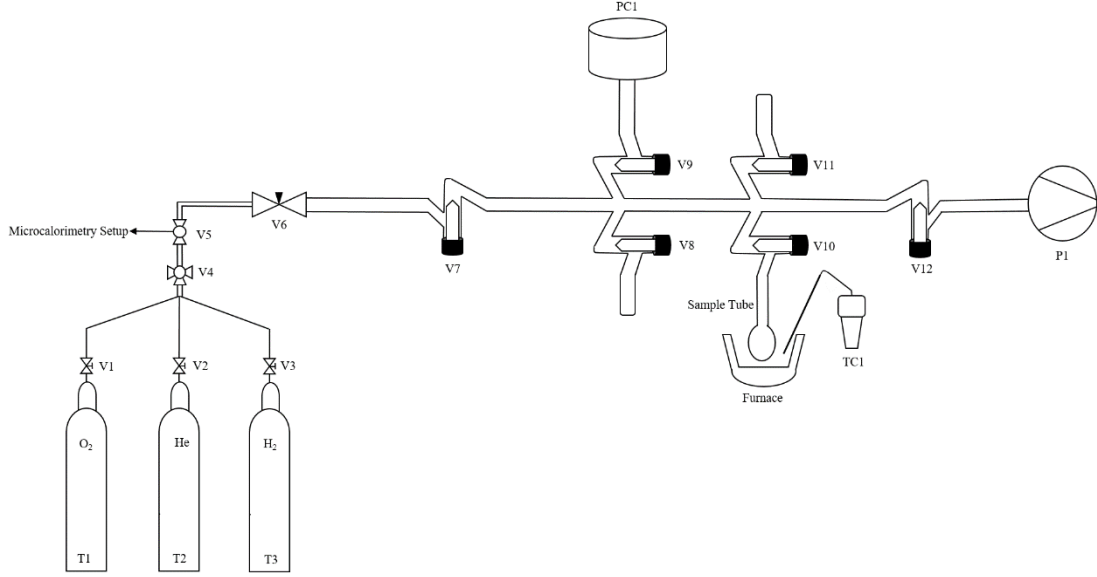
Şekil 1-1. Mikrokalorimetre düzeneği

1.1.4 Kimyasal Adsorplanma

Laboratuvar imkanları ile kurulan bu Pyrex ekipman, bir Pyrex cam manifoldu, sistemi vakumlamak için bir turbo moleküler pompa (Varian 9699171), bir basınç göstergesi (MKS Baratron Kapasitans Manometresi), basınç verilerini izlemek için dijital bir güç kaynağı (MKS PR4000B), vakum sıklığında Ace cam stopcocks, bir termometre ve bir ısıtıcı içermektedir. Bu Pyrex manifoldu 10⁻⁶ Torr'dan daha iyi vakum işlemi için uygundur. Numuneler, Pyrex örnek hücreesinde tutulur ve hücredeki sıcaklığı ayarlamak için ısıtıcı ve termometre kullanılmaktadır.

Sistem, numune hücrelerini takmadan önce vakum pompası aracılığı ile tahliye edilir. Numune 150 °C'ye ısıtılırken, sistem helyum ile temizlenir. Numunenin sıcaklığı 350 ° C'ye yükseltilir ve sistem 10 dakika vakumlanır. Sisteme hidrojen alınır ve numune 350 ° C'de hidrojen ortamında indirgenir. Hidrojen toplam süre boyunca 4 kez tazelenir. Sistem, indirgeme işleminden sonra 350 ° C'de 1 saat ve oda sıcaklığında gece boyunca vakumlanır. Numuneye ardışık şekilde ~ 1-20 Torr aralığında hidrojen gönderilerek toplam adsorplanma

miktarı ölçülmüştür. Sistem 10 dakika süre ile vakuma alındıktan sonra zayıf bağlı hidrojen ortamdan uzaklaştırılır. Daha sonra yapılan adsorplanma işlemi sonrasında zayıf bağlı hidrojen adsorplanma izotermi ölçülür.



Şekil 1-2. Kimyasal adsorplanma düzeneği

1.1.5 TEM ve SEM

TEM karakterizasyonları için, toz örnekler, ultrasonik banyo kullanılarak etanol içerisinde dağıtılmıştır ve Cu grid üzerine damlatılan örnek analiz edilmiştir. SEM karakterizasyonu için örnekler oda sıcaklığında kuruduktan sonra destek üzerine yapıştırıcı ile sabitlenmiştir. Daha sonra, hazırlanan örneğin yüzeyi, ince bir tabaka halinde altın ile kaplanmıştır. JEOL JEM 2100F HRTEM kullanılarak TEM verileri kaydedilmiştir. Parçacıkların morfolojik yapısı, 30 kV ivmelenme voltajı kullanan QUANTA 400 F SEM analizörü kullanılarak elde edilmiştir.

1.1.6 TGA

Termogravimetrik analizör (DTG-60H, Shimadzu, Japan) kullanılarak, oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 10 °C/dk hız ile çıkılarak, kurutulmuş örneğin DT-TGA verileri kaydedilmiştir.

1.1.7 UV-Visible

Varina-Carry 100 çift ışınlı UV-Vis spektrofotometre kullanılarak, 200-700 nm aralığındaki UV-görülür dağınık yansıtımlı spektroskopi (UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS)) elde edilmiştir.

1.1.8 TPx

1.1.8.1 Micromeritics

TPx analizleri Şekil 1-3'de gösterilen Micromeritics Chemisorp 2720 cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Hazırlanan oksitlerin oksijen salınım / alım kapasitesini ölçmek için sıcaklık programlı indirgeme (TPR), sıcaklık programlı oksitleme (TPO) ve sıcaklık programlı termal dekompozisyon (TPtD) deneyleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1-3. Micromeritics ChemiSorp 2720

Hazırlanan örnek, bir cam yünü yatağı üzerinde bir u şekilli kuvartz reaktöre yerleştirildikten sonra Micromeritics ChemiSorb 2720'de programlanabilir bir fırında dikey olarak konumlandırılmıştır. Fırın kapağı kilitlendikten sonra yalıtım yünü fırının tepesine yerleştirilmiştir. TPR ölçümleri için reaksiyon esnasında oluşan suyu yakalamak amacıyla izopropil alkol ve buz karışımı içeren soğuk tutma kurulmuştur. Numuneyi yerleştirdikten sonra by-pass ve kısa yol hatları helyum ile temizlenmiştir. Sonra örnek ve uzun yol hatları da helyum ile temizlenmiştir. TCD sinyali neredeyse istikrarlı olduğunda temizleme işlemi tamamlanır. Sistemi helyum ile temizledikten sonra gaz portu deney için uygun bir reaksiyon gazı amaçlanmıştır. Hazırlanan oksidin indirgenabilirliğini analiz etmek için sıcaklık programlı indirgeme (TPR) hidrojen akışı (% 10 H₂-Ar) altında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan oksitin oksijen salma kinetiğini ölçmek amacıyla sıcaklık programlı termal dekompozisyon (TPtD) helyum akışı (He) altında gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş veya dekompoze olmuş oksiti oksitlemek amacıyla sıcaklık programlı oksidasyon (TPO) oksijen akışı (% 2 O₂-He) altında gerçekleştirilmiştir. TCD sinyali reaksiyon gazı akışı altında dengeledikten sonra maksimum sıcaklık, ısıtma hızı ve bekleme süresi ayarlanmıştır ve numune ısıtılmaya başlanmıştır. TCD

sinyali ve sıcaklık verileri yazılım ile kaydedilmiştir ve ısıtma tamamlandıktan sonra örnek fan ile soğutulmuştur.

1.1.8.2 Akış Reaktör Deney Düzenekleri

1.1.8.2.1 Sıcaklık Programlı İndirgenme (TPR) Deneyleri

Sıcaklık programlı indirgenme (TPR) deneyleri, laboratuvar olanakları ile kurulmuş olan, termal iletkenlik detektörüne (TCD) bağlı sabit yataklı kuartz reaktörde, 0.5 g örnek kullanılarak 10 °C/dk ısıtma hızı ile 900 °C'te kadar yapılmaktadır. Terralab akış kontrolörü ile kontrol edilen H₂/ Ar gaz karışımı (5 vol %), incelenmesi istenen örneklerin indirgenmesi amacı ile reaktöre beslenmektedir.

1.1.8.2.2 Toz veya Monolit Altlık Üzerine Kaplanmış Sıcaklık Programlı (TPx) Deneyler

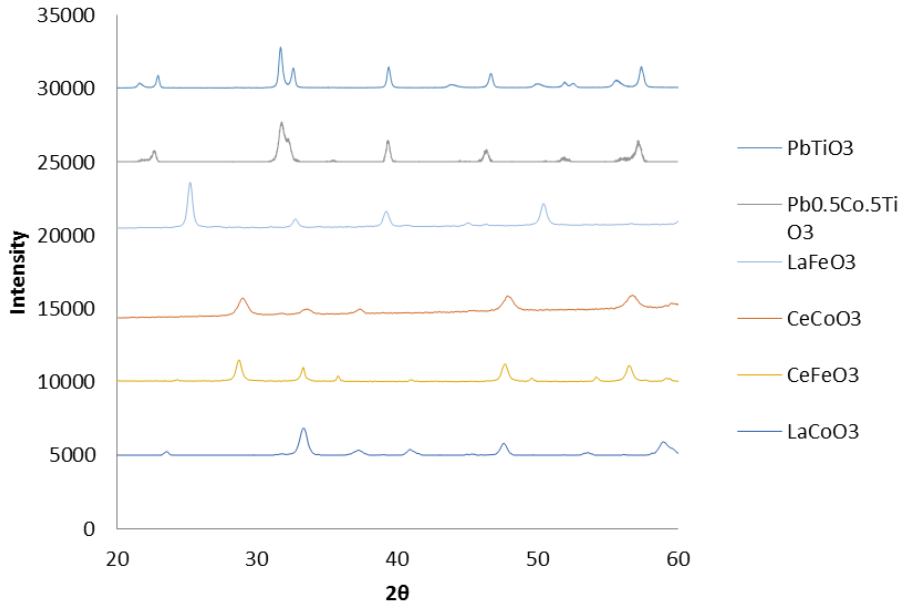
Hazırlanan örneklerin sıcaklığa bağlı oksijen desorplama (TPtD), hidrojen ile indirgeme (TPR), oksijen adsorplama (TPO) ve su ayırma (TPWS) deneyleri Uner Laboratuvar olanakları ile kurulmuş çoklu gaz analizör sistemi ve bu sisteme bağlı reaktör ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında yapılan deneyler için bu analizörün içerdiği 0-1% ve 0-21% O₂ (Model 3290/Teledyne Analytical Instruments), and 0-5% H₂ (Model 2000 XTC/Teledyne Analytical Instruments) detektörleri kullanılmıştır. Toz metal oksit numuneleri için dış çapı 6mm olan quartz reaktör kullanılırken, monolit kaplı örneklerde dış çapı 25mm olan quartz reaktör kullanılmıştır. Reaktör, deneylere özel olarak 5-20 °C/dk ısıtma hızlarında 1200 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

1.2 Bulgular

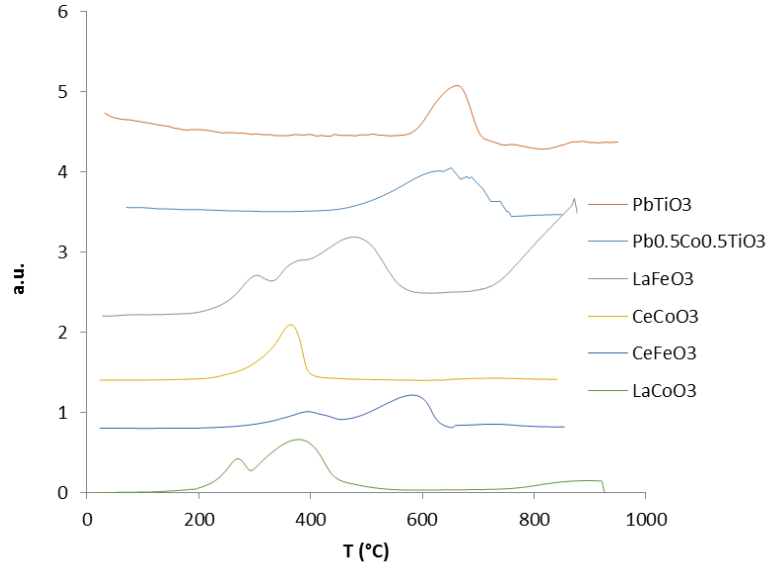
Sentezlenen tüm malzemelerin sentezlenme metodları Ek-1'de ve karakterizasyon metodları Ek-2'de yer almaktadır.

1.2.1 Perovskit Malzemeler

Bu kısımda anlatılan malzemelerin özel hazırlama yöntemleri Ek-1'de ayrıntısı ile yer almaktadır. Şekil 1-4, perovskit yapıdaki malzemelerin XRD sonuçları sentezlenen maddelerin yüksek saflıkta kristal yapıda olduklarını göstermektedir.



Şekil 1-4. Sentezlenen perovskite malzemelerin XRD sonuçları

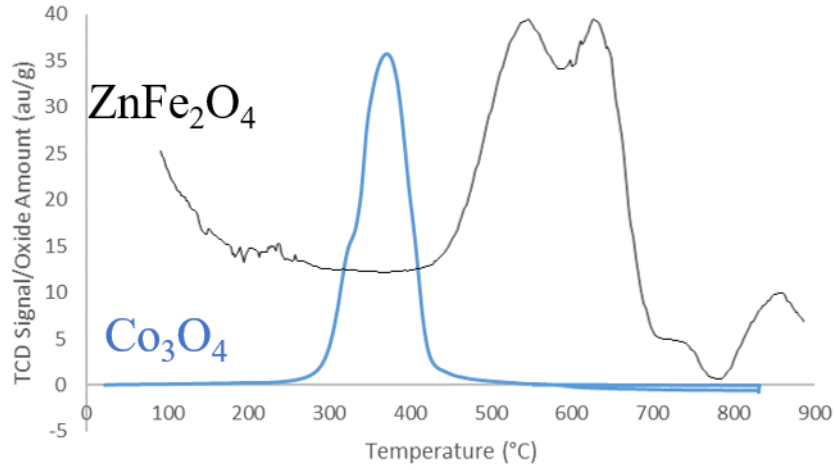


Şekil 1-5. Sentezlenen perovskite malzemelerin TPR sonuçları

Aynı maddelerin TPR analizleri bazılarının çok daha düşük sıcaklıklarda (200-500°C) indirgenebildiğini ortaya koymuştur. Malzemelerin hidrojen ortamında indirgenebilirlikleri, O₂ salınımı konusundaki eğilimlerinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Çok düşük sıcaklıklarda indirgenebilen La ve Co içeren oksitlerin, oksijenlerini de düşük sıcaklıklarda bırakabilecekleri yorumunu yapmak mümkündür.

1.2.2 Spinel Oksitler

Spinel oksitlerin karşılaştırmalı TPR sonuçları aşağıda verilmektedir.



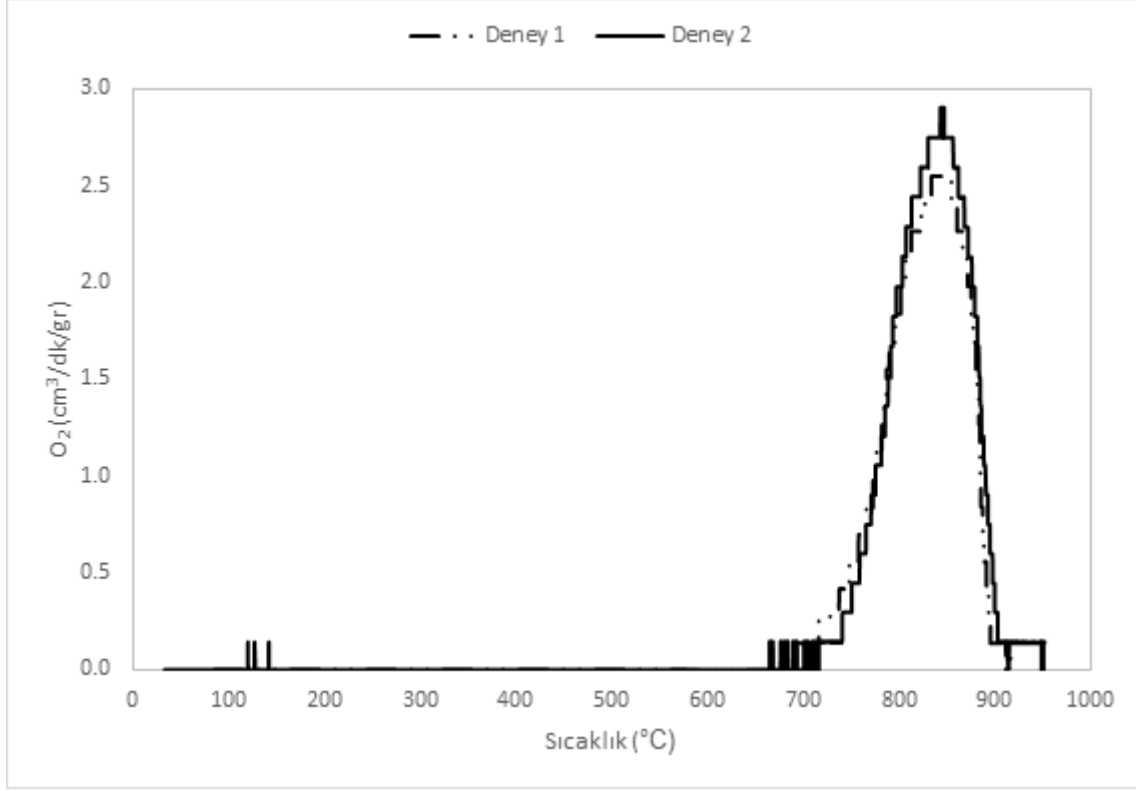
Şekil 1-6. Co_3O_4 ve ZnFe_2O_4 TPR sonuçları

Şekil 1-6'da görüldüğü üzere, ZnFe_2O_4 400-800 °C bandında indirgenirken Co_3O_4 300-500 °C bandında indirgenmektedir. Co_3O_4 'ün daha düşük sıcaklıkta indirgenebilmesi, kolay bulunabilmesi ve ucuz olması nedeniyle büyük ölçek çalışmalar için bu madde seçilerek çalışmalar bu madde üzerinde odaklanmıştır. Ancak, karışık spinel oksitler konusunun akademik açıdan incelenmeye devam edilmesi hususunun öneminin vurgulanması gerekmektedir..

1.2.2.1 Co_3O_4

1.2.2.1.1 Co_3O_4 'ün Oksijen Desorplama (TPtD) Performansı

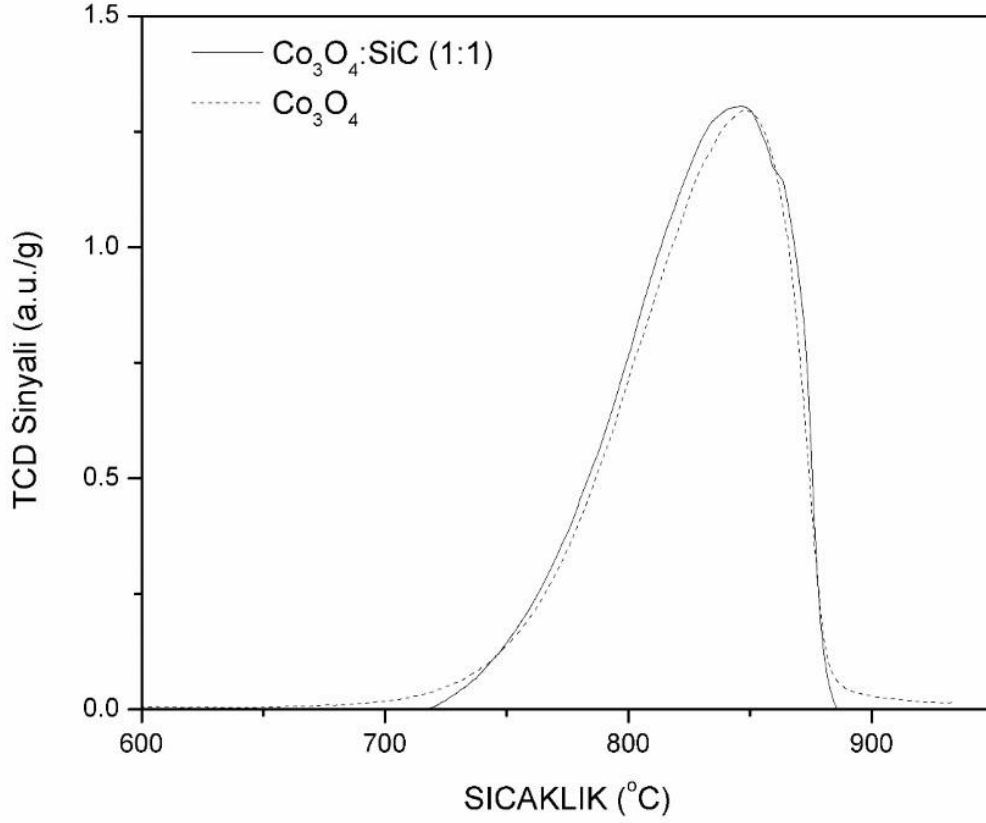
Co_3O_4 metal oksiti üzerine gerçekleştirilen oksijen desorplama deney sonucunda elde edilen ısıl dekompozisyon profili tekrarıyla beraber Şekil 1-7'da gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak Co_3O_4 'ün 700 °C'den sonra oksijen salmaya başladığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ile beraber oksijen açığa çıkma hızı ~840 °C'de maksimuma ulaştıktan sonra düşmeye başlamıştır. Bu düşüşün nedeni ulaşılabilir oksijen miktarındaki düşme olarak yorumlanmıştır. Deney sonrasında yapılan kütle denliği, Co_3O_4 için ulaşılabilir oksijen miktarı toplam oksijenin, ortalama ~14% olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 1-7. Co₃O₄ malzemesinin TPD performansı

1.2.2.1.2 Co₃O₄ Malzemesinin Oksijen Desorplama Performansına Isı Transferi Etkisi

2Co₃O₄ → 6CoO + O₂ reaksiyonuna göre gerçekleşen oksijen desorplama reaksiyonunun tepkimesinin yüksek derecede endotermik (403.5 kJ/mol O₂ 800 °C) olması desorplama performansına ısı transfer etkisinin araştırılmasına neden olmuştur. SiC ile seyreltilmiş ve seyreltilmemiş Co₃O₄ malzemesinin oksijen desorpsiyon performansı Şekil 1-8'de gösterilmiştir. Katalizör yatağında sıcaklık dağılımının SiC eklenmesiyle giderildiği varsayımıyla gerçekleştirilen deney sonrasında seyreltilmiş ve seyreltilmemiş örneklerin oksijen desorplama davranışları arasında herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

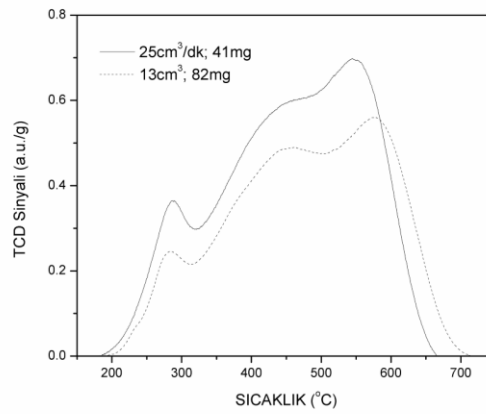
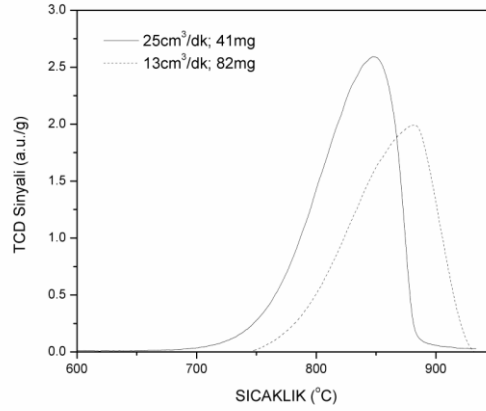


Şekil 1-8. SiC ile seyreltilmiş ve seyreltilmemiş Co₃O₄ örneğinin oksijen desorpsiyon profili

1.2.2.1.3 Co₃O₄ Malzemesinin Oksijen Desorplama Performansına Kütle Transferi Etkisi

1.2.2.1.3.1 Film Kütle Transfer Etkisi

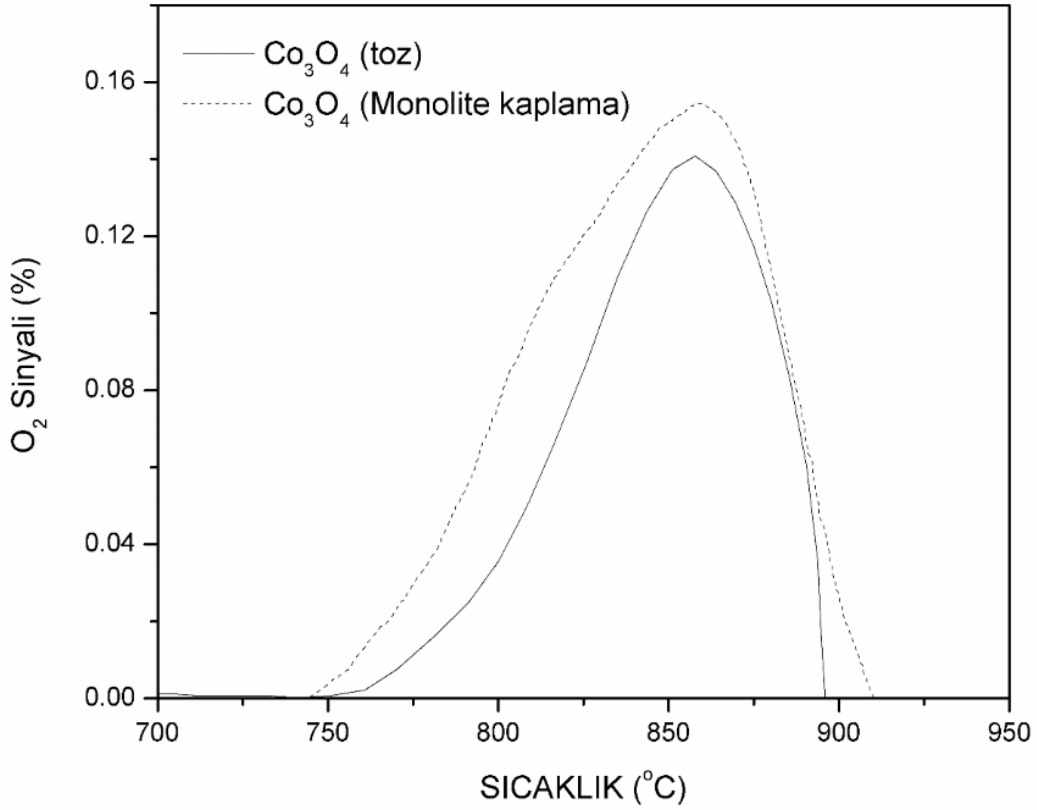
Sentezlenen Co₃O₄ malzemesinin oksijen desorplanma ve adsorplanma hızlarına film kütle transfer etkisi Şekil 1-9'de gösterilmiştir. Aynı kütle-zaman değerlerinde yapılan ölçümlerde, gaz akışında meydana gelen artışın birim gram başına düşen performansı ve dolayısıyla dönüşümü artırdığı gözlemlenmiştir. Bu artış Co₃O₄ malzemesinin oksijen desorplanma ve adsorplanma hızlarına film kütle transfer etkisinin olduğu ortaya koyulmuştur. Taşıyıcı gaz debisinin ince çaplı (5 mm ve daha düşük) reaktörlerde 25 ml/dak. düzeyinde tutulması gerektiği bu deneyler sonrasında belirlenmiştir.



Şekil 1-9. Co_3O_4 malzemesinin oksijen desorplanma (sol) ve oksijen adsorplanma (sağ) performanslarına film kütle transfer rezistansının etkisi

1.2.2.1.3.2 Gözenek Kütle Transfer Etkisi

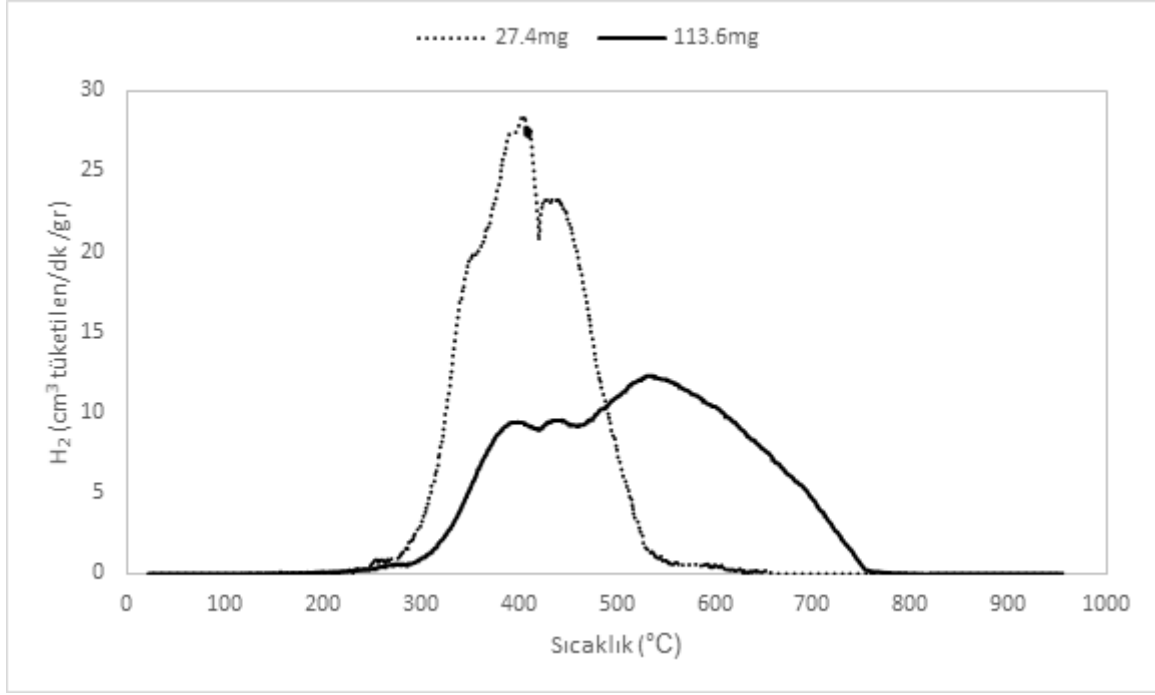
Sentezlenen Co_3O_4 ve monolite kaplanmış Co_3O_4 malzemelerinin oksijen desorplanma hızlarına gözenek kütle transfer etkisi Şekil 1-10'de gösterilmiştir. Aynı Co_3O_4 miktarlarının kullanıldığı deneyde monolite kaplı örneğin toz örnekten daha yüksek dönüşüm gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu etki toz numuneler üzerine yapılan kinetik çalışmalarda gözenek kütle transfer etkisinin etkili olduğu konusunun dikkate alınması gerektiği sonucunu çıkarmıştır.



Şekil 1-10. Co₃O₄ malzemesinin oksijen desorplanma performanslarına gözenek kütle transfer rezistansının etkisi

1.2.2.1.3.3 Kromotografik Etki

Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen hidrojen ile indirgenme deney sonucunda elde edilen hidrojen tüketim hız profili iki farklı kütle miktarında Şekil 1-11'te gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak Co₃O₄'ün 250 °C'den sonra indirgenmeye başladığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ile beraber hidrojen tüketim hızının kütle miktarına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Daha az kütle ile yapılan indirgenmenin ~550 °C'ye yakın bir sıcaklıkta tamamlandığı bulunurken kütle miktarındaki artışın bu sıcaklığı ~760 °C'ye kadar uzatabildiği gözlemlenmiştir. Deney sonrasında yapılan kütle denklığı, Co₃O₄ için hidrojen ile indirgeme yoluyla ulaşılabilir oksijen miktarının toplam oksijene oranının da başlangıç kütle miktarıyla değiştiğini ortaya koymuştur. Yığın kütle transfer etkisinin bir kanıtı olarak ortaya çıkan deney sonuçları, 27.4mg Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında toplam oksijenin tamamına ulaşılabilirken 113.6mg Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında reaksiyon sıcaklığının artmasına rağmen toplam oksijenin sadece 90%'ına ulaşılabilmiştir.

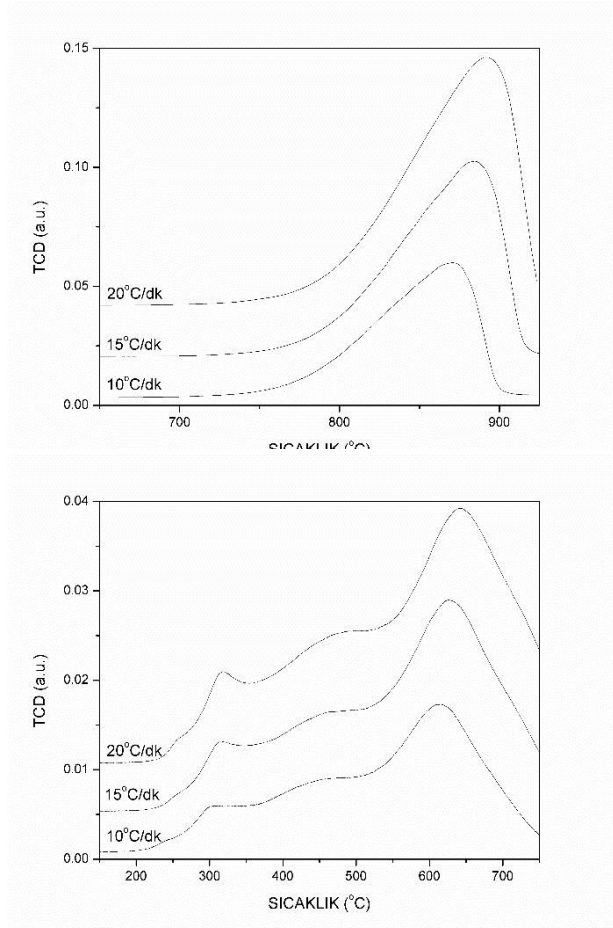


Şekil 1-11. Co₃O₄ malzemesinin TPR performansınıs kromotografik etki

Yapılan deneyler sonucunda metal oksit üzerinden oksijen transferinin ısı, kütle ve kromotografik etkisi altında olduğu bulunmuştur. Bu sınırlamaların, oksijen alışverişine etkisini minimize etmek için metal oksitin yüksek ısıl iletkenlik gösteren SiC gibi monolite kaplanmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır.

1.2.2.1.3.4 Farklı Isıtma Hızlarının oksijen adsorplama ve desorplama performansına etkileri

Co₃O₄ malzemesinin değişik ısıtma hızlarında elde edilmiş deney sonuçları Şekil 1-12'te gösterilmiştir. Yapılan ısıtma deneyleri sonucunda desorplanan ve adsorplanan oksijen miktarlarında bir değişiklik görülmemiştir. Artan ısıtma hızlarında adsorplanan ve desorplanan malzeme miktarının maksimuma ulaştığı sıcaklıklar oksijen desorplanma reaksiyonu için 10°C/dk için 872°C, 15 °C/dk için 884°C ve 20°C/dk için 892°C olarak bulunmuştur. Oksijen adsorplanma reaksiyonu için pik sıcaklıklar 10 °C/dk için, 614°C, 150°C/dk için 626°C ve 20 °C/dk için 640°C olarak gözlemlenmiştir. Maksimum oksijen adsorplanma hızı 10°C/dk için 0.0027 a.u./dk, 15°C/dk için 0.0048 a.u./dk ve 20°C/dk için 0.0066 a.u./dk olarak hesaplanırken maksimum desorplanma hızı 10°C/dk için 0.0074 a.u./dk, 15°C/dk için 0.015 a.u./dk ve 20°C/dk için 0.025 a.u./dk olarak bulunmuştur.



Şekil 1-12. Co_3O_4 malzemesi için sıcaklık programlı O_2 desorpsiyon (TPtD) (sol) ve adsorpsiyon (TPO) (sağ) deneyleri

1.2.2.1.3.5 Co_3O_4 'ün Oksijen Adsorplanma Desorplanma Kinetiğinin Belirlenmesi

Yapılan deneyler sonucunda çalışılan malzemelerin oksijen adsorpsiyon ya da desorpsiyon reaksiyonları katı-gaz tepkime modelini takip ettiği bulunmuştur. Bu kapsamda oksijen adsorplanma ve desorplanma kinetik parametreleri katı-gaz reaksiyonlarında sıklıkla kullanılan Master plot analizi kullanılarak belirlenmiştir. Bu analiz yönteminde nükleasyon, geometrik kontraksiyon, difüzyon ve tepkime modelleri ayrı ayrı incelenmiş ve uygun model bulunmuştur.

Şekil 1-12'te gösterilen deneysel sonuçlar kullanılarak yapılan Master plot analizi ile elde edilen model parametreleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 1-1 ve

Tablo 1-2'te belirtilmiştir. Co_3O_4 malzemesinin oksijen desorpsiyonu sırasında sıfırıncı mertebeden tepkime modeline uyduğu bulunmuştur. Farklı dönüşüm aralıklarında model ile deneysel verinin birbirini tamamladığı gözlemlenmiştir. Desorpsiyon aktivasyon enerjisinin ortalaması 138.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon sonrası adsorplanma deneylerinde kinetik modelin sıfırıncı mertebeden tepkime modeline uyduğu görülmüştür. Belirlenen iki dönüşüm oranında yapılan kinetik analiz sonucunda ilk oksidasyon

basamağının aktivasyon enerjisinin ortalaması 20.1 kJ/mol olarak ikinci oksidasyon basamağının aktivasyon enerjisi 44.5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 1-1. Co₃O₄ malzemesi için sıcaklık programlı O₂ desorpsiyon (TPtD) kinetik çalışması

	Dönüşüm Aralığı	EA (kJ/mol)	Model	R ²
10°C/dk	0.32< α <0.70	141.3	$da/dt=4.34 \cdot 10^5 \cdot \exp(-16997/T)$	0.992
15°C/dk	0.2< α <0.65	145	$da/dt = 7.67 \cdot 10^5 \cdot \exp(-17440/T)$	0.990
20°C/dk	0.3< α <0.6	129.9	$da/dt = 1.89 \cdot 10^5 \cdot \exp(-15626/T)$	0.996

Tablo 1-2. Co₃O₄ malzemesi için sıcaklık programlı O₂ adsorpsiyon (TPO) kinetik çalışması

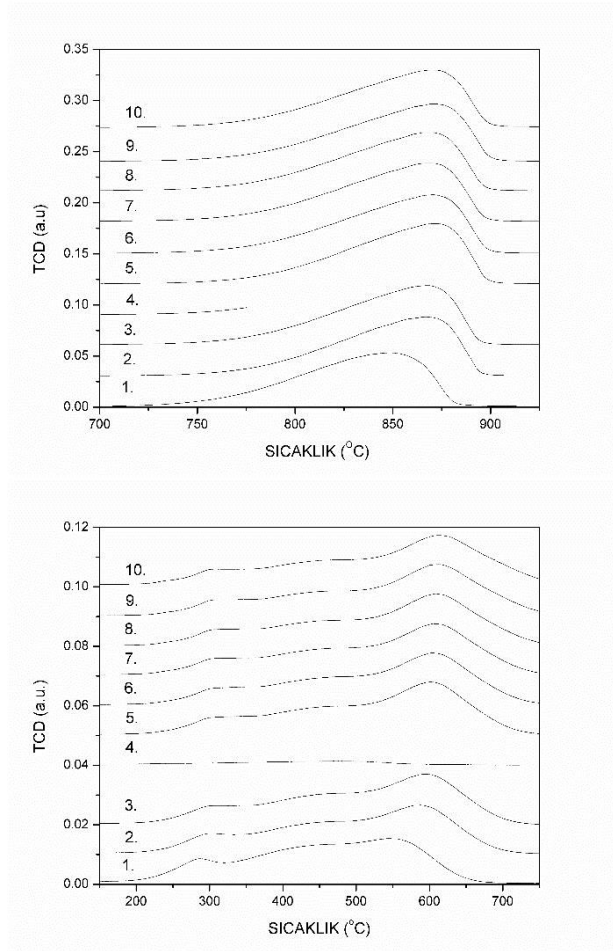
	Dönüşüm Aralığı	EA (kJ/mol)	Model	R ²
10°C/dk	0.15< α <0.25	21.3	$da/dt = 0.7 \cdot \exp(-2558.5/T)$	0.995
	0.42< α <0.65	44.1	$da/dt = 16.9 \cdot \exp(-5305.1/T)$	0.995
15°C/dk	0.15< α <0.25	19.0	$da/dt = 0.638 \cdot \exp(-2289.7/T)$	0.991
	0.4< α <0.6	47.7	$da/dt = 36.9 \cdot \exp(-5738.4/T)$	0.997
20°C/dk	0.10< α <0.25	19.9	$da/dt = 0.95 \cdot \exp(-2390.8/T)$	0.996
	0.4< α <0.6	41.4	$da/dt = 17.8 \cdot \exp(-4977.5/T)$	0.996

Benzer çalışma CeCoO₃ ve CeFeO₃ malzemesi için de yapılmış sonuçlar Ek-2'de gösterilmiştir.

1.2.2.1.4 Co₃O₄ Isıl Kararlık Performansı

Co₃O₄ malzemesinin birbirini takip eden 10 döngü boyunca göstermiş olduğu oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon deneyleri Şekil 1-13'da gösterilmiştir. Oksijen adsorplanma ve desorplanma miktarları ile oksijen adsorplanma ve desorplanması sırasında elde edilen maksimum sinyal değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri Tablo 1-3'da belirtilmiştir. Şekil 1-13'da gösterilen Co₃O₄ malzemesinin 4. döngüsünde desorpsiyon deneyi sırasında meydana gelen elektrik arızasından dolayı deney yarıda kalmıştır. Tekrar eden döngülerin verilerinin etkilenmemesi için takip eden oksijen adsorpsiyonlama deneyi gerçekleştirilmiş ve ihmal edilebilir oranda oksijen adsorplanması gözlemlenmiştir. 5. döngüde elde edilen sonuçlar, elektrik kesintisinin deney tekrarlanabilirliği açısından herhangi bir probleme yol açmadığı tespit edilmiştir. Tablo 1-3'da elde edilen verilere bakıldığında 10 döngü boyunca transfer edilebilir oksijen miktarında ilk döngü hariç herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Elde edilen miktarların değişmemesine rağmen oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon pik sıcaklık değerlerinde, yüksek sıcaklıklara doğru bir kayma gözlemlenmiştir. İlk ve son döngünün değerleri karşılaştırıldığında desorpsiyon sıcaklık değerinin 850 °C bandından 870 °C bandına, adsorpsiyon sıcaklığının ise 540 °C bandından 610 °C bandına kaydığı

bulunmuştur. Sıcaklık değerlerinde gözlemlenen bu kayma 9. döngüden sonra sabitlenmiş ve takip eden döngülerde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 1-13. Co_3O_4 malzemesinin oksijen desorpsiyon (sol) ve adsorpsiyon (sağ) deney sonuçları

Tablo 1-3. Co_3O_4 malzemesinin oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon performansları

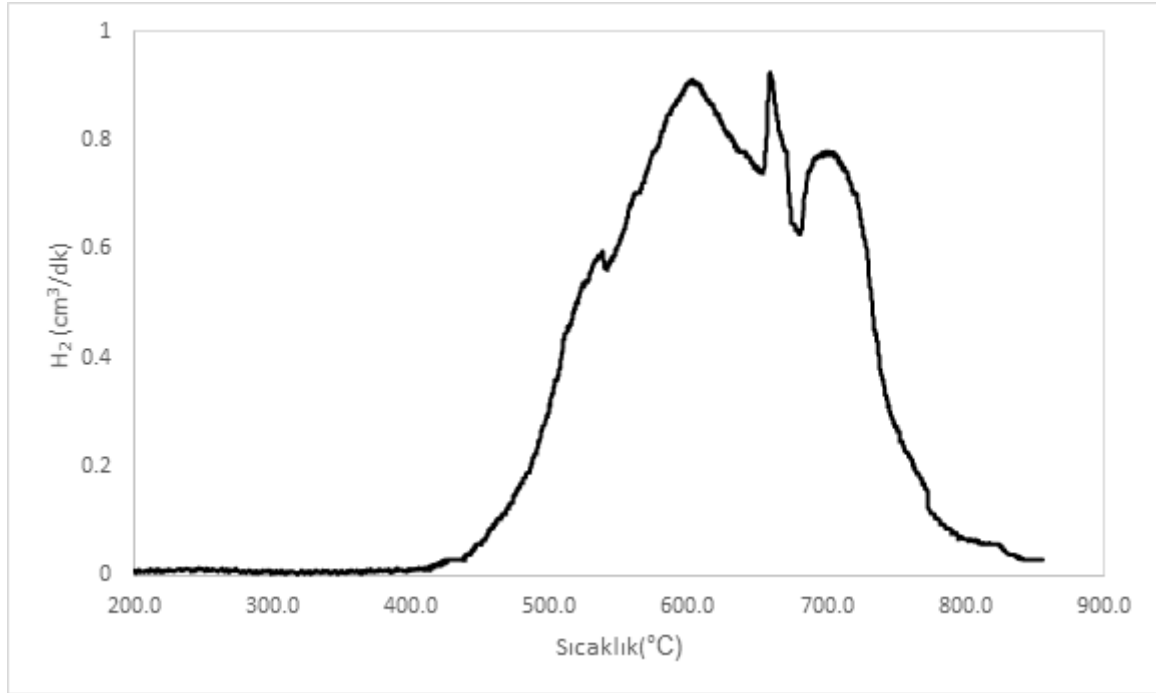
Döngü No		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
TPtD	$T_{\text{zirve}} (^{\circ}\text{C})$	847.8	866.7	867.8	Elektri k Kesinti si	872.3	869.9	869.9	871.1	871.2	871.1
	O_2 (a.u.)	0.490	0.413	0.412		0.414	0.414	0.410	0.413	0.413	0.409
TPO	$T_{\text{zirve}} (^{\circ}\text{C})$	545.1	588.7	594.4		601.6	603.6	606	609.3	614.1	613.4
	O_2 (a.u.)	0.410	0.414	0.419		0.421	0.422	0.419	0.419	0.420	0.414

Benzer çalışma CeCoO_3 ve CeFeO_3 malzemesi için de yapılmış sonuçlar ekte gösterilmiştir.

1.2.3 İndirgenabilir Oksitler

1.2.3.1 PbOx

Kurşun kullanılarak gerçekleştirilen su ayırma deneylerinde elde edilen hidrojen üretim hızı Şekil 1-14`de gösterilmiştir. 400°C`den sonra hidrojen sinyalinde belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Hidrojen üretim hızı 600 °C`de maksimuma ulaşmış daha sonra da gittikçe azalma trendine girdiği gözlemlenmiştir. 660 °C civarında sinyaldeki değişim su tutmak için kullanılan düzenekteki akış oynamalarından kaynaklandığı bulunmuştur.Yapılan kütle dengeliğinden 13g kurşundan deney sırasında yaklaşık 1.6 mmol H₂ üretildiği tespit edilmiştir.



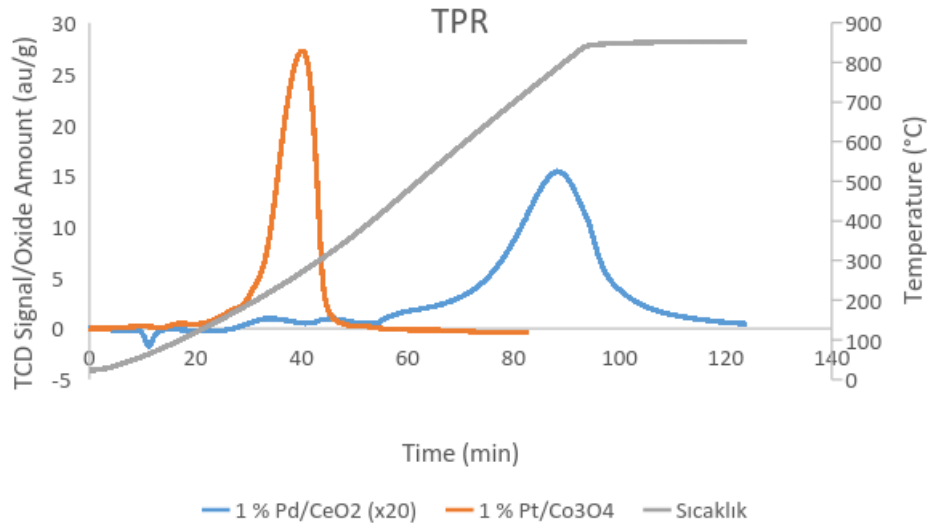
Şekil 1-14. Eriyik kurşunun su ayırma performansı

1.2.3.2 CeO₂

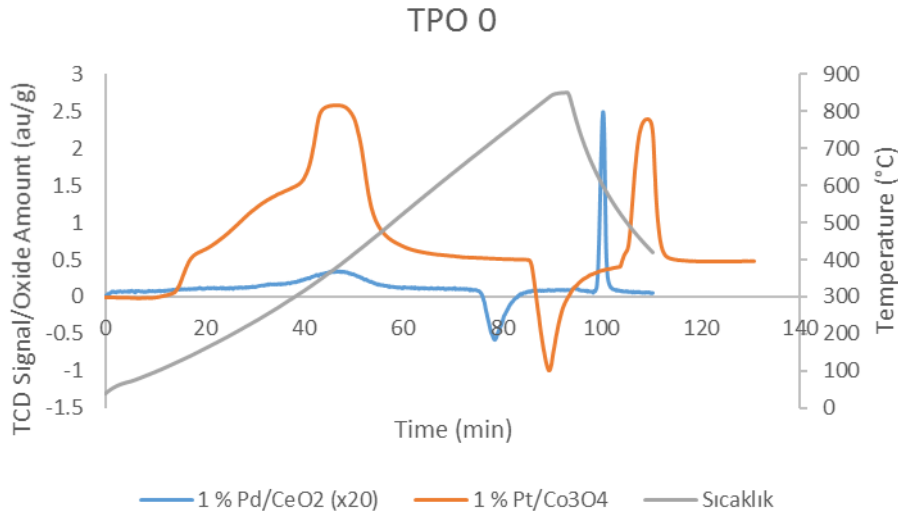
CeO₂ (seryum (IV) oksit, 99.9 %, Alfa Aesar) malzemesi üzerinde TPR deneyi yapılmıştır ve sonuçlar Ek-2`de verilmektedir. TPR sonuçlarında görüldüğü üzere seryum dioksitin indirgenme aralığı oldukça yüksektir. İnert ortamda oksijen salma performansı incelendiği zaman, Chueh ve diğerlerinin raporlandığı üzere CeO₂'in inert atmosfer altında yaklaşık 1600 ° C`de dekompoz olduğu bilinmektedir (Chueh & Haile, 2010).

1.2.4 Değerli Metal Eklenmiş Oksitler

Değerli metal eklenmiş oksitlerin karşılaştırmalı TPR ve TPO sonuçları aşağıda verilmektedir.



Şekil 1-15. % 1 Pd/CeO₂ ve % 1 Pt/Co₃O₄ TPR sonuçları. % 1 Pd/CeO₂ sinyali 20 kat büyütülmüştür.



Şekil 1-16. % 1 Pd/CeO₂ ve % 1 Pt/Co₃O₄ TPO sonuçları. % 1 Pd/CeO₂ sinyali 20 kat büyütülmüştür.

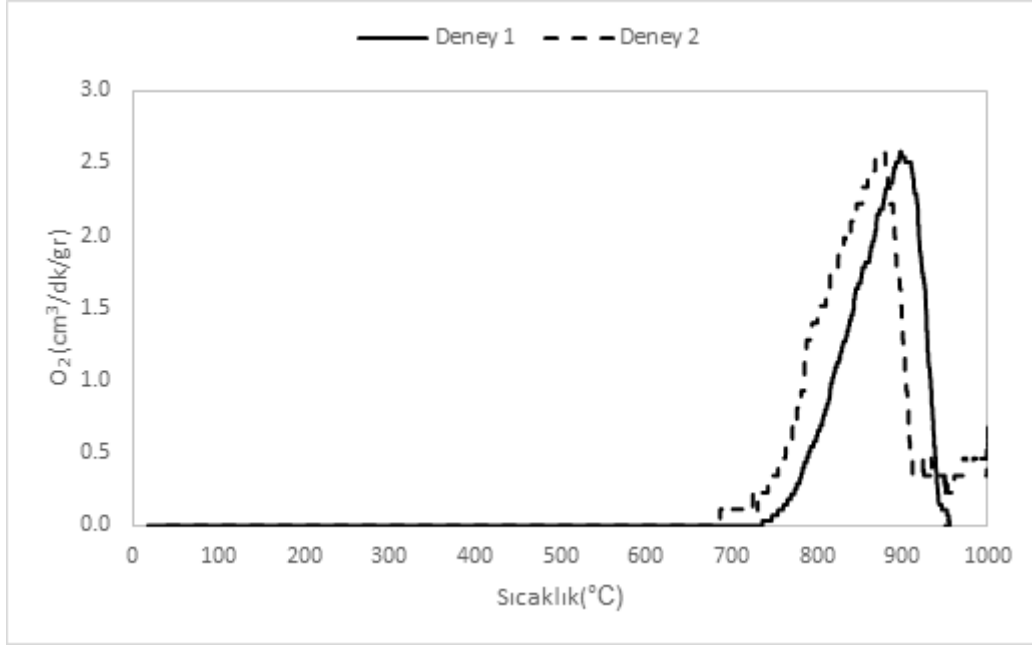
Şekil 1-15 ve Şekil 1-16`de verilen TPR ve TPO sonuçlarında % 1 Pd/CeO₂ sinyal datası 20 ile çarpılarak gösterilmiştir. TPR sonuçlarından görüldüğü üzere % 1 Pt/Co₃O₄ malzemesi, 1 Pd/CeO₂ malzemesine göre hem daha erken sıcaklıklarda indirgenmekte hem de birim kütle bazında daha fazla oksijen salınımı yapmaktadır.

1.2.4.1 0.5% Pt-Co₃O₄

1.2.4.1.1 Oksijen Desorplama Performansı (TPtD)

Sentezlenen 0.5% Pt- Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen oksijen desorplama deney sonucunda elde edilen ısıl dekompozisyon profili tekrarıyla beraber Şekil 1-17`da gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak 0.5% Pt- Co₃O₄'ün 700°C'den sonra oksijen salmaya

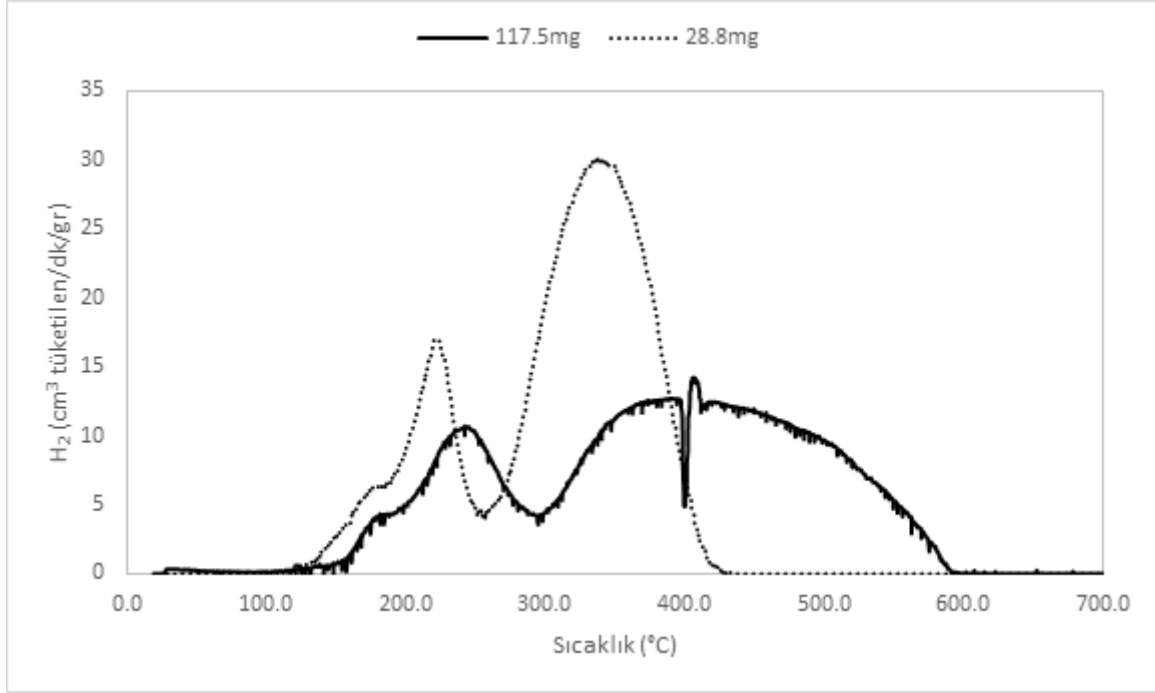
başladığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ile beraber oksijen açığa çıkma hızı ~890 °C'de maksimuma ulaştıktan sonra düşmeye başlamıştır. Bu düşüşün nedeninin ulaşılabilir oksijen miktarına yaklaşma olarak yorumlanmıştır. Deney sonrasında yapılan kütle denklığı, 0.5% Pt-Co₃O₄ için ulaşılabilir oksijen miktarı toplam oksijenin, ortalama ~22% olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 1-17. 0.5% Pt- Co₃O₄ malzemesinin TPD performansı

1.2.4.1.2 Hidrojen ile İndirgenme Performansı (TPR)

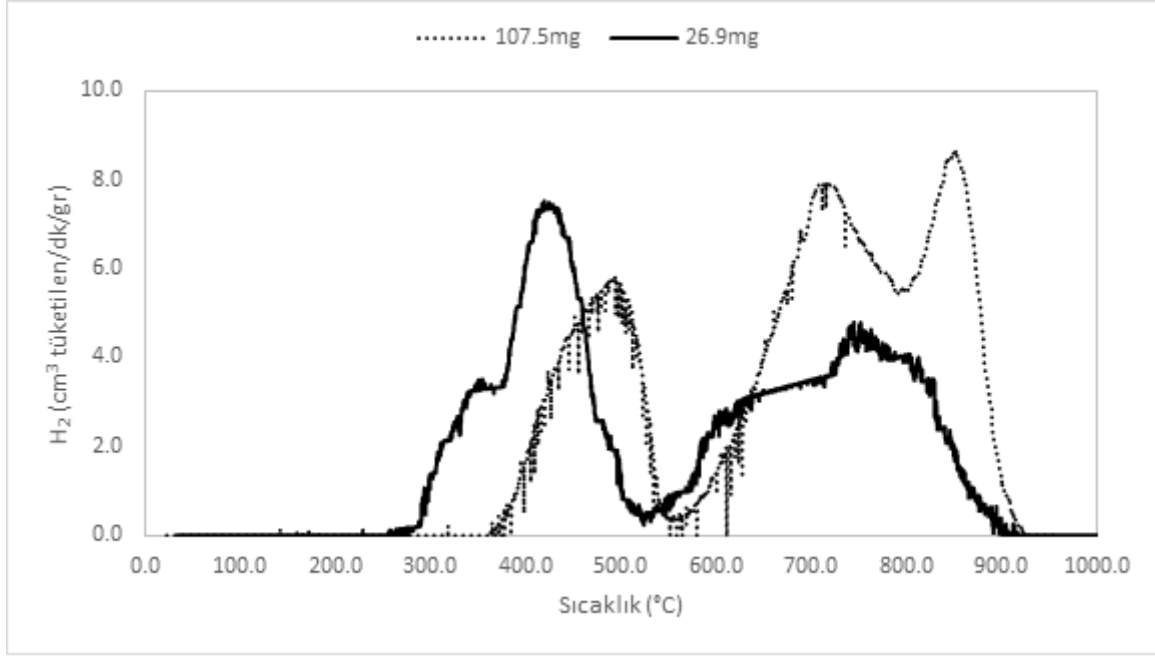
0.5% Pt-Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen hidrojen ile indirgenme deney sonucunda elde edilen hidrojen tüketim hız profili iki farklı kütle miktarında Şekil 1-18'de gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak 0.5% Pt- Co₃O₄'ün 125 °C'den sonra indirgenmeye başladığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ile beraber hidrojen tüketim hızının kütle miktarına bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. Daha az kütle ile yapılan indirgemenin ~410 °C'ye yakın bir sıcaklıkta tamamlandığı bulunurken kütle miktarındaki artışın bu sıcaklığı ~600 °C'ye kadar uzatabildiği gözlemlenmiştir. Deney sonrasında yapılan kütle denklığı, 0.5% Pt- Co₃O₄ için hidrojen ile indirgeme yoluyla ulaşılabilir oksijen miktarınının toplam oksijene oranının da başlangıç kütle miktarıyla değiştiğini ortaya koymuştur. Yığın kütle transfer etkisinin bir kanıtı olarak ortaya çıkan deney sonuçları, 28.8mg 0.5% Pt- Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında toplam oksijenin 95%'ine ulaşılabilirken 117.5mg 0.5% Pt- Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında reaksiyon sıcaklığının artmasına rağmen toplam oksijenin sadece 82%'sine ulaşılabilmiştir.



Şekil 1-18. 0.5% Pt- Co₃O₄ malzemesinin TPR performansı

1.2.4.1.3 0.5% Pt- Co₃O₄ Malzemesinin TPtD sonrası TPR Performansı

TPtD deneyi sonrası reaktörde kalan 0.5% Pt- Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen hidrojen ile indirgenme deney sonucunda elde edilen hidrojen tüketim hız profili iki farklı kütle miktarında Şekil 1-19'de gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak 26.9mg 0.5% Pt- Co₃O₄ içeren metal oksitin 290 °C'den sonra indirgenmeye başladığı gözlemlenirken 107.5mg 0.5% Pt- Co₃O₄ içeren metal oksitin 390 °C'den sonra indirgenmeye başladığı bulunmuştur. Artan sıcaklık ile beraber hidrojen tüketim hızının kütle miktarına bağlı olarak değişmesine rağmen her iki deney için indirgeme ~900 °C civarında son bulmuştur. Deney sonrasında yapılan kütle dengeliği, 0.5% Pt- Co₃O₄ için hidrojen ile indirgeme yoluyla ulaşılabilir oksijen miktarının toplam oksijene oranının da başlangıç kütle miktarıyla değiştiğini ortaya koymuştur. Yığın kütle transfer etkisinin bir kanıtı olarak ortaya çıkan TPtD sonrası TPR deney sonuçları, 26.9mg 0.5% Pt- Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında toplam oksijenin 70%'ine hidrojen ile indirgeme ile ulaşılabilirken 107.5mg 0.5% Pt- Co₃O₄ ile gerçekleştirilen deney sırasında reaksiyon sıcaklığının artmasına rağmen toplam oksijenin sadece 78%'sine ulaşılabilmiştir. Elde edilen bu oranlar daha öncesinde yapılan TPtD deneyi sonucunda elde edilen ulaşılabilir oksijen miktarı da eklendiği zaman elde edilen ulaşılabilir oksijen oranı başlangıçta 107.5mg ve 26.9mg bulunan deneyler için sırasıyla 100% ve 84% olarak hesaplanmıştır.



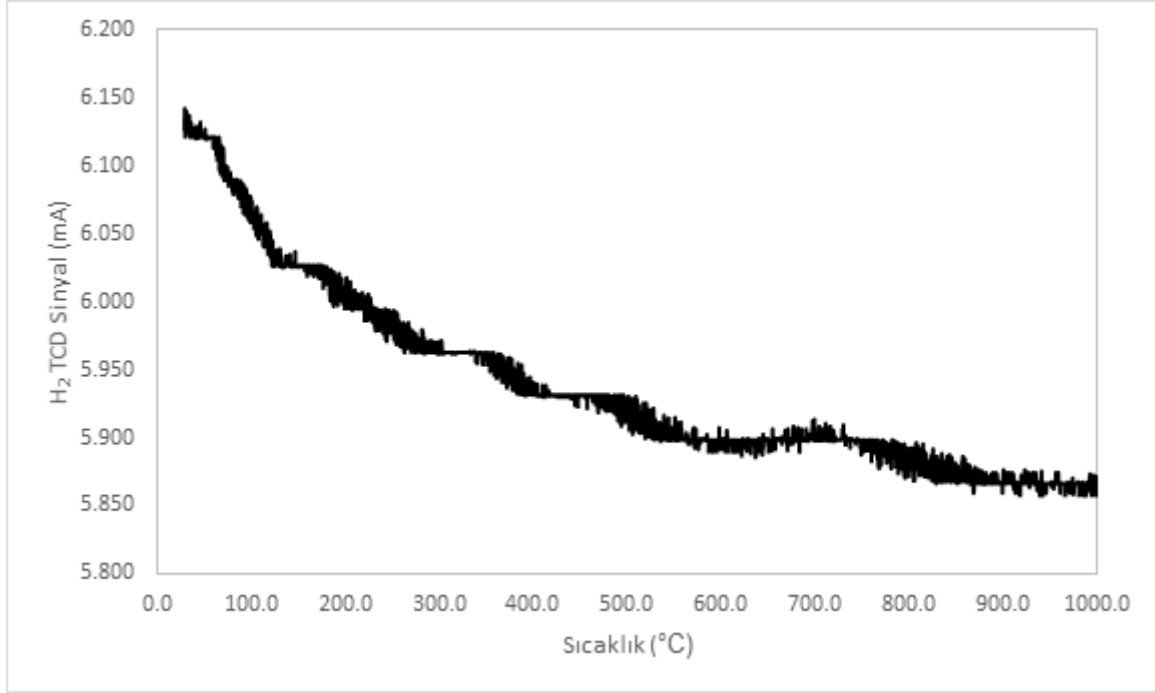
Şekil 1-19. 0.5% Pt- Co₃O₄ malzemesinin TPtD sonrası TPR performansı

1.2.4.1.4 0.5% Pt- Co₃O₄ Malzemelerinin TPtD sonrası TPWS Performansı

Yapılan deneyler sonucunda öncesinde ısıl dekompozisyona (TPtD) uğratıldıktan sonra su ayırma (TPWS) deneyi gerçekleştirilen örneklerinden her hangi bir hidrojen sinyali alınamamıştır. Isıl dekompozisyon sırasında kobaltın aktif hale getirilemediği ve bundan dolayı su üzerinden oksitleme yoluyla hidrojen üretilemediği sonucu çıkartılmıştır.

1.2.4.1.5 0.5% Pt- Co₃O₄ Malzemesinin TPR sonrası TPWS Performansı

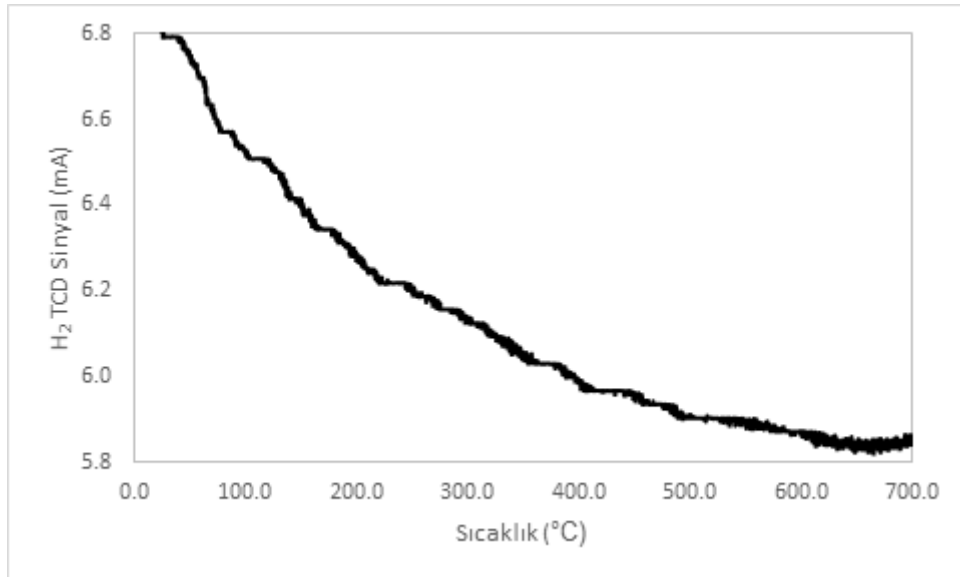
TPR deneyi sonrası reaktörde kalan 0.5% Pt- Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen su ayırma deneyi sonucunda elde edilen hidrojen üretim profili Şekil 1-20'de gösterilmiştir. Reaktöre dengede su buharı beslenmeye başladıktan sonra oluşabilecek hidrojen sinyali sıcaklığa bağlı takip edilmesine rağmen deney süresince sinyal, gürültü oranını geçen kayda değer bir hidrojen sinyali elde edilememiştir.



Şekil 1-20. 0.5% Pt- Co₃O₄ malzemesinin TPR sonrası TPWS performansı

1.2.4.1.6 0.5% Pt- Co₃O₄ Malzemesinin TPD ve TPR sonrası TPWS Performansı

Sırasıyla TPD ve TPR deneyleri sonrası reaktörde kalan 0.5% Pt-Co₃O₄ metal oksiti üzerine gerçekleştirilen su ayırma deneyi sonucunda elde edilen hidrojen üretim profili Şekil 1-21'de gösterilmiştir. Reaktöre dengede su buharı beslenmeye başladıktan sonra oluşabilecek hidrojen sinyali sıcaklığa bağlı takip edilmesine rağmen deney süresince sinyal, gürültü oranını geçen kayda değer bir hidrojen sinyali elde edilememiştir.



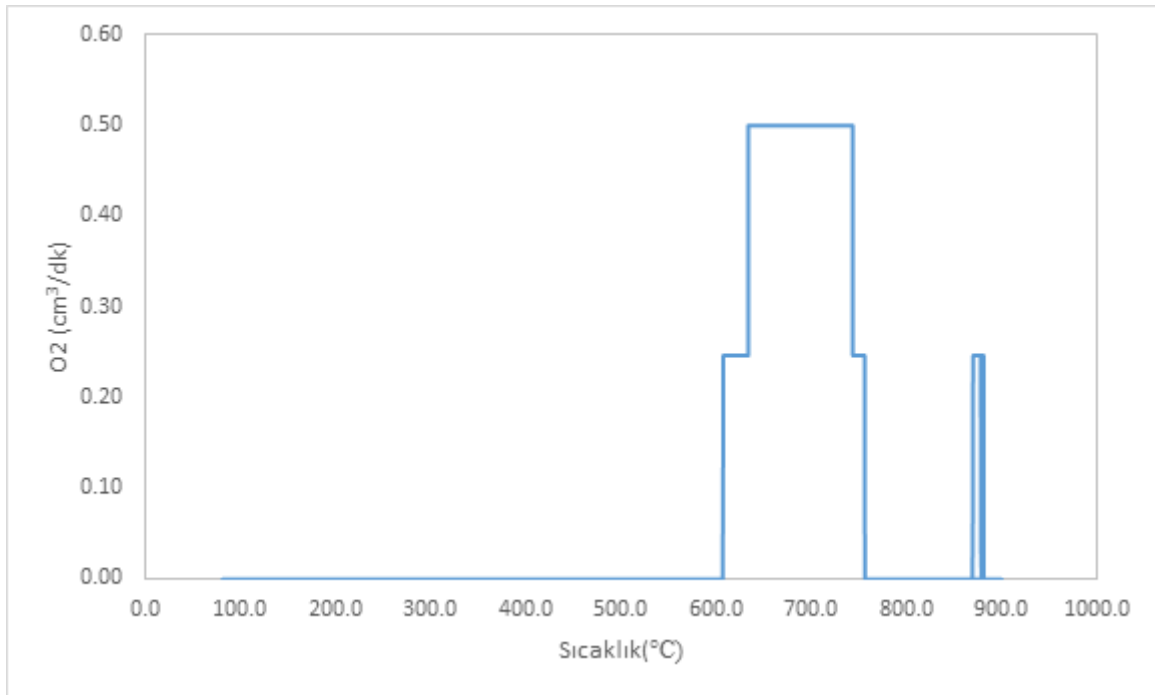
Şekil 1-21. 0.5% Pt- Co₃O₄ malzemesinin TPD ve TPR sonrası TPWS performansı

Gaz analizi cihazının hassaslık sınırları ve kullanılan maddenin azlığı nedeni ile hidrojen oluşumu ile ilgili ölçümlerin toz örnekler üzerinde sağlıklı olarak yapılamadığı sonucuna ulaşılmıştır.

1.2.4.1.7 1% Pd-CeO₂ malzemesinin Su Ayırma yoluyla Hidrojen Üretme Performansı

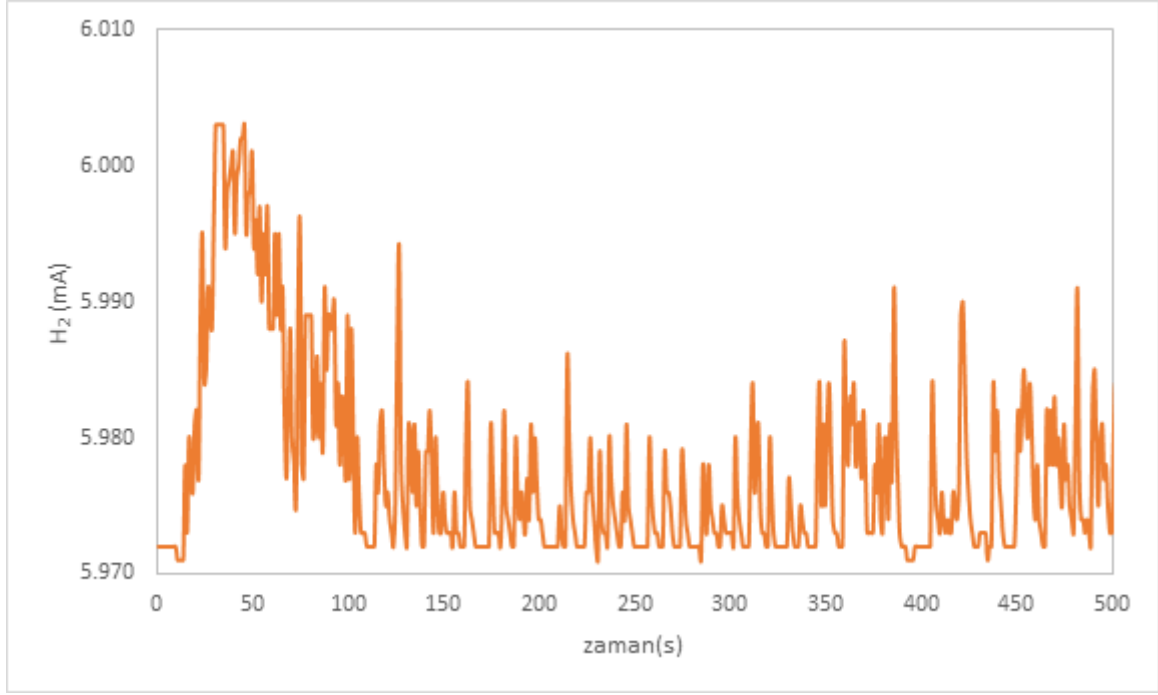
1.2.4.1.7.1 Vaka 1: 900 °C'de TPtD ve 800 °C'de TPWS

100mg 1%Pd-CeO₂ içeren örnek ilk vaka çalışmasında 900 °C'ye kadar ısıtılarak oksijen desorplanması sağlanmıştır. Deney sırasında gözlemlenen oksijen çıkış profili Şekil 1-22'da gösterilmiştir. Gözlemlenen oksijen çıkış miktarının az olmasından kaynaklı kare sinyal, oksijen detektörünün minimum limitte ölçümlene yapmasından kaynaklanmıştır. Olası hata payının yüksek olmasından dolayı kütle dengliği bu deney için yapılmamıştır.



Şekil 1-22. 1%Pd-CeO₂ malzemesinin oksijen desorplama performansı (Vaka 1)

TPtD deneyi sonrası reaktör 800 °C'ye kadar soğutularak TPWS deneyine (800 °C'de izotermik olarak) başlanmıştır. Su ayırma deneyi sırasında gözlemlenebilen hidrojen üretim profili, Şekil 1-23'de gösterilmiştir. Dengedeki su buharının reaktör üzerinden geçmesi sağlandıktan kısa bir süre sonra hidrojen sinyali ölçümlenmiş ve bu sinyal zamanla azalarak sinyal referansına ulaşmıştır. Elde edilen sinyalin signal gürültü oranına yakın olmasının olası hata payını artırmasından dolayı bu deney için kütle balansı gerçekleştirilmemiştir.

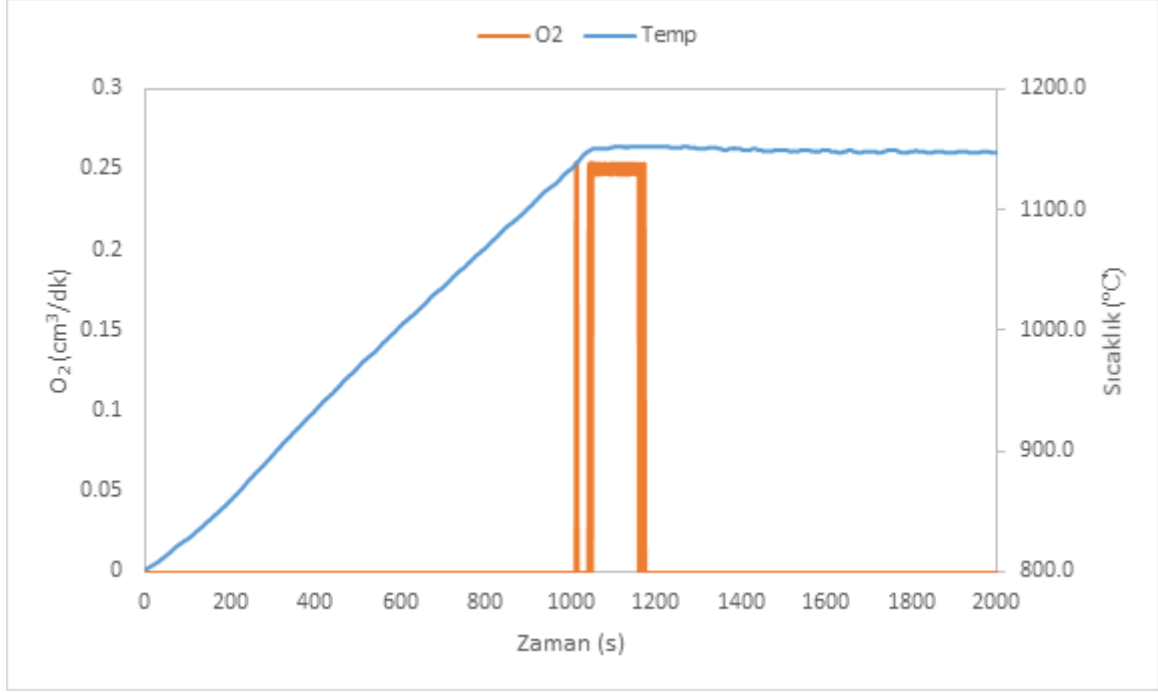


Şekil 1-23. 1%Pd-CeO₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği hidrojen üretim profili (Vaka 1)

Aynı TPtD ve TPWS sıcaklıklarında gerçekleştirilen 2. Döngü deneylerinde herhangi bir oksijen ve hidrojen sinyali ölçümlenememiştir.

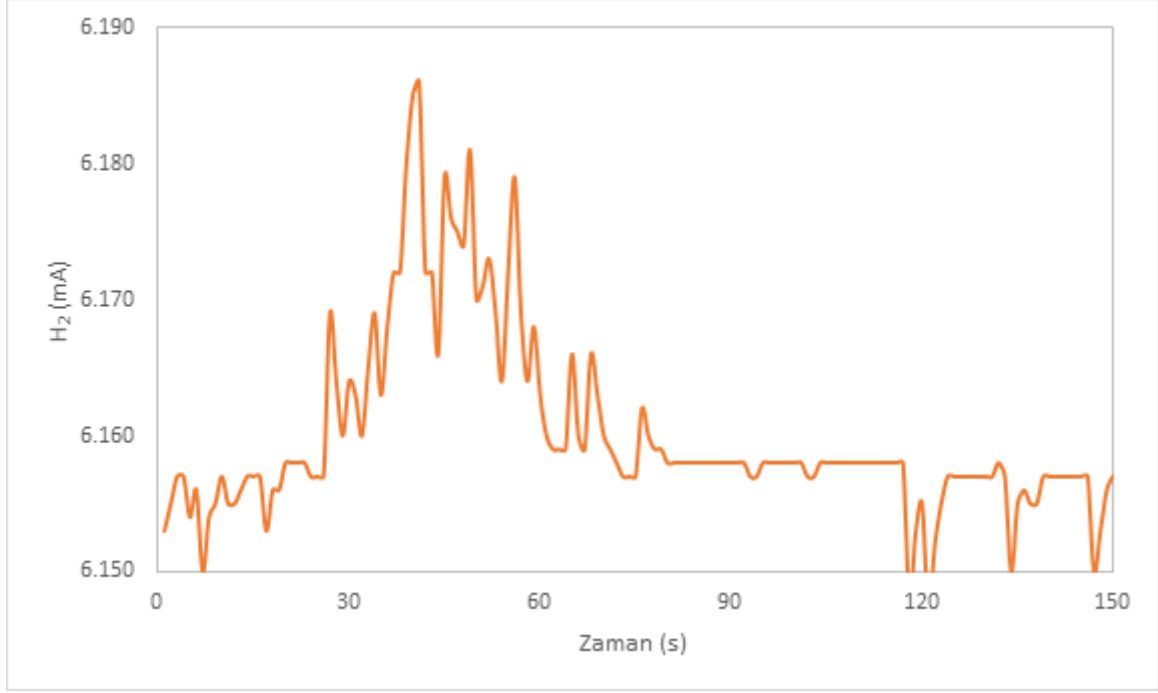
1.2.4.1.7.2 Vaka 2: 1150 °C'de TPtD ve 800 °C'de TPWS

Vaka 1 deney çalışmasından sonra reaktörde kalan malzeme, 1150 °C'ye kadar ısıtılarak oksijen desorplanması sağlanmıştır. Deney sırasında gözlemlenen oksijen çıkış profili Şekil 1-24'da gösterilmiştir. Vaka 1 deneyinde gözlemlenen 600-900 °C bandındaki oksijen desroplama aralığına ek olarak 1100-1150 °C aralığından yeni bir oksijen desroplama bölgesi bulunmuştur. Gözlemlenen oksijen çıkış miktarının az olmasından kaynaklı kare sinyal, oksijen detektörünün minimum limitte ölçümlene yapmasından kaynaklanmıştır. Olası hata payının yüksek olmasından dolayı kütle balansı bu deney için yapılmamıştır.



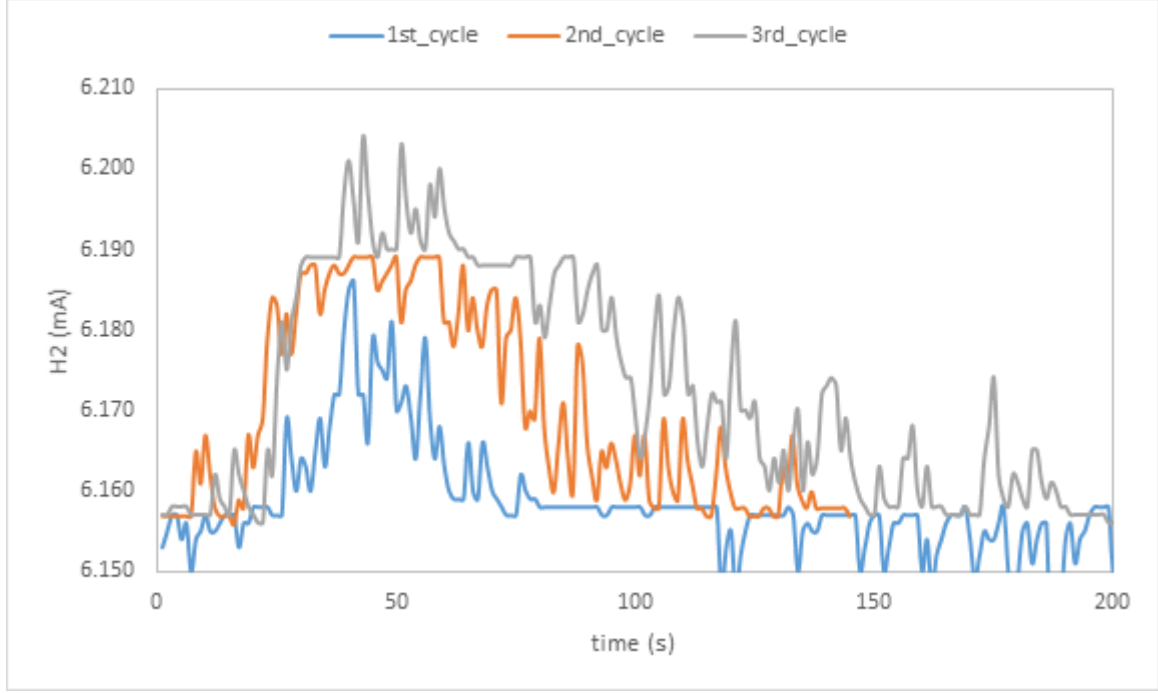
Şekil 1-24. 1%Pd-CeO₂ malzemesinin oksijen desorplama performansı (Vaka 2)

TPtD deneyi sonrası reaktör 800 °C'ye kadar soğutularak TPWS deneyine (800 °C'de izotermik olarak) başlanmıştır. Su ayırma deneyi sırasında gözlemlenebilen hidrojen üretim profili, Şekil 1-25'de gösterilmiştir. Dengedeki su buharının reaktör üzerinden geçmesi sağlandıktan kısa bir süre sonra hidrojen sinyali ölçümlenmiş ve bu sinyal zamanla azalarak sinyal referansına ulaşmıştır. Elde edilen sinyalin signal gürültü oranına yakın olmasının olası hata payını artırmasından dolayı bu deney için kütle balansı gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 1-25. 1%Pd-CeO₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği hidrojen üretim profili (Vaka 2)

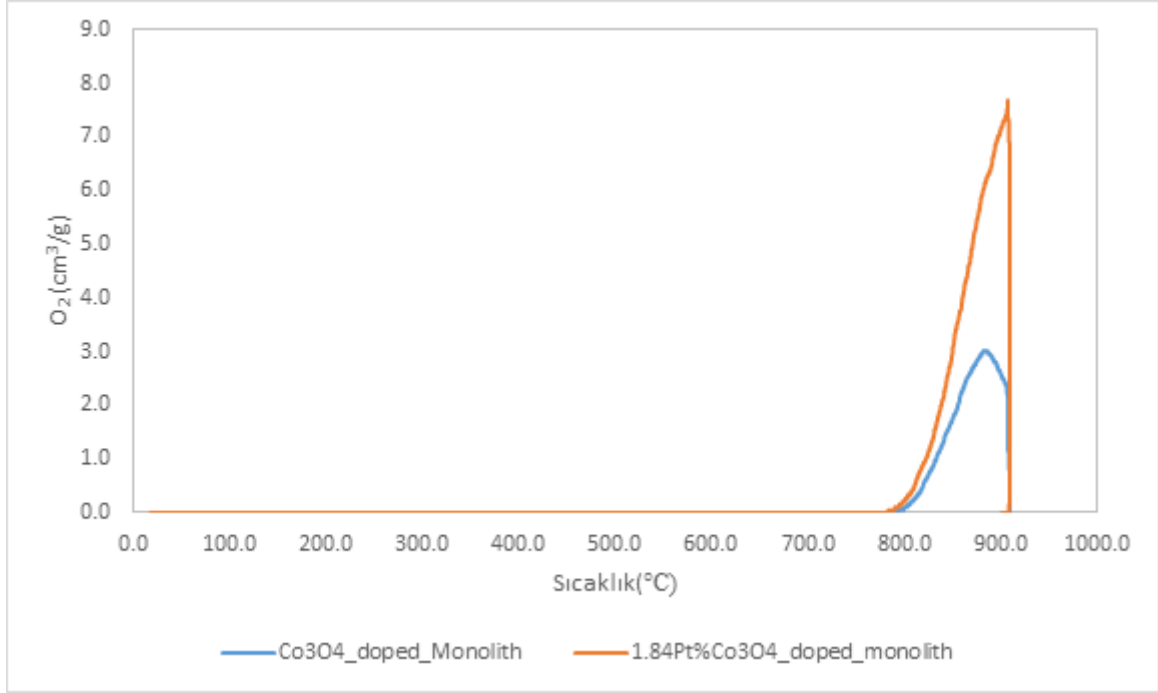
Aynı TPtD ve TPWS sıcaklıklarında gerçekleştirilen 2. ve 3. döngü deneylerinde benzer oksijen ve hidrojen sinyalleri gözlemlenmiştir. TPWS sonrası elde edilen su ayırma ile hidrojen üretim hız profilleri Şekil 1-26'de gösterilmiştir. Bu deney sonucunda 1%Pd-CeO₂ örneği için stabil oksijen desorplama ve su ayırma operasyon sıcaklığının sırasıyla 1150 °C ve 800 °C olduğu bulunmuştur.



Şekil 1-26. 1%Pd-CeO₂ malzemesinin TPtD sonrası TPWS deneyi sırasında gösterdiği üç döngü için hidrojen üretim profilleri (Vaka 2)

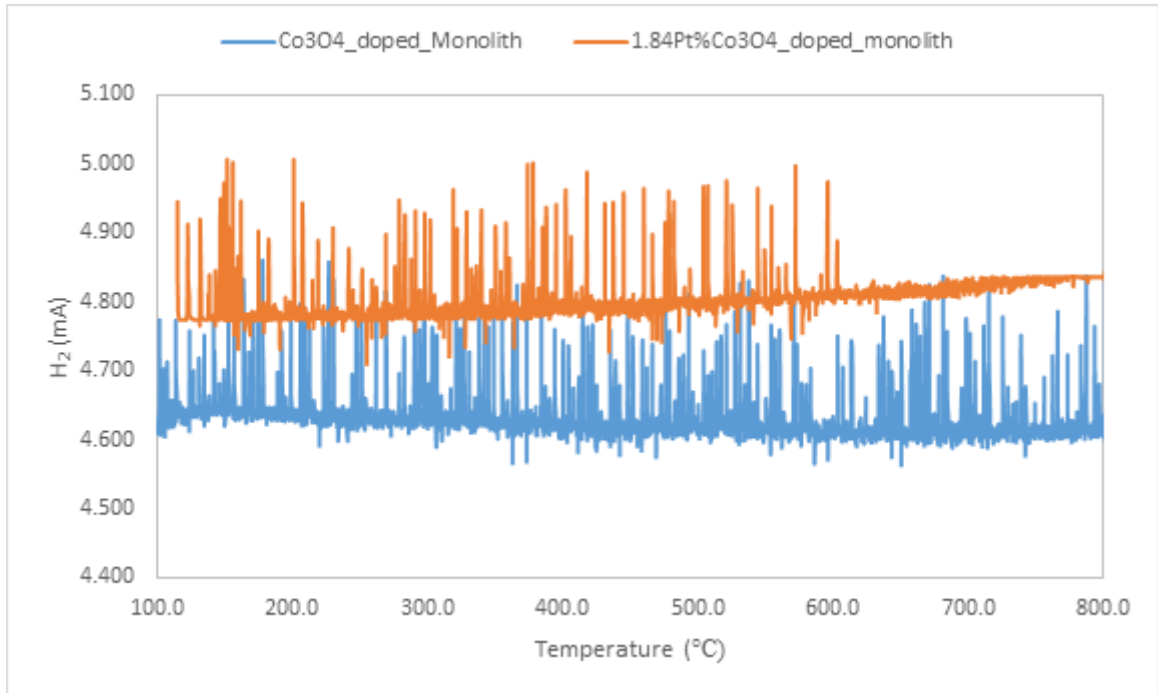
1.2.4.2 Monolite Kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84% Pt-Co₃O₄ Malzemelerinin Su Ayırma yoluyla Hidrojen Üretme Performansı

Monolite kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84%Pt-Co₃O₄ metal oksitlerin oksijen desorplama hız profilleri Şekil 1-27’da gösterilmiştir. Deney sonunda yapılan kütle balansı ile 0.53mmol O₂/g ve 1.24 mmol O₂/g sırasıyla monolite kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84%Pt-Co₃O₄ metal oksitleri için hesaplanmıştır. Redoks çiftinin, değerli metal eklenmesi ve monolite kaplanmasının toplam oksijen desorplama hızını ve ulaşılabilir oksijen miktarını artırdığı sonucu ortaya çıkmıştır.



Şekil 1-27. Monolite kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84%Pt-Co₃O₄ metal oksitlerin oksijen desorplama performansı

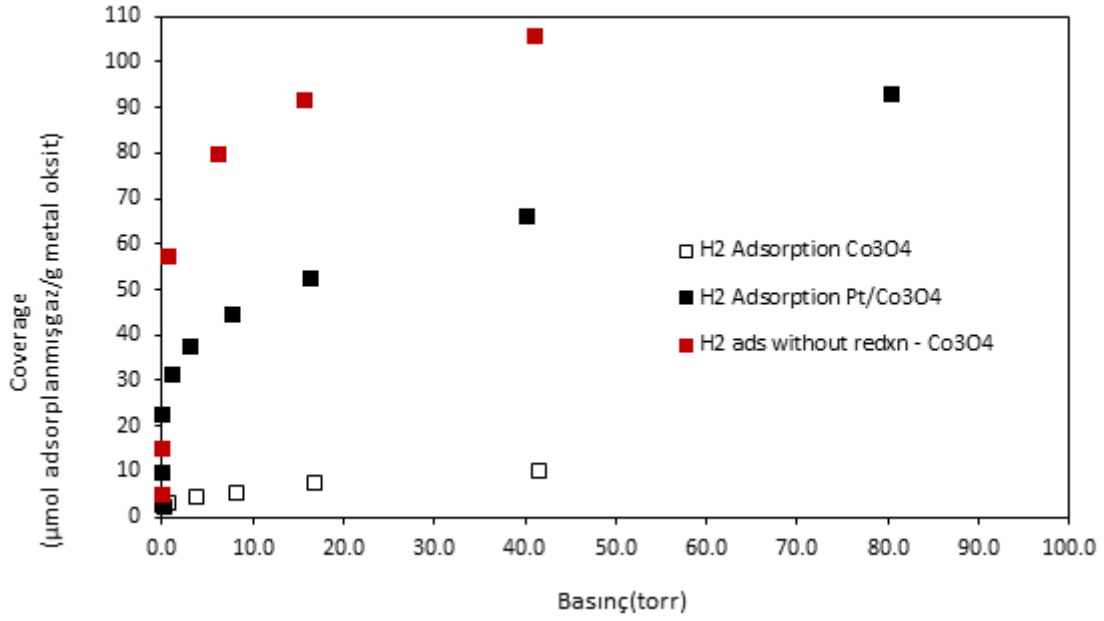
Monolite kaplanmış örneklerin TPTD sonrası TPWS deney sonuçları Şekil 1-28'da gösterilmiştir. TPWS sonucunda su ayırmaya işaret eden herhangi bir hidrojen sinyali ölçümlenememiştir.



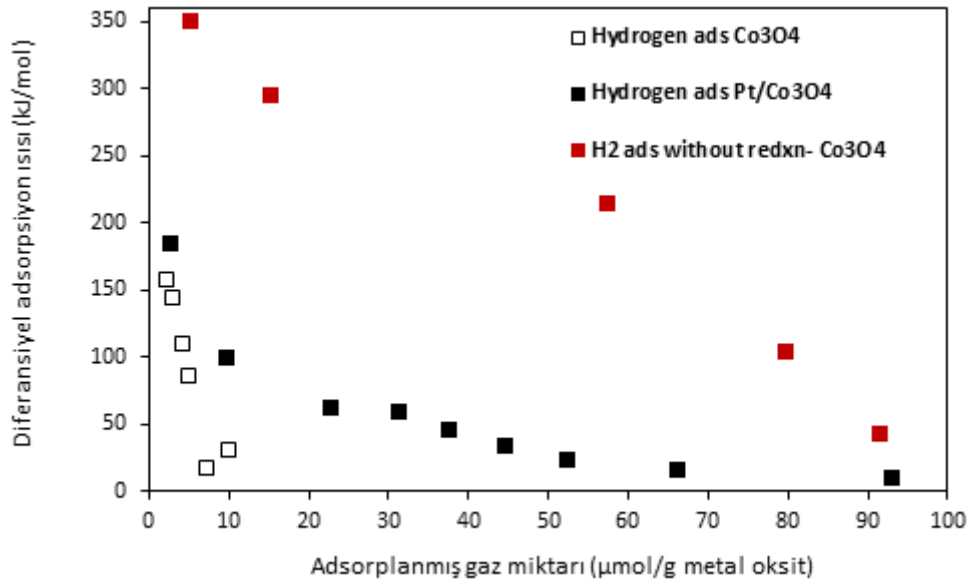
Şekil 1-28. Monolite kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84%Pt-Co₃O₄ metal oksitlerin TPtD sonrası TPWS performansı

1.2.4.3 1% Pt-Co₃O₄ Adsorplanma Kalorimetresi Sonuçları

Metot kısmında anlatılan yöntem kullanılarak 1% Pt-Co₃O₄ ve Co₃O₄ örnekleri üzerinde indirgenmiş ve indirgenmemiş halde hidrojen ve oksijen adsorplanma izotermi ile birlikte diferansiyel adsorplanma ısıları ölçülmüştür. İndirgenmemiş Co₃O₄ üzerinde ölçülen hidrojen adsorplanma ısıları indirgeme ısılarına karşılık gelmektedir.

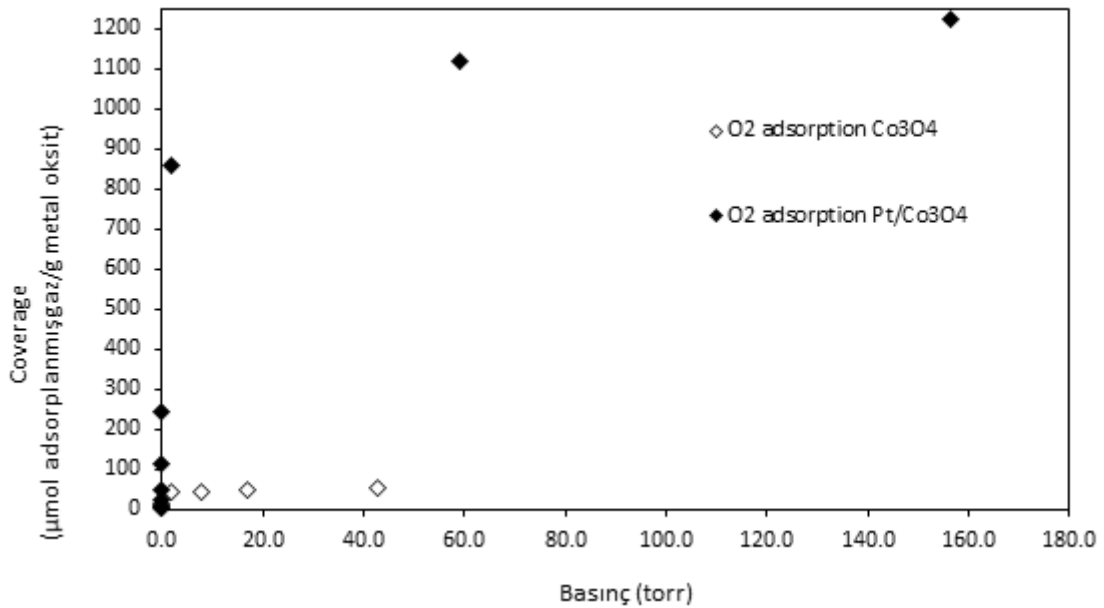


Şekil 1-29. Co₃O₄ ve 1% Pt-Co₃O₄ metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış H₂ miktarları

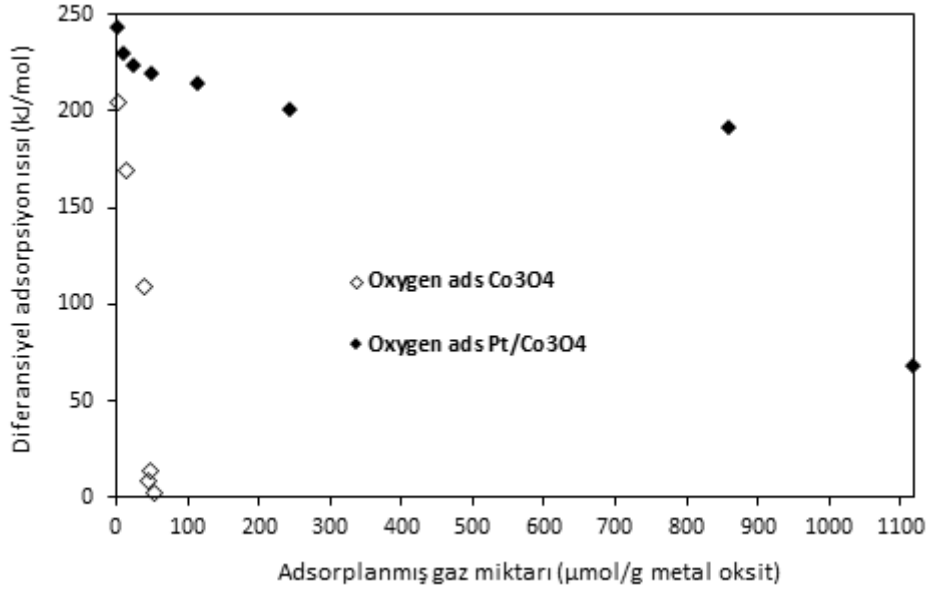


Şekil 1-30. Co_3O_4 ve 1% $\text{Pt-Co}_3\text{O}_4$ metal oksitlerinin adsorpsiyon ısısındaki değişimin H_2 yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi

Oksijen adsorplanmasının Pt içeren katalizörde çok yüksek olması, Pt yardımı ile kobalt'ın yapısındaki oksijenlerin ön hazırlık sırasında yüksek oranda indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Toplam 1100 mikromol/gram oksijen Co_3O_4 yapısı içinde %50 molar oran olarak ortaya çıkmaktadır. Yani Pt bulunan malzemede oksijenin %50'si hidrojen ortamında indirgenmiş olabilir sonucunu buradan çıkarmak mümkündür.

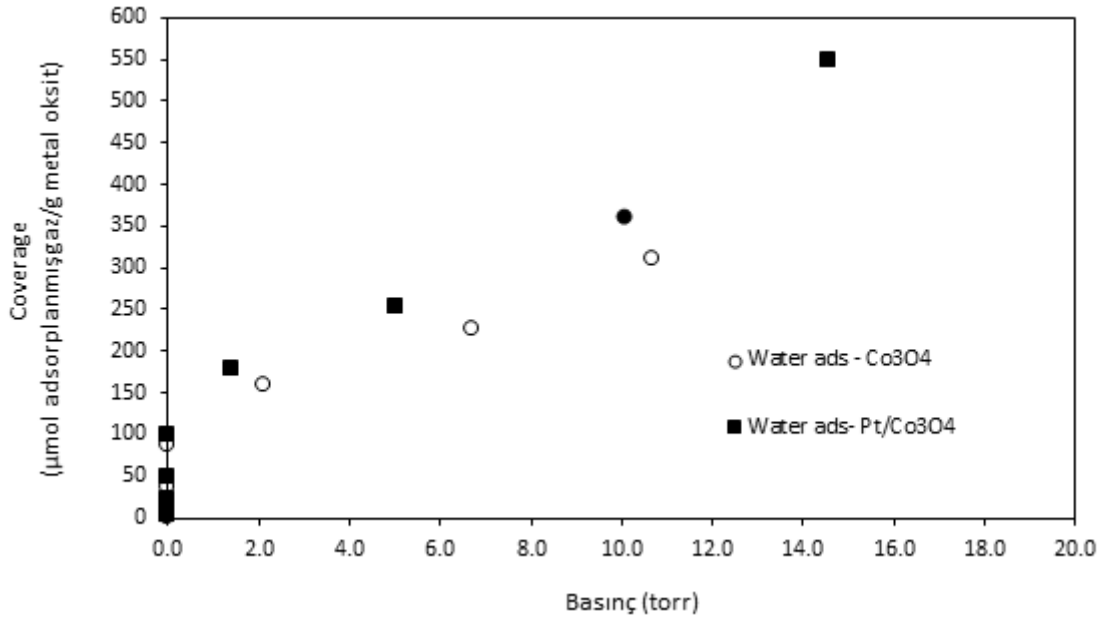


Şekil 1-31. Co_3O_4 ve 1% $\text{Pt-Co}_3\text{O}_4$ metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış O_2 miktarları

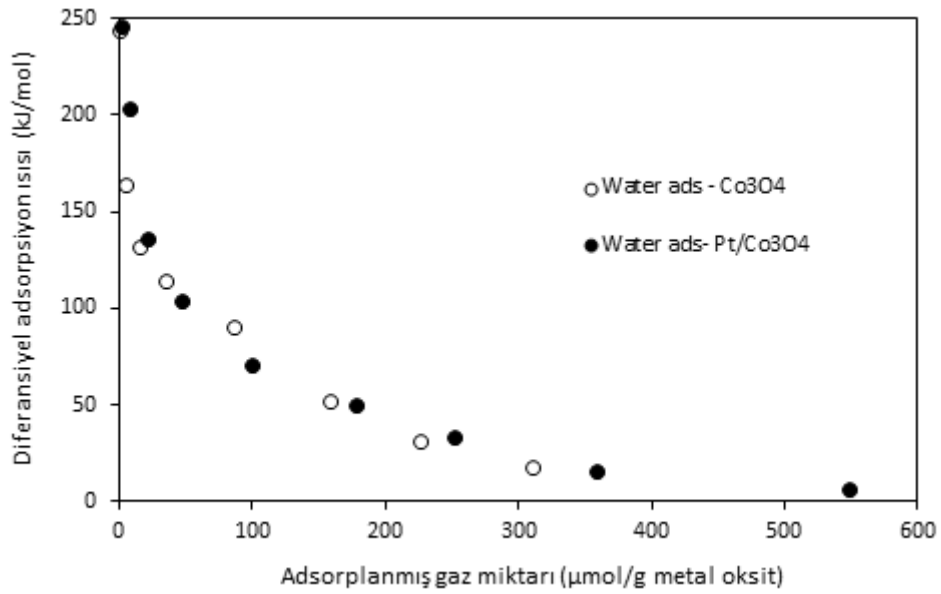


Şekil 1-32. Co_3O_4 ve 1% Pt- Co_3O_4 metal oksitlerinin adsorpsiyon ısısındaki değişimin O_2 yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi

Benzer bir çalışma da suyun adsorplanması için yapılmıştır. Suyun yüzey kaplanma oranları Pt varlığından etkilenmemiş olmakla birlikte, adsorplanma ısıları düşük kaplanma oranlarında Pt bulunmasının yaklaşık 100 kJ/mol daha fazla adsorplanma ısıya açığa çıkmasına neden olduğunu göstermiştir. Bunun suyun parçalanmasının Pt bulunduğu ortamda daha kolay olduğu, su buharı basıncı arttıkça adsorplanma ısısının suyun yoğunlaşma ısıya değerlerine daha yakın değerlere geldiği görülmektedir.



Şekil 1-33. Co_3O_4 ve 1% $\text{Pt-Co}_3\text{O}_4$ metal oksitleri üzerinde denge basıncında adsorplanmış H_2O miktarları



Şekil 1-34. Co_3O_4 ve 1% $\text{Pt-Co}_3\text{O}_4$ metal oksitlerinin adsorpsiyon ısındaki değişimin H_2O yüzey kaplanma oranı ile ilişkisi

1.3 Laboratuvar Malzeme Geliştirme Deneyleri Sonuçları

1.3.1 Metan Dekompozisyon Katalizörü Geliştirme Çalışmaları

1.3.1.1 Materyal ve Metotlar

1.3.1.1.1 Metal Oksitlerin Sentezi

Ağırlıkça %13.4 Ni-Al₂O₃ örnekleri, ıslaklık başlangıçlı emdirme yöntemi ile sentezlendi. Sentez sırasında γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, CAS # 1344-28-1) ve Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck CAS# 13478-00-7) kullanıldı. Sentez sırasında, Kaya vd. (2009) çalışması izlendi. Kalsinasyon işlemi, dakikada 10 °C ısıtma hızında 650 °C'de 3 saat boyunca bekletilerek gerçekleştirildi.

Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃ (SCFC-6473) perovskit örnekleri, sol-gel metodu ile Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, CAS # 7782-61-8), Co(NO₃)₂·6H₂O (Matheson Coleman and Bell, CAS # 10026-22-9) ve Ce(NO₃)₃·6H₂O (Merck, CAS # 10294-41-4) tuzları kullanılarak sentezlendi. Sitrik asit miktarı, toplam metal iyonunun sitrik asit oranını 1:2 yapacak şekilde belirlendi. Sol-jel sentezi sırasında, Özcan vd. (2007) çalışması izlendi.

Kalsinasyon işlemi, iki kademeli olarak 350 °C'de 3 saat ve 800 °C'de 6 saat olarak gerçekleştirildi.

1.3.1.1.2 Sentezlenen Örneklerin Monolit Kaplama Prosedürü

Sentezlenen örneklerin monolit üzerine kaplanması sırasında Üner grubu tarafından daha önce çalışılmış metotlar (Çağlar ve Üner, 2007; Genc vd., 2005) izlenmiştir. Kaplama sırasında, inç kare başına 300 kanala sahip kordiyerit monolit örnekleri kullanıldı. Kurşun ve nikel yükleme kaynağı olarak, Pb(C₂H₃O₂)·3H₂O (Merck CAS# 6080-56-4) ve Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck CAS# 13478-00-7) tuzları kullanıldı. Monolite metal yükleme işlemi tamamlandıktan sonra, monolit örnekleri dakikada 10 °C ısıtma hızında 750 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

1.3.1.1.3 Metan Dekompozisyon Deney Düzenliği

Metan dekompozisyon deneyleri sırasında, Üner grubu laboratuvarının altyapısında bulunan Pfeiffer Vacuum menşeli Balzers Prisma QME 200 kütle spektrometresi (MS) ve reaktör ünitesi, gaz besleme ünitesi ve basınçlı gazlar ön tarama testleri için değiştirilerek edilerek kullanılmıştır (Ay ve Uner, 2015; Atalık ve Uner, 2006).

Monolite kaplı nikel örnekleri, 60 cm uzuluğunda 25mm dış çaplı quartz reaktörlere yüklendi. Deney sırasında reaktörler, Üner grubu altyapısında bulunan 1.5kW ev yapımı tüp fırında (maksimum sıcaklık 1250 °C) ısıtıldı. Fırın sıcaklığı Ordell firmasından alınan K tipi termokupl yardımıyla takip edildi. Yüklenen malzemenin kimyasal yapısına bağlı olarak, farklı ısıtma hızları ve reaksiyon sıcaklıkları reaksiyon sırasında tercih edildi.

Gaz akış hızları, mevcut altyapımızda bulunan, 1 adet 15 scm³/dk. metan, 2 adet 200 scm³/dk. azot ve bir adet 50 scm³/dk. hidrojen gazlarına göre kalibre edilmiş toplamda dört adet Teledyne HFC-202 marka kütle akış kontrolcüsü (KAK) ile ayarlandı. İstenen akışlar, TERRALAB kütle akış kontrol istasyonu tarafından sürülen kütle akış kontrolcüleri ile sağlandı. Deney sırasında, metan (safılık %99.5) ve argon (safılık %99.999) hidrojen (safılık

%99.999) ve oksijen (saflık 99.5%) gazları kullanıldı. Reaksiyon kaynaklı oluşan su, QME 200 kütle spektrometresine girmeden bir silika jel tutucu yardımıyla ürün gazları içerisinde uzaklaştırıldı.

1.3.1.1.4 Metal Oksitlerin Isıl Dayanıklılık Testleri

$Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ (SCFC-6473) perovskit örneğinin oksijen alışı sırasında göstermiş olduğu dayanıklılığın belirlenmesi için ısıl ağırlık ölçümlenmesi tekniği kullanılmıştır. Deneyler sırasında ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü ortak kullanım laboratuvarında yer alan simültane DTA-TG aparatlı Schimadzu DTG-60H cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz, ısıl dayanıklılık testleri için yazılım üzerinden modifiye edilerek arka arkaya döngü gerçekleştirecek duruma getirilmiştir. Deneyler sırasında, mevcut altyapımızda bulunan argon (saflık 99.999%) ve karbon dioksit (99.95%) gazları kullanılmıştır.

Deneyler sırasında dakikada 10 °C ile ısıtma ve soğutma süreçleri gerçekleştirilmiştir. SCFC-6473 perovskit yapısının oksijen desorplama basamağı 950 °C'de, oksijen adsorplama basamağı 800 °C'de gerçekleştirilmiştir.

1.3.2 Sonuçlar

1.3.2.1 Sıvı Besleme Ünitesinin Geliştirilmesi

Su kırma deneyleri için ihtiyaç duyulan suyun reaktöre beslenme yöntemi, sıcaklık kontrollü yıkama şişesi ve buhar jeneratörü olmak üzere iki farklı teknik ile sağlandı. Sıcaklık kontrollü yıkama şişesi kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde, süpürücü gaz yıkama şişesi içerisinde geçerek, sıcaklığı sabit tutulmuş suyun dengedeki buharı ile doymuluğa ulaşacak şekilde gönderildi. Buhar jeneratörü ile suyun reaktöre sağlandığı deneylerde ise, oda sıcaklığında bulunan su, şırınga pompa yardımıyla 6mm dış çapına sahip bakır sarmal içerisinde 120 °C'ye çıkartılarak buhara dönüştürüldü.

Her iki sistemde de gerçekleştirilen deneylerde takip edilen sinyallerin zaman içerisinde dalgalanmaya başladı. Su besleme yöntemi ve su miktarının fazla olmasına paralel, gaz besleme ünitesi hatlarında meydana gelen su yoğunlaşması bunun nedeni olarak belirlendi. Yoğunlaşan suyun zaman ile hattı tıkadığı gelen gazın bu su bariyerini reaktöre taşıyarak birden yüksek su miktarının reaktör içerisine gönderdiği gözlemlendi. Sinyallerdeki dalgalanma frekansının hemen hemen aynı olması bu gözlemi doğruladı. Reaktör gaz besleme hatlarının sıcak tutulmasına rağmen dalgalanmaların devam ettiği gözlemlendi. Hatların 1/8" ve 1/4" borularından oluşması, ve bu hatların iç çaplarının dar olması problemin çözülememesine neden olduğu düşünüldü.

Pilot ölçekli test istasyonunda, su kırma deneyleri için gerekli olan suyun beslenmesi için oda sıcaklığındaki yıkama şişesinden inert süpürücü gazın geçirilmesiyle reaktöre gönderilmesine karar verildi.

1.3.2.2 Metan Dekompozisyonu ile Hidrojen Üretimi

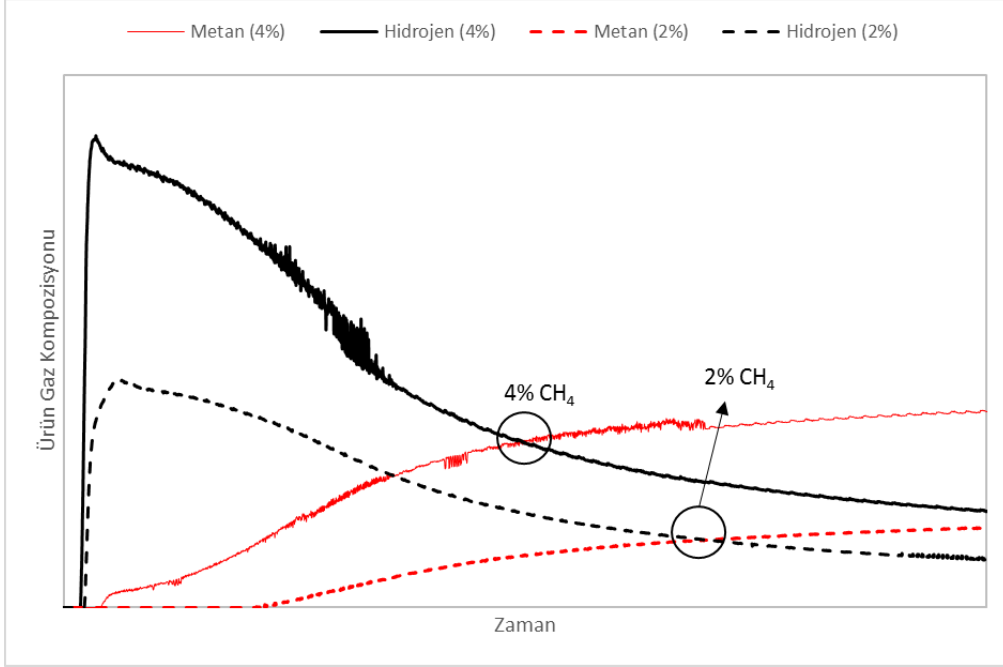
Pilot ölçekli test istasyonunda, su kırma deneyleri için gerekli olan yüksek sıcaklıkta indirgeme $MeO_x \xrightarrow{\text{güneş enerjisi}} MeO_x + 1/2 O_2$ basamağının, güneş radyasyonunun ya da pilot sistemde kullanılan aynaların yoğunlaştırma kapasitelerinin yeterli gelmemesi ihtimaline karşı hidrojen üretim teknolojileri arasında yer alan metan dekompozisyonu diğer bir hidrojen üretim planı olarak düşünüldü.

Isıl ya da katalitik süreçler ile gerçekleştirilen metan dekompozisyonu, metandan kok ve hidrojen üreterek saf hidrojen eldesine imkân verir. Böylece buhar ile metan reformlama süreçlerinde bulunan su-gaz tepkimesi ve CO₂ ayırma/depolama gibi ek süreçlere ihtiyaç duymaz. Dekompozisyon sırasında $CH_4 \rightarrow C_{(s)} + 2H_2$ $\Delta H_{rxn}^o = 75.6 kJ/mol$ reaksiyonu takip edilir. Bu bölümde nikel katalizörlüğünde gerçekleştirilen metan dekompozisyon yoluyla hidrojen üretimi gösterilecektir.

1.3.2.2.1 Seyreltilmiş Metan (%2 CH₄) Atmosferinde Metan Dekompozisyonu

Nikel kaplı monolit katalizörlüğünde gerçekleştirilen metan dekompozisyonu sırasında, 25mm dış çapında 60cm uzunluğundaki reaktör kullanıldı. Dekompozisyon reaksiyonundan önce, nikel kaplı monolit (nikel miktarı 3.1gr) %10 H₂-Ar akışı altında 700 °C'ye kadar indirgendi. İndirgeme işleminden sonra, reaktör argon akışı altında 600 °C'ye kadar soğutuldu. Dekompozisyon reaksiyonu 600 °C'de izotermal koşullarda gerçekleştirildi. Dekompozisyon deneyi sırasında, reaktöre %2 CH₄ balans argon ve %4 CH₄ balans argon gaz karışımı 100 cm³/dk. akış altında beslendi. Hidrojen ile indirgenmesi sırasında reaksiyondan kaynaklı su, QME 200 kütle spektrometresinden önce silika jel yatağının içinden geçirilerek tutuldu. Kütle spektrometresinde, hidrojen, metan, su, karbon monoksit, karbon dioksit, oksijen ve argon gazları sırasıyla 2, 15, 18, 28, 44, 32 ve 40 kütle şarj oranlarından zamana karşı takip edildi.

Deney sırasında reaksiyon gazlarının spektrometrik analizi, Şekil 1-35'de gösterildi. İlgili şekilde, hidrojen ve metan, sırasıyla siyah ve kırmızı renkler ile belirtildi. 2 CH₄ kompozisyonunda gerçekleştirilen deney dataları kesikli çizgiler halinde; %4 CH₄ metan kompozisyonunda gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları düz çizgiler halinde gösterildi. Su, oksijen, karbon monoksit ve karbon dioksit sinyalleri reaksiyon sırasında gözlenmediği için, argon gazı ise balans gaz olduğu için çizilmedi.



Şekil 1-35 Metan kompozisyonunun, Ni kaplı monolit katalizörlüğünde 600°C'de gerçekleştirilen metan dekompozisyon reaksiyonunun ürün gaz dağılımına etkisi

Tepken gaz içerisinde yer alan metan kompozisyonunun metan dekompozisyon reaksiyon hızına etkisi Şekil 1-35'de gösterildi. %2 CH₄ balans argon tepken gaz karışımı ile gerçekleştirilen deney sırasında, 45 dakika boyunca metan sinyali gözlemlenmesi bu süre zarfında saf hidrojen üretimi olduğunu gösterdi. Yüzeydeki nikellerin kok tarafından etkilenmesi ile beraber metan dönüşümünün azaldı. Bu azalmayla beraber, reaksiyonun başlamasından yaklaşık 150 dakika sonra metan ve hidrojen sinyalleri başa baş noktasına geldi. Dekompozisyon reaksiyonunun 220. dakikasından sonra azalan reaksiyon hızıyla beraber deney sonlandırılarak yüzeyde biriken kokun temizlenme davranışı incelendi.

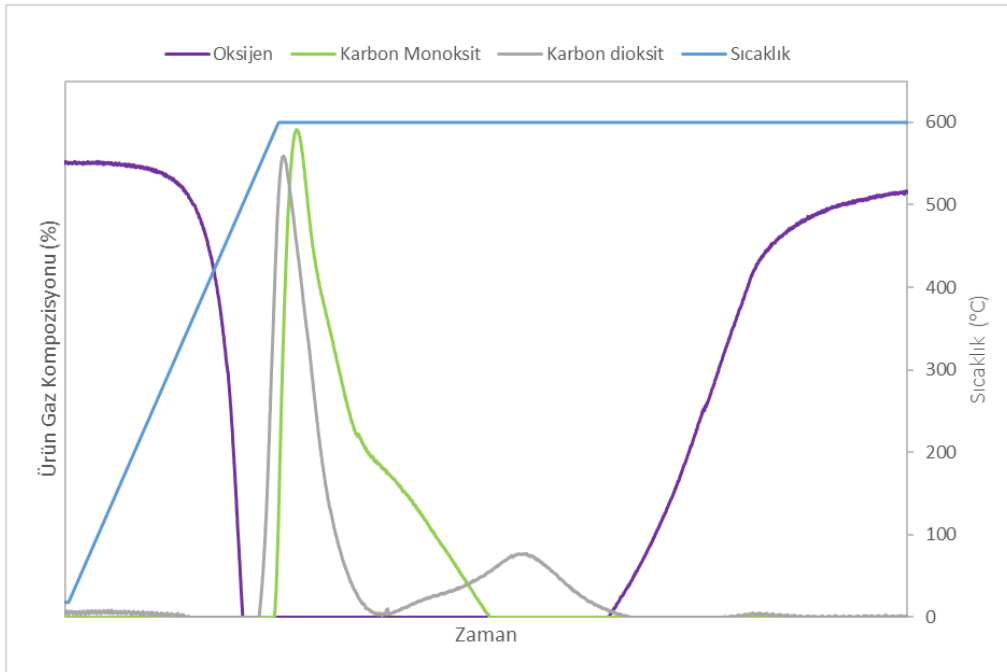
%4 CH₄ kompozisyonunda gerçekleştirilen deney sonuçlarına bakıldığında ilk beş dakika boyunca sadece hidrojen sinyali gözlemlendi. İlk beş dakikadan sonra yüzeyde birikmeye başlayan kok ile birlikte metan dönüşümünün zamana bağlı olarak azaldı. Bu azalmayla beraber, reaksiyonun başlamasından yaklaşık 100 dakika sonra metan ve hidrojen sinyalleri başa baş noktasına geldi.

%2 CH₄ kompozisyon ile %4 CH₄ kompozisyonunda gerçekleştirilen deney sonuçları karşılaştırıldığında reaksiyon hızının metan konsantrasyonu ile arttığı bulundu. Reaksiyon ürün dağılımlarının reaksiyon zamanına bağlı olarak gösterdikleri davranışının birbirine benzediği gözlemlendi. %4 CH₄ kompozisyonunda daha kısa süreli saf hidrojen üretiminin gözlemlenmesinin, döngüsel metan dekompozisyon ve rejenerasyon adımları için döngü zamanı açısından daha avantajlı olduğu sonucunu çıkardı.

1.3.2.2.2 Metan Dekompozisyon Reaksiyonu Sonrası Yüzeyde Biriken Kokun Oksidasyonu

Dekompozisyon sonrası, 600 °C'de bekletilen reaktör içerisinde saf argon gazı geçirilerek tepken ve ürün gazlarının temizlenmesi sağlandı. Reaktör süpürme işlemi tamamlandıktan sonra nikel kaplı monolit oda sıcaklığına kadar argon gazı altında soğutuldu. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, kok oksidasyon reaksiyonu ($C - Ni - Monolit + O_2 \rightarrow NiO - Monolit + CO + CO_2$) için 4% O_2 balans argon gaz karışımı 100 $cm^3/dk.$ akış altında reaktöre beslendi. Reaktör dakikada 10 °C ile 600 °C'ye çıkartıldı ve izotermal koşullarda reaksiyon bitene kadar bekletildi. Kütle spektrometresinde, hidrojen, metan, su, karbon monoksit, karbon dioksit, oksijen ve argon gazları sırasıyla 2, 15, 18, 28, 44, 32 ve 40 kütle şarj oranlarından zamana karşı takip edildi.

Deney sırasında reaksiyon gazlarının spektrometrik analizi Şekil 1-36'de gösterildi. İlgili şekilde, sıcaklık, karbon monoksit, karbon dioksit ve oksijen sinyalleri sırasıyla mavi, yeşil, gri ve mor çizgiler ile gösterildi. Su, hidrojen ve metan sinyalleri reaksiyon sırasında gözlenmediği için, argon gazı ise balans gaz olduğu için çizilmedi.



Şekil 1-36 Ni kaplı monolit katalizörlüğünde 600 °C'de gerçekleştirilen metan dekompozisyon reaksiyonu sonrası nikel üzerinde biriken kokun oksidasyonu sonrası açığa çıkan ürün gaz dağılımı

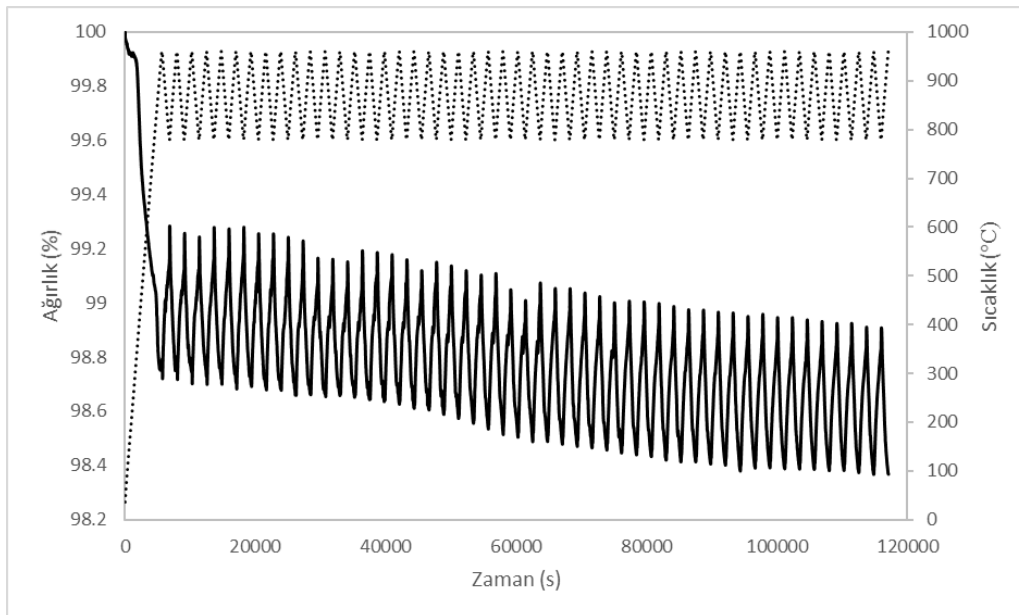
Metan dekompozisyon deneyi sonrası biriken kokun oksidasyonu ile yüzeyden uzaklaştırılması sırasında takip edilen ürün gazlarının dağılımı Şekil 1-36'de gösterildi. Sıcaklık artışı ile paralel oksijen tüketimi arttı. Oksijendeki bu azalışa paralel olarak karbon monoksit ve karbon dioksit sinyallerinin bir gecikmeyle gelmesi, yüzeyde indirgenmiş halde bulunan nikelin oksitlenmesi olarak yorumlandı. İndirgenmiş nikelin oksitlenmesi ile beraber

kokun oksidasyonu başladı. Kokun oksitlenmesine paralel olarak yeni nikel bölgeleri ortamdaki oksitlenmeye başladı. Oksijen sinyali, yavaşlayan kok ve nikel oksitlenme reaksiyonları ile birlikte 150. dakikadan sonra tekrar görüldü. Kok oksidasyon reaksiyonun başlamasından 230 dakika sonra oksijen kompozisyonu başlangıç sinyaline ulaşarak kok uzaklaştırma sürecinin tamamlandığı gösterdi.

1.3.2.3 $Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ (SCFC-6473) Perovskit Yapısının Isıl Dayanıklılığı

SCFC-6473 perovskit örneğinin oksijen alış verişi sırasında göstermiş dayanıklılığı dögüsel olarak ısıl ağırlık ölçümlenmesi yöntemiyle incelendi. TG analizi sırasında perovskit örneği 950 °C'ye kadar dakikada 10 °C ile 50 cm³/dk argon akışı altında ısıtılarak $Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3 \rightarrow Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\gamma} + \gamma/2 O_2$ reaksiyonunu izleyerek oksijen açığa çıkarılması sağlandı. Daha sonra argon gaz akışı, 50 cm³/dk karbon dioksit gaz akışına çevrildi. İndirgenmiş perovskit, karbon dioksit akışı altında 800 °C'ye kadar dakikada 10 °C ile soğutulurak $Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\gamma} + \gamma CO_2 \rightarrow Sr_{0.6}Ce_{0.4}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3 + \gamma CO$ reaksiyonunu izleyerek oksijen adsorplaması sağlandı. Bu iki basamak bir dögüyü oluşturdu. SCFC-6473 malzemesinin ısıl dayanıklılığı 50 dögü boyunca test edildi.

Deneyler sırasında kullanılan TG analizörünün ODTÜ Kimya Mühendisliği ortak laboratuvarına ait olması ve cihaza suyun gönderilmesinin cihaz ile ilgili problem çıkartabileceği endişesi nedeniyle oksitleyici gaz olarak karbon dioksit tercih edildi. Su kırma reaksiyonu ile karbon dioksit indirgeme reaksiyonlarının çalışılan sıcaklıklarda termodinamik açıdan birbirine yakın olmasından dolayı bu deneyin sonuçları su kırma deneyinin simülasyonu olarak kullanıldı.



Şekil 1-37 Dögüsel gaz değişimi altında SCFC-6473 perovskit örneğinin ısıl dayanıklılığının oksijen alışverişi üzerine etkisi

SCFC-6473 perovskit örneğinin ısı dayanıklılığının, 50 döngü boyunca oksijen alışveriş hızına etkisi Şekil 1-37'de gösterildi. Oksijene karşılık olarak yaklaşık %1.1'lik bir kütle değişiminin ilk ısıtma döngüsünde 350 °C ile 950 °C sıcaklık aralığında gözlemlendi. İlk oksijen salınımı sonrasında, karbon dioksit ortamında tekrar oksitlenme sırasında başlangıç ağırlığının %0.4'ünün geri kazanıldığı gözlemlendi. Bu oran, takip eden ısıtma ve soğutma döngülerinde değişmedi. Oksijen salınımı sırasında gözlemlenen son kütle, ilk döngüde %98.8'den son döngüde %98.4'e düştü. Oksijen alışverişi açısından, SCFC-6473 ısı dayanıklılığının yüksek olduğu bulundu.

2 İP 2 – Reaktör Modelleme, Tasarım ve Kontrol

2.1 Tek Hücre Termal Modeli

Termal model detayları daha önceki gelişme raporları kapsamında detaylandırılmış olup burada nihayi analizin sonuçları özetlenecektir.

2.1.1 Sanal Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi

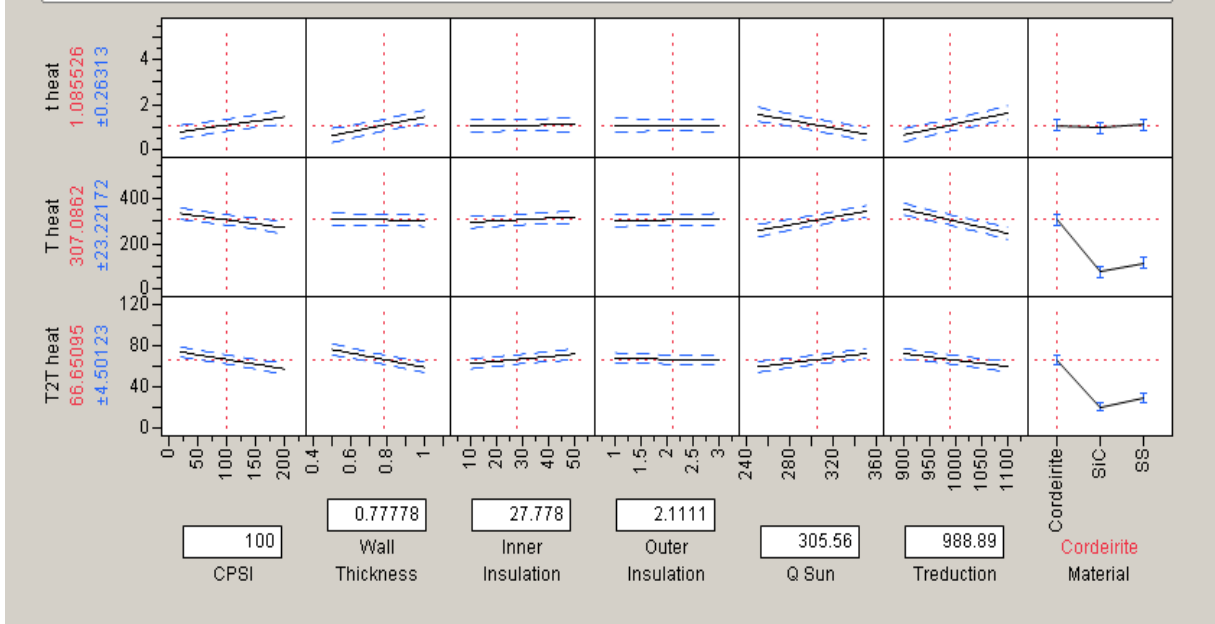
Sanal deney tasarımı, optimum reaktör tasarımına sürekli yeni reaktörler ürettirip onların üzerinde deneyler yapılarak ulaşılmaya alternatif olarak hazırlanmış bir metottür. Böylelikle hem zamandan hem de maliyetten tasarruf edilmiş olmaktadır. Sanal deney tasarımında öncelikle modelin fiziksel altyapısı hazırlanır ve buna etki eden önemli parametreler listelenir. Daha sonra parametrelerin uç değerlerinin içerisinde yer aldığı farklı koşullara sahip simulasyon setleri oluşturulur. Oluşturulan simulasyon setleri COMSOL programında yapılandırılıp çalıştırılır. Sonra elde edilen sonuç verileri JMP programında istatistiksel analizle değerlendirilir. Böylece her parametrenin model üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu anlaşılır.

Bir önceki raporda ana etkiler ve ikinci dereceden etkilerin ele alındığı başlangıç simulasyon setleri tanımlanmış ve sonuçları değerlendirilmiştir. Her bir malzeme için 22 olmak üzere toplam 66 koşulluk bir deney seti tasarlanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda ortaya çıkan sıcaklık dağılımları tüpler içi ve tüpler arası sıcaklık dağılımı ve operasyon sıcaklığına ulaşmak için geçen zaman bazında değerlendirilmiştir. Bunu yapmak için de MATLAB bazlı algoritmalar kullanılmıştır. Deney sonuçlarında yapılan istatistiksel analiz sonucunda ortaya çıkan önemli faktörler Tablo 1.'de listelenmiştir.

Tablo 2-1. Sıcaklık dağılımları ve ısınma sürelerini etkileyen önemli faktörler listesi

Etki Çeşidi	Etkileyen Parametre
Ana Etki	Malzeme
	Çeper Kalınlığı
	Kanal Sayısı
	Konsantrasyon Oranı
	Operasyon Sıcaklığı
İkinci Derece Etkiler	Konsantrasyon Oranı x Operasyon Sıcaklığı
	Çeper Kalınlığı x Operasyon Sıcaklığı
	Çeper Kalınlığı x Konsantrasyon Oranı
	Kanal Sayısı x Çeper Kalınlığı
	Kanal Sayısı x Operasyon Sıcaklığı

Modelin sıcaklık dağılımını ve ısınma süresini temel alarak yukarıdaki parametrelerin etki değerlerinin analiz edildiği JMP çalışmasının sonuçları aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2-1. Parametrelerin model sıcaklık dağılımları ve ısınma süresi üzerindeki etkilerini gösteren JMP analiz grafiği

Bu durumda reaktör malzemesi olarak silikon karbür kullanımı sahip olduğu yüksek ısı iletim özelliğiyle düşük sıcaklık farkı yarattığı için mantıklı gözükmemektedir. Yüksek CPSI kanal yarıçapını ve uzunluğunu azaltmıştır. Yarıçapın azalması içeriye giren ısı miktarını azaltmış olmasından dolayı uzunluk azalmasına rağmen ısınma süresini az da olsa artırmaktadır. Uzunluğun azalmış olması sıcaklık dağılımlarını olumlu etkilemiş farkları azaltmıştır. Yüksek güneş akısı ısınma süresini kısaltmasına rağmen kayıpları arttıracığı için sıcaklık dağılımlarını olumsuz etkilemiştir. Reaksiyon sıcaklığının artışı ısınma süresini attırırken o sıcaklığa ulaşıncaya kadar kanalların içi yüksek ısı alacağı için sıcaklık dağılımını olumlu etkilemiştir. Kalın et kalınlığı biraz daha fazla ısının yüzeye gelmesini sağladığı için kanalların arasındaki sıcaklık farkını azaltmış kanal boyunca oluşan sıcaklık farkına ciddi bir etkiye bulunmamıştır. Fakat içeriye giren ısı miktarını birazcık çaldığı için ısınma süresini az miktarda da olsa arttırmıştır. İç ve dış izolasyon kalınlıkları sistemimizde çok ciddi bir etkiye sahip değildir. Biraz ısınma süresinden feragat edip sıcaklık farklarını azaltmayı merkeze yerleştirecek olursak, silikon carbür kullanımı, yüksek CPSI, ortalama 300sun civarı güneş akısı, ince et kalınlığı optimum reaktör koşullarını oluşturmaktadır.

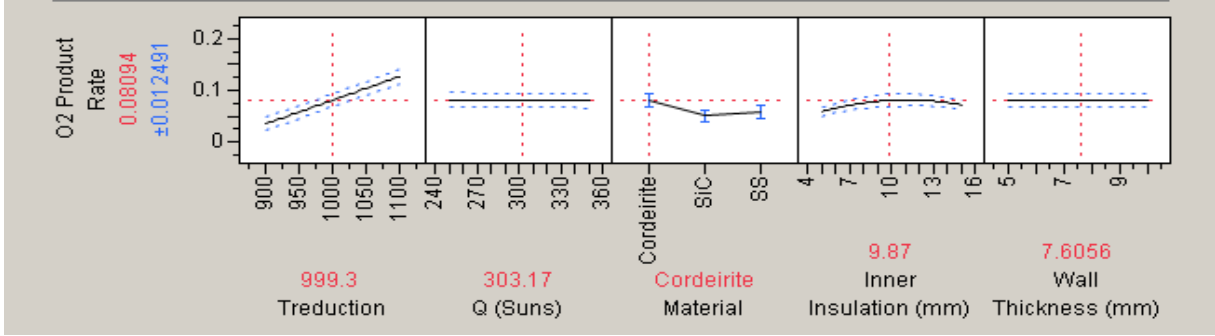
Bu bulgular ışığında son raporda yer alacak şekilde hazırlanan toplam 162 koşuldan oluşan son simülasyon seti için dış izolasyon kalınlığı 2mm olarak sabitlenmiştir. İlk simülasyonlar sonucunda başlangıçta incelenen parametrelerin önemli olmayanları sabitlenerek elenmiş, önemli olanları ise 1. ve 2. derece etkilere ek olarak doğrusal olmayan etkiler de karakterize edilmek üzere son simülasyon setini içeren son sanal deney tasarlanmıştır. Bu tasarımın koşulları da Tablo 2.'de özetlenmiştir. Önceki simülasyon setine ek olarak burada kanal

geometrisinin etkisinin de karakterize edilmesi hedeflenmiştir. COMSOL programında üçgen ve altıgen modeller de oluşturulmuş ve simülasyonlar çalıştırılmıştır.

Tablo 2-2. Nihai Sanal Deney Koşulları

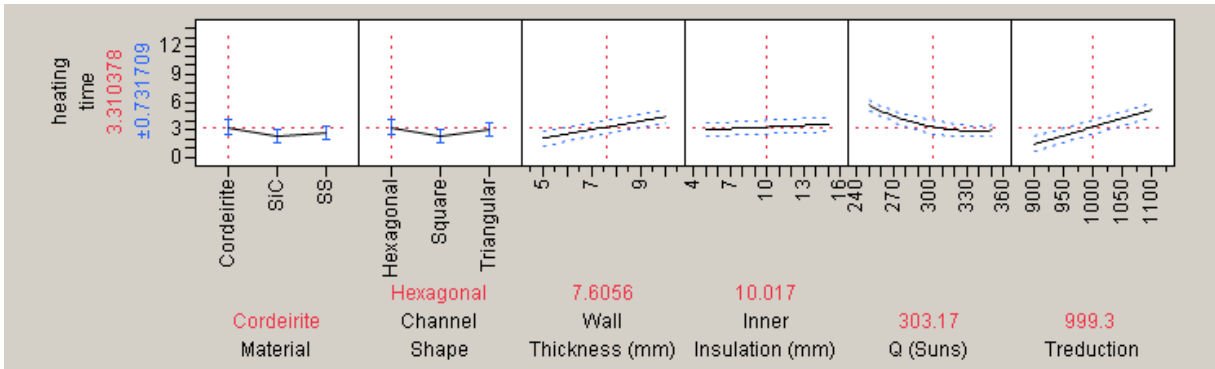
Parametreler	Düşük Değer	Yüksek Değer
Reaktör Malzemesi	Paslanmaz Çelik, Kordierit, Silikon Karbür	
Kanal Şekli	Kare, Üçgen, Altıgen	
Kanal Sayısı	20 CPSI	200 CPSI
Çeper Kalınlığı	0.5 mm	1 mm
Uzunluk	Toplam Reaksiyon Alanını 89 cm ² yapacak kadar	
İç İzolasyon Kalınlığı	5 mm	10 mm
Dış İzolasyon Kalınlığı	2 mm	
Konsantrasyon Oranı	250 Sun	350 Sun
Operasyon Sıcaklığı	900° C	1100° C
Fazlar Arası Sıcaklık Farkı	200° C	

Son sanal deneyde hedef çıktı olarak ısınma süresinin, kanal boyunca ve kanallar arasındaki sıcaklık dağılımlarının yanında oksijen salınım hızı da ele alınmıştır. Laboratuvar deneyleri sonucunda elde edilen kinetik verilerle COMSOL sıcaklık sonuçları MATLAB programında birleştirilmiş ve oksijenin zamana bağlı dönüşüm değerleri setteki her koşul için elde edilmiştir. Hidrojen dönüşüm değerleri yine kinetik veriler neticesinde hesaplanmış fakat COMSOL'da tanımlı olan döngüdeki soğuma evresinde gerçekleştiği ve bu evrenin sadece 200° C sıcaklık soğumasına sabitlenmesinden dolayı gerçekçi değerler elde edilmediği için dikkate alınmamıştır. Bu reaksiyon mekanizmasında hem yüksek sıcaklık gerektirdiği hem de düşük reaksiyon hızlarına sahip olduğu için asıl sorun olan oksijen salınım reaksiyonunun dikkate alınması daha mantıklıdır. Zaten güneş odaklayıcısı sistemi ve reaktör sistemi optimizasyonları da bu reaksiyonu en hızlı ve en verimli şekilde gerçekleştirme amacıyla yapılmıştır. En verimli oksijen salınım reaksiyonu sonuç olarak hidrojen üretim miktarının da en verimli olmasında başat etkidir. Aşağıdaki şekillerde sırasıyla ayrı ayrı oksijen üretim hızı, reaktörün kanallarının reaksiyon sıcaklığına ısınma süresi, kanallar arasındaki ve kanalın uzunluğu boyunca gerçekleşen sıcaklık farkları üzerinde yukarıdaki tabloda ifade edilen parametrelerin etkileri gösterilmiştir.



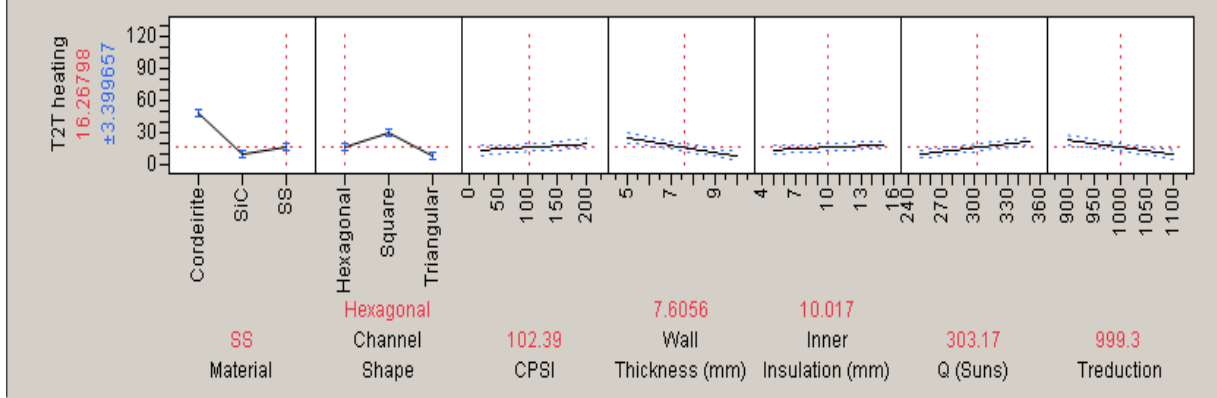
Şekil 2-2. Oksijen üretim hızının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü üzere CPSI yani birim alandaki hücre sayısı miktarı ile kanal şekli oksijen üretim hızı üzerinde dikkate alınacak kadar önemli bir etkiye sahip değildir. Bununla beraber kordierit silikon karbürden daha kötü ısı iletim özelliklerine sahip olsa da silikon karbürden oluşan reaktör sistemlerinin yüksek güneş akısında yaşadığı yüksek ısı kayıplarından dolayı oksijen üretim miktarı konusunda olumlu etkiye sahip olmuştur. Reaksiyon gerçekleşme sıcaklığının yüksek olması hızın kinetiksel olarak formülündeki sabitten ötürü olumlu yönde etkilemektedir. İç izolasyon kalınlığı bir optimum değere sahiptir. Et kalınlığı ile güneş akısı fazla miktarda etkiye sahip değillerdir. Bu kısımda ısınma süresiyle beraber bir optimizasyon düşünmekte fayda vardır.



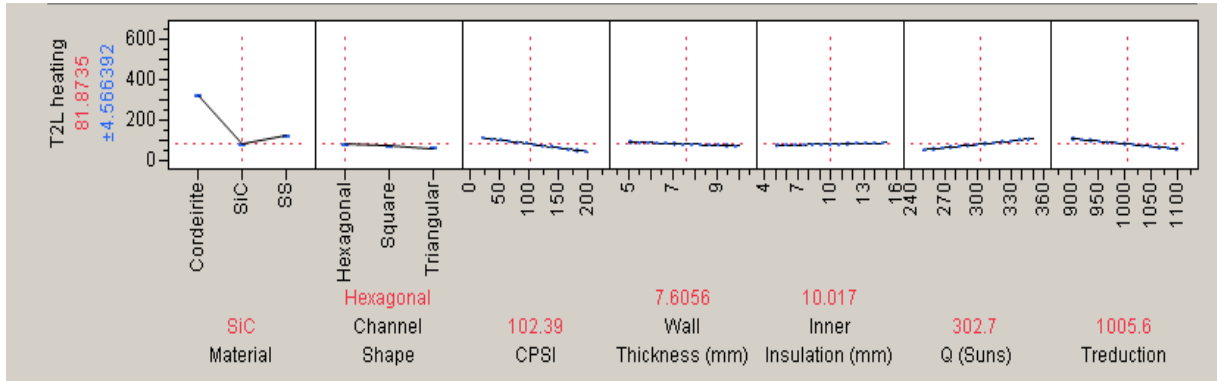
Şekil 2-3. Reaktörün kanallarının reaksiyon sıcaklığına ısınma süresinin çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği

Isınma süresinde de CPSI yani birim alandaki hücre sayısı çok önemli bir parametre değildir. Burada oksijen üretim hızından bağımsız düşündüğümüzde silikon karbür hızlı ısınmayı sağlayarak en avantajlı malzeme konumunda bulunmaktadır. Kare geometri ve düşük et kalınlığı da yine ısınma süresine olumlu etki yapmaktadır. Analizde görüleceği üzere güneş akısının bir optimum değeri vardır. Bu optimum değer reaksiyon gerçekleşme sıcaklığı arttıkça artmakta azaldıkça azalmaktadır. İç izolasyon kalınlığının da yine bir optimum değer mevcuttur fakat ısınma zamanına ciddi bir etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 2-4. Kanallar arasındaki sıcaklık farkının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği

Kanallar arasındaki sıcaklık farkını çeşitli parametrelerle ele alan grafiği incelediğimizde yine ısınma süresinde olduğu gibi silikon karbür malzemenin ön plana çıktığını görmekteyiz. İç izolasyon kalınlığının ve CPSI değerinin benzer eğilimli fakat ciddi olmayan bir etkisi bulunmaktadır. Et kalınlığının artması ise ön yüzeyde güneş akısı alan alan miktarını arttıracığı için sıcaklık dağılımına olumlu etki etmiştir. Yine yüksek güneş akısı ısı kaybı yaşanacağından ötürü sıcaklık dağılımına olumsuz etkide bulunmuştur. Kanal geometrisinde burada ısınma süresine zıt bir biçimde kare geometrinin dezavantajlı olduğunu görüyoruz.



Şekil 2-5. Bir kanalın uzunluğu boyunca gerçekleşen sıcaklık farkının çeşitli parametrelere göre değerlendirildiği JMP analiz grafiği

Son kriterimiz olan kanal uzunluğu boyunca gerçekleşen sıcaklık farkının analiz grafiğine baktığımızda kanal geometrisinin, et kalınlığının ve iç izolasyon kalınlığının ciddi bir etkiye sahip olmadığını görüyoruz. Silikon karbürün yüksek ısı iletimi özellikleriyle kanal boyunca sıcaklık farkını azalttığını görüyoruz. Güneş akısı ise ısı kaybına yol açtığı için olumsuz etkide bulunmuştur.

Sonuç olarak genel reaktör sisteminin bu dört kriterini önem sırasına göre değerlendirildiğinde oksijen üretim hızının en değerli sistem hedef çıktısı olduğu düşünülmüştür. Sonrasında ısınma süresinin makul aralıklarda olması önemsenmiş ve son

olarak da sıcaklık dağılımlarını mümkün mertebede iyileştirmek planlanmıştır. Bu düşünceler ışığında yüksek CPSI, yüksek güneş akısı, kare geometri, kordierit malzeme, ince et kalınlığı ve optimum iç izolasyon kalınlığı reaktör sisteminin optimum koşulları olarak belirlenmiştir. Bu seçimler sonucunda oksijen üretim hızının 0.15-0.20 arasında değiştiği görülmüş, ısınma süresi 1-2 dakika aralığında kalmış ve sıcaklık farkları ise 50-200 ° C aralığında gerçekleşmiştir. Yüksek oksijen dönüşümü elde edilirken reaktör kanallarının arkaya doğru belirli bir kısmını kaybedilmiştir. Fakat birim alana kaplanan katalizördeki oksijenin mol miktarı ile iki dönüşüm değeri kıyaslandığında yüksek dönüşüm az alana sahip olanın düşük dönüşüm çok alana sahip olandan daha çok mol oksijen salınımı gerçekleştireceği düşünülmektedir. Böylece bu durum daha yüksek mol miktarında hidrojen elde edilebileceği anlamına gelmektedir. Nihai hedef de en uygun maliyetlerde en fazla miktarda hidrojen gazı üretmek olduğu için ortaya konan modelin hedeflerle uyumu beklenmektedir.

2.2 Tek Hücre Termal ve Kinetik Modeli

MATLAB programını kullanarak modellemeye çalıştığımız kinetik modeldeki amacımız COMSOL'da yapmış olduğumuz termal analizler neticesinde elde edilen zamana bağlı sıcaklık profillerinden faydalanarak reaktörün kanallarının yan yüzeylerinde gerçekleşen desorpsiyon sonucunda oluşan oksijen miktarını ve adsorplanan oksijen miktarını hesaplamaktır.

2.2.1 Modelin Kurulması

Modeli yapılandırırken izlediğimiz yol laboratuvarında gerçekleşen deneylerdeki sıcaklık verilerini ve fit edilmiş Arrhenius denklemini kullanıp %5'ten daha az hataya sahip, deney sonuçlarına yakın değerler elde etmek olmuştur. Arrhenius denklemini içeren reaksiyon kinetiği için birçok model bulunmaktadır. Literatür araştırmalarındaki tetkikler neticesinde en çok kullanılan 4 model tespit edilmiş ve kinetik modelde bunların üzerinde durulmuştur.

$$\frac{da}{dt} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) 3a^{2/3} \quad \text{Power Law (P3)}$$

$$\frac{da}{dt} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Sıfırıncı Mertebe}$$

$$\frac{da}{dt} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \times (1 - a) \quad \text{Birinci Mertebe}$$

$$\frac{da}{dt} = A \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \times \left(\frac{1}{2a}\right) \quad \text{1-D Difüzyon}$$

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler üzerinde EXCEL programında gerçekleştirilen fit işlemleri neticesinde desorpsiyon için Power Law(P3), adsorpsiyon içinse Sıfırıncı Mertebe modellerini kullanmak uygun görülmüştür. Bu modeller yeni deney verileriyle düzenli olarak güncellenecektir.

$$\frac{da}{dt} = 343 \times \exp\left(\frac{-8761.5}{T(t)}\right) \times 3a^{\frac{2}{3}} \quad \text{Desorpsiyon Modeli}$$

$$\frac{da}{dt} = 37.4 \times \exp\left(\frac{-4845.9}{T(t)}\right) \quad \text{Adsorpsiyon Modeli}$$

Reaksiyon kinetiğindeki denklemler görüldüğü üzere diferansiyel denklemlerdir ve bunların çözümü için integral işlemi gerekmektedir. Bu hesaplamalar MATLAB programındaki nümerik integral alma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. İlerleyen süreçte bu nümerik integral alma yöntemi yerine makale okumaları esnasında görülen doğrusal yaklaşım metodunun kullanılması ve analitik bir fonksiyon elde edilmesi de planlanmaktadır.

2.2.1.1 Desorpsiyon Model

Desorpsiyon modelin yapılandırmasını adım adım anlatmaya başlayacak olursak, ilk adım olarak elimizdeki sıcaklık datasının Santigrat derece olan birimini Kelvin dereceye çevirmemiz gerekmektedir.

```
9 - Kelvin=273*ones(size(T));
10 - TK=T+Kelvin;
11 - for c=2:length(Data);
12 -     o=length(Data);
13 -     a=time(1,c)-time(1,1);
14 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
15 -     heatingrate=(TK(1,c)-TK(1,c-1))./b;
16 -     Temp(c)=heatingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1))+TK(1,c-1);
17 -     fun=@(x) exp(-8761.5./(heatingrate.*(x-time(1,c-1))+TK(1,c-1)));
18 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
19 -     son=(integ(c)*343)+(bizimcon(c-1))^(1/3);
20 -     bizimcon(c)=son^3;
21 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
22 -     error(c)=(bizimcon(c)-Data(c,3))/Data(c,3);
23 -     if bizimcon(c)>0.1
24 -         break
25 -     end
```

Şekil 2-6. Sıcaklık datasının birim değiştirme işlemi

Sıradaki adım MATLAB'daki bir for döngüsü yardımıyla tüm dataların işlenmesini sağlamaktır. Bu döngünün içerisinde önce 'heatingrate' diye tanımladığımız her küçük zaman verisindeki sıcaklık değişimi var.(Isınma hızı) Bir sonraki sıcaklık verisinden bir önceki sıcaklık verisini çıkartıp aradan geçen zamana bölerek bu değer bulunmaktadır.

```

9 - Kelvin=273*ones(size(T));
10 - TK=T+Kelvin;
11 - for c=2:length(Data);
12 -     o=length(Data);
13 -     a=time(1,c)-time(1,1);
14 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
15 -     heatingrate=(TK(1,c)-TK(1,c-1))./b;
16 -     Temp(c)=heatingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1))+TK(1,c-1);
17 -     fun=@(x) exp(-8761.5./(heatingrate.*(x-time(1,c-1))+TK(1,c-1)));
18 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
19 -     son=(integ(c)*343)+(bizimcon(c-1))^(1/3);
20 -     bizimcon(c)=son^3;
21 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
22 -     error(c)=(bizimcon(c)-Data(c,3))/Data(c,3);
23 -     if bizimcon(c)>0.1
24 -         break
25 -     end

```

Şekil 2-7. Isınma hızının tanımlanması

Daha sonra sahip olduğumuz desorpsiyon modelinin sıcaklık fonksiyonuyla birleştirilmesi ve zamana bağlı integralinin alınması işlemini gerçekleştirdik. Burada aklımızda iki yöntem vardı. Birinci yöntem her küçük zaman aralıklarındaki sıcaklık artış durumlarının değerlendirilip fonksiyona dökülüp her küçük aralıkta dönüşümün hesaplanmasıydı. İkinci yöntem ise başlangıç anıyla değerlendirdiğimiz saniye arasındaki sıcaklık değişimini fonksiyon olarak düşünüp başlangıçtan o ana kadar ki toplam dönüşümün hesaplanmasıydı. İki yöntem de uygulandı lakin birinci yöntemin hata değerleri ikinci yönteme nazaran daha az çıktığı için birinci yöntem seçildi.

```

9 - Kelvin=273*ones(size(T));
10 - TK=T+Kelvin;
11 - for c=2:length(Data);
12 -     o=length(Data);
13 -     a=time(1,c)-time(1,1);
14 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
15 -     heatingrate=(TK(1,c)-TK(1,c-1))./b;
16 -     Temp(c)=heatingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1))+TK(1,c-1);
17 -     fun=@(x) exp(-8761.5./(heatingrate.*(x-time(1,c-1))+TK(1,c-1)));
18 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
19 -     son=(integ(c)*343)+(bizimcon(c-1))^(1/3);
20 -     bizimcon(c)=son^3;
21 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
22 -     error(c)=(bizimcon(c)-Data(c,3))/Data(c,3);
23 -     if bizimcon(c)>0.1
24 -         break
25 -     end

```

Şekil 2-8. Kinetik fonksiyonun sıcaklık datalarıyla birleştirilmesi zamana bağlı integral alımı ve hata hesaplamaları

Kinetik fonksiyonda yani Arrhenius fit denkleminde sınırlar mevcut. Bu denklem 0.1-0.7 arasında deney datalarına çok daha uyumlu çalışmaktadır. Bu yüzden dönüşüm değeri 0.1'in

üzerine çıktığında modelde ufak bir düzeltme yani hatayı azaltma işlemi yapılmaktadır. Böylece 0.1-0.7 arasındaki model sonuçları deney sonuçlarıyla %5'ten daha az hataya sahip şekilde uyumlu hale gelmektedir.

```
10 - Kelvin=273*ones(size(T));
11 - TK=T+Kelvin;
12 - for c=2:length(Data);
13 -     o=length(Data);
14 -     a=time(1,c)-time(1,1);
15 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
16 -     heatingrate=(TK(1,c)-TK(1,c-1))./b;
17 -     Temp(c)=heatingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1))+TK(1,c-1);
18 -     fun=@(x) exp(-8761.5./(heatingrate.*(x-time(1,c-1))+TK(1,c-1)));
19 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
20 -     son=(integ(c)*343)+(bizimcon(c-1))^(1/3);
21 -     bizimcon(c)=son^3;
22 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
23 -     error(c)=(bizimcon(c)-Data(c,3))/Data(c,3);
24 -     if bizimcon(c)>0.1
25 -         break
26 -     end
27 - end
28 - % bizimcon(c-1)=(bizimcon(c)+bizimcon(c-1))/2;
29 - % error(c-1)=(bizimcon(c-1)-Data(c-1,3))/Data(c-1,3);
30 - bizimcon(c)=bizimcon(c)*1.053;
31 - error(c)=(bizimcon(c)-Data(c,3))/Data(c,3);
32 - for j=c+1:length(Data);
33 -     o=length(Data);
34 -     a=time(1,j)-time(1,1);
35 -     b=time(1,j)-time(1,j-1);
```

Şekil 2-9. Kinetik dönüşüm değerinin 0.1 değerini geçtikten sonra hata payının düşürülmesi için gerçekleştirilen işlem

Bu düzeltme işleminden sonra daha önceki hesaplama adımları aynı şekilde 0.1-0.7 aralığında devam etmektedir. Son olarak grafiksel çıktı elde etmek amacıyla çizim prosedürleri koda eklenmiştir.

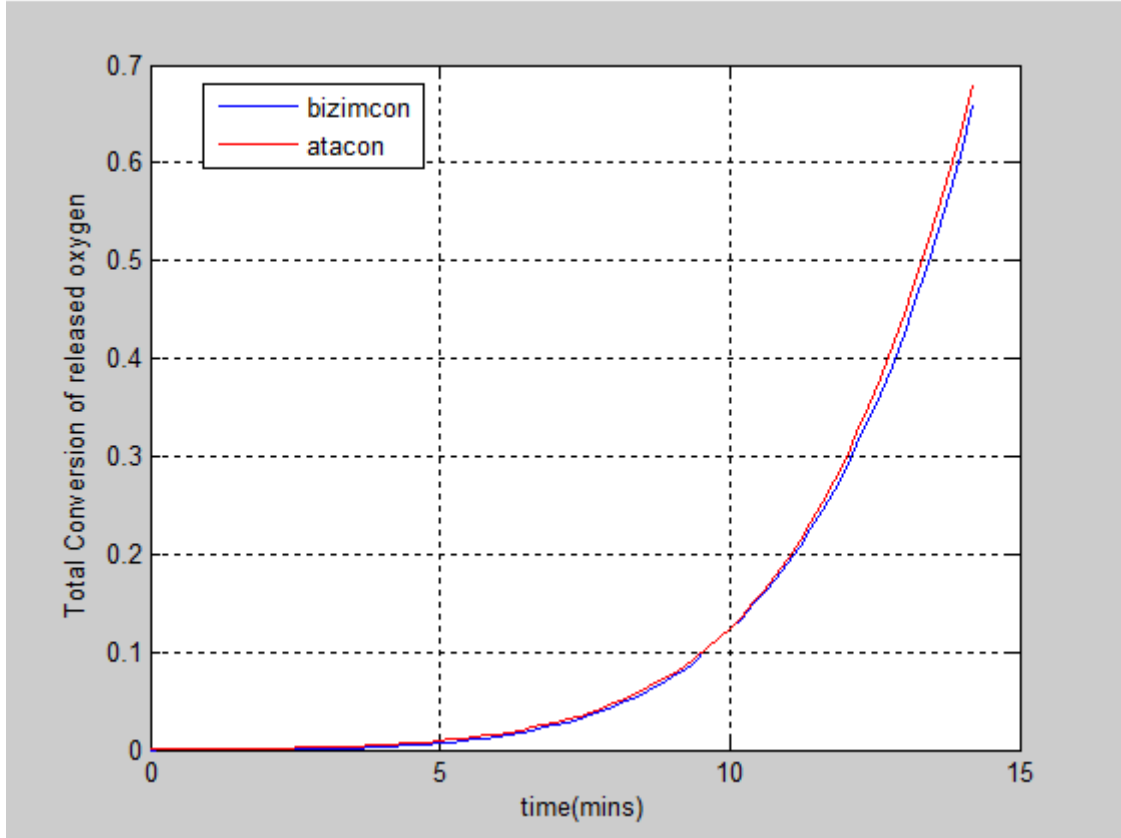
```

29 -   for j=c:length(Data);
30 -       o=length(Data);
31 -       a=time(1,j)-time(1,1);
32 -       b=time(1,j)-time(1,j-1);
33 -       heatingrate=(TK(1,j)-TK(1,j-1))./b;
34 -       Temp(j)=heatingrate.*(time(1,j)-time(1,j-1))+TK(1,j-1);
35 -       fun=@(x) exp(-8761.5./(heatingrate.*(x-time(1,j-1))+TK(1,j-1)));
36 -       integ(j)=quad(fun,time(1,j-1),time(1,j));
37 -       son=(integ(j)*343)+(bizimcon(j-1))^(1/3);
38 -       bizimcon(j)=son^3;
39 -       diff(j)=TK(j)-Temp(j);
40 -       error(j)=(bizimcon(j)-Data(j,3))/Data(j,3);
41 -   end
42 -   %plotting procedure
43 -   figure
44 -   plot(time,bizimcon,'b',time,atacon,'r')
45 -   xlabel('time(mins)');
46 -   ylabel('Total Conversion of released oxygen');
47 -   legend('bizimcon','atacon')
48 -   grid on

```

Şekil 2-10. Grafik çizim işlemleri

Sonuçlar grafik ve tablo şeklinde aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2-11. Deney sonuçlarıyla model sonuçlarının karşılaştırma grafiği

Tablo 2-3. 0.1-0.7 arası dönüşüm değerleri ve hata değerleri

Dönüşüm Değerleri	Hata Değerleri
0.10	-0.0029
0.1134	-0.0051
0.1244	-0.0075
0.1364	-0.0105
0.1495	-0.0140
0.1636	-0.0176
0.1789	-0.0210
0.1954	-0.0243
0.2132	-0.0274
0.2323	-0.0303
0.2529	-0.0330
0.275	-0.0357
0.2988	-0.0382
0.3242	-0.0405
0.3515	-0.0426
0.3806	-0.0444
0.4115	-0.0453
0.4441	-0.0453
0.4787	-0.0449
0.5153	-0.0438
0.5539	-0.0420
0.5944	-0.0391
0.6368	-0.0352
0.6809	-0.0301

2.2.1.2 Adsorpsiyon Model

Adsorpsiyon modelin yapılandırmasını da desorpsiyon model gibi adım adım anlatmaya başlayacak olursak, ilk adım olarak aynı şekilde elimizdeki sıcaklık datasının Santigrat derece olan birimini Kelvin dereceye çevirmemiz gerekmektedir.

```

11 - Kelvin=273*ones(size(T));
12 - TK=T+Kelvin;
13 - for c=2:length(Data);
14 -     o=length(Data);
15 -     a=time(1,c)-time(1,1);
16 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
17 -     coolingrate=(TK(1,c-1)-TK(1,c))./b;
18 -     Temp(c)=TK(1,c-1)-coolingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1));
19 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,c-1)-coolingrate.*(x-time(1,c-1))));
20 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
21 -     son=(integ(c)*37.4)+bizimcon(c-1);
22 -     bizimcon(c)=son;
23 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
24 -     if bizimcon(c)>0.11
25 -         break
26 -     end

```

Şekil 2-12. Sıcaklık datasının birim değiştirme işlemi

İkinci adım yine MATLAB'daki bir for döngüsü yardımıyla tüm dataların işlenmesini sağlamaktır. Bu döngünün içerisinde önce 'coolingrate' diye tanımladığımız her küçük zaman verisindeki sıcaklık değişimi var.(Soğuma hızı) Bir sonraki sıcaklık verisinden bir önceki sıcaklık verisini çıkartıp aradan geçen zamana bölerek bu değer bulunmaktadır.

```

11 - Kelvin=273*ones(size(T));
12 - TK=T+Kelvin;
13 - for c=2:length(Data);
14 -     o=length(Data);
15 -     a=time(1,c)-time(1,1);
16 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
17 -     coolingrate=(TK(1,c-1)-TK(1,c))./b;
18 -     Temp(c)=TK(1,c-1)-coolingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1));
19 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,c-1)-coolingrate.*(x-time(1,c-1))));
20 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
21 -     son=(integ(c)*37.4)+bizimcon(c-1);
22 -     bizimcon(c)=son;
23 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
24 -     if bizimcon(c)>0.11
25 -         break
26 -     end
27 - end

```

Şekil 2-13. Soğuma hızının tanımlanması

Daha sonra tıpkı desorpsiyon modelinde olduğu gibi adsorpsiyon modelinde de sahip olduğumuz modelin sıcaklık fonksiyonuyla birleştirilmesi ve zamana bağlı integralinin alınması işlemini gerçekleştirdik. Buradaki işlemlerde de birinci yöntem kullanıldı. Birinci yöntem her küçük zaman aralıklarındaki sıcaklık artış durumlarının değerlendirilip fonksiyona dökülüp her küçük aralıkta dönüşümün hesaplanmasıydı.

```

13 - for c=2:length(Data);
14 -     o=length(Data);
15 -     a=time(1,c)-time(1,1);
16 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
17 -     coolingrate=(TK(1,c-1)-TK(1,c))./b;
18 -     Temp(c)=TK(1,c-1)-coolingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1));
19 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,c-1)-coolingrate.*(x-time(1,c-1))));
20 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
21 -     son=(integ(c)*37.4)+bizimcon(c-1);
22 -     bizimcon(c)=son;
23 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
24 -     if bizimcon(c)>0.11
25 -         break
26 -     end
27 - end
28 - bizimcon(c)=bizimcon(c)*1.73;
29 - for j=c+1:length(Data);
30 -     o=length(Data);
31 -     a=time(1,j)-time(1,1);
32 -     b=time(1,j)-time(1,j-1);
33 -     coolingrate=(TK(1,j-1)-TK(1,j))./b;
34 -     Temp(j)=TK(1,j-1)-coolingrate.*(time(1,j)-time(1,j-1));
35 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,j-1)-coolingrate.*(x-time(1,j-1))));
36 -     integ(j)=quad(fun,time(1,j-1),time(1,j));
37 -     son=(integ(j)*37.4)+(bizimcon(j-1));
38 -     bizimcon(j)=son;
39 -     diff(j)=TK(j)-Temp(j);
40 - end

```

Şekil 2-14. Kinetik fonksiyonun sıcaklık datalarıyla birleştirilmesi zamana bağlı integral alımı

Adsorpsiyon için tanımlanmış kinetik fonksiyonunda da yani Arrhenius fit denkleminde de sınırlar mevcut. Bu denklem 0.2-0.6 arasında deney datalarına çok daha uyumlu çalışmaktadır. Bu yüzden dönüşüm değeri 0.11'in üzerine çıktığında modelde ufak bir düzeltme yani hatayı azaltma işlemi yapılmaktadır. Bu sayede 0.2-0.6 arasındaki model sonuçları deney sonuçlarıyla %5'ten daha az hataya sahip şekilde uyumlu hale gelmektedir.

```

11 - Kelvin=273*ones(size(T));
12 - TK=T+Kelvin;
13 - for c=2:length(Data);
14 -     o=length(Data);
15 -     a=time(1,c)-time(1,1);
16 -     b=time(1,c)-time(1,c-1);
17 -     coolingrate=(TK(1,c-1)-TK(1,c))./b;
18 -     Temp(c)=TK(1,c-1)-coolingrate.*(time(1,c)-time(1,c-1));
19 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,c-1)-coolingrate.*(x-time(1,c-1))));
20 -     integ(c)=quad(fun,time(1,c-1),time(1,c));
21 -     son=(integ(c)*37.4)+bizimcon(c-1);
22 -     bizimcon(c)=son;
23 -     diff(c)=TK(c)-Temp(c);
24 -     if bizimcon(c)>0.11
25 -         break
26 -     end
27 - end
28 - bizimcon(c)=bizimcon(c)*1.73;
29 - for j=c+1:length(Data);
30 -     o=length(Data);
31 -     a=time(1,j)-time(1,1);
32 -     b=time(1,j)-time(1,j-1);
33 -     coolingrate=(TK(1,j-1)-TK(1,j))./b;
34 -     Temp(j)=TK(1,j-1)-coolingrate.*(time(1,j)-time(1,j-1));
35 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(TK(1,j-1)-coolingrate.*(x-time(1,j-1))));
36 -     integ(j)=quad(fun,time(1,j-1),time(1,j));
37 -     son=(integ(j)*37.4)+(bizimcon(j-1));
38 -     bizimcon(j)=son;
39 -     diff(j)=TK(j)-Temp(j);
40 - end

```

Şekil 2-15. Kinetik dönüşüm değerinin 0.11 değerini geçtikten sonra hata payının düşürülmesi için gerçekleştirilen işlem

Bu düzeltme işleminden sonra daha önceki hesaplama adımları aynı şekilde 0.2-0.6 aralığında devam etmektedir. Son olarak adsorpsiyon modelin de deney datalarıyla uyumunu görsel ortaya koyabilmek için grafik çizim prosedürleri koda eklenmiştir.

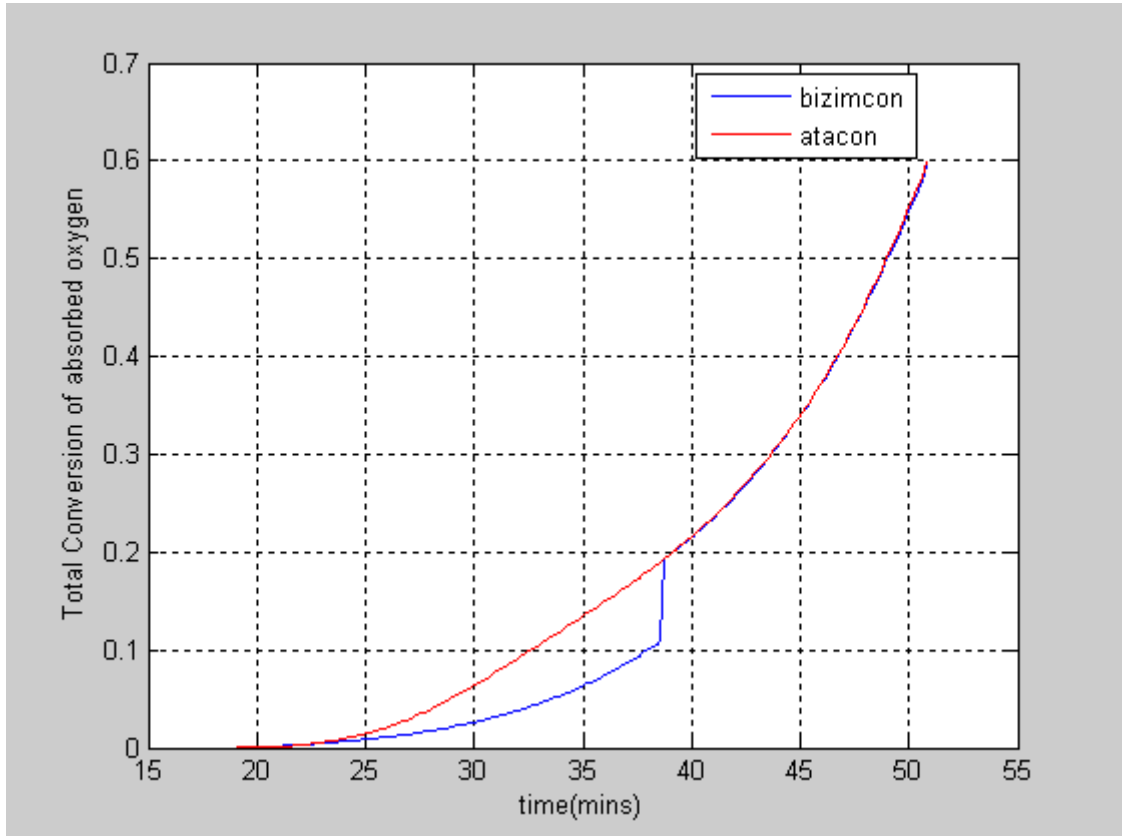

```

32 - for j=c+1:length(Data);
33 -     o=length(Data);
34 -     a=time(1,j)-time(1,1);
35 -     b=time(1,j)-time(1,j-1);
36 -     coolingrate=(TK(1,j)-TK(1,j-1))./b;
37 -     Temp(j)=coolingrate.*(time(1,j)-time(1,j-1))+TK(1,j-1);
38 -     fun=@(x) exp(-4845.9./(coolingrate.*(x-time(1,j-1))+TK(1,j-1)));
39 -     integ(j)=quad(fun,time(1,j-1),time(1,j));
40 -     son=(integ(j)*37.4)+(bizimcon(j-1));
41 -     bizimcon(j)=son;
42 -     diff(j)=TK(j)-Temp(j);
43 -     error(j)=(bizimcon(j)-Data(j,3))/Data(j,3);
44 - end
45 %plotting procedure
46 figure
47 plot(time,bizimcon,'b',time,atacon,'r')
48 xlabel('time(mins)');
49 ylabel('Total Conversion of absorbed oxygen');
50 legend('bizimcon','atacon')
51 grid on

```

Şekil 2-16. Grafik çizim işlemleri

Sonuçlar grafik ve tablo şeklinde aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2-17. Deney sonuçlarıyla model sonuçlarının karşılaştırma grafiği

Grafikten de görüleceği üzere dönüşüm değeri 0.11 olduktan sonra yapılan revize işlemi 0.2' den sonra modelle sonuç datalarının birbirlerine uyumlu olmalarını sağlamıştır. Bu sayede hata oranı %1 in altına düşürülmüştür.

2.2.2 COMSOL Sonuçlarıyla Modelin Birleştirilmesi

Modelin yapılandırması başarıyla gerçekleştirildikten sonra COMSOL'daki termal analiz sonuçlarıyla kinetik modelin birleştirilmesi amaçlanmıştır. Böylece COMSOL'daki çalışmaların neticesinde simülasyonların her bir küçük ağ parçasında(mesh) sahip olduğu kinetik dönüşüm değeri hesaplanabilecektir. Burada kinetik model kodunun kullanılmasına ek olarak COMSOL datalarının MATLAB programına transfer edilmesiyle ilgili bazı işlemler de kodda yer almıştır.

```
16 - for id=1:length(files)
17 -
18 -     if strfind(files(id).name, '.txt') > 0
19 -         file2read = [path '\ ' files(id).name];
20 -         runID=files(id).name(1:strfind(files(id).name, '.txt')-1);
21 -         excel2write= [path '\ ' num2str(runID) '.xlsx'];
22 -         %import data operations
23 -         [data,delimiter,header] = importdata(file2read, ',', 9);
24 -         times = char(data.textdata(9));
25 -         data = (data.data);
26 -         start = strfind(times, '=') + 1;
27 -         stop = strfind(times, 'T') - 2;
28 -         stop(1) = [];
29 -         stop = [stop length(times)];
30 -         time = [];
31 -         for j = 1:length(stop)
32 -             time(j) = str2double(times(start(j):stop(j)));
33 -         end
34 -         time = time';
35 -         temp = size(data);
36 -         T = data(:, 4:temp(2));
37 -         Kelvin=273*ones(size(T));
38 -         TK=T+Kelvin;
39 -         for o=2:length(time)
40 -             if TK(1,o)-TK(1,o-1)<0
41 -                 break
42 -             end
43 -         end
44 -         % 'o-1' is stopping time of first heating step
45 -         for p=o:length(time)
46 -             if TK(1,p)-TK(1,p-1)>0
47 -                 break
```

Şekil 2-18. Data transfer işlemleri

Daha sonra COMSOL datalarındaki süreçlerin tespiti için bazı işlemler yapılmıştır. COMSOL modellerinde tüm zaman dilimi üç sürece ayrılmıştır. İlk ısınma, soğuma ve ikinci ısınma olarak. Bunun hangi zaman aralıkları arasında gerçekleştiğinin tespiti için yazılan komutlar aşağıdaki kod kesitinde şeklinde gösterilmiştir.

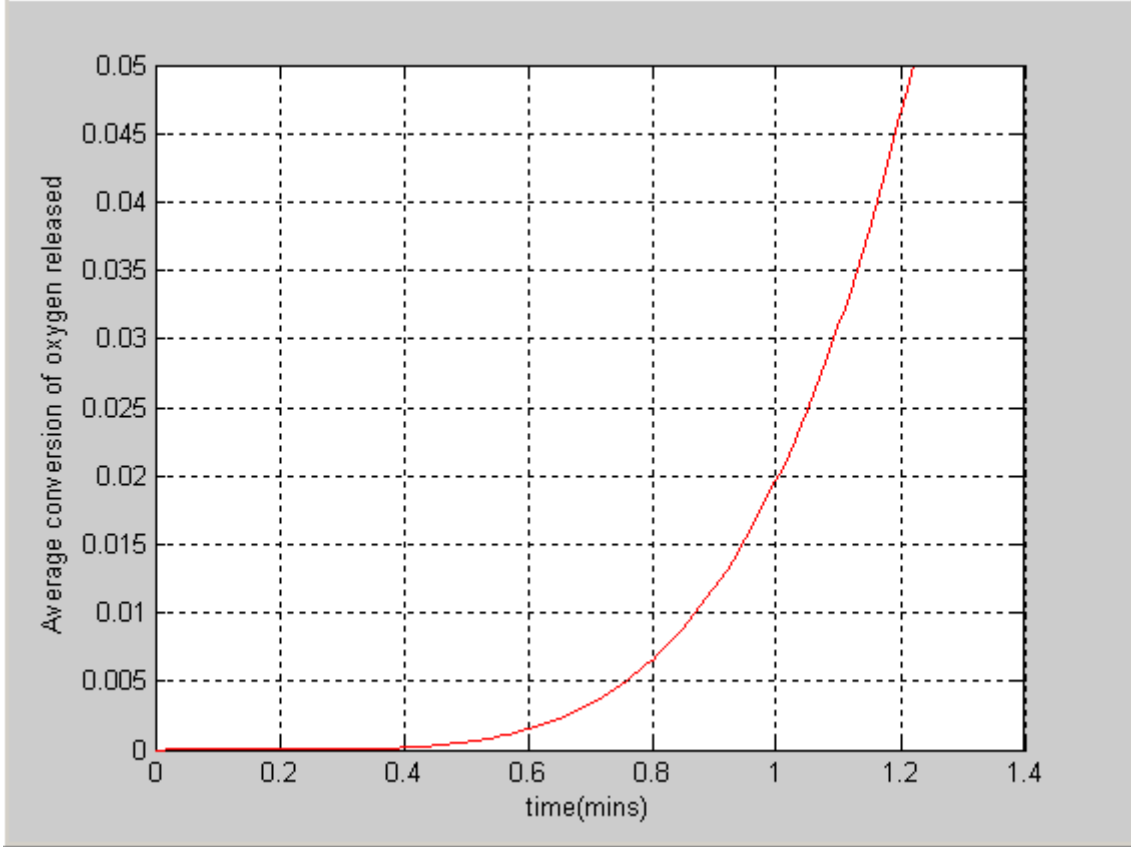
```

26 - T = data(:,4:temp(2));
27 - Kelvin=273*ones(size(T));
28 - TK=T+Kelvin;
29 - for o=2:length(time)
30 -     if TK(1,o)-TK(1,o-1)<0
31 -         break
32 -     end
33 - end
34 - % 'o-1' is stopping time of first heating step
35 - for p=o:length(time)
36 -     if TK(1,p)-TK(1,p-1)>0
37 -         break
38 -     end
39 - end
40 - % 'p-1' is stopping time of first cooling step

```

Şekil 2-19. Süreçlerin başlangıç ve bitiş zamanlarının tespit işlemleri

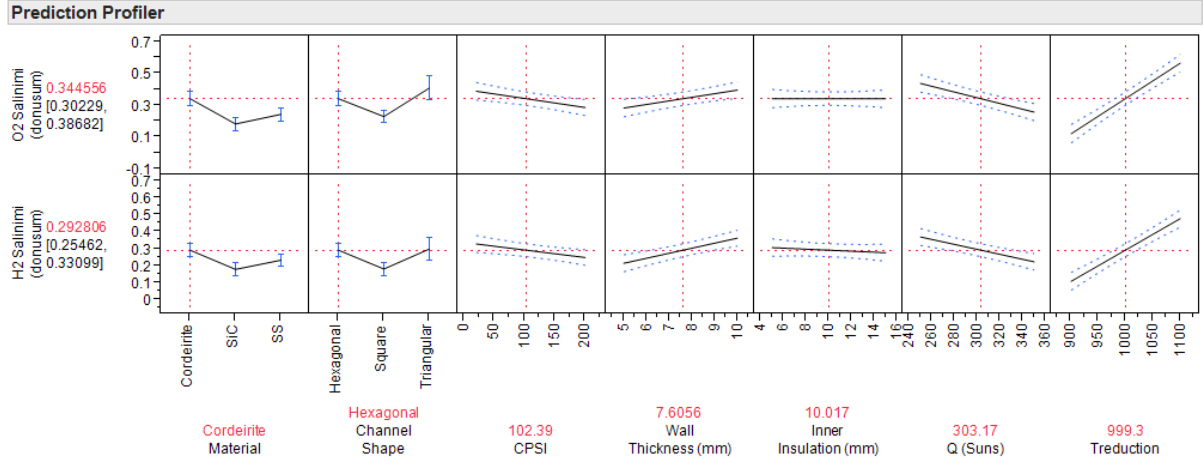
Kodun geriye kalan kısmında hiçbir değişiklik yapılmadan birleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı olarak ısınma süresi boyunca desorpsiyon reaksiyonunun (oksijen salınım) ortalama kinetik dönüşüm miktarındaki değişimi gösteren grafik kodun sonuç grafiği olarak aşağıda yer almaktadır.



Şekil 2-20. Oksijen salınım reaksiyonunun ortalama kinetik dönüşüm değerinin ısınma süresi boyunca zaman bağlı artış grafiği

2.2.3 Kinetik ve Termal Model Sanal Deney Tasarımı İstatistiksel Analizi

Kinetik ve termal modelin birleştirilmesi ile oluşturulan O₂ ve H₂ salınım değerleri Tablo 2-2'de yer alan tüm sanal deney koşulları üzerine uygulanarak en ideal olması muhtemel prototip koşulları tespit edilmiştir.



Şekil 2-21. Kinetik-termal model üretim öngörülleri

Bu öngörüller Şekil 2-21'de gösterilen grafikte özetlenmiştir. Buradaki beklenmedik bir sonuç ısıl iletim özelliklerinin dolayısıyla daha iyi bir sıcaklık dağılımı ve daha süratli ısınma sergileyen SiC malzemenin üretim için daha kötü olarak gözükmesidir. Sıcaklık dağılımı ve ısı kayıp seviyeleri incelendiğinde, bunun sebebinin daha yalıtkan özelliklere sahip seramik malzemenin lokal olarak yüksek sıcaklıkları daha iyi barındırabildiği ve bu yüksek sıcaklıkların reaksiyon hızı üzerindeki etkisinin daha geniş bir tabana yayılmış, sabit sıcaklık seviyelerinden daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Buradaki gözlemlerin üzerinde daha fazla yorum yapmadan önce bu koşullar altındaki kinetik modelin deneysel olarak teyid edilmesi gereklidir. Odaklanan güneş enerjisi miktarı ile azalan üretim seviyelerinin sebebi muhtemelen reaktörün ön çeperinde yükselen sıcaklıklar ve dolayısıyla artan ısı kayıpları olarak açıklanabilir.

2.3 Tek Kanal Taşınım Modeli

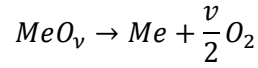
Büyük reaktör sistemindeki termal model yapılandırılırken önemli bir varsayımda bulunulmuştur. Bu varsayım reaktörün tüm kanallarındaki sıcaklık profillerinin kanal boyunca kinetik, momentum olgusu ve difüzyon ya da taşınım ile yapılan kütle transferinden bağımsız olacaktır. Kanallardaki en önemli ısı transfer olguları iletim ve ışınım olarak düşünülmüştür. Bu varsayımın doğruluğunu teyit etmek, tek kanalda tüm fiziksel olguların (kinetik-termal-taşınım) nasıl bir senaryo yaratacağını gözlemlenmek ve üretilmesi planlanan hidrojen gazının olabilecek dönüşüm değerleri üzerine öngöründe bulunabilmek için termal-kinetik-taşınım (TKT) kombine modeli oluşturulmuştur.

Öncelikle üç boyutlu çalışmanın fiziksel RAM ihtiyacı ve zaman kaybı yaratmasından ötürü üç boyuttan iki boyuta geçilebilmesi için reaktör modelindeki iki döngüden bir tanesi seçilip hem üç boyutlu sistemde hem de eksenel simetri sisteminde yapılandırılıp sonuçların karşılaştırılması planlanmıştır. Kurgulanan öncül modelde indirgenme aşaması seçilmiş ve aşağıdaki sembolik reaksiyon için hesap alt yapısı oluşturulmuştur. Standart sistem zamana bağlı çalıştırılmışken, simetriyle üç boyuttan iki boyuta indirgenme işlemi yapılırken yatışkın koşul tercih edilmiştir.

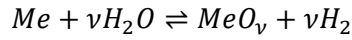
2.3.1 Reaksiyon Kinetiği

Tek kanalın çeperlerinde gerçekleşen reaksiyon ve bu reaksiyonun kinetik modeli aşağıda özetlenmiştir. Bu kinetik model bu çalışma kapsamında geliştirilen katalizör malzeme için karakterize edilmiş bir modeldir.

İndirgenme reaksiyonu:



Yükseltgenme reaksiyonu:



ve bu reaksiyonlar için hız denklemleri aşağıdaki gibidir. Bu denklemler laboratuvarında yapılan deneyler sonucunda elde edilen kinetik verilerle oluşturulmuştur.

$$\mathcal{R} = -k_{des} N_{MeO_2}$$

$$\mathcal{R} = -k_{gen} \exp\left(-\frac{4845.9}{T}\right) N_{MeO}$$

Reaksiyon hızı mol/m²s cinsinden olup, büyüklüğü kaplamaya dik olan difüzyon akıya eşittir.

2.3.2 Kütle Taşınım Modeli

Sıkıştırılabilir bir akışkan için uygun olan Navier-Stokes (NS) ve konveksiyon-difüzyon (KD) denklemleri birbirlerine bağlı olarak COMSOL programı ile çözülmüştür. Haznenin iç yüzeyindeki metal oksit kaplamanın üzerinde ve içerisinde olan faz dönüşümü indirgenme sırasında tersinir olmayan, yükseltgenme sırasında ise tersinir bir reaksiyon olarak ele alınmış ve kaplamanın metal oksit oluşurken gerçekleşen kalınlaşması göz ardı edilmiştir. Kaplamanın içerisinde veya üzerinde herhangi bir difüzyon göz önünde bulundurulmamıştır. Reaksiyon hız denklemleri elementer, yükseltgenme döngüsünde hazne kanalına yollanan su buharı ve hidrojen karışımı ile indirgenme döngüsündeki oksijen gazı ise ideal gaz olarak alınmıştır. Gazların laminar olarak aktığı bir rejim tercih edilmiştir.

NS ve süreklilik denklemleri aşağıdaki gibidir:

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-P\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \right] + \mathbf{F}_b$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0$$

Burada \mathbf{u} hız vektörünü, P basıncı, \mathbf{F}_b gövde kuvvetini ve \mathbf{I} birim matrisi simgelemektedir.

KD denklemlerinin seçiminde reaktörün işletimsel özellikleri önem taşımaktadır. Bu aşamada genel olarak hidrojen üretim reaktörlerinde saf buhar kullanımı istenmektedir. Fakat indirgenme sonrası oluşan oksijeni süpürmek ve aynı anda sonrasında yükseltgenme aşamasında oluşacak hidrojenin oksijenle karışmasını engellemek için, aksi takdirde çok zor bir ayırım süreci gerekir, bir soy gaz süpürücü olarak kullanılabilir. Bizim sistemimizde helyum gazı kullanılmıştır. Bu durumda ana tepken gazların derişimi düşmekte ve başka bir taşınım fiziğine yol açmaktadır. Bu seyreltik ortamdaki taşınım Fick yasalarıyla temsil edilebilir. Fick denklemi aşağıda verilmiştir:

Fick denklemi:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla C_i = \mathcal{R}_i, \quad \mathbf{N}_i = -D_i \nabla C_i + \mathbf{u} C_i$$

Yukarıdaki denklemde C konsantrasyonu, D difüzyon katsayısını, u hızı, t zamanı ve R de hız denklemini temsil etmektedir. N ise kütle akısını simgelemektedir.

2.3.3 Isı Taşınım Modeli

Tek kanaldaki ısı transferi olgusu için katı ve akışkan malzemelere ayrı ayrı olmak üzere transfer denklemleri seçilmiş bunlara çeşitli sınır koşulları eklenmiştir. Diğer üç boyutlu modellerde COMSOL'un kendi ışımsal transfer hesapları tercih edilmişken burada tekrardan görüş katsayısı formülü kullanılmıştır. Bunun yapılmasının sebebi ağlandırma işleminde ön kapağın bazı sorunlar çıkarması nedeniyle kaldırılmasıdır. Böylece ışık içeri doğrudan girip ısı akısı şeklinde kanalların iç yüzeylerini ısıtmıştır. Akışkanla kanallar arasında zorlanmış ısı taşınımı tanımlanmıştır. Modeldeki ısı ile ilgili denklemler aşağıda verilmiştir:

Katı için ısı denklemi:

$$0 = \bar{k}_1 \nabla^2 T_1$$

Kanal yüzeylerinden dışarıya gerçekleşen ışımsal denklemler:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\bar{k}_1 \nabla T_1) = \varepsilon \sigma (T_{amb}^4 - T_1^4)$$

Kanal yüzeylerinin kendi arasında gerçekleşen ışıyım denklemleri:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\bar{k}_1 \nabla T_1) = \varepsilon(G - \sigma T_1^4)$$

$$J = J_0 \quad \varepsilon(T) = \mathbf{n}^2 \sigma T^4$$

Kanalın ön yüzeyine ve iç yüzeylerine tanımlanan ısı akısı denklemleri:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\bar{k}_1 \nabla T_1) = q_0$$

Kanalın iç yüzeyleriyle akışkan arasında gerçekleşen zorlanmış ısı taşınımı denklemleri:

$$-\mathbf{n} \cdot (-\bar{k}_1 \nabla T_1) = h(T_1 - T_2)$$

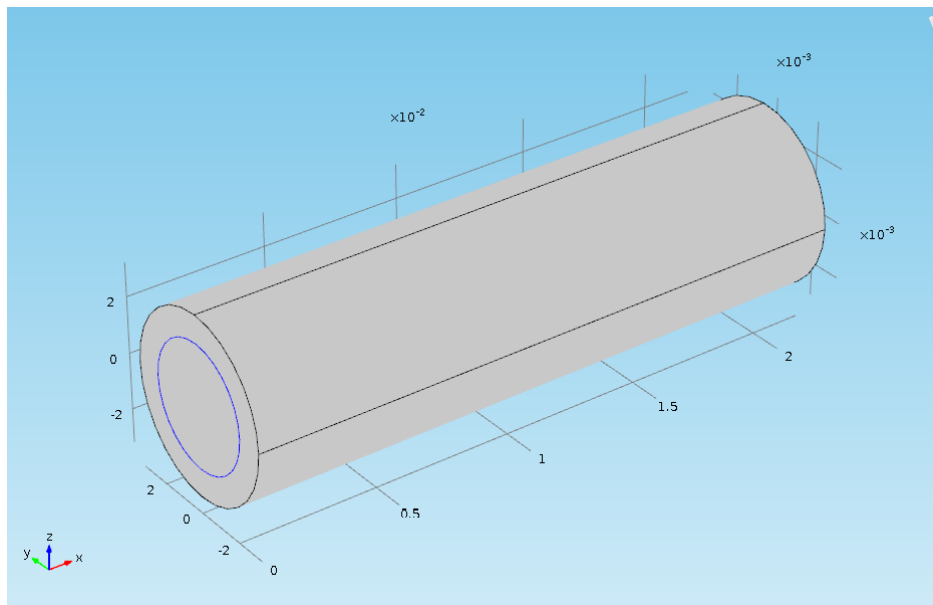
Akışkan için ısı denklemleri:

$$\bar{\rho}_2 \bar{C}_{p2} \mathbf{u} \cdot \nabla T_2 = \bar{k}_2 \nabla^2 T_2$$

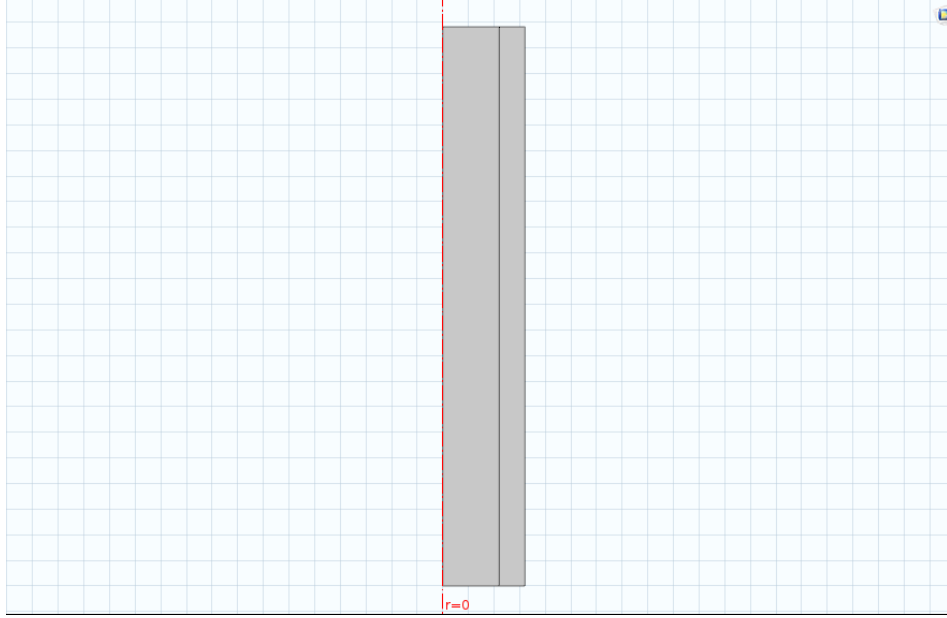
Zorlanmış ısı denklemleri iki malzeme için de tanımlanmıştır. Yukarıdaki denklemlerde k termal iletkenlik katsayısını, T_1 katının sıcaklığını, T_2 akışkanın sıcaklığını, T_{amb} dışarının sıcaklığını, ε yayınlılık katsayısını, G , J ve q_0 ısı akılarını ve h da zorlanmış ısı taşınımı katsayısını temsil etmektedir.

2.3.4 Sonuçlar

İlk olarak üç boyuttan iki boyuta geçmemizi sağlayacak olan modelleme karşılaştırmaları yapılmıştır. Burada üç boyutlu sisteme de iki boyutlu eksenel simetri sisteme de aynı geometri, fizik ve malzemeler tanımlanmıştır. Model yapılarının şekilleri aşağıdaki gibidir.

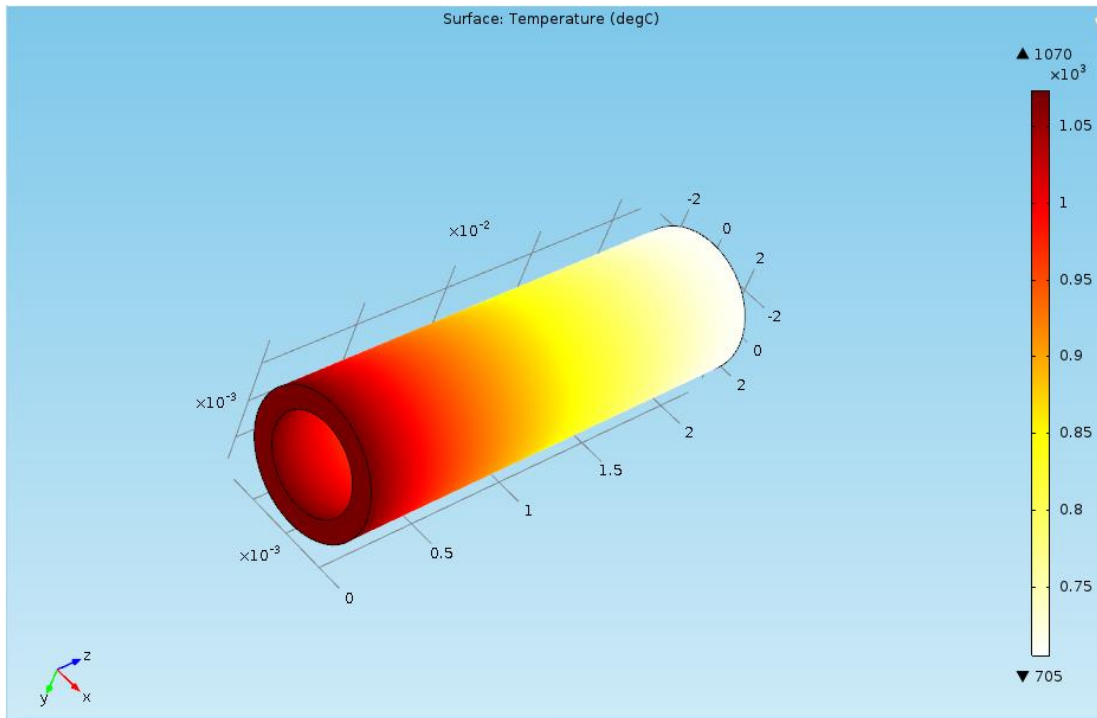


Şekil 2-22. Üç boyutlu model yapısı

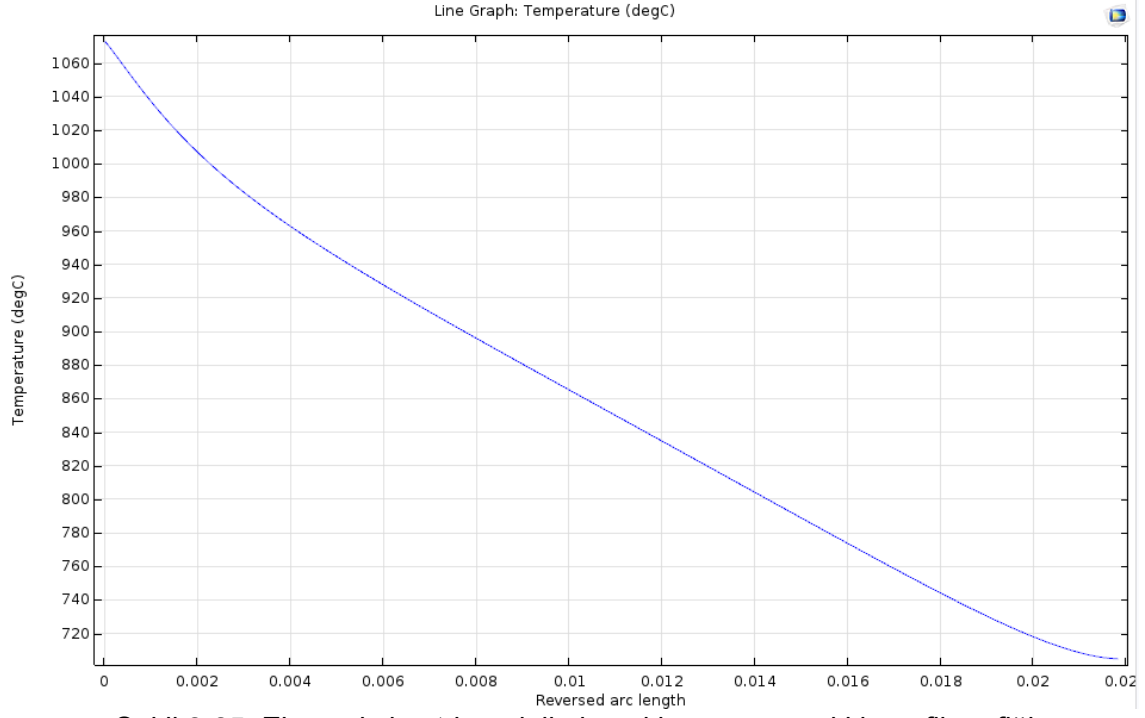


Şekil 2-23. Eksenel simetri model yapısı

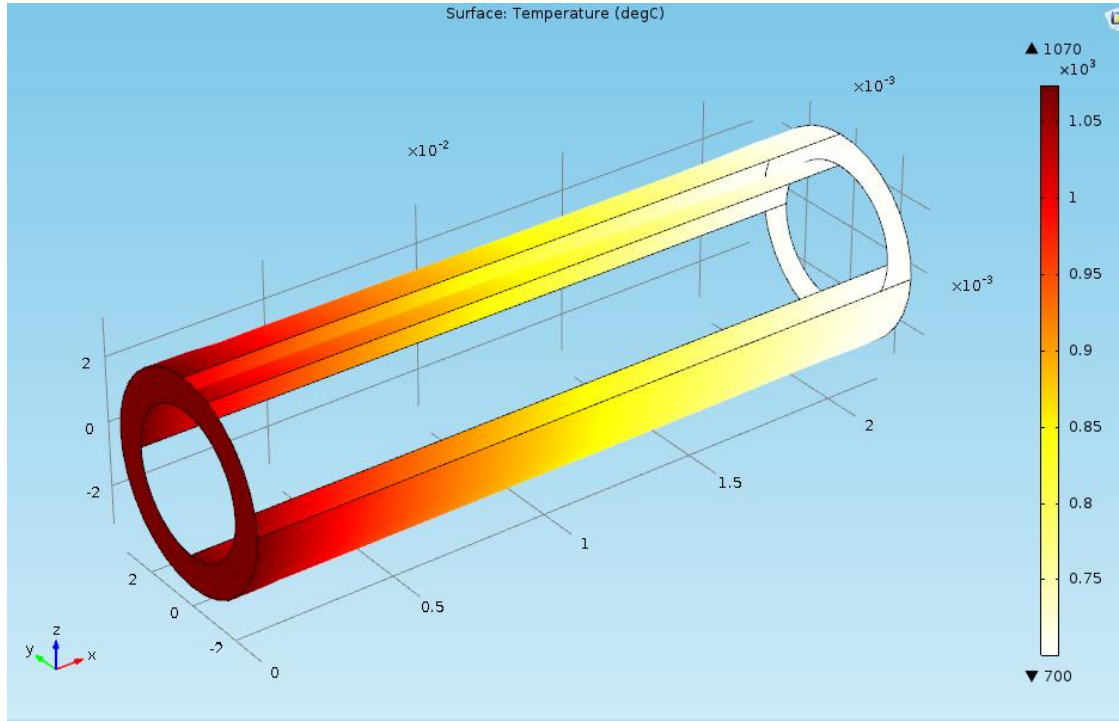
Bu iki modelin sıcaklık profil sonuçları aşağıdaki gibidir.



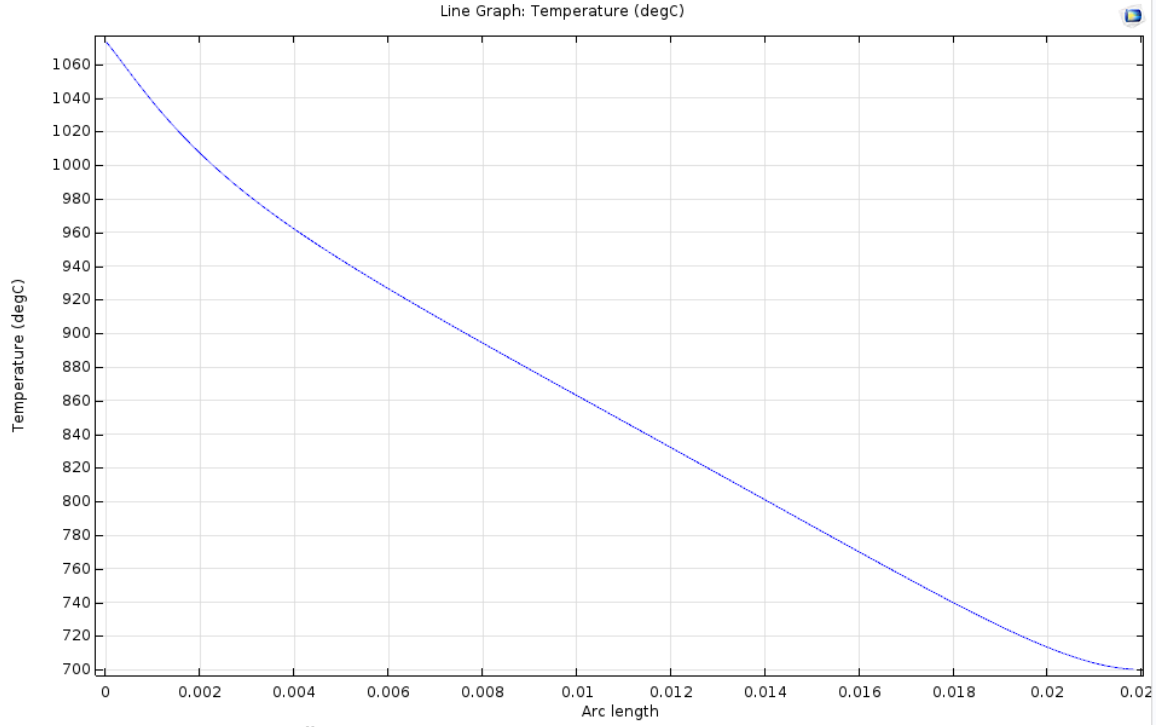
Şekil 2-24. Eksenel simetri modelinin sıcaklık profil sonuçları



Şekil 2-25. Eksenel simetri modelin kanal boyunca sıcaklık profil grafiği



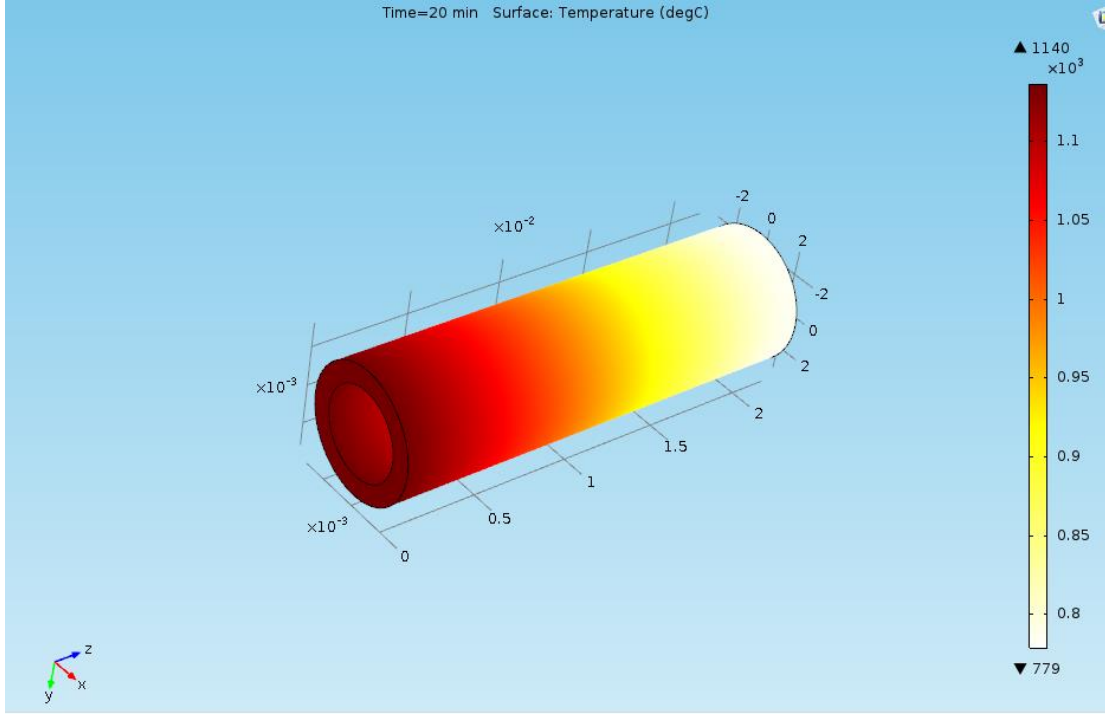
Şekil 2-26. Üç boyutlu modelin sıcaklık profil sonuçları



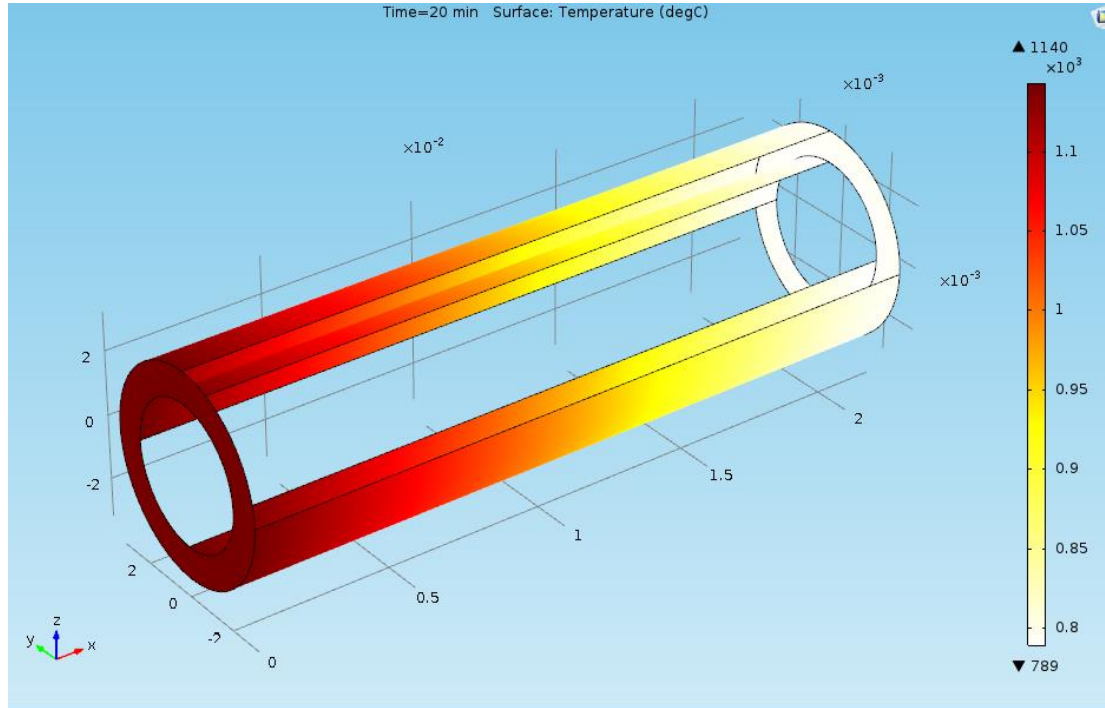
Şekil 2-27. Üç boyutlu modelin kanal boyunca sıcaklık profil grafiği

Hem resimlerden hem de grafiklerden görüleceği üzere üç boyutlu modelle aksel simetri modelin sıcaklık profilleri oldukça yakın hatta neredeyse aynıdır. Böylelikle simetri kullanılması mantıklı bulunmuştur ve bundan sonraki çalışmalarda tüm yapılar aksel simetri düzleminde oluşturulmuştur.

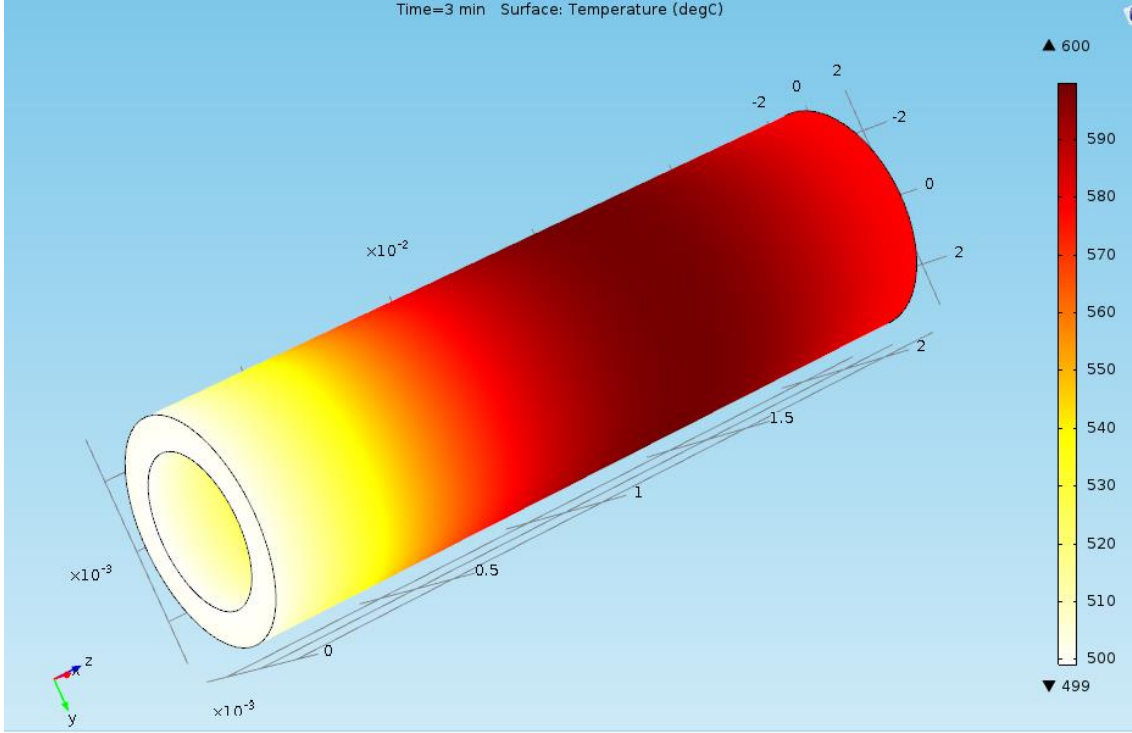
Reaktör modelindeki iki döngü için de (yükseltgenme-indirgenme) aksel düzlemde model yapıları oluşturulmuş ve bu yapılar üç boyutlu sadece termal modelin tanımlandığı modellerle sıcaklık profilleri bakımından mukayese edilmiştir. İlk olarak indirgenme sonrasında yükseltgenme reaksiyonu mukayese edilmiştir.



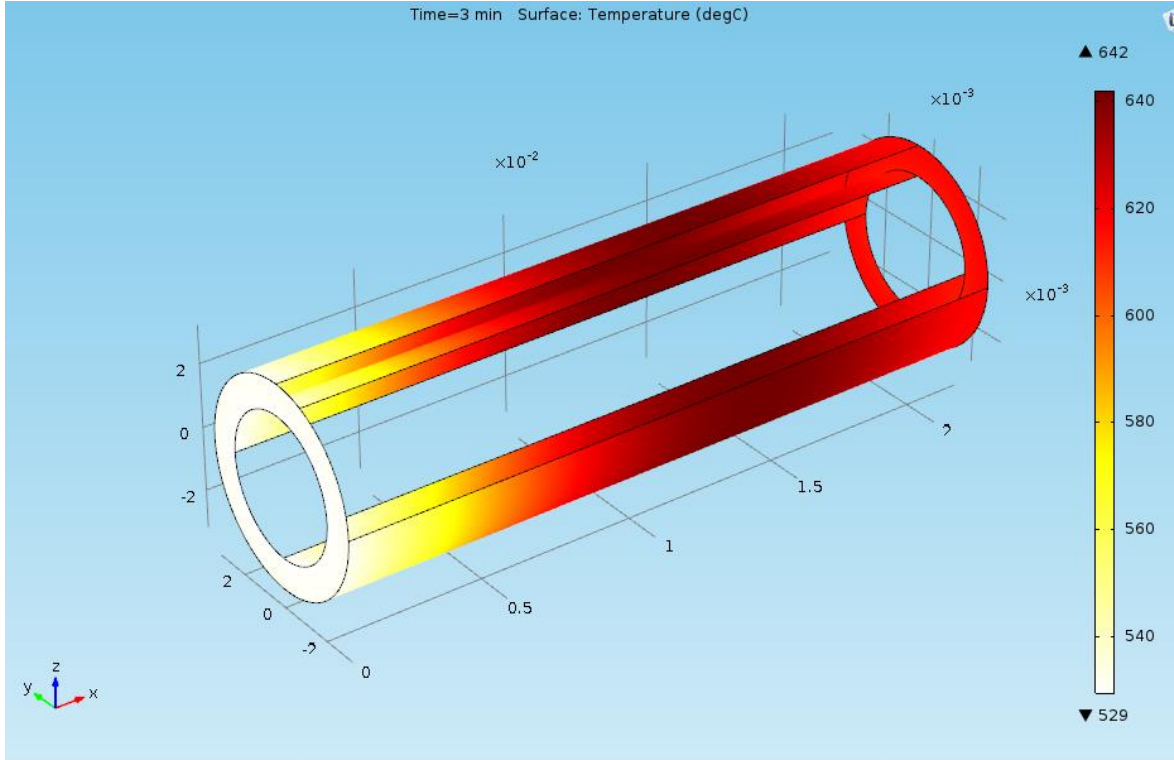
Şekil 2-28. Taşınım-Termal-Kinetik olgularının tanımlandığı indirgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları



Şekil 2-29. Termal olgusunun tanımlandığı indirgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları



Şekil 2-30. Taşınım-Termal-Kinetik olgularının tanımlandığı yükseltgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları

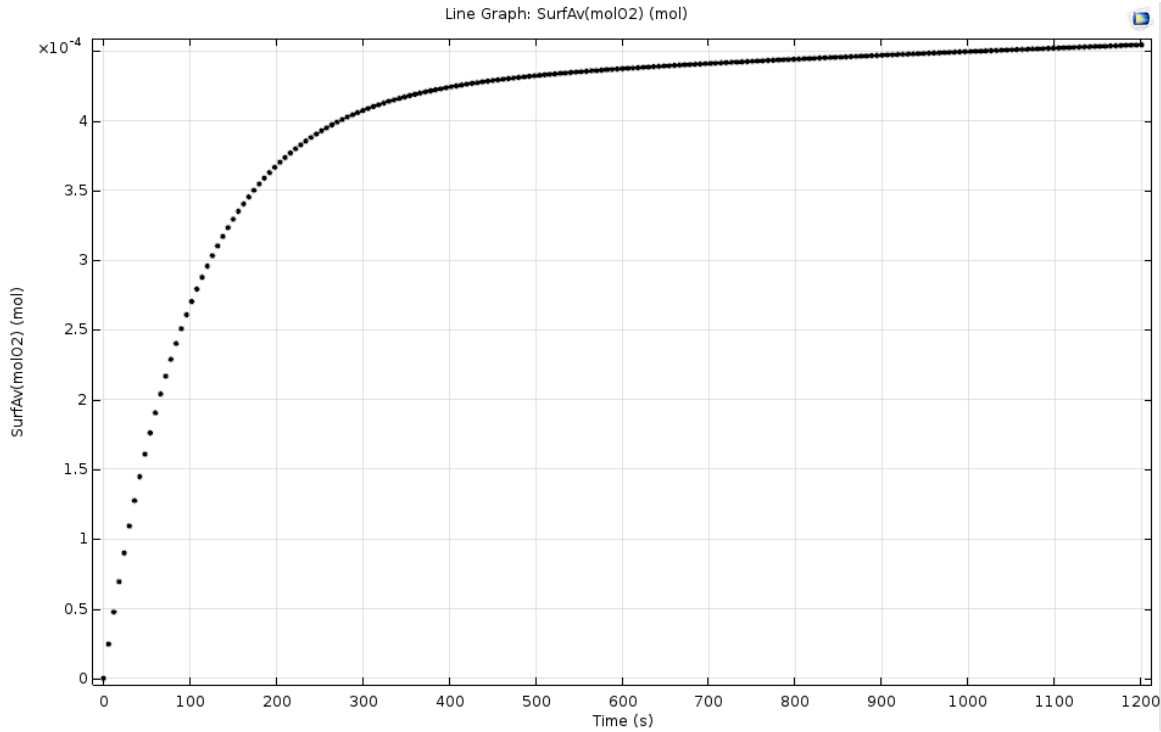


Şekil 2-31. Termal olgusunun tanımlandığı yükseltgenme reaksiyon modelinin sıcaklık profil sonuçları

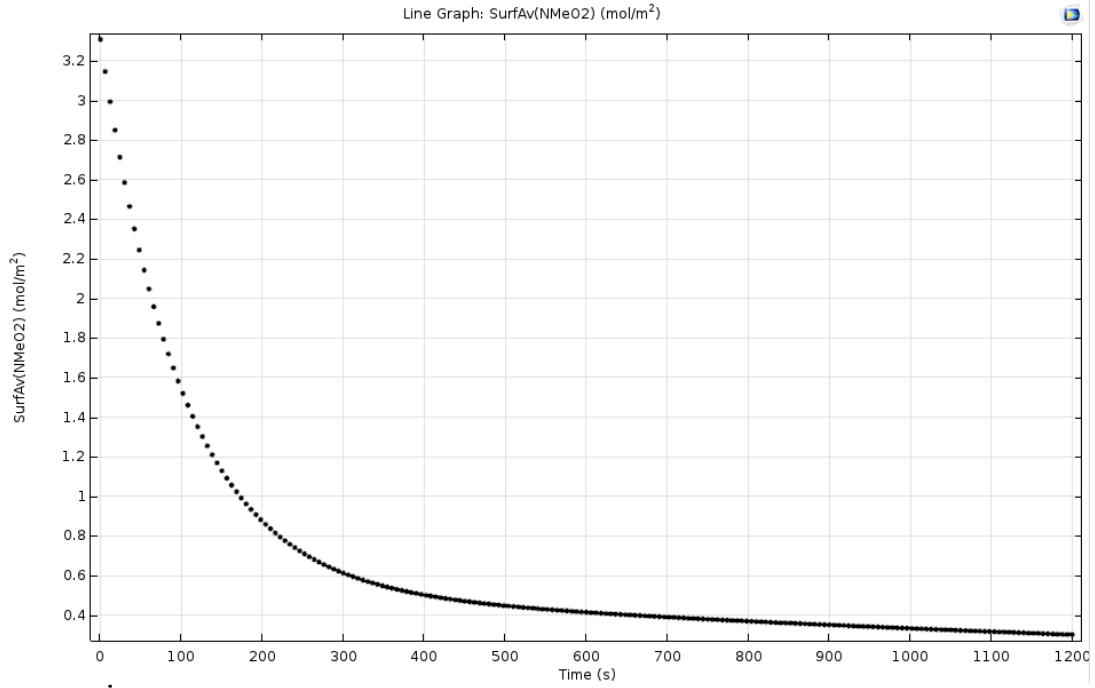
Resimlerden görüleceği üzere indirgenme reaksiyonunda içeriye su buharının da basılmamasından kaynaklı sadece düşük hızdaki soygaz ve üretilen oksijen gazıyla oldukça

az miktarda sıcaklık farkı oluşmuştur. Sıcaklık farkı kanalın çıkışına doğru en yüksek değerine ulaşmış ve bu değer de 0-10 °C arasında olduğu sonuçlardan gözlemlenmiştir. Yükseltgenme reaksiyonunda ise içeriye gönderilen su buharı biraz daha yüksek sıcaklık farkında neden olabilecek bir etki oluşturmuştur. Fakat bu sıcaklık farkı da açıkçası model varsayımlarında kabullenilebilecek bir noktadadır. Modelin genellikle sıcaklık değerleri 600-500 °C civarındadır ve sadece termal olgunun tanımlandığı modelle arasındaki sıcaklık farkı 30-40 °C mertebesinde dir. Bu durum %10'dan daha az bir hata içermektedir ve model içerisinde kinetik, momentum olgusu ve difüzyon ya da taşınım ile yapılan kütle transferinin sıcaklık profillerine olan etkilerinin ihmal edilmesi uygun görülmüştür.

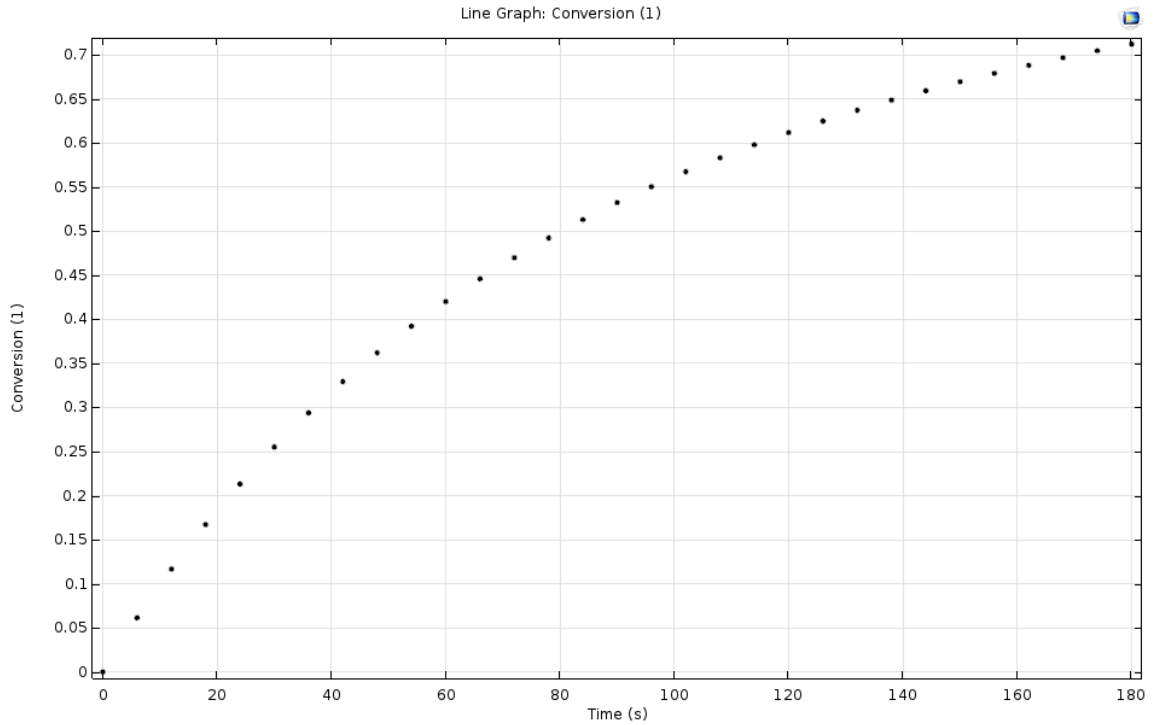
Son olarak iki reaksiyondaki zamana göre oksijen ve hidrojen üretim miktarlarına, yükseltgenme reaksiyonunun dönüşüm değerine (hidrojen dönüşüm değeri) ve metal oksit in kaplama yüzeyindeki mol akısı değişimlerine bakalım. Modelde metal oksit in kaplanma miktarı yüzey alan biriminden alınmıştır. (mol/m²)



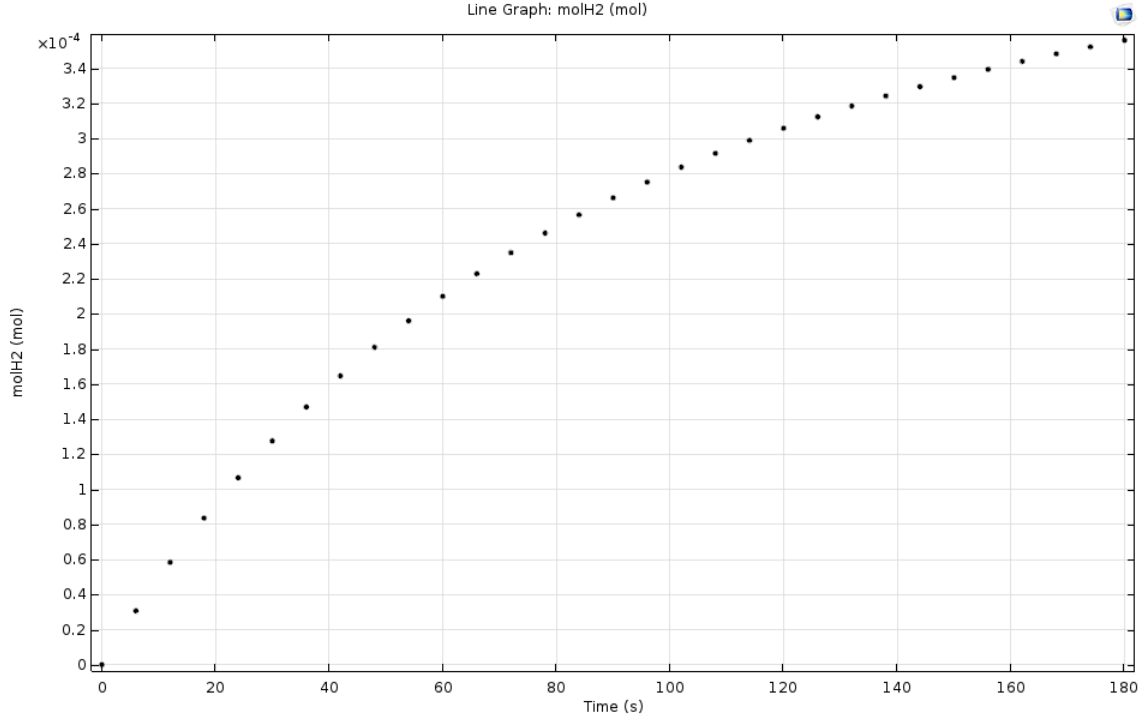
Şekil 2-32. İndirgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan oksijenin zamana bağlı mol değişimi



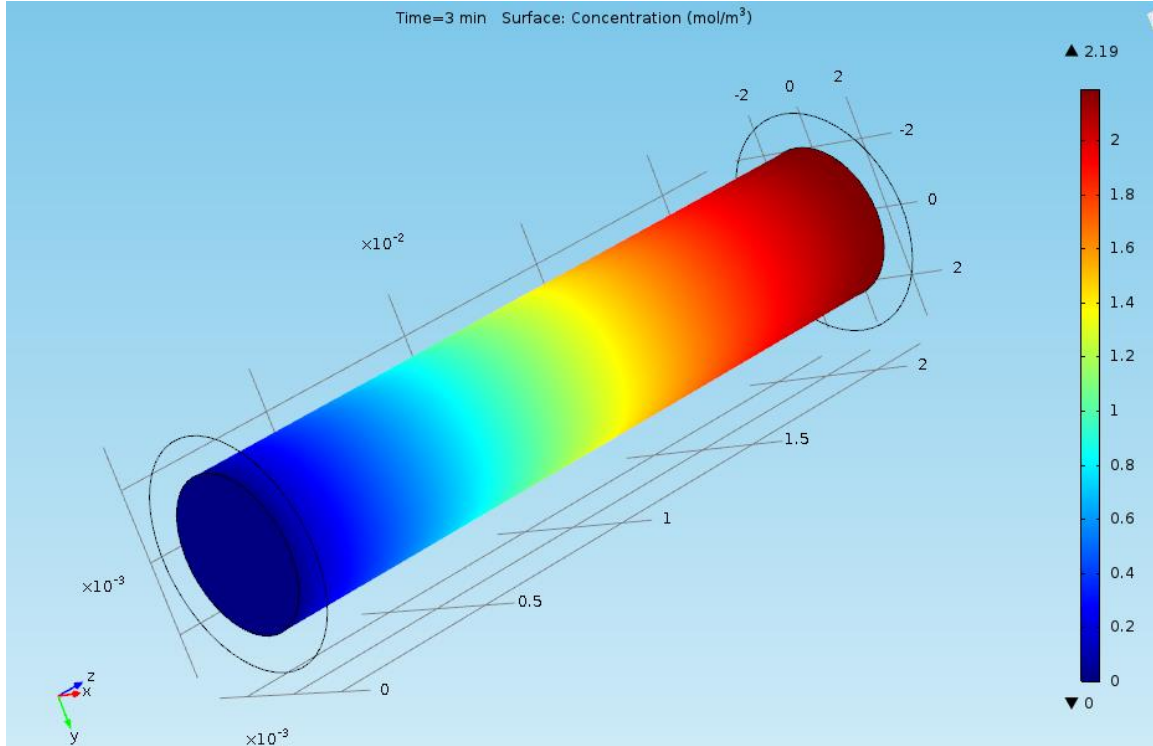
Şekil 2-33. İndirgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyindeki metal oksidin zamana bağlı mol akısı değişimi



Şekil 2-34. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin zamana bağlı dönüşüm değişimi



Şekil 2-35. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin zamana bağlı mol değişimi



Şekil 2-36. Yükseltgenme reaksiyonu sonrasında kaplama yüzeyinden kanala salınan hidrojenin üçüncü dakikadaki kanal içerisindeki konsantrasyon dağılımı

Şekillerde de görüleceği üzere yükseltgenme reaksiyonu(hidrojen üretim reaksiyonu) indirgenme reaksiyonundan(oksijen salınım reaksiyonu) çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Sistem içerisine gönderilen su buharı konsantrasyonu biraz fazla miktarda olduğundan molar

olarak değeri azalsa bile çok fazla değişmemiştir. Hidrojen dönüşümü 0.7 gibi güzel değerlerde gerçekleşmiştir. Kanallardaki metal oksit kaplama miktarı milimoller mertebesinde olmasından dolayı tek kanalda üretilen hidrojen miktarı da Şekil 14.'te görüleceği üzere biraz düşüktür. Fakat birçok reaktör 200 kanala yakın sayıda kanaldan oluşmaktadır. Hidrojen konsantrasyonu helium süpürücü gazının ve su buharının da etkisiyle kanalın sonlarında sıcaklık değerleri ve reaksiyon hızları daha düşük olmasına rağmen kanalın sonlarına doğru yoğunlaşmıştır. Genel olarak soygazın ve su buharının hız değerleri operasyonların stabil bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olacak şekilde düşük olarak seçilmiştir (0.1 m/s).

2.4 Tek Hücre Kinetik Modeli

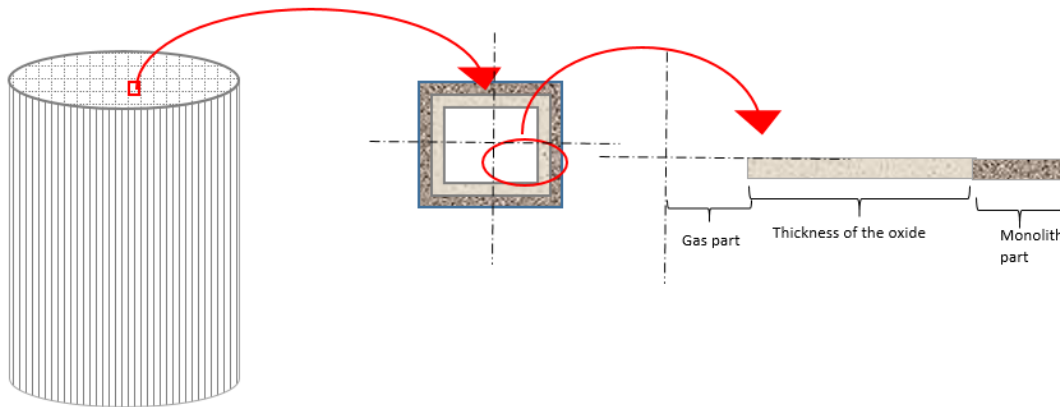
2.5 Reaktör Çalışma Koşulları Optimizasyonu

Bu bölümde yer alan sonuçlar ve araştırmanın tamamı Ezgi Yavuzyılmaz'a ait Ulusal Tez Merkezi'nde 442297 tez numarası ile kayıtlı tezde yer almaktadır (Yavuzyılmaz, 2016).

2.5.1 Termokimyasal Suyun Ayrıştırılması Reaktörü Modellenmesi

Bu bölümde, suyun ayrıştırılması reaksiyonunda kullanılan tek kanallı monolit reaktörün basit bir modeli geliştirilmiş ve analiz edilmiştir.

Bahsedildiği üzere, termokimyasal suyun ayrıştırılması sistemi pek çok döngünün iki temel basamakta birleştirilmesinden meydana gelmektedir. Bunlar İndirgenme (Dekompozisyon) basamağı ve Oksidasyon basamağıdır. Şekil 2-37'de sistemin basit gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 2-37. Redoks maddesi kaplı monolit reaktör ve kanal yüzeyi basit temel gösterimi

Literatürde monolit reaktör ve yüzey kaplaması için reaksiyon kinetiği Agrofotis ve diğerleri tarafından şu şekilde belirtilmiştir (Agrafotis, Pagkoura, Lorentzou, Kostoglou, & Konstandopoulos, 2007).

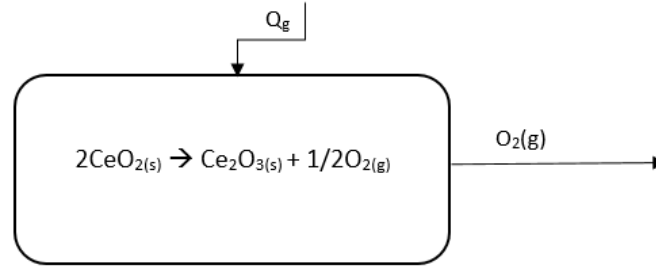
$$\psi \frac{dy}{dt} = R_{splitting} - R_{regeneration}$$

$$R_{splitting} = \Psi k_{lo} c_1 (1 - y)$$

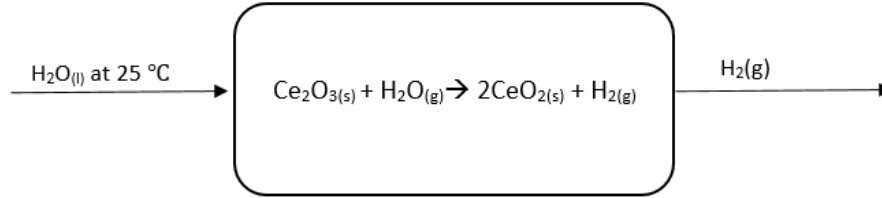
$$R_{regeneration} = \Psi k_{reg} y$$

Buradaki değişkenlerden Ψ monolit yüzeydeki toplam bölge sayısına, y kaplanan yüzeyin oranına ve c_1 beslemedeki suyun konsantrasyonu karşılık gelmektedir. Rejenerasyon (regeneration) indirgenme basamağına ve ayrıştırma (splitting), oksidasyon basamağını tanımlamak için kullanılmıştır.

Yapılan literatür taraması ışığında her iki basamak için fiziksel sistem kütle ve enerji korunumu denklemlerine göre modellenmiştir. Şekil 2-38 ve Şekil 2-39 seçilen redox materyali mesela CeO_2 için sistem sınırları termokimyasal basamaklar için şematize edilmiştir.



Şekil 2-38. İndirgenme (dekompozisyon) basamağı



Şekil 2-39. Oksidasyon basamağı

2.5.1.1 İndirgenme Basamağında Kütle Korunum Denklemleri

Oksijen Üretim Hızı:

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{dn_{O_2}}{dt} = A \cdot r_{desorption}$$

Oksijen Desorpsiyon Hızı

$$r_{desorption} = k_{red} N_{O^*}^2$$

$$k_{red} = k_{c,red} e^{\left(\frac{-E_{a,red}}{R \cdot T}\right)}$$

k_{red} indirgenme hız sabitini göstermektedir.

2.5.1.2 İndirgenme Basamağında Enerji Korunum Denklemleri

Monolit kanalda indirgenme basamağında gaz fazında enerji korunumu aşağıdaki şekilde modellenmiştir.

$$\frac{d}{dt}(n_{O_2}c_{p,O_2}T) = \dot{Q}_{Loss(red)} + \dot{Q}_{sun} + A \cdot \Delta H_f \cdot r_{desorption}$$

2.5.1.3 Yükseltgenme Basamağında Kütle Korunum Denklikleri

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{dn_{H_2}}{dt} = 2 * A \cdot r_{wsp}$$

Suyun ayrıştırılma hızı

$$r_{wsp} = k_{wsp}P_{H_2O}N_v$$

$$k_{wsp} = k_{c,wsp}e^{\left(\frac{-E_{awsp}}{R \cdot T}\right)}$$

Burada k_{wsp} suyun ayrıştırılma hız sabitini göstermektedir.

2.5.1.4 Yükseltgenme Basamağında Enerji Korunum Denklikleri

Monolit kanalda yükseltgenme basamağında gaz fazında enerji korumu aşağıdaki şekilde modellenmiştir:

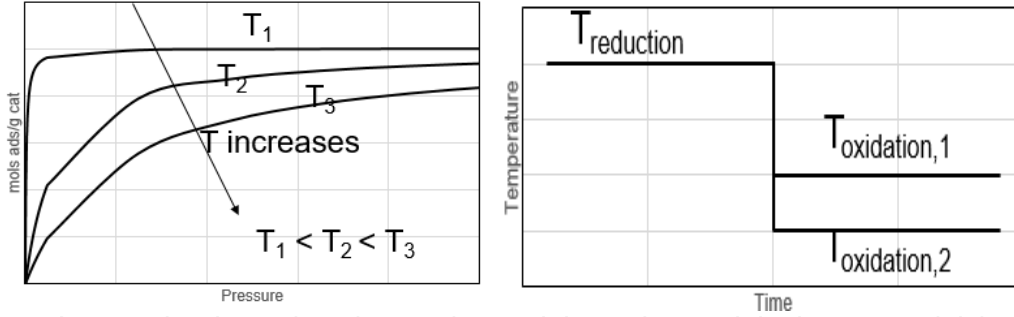
$$\frac{d}{dt}(n_{H_2O}c_{p,H_2O}T) + \frac{d}{dt}(n_{H_2}c_{p,H_2}T) = \dot{Q}_{Loss(ox)} + A \cdot \Delta H_f \cdot r_{adsorption}$$

2.5.2 Problem Tanımı

Günümüzde güneş enerjisi yardımıyla çalışan termokimyasal reaktörlerin verimliliğinin artırılması bu yenilenebilir teknolojinin geliştirilmesine harcanan çabaların önemli bir kısmını oluşturmaktadır ve teknolojinin uygulanabilirliği açısından büyük önem taşımaktadır. Bu sebeple, 2012'den bu yana güneş enerjisi ile çalışan termokimyasal reaktörlerin verimliliğinin artırılması alanındaki çalışmalarda artış gözlenmiştir. Reaktör verimliliğinin artırılması alanındaki çalışmalar etkileyen faktör türüne göre üç ana grupta sınıflandırılabilir. Bunlar redoks maddesinin özelliklerinin geliştirilmesi, reaktör tasarımının geliştirilmesi ve reaktör çalışma koşullarının iyileştirilmesi olarak sınıflandırılabilir.

Reaktör sisteminin enerji verimliliği birçok farklı etkenle değişmektedir. Yapılan literatür taraması sonucunda reaktör çalışma koşullarının iyileştirmek amacıyla termodinamik yönden parametrik çalışma yapan birçok çalışma bulunmuştur. Sistem çalışma koşulları farklı değerlendirme ölçütleri açısından değerlendirildiklerinde karar değişkenlerinin etkilerinin sistem açısından birçok kar-zarar(trade-off) ilişkisi barındırdığı görülmektedir. Mesela, indirgenme süreleri ve sıcaklığı artarken, üretilen hidrojen miktarı artmaktadır; fakat yeniden

ışınım ve konveksiyon yüzünden de ısı kayıpları da artmaktadır. Bir başka trade-off ise Şekil 2-40'te gösterildiği gibi oksidasyon basamağında oksidasyon sıcaklığının artışı hem üretilen hidrojen miktarında azalmaya yol açması hem de redoks maddesinin ısıtılması için gereken enerji miktarını azaltmasıdır, bu sayede sisteme sağlanan enerji miktarı azalmakta ve sistemin enerji verimliliği artmaktadır.



Şekil 2-40. Langmuir adsorpsiyon izotermi ve redoks malzemesini tekrar ısıtmak için gereken ısı

2.5.3 Amaç

Çalışma sıcaklıkları ve sürelerindeki değişimler reaktörün birçok performans kriterleri arasında kar-zarar ilişkisine neden olmaktadır. Bu sebeple, reaktörde yüksek enerji verimliliğini sağlamak amacıyla reaktör çalışma süreleri ve yükseltgenme, indirgenme sıcaklıklarının en uygun değerlerini bulmak verimlilik artırma sürecinin temel amacıdır.

2.5.4 Performans Ölçütleri, Parametreler ve Karar Değişkenleri

2.5.4.1.1 Performans Ölçütleri

İki aşamalı termokimyasal hidrojen üretimi çevriminin termodinamik analizinde, enerji verimliliği ana değerlendirme ölçütü olmasına rağmen belirtmek istenilen noktaya göre birçok farklı performans ölçütü tanımlanabilir. Enerji verimliliği tanımları hakkındaki detaylı bilgiyi Yavuzyılmaz (Yavuzyılmaz, 2016) Bölüm 2'de literatür taraması kısmında bulabilirsiniz. Tüm enerji verimliliği tanımlarında sisteme sağlanan enerji ve sistemden elde edilen enerji farklı terimlerle ifade edilebilir. Bu çalışmada, enerji verimliliği aşağıda verilen şekilde tanımlanmaktadır:

$$\eta = \frac{\text{Sistemden elde edilen enerji}}{\text{Sisteme sağlanan enerji}} = \frac{\dot{n}_{H_2} \times HHV}{\dot{Q}_{total}}$$

\dot{Q}_{total} - sisteme sağlanan enerji hızı - aşağıdaki terimlerin toplamı olarak da ifade edilir:

Aşağıdaki denklemde tanımlanan \dot{Q}_{reheat} materyali oksidasyon sıcaklığından indirgeme sıcaklığına birbirini izleyen çevrimler arasında tekrar ısıtmak için redoks materyaline sağlanan hissedilen ısı oranıdır. ε_s enerji verimliliğini artırmak için ısı geri kazanımının fraksiyonunu temsil eder

$$\dot{Q}_{reheat} = \dot{n}_{CeO_2} (1 - \varepsilon_s) \left(\int_{T_C}^{T_H} c_{p_{CeO_2(s)}} dT \right)$$

Diğer bir performans ölçütü olan $\dot{Q}_{Reaction,red}$ aşağıda gösterildiği üzere indirgenme işleminde harcanan toplam enerjinin hızıdır.

$$\dot{Q}_{Reaction,red} = (\dot{n}_{H_2}) (\Delta H_{red}(T_H))$$

Denklem 3.12'de bulunan \dot{Q}_{Loss} , yeniden ışıma ve konveksiyon sonucunda ısı kayıp hızıdır.

$$\dot{Q}_{Loss} = \dot{Q}_{Loss(red)} + \dot{Q}_{Loss(ox)}$$

Denklem 3.13'te $\dot{Q}_{Loss(red)}$ indirgenme basamağında konveksiyon ve radyasyondan dolayı oluşan enerji kayıp hızını belirtmektedir.

$$\dot{Q}_{Loss(red)} = \dot{Q}_{con(red)} + \dot{Q}_{rad(red)}$$

$$\dot{Q}_{con(red)} = A_r \times h \times (T - T_a)$$

$$\dot{Q}_{rad(red)} = \sigma \times A_r \times (T^4 - T_a^4)$$

$\dot{Q}_{Loss(ox)}$ oksidasyon basamağında konveksiyon ve radyasyon sonucu oluşan enerji kaybını ifade etmektedir.

$$\dot{Q}_{Loss(ox)} = \dot{Q}_{con(ox)} + \dot{Q}_{rad(ox)}$$

$$\dot{Q}_{con(ox)} = A_r \times h \times (T - T_a)$$

$$\dot{Q}_{rad(ox)} = \sigma \times A_r \times (T^4 - T_a^4)$$

\dot{Q}_{water} sisteme sağlanan toplam enerji oranını belirleyen bir diğer performans ölçüsüdür. Su tarafından tüketilen hissedilen ve gizli ısı oranıdır.

$$\dot{Q}_{water} = \dot{n}_{H_2O} [\Delta H_{H_2O(l) \rightarrow (g)}^{298K \rightarrow 373K}] + \dot{n}_{H_2O} \left[\int_{373K}^{T_C} c_{p_{H_2O(g)}} dT \right]$$

2.5.4.2 Karar Değişkenleri

Çalışma sıcaklıkları (T) ve süreleri (τ) control edilebilen karar değişkenleri olarak seçilmiştir.

2.5.4.3 Parametreler

Tablo 2-4 Literatür taramasına göre parametreler ve değerleri

Sembol	Tanım	Değer (birim)
ϵ_s	Sistem tarafından ısı geri kazanımı	0
$c_{p_{CeO_2(s)}}$	Redoks malzemesinin ısı kapasitesi	143 (J/mol/K) (Huntelaar et al., 2000)
$\Delta H_{red}(T_H)$	İndirgenme Entalpisi	380900 (J/mol)
P_{H_2O}	Buharın kısmi basıncı	100000 (Pa)
h	Serbest konveksiyon ısı transfer katsayısı	20 (W/m. K)
T_a	Ortam sıcaklığı	298 (K)
n_{CeO_2}	Monolite yüklenen redox malzemesinin mol sayısı	0.2 (moles)
σ	Stefan Boltzman sabiti	5.670373×10^{-8} (W/m ² /K ⁴)
A	Adsorpsiyon gerçekleştiğinde yüzey alanı	1 (m ²)
A_r	Isı kaybı sırasında etkin yüzey alanı	3.14×10^{-6} (m ²)
R	Gaz Sabiti	8.314 (J/mol/K)

2.5.5 Çözüm Yaklaşımı

Literatür taraması sonucunda, belirtilen problemi çözmek için sıcaklık değişimi ve çalışma sürelerindeki değişimin farklı değerlendirme ölçütleri üzerindeki etkilerini görmek amacıyla parametrik analiz yapılmıştır. Gelecek bölümde parametrik analiz için gereken araçlar ve methodlar detaylı bir şekilde anlatılacaktır.

2.5.5.1 Termodinamik parametrik analiz

Parametrik analiz herhangi bir parametredeki değişimin sistemin genel davranışı üzerine etkisini anlayabilmek amacıyla uygulanan bir yaklaşımdır. Güneş enerjisi ile termokimyasal hidrojen üretimi alanında sunulan termodinamik analiz çalışmalarının büyük çoğunluğu parametre profillerini gösteren parametrik çalışmalardır (Jarrett et al., 2016). Birçok sistem değişkeninin genel davranışı ve onların değerlendirme ölçütlerinin eğim çizgileri bir seferde tek bir parametre değiştirerek ya da eş zamanlı parametre değişimi yapılarak araştırılabilir.

2.5.5.1.1 Deney Tasarımı Methodu: Tam Faktöriyel Deney Tasarımı

Deney tasarımı, performans ölçütü (çıkı-output) üzerindeki etkileri ve etkileşimleri açısından birden fazla parametrenin (faktörlerin) analizi için istatistiksel bir yöntemdir. Ayrıca, çıktıyı en yükseğe çıkaran optimum kritik faktörlerin bulunmasının bir yoludur. DOE'de, örneğin faktör tasarımı veya yüzey tepki tasarımı gibi farklı yaklaşımlar, faktörler (deneme koşulları) ve çıktı (performans ölçüsü) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için kullanılabilir. Faktöriyel tasarım

yaklaşımı, kritik faktörleri bulmak için çok unsurlu elemanları taramak için kullanılırken, yüzey tepki tasarımı, çıktıyı optimize etmek için optimum faktör değerlerini belirlemek için kullanılır. Faktöriyel tasarımda, farklı parametrelerin (faktörlerin) olası değerleri (seviyeleri) için çoklu kombinasyonlu deneyler tasarlanmış ve her bir farklı vaka için faktörlerdeki değişim ve çıktı incelenmiştir. Deneylerin sayısı (çalıştırma), faktör sayısı ve seviyelerine göre belirlenir. Örneğin, iki seviyeli üç faktör için faktörlerin ana ve etkileşim etkilerini göstermek için en az 2^3 deney yapılmalıdır.

2.5.5.1.2 Araçlar

2.5.5.1.2.1 MATLAB 9.0.0 (R2016a)

MATLAB mühendislik problemlerine sayısal ve grafiksel çözüm alanı sağlayan, dördüncü jenerasyon nümerik programlama dili platformudur. Bu raporda verimlilik artırılması kısmındaki alternatif senaryoların bütün sayısal hesaplamaları MATLAB 9.0.0(R2016a) yardımıyla 2.60 GHz işlemcili ve 32 GB RAM özelliklerine sahip bilgisayarda yapılmıştır.

2.5.5.1.2.2 MINITAB 17 ve JMP 12.0.1

Problemin deney tasarımı kısmında istatistiksel analiz araçlarından MINITAB ve JMP kullanılmıştır. Tam faktöriyel analiz MINITAB 17 ve JMP 12.0.1 yardımıyla tamamlanmıştır.

2.5.5.1.3 Parametrik Analiz Formülasyonu

Basamakları Tablo 2-5’de gösterilen sezgisel bir algoritma oluşturuldu ve çevrimin etkinliği üzerindeki etkileri açısından hangi parametrenin daha önemli olduğunu görmek için uygulandı. Ayrıca, öndeki bölümlerde belirtilen farklı performans ölçütlerine spesifik parametrelerin etkilerini görmek için alternatif senaryolar oluşturulmuştur.

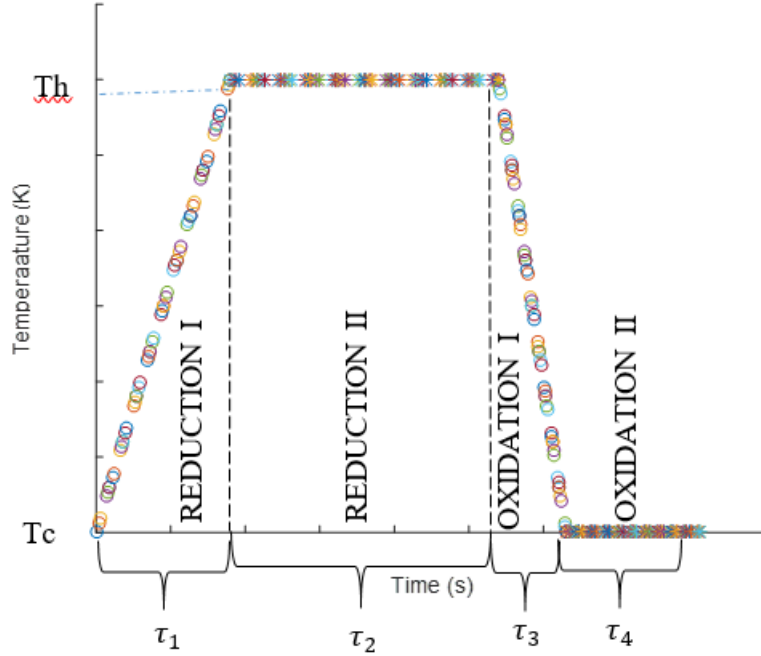
Tablo 2-5 Termodinamik parametre analiz algoritmasının ana adımları

Adım	Açıklama
1	Belirtilen zaman aralığı ve sıcaklık profili için MATLAB’da belirtilen girdilerin tüm performans ölçütlerini değerlendirecek bir model oluşturma
2	İstatistiksel yaklaşıma dayalı farklı koşulları kapsayan alternatif senaryolar oluşturma (Deney Tasarımı)
3	Alternatif senaryoları MATLAB kodunda simüle etme
4	Farklı performans ölçütleri için tasarımda faktörlerin ana ve etkileşim etkilerini tahmin etme (Tarama aşaması)
5	Çıktı performansını en üst düzeye çıkaran algılanan kritik faktörler için optimum çalışma koşullarının belirlenmesi (Optimizasyon adımı)

Adım 1: Termodinamik analiz modelinin oluşturulması

Belirli bir sıcaklık profili için bir MATLAB kodu bir önceki bölümde belirtilen tüm performans ölçütlerini değerlendirmek üzere yazılmıştır. Sistemin enerji dengelerinin genel davranışını

temsil eden sıcaklık profilini yaklaşık olarak oluşturmak için devir süresi dört kısma ayrılmıştır. Şekil 2-41'teki İndirgeme (Reduction I) adlı ilk kısımda, sıcaklığın, sabit bir ısıtma oranı ile oksidasyon sıcaklığından indirgeme sıcaklığına yükseldiği varsayılmaktadır. İkinci bölümde indirgenme sıcaklığının sabit olduğu varsayılır. İkinci bölümün sonunda, indirgeme işlemi tamamlanmaktadır. Ardından, sistem sıcaklığı, oksidasyon sıcaklığına kadar kademeli ve lineer olarak azalmaya başlar. Son bölümde sıcaklık sabit bir patern izlemektedir.



Şekil 2-41 İki adımlı suyun termokimyasal yöntemle ayrıştırılması çevrimi modeli için temsili sıcaklık profili örneği

Şekil 2-41 'te, τ_i , her bir i parçası için gerekli süreyi temsil eder. Her ayrı parça için, üretilen hidrojen miktarı yüzey kaplama (surface coverage) denklemi ve birinci dereceden reaksiyon kinetiği ile değerlendirilir. Ayrıca, önceden belirtilen diğer tüm performans ölçütleri modelde tahmin edilmektedir. Model için MATLAB kodu Ek-3'de sunulmuştur.

Adım 2: Ön eleme için alternatif senaryolar oluşturma

Tam faktöriyel deney tasarımı metodu uygulanmak üzere alternatif senaryolar oluşturulur. Tam faktöriyel tasarım, tarama işleminde önemli faktörler olan indirgeme ve oksidasyon sıcaklıkları ile süreleri olmak üzere iki sıcaklık dört zaman aralığı seçerek oluşturulmuştur. Alternatif senaryoların tam faktöriyel tasarım koşulları, kavramın daha iyi anlaşılması için *Tablo 2-6*'te gösterilmiştir:

Tablo 2-6. Tam faktöriyel deney tasarımı

Faktör İsmi	Seviye	Birim	Seviye Değerleri			
İndirgenme Sıcaklığı (Reduction Temperature)	4	K	900	1000	1100	1200
Delta T (ΔT)	4	K	50	100	150	200
İndirgenme Zamanı 1 (Reduction Time 1)	4	s	300	600	900	1200
İndirgenme Zamanı 2 (Reduction Time 2)	4	s	300	600	900	1200
Yükseltgenme Zamanı 1 (Oxidation Time 1)	4	s	300	600	900	1200
Yükseltgenme Zamanı 2 (Oxidation Time 2)	4	s	300	600	900	1200

Adım 3: Alternatif senaryoların simülasyonu

Üretilen MATLAB kodu, farklı performans ölçütlerini tahmin etmek için farklı çalışma koşullarına sahip birkaç alternatif senaryo için yürütülür. Örneğin, dört seviyeli altı faktör için tam faktöriyel tasarımda 4096 simülasyon yapılmıştır.

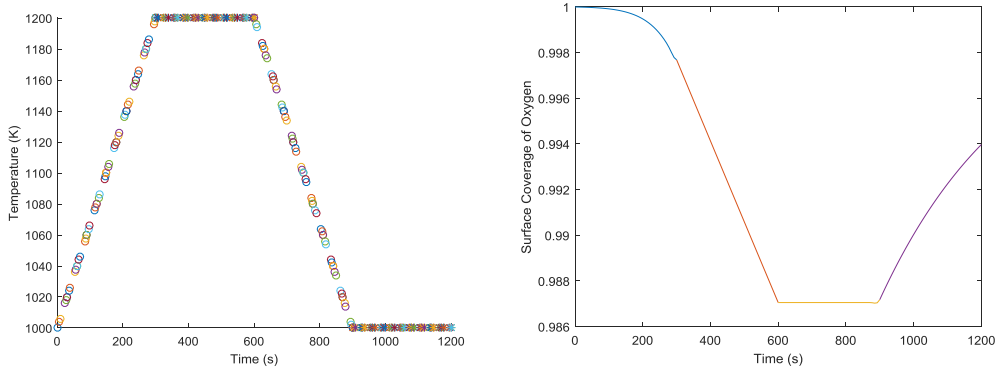
Adım 4: Ana ve etkileşim etkilerini tahmin etme

Faktöriyel tasarım özelliklerini kullanarak, faktörlerin ana ve etkileşim etkileri tahmin edilir ve eleme sürecinin sonucu olarak kritik faktörler belirlenir.

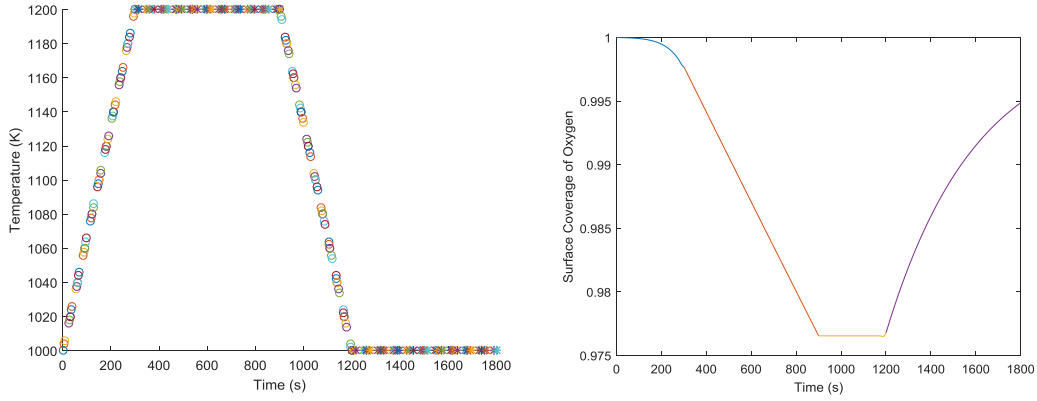
Adım 5: Optimizasyon Adımı

Belirlenen kritik faktörlerin profillerini analiz ederek istatistiksel çalışma yürütülmekte ve bu kritik faktörler için optimum değer aralıkları tahmin edilmektedir.

2.5.6 Parametrik Analizin Sonuçları ve Tartışması



Şekil 2-42. Sıcaklık aralığı 1000K-1200K ve süreler $\tau_1 = 300$ s, $\tau_2 = 300$ s, $\tau_3 = 300$ s, $\tau_4 = 300$ s için sıcaklık profili ve oksijen yüzey kaplama grafiği



Şekil 2-43. Sıcaklık aralığı 1000 K-1200 K ve süreler $\tau_1 = 300 s$, $\tau_2 = 600 s$, $\tau_3 = 300 s$, $\tau_4 = 600 s$ için sıcaklık profili ve oksijen yüzey kaplama grafiği

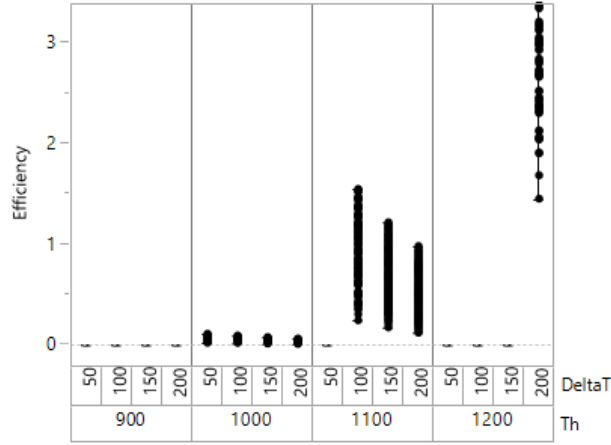
Şekil 2-42 ve Şekil 2-43 MATLAB sonuçlarına örnek olarak sunulmuştur. Sıcaklık profilleri ve oksijen yüzey kaplama grafiklerini göstermektedir. İki şekil birbiri ile karşılaştırıldığında, indirgenme ve yükseltgenme için gereken süre arttığında üretilen hidrojen miktarının da arttığı görülmektedir. Bu açıdan model sonuçları, problem tanımı aşamasındaki beklentilerle indirgenebilir-yükseltgenebilir maddenin doygunluğa ulaştığı noktaya kadar uyum içerisinde. İndirgenme ve yükseltgenme süreleri arttıkça artan enerji kayıpları sonucunda sisteme sağlanması gereken enerji miktarı da arttığından, çalışma sürelerinin ve sıcaklıklarının bütün etkilerini ve sonuçlarını incelemek için daha sistemsal bir yaklaşıma ihtiyaç duyulmuştur. Bu sebeple tam faktöriyel analiz uygulanmıştır. İndirgenme ve yükseltgenme için gereken süreler aslında kullanılan redoks maddesi tarafından sınırlanmaktadır. Bu nedenle, indirgenme ve yükseltgenme süreleri için maksimum noktaları yine sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme hızlar tarafından belirlenmiştir. Kesin hız datasının yokluğunda oluşturulan parametrik analiz çalışmasının sonuçları aşağıda sunulmuştur.

2.5.6.1 Toplam Çevrim Verimliliği

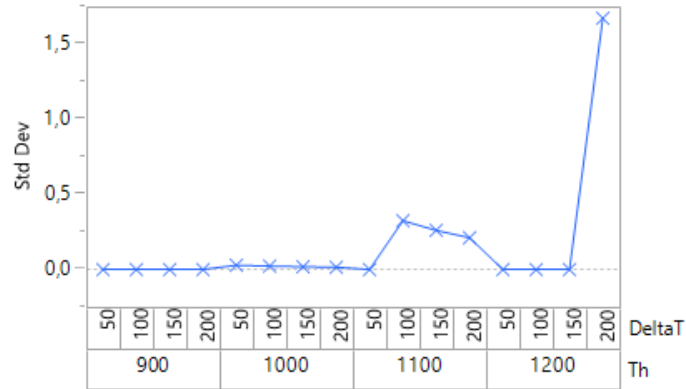
Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, 6 faktörlü ve 4 seviyeli tam faktör deney tasarımı analizi için 4096 MATLAB'ta model simülasyonu yapılmıştır. Öncelikle her faktörün ana etki ve etkileşimleri görmek amacıyla ön eleme(tarama) analizi yapılmıştır. Tarama analizinin sonuçlarından verilerin normal olmayan davranış gösterdiğine ve tekilliklere sahip olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle, verilerin neden normal olmayan davranış gösterdiğini analiz etmek için sistemin toplam etkinliği için değişebilirlik tablosu çizilmiştir. Şekil 2-44 and Şekil 2-45, indirgeme ve yükseltgenme sıcaklığı arasındaki sıcaklık farkının-DeltaT- değerine ve indirgenme sıcaklığının değişimine göre verimliliğin nasıl değiştiğini gösterir.

Şekil 2-44 ve Şekil 2-45'den görüleceği üzere, çevrimin toplam verimliliği, hem indirgenme sıcaklığının 900 K'ye hem de sıcaklık farkının 50, 100, 150 ve 200'e eşit olduğu ve

indirgenme sıcaklığının hem 1200 K'ye hem de sıcaklık farkı 50, 100 ve 150'ye eşit olduğu koşullar için sıfır olarak hesaplanmıştır. Toplam verimlilik bu koşullar için sıfır olarak hesaplanmasının nedeni, indirgenme ve oksidasyon sıcaklıkları için redoks maddesinin doğasına bağlı olan termodinamik sınırlamalardır. Örneğin, bu analiz için indirgeme sadece 1000 K ile 1200 K arasında gerçekleşirken, redoks maddesinin oksitlenmesi 900 K - 1000 K sıcaklık aralığı ile sınırlıdır. Dolayısıyla sıcaklık 900 K'ye eşit olduğunda indirgeme reaksiyonu olmaz. Seçilen redoks malzemesi için indirgenme reaksiyonu gerçekleşmez.

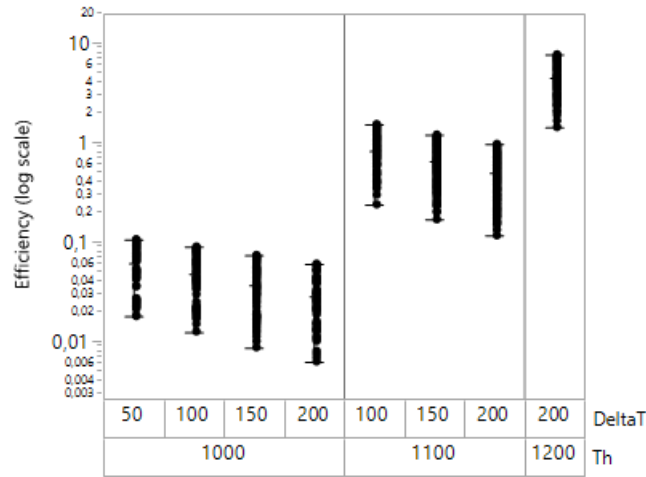


Şekil 2-44. Total çevrim verimliliği için 6 faktörlü ve 4 seviyeli tam faktöriyel analiz sonucunda elde edilen değişebilirlik grafiği

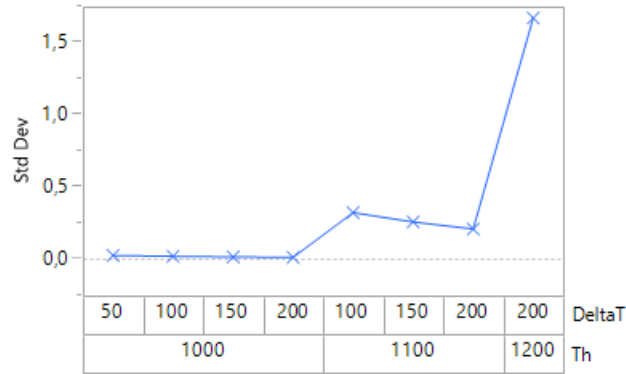


Şekil 2-45. Total çevrim verimliliği için 6 faktörlü ve 4 seviyeli tam faktöriyel analiz sonucunda elde edilen değişebilirlik özeti

Verilerdeki tekilliklerin ve normal olmayanların ortadan kaldırılması için toplam etkinliğin sıfıra eşit olduğu tüm koşullar analizden çıkarılmıştır. Şekil 2-46 ve Şekil 2-47, toplam verimlilik için sıfır olmayan koşulları göstermektedir. Tarama analizi geri kalanı, Şekil 2-46 ve Şekil 2-47'de gösterilen sıfır olmayan koşullara dayalı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2-46. Verimliliğin sıfır olmadığı koşullar için toplam enerji verimliliği için değişebilirlik grafiği



Şekil 2-47. Verimliliğin sıfır olmadığı koşullar için toplam enerji verimliliği için değişebilirlik özeti

Tablo 2-7, model-data eşleşmesi ile elde edilen toplam verimlilik için ana etkilerin ve etkileşimlerin sonuçlarını göstermektedir. Model-data eşleşmesi, doğrusal efektler için üç dereceye kadartam faktöriyel analiz ve doğrusal olmayanlar için üçüncü dereceye kadar polinomsal analiz içerir.

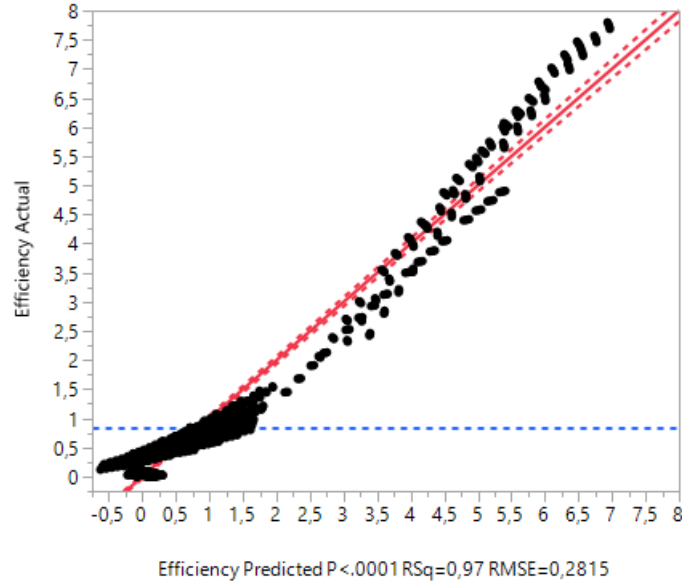
Tablo 2-7'te, olasılık değerlerinin 0.05 anlamlılık düzeyinden daha düşük olduğu faktörler veya etkileşimler istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmiştir ve yıldız simgesi (*) ile gösterilmektedir.

Tablo 2-7’te görülebileceği gibi, Th*DeltaT”, “Th*Reduction Time 1”, “Th*Reduction Time 2”, “Th*Oxidation Time 2”, “Reduction Time 2*Oxidation Time 2”, “Th*Th”, and “Oxidation Time 2*Oxidation Time 2” toplam verimlilik bakımından istatistiksel olarak anlamlıdır.

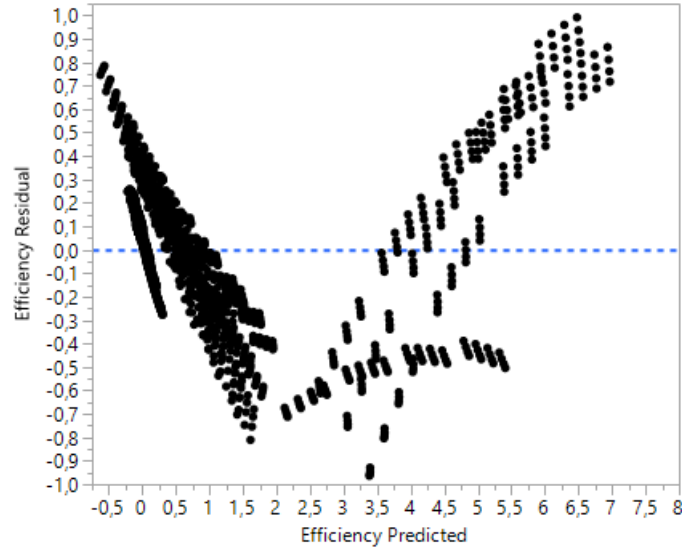
Tablo 2-7 Toplam verimlilik için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti

Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	581.9	7344.7	<.0001*
DeltaT	1	1	13.2	166.5	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	6.7	84.3	<.0001*
Reduction Time 2	1	1	152.7	1926.8	<.0001*
Oxidation Time 1	1	1	0.4	4.8	0.0284*
Oxidation Time 2	1	1	34.8	438.8	<.0001*
Th*DeltaT	1	1	7.0	88.2	<.0001*
Th*Reduction Time 1	1	1	11.7	147.6	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	0.0	0.3	0.5956
Th*Reduction Time 2	1	1	240.4	3034.3	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	0.3	3.7	0.0540
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	0.1	1.1	0.2861
Th*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.4	0.5467
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	0.1	1.6	0.2109
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	0.9091
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	0.1	0.8	0.3835
Th*Oxidation Time 2	1	1	65.8	830.5	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.0	0.8343
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.1	1.9	0.1701
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	3.1	38.7	<.0001*
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.1	1.5	0.2237
Th*Th	1	1	640.3	8082.2	<.0001*
DeltaT*DeltaT	1	1	0.0	0.1	0.7696
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0.0	0.0	0.9116
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	0.2	2.5	0.1113
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.1	0.7303
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	3.5	43.6	<.0001*

Şekil 2-48 toplam verimlilik için gerçek vs. tahmin edilen grafiğini göstermektedir. Grafikten toplam verimliliğin daha yüksek değerleri için rastgele etkiler nedeniyle model uyumunun daha az varyasyon gösterdiği sonucuna varılabilir.



Şekil 2-48. Toplam verimlilik için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği



Şekil 2-49. Toplam verimlilik için artık değer grafiği

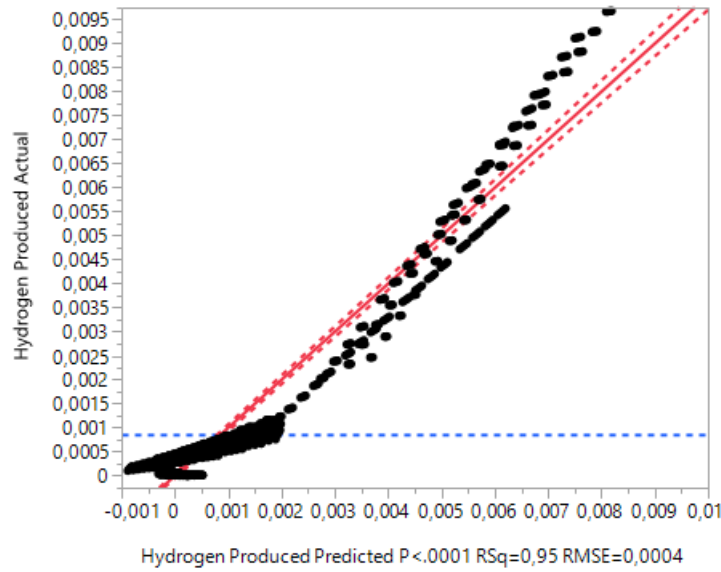
Şekil 2-49 toplam verimlilik için artık değer grafiğini göstermektedir. Grafikten büyük artık değerlerin ve eşit olmayan varyasyonların var olduğu sonucuna ulaşılabılır.

2.5.6.2 Üretilen Hidrojen Miktarı

Üretilen hidrojen miktarı için tüm ana faktörler, "Oxidation Time 1" dışında, istatistiksel açıdan önemlidir. Bunun yanısıra, "Th*DeltaT", "Th*Reduction Time 1", "Th*Reduction Time 2", "Th*Oxidation Time 2", "DeltaT*Reduction Time 2", "Reduction Time 2*Oxidation Time 2", "Th*Th", and Oxidation Time 2*Oxidation Time 2" gibi etkileşimler de istatistiki olarak önem taşımaktadır.

Tablo 2-8 Üretilen hidrojen miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti

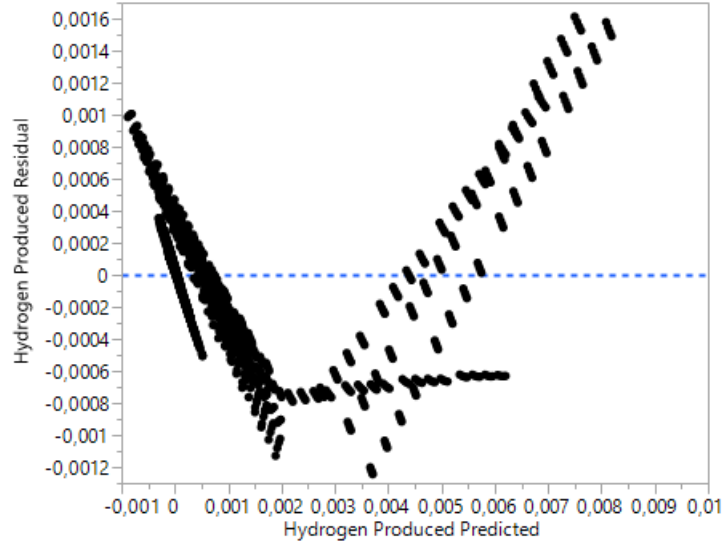
Kaynak	Nparam	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	0.0	3327.8	<.0001*
DeltaT	1	1	0.0	22.1	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	0.0	59.2	<.0001*
Reduction Time 2	1	1	0.0	1211.6	<.0001*
Oxidation Time 1	1	1	0.0	3.8	0.0504
Oxidation Time 2	1	1	0.0	293.6	<.0001*
Th*DeltaT	1	1	0.0	11.6	0.0007*
Th*Reduction Time 1	1	1	0.0	116.0	<.0001*
Th*Reduction Time 2	1	1	0.0	2225.4	<.0001*
Th*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.2	0.6368
Th*Oxidation Time 2	1	1	0.0	616.5	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	0.0	0.0	0.8491
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	0.0	12.5	0.0004*
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.7	0.3901
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	0.0	1.6	0.2034
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	0.0	0.0	0.9446
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	0.9012
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.0	2.0	0.1625
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.6	0.4539
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0.0	38.2	<.0001*
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.5	0.4923
Th*Th	1	1	0.0	5335.4	<.0001*
DeltaT*DeltaT	1	1	0.0	0.0	0.9466
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0.0	0.0	0.9952
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	0.0	0.0	0.8985
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	0.8423
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0.0	25.5	<.0001*



Şekil 2-50. Üretilen hidrojen miktarı için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği

Şekil 2-50 üretilen hidrojen miktarı için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiğini göstermektedir.

Üretilen hidrojen miktarının daha yüksek olduğu değerlerde uyumluluk oranının daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 2-51. Üretilen hidrojen miktarı için artık değer grafiği

Şekil 2-51 büyük artık değerler ve eşit olmayan dağılımlar göstermektedir.

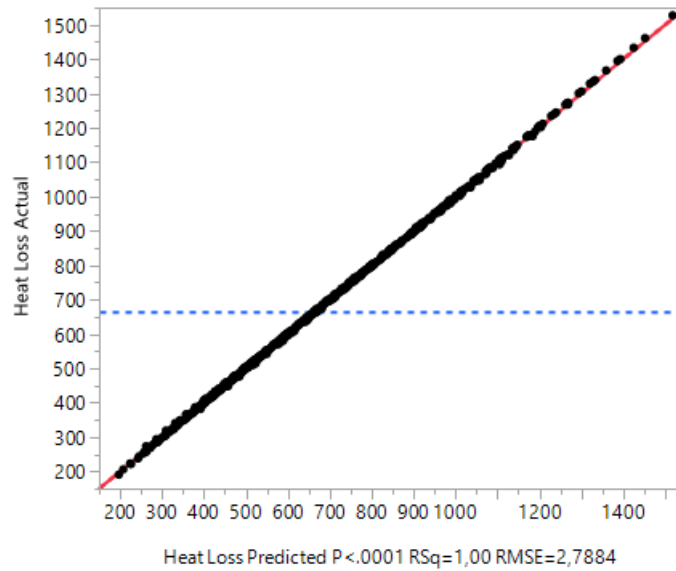
2.5.6.3 Yeniden Işıma ve Konveksiyon Yoluyla Isı Kaybı

Tablo 2-9 Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti total heat loss due to convection and re-radiation, Q_{loss}

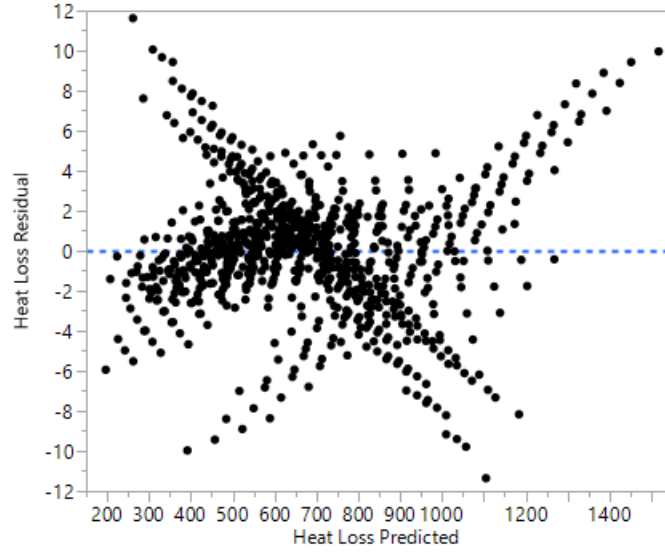
Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	25774831	3314926	<.0001*
DeltaT	1	1	2823715	363160.7	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	11127324	1431096	<.0001*
Reduction Time 2	1	1	18003772	2315482	<.0001*
Oxidation Time 1	1	1	11127324	1431096	<.0001*
Oxidation Time 2	1	1	6524944	839179.3	<.0001*
Th*DeltaT	1	1	53293	6854.1	<.0001*
Th*Reduction Time 1	1	1	541820	69684.1	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	53403	6868.2	<.0001*
Th*Reduction Time 2	1	1	850436	109375.4	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	102	13.1	0.0003*
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000
Th*Oxidation Time 1	1	1	541820	69684.1	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	53403	6868.2	<.0001*
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	1.0000
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	1.0000
Th*Oxidation Time 2	1	1	326669	42013.2	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	170871	21975.9	<.0001*
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000

Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000
Th*Th	1	1	213877	27506.9	<.0001*
DeltaT*DeltaT	1	1	8724	1122.0	<.0001*
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0.0	0.0	1.0000
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0.0	0.0	1.0000
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0.0	0.0	1.0000

Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı performans ölçütü için altı ana faktörün tamamı da istatistiksel olarak önemlidir. “Th*DeltaT”, “Th*Reduction Time 1”, “DeltaT*Reduction Time 1”, “Th*Reduction Time 2”, “DeltaT*Reduction Time 2”, “Th*Oxidation Time 1”, “DeltaT*Oxidation Time 1”, “Th*Oxidation Time 2”, “DeltaT*Oxidation Time 2”, “Th*Th”, and “DeltaT*DeltaT” gibi etkileşimler istatistiksel olarak önemli olan etkileşimlerdir.



Şekil 2-52. Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için gerçek vs. tahmin edilen(model), Q_{loss}



Şekil 2-53. Yeniden ışıma ve konveksiyon yoluyla ısı kaybı için artık değer grafiği, Q_{loss}

Şekil 2-52 rastgele olmayan dağılım gösterirken Şekil 2-53 eşit olmayan artık değer dağılımı göstermektedir.

2.5.6.4 Redoks Malzemesini Isıtmak İçin Gereken Isı Miktarı

Tablo 2-10'ye göre redoks malzemesini ısıtmak için gereken ısı miktarı sadece bir faktöre bağlı değişmektedir. Yükseltgenme ve indirgenme sıcaklık farkı $-\Delta T$ istatistiksel olarak önemli olan tek faktördür.

Tablo 2-10 Redoks malzemesini ısıtmak için gereken ısı miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti, Q_{reheat}

Kaynak	Nparam	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	0	0	1.0000
DeltaT	1	1	2308321764	9.78e+18	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 2	1	1	0	0	1.0000
Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000
Th*DeltaT	1	1	0	0	1.0000
Th*Reduction Time 1	1	1	0	0	1.0000
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	0	0	1.0000
Th*Reduction Time 2	1	1	0	0	1.0000
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	0	0	1.0000
Th*Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
Th*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000

Kaynak	Nparam	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000
Th*Th	1	1	0	0	1.0000
DeltaT*DeltaT	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0	0	1.0000
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	0	0	1.0000
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	0	0	1.0000
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	0	0	1.0000

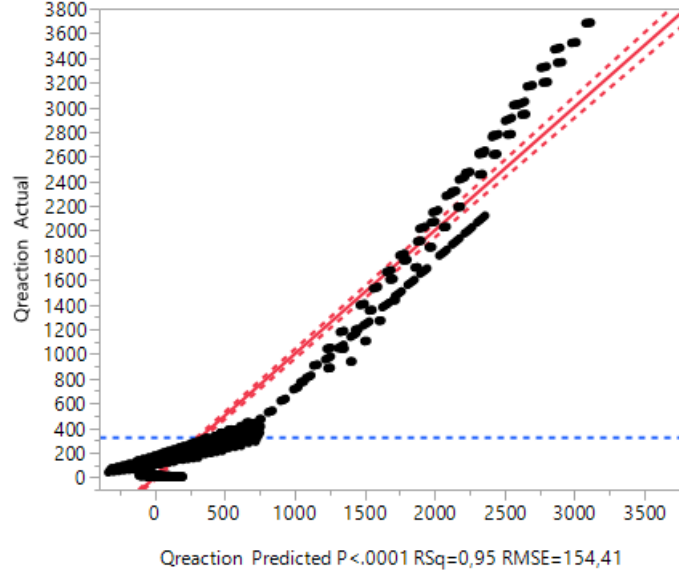
2.5.6.5 Endotermik Reaksiyon İçin Gereken Isı Miktarı

Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için Oksidasyon Süresi 1 dışında bütün ana faktörler etkilidir. Bunun yansıra, “Th*DeltaT”, “Th*Reduction Time 1”, Th*Reduction Time 2”, “Th*Oxidation Time 2”, “DeltaT*Reduction Time 2”, “Reduction Time 2*Oxidation Time 2”, “Th*Th”, and Oxidation Time 2*Oxidation Time 2” gibi etkileşimler istatistiki olarak önem taşımaktadır.

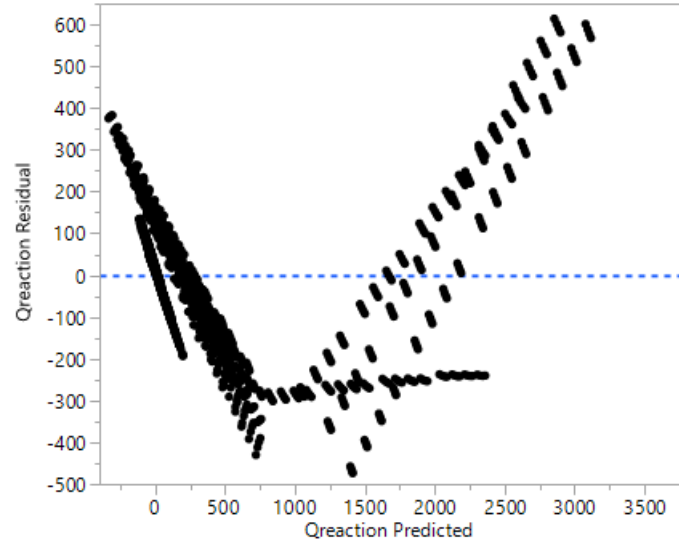
Tablo 2-11 Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti, $Q_{reaction}$

Kaynak	Nparam	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	79339809	3327.8	<.0001*
DeltaT	1	1	526237	22.1	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	1412005	59.2	<.0001*
Reduction Time 2	1	1	28886621	1211.6	<.0001*
Oxidation Time 1	1	1	91386	3.8	0.0504
Oxidation Time 2	1	1	6998774	293.6	<.0001*
Th*DeltaT	1	1	276384	12.0	0.0007*
Th*Reduction Time 1	1	1	2765512	116.0	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	863	0.0	0.8491
Th*Reduction Time 2	1	1	53057806	2225.4	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	297295	12.5	0.0004*
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	115	0.0	0.9446
Th*Oxidation Time 1	1	1	5318	0.2	0.6368
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	17616	0.7	0.3901
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	368	0.0	0.9012
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	13378	0.6	0.4539
Th*Oxidation Time 2	1	1	14697823	616.5	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	38598	1.6	0.2034
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	46549	2.0	0.1625
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	910181	38.2	<.0001*
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	11246	0.5	0.4923
Th*Th	1	1	127203529	5335.4	<.0001*
DeltaT*DeltaT	1	1	107	0.0	0.9466
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0.9	0.0	0.9952
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	388	0.0	0.8985
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	944	0.0	0.8423

Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	607582	25.5	<.0001*



Şekil 2-54. Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği, Q_{reaction}



Şekil 2-55. Endotermik reaksiyon için gereken ısı miktarı için artık değer grafiği

2.5.6.6 Suyu Isıtmaya Harcanan Enerji

Suyun ısıtılması için harcanan enerjiyi değerlendirirken oksidasyon sıcaklığı belirleyici tek parametre olarak bulunduğundan bu performans ölçütü için ekstra analiz yapılmamıştır. Bununla birlikte, her senaryo için reaksiyona girmemiş suyu ısıtmak için harcanan ek enerji hesaplanmıştır. Su stokiyometrik oranda sisteme sağlandığında, suyun ısıtılması için

harcanan enerjinin yaklaşık % 90-99'unun kaybedildiği çıkan buharla söylenebilir. Tablo 2-12, rasgele seçilmiş senaryolarda sistemden çıkan buhar nedeniyle enerji kaybı yüzdesi miktarını göstermektedir. Tablo 2-12 rastgele seçilmiş senaryolar için sistemi terkeden buhar yüzünden oluşan enerji kayıp miktarlarını göstermektedir.

Tablo 2-12. Rastgele seçilmiş senaryolar için sistemi terkeden buhar yüzünden oluşan enerji kayıp miktarları(yüzde)

Q_{water} (J)	$Q_{\text{losswater}}$ (J)	Kayıp Yüzde (%)
6973	6821	97.8
6973	6755	96.9
6973	6724	96.4
6973	6710	96.2
6973	6747	96.8
6973	6643	95.3
6973	6594	94.6
6973	6572	94.2
6973	6746	96.7
6973	6643	95.3

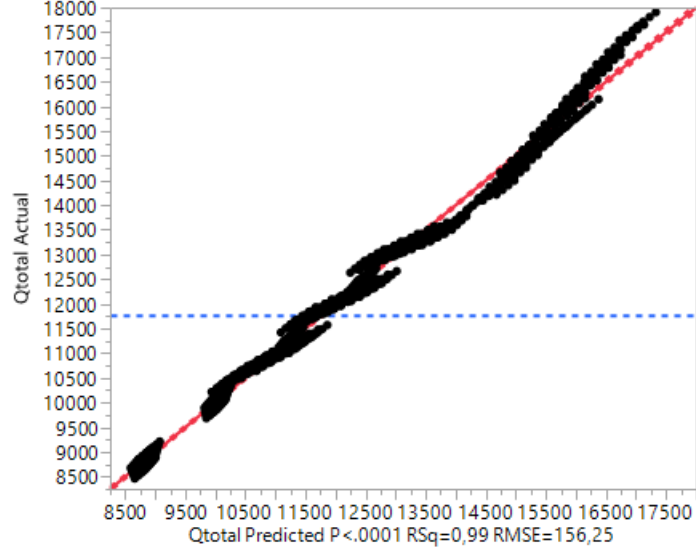
2.5.6.7 Sisteme Sağlanan Toplam Enerji

Sisteme sağlanan toplam enerji açısından bütün faktörler Tablo 2-13'da gösterildiği gibi istatistiksel olarak önemlidir.

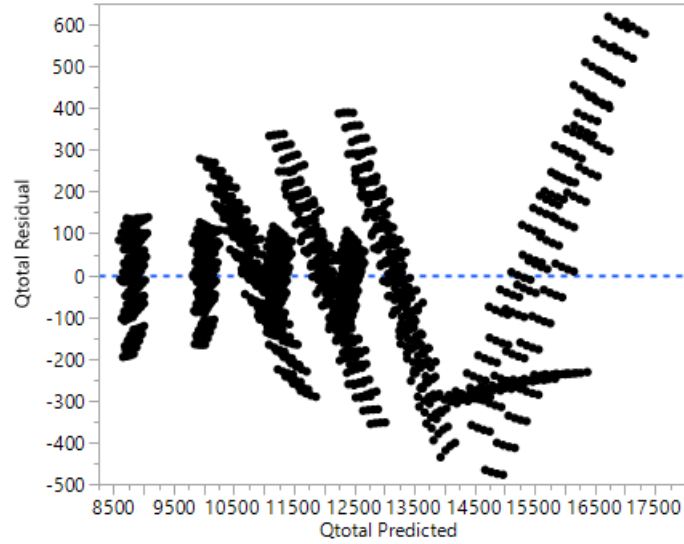
Tablo 2-13 Sisteme sağlanan toplam enerji için *ana etkilerin ve etkileşimlerin özeti*

Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Th	1	1	494589888	20259.0	<.0001*
DeltaT	1	1	1548924409	63445.9	<.0001*
Reduction Time 1	1	1	20466960.1	838.4	<.0001*
Reduction Time 2	1	1	92500399.2	3788.9	<.0001*
Oxidation Time 1	1	1	13235517.4	542.1	<.0001*
Oxidation Time 2	1	1	27039134.2	1107.6	<.0001*
Th*DeltaT	1	1	572406.7	23.5	<.0001*
Th*Reduction Time 1	1	1	5755524.2	235.8	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 1	1	1	40689.1	1.7	0.1969
Th*Reduction Time 2	1	1	67342862.4	2758.5	<.0001*
DeltaT*Reduction Time 2	1	1	308403.8	12.6	0.0004*
Reduction Time 1*Reduction Time 2	1	1	115.088115	0.0	0.9453
Th*Oxidation Time 1	1	1	654491.5	26.8	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 1	1	1	9675.9	0.4	0.5291
Reduction Time 1*Oxidation Time 1	1	1	367.6	0.0	0.9024
Reduction Time 2*Oxidation Time 1	1	1	13377.8	0.5	0.4592
Th*Oxidation Time 2	1	1	19406874.6	794.9	<.0001*
DeltaT*Oxidation Time 2	1	1	47046.7	1.9	0.1652
Reduction Time 1*Oxidation Time 2	1	1	46549.1	1.9	0.1675
Reduction Time 2*Oxidation Time 2	1	1	910180.5	37.3	<.0001*
Oxidation Time 1*Oxidation Time 2	1	1	11246.5	0.5	0.4974
Th*Th	1	1	137849259	5646.4	<.0001*
DeltaT*DeltaT	1	1	6899.4	0.3	0.5951

Kaynak	Nparm	DF	Kareler toplamı	F-oranı	Prob > F
Reduction Time 1*Reduction Time 1	1	1	0.9	0.0	0.9952
Reduction Time 2*Reduction Time 2	1	1	388.0	0.0	0.8997
Oxidation Time 1*Oxidation Time 1	1	1	944.4	0.0	0.8441
Oxidation Time 2*Oxidation Time 2	1	1	607581.7	24.9	<.0001*

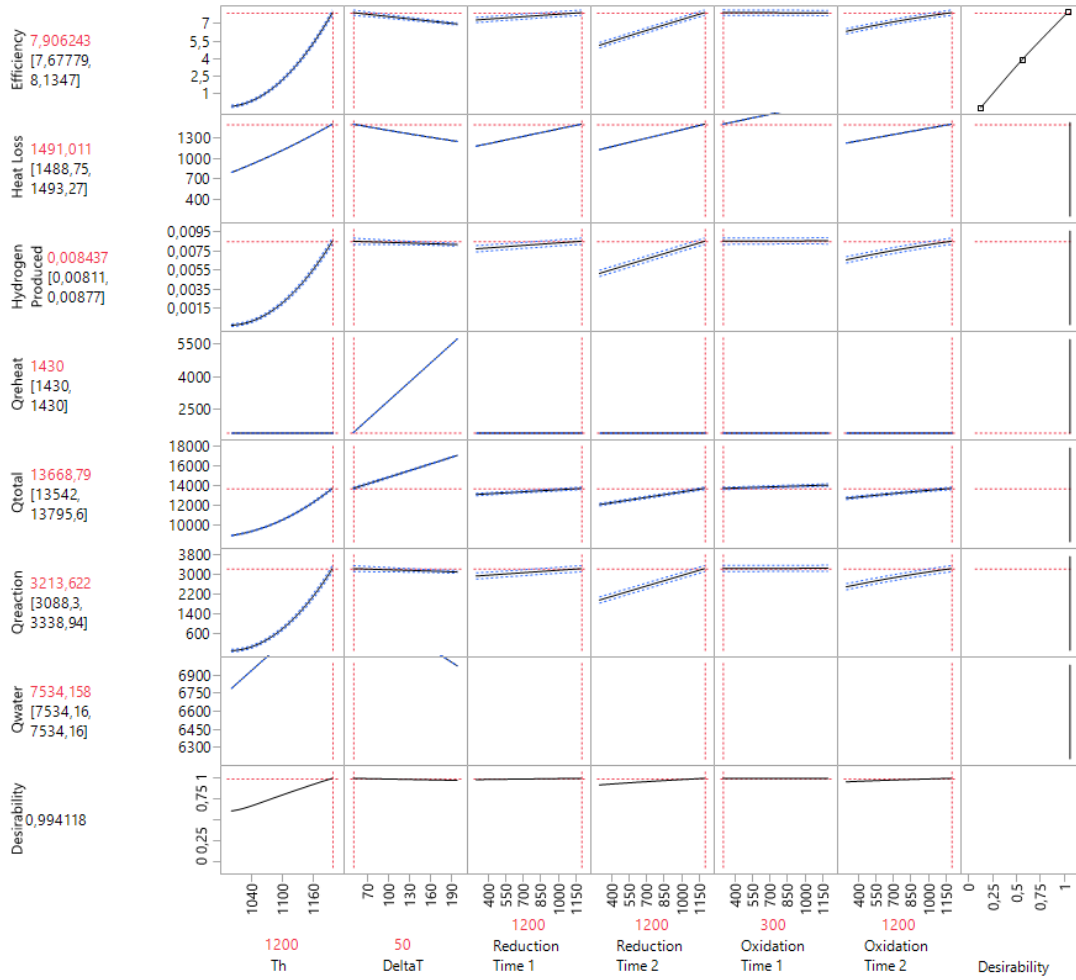


Şekil 2-56. Sisteme sağlanan toplam enerji için *gerçek vs. tahmin edilen(model) grafiği*



Şekil 2-57. Sisteme sağlanan toplam enerji için *artık değer grafiği*

2.5.6.8 Optimize Edilmiş Değerler



Şekil 2-58. Farklı performans ölçütlerinin optimum değerleri

Şekil 2-58'ye göre optimum değer aralığı her bir faktör için aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

- Yüksek enerji verimliliği için yüksek indirgenme sıcaklıkları tercih edilmelidir.
- Toplam enerji verimliliğini ençoklamak için, sıcaklık farkı olabildiğince az olmalıdır.
- Reduction Time 1 (İndirgenme Zamanı 1) ve Oxidation Time 1 (Oksidasyon Zamanı 1), Reduction Time 2 (İndirgenme Zamanı 2) ve Oxidation Time 2 (Yükseltgenme Zamanı 2)'den daha az etkiye sahiptir. Bir başka deyişle, sıcaklığın sabit tutulduğu süreler toplam verim üzerinde sıcaklığın lineer artırıldığı sürelerden daha etkili gözükmemektedir.
- Oxidation Time 1 (Oksidasyon Zamanı 1) dışında daha uzun süreler verim artışı için tercih edilmelidir. Oxidation Time 1'in toplam verimlilik üzerinde istatistiksel olarak bir etkisi görülmemiştir. O yüzden ısı kaybını azaltmak amacıyla bu faktörün minimum düzeyde tutulması tercih edilmelidir.

3 İP 3 – Prototip Reaktör İle Kavram Doğrulama

3.1 Güneş Takip İstasyonu

Prototip reaktör haznelerinin tasarımı için gerekli güneş takip ve odaklama altyapısı kurulmuş ve karakterize edilerek devreye alınmıştır. Bu bölüm altında söz güneş takip istasyonu içinde yer alan düzenekler ve özellikleri özetlenecektir.

3.1.1 Güneş Takip Sistemleri Tabanı

Güneş takip altyapısının merkezinde herbiri 250kg taşıma kapasiteli platformu çift eksenle hareket ettirerek güneş takibi sağlayan mekanizma bulunmaktadır. Bu mekanizmalar ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde faaliyet gösteren Hidrojen Araştırma Laboratuvarı bahçesinde kurulan beton temel üzerine oturtulmuştur.



Şekil 3-1. Güneş Takip Mekanizmaları

Toplamda 7m³ hacminde C25 dayanımında beton kullanılarak hazırlanan bu temel aynı zamanda S420 standardında 12mm'lik demir donatı çubukları ile desteklenmiştir. M30 ankaraj cıvataları kullanılarak beton temele sabitlenen bu mekanizmalar 70km/s rüzgar şiddetlerine dayanacak şekilde tasarlanmıştır.

Bu güneş takip mekanizmaları ile elektrik/veri iletişimini sağlamak ve gaz, buhar gibi gerekli reaksiyon hammadde ve ürünlerini taşımak üzere kullanılacak altyapı Şekil 3-1'in ortasında gözüken 120x40cm kesitinde ve 150cm yüksekliğindeki trafo kutusu içine yerleştirilmiştir. Bu kutunun kenarlarından çıkan 125mm çapındaki PVC borular ise veri kablolarının çevresel koşullardan etkilenmeden, düzenli ve kalıcı bir şekilde konumlandırılabilmesi için kullanılmaktadır. Bu kanalların detayları Şekil 3-2'de gösterilmektedir. Boruların trafo

kutusuna birleşme yerleri çevresel faktörlerin kutu ve borular içerisine girmesini engelleyecek şekilde tasarlanmış ve PVC köpük kullanılarak tamamen izole edilmiştir.



Şekil 3-2. Veri toplama kanallarının trafo kutusuna bağlantı detayları

3.1.2 Veri Toplama ve Reaksiyon Maddeleri Taşıma Altyapısı

Bir önceki bölümde bahsedilen trafo kutusunun içindeki detaylar Şekil 3-3'de gösterilmiştir. Bu trafo kutusunu içindeki hava sirkülasyonunu sağlamak ve özellikle yaz aylarında sıcaklık seviyesini içindeki ekipmana zarar vermeyecek düzeyde tutmak için iki adet 125m³/saat kapasiteli havalandırma pervanesi yerleştirilmiştir (resmin sağ tarafındaki beyaz silindirler). Kutunun sol tarafında 2 adet 4 çıkışlı priz elektrik dağıtımı için yerleştirilmiştir. Geriye kalan alana ise bir gerekli destek ekipmanlarının yerleştirilmesi için bir pano monte edilmiştir. Bu panonun sağ üst köşesinde yer alan ekipman USB çıkışlı bir analog-dijital sinyal dönüştürücüdür. National Instruments şirketinden tedarik edilen bu sinyal dönüştürücünün modeli NI USB-6343 olup üzerinde toplam 32 analog sinyal girişi (0-10V), 4 analog sinyal çıkışı (0-10V) ve 48 adet dijital sinyal çıkışı (0 yada 5V) barındırmaktadır. Herbiri BNC bağlantılı olan kanalların sinyal dönüştürme hızı 500 kHz seviyesindedir.

Bu trafo kutusu önce beton altından geçen daha sonra da toprak üzerinden ilerleyen 2 adet 125mm çapında PVC boru ile Şekil 3-4'de gösterilen kontrol odasına bağlanmıştır. Bu boruların bir tanesi reaksiyon süreçleri için gerekli gazların, bir tanesi de elektrik sinyallerinin taşınması için kullanılmaktadır. Gene bu kanalların trafo ve kulüb ile bağlantıları dış etkenlerden etkilenmeyecek şekilde izole edilmiş ve böylelikle sistemin 365 gün, iklim koşullarından bağımsız olarak kullanılması sağlanmıştır.



Şekil 3-3. Trafo kutusu içerik detayları



Şekil 3-4. Güneş toplama sistemleri kontrol odası

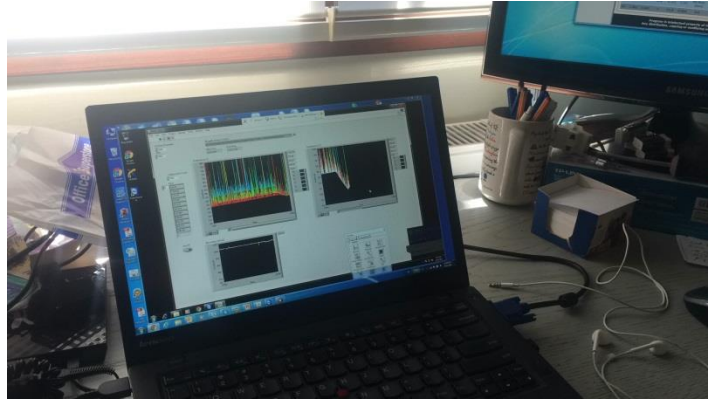
3.1.3 Kontrol Odası

Kontrol odası 4mx1.2m tabanına oturan bir prefabrik kulübeye gerekli elektrik ve internet altyapısını sağlanması ile kurulmuştur. Elektrik ve internet altyapısı kurulumu 30m uzaklıktaki laboratuvar binasından toprak altı hat çekilerek sağlanmıştır. Ayrıca kulübenin sağlam bir

temel üzerine oturabilmesi için 4mx2m boyutlarında ve 30cm yüksekliğinde bir beton kaide inşa edilmiştir.

Kontrol odasının içinde süreç gazlarını barındıracak gaz silindiri alanı, analiz için gerekli altyapısı taşıyabilecek masa ve veri alışverişini sağlayacak bir bilgisayar yerleştirilmiştir. Bilgisayar trafo kutusu içindeki NI-USB 6343 cihazına 10m uzunluğunda bir USB kablosu ile direk bağlanmış ve böylece kontrol sinyallerinin kontrol noktasına kadar bozulmadan, dijital olarak aktarılması sağlanmıştır.

Aynı bilgisayar üzerinde kurulu National Instruments LabView programı ile güneş takip sistemlerinin ve prototip testlerinin kontrol ve takibi yapılmaktadır. Buna ek olarak uzaktan erişim özellikleri sayesinde deneyler devam ederken internet erişimi olan herhangi bir yerden deney takip edilebilmekte ve komutlar verilebilmektedir. Şekil 3-5’de bir haftasonu tamamen uzaktan erişim ile gerçekleştirilen bir deneyin uzaktaki bilgisayar ekranı üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3-5. Kontrol odası bilgisayarına uzaktan erişim

3.1.4 Güneş Takip Sistemleri

Şekil 3-1’de görüldüğü gibi güneş takip istasyonunda iki adet çift eksenli güneş takip sistemi bulunmaktadır. Bunlardan sol tarafta olanı Sat Control (<http://www.solar-motors.com/gb/>) adlı bir Slovenya şirketinden tedarik edilen ST44M2V4P (<http://www.solar-motors.com/gb/solar-trackers/dual-axis-sun-trackers-g78.shtml>) model numaralı, güneş pozisyonu algoritmali takip yapan sistemdir. Bu sistem üzerindeki iki adet lineer motordan bir tanesi doğu-batı, diğeri ise kuzey-güney hareketini sağlamaktadır. Kurulumun yapıldığı noktanın enlem ve boylam bilgisinin tanımlanması ile zaman ve tarihe bağlı güneş koordinatları hesaplanıp motorların pozisyonları hesaplanmakta ve güneşi takip eden platform her zaman güneş ışınlarına dik konumda tutulmaktadır. Ayrıca ethernet aracılığı ile takip sistemine erişim sağlanabilmekte ve uzaktan komutlar verilip takip yapılabilmektedir.

Sağ tarafta bulunan, mavi renkli takip sistemi ise Paylaşım Enerji (http://www.paylasimenerji.com/urun_detay.asp?id=145) adlı ve Gaziantep şehrinde kurulu

bir şirketten tedarik edilmiştir. 8 panelli, çift eksen takip sistemi adı ile geçen ürünün özelliklerine (http://www.paylasimenerji.com/urun_detay.asp?id=142) linkinden ulaşılabilir. Bu sistemin güneş takip algoritması öncekinin aksine koordinat hesabı bazlı değil, sensör bazlıdır. Takip platformu üzerine yerleştirilmiş bir sensördeki dört ayrı ışımaya sensörüne sağlanan ışımaların da aynı seviyede olacağı şekilde platformun hareket ettirilmesi ile gene bu platforma gelen ışımaların her zaman panele dik olmasını sağlayacak şekilde kontrol edilmektedir. Kuzey-güney hareketleri lineer bir motor ile, doğu-batı hareketleri ise dairesel bir motor ile sağlanmakta olup, daha geniş hareket alanı sayesinde diğer takip sistemine oranla günlük güneş ışımalarının neredeyse tamamını takip edebilmektedir. Fakat bu tip sensör bazlı takip mekanizmaları daha çok güneş paneli gibi güneşin tam pozisyonunun çok kritik olmadığı durumlar için daha uygundur. Bu projede tercih edilmesinin en büyük sebebi yerli bir tedarikçiden sağlanabiliyor olmasıdır. Motorların kontrolü bağımsız bir kontrol kutusu aracılığı ile gerçekleştirilmek ile beraber RS-232 seri portu aracılığı ile kontrol odasındaki bilgisayar tarafından da manuel komutlar gönderilebilmektedir.

3.1.5 Odaklayıcı, Parabolik Aynalar

Bu sistem üzerine yerleştirilecek aynalar gene yerli imkanlar kullanılarak tedarik edilmiştir. Ankara'da yeralan Öztürk Ayna isimli şirket (<http://www.ozturkotoayna.com/index.php>) stoklarından 70cm çaplı iç bükey aynaları sağlayabilmektedir. Bu 70cm çaplı aynalardan iki tanesinin monte edilmiş ve güneş takibi yapan hali Şekil 3-6'de gösterilmiştir. Buradaki aynalar takip sistemi gövdesi üzerine 20x20mm boyutlarında kare, paslanmaz çelik profillerden üretilen bir çerçeve ile monte edilmiştir. Bu kurulumun detayları ve performans analizi bir sonraki bölümde detaylandırılacaktır.



Şekil 3-6. İki ayna monte edilmiş çift eksen takip sistemi

3.2 Odaklayıcı Doğrulama Deneyleri

3.2.1 Odaklayıcı Doğrulama Deney Düzeneği

Özellikleri detaylandırılan güneş takii sisteminde ilk etapta yapılan testler ile odaklayıcı parabolik çukur aynaların uzun dönem odaklama performansları karakterize edilmiştir. Bu çalışmalar için kullanılan deneysel düzenek Şekil 3-6 ila Şekil 3-10 içinde gösterilmiştir.

Bu resimlerin ilki olan Şekil 3-6'da odaklama teyid testleri için kullanılan iki adet 70cm çapındaki iç bükey ayna ve bu aynaların odak noktalarına yerleştirilmiş toplayıcılar gösterilmiştir. Odak noktası için gerekli hassas ayarın yapılabilmesi için bu toplayıcılar her üç ekseninde de hareket ettirilip sabitlenecek şekilde monte edilmişlerdir. Her odaklayıcı üzerinde 4 adet k-tipi ısılçift bulunmaktadır ve bu ısıl çiftler sıcaklık takibi yapmak amacıyla veri toplayıcı bilgisayar altyapısına bağlanmıştır. Ayrıca resmin sağ alt köşesinde yeşil olarak görünen bir piranometre aracılığı ile güneş ışımaya seviyesi takip edilmekte ve deney sonuçlarının yorumlanması sırasında bu piranometreden gelen ölçümler sayesinde odaklayıcı-toplayıcı sistemin toplam verimi hesaplanabilmektedir.

Şekil 3-8'de ise aynı düzeneğin odaklama ve toplama deneyi sırasında arkadan çekilen görüntüsü yer almaktadır. Burada takip sisteminin iki ekseninde hareket etmesini sağlayan motorlar, toplayıcılar üzerine odaklanmış güneş ışığı ve her iki toplayıcı üzerine yerleştirilmiş 4 adet ısıl-çift'in kabloları görülebilmektedir.



Şekil 3-7. Odaklayıcı doğrulama deneyleri için kullanılan düzenek



Şekil 3-8. Odaklama ve takip sırasında düzeneğin arkadan görüntüsü

Enerji toplama işlemi için iki farklı geometride toplayıcı kullanılmıştır. Bunlardan ilki (Şekil 3-8 üzerinde sol tarafta yer alan toplayıcı) 3cm çapında ve 1cm derinliğinde, 316 sınıfı bir paslanmaz çelik disklerdir. Bu disk 12cm çapında ve 3cm derinliğinde bir dış kabın içine sabitlenmiş ve dış kap ile arada kalan boşluk izolasyon malzemesi kullanılarak doldurulmuştur. Ayrıca toplayıcı disk içine açılan 4 adet 3mm çapında ve 8mm derinliğinde delik içine yerleştirilen k-tipi ısı çiftleri sayesinde sıcaklık takibi yapılmaktadır. Bu geometri modellemesi basit olduğu için odaklayıcı üzerine düşen toplam ısı akısının tayini için tasarlanmıştır.

İkinci odaklayıcının (Şekil 3-8 üzerinde sağ tarafta görünen) detayları Şekil 3-9'de gösterilmiştir. Bu odaklayıcı herbiri 10cm uzunluğunda, 10x10mm kesit alanına ve 1mm et kalınlığına sahip 316 sınıfı paslanmaz çelik toplam 25 adet kare profillerden imal edilmiştir. Bu kare profiller 5x5'lik bir yapıda dizilerek 12cm uzunluğa ve 7x7cm'lik bir kesit alanına sahip dış çerper içine sabitlenmiştir. Gene diğer odaklayıcıda olduğu gibi dış çerper ve toplayıcı arasında kalan alan izolasyon malzemesi ile doldurulmuştur. Bu geometri nihayi prototip içinde kullanılacak monolit yapılara benzerliği için tasarlanmış ve ısı akısının monolit kanalları boyunca nasıl bir ısınma etkisi göstereceğini anlamak için uygulamaya alınmıştır. Bu monolit yapısı içine yerleştirilen ısı çiftler en ortadaki kanalın dış çerperi için gömülecek şekillerde konumlandırılmışlardır. Bu ısı çiftlerin toplayıcının odak yüzeyine olan mesafeleri 100mm, 200mm, 300mm ve 450mm olarak ayarlanmıştır ve böylece kanal derinliği boyunca sıcaklık takibi yapılması sağlanmıştır.



Şekil 3-9. Odaklamada kullanılan paslanmaz çelik monolit yapının yakın görüntüsü

Son olarak Şekil 3-10 üzerinde takip yapan platformun güneşe dik olarak hareket ettiğini teyid etmek amacı ile kullanılan düzenek gösterilmiştir. Temelde bir güneş saati prensibi ile çalışan bu ölçüm cihazı 15cm odak uzaklığı olan bir merceğin 50mm çapında, 12cm uzunluğunda bir PVC borunun bir ucuna sabitlenmesi ile oluşturulmuştur. PVC borunun diğer ucuna ortasında delik olan bir akrilik plaka yerleştirilmiştir. Tüm bu yapı güneş takip platformunun gövdesine dik olacak bir şekilde sabitlenmiştir. Bu konumda, güneş ışınlarının dik gelmesi durumunda mercekten odaklanan güneş ışığı akrilik plakanın tam ortasındaki deliğe denk gelmekte ve bu durum da görsel olarak güneş takip işleminin doğru olarak yapıldığını göstermektedir. Takibin doğru yapıldığının teyid edilmesinin ardından toplayıcıların odaklayıcı aynaya göre konumlarının ince ayarı yapılmakta ve böylece

odaklama ve toplama işleminin güneş açısından bağımsız olarak sürekli ve en yüksek verim ile yapılabilmesinin yolu açılmaktadır.



Şekil 3-10. Odaklamanın doğru olduğunu teyid eden ölçüm düzeneği

3.2.2 Odaklayıcı Doğrulama Deney Koşulları

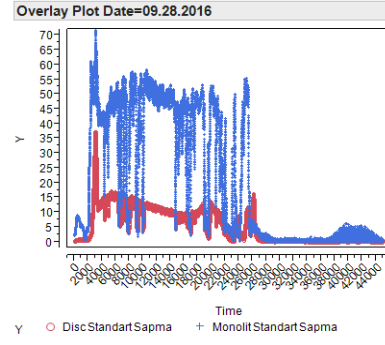
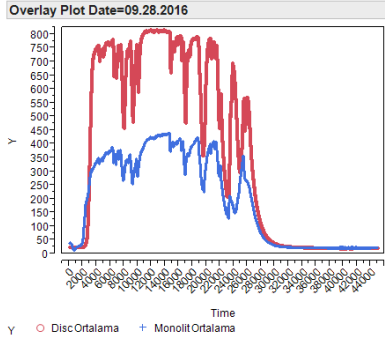
Odaklayıcı düzeneğin odaklama performans takibi ve karakterizasyonu 9 Ağustos – 15 Kasım 2016 tarihleri arasında yapılan deneyler sonucunda tamamlanmıştır. Bu 3 aylık süreç içinde sistem sürekli takip ve ölçüm yapmak üzere çalışır halde tutulmuş ve bir kaç bilgisayar hatasına bağlı açılıp-kapanma zorunluluğu haricinde zamanın %95'inde takip ve odaklama fonksiyonunu yerine getirmiştir.

Bu takip deneyleri sırasında değişen günlük ışıma değerleri ve süreleri, bulutlu ve yağışlı zaman dilimleri, farklı ortam sıcaklıkları gibi bir çok dış faktörün elde edilen sıcaklık seviyeleri üzerine etkisi karakterize edilmiştir. Sürekli takip ve odaklama karakterizasyonu yanısıra toplayıcıların belli aralıklarla odak dışına alınması ve tekrar odak noktasına döndürülmesi çalışmaları ile de dinamik ısıma-soğuma performansı karakterizasyonu yapılmıştır. Bu performans da prototip kullanılarak yapılacak döngüsel reaktör operasyon için önem taşımaktadır.

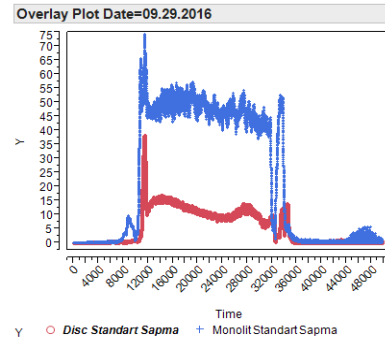
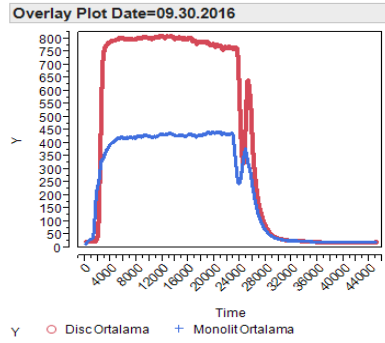
3.2.3 Odaklayıcı Doğrulama Deney Sonuçları

3.2.3.1 Sürekli Odaklama Veri Analizi

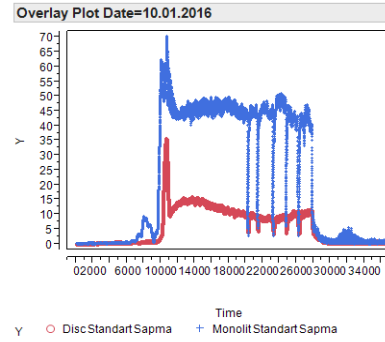
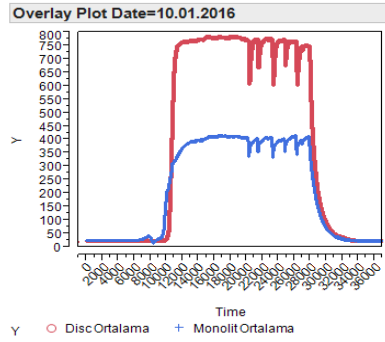
3aylık zaman boyunca toplanan verilerin gün içinde, zamana göre gösterdiği tipik değişiklikler Şekil 3-11'de özetlenmiştir. Burada toplanan enerjinin en güçlü bağlı olduğu parametrenin bulutluluk seviyesi olduğu açıkça ortaya konmaktadır. Buradan odaklama için direk güneş ışımalarının gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Disk ve monolit sonuçları kıyaslanacak olursa disk çok daha yüksek ve sabit sıcaklıklara çıkabilmekte, monolit ise daha düşük ve değişiklik gösteren sıcaklıklara ulaşmaktadır. Bunun sebebi disk üzerindeki ısılıçtillerin küçük bir kesit



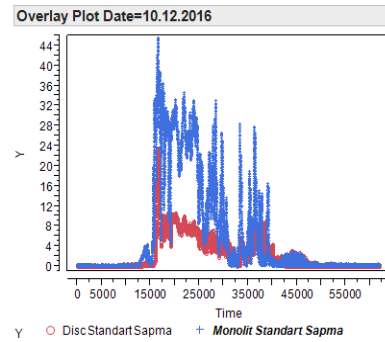
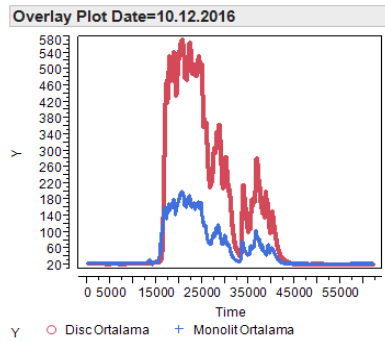
(a) Parçalı bulutlu bir gün



(b) Açık, bulutsuz bir gün



(c) Döngüsel testlerin yapıldığı bir gün

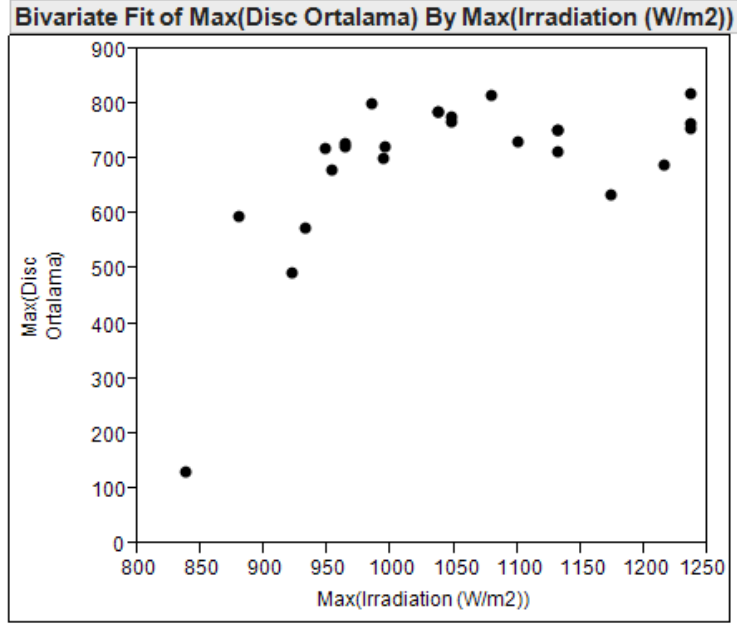


(d) Çok bulutlu bir gün

Şekil 3-11. Sürekli odaklama sırasındaki tipik sıcaklık dağılım karakteristikleri

alanı içinde, ışımanın toplandığı yüzeye eşit mesafede ve aralarında 5mm mesafe olacak şekilde yerleştirilmiş olmasıdır. Monolit içine entegre edilmiş ısılıçiftler ise kanallar içine,

10mm'lik aralıklar ile yerleştirilmiştir. Buradaki amaç disk ile toplam odaklanan ısı akısı miktarının tespiti, monolit yapı ile de odaklanan ışımının küçük kanallar içindeki dağılımını takip ve teyid etmektir.

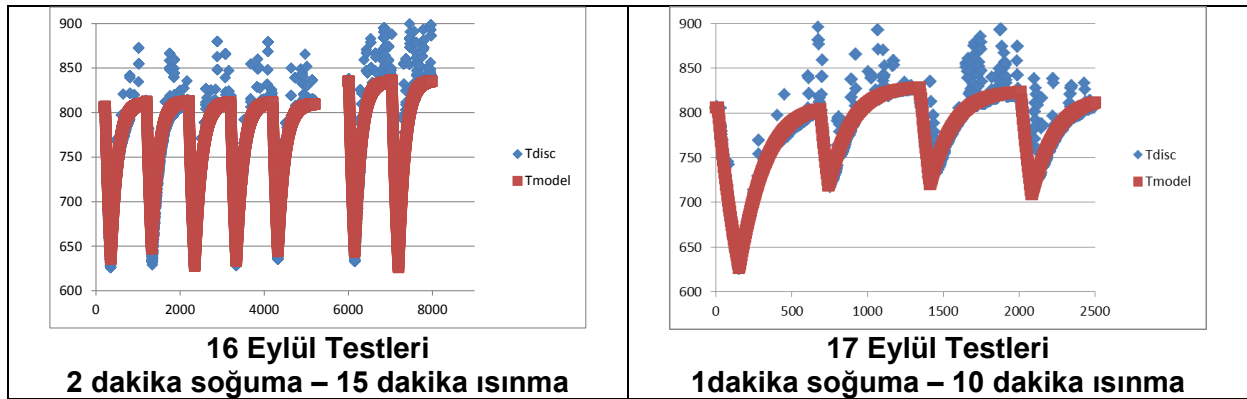


Şekil 3-12. Işıma ve ortalama disk sıcaklığı arasındaki ilişki

Şekil 3-12 içinde ise günlük bazda özetlenen ışıma ve sıcaklık seviyeleri gösterilmektedir. Disc üzerinde 700°C ve üzeri sıcaklıklara ulaşmak için güneş ışması değerin 950W/m² seviyelerinde olması gerekmektedir. Bunun altındaki rakamlarda disk sıcaklığı süratle düşmektedir.

3.2.3.2 Döngüsel Operasyon ve Modelleme

Bu deneyler 16-17 Eylül 2016 tarihlerinde, bulutsuz iki gün boyunca yapılmıştır. Bu deneyler sırasında gözlemlenen ortalama disk sıcaklık seviyeleri Şekil 3-13'de gösterilmiştir.



Şekil 3-13. Döngüsel operasyon sırasındaki sıcaklık seviyeleri

Burada mavi ile gösterilen çizgiler disk üzerinde ölçülen sıcaklık seviyelerini, kırmızı ile gösterilen çizgiler de model öngörülerini göstermektedir. Burada uygulanan model disk

içindeki sıcaklık dağılımının sabit olduğunu öngören basit bir enerji denkleği modelidir. Döngüsel operasyonun karakteristiklerini açıklayabilmek için zamana bağlı değişkenlik gösteren differansiyel terim modelin içinde tutulmuştur. Isı kayıp katsayıları ve malzeme özellikleri sabitlendikten sonra ön yüzeye gelen ısı akısı seviyesi değiştirilerek ölçülen ve öngörülen sıcaklık seviyelerinin örtüşmesi sağlanmıştır. Buradan hesaplanan ısı akısı, 70cm çapındaki parabolik aynanın kesit alanına gelen toplam güneş ışımaya miktarına bölünerek odaklayıcı-toplayıcı kombinasyonunun verim seviyesi hesaplanmıştır. Bulgular Tablo 3-1 üzerinde özetlenmiştir. %80 seviyelerinde çıkan verim seviyeleri beklentiler civarındadır. Burada iki gün arasındaki yaklaşık %5'lik fark ayna yüzeylerinin temizlik seviyesi ile ilgilidir. 17 Eylül deneylerine başlanmadan önce tozlanmış ayna yüzeyleri temizlenmiş ve böylece ayna üzerine gelen ışımaya daha büyük bir kısmının toplayıcı üzerine odaklanması sağlanmıştır.

Tablo 3-1. Odaklayıcı – toplayıcı verim seviyeleri

Test Günü	Test Adımı	Q _{in} (w/m ²)	Ortam Sıcaklığı (K)	Q _{model} (W)	Q _{ideal} (W)	Verim (%)
16-Sep-16	2min-15min-1	1048	305	315	403	78
16-Sep-16	2min-15min-2	1048	310	317	403	79
16-Sep-16	2min-15min-3	1048	304	317	403	78
16-Sep-16	2min-15min-4	1069	309	316	411	77
16-Sep-16	2min-15min-5	1069	308	314	411	76
17-Sep-16	2min-15min-1	1079	308	344	415	83
17-Sep-16	2min-15min-2	1074	300	346	413	84
17-Sep-16	Start-up-1	1069	305	357	411	87

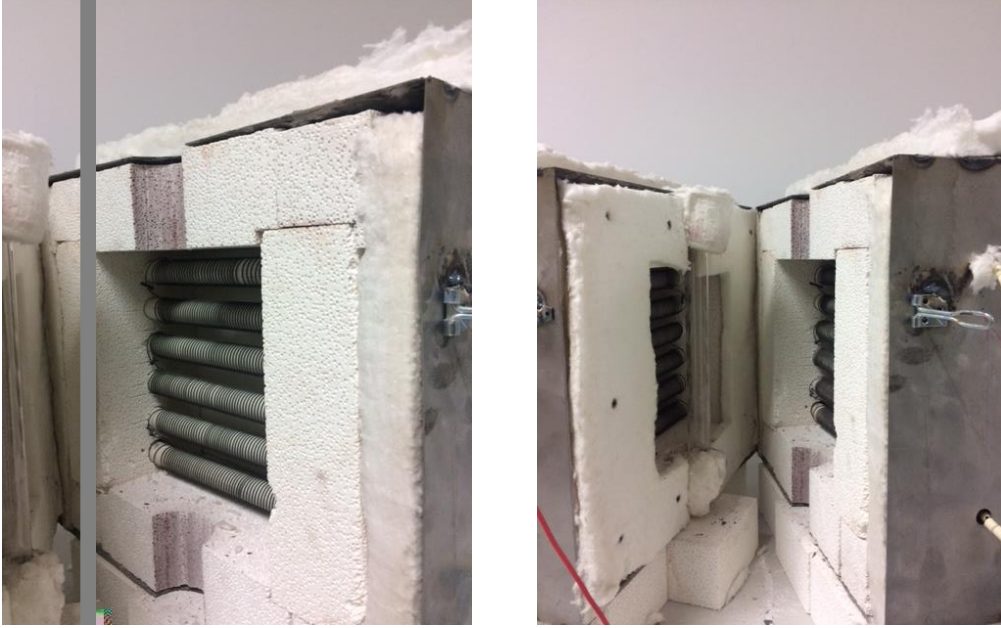
Bu veri setinin gösterdiği önemli bir özellikte varolan 70cm'lik aynaların en çok 350W seviyelerindeki bir enerjiyi odak noktasına toplayabildiğidir.

3.2.4 Fırın Simülasyon Düzenegi

Bir önceki bölümde de özetlendiği gibi, dış mekan prototip testleri için kullanılacak güneş toplama istasyonunda sağlanan ışımaya koşulları yüksek seviyelerde varyasyon gösterebilmektedir. Her ne kadar nihayi prototip bu tip koşullarda çalışacak şekilde tasarlanmak durumunda olsa bile kavram doğrulama, uzun vadede kararlılık gibi daha sabit ve kontrol edilebilir koşullar gerektiren çalışmaların yapılması için daha kontrol edilebilir düzeneklerin kullanıma açık olması gerekmektedir.

İdeal koşullar altında yüksek maliyetli güneş simülatörleri bu amaç için kullanılmaktadır. Fakat bu projenin bütçesi dahilinde bu tip simülatörlerin kurulması mümkün değildir. Bu ideal test koşullarına yakın koşulları sağlama ümit edilen düşük maliyetli ışımaya sistemleri denemeleri 2. dönem raporunda özetlenmiş ancak bu düzeneklerden istenilen performans

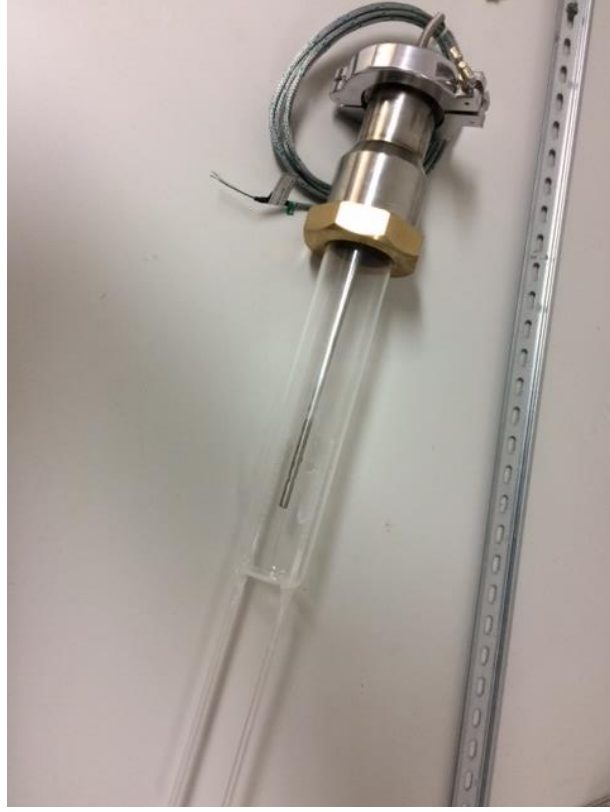
elde edilememiştir. Bu durum ışığında bu sözü edilen kontrollü ısınma ve soğuma döngülerini sağlayabilecek kapasitede fırınlar tasarlanmış, imal edilmiş ve devreye alınmıştır.



Şekil 3-14. 2kW ısıtıcı fırın görüntüleri

Fırının iç yapısı Şekil 3-14 üzerinde gösterilmiştir. 2mm kalınlıktaki bir paslanmaz çelik kutu içine yerleştirilen fırın yapısı içinde sabitlenmiş sağ ve solda 1'er kW olmak üzere toplam 2kW gücünde direnç teli ile oluşturulmuştur. İzolasyon dayanma sıcaklığı 1500C olan ateş tuğlaları ve izolasyon batteniyesi ile sağlanmıştır.

Fırın yapısı içine alt ve üst tarafta açılmış iki tane 5cm çapındaki delik Şekil 3-15'de gösterilen kuvars silindir reaktörün yerleştirilmesi içindir. Bu silindirin delikler içine yerleştirilmesinin ardından fırının iki yarısı bitleştirilerek kapatılmaktadır. Silindirik reaktörün altında yer alan iki adet boru gaz giriş ve çıkışları olarak tasarlanmıştır. Bu borular reaktörün de 10cm içine girecek şekilde boyutlandırılmış ve boruların reaktör gövdesi içinde yer alan bu 10cm'lik bölümlerinin üzeri küçük delikler açılarak gazın monolitler üzerine verilmesi ve toplanması sağlanmaktadır. Katalizör kaplı monolit yapılar tam bu iki boru arasında ortada görülen ısı çift üzerine tutunacak şekilde monte edilecektir. Monolitlerin geniş yüzeyleri filamentlere dik gelecek şekilde yerleştirilerek bu yüzeylerin süratle ısınıp soğuması sağlanacaktır.

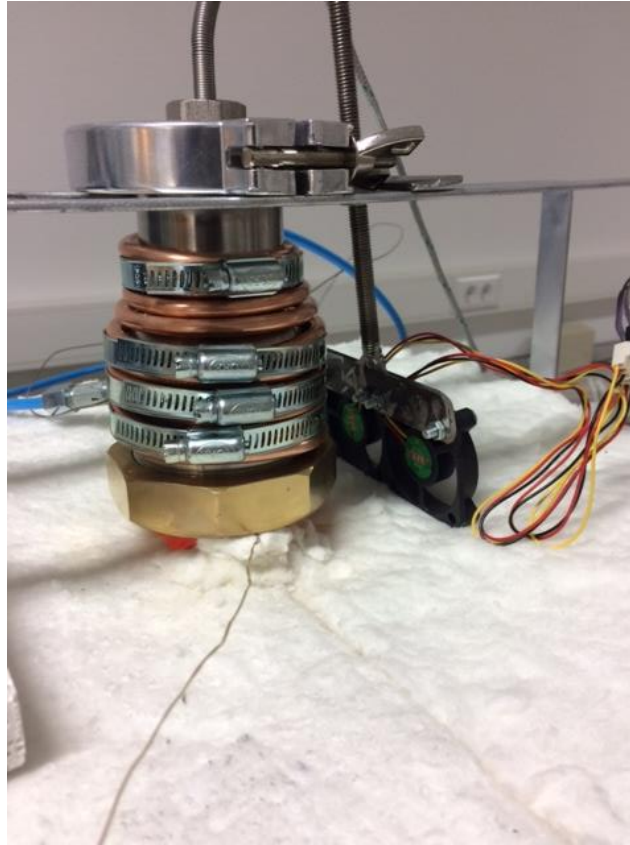


Şekil 3-15. Fırın içine yerleştirilecek kuvars reaktör haznesi



Şekil 3-16. Fırında ısıtılan haznelerin contaları soğutacak kapalı devre soğutma suyu sistemi

Yüksek sıcaklık seviyelerine çıkması istenen monolit yüzey sıcaklıkları tüm fırın ortamının ısınmasına yol açacaktır. Fakat silindirik reaktörün üst tarafında yer alan viton contaların sıcaklık dayanımı 200C civarlarındadır. Normal koşullarda bu sorunun önüne geçmek için uygulanan çözüm reaktör boyunun uzatılarak bu contaların yüksek sıcaklıktaki fırın ortamından yeteri kadar uzak bir noktaya gelmesini sağlamaktır. Fakat bu uygulamadaki reaktör boyutunun büyümesi aynı zamanda içerideki gaz akışının istendiği gibi monolit yapılar üzerinden geçmesini zorlaştıracaktır. Bu nedenle contaların bulunduğu bağlantı noktalarının bakır borular içinden geçirilen su ve soğutma fanları ile soğutulması çözümü uygulanmıştır. Bu bakır borular içinden geçecek suyun soğutulması için kapalı devre bir soğutma suyu sistemi imal edilmiştir. Bu sistem Şekil 3-16'de gösterilmiştir. Bir radyatör ve su haznesine ek olarak 3 farklı akış seviyesinde çalışabilen bir devridaim pompası, iki adet 350 m3/saat havalandırma pervanesi ve 20mm PPRC borular kullanılmıştır. Radyatör soğutma kapasitesi 4kW olarak tasarlanmıştır.

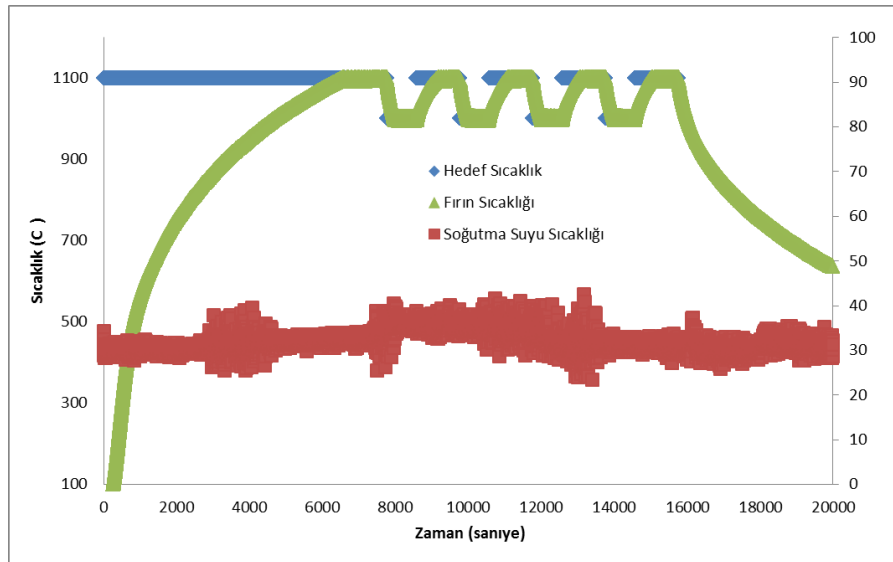


Şekil 3-17. Conta soğutma sistemi

Tüm soğutma altyapısının devrede olduğu fırının görüntüsü Şekil 3-17'de gösterilmiştir. Soğutma suyunun temas edemediği noktalar iki adet 12V beslemeli 0.15A gücünde soğutma fanı ile soğutulmaktadır.

Bu fırın ve reaktör sisteminden, birbiri ile aynı olmak üzere, iki tane imal edilmiştir. Böylece laboratuvar ortamında çoklu sistemlerin testi de yapılabilecektir. Bütün düzenek analog-dijital sinyal dönüştürücüler kullanılarak bilgisayar ortamına entegre edilmiştir. Sinyal toplama ve kontrol işlemleri gene tıpkı güneş toplama sisteminde olduğu gibi LabVIEW ortamından yapılmaktadır.

Burada tarif edilen fırın üzerinde elde edilen en son sıcaklık profilleri Şekil 3-18'deki grafikte özetlenmiştir. Fırındaki sıcaklık kontrolü açma-kapama şeklinde bir tane röle kullanılarak yapılmaktadır. Bu şartlar altında ortalama 6 saniyede bir rölenin konumu değişmekte ve istenilen hedef sıcaklığı ortalama 3-4°C civarında bir kayma ile tutturulabilmektedir. Bu deneme boyunca 1000-1100°C aralığında döngüsel bir operasyon sağlanmıştır ve bu döngü toplam 5 kere tekrar edilmiştir. En yüksek conta sıcaklıkları 180-190°C civarında ölçülmüş olup bu seviyelerin 2. Döngü sonrasında sabitlendiği gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık seviyelerinde soğuma 100°C'lik soğuma döngüsü yaklaşık 150s, ısınma döngüsü de yaklaşık 300s sürmektedir. Tüm bu operasyon sırasında soğutma suyu 28-40°C arasında oynamıştır.



Şekil 3-18. Fırın sıcaklık profil performansı

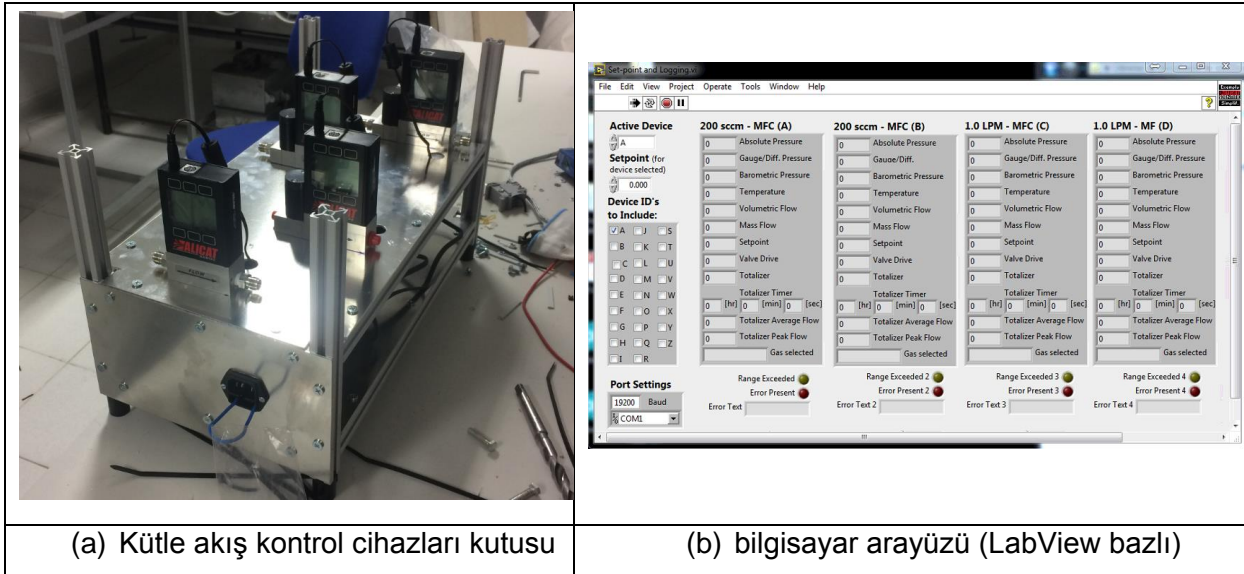
3.2.5 Fırın ve Pilot Testleri için Yardımcı Altyapı Kurulumu

Laboratuvar koşullarında elemesi yapılan katalizör malzemelerin monolit yapılar üzerine kaplanarak yapılan karakterizasyon çalışmaları iki aşamada tamamlanmıştır. Bunlardan ilki laboratuvar koşullarında, elektrikli fırınlar içerisinde gerçekleştirilmiştir. Böylece güneş ışımalarının değişkenlik göstermesi ve odaklama yapısının boyutlarından kaynaklanan sıcaklık sınırları ve odaklayıcı sistemin dış ortamda olmasından kaynaklanan komplikasyonlar ortadan kaldırılarak monolit üzerine kaplı katalizör malzemelerin verimli bir şekilde değerlendirilmesi sağlanmıştır.

3.2.5.1 Gaz Besleme Düzeneği Tasarım ve Kurulumu

Gerek laboratuvardaki elektrikli fırın testlerinde gerekse sahadaki güneş odaklama sistemi üzerindeki testler sırasında gaz akışının sağlanması ve takip edilmesi için kullanılacak kütle akış kontrol cihazları (MFC) portatif ve otomasyona uygun şekilde entegre edilmiş değildir. Merkezi bir bilgisayar tarafından kontrol, özellikle döngüsel akış profillerinin güvenilir olarak sağlanması ve takip edilmesi için gereklidir. Bu işlemleri gerçekleştirmek için Alicat firmasından iki adet 200sccm Ar, bir adet 2000sccm Ar ve bir adet de 5000sccm Ar nominal akış kapasiteleri olan 4 adet MFC tedarik edilmiştir.

Bu MFC cihazları Şekil 3-19 (a)'de gösterilen ve alüminyum sigma profil ve 2mm alüminyum profillerden imal edilen 60x20cm büyüklüğünde, 20cm yüksekliğinde bir kutu içine yerleştirilmiştir. Kutunun alt katında MFC güç kaynakları, üst katında ise MFC cihazlarının kendileri yer almaktadır.



Şekil 3-19 – Kütle akış kontrol cihazları kutusu ve arayüzü

Her MFC cihazı RS-232 seri arayüz ile bilgisayara bağlanmıştır. Bu arayüz sayesinde MFC cihazlarının okuduğu tüm veriler (akış, sıcaklık, basınç ve seçilen gaz tipi) verileri gerçek zamanda takip edilebilmekte ve kayıt altına alınmaktadır. Aynı arayüz aracılığı ile gaz akış hedef değerleri de güncellenmektedir. Bu portatif MFC bankası kolaylıkla laboratuvar ve saha düzenekleri arasında taşınabilme gereksinimi göz önünde bulundurularak tasarlanmış ve devreye alınmıştır. Bilgisayar arayüzü ise LabView ortamında yazılmıştır. Arayüzün bir ekran görüntüsü Şekil 3-19(b)'de gösterilmiştir.

3.2.5.2 Gaz Sensör Düzeneği Tasarım ve Kalibrasyonu

3.2.5.2.1 Sensör Düzeneği Detayları

Laboratuvar ortamındaki reaksiyon karakterizasyonu sırasında kullanılan kütle spektroskopisi, TCD detektörü ve gaz kromatografisi gibi yöntemlerin, analiz cihazlarının taşınması zor olduğu için, sahadaki odaklayıcı deneyleri sırasında kullanılmalrı pratik değildir. Benzer cihazların sahada kullanılabilir boyutlarda paketlenmiş, portatif versiyonları piyasada var olmakla birlikte bu cihazlar petrokimya endüstrisine yönelik olarak üretildiği için maliyetleri araştırma proje bütçe sınırlarını aşmaktadır.

Söz konusu maliyet ve taşınabilirlik kısıtlamaları ışığında oksijen, hidrojen ve metan gazlarını gerçek zamanda ayırıştırıp kompozisyon değerlerini raporlayabilmek için Tablo 3-2 listelenen sensörler tedarik edilmiştir. Bu sensörlerin fiyat ve kompozisyon bilgileri de aynı tabloda yer almaktadır.

Tablo 3-2 – Gaz Sensör Seçimleri

Sensör	Tedarikçi	Maliyet	Özellikler
TO2-1x PPM O2 Sensör ⁽¹⁾	Southland Sensing Limited, ABD (ithal edildi – TR temsilcisi yok)	USD 127	0-10000ppm O ₂
PO2-1x % O2 Sensör ⁽²⁾		USD 127	0-100% O ₂
Sensepoint XCD ⁽³⁾	Honeywell Analytics, ABD (Türkiye temsilcisi Set Teknik A.Ş., İstanbul)	USD 980	4000-40000ppm toplam yanıcı gaz, 4-20mA analog sinyal, LCD ekran
MQ-4 ⁽⁴⁾	Zhengzhou Winsen Electronics Technology Co. Ltd., Çin (Türkiye temsilcisi Robit Shop, Ankara)	USD 6	300-10000ppm CH ₄
MQ-6 ⁽⁵⁾		USD 6	300-10000ppm C ₂ H ₆
MQ-8 ⁽⁶⁾		USD 6	100-1000ppm H ₂
Toplam Sensör Maliyeti – USD 1252			

(1) http://www.sso2.com/media/pdf/O2_Sensor_Specs/TO2-1x.pdf

(2) http://www.sso2.com/media/pdf/O2_Sensor_Specs/PO2-1x.pdf

(3) <http://www.honeywellanalytics.com/en/products/Sensepoint-XCD>

(4) <http://www.winsen-sensor.com/products/semiconductor-gas-sensor/mq-4.html>

(5) <http://www.winsen-sensor.com/products/semiconductor-gas-sensor/mq-6.html>

(6) <http://www.winsen-sensor.com/products/semiconductor-gas-sensor/mq-8.html>

Sensörlerin yanında bu sensörlerden gelen sinyalleri bilgisayar ortamına taşıyacak standart kontrol sinyallerine dönüştürülmesi, gazın doğru sensöre yönlendirilmesi ve tüm bu altyapının taşınabilir bir paket haline getirilmesi için gerekli destek elemanları ise Tablo 3-3 içinde listelenmiştir. MQ-X serisi için gerekli elektrik-elektronik altyapısı laboratuvarımızda tasarlanmış ve imal edilmiştir. Gene bu sensörlerin monte edileceği akış haznesi bölüm atölyesinde polimid blok içine delik açılarak imal edilmiştir. Açılan 3 tane 18mm çapındaki oyuklar içine sensörler yerleştirilmiştir. Bu oyuklara dik olarak, boylu boyunca açılan 5mm çapındaki bir delik ise hem bu oyuklar arasındaki gaz akışını sağlamakta, hem de gaz giriş ve çıkışına müsaade etmektedir. Oyukların derinlikleri sensör kafalarından 2mm daha fazla

olarak ayarlanmış olup bu sayede ölü hacimler en aza indirilerek sensörlerin tepki süresi iyileştirilmiştir.

Tablo 3-3 – Gaz Sensör Destek Birimleri

Malzeme	Tedarikçi	Maliyet	Özellikler
EMD-485 O ₂ sensörleri için transmitter kiti ⁽¹⁾	Southland Sensing Limited, ABD (ithal edildi – TR temsilcisi yok)	USD 1190	0-1V yada 4-20mA analog sinyal, LCD ekran
Arduino UNO Kart	Arduino Foundation (TR temsilcisi RobitShop, Ankara)	USD 35	Analog sinyallerin USB arayüzüne çevrilmesi
MQ-X serisi için kutu	Bölüm atölyesinde imal edildi	USD 5	Polimer blok içine delinmiş akış kanalları
MQ-X serisi için direnç	OSTİM-İvedik (Ankara) bölgesindeki çeşitli tedarikçiler	USD 2	MQ-X serisi sensörlerin 0-5V analog sinyal çıktısının sağlanması
Solenit Vana		USD 50	4 adet – gazın analizi yapılacak sensöre otomatik yönlendirilmesi
24VDC Güç Kaynağı		USD 25	O ₂ , Honeywell sensörleri ve solenoid vanalar için güç kaynağı
5VDC Güç Kaynağı		USD 15	MQ-X serisi için güç kaynağı
Alüminyum sigma profil		USD 50	Sensör ve Destek birimlerinin portatif halde entegrasyonu
Alüminyum plaka		USD 40	
Toplam Destek Birimleri Maliyeti – USD 1402			

1 - <http://www.sso2.com/media/pdf/EMD-485.pdf>

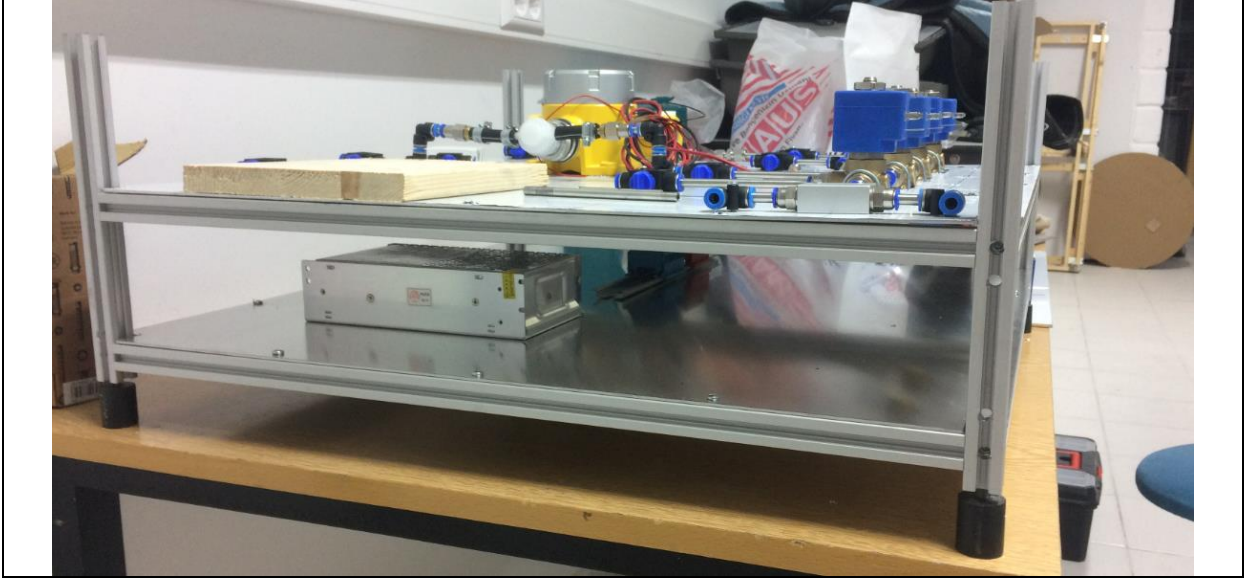
2 - <http://www.arduino.org/products/boards/arduino-uno>

Yukarıda listelenen malzemenin tedariki sonrası (bireysel sensor görselleri Şekil 3-20'de yer almaktadır), alüminyum sigma profil ve 2mm kalınlıkta alüminyum plaka kullanılarak iki katlı bir sensor kutusu imal edilmiştir. Bu kutunun imal aşamaları Şekil 3-21'de resmedilmiştir. Sisteme gaz beslemesi iki farklı hattan yapılabilmektedir. Bu hatların biri analizi yapılacak gaz, diğeri ise sistemin kullanım dışı olduğu durumlarda sensörlerin korunması amacı ile sağlanacak Ar gazı içindir. 4 adet otomatik solenit vana bilgisayar tarafından kontrol edilerek gazın analiz yapılacak sensöre gönderilmesi sağlanmaktadır. Her sensör ayrıca iki adet vana ile izole edilebilmekte ve kullanım dışı durumlarda sensör haznesinin Ar gazı ile dolu olması sağlanmaktadır. Ayrıca gene manuel besleme noktaları kullanılarak bir sensörden çıkan gazın ikinci bir sensöre beslenmesi sağlanabilmektedir. Böylece, örneğin, ppm seviyelerinden başlayan ve yüzde seviyelerine çıkan bir O₂ sinyali beklendiği durumlarda iki sensör de eş zamanlı kullanılarak O₂ takibi yapılması mümkün olmaktadır.

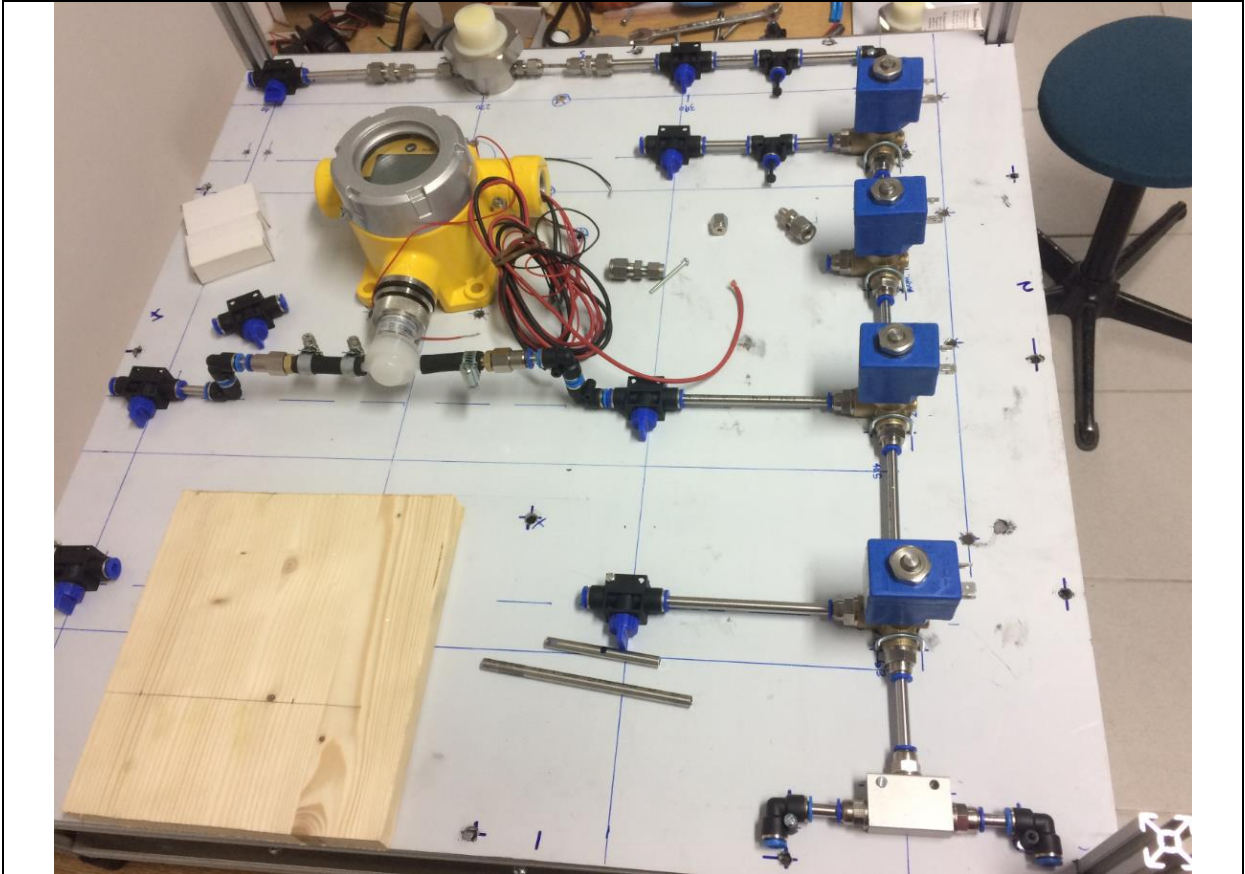
Düzeneğin son hali ise Şekil 3-22'de gösterilmiştir. Arduino ve EMD-485 arakartları alt kattaki gri kutu içine yerleştirilmiş olup bu kutudan çıkan mavi USB kablosu ile herhangi bir bilgisayara bağlantı sağlanabilmektedir.

	
<p>O2 sensör ve haznesi (ppm ve % için aynı)</p>	<p>EMD-485 O2 sensör arakartı</p>
	
<p>Honeywell Sensepoint XCD Sensör</p>	<p>XCD Sensör Kalibrasyon Haznesi</p>
	
<p>MQ-X Serisi Sensörler</p>	<p>MQ-X Serisi Sensör Kartı</p>

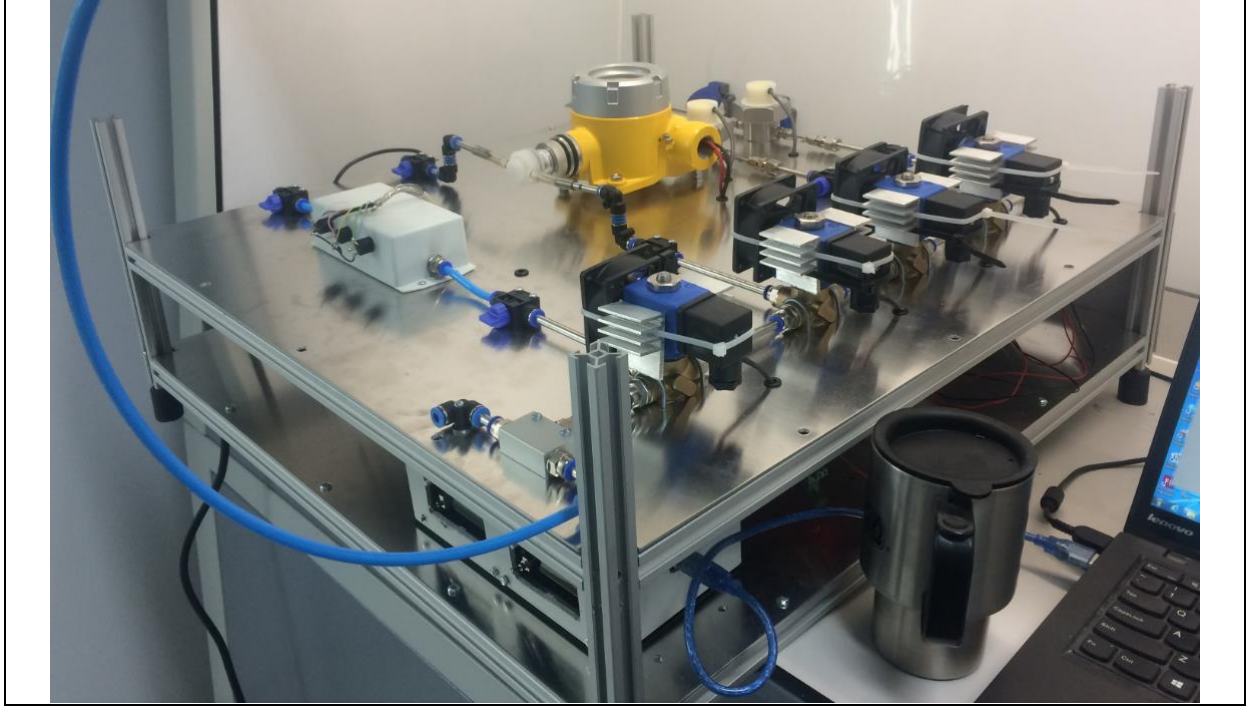
Şekil 3-20 – Sensör görselleri



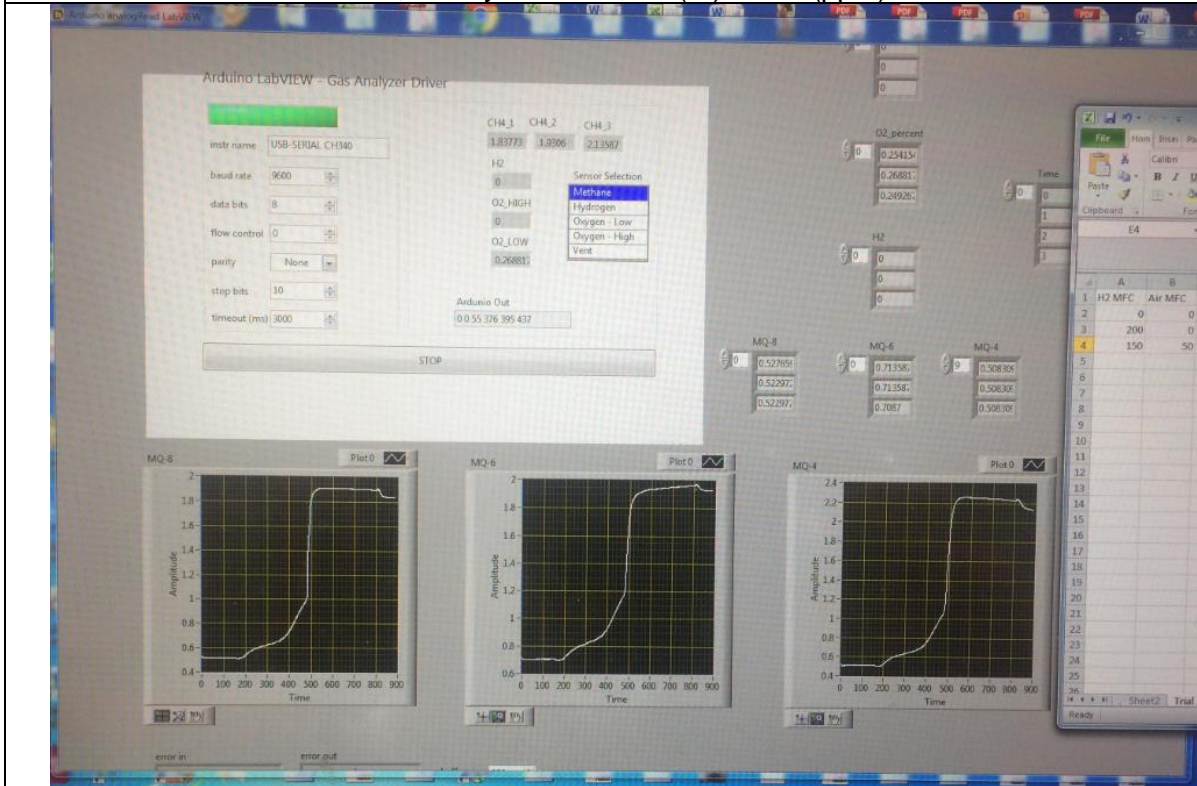
İki katlı sensor kutusu
üst kat sensörler ve hava akış düzeneği, alt kat güç kaynakları ve elektronik altyapı



Sensörlerin Aliminyum plaka üzerine yerleştirilmesi ve akış hatları.
Sağ taraftaki mavi solenoid vanalar ile gazın istenen sensöre yönlendirilmesi sağlanmaktadır.
Şekil 3-21 – Sensörlerin kutuya entegrasyonu sırasındaki aşamalar



Entegrasyonu tamamlanmış sensor düzeneği – sağdan sola:
MQ-X kutusu, Honeywell XCD, O₂ (%) ve O₂ (ppm) sensörleri



Tamamlanmış LabVIEW arayüzü

Şekil 3-22 – Sensörlerin entegre edilmiş ve PC arayüzü hazırlanmış hali

3.2.5.2.2 Sensör Validasyon ve Kalibrasyon Çalışmaları

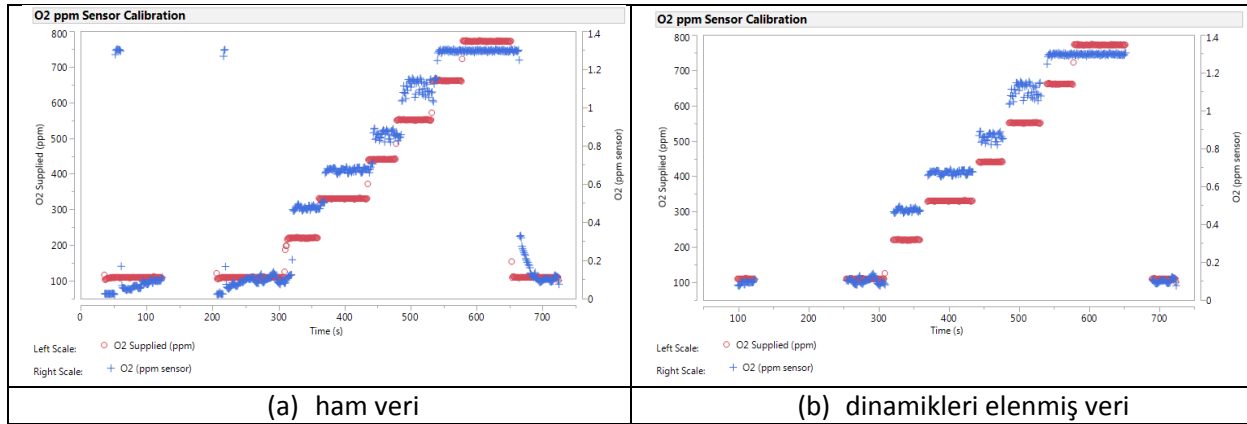
Sensör ve destek altyapısının tamamlanmasının ardından sensörlerin kalibrasyon çalışmaları çeşitli hava, argon, metan ve hidrojen karışımları karakterize edilerek tamamlanmıştır.

3.2.5.2.2.1 O2 Sensörleri ve Honeywell Patlayıcı Gaz Sensörü

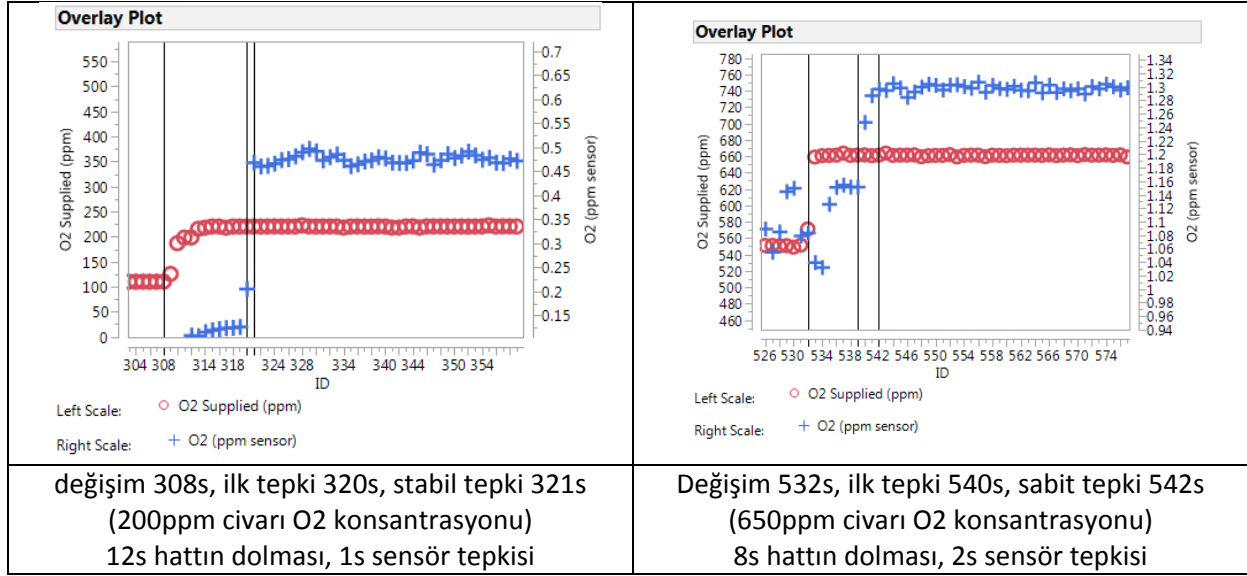
O2 sensörleri ve Honeywell Patlayıcı gaz sensörü kendi elektronik kartları ile entegre oldukları için sinyalleri gaz konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu iki cihazın kalibrasyonu nispeten basit olmakla beraber Honeywell Sensörünün tüm patlayıcı ve yanıcı gazların toplamı için bir değer vermesi nedeni ile olası metan-hidrojen karışımlarının deşifre edilebilmesi için MQ-X sensör serisi de sonradan proje kapsamında ele alınmıştır.

O2 sensörlerinin kalibrasyon sonuçları Şekil 3-23 ila Şekil 3-28 içindeki grafikler ile özetlenmiştir. Analiz sırasında önce ham veri derlenmiş ve sensör dinamikleri tespit edilmiştir. Dinamik performans bazında ortalama 12s'lik bir hat gecikmesinin ardından ppm O2 sensör 1-2s bazında, % O2 sensörü ise 25-30s bazında tepki vermekte olduğu görülmektedir.

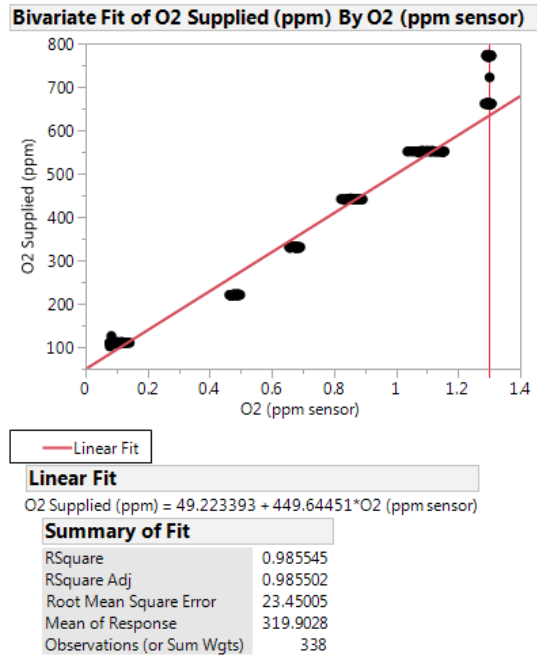
Dinami performansın tespitinin ardından ham veri seti bu dinamik etkilerden arındırılarak oluşturulan veri seti sensörlerin kalibrasyon eğrisi olarak kullanılmış ve her iki sensör için en düşük ve yüksek tepki seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki kalibrasyon denklemi tanımlanmıştır.



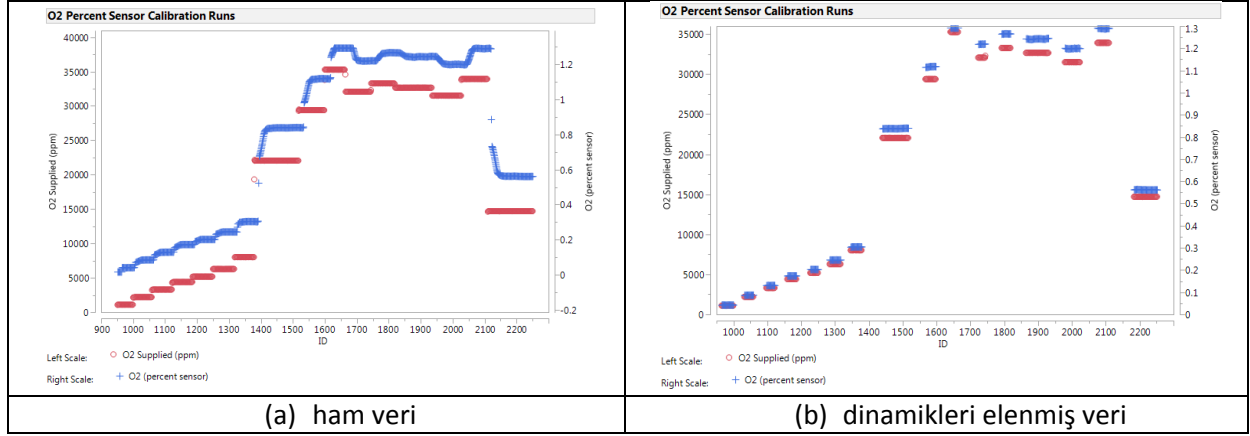
Şekil 3-23 – O2 ppm sensörü kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim



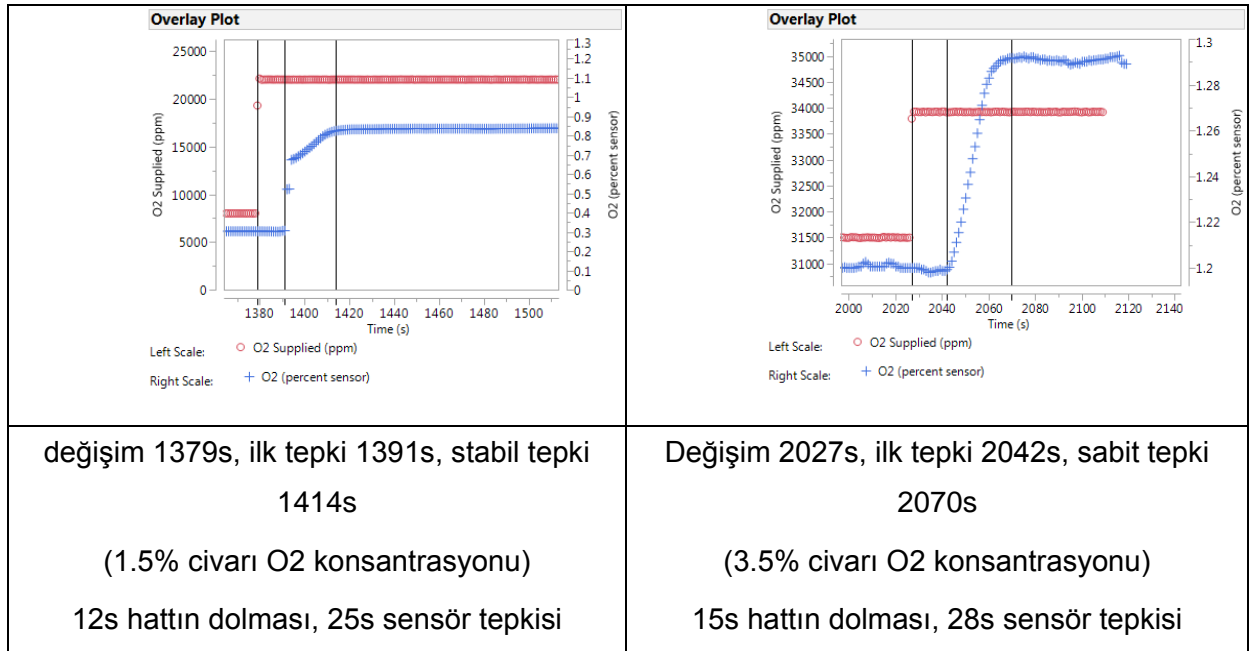
Şekil 3-24 – O2 ppm sensörü kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri



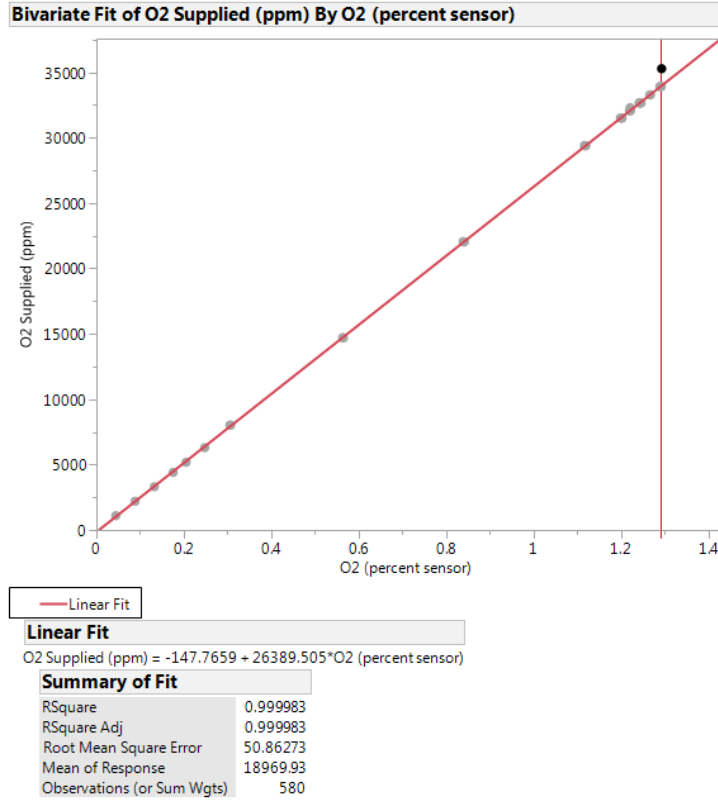
Şekil 3-25 – O2 ppm sensörü kalibrasyon eğrisi – 0-700ppm arası, 700ppm üzeri 1.3V sabit sinyal



Şekil 3-26 – O2 percent sensörü kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim

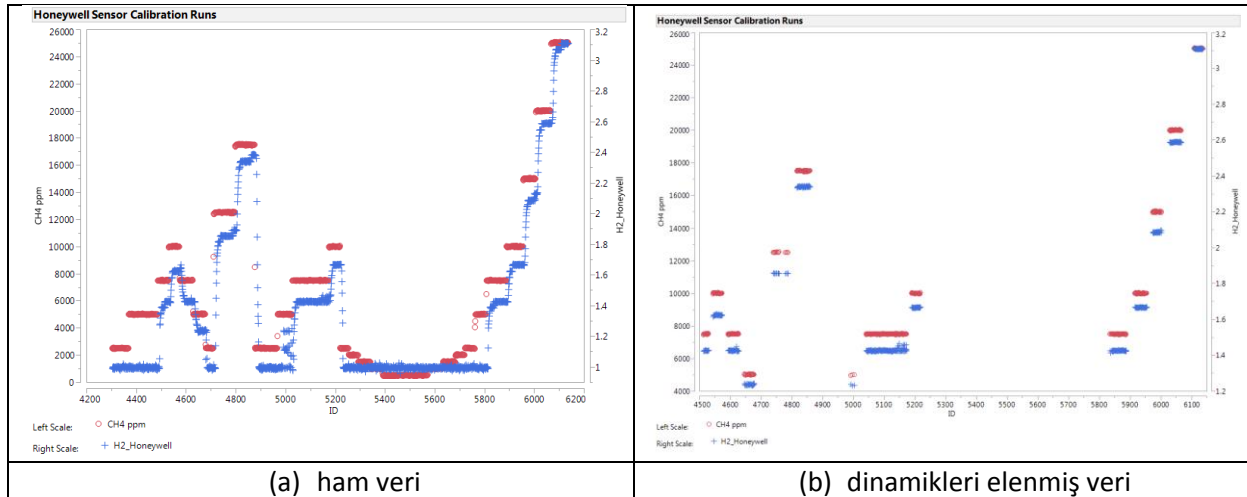


Şekil 3-27 – O2 percent sensörü kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri

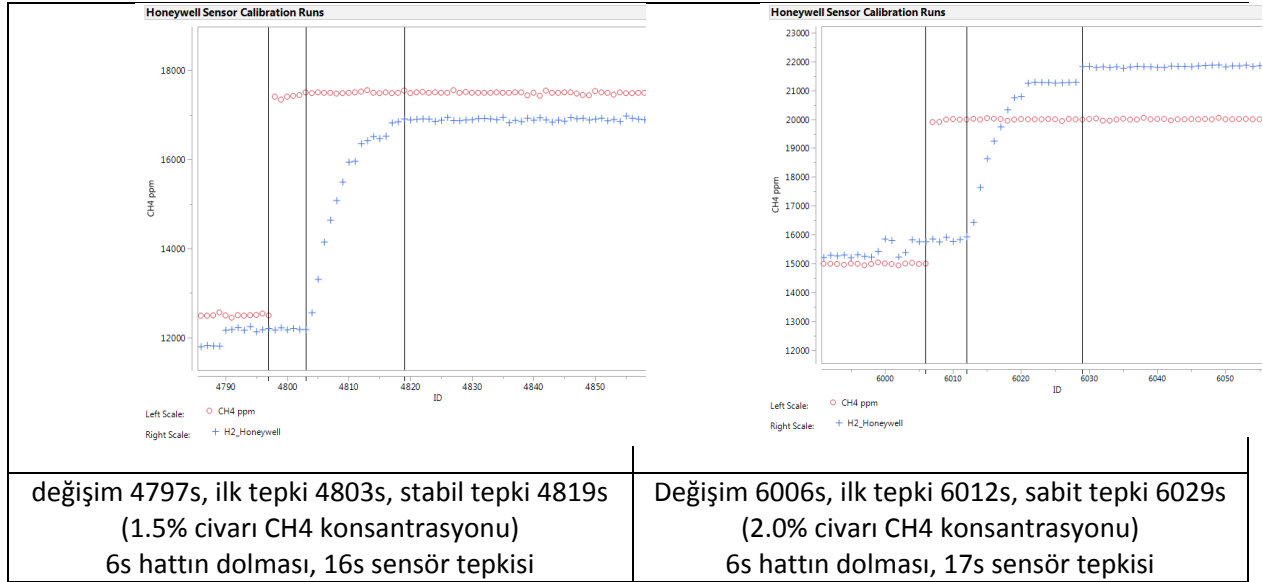


Şekil 3-28 – O2 percent sensörü kalibrasyon eğrisi – 0-3.4% arası, 3.4% üzeri 1.29V sabit sinyal

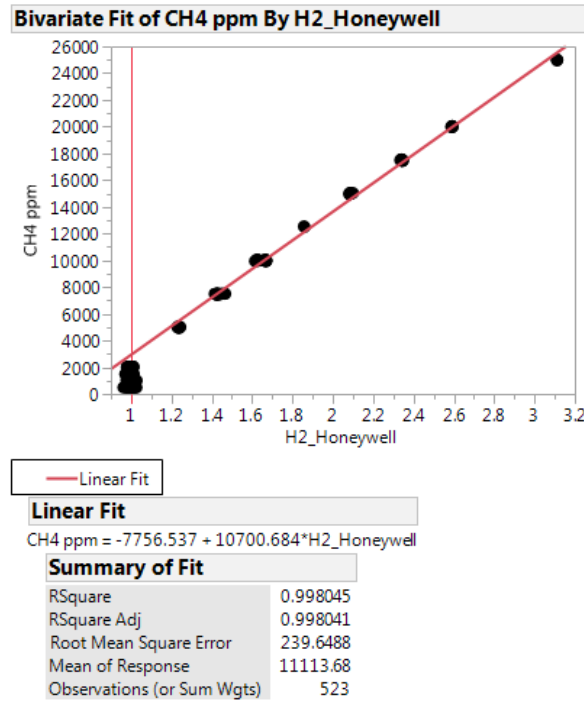
Honeywell sensörü içinde O2 sensörlerine benzer bir prosedür takip edilmiş olup sonuçlar aynı formatta, Şekil 3-29 ile Şekil 3-31 üzerinde gösterilmiştir. Hattın dolmasının ardından tepki süresi 15s civarındadır.



Şekil 3-29 – Honeywell sensör kalibrasyon deneyi zamana karşı değişim



Şekil 3-30 – Honeywell sensör kalibrasyon deneyi – sensör dinamikleri



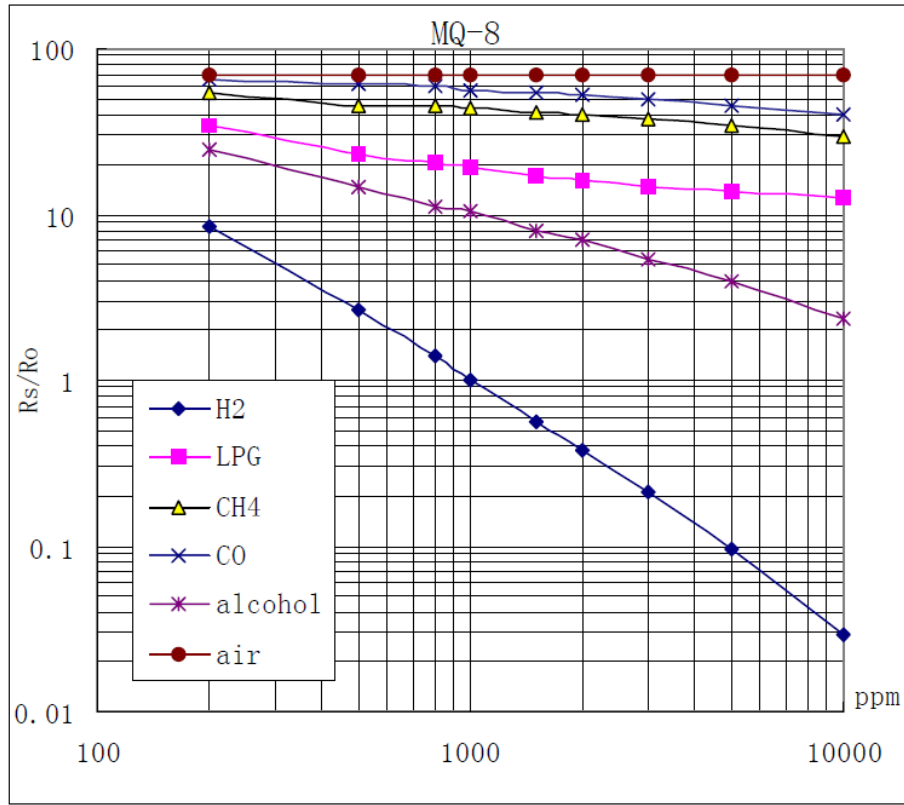
Şekil 3-31 – Honeywell sensör kalibrasyon eğrisi – 3000ppm-2.5% arası, 3000ppm altı 1V sabit sinyal

3.2.5.2.2.2 MQ-X Sensörleri

MQ-X sensörleri yapıları itibari ile farklı gazlara farklı duyarlılık seviyeleri göstermektedir. Buna ek olarak bu sensörlerden çıkan sinyaller elektronik olarak işlenmeden direk 0-5V arası bir sinyal olarak elde edilmektedir. Bu bağlamda bu sensörlerden çıkan sinyaller bu etkiler göz önünde bulundurularak değerlendirilmeli ve kalibrasyon süreçleri bu doğrultuda planlanmalıdır.

Bu kalibrasyon yaklaşım sürecinin oluşturulmasında sensörlerin spek dokümanları değerlendirilmiştir. MQ-8 senörünü tepki karakteristikleri Şekil 3-32'de yer almaktadır. Burada y-eksenindeki R_o değeri sensörün 1000ppm H2 ortamındaki direnç değerine denk gelmektedir. Görüldüğü gibi MQ-8 sensörü en yüksek tepkiyi H2 gazına vermekle beraber alkol, karbon monoksit, CH4 ve LPG gibi diğer gazlara da tepki vermektedir. MQ-4 ve MQ-6 sensörlerinin tepkileri de benzer temel karakteristikler göstermekle beraber en yüksek miktardaki tepkiyi sırası ile CH4 ve C3H8 gazlarına göstermektedirler.

Eğer sensörlerin değişik tip gazlara verdikleri farklı tepkiler önceden karakterize edilmiş ise, bu sensörlerin 2 yada daha fazlası eş zamanlı kullanılarak 2 yada daha fazla gazın konsantrasyonu aynı anda ölçülebilir.



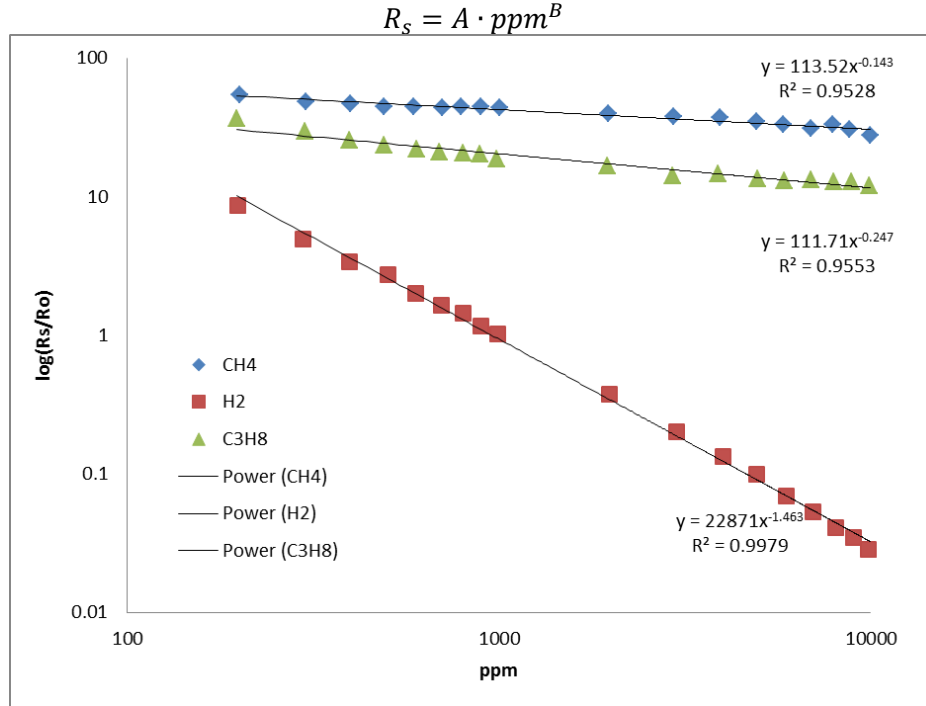
Şekil 3-32 – MQ-8 gaz konsantrasyonu – direnç ilişkisi

Bu yaklaşımın kurgulanmasındaki ilk adım sensörlerin ppm-direnç ilişkilerinin bir denklem olarak ifade edilmesidir. Sensör spek dokümanlarındaki eğrileri en iyi açıklayan ilişki

$$\frac{R_s}{R_o} = A \cdot ppm^B$$

denklemini ile ifade edilebilir. Bu denklem spek dokümanlarındaki tüm grafikleri $R^2 > 0.95$ seviyelerinde açıklamaktadır. MQ-8 sensörünün H2, CH4 ve C3H8 gazlarına vermesi

beklenen tepkilerin denklemlere dönüştürülmüş hali Şekil 3-33'de gösterilmiştir. Sensörlerin ölçmek üzere tasarlandıkları gazın 1000ppm seviyesindeki direnç değerine denk gelen R_0 değişkeni A sabiti içine alınıp bu denklem iki bilinmeyenli bir hale getirilebilir



MQ-X sensörlerinin ölçüm yaptığı devre Şekil 3-34'de gösterilmiştir. Sensör burada sabit bir direnç ile seri bağlanan değişken bir direnç olarak gösterilmiştir. Bu devrede toplam sağlanan voltaj iki direnç üzerinde dağılmakta ve sabit direnç üzerindeki voltaj takip edilmektedir. Bu devreden geçen toplam akım

$$I = \frac{V_o}{R_s + R_L}$$

ve bu akımın takibi yapılan sabit direnç üzerinde oluşturduğu voltaj

$$V_L = \frac{V_o}{R_s + R_L} R_L$$

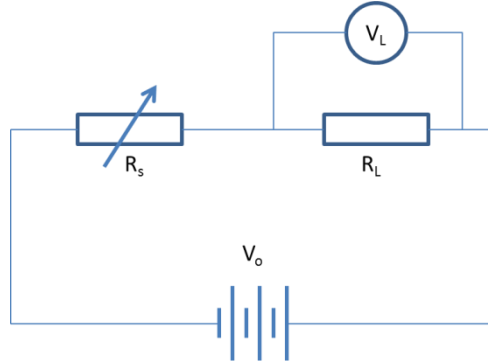
Denklemleri ile ifade edilebilir. Yukarıdaki denklem R_s cinsinden ifade edilecek olursa doğrudan sensörün ppm seviyesi ile değişen direnç denklemi ile birleştirilebilir

$$R_s = \frac{V_o + V_L}{V_L} R_L = A \cdot ppm^B$$

Birleştirilen bu denklemin iki tarafının logaritmasının alınması ve tekrar düzenlenmesi ile elde edilen

$$\ln\left(\frac{V_o + V_L}{V_L} R_L\right) = B \cdot \ln(ppm) + \ln(A)$$

denklemini, sensörün kalibrasyon eğrisi oluşturulmak için kullanılabilir. Bu durumda belli ppm değerlerinde yapılacak voltaj ölçümleri (V_L), bilinen yük direnci (R_L) ve çalışma voltajı (V_o) değerleri ile normalize edildikten sonra bilinmeyen A ve B sabitleri tespit edilebilir.

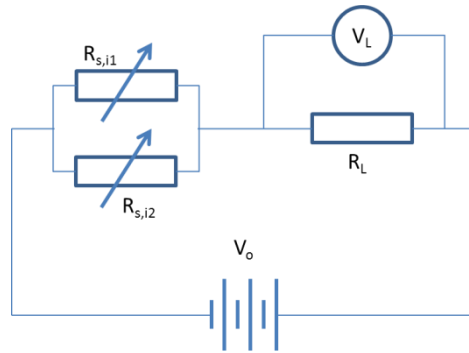


Şekil 3-34 – MQ-X sensör ölçüm devresi

Her gaz ve sensör kombinasyonu için A ve B değerlerin tespit edilmesinin ardından bu kalibrasyon denklemleri çoklu gaz ölçümleri için kullanılabilir. Sensörler i, gazlar ise j ile tanımlanacak olursa sensörlerin bireysel gazlara tepkisi

$$R_{s,ij} = A_{ij} \cdot ppm_j^{B_{ij}}$$

denklemini ile ifade edilebilir. Bu durumda bir sensörün toplam direnç değeri bireysel gazların direnç değerlerinin paralel bağlanması şeklinde modellenilebilir. Bu durum (iki gaz için) Şekil 3-35'de gösterilmiştir.



Şekil 3-35 – MQ-X sensör çoklu gaz ölçüm devresi

Böylelikle her sensörün toplam direnç değeri paralel bağlanmış dirençlerin kombinasyonu şeklinde yazılabilir

$$\frac{1}{R_{s,i}} = \frac{1}{R_{s,i1}} + \frac{1}{R_{s,i2}}$$

Buradaki bireysel gazların direnç değerleri kalibrasyon denklemleri kullanılarak ifade edilebilir

$$\frac{1}{R_{s,i}} = \frac{1}{A_{i1} \cdot ppm_1^{B_{i1}}} + \frac{1}{A_{i2} \cdot ppm_2^{B_{i2}}}$$

Yukarıdaki denklemdeki bilinmeyen ppm1 ve ppm2 değerleri için iki tane denklem üretilmesi gereklidir – gerekli denklemler iki sensör kullanılarak üretilebilir

$$\frac{1}{R_{S,1}} = \frac{V_o + V_{L,1}}{V_{L,1}} R_L = \frac{1}{A_{11} \cdot ppm_1^{B_{11}}} + \frac{1}{A_{12} \cdot ppm_2^{B_{12}}}$$

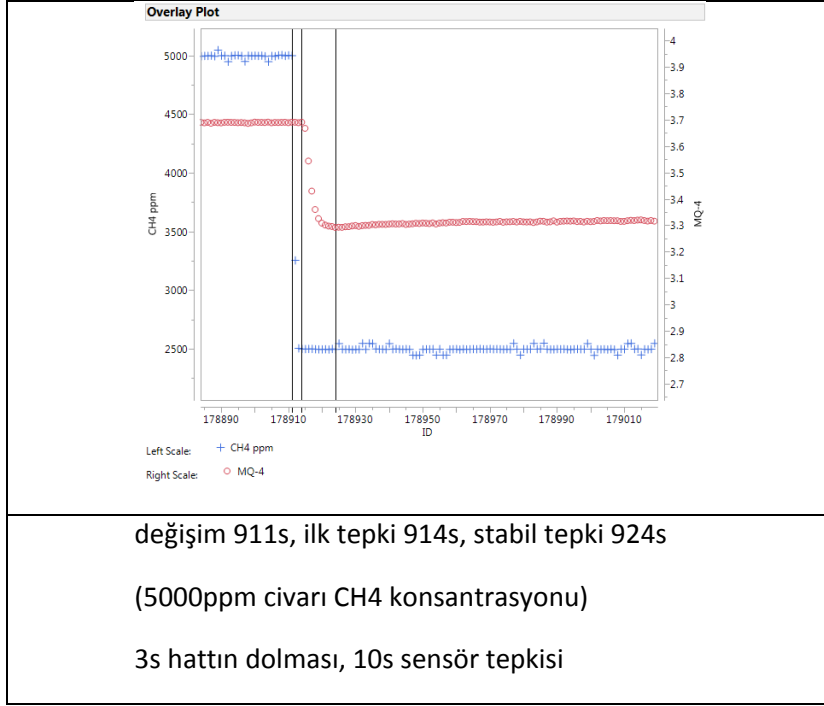
$$\frac{1}{R_{S,2}} = \frac{V_o + V_{L,2}}{V_{L,2}} R_L = \frac{1}{A_{21} \cdot ppm_1^{B_{21}}} + \frac{1}{A_{22} \cdot ppm_2^{B_{22}}}$$

Bu iki doğrusal olmayan denklemin çözümü ile ppm1 ve ppm2 değerleri elde edilir.

Bu yaklaşımdaki en temel varsayım bireysel gazların sensör direncine yaptığı katkının bağımsız olduğu, yani karışım halindeki bireysel gazların etkileşiminin önemli olmadığıdır. MQ-X sensörlerinin kalibrasyonu bireysel sensör tepkilerinin karakterizasyonuna ek olarak bu varsayımın doğrulanması için karışımların karakterizasyonunu da içermektedir.

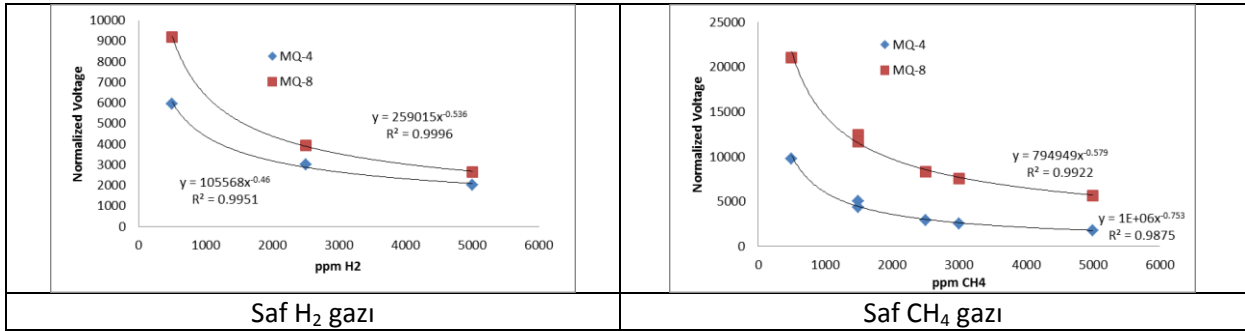
Tablo 3-4 MQ-X sensörleri için kalibrasyon deneyi sonuçları

R _L (Ω)	V _o (V)	CH ₄ (ppm)	H ₂ (ppm)	MQ-4 (V)	MQ-6 (V)	MQ-8 (V)
9600	4.7	1500	0	3.074	2.051	4.65
9600	4.7	500	0	2.33	1.473	4.35
9600	4.7	0	0	1.66	1.046	3.22
9600	4.7	5000	0	3.96	2.95	4.7
9600	4.7	3000	0	3.71	2.63	4.67
9600	4.7	2500	0	3.61	2.52	4.62
9600	4.7	1500	0	3.23	2.12	4.62
9600	4.7	500	0	2.4	1.5	4.3
9600	4.7	0	0	1.67	1	3.25
9600	4.7	0	5000	3.88	3.68	4.7
9600	4.7	0	2500	3.58	3.33	4.7
9600	4.7	0	500	2.9	2.4	4.7



Şekil 3-36 – MQ-X sensörleri – sensör dinamikleri (örnek MQ-4)

Veri setinin dinamik analizi MQ-X serisi sensörlerin diğer sensörlerden kıyaslanabilir süratlerde tepki verdiğini göstermiştir. Şekil 3-37’de gösterilen grafiklerde sensörlerin pratikteki tepkilerinin teoride beklenen eğilimleri gösterdiği tespit edilmiş ve kalibrasyon sabitleri tespit edilmiştir.

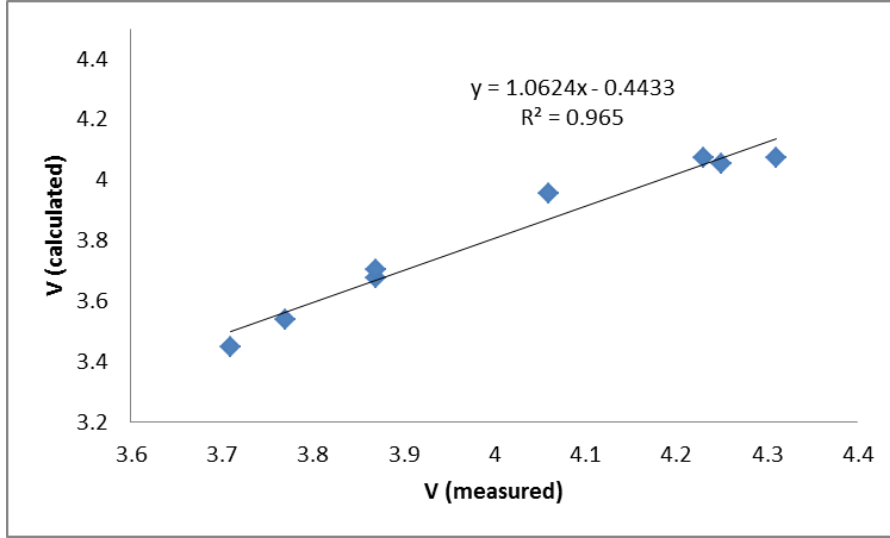


Şekil 3-37 – MQ-4 ve MQ-8 sensörleri için H₂ ve CH₄ kalibrasyon eğrileri

Son olarak sensörlerin CH₄-H₂ karışımlarına verdikleri toplam tepki ölçülmüş ve bireysel kalibrasyon eğrilerinden gelen sabitler kullanılarak bu karışımlara verilmesi tahmin edilen ölçüm değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplanan değerlerin ölçülen değerler ile kıyaslanması ise Şekil 3-38’de özetlenmiştir. Bu ölçümler arasında beklenen ilişki tespit edilmiş ve sensör tepkilerinin birbirinden bağımsız olduğu öngörüsü teyid edilmiştir.

Tablo 3-5 MQ-4 ve 6 sensörleri için H2-CH4 karışım deneyi sonuçları

CH4 (ppm)	H2 (ppm)	MQ-4 (V)	MQ-6 (V)
2500	2500	4.23	3.87
2000	3000	4.25	3.87
500	4500	4.06	3.77
4500	500	4.31	3.71



Şekil 3-38 – MQ-4 ve MQ-8 sensörleri kullanılarak H2-CH4 karışımları için tahmin edilen ve ölçülen voltaj değerleri

3.2.6 Fırın Düzenegi Deneyleri

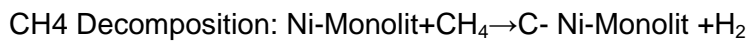
Sensör, MFC ve fırın altyapıları bir araya getirilmiş, reaksiyonlara su sağlamak için bir yıkama şişesi ve reaksiyon çıktısını sensörlere göndermeden önce kurutmak için silika-jel dolu bir tüp sisteme entegre edilmiştir. Tüm düzenegin otomasyon altyapısı LabView ortamından kontrol edilecek şekilde tasarlanmıştır.

3.2.6.1 Reaksiyon Deneyleri

Malzeme eleme çalışmaları sonucunda derlenen reaksiyonlar ve çalışma koşulları burada özetlenmiştir. Bunların arasından Ni üzerinde metan ve kobalt oksit üzerinde su kırılması reaksiyonları laboratuvar fırınında, kurşun üzerinde su kırılması deneyleri de güneş odağındaki prototip reaktör haznesinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.6.1.1 Metan Kırılması

Beklenen reaksiyonlar



- 100ccpm Ar ortamında 600 °C'ye kadar ısıtma

- 600 °C'de 2% metan-argon karışımının beslenmesi (3gr Ni-monolit için)

Notlar:

- 3gr Ni-monolit için 80dk'da indirgeme tamamlandı. (CO₂ ve CO sinyalleri sıfırlandı.)
- t=42dk'da hidrojen üretimi başladı.
- 80. dakikadan sonra metan dönüşümü 100%den azalmaya başladı.
- 167. dakikadan sonra CH₄/H₂ kompozisyonel başabaş noktası geçildi.

Kok kaplanmış monolitin rejenerasyonu

Dekompozisyon sonrası, monolit oda sıcaklığına kadar Argon ortamında soğutuldu.

100ccpm 4% O₂-Ar karışımında 10 °C/dk ile 600 °C'ye kadar ısıtma

350 °C'den sonra yanma başladı, çıkan ürünler CO ve CO₂

600 °C bekletilme başladıktan 150dk sonra yanma işlemi tamamlandı.

3.2.6.1.2 Buhar ile Metan Reformlama

Beklenen reaksiyonlar

Ni Activation: NiO-Monolit+CH₄→Ni-Monolit+CO+CO₂+H₂O

- 100ccpm Ar ortamında 800 °C'ye kadar ısıtma
- 800 °C'de 2% metan-argon karışımının beslenmesi (0.326gr Ni-monolit için) yaklaşık 1 saat

Steam Methane Reforming: Ni-Monolit üzerinde CH₄+H₂O →CO +H₂ +CO₂

- Gaz akışınının 2% CH₄-3%H₂O ve balans Ar'a ayarlanması. (0.326gr Ni-monolit için)
- 800 °C sabit sıcaklıkta suyun ve metanın, argon süpürücülüğünde reaktöre verilmesi. (H₂O/CH₄=1.5)

Katalizörün rejenerasyonun hidrojen ile yapılmalı

3.2.6.1.3 Su Kırma Deneyleri

3.2.6.1.3.1 SCFC6473-monolit örnekleri

Isıl dekompozisyon

- 1200 °C'de Argon ortamında ısıtılmalı.
- Oksijen sinyalindeki azalışı takiben soğutulmalı ve su ayırmaya hazırlanmalı

Su kırma

- 800 °C'ye kadar Argon ortamında soğutulan örnek üzerinden su geçirilmeli

- Hidrojen sinyalindeki azalışı takiben tekrar Argon ortamına geçilmeli
- Isıl dekompozisyon sıcaklığına 1200 °C'ye Argon ortamında çıkılmalı

Bu iki basamak birbirini takip ederek döngüsel deneyler

3.2.6.1.3.2 Kurşun-monolit örnekleri

Isıl dekompozisyon

- 850 °C'de Argon ortamında ısıtılmalı.
- Oksijen sinyalindeki azalışı takiben soğutulmalı ve su ayırmaya hazırlanmalı

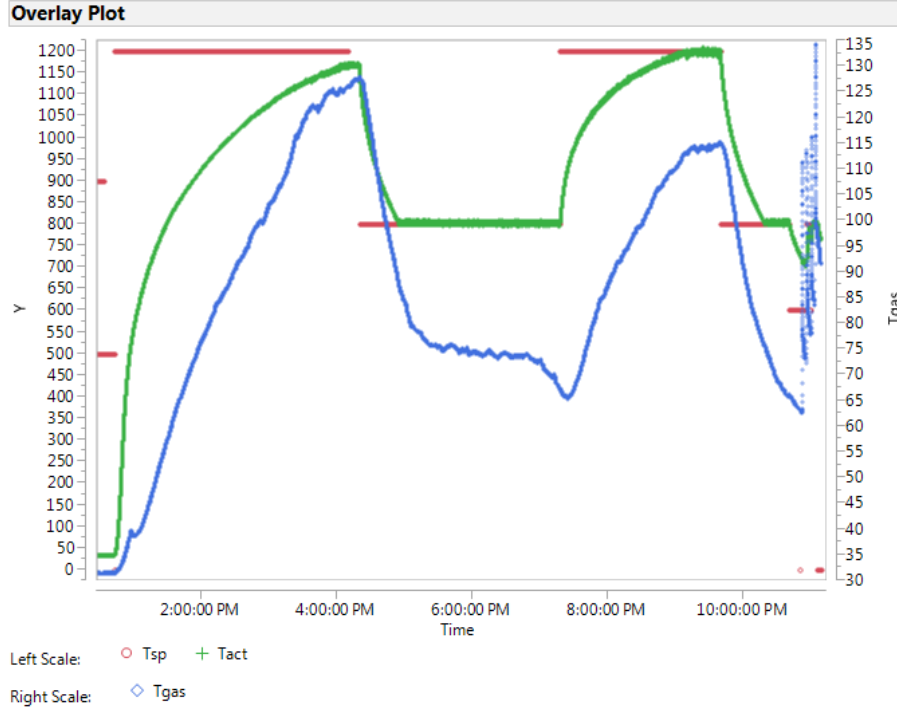
Su kırma

- 650 °C'ye kadar Argon ortamında soğutulan örnek üzerinden su geçirilmeli
- Hidrojen sinyalindeki azalışı takiben tekrar Argon ortamına geçilmeli
- Isıl dekompozisyon sıcaklığına 850 °C'ye Argon ortamında çıkılmalı

Bu iki basamak birbirini takip ederek döngüsel deneyler

3.2.6.1.4 Su Kırma – Kobalt-oksit Bazlı SCFC6473 Kaplı Monolit

Su kırma deneyleri, yaklaşık 4g kobalt bazlı katalizör kaplı mullite monolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulanan sıcaklık profili ve gaz çıkış sıcaklıkları Şekil 3-39'deki grafikte verilmiştir. Önce 1200C sıcaklığa ısıtılan monolit üzerinden taşıyıcı gaz olarak 200sccm Ar akıtılıp, O₂ salınımı takip edilmiştir. Daha sonra sıcaklığın gene 200sccm Ar altında 800C seviyesine indirilmesini takiben taşıyıcı Ar gazı gene 200sccm debi seviyesinde bir yıkama kabından geçirilerek 30C sıcaklıkta neme doymuş bir şekilde monolit üzerine beslenmiştir. Bu safhada da H₂ salınımı takip edilmiştir. Daha sonra bu döngü bir kez daha tekrarlanmış ve deney sonlandırılmıştır.



Şekil 3-39 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü sıcaklık profilleri

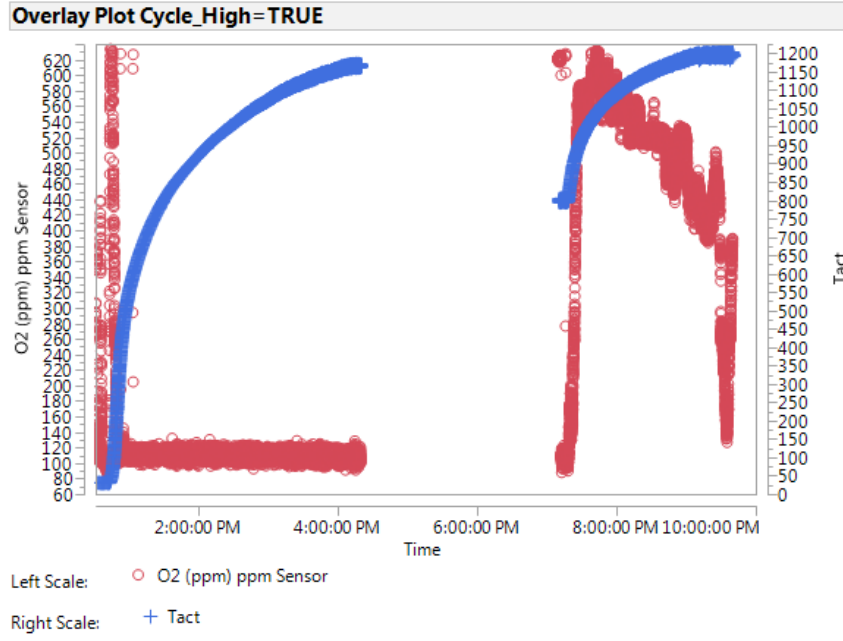
O₂ salınım değerleri Şekil 3-40'de gösterilmektedir. İlk sıcak döngü sırasında hiç O₂ salınımı gözlenmemiştir. İkinci döngü sırasında ise 600ppm seviyelerinde başlayan O₂ salınımı ilk önce yavaş yavaş azalmaya başlamış, daha sonra da döngünün sonuna doğru süratle 0 ppm seviyelerine inmiştir. Bu sert düşüş katalizör yapısındaki tüm O₂'nin kaybedildiği anlamına gelmektedir ve döngünün sonunu işaret eden sinyaldir.

İlk döngüde O₂ salınımı olmamasının nedeni katalizör malzemenin taşıyıcı monolit malzemesi ile reaksiyona girmesi olabilir. Çünkü monolitin deney öncesinde siyah, deney sonrasında mavi renkte olduğu gözlemlenmiştir. İlk döngüde açığa çıkması beklenen oksijen gazı olarak ortamdaki ayrılmak yerine monolit ve katalizör arasında bağ oluşturmuş olabilir.

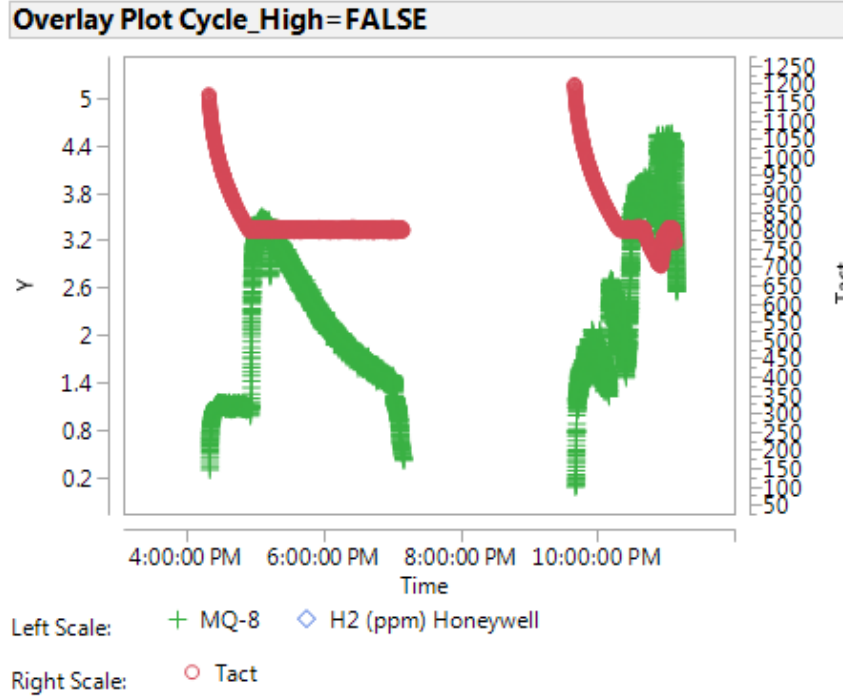
H₂ salınımı – normal koşullar altında – sensörlerin kalibre edildiği aralığın altında gerçekleşmiştir. Bu nedenle MQ-X sensörlerinden alınan voltaj değerleri mutlak ppm seviyelerine dönüştürülmemiş olmakla beraber 500ppm ve aşağısında altında oldukları anlaşılmaktadır - Şekil 3-41'deki yeşil noktalar. Deney düzeneği kapatılmadan önce ise sisteme yoğun su enjeksiyonu yapılmış ve bu sayede H₂ üretim seviyelerinin Honeywell sensörü ile ölçülebilecek seviyelere gelmesi sağlanmıştır. Bu veri seti de Şekil 3-42'de gösterilmiştir. Suyun enjeksiyon sayesinde H₂ konsantrasyonu 9500ppm seviyelerine kadar çıkartılabilmektedir. Böylelikle malzemenin temel özellikleri bazında H₂ üretebildiği ancak taşınım kısıtlamaları doğrultusunda üretim süratlerinin düşük olduğu kanaatine varılmıştır.

Burada kaygı verici bir gözlem – O₂ salınımının ve H₂ üretiminin son derece yavaş gerçekleşmesidir. Grafiklerde gösterilen iki döngünün uygulanması 12 saat sürmüştür. Bunun

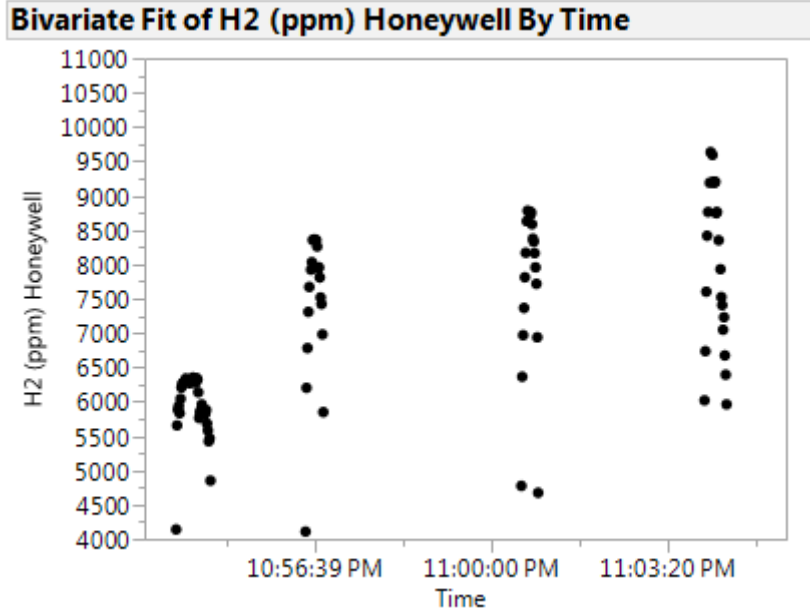
nedeninin reaktör tasarımındaki ölü hacimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Odaklanmış güneş ışığı ile çalışacak reaktörlerde bunun gibi bir sorun bulunmamaktadır.



Şekil 3-40 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü O2 salınım eğrileri



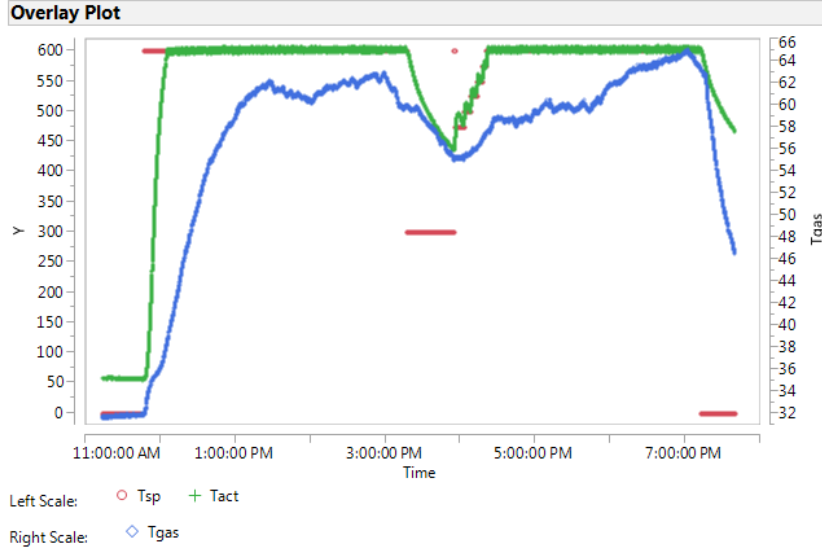
Şekil 3-41 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü H2 salınım eğrileri



Şekil 3-42 – Kobalt bazlı su kırma katalizörü su enjeksiyonu ile artan H2 üretim miktarı

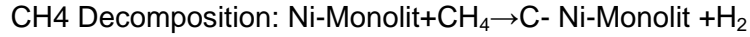
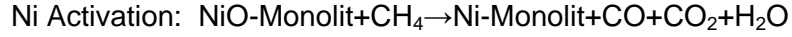
3.2.6.1.5 Reformlama – CH4 + Hava (cyclic)

Ni katalizör malzeme laboratuvar ortamındaki testler sırasında oluşturulan sıcaklık ve akış profilleri uygulanarak test edilmiştir. Testler sırasında üzeri yaklaşık 4g Ni kaplı mullit monolit kullanılmıştır. Sıcaklık profili Şekil 3-43'de özetlenmiştir. İlk etapta sıcaklık 600C'ye getirilirken hazneye Ar gazı beslenmiştir. Bu sıcaklık seviyesine ulaşıldığında reaktöre argon içinde %3 CH4 beslenmeye başlamıştır. Bu durumda reaktör çıktısının sabitlenmesini takiben reaktör gene Ar atmosferinde 350C sıcaklığa soğutulmuştur. Bu noktadan sonra da %4.2 O2 seviyelerine denk gelecek hava – argon karışımı kullanılarak ilk kademe oluşan kok yakılmıştır. Oluşan tüm kokun yanması reaktör çıkışındaki O2 kompozisyonun girişteki ile aynı seviyeye gelmesi ile anlaşılmıştır.

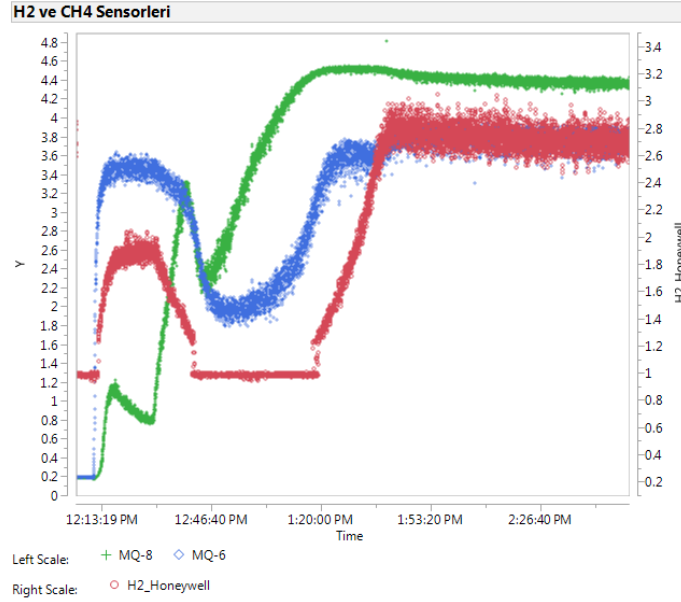


Şekil 3-43 – Ni katalizör sıcaklık profilleri

CH₄ ve H₂ karışım seviyeleri tam olarak tahmin edilemediği için H₂ ve CH₄ sensör verilerinin mutlak kompozisyon değerlerine çevrilebilmesi için bir seri kalibrasyon çalışması daha yapılacaktır. Ancak Şekil 3-44 içinde bu sensörlerden gelen ham veri eğilimlerin gözlemlenebilmesi için gösterilmiştir. Bu eğilimdeki ilk 2 dakikalık zamanda hiçbir sinyal görülmemiştir – bu da reaktör haznesinin besleme gazı ile dolup sinyallerin sensörlere ulaşması için geçen zamana denk gelmektedir. Daha sonra

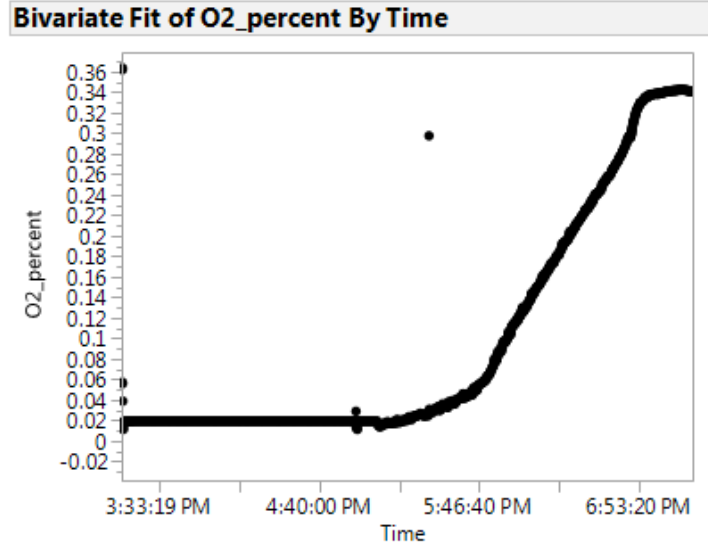


Tepkimeleri gerçekleşmeye başlamıştır. Yeşil çizgide başlayan süratli yükselme H₂ üretiminin başladığının göstergesidir. Bu da reaksiyon başladıktan yaklaşık 42 dakika sonra gerçekleşmiştir. Yeşil çizgideki bir sonraki keskin düşüş ve tekrar yükseliş ise ilk reaksiyonun tamamlanması olarak yorumlanmıştır. Ancak bu arada diğer sensörlerdeki azalmaya bir anlam verilememiştir çünkü gerek MQ-6 gerekse Honeywell sensörü hem CH₄ hem de H₂ gazlarına tepki vermektedir. Bu durum yapılacak ek kalibrasyon çalışmaları sonrasında açıklanacaktır. Beslemenin başlamasının yaklaşık 87 dakida sonrasında sensörlerin tepkisi nispeten sabitlenmiş, ve hafif bir azalma gözlemlenmiştir. Bu da H₂ üretimindeki en verimli dönemin sonuna gelindiği olarak yorumlanmıştır.



Şekil 3-44 – Ni katalizör CH4 besleme fazındaki ürün analizi

Bu noktadan sonra kokun yakılması fazına geçilmiş ve ilk etapta çıkışta hiç O₂ gözlemlenmemiştir (Şekil 3-45). Bu yaklaşık 90 dakika sürdükten sonra O₂ konsantrasyon artmaya başlamış ve bunun yaklaşık 90 dakika sonrasında da giriş kompozisyonu olan %4.2 seviyesinde sabitlenmiştir. Böylece artık tüm kokun yakıldığı anlaşılmıştır.



Şekil 3-45 – Ni katalizör – O₂ besleme fazındaki ürün analizi

3.2.7 Prototip Tasarımları

Odaklama sistemi üzerinde denemeleri yapılacak prototip sistemin de tasarımı ve imalatı tamamlanmıştır. Boş prototip reaktör gövdesi Şekil 3-46'de gösterilmiştir. Tüm imalat 316 standardında paslanmaz çelik kullanılarak tamamlanmıştır. Ön taraftaki 12cm çapındaki bölüm odaklanmış güneş ışığının monolit üzerine aktarılacağı bölümdür. Arka taraftaki 5cm

çapındaki boru ise monolitin içinde bulunacağı bölümdür. Ön ve arkada yer alan flanşlara ek olarak birer tane gaz girişi ve çıkışı bu gövde üzerine kaynatılmıştır.



Şekil 3-46. Prototip reaktör gövdesi



Şekil 3-47. Prototip reaktör – ön ve arka kapaklar



Şekil 3-48. Birleştirilmiş prototip reaktör ve monolit görüntüsü

Reaktörün ön ve arka kapakları ve contaları Şekil 3-47'de gösterilmiştir. Burada arka kapak ortasındaki deliğe entegre edilen bir K-tipi ısılıçift ile monolit sıcaklık takibi yapılabilecektir. Ön kapak ise odaklanmış güneş ışığını fazla kayıp olmadan monolit yüzeyine ulaştıracak bir kazan gözetleme camı ile kapatılacaktır.

Tamamıyla montajı bitmiş reaktör resmi Şekil 3-48'de yer almaktadır. Bu resimlerin sağ tarafta olanında reaktör içine entegrasyonu tamamlanmış bir SiC köpük monolit de görülmektedir.

3.2.8 Odaklama Sistemi Deneysel Çalışma Sonuçları

Bu çalışmalar kapsamında 4 aynalı odaklama sistemi reaktör ve gerekli altyapı ile entegre edilerek veri üretebilir hale getirilmiştir. Kurulan düzenek kurşun kaplı monolitler kullanılarak suyun kırılma reaksiyonu güneş altında gerçekleştirilerek doğrulanmıştır. Bu çalışmalar boyunca atılan adımlar ve üretilen veri setleri bundan sonraki bölümlerde özetlenmiştir.

3.2.8.1 Ayna Düzenek Tanımı ve Validasyon

İlk gelişme raporunda tasarlanan, toplam 6 tane 70cm çapında iç bükey ayna kapasiteli platform 40x40mm sigma alüminyum profil kullanılarak imal edilmiş ve takip düzeneği üzerine monte edilmiştir. Bu sistemin değişik aşamalardaki görselleri Şekil 3-49'de yer almaktadır.

Aynalar 10'luk tijler ile platform sabitlenmiştir. Aynaların odak noktasında, reaktörü tutacak 3 adet profil için ise 20mmx2mm'lik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Bu profiller uygun boyda kesildikten sonra iki ucu 120 açı ile bükülmüş ve uçların bir tanesi aynaları platform sabitleyen tijler üzerine takılmıştır. Düzeneğin paralellik testleri laboratuvar ortamında tamamlanmış, her reaktör seviyesinin odak noktasında ve tam ortada yer aldığı takip sistemine montaj öncesinde teyid edilmiştir.

İkinci gelişme raporunda termal karakterizasyonu bir ölçüde tamamlanan ve tasarımı kesinleştirilen prototip reaktör yapısı çoklanarak 4 ayna için 4 tane prototip reaktör imalat ve montajı tamamlanmıştır. Reaktörlerin çeperleri ve bağlantı flanşları 316 kalite paslanmaz çelik malzemeden bölüm atölyesinde imal edilmiştir. Odaklanmış güneş ışınlarının içeriye girişi için 2mm kalınlığında quartz cam kullanılmış, sızdırmazlık ise viton o-ringler kullanılarak sağlanmıştır.

Reaktörlerin içinde, monolit malzemenin içine gömülü halde 1 adet K-tipi ısıtıcı çift ile hazne, gaz çıkışına monte edilmiş bir adet J-tipi ısıtıcı çift ile de gaz çıkış sıcaklığı takibi yapılmaktadır. Gaz boruları ve ısıtıcı kabloları reaktörü odak noktasında tutan profillerden biri üzerine sabitlenerek korumaya alınmış, tüm bağlantılar da ayna platformunun arka tarafındaki bir kutuda sonlandırılmıştır. Bu kutudan çıkan bağlantılar güneş takip platform yanındaki elektrik panosuna ve oradan da kontrol odasına ulaşmaktadır.

Böylelikle sahadaki tüm ana ekipman ve gerekli yardımcı birimler bir araya getirilmiş olup laboratuvar ölçeğinde geliştirilen bütün katalizör malzemelerin odaklanmış güneş ışığı altında işletilmesini sağlayacak düzenek hazır hale getirilmiştir.

Bu tip güneş odaklama sistemlerinde performansı en çok etkileyen parametre odak noktasının kararlı bir biçimde reaksiyon gerçekleştirilmek istenen yüzeye ulaşmasını sağlamaktır. Aynalar arası farklılıklar, montaj sırasındaki düzlemsellik kaybı gibi bir çok faktör bu ideal odaklama performansında kayıplara yol açabilir. Bu performansın reaksiyon performansından bağımsız olarak teyidi için ay ve güneş ışınması kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.



Platform üzerine monte edilmiş aynalar



Taşıma sırasında ayna platformu

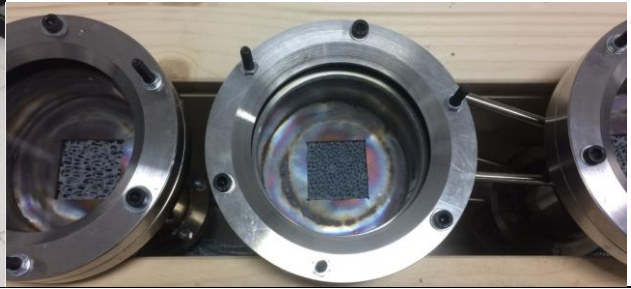


Çift eksenli takip sistemine monte edilmiş ayna platformu

Şekil 3-49 – Ayna taşıma platform görselleri



İmalat sırasında prototip reaktör parçaları



İmalatı tamamlanmış ve SiC köpük monolit yüklenmiş prototip reaktörler



Ayna odaklarına yerleştirilmiş prototip reaktörler

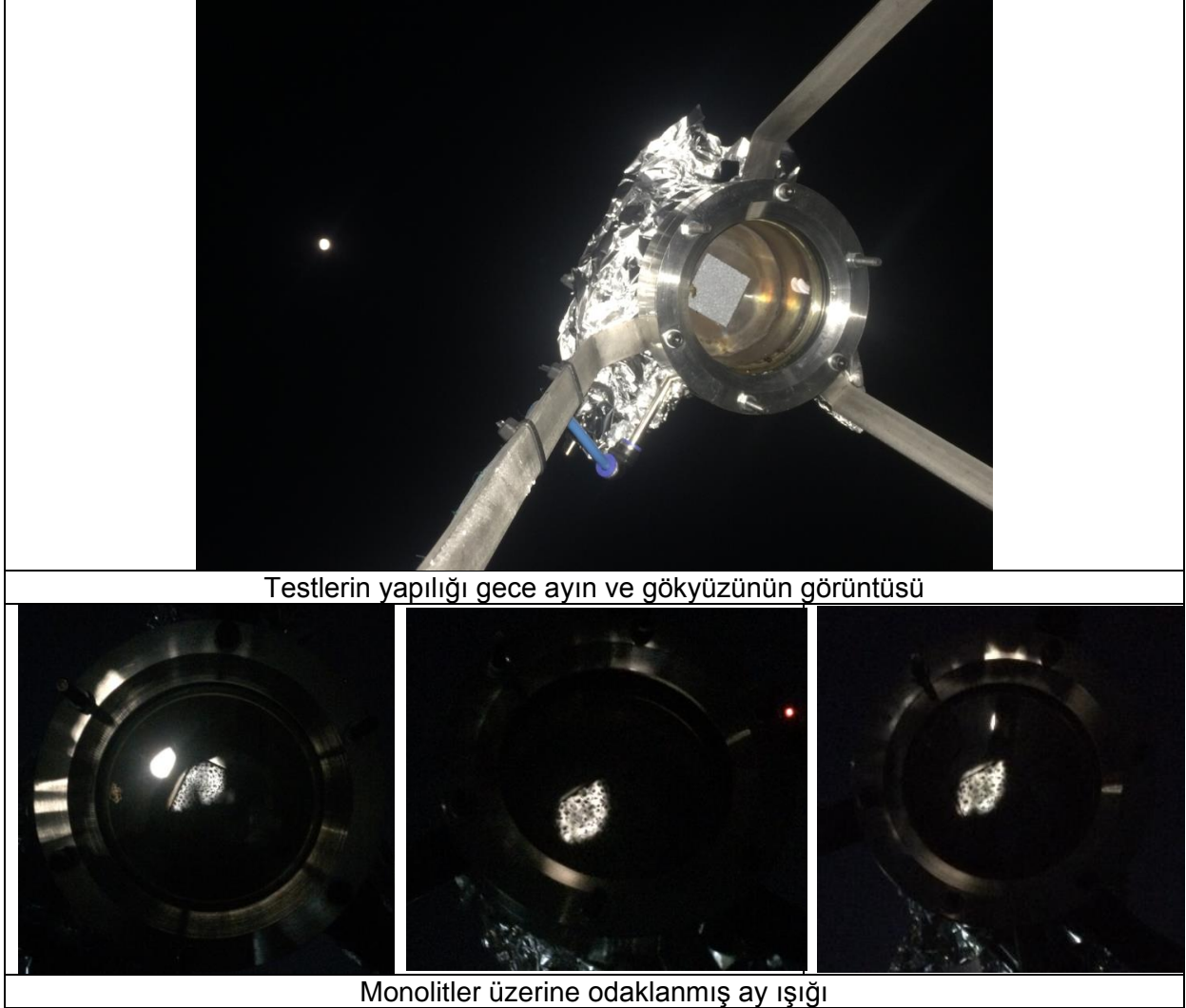
Şekil 3-50 – Prototip reaktör görselleri

3.2.8.1.1 Ay odaklama testleri

Ay odaklama testleri sırasında takip sisteminin otomatik operasyonu durdurulmuş ve hesaplanan ay pozisyonu kullanılarak takip sisteminin motor ayarları yapılmış ve test

boyunca güncellenmiştir. Testler dolunaya yakın bir ayın bulunduğu, bulutsuz bir gece olan 3 Temmuz 2017 tarihinde saat 21:30 civarlarında tamamlanmıştır.

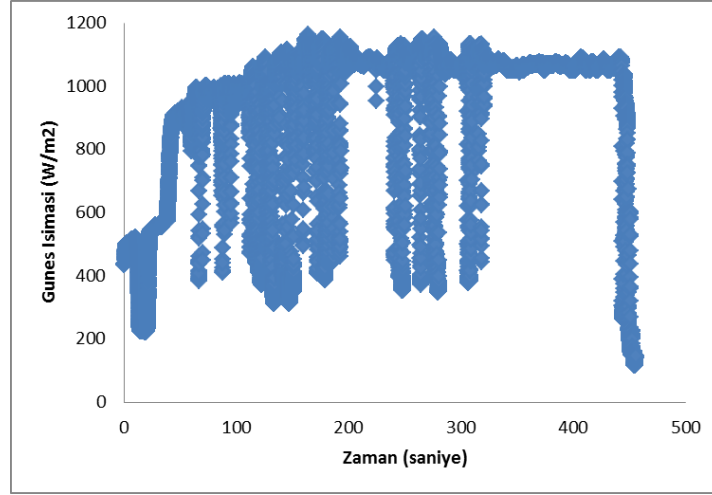
Şekil 3-51'de gösterildiği gibi ayna ve reaktörlerin konumları üzerinde yapılan küçük ayarlar sonucunda odak noktalarının 1cm'den daha iyi bir hassasiyet derecesi ile monolitlerin ortasına gelmeleri sağlanmıştır. Odak noktasının yaklaşık 2cm², monolit yüzeyinin de 3cm² olduğu göz önünde bulundurulursa 1cm'den az kaymalar tolere edilebilecek seviyede kaymalardır.



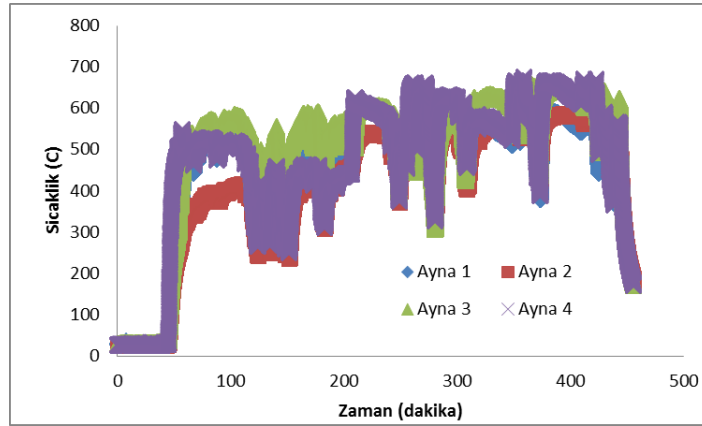
3.2.8.1.2 Güneş odaklama testleri

Ay testleri anlık ve görsel olarak odak noktası teyidi yapmakla beraber gün boyunca değişen güneş pozisyonunun odak noktası performansı üzerine etkisini göstermez. Bunun için 4 Temmuz 2017 tarihinde bütün aynaların sabahdan akşama kadar güneş takibi yaptığı ve her monolit üzerindeki sıcaklığın kayıt edildiği bir deney tamamlanmıştır.

Bu deneyler sırasındaki güneş ışıma değerleri ve elde edilen sıcaklık profilleri Şekil 3-52 ve Şekil 3-53'de gösterilmiştir. Günün ilk yarısındaki bulutlanmalar güneş ışımasını olumsuz yönde etkilemekle beraber sistemin çeşitli koşullarda monolit üzerinde sağladığı sıcaklık dağılımlarının karakterizasyonu açısından değerli bir veri seti oluşturmuştur.



Şekil 3-52 – Güneş odaklama kararlılık testleri sırasında güneş ışıma değerleri



Şekil 3-53 – Güneş odaklama kararlılık testleri sırasında monolit sıcaklık değerleri

Bu deney sırasında ayrıca görsel olarak odak noktalarının ne kadar kaydıgı takip edilmiştir. Aynalar arası sıcaklık farklılıklarının yüksek olduğu sabah saatlerinde (özellikle 2 numaralı aynanın düşük sıcaklıkları) aynalar arası fark daha fazladır. Bunun düzeltilmesi için 2 numaralı aynanın pozisyonunda küçük bir ayar yapılmıştır. Ayrıca takip algoritması içine her iki eksen için 5mm civarlarında bir offset değeri tanımlanarak monolit sıcaklıklarının en yüksek, aynalar arası farklılıkların da en düşük seviyelere getirilmesi sağlanmıştır.

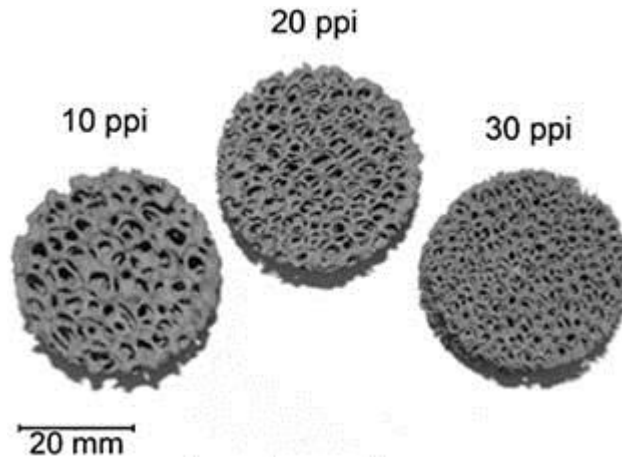
3.2.8.2 Hava Isıtma Deneyleri

Monolitlerin reaksiyondan bağımsız termal performansının karakterizasyonu için bir seri hava ısıtma deneyi yapılmıştır. Bu deneyler sırasında 10ppi, 20ppi, 30ppi'lik SiC köpük monolitlerin bulunduğu reaktörler içinden farklı debi seviyelerinde hava geçirilmiş, çıkan

havanın sıcaklık takibi yapılarak ısıtma verimi takibi yapılmıştır. Tüm bunlar içinde monolit olmayan, boş bir reaktördeki hava ısıtma performansı ile kıyaslanmıştır. En yüksek verimi sağlayan monolit-debi kombinasyonu bir gün boyunca işletilerek uzun vadeli performans takibi yapılmıştır.

3.2.8.2.1 Farklı Monolitlerin Kıyaslaması

Deneyler sırasında bir reaktör boş bırakılmış, diğer 3 reaktör ise 10, 20 ve 30ppi'lık SiC köpük monolitler ile yüklenmiştir. Hava debisi dakikada 5 ila 45 standart litre arasında değiştirilmiştir. Bu köpük filtreler metalurji endüstrisinde eriyik metallerin filtrelenmesi için kullanılmaktadır – temsili resimleri Şekil 3-54'da gösterilmiştir.



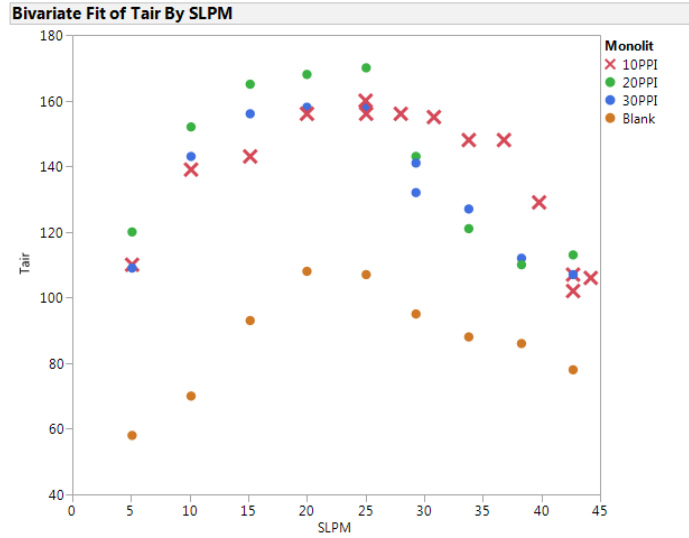
Şekil 3-54 – Farklı gözenek boyutundaki SiC monolit resimleri

Farklı debi değerlerinin karakterizasyonu, odaklanmış güneş ışınması altındaki reaktörlerin içinden istenen debi seviyesinde hava akışının sağlanması ve çıkış hava sıcaklığının sabitlenmesinin beklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında monolit sıcaklık takibi de yapılmıştır. Deneyler 8-19 Temmuz 2017 tarihleri arasında tamamlanmıştır.

Elde edilen sonuçlar Şekil 3-55 ve Şekil 3-56'de özetlenmiştir. Burada yapılacak ilk gözlem tüm monolitlerin varlığının hava çıkış sıcaklığını 60C'ye varan seviyelerde arttırdığıdır. Bunun sebebi monolitlerin yüksek sıcaklıkta yüzeyler sağlayarak ısı transferi hızını artırmasıdır. Tüm monolitlerde hava sıcaklığının ilk etapta akışla beraber artması yüksek akış seviyelerinde konveksiyon ile ısı transfer katsayısının arttığını göstermektedir. 25-30 SLPM seviyelerinde sıcaklığın tekrar düşüşe geçiyor olması ise bu noktadan sonra havanın reaktör içinde geçirdiği zamanın azalmasının daha kuvvetli bir etkisinin olduğunu göstermektedir.

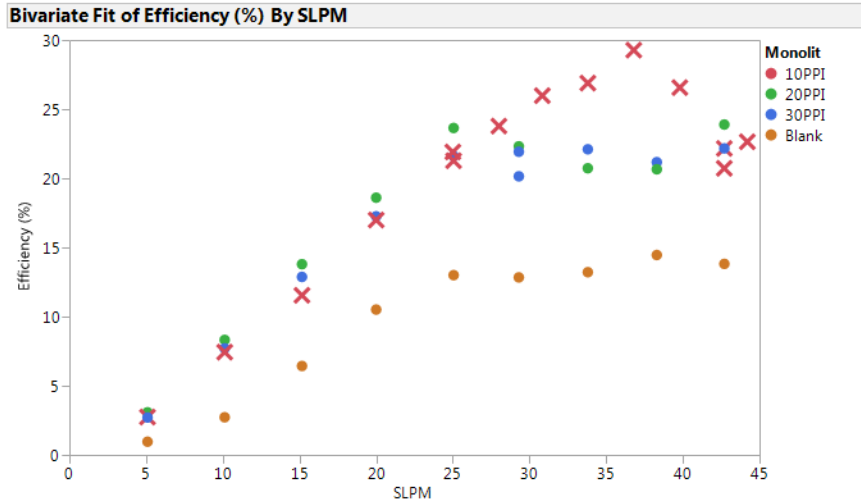
Daha dar gözenekli monolitler 25-30 SLMP debi seviyelerinde sert bir performans düşüşü yaşarken, 10ppi'lik monolitin performans kaybı daha yavaş bir şekilde azalmaktadır. Bu da muhtemelen geniş gözenekli monolit üzerinde daha fazla yüzey alanının güneş ışınına direk

maruz kalması ve nispeten yüksek sıcaklıktaki ısı transfer alanının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3-55 – Farklı monolitler için debi-hava çıkış sıcaklığı değerleri

Mutlak çıkış sıcaklığı değerlerine ek olarak havaya transfer edilen toplam enerjinin toplam odaklanan enerjiye oranının takip edildiği verim parametresi de hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. En yüksek verim 10ppi'lık monolit üzerinde, 36-37SLPM debi seviyelerinde elde edilmiştir. Bu parametrenin değişimi de Şekil 3-56'de özetlenmiştir.



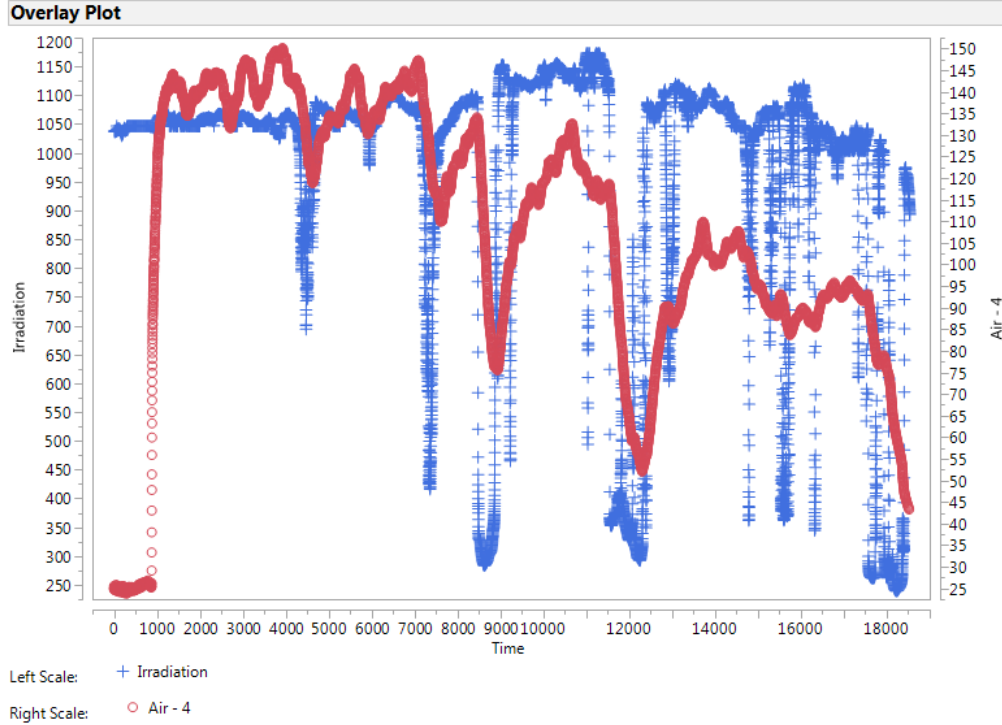
Şekil 3-56 – Farklı koşullarda havaya aktarılan enerji miktarı ve verim değerleri

3.2.8.2.2 10PPI SiC Köpük Kararlılık Testleri

Tespit edilen 10ppi monolit – 35SLPM debi seviyesinin uzun vadeli performans karakterizasyonu da 21 Temmuz 2017 tarihinde yapılan deney ile kısmen tamamlanmıştır.

Gün boyunca elde edilen hava sıcaklığı ve güneş ışınma değerleri Şekil 3-57’de gösterilmiştir. Günün ilk yarısındaki daha kararlı ışınma (mavi çizgi), hava çıkış sıcaklıklarının 140-150C aralığında sabitlenmesini sağlamıştır. Bu seviye daha önce tamamlanan optimizasyon deneylerinden çıkan sıcaklık seviyeleri ile benzerlik göstermektedir.

Daha sonraki saatlerdeki bulutlanma hava çıkış sıcaklığını azaltmış olsa da sistemin gene %30 verim seviyelerinde hava ısıtma performansı göstermesini engellememiştir.



Şekil 3-57 – Farklı koşullarda havaya aktarılan enerji miktarı ve verim değerleri

3.2.8.3 Reaksiyon Deneyleri

3.2.8.3.1 Su Kırma – Kobalt-oksit malzeme

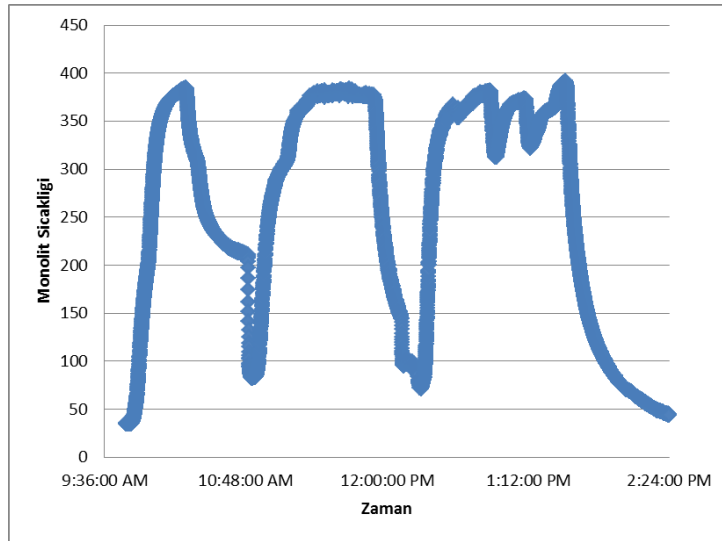
Laboratuvar testlerinde O₂ salınımının 1100C seviyelerinden sonra daha efektif hale geldiğinin görülmesi üzerine bu malzemenin saha testlerinde kullanılmamasına karar verilmiştir. Bunun sebebi varolan 70cm’lik aynaların yüzeyinde en fazla 900C sıcaklık sağladığının düşünülmesidir. Monolitlerin yüzeyine 5mm mesafedeki ısıl çiftler en yüksek 750C seviyelerini ölçmektedir – projede daha önce kurgulanan COMSOL modelleri yüzeydeki sıcaklığı en iyi ihtimal ile 900C seviyelerinde tahmin etmektedir.

Bu çalışmanın tamamlanabilmesi için daha büyük (2m çapında) ayna gerekmektedir. Piyasadaki hazır en büyük iç bükey aynalar 90cm çapındadır ve odak noktaları sistem üzerindeki 70cm’lik aynalar gibi kararlı değildir. Daha büyük aynaların imalatı daha büyük fırınlar ve kalıplar gerektirdiğinden bu aşamada düşünülmemektedir.

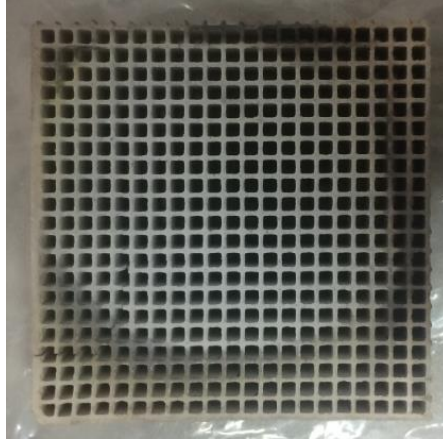
3.2.8.3.2 Su Kırma – Kurşun Kaplı Monolit

Eriyik kurşun yardımıyla gerçekleştirilen karbon dioksit ve su indirgeme deneyleri, Çalışan (2013) tarafından yüzeysel süpürmeli reaktör yardımıyla gerçekleştirilerek proje başvurusunda yer almaktadır. Kurşun oksitinin 900 °C’lerde ısıl dekompozisyona uğraması ve metalik kurşuna dönmesi ($PbO \rightarrow Pb + O_2$) ve özellikle karbon dioksit altında 600 ile 750 °C’ler arasında tekrar oksitlenmesi literatürde konu olan diğer malzemelere göre yüksek avantajlı olduğunu gösterdi. Ancak, kurşunun yüksek sıcaklıkta artan uçuculuğu ve toksik yapısı ile ilgili problemlerin varlığı ve bunlara ek olarak eriyik kurşun içeren bir düzeneğin güneş odaklayıcı sisteme entegrasyonundaki zorluklar yüzünden bu olasılık proje kapsamında planlanan aktiviteler arasında yer almamıştır.

Ancak sentezlenen kobalt oksit malzemelerin aktivasyon sıcaklıklarının literatürde yer alan malzemelerden daha az olmasına rağmen proje kapsamında kurulan odaklayıcı sistem için yüksek olması sebebi ile su üretimi için alternatif olarak kurşun kaplı monolitler denenmiştir. Üzerine 1.665g Pb kaplanmış, 3x3cm boyutlarında bir monolit ile odaklanmış güneş ışığı altında toplam 4 döngü tamamlanmış ve H₂ üretimi takip edilmiştir. Çalışmalar boyunca sisteme 200sccm Ar beslenmiştir. Yüksek sıcaklık aşamalarında bu Ar içindeki O₂ miktarı ölçülmüştür. Düşük sıcaklık aşamalarında ise 200sccm Ar içine 5 ml/dakika su beslenmiştir. Bu su reaktör haznesi içine girer girmez buharlaşarak monolit içinden gaz fazında akmıştır. Bu süreçte ise H₂ sinyali takip edilmiştir.



Şekil 3-58 – Kurşun kaplı monolit üzerine uygulanan sıcaklık profili



Şekil 3-59 – Kurşun kaplı monolit – deneyler öncesi ve sonrası

Uygulanan sıcaklık profili (Şekil 3-58), yüksek aşamalarda monolit ön yüzünün 900C seviyelerinde olmasını sağlamıştır. Bu döngüler sırasında sadece ilk ısıtma aşamasında çok küçük bir O₂ sinyali görülmekle beraber diğer döngülerde ne H₂ ne de O₂ varlığı ölçülememiştir. Deneyler sonrasında monolitin güneşin odaklandığı bölümünde hiç kurşun kaplamasının kalmadığı gözlemlenmiştir. İlk ısıtma döngüsünde görülen küçük O₂ sinyalinin kaplanan kurşunun daha önceden hava ile temas ettiği sırada oluşan kurşun oksitten çıktığı düşünülmektedir. Bu ilk döngüde kaplı kurşunun büyük bir kısmının buharlaşarak monolit yüzeyinden uzaklaştığı düşünülmektedir. Monolitin deney sonrası fotoğrafı, Şekil 3-59, güneşin odaklandığı bölgede bunun doğru olduğunu göstermektedir. Odak dışında kalan bölgelerin ise renk itibari ile kurşun oksitlerle kaplı olduğu düşünülmektedir. Buralar da ilk suyu gördüklerinde oksitlenmiş ancak daha sonraki döngülerde, tam odakta olmadıkları için, oksitin kırılabilceği sıcaklıklara çıkamamıştır.

Sonuç olarak kurşun-kurşun oksit döngüsünün kurşunun yüksek buhar basıncı nedeni ile güneş odaklanmış bir reaktör düzeneğinde uzun vadede, kararlı olarak kullanılamayacağına karar verilmiştir.

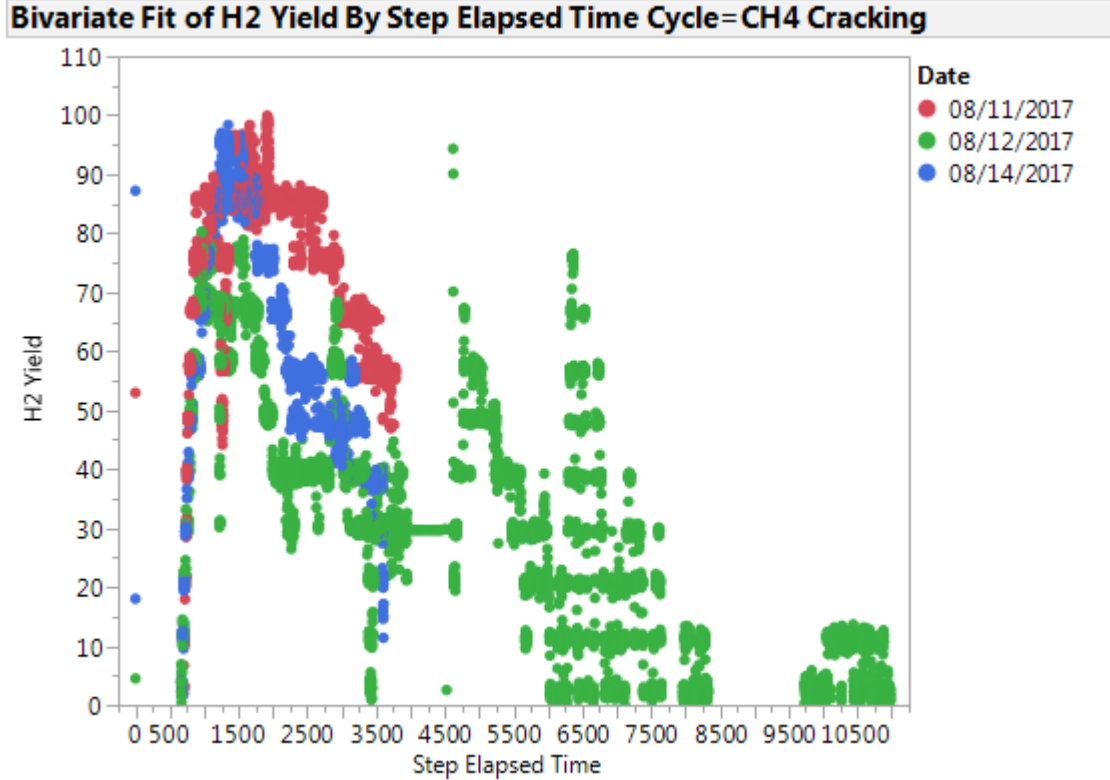
3.2.8.3.3 Metan Kırılması – Ni Kaplı Monolit

Laboratuvar ortamında yapılan karakterizasyonlar sırasında Ni kaplı bir monolit üzerinden sırasıyla CH₄-Ar ve O₂-Ar karışımları geçirilerek metan kırılması ve kok yakılması aşamaları karakterize edilmiştir. Aynı reaksiyon mekanizması kullanılarak 11-14 Ağustos tarihlerinde odaklanmış güneş ışığı altında hidrojen üretimi yapılmıştır. Deneylerde üzeri 1.645g Ni kaplı mullite bir monolit kullanılmıştır. Mullite monolit Çanakkale Seramik tarafından sağlanmıştır. Gerçekleştirilen döngüler Tablo 3-6'de özetlenmiştir. 4 gün boyunca metan kırma ve kok yakma döngüsü 3 kere tekrarlanmıştır. Üst üste tekrarlanan deneylerin ve kok yakma sürecinin tamamlanma seviyesinin CH₄ dönüşümü üzerine etkisi karakterize edilmiştir.

Tablo 3-6 Güneş altında Ni kaplı monolit ile CH4 kırma deneyleri

Gün	Deney (reaktör toplam 200sccm gaz ile çalıştırılmıştır)
11 Ağustos 2017	%4 CH4-Ar ile metan kırma (2 saat), %4.2 Hava-Ar ile kok yakma – tam güneş
12 Ağustos 2017	%4 CH4-Ar ile metan kırma tüm gün, öğledensonra bulutlu
13 Ağustos 2017	%4.2 Hava-Ar ile kok yakma, öğledensonra bulutlanma
14 Ağustos 2017	%4 CH4-Ar ile metan kırma (2 saat), %4.2 Hava-Ar ile kok yakma – tam güneş

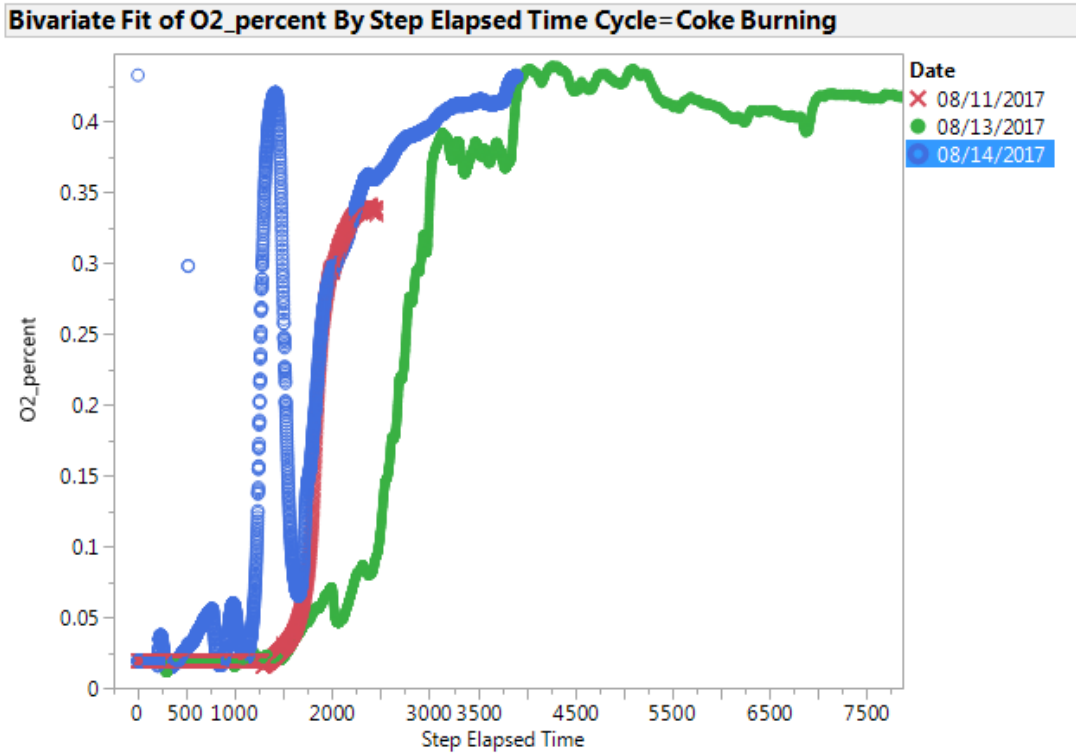
11 ve 14 Ağustos günlerinde 2 saatlik metan kırma döngüleri aynı gün içinde kok yakma aşaması ile izlenmiştir. 12 Ağustos günü ise verimin %0 seviyelerine ne zaman düştüğü gözlemlenmiştir. 13 Ağustos günü ise monolit üzerinde biriken kok katmanının tamamen yakılması için sadece oksijen-Ar karışımı beslenmiştir.



Şekil 3-60 – Nikel kaplı monolit üzerinde elde edilen H2 üretim verimi

CH4 dönüşüm seviyeleri Şekil 3-60 üzerinde gösterilmiştir. Her üç döngüde de ilk 600 saniye boyunca hiçbir yanıcı gaz sinyali gözlemlenmemiştir. Reaktör düzeneğindeki taşınımaya bağlı

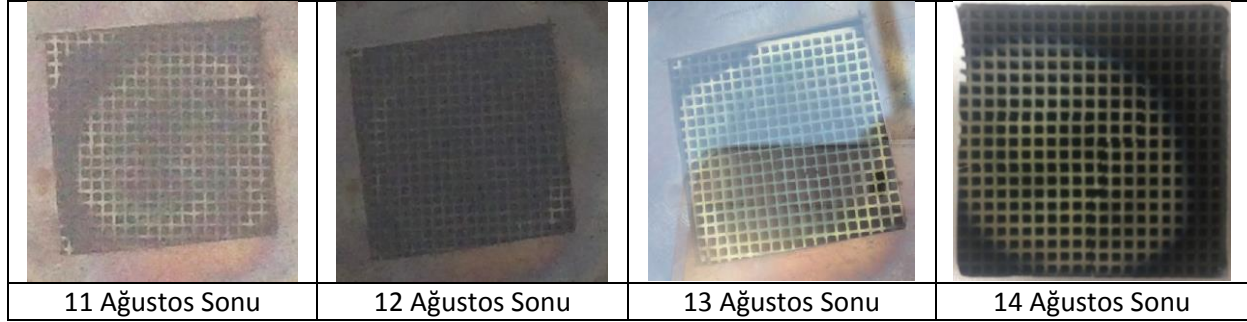
sinyal gecikme süresi ise 300s civarındır (boş ve soğuk reaktör içine Ar ve hava karışımı beslenerek karakterize edilmiştir). Bu da kalan 300s içinde Ni aktivasyon aşamasının gerçekleştiğini göstermektedir. Sahadaki reaktörde sadece H₂, CH₄ ve O₂ sensörlerinin olması sebebi ile CO, CO₂ ve H₂O sinyalleri gözlenememektedir. Bu 600s sonrasında H₂ üretimi başlamış ve 1. ve 3. günlerde 1200-1300s civarlarında %85-95 aralığına ulaşmıştır. 2. gün ise en yüksek dönüşüm ancak %70 seviyelerinde kalmıştır – bunun sebebinin 1. günde uygulanan kok yakma sürecinin tam olarak tamamlanamamış olması düşünülmektedir. Dönüşüm 1. gün 1300s süresince bu en yüksek değerlerinde kalmış – diğer iki gün ise bu süre yaklaşık 700s ile sınırlı kalmıştır. Bu noktadan sonra verimin düşüşü 2. ve 3. gün deneylerinde daha süratli olmuştur. Uzun süre yapılan 2. Gün deneyinde yeterince koklanma olduğunda dönüşümün sıfıra düşebildiği gösterilmiştir.



Şekil 3-61 – Nikel kaplı monolit üzerinde kok yakma döngüleri

Kok yakma döngülerinin tamamlanması ise reaktör çıkışındaki O₂ miktarı ölçülerek takip edilmiştir. 14 Ağustos günü takip edilen O₂ sinyalindeki ilk artışlar (1500s ve öncesi) havanın bulutlanması sebebi ile düşen monolit sıcaklığının kok yanma işlemini durdurmasından kaynaklanmaktadır. Kok yakma sürecinde ilk 1300s boyunca reaktöre beslenen tüm O₂ kullanılmaktadır. Bu süreç sonrasında odak noktasına en yakın, en sıcak bölgelerdeki kok tükenmekte, daha içerideki, nispeten düşük sıcaklıktaki kokun yanması da daha yavaş gerçekleştiği için O₂ salınımı başlamaktadır. Yaklaşık 1 saat sonunda ise kokun tamamen yandığı ve çıkış O₂ miktarının girişteki ile aynı seviyeye geldiği gözlemlenmektedir. İlk gün

ise kok yakma süreci güneşin takip aralığının dışına çıkıldığı için kısa sürmüş ve dolayısıyla kokun tamamı yakılamamıştır. Bu da 2. gün H₂ dönüşüm değerlerinin neden daha düşük olduğunu açıklamaktadır.



Şekil 3-62 – Nikel kaplı monolit fotoğrafları

Kok yakma sürecinin tamamlanma seviyesi aynı zamanda gün sonunda kayıt edilen monolit fotoğrafları ile de desteklenmiştir. 11 Ağustos sonu deneyinde odak noktasının denk geldiği bölgenin tam olarak temizlenemediği görülmektedir (aynı bölge 14 Ağustos sonunda tam olarak koktan arındırılmış olarak gözlemlenmiştir). Hiç kok yakmanın yapılmadığı ve H₂ dönüşüm değerlerinin sıfıra düştüğü 12 Ağustos sonunda ise tüm monolit yüzeyinin kok ile kaplı olduğu gözlemlenmiştir.

Tüm gün kok yakmanın uygulandığı 13 Ağustos günü uzun süre kok yakılmasına ek olarak gün içinde odak bölgesi monolit üzerinde gezdirilmiştir. Bu sebeple yüzeyde daha büyük bir bölgenin temizlenmiş olduğu görülmektedir. Odak noktasının sabit tutulduğu 11 ve 14 Ağustos günlerinde ise odak noktası (yaklaşık 2.5 cm'lik bir daire) açıkça görülmektedir.

Tüm bu gözlemlerin sonunda güneş ışığı altında kırma – kok yakma döngüleri uygulanarak metandan H₂ üretiminin mümkün olduğu gösterilmiştir. Kesin bir sonuca varmak için daha çok döngünün denenmesi gerekirken beraber bu sürecin sürdürülebilir olduğu yönünde kanıtlar vardır. Dönüşümü sınırlayan faktörün kok giderme sürecinin verimi olduğu düşünülmektedir çünkü hiç kok bulunmayan ilk gün elde edilen dönüşüm değerleri diğer günlere kıyasla daha yüksektir ve daha uzun süre yüksek seviyelerde kalmıştır. 13 Ağustos günü yapılan uzun süreli kok giderme döngüsünden sonra dönüşüm değerlerinin yükselmesi buna bir işarettir. Ancak gerçekleştirilen uzun kok giderme aşamasına rağmen dönüşümün ilk günkü gibi uzun süre yüksek seyretmemesinin sebebi tamamen giderilemeyen kok (kanal içlerinde) yada ilk günden sonra monolit yüzeyinden kaybedilen Ni olabilir.

3.2.9 Monolit Kaplama Denemeleri

3.2.9.1 Mullit Destek Yapısı Kaplamaları

Mullit örnekleri Kaleseramik A.Ş.'den tedarik edilmiştir. Monolitlerin yüzey alanları düşük olduğu için aşındırma prosedürleri kullanılarak yüzey alanları arttırılmıştır.

3.2.9.1.1 Aşındırma Çalışmaları

Mullit monolit üzerine oksalik asit ve HCl kullanılarak aşındırma çalışmaları yapılmıştır. Aşındırma çalışmaları sonuçları Tablo 3-7'de gösterilmiştir.

Tablo 3-7. Farklı aşındırma prosedürlerinin yüzey alanına etkisi (m^2/g)

	Oksalik Asit	HCl
4 h	24Oksalik asit yüzeyde 34Oksalik asit işleminden sonra kalsine edilmiş	42
7 h	-	68

3.2.9.1.2 Co₃O₄ Kaplama Çalışmaları

Co₃O₄ kaplamaları 2. proje raporunda belirtilmiş olan daldırma-kaplama yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Kaplamalar 120°C sıcaklıkta bekletilmiş sonrasında 600°C'de kalsine edilmiştir. Kaplama sonuçları

Tablo 3-8'de gösterilmiştir. Oksalit asitin yüzeyde bırakılmasının kaplama ağırlığına ciddi bir etkisi görülmemiştir.

Tablo 3-8. Co₃O₄ Kaplama Ağırlıkları

Örnek	Oksalik asit bağlayıcı	Oksalik asit bağlayıcı kaplama öncesi kalsine edilmiş	HCl – 4h (42 m^2/g)
İlk Ağırlık	1.7190	1.7929	1.9326
Toplam Kaplama Ağırlığı	0.0706(%3.95) (2 kat kaplama)	0.077(%4.12) (2 kat kaplama)	0.0746 (%3.7) (4 kat kaplama)

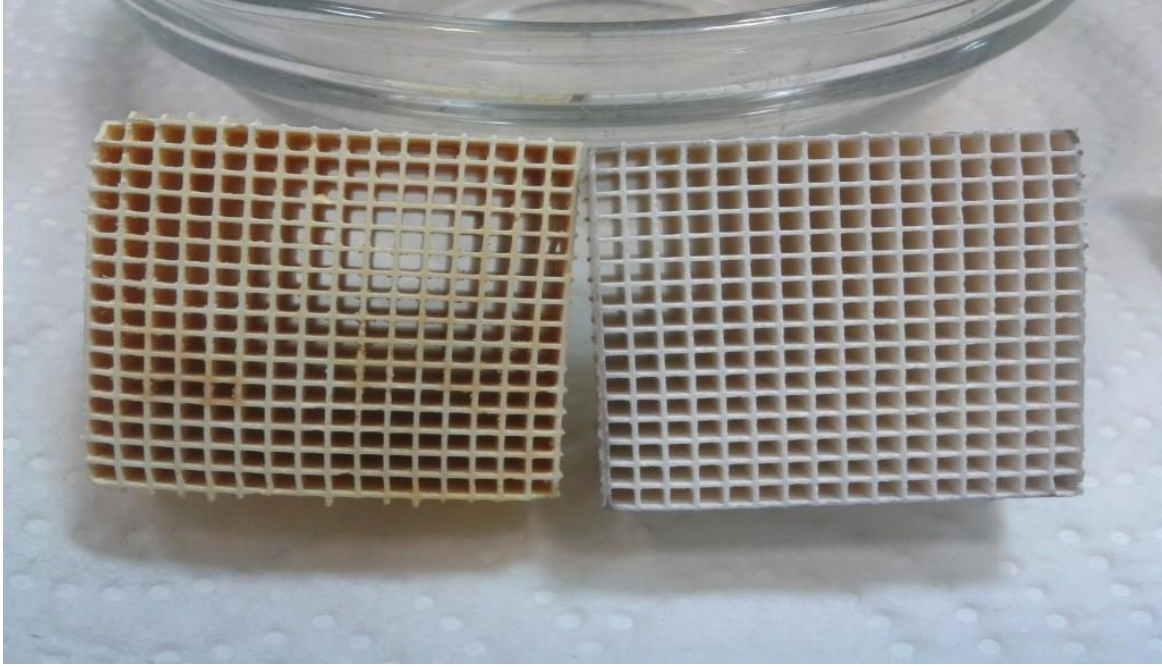
3.2.9.1.3 Pt-Co₃O₄ Kaplama Çalışmaları

Co₃O₄ üzerine Pt kaplaması ıslaklık başlangıcı metodu ile kaplanmıştır. Pt kaynağı olarak Tetraammineplatinum (II) klorit monohidrit (Alfa Aesar) kullanılmıştır. Pt yüklemesi oranı %1.84'tür. Amino grupları 350°C'de, saatlik kalsinasyon işlemi sonrası yüzeyden uzaklaştırılmıştır.

3.2.9.1.4 Pd-CeO₂ Kaplama Çalışmaları

Pd-Seryum monolit kaplama örnekleri pilot ölçekli reaktör ölçüleri baz alınarak (3cm*3cm*1.5 cm(derinlik)) hazırlanmıştır. Kaplamanın yapışmasını arttırmak için destek malzemeleri

kaynar HCl içinde 7 saat aşındırmaya tabi tutulmuşlardır (Önceki çalışmalar baz alınarak beklenen yüzey alanı 68 m²/g civarlarındadır.). Bu çalışmalar sırasında %10'luk suda çözünmüş Seryum asetat çözeltisi kaplama için kullanılmıştır. Monolit solüsyona batırılmış ve 5 dakika bekletilmiştir. Kaplama 120°C'de 1 saat bekletilmiştir. Sonrasında 650°C'de 4 saat kalsine edilmiştir. Kaplama ağırlığı 0.163 g (%3 yükleme) olmuştur. Pd yüklemesi ıslaklık başlangıcı metodu ile yapılmıştır. Pd Yükleme %1 oranında yapılmıştır. Paladyum kaynağı olarak paladyum nitrat çözeltisi (%12-%16 w/w) kullanılmıştır. Nitrat grupları 350°C-2 saat'lik işlem sonrası yüzeyden uzaklaştırılmıştır.



Şekil 3-63. Mullit monolitinin kaplanmamış (sağ) ve kaplanmış hali (sol)

1.2 SiC Destek Yapısı Kaplama Çalışmaları

Destek kaplama çalışmalarına SiC köpüklerle devam edilmiştir. Yapılan çalışmada 20 ppi ve 30 ppi gözenek büyüklüklerinde 2 farklı SiC köpük (LMA MOTİF AL.DÖK.SAN.MÜM.LTD.ŞTİ.) kullanılmıştır. Kaplama malzemesi olarak Co₃O₄ kullanılmış, kaplama çalışması için %40'lık sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Gerekli yaydırıcı (Dolapix CE64) ve bağlayıcılarda (Optafix PAF 35) solüsyonda kullanılmıştır. Kaplanacak destek yapısı solüsyonun içinde 3 dakika bekletilmiştir. Sonrasında basınçlı hava akışı yardımıyla gözenekler açılmıştır. Bundan sonra malzeme 120°C'de 1 saat bekletilmiş, 800°C'de 4 saat kalsine edilmiştir (Şekil 3-63). Kaplama oranı, kaplama ağırlığının kaplanmamış destek yapısının ağırlığına oranıdır. Sonuçlar, her örnek için 3 farklı numune çalışmasının ortalaması alınarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma Tablo 3-9'te gösterilmiştir. Kaplama oranında köpük gözenek büyüklüğünden kaynaklı bir değişim gözlenmemiştir.

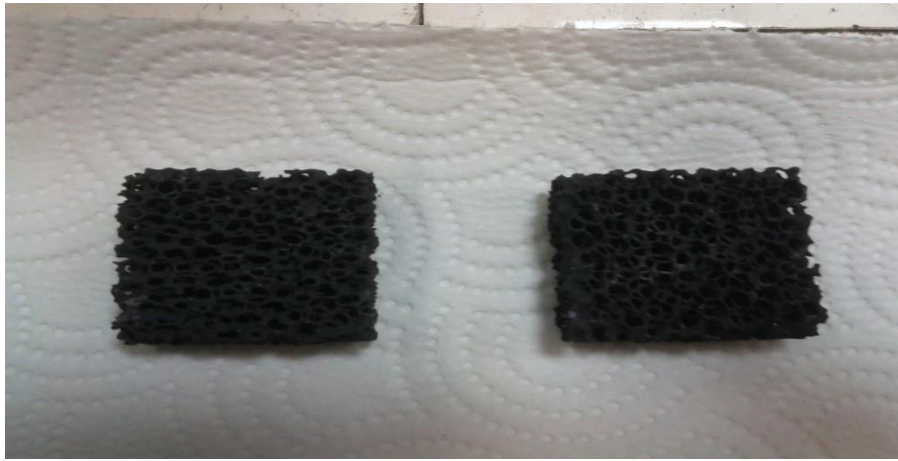


Şekil 3-64. 20 ppi SiC köpük destek yapısı; kaplanmamış (sol) ve kaplanmış (sağ) hali

Tablo 3-9. SiC köpük destek yapısı ön kaplama sonuçları

SiC köpük destek yapısı	Kaplama oranı
10ppi	%28.6
20ppi	%29.3

Sonrasında pilot reaktör ölçülerine uygun olarak daha büyük boyutlu monolitler hazırlanmıştır. 20 ppi gözenekli 2 tane monolit kaplaması yapılmıştır.(3x3x1.3cm). Bu kaplama çalışması için %30'luk sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Kaplama oranı %15 ve 2 g civarında olmuştur (Şekil 3-65).



Şekil 3-65. Kaplanmış iki adet 20 ppi SiC köpük destek yapısı

4 Genel Değerlendirme ve Öneriler

4.1 İP 1 – Malzeme Karakterizasyonu

Bu iş paketindeki alt başlıklar büyük ölçüde başarı ile tamamlanmıştır. Stokiyometrik olmayan oksit malzemelerin en kısıtlayıcı özelliği olan yüksek sıcaklık gereksinimleri hedeflenen 1000C seviyeleri ve aşağısına inebileceği gösterilmiştir. Burada yapılan malzeme eleme çalışmaları sonunda özellikle Pd ve Pt yüklenmiş CeO₂ ve Co₃O₄ malzemelerin umut vaad eden sonuçlar sergilediği gösterilmiştir. Bu çalışmalar sırasında aynı zamanda eriyik kurşun'un 800C seviyelerinde çok yüksek miktarda H₂ üretim potansiyeline sahip olduğu gösterilmiştir. Eriyik metal malzemeler bu proje kapsamında tasarlanan reaktör sistemlerine uygun olmamakla birlikte bundan sonraki çalışmalarda uygulanacak reaktör konfigürasyonlarını yönlendirecektir. Bu aşamada su parçalanma kinetiği ile ilgili veriler reaktör tasarımı için yeterli görülmemekle beraber bu veri eksikliğinin giderilmesi planları İP 3 değerlendirmesi içinde detaylandırılacaktır.

4.2 İP 2 – Modelleme ve Reaktör Tasarımı

Proje önerisinde üzerinde durulan üretilebilirlik için tasarım felsefesi doğrultusunda ısı taşınımı, kütle taşınımı ve güneş odaklama yaklaşımları alanlarında detaylı modeller oluşturulmuş ve bu modellerin çoğu numerik olarak çözülmüştür. Model sonuçlarının irdelenmesinde sanal deney tasarımı yaklaşımı uygulanarak parametrik optimizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Bu model bazlı öngörüler reaktör geometrisi, malzeme ve işletim algoritması seçimlerinin yapılabilmesi için bilgi birikimi ve altyapı oluşturmuştur. Tüm bu modellerin ortak noktası reaksiyon kinetiği modelleri henüz istenen olgunluk seviyesine ulaşmadığı için modellerin şu andaki öngörülerini çok güvenilir değildir. Bu kinetik modellerin daha güvenilir seviyelere gelmesi için üretim koşulları ile daha örtüşen koşulları test edebilecek test fırın düzeneği kurulmuştur ve veri üretmeye hazırdır. Bu veri setinin üretilmesi ardından ortaya çıkacak kinetik modeller varolan model altyapısı içine beslenerek öngörülerin daha güvenilir olması sağlanacaktır.

4.3 İP 3 – Prototip Doğrulama

Bu iş paketi içinde proje önerisi hazırlama safhasında öngörülemeyen odaklayıcı ve güneş takibi altyapısının kurulması ile ilgili ciddi gecikmeler gerçekleşmiştir. Bu gecikmelerin üzerine güneş ışımalarının mevsimsel varyasyonları da gelince prototip reaktörün güneş ışımaları altında validasyonu henüz tamamlanamamıştır. Bu zorlukların önüne geçmek için laboratuvar ortamında odaklanmış güneş ışığının sağlayabildiği ısınma ve soğuma süratlerini tekrarlayabilen iki adet yüksek sıcaklık fırını kurulmuş ve bu fırınlar gerekli sensörleri ile birlikte LabView tabanlı bir otomasyon sistemine entegre edilmiştir.

Monolit testlerinin kontrollü ortamda tamamlanması için gerekli laboratuvar altyapısı tamamlanmış ve devreye alınmıştır. Buna ek olarak güneş odaklama sisteminde eksik kalan kurulumlar da tamamlanmış ve 4 tane iç bükey ayna reaktör hazneleri ile beraber kullanımına başlanmıştır.

Teklif edilen projenin ulaşılan hedefleri yanısıra daha önceden planlanmamış yeni araştırma alanlarında da yol alınmıştır. Kurgulanan odaklama sistemi %30 seviyelerindeki verim değerleri ile hava ısıtmasında kullanılmış ve bu ısıtılan havanın olası uygulamalarından biri olan meyve kurutma süreçlerinin karakterizasyonu için çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca patlayıcı gaz karışımlarının analizini yapabilen bir düzenek tasarlanmış, validasyonu yapılmış ve testler süresince kullanılmıştır.

Bununla birlikte laboratuvar ölçeğinde karakterizasyonu yapılan küçük miktarda katalizör malzemelerin endüstriyel boyutta kullanımının değerlendirilebileceği kalıcı bir altyapı oluşturulmuştur. Buna ek olarak bu tip katalizör malzemelerin odaklanmış güneş ışığı altında test edilebileceği bir kurulum da devreye alınmış, ilk validasyonda kurşun kaplı monolitler üzerinde suyun kırılma deneyleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu ilk deneylerde tüm kurşun monolit üzerinden buharlaştığı için hidrojen üretimi gözlemlenmemiştir. Alternatif olarak Ni katalizör üzerinde metan kırma ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. 4 gün içinde 3 farklı döngü sırasında ilk safhalarda %100 metan dönüşümü elde edilmiş, efektif kok yakımı ardından gene bu seviyelerin tekrarlanabildiği de gösterilmiştir. Aynı düzende gene Ni ve Paladyum-Ceria katalizörleri kullanılarak buhar ile metan reformlama deneyleri de gerçekleştirilecektir. Bu uygulamalar, bildiğimiz kadarı ile, Türkiye’de odaklanmış güneş enerjisi kullanılarak endüstriyel kimya mühendisliği uygulamalarının gerçekleştirildiği ilk örnektir. Bundan sonra aynı odaklama ve güneş takip sistemine daha büyük aynalar takılarak daha yüksek sıcaklıklar elde edilecek ve bu sayede su kırma reaksiyonu da gerçekleştirilecektir.

Ayrıca gene araştırma grubumuz bünyesinde pilot boyutta üretim yapabilecek düzeneklerin mümkün olduğu kadar yerli imkanlar kullanılarak tasarlanması ve bir araya getirilmesi ile ilgili ciddi bir bilgi birikimi oluşmuş ve özellikle Ankara içinde ama gerektiği durumda Türkiye genelinde birçok tedarikçi ile iletişim kurulmuş ve ortak çalışılmıştır. Gene düzeneklerin imalatı sırasında bölümümüz bünyesindeki atolye ve teknik kadro kullanılarak bilgi birikiminin kurum içinde biriktirilmesi sağlanmıştır.

2017 yazı sonuna kadar tamamlanacak deneysel çalışmalar sonucunda 7 tane uluslararası yayın basılması için gerekli içeriğin hazırlanacağı öngörülmektedir.

5 Kaynakça

- Agrafiotis, C. C., Pagkoura, C., Lorentzou, S., Kostoglou, M., & Konstandopoulos, A. G. (2007). Hydrogen production in solar reactors. *Catalysis Today*, 127(1–4), 265–277. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.039>
- Atalik, B., Uner, D. 2006. “Structure sensitivity of selective CO oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃”, *Journal of Catalysis*, 241 (2), 268-275.
- Ay, H., Üner, D. 2015. “Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni–Co catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 128-138.
- Çağlar, B., Üner, D. 2007. “Preparation and Morphological Characterization of a Catalytic Soot Oxidation SiC Foam Filter”, *Turkish Journal of Chemistry*, 31 (5), 487-492.
- Çalışan, Atalay. (2013, September). *Syngas Production over Reducible Metal Oxides*, (M.Sc. Thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Chueh, W. C., & Haile, S. M. (2010). A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and CO₂ mitigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3269–3294. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0114>
- Ferrer, V., Moronta, A., Sánchez, J., Solano, R., Bernal, S., & Finol, D. (2005). Effect of the reduction temperature on the catalytic activity of Pd-supported catalysts. *Catalysis Today*, 107–108, 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.059>
- Gao, B., Deng, J., Liu, Y., Zhao, Z., Li, X., Wang, Y., & Dai, H. (2013). Mesoporous LaFeO₃ catalysts for the oxidation of toluene and carbon monoxide. *Chinese Journal of Catalysis*, 34(12), 2223–2229. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60689-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60689-5)
- Gil, S., Garcia-Vargas, J. M., Liotta, L. F., Pantaleo, G., Ousmane, M., Retailleau, L., & Giroir-Fendler, A. (2015). Catalytic Oxidation of Propene over Pd Catalysts Supported

- on CeO₂, TiO₂, Al₂O₃ and M/Al₂O₃ Oxides (M = Ce, Ti, Fe, Mn). *Catalysts*, 5(2), 671–689. <https://doi.org/10.3390/catal5020671>
- Genc, V.E., Altay, F.E., Uner, D. 2005. “Testing molten metal oxide catalysts over structured ceramic substrates for diesel soot oxidation”, *Catalysis Today*, 105(3-4), 537-543.
- Gupta, K.C., Abdulkadir, H.K., Chand, S. 2003. “Synthesis of polymer anchored N,N'-bis(3-allyl salicylidene)0-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide”, *Journal of Molecular Catalysis A*, 202(1-2), 253-268.
- Huntelaar, M. E., Booij, A. S., Cordfunke, E. H. P., van der Laan, van Genderen, A. C. G., & van Miltenburg, J. C. (2000). The thermodynamic properties of Ce₂O₃(s) from T → 0 K to 1500 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 32(4), 465–482. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0614>
- Jarrett, C., Chueh, W., Yuan, C., Kawajiri, Y., Sandhage, K. H., & Henry, A. (2016). Critical limitations on the efficiency of two-step thermochemical cycles. *Solar Energy*, 123, 57–73. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.09.036>
- Ji, K., Dai, H., Deng, J., Jiang, H., Zhang, L., Zhang, H., & Cao, Y. (2013). Catalytic removal of toluene over three-dimensionally ordered macroporous Eu_{1-x}Sr_xFeO₃. *Chemical Engineering Journal*, 214, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.083>
- Kaya, D. (2016, September). *The Role Of Precious Metal Nanoparticles On The Oxygen Exchange Kinetics From Ceria* (M.Sc. Thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi.
- Kaya, S., Erünal, E., Shaltaf, R., Ellialtıoğlu, Ş., Üner, D. 2009. “On the Structure Sensitivity of CO Oxidation on Alumina Supported Pd–Pt Bimetallic Catalysts”, *Turkish Journal of Chemistry*, 33 (1), 11-21.

- Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2006). Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35), 17315–17328. <https://doi.org/10.1021/jp062746a>
- Köseoğlu, Y., Baykal, A., Toprak, M. S., Gözüak, F., Başaran, A. C., & Aktaş, B. (2008). Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route. *Journal of Alloys and Compounds*, 462(1–2), 209–213. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.121>
- Mancic, L., Marinkovic, Z., Vulic, P., Moral, C., & Milosevic, O. (2003). Morphology, Structure and Nonstoichiometry of ZnCr₂O₄ Nanophased Powder. *Sensors*, 3(10), 415–423. <https://doi.org/10.3390/s31000415>
- Mazloumi, M., Shahcheraghi, N., Kajbafvala, A., Zanganeh, S., Lak, A., Mohajerani, M. S., & Sadrnezhaad, S. K. (2009). 3D bundles of self-assembled lanthanum hydroxide nanorods via a rapid microwave-assisted route. *Journal of Alloys and Compounds*, 473(1–2), 283–287. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.052>
- Neumann, A., & Walter, D. (2006). The thermal transformation from lanthanum hydroxide to lanthanum hydroxide oxide. *Thermochimica Acta*, 445(2), 200–204. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.013>
- Ozcan, O., Yukruk, F., Akkaya, E.U., Uner, D. 2007. “Dye sensitized CO₂ reduction over pure and platinized TiO₂”, *Topics in Catalysis*, 44(4), 523-528.
- Papa, F., Patron, L., Carp, O., Paraschiv, C., & Ioan, B. (2009). Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299(1–2), 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.036>
- Pawelec, B., La Parola, V., Navarro, R. M., Murcia-Mascarós, S., & Fierro, J. L. G. (2006). On the origin of the high performance of MWNT-supported PtPd catalysts for the

- hydrogenation of aromatics. *Carbon*, 44(1), 84–98.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.004>
- Rao, G. R. (1999). Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR. *Bulletin of Materials Science*, 22(2), 89–94.
<https://doi.org/10.1007/BF02745559>
- Satishkumar, G., Landau, M. V., Buzaglo, T., Frimet, L., Ferentz, M., Vidruk, R., ... Herskowitz, M. (2013). Fe/SiO₂ heterogeneous Fenton catalyst for continuous catalytic wet peroxide oxidation prepared in situ by grafting of iron released from LaFeO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139, 276–284.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.040>
- Trovarelli, A., Dolcetti, G., de Leitenburg, C., & Kaspar, J. (1993). CO₂ Hydrogenation Over Platinum Group Metals Supported on CeO₂: Evidence for a Transient Metal-Support Interaction. In F. S. and P. T. L. GUCZI (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 75, pp. 2781–2784). Elsevier. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299108644043>
- Wang, X., Zhang, X., Wang, Y., Liu, H., Qiu, J., Wang, J., Yeung, K. L. (2011). Investigating the Role of Zeolite Nanocrystal Seeds in the Synthesis of Mesoporous Catalysts with Zeolite Wall Structure. *Chemistry of Materials*, 23(20), 4469–4479.
<https://doi.org/10.1021/cm201619y>
- Wei, X., Chen, D., & Tang, W. (2007). Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtained by sol–gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1), 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.006>
- Yavuzylmaz, E. (2016, September). *Optimization of operation temperatures and durations during solar thermal water splitting towards greater energy efficiencies* (M.Sc. Thesis). Orta Doğu Teknik Üniversitesi.

EKLER

1.1.Ek 1-Malzemelerin Sentezlenme ve Kaplama Yöntemleri

1.1.1. Perovskit Malzemeler

1.1.1.1. PbTiO₃

PbTiO₃ nanoparçacıkları, in-situ polimerleşebilme (in-situ polymerizable method) metodundan türeyen polimerik cam ağı içeren sol-gel metodu ile hazırlanmıştır. In-situ polimerleşebilme metodunda, oksit karışımının sentezinde öncü madde (precursor) olarak kullanılmak amacıyla polimer ağı oluşturulmaktadır (Gupta, Abdulkadir, and Chand 2003). Sentezleme sırasında, solüsyondan jel oluşumu kolay olarak gözlemlenebildiği için, sol-gel metodu kolayca tanımlanabilmektedir. Bu raporda yer alan sentezleme yönteminde, polimerik zincirler tarafından oluşturulan jel, sıvı fazı sabitlemektedir. Malzemenin hazırlanması için, 50 % anhidroz etil alkol (C₂H₅OH, Merck; purity>99.9%) ve 50 % saf asetik asit (J.T. Baker, purity> 99) karışımında çözülen titanyum izopropoksit (TIP, Aldrich; purity> 97%), oda sıcaklığında 5 dakika boyunca homojenliğin sağlanması için karıştırılmıştır. Oluşan çözeltiye kurşun asetat (Merck) eklenerek, 15 dakika daha karış Daha sonra, elde edilen çözeltiye sitrik asit (Aldrich, purity> 99.5%) eklenerek, jel kıvam elde edilmiştir. Titanyum: kurşun: sitrik asit mol oranları 1:1:4 olarak hazırlanmıştır. Elde edilen beyaz jel, 24 saat boyunca 120 °C'de fırında tutulduktan sonra, 5 saat boyunca 650 °C'de sarı toz elde edilene kadar kalsine edilmiştir. Hazırlanan örneğin kristal fazlarını belirlemek amacıyla X-Ray diffraction (XRD) analizi yapılmıştır.

1.1.1.2. LaFeO₃

Uygun miktarlardaki Fe(NO₃)₂·9H₂O (0.1 M, 99.0%) ve La(NO₃)₃·6H₂O (0.1 M, 99.0%) deiyonize suda çözüldükten sonra sitrik asit solüsyonuna (0.4 M, 99.8%) oda sıcaklığında ve sabit karıştırma hızında yavaşça eklenmiştir. Hazırlanan karışım, 5 saat karıştırıldıktan sonra 70 °C'de 2 saat boyunca sabit karıştırma hızında, çözelti (sol) oluşuna kadar karıştırılmıştır. Meydana gelen çözelti, 120 °C'lik fırında jel oluşumu gözlenene kadar ısıtılmıştır. Jel haline gelen çözelti, akik havanda (agate mortar) toz haline getirilmiştir. Oluşan toz, organik maddelerin uzaklaşması için, yavaşça 220 °C'ye 3 saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra, iyi kristal yapı oluşturmuş perovskit tipi oksit materyal elde etmek için, 650 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. LaFeO₃ nanoparçacıkları, 0.02 s⁻¹ tarama hızında, 2θ için 0° to 70° aralığında, XRD analizi (Rigaku Ultima instrument with Cu K radiation 1.5408 Å) ile karakterize edilmiştir ve alınan veriler, JCPDS standartlarında değerlendirilmiştir. Malzemenin termal davranış

özellikleri, 10 °C dk⁻¹ ısınma hızı ile hava ortamında yapılan termogravimetrik analiz (DTG-60H, Shimadzu, Japan) ile belirlenmiştir. Yüzey alanları, 0.06-1.00 aralığındaki P/P₀ kısmi basınçlarında, Brunauer–Emmett–Teller (BET) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Gözenek hacmi, en yüksek kısmi basınçtaki (P/P₀ ≈ 0.99) nitrojen yüzey tutunma miktarı kullanılarak hesaplanmıştır. Gözenek boyut dağılımı, yüzden salma izotermine Barrett-Joyner-Halenda (BJH) denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, Varina-Carry 100 çift ışınlı UV-Vis spektrofotometre kullanılarak, 200-700 nm aralığındaki UV-görülür dağılık yansıtımlı spektroskopi (UV-visible diffuse reflectance spectra (DRS)) elde edilmiştir.

1.1.1.3. CeMO₃ (M=Co, Fe)

CeMO₃ (M=Co ve Fe) metal nitratların, amonyum hidroksit eklenmesiyle, birlikte çöktürülmesi metodu (co-precipitation) ile hazırlanmıştır. 25 mL, 0.2 M metal nitrat sulu çözeltisi, 25 mL, 0.2 M Ce(NO₃)₂ sulu çözeltisine eklendikten sonra, yeterli sulu amonyum hidroksit çözeltisi hızlı bir şekilde karışıma eklenmiştir ve pH 8.5-9 değerleri arasına sağlanmıştır. Elde edilen çökelti ve yüzeyde yüzen (supernatant) solüsyon, 110 °C’de fırında 15-16 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kalsinasyon fırınında, 150 °C’den 600 °C’ye kadar aşamalı kalsinasyon 6 saat boyunca uygulanmıştır. Isıtmadan sonra, oluşan materyal, soğutulur ve pastel ve harç ile asetona konulmuştur. Oluşan materyal, 24 saat boyunca 120 °C’lik fırında, asetonun tamamen uzaklaşması amacı ile ısıtılmıştır.

1.1.2. Spinel Oksitler

1.1.2.1. ZnFe₂O₄

Uygun miktarlardaki Fe(NO₃)₂·9H₂O (0.1 M, 99.0%) ve Zn(NO₃)₂·4H₂O (0.05 M, 99.0%) deiyonize suda çözüldükten sonra sitrik asit solüsyonuna (0.3 M, 99.8%) oda sıcaklığında ve sabit karıştırma hızında yavaşça eklenmiştir. Hazırlanan karışım, 18 saat karıştırıldıktan sonra 70 °C’de 2 saat boyunca sabit karıştırma hızında, çözelti (sol) oluşuna kadar karıştırılmıştır. Meydana gelen çözelti, 120 °C’lik fırında jel oluşumu gözlenene kadar ısıtılmıştır. Jel haline gelen çözelti, akik havanda (agate mortar) toz haline getirilmiştir. Oluşan toz, organik maddelerin uzaklaşması için, yavaşça 250 °C’de 2 saat boyunca ısıtılmıştır. Daha sonra, iyi kristal yapı oluşturmuş spinel tipi oksit materyal elde etmek için, 600 °C’de 7 saat boyunca kalsine edilmiştir.

1.1.2.2. Co₃O₄ Monolit Kaplama

Yüzey alanını artırmak amacıyla monolit kaplama işlemi yapılmıştır. Bu çalışmada, Co₃O₄ spinel oksiti ile kordierit tipi (formül; (Mg,Fe)₂Al₃(Si₅AlO₁₈) ve (Fe,Mg)₂Al₃(Si₅AlO₁₈)) monolitler kaplanmıştır. Monolit kaplama yöntemleri, uygulanan prosedüre göre farklılıklar göstermektedir. Bu yöntemler arasında, uygulanabilirlik açısından kolay ve ekonomik yöntemlerin kullanılması tercih edilmektedir. Bu çalışmada, farklı monolit kaplama yöntemleri arasından, asitle yıkama metodu kullanılmıştır. Monolit yüzeyine oksit kaplama işlemi sırasında, aşağıda verilen prosedür takip edilmiştir; monolitlerin iç yüzeyi, 2 M hidroklorik asit ile 20 dakika boyunca ultrasonik banyoda çıkarmıştır. Monolitin hidroklorik asit ile yıkanmasının amacı, kaplama prosedüründen önce monolit yüzeyinin temizlenmesidir ve monolitte bulunan metal oksitlerinin yapısındaki oksijeni, asit ile aktif hale getirmektir. Yıkanan monolit, 2 saat boyunca fırında kurutulmuştur. Co₃O₄ spinel materyali, etanol içerisinde, ultrasonik banyo kullanılarak süspansiyon haline getirildikten sonra, asit ile aktif hale getirilen monolitin yüzeyine, daldırma-kaplama (dip-coating) yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Daldırma-kaplama yönteminin uygulandığı ekipman, laboratuarda yapılmıştır (home-made device) ve aşağıda Şekil 1’de gösterilmektedir. Daldırma-kaplama yönteminde, kaplanacak olan monolit, 7.5 m/s hızla, yüzeye kaplanacak olan süspansiyona daldırılmıştır ve aynı hızla süspansiyondan çıkarılmıştır. Süspansiyon ile kaplama işlemi sona erdirildikten sonra, kaplanan monolit hava ile yıkanmıştır. Bunun sebebi, monolit gözeneklerine giren süspansiyonu temizlemek ve yalnızca monolit yüzeyinin kaplanmasını sağlamaktır.



Şekil 1 Daldırma-kaplama (dip-coating) ekipmanı

Daldırma-kaplama yönteminin, başarılı bir şekilde tamamlanması için, aynı kaplama prosedürü birkaç defa tekrarlanmıştır. Daldırma-kaplama yöntemi ile kaplanan monolit, 5 saat boyunca, tamamen kurutmak amacıyla fırında tutulmuştur. Kaplanan monolit, kurutulduktan sonra, tekrar birkaç defa daha, daldırma-kaplama metodu ile aynı prosedürde kaplanmıştır ve kurutulmuştur. Birkaç defa kaplanan ve kurutulan monolit, havalı fırında 350 °C'de 3 saat boyunca ısıtılmıştır.

1.1.2.2.1. Oksijen Desorplanma ve Adsorplanma Tepkimelerine Kütle Transferi Etkisi Deney Prosedürleri

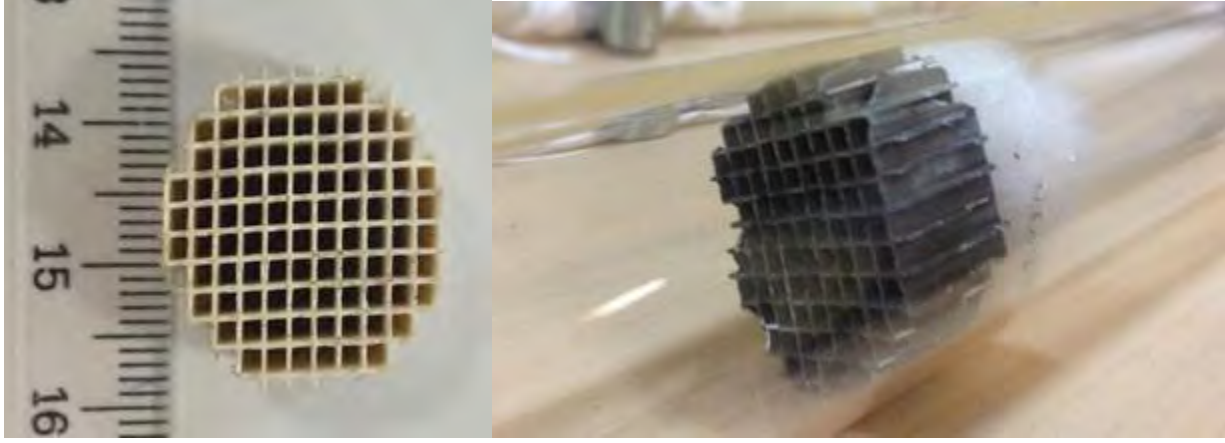
1.1.2.2.1.1.Film Kütle Transfer Etkisi Deney Prosedürü

Co₃O₄ ve CeCoO₃ malzemeleri için sıcaklığa bağlı desorplanma (TPtD) deneylerinde Micromeritics Chemisorp 2720 cihazı kullanılmıştır. Ayrıntılı deney prosedürü ikinci gelişme raporunda verilmiştir.

1.1.2.2.1.2.Gözenek Kütle Transfer Etkisi Deney Prosedürü

Gözenek kütle transfer etkisi, monolite kaplanmış (Şekil 2) ve toz Co₃O₄üzerine yapılan sıcaklığa bağlı desorplanma (TPtD) ve adsorplanma (TPO) deneyleri, bünyemizde yapılan deney

düzeneğinde Teledyne Model 3290 yüzde oksijen analizörü kullanılarak yapılmıştır. Ayrıntılı deney prosedürü ikinci gelişme raporunda verilmiştir.



Şekil 2 Kaplama yapılacak monolit (sol) ve kaplama sonrası kuartz reaktöre konulmuş monolit (sağ)

1.1.3. Değerli Metal Eklenmiş Oksitler

1.1.3.1. % 1 Pd/CeO₂

Paladyum (II) nitrat (Pd(NO₃)₂) solüsyonu ve seryum (IV) oksit (CeO₂) tozu kullanılarak, ıslak emdirme metodu ile kütlece % 1 Pd/CeO₂ sentezlenmiştir. Pd(NO₃)₂ solüsyonu, CeO₂ tozu üzerine eklendikten sonra elde edilen oksit, 120 °C fırında bir gece kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra 5 °C/dk ısınma hızı ile 450 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir.

1.1.3.1.1. Değerli Metal Eklenmiş CeO₂ (1 % Pd-CeO₂) malzemesinin Su Ayırma

Deney Prosedürleri

1% Pd eklenmiş CeO₂ metal oksiti üzerine sıcaklığa bağlı desorplanma (TPtD) ve su ayırma (TPWS) deneyleri, bünyemizde yapılan deney düzeneğinde Teledyne Model 3290 yüzde oksijen analizörü ve Teledyne XTC 2000 hidrojen detektörü kullanılarak yapılmıştır. TPtD ve TPWS deneyleri sırasında ürün gazı detektörlere girmeden silika jel içeren bir nem tutucu üniteden geçirilmiştir. TPtD deneyi sırasında 100cm³/dk Argon akışı altında reaktör 10 °C/dk ısıtma hızında aşamalı olarak 1150 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra yine aynı akış altında 800 °C'ye kadar soğutulan reaktör TPWS deneyi için hazır hale getirilmiştir. TPWS deneyi sırasında 100cm³/dk Argon akışı, reaktör öncesi nemlendirme haznesinden geçirilerek oda sıcaklığında

dengedeki su buharını reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. TPWS deneyi izotermik olarak gerçekleştirilmiştir.

1.1.3.1.2. Monolite Kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84% Pt-Co₃O₄ Malzemelerinin Su Ayırma Deney Prosedürleri

Monolite kaplanmış Co₃O₄ ve 1.84%Pt-Co₃O₄ metal oksitlerin sıcaklığa bağlı desorplanma (TPtD) ve su ayırma (TPWS) deneyleri, bünyemizde yapılan deney düzeneğinde Teledyne Model 3290 yüzde oksijen analizörü ve Teledyne XTC 2000 hidrojen detektörü kullanılarak yapılmıştır. TPtD ve TPWS deneyleri sırasında ürün gazı detektörlere girmeden silika jel içeren bir nem tutucu üniteden geçirilmiştir. TPtD deneyi sırasında 100cm³/dk Argon akışı altında reaktör 10 °C/dk ısıtma hızında 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra yine aynı akış altında oda sıcaklığına kadar soğutulan reaktör TPWS deneyi için hazır hale getirilmiştir. TPWS deneyi sırasında 100cm³/dk Argon akışı, reaktör öncesi nemlendirme haznesinden geçirilerek oda sıcaklığında dengedeki su buharını reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. TPWS deneyi 10 °C/dk ısıtma hızında 800 °C'ye kadar ısıtılarak gerçekleştirilmiştir.

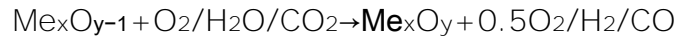
1.1.3.1.3. Katı-Gaz Reaksiyon Kinetiği: Master Plot Analizi

Proje kapsamında sentezlenen ve karakterizasyon çalışmaları yapılan metal oksit çiftleri, oksijen adsorpsiyon ya da desorpsiyon reaksiyonları katı-gaz tepkime modelini takip etmektedirler. Sentezlenen metal oksitler inert gaz ortamında sıcaklıkla beraber ısıl indirgenme geçirerek oksijen açığa çıkması ve indirgenmiş metal oksit oluşturması oksijen desorpsiyon reaksiyonu olarak isimlendirilirken indirgenmiş metal oksitlerin bir oksijen kaynağı ile (hava, su, karbondioksit vb.) tepkimeye girerek yükseltgenmiş metal oksit oluşturması oksijen adsorpsiyon tepkimesi olarak aşağıdaki gibi adlandırılmıştır.

O₂ Desorpsiyon Reaksiyonu:



O₂ Adsorpsiyon Reaksiyonu:



Metal oksit çiftlerinin, oksijen adsorplama ve desorplama kinetikleri katı-gaz reaksiyon kinetik parametre belirlemelerinde sıklıkla kullanılan Master plot analizi kullanılarak belirlenmiştir. Master Plot analiz metodu ile Tablo 1’de gösterilen nükleasyon, geometrik kontraksiyon, difüzyon ve tepkime mertebe modelleri karşılaştırılmıştır. Deneysel data ile model data arasında en iyi tutarlılığı gösteren model farklı sıcaklık aralıklarında ayrı ayrı belirlenmiştir.

Tablo 1 Master Plot analizinde kullanılan kinetik modeller (Khawam & Flanagan, 2006)

		Türevsel Form	İntegral Form
		$f(\alpha) = 1/k \cdot d\alpha/dt$	$g(\alpha) = kt$
Nükleasyon Modelleri			
Power law	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev	A1.5	$3(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{1/3}/2$	$[-ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofe'ev	A2	$2(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev	A3	$3(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avrami-Erofe'ev	A4	$4(1 - \alpha)[-ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins	B1	$\alpha(1 - \alpha)$	$ln(\alpha/(1 - \alpha)) + c^a$
Geometrik Kontraksiyon Modelleri			
Alansal Kontraksiyon	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Hacimsel Kontraksiyon	R3	$3(1 - \alpha)^{1/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Difüzyon Modelleri			
1D Difüzyon	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
2D Difüzyon	D2	$[-ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$[(1 - \alpha)ln(1 - \alpha)] + \alpha$
3D Difüzyon -Jander	D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein	D4	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Tepkime Mertebesi Modelleri			
Sıfıncı Mertebe	F0/R1	1	α
Birinci Mertebe	F1	$(1 - \alpha)$	$-ln(1 - \alpha)$

İkinci Mertebe	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Üçüncü Mertebe	F3	$(1 - \alpha)^3$	$0.5[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$

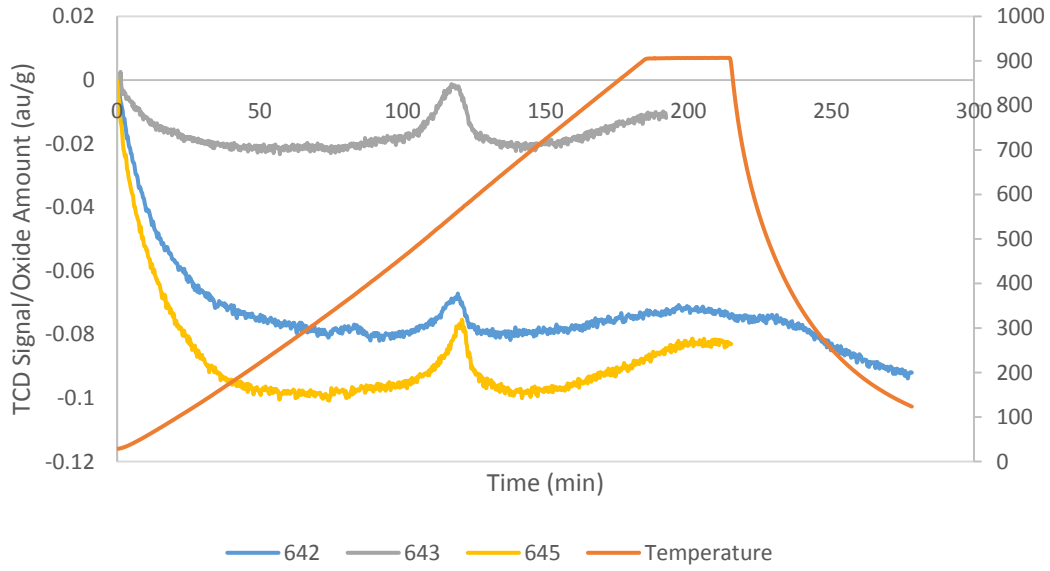
1.2.Ek 2-Malzemelerin Karakterizasyon Yöntemleri

1.2.1. Perovskit Malzemeler

1.2.1.1. PbTiO₃

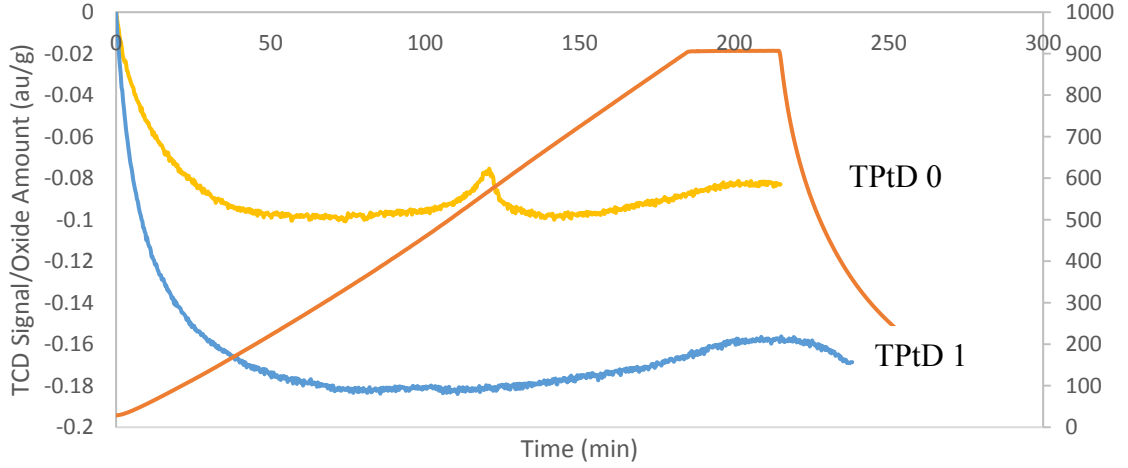
1.2.1.1.1. TPtD

PbTiO₃ oksijen bırakma kapasitesi ve sıcaklığı TPtD analizi ile gözlemlenmektedir.



Şekil 3 PbTiO₃ 25 sccm He akışında 5 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPtD 0

Şekil 3'te farklı TPtD 0 ölçümleri verilmektedir. PbTiO₃'ün yaklaşık 555 ° C'de dekompoze olduğu görülmektedir. 150 dakika sonra, 642 numaralı deney için geniş bir zirve gözlenmektedir. Muhtemelen, PbTiO₃, He akışı altında soğutulurken oksijenini serbest bırakmaktadır.



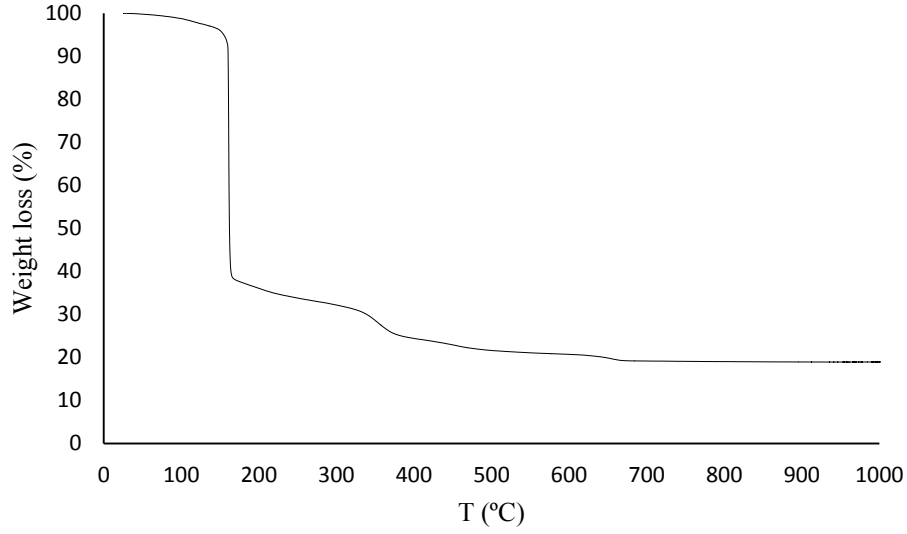
Şekil 4 PbTiO₃ 25 sccm He akışında 5 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPtD 0 ve TPtD 1

Şekil 4'te TPtD 0 ve TPtD 1 deney sonuçları verilmektedir. İlk dekompozisyon ve oksidasyondan sonra PbTiO₃'ün oksijen bırakma aktivitesini kaybettiği görülmektedir.

1.2.1.2. LaFeO₃

1.2.1.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

LaFeO₃ jel malzemesinin termal dekompozisyon davranışı Şekil 5'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, dekompozisyon prosesi, iyi tanımlanmış TGA basamaklarına uygun şekilde ilerlemektedir. İlk dekompozisyon, 82 °C'de yavaşça başlamaktadır ve hızlı bir ağırlık kaybından sonra 161 °C'de bitmektedir. Bu dekompozisyon, organik türlerin dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. İkinci dekompozisyon, 161 °C'de birden bire başlamakta olup 380 °C'de ağırlık kaybı gözlemlenmemektedir. Bu dekompozisyon, oksitin içerisinde bulunan ferrit nitratin dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. Bu ağırlık kayıplarına ek olarak, son ağırlık kaybı, ikinci dekompozisyonun, lantan nitrat fazından lantan oksit oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. (Neumann & Walter, 2006) (Mazloumi et al., 2009) Şekilde görüldüğü üzere, dekompozisyon, 650 °C'de tamamlanmaktadır ve 650 °C'de sonra görülür bir değişikliğin meydana gelmemektedir. Bunun sonucunda, düşük kalsinasyon sıcaklığı 650 °C olarak kabul edilebilmektedir.



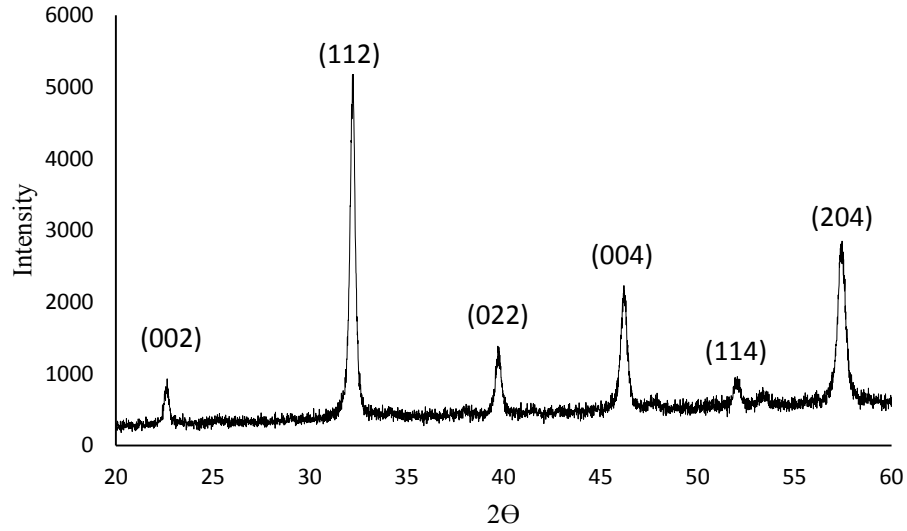
Şekil 5 LaFeO₃ TGA sonuçları

1.2.1.2.2. X-ray kırınımı çalışmaları

650 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilen LaFeO₃ perovskite yapısına sahip oksitin X-ray kırınım desenleri aşağıda Şekil 6'de verilmektedir. Perovskit tipi kristallerinin (002), (112), (022), (004), (114) ve (204) yüzey 2θ - kırınım eğrileri sırasıyla, 22.67°, 32.26°, 39.89°, 46.09°, 52.31° ve 57.61° „de olduğu görülmektedir. XRD yükselişlerinden görüldüğü üzere, LaFeO₃'ye ait olan fazlar, toz kırınım veri bankasında raporlandırılan değerler ile örtüşmektedir. (Gao et al., 2013) (Satishkumar et al., 2013) Kristalit boyutları (112) yüzeyinin XRD tepe genişlemesi ve Scherrer denklemi kullanılarak bulunmaktadır.

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

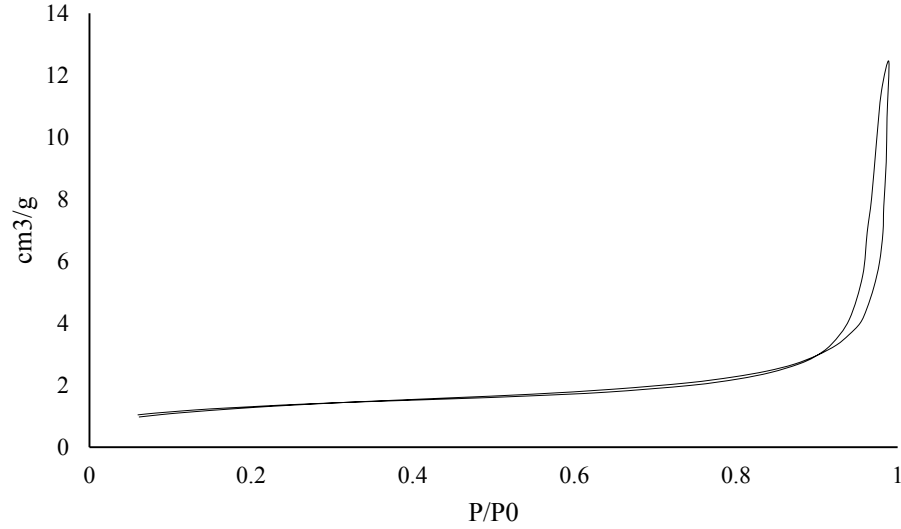
Denklemden D_{hkl}(nm) hkl yüzeyinin normal çizgisine dik parçacık boyutunu, β_{hkl} yarı maksimumdaki tam genişliği, θ_{hkl} (Rad) (hkl) eğrisinin Bragg açısını ve λ(nm) X-ışını dalga boyunu göstermektedir. XRD sonuçlarına göre, LaFeO₃ parçacık boyutu 28 nm olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6 LaFeO₃ XRD sonuçları

1.2.1.2.3. N₂ yüzütutunma (adsorption)

Sol-gel metod ile hazırlanan LaFeO₃ nanoparçacıklarının N₂ yüzütutunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermleri ve gözenek boyut dağılımları Şekil 7'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, LaFeO₃ nanoparçacıklarının N₂ yüzütutunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermleri, 0.9-1.0 kısmi basınç aralığında (P/P₀), h3 tipi histeresiz çevirime sahip (hysteresis loop) mikrogözenek ve mezogözeneklerden oluşmaktadır. Bunun yanısıra, kısmi basıncın 0.061'e eşit olduğu başlangıç noktasında (P/P₀=0.061), yüzütutunma görülmektedir ki bu da mikrogözenek perovskit yapısının var olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, histeresiz çevirimin var olması, mezogözeneklerin oluşumunu kanıtlamaktadır. (Ji et al., 2013) (Pawelec, La Parola, Navarro, Murcia-Mascarós, & Fierro, 2006) (Wang et al., 2011) Bu argümanlar, gözenek boyut dağılımını doğruyabilmektedir. Oluşturulan örneğin gözenek boyut dağılımı 13-100 nm arasındadır. Yarıçapı 116.66 nm'den küçük gözenekler için, tek bir noktadaki (P/P₀=0.99) toplam gözenek hacmi 0.015 ml/g olarak belirlenmektedir. Bu da örnek içerisinde mezogözeneklerin var olduğunu kanıtlamaktadır.



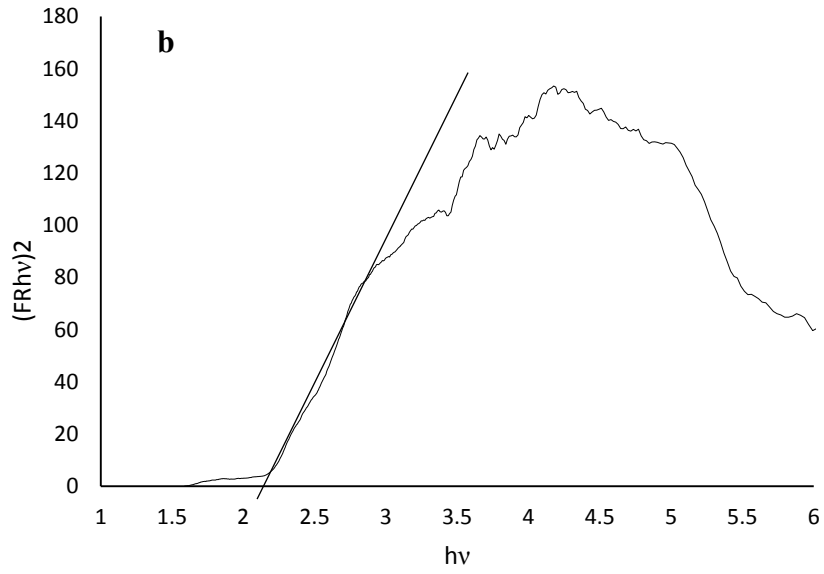
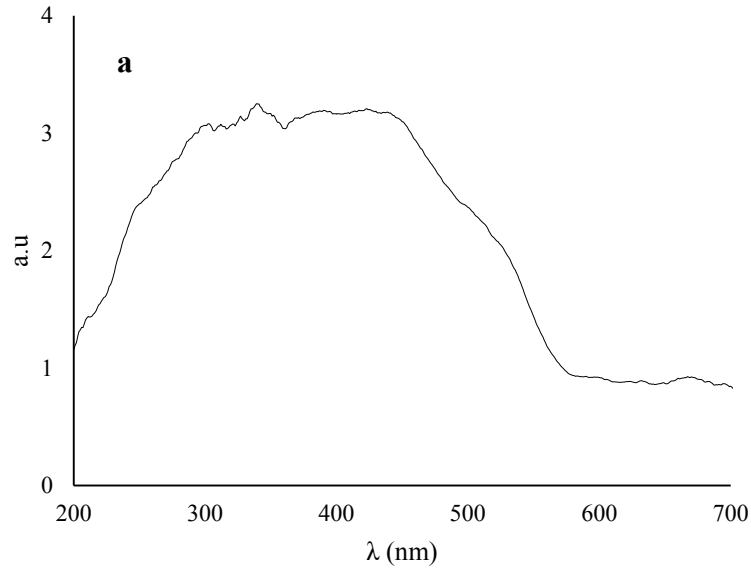
Şekil 7 LaFeO₃ nanoparçacıklarının N₂ yüzütutunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermi

1.2.1.2.4. Optik özellikler

LaFeO₃ nanoparçacıkları için, oda sıcaklığında yapılan, UV-Vis dağınık yansıtımlı spektroskopi sonuçları Şekil 8'de yer almaktadır. Yüzütutunma spektrumları Şekil 8 (a)'da yer almaktadır. Ultraviyole ve görünür ışık bölgesini kapsayan geniş bir adsoplama bantı görülmektedir. Ayrıca, LaFeO₃ nanoparçacıkları için görünür ışık aktivitesinin 570 nm'de başladığı görülmektedir. Kuşak aralığı enerjisi (band gap energy) Kubelka- Munk fonksiyonu tarafından sağlanan optik yayılma yansıması verileri (optical diffuse reflectance data) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R$$

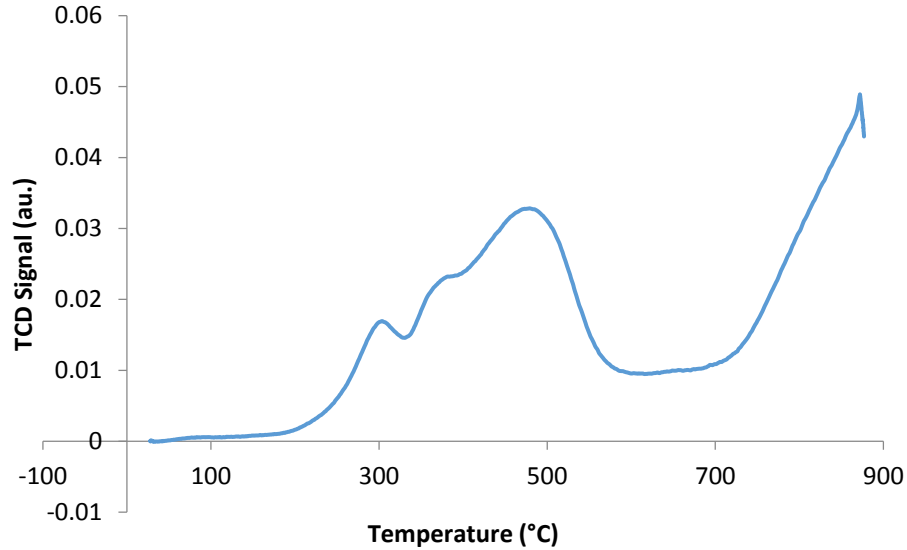
Denklemden yer alan R, yayılma yansıması (diffuse reflectance) olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, $[F(R)h\nu]^2$ vs. $h\nu$ grafiğinden, grafiğin y eksenini kestiği veri, kuşak aralığı enerjisini vermektedir. (Şekil 8) LaFeO₃ nanoparçacıkları için elde edilen kuşak aralığı enerjisi 2.15 eV olarak hesaplanmaktadır ve sonuçtan anlaşıldığı üzere, LaFeO₃ görünür parlaklıkta fotoaktif bir katalizördür.



Şekil 8 LaFeO₃ UV-Vis dağınık yansıtımlı spektroskopisi sonuçları

1.2.1.2.5. TPR

Genel olarak, malzemelerin oksitleme reaksiyonu sırasındaki katalitik performansı, yükseltgenme-indirgenme özelliğiyle alakalı olmaktadır. H₂-TPR sonuçları, metal oksit katalizörlerin yükseltgenme-indirgenme özelliklerini yansıtabilmektedir. Bu çalışmada, indirgeme yükseliş sıcaklığı (reduction peak temperature= T_{red}) ölçülerek, hazırlanan katalizörün indirgenebilirliği ölçülmüştür. Düşük T_{red} sıcaklıkları, redox özelliklerinin güçlü olduğunu göstermektedir. Pratik uygulamada, düşük sıcaklıklarda suyun oksitleme hızı, yüksek sıcaklıklara göre daha önemli olduğundan dolayı, düşük T_{red} sıcaklıklarına odaklanılmıştır. Şekil 9'de LaFeO₃ H₂-TPR sonuçları yer almaktadır. Perovskit tipi LaFeO₃ oksiti H₂-TPR profili incelendiğinde, üç belli sıcaklıkta yükseliş görülmektedir; 300, 380 ve 490 °C. İlk yükseliş (300 °C) kimyasal olarak soğurulmuş oksijenin hidrojen tüketimine karşılık gelmektedir. İkinci yükseliş (380 °C) Fe³⁺ fazının Fe²⁺ fazına indirgenmesine karşılık gelmektedir. Üçüncü yükseliş ise (490 °C) yüzeyde bulunan Fe²⁺ fazının metalik demire (Fe⁰) indirgenmesine karşılık gelmektedir.



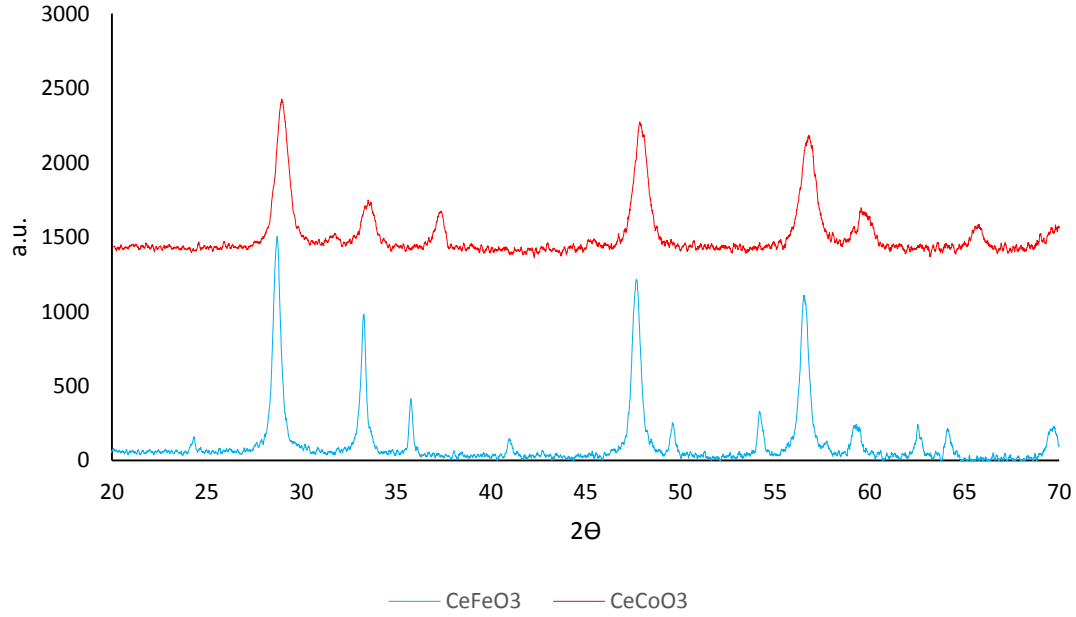
Şekil 9 LaFeO₃ H₂-TPR sonuçları

1.2.1.3. CeMO₃ (M=Co, Fe)

1.2.1.3.1. Yapısal özellikler

Hazırlanan üçlü oksitlerin X-ray kırınım sonuçları Şekil 10'de verilmektedir. Bütün kırınım desenleri tek-fazlı ortorombik perovskit yapısının (space group=*Pbnm*) oluştuğunu

göstermektedir. (JCPDS card: 22-0166). Herhangi bir kirliliğe rastlanmadığından, tek-fazlı perovskit $CeMO_3$ ($M = Co$ ve Fe) materyallerinin başarıyla sentezlendiği görülmektedir. Keskin ve dar yükselişler (peak), oluşturulan perovskit $CeMO_3$ ($M = Co$ ve Fe) yapısında yüksek ve başarılı kristalleşme olduğunu kanıtlamaktadır. Scherer denklemi kullanılarak, parçacık boyutları, $CeFeO_3$ için 18 nm ve $CeCoO_3$ için 11 nm olarak hesaplanmaktadır. Parçacık boyutuna ek olarak, yüzey alanı, katalitik aktivite açısından oldukça önem taşımaktadır. Daha yüksek yüzey alanının, su yüzey tutunma miktarını artırdığı bilinmektedir. Buna ek olarak, BET kullanılarak hesaplanan parçacık boyutu, sentezleme sırasında oluşan olası koagülasyonların anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. $CeMO_3$ ($M = Co$ ve Fe) nanoparçacıkları için BET ölçümünden hesaplanan yüzey alanları ve parçacık boyutları Tablo 2’de verilmektedir.



Şekil 10 $CeMO_3$ ($M = Co$ ve Fe) XRD sonuçları

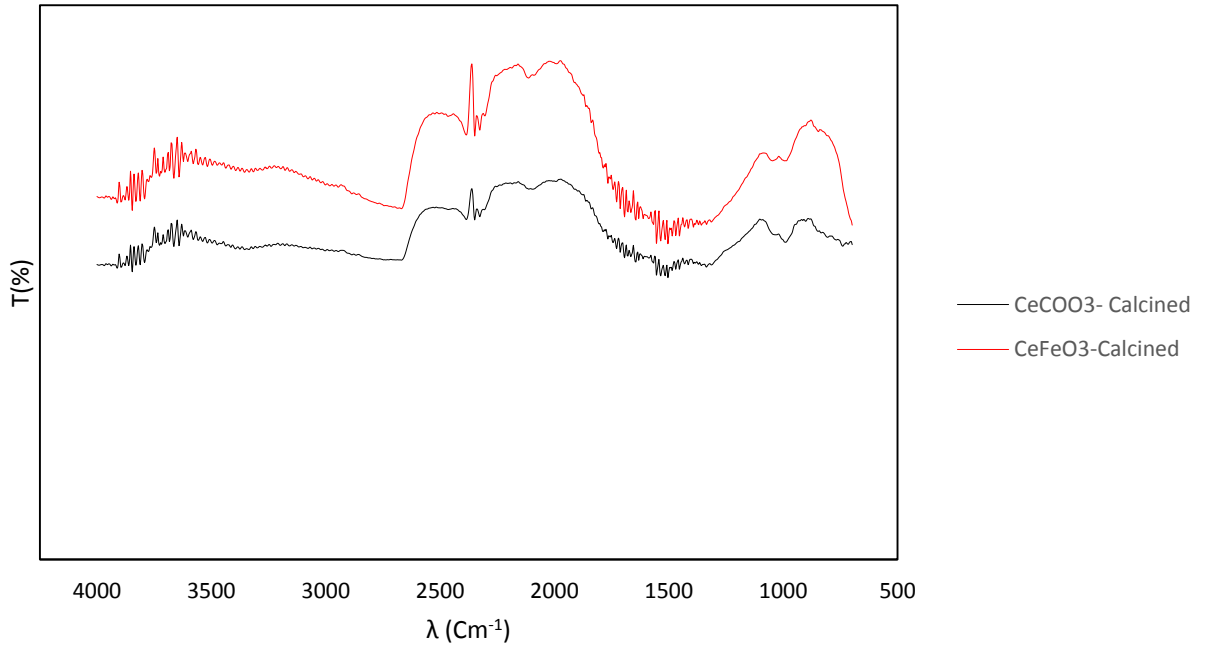
Tablo 2 $CeMO_3$ ($M = Co$ ve Fe) BET ölçümünden hesaplanan yüzey alanları ve parçacık boyutları

Oksit	Yüzey alanı (m^2/g)	Parçacık boyutu (nm)
-------	----------------------------	-------------------------

CeFeO ₃	17.7	51.9
CeCoO ₃	24.6	37.3

1.2.1.3.2. IR Spektroskopisi

Kalsinasyon sonrası hazırlanan CeMO₃ (M = Co ve Fe) nanoparçacıkları FTIR spektrum sonuçları Şekil 11’te verilmektedir. Perovskit nanoparçacıklarında yer alan, oktahedral oksijen bükülme (bending) ve esneme (stretching) iç titreşimlerinden dolayı, spektrum aralığı 800-1000 cm⁻¹’dir. Şekil 11’te, 600 °C’den spektrum aralığında, hazırlanan materyallerden organik maddelerin tamamen uzaklaştırıldığı ve ABO₃ yapısının açıkça bir şekilde ayırt edilebildiği görülmektedir.



Şekil 11 CeMO₃ (M = Co ve Fe) IR Spektroskopisi sonuçları

1.2.1.3.3. CeCoO₃ Malzemesinin Oksijen Desorplama ve Adsorplama Kinetiği

Master plot analizi ile elde edilen model parametreleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 3 ve Tablo 4’de gösterilmiştir. CeCoO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyonu sırasında power law P3 tepkime

modeline uyduğu bulunmuştur. Farklı dönüşüm aralıklarında model ile deneysel verinin birbirini tamamladığı gözlemlenmiştir. Desorpsiyon aktivasyon enerjisinin ortalaması 67.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon sonrası adsorplanma deneylerinde kinetik modelin sıfırıncı mertebeden tepkime modeline uyduğu görülmüştür. Bu basamağın aktivasyon enerjisi 44.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır

Tablo 3 CeCoO₃ malzemesi için sıcaklık programlı O₂ desorpsiyon (TPtD) kinetik çalışması

	Dönüşüm Aralığı	EA (kJ/mol)	Model	R²
10°C/dk	0.1< α <0.7	72.4	$d\alpha dt=343 \cdot \exp(-8761.5/T) \cdot 3\alpha^2/3$	0.996
15°C/dk	0.1< α <0.7	63.3	$d\alpha dt=158 \cdot \exp(-7593.4/T) \cdot 3\alpha^2/3$	0.994
20°C/dk	0.1< α <0.7	66.2	$d\alpha dt=265 \cdot \exp(-7965/T) \cdot 3\alpha^2/3$	0.993

Tablo 4 CeCoO₃ malzemesi için sıcaklık programlı O₂ adsorpsiyon (TPO) kinetik çalışması

	Dönüşüm Aralığı	EA (kJ/mol)	Model	R²
10°C/dk	0.2< α <0.6	40.3	$d\alpha dt=37.4 \cdot \exp(-4845.9/T)$	0.996
15°C/dk	0.2< α <0.6	44.5	$d\alpha dt=97.7 \cdot \exp(-5348.2/T)$	0.995
20°C/dk	0.2< α <0.6	48.2	$d\alpha dt=212 \cdot \exp(-5796.6/T)$	0.995

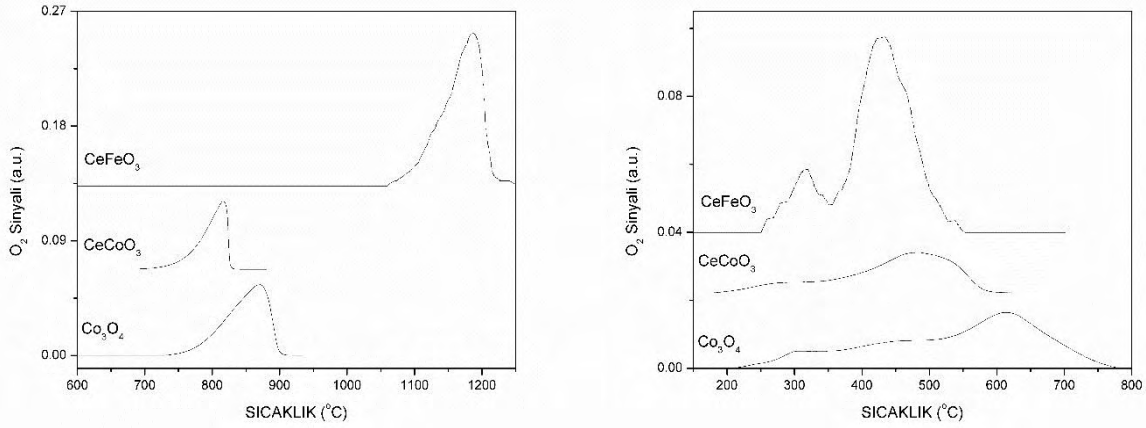
1.2.1.3.4. CeFeO₃ Malzemesinin Oksijen Desorplama ve Adsorplama Kinetiği

Master plot analizi ile elde edilen model parametreleri ve aktivasyon enerjileri Tablo 5’de gösterilmiştir. CeFeO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyonu sırasında sıfıncı mertebeye tepkime modeline uyduğu bulunmuştur. Farklı dönüşüm aralıklarında model ile deneysel verinin birbirini tamamladığı gözlemlenmiştir. Desorpsiyon aktivasyon enerjisinin ortalaması $0 < \alpha < 0.2$ dönüşüm aralığında 588.3 kJ/mol, $0.2 < \alpha < 0.55$ dönüşüm aralığında 340.4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Desorpsiyon sonrası adsorplanma deneylerinde kinetik modelin sıfıncı mertebeden tepkime modeline uyduğu görülmüştür. Bu basamağın aktivasyon enerjisi $0.04 < \alpha < 0.1$ dönüşüm aralığında 68.7 kJ/mol, $0.2 < \alpha < 0.35$ dönüşüm aralığında 131.8 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5 CeFeO₃ malzemesi için sıcaklık programlı O₂ desorpsiyon (TPtD) ve adsorpsiyon (TPO) kinetik çalışması

	Dönüşüm Aralığı	EA (kJ/mol)	Model	R²
TPtD	$0 < \alpha < 0.2$	588.3	$d\alpha dt = 4.5 \cdot 1020 \exp(-70755/T)$	0.991
	$0.2 < \alpha < 0.55$	340.4	$d\alpha dt = 2.56 \cdot 1011 \cdot \exp(-40943/T)$	0.994
TPO	$0.04 < \alpha < 0.1$	68.7	$d\alpha dt = 3.64 \cdot 104 \exp(-8258.9/T)$	0.982
	$0.2 < \alpha < 0.35$	131.8	$d\alpha dt = 9.78 \cdot 108 \cdot \exp(-15848/T)$	0.976

1.2.1.3.5. Co_3O_4 , CeCoO_3 ve CeFeO_3 Malzemelerinin Oksijen Desorplama ve Adsorplama Kinetiklerinin Karşılaştırılması



Şekil 12 Co_3O_4 , CeCoO_3 ve CeFeO_3 oksijen desorplama (sol) ve adsorplama (sağ) performansları

Co_3O_4 , CeCoO_3 ve CeFeO_3 malzemelerinin oksijen desorplama ve adsorplama performanslarının karşılaştırılması Şekil 12'da gösterilmiştir. Bu malzemelerden en düşük sıcaklık değerlerinde oksijen desorplama ve adsorplama performansı gösteren CeCoO_3 perovskite yapısının en umut vaat eden malzeme olduğu sonucuna varılmıştır. Co_3O_4 ve CeCoO_3 malzemelerinin oksijen adsorplanma ve desorplanma kinetikleri karşılaştırıldığında oksijen transferinin kobalt üzerinden gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Desorpsiyon kinetikleri karşılaştırıldığında $\text{CeCoO}_3/\text{CeCoO}_{3-\delta}$ malzemesi ile $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ malzemesinin desorpsiyon kinetik modellerinin farklı olduğu görülmüştür. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ malzemesi için bulunan sıfırıncı mertebeden tepkime modeli, $\text{CeCoO}_3/\text{CeCoO}_{3-\delta}$ malzemesi için power law P3 olarak bulunmuştur. Desorpsiyon kinetiğinin değişmesi $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ için 138.7 kJ/mol olarak bulunan aktivasyon enerjisinin $\text{CeCoO}_3/\text{CeCoO}_{3-\delta}$ malzemesi için 67.3 kJ/mol'a düşmesine neden olmuştur. CeFeO_3 perovskite yapısının desorplanma aktivasyon enerjisi Co_3O_4 ve CeCoO_3 malzemelerinin aktivasyon enerjilerinden fazla olduğu gözlemlenmiştir. Oksijen desorplanma

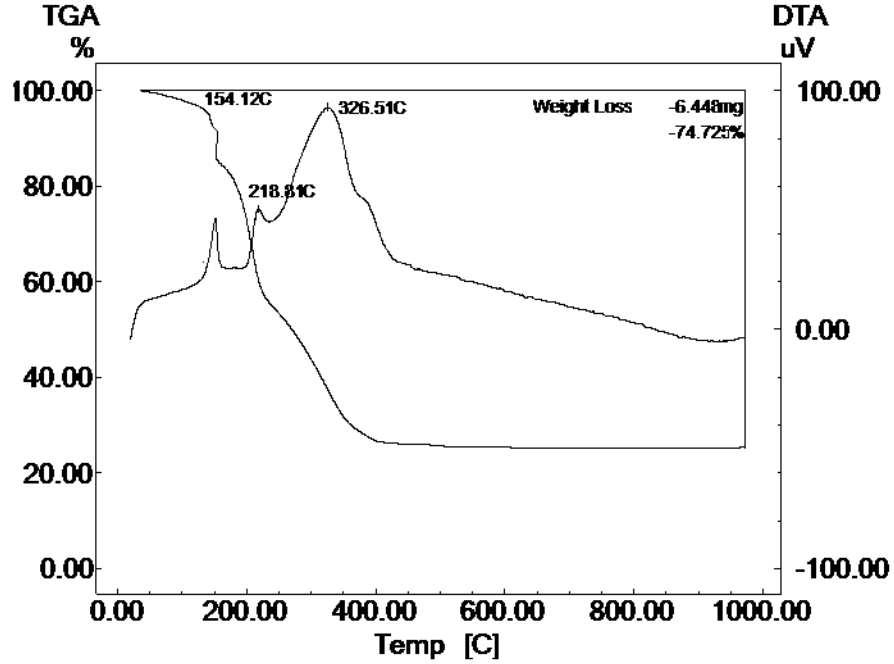
basamağının potansiyel bariyerin yüksek olması, bu yapıdan oksijen açığa çıkmasının diğer reaksiyonlara göre daha fazla enerjiye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.

1.2.2. Spinel Oksitler

1.2.2.1. ZnFe₂O₄

1.2.2.1.1. Termogravimetrik analiz

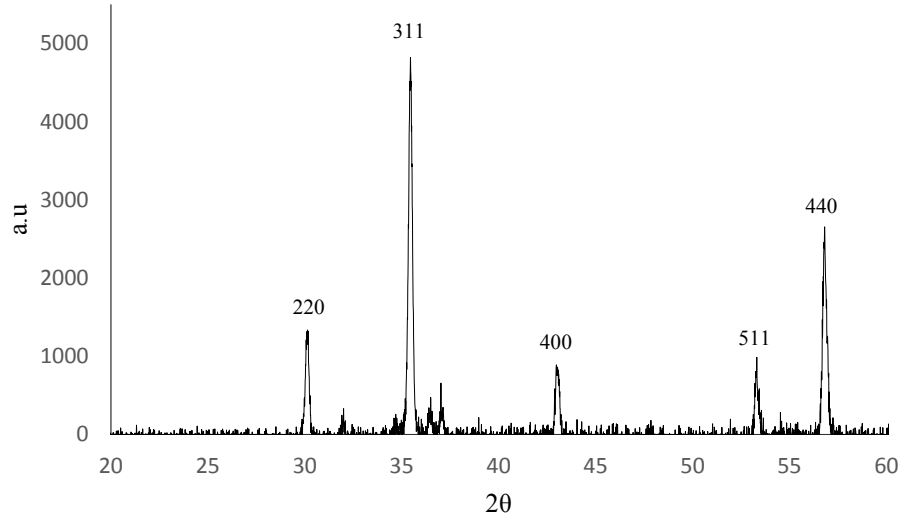
ZnFe₂O₄ jel malzemesinin termal dekompozisyon davranışı Şekil 13'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, dekompozisyon prosesi, iyi tanımlanmış TGA basamaklarına uygun şekilde ilerlemektedir. İlk dekompozisyon, 155 °C'de yavaşça başlamaktadır ve metal nitratlar ile sitrik asit arasındaki redox reaksiyonlarına karşılık gelmektedir. İkinci dekompozisyon, 218 °C'de başlamakta olup, bu dekompozisyon, oksitin içerisinde bulunan nitratin dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. Bu ağırlık kayıplarına ek olarak, son ağırlık kaybı, ikinci dekompozisyondan sonra aniden başlamaktadır ve 430 °C'de sona ermektedir. Bu dekompozisyon, organik maddelerin dekompozisyonuna karşılık gelmektedir. DTA grafiği, iyi tanımlanmış TGA dekompozisyon basamakları ile aynı davranışı sergilemektedir. Gözlemlenen keskin ekzotermal yükseliş (peak), metal tuzu ile organik maddeler arasındaki redox reaksiyonlarına karşılık gelmektedir. 208 °C'de gözlemlenen ekzotermal yükselişe (peak) sahip ağırlık kaybı ve 318 °C'de gözlemlenen geniş ekzotermal yükselişe (peak) sahip ağırlık kaybı, sırası ile nitrat ve sitrik asit dekompozisyon tepkimelerine karşılık gelmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, metal prekürsör dekompozisyon tepkimesi 430 °C'de tamamlanmaktadır (Wei, Chen, & Tang, 2007) ve 700 °C'den sonra görülür bir değişiklik meydana gelmemektedir. Bunun sonucunda, düşük kalsinasyon sıcaklığı 650 °C olarak kabul edilebilmektedir.



Şekil 13 ZnFe₂O₄ TGA sonuçları

1.2.2.1.2. X-ray kırınımı çalışmaları

600 °C'de 5 saat boyunca kalsine edilen ZnFe₂O₄ spinel yapısına sahip oksitin X-ray kırınım desenleri aşağıda Şekil 14'de verilmektedir. Spinel tipi kristallerinin ((220), (311), (400), (511), ve (440) yüzey 2θ - kırınım eğrileri sırasıyla, 30.41, 35.75, 43.49, 57.35, and 57.14° ,de olduğu görülmektedir. XRD yükselişlerinden görüldüğü üzere, ZnFe₂O₄'ye ait olan fazlar, toz kırınım veri bankasında raporlandırılan değerler ile örtüşmektedir. (Köseoğlu et al., 2008) (Mancic, Marinkovic, Vulic, Moral, & Milosevic, 2003) XRD verilerinden yararlanılarak , ZnFe₂O₄ kristalinin *Fd3m* (Z=8) uzay kümesine sahip kübik fazda olduğu görülmektedir. Kristalin boyutları (311) yüzeyinin XRD tepe genişlemesi ve Scherrer denklemi kullanılarak bulunmaktadır. XRD sonuçlarına göre, ZnFe₂O₄ parçacık boyutu 21 nm olarak hesaplanmaktadır.

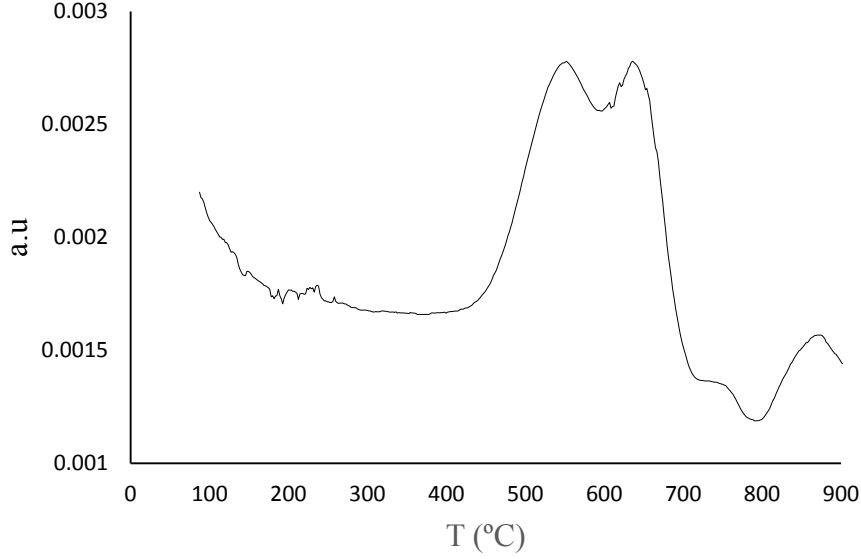


Şekil 14 ZnFe₂O₄ XRD sonuçları

1.2.2.1.3. TPR

TPR deneyleri, oksijen taşıyan spinel maddelerin indirgenabilirliğini araştırmak için kullanılabilir en yararlı yöntemlerden biridir. Şekil 15'te verilen ZnFe₂O₄ H₂-TPR verileri MINITAB programından elde edilmiştir. Demirin karışık metal oksit maddesinde sahip olduğu faz, karışık yükseltgenme basamağı olarak bilinmektedir (Fe²⁺, ⁺³). Ayrıca, H₂-TPR yükselişlerine bakıldığı zaman, Fe⁺³ fazından Fe⁺² fazına indirgenme tepkimesi, iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk indirgenme basamağı, 455 °C ve 530 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmekte olup, Fe⁺³ fazından ara yükseltgenme basamağına geçiş (Fe²⁺, ⁺³) tepkimesine karşılık gelmektedir. İkinci indirgenme basamağı, 572 °C ve 675 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmekte olup, ara yükseltgenme basamağından (Fe²⁺, ⁺³) Fe⁺² fazına geçiş tepkimesine karşılık gelmektedir. Bunun yanısıra, 375 °C ve 495 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ilk indirgenme basamağı, Fe₂O₃ indirgenme yükselişi olarak tanımlanmaktadır. ZnFe₂O₄ karşılaştırıldığında, Fe₂O₃ içerisinde yer alan demirin ilk indirgenme basamağı düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken, ikinci indirgenme basamağının 530 °C ve 811 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği görülmektedir. (Papa, Patron, Carp, Paraschiv, & Ioan, 2009) Bu durumun açıklaması şu şekilde yapılmaktadır; ZnFe₂O₄ kristal örgüsünde yer alan Fe⁺³, ilk indirgenme basamağında Fe₂O₃'den daha kararlı bir yapıya sahip iken; ikinci indirgenme basamağında Fe₂O₃ kristal örgüsünde yer alan ara faz (Fe²⁺, ⁺³) halinde ZnFe₂O₄'ten daha kararlı bir yapıya sahiptir. ZnFe₂O₄ kristal örgüsünde yer alan Fe⁺³ fazının Fe⁺² fazına toplam indirgenmesi, Fe₂O₃'ye kıyasla, daha düşük

sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, $ZnFe_2O_4$ malzemesinin Fe_2O_3 'ye oranla daha iyi indirgenme özelliklerine sahip olduğu özetlenebilir. $ZnFe_2O_4$ TPR reaksiyonu aşağıda verilmektedir.

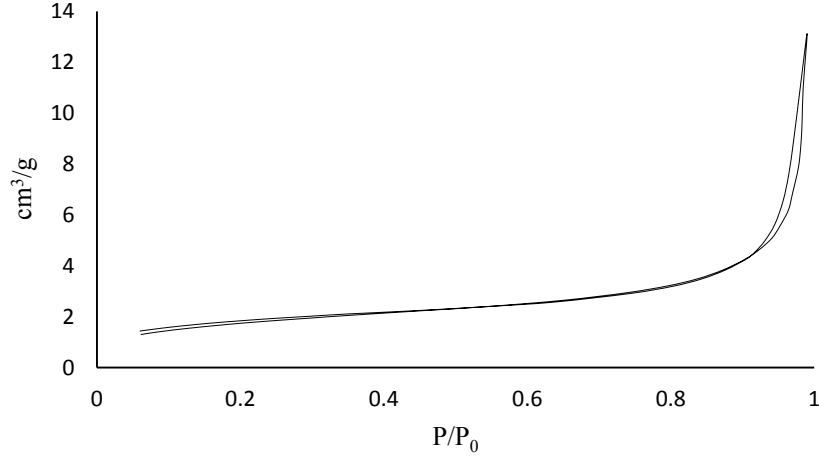


Şekil 15 $ZnFe_2O_4$ H_2 -TPR sonuçları

1.2.2.1.4. N_2 yüzütunma (adsorption)

Sol-gel metod ile hazırlanan $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklarının N_2 yüzütunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermi ve gözenek boyut dağılımları Şekil 16'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, $ZnFe_2O_4$ nanoparçacıklarının N_2 yüzütunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermi, 0.8-1.0 kısmi basınç aralığında (P/P_0), h3 tipi histeresiz çevirime sahip (hysteresis loop) mikrogözenek ve mezogözeneklerden oluşmaktadır. Bunun yanısıra, kısmi basıncın 0.061'e eşit olduğu başlangıç noktasında ($P/P_0=0.061$), yüzütunma görülmektedir ki bu da mikrogözenek spinel yapısının var olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, histeresiz çevirimin var olması, mezogözeneklerin oluşumunu kanıtlamaktadır. (Ji et al., 2013) (Pawelec et al., 2006) (Wang et al., 2011) Bu argümanlar, gözenek boyut dağılımını doğrulayabilmektedir. Oluşturulan örneğin gözenek boyut dağılımı 13-100 nm arasındadır. Yarıçapı 116.66 nm'den küçük gözenekler için, tek bir noktadaki ($P/P_0=0.99$) toplam gözenek

hacmi 0.015 ml/g olarak belirlenmektedir. Bu da örnek içerisinde mezogözeneklerin var olduğunu kanıtlamaktadır.



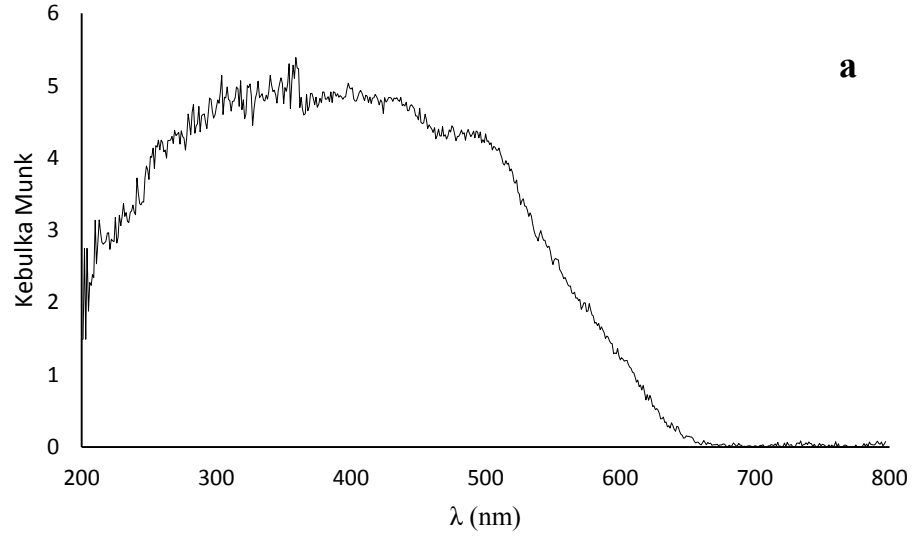
Şekil 16 ZnFe₂O₄ nanoparçacıklarının N₂ yüzütunma-yüzden salma (adsorption-desorption) izotermi

1.2.2.1.5. Optik özellikler

ZnFe₂O₄ nanoparçacıkları için, oda sıcaklığında yapılan, UV-Vis dağınık yansıtımlı spektroskopi sonuçları Şekil 17'de yer almaktadır. Yüzütunma spektrumları **Error! Reference source not found.** (a)'da yer almaktadır. Ultraviyole ve görünür ışık bölgesini kapsayan geniş bir adsorplama bantı görülmektedir. Kuşak aralığı enerjisi (band gap energy) Kubelka- Munk fonksiyonu tarafından sağlanan optik yayılma yansımaları verileri (optical diffuse reflectance data) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R$$

Denklemden yer alan R, yayılma yansımaları (diffuse reflectance) olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca, $[F(R)h\nu]^2$ vs. $h\nu$ grafiğinden, grafiğin y eksenini kestiği veri, kuşak aralığı enerjisini vermektedir. ZnFe₂O₄ nanoparçacıkları için elde edilen kuşak aralığı enerjisi 2.1 eV olarak hesaplanmaktadır ve sonuçtan anlaşıldığı üzere, ZnFe₂O₄ görünür parlaklıkta fotoaktif bir emici maddedir (adsorbent).

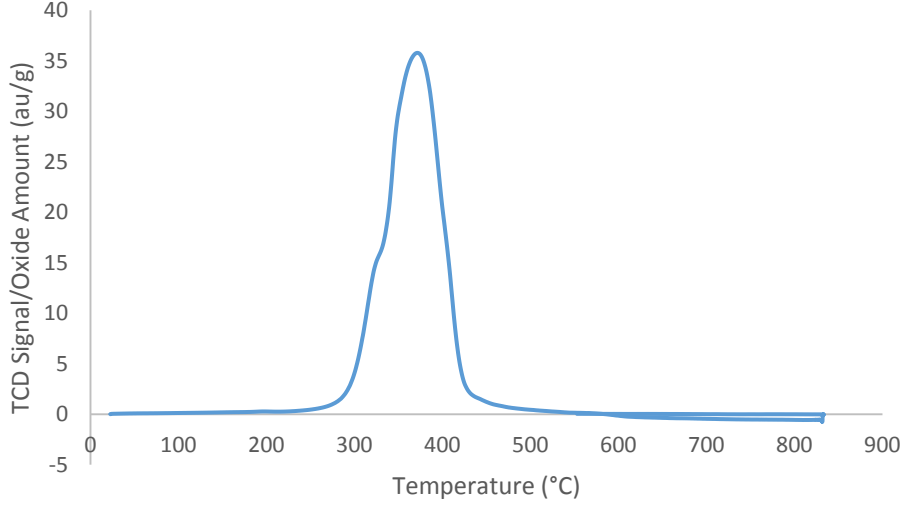


Şekil 17 $ZnFe_2O_4$ UV-Vis dağınık yansıtımlı spektroskopisi sonuçları

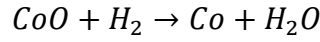
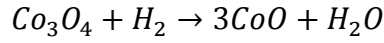
1.2.2.2. Co_3O_4

1.2.2.2.1. TPR

Co_3O_4 malzemesinin indirgenme basamaklarını tayin etmek amacıyla yapılan TPR deney sonucu aşağıda yer almaktadır.



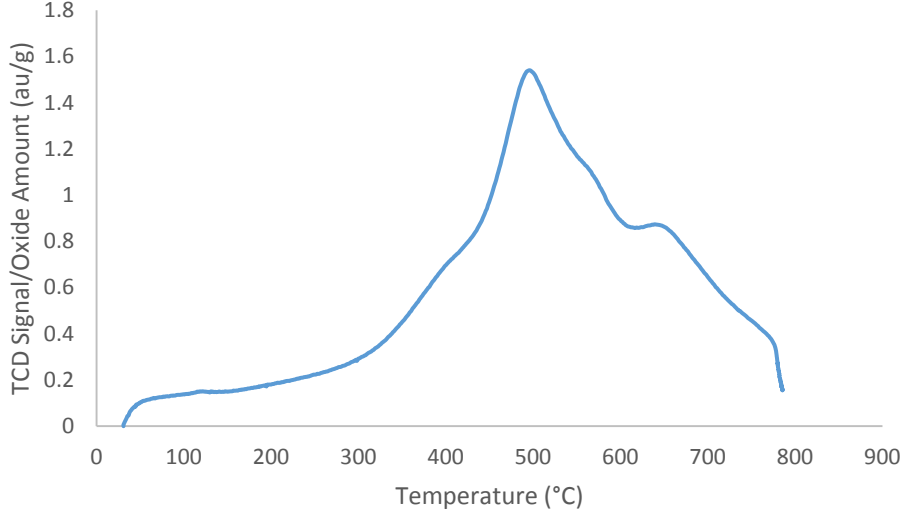
Şekil 18 Co_3O_4 25 sccm 10 % H_2 -Ar akışında 20 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPR sonucu Co_3O_4 oksiti için beklenen indirgenme tepkimeleri aşağıda verilmektedir.



0.025 g Co_3O_4 için stokiyometrik hidrojen tüketimi 1. tepkime sırasında $1.038 \cdot 10^{-4}$ mol ve 2. tepkime sırasında $3.114 \cdot 10^{-4}$ mol olarak hesaplanmıştır. TPR sırasında tüketilen hidrojen miktarı, stokiyometrik olarak hesaplanan hidrojen tüketim miktarı ile karşılaştırıldığı zaman, Co_3O_4 oksitinin metalik Co fazına tamamen indirgendiği görülmektedir.

1.2.2.2.2. TPO

Co_3O_4 malzemesinin oksitlenme kinetiğini tayin etmek amacıyla yapılan TPR sonrası TPO deney sonucu aşağıda yer almaktadır.

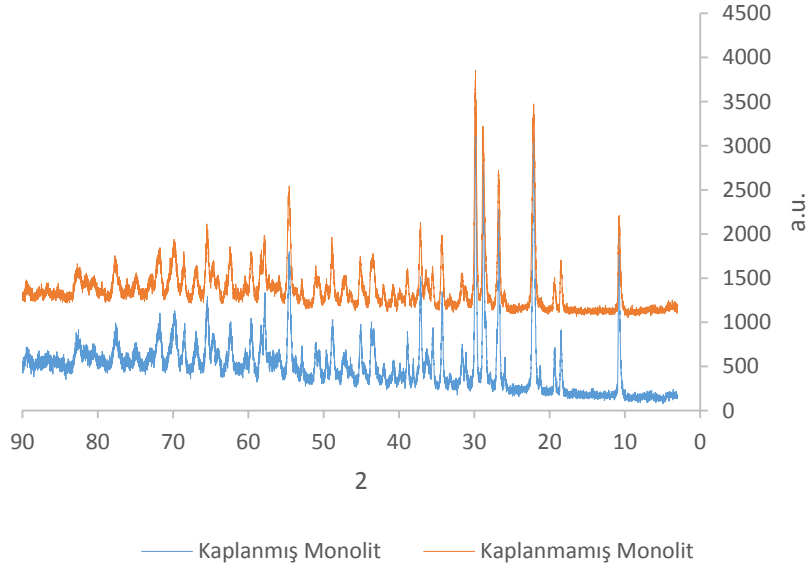


Şekil 19 Co_3O_4 25 sccm 2 % O_2 -He akışında 20 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPO sonucu

TPO sırasında tüketilen oksijen miktarı, stokiyometrik olarak hesaplanan oksijen tüketim miktarı ile karşılaştırıldığı zaman, metalik Co fazının tamamen Co_3O_4 oksit fazına yükseltgendiği görülmektedir.

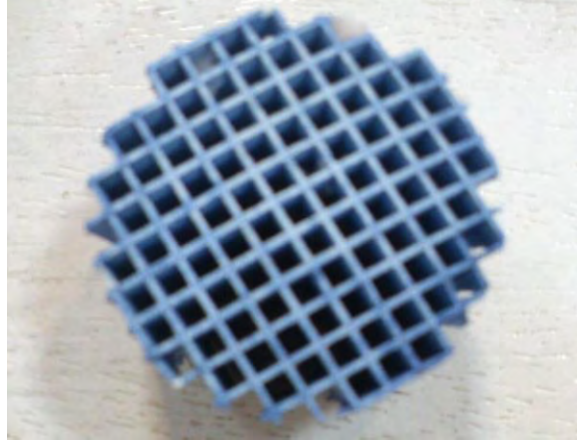
1.2.2.3. Co_3O_4 Monolit Kaplama

Monolit kaplama yönteminin, başarılı olduğunu analiz etmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Şekil 20'de görüldüğü gibi, kaplama metodundan önce ve kaplama metodundan sonra, XRD sonuçları arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Bunun sebebi, kaplanmamış monolitin yapısında bulunan metal oksitlerin; özellikle demir ve kobalt oksitlerin, XRD yükselişlerinin (peak) oldukça yüksek bir değerde görülmesidir.



Şekil 20 Kaplanmış ve kaplanmamış monolit XRD sonuçları

Ayrıca, kaplanmamış monolit miktarının, kaplama yapılan süspansiyondan oldukça fazla olması nedeniyle, kaplanan süspansiyona ait XRD yükselişleri, monolitin yapısından kaynaklı görülen XRD yükselişlerinin altında kalmaktadır. Spinel tipi Co_3O_4 kristallerinin (111), (220), (311), (222), (422), (511) ve (440) yüzey 2θ - kırınım eğrileri sırasıyla, 18, 32, 37, 45, 56, 59 ve 65° civarında olduğu görülmektedir. Ayrıca, monolitin başarılı bir şekilde kaplandığını, kaplama prosedüründen önceki, sonraki ve kaplanmış monolit üzerinde TPx deneyleri yapıldıktan sonraki renk değişimleri ile gözlemek mümkündür. Şekil 21’te görüldüğü üzere, kaplanmadan önce beyaz renkte ve kaplandıktan sonra siyah renkten olan monolit, TPx deneyleri sonrası mavi renge dönüşmüştür.



Şekil 21 Kaplanmış monolit üzerinde TPx deneyleri yapıldıktan sonraki renk değişimi

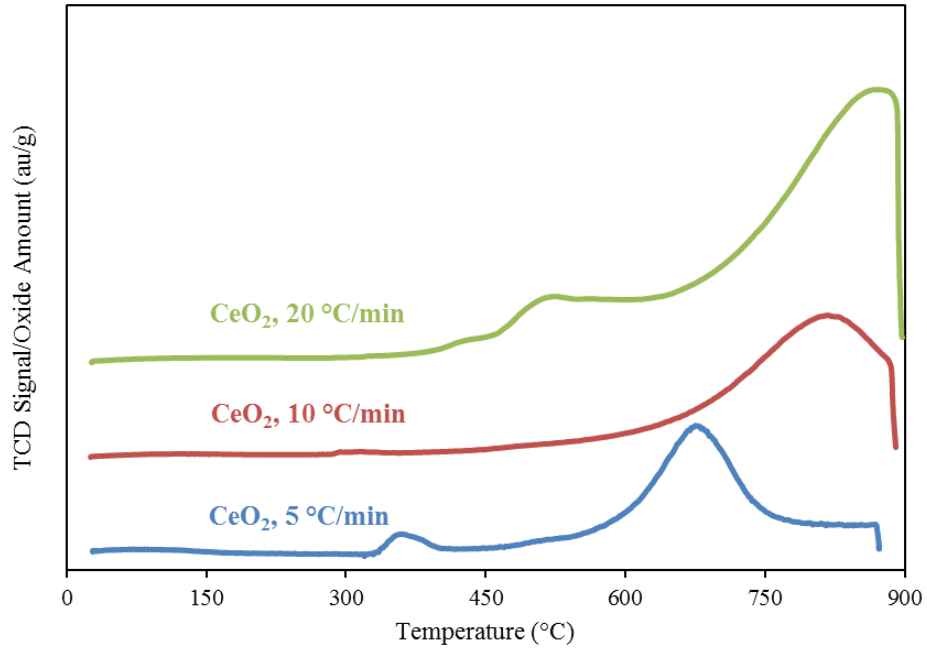
1.2.3. İndirgenbilir Oksitler

1.2.3.1. CeO₂

1.2.3.1.1. TPR

CeO₂ (seryum (IV) oksit, 99.9 %, Alfa Aesar) malzemesi üzerinde TPR deneyi yapılmıştır.

CeO₂ malzemesinin indirgenme basamaklarını tayin etmek amacıyla yapılan TPR deney sonucu aşağıda yer almaktadır.



Şekil 22 CeO₂ 25 sccm 10 % H₂-Ar akışında 5, 10, 20 °C/dakika ısıtma hızları ile yapılmış TPR sonucu

CeO₂ için, 350-600 ° C arasındaki sıcaklıklarda ve 600-800 ° C arasındaki sıcaklıklarda, seryumun yüzey ve yığın indirgemesine tekabül eden iki ana indirgeme tepe noktası gözlemlenmiştir (Rao, 1999). 5 C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPR sırasında harcanan hidrojen miktarı hesaplanarak, % 44.8 seryum dioksitin indirgendiği görülmektedir.

Ayrıca ısınma hızı düşürüldüğünde indirgenme işleminin tamamlanması için yeterli zaman sağlandığından, tepe noktaları daha iyi gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, artan ısıtma hızının indirgenme sıcaklığını artırdığı görülmektedir.

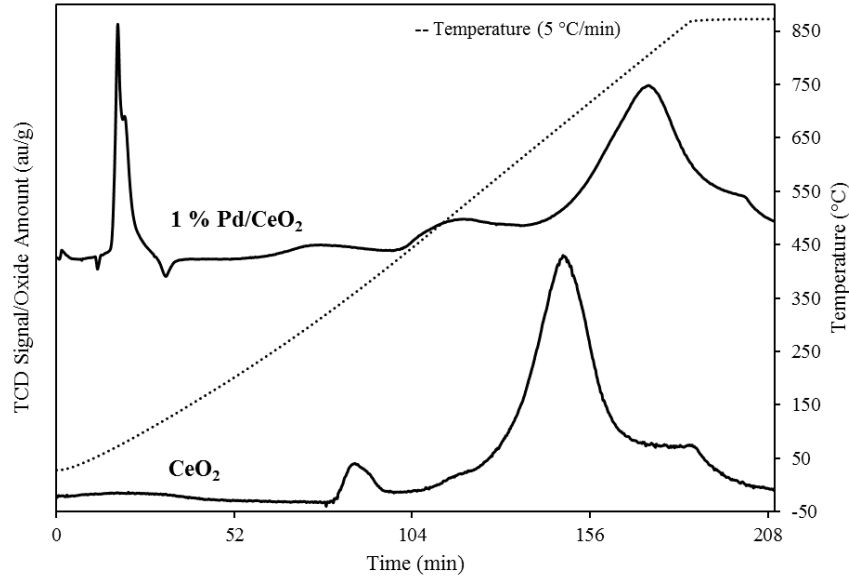
1.2.4. Değerli Metal Eklenmiş Oksitler

1.2.4.1. % 1 Pd/CeO₂

Bu bölümde yer alan sonuçlar Deniz Kaya tarafından Eylül 2016'da yayımlanan YÖK Ulusal Tez Merkezi'nde 442298 numaralı tezde yer almaktadır (Kaya, 2016).

1.2.4.1.1. TPR

Hazırlanan oksitlerin indirgenebilirliği TPR ile test edilmiştir.



Şekil 23 CeO₂ ve 1 % Pd/CeO₂ 25 sccm 10 % H₂-Ar akışında 5 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPR sonucu

% 1 Pd / CeO₂ için TPR, düşük sıcaklık indirgeme tepe noktalarını araştırmak amacıyla kriyogenik koşullar altında gerçekleştirilmiştir ve yaklaşık 28 ° C'de değerli maddenin indirgenmesine (PdO'dan Pd'ye) bağlı bir omuz ile pozitif bir indirgeme tepe noktası gözlemlenmektedir (Trovarelli, Dolcetti, de Leitenburg, & Kaspar, 1993). Bu omuz indirgeme tepe noktası, birden fazla farklı tür veya etkileşimin varlığına karşılık gelmektedir. Ayrıca, β -hibrid paladyum fazının ayrışmasına bağlı olarak 70 ° C civarında negatif bir indirgeme tepe noktası gözlemlenmektedir (Ferrer et al., 2005). 300-900 ° C arasındaki sıcaklıklarda seryum dioksitin yüzey ve yığın indirgeme tepeleri de tespit edilmektedir ve Pd varlığında yüksek sıcaklıklara kaydı ki bu Pd ve CeO₂ arasında güçlü etkileşimin bir göstergesidir.

TPR tepe değerlerini doğrulamak amacıyla, TPR sırasında tkutilen hidrojen miktarı ve teorik olarak hesaplanan miktar karşılaştırılmaktadır. Literatürde 25-60 ° C arasındaki sıcaklıktaki ilk pikin PdO'nun azaltılmasına bağlı olduğunu bildirilmektedir (Trovarelli et al., 1993, p. 2). Bu sıcaklık aralığında omuz zirvesi olduğundan, birden fazla türün indirgen-diği varsayılmaktadır. Tkutilen hidrojen pikinin hesaplanması, 28.1 ° C'de, 6.70x10⁻⁶ mol hidrojen tkutil-diğini doğrulamaktadır, bu da stoikiometri kullanılarak hesaplanan PdO hidrojen tkutilimine neredeyse eşittir. Bu nedenle, tüm PdO'nun yaklaşık 28.1 ° C'de metalik Pd'a indirgen-diği sonucuna varılabilir.

Ferrer ve diğerleri, 70 ° C civarında gözlemlenen negative pikin β -hibrid paladyum fazının indirgenmesinden kaynaklandığını bilirmektedirler (Ferrer et al., 2005). β -hibrid paladyum fazının gözlemlenmesi nedeniyle, 25 ° C ila 60 ° C arasındaki sıcaklıklarda, indirgeniş Pd'un bir kısmı β -PdH_x fazını oluşturmaktadır. İkinci zirve alanını hesaplariken yaklaşık 28.1 ° C'de PdH_x oluşturmak üzere birinci zirvede 7.79 x 10⁻⁷ mol hidrojen tkutil-diği sonucuna varılabilmektedir.

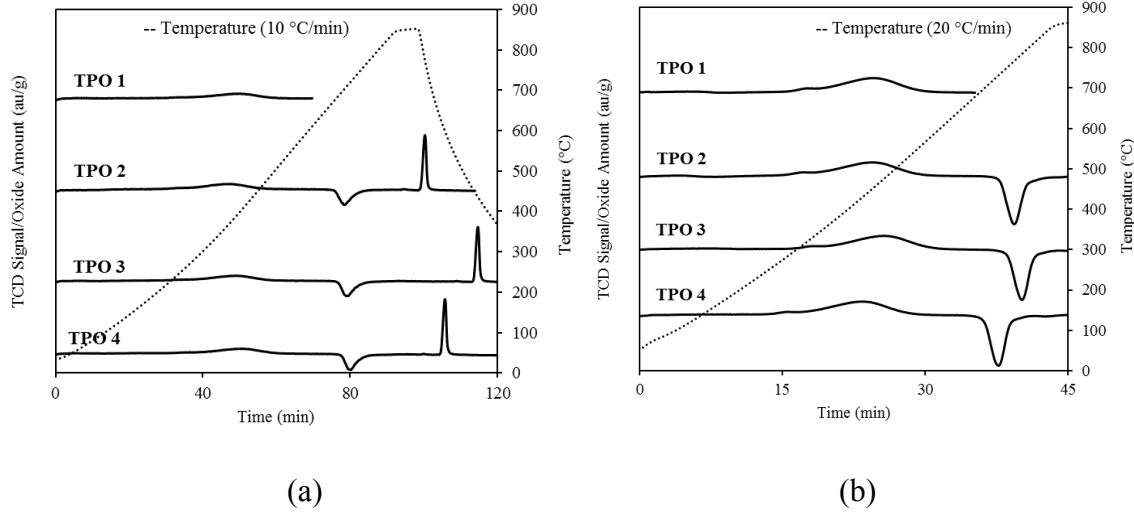
Deneysel sonuçlar, CeO₂ türlerinin indirgenmesine atfedilebilecek ilk zirvede daha fazla hidrojen tkutil-diğini ortaya koymaktadır. Stokiyometrik hesaplamalar, CeO₂'in yaklaşık % 2.1'inin 35.4 ° C'de azaldığını doğrulamaktadır. Seryum dioksitin düşük sıcaklık indirgenmesinin nedeni, Pd atomlarının mevcudiyetinde hidrojenin taşması yoluyla açıklanabilmektedir. Yaklaşık % 0.83 CeO₂ atomunun % 1 Pd/CeO₂ oksit yüzeyinde olduğu hesaplanmaktadır. Bu nedenle, yaklaşık 35.4 ° C'de, tüm yüzey CeO₂ atomları Pd varlığında indirgenmektedir.

200-300 ° C, 300-500 ° C ve 600-900 ° C arasındaki sıcaklıklarda sırasıyla % 1.5, % 2.9 ve % 44.8 oranında CeO₂ indirgenmesi hesaplanmaktadır. TPR analizi sırasında, CeO₂'in % 51.3'ünün

indirgenmesi görülmektedir. Bu nedenle, Pd'un CeO₂'in indirgenebilirliğini arttırdığı sonucuna varılabilmektedir.

1.2.4.1.2. TPO

Hazırlanan oksitlerin oksijen alma kapasiteleri ve sıcaklıkları TPO analizi ile gözlemlenmiştir.



Şekil 24 1 % Pd/CeO₂ 25 sccm 2 % O₂-He akışında (a) 10 °C/dakika ve (b) 20 °C/dakika ısıtma hızları ile yapılmış TPtD sonrası TPO sonucu

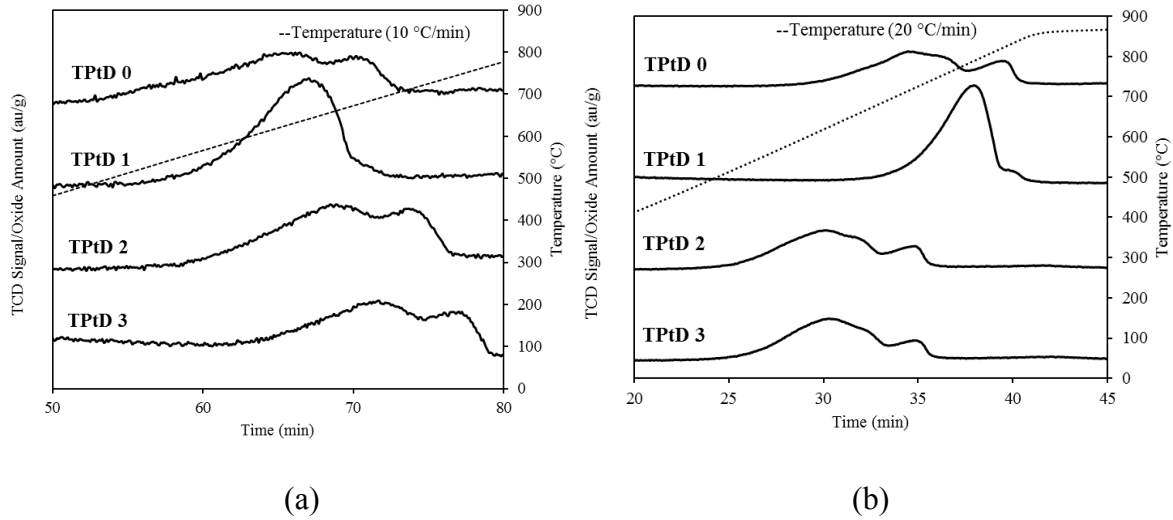
% 1 Pd/CeO₂ için, oksijen salınım ve alım davranışı gözlemek için 4 döngü deney yapılmıştır. TPO deneyleri, ilk dekompozisyonun ardından (TPO 1) 750 °C'ye kadar ve diğer dekompozisyon adımlarından sonra (TPO 2, TPO 3, TPO 4) 950 °C'ye kadar gerçekleştirildi. 200 °C ile 600 °C arasındaki sıcaklık aralığında ve yaklaşık 400 °C pik sıcaklığında, % 1 Pd/CeO₂'in dekompozisyon sonrası 4 döngü için oksijen alabileceği açık bir şekilde görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda; 700 °C ile 800 °C arasında bir oksit türünün dekompozisyonuna neden olan negatif bir tepe noktası gözlenmektedir. Diğer bir deyişle, oksit, O₂ atmosferinde bu sıcaklıkta oksijen salmaktadır. Gil ve diğerleri, yaklaşık 750 °C'de oksijen atmosferi altında PdO ayrışmasının gözlemlendiğini bildirmektedir (Gil et al., 2015). Wang ve diğerleri, CO atmosferi altında hem pozitif hem de negatif zirvelerin gözlemlendiğini ve negatif zirve, Pd'nin kolaylaştırdığı yığın halde CeO₂'in indirgenmesine karşılık geldiğini bildirmektedir (Wang et al., 2011).

20 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılan TPO deneylerinde soğutma aşaması da kaydedilmektedir ve yaklaşık 600 °C'de soğutma sırasında oksitlenmiş oksijen alabildiği görülmektedir. Bu iki aşamalı oksidasyon, ayrıştırılmış iki farklı tür olduğunu göstermektedir.

1.2.4.1.3. TPtD

Hazırlanan oksitlerin oksijen bırakma kapasiteleri ve sıcaklıkları TPtD analizi ile gözlemlenmiştir.

CeO₂'in inert atmosfer altında yaklaşık 1600 ° C'de dekompoz olduğu literatürde raporlanmaktadır (Chueh & Haile, 2010). Bu nedenle, TPO'dan sonra TPtD deneyleri CeO₂ için gerçekleştirilmemiştir.



Şekil 25 1 % Pd/CeO₂ 25 sccm He akışında (a) 10 °C/dakika ve (b) 20 °C/dakika ısıtma hızları ile yapılmış TPO sonrası TPtD sonucu

1.2.4.1.4. Oksijen Alma/Bırakma Miktarları

TPO ve TPtD eğrileri altındaki alan, Matlab Interactive Peak Fitter aleti kullanılarak hesaplanmıştır. Oksit başına mol veya gram O₂ açısından oksijen alım ve salınım miktarlarını ölçmek için hava enjeksiyon kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6 1 % Pd/CeO₂ için oksijen salma ve alma miktarları

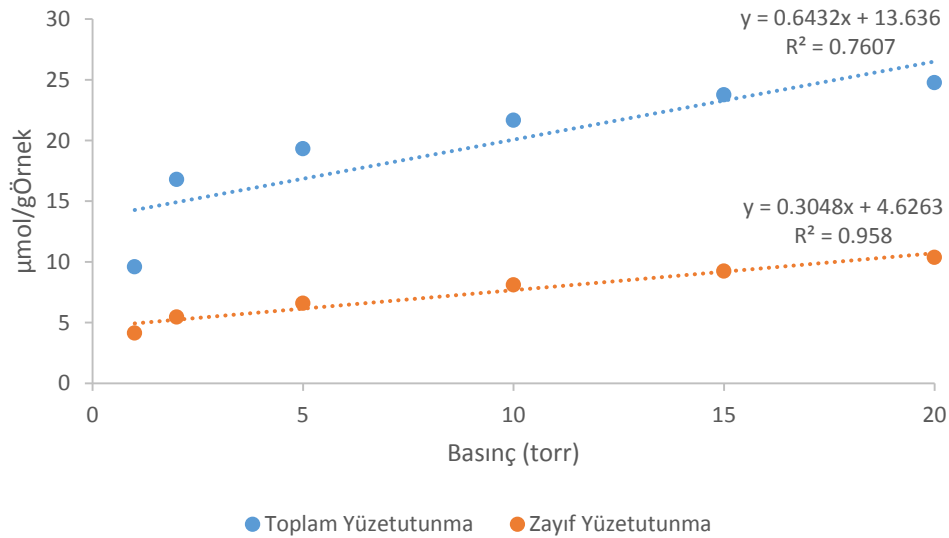
Döngü	Total oksijen salma (mol O ₂)	Total oksijen alma (mol O ₂)	Kümülatif total oksijen salma (mol O ₂)	Kümülatif total oksijen alma (mol O ₂)
-------	--	---	---	--

1. döngü	$5.20 \cdot 10^{-7}$	$7.85 \cdot 10^{-7}$	$5.20 \cdot 10^{-7}$	$7.85 \cdot 10^{-7}$
2. döngü	$9.78 \cdot 10^{-7}$	$1.52 \cdot 10^{-6}$	$1.50 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-6}$
3. döngü	$1.09 \cdot 10^{-6}$	$1.40 \cdot 10^{-6}$	$2.58 \cdot 10^{-6}$	$3.70 \cdot 10^{-6}$
4. dönü	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$1.40 \cdot 10^{-6}$	$3.64 \cdot 10^{-6}$	$5.10 \cdot 10^{-6}$

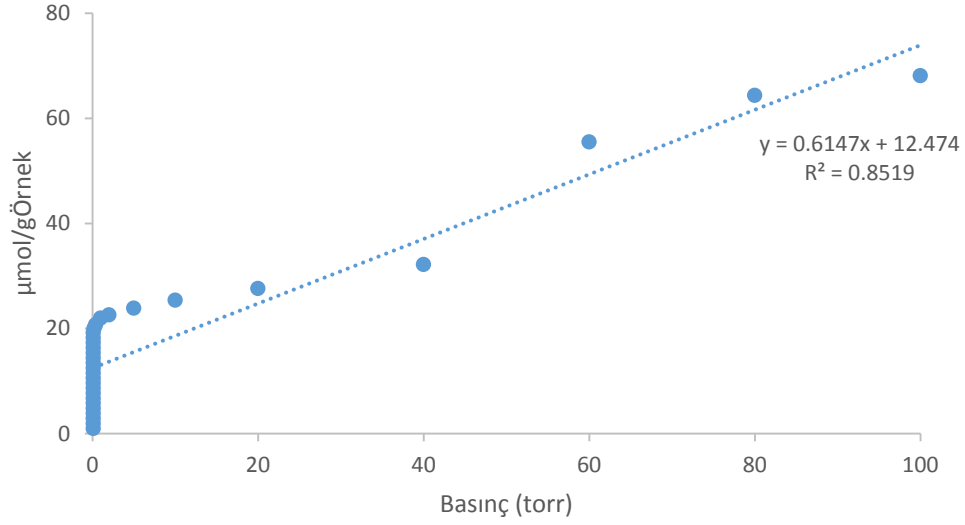
İlk 3 döngü boyunca oksijen salınım ve alım miktarlarının arttığı ve 3. döngüden sonra neredeyse sabit olduğu görülmektedir. Ayrıca, oksidasyon miktarı, tüm döngüler için dekompozisyon miktarından daha yüksektir. Başka bir deyişle, oksitin oksijen içeriği yüksek kalmaya eğilim gösterir ve % 1 Pd/CeO₂ oksiti için yarı dengeli oksidasyon durumu gözlemlenmektedir.

1.2.4.1.5. Kimyasal adsorplanma

Toplam yüzütunma ve zayıf yüzütunma miktarları, aşağıda Şekil 26'te verilmektedir. Doğruların y eksenini kestiği noktalar arasındaki fark, güçlü yüzütunma miktarını vermektedir ve 9.0097 $\mu\text{mol/gÖrnek}$ olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 26 1 % Pd/CeO₂ kimyasal adsorplanma sonuçları 1



Şekil 27 1 % Pd/CeO₂ kimyasal adsorplanma sonuçları 2

Sentezlenen oksitteki yüzde değerli metal dağılım oranı ve ortalama parçacık boyutu, 2. deneyde elde edilen verilerin y eksenini kestiği nokta kullanılarak, % 42 and 2.38 nm olarak hesaplanmaktadır. Hesaplama aşağıda verilmektedir.

$$\% \text{ Değerli metal dağılımı} = 20 \frac{\mu\text{mol H}_2}{\text{gcat}} \times \frac{1 \text{ gcat}}{0.01 \text{ g Pt}} \times \frac{195.08 \text{ g Pt}}{1 \text{ mol Pt}} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{10^6 \mu\text{mol Pt}} \times \frac{2 \mu\text{mol H}}{1 \mu\text{mol H}_2} \times 100 =$$

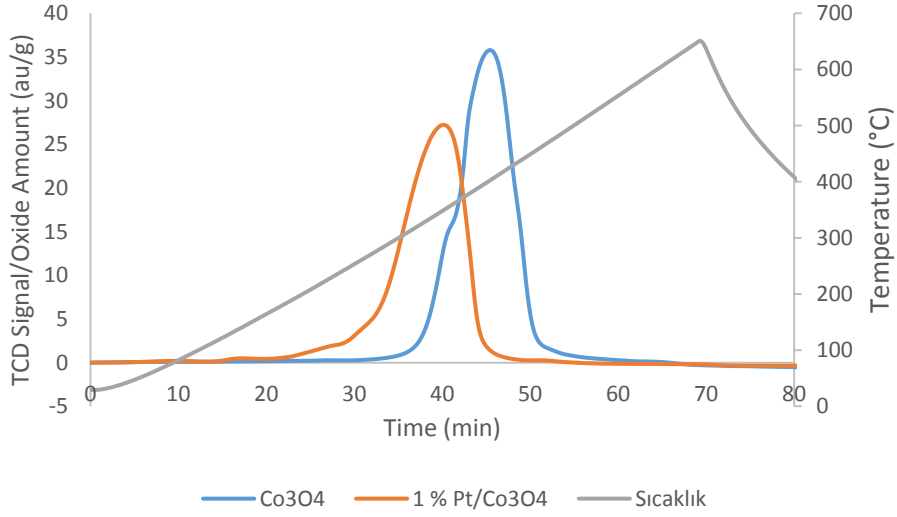
% 42

$$\text{Ortalama parçacık boyutu} = \frac{100}{\% \text{ Değerli metal dağılımı}} = \frac{100}{42} = 2.38 \text{ nm}$$

1.2.4.2. % 1 Pt/Co₃O₄

1.2.4.2.1. TPR

Pt/Co₃O₄ malzemesinin indirgenme basamaklarını tayin etmek amacıyla yapılan TPR deney sonucu aşağıda yer almaktadır.

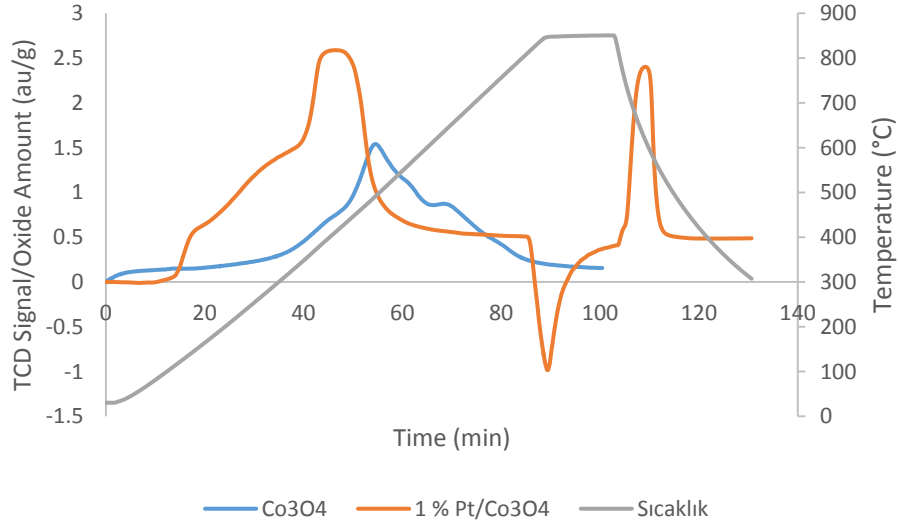


Şekil 28 % 1 Pt/Co₃O₄ 25 sccm 10 % H₂-Ar akışında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPR sonucu

Şekilde görüldüğü üzere, kobalt oksit Pt varlığında daha erken sıcaklıklarda indirgenmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda indirgenme, kobalt oksit ve Pt arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır ve Pt'ün kobalt oksitin indirgenebilirliğini büyük oranda artırdığının kanıtıdır.

1.2.4.2.2. TPO

Pt/Co₃O₄ malzemesinin oksitlenme kinetiğini tayin etmek amacıyla yapılan TPR sonrası TPO deney sonucu aşağıda yer almaktadır.



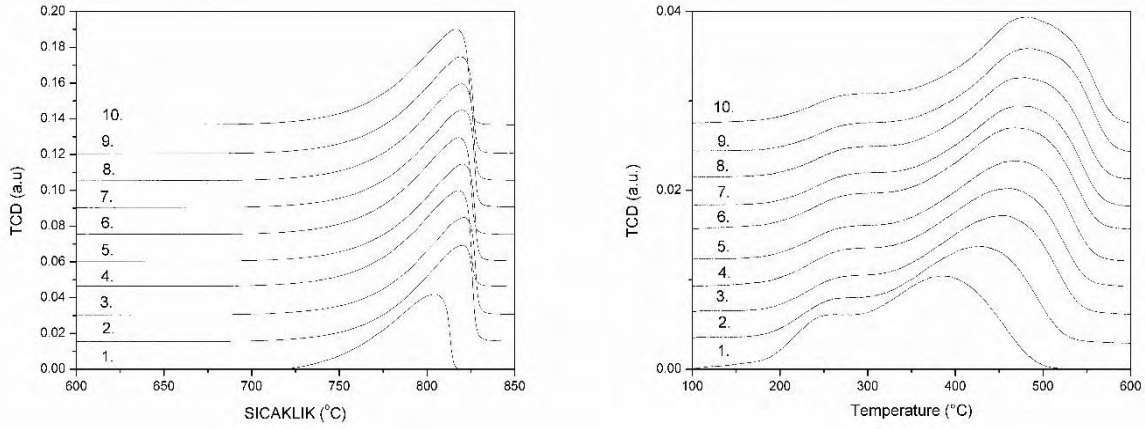
Şekil 29 % 1 Pt/Co₃O₄ 25 sccm 2 % O₂-He akışında 10 °C/dakika ısıtma hızı ile yapılmış TPO sonucu

Şekilde açıkça görüldüğü üzere, kobalt oksit, Pt varlığında daha erken sıcaklıklarda daha fazla miktarda oksijen almaktadır. Diğer bir deyişle, platinyum, kobalt oksitin oksijen alma kinetiğini büyük ölçüde olumlu olarak etkilemektedir. Ayrıca, Pt varlığında sentezlenen malzeme, oksijen ortamında belli bir sıcaklıktan sonra oksijen salmaktadır (80-100 dakika aralığı). Başka bir tabirle, Pt/Co₃O₄ oksijen ortamında dekompoze olmaktadır. Bu da Pt/Co₃O₄ malzemesini iki basamaklı termokimyasal döngü prosesi için oldukça iyi bir aday olarak kılmaktadır.

1.2.5. Isıl Kararlılık Deneyleri

Sentezlenen Co₃O₄, CeCoO₃ ve CeFeO₃ malzemelerinin ısıl kararlılıkları, oksijen adsorpsiyon ve desorpsiyona performanslarında meydana gelebilecek değişiklikler, aynı reaksiyon koşullarında birbirini takip eden deneyler ile test edilmiştir.

1.2.5.1. CeCoO₃ Isıl Kararlık Performansı



Şekil 30 CeCoO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyon (sol) ve adsorpsiyon (sağ) deney sonuçları

CeCoO₃ malzemesinin birbirini takip eden 10 döngü boyunca göstermiş olduğu oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon deneyleri Şekil 30'de gösterilmiştir. Oksijen adsorplanma ve desorplanma miktarları ve oksijen adsorplanma ve desorplanması sırasında elde edilen maksimum sinyal değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri Tablo 7'de belirtilmiştir. Tablo 7'de elde edilen verilere bakıldığında 10 döngü boyunca transfer edilebilir oksijen miktarının sabit olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen miktarlar değişmemesine rağmen oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon pik sıcaklık değerlerinde yüksek sıcaklıklara doğru bir kayma gözlemlenmiştir. İlk ve son döngünün değerleri karşılaştırıldığında desorpsiyon sıcaklık değerinin 800 °C bandından 810 °C'e bandına kaydığı, adsorpsiyon sıcaklığının ise 380 °C bandından 480 °C'e bandına kaydığı bulunmuştur. Sıcaklık değerlerinde gözlemlenen bu kayma 8. döngüden sonra sabitlenmiş ve takip eden döngülerde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir.

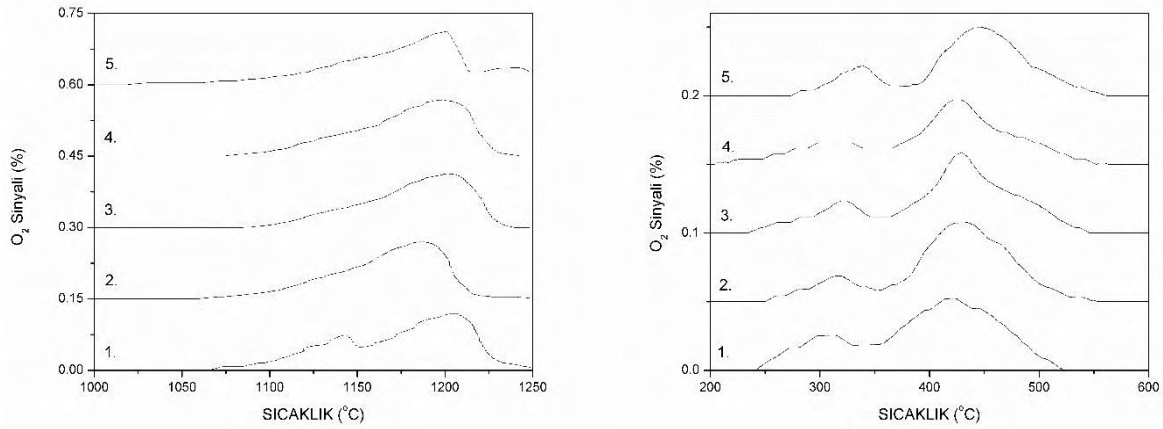
Tablo 7 CeCoO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon performansları

Döngü No		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
TPtD	T _{pik} (°C)	804.2	820.1	821.3	818.4	820	817.9	819.8	819.6	819.3	816.6
	O ₂ (a.u.)	0.198	0.217	0.221	0.218	0.220	0.219	0.221	0.220	0.220	0.219
TPO	T _{pik} (°C)	385.6	424.9	450.6	460.6	469	468.8	473.8	479.1	480.5	482.4

	O_2 (a.u.)	0.218	0.208	0.214	0.211	0.219	0.218	0.215	0.220	0.219	0.219
--	--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

1.2.5.2.CeFeO₃ Isıl Kararlık Performansı

CeFeO₃ malzemesinin birbirini takip eden 5 döngü boyunca göstermiş olduğu oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon deneyleri Şekil 31’te gösterilmiştir. Oksijen adsorplanma ve desorplanma miktarları ve oksijen adsorplanma/desorplanması sırasında elde edilen maksimum sinyal değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri Tablo 8’te belirtilmiştir. Döngüler arasında meydana gelen oksijen analizörünün ölçüm hassasiyetinden kaynaklı oksijen desorplama ve adsorplama miktarlarında farklılık gözlemlenmiştir. Her döngü için oksijen desorplanma ya da oksijen adsorplama miktarları karşılaştırıldığında reaksiyon basamaklarının kendi içinde gösterdiği tutarlılık, bu farklılığın oksijen analizörünün ölçüm hassasiyeti ile ilgili olduğu sonucuna ulaşmamıza neden olmuştur. Tablo 8’te elde edilen verilere bakıldığında 5 döngü boyunca transfer edilebilir oksijen miktarının sabit olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen miktarlar hata aralığı içinde sabit kalırken oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon pik sıcaklık değerlerinde bir değişim gözlemlenmemiştir.



Şekil 31 CeFeO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyon (sol) ve adsorpsiyon (sağ) deney sonuçları

Tablo 8 CeFeO₃ malzemesinin oksijen desorpsiyon ve adsorpsiyon performansları

Döngü No		1.	2.	3.	4.	5.
TPtD	T _{pik} (°C)	1205	1196	1202	1200	1201
	O ₂ (a.u.)	56.6	49.3	46.4	50.7	50.5
TPO	T _{pik} (°C)	424	433	429	428	429
	O ₂ (a.u.)	43.7	39.3	39.3	33.8	32.8

1.2.5.3. Co₃O₄, CeCoO₃ ve CeFeO₃ Isıl Kararlılık Performansları

CeCoO₃ ve Co₃O₄ malzemelerinin oksijen adsorplanması ve oksijen desorplanması sırasında takip eden döngülerdeki kararlılıkları karşılaştırıldığında, iki malzemenin transfer edilebilir oksijen miktarlarında kararlı yapılar oldukları gözlemlenmiştir. Tekrar eden döngülerin pik sıcaklıklarına bakıldığında iki malzemenin de desorplanma ve adsorplanma profillerinin yüksek sıcaklıklara kaydığı bulunmuştur. Bu artış miktarları ve aynı döngü numaralarında her malzemenin göstermiş olduğu oksijen desorplanma ve adsorplanma pik sıcaklıkları karşılaştırıldığında CeCoO₃/CeCoO_{3-δ} malzemesinin Co₃O₄/CoO malzemesinden daha düşük sıcaklıklarda oksijen transferinin gerçekleştirebildiği elde edilen veriler ışığında ortaya konulmuştur. CeFeO₃/CeFeO_{3-δ} malzemesi ile CeCoO₃/CeCoO_{3-δ} ve Co₃O₄/CoO malzemeleri karşılaştırıldığında CeFeO₃/CeFeO_{3-δ} malzemesinin ısıl kararlılık performansının yüksek olduğu görülmüştür.

etkisi görülmemiştir. O yüzden ısı kaybını azaltmak amacıyla bu faktörün minimum düzeyde tutulması tercih edilmelidir.

1.4. Ek 3-Parametrik Analiz Konusunda MATLAB Kodu

İKİ AŞAMALI TERMOKİMYASAL ÇEVİRİM KULLANARAK SUYUN BİRLEŞENLERİNE AYRIŞTIRILMASI KONUSUNDA PARAMETRİK ÇALIŞMA

```
[~, ~, raw] =  
xlsread('C:\Users\MONSTER\Documents\MATLAB\func.xlsx','Sayfa1','A2:F4097');  
A = reshape([raw{:}],size(raw));  
clearvars raw;  
M=zeros(4096,10);  
  
for k=1:4096  
Th=A(k,1);  
DeltaT=A(k,2);  
tau1 = A(k,3);  
tau2 = A(k,4);  
tau3 = A(k,5);  
tau4 = A(k,6);  
[therm_eff, Qloss, n_H2total, Qreheat,Qtotal, Qrxn,  
Qwater,Qlosswater,n_O2total,n_H2old]=func(Th,DeltaT,tau1,tau2,tau3,tau4) ;  
M(k,:)=[therm_eff, Qloss, n_H2total, Qreheat,Qtotal, Qrxn,  
Qwater,Qlosswater,n_O2total,n_H2old];  
end  
filename='results.xlsx';  
xlswrite(filename,M,'Sayfa1')
```

```
function [therm_eff, Qloss, n_H2total, Qreheat,Qtotal, Qrxn, Qwater,Qlosswater,n_O2total,  
n_H2old]=func(Th,DeltaT,tau1,tau2,tau3,tau4)
```

%Operating Conditions

```
Tc=Th-DeltaT ; %water splitting temperature in K
P_H2O=1e5; %partial pressure of water in feed in Pa
R = 8.314 ; %Gas constant in J/mol/K
c_H2O=P_H2O/(R*Tc) ; %Concentration of water in the feed in mol/m^3
Ta=298 ; %Ambient air temperature in K
alpha1=(Th-Tc)/tau1;
alpha2=(Th-Tc)/tau3;
tau=[tau1 tau2 tau3 tau4] %time period of each step
CycleTime= sum(tau) ; %Cycle time
ReductionTime= tau1 +tau(2); %reduction time
OxidationTime=tau3 +tau(4); % oxidation time
t0=0 ; %initial value
```

%Design parameters

```
ntotal=0.1 ; %maximum(allowable) storage capacity of wall in mol/m^2
rec_s=0 ; %fraction of heat recuperation in solid
n_CeO2=0.2 ; %number of moles of CeO2 loaded
A=1 ; %Area of monolith channel in m^2
Ar=3.14E-6 ; %Effective Surface area where the heat loss occurs(monolith outface)
```

%Material Parameters

```
kc_red=1000000 ; %rate constant of Arrhenius in redcution step in s^-1
kc_wsp=35 ; %rate constant of Arrhenius in water splitting step in m^3/mol/s
Ea_red=240000 ; %Activation energy of reduction step in J/mol
Ea_wsp=100000 ; %Activation energy of oxidation step in J/mol
cp_solid=143 ; %heat capacity of redox material in J/mol/K
deltaHred=380900 ; %enthalpy change in reduction of redox material in J/mol
HHV=142180 ; %higher heating value of hydrogen in J/mol
h=20 ; %Convective heat transfer coefficient in W/m^2/K
cpwater=37.4 ; %heat capacity of steam
```

%Constants

R = 8.314 ; %Gas constant in J/mol/K

sigma=5.670373E-8 ; %Stefan-Boltzmann Constant in W/m²/K⁴

%Section 1

y0=1;

[t, y] = ode45(@(t,y) reduction1(t,y,alpha1,Tc,tau1,kc_red,Ea_red,R,A),[t0 tau1],y0);

qr1=@(t)Ar*sigma*((alpha1*t +Tc).^4-Ta.^4);

qr10=0;

Qrad(1)= integral(qr1,t0,tau(1));

qc1=@(t)Ar*h*((alpha1*t +Tc)-Ta);

Qconv(1)= integral(qc1,t0,tau(1));

dim=size(y);

n_O21=(1- y(dim(1)))*ntotal;

%Section 2 Adsorption

y10=y(dim(1));

[t1, y1]=ode45(@(t1,y1)reduction2(t1,y1,kc_red,Ea_red,R,Th,A),[tau1 tau(2)+tau1],y10);

Qrad(2)= Ar*sigma*(Th.^4-Ta.^4)*(tau(2)-t0);

Qconv(2)= Ar*h*(Th-Ta)*(tau(2)-t0);

dim1=size(y1);

n_O22=(y(dim(1))- y1(dim1(1)))*ntotal;

n_O2total=n_O21+n_O22;

%Section 3 Cooling

y20=y1(dim1(1));

p=tau1+tau(2);

[t2,y2]=ode45(@(t2,y2)

```

oxidation1(t2,y2,kc_wsp,Ea_wsp,R,Th,alpha2,c_H2O,A,p),[tau1+tau(2) tau(2)+tau1+tau3],y20);
qr3=@(t)Ar*sigma*((Th-alpha2*t).^4-Ta.^4);
qr30=0;
Qrad(3)= integral(qr3,t0,tau(3));
qc3=@(t)Ar*h*((Th-alpha2*t)-Ta);
Qconv(3)= integral(qc3,t0,tau(3));
dim2=size(y2);
n_H21= 2*(y2(dim2(1))-y1(dim(1)))*ntotal ;
% for i=1:dim2;
% if y2(i)<=1

%Section 4 Adsorption

y30=y2(dim2(1));
[t3,y3]=ode45(@(t3,y3)oxidation2(t3,y3,kc_wsp,Ea_wsp,R,Tc,c_H2O,A),[tau3+tau(2)+tau1
tau(2)+tau1+tau3+tau(4)],y30);
Qrad(4)= Ar*sigma*(Tc^4-Ta.^4)*(tau(4)-t0);
Qconv(4)= Ar*h*(Tc-Ta)*(tau(4)-t0);
dim3=size(y3);
n_H22=2* (y3(dim3(1))-y2(dim(1)))*ntotal;
for j=1:dim3;
if y3(j)>=1;
display "error"
end
% end

figure(2);

plot(t,y,t1,y1,t2,y2,t3,y3)

% else

```

```

%      break;
%      end
end
n_H2total=n_H21+n_H22;
n_H2old=n_H2total;
if n_H2total/2>n_O2total;
    n_H2total=n_O2total*2;
    display "excess"
end
Qloss=Qrad(1)+Qconv(1)+Qrad(2)+Qconv(2)+Qrad(3)+Qconv(3)+Qrad(4)+Qconv(4);

nH2O=n_CeO2/2;
Qlosswater=(nH2O-n_H2total)*((cpwater*(Tc-373))+46281.78);
Qwater=nH2O*((cpwater*(Tc-373))+46281.78 );
Qreheat = ((1-rec_s)*n_CeO2*cp_solid*(Th-Tc)) ;
Qrxn = n_H2total*deltaHred      ;
Qtotal = Qreheat+Qrxn + Qloss +Qwater;
en_hyd = n_H2total*HHV      ;
therm_eff=100* en_hyd /(Qtotal) ;

end

```

```

function dydt=reduction1(t,y,alpha1,Tc,tau1,kc_red,Ea_red,R,A)
T=alpha1*t +Tc ;
figure(1);
hold on
plot(t,T,'o')
hold off
Tk = alpha1*tau1 +Tc ;
if T>=1000 && T<Tk;
    dydt=-A*kc_red*exp((-Ea_red)/(R*(alpha1*t +Tc)))*(y);
else

```

```
dydt=0;
end
end
```

```
function dydt=reduction2(t1,y1,kc_red,Ea_red,R,Th,A)
figure(1);
hold on
plot(t1,Th,'*')
hold off
if Th>=1000
k_red2 =-A*kc_red *exp((-Ea_red)/(R*Th));
dydt= k_red2*(y1);
else
dydt=0;
end
end
```

```
function dydt=oxidation1(t2,y2,kc_wsp,Ea_wsp,R,Th,alpha2,c_H2O,A,p)
T1=Th-alpha2*(t2-p);
figure(1);
hold on
plot(t2,T1,'o')
hold off
if T1<=1000;
dydt=A*kc_wsp*exp((-Ea_wsp)/(R*(Th-alpha2*(t2-p))))*c_H2O*(1-y2);
else
dydt=0;
end
end
```

```
function dydt=oxidation2(t3,y3,kc_wsp,Ea_wsp,R,Tc,c_H2O,A)
figure(1);
```

```
hold on
plot(t3,Tc,'*')
hold off
if Tc<=1000
k_wsp2= kc_wsp*exp((-Ea_wsp)/(R*Tc));
dydt=A*k_wsp2*c_H2O*(1-y3);
else
    dydt=0;
end
end
```

Published with MATLAB® R2016a

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. SERKAN KINCAL
Proje No:	213M006
Proje Başlığı:	Stokiyometrik Olmayan Oksitler Kullanılarak Hidrojen Üretim Süreç Ve Teknolojilerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	DENİZ ÜNER
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2014 - 15/10/2016
Onaylanan Bütçe:	592860.0
Harcanan Bütçe:	561252.89
Öz:	<p>Projenin ana hedefi stokiyometrik olmayan metal oksitler üzerinde H₂O moleküllerinin kırılması ile ilave saflaştırma süreçlerine gerek duyulmaksızın yüksek saflıkta, ekonomik H₂ üretimidir. Bu kırılma reaksiyonu için gerekli yüksek sıcaklıklar güneş ışınlarının odaklanması ile sağlanacaktır. Bu yaklaşımın günümüz fosil yakıt kaynaklı H₂ üretim süreçleri ile rekabet edebilir olması için üretim maliyetlerinin kilogram H₂ başına 3.5\$ mertebesinde olması hedeflenmiştir. Bu proje ile Türkiye'nin enerji ve endüstriyel hammadde üretiminde fosil yakıtlara ve dolayısıyla yabancı kaynaklara olan bağımlılığının azaltılmasına katkıda bulunmayı amaçlıyoruz.</p> <p>Bu hedef doğrultusunda yürütülen deneysel ve teorik çalışmalar sonrasında Mullit monolit üzerine kaplanmış Pd-CeO₂ ve SiC köpük monolit üzerine kaplanmış Pt-Co₃O₄ katalizör malzemelerin söz konusu sürecin ekonomik bir şekilde sürdürülebilmesi yolunda gelecek vaad ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak güneş ışığı odaklanması ve takibi konularında ciddi bilgi birikimi elde edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	suyun katalitik kırılması, stokiyometrik olmayan oksitler
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Fickian Spillover Models: Validation and Parameter Estimation (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 2- Material Performance of CoOx, CeO ₂ and Co-Ce Mixed Oxide on Oxygen Storage for Solar Thermal Hydrogen Production (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 3- Photocatalytic Removal of NO Under Visible Light Irradiation over Sol-Gel Synthesized PbTiO ₃ Nanoparticles (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 4- The Effect of Size and Shape of Precious Metal Catalysts on Hydrogen Chemisorption over Pt/Al ₂ O ₃ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 5- Oxygen Storage Capability of CeCoO ₃ and CeFeO ₃ as Oxygen Storage Materials (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 6- The Effect of Size and Shape of Precious Metal Catalysts on Hydrogen Chemisorption over Pt/Al ₂ O ₃ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum),