



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ÇOKLU DİSK REAKTÖR VE ÇEŞİTLİ DESTEK YAPILI DOLGULU
YATAK REAKTÖRDE METANOL BUHAR REFORMASYONUNUN
YENİLİKÇİ KATALİZÖRLERLE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Enver BAYDIR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Doktora Programı

EKİM 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ÇOKLU DİSK REAKTÖR VE ÇEŞİTLİ DESTEK YAPILI DOLGULU
YATAK REAKTÖRDE METANOL BUHAR REFORMASYONUNUN
YENİLİKÇİ KATALİZÖRLERLE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Enver BAYDIR

(20255195005)

ORCID: 0000-0003-1840-5797

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Doktora Programı**

Danışman: Doç. Dr. Ömür ARAS

ORCID: 0000-0003-4577-028X

EKİM 2025

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 20255195005 numaralı Doktora Öğrencisi Enver BAYDIR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÇOKLU DİSK REAKTÖR VE ÇEŞİTLİ DESTEK YAPILI DOLGULU YATAK REAKTÖRDE METANOL BUHAR REFORMASYONUNUN YENİLİKÇİ KATALİZÖRLERLE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ömür ARAS**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Ertuğrul ERKOÇ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Uğur CENGİZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ÇOPUR
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sevgi ŞENSÖZ
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Savunma Tarihi : 22 Ekim 2025
Teslim Tarihi : / / 2025



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

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

Öğrencinin Adı SOYADI: Enver BAYDIR

İmzası:

X



Değerli Aileme,

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren değerli danışman hocam Doç. Dr. Ömür ARAS'a teşekkür ederim.

Bu uzun ve yoğun süreçte karşılaştığım tüm zorluklarda sabırları, anlayışları ve manevi destekleriyle yanımda bulunarak bana güç veren değerli dostlarım Dr. Öğr. Üyesi Numan YÜKSEL, Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KÖSE, Öğr. Gör. Olcay SEVERGÜN, Arş. Gör. Hasan ŞEN, Arş. Gör. Ömer Faruk TUNALI, Arş. Gör. İnci ÜNLÜ, Doktora öğrencisi Sefa ARAS, Kimya Yüksek Mühendisi Buğra AKMAN, Kimya Yüksek Mühendisi Murat BORAN ve Kimya Yüksek Mühendisi Beste KAHYAOĞLU'na, bu yolculuğun her aşamasında yanımda oldukları için teşekkür ederim. Ayrıca, bana desteklerini hissettiren Bursa Teknik Üniversitesi'ndeki diğer araştırma görevlisi arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Tez sürecinde gerçekleştirdiğim deneysel çalışmalarımda laboratuvar ve teknik imkânlarını kullanmama olanak sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Makine Mühendisliği ve Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümleri'ne katkılarından ötürü minnettarım.

Tez savunmamda değerli zamanlarını ayırarak çalışmamı dikkatle dinleyen ve değerlendiren saygıdeğer jüri üyeleri, bu çalışmanın son hâlini almasına doğrudan katkıda bulunmuşlardır; kendilerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, yalnızca bu süreçte değil, hayatımın her anında yanımda olan; sevgileri, sabırları, anlayışları ve bitmeyen destekleriyle bana güç veren, bugünlere ulaşmamda en büyük pay sahibi olan değerli aileme ve dostlarıma, gönülden teşekkür ederim.

Ekim 2025

Enver BAYDIR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Enerjisi ve Kullanım Alanları	3
1.2 Hidrojen Üretim Teknolojileri	6
1.3 MRS Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler ve MSR Katalizör Türlerinin Sınıflandırılması.....	13
1.3.1 Soy metal olmayan katalizörler	15
1.3.2 Soy metal katalizörler	18
1.4 MSR Katalizör Sistemi İçin Kullanılan Katkı Maddeleri	21
1.5 MSR Katalizör Sistemi İçin Destek Malzemeleri.....	23
1.6 Katalitik Sistemlerde Gözenekli Yapıların Önemi	25
1.7 Katalizörün Deaktivasyonu ve Rejenerasyonu	26
1.8 Makine Öğrenmesine Genel Bakış	28
2. LİTERATÜR ÖZETİ	33
2.1 MSR’de Destek Malzemelerin ve Katalizör Katkılamasının Etkilerini Araştıran Çalışmalar	33
2.2 MSR’de Mühendislik Reaktör Tasarımının Etkilerini Araştıran Çalışmalar	43
2.3 MSR’de Reaksiyon Mekanizmasının Aydınlatılması Üzerine Çalışmalar.....	47
2.4 MSR’de Malzeme Tasarımı ve Özel Sentez Stratejileri Üzerine Çalışmalar	50
3. MATERYAL VE METOD	52
3.1 Dolgulu Yatak Reaktör Sistemi	52
3.1.1 Jelleşme yöntemiyle destek malzeme üretimi ve karakterizasyonu.....	52
3.1.2 Jelleşme yöntemiyle üretilen desteklerin makine öğrenmesi modelleriyle modellemesi	54
3.1.3 Islak granülasyon yöntemiyle destek malzeme üretimi ve karakterizasyonu.....	55
3.1.4 Cu/ZnO katalizörünün ultrases destekli birlikte çökelme yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu	57
3.1.5 Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel kurulumu.....	59
3.2 Disk Reaktör Sistemi	61
3.2.1 Alüminyum disklerin elektrolitik aşındırma ile hazırlanması	61

3.2.2 ZrO ₂ katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörünün spre piroliz yöntemiyle disk yüzeyinde sentezi ve karakterizasyonu.....	64
3.2.3 Akış simülasyonu ile karışma davranışının incelenmesi	65
3.2.4 Disk reaktöründe MSR deneysel kurulumu	67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	70
4.1 Dolgulu Yatak Reaktör Sistemine Ait Bulgular	70
4.1.1 Jelleşme yöntemiyle üretilen destek malzemelerin karakterizasyon sonuçları	70
4.1.2 Jelleşme yöntemiyle üretilen desteklerin makine öğrenmesi modelleri ile tahmin edilen performans sonuçları	77
4.1.3 Islak granülasyon yöntemiyle elde edilen destek malzemelerin karakterizasyon sonuçları	83
4.1.4 Ultrases destekli birlikte çökelme yöntemiyle sentezlenen Cu/ZnO katalizörünün yapısal ve morfolojik bulguları	90
4.1.5 Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel bulgularının analizi.....	94
4.2 Disk Reaktör Sistemine Ait Bulgular	101
4.2.1 Alüminyum disklerin hazırlanmasına ilişkin yüzey özellikleri	101
4.2.2 ZrO ₂ katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörlerinin spre piroliz ile disk yüzeyinde sentezine ait bulgular	102
4.2.3 Akış simülasyonu ile disk reaktöründe karışma davranışının sonuçları	111
4.2.4 Disk reaktöründe MSR deneysel bulgularının analizi	113
4.3 Reaktör Performans ve Değerlendirmelerine İstatistiksel Yaklaşım	117
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	125
KAYNAKLAR	129
EKLER.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	151

KISALTMALAR

AC	: Activated Carbon
ANN	: Artificial Neural Network
ANOVA	: Analysis of Variance
AP	: Apparent Porosity
ATR	: Attenuated Total Reflectance
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
BH	: Benjamini–Hochberg
CCUS	: Carbon Capture, Utilization and Storage
CNT	: Carbon Nanotubes
CS	: Compressive Strength
DFT	: Density Functional Theory
DRIFTS	: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DT	: Decision Tree
FDR	: False Discovery Rate
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	: Full Width at Half Maximum
GHSV	: Gas Hourly Space Velocity
GPR	: Gaussian Process Regression
HP	: High Porosity
HR-TEM	: High Resolution Transmission Electron Microscopy
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
IEA	: International Energy Agency
KNN	: k-Nearest Neighbors
LHSV	: Liquid Hourly Space Velocity
LIME	: Local Interpretable Model-agnostic Explanations
LP	: Low Porosity
LS	: Liquid Shaping
MAE	: Mean Absolute Error
MD	: Methanol Decomposition
ML	: Machine Learning

MOF	: Metal–Organic Framework
MSE	: Mean Squared Error
MSR	: Methanol Steam Reforming
NR	: Nanorod
NTP	: Non-Thermal Plasma
PCA	: Principal Component Analysis
PEM	: Proton Exchange Membrane
PESTEL	: Political, Economic, Social, Technological, Environmental, Legal
PID	: Proportional–Integral–Derivative
PVA	: Polyvinyl Alcohol
RF	: Random Forest
RMSE	: Root Mean Squared Error
rWGS	: Reverse Water Gas Shift
SHAP	: SHapley Additive exPlanations
STEM	: Scanning Transmission Electron Microscopy
STO	: Solar Thermal Oil
SV	: Space Velocity
SVM	: Support Vector Machine
SVR	: Support Vector Regression
SWOT	: Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats
TCD	: Thermal Conductivity Detector
TPD	: Temperature Programmed Desorption
TPR	: Temperature Programmed Reduction
TPSR	: Temperature Programmed Surface Reaction
UV–vis	: Ultraviolet–Visible Spectroscopy
WA	: Water Absorption
WGS	: Water Gas Shift
WHSV	: Weight Hourly Space Velocity
XGBoost	: Extreme Gradient Boosting
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	: X-ray Diffraction

SEMBOLLER

$\text{\AA}$	: Ångström
p	: Olasılık Değeri
R^2	: Belirleme Katsayısı
β	: Regresyon Katsayısı
δ	: Cliff's Delta Etki Büyüklüğü Katsayısı
θ	: Bragg Açısı
λ	: X-ışını Dalga Boyu
ρ	: Spearman Sıra Korelasyon Katsayısı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1: Makine öğrenmesi modellerinde (XGBoost, RF, SVR, ANN) her bir hedef değişken (AP, WA, CS) için belirlenen en uygun hiperparametreler.....	55
Çizelge 3.2: Farklı disk çapları (1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm) için oluşturulan ağ yapılarının kalite metrikleri.	66
Çizelge 4.1: AP, WA ve CS değişkenleri için XGBoost, RF, SVR ve ANN modellerinin eğitim setlerine ait hata parametreleri.....	77
Çizelge 4.2: AP, WA ve CS değişkenleri için XGBoost, RF, SVR ve ANN modellerinin test setlerine ait hata parametreleri.....	78
Çizelge 4.3: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş CuO/ZnO katalizörüne ait indirgeme öncesi ve sonrası kristal boyutları (Scherrer denklemi ile hesaplanan, nm).....	92
Çizelge 4.4: Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörün, indirgeme sonrası fazlarına ait Scherrer denklemiyle hesaplanan kristal boyutları (nm).....	104
Çizelge 4.5: Dolgulu yatak reaktör sisteminde zeolit ve kaolin gruplarının karşılaştırmasına ilişkin Shapiro–Wilk normalite testi, Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta etki büyüklüğü sonuçları.	118
Çizelge 4.6: Dolgulu yatak reaktör sistemi performans değişkenleri için anlamlı Spearman korelasyonları (ρ) ve FDR-düzeltilmiş p-değerleri ($p < 0,05$).....	121
Çizelge 4.7: Disk reaktör sisteminde geçiş çapı ve Zr oranı gruplarının karşılaştırmasına ilişkin Shapiro–Wilk normalite testi, Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta etki büyüklüğü sonuçları.	122
Çizelge 4.8: Disk reaktör sistemi performans değişkenleri için anlamlı Spearman korelasyonları (ρ) ve FDR-düzeltilmiş p-değerleri ($p < 0,05$).....	123

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: 2025 yılı Statista Araştırma Departmanı istatistiksel verilerine göre temel küresel enerji tüketimi (Url-2).	2
Şekil 1.2: Sürdürülebilir kalkınma senaryosunda 2019'dan 2070'e kadar dünya çapında hidrojen talebinin tahmini (Url-3).	4
Şekil 1.3: Gri, mavi ve yeşil hidrojen üretim türleri.	6
Şekil 1.4: Frost ve Sullivan bilgi ve büyüme danışmanlığı verilerine göre 2030 yılı için küresel bazda renge göre hidrojen üretim tahmini (Url-6).	8
Şekil 1.5: MSR reaksiyonları katalitik sistem malzemeleri.	14
Şekil 1.6: ANN mimarisinin temel yapısı.	30
Şekil 1.7: SVR yapısında hiperdüzlem, destek vektörleri ve marjın ilişkisi.	31
Şekil 1.8: RF algoritmasında yer alan bir karar ağacının temel yapısı.	31
Şekil 1.9: XGBoost algoritmasında yer alan bir karar ağacının temel yapısı.	32
Şekil 3.1: Jelleşme yöntemiyle gözenekli seramik desteklerin üretim sürecinin şematik gösterimi.	53
Şekil 3.2: Islak granülasyon süreci: a) deneysel düzenek, b) bağlayıcı sıvı ile sıvı ve katı köprülerin oluşumu sonucu aglomerat yapısının gelişimi.	56
Şekil 3.3: Ultrases destekli birlikte çökelme yöntemiyle CuO/ZnO katalizör öncülünün sentezine ait deney düzeneği.	58
Şekil 3.4: Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel kurulumunun a) şematik gösterimi ve b) laboratuvar ortamındaki gerçek deney düzeneği.	59
Şekil 3.5: Alüminyum disklerin hazırlanma süreci: a) alüminyum diskin başlangıç hali, b) diskin maskelenmesi, c) lazer ile iç havuz bölgesinin maskeden arındırılması, d) elektrolitik aşındırma öncesi diskin son görünümü, e) elektrolitik aşındırma, f) aşındırılmış yüzeyin görünümü, g) disk reaktöründe kullanılmak üzere geçiş deliklerinin açılması.	62
Şekil 3.6: Farklı delik çaplarına sahip disklerin görünümü ve ters-düz dizilim gösterimi a) 1,0 mm, b) 1,2 mm, c) 1,4 mm delik çapları.	63
Şekil 3.7: Sprey piroliz yöntemiyle katkılı ve katkısız katalizörlerinin disk yüzeyinde sentezi ve kaplaması için kullanılan deney düzeneği.	65
Şekil 3.8: Disk geometrilerinde akışkan bölgesi için oluşturulan ağ yapısının genel görünümü ve giriş bölgelerine ait yakınlaştırılmış mesh dağılımı.	66
Şekil 3.9: Disk reaktöründe MSR deneysel kurulumunun a) şematik gösterimi ve b) laboratuvar ortamındaki gerçek deney düzeneği.	68
Şekil 4.1: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı olarak görünür gözeneklilik değerleri: a) 900 °C'de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C'de sinterlenen kaolin destekler.	71
Şekil 4.2: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı olarak su absorpsiyonu (%) değerleri: a) 900 °C'de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C'de sinterlenen kaolin destekler.	72

Şekil 4.3: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı basınç dayanımı (MPa) değerleri: a) 900 °C’de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C’de sinterlenen kaolin destekler.	73
Şekil 4.4: Seramik desteklerin ve seramik hammadde tozlarının FT-IR spektrumları: a) zeolit, b) kaolin.	74
Şekil 4.5: Sinterlenmiş seramik desteklerinin XRD desenleri: a) zeolit esaslı numuneler, b) kaolin esaslı numuneler.	75
Şekil 4.6: Seramik desteklerinin morfolojisi ve yüzey yapısının SEM görüntüleri: a) 900 °C’de sinterlenmiş zeolit, b) 1200 °C’de sinterlenmiş kaolin.	76
Şekil 4.7: AP (%) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.....	79
Şekil 4.8: WA (%) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.....	80
Şekil 4.9: CS (MPa) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.....	81
Şekil 4.10: SHAP değerlerine göre girdilerin çıktı değişkenlerine katkısı: a) AP, b) WA, c) CS.....	82
Şekil 4.11: Islak granülasyon yöntemi ile elde edilip, farklı PVA içeriğine sahip sinterlenmiş seramik desteklerin grafikleri a) Görünür Gözeneklilik, b) Su Absorpsiyonu.....	83
Şekil 4.12: Islak granülasyon yöntemi ile elde edilip, farklı Ca(OH) ₂ içeriğine sahip sinterlenmiş seramik boncukların grafikleri a) Görünür Gözeneklilik, b) Su Absorpsiyonu.	84
Şekil 4.13: Farklı Ca katkı oranlarına sahip zeolit numunelerinin XRD desenleri. ..	85
Şekil 4.14: Farklı Ca katkı oranlarına sahip kaolin numunelerinin XRD desenleri. ..	87
Şekil 4.15: Zeolit esaslı numunelerin sinterleme sonrası yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri: a) katkısız zeolit, b) %5 (ağ.) Ca katkılı, c) %10 (ağ.) Ca katkılı, d) %15 (ağ.) Ca katkılı ve e) %20 (ağ.) Ca katkılı numune.....	88
Şekil 4.16: Kaolin esaslı numunelerin sinterleme sonrası yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri: a) katkısız kaolin, b) %5 (ağ.) Ca katkılı, c) %10 (ağ.) Ca katkılı, d) %15 (ağ.) Ca katkılı ve e) %20 (ağ.) Ca katkılı numune.....	90
Şekil 4.17: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Cu/ZnO katalizörüne ait a) indirgeme öncesi ve b) indirgeme sonrası XRD desenleri.	91
Şekil 4.18: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Cu/ZnO katalizörünün SEM görüntüleri: a) indirgeme öncesi, b) indirgeme sonrası.....	93
Şekil 4.19: Dolgulu yatak reaktörü katalitik performans grafikleri a) zeolit bazlı destek malzemeleri, b) kaolin bazlı destek malzemeleri (Çalışma koşulları: WHSV 5 h ⁻¹ , sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).	95
Şekil 4.20: Dolgulu yatak reaktöründe hidrojen seçiciliği ve verimi grafikleri a) zeolit bazlı destek malzemeleri, b) kaolin bazlı destek malzemeleri (Çalışma koşulları: WHSV 5 h ⁻¹ , sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).....	97
Şekil 4.21: Dolgulu yatak reaktöründeki tüm destek malzemelerinin CO ₂ seçiciliği üzerindeki etkisinin grafiksel gösterimi (Çalışma koşulları: WHSV 5 h ⁻¹ , sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).....	99

Şekil 4.22: Pürüzlü disklerin görüntüleri a) Pürüzlendirilmiş diskin genel görüntüsü, b) 1000x SEM görüntüsü ve c) 2500x SEM görüntüsü.	101
Şekil 4.23: İndirgeme öncesi, spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle sentezlenen ZrO_2 katkısız ve farklı molar oranlarda ZrO_2 katkılı katalizörlerin ince film XRD desenleri.	102
Şekil 4.24: İndirgeme sonrası, spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle sentezlenen ZrO_2 katkısız ve farklı molar oranlarda ZrO_2 katkılı katalizörlerin ince film XRD desenleri.	103
Şekil 4.25: Spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerinin indirgenme öncesi SEM görüntüleri: a) katkısız, b) %2 mol oranında ZrO_2 katkılı, c) %4 mol oranında ZrO_2 katkılı, d) %6 mol oranında ZrO_2 katkılı, e) %8 mol oranında ZrO_2 katkılı.	106
Şekil 4.26: Spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerinin indirgenme sonrası SEM görüntüleri: a) katkısız, b) %2 mol oranında ZrO_2 katkılı, c) %4 mol oranında ZrO_2 katkılı, d) %6 mol oranında ZrO_2 katkılı, e) %8 mol oranında ZrO_2 katkılı.	108
Şekil 4.27: Spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle sentezlenen ve indirgeme sonrası SEM-EDS analizi yapılan katalizörlerin elementel dağılımları: a) katkısız, b) %2 ZrO_2 katkılı, c) %4 ZrO_2 katkılı, d) %6 ZrO_2 katkılı, e) %8 ZrO_2 katkılı.	110
Şekil 4.28: Farklı disk geçiş çaplarına sahip geometrilerde akış alanı dağılımları ve karışma davranışı: a) 1,0 mm, b) 1,2 mm ve c) 1,4 mm.	111
Şekil 4.29: Disk reaktörü katalitik performans grafikleri a) disk delik çapı etkisi, b) Zr mol oranı etkisi (Çalışma koşulları: WHSV $5\ h^{-1}$, sıcaklık $250\ ^\circ C$ ve S/C mol oranı 1,8).	113
Şekil 4.30: Disk reaktöründe hidrojen seçiciliği ve verim grafikleri a) disk delik çapı etkisi, b) Zr mol oranı etkisi (Çalışma koşulları: WHSV $5\ h^{-1}$, sıcaklık $250\ ^\circ C$ ve S/C mol oranı 1,8).	115
Şekil 4.31: Disk reaktöründeki tüm performansların CO_2 seçiciliği üzerindeki etkisini grafiksel gösterimi (Çalışma koşulları: WHSV $5\ h^{-1}$, sıcaklık $250\ ^\circ C$ ve S/C mol oranı 1,8).	116
Şekil 4.32: Dolgulu yatak reaktör sisteminde zeolit ve kaolin gruplarının dönüşüm (%) değerlerine ait kutu diyagramı.	120

ÇOKLU DİSK REAKTÖR VE ÇEŞİTLİ DESTEK YAPILI DOLGULU YATAK REAKTÖRDE METANOL BUHAR REFORMASYONUNUN YENİLİKÇİ KATALİZÖRLERLE DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde enerji ihtiyacı, ekonomik kalkınma ve toplumsal refahın temel belirleyicilerinden biridir. Fosil yakıtlara olan bağımlılık hem sürdürülebilirlik hem de çevresel etkiler açısından önemli sorunlar yaratmaktadır. Bu bağlamda, hidrojen enerjisi, temiz, taşınabilir ve çok yönlü bir enerji taşıyıcısı olarak öne çıkmaktadır. Hidrojenin üretim yöntemleri arasında metanol buhar reformasyonu (MSR), görece düşük sıcaklıklarda yüksek verimle hidrojen elde edilmesine imkân tanıdığı için stratejik bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, Cu/ZnO bazlı katalizörlerin performansı, farklı destek türü, katalizör katkısı ve reaktör tasarımları üzerinden incelenmiş ve hidrojen üretiminde verimlilik artırıcı yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir.

Çalışmada iki farklı reaktör konfigürasyonu geliştirilmiş ve karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bunlardan ilki, zeolit ve kaolin bazlı gözenekli seramik destekler üzerine Cu/ZnO katalizörlerinin yüklenmesiyle elde edilen dolgulu yatak reaktörüdür. Diğeri ise, alüminyum disklerin yüzeyine spreylen piroliz yöntemiyle tek aşamada kaplanan çeşitli Cu/ZnO-ZrO₂ katalizörleriyle tasarlanan disk tipi reaktördür. Dolgulu yatak reaktöründe, jelleşme ve ıslak granülasyon yöntemleriyle farklı gözeneklilik düzeylerinde destekler üretilmiş, ayrıca Ca katkısının (%5–20) etkileri incelenmiştir. Disk tipi reaktörde farklı geçiş çaplarına (1,0–1,4 mm) sahip geometriler hazırlanmış ve katalizör kaplamalarına %2–8 molar oranlarında ZrO₂ katkısı uygulanmıştır. Dolgulu yatak reaktöründe ise jelleşme yöntemiyle üretilen desteklerin gözeneklilik, su absorpsiyonu ve basınç dayanımı özellikleri makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak modellenmiştir. Bu modelleme sonrasında SHAP (SHapley Additive exPlanations), ANOVA (Analysis of Variance) ve LIME (Local Interpretable Model-agnostic Explanations) analizleri uygulanmış ve elde edilen bulgular, sistem parametreleri arasındaki etkileşimlerin daha derinlemesine anlaşılmasını sağlamıştır. Analizlerden çıkan sonuçlar doğrultusunda ıslak granülasyon yöntemi geliştirilmiş; böylece farklı gözeneklilik düzeylerinde ve çeşitli Ca katkı oranlarında destekler hazırlanmıştır. Son aşamada her iki sistem için MSR deneyleri yürütülmüş; dönüşüm, gaz ürün dağılımları, hidrojen ve karbondioksit seçicilikleri ile hidrojen verimi kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir.

Sonuçlar, zeolit bazlı desteklerin, daha düzenli gözenek yapıları sayesinde kaoline kıyasla daha yüksek hidrojen üretimi ve dönüşüm sağladığını göstermiştir. Ca katkısının %15 seviyesine kadar hidrojen seçiciliğini artırdığı, ancak daha yüksek katkı oranlarında verimi düşürdüğü belirlenmiştir. Disk reaktör çalışmalarında, 1,0 mm geçiş çapına sahip disklerin en yüksek dönüşüm ve seçicilikleri sağladığı, ayrıca ZrO₂ katkısının belirli oranlarda (%2-4) hidrojen verimini iyileştirdiği gözlenmiştir.

Ayrıca gerçekleştirilen ANSYS tabanlı akış analizleri de disk geometrilerinde karışma performansını destekleyici bulgular sunmuştur.

İstatistiksel değerlendirmelerde, verilerin normal dağılıma uymadığı Shapiro–Wilk testi ile belirlenmiş, bu nedenle parametrik olmayan yöntemler tercih edilmiştir. Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta analizi, özellikle dönüşüm değerlerinde zeolit destekli katalizörlerin kaoline kıyasla anlamlı üstünlük sağladığını ortaya koymuştur. Spearman korelasyonu ile yapılan analizlerde ise dönüşüm ile hidrojen verimi arasında güçlü ve pozitif bir ilişki belirlenmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışması, MSR reaksiyonunda hem destek malzemesi ve katalizör katkısı hem de reaktör tasarımı açısından performansı etkileyen temel parametreleri ortaya koymaktadır. Gözeneklilik, katkı maddelerin optimizasyonu ve reaktör geometrisinin, hidrojen üretiminde kritik rol oynadığı gösterilmiştir. Çalışma, yüksek hidrojen seçiciliği ve verimi sağlayan özgün reaktör tasarımlarıyla, gelecekte sürdürülebilir enerji sistemleri için potansiyel uygulamalara ışık tutmaktadır.

Anahtar kelimeler: Metanol buhar reformlama, Cu/ZnO katalizörleri, Destek malzemesi etkisi, ZrO₂ katkısı, Reaktör tasarımı, Makine öğrenmesi.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF METHANOL STEAM REFORMING IN MULTI-DISK AND PACKED-BED REACTORS WITH VARIOUS SUPPORTS USING INNOVATIVE CATALYSTS

SUMMARY

Today, energy demand is one of the fundamental determinants of economic development and social welfare. Dependence on fossil fuels creates significant challenges in terms of both sustainability and environmental impacts. In this context, hydrogen energy stands out as a clean, portable, and versatile energy carrier. Among hydrogen production methods, methanol steam reforming (MSR) is considered a strategic alternative, as it enables high hydrogen yields at relatively low temperatures. In this study, the performance of Cu/ZnO-based catalysts was investigated with respect to different support types, catalyst additives, and reactor designs, and new approaches were developed to improve efficiency in hydrogen production.

Two different reactor configurations were designed and comparatively examined. The first was a packed-bed reactor, obtained by loading Cu/ZnO catalysts onto porous ceramic supports based on zeolite and kaolin. The second was a disk-type reactor, designed by coating aluminum disks in a single step using the spray pyrolysis method with various Cu/ZnO–ZrO₂ catalysts. In the packed-bed reactor, supports with different porosity levels were produced through gelation and wet granulation methods, and the effects of Ca addition (5–20 wt%) were investigated. In the disk-type reactor, geometries with different passage diameters (1.0–1.4 mm) were prepared, and catalyst coatings were modified with ZrO₂ at molar ratios of 2–8%. In the packed-bed system, the porosity, water absorption, and compressive strength properties of the gelation-based supports were modeled using machine learning algorithms. Following this modeling, SHAP (SHapley Additive exPlanations), ANOVA (Analysis of Variance), and LIME (Local Interpretable Model-agnostic Explanations) analyses were applied, which provided a deeper understanding of the interactions among system parameters. Based on the outcomes of these analyses, the wet granulation method was further developed and supports with different porosity levels and various Ca contents were prepared. Finally, MSR experiments were conducted for both systems, and methanol conversion, gas product distributions, hydrogen and carbon dioxide selectivities, and hydrogen yield were comprehensively evaluated.

The results showed that zeolite-based supports achieved higher hydrogen production and conversion than kaolin, owing to their more regular pore structures. Ca addition enhanced hydrogen selectivity up to 15%, but higher addition levels reduced efficiency. In the disk reactor, disks with a passage diameter of 1.0 mm provided the highest conversion and selectivities, while ZrO₂ addition in the range of 2–4% improved hydrogen yield. Furthermore, ANSYS-based flow analyses also offered supportive findings regarding the mixing performance of disk geometries.

In the statistical evaluations, the Shapiro–Wilk test indicated that the data did not follow a normal distribution; therefore, non-parametric methods were preferred. The

Mann–Whitney U test and Cliff’s delta analysis revealed that zeolite-supported catalysts exhibited a statistically significant advantage over kaolin, particularly in conversion values. In addition, Spearman correlation analysis demonstrated a strong and positive relationship between conversion and hydrogen yield.

In conclusion, this thesis identifies the key parameters affecting performance in MSR in terms of support materials, catalyst additives, and reactor design. The findings show that porosity, additive optimization, and reactor geometry play critical roles in hydrogen production. With original reactor designs that achieve high hydrogen selectivity and yield, this study provides insights into potential applications for future sustainable energy systems.

Keywords: Methanol steam reforming, Cu/ZnO catalysts, Effect of support materials, ZrO₂ addition, Reactor design, Machine learning.

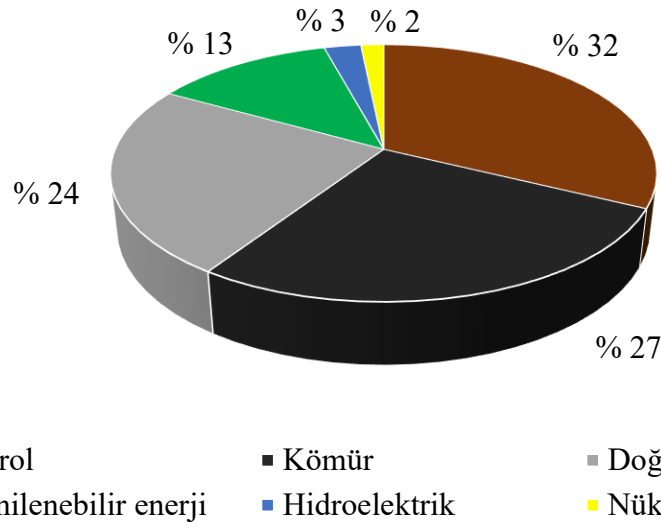


1. GİRİŞ

Günümüzde enerji, birbirine bağımlı bir şekilde hayat sürdüren modern toplumlar için vazgeçilmez bir unsurdur. Elektrik, yakıt, güneş, rüzgâr ve diğer enerji kaynakları, ekonomik kalkınma, sosyal refah ve teknolojik ilerleme gibi bir dizi toplumsal faktörün sürdürülebilirliği için kritik bir rol oynamaktadır. Enerjiyle beraber toplumların günlük yaşamları şekillenmektedir. Temel yaşam alanlarını ısıtmak, aydınlatmak, elektronik cihazları çalıştırmak ve ulaşımda kullanmak için enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu temel ihtiyaçlar göz önüne alındığında, enerjinin sürdürülebilir bir şekilde sağlanması, toplumların refahını artırmaktadır. Enerji yoksunluğu, özellikle gelişmemiş ve gelişmekte olan ülkelerde, eğitim, sağlık hizmetleri ve endüstriyel gelişim gibi alanlarda sınırlamalara neden olmaktadır. Endüstriyel üretim, ulaşım ve hizmet sektörleri enerjiye dayalıdır. Enerji kaynaklarının güvenli ve ucuz bir şekilde temin edilmesi, ekonomik büyümeyi teşvik ederken aynı zamanda enerji endüstrisinde de istihdam sağlar ve enerji verimliliği yoluyla çeşitli tasarruf fırsatları sunar. Bu avantajlarının yanı sıra, günümüzde çoğunlukla fosil yakıt kaynaklı elde edilen enerjiye duyulan ihtiyaç birçok endişeyi de beraberinde getirmektedir. Fosil yakıtların zamanla tükenecek olması ve iklim değişikliğinin acil çözüme ulaştırılma zorunluluğu, enerji kullanımıyla ilgili sorunların başında gelmektedir. Çözüm olarak, rüzgâr, güneş, hidrojen ve hidroelektrik gibi temiz enerji kaynaklarına geçişin, karbon emisyonlarını azaltacağı ve çevreye verilen zararı en aza indireceği öngörülmektedir. Ayrıca, enerji tasarrufu önlemleri ve artan enerji verimliliği, enerji tüketiminin ekolojik ayak izinin azaltılmasına yardımcı olacaktır. Temiz enerji kaynaklarına yatırım yapmak ve enerji verimliliğini artırmak, gelecek nesillere daha iyi bir dünya bırakabilme ihtimalini artırmaktadır (Url-1).

Ancak günümüz koşulları tekrar ele alındığında, enerji tüketimi ve üretimi seviyeleri sürdürülebilir değildir. Şekil 1.1’de, 2025 yılında açıklanan, Statista Araştırma Departmanı istatistiksel verilerinin bir grafiğine yer verilmiştir. Statista verilerine göre, dünyadaki enerjinin yaklaşık %32’si petrolden gelmekte ve bunun da büyük bir kısmı ulaşımda kullanılmaktadır. Genele bakıldığında da enerji tüketiminin yaklaşık

%83'ü fosil kaynaklı enerjidir. Verilerden de anlaşılacağı üzere hala yenilenebilir kaynaklardan elde edilip tüketilen enerji oranı oldukça düşüktür (Url-2).



Şekil 1.1: 2025 yılı Statista Araştırma Departmanı istatistiksel verilerine göre temel küresel enerji tüketimi (Url-2).

Enerji tüketiminde büyük yüzdeye sahip olan petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kökenli yakıtlar genellikle günümüzde bulunabilirlikleri olduğu için tercih edilmektedir. Ancak enerji olarak kullanımı sırasında çok büyük miktarda hava kirletici emisyonuna neden olmaktadır. Bu yüzden, günümüz dünyası alternatif temiz yakıtlara yönelme konusunda acil bir durumla karşı karşıyadır. Fosil yakıtlara bağımlılık, enerji güvenliği risklerini de artırır. Petrol ve doğalgaz gibi kaynakların jeopolitik sorunlara neden olabilmesi, enerji tedarikinin güvenilirliğini tehlikeye atar. Yenilenebilir enerji kaynakları yerel olarak üretilebilir ve dağıtılabilir, bu da enerji tedarikinin daha güvenilir hale gelmesine katkı sağlar. Ayrıca, enerjiyi depolama ve yenilenebilir kaynaklardan gelen enerjiyi kullanma kapasitesini artıran gelişmeler, enerji güvenliğini artırır. Yenilenebilir enerji kaynakları, çevreye zarar vermeden enerji üretmeye yardımcı olur. Fosil yakıtların yakılması, karbondioksit ve diğer sera gazlarının atmosfere salınmasına neden olur, bu da küresel ısınma ve iklim değişikliği sorunlarını tetikler. Yenilenebilir enerji kaynakları, bu emisyonları büyük ölçüde azaltarak çevresel sürdürülebilirliği destekler. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik enerji ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, temiz bir enerji üretimi sağlar ve doğal kaynakları korur. Yenilenebilir enerjinin önemi, çevresel, ekonomik ve sosyal açılardan büyük bir etkiye sahiptir. Daha temiz bir çevre, enerji

güvenliği, ekonomik büyüme ve sürdürülebilir bir enerji geleceği için yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygın kullanımı büyük bir gerekliliktir.

1.1 Hidrojen Enerjisi ve Kullanım Alanları

Hidrojen, yalnızca bir enerji taşıyıcısı değil; aynı zamanda çağımızın değişen enerji vizyonuna yön veren stratejik bir unsurdur. Enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi, sistemlerin esnekleştirilmesi ve farklı sektörler arasında entegrasyonun sağlanması gibi karmaşık hedeflerin merkezinde yer alan hidrojen, sahip olduğu özelliklerle dikkat çekmektedir. Elektrikten ısıya, ulaşımdan sanayiye kadar geniş bir yelpazede kullanılabilir olması, onu yalnızca teknik değil, aynı zamanda ekonomik ve politik bir tercih haline getirmektedir. Elektrik enerjisine benzer biçimde, kullanım noktasında yüksek verimle değerlendirilmesi ve düşük seviyelerde çevresel etkiyle çalışabilmesi, hidrojenin uygulama alanlarını daha da cazip hâle getirmektedir. Üstelik hem yenilenebilir hem de fosil temelli kaynaklardan elde edilebilmesi ve farklı teknolojik yollarla üretilebilmesi, bu taşıyıcının enerji sistemlerine entegrasyonunu kolaylaştırmaktadır.

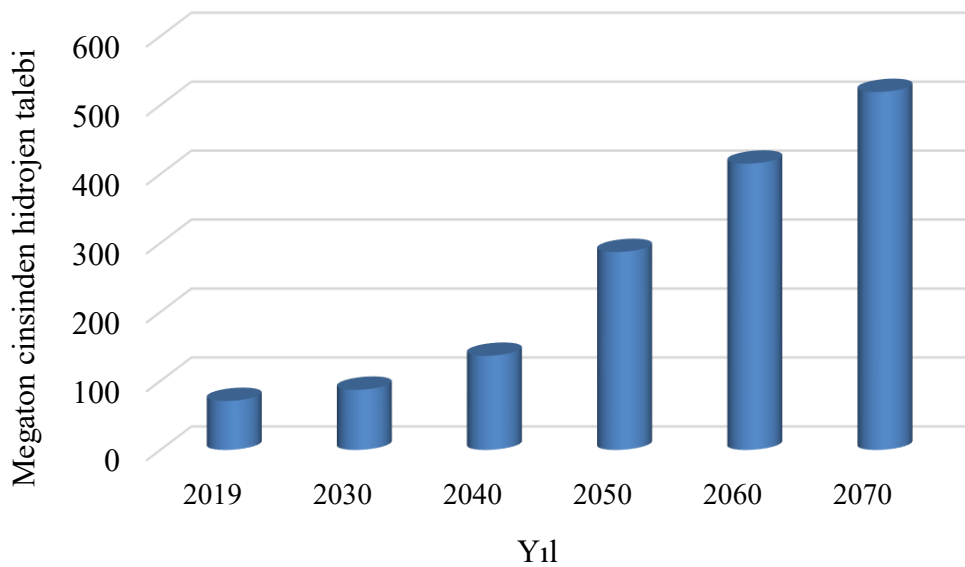
Kimyasal yapısı itibarıyla başka enerji formlarına dönüştürülebilmesi, gerektiğinde depolanarak yeniden kullanılabilmesi, onu özellikle dalgalı üretim yapan yenilenebilir enerji kaynaklarıyla birlikte düşünmeyi mümkün kılar. Bu esneklik, enerji sistemlerinin geleceğinde stratejik bir avantaj olarak değerlendirilmektedir. Türkiye özelinde yapılan PESTEL ve SWOT analizleri, hidrojenin ekonomik açıdan önemli fırsatlar sunduğunu; ancak teknik, düzenleyici ve altyapısal bazı sınırlamaların da hâlen varlığını sürdürdüğünü ortaya koymaktadır (Furuncu, 2025).

Tüm bu değerlendirmeler, hidrojenin potansiyelini yalnızca teknik bir çözüm olarak değil, çok yönlü bir enerji dönüşüm aracı olarak ele almayı gerekli kılmaktadır.

Bu yönüyle hidrojen, yalnızca bir enerji taşıyıcısı değil, aynı zamanda enerjinin zaman ve mekân arasında köprü kurmasını sağlayan bir sistem bileşeni hâline gelmiştir. Günümüzde enerji yalnızca bir ihtiyaç değil; aynı zamanda bir güç, bir strateji ve bir sürdürülebilirlik meselesi olarak ele alınmaktadır. Bu bağlamda hidrojen, sahip olduğu dönüştürülebilirlik, taşınabilirlik ve entegre edilebilirlik özellikleriyle klasik enerji kaynaklarının ötesine geçmektedir. Üretim teknolojilerinin çeşitlenmesi, altyapı yatırımlarının artması ve küresel ölçekteki enerji politikalarının dönüşümüyle birlikte

hidrojen, enerji alanındaki sınırları yeniden çizen bir unsura dönüşmektedir. Özellikle enerji arz güvenliğini artırmak, dışa bağımlılığı azaltmak ve yerli enerji kaynaklarını daha etkin değerlendirmek isteyen ülkeler için hidrojen, yalnızca geleceğe dönük bir hedef değil, bugünden inşa edilmeye başlanan stratejik bir önceliktir. Bu yönleriyle hidrojen enerjisi, geleceğin enerji sistemlerinde sadece bir alternatif değil, çok boyutlu bir çözüm önerisi olarak değerlendirilmektedir. Bu çok yönlü potansiyelin yansıması olarak, güncel projeksiyonlar ve sektör analizleri hidrojen talebinde kayda değer bir artış yaşanacağını ortaya koymaktadır. Şekil 1.2’de sunulan verilere göre, Statista Araştırma Departmanı’nın istatistiksel analizleri ve yorumları doğrultusunda, küresel hidrojen talebinin 2070 yılına kadar 500 milyon tonun üzerine çıkması beklenmektedir. Raporda, hükümetler ile otomobil üreticilerinin geleneksel içten yanmalı motorlardan uzaklaşması ve buna bağlı olarak petrol bazlı yakıt kullanımının azalmasıyla birlikte, ulaşım sektörünün en büyük hidrojen tüketicisi haline geleceği vurgulanmaktadır. Ayrıca, söz konusu sektörün 2070 yılı itibarıyla 158,2 megatonluk hidrojen talebine ulaşmasının beklendiği belirtilmektedir (Url-3).

Bu öngörüler, geçmiş yıllardaki talep artışıyla da uyumlu bir eğilim sergilemektedir. Nitekim Japonya tarafından G20 için hazırlanan ve Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) tarafından yürütülen 2019 tarihli teknik raporda, küresel hidrojen talebinin 1975 yılında 18,2 megaton (Mt) seviyesindeyken zamanla yaklaşık dört kat artarak 2018 yılında 73,9 megatona ulaştığı ifade edilmektedir (Url-4).

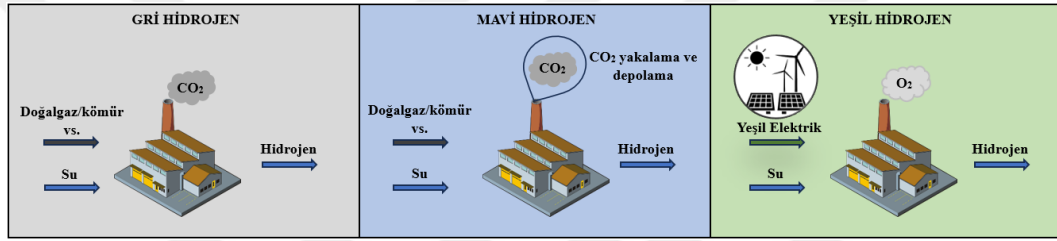


Şekil 1.2: Sürdürülebilir kalkınma senaryosunda 2019'dan 2070'e kadar dünya çapında hidrojen talebinin tahmini (Url-3).

Günümüzde bu hidrojen çoğunlukla petrol rafinasyonunda ve amonyak üretiminde kullanılmaktadır. Dünya genelinde pek çok hükümet, hidrojen araştırmaları ve altyapısının genişletilmesine yönelik projelere yeşil ışık yakmakta ve hidrojeni doğrudan destekleyen politika teşvikleri sunmaktadır (Url-4). Hidrojenin elektrik üretiminden ulaşım, temel ısınma ve enerji ihtiyacını karşılamadan endüstriyel uygulamalara ve uzay Ar-Ge'sine kadar birçok farklı kullanım alanı vardır ve bu kullanım alanları günümüzde de oldukça çeşitli hale gelmiştir. Hidrojen, ulaşım sektöründe büyük bir potansiyele sahiptir. Hidrojen, yakıt hücresi araçlarda elektrik üretimi için kullanılabilir. Burada hidrojen, oksijenle reaksiyona sokulur ve çıkan elektrik enerjisi araca güç sağlar. Bu araçlar, karbon emisyonlarını azaltır ve uzun menzil sunar. Hidrojen yakıt hücresi araçlar, elektrikli araçlara göre daha hızlı şarj edilebilir ve daha uzun menzil sunar. Bu, fosil yakıtlı araçların yerine daha temiz bir ulaşım seçeneği sunar (De Wolf ve Smeers, 2023). Hidrojen enerjisi, enerjiyi depolamak ve gerektiğinde kullanmak için bir araç olarak da kullanılabilir. Bu, rüzgâr veya güneş enerjisi gibi dalgalı enerji kaynaklarının istikrarlı bir şekilde kullanılmasına yardımcı olabilir. Kimya endüstrisinde kullanılan birçok ürünün üretiminde temel bir bileşen olarak kullanılabilir. Örneğin, amonyak, metanol, etanol, benzen ve hidrojen peroksit gibi kimyasal bileşiklerin üretiminde, petrol rafinerilerinde petrol ürünlerinin temizlenmesi ve işlenmesinde kullanılır (Ribeiro ve Santos, 2025; Kotowicz ve diğ, 2022; Ait El Fakir ve diğ, 2025; Gracia ve diğ, 2024; Wei ve diğ, 2024). Temiz enerji ve çevre dostu yaklaşımların önem kazandığı günümüzde, hidrojenin kullanım alanları giderek genişlemekte ve enerji sektöründe önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca hidrojen, ekonomik büyüme ve iş yaratma potansiyeline de sahiptir. Hidrojen ekonomisi, hidrojen üretimi, depolama, taşıma ve kullanımı için bir dizi yeni iş ve endüstri yaratma fırsatı sunar. Yenilenebilir enerji kaynakları, özellikle güneş ve rüzgâr enerjisi, hidrojen üretimi için verimli bir şekilde kullanılabilir olduğunda enerji maliyetlerinin de düşebileceği öngörülmektedir. Sonuç olarak, hidrojen enerjisi, çevresel devamlılık, ekonomik refah ve enerji verimliliği açısından büyük öneme sahiptir. Hidrojen, fosil yakıtların yerine kullanılırsa temiz bir enerji geleceğinin temel taşlarından biri olabilir. Bu nedenle, hidrojen enerjisi üzerine yapılan araştırmalar ve yatırımlar, enerji sektöründe devrim yaratabilir ve gelecek nesiller için daha temiz bir dünya sağlayabilir.

1.2 Hidrojen Üretim Teknolojileri

Hidrojen, üretim sürecinde kullanılan kaynaklara ve bu süreçlerin çevresel etkilerine göre sınıflandırılmaktadır. Günümüzde hidrojenin enerji sistemlerindeki rolünü tanımlamak için yaygın olarak kullanılan renk kodlaması yaklaşımı, üretim yönteminin karbon ayak izine dayalı olarak yapılan bir kategorilendirmeye dayanır. En yaygın ve teknik olarak uygulanabilir üç üretim yöntemi olan gri, mavi ve yeşil hidrojen, bu sınıflandırmanın temelini oluşturmakta ve çalışmalarda genellikle “ana üretim türleri” olarak ele alınmaktadır (Hermesmann ve Müller, 2022). Söz konusu üç hidrojen türüne dair üretim temelli sınıflandırma, Şekil 1.3’te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.3: Gri, mavi ve yeşil hidrojen üretim türleri.

Bu türler arasında gri hidrojen, mevcut altyapıyla olan yüksek uyumluluğu, görece düşük maliyeti ve yaygın üretim kapasitesi sayesinde bugün en çok kullanılan ve ticari ölçekte en erişilebilir hidrojen türü olarak öne çıkmaktadır. Özellikle doğalgazdan reformasyon yoluyla elde edilen gri hidrojen, üretim sürecinde karbon yakalama teknolojileri yer almadığında karbon salımı içeren bir yöntem olarak kabul edilir. Bununla birlikte, bu durum çevresel sürdürülebilirlik açısından bazı sınırlılıklar doğursa da gri hidrojen; mevcut altyapıyla olan yüksek uyumluluğu, yaygın üretim kapasitesi ve görece düşük üretim maliyeti (0,67-2,50 \$/kg) sayesinde günümüzde en yaygın kullanılan ve ticari ölçekte en erişilebilir hidrojen türü olarak öne çıkmaktadır (Bhuiyan ve Siddique, 2025; Curcio, 2025).

Ayrıca, üretim süreçlerinde kullanılan katalizör sistemlerinin geliştirilmesi, reaktör ve proses optimizasyonuna yönelik mühendislik yaklaşımları, karbon salımını azaltma stratejileri ve maliyet etkinliği odaklı çözümler, gri hidrojenin hâlen aktif biçimde geliştirilmeye devam eden ve bilimsel ilginin odağında yer alan bir teknoloji olarak önemini korumasını sağlamaktadır (Du ve diğ, 2025; Moon ve diğ, 2025; Beigi Kheradmand ve diğ, 2025).

Gri hidrojenle benzer bir üretim sürecine dayanan mavi hidrojen, gri hidrojen yöntemine karbon yakalama, kullanma ve depolama (CCUS) teknolojilerinin entegre edilmesiyle tanımlanır. Bu sayede, üretim sürecinde oluşan karbon emisyonları önemli ölçüde azaltılarak daha çevre dostu bir profil elde edilir. Ancak bu yaklaşımın uygulanabilirliği, büyük ölçüde CCUS altyapısının mevcudiyetine ve bu sistemlerin ekonomik sürdürülebilirliğine bağlıdır. Nitekim literatürde, karbon yakalama verimliliğinin hâlâ istenilen düzeye ulaşmadığı, altyapı eksikliklerinin sürdüğü ve maliyetlerin görece yüksek kaldığı belirtilmektedir (Alizadeh ve diğ, 2024; Wu ve diğ, 2024).

Tüm bu etkenler göz önünde bulundurulduğunda, mavi hidrojenin geniş çaplı uygulanabilirliği, teknik ve ekonomik bazı koşulların sağlanmasına bağlıdır (Curcio, 2025).

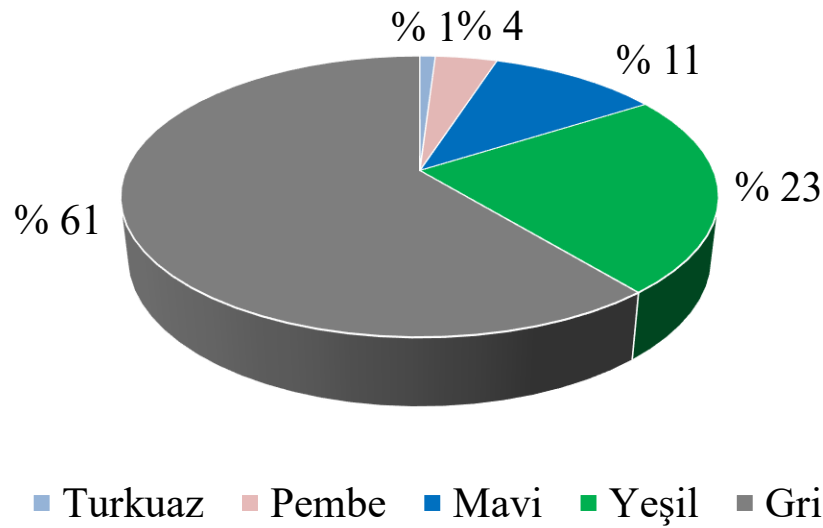
Yeşil hidrojen suyun elektrolizi ile yenilenebilir elektrik kullanılarak üretilir ve karbon salımı içermemesi nedeniyle çevresel sürdürülebilirlik açısından ideal bir seçenek olarak görülür. Ancak günümüzde bu üretim yöntemi hâlâ görece yüksek yatırım maliyeti gerektirir; elektrolizör verimliliğindeki sınırlamalar, enerji tüketimindeki düşüklük ve yenilenebilir enerjinin süreksiz doğası gibi teknik engeller nedeniyle geniş ölçekli uygulanabilirliği şu anda sınırlıdır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), 2024 raporunda hidrojenin üretim maliyetinin, hâlâ fosil yakıt temelli hidrojen üretim yöntemlerine kıyasla 1,5 ila 6 kat daha yüksek olduğu belirtilmektedir. Bu da maliyet açısından temiz hidrojenin ekonomik rekabet gücünün henüz tam olarak gelişmediğine işaret etmektedir. Bu sebeple yeşil hidrojen, uzun vadeli enerji stratejilerinde odak noktası haline gelmiş olsa da henüz erken evrede gelişim sürecindedir ve yaygınlaştırılması için teknoloji, altyapı ve ekonomik koşulların iyileştirilmesi gerekmektedir (Url-5).

Bunlara ek olarak, literatürde daha az yaygın ancak stratejik önemi giderek artan turkuaz ve pembe hidrojen üretim türleri de tanımlanmaktadır. Turkuaz hidrojen, metan pirolizi yöntemiyle üretilir ve süreç sonunda katı karbon açığa çıkar. Bu sayede, doğrudan CO₂ salımı gerçekleşmeden hidrojen üretimi mümkün olur. Ancak bu yöntem, yüksek sıcaklıklarda çalışan reaktörlerin tasarımı, karbonun sürekli ve verimli biçimde uzaklaştırılması gerekliliği ve enerji girdisinin yenilenebilir kaynaklarla sağlanma zorluğu gibi teknik açılardan hâlâ geliştirilme aşamasındadır. Bu nedenle

turkuaz hidrojen, potansiyeli yüksek olmakla birlikte henüz sınırlı ölçekte uygulanabilmektedir (Rohani ve diğ, 2025).

Pembe hidrojen ise, suyun elektrolizi sırasında gerekli enerjinin nükleer santrallerden sağlanması yoluyla üretilir. Bu sayede düşük karbon emisyonlu bir seçenek sunar. Ancak nükleer altyapıya erişimin sınırlı olması, yüksek yatırım maliyetleri ve özellikle güvenlik ile atık yönetimine yönelik sürdürülebilir çözümlerin henüz tam oturmamış olması gibi nedenlerle, pembe hidrojenin de yaygınlaşması şimdilik kısıtlıdır (Pompodakis ve Papadimitriou, 2025).

Sonuç olarak, gri, mavi ve yeşil hidrojen, günümüzde üretim teknolojisi, altyapı uyumu ve ekonomik uygulanabilirlik açısından en önde gelen hidrojen türleri olarak değerlendirilmektedir. Gri hidrojen, hâlihazırda sürdürülen üretimlerin büyük bölümünü oluşturmaları ve operasyonel pratikliği sayesinde enerji geçişinin temel yapı taşlarından biri olmaya devam etmektedir. Mavi ve yeşil hidrojen ise daha düşük karbon salımı hedefleyen, ancak altyapı ve teknoloji gelişimine bağlı olarak yaygınlaşma potansiyeli taşıyan alternatiflerdir. Turkuaz ve pembe hidrojen ise henüz gelişim aşamasında olan, gelecekteki enerji stratejilerinde yer bulabilecek tamamlayıcı seçeneklerdir.



Şekil 1.4: Frost ve Sullivan bilgi ve büyüme danışmanlığı verilerine göre 2030 yılı için küresel bazda renge göre hidrojen üretim tahmini (Url-6).

Şekil 1.4'te sunulan pasta grafik, Frost ve Sullivan danışmanlığının 2023 tarihli analizine göre 2030 yılına yönelik küresel hidrojen üretim tahminlerini renk bazında ortaya koymaktadır. Bu sınıflandırma, hidrojenin üretim kaynaklarına ve karbon ayak

izine dayalı olarak çeşitlendirilen beş temel türü esas almaktadır. Grafik hem mevcut altyapıların olgunluk düzeyini hem de enerji dönüşüm stratejilerinde hangi türlerin daha baskın olacağını yansıtmaktadır.

Gri hidrojen, %61'lik oranla küresel üretimdeki en büyük payı elinde bulundurmaktadır. Bu yüksek oran, gri hidrojenin mevcut altyapılarla yüksek uyumluluğu, düşük üretim maliyeti (yaklaşık 0,67-2,50 \$/kg) ve yaygın üretim kapasitesiyle ilişkilidir. Karbon emisyonu taşımasına rağmen, düşük yatırım gereksinimi ve hızlı ölçeklenebilirliği sayesinde gri hidrojen, kısa ve orta vadeli enerji geçiş politikalarında önemli bir rol oynamaya devam etmektedir. Yeşil hidrojen, %23'lük payıyla ikinci sıradadır. Yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi ve sıfır karbon emisyonu avantajı, bu türü uzun vadede en sürdürülebilir seçenek hâline getirmektedir. Ancak Frost ve Sullivan raporuna göre, yeşil hidrojenin 2030'a kadar da düşük seviyede kalmasının nedeni; yüksek yatırım maliyetleri, elektroliz teknolojisinin hâlen gelişim aşamasında olması ve yenilenebilir kaynakların süreksizliği gibi teknik ve ekonomik sınırlamalardır. Mavi hidrojen ise %11'lik bir paya sahiptir. Gri hidrojenle benzer üretim sürecine sahip olmakla birlikte, karbon yakalama, kullanma ve depolama (CCUS) teknolojilerinin entegre edilmesiyle emisyon azaltımı sağlanmaktadır. Ancak CCUS altyapısının dünya genelinde hâlen sınırlı olması ve ekonomik sürdürülebilirliğe dair belirsizlikler, mavi hidrojenin kısa vadede potansiyelini tam olarak ortaya koymasını engellemektedir. Turkuaz hidrojenin %4'lük oranı, bu üretim yönteminin teknik karmaşıklığı ve henüz ticari olgunluğa ulaşmamış olmasıyla ilişkilidir. Metan pirolizi ile elde edilen bu tür, CO₂ yerine katı karbon üretse de yüksek sıcaklık gereksinimi, özel reaktör tasarımları ve katı karbonun sürekli uzaklaştırılmasına ilişkin zorluklar nedeniyle sınırlı bir yaygınlığa sahiptir. Pembe hidrojenin %1 gibi düşük bir oranla temsil edilmesi, nükleer kaynaklı üretimin karşılaştığı sosyo-politik çekinceler, yüksek yatırım maliyeti ve atık yönetimi gibi nedenlerle açıklanabilir. Bu sınırlamalar, nükleer destekli elektroliz süreçlerinin küresel ölçekte yaygınlaşmasının önündeki temel engellerdir.

Frost ve Sullivan danışmanlık raporu genel olarak değerlendirildiğinde, gri ve yeşil hidrojenin yakın gelecekte küresel üretim dengelerini belirleyeceği, diğer türlerin ise teknik, ekonomik ve altyapısal koşullara bağlı olarak daha sınırlı ölçekte kalacağı öngörülmektedir. Bu tablo, hidrojen ekonomisinin gelişim yönünü belirleyecek

politika tercihlerinin ve teknolojik inovasyonların önemini bir kez daha ortaya koymaktadır.

Küresel üretim projeksiyonlarında öne çıkan bu türlerin ardında yatan üretim teknolojilerini anlamak, hidrojen ekonomisinin gelecekteki yönelimlerini doğru analiz edebilmek açısından oldukça önemlidir.

Yenilenebilir bir ikincil enerji taşıyıcısı olan hidrojenin günümüzde uygulama bulan başlıca üretim yöntemleri; suyun elektrolizi, biyokütle dönüşümü ve fosil yakıtların yeniden düzenlenmesi gibi süreçlere dayanmaktadır. Bu üretim yolları hem teknolojik olgunluk düzeyleri hem de enerji sistemleriyle olan entegrasyon kabiliyetleri açısından farklılık göstermektedir. Daha önce Şekil 1.1’de de sunulduğu üzere, günümüzde fosil kaynaklara dayalı üretim hâlen baskın konumunu korumakta; elektroliz ve biyokütle temelli üretim yöntemleri ise gelişmekte olan seçenekler olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, her bir yöntemin sahip olduğu avantajlar ve sınırlılıklar dikkate alınarak sürdürülebilir ve ölçeklenebilir hidrojen üretim modelleri üzerine kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir.

Suyun elektrolizi, hidrojen üretimi için sistem basitliği ve hammaddelere kolay erişim gibi avantajlar sunmaktadır. Ancak bu yöntemin enerji tüketimi hâlen yüksektir ve dönüşüm verimliliği %70–82 arasında değişmektedir (Vedrtmam ve diğ., 2025).

Bu durum, üretim maliyetlerinin yüksek olmasına ve sürecin enerji verimliliği açısından sınırlı kalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kaynakların daha verimli kullanılabilmesi ve maliyetlerin düşürülebilmesi amacıyla, elektroliz sürecinin rüzgâr ve güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarıyla entegrasyonu giderek daha fazla önem kazanmaktadır (Url-7).

Biyokütleden hidrojen üretimi, mikrobiyal veya termokimyasal yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde tarımsal atıklar, orman kalıntıları ve diğer organik artıklar hammadde olarak değerlendirilebilir. Ancak, hammadde bileşimindeki dönemsel değişkenlik, hazırlık sürecinin karmaşıklığı, gazifikasyon sırasında katran oluşumu gibi teknik sorunlar ve yüksek işlem maliyetleri nedeniyle bu yöntem henüz laboratuvar ve pilot ölçekli uygulamalarla sınırlı kalmaktadır (Ghasemi ve diğ., 2024).

Fosil yakıtların yeniden düzenlenmesine dayalı hidrojen üretimi ise, günümüzde küresel üretimin büyük bölümünü karşılayan en yaygın ve olgun teknolojilerden

biridir. Metan buhar reformasyonu, kömür gazifikasyonu ve kısmi oksidasyon gibi süreçlere dayanan bu yöntemler, yüksek üretim kapasitesi ve görece düşük maliyet avantajı sayesinde endüstriyel ölçekte tercih edilmektedir. Her ne kadar üretim sürecinde doğrudan karbon emisyonu söz konusu olsa da günümüzde bu yöntemin sürdürülebilirliğini artırmak amacıyla reaktör tasarımı, katalizör mühendisliği ve proses optimizasyonu gibi alanlarda çok yönlü çalışmalar yürütülmektedir. Bu kapsamda, mevcut teknolojilerin çevresel etkilerini azaltarak enerji geçişine katkı sağlayacak biçimde evrilmesi hedeflenmektedir.

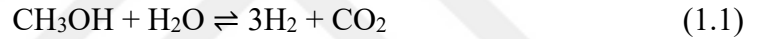
Bu üretim süreçlerinde kullanılan hammaddeler oldukça çeşitlidir. Hidrojen, metan, etan, propan, bütan, gliserol, toluen, metanol ve etanol gibi hidrokarbonların buharla reformasyonu ile sağlanabilir (Wu ve diğ., 2023; Heo ve diğ., 2020; Hou ve diğ., 2015; Avcı ve diğ., 2004; Macedo ve diğ., 2021; Oemar ve diğ., 2013; Fan ve diğ., 2023; Vecchietti ve diğ., 2022). Propan, hidrojen üretmek için doğrudan hidrojenden ayrıştırılabilir veya oksidatif olarak hidrojenden ayrıştırılabilir. Bunlar arasında, oksidatif dehidrojenasyon, çok sayıda yan ürün oluşturması hala laboratuvar araştırma aşamasındayken, doğrudan dehidrojenasyon yöntemi popüler hale gelmiş ve uygulanmıştır. Proses güçlü bir endotermik proses olduğundan, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır (Fu ve diğ., 2023). Bu yöntemin uygulanabilirliği olsa da metanol gibi basit ve daha iyi performansa sahip olan hammaddeler daha çok tercih edilmektedir. Literatür incelendiğinde de çoğunlukla metanol gibi basit alkollerin buharla reformasyonu araştırılıp geliştirilmeye çalışılmıştır.

Metanol, yüksek hidrojen-karbon oranı, oda sıcaklığında sıvı halde depolanabilmesi, taşınması ve reformasyon için su ile kolayca karışabilmesi gibi özellikleri sayesinde ideal bir enerji taşıyıcısı olarak değerlendirilmektedir (Baydır ve Aras, 2021). Ayrıca, H_2O ve endüstriyel olarak yakalanan CO_2 gibi ham maddelerden güneş enerjisi veya diğer yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak sentezlenebilmesi, metanolü çevresel açıdan sürdürülebilir ve yenilenebilir bir yakıt haline getirmektedir. Bu çerçevede, yeşil metanol kullanılarak hidrojen üretimi karbon nötr bir çevrim oluşturmakta; bu da enerji tasarrufu ve emisyon azaltımı hedeflerini desteklemektedir. Dahası, enerji kimyasal biçimde depolanmak istendiğinde, hidrojenin yeniden metanol formuna dönüştürülebilmesi, bu taşıyıcının çevrimsel kullanımını mümkün kılmaktadır (Hogerwaard ve diğ., 2019).

Hidrojen üretiminde MSR teknolojileri, yalnızca metanolün iyi bir hidrojen taşıyıcısı olması nedeniyle değil, aynı zamanda molekül yapısında C–C bağlarının bulunmaması sayesinde düşük sıcaklıklarda (200–300 °C) reformasyona olanak tanması bakımından da avantaj sunmaktadır. Diğer hidrokarbonlarla karşılaştırıldığında, metan reformasyonu için genellikle 500 °C’nin, etanol reformasyonu için ise 400 °C’nin üzerinde sıcaklıklar gerekmekte; bu da yüksek sıcaklıklarda kararsızlık gösteren katalizörlerin yapısal dayanıklılığı açısından sorun yaratmaktadır. Buna karşın, metanolün düşük sıcaklıkta işlenebilirliği, uygun katalizörlerin geliştirilmesini teşvik etmekte ve reaktör verimliliğini artırmaktadır (Baydır ve Aras, 2021; Zhang ve diğ, 2025; Pawelczyk ve diğ, 2022).

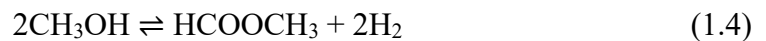
Günümüze kadar yapılan çalışmalara göre, MSR reaksiyon süreçleri şu şekilde detaylandırılabilir:

I. Paralel reaksiyon: Bu reaksiyon mekanizmasında, gerçek zamanlı ürün bileşimlerinin analizine göre üç ana alt reaksiyonla eş zamanlı olarak H₂, CO ve CO₂ üretilir. Reaksiyon formülü aşağıdaki gibidir (Baydır ve Aras, 2022a):

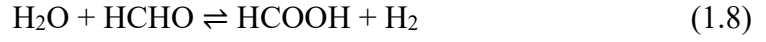


II. Ayrışma dönüşüm reaksiyonu: Bu yaklaşımda, MSR süreci (Denklem 1.1-1.3) temel olarak metanol ayrışması ve su gaz değişimini (WGS) içerir (Denklem 1.3). Bazı araştırmacılar, ana reaksiyonunun metanolün parçalanma (Denklem 1.2) prosesi olduğuna inanmaktadır. Ancak bu çıkarım, gerçek ve teorik değerlerde uyumsuzluklar verdiği için tartışmalıdır (Shishido ve diğ, 2007).

III. Ara ürün dönüşüm teorisi: MSR reaksiyonunun ara ürünleri hakkında hala ortak ve tek tip bir tanıma yoktur. Bazıları, ara ürün olarak formatın (HCOOCH₃) oluşabileceğine (Denklem 1.4) ve MSR yolunun (Denklem 1.4-1.6) şu şekilde ifade edilebileceğine inanmaktadır:



Diğerleri de formaldehitin (HCHO) MSR işlemleri sırasında ara ürün olduğunu ve sonuç olarak reaksiyon yolunun şu şekilde verildiğini düşünmektedir (Denklem 1.7-1.9).



Aslında, MSR reaksiyonu sırasında her iki ara ürünün varlığı da tespit edilmiştir. Bu durum mekanizma olarak MSR işlemlerinin karmaşıklığını gösterir (Reyna-Alvarado ve diğ, 2022).

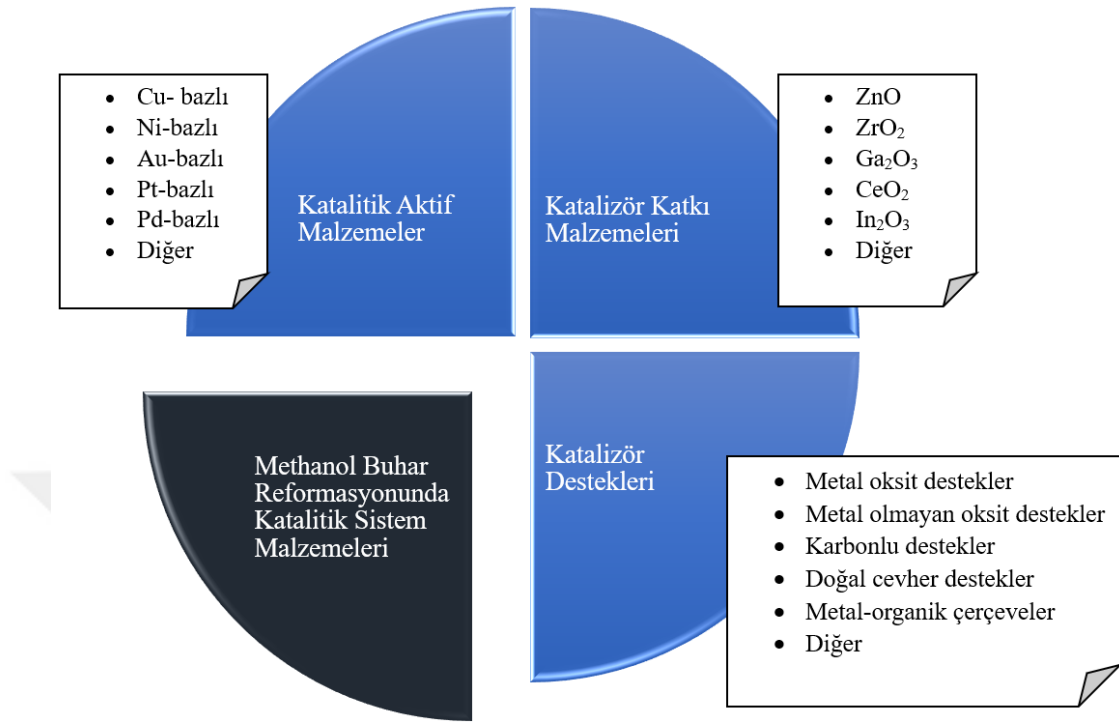
1.3 MRS Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler ve MSR Katalizör Türlerinin Sınıflandırılması

Metanol buhar reformasyonu, yalnızca kimyasal dönüşüm süreçlerini değil, aynı zamanda ısı, kütle ve momentum aktarımı gibi çoklu taşınım olaylarını da içeren oldukça karmaşık ve çok yönlü bir reaksiyon sistemidir. Bu yönüyle MSR hem reaksiyon mühendisliği hem de kataliz bilimi açısından detaylı analiz gerektiren bir konudur. Önceki bölümde de vurgulandığı üzere, bu reaksiyonun kinetiği ve olası mekanizması, belirli bir sistem veya koşul özelinde net bir şekilde tanımlanamaz; zira süreç pek çok değişkene duyarlıdır.

Reaksiyonun gerçekleşme şekli, başta katalizörün aktif bileşeni olmak üzere, kullanılan destek malzemesi, katkı maddeleri, katalizörün üretim yöntemi ve çalışma koşulları gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Bu parametrelerin her biri, reaktantların yüzeydeki aktivasyon enerjisini, ara ürün oluşumunu ve nihai ürün dağılımını önemli ölçüde değiştirebilir.

MSR sürecinde, yüksek katalitik aktiviteye sahip sistemler yalnızca reaksiyon hızını artırmakla kalmaz, aynı zamanda enerji bariyerini düşürerek daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşüm oranları elde edilmesini mümkün kılar. Buna ek olarak, uygun katalizör sistemleri, istenmeyen yan ürün oluşumunu baskılayarak hedeflenen ürüne yönelik seçiciliği de artırabilir. Dolayısıyla, MSR performansı yalnızca kullanılan hammaddenin yapısına değil, aynı zamanda katalitik sistemin tasarımına ve mühendisliğine de doğrudan bağlıdır. Bu bağlamda, günümüzde MSR sürecine

yönelik araştırmalar, katalizör optimizasyonundan reaktör konfigürasyonuna kadar geniş bir yelpazede devam etmektedir.



Şekil 1.5: MSR reaksiyonları katalitik sistem malzemeleri.

MSR için kullanılan ana katalitik malzemeler Şekil 1.5'te gösterilmiştir. Şekilde de sunulduğu üzere katalitik sistem oluşturulurken birçok kombinasyon yapılabilir. Ancak, reaksiyon ortamı için optimum yapı sağlansa dahi sistem bazı aktiviteyi etkileyen faktörlerden etkilenebilir. MSR'de katalizör deaktivasyonuna neden olan ana sorunlar arasında aktif madde üzerinde karbon veya karbonlu yapı birikmesi, hammadde veya katalizör üretim sürecinden gelebilecek katalizör zehirlenmesi ve katalizör sinterlemesi yer alır (Baydir ve Aras, 2022a; Twigg ve Spencer, 2003; Valdes-Solis ve diğ, 2006).

Katalitik reaksiyonun kinetiği, katalitik aktivitenin zamanla bozulmasının dışında, reaksiyon sıcaklığı, su-metanol oranı ve ağırlık saatlik uzay hızı (WHSV) gibi reaksiyon koşullarından da oldukça etkilenir. Genel olarak katalitik aktivite, reaksiyon sıcaklığıyla birlikte belirli bir limit değerine ulaşılan kadar artar. Artan sıcaklık durumlarında ise katalizör yapısı hasar alıp katalitik verim düşüşlerine sebep olur. Su-metanol mol oranı, reaksiyonun termodinamik dengesinin, kinetiğinin ve genel performansının belirlenmesinde de rol oynar. Su-metanol oranının artırılması, reaksiyonun sağa kaymasını teşvik eder ve seçicilik oranının iyileşmesine yardımcı

olur (Zhuang ve diğ, 2020). Akış hızı ise, reaktif türler ile aktif bölgeler arasındaki temas şansını belirler. Temas süresi ne kadar uzun olursa reaksiyon o kadar yeterli olacaktır. Katalizör içeriğine ek olarak, gözenekli katalizör yapısını, yüksek gözeneklilik oranına, spesifik yüzey alanına ve sıcaklık dayanımına sahip olacak şekilde tasarlanmak önemlidir. MSR’de kullanılan aktif maddeleri üç gruba ayrılabiliriz. Bunlar soy metal olmayan katalizörler (Cu ve Ni bazlı katalizörler gibi), soy metal katalizörler (Pt bazlı katalizör gibi) ve diğer hibrit türlerdir. Araştırmacılar aktif maddenin dışında, katalizör katkı ve destek malzemesi seçimine de önem vermişlerdir. Özellikle farklı katalizör türlerinin MSR’nin hidrojen üretim performansı üzerinde spesifik olarak çeşitli etkileri vardır.

1.3.1 Soy metal olmayan katalizörler

1.3.1.1 Bakır bazlı katalizör

Cu bazlı katalizörler, tek karbonlu bileşikler için güçlü katalitik aktivite ve düşük CO seçiciliği göstermesi nedeniyle metanol buhar reformasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılır. Cu/ZnO katalizörleri temel olarak metanol sentezi için tasarlanmış ve 200 °C ila 300 °C aralığında düşük çalışma sıcaklığındaki yüksek aktivite nedeniyle sıklıkla metanol buhar reformasyonu için de kullanılır (Ploner ve diğ, 2019; Li ve diğ, 2025a).

Bakır bazlı katalizörler, her ne kadar ılıman koşullarda güçlü katalitik aktivite sağlasa da bazı dezavantajlara sahiptir. Cu bazlı katalizörün düşük termal stabilitesi, sıcaklık güvenlik eşiğinin (yaklaşık 280 °C) aşıldığı durumlarda sinterlenmeye ve deaktive sorununa neden olabilir. Bu da MSR’de daha fazla uygulanmasını sınırlar. Bununla birlikte, tam aktivite elde etmek için hidrojen ile ön işleme ihtiyaç duyarlar, bu da sistemler için az da olsa maliyet oluşturur (Liu ve diğ, 2019; Kolb, 2013). Sonuç olarak, Cu bazlı katalitik sistem ılıman çalışma sıcaklığında hidrojen üretimi için umut vaat etmektedir ve daha da geliştirilmesi kritik öneme sahiptir. Cu bazlı katalizörlerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için araştırmacılar kapsamlı deneyler yürütülmektedir. Bu durum da Cu bazlı katalizörlerin MSR reaksiyonu için önemini açıkça göstermektedir.

Genellikle ürünler, reaksiyon sıcaklığı, katalizörün fizikokimyasal özellikleri ve diğer faktörler arasındaki ilişkiyi bulmak için MSR mekanizma analizi yapılır. Örneğin, Fajin ve Cordeiro (2021), Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory

– DFT) ile MSR'nin Cu bazlı katalizör yüzeyindeki reaksiyon mekanizmasını araştırmış. Enerji bariyeri değerini ve Ni katkılı Cu bimetalin yüzeyinde metanol-buhar dönüşümünün mekanizmasına göre en uygun rotayı belirlemek için farklı katalitik yollar analiz etmişler. Ni katkılı Cu katalizörü üzerinde MSR'nin baskın reaksiyon yolunun, metanol ayrışması ile başlayan ve WGS ile devam eden ardışık süreçler sonucunda H₂ ve CO₂'nin nihai ürünler olarak oluştuğu teorik olarak ortaya konmuştur. Yani önceki bölümlerde de tartışıldığı üzere katalizör katkıları ve katalitik sistemin yapısı reaksiyonun gidişatı üzerinde etkilidir. Farklı bir sistemde farklı bir mekanizma yolu gözlenebilmektedir.

Cu bazlı katalizörler, yalnızca reaksiyon yolunun bulunması çalışmalarında değil, aynı zamanda element katkısıyla oluşturulmuş farklı modifikasyonların, katalizörün üretim yönteminin ve çeşitli deneysel parametrelerin reaksiyon çıktılarına etkisi gibi çalışmalarda da oldukça sık kullanılmıştır (Mateos-Pedrero ve diğ, 2020; Bagherzadeh ve Haghighi, 2017; Minaei ve diğ, 2017; Zhao ve diğ, 2023). Burada farklı modifikasyonlara sahip birkaç Cu bazlı katalizör içeren çalışma verilmiştir. Burada vurgulanmak istenen konu çalışmaların benzer reaksiyon koşullarında yapılmış olmasına rağmen sonuçlardaki farklılıklardır. Buradan da farklı üretim yöntemleri ve katalizör kombinasyonları bakır ile farklı sinerjik etkileşimler sağlayıp farklı reaksiyon sonuçları gösterebilmesidir.

Genel olarak Cu bazlı katalizör iyi katalitik aktiviteye sahip olmasına karşın zayıf termal stabiliteye sahiptir. MSR için Cu bazlı katalizörler uygulandığında sorun özellikle ilk ısıtma işleminde ve reaksiyon işleminin sonunda ciddiye kazanmaktadır. Bunu ele almak için Cheng ve diğ. (2021), katalitik aktif maddelerin dağılımını ve termal stabilitesini geliştirmek için magnezyum destek kullanıp bir dizi xMg-Cu-Zn/Al₂O₃ katalizörü hazırlamışlar ve Cu-ZnO nanopartiküllerinin daha iyi dağıldığını gözlemlemişler. Böylece Cu-ZnO'nun sinerjistik etkisinin arttığını ve ısıtma işlem sırasında katalizör stabilitesi sağladığını savunmuşlar. Genel olarak MSR'de, katalitik aktif madde olarak Cu kullanıldığında, H₂'nin CO-CO₂'ye oranının da uygun bir aralıkta tutulabileceği araştırmacılar tarafında savunulurken, Cu metalinin aktiflik sağlayan tek madde olmadığını, Cu⁺'nin da reaksiyon kinetiğinde önemi olduğunu savunmuşlar. Alejo ve diğ. (1997) Cu₄₀Zn₆₀ katalizörünün (ağırlıkça %40 Cu ve ağırlıkça %60 Zn) Cu-Zn içerikleri serisinde ağırlıkça %20-70 bakır bağlı içeriğiyle yüksek bakır alanını gösterdiğini bulmuşlar. Buna bağlı olarak Cu₄₀Zn₆₀'nin

metanolün reformasyonu konusunda yüksek aktiviteye sahip olduğunu gözlemlemişler. Bu nedenle Cu-ZnO etkileşiminin aynı zamanda katalizör bileşimlerine de bağlı olduğu doğrulamışlar. Zhang ve diğ. (2013), ticari Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/CeO₂, Cu/ZnO/ZrO₂ ve Cu/ZnO/CeO₂/ZrO₂ katalizörlerinin metanol buhar reformasyon performanslarını araştırmışlar. 250 °C’lik reformasyon sıcaklığında ve 1,2 buhar karbon oranında, metanol dönüşümünü Cu/ZnO/ZrO₂, Cu/ZnO/CeO₂/ZrO₂, Cu/ZnO/CeO₂, Cu/ZnO/Al₂O₃ ve Cu/ZnO için sırasıyla %97, %97, %80, %75 ve %68 bulmuşlar. Bu çalışmada da bileşime katılan ZrO₂’nin dönüşüm üzerinde olumlu etkisi gözükmemektedir. Ahmadi ve diğ. (2016) farklı ultrasonik güç kullanan sonokimyasal destekli birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen nanoyapılı CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ katalizörünü araştırmışlar. BET sonuçlarına göre, daha yüksek ultrasonik gücün daha yüksek yüzey alanı ve daha iyi aktivite ile sonuçlandığını sunmuşlar. Katalizör sentezlenirken, 90 W ultrasonik güçle desteklendiğinde, 200 °C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta %100 metanol dönüşümü elde etmişler.

1.3.1.2 Nikel bazlı katalizör

MSR sisteminde Cu bazlı katalizörlere ek olarak Ni bazlı katalizör uygulamaları da rapor edilmiştir. Yüksek mekanik mukavemeti ve iyi termal iletkenliği nedeniyle Ni, buhar reformasyon sistemleri için alternatif olarak kabul edildiği bildirilmiştir (Adhikari ve diğ, 2007). Uygun maliyetli Ni bazlı katalizörler endüstriyel ölçeklerde kullanım için uygun bir potansiyele sahiptir. Ancak uzun süreli işlemlerde Ni bazlı katalizörlerin yüzeyindeki asidik bölgelerin emisyonu koklaşmaya sebep olurken koklaşma da deaktivasyona sebep olur (Chen ve diğ, 2016). Ancak bazı metal oksit katkı maddeleri ile kok oluşumunu geciktirmek veya engellemek mümkün olabilir. Ni bazlı katalizörler hazırlanırken Ni türlerinin seçiciliğini arttırmak ve karbon birikimini azaltmak için katalizör ile destek arasında uygun oksijen sağlamak gereklidir (Lu ve diğ, 2020).

Çok sayıda literatür araştırması sonucunda, Ni bazlı katalizörlerin çalışma sıcaklığının Cu bazlı katalizörlerden biraz daha yüksek olduğu, optimum seçiciliğin yaklaşık 350–500 °C civarında olduğu görülebilir (Qi ve diğ, 2005; Lu ve diğ, 2017; Ma ve diğ, 2014b). Ancak bu seçicilik değerlerinde genellikle dönüşüm yüzdeleri düşük bulunmuştur. Ni bazlı katalizör için başlatıcılar veya katkı maddeleri, türlerin geçiş

yollarını ve reaksiyon aktivasyon enerjilerini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle, arayüzey oksijen taşıma mekanizmasını geliştirmek, karbon biriktirme etkilerini ortadan kaldırmak ve adsorpsiyon kabiliyetini geliştirmek amacıyla kompozit Ni bazlı katalitik sistemin yapılandırılmasına dikkat edilmelidir. MSR’de Ni bazlı katalizörler üzerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde nikelin baz katalizör olarak seçiminin dışında başka bir temel katalizöre katkılanmasının daha iyi sonuçlar vereceği yorumu yapılabilir. Örnek olarak Liu ve diğ. (2018) bir çalışmada fazla Ni içeriğinin katalizör aktivitesini azalttığı ve H₂ üretimini düşürdüğü açıklanmış. Ağırlıkça %5’in üzerinde Ni içeriğinin, buharla reformasyon ve ters su gazı kaydırma reaksiyonları yerine ayrışma reaksiyonunu daha fazla desteklediği ve bu sebeple de H₂ üretiminin düşmesine neden olduğu saptanmış. Ayrıca Ma ve diğ. (2014a), Mo₂C’ye farklı molar oranlarında Ni’yi katkılayarak molibden karbürlerini modifiye edip en iyi katalitik aktiviteyi, 0,8/99,2 ve 2,4/97,6 (Ni/Mo) molar oranlarında elde etmişler. Molar oranı 5/95’e yükselttiklerinde katalitik aktivitenin keskin bir şekilde azaldığını gözlemlemişler. Daha yüksek Ni katkı miktarları, karbürizasyon işlemi sırasında metanın ayrışmasına bağlı olarak kok oluşumunu desteklemiş. Ayrıca, Ni miktarındaki artış, Ni-metal-CO kompleksleri oluşturmuş ve Ni aktif bölgelerinde CO’nun güçlü kimyasal emilimine sebep olduğu bildirilmiş.

1.3.2 Soy metal katalizörler

MSR’nin reaksiyon hızını arttırmak için yüksek sıcaklık oldukça önemlidir. Ancak geleneksel katalizörler (Cu, Ni gibi) karbon birikmesi, zehirlenme ve sinterleme sorunları nedeniyle yüksek sıcaklıktaki reaksiyon koşulları için yetersizdir. Bunun aksine, soy metal katalizörler yüksek stabilite, yüksek sıcaklık direnci ve çok düşük zehir problemi gibi benzersiz özellikler sergilerler (Chen ve diğ, 2021).

1.3.2.1 Altın bazlı katalizör

Altın katalizörlerin aktivitesi güçlü bir şekilde Au dağılımına, Au doğal bölgesine, Au parçacık boyutuna ve Au ile destek arasındaki (veya kendi başına) etkileşime bağlıdır (Pojanavaraphan ve diğ, 2012). Au bazlı katalizörlerde topaklanma ve metallerin iyi bir şekilde dağılmaması ise en büyük zorluklardandır. Katalizör desteğindeki oksijen türleri, dehidrasyon reaksiyonları için altın atomlarının sabitlenmesi açısından önemlidir. Bu sebeple, Au’nun ZrO₂ üzerindeki etkisi bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bununla birlikte, ZrO₂ üzerindeki düşük kaliteli metal dispersiyonu ve

CO'nun istenmeyen seçiciliğini destekleyen güçlü yüzey asitliği nedeniyle tatmin edici olmayan katalitik aktivite, bu tip katalizörün işlevselliğini sınırlamaktadır. Bu sınırları aşmak için Wang ve diğ. (2014), ZrO_2 'yi ZnO ile modifiye ederek ZrO_2 'nin yüzey asitliği pasifleştirmiş ve ZnO kümelerini iyice dağıtmış. ZnO'nun yüksek oksijen boşluğu sayesinde atomik altın parçacıklarının dağılımını sağlamış. Yaptıkları adımlarla katalitik performansı iyileştirmelerine rağmen tam dönüşüme, nispeten yüksek bir sıcaklık olan 400 °C'de ulaşılmış. Pongstabodee ve diğ. (2012), katalizörlerdeki Au yüklemesini ağırlıkça %5'te tutarak Au/CuO, Au/CeO₂, (50:50)CuO-CeO₂, Au/(50:50)CuO-CeO₂ katalizörleri üzerinde metanol buhar reformasyonu yoluyla hidrojen üretimini atmosferik basınçta 200 °C ile 300 °C arasındaki reaksiyon sıcaklıklarında incelemişler. Au/(50:50)CuO-CeO₂ katalizörleri, CuO parçacıklarının CeO₂ kafesine entegrasyonu ve Au ile CuO türlerinin etkileşimi nedeniyle diğer katalizörlere göre ihmal edilebilir miktarda CO ile daha yüksek bir metanol dönüşümü sağlamış. Au bazlı katalizörler aslında soy metal katalizör ailesine girip çeşitli avantajlar sunmasına karşın destek içinde homojen dağılmaya çok fazla bağlı olduğundan çoğu çalışmada vaat ettiği potansiyelin altında kalmıştır. Literatürde de sınırlı sayıda çalışma yapılmış olup hala geliştirilmesi gerekmektedir.

1.3.2.2 Platin bazlı katalizör

MSR için, Pt içeren katalizörler geçiş metallerine göre çok daha yüksek termal stabilite gösterir ancak metanolün ayrışmasıyla genellikle yüksek miktarda CO üretilir. Ayrıca katalitik aktiviteleri hazırlama koşullarından ve destek türünden kolayca etkilenir (Jin ve diğ, 2022). Yüksek termal stabilite göstermesinden dolayı bu katalizörlerin kullanımı da daha kolaydır. Ancak katalitik performansları ticari Cu bazlı sistemlerin çok gerisinde kalır, dolayısıyla çoğu uygulamada termal stabilitesi ve yüksek dönüşüm sağlaması maliyetlerinin yanında avantaj sağlamaz (Kaftan ve diğ, 2017). Pt ve bimetalik PtNi katalizörlerinin iyi düzeyde CH₃OH ve C₂H₅OH dönüşümü elde ettiği rapor edilmiştir. Ancak bimetalik soy metallerin yüksek maliyeti asıl sorundur. Bu nedenle katalitik numunelerin maliyetini azaltmak için nikel gibi daha uygun maliyetli metaller yaygın olarak kullanılabilir (Pérez-Hernández, 2021). Cai ve diğ. (2020), PtZn katalizörleri üzerinde MoC'nin destek malzemesi olarak kullanıldığı mekanizma çalışmalarını yürütmüşler. Pt/MoC'ye az miktarda Zn eklemenin Pt dispersiyon özelliklerini ve katalitik aktiviteyi iyileştirebileceği gösterilmiş. 0,5Zn-Pt/MoC katalizörünün, 120 ila 200 °C arasında iyi derecede katalitik aktivite ve düşük yan ürün

CO verimi gösterdiğini savunmuşlar. Pérez-Hernández, (2021) çalışmasında PtNi alaşımının aktif faz olarak aktivitesi ve seçiciliği değerlendirmiş. Sentezlediği desteğe (CeO_2 nanoçubuklar) Pt ve Ni yüklemiş ve bimetalik PtNi/ CeO_2 numunesi, monometalik numunelere göre daha iyi metanol dönüşümü sağlamış. Ayrıca metoksi türlerinin, reaksiyon sırasında Pt yakınındaki yüzeyin oksijeni ile etkileşime girerek format oluşturduğunu bildirmiş. Liu ve diğ. (2017), ağırlıkça %1 Pt yüklemeli ve ağırlıkça %3 In_2O_3 yüklemeli Pt/ In_2O_3 /MOx katalizörleri üzerindeki desteklerin (Al_2O_3 , MgO, Fe_2O_3 , La_2O_3 ve CeO_2) etkilerini araştırmışlar. 250–400 °C sıcaklık aralığı altında 1Pt/3 In_2O_3 / CeO_2 katalizörü, neredeyse tam metanol dönüşümü (%98,7) ve 325 °C’de %2,6’lık çok düşük CO seçiciliği elde ederek yüksek verimli katalitik performans göstermiş.

1.3.2.3 Paladyum bazlı katalizör

Literatürde yer alan MSR çalışmalarında Pd içeren katalizörler sıklıkla yer almaktadır. Örneğin, Pd/ZnO tipi katalizörler zorlu reaksiyon koşullarındaki yüksek stabiliteleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür. PdZn alaşımı, MSR için tasarlanan farklı soy metal katalizörleri arasında en sembolik türdür ve iyi termal stabilite ve zehir önleme özelliği gösterir (Milligan ve diğ, 2022). Pd katalizörleri H_2 akışıyla kolayca indirgenir ve PdH_x oluşturur. Daha sonra, Pd ve ZnO arasındaki etkileşim nedeniyle hidrojen yayılması meydana gelerek ZnO’nun Zn’ye indirgenmesiyle sonuçlanır. Düşük yüzey enerjisine sahip indirgenmiş Zn, Pd türlerine yayılma ve PdZn alaşımı oluşturma imkânı verir (Nowicka ve diğ, 2018). Kim ve diğ. (2019), MSR reaksiyonunun mekanizmasını ve reaksiyon aktivitesini etkileyen faktörleri araştırmak amacıyla Pd/ Al_2O_3 ve Pd-Ru/ Al_2O_3 katalizörleri kullanmışlar. Pd/ Al_2O_3 katalizörü 350 °C’de yaklaşık %97 metanol dönüşümü sağlarken Ru ilaveli olan Pd-Ru/ Al_2O_3 katalizörü dönüşümü biraz daha iyileştirerek neredeyse tam dönüşüm sağlamış. Ayrıca MSR reaksiyon mekanizmasını araştırmak için FT-IR analizi yapmışlar. Pd/ Al_2O_3 ve Pd-Ru/ Al_2O_3 katalizörleri ile reaksiyonların aynı mekanizma üzerinden ilerlediğini bildirmişler. Metanol, metoksi ve format türleri olarak katalizör yüzeyine adsorbe edildikten sonra, ayrışma ve su ile reaksiyona girerek CO’ya dönüştürülmüş ve daha sonra katalizör yüzeyinden desorbe edilmiş. TEM analizi ile, Pd/ Al_2O_3 katalizörüne Ru eklenmesinin, katalizör yüzeyinde oldukça iyi dağılmış Pd ile küçük parçacık boyutlarına yol açtığını ve bunun da CO’ya dönüşümü arttırdığını ortaya çıkarmışlar. Son olarak, CO adsorpsiyon türlerinin desorpsiyonunun, MSR’de hız belirleyici adımı

olduğunu bildirmişler. Cai ve diğ. (2019), farklı Nb yüklemelerine sahip Pd–Zr–Zn katalizörlerini hazırlamışlar. Pd–Zr–Zn katalizörleri için Nb yüklemesindeki bir artışın, metanol dönüşümünde ve H₂ üretim hızında azalmaya yol açtığını gözlemlemişler. Bunun nedeni katalizör yüzeyindeki oksijen boşluklarının azalmasına bağlamışlar. Ayrıca Nb eklenmesi, katalitik yüzeydeki asit kuvvetini artırmış ve metanol ayrışmasından türetilen aldehit türleri kolaylıkla HCOOH'ye dönüştürülmüş. Bu sebeple de Nb yüklenmiş Pd–Zr–Zn katalizörleri CO₂'ye karşı yüksek seçicilik sağlamış. Sonuç olarak, Nb yüklenmiş Pd–Zr–Zn katalizörleri, Pd–Zr–Zn katalizöründen önemli ölçüde daha düşük CO seçiciliği ve üretim hızı sergilemiş. Sonuçlara göre, bu çalışma, yan ürün CO oluşumunu azaltmak için farklı bir yorum getirmiş. Yazarların çoğu, soy metal katalizörlerinin MSR reaksiyonu için katalitik aktivitesinin aslında alaşım türleri, destekler, katkı maddeleri ve hazırlama yöntemi gibi birçok açıdan etkilendiğine dikkat çekmiştir. Soy metal katalitik sisteminin geliştirilmesinde özellikle dönüşüm konusunda önemli bir ilerleme sağlanmasına rağmen, ürün seçicilikleri hala istenen ürüne kaydırılmış değildir. Bu sebeple gerekli oksijen boşlukları sağlayabilecek destek ve katkı maddeleri ile reaksiyon performanslarının geliştirilmesi gerekmektedir.

1.4 MSR Katalizör Sistemi İçin Kullanılan Katkı Maddeleri

Heterojen katalizde promotör, aktif metal ve destekle beraber üç ana bileşenden biridir. Katkı maddeleri, belirli bir reaksiyon için kendi başına aktif olmayabilir, ancak istenen reaksiyonu kolaylaştırarak veya istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu baskılayarak katalizörün aktif kısımlarını etkileyebilir. Böylece hem katalizörün aktivitesi hem de ürünün seçiciliği, promotörlerin uygulanmasıyla geliştirilebilir (Fujita ve diğ, 2022). Katalizör endüstrisinde genellikle yapı promotörleri ve elektronik promotörler olmak üzere iki tür promotör kullanılır. Promotör, genellikle aktif katalizör partiküllerinin sinterlenmesini önleyerek reaksiyon koşullarında katalizöre stabilite sağladığında yapısal promotör olarak adlandırılır. Bu tür destekleyiciler doğada etkisizdir. İkinci tür hızlandırıcılar, aktif bölgelerin sayısını artırarak veya aktif metallerin indirgenmesini kolaylaştırarak katalizörlerin aktif kısmının elektronik yapısını etkileyen elektronik hızlandırıcılardır (Barrios ve diğ, 2022). Literatürde katkı maddesi olarak sıklıkla ZnO, ZrO₂, Ga₂O₃, CeO₂ ve In₂O₃ kullanılmaktadır.

Çinko, MSR için katalitik sistemdeki katkı maddeleri arasında en popüler olanıdır. Genel olarak katalitik aktif maddenin iyi bir şekilde dağılmasını sağladığı bildirilmiştir. Ayrıca, görece yüksek sıcaklıkta ZnO ile katalizörler arasında güçlü elektron etkileşimlerinin ortaya çıkması, karbon birikiminin azaltılmasına fayda sağlayabilir (Wang ve diğ, 2021b). Cu parçacıklarının, ZnO katmanı sayesinde katalitik sistemde düzgün bir dağılım göstererek stabilite sağladığı ve 300 °C'nin altında yüksek katalitik performans gösterdiği bildirilmiştir (Lunkenbein ve diğ, 2015). Çinko katkı maddeleri içeren Cu bazlı katalizörlerin MSR için en umut verici soy metal olmayan katalizörler olarak kabul edilmesinin bir nedeni de budur.

Zirkonyum katkı maddelerinin Cu bazlı katalizörlerle kombinasyonu, Cu parçacığının destek üzerinde dağılımını kolaylaştırma, Cu maddesinin sinterlenmesini önleme, redoks kabiliyetini ve katalitik performansını geliştirme avantajlarına sahip olan MSR uygulamasında da yaygın olarak kullanılmaktadır (Ploner ve diğ, 2020). Literatürde ZrO₂ promotörünün, Cu tane boyutunu azaltabileceği ve dolayısıyla dağılımını artırabileceğini savunulmuştur ve CuO-ZnO-ZrO₂ katalitik sisteminde monoklinik ZrO₂'nin varlığının, CO türleri üzerindeki güçlü adsorpsiyon kuvveti nedeniyle yan ürünlerin oluşumunu engellediği bildirilmiştir (Mohtashami ve Taghizadeh, 2019). Ayrıca ZrO₂ promotörünün destek üzerindeki Cu⁺ miktarını arttırdığı ve böylece farklı değerlikteki aktif maddeler arasındaki sinerjiyi artırdığı öngörülmüştür (Xu ve diğ, 2022).

Galyum katkı maddesinin de 200 °C'den düşük sıcaklıklarda iyi derecede stabilite ve seçicilik performansı gösterdiği savunulmuştur (Ahmad ve Upadhyayula, 2019). Literatürde Ga'nın Cu/MgO katalizörüne katkılanmasının, metanol ve CO₂'nin adsorpsiyon enerjisini artırabileceği, reaksiyonun sağa kaymasını teşvik edebileceği, dolayısıyla metanol dönüşümünü artırabileceği belirtilmiştir (Sun ve diğ, 2022).

Seryum (IV) oksit eklenmesinin metalik dispersiyonu iyileştirdiği, parçacıkların topaklanmasını sınırladığı ve metal-destek etkileşimini arttırdığı bulunmuştur (Rad ve diğ, 2016). Monometalik nikel CeO₂ eklenmesinin, Ni parçacıklarının katalizör yüzeyi üzerindeki dağılımını etkili bir şekilde iyileştirdiğini, nikel katalizörünün stabilitesini arttırdığını ve CeO₂ eklenmesinden sonra katalizör yüzeyinde artan bir CO₂ adsorpsiyonu bildirilmiştir (Li ve diğ, 2011). Ayrıca, seryumun Ni/CeO₂ –Al₂O₃ sistemlerinin katalitik aktivitesi üzerinde büyük etkiye sahip olduğunu ve Ni/Al₂O₃ katalizörünün CeO₂ tarafından desteklenmesinin nikel alüminat oluşumunu önlediğini

doğrulanmıştır (Ahmed ve diğ, 2016). CeO_2 , bakır katalizörlerine eklendiğinde termal kararlılığın artmasına yol açar. Ek olarak seryum (IV) oksit, katalitik aktivite üzerinde doğrudan etkisi olan hareketli oksijen sağlayabilir ve indirgeyici bir ortam altında destek yüzeyinde mevcut metalin değerlik durumunu etkileyebilir (Das ve diğ, 2015).

In_2O_3 katkı maddeleri genellikle soy metal bazlı katalizörlerle kombine edilmektedir. Soy metal katalizörleri ve özellikle $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri, yaygın olarak kullanılan ve araştırılan Cu bazlı katalizörlere göre daha yüksek aktivite gösterdikleri için bu açıdan umut verici bulunmuştur (Kolb ve diğ, 2011). Saf In_2O_3 'ün metanol buhar reformasyonunda CO_2 'ye karşı fazla seçici olduğu, ancak 493 K'de ölçülen $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ katalizörleriyle karşılaştırıldığında daha az aktif olduğu bulunmuştur (Lorenz ve diğ, 2008). Başka bir çalışmada da soy metal katalizörüne In_2O_3 eklenmesinin, metalin katalitik özelliklerini CO_2 seçiciliğini artıracak şekilde değiştirdiği ve belirli koşullar altında Pd'nin kapsüllenmesi ile katalitik aktivitenin azaldığı belirtilmiştir (Lorenz ve diğ, 2010).

1.5 MSR Katalizör Sistemi İçin Destek Malzemeleri

Heterojen katalizde, katalizör desteğinin temel amacı aktif fazı dağıtmaktır. Ayrıca aktif faza termal stabilite sağlamak ve metal parçacıklarının sinterlenmesini önlemek için farklı destekler de uygulanmaktadır. Bununla birlikte, katalizörün aktivitesi ve seçiciliği ile bağlantılı farklı parametreler, uygun bir katalizör desteği kullanılarak değiştirilebilir (Wang ve diğ, 2011). Genel olarak MSR'de kullanılan katalizör destek malzemeleri metal oksit desteği, metalik olmayan oksit desteği, karbonlu destekler, doğal cevher destekleri ve metal-organik çerçeveler şeklinde gruplandırılabilir.

Metal oksit katalizörlerin performansı, doğasına, boyutuna, şekline ve yüzey alanına bağlıdır. Bu ilişki, katalitik aktivite ve seçiciliğin belirlenmesinde kritik rol oynamaktadır (Lee ve Yoo, 2014). Ayrıca, metal oksit destekler iyi katalitik aktivite elde etmek için aktif oksijeni depolayabilen ve serbest bırakabilen bir oksijen depolama kapasitesine sahiptir (Li ve diğ, 2019). Liu ve diğ. (2023), MSR'de metal oksit destek faz yapısının reaksiyon performansına etkisini incelemişler. Bunun için bakır bazlı katalizörü metal oksit desteğe yüklemişler ve monoklinik destek üzerinde desteklenen Cu'nun, kübik destekten daha iyi performans gösterdiğini bildirmişler. Bu performans, monoklinik desteklerle hazırlanan katalizörlerin genellikle daha fazla yüzey aktif oksijen (O^{2-}) ve daha fazla yüzey oksijen boşluğuna sahip olmasına ve

katalizörlerdeki Cu^+ içeriklerinin de fazla olmasına atfedilmiştir. Başka bir çalışmada da Au/Cu katalizörü için metal oksit destek malzemesi kullanılmış ve MSR reaksiyonunun katalitik performansı test edilmiş. Metal oksit destek malzemesine sahip bimetalik katalizörlerin yüksek metanol dönüşüm oranına ve hidrojen verimine ulaşabileceğini gösterilmiş (Luengnaruemitchai ve diğ, 2019). Genel olarak, metal oksit desteğinin iç uyumu, katalitik aktif bileşenlerin dağılımını önemli ölçüde etkileyebilir. Yüksek oksijen sağlama mekanizması, MSR'deki genel reaksiyon kinetiğini ve dönüşüm verimliliğinin yanı sıra ısı-kütle transfer performansını da artırabilir. Ayrıca metal oksit desteği sayesinde katalitik aktif maddenin tane boyutu belli bir miktar küçültülebilmekte, bu da katalizörün sinterlenme problemini hafifletmekte ve katalizörün dayanıklılığını arttırmaktadır.

Metalik olmayan oksit destekler, yüksek erime noktasına ve güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Katalitik sistemde metalik olmayan oksit desteğine bağlanan katalizörler, tekrarlanabilirlik ve hidrojen seçiciliği açısından iyi derecede performans gösterebilir. Bununla birlikte, metalik olmayan oksit desteğinin oksijen iletkenliği nispeten düşüktür ve doymamış karbon, MSR reaksiyonu sırasında katalizör/destek malzemesinin asidik bölgesinde kolayca oluşabilir. Bu nedenle, MSR'deki metalik olmayan oksit desteği üzerindeki karbon birikmesi problemi araştırmaya açıktır (Khanchi ve diğ, 2022). Díaz-Pérez ve diğ. (2018), farklı metalik olmayan destek malzemelerinin etkilerini analiz etmek için bir dizi Cu katalizörünü metanol reformasyonu için incelemişler. Reaksiyon sırasında Cu/SiO₂ katalizöründe sinterleme meydana geldiğini ve parçacık boyutunda büyüme olduğunu, Cu/TiO₂'nin parçacık boyutunun ise daha az artmış olduğunu gözlemlemişler. Buna karşılık, MSR reaksiyonunda Cu/SiO₂ katalizörünün Cu/TiO₂'ye göre daha yüksek hidrojen içeriğine ve düşük karbon birikimine sahip olduğunu bildirmişler. Genel olarak metalik olmayan oksit desteği iyi bir stabiliteye sahiptir. İyi bir destek malzeme, aktif maddelerinin dağılmasına yardımcı olur. Bununla birlikte, yukarıdaki çalışma göz önüne alındığında katalizörlerin dağılım derecesi ve temas alanı, katalitik performansı etkileyen en baskın faktör gibi görülmemektedir. Farklı desteklere sahip katalizörlerin performansını değerlendirirken daha fazlasının dikkate alınması gereklidir.

MSR sisteminde uygulanan katı karbon destek malzemesi olarak, aktif karbon ve karbon nanotüpler kullanılabilir (Iwasa ve diğ, 2003; Shahsavar ve diğ, 2021). Genel olarak katı karbon destekler birçok açıdan avantajlıdır. Gözenek yapısı ve yüzey

bileşimi kontrol edilebilir ve yüksek termal iletkenlik, ısı transfer verimliliğini artırabilir. Örneğin, Shahsavar ve diğ. (2021), destek olarak karbon nanotüpleri (CNT'ler) içeren Cu-Zn/CNT katalizörleri hazırlamışlar. Bu katalizörün düşük CO seçiciliği, yüksek hidrojen seçiciliği ve metanol dönüşümünü 300 °C reaksiyon sıcaklığında gösterdiği bildirilmiş.

Atapulgit ve zeolit gibi doğal cevher destekleri de MSR için katalitik sistemde yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen ve diğ, 2022; Wang ve diğ, 2021a). Genel olarak attapulgit desteği, bol kanallı zincir yapısına sahiptir. Attapulgit desteğinin gözenekli kanalları, MSR'deki enerji-kütle aktarım performansını artırabilir (Chen ve diğ, 2022). Zeolitler de metal nanopartiküllerle etkileşimlerinin olmaması nedeniyle genellikle inert taşıyıcılar olarak kabul edilir (Wang ve diğ, 2021a). Hong ve diğ. (2023), MFI tipi silikat-1 ile desteklenmiş Cu nanopartiküllerini hazırlamışlar. Cu@S-1 katalizörü, 300 °C'de %72'lik bir metanol dönüşümüne ve %0,2'lik bir CO seçiciliğine ulaşmış. Ayrıca Cu@S-1 katalizörünün, Cu türleri ile zeolit çerçevesi arasındaki etkileşimin artması nedeniyle Cu türlerinin gelişmiş bir dağılımını ve daha yüksek bir Cu⁺ oranını sergilediğini bildirmişler.

MSR reaksiyonu için metal-organik çerçeve destekleri (MOF'lar) gibi bazı yeni sentetik destekler de önerilmektedir. MOF'lar, bol miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplarla, organik ligandlardan ve metal malzemelerden oluşur. Bu tür malzemeler mikro gözeneklidir ve esnek yapısal ve işlevsel ayarlanabilirliğe sahiptir (Kumar ve Sinha, 2020). Ancak, MOF'ların düşük termal ve kimyasal stabilitesinin katalitik reaksiyonlar sırasında sorun teşkil ettiği unutulmamalıdır (Liang ve diğ, 2017).

1.6 Katalitik Sistemlerde Gözenekli Yapıların Önemi

Katalitik sistemin yapısı ve aktivitesi, MSR reaksiyonu sırasında yalnızca aktif metal bileşenlerin doğasıyla değil, aynı zamanda destek malzemenin gözenek yapısı, yüzey morfolojisi ve katkı maddeleriyle olan etkileşimleriyle de doğrudan ilişkilidir. Teknik olarak katalizörlerin tasarımı; katkı maddeleri, destek malzemeleri ve aktif fazların bir arada optimize edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu parametrelerin her biri, reaksiyon sırasında ısı, kütle ve momentum taşınımının etkinliği üzerinde belirleyici rol oynar. Katalitik bir sistemde aktif fazın homojen şekilde dağılması, destek yüzeyinden ayrışmaması, topaklaşma eğiliminden uzak kalması ve sinterleşmeye karşı dirençli olması; katalizör stabilitesi ve reaktivitesi açısından kritik önemdedir. Bu bağlamda

katkı maddelerinin aktif faz ile oluşturduğu bimetalik bağlar, yüksek sıcaklıklarda dahi yapısal bütünlüğün korunmasını sağlayarak katalitik aktivitenin sürekliliğini destekler. Aynı şekilde destek malzemesinin pürüzlü ve yüksek yüzey alanına sahip yapısı, hem aktif fazın yüzeye dengeli şekilde tutunmasına olanak tanır hem de reaktiflerin aktif merkezlere ulaşımını kolaylaştırır.

Özellikle mikro, mezo ve makro gözenekleri bir arada barındıran hiyerarşik destek yapıları, reaktif gazların katalitik merkezlere etkin taşınımını sağlayarak difüzyon sınırlamalarını ortadan kaldırır. Bu tür gözenekli yapılar, yalnızca aktif yüzey alanını artırmakla kalmaz; aynı zamanda reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkileyen çok sayıda aktif bölge oluşturur. Örneğin, Jin ve arkadaşlarının çalışmasında, hiyerarşik TiO_2 destekli katalizör sisteminin metanol buhar reformasyonu sırasında %99 metanol dönüşümüne ve yalnızca %5 CO seçiciliğine ulaştığı bildirilmiştir (Jin ve diğ, 2023a).

1.7 Katalizörün Deaktivasyonu ve Rejenerasyonu

MSR reaksiyonu ile ilgili iyileştirmeler reaktör ve katalizör kullanım süresi iyileştirmesi şeklinde iki başlık altında incelenebilir. Bu iyileştirmeleri reaktör açısından düşünürsek, reaktör yapısının tasarımı ve katalitik yatağın mikro/makro morfolojisini esas olarak ısı transfer direncini azaltmak ve reaktantlar arasındaki ısı-kütle dönüşüm sürecini güçlendirmek amacıyla gerçekleştirilir (Chen ve Yu, 2023). Kullanım süresi açısından da katalizörlerin stabilitesi oldukça önem arz etmektedir. Reaksiyon devam ettikçe hidrojen üretiminin zayıflatılması gerekir ve zayıf özelliklere sahip katalizör kısa sürede etkisiz hale gelir, bu da hidrojen üretiminde keskin bir düşüşe neden olur. Literatürde katalizörlerin deaktivasyonu üzerine çok sayıda araştırma yapılmış ve karbonlu yapı birikmesinin, sinterlemenin ve zehirlenmenin deaktivasyonun ana nedenleri olduğunu bulunmuştur (Jiang ve diğ, 2023). Bu sorunlar katalizörün kalıcı veya geçici olarak etkisiz hale gelmesine neden olabilir. Bunların arasında sinterleme sıklıkla katalizörde geri dönüşü olmayan hasara neden olabilir. Reaksiyon sıcaklığı çok yüksek olduğunda, katalitik olarak aktif maddenin kafesi hareket ederek tanelerin toplanmasına ve sinterlenmesine yol açar (Shao ve diğ, 2022). Bu nedenle, katalizör içeriği seçilirken, araştırmacılar reaksiyon sıcaklığını farklı malzemelerin Tamman sıcaklıklarını dikkate alarak belirlerler. Ayrıca katkı ve destek malzemeler kullanarak deaktivasyonu hafifletmeye çalışırlar.

Zehirlenme olayı, katalizör veya hammadde safsızlığıyla katalitik sisteme taşınan sülfür ve klorür ile ilgilidir. Bu iki madde katalizörlerdeki metalle reaksiyona girerek aktif bölgeyi tıkar ve reaksiyon hızının düşmesine neden olur (Twigg ve Spencer, 2003).

Katalizör yüzeyinde karbon birikimi son zamanlarda üzerine düşülen bir araştırma konusudur. Su/alkol oranı düşük veya reaksiyon sıcaklığı çok yüksek olduğunda, metanol parçalama reaksiyonu desteklenir ve katalizör yüzeyinde karbonlu yapı birikmesi meydana gelir. Amorf karbon, reaksiyon sürecinde gaza dönüştürülebilir, ancak grafit kararlı bir morfolojik yapıya sahip olması, katalizör yüzeyinden zor uzaklaştırılması veya uzaklaştırılamaması sebebiyle, deaktivasyonun ana nedenidir (Baydır ve Aras, 2022a; Tang ve diğ., 2022). Bu nedenle, homojen dağılımı arttırmak ve deaktivasyonu engellemeye yönelik katalitik arayüzdeki oksijen besleme mekanizmasını geliştirmek için katalizöre katkı maddeleri ve desteklerin eklenmesi etkili bir yoldur.

MSR'de katalizör rejenerasyon işlemi oldukça önemli bir adımdır. Literatürde, katalizörün aktivitesini en üst düzeye çıkarmak için hidrojen indirgeme ile rejenerasyon işlemi yapılmıştır. Rejenerasyon işlemi genellikle iki farklı yol izlenerek yapılmaktadır. Birinci yolda katalitik reaktör, hammadde beslemesi yapılmaksızın reaksiyon koşulları altında hidrojen ile indirgenir. Bu yöntemde hammadde beslemesi yapılmadığından dışarıdan gelen bir zehir etkisi yoktur. Süreçte sadece indirgeme reaksiyonu gerçekleşir. Ancak bu işlem MSR reaksiyonu içermediğinden ön işlem gibi düşünülebilir ve bunu için fazladan bir zamana ihtiyaç duyulur. Diğer bir yolda MSR reaksiyonu ile eş zamanlı sürekli indirgeme işleminin yapılmasıdır. Bu durumda katalitik sisteme hammaddeler ile belirli bir miktarda hidrojen (genellikle oldukça seyreltik H_2-N_2) beslemesi yapılır. Böylece indirgeme işlemi için ek bir zamana ihtiyaç duyulmaz. Ancak MSR reaksiyon prosesindeki yüksek sıcaklık ve basınç ortamı sıklıkla katalizör yapısının çökmesine ve geri dönüşü olmayan kayıplar oluşmasına neden olur (Baydır ve Aras, 2022a; Huang ve diğ., 2022). Bu nedenle, rejenerasyon işleminin etkinliğinin sağlanması için MSR reaksiyon ortamına özel dikkat gösterilmelidir.

1.8 Makine Öğrenmesine Genel Bakış

Günümüzde teknolojik ilerlemelerin yön verdiği bilimsel araştırmalarda, yalnızca deneysel verilere dayalı analizler yetersiz kalabilmekte; sistemlerin daha derinlemesine anlaşılması ve daha doğru öngörülerin elde edilmesi için veri odaklı yaklaşımların entegrasyonu giderek önem kazanmaktadır. Bu bağlamda, makine öğrenmesi (ML), verilerden anlamlı örüntüler çıkararak sistem davranışlarını modelleme kabiliyetiyle öne çıkan güçlü bir yöntemler bütünü olarak kabul edilmektedir. Önceden tanımlı kurallara ihtiyaç duymadan, verilerdeki desenleri kendi içinde keşfedip öğrenebilen bu yaklaşım; geleneksel analitik yöntemlerin ötesine geçerek birçok mühendislik disiplininde yenilikçi uygulama alanları doğurmuştur (Etim ve diğ, 2024). İstatistik, matematik ve bilgisayar bilimlerinin kesişiminde şekillenen makine öğrenmesi, sistem davranışlarının modellenmesinde doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkileri ayırt edebilme esnekliği sayesinde karmaşık süreçlerin analizinde güçlü bir araç hâline gelmiştir (Sarker, 2022; Mobarak ve diğ, 2023). Deneysel veri setlerinin anlamlı çıktılara dönüştürülmesi, bu tekniklerin mühendislik problemlerinde kullanılmasıyla mümkün hâle gelmekte; böylece sistemlerin performansı öngörülebilir, kontrol edilebilir ve optimize edilebilir hâle gelmektedir (Koković ve diğ, 2024). Makine öğrenmesi yöntemlerinin giderek artan popülaritesi, yalnızca büyük veri kümeleriyle değil, görece daha sınırlı veri ortamlarında da yüksek doğrulukla tahmin yapabilme potansiyellerinden kaynaklanmaktadır (Xu ve diğ, 2023; Kraljevski ve diğ, 2023). Bu yönüyle ML, özellikle klasik modelleme yaklaşımlarının yetersiz kaldığı noktalarda tamamlayıcı veya alternatif bir araç olarak değerlendirilmektedir. Günümüzde çok sayıda mühendislik uygulamasında sınıflandırma, regresyon, optimizasyon ve hata analizi gibi işlevler için tercih edilen bu yöntemler, süreç modelleme çalışmalarında önemli bir yer edinmiştir (Steinert ve diğ, 2024). Makine öğrenmesi yaklaşımları, karmaşık sistemlerdeki ilişkileri yalnızca verilerden hareketle modelleyebilme kapasitesi sayesinde, mühendislik problemlerine güçlü çözümler sunmaktadır (Payette ve Abdul-Nour, 2023). Özellikle doğrusal olmayan, çok değişkenli ve deneysel yolla modellenmesi güç olan süreçlerde; tahminleme, sınıflandırma ve optimizasyon gibi görevlerde etkinliği giderek artan bu yöntemler, geleneksel analiz tekniklerinin ötesinde bir öngörü ve genelleme yeteneği sergilemektedir (Jin ve diğ, 2023b).

Bu bağlamda, pek çok disiplinde makine öğrenmesine dayalı modeller, daha doğru sonuçlar elde edilmesini ve karar alma süreçlerinin desteklenmesini mümkün kılmaktadır.

Son yıllarda, veri odaklı yöntemler mühendislik ve bilimsel araştırmalarda sistemlerin daha derinlemesine anlaşılmasını ve daha güvenilir öngörüler elde edilmesini mümkün kılmıştır. Bu bağlamda, makine öğrenmesi yöntemleri; doğrusal ya da doğrusal olmayan ilişkileri öğrenebilme, çok değişkenli sistemleri modelleyebilme ve geniş veri kümelerinde genelleme yapabilme yetenekleri sayesinde süreç modelleme çalışmalarında giderek daha fazla tercih edilmektedir.

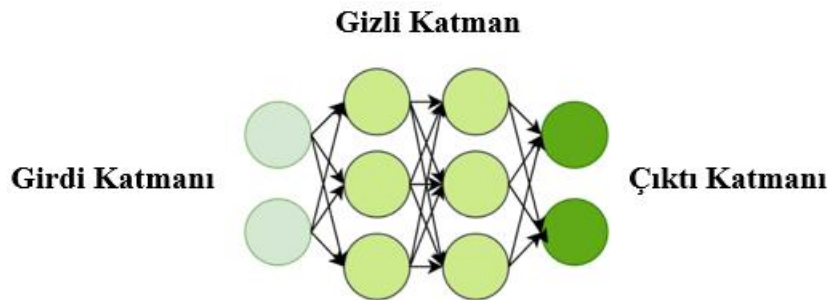
Literatürde çeşitli makine öğrenmesi algoritmalarının mühendislik problemlerinde başarıyla uygulandığı görülmektedir. Bunlar arasında Yapay Sinir Ağları (Artificial Neural Networks – ANN), K-en Yakın Komşu (K-Nearest Neighbors – KNN), Destek Vektör Makineleri (Support Vector Machines/Support Vector Regression – SVM/SVR), Gaussian Süreç Regresyonu (Gaussian Process Regression – GPR), Rastgele Ormanlar (Random Forest – RF), Naive Bayes, Extreme Gradient Boosting (XGBoost), LASSO Regresyonu ve Karar Ağaçları (Decision Trees – DT) gibi birçok yöntem yer almaktadır. Bu algoritmalar; doğruluk düzeyi, genelleme kapasitesi, yorumlanabilirlik, aşırı öğrenme eğilimi, işlem süresi ve hiperparametre hassasiyeti gibi ölçütler açısından farklı avantajlar ve sınırlılıklar sunmaktadır.

KNN algoritması sezgisel yapısıyla bilinir ve özellikle düşük boyutlu veri kümelerinde başarılı sonuçlar verebilir; ancak karmaşık ilişkileri temsil etme kabiliyeti sınırlı olabilir (Halder ve diğ., 2024). Naive Bayes yöntemi sınıflandırma problemlerinde hızlı ve düşük maliyetli çözümler sunsa da değişkenler arası koşulsuz bağımsızlık varsayımı, performansı sınırlayabilmektedir (Phatcharathada ve Srisuradetchai, 2025). LASSO regresyonu değişken seçimi içeren doğrusal problemlerde etkin bir araç olmakla birlikte, doğrusal olmayan yapılarda sınırlı performans gösterebilmektedir (Wang ve diğ., 2025). DT, verinin mantıksal bölünmesi üzerinden çalışan ve görselleştirilebilir yapısıyla yorumlanabilirlik sağlayan yöntemlerdir ancak tekil ağaç modellerinin genelleme kapasitesi sınırlı olabilmektedir (Hu ve diğ., 2025). GPR, kestirim gücü yüksek ve belirsizlik tahminine olanak tanıyan bir yöntem olmasına rağmen, büyük veri setleriyle çalışırken hesaplama maliyeti önemli ölçüde artabilmektedir (Saeheaw, 2025). Buna karşılık ANN, çok katmanlı ve derin yapıları sayesinde doğrusal olmayan ve çok değişkenli ilişkileri modellemede son derece

güçlüdür. SVR, çekirdek fonksiyonları yardımıyla doğrusal olmayan yapıları etkili biçimde temsil edebilir ve özellikle küçük ve orta ölçekli veri setlerinde güçlü karar sınırları çizibilme kapasitesiyle dikkat çeker. RF birden fazla karar ağacının birleşimiyle çalışan ve aşırı öğrenme riskini azaltan bir topluluk yöntemidir; özellik seçimi, değişken önem sıralaması ve model kararlılığı açısından avantajlar sunmaktadır. XGBoost ise gradyan artırılmalı algoritmaların optimize edilmiş bir türevidir; hızlı öğrenme, eksik verilerle çalışabilme, yüksek doğruluk ve hiperparametre ayarlarında esneklik gibi avantajları sayesinde çok sayıda değişken içeren karmaşık sistemlerin modellenmesinde öne çıkmaktadır (Baydır ve diğ., 2025).

Tüm bu yöntemler belirli veri yapıları ve problem türleri için farklı avantajlar sunsa da özellikle yüksek genelleme kabiliyeti, doğrusal olmayan ilişkileri öğrenebilme ve aşırı öğrenmeye karşı direnç gibi kriterler, bazı algoritmaların süreç modelleme çalışmalarında daha geniş bir uygulama alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Bu bağlamda literatürde, özellikle ANN, SVR, RF ve XGBoost gibi yöntemlerin süreç modelleme, tahminleme ve optimizasyon çalışmalarında daha istikrarlı ve başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir.

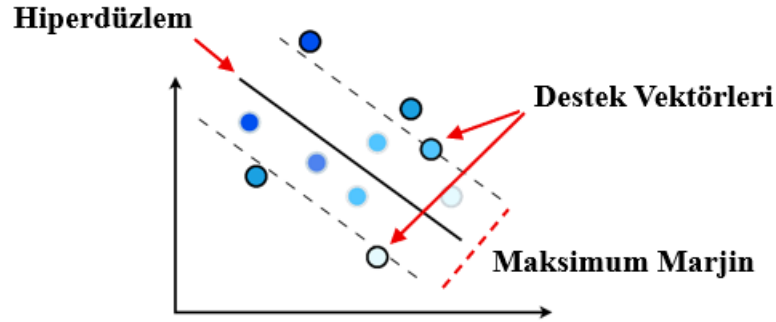
Söz konusu algoritmaların yalnızca performansları değil, aynı zamanda veriyle kurdukları ilişkileri tanımlayan yapısal mimarileri de çalışma açısından önem taşımaktadır. Bu bağlamda, aşağıda sık kullanılan bazı yöntemlerin karakteristik öğrenme yapıları örneklemeli olarak sunulmuştur. Şekiller aracılığıyla sunulan bu yapısal temsiller, her bir algoritmanın öğrenme biçimini görsel olarak sadeleştirerek anlaşılmasını kolaylaştırmaktadır.



Şekil 1.6: ANN mimarisinin temel yapısı.

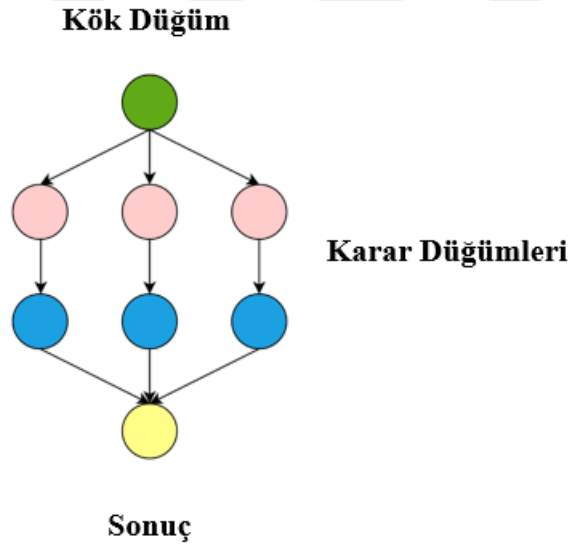
Şekil 1.6’da sunulan ANN, girişten çıkışa bilgi akışını sağlayan çok katmanlı bir yapıyı temsil etmekte olup; her katmanda yer alan yapay nöronlar, ağırlıklar ve aktivasyon fonksiyonları aracılığıyla veri örüntülerini işler. Bu yapı, doğrusal olmayan ilişkileri

modelleme konusundaki yüksek kapasitesi sayesinde özellikle geniş veri setlerinde tercih edilmektedir.



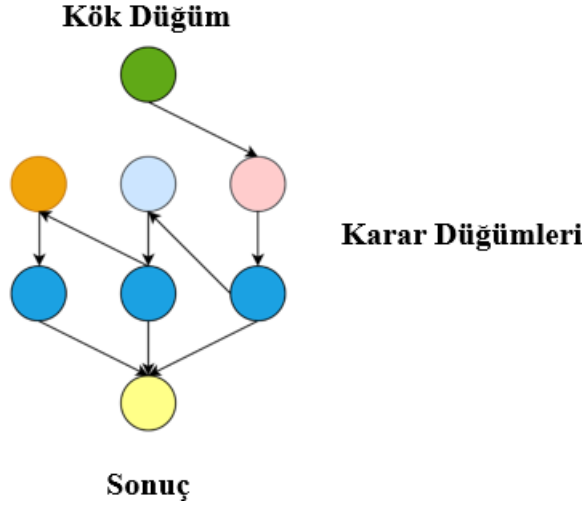
Şekil 1.7: SVR yapısında hiperdüzlem, destek vektörleri ve marjin ilişkisi.

Şekil 1.7’de gösterilen SVR, karar sınırlarının çekirdek fonksiyonlarıyla tanımlandığı vektörel bir yapı sunmakta; öğrenme yalnızca destek vektörleri üzerinden gerçekleşmektedir. Bu özelliğiyle SVR, küçük ve orta ölçekli veri setlerinde yüksek doğruluk sağlayan kompakt ve dengeli bir algoritma olarak öne çıkmaktadır.



Şekil 1.8: RF algoritmasında yer alan bir karar ağacının temel yapısı.

Şekil 1.8, RF algoritmasının mimarisini temsil etmektedir. Bu yapı, çok sayıda karar ağacının bağımsız biçimde oluşturulması ve topluluk oylamasıyla nihai kararın verilmesi prensibine dayanmakta olup; genelleme kapasitesini artırmak ve aşırı öğrenme riskini azaltmak üzere tasarlanmıştır.



Şekil 1.9: XGBoost algoritmasında yer alan bir karar ağıacının temel yapısı.

Şekil 1.9’da yer alan XGBoost algoritması ise ardışık öğrenme mantığıyla çalışmakta; her adımda bir önceki modelin tahmin hatasını minimize etmeye odaklanan gradyan artırma yaklaşımını esas almaktadır. Bu yapı, eksik veri toleransı, yüksek doğruluk ve ayarlanabilir parametre esnekliğı sayesinde kompleks süreç modellemelerinde etkin bir çözüm sunmaktadır.

RF ve XGBoost algoritmaları, görsel olarak benzer karar ağıacı yapıları içerse de öğrenme yaklaşımları bakımından temelde farklıdır. RF, ağıa ları bağımsız olarak ve eş zamanlı biçimde oluştururken; XGBoost, her ağıacı ardışık olarak eğıtir ve önceki tahmin hatalarını azaltmaya odaklanır. Bu nedenle, benzer yapıdaki ağıa lar kullansalar da modelin öğrenme süreci ve genel performans karakteristikleri birbirinden önemli ölçüde ayrışmaktadır. Bu fark, özellikle doğruluk, genelleme başarısı ve karmaşık veri yapılarıyla başa çıkma konusunda algoritmaların avantaj düzeylerini belirleyen temel bir etmendir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda MSR reaksiyonu üzerine yapılan çalışmalar, hidrojen üretiminde yüksek verimlilik ve düşük CO oluşumu sağlamak amacıyla yoğunlaşmıştır. Literatürde yer alan bu çalışmalar incelendiğinde, araştırmaların genel olarak dört ana başlık altında toplandığı görülmektedir. İlk grup, deneysel MSR katalizör çalışmalarıdır. Bu başlık altında, farklı destekler (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 vb.) kullanılarak katalizör performansının geliştirilmesine yönelik çalışmalar ile Zr, Ce, Ga, Fe, Mn gibi katkıların kullanıldığı, aktif faz özelliklerini iyileştirmeye odaklanan araştırmalar yer almaktadır. İkinci grup, reaktör tasarımı ve mühendislik çalışmalarıdır. Bu kapsamda monolit, mikroreaktör, sabit yatak gibi farklı reaktör tiplerinin yanı sıra taşıyıcı mimarilerinin ve WHSV, sıcaklık profili ile ısı/kütle transferi gibi işletme parametrelerinin performansa etkileri araştırılmıştır. Üçüncü grup, reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasına yönelik hesaplamalı ve deneysel çalışmalardan oluşmaktadır. Bu kapsamda Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory – DFT), yerinde Diffüz Reflektans Kızılötesi Fourier Dönüşümlü Spektroskopi (*in-situ* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy – DRIFTS), yüzey ve arayüz etkileşimlerinin incelenmesi ve kinetik modelleme gibi yöntemlerle aktif bölgeler ile ara türler araştırılmaktadır. Dördüncü ve son grup ise malzeme tasarımı ve özel sentez stratejileridir. Bu kapsamda yüksek entropili perovskitler, yüksek yüzey alanlı oksitler, şekil ve morfoloji kontrollü yapılar ile yeni kompozit malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiş; bu malzemelerin MSR performansına etkileri ortaya konmuştur.

2.1 MSR’de Destek Malzemelerin ve Katalizör Katkılamaının Etkilerini Araştıran Çalışmalar

Bu bölümde MSR’de destek ve katalizör katkılaması çalışmaları incelenmiştir. Bu grup, farklı destek malzemelerinin ve katkı elementlerinin katalitik performansa etkilerini araştıran çalışmalardan oluşmaktadır.

Liao ve diğ. (2024a), MSR reaksiyonu ile hidrojen üretiminde destek morfolojisinin katalizör performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, üç farklı morfolojiye sahip In_2O_3 destekleri (nanoçubuk, nanoküp ve nanoplaka) sentezlemişler ve her birini ultra düşük Pt yüklemesi (0,20–0,21 %-kütlece) ile dekore etmişler. Katalizörleri, 250–375 °C sıcaklık aralığında MSR performansı açısından değerlendirmişlerdir. Deneysel sonuçlarda, çubuk şeklindeki Pt/r- In_2O_3 katalizörün 325 °C’de metanolün tamamen dönüşümünü sağladığı ve CO seçiciliğini %3,8 seviyesine düşürdüğü gösterilmiştir. Kararlılık testlerinde ise bu katalizörün 40 saat boyunca aktivitesini koruduğunu gözlemlemişler. Yapısal karakterizasyonlar (XRD, BET, HRTEM, XPS, Raman, UV–vis ve H_2 -TPR) sonucunda, r- In_2O_3 ’ün ağırlıklı olarak (211) kristal düzlemini açığa çıkardığını ve Pt türlerinin yüzeye homojen olarak dağıldığını belirlemişler. XPS analizleri ile bu düzlemin Pt türleri ile daha güçlü bir etkileşim oluşturduğunu ve yüzeyde kararlı Pt^{+2} türlerinin stabilizasyonunu sağladığını göstermişler. Bu ara yüzeydeki Pt^{+2} varlığının daha fazla oksijen boşluğu oluşumuna yol açtığı ve bunun da metanolün aktivasyonu için yararlı olduğu rapor etmişler. Raman ve UV–vis sonuçlarında, çubuk morfolojisine sahip katalizörde yüzey aktif oksijenin ve oksijen boşluklarının yüksek konsantrasyonda bulunduğu belirlenmiştir. H_2 -TPR verileri ile ise Pt/r- In_2O_3 katalizörünün en yüksek hidrojen tüketimine ve PtO_x türlerinin en yüksek indirgenme sıcaklığına sahip olduğunu, bunun da Pt ile In_2O_3 arasındaki güçlü etkileşimi yansıttığını savunmuşlar. Araştırmacılar, yüksek aktivite ve kararlılığın, yüzeydeki yüksek oksijen boşluğu içeriği, yüksek Pt^{+2} oranı ve kararlı Pt^{+2} - In_2O_3 ara yüzey aktif bölgelerinin sinerjik etkisinden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Song ve diğ. (2025), MSR reaksiyonunun katalitik performansını artırmak amacıyla MXene/ TiO_2 - CuO_x - CeO_2 yapısında yeni bir 3D bakır bazlı katalizörü incelemişlerdir. Çalışmalarında, 2D MXene’i melamin köpük üzerine yükleyerek geniş yüzey alanına sahip 3D kompozit bir destek elde etmişler; seryum oksidi katkılayıcı olarak ekleyerek katalizörün oksijen depolama kapasitesini artırmışlar ve TiO_2 nanoparçacıklarını MXene yüzeyinde yerinde (*in-situ*) büyütürerek Cu/Ce ile destek arasında güçlü bir metal–destek etkileşimi oluşturmuşlardır. Katalizör taşıyıcısının kalsinasyon sıcaklığının yüzey alanına etkisini BET analizi ile belirlemişlerdir. Destek malzemede yüzey alanının kalsinasyon öncesinde $4,63 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 500 °C’de $8,43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 600 °C’de $20,21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, 700 °C’de $11,51 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ve 800 °C’de $3,50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olduğunu; katalizörde

ise sırasıyla $58,07 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (kalsinasyon yok), $37,35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($500 \text{ }^{\circ}\text{C}$), $58,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($600 \text{ }^{\circ}\text{C}$), $36,34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ve $47,40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ($800 \text{ }^{\circ}\text{C}$) olduğunu rapor etmişlerdir. Özellikle $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen taşıyıcı ile hazırlanan katalizörün yüksek yüzey alanı ve güçlü metal–destek etkileşimi sayesinde MSR'de üstün performans sergilediğini belirtmişlerdir. Yaptıkları katalitik testlerde, $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ortalama %74,8 metanol dönüşümü, $1284,7 \text{ ml.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$ hidrojen üretim hızı ve %3,9 CO seçiciliği elde etmişlerdir. Ayrıca, katalizör taşıyıcısının kalsinasyon sıcaklığının aktif yüzey alanını koruyarak reaksiyon kinetiğini desteklediğini gözlemlemişlerdir. DFT hesaplamaları ile TiO_2 ve Cu/Ce arasındaki etkileşim mekanizmasını incelemişler; anatase fazındaki TiO_2 'nin Cu ile etkileşiminde rutil faza kıyasla daha güçlü adsorpsiyon sağladığını ve bu güçlü etkileşimin metanol buhar reformlama sürecinde enerji bariyerini düşürerek katalitik aktivitenin artmasına katkıda bulunduğunu bildirmişlerdir.

Huang ve diğ. (2025a) tarafından yapılan çalışmada, MSR reaksiyonu için taşıyıcı kaplama yapısının katalitik performans üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmada kordiyerit bal peteği seramikler aktif karbon (AC) kaplama ile modifiye edilmiş ve bu yapı üzerine Cu-ZnO-CeO_2 katalizörleri yüklenmiştir. Aktif karbon kaplamanın, katalizörün dağılımını ve kararlılığını artıran özel bir gözenek yapısı sağladığı, böylece hem yüksek aktivite hem de uzun süreli dayanıklılık sunduğu gösterilmiştir. Deneysel bulgulara göre, %25 katalizör yüklü AC-kaplamalı numune en yüksek aktiviteyi sergilemiş; $270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de maksimum metanol dönüşümü elde edilmiş ve 100 saatlik reaksiyon süresince %93 dönüşüm korunmuştur. Kaplamanın gözenekli yapısı, partikül boyutunun reaksiyon öncesi 7 nm 'den reaksiyon sonrası yalnızca 11 nm 'ye yükselmesini sağlamış; bu sınırlı büyümenin, aglomerasyonu baskıladığı ve katalizörün stabilitesini güçlendirdiği bildirilmiştir. Buna karşın, reaksiyon süresince karbon yapısındaki kristallenme artışı ve yüzey kusurlarının azalması, metal göçü ve aglomerasyonun kısmen ortaya çıkmasına neden olmuştur. Sonuç olarak, aktif karbon kaplamanın yüksek yüzey alanı, kusur zenginliği ve gözenek yapısı sayesinde metal-taşıyıcı etkileşimlerini kuvvetlendirdiği ve katalizör sinterleşmesini baskıladığı ortaya konmuştur. Çalışmanın, monolitik katalizör kaplamalarının optimizasyonu için aktif karbon kaplamanın yenilikçi bir yaklaşım sunduğu gösterilmiştir.

Liao ve diğ. (2024b), MSR için Mn^{+2} ile ikame edilmiş CuAl_2O_4 spinel katalizörleri geliştirmişlerdir. Çalışmada katalizörleri yakma sentez yöntemiyle hazırlamışlar ve

kristal yapı, morfoloji, kimyasal bileşim, indirgenme davranışı, asidite, yüzey alanı ve yüzey kimyasal durumu gibi özellikleri ayrıntılı olarak karakterize etmişlerdir. Hazırladıkları spinelleri Cu köpükler üzerine kaplayarak monolitik katalizörler üretmişler ve mikroreaktör sisteminde performans testlerine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri bulgulara göre, Mn^{+2} katkısının parçacık boyutunu küçülttüğünü, kimyasal bileşim ve indirgenme davranışını değiştirdiğini, asiditeyi azalttığını, özgül yüzey alanını artırdığını ve yüzey kimyasal durumunu iyileştirdiğini göstermişlerdir. Bu değişimlerin, aktif Cu türlerinin yavaş salınımına ve daha ince nanoparçacıkların oluşumuna katkı sağladığını; böylece katalizörün uzun süreli kararlı performans göstermesine imkân tanıdığını ortaya koymuşlardır. Özellikle $Cu_{0,4}Mn_{0,6}Al_2O_4$ ile kaplanmış monolitik katalizörün, 300 °C ve $WHSV = 4.32 \text{ h}^{-1}$ koşullarında %100 metanol dönüşümü ve $0,239 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ hidrojen üretim hızı elde ettiğini ve 190 saate kadar yüksek kararlılığını koruduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca Mn katkısının CO seçiciliğini düşürdüğünü ve katalitik aktiviteyi artırdığını göstermişlerdir. Bununla birlikte, aşırı Mn^{+2} ilavesinin indirgenmesi güç CuO fazının artmasına ve aktif Cu'nun çok yavaş salınmasına yol açarak katalitik performansı sınırladığını belirtmişlerdir. Genel olarak, Mn^{+2} katkısının spinel yüzeyini modifiye ederek aktif merkezleri optimize eden etkili bir promotör olduğunu sonucuna varmışlardır.

Cheng ve diğ. (2025), MSR reaksiyonunda kullanılmak üzere farklı yöntemlerle hazırlanan Cu/CeO₂ (bakır/seryum oksit) katalizörlerini incelemişlerdir. Çalışmalarında, kolloidal çözelti yanma yöntemiyle gözenekli yapıda sentezlenen Cu/CeO₂ katalizörün üstün katalitik aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Bu katalizör, 250 °C'de $490 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ hidrojen üretim hızı, %66,3 metanol dönüşümü ve %99,2 CO₂ seçiciliği sağlamıştır. Elde edilen yüksek performansın, bakır-seryum oksit ara yüzeyinde yüksek oranda dağılmış bakır türleri ile bol miktarda $Cu^{+}-O_v-Ce^{+3}$ bölgelerinin varlığından kaynaklandığını belirtmişlerdir. XPS, Raman ve NH₃-TPD karakterizasyonları, bu aktif bölgelerin varlığını ve yüksek dağılımını doğrulamış; *in-situ* DRIFTS ve TPSR deneyleri, $Cu^{+}-O_v-Ce^{+3}$ bölgelerinin su aktivasyonunu kolaylaştırarak MSR reaksiyonunda kilit rol oynadığını göstermiştir. Araştırmacılar, kolloidal çözelti yanma yönteminin avantajlarını da detaylandırmışlardır. Bu yöntemde kullanılan glisin, yalnızca yanmayı başlatan bir yakıt olarak değil, aynı zamanda amino ve karboksilik asit grupları aracılığıyla silika şablon ile metal iyonlarını bağlayan bir köprü görevi görmüştür. Silikanın varlığının,

kalsinasyon sırasında sinterleşmeyi önlediğini; bunun sonucunda 3,5 nm boyutunda yüksek oranda dağılmış seryum oksit ve bakır kümelerinin oluştuğunu bildirmişlerdir. Silikanın uzaklaştırılmasının difüzyon için çok sayıda mezogözenek oluşturduğunu ve kalan silikanın ise katalizör iskeletinin kararlılığını artırdığını bildirmişlerdir.

He ve diğ. (2025), farklı Zn/Zr oranlarına sahip CuO/ZnZrO_x katalizörlerinin MSR performansını sistematik olarak incelemişlerdir. Araştırmada, ZrO₂ kristal yapısında Zn⁺² iyonlarının Zr⁺⁴ iyonlarının yerine geçerek yerleşebileceği maksimum oran olan kafes kapasitesine yaklaşmanın katalizör performansına etkisini değerlendirmişlerdir. Kafes kapasitesine yakın bileşime sahip CuO/Zn_{0,4}Zr_{0,6}O_x katalizörünün, test edilen sıcaklık aralığında en yüksek CH₃OH dönüşümünü ve H₂ verimini sağladığını bildirmişlerdir. 360 °C’de elde edilen verilerin volkanik bir eğilim gösterdiğini ve belirgin bir “kafes kapasitesi etkisi” sergilendiğini rapor etmişlerdir. ZnO içeriği kafes kapasitesinin altında olduğunda hem CH₃OH dönüşümü hem de H₂ veriminin arttığını; kapasitenin aşılması durumunda ise yüzeyde ZnO kristalitleri oluştuğunu ve bunun performansı olumsuz etkilediğini gözlemlemişlerdir. Özellikle CuO/Zn_{0,4}Zr_{0,6}O_x katalizörünün, bu eşik noktada en yüksek reaksiyon performansını sergilediğini vurgulamışlardır. Reaksiyon ürünleri analizlerinde, tüm CuO/ZnZrO_x katalizörlerinde CO₂ seçiciliğinin yüksek, CO oluşumunun ise düşük seviyede olduğu; özellikle kapasiteye yakın bileşimlerde CO içeriğinin 5 ppm’nin altında kaldığı bildirilmiştir. Araştırmacılar, Zn/Zr oranının hassas şekilde kontrol edilmesinin CuO tabanlı MSR katalizörlerinde hem aktivite hem de seçicilik açısından kritik olduğunu ve kafes kapasitesi eşik noktasına yakın kompozisyonların en iyi performansı sunduğunu belirtmişlerdir.

McFee ve diğ. (2025), potasyum (K) katkısının Pt/m-ZrO₂ katalizörlerinin MSR reaksiyonundaki performansına etkilerini incelemişlerdir. K katkısının katalitik aktiviteyi düşürmesine rağmen hidrojen üretiminde tercih edilen format dehidrojenasyon/dekarboksilasyon yolunu seçici olarak artırdığını bildirmişlerdir. Farklı K yüklemeleri üzerinde yapılan çalışmalarda, %3,1 K içeren katalizörün 358 °C’de kısa süreli kararlı çalışmada yaklaşık %55 dönüşüm, %80’in üzerinde CO₂ seçiciliği ve yalnızca %0,1 CH₄ üretimi sağladığını rapor etmişlerdir. Karşılaştırma amacıyla incelenen katkısız katalizörde ise CO seçiciliğinin %65–70, CH₄ seçiciliğinin ise yaklaşık %1,3 seviyesinde olduğu belirtilmiştir. K yüklemesi kütleye %0,85’ten %8,5’e çıkarıldığında aktivitenin kademeli olarak azaldığını; buna karşın

hidrojen seçici format dehidrojenasyon/dekarboksilasyon yolunun arttığını gözlemlemişlerdir. HR-TEM ve CO adsorpsiyonlu DRIFTS analizleri, K miktarının artmasıyla Pt bölgelerinin bloke olduğunu ve Pt aglomerasyonunun teşvik edildiğini ortaya koymuştur. Sonuçlar, K katkısının katalizör yüzey bazikliğini artırdığını, format türleri ile yüzey etkileşimini güçlendirdiğini ve C–H bağlarını zayıflatarak hidrojen seçici dekarboksilasyon yollarını teşvik ettiğini göstermiştir. Araştırmacılar, önceki çalışmalarda Na katkısı ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, atomik olarak eşdeğer yüklemelerde K katkısının daha düşük aktivite sağladığını ve Na katkısına kıyasla CO seçiciliğini daha az düşürdüğünü bildirmişlerdir. Bununla birlikte, bu çalışmanın, metanolden selektif hidrojen üretimini mümkün kılacak katalizör formülasyonlarının geliştirilmesi için bir yöntem sunduğunu ve CO yan ürün oluşumunun minimize edilmesinin PEM yakıt hücreleri gibi taşınabilir güç sistemlerinde önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Tang ve diğ. (2024), Zn katkısının Pd/MoC katalizörlerinde düşük sıcaklık MSR performansına etkilerini ayrıntılı biçimde incelemişlerdir. Küçük Zn ilaveleri Pd dispersiyonunu artırmış, α -MoC_{1-x} fazını teşvik etmiş ve H₂ üretimini yükseltmiştir. Buna karşılık yüksek Zn yüklemeleri, Pd–MoC etkileşimini zayıflatmış ve katalitik aktiviteyi düşürmüştür. Özellikle 0,5ZnPd/MoC katalizörü en iyi performansı göstermiş; 160 °C’de %40,3 dönüşüm ve 68,9 mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ H₂ üretim hızı elde edilmiştir. Ayrıca Zn katkısı ile CO seçiciliğinin belirgin biçimde azaldığı rapor edilmiştir. Sıcaklık etkisi testlerinde tüm koşullarda başlangıçta hızlı aktivite kaybı gözlenmiş, ancak 10 saatten sonra katalizör kararlı bir duruma geçmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (örneğin 240 °C), metanol dönüşümü ve H₂ üretim hızı düşük sıcaklıklara göre daha yüksek seyretmiş, ancak uzun süreli çalışmalarda CO seçiciliği artmıştır. Kararlılık testlerinde ise katalizör, 160 ve 240 °C’de 170 saat boyunca yapısal stabilitesini korumuş; örneğin 240 °C’de metanol dönüşümü %49,6 ve H₂ üretim hızı 68,3 mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ seviyesinde sabit kalmıştır. Sonuç olarak, Zn katkısının kontrollü uygulanmasının Pd/MoC katalizörlerinde hem düşük sıcaklık aktivitesini hem de uzun süreli kararlılığı geliştirdiği ortaya konmuştur.

Zhang ve diğ. (2024), MSR reaksiyonunu geliştirmek amacıyla Zr katkılı Cu/ZnO katalizörleri hazırlamış ve bunların yapısal–işlevsel özelliklerini sistematik olarak incelemişlerdir. Araştırmacılar, ortak çöktürme yöntemiyle bir dizi Zr-modifiye Cu/ZnO katalizörü sentezlemiş ve Zr içeriğinin katalizör yüzey yapısı ile katalitik

performans üzerindeki etkilerini ayrıntılı biçimde değerlendirmişlerdir. Çalışmada, orta düzeyde Zr katkısının Cu dağılımını artırdığı, ZnO kafesine Zr doplanmasıyla ZnZrO_x katı çözelti oluştuğu ve bunun sonucunda Cu– ZnZrO_x ile Cu–ZnO arayüzey bölgelerinin zenginleştiği bildirilmiştir. Bu aktif bölgelerin, özellikle metoksi türlerinin dehidrojenasyonunu kolaylaştırarak hidrojen üretimini önemli ölçüde artırdığı ifade edilmiştir. Nitekim Zn/Zr molar oranı 5 olan katalizörün, en yüksek Cu–ZnO/Cu– ZnZrO_x arayüzey yoğunluğunu barındırdığı ve 200 °C’de 117,4 mmol. H_2 g⁻¹_{cat}.h⁻¹ üretim hızına ulaştığı, bu değer saf Cu/ZnO’ya göre 1,3 kat, Cu/ZrO₂’ye göre ise 6,8 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Buna karşın, aşırı miktarda Zr katkısının Cu nanoparçacık boyutunu büyüttüğü ve Cu–ZrO₂ arayüzey bölgelerinin sayısını artırdığı; bunun da katalitik aktiviteyi düşürdüğü gözlemlenmiştir. Yazarların yapmış oldukları karakterizasyonlar, optimum Zr katkısının Cu parçacık boyutunu küçülttüğünü ve aktif arayüzeylerin oluşumunu desteklediğini doğrulamıştır. Ayrıca, Cu–ZnO ve Cu– ZnZrO_x arayüzeylerinin metoksi dehidrojenasyonunu hızlandırmada temel rol oynadığını ortaya koymuştur. Yazarlar, bu bulgularla Zr katkısının Cu/ZnO tabanlı katalizörlerde MSR performansını artırmadaki kritik rolünü açıklamış ve gelecekte yüksek verimli katalizör tasarımlarına ışık tutacak önemli yapısal–işlevsel ilişkiler ortaya koymuşlardır.

Słowik ve diğ. (2024), çalışmaları sonucunda Cu-Fe/CeO₂ katalizörlerinde bileşim, indirgeme sıcaklığı, morfoloji, yapı ve aktif fazın oksidasyon durumunun, MSR reaksiyonundaki aktivite, seçicilik ve kararlılığı belirlediğini rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, Cu/CeO₂ katalizörüne Fe ilavesinin sistemin kararlılığını artırdığını ve CO oluşumunu azalttığını vurgulamışlardır. Bununla birlikte, katalitik aktivitenin bakır miktarına bağlı olduğunu ve %30 Cu içeriğinin yüksek metanol dönüşümünü korumak için optimum olduğunu bildirmişlerdir. İndirgeme sıcaklığının 260 °C’den 400 °C’ye yükseltilmesinin, 30Cu/CeO₂ katalizöründe metanol dönüşümünü artırdığı, ancak Cu-Fe/CeO₂ sistemlerinde ters etki gösterdiği belirtilmiştir. Cu/CeO₂ katalizöründe bu durum, yüksek sıcaklıkta bakır aktif fazının daha iyi açığa çıkması ile açıklanmıştır. Buna karşılık, Cu-Fe/CeO₂ katalizörlerinde başlangıç aktivitesinin, Fe’nin indirgeme sıcaklığına bağlı olarak değişen oksidasyon formundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. Araştırmacılar, özellikle 260 °C’de indirgeme sonrası Fe₂O₃ formunun, 400 °C’deki Fe⁰ formuna kıyasla daha yüksek MSR aktivitesi sağladığını vurgulamışlardır. Ayrıca, yüksek indirgeme sıcaklığının (400 °C)

30Cu/CeO₂ katalizöründe Cu kristalit boyutunu artırarak aktif yüzey düzlemlerinin daha iyi açığa çıkmasına yol açtığı ve bu durumun MSR aktivitesini iyileştirdiği ifade edilmiştir. Öte yandan, bimetalik Cu-Fe/CeO₂ katalizörlerinde Fe'nin varlığının, Cu kristalitlerinin CeO₂ yüzeyi üzerinde hareketini engelleyerek sinterleşmeyi baskıladığı bildirilmiştir. Son olarak, katalizörlerin MSR sonrası analizi, deaktivasyonun Cu ve Fe fazlarının oksidasyonu ve/veya Boudouard reaksiyonu sonucu karbon birikimi ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, indirgeme sıcaklığından bağımsız olarak metal fazlarının oksidasyonunun gözlemlendiğini, ancak belirgin karbon birikiminin yalnızca 260 °C'de indirgenen katalizörlerde oluştuğunu, 400 °C'de indirgenmiş katalizörlerde ise karbon birikiminin ihmal edilebilir seviyede olduğunu rapor etmişlerdir.

Liao ve diğ. (2025), CuO-ZnO-Al₂O₃/CeO₂ katalizörlerini CeO₂ nanoküp, nanopolyedron ve nanoçubuklar şeklinde destekler üzerinde sentezlemiş ve MSR reaksiyonundaki performanslarını incelemişlerdir. Karakterizasyon sonuçlarına göre, CeO₂ nanoçubuklar (nanorod – NR) destekli katalizörlerin, küçük parçacık boyutu, yüksek özgül yüzey alanı, bol oksijen boşlukları ve kimyasal olarak adsorplanmış oksijen içeriği sayesinde üstün redükte edilebilirlik ve güçlü metanol adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu vurgulanmıştır. Bu özelliklerin, CuO-ZnO-Al₂O₃ ile CeO₂-NR arasındaki güçlü etkileşimle birleşerek katalitik performansı artırdığı bildirilmiştir. CeO₂-NR destekli sistemin, 280 °C'de %100 metanol dönüşümü sağladığı ve 230–280 °C aralığında CO seçiciliğinin %0,41–1,86 arasında değiştiği rapor edilmiştir. Ayrıca, bu katalizörün 40 saati aşan bir kararlılık gösterdiği, CeO₂ nanoçubuklarının ve iyi dağıtılmış metalik türlerin yapıyı stabilize ettiği vurgulanmıştır. Sonuç olarak, CeO₂-NR destekli CuO-ZnO-Al₂O₃ katalizörlerin MSR reaksiyonu için umut verici ve yüksek performanslı bir sistem olduğunu bildirmişlerdir.

Huang ve diğ. (2025b), MSR reaksiyonu için Ga katkılı CuZnAlO_x katalizörlerini faz ayrışması destekli sol-jel yöntemiyle sentezlemişlerdir. Çalışmada nanosheet benzeri gözenekli morfolojinin, reaktanların katalizör yüzeyiyle etkin şekilde temas etmesine imkân tanıdığı belirtilmiştir. Yazarlar, ZnO'nun kusur kimyası ve indirgenebilirliğinin Ga⁺³ ile modifiye edilmesi sonucunda daha fazla oksijen boşluğu ve Cu⁺ türlerinin oluştuğunu, bunun da MSR dönüşümünü kolaylaştırıp CO seçiciliğini düşürdüğünü rapor etmişlerdir. Katalitik performans değerlendirmelerinde, %7,5 Ga içeren CuZnAlO_x-7,5Ga katalizörünün 260 °C'de %100 metanol dönüşümü ve %0,015 CO

seçiciliği sağladığı; Ga katkısı bulunmayan CuZnAlO_x katalizörünün ise aynı koşullarda yalnızca %96,7 dönüşüm ve %0,027 CO seçiciliğe ulaştığı bildirilmiştir. Uzun süreli kararlılık testinde ise CuZnAlO_x -7.5Ga katalizörü 100 saat sonunda %85,41 dönüşüm ve %0–0,04 aralığında CO seçiciliğini korurken, CuZnAlO_x katalizörünün dönüşümünün %69,43'e düştüğü belirtilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları Ga^{+3} katkısının ZnO'nun yapısal özelliklerini değiştirerek oksijen boşluklarını zenginleştirdiğini ve dinamik Cu–ZnO etkileşimleri aracılığıyla daha fazla Cu^+ türü ürettiğini göstermektedir. Ayrıca, katalizörün deaktivasyon mekanizmasının temel olarak nanoparçacıkların birleşmesi ve büyümesiyle ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak, uygun oranda Ga ile desteklenen CuZnAlO_x katalizörlerinin yüksek dönüşüm, düşük CO seçiciliği ve uzun süreli kararlılık sunduğu; bu stratejinin Cu bazlı katalizörlerin tasarımında ve yapısal promotör seçiminde yol gösterici olabileceği vurgulanmıştır.

Ruocco ve diğ. (2025), MSR reaksiyonuna yönelik $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ destekli farklı mono-, bi- ve trimetal katalizörlerin aktivite, seçicilik ve kararlılıklarını sistematik olarak incelemişlerdir. Çalışmada katalizörler basit yaş emprenye yöntemiyle hazırlanmış ve 200–600 °C sıcaklık aralığında, S/C = 1,5 ve WHSV = 2–4 h⁻¹ koşullarında test edilmiştir. Yazarlar, Cu bazlı katalizörlerin düşük CO oluşumu ile öne çıktığını, özellikle %2 Pd katkısının metanol dönüşümünü ve H₂ verimini önemli ölçüde artırdığını rapor etmişlerdir. Literatürde nadiren incelenmiş olan Pd–Cu/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün umut verici sonuçlar sunduğu, 300 °C'de 40 saatlik kararlılık testinde yalnızca %5'lik bir performans kaybı gösterdiği ve H₂ veriminin %88 seviyesinde kaldığı belirtilmiştir. Ayrıca, bu formülasyonda kok oluşumunun çok düşük (%1,5) olduğu vurgulanmıştır. Soy metal katkısı bulunmayan sistemler içinde, Cu tek metal katalizörü 250–600 °C aralığında en yüksek hidrojen verimini sağlamış, Zn katkısının ise yalnızca yüksek sıcaklıklarda sınırlı iyileştirme sunduğu gözlemlenmiştir. Buna karşın, Ni bazlı örnekler düşük sıcaklıklarda daha yüksek dönüşüm sergilemesine rağmen H₂ verimi açısından zayıf kalmıştır. Soy metal katkılı katalizörler arasında Pd–Ni ve Pd–Cu sistemleri öne çıkmış ve Pd–Ni/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ katalizörü 250 °C üzerinde tam metanol dönüşümü sağlarken düşük CO seçiciliği ile dikkat çekmiştir. Pd–Cu katalizörü ise 400 °C'nin üzerinde metan oluşumunu minimuma indirmiş, daha yüksek CO₂ seçiciliği ve düşük sıcaklıklarda yüksek H₂ verimiyle öne çıkmıştır. Kinetik modelleme çalışmalarını güç yasasına dayalı bir yaklaşımla gerçekleştirmişler ve MSR

için aktivasyon enerjisini 22 kJ.mol^{-1} , metanol parçalanması için 71 kJ.mol^{-1} , WGS için ise 84 kJ.mol^{-1} olarak hesaplamışlardır. Bu değerlerle, geliştirilen katalizörlerin yüksek MSR aktivitesini doğruladığını göstermişlerdir. Genel olarak, Pd–Cu/CeO₂–Al₂O₃ katalizörünün yüksek dönüşüm, düşük CO seçiciliği, kararlılık ve düşük kok oluşumu sayesinde MSR için en umut verici sistem olduğunu ortaya koymuşlardır.

Mdlovu ve diğ. (2025), MSR ile yakıt hücresi entegrasyonunu temel alan hidrojen üretim sistemleri için Cu–Zn katalizörleri geliştirmişlerdir. Katalizörleri homojen çöktürme ve eş çöktürme yöntemleriyle hazırlamışlar, ayrıca Sm, Gd ve Ce gibi nadir toprak elementlerini promotör olarak kullanmışlardır. Yapısal karakterizasyonların, homojen çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin daha yüksek yüzey alanı, daha iyi Cu dağılımı ve daha düşük indirgenme sıcaklığı (T95) sunduğunu rapor etmişlerdir. Nadir toprak elementleriyle modifiye edilen Cu–Zn katalizörlerinin özellikle CO oluşumunu azalttığını, hidrojen verimini artırdığını ve sinterleşmeye karşı direnci geliştirdiğini belirtmişlerdir. En iyi performansı Cu₄Zn₂Gd₃Ce₁ katalizöründe elde etmişler; bu örneğin 240 °C’de %90’ın üzerinde metanol dönüşümü, 198 °C’lik düşük indirgenme sıcaklığı ve %58,3’lük yüksek Cu dağılımı sergilediğini göstermişlerdir. Sm ve Gd katkılarının, aktif Cu⁰/Cu⁺ türlerinin oluşumunu kolaylaştırarak katalitik etkinliği artırdığını vurgulamışlardır. Katalizörleri U-şekilli paslanmaz çelik dolgulu yataklı reaktörde test etmişler ve üretilen hidrojen açısından zengin gazı gaz kromatografisiyle analiz etmişlerdir. MSR reaktörünü yüksek sıcaklıklı proton değişim membranlı yakıt hücresi ile birleştirerek sistemin 20 W’lık kararlı ve 30 W’a ulaşan tepe güç çıktısı sağladığını, böylece metanolün yerinde hidrojen kaynağı olarak kullanılabilirliğini doğruladıklarını rapor etmişlerdir. Sonuçların, nadir toprak katkılı Cu–Zn katalizörlerinin düşük sıcaklık MSR ve hidrojen talep üzerine üretim sistemleri için umut verici adaylar olduğunu ortaya koyduğunu bildirmişlerdir.

Deng ve diğ. (2022), metanolün katalitik buhar reformlama sürecini temiz enerji üretimi için değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında iki yeni ve düşük maliyetli katalizör, Co/ α -Al₂O₃ ve MnFe₂O₄, sentezlemişler ve performanslarını karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri bulgulara göre, Co/ α -Al₂O₃ katalizörünün, MnFe₂O₄’e kıyasla belirgin biçimde daha yüksek aktivite ve seçicilik gösterdiğini rapor etmişlerdir. 300 °C’de (MnFe₂O₄ için 400 °C) tam metanol dönüşümü sağladıklarını ve hidrojen veriminin yaklaşık 2,5 mol H₂/mol CH₃OH değerine ulaştığını göstermişlerdir. Yan ürün olarak

sınırlı CO ve CO₂ oluştuğunu, kok birikiminin ise uzun süreli kullanımda dahi gözlenmediğini belirtmişlerdir. Kinetik analizlerle reaksiyon hızının oldukça yüksek olduğunu, 0,3–0,5 s temas süresinde optimum dönüşüme ulaşıldığını ve daha uzun temas sürelerinin ürün dağılımını önemli ölçüde değiştirmedeğini ortaya koymuşlardır. Co/ α -Al₂O₃ katalizörünün, 0,9 L H₂.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ üretkenliğiyle MnFe₂O₄'ün yaklaşık dört katı performans sergilediğini rapor etmişlerdir. Ayrıca gaz-katalizör temas süresi 0,3 s'nin üzerine çıktığında ürün dağılımının neredeyse sabit kaldığını bildirmişlerdir. Araştırmacılar, katalitik sinterlenmiş metal keçeden oluşan bir reaktör tasarlamışlar ve bunun özellikle katı oksit yakıt hücreleri ile entegrasyon potansiyelini vurgulamışlardır.

2.2 MSR'de Mühendislik Reaktör Tasarımının Etkilerini Araştıran Çalışmalar

Bu bölümde MSR'de yeni reaktör tasarımlarının ve mühendislik yaklaşımlarının sunulduğu çalışmalar incelenmiştir.

Balla ve diğ. (2025), MSR reaksiyonu için 3D baskı teknolojisi ile odun-istif geometrisine sahip Cu/Al₂O₃ katalizörü üretmiş ve aynı Cu yükleme oranına (%15) sahip boncuk tipi Cu/Al₂O₃ katalizör ile karşılaştırmıştır. Araştırmacılar, 3D baskı ile elde edilen yapının homojen mikrokanaal düzeni sayesinde difüzyon kısıtlarını azalttığını ve kütle transferini artırabileceğini belirtmiştir. BET analizleri, her iki katalizörün yüzey alanının benzer olduğunu (3D: 163,8 m²/g; boncuk: 159,6 m²/g) göstermiş, ancak 3D katalizörün toplam gözenek hacminin (0,412 cm³/g) boncuk tipine (0,274 cm³/g) kıyasla %34 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu farkın, 3D katalizörde daha yüksek mikro ve mezogözenek hacimlerinden kaynaklandığı bildirilmiştir. H₂-TPR sonuçlarında her iki katalizörde yaklaşık 170, 260 ve 320 °C'de üç indirgeme piki gözlemlendiği, 3D katalizörde düşük sıcaklık bölgesindeki geniş piklerin daha yüksek Cu dispersiyonuna işaret ettiği ifade edilmiştir. NH₃-TPD analizlerinde 3D katalizörde zayıf, orta ve güçlü asidik site miktarlarının sırasıyla 0,040; 0,047; 0,024 mmol/g, toplamda 0,111 mmol/g olduğu; boncuk tipinde ise bu değerlerin 0,017; 0,026; 0,015 mmol/g, toplamda 0,058 mmol/g olarak belirlendiği bildirilmiştir. Reaksiyon testlerinin 250–330 °C sıcaklık aralığında, atmosfer basıncında ve CH₃OH/H₂O=1/2 besleme oranında gerçekleştirildiği, 300 °C ve WHSV=40 h⁻¹ koşullarında 3D katalizörün %68,9 metanol dönüşümü ve %51,7 H₂ verimi sağladığı; boncuk tipinin ise %49,3 metanol dönüşümü elde ettiği rapor

edilmiştir. N_2O titrasyonu ile belirlenen Cu aktif yüzey alanlarının 3D katalizörde $1,476 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$, boncuk tipinde $0,909 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ olduğu; WHSV'nin 40'tan 340 h^{-1} 'e çıkarılmasıyla 3D katalizörde dönüşümün %68,9'dan %8,8'e, boncuk tipinde ise %49,3'ten %10,4'e düştüğü belirtilmiştir. Süreklilik testlerinde 25 saat sonunda her iki katalizörde de yaklaşık %70 aktivite kaybı meydana geldiği, *in-situ* DRIFTS analizlerinde metanolün Cu yüzeyinde önce metoksi türlerine, ardından formaldehit ve formata dönüştüğü; formattan ise CO_2 ve H_2 olduğu tespit edilmiştir. Araştırmacılar, 3D baskı teknolojisinin katalizör geometrisini kontrol etme, gözenek hacmini artırma ve aktif yüzey alanına erişimi kolaylaştırma avantajlarıyla MSR performansında belirgin iyileşmeler sağladığını rapor etmiştir.

Liu ve diğ. (2025b), dolaylı ısıtmalı MSR reaktörlerinin performansını incelemişlerdir. Üç boyutlu sayısal model kullanarak farklı ısı transfer akışkanlarının (eriyik tuz, solar thermal oil (STO) ve sıcak hava) ve akış düzenlerinin (eş akış ve karşı akış) reaktör davranışına etkilerini analiz etmişlerdir. Deneysel olarak ise STO ile ısıtılan MSR sistemi kurarak, STO giriş sıcaklığı, WHSV, S/C ve katalizör parçacık boyutunun reaktör performansına etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, eriyik tuz ve STO kullanılan reaktörlerin sıcak hava ile ısıtılanlara kıyasla daha düşük sıcaklık düşüşüne, daha yüksek metanol dönüşümüne ve termal verimliliğe sahip olduklarını bildirmişlerdir. Ancak yüksek akış direnci ve katılaşma sıcaklığı nedeniyle eriyik tuzun sınırlı olduğunu, STO'nun ise daha uygun bir ısı transfer akışkanı olduğunu rapor etmişlerdir. STO kullanıldığında WHSV $2,85 \text{ h}^{-1}$ ve giriş debisi $0,010 \text{ m.s}^{-1}$ iken, metanol dönüşümü %80,08, termal verimlilik %68,59'a ulaşmıştır. Akış düzeni açısından, eş akış sisteminde reaksiyon kanalı sıcaklığının $544,47 \text{ K}$ 'ye ulaştıktan sonra azaldığını; karşı akış sisteminde ise akış yönü boyunca sıcaklığın $551,24 \text{ K}$ 'ye kadar sürekli arttığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle karşı akış düzeninde reaksiyon hızının daha yüksek olduğunu ve metanol dönüşümü ile termal verimliliğin sırasıyla %4,87 ve %0,28 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. STO ile ısıtılan ve karşı akış düzeninde çalışan reaktörde, STO giriş sıcaklığının artmasının metanol dönüşümünü, hidrojen üretim hızını ve CO seçiciliğini artırdığını; WHSV'nin artmasının ise daha kısa temas süresi nedeniyle dönüşümü düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca, S/C oranının artmasının WGS reaksiyonunu hızlandırarak CO seçiciliğini azalttığını, fakat bu durumun gazlaştırma için daha fazla enerji tüketimine yol açtığını rapor etmişlerdir. Küçük boyutlu katalizör parçacıklarının daha iyi katalitik etki gösterdiğini, ancak akışa

daha yüksek direnç oluşturduğunu bildirmişlerdir. ANOVA sonuçlarına göre, STO giriş sıcaklığı ve WHSV'nin reaktör performansı üzerinde yüksek derecede anlamlı etkiye sahip olduğu, S/C oranının ise hidrojen üretim hızı üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Araştırmacılar, reaktör performansında STO giriş sıcaklığının baskın etken olduğunu vurgulamışlardır. Optimum koşullarda (STO giriş sıcaklığı 553 K, WHSV 1,78 h⁻¹, S/C 1,3), %92,15 metanol dönüşümü, 53,87 ml.min⁻¹.g⁻¹ hidrojen üretim hızı ve %5,80 CO seçiciliği elde edildiğini rapor etmişlerdir.

Lian ve diğ. (2025), plazma-kataliz destekli MSR sürecinde ultra düşük Pt yüklü (~%0,1) Pt/In₂O₃-ZnO/Al₂O₃ katalizörünün performansını incelemişlerdir. Çalışmada dielektrik bariyer deşarj plazması kullanılarak katalizörün sinerjik etkisi araştırılmıştır. Deneysel bulgulara göre, plazma-katalitik koşullarda elde edilen metanol dönüşümü %85 olup, bu değer yalnızca plazma (<%4) ve yalnızca termal kataliz (%28, 330 °C) koşullarındaki toplam dönüşümden oldukça yüksektir. Bu durumun, güçlü bir plazma-katalizör sinerjisinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca, yaklaşık 12 saatlik sürekli MSR deneyinde katalizörün yüksek kararlılık sergilediği ve düşük Pt yüklemesinin aktif bölgelerin daha iyi dağılmasını sağlayarak bu kararlılığa katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. BET, XRD, SEM ve XPS analizleri, plazma altında katalizörün yapısında belirgin bir değişim olmadığını göstermiştir. Ürün seçiciliği ve sıcaklık bağımlı MSR sonuçları, reaksiyonun esasen katalizör yüzeyinde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. *In-situ* DRIFT analizleri, her iki koşulda da formik asit türlerinin kilit ara ürünler olduğunu göstermiştir. Aktivasyon enerjisi açısından, plazma-katalitik koşullarda 33,8 kJ/mol, termal koşullarda ise 93,3 kJ/mol değerleri elde edilmiş; bu farkın plazma ile metanol ve suyun etkin aktivasyonundan kaynaklandığı ifade edilmiştir. Araştırmacılar, plazmanın Pt'nin görevini kısmen üstlenerek metanolün parçalanmasını kolaylaştırdığını, ayrıca suyun da plazma tarafından aktive edilerek OH grupları oluşturduğunu ve bu durumun MSR reaksiyonunu hızlandığını vurgulamışlardır.

Li ve diğ. (2025b), MSR sürecini hem sayısal hem de deneysel yöntemlerle incelemişlerdir. Toplam 45 farklı reaktör tipi, her biri için 15 ayrı performans göstergesi dikkate alınarak PCA (Temel Bileşenler Analizi) yöntemi ile değerlendirilmiş ve özellikle destek yapılarında yüzey pürüzlülüğünün değiştirilmesine dayalı tasarımların etkileri rapor edilmiştir. Bu kapsamda 16 farklı reaktör yapısını test etmişler ve 7 numaralı reaktörün en yüksek analiz skoruna

ulaştığını; uzun kenardan kısa kenara yönlü akış sayesinde ısı sınır tabakanın en etkili şekilde zayıflatıldığını ortaya koymuşlardır. Buna karşılık, gözenekli ortamın ve akış hızının sınırlayıcı etkileri nedeniyle diğer yapıların girdap oluşumunu yeterince desteklemediğini ve termal sınır tabaka zayıflatma etkisinin düşük kaldığını bildirmişlerdir. Sayısal modelde hesaplama verimliliğini artırmak için birtakım varsayımlar yapmışlardır. Gazların ideal gaz kabulü, katalizör yatağının izotropik gözenekli ortam olarak modellenmesi, akışın laminar ve zayıf sıkıştırılabilir kabul edilmesi ve reaktör duvarlarının eksen boyunca değişken sıcaklıkta ısıtıcı yüzey olarak tanımlanması bu kabuller arasında yer almıştır. Bu yaklaşımın, reaktör boyunca akış ve ısı transferi özelliklerini yüksek doğrulukla temsil ettiği ve metanol dönüşümü ile hidrojen üretimindeki eğilimleri başarılı şekilde öngördüğü savunulmuştur. Deneysel ve simülasyon sonuçlarını karşılaştırarak modelin güvenilirliğini doğrulamışlardır. S/C=1/1 oranında deneysel olarak %75,21 H₂, %21,71 CO₂ ve %0,041 CO elde ettiklerini; simülasyonda ise %72,61 H₂, %24,29 CO₂ ve %0,071 CO öngörüldüğünü rapor etmişlerdir. S/C=1,5/1 oranında deneysel verilerin %70,59 H₂, %21,91 CO₂ ve %0,085 CO; simülasyon sonuçlarının ise %64,51 H₂, %21,60 CO₂ ve %0,024 CO olduğunu bildirmişlerdir. Simülasyon ile deneysel sonuçlar arasındaki küçük farklılıkların, pratik uygulamada safsızlıklar ve ölçüm belirsizliklerinden kaynaklandığını; genel uyumun ise oldukça yüksek olduğunu vurgulamışlardır. Sonuç olarak, geliştirilen modelin metanol buhar reformlama sürecini kinetik ve termodinamik açıdan doğru şekilde temsil ettiği ve süreç optimizasyonu ile reaktör tasarımı için güvenilir bir araç sunduğu sonucuna varmışlardır.

Chen ve diğ. (2025), nontermal plazma (NTP) destekli elektrolize MSR temiz hidrojen üretimi için düşük sıcaklıkta önemli bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada, NTP destekli MSR'in katalizör tasarımı ve membran reaktör entegrasyonu ile optimize edilebileceği vurgulanmıştır. Araştırmacılar, aktif faz mühendisliğinin NTP koşullarında MSR reaksiyon yollarını düzenlemede kritik rol oynadığını göstermişlerdir. Özellikle, bimetalik Ni-Cu alaşımlarının, yüzeyde WGS reaksiyonunu teşvik ederek hidrojen üretimini artırdığı belirtilmiştir. Buna ek olarak, araştırmacılar MXene membranının dielektrik bariyer deşarj NTP reaktörü ile entegrasyonunun, reaksiyon ve ayırma süreçlerini eş zamanlı olarak sağlayabileceğini vurgulamışlardır. Bu sistemin metanol ve diğer reaktanları muhafaza ederken hidrojenin seçici bir şekilde geçirgenliğini sağladığı, böylece reaksiyon dengeyi

yüksek dönüşüm ve yüksek H₂ saflığı yönünde kaydirdığı bildirilmiştir. Ayrıca, sistemin 40 saat boyunca deaktive olmadan kararlı bir şekilde çalıştığı gözlemlenmiş ve bu sayede NTP destekli MSR'de proses yoğunlaştırmasının mümkün olduğu vurgulanmıştır. Araştırmacılar, ayrıca Cu ve Ni tekli metallerinin NTP koşullarında farklı etkiler gösterdiğini bildirmişlerdir. Metalik Cu'nun, NTP altında etkin olmadığını, Ni'nin ise yüzey metanasyonunu teşvik ederek H₂ verimini düşürdüğünü belirtmişler. Buna karşın, Ni-Cu bimetallik alaşımının, yüzey WGS'yi destekleyerek H₂ üretimini artırdığını bildirmişler. Sonuç olarak, malzeme ve proses tasarımının, NTP destekli MSR ile hidrojen üretim verimliliğini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeline sahip olduğu vurgulanmıştır ve araştırmacılar bu yönde daha ileri çalışmalara ihtiyaç olduğunu belirtmişlerdir.

Zhuang ve diğ. (2020), MSR için yenilikçi birçok kanallı mikro paket yataklı reaktör geliştirmişlerdir. Reaktör, dört kademeli dairesel giriş manifolduna ve dikdörtgen çıkış manifolduna sahip olacak şekilde tasarlanmış, ticari CuO/ZnO/Al₂O₃ katalizör partikülleri doğrudan yatak içine doldurulmuştur. Sayısal akışkanlar dinamiği simülasyonları ve deneysel doğrulamalar sonucunda reaktörde %99,3'ün üzerinde akış dağılımı homojenliği elde edilmiştir. Çalışmada S/C oranı (1,1–1,5), WHSV (0,4–6,7 h⁻¹), sıcaklık (225–325 °C) ve katalizör partikül boyutu (50–150 mesh ve 150–200 mesh) gibi parametrelerin metanol dönüşümü, H₂ üretim hızı, CO konsantrasyonu ve CO₂ seçiciliği üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. S/C oranı ve sıcaklığın artması ile WHSV ve partikül boyutunun azalmasının metanol dönüşümünü artırdığını ortaya koyduklarını göstermişlerdir. CO konsantrasyonunun ise yüksek S/C ve WHSV değerlerinde, düşük sıcaklık ve daha küçük partikül boyutunda azaldığını rapor etmişlerdir. Özellikle sıcaklık değişiminin, diğer parametrelere kıyasla MSR performansını daha belirgin biçimde etkilediğini belirtmişlerdir. Bununla birlikte, S/C > 1,3, WHSV > 1,34 h⁻¹ ve T < 275 °C koşullarında CO konsantrasyonu üzerinde ilave bir etkinin gözlenmediği ifade edilmiştir.

2.3 MSR'de Reaksiyon Mekanizmasının Aydınlatılması Üzerine Çalışmalar

Bu bölümde MSR'de hesaplamalı ve reaksiyon mekanizması içeren çalışmalar incelenmiştir.

Liu ve diğ. (2025a), farklı bakır yüklemelerine sahip Cu/Al₂O₃ katalizörleri (%0,25–10) sentezleyerek MSR reaksiyonundaki aktif merkezleri ve mekanizmayı detaylı

biçimde araştırmıştır. ICP-AES analizleriyle doğrulanan bakır yüklemeleri sonucunda, çıplak Al_2O_3 'ün katalitik olarak tamamen etkisiz olduğu, çok düşük miktarda Cu katkısının ise performansa kayda değer bir katkı sağlamadığı belirlenmiştir. Buna karşın, $\text{Cu}_{2,5}\text{-Al}$ katalizörü 513 K'de $35,7 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ H_2 üretim hızına ulaşmış, en yüksek performans ise $\text{Cu}_5\text{-Al}$ katalizöründe elde edilmiştir. Bu örnek neredeyse tam metanol dönüşümü ile $52,0 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ H_2 üretim hızı sağlamış ve %100'e yakın H_2 seçiciliğiyle (<%1,3 CO seçiciliği) öne çıkmıştır. Ancak bakır yüklemesinin %7,5 ve 10 seviyelerine çıkarılması, nanoparçacık boyutlarının artmasıyla birlikte H_2 üretim hızında düşüşe yol açmıştır ($42,4$ ve $9,1 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Bu durumun, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin aktivitesinin yalnızca bakır miktarıyla değil, aktif merkezlerin yoğunluğu ve yapısıyla doğrudan ilişkili olduğunu ortaya koyduklarını göstermişlerdir. XRD sonuçları ile düşük yüklemeli katalizörlerde yalnızca $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının bulunduğunu, yüksek yüklemeli örneklerde ise indirgenmiş Cu^0 ve CuO fazlarının ortaya çıktığını göstermişlerdir. STEM görüntülerinde $\text{Cu}_{2,5}\text{-Al}$ ve $\text{Cu}_5\text{-Al}$ katalizörlerinde yüksek oranda dağılmış ve küçük boyutlu Cu nanoparçacıklarının ($2,45\text{--}2,62$ nm) varlığı tespit etmişlerdir. Buna karşılık, $\text{Cu}_{7,5}\text{-Al}$ ($5,29$ nm) ve $\text{Cu}_{10}\text{-Al}$ ($14,81$ nm) örneklerinde daha büyük Cu nanoparçacıkları gözlenmiş, bunun da aktif merkez yoğunluğunun azalmasına neden olduğu bildirilmiş. Ayrıca yüzey alanındaki farklılıkların katalitik performans üzerindeki etkisinin sınırlı olduğu rapor edilmiştir. Mekanistik açıdan, suyun öncelikle Cu^0 bölgelerinde aktive edilerek Cu^0 'un Cu^+-OH türüne dönüştüğünü; bu türlerin ise metanolün ara ürünü olan formaldehit ile reaksiyona girerek format türlerini oluşturduğunu belirlemişlerdir. Formatın dehidrojenasyonu sonucunda CO_2 ve H_2 açığa çıkarken, Cu^+ 'nın yeniden Cu^0 'a indirgendiğini belirtmişler. Bu döngüsel sürecin, Cu^0/Cu^+ çiftlerinin dinamik olarak aktif rol üstlendiğini ve özellikle düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızını format dehidrojenasyonunun sınırladığını ortaya koymuşlar. Küçük boyutlu Cu nanoparçacıklarının ise daha fazla aktif Cu yüzey türü sağlayarak katalitik performansı artırdığı belirtilmiştir. Sonuç olarak yazarlar, $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinde MSR mekanizmasının dinamik $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+-\text{Cu}^0$ ikili merkezlerine dayandığını, optimum bakır yüklemesinin ise yüksek H_2 verimi ve seçiciliği için kritik olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, metanol buhar reformlama sürecinde bakır bazlı katalizörlerin tasarımına yönelik önemli bir yol haritası sunmaktadır.

Yan ve diğ. (2025), Cu/ZnO/Al₂O₃ tabanlı katalizörlerde Fe katkısının MSR reaksiyonuna etkilerini incelemiştir. Araştırmacılar, Fe türlerinin biçiminin Fe yükleme miktarına bağlı olduğunu ve katalitik aktif bölgeleri doğrudan etkilediğini bildirmiştir. Düşük miktarda Fe ilavesinin yüksek derecede dağılmış FeO_x türleri oluşturduğu, bunun da Cu ve Zn dağılımını iyileştirerek bol miktarda Cu–ZnO_x ara yüzey bölgeleri meydana getirdiği vurgulanmıştır. Bu etkinin görünür ve içsel katalitik aktiviteyi artırdığı, özellikle %0,1 Fe katkılı CuZnAl-0,1Fe katalizöründe 200 °C’de 134,7 mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ düzeyinde en yüksek H₂ üretim hızına ulaşıldığı rapor edilmiştir. Fe yüklemesinin artmasıyla birlikte CuFe alaşımı ve Fe₃O₄ parçacıklarının oluştuğu, bu yapıların düşük aktiflikteki Cu–FeO_x, CuFe ve Cu–Fe₃O₄ bölgelerini oluşturduğu belirtilmiştir. Bu nedenle Cu dağılımının azaldığı ve katalitik performansın düştüğü gösterilmiştir. DRIFTS analizlerinin ise Cu–ZnO_x ara yüzey bölgelerinin metoksi dehidrojenasyonunu kolaylaştırarak reaksiyonun hız belirleyici basamağında kritik rol oynadığını ortaya koyduğu ifade edilmiştir. Sonuç olarak, araştırmacılar Fe katkısının Cu tabanlı katalizörlerde metal–oksit ara yüzeylerinin kontrolünde belirleyici bir parametre olduğunu ve yüksek verimli MSR katalizörlerinin tasarımı için yeni bir strateji sunduğunu vurgulamışlardır.

Patel ve Pant (2007), Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörü üzerinde MSR ve eşzamanlı ters su–gaz kaydırma (rWGS) reaksiyonlarını inceleyerek ayrıntılı bir kinetik model geliştirmişlerdir. Çalışmada kullanılan katalizörün bileşimi Cu/ZnO/Al₂O₃ = 10/5/85 (%ağ.) olarak belirlenmiştir. Deneyler, difüzyon sınırlaması bulunmayan koşullarda, geniş sıcaklık ve temas süresi aralıklarında integral reaktörde gerçekleştirilmiştir. Ürün gazındaki CO konsantrasyonu %1’in altında kalmış ve her zaman WGS dengesiyle öngörülen değerlerden daha düşük bulunmuştur. Bu durum, MSR’nin öncelikli olarak gerçekleştiğini ve ardından rWGS’nin işlediğini doğrulamıştır. Araştırmacılar, MSR süreci için iki farklı reaksiyon mekanizmasına dayalı beş içsel Langmuir–Hinshelwood kinetik modeli önermiştir. Bu modellerde karbon–oksijen içeren türler için bir aktif merkez ve hidrojen adsorpsiyonu için farklı bir aktif merkez dikkate alınmıştır. Yapılan parametre tahminlerinde korelasyonun azaltılması amacıyla Arrhenius ve van’t Hoff denklemlerinde sıcaklık merkezleme yöntemi kullanılmıştır. En iyi uyum, metanol reformlama reaksiyonu için formaldehitten formik asit oluşumunu hız belirleyici basamak olarak kabul eden; rWGS için ise format türlerinden adsorplanmış CO ve yüzey hidroksillerinin oluşumunu hız

belirleyici basamak olarak ele alan Langmuir–Hinshelwood modeli ile elde edilmiştir. Sonuçların, önerilen mekanizmanın deneysel verilerle yüksek uyum sağladığını ve Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörlerinde MSR–rWGS etkileşimini açıklamak için güvenilir bir kinetik yaklaşım sunduğunu göstermişlerdir.

Zhao ve diğ. (2025b), perovskit yapılı LaBO₃ (B = Co, Fe, Cu, Al) katalizörlerini sol–jel yöntemiyle hazırlayarak MSR reaksiyonunda incelemişlerdir. Çalışmalarında farklı B-yerleşimli perovskitlerin performansını XRD, SEM, BET, TEM ve XPS analizleriyle karakterize etmişler ve katalitik testlerle karşılaştırmışlardır. Bulgulara göre LaCoO₃ katalizörü, 600 °C, S/C oranı 4/1 ve LHSV 20 h⁻¹ koşullarında %100 metanol dönüşümü ve 7,86.10⁻³ mol/min/g_{cat} hidrojen üretim hızı elde etmiş; bu performansı 40 saat boyunca kararlı bir şekilde sürdürmüştür. Ayrıca LaCoO₃’ün H₂ seçiciliğinin yüksek, yan reaksiyonlar olan CH₄ ve kok oluşumunu ise bastırıcı yönde etkili olduğu bildirilmiştir. Deneysel sonuçlar, DFT hesaplamaları ile desteklenmiştir. Hesaplamalarda LaCoO₃ (100) yüzeyinde MSR’nin doğrudan metanol ayrışmasıyla başladığı, ardından oluşan CO’nun WGS reaksiyonu ile CO₂’ye dönüştüğü gösterilmiştir. DFT hesaplamalarına göre *CH₃O’nun *CH₂O’ya dehidrojenasyonu 1,87 eV ile en yüksek enerji bariyerine sahip olup, reaksiyonun hız belirleyici basamağı olarak tanımlanmıştır. Araştırmacılar, deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu ve LaCoO₃’ün yüksek seçiciliği ve uzun süreli termal kararlılığı sayesinde MSR için umut verici bir perovskit katalizör adayı olduğunu rapor etmişlerdir.

2.4 MSR’de Malzeme Tasarımı ve Özel Sentez Stratejileri Üzerine Çalışmalar

Bu bölümde MSR’de malzeme tasarımı ve özel sentez stratejileri üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Zhao ve diğ. (2025a), yüksek entropili perovskit katalizör La(CoCuFeAlCe)_{0,2}O₃’ün MSR reaksiyonunda ilk kez kullanıldığını bildirmişlerdir. Yazarlar, katalizörün perovskit kafesindeki metal iyonlarının sinerjik etkisi sayesinde yapısal stabilitenin sağlandığını ve CH₃OH ile H₂O’nun adsorpsiyon ve disosiasyonunun kolaylaştığını rapor etmişlerdir. La(CoCuFeAlCe)_{0,2}O₃ katalizörünün, diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında yüksek bir hidrojen üretim hızı (7,28.10⁻³ mol/dk/g_{cat}) sağladığı vurgulanmıştır. Ayrıca, 600 °C’de, 4/1 S/C oranı ve 20 h⁻¹ LHSV ile yapılan 50 saatlik stabilite testi sonucunda katalizörün yüksek metanol seçiciliği ve uzun süreli kararlılığı

onaylanmıştır. Yazarlar ayrıca, katalizör yüzeyindeki MSR mekanizmasını DFT hesaplamalarıyla incelemiştir. Hesaplamalar, aldehit hidrojenasyonu reaksiyonunun hız belirleyici adım olduğunu ve $\text{La}(\text{CoCuFeAlCe})_{0.2}\text{O}_3$ yüzeyinin CH_3OH ve H_2O moleküllerindeki C-H ve O-H bağlarını etkin şekilde aktive ederek CO'nun WGS reaksiyonu ile CO_2 ve H_2 'ye dönüşmesini sağladığını göstermiştir. Bu süreç, katalizörün yüksek aktivite ve seçicilik sergilemesinde belirleyici olmuştur. Araştırmacılar ayrıca, $\text{La}(\text{CoCuFeAlCe})_{0.2}\text{O}_3$ katalizörünün düşük maliyetli olmasının yanı sıra yüksek CO_2 ve H_2 seçiciliği ile istenmeyen yan ürünlerin (CH_4 , CO ve katı karbon) oluşumunu minimize ettiğini rapor etmişlerdir. Bu çalışma, yüksek entropili perovskit katalizörlerin performansının düzenlenmesine yönelik önemli bir temel oluşturmakta ve MSR için etkili yüksek entropili perovskit katalizörlerin geliştirilmesine yönelik bir yöntem sunmaktadır.

Baydır (2020), tarafından yürütülen yüksek lisans çalışmasında ise, mikroyerleştirici tabanlı metanol buhar reformasyonu (MSR) sistemlerinde Cu/ZnO katalizörlerinin kaplama yöntemine bağlı mekanik kararlılığı tezin bir bölümünde incelenmiştir. Bu kapsamda iki farklı kaplama yöntemi, geleneksel daldırma kaplama ve sprey piroliz, uygulanarak elde edilen kaplamalar karşılaştırılmıştır. Her iki kaplama 200 W gücünde ve beşer dakikalık sürelerde gerçekleştirilen ultrasonik titreşim testine tabi tutulmuştur. Test öncesi kaydedilen kaplama kütleleriyle karşılaştırıldığında, sprey piroliz yöntemiyle kaplanmış plakalarda herhangi bir ağırlık kaybı gözlenmezken, daldırma kaplama yöntemiyle hazırlanan örneklerde 0,0186 g'lık bir azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, daldırma kaplama yöntemiyle kaplanan plakalarda yüzeyden ayrılan katalizör parçacıklarının ultrasonik suya geçmesi sonucu suyun renginde belirgin bir değişim meydana gelirken, sprey piroliz kaplamalarında bu tür bir değişim gözlenmemiştir. Elde edilen bulgular, sprey piroliz yöntemiyle hazırlanan kaplamaların yüzeye daha güçlü şekilde bağlandığını ve mikroyerleştirici koşullarında daha yüksek mekanik dayanım sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, sprey piroliz yönteminin Cu/ZnO katalizörlerinin kararlı ve uzun ömürlü performans sağlaması açısından önemli bir avantaj sunduğunu göstermektedir.

3. MATERYAL VE METOD

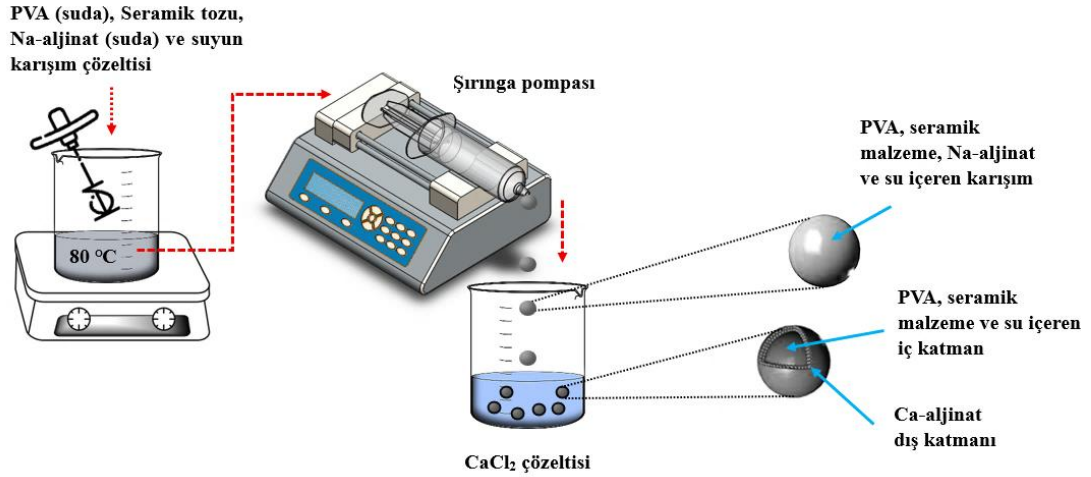
Bu çalışmada yürütülen deneysel süreç, farklı tasarım ilkeleri ve hazırlanma yöntemleri esas alınarak geliştirilen iki ayrı reaktör sistemi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri gözenekli destek malzemelerle oluşturulan dolgulu yatak reaktörü, diğeri ise yüzeyi özel olarak işlenmiş alüminyum disklerden meydana gelen disk tipi reaktördür. Her iki sistemde de aktif faz olarak Cu/ZnO katalizörü tercih edilmiş, ancak katalizörün sentez yöntemi reaktör tipine göre farklılık göstermiştir. Dolgulu yatak reaktöründe zeolit ve kaolin bazlı destek malzemeleri üzerine ultrases destekli birlikte çökeltme katalizörü yüklenerek MSR deneyleri yürütülmüş, disk tipi reaktörde ise elektrolitik aşındırma ile pürüzlendirilmiş alüminyum diskler spreylendirilme yöntemiyle doğrudan katalizörle kaplanarak farklı delik çapları ve ZrO₂ katkı oranlarının performans üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Her iki sistem, dönüşüm ve ürün seçicilikleri açısından kapsamlı biçimde değerlendirilmiş ve elde edilen bulgular istatistiksel yöntemlerle de desteklenmiştir.

3.1 Dolgulu Yatak Reaktör Sistemi

Bu bölümde, dolgulu yatak reaktörü kapsamında destek malzemelerin hazırlanması, makine öğrenmesiyle değerlendirilmesi, alternatif üretim yöntemleriyle çeşitlendirilmesi ve Cu/ZnO katalizörünün sentezlenip yüklenmesinin ardından gerçekleştirilen MSR deneysel çalışmaları ayrıntılı olarak sunulmuştur.

3.1.1 Jelleşme yöntemiyle destek malzeme üretimi ve karakterizasyonu

Dolgulu yatak reaktöründe kullanılacak desteklerin hazırlanmasında ilk aşama olarak jelleşme yöntemi uygulanmıştır. Üretim sürecinin genel akış adımları Şekil 3.1’de sunulmaktadır. Bu yöntem, seramik bulamacın Ca⁺² iyonları aracılığıyla çapraz bağlanması esasına dayanmaktadır ve gözenekli, küresel yapıya sahip desteklerin elde edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 3.1: Jelleşme yöntemiyle gözenekli seramik desteklerin üretim sürecinin şematik gösterimi.

Ham madde olarak zeolit (Al_2O_3 : >%20, SiO_2 : <%55, Na_2O : >%10, Fe_2O_3 : <%1,5; Entekno) ve kaolin (Al_2O_3 : >%15, SiO_2 : <%76, Fe_2O_3 : <%0,5; Zag Kimya) kullanılmıştır. Desteklerin gözenekli yapısını oluşturmak ve çözelti içindeki homojenliği sağlamak amacıyla polivinil alkol (PVA, MA: 89.000–98.000 g/mol, %99 saflık, Merck) eklenmiştir. Na-aljinat (MA: 216,121 g/mol, >%90,8 saflık; Kimyalab-E401) jelleşmeyi sağlayan polimer şablon olarak görev yaparken, CaCl_2 (susuz, %99,99 saflık; Merck) çözeltisi damlacıkların çapraz bağlanarak katı form kazanmasına katkıda bulunmuştur.

Hazırlık aşamasında farklı miktarlarda PVA (0–0,5 g) ve sabit miktarda Na-aljinat (0,05 g) analitik terazide tartılmış, 80 °C’de 1000 rpm’de ayrı ayrı 4 g damıtılmış su içinde 2 saat çözündürülmüştür. Daha sonra sabit 15 g seramik tozu (zeolit veya kaolin), bu çözeltiler ve ilave damıtılmış su (5–13 g) karıştırılarak bulamaç hazırlanmıştır. Elde edilen süspansiyon 20 ml’lik şırıngaya yüklenmiş, uç çapı 7 mm’ye ayarlanmıştır. Böylece jelleşme ve sinterleme sonrası yaklaşık 3–5 mm boyut aralığında desteklerin elde edilmesi hedeflenmiştir. Süspansiyon yaklaşık 5 cm yükseklikten 0,6 M CaCl_2 çözeltisine damlatılmıştır. Çözeltiye düşen damlacıklar yüzey gerilimi ile küresel şekil kazanmış ve Ca^{+2} iyonlarının etkisiyle çapraz bağlanma başlamıştır. Jelleşme sürecinde dış yüzeyden merkeze ilerleyen çapraz bağlanma mekanizması sonucunda destekler sertleşmiş, ardından fazla iyonlar deiyonize su ile uzaklaştırılmıştır. Destekler 24 saat CaCl_2 çözeltisinde bekletilmiş, daha sonra 100 °C’de 2 saat kurutulmuştur. Isıl işlem iki aşamada uygulanmıştır: İlk aşamada destekler 600 °C’de 2 saat tutulmuş ve PVA uzaklaştırılmış, ikinci aşamada ise zeolit

destekleri 900 °C’de, kaolin destekleri 1200 °C’de sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklıkları, ön denemeler ve literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiş olup, bu değerler gözenekliliği korurken aynı zamanda mekanik dayanımı artıran optimum koşullar olarak tanımlanmaktadır (Ergul ve diğ, 2011; Chen ve diğ, 2000).

Isıl işlem sonrasında desteklerin görünür gözeneklilik ve su absorpsiyonu özellikleri, 0,0001 g hassasiyetli özel ölçüm kitiyle donatılmış analitik terazi kullanılarak ASTM C373–88 standardına uygun Arşimet yöntemiyle belirlenmiştir. Ayrıca basınç dayanımı ölçümleri için Shimadzu AGS-X marka mekanik test cihazı kullanılmıştır. Üretilen seramik destek malzemelerinin yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla Bruker AXS Discovery D8 cihazı ile XRD analizi yapılmış, fonksiyonel grupların tespiti için PerkinElmer cihazı ile FT-IR uygulanmıştır. Yüzey morfolojisinin incelenmesi için ise Carl Zeiss Gemini 300 cihazı kullanılarak SEM analizi gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Jelleşme yöntemiyle üretilen desteklerin makine öğrenmesi modelleriyle modellenmesi

Bu bölümde zeolit ve kaolin bazlı desteklerin gözeneklilik ve mekanik özelliklerini tahmin etmek amacıyla XGBoost, RF, SVR ve ANN modelleri kullanılmıştır. Modelleme sürecinde toplam 40 farklı deneysel veri noktası değerlendirilmiş, bunların %90’ı eğitim, %10’u ise test için ayrılmıştır. Girdi değişkenlerinin seçiminde varyans kriteri dikkate alınmıştır. Zeolit ve kaolin değişkenleri kategorik yapıda olduklarından etiket kodlama (Label Encoder) yöntemiyle sayısallaştırılarak modele dahil edilmiştir. PVA ve su miktarı da varyans gösterdikleri için giriş değişkeni olarak alınmıştır. Buna karşın, seramik miktarı (15 g) ve Na-aljinat miktarı (0,05 g) sabit olduğundan modele dahil edilmemiştir. Çıkış değişkenleri görünür gözeneklilik (AP, %), su absorpsiyonu (WA, %) ve basma dayanımı (CS, MPa) olup, her bir hedef değişken ayrı ayrı modellenmiştir.

Çizelge 3.1: Makine öğrenmesi modellerinde (XGBoost, RF, SVR, ANN) her bir hedef değişken (AP, WA, CS) için belirlenen en uygun hiperparametreler.

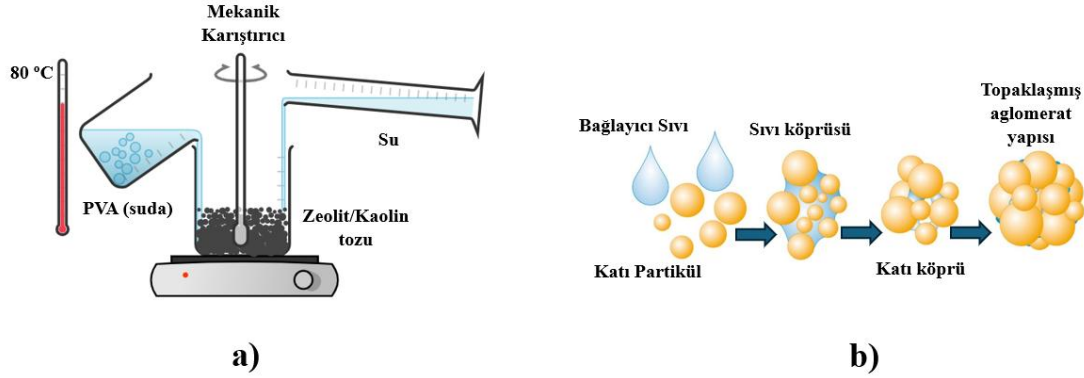
Model	Hedef Değişken	Hiperparametreler
XGBoost	AP	n_estimators = 120, max_depth = 4, learning_rate = 0,09
	WA	n_estimators = 140, max_depth = 5, learning_rate = 0,06
	CS	n_estimators = 180, max_depth = 5, learning_rate = 0,05
RF	AP	n_estimators = 1000, max_depth = 10, min_samples_split = 4, min_samples_leaf = 1
	WA	n_estimators = 500, max_depth = 12, min_samples_split = 3, min_samples_leaf = 1
	CS	n_estimators = 250, max_depth = None, min_samples_split = 2, min_samples_leaf = 1
SVR	AP	C = 750, epsilon = 0,001, gamma = 0,5
	WA	C = 190, epsilon = 0,01, gamma = 0,5
	CS	C = 2400, epsilon = 0,001, gamma = 0,3
ANN	AP	128 nöron, learning_rate = 0,01, epoch = 100
	WA	128 nöron, learning_rate = 0,005, epoch = 150
	CS	256 nöron, learning_rate = 0,01, epoch = 150

Her model için hiperparametreler manuel ayarlama yöntemi ile optimize edilmiş ve en uygun parametreler Çizelge 3.1’de özetlenmiştir.

3.1.3 Islak granülasyon yöntemiyle destek malzeme üretimi ve karakterizasyonu

Destek üretiminde jelleşme yönteminin yanı sıra, ıslak granülasyon yöntemi de devreye sokularak sürece farklı bir boyut kazandırılmıştır. Bu süreçte sabit miktarda (8 g) zeolit veya kaolin esaslı seramik tozları kullanılmış, bunlara farklı kütleli miktarlarda PVA (0,1–0,9 g aralığında) eklenerek bulamaç hazırlanmıştır. PVA her durumda yaklaşık 3 g su içerisinde 80 °C’de çözülmüş, bunun üzerine eklenen su miktarı ise zeolit esaslı serilerde ortalama 3 g, kaolin esaslı serilerde ise yaklaşık 0,5 g olmuştur. Su yalnızca bulamacın şekillendirilebilirliğini sağlamak amacıyla eklenmiş olup deneysel bir parametre olarak dikkate alınmamıştır. Nitekim SHAP analizleri, suyun küresel ölçekte anlamlı bir etkiye sahip olmadığını, yalnızca PVA içermeyen senaryolarda kısmi etkiler gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle su miktarı kritik bir değişken olarak değerlendirilmemiş, yalnızca şekillendirme kolaylığı için ayarlanmıştır.

Islak granülasyon sürecinin genel işleyişi Şekil 3.2’de şematik olarak sunulmuştur. Şekil, hammadde hazırlanmasından başlayarak PVA ile bulamaç oluşturulması ve granülasyon yoluyla küresel granüllerin elde edilmesi adımlarını özetlemektedir.



Şekil 3.2: Islak granülasyon süreci: a) deneysel düzenek, b) bağlayıcı sıvı ile sıvı ve katı köprülerin oluşumu sonucu aglomerat yapısının gelişimi.

Hazırlanan bulamaç, küresel granüller elde edilecek şekilde granüle edilmiş ve bu aşamada hem zeolit hem de kaolin esaslı, farklı PVA oranlarına sahip toplam 18 farklı destek oluşturulmuştur. Granüller daha sonra 100 °C’de 2 saat kurutulmuştur. Ardından fırınlama işlemi kesintisiz bir ısı döngüde gerçekleştirilmiş, ilk kademede sıcaklık 600 °C’ye çıkarılarak 2 saat boyunca PVA uzaklaştırılmış, daha sonra sıcaklık yükseltilerek zeolit destekleri için 900 °C’ye, kaolin destekleri için ise 1200 °C’ye ulaşılmış ve sinterleme tamamlanmıştır. Söz konusu sıcaklıkların seçimi, jelleşme yöntemi bölümünde açıklanan esaslara dayanmaktadır.

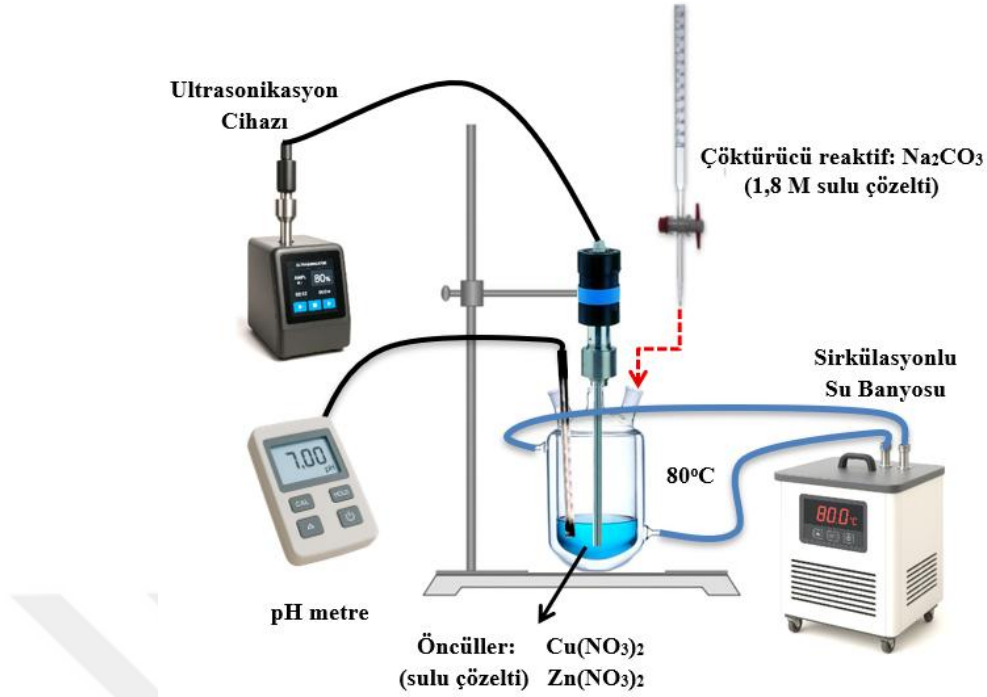
Bu seriler arasından, zeolit ve kaolin için en yüksek gözenekliliğe sahip destekler seçilmiş ve bu örneklerle seramik tozu miktarı esas alınarak kütleli olarak %5, %10, %15 ve %20 oranlarında Ca(OH)_2 katkısı yapılmıştır. Ca katkısı içermeyen desteklerde sinterleme sıcaklıkları jelleşme yöntemiyle hazırlanan numunelerle uyumlu biçimde korunmuştur. Ca katkılı serilerde ise farklı sıcaklık aralıkları denenmiş, kaolin bazlı destekler için 1200 °C değeri önceki düzenlemede olduğu gibi korunmuş, zeolit bazlı desteklerde ise optimum sinterleme sıcaklığı 1150 °C’ye yükselmiştir. Bu seçim, jelleşme yönteminde belirtildiği üzere, yeni faz oluşumlarının yapıyı sağlamlaştırmasına karşın faz geçişlerinin yapıyı dağıtıcı etki göstermesiyle açıklanmaktadır. Aynı durum bu kez katkı maddesi olarak kullanılan Ca için de geçerli olmuş, Ca eklemesi sebebiyle normalde 900 °C’de sinterlenip sertleşen yapı 1150 °C’ye taşınmak durumunda kalmıştır. Zeolit esaslı numunelerde 1150 °C’nin altında

yapı üç boyutlu bütünlüğünü kaybederek toz haline dağılmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise gözeneklilik belirgin şekilde azalmış ve camlaşma eğilimi gözlenmiştir. Ayrıca sinterleme sırasında desteklerin yapışma eğilimi sıcaklık kontrolünün hassasiyetini göstermiştir. Bu üretim yönteminde de yapılan ön denemeler sonucunda 1150 °C'nin zeolit esaslı Ca katkılı destekler için optimum koşul olduğu belirlenmiştir. Isıl işlem sonrasında gözeneklilik ve su emme değerleri jelleşme yöntemi bölümünde açıklanan aynı karakterizasyon işlemleri uygulanarak belirlenmiştir.

3.1.4 Cu/ZnO katalizörünün ultrases destekli birlikte çökelme yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu

Cu/ZnO katalizörleri, daha önceden yapılan çalışmalar temel alınarak ultrason destekli birlikte çökelme yöntemiyle sentezlenmiştir (Baydır ve Aras, 2021; Baydır ve Aras, 2022a). Ultrasonik dalgaların çözelti içinde homojen karışımı sağlaması, iyonların çökelme sürecinde daha dengeli dağılmasına imkân tanınması ve dağılımın daralmasına katkıda bulunması bu yöntemin tercih edilme nedenleri arasında yer almaktadır. Ayrıca ultrasonik kavitasyon etkisinin, çökelme sırasında ortaya çıkan lokal sıcaklık ve basınç değişimleri yoluyla çekirdeklenme sürecini hızlandırması ve kristal büyümesini sınırlaması da yöntemin sağladığı avantajlar arasında değerlendirilmektedir. Bu etkilerin, aktif fazın destek yüzeyinde daha homojen bir şekilde dağılmasına ve katalizörlerin yapısal kararlılığının artmasına katkı sunduğu kabul edilmektedir.

DeneySEL sürecin temel bileşenleri Şekil 3.3'te sunulmaktadır. Şekilde çözelti hazırlığı, pH takibi, çöktürücü ajan ilavesi ve ultrason uygulaması bir bütün olarak gösterilmektedir.



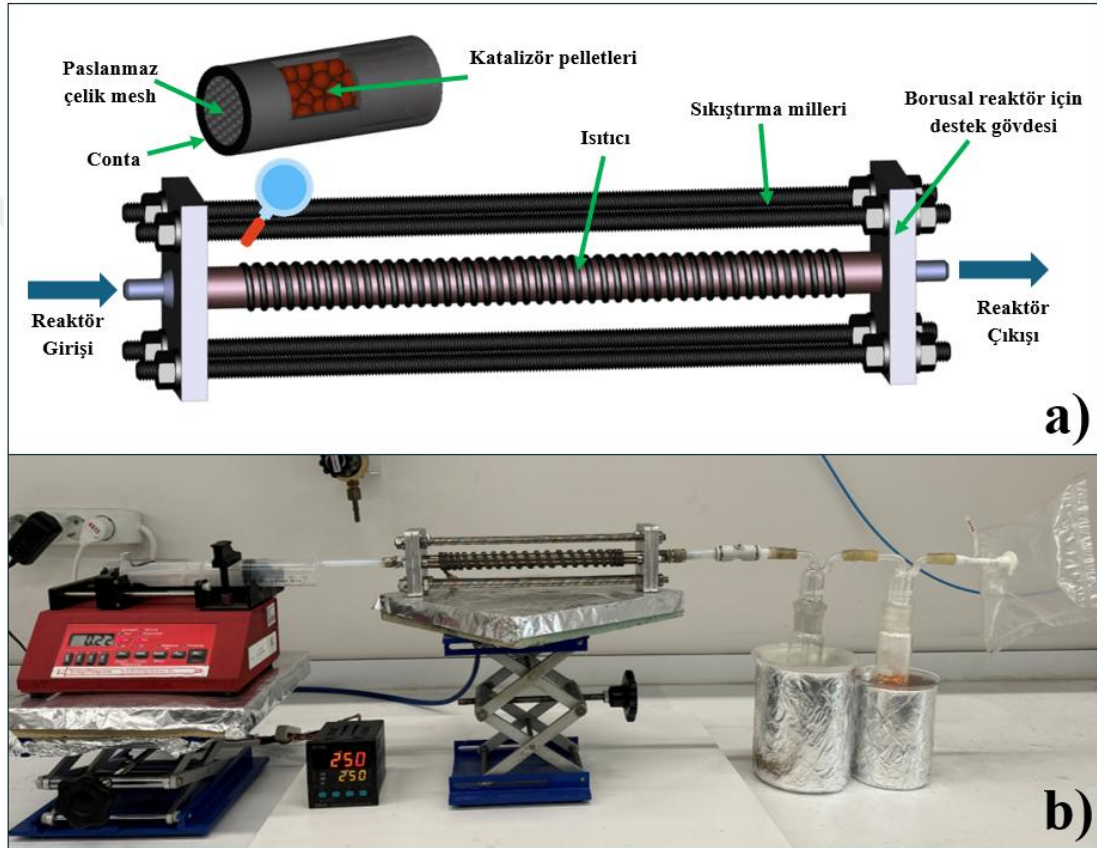
Şekil 3.3: Ultrases destekli birlikte çökeltme yöntemiyle CuO/ZnO katalizör öncülünün sentezine ait deney düzeneği.

Çalışmada öncül kimyasallar olarak yüksek saflık derecesine sahip bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, %99,99), çinko nitrat hekzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %99,99) ve susuz sodyum karbonat (Na_2CO_3 , %99,99) Merck firmasından temin edilmiştir. Sentez aşamasında 13,13 g bakır nitrat ve 5,68 g çinko nitrat, 200 ml damıtılmış suda çözülmüş ve çözelti 80 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Çökeltme işlemi için 1,8 M Na_2CO_3 çözeltisi damlama hunisi yardımıyla kontrollü biçimde eklenmiş ve pH değeri 7 seviyesine ulaşana kadar devam edilmiştir. Aynı anda çözeltiye 90 W gücünde ultrasonik ışınlama uygulanmış ve bu işlem toplam 45 dakika sürdürülmüştür. İşlemin sonunda çökelek damıtılmış su ile iyice yıkanmış, ardından 120 °C'de 2 saat kurutulmuş ve son olarak 350 °C'de 2 saat kalsine edilerek CuO–ZnO katalizör öncülü elde edilmiştir. Bu yapı daha sonraki indirgeme adımları ile aktif Cu/ZnO katalizörüne dönüştürülmüştür. Destek kaplamasında yeterli miktarda katalizör sağlanabilmesi için sentez süreci üç kez tekrarlanmıştır. Isıl işlem sonrasında elde edilen katalizör öncülü, indirgeme öncesi ve sonrası durumları birlikte değerlendirilmek üzere kristal yapı, yüzey morfolojisi ve elementel bileşim özelliklerini incelemek amacıyla XRD, SEM ve EDS yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Bu süreçte, indirgeme işlemi 25 sccm

akış hızında, 250 °C sıcaklıkta ve 2 saat N₂/H₂ gaz karışımı atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.1.5 Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel kurulumu

Metanol buhar reformlama deneyleri, dolgulu yatak tipi borusal bir reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörün şematik ve deneysel gösterimi Şekil 3.4'te sunulmaktadır.



Şekil 3.4: Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel kurulumunun a) şematik gösterimi ve b) laboratuvar ortamındaki gerçek deney düzeneği.

Reaktör paslanmaz çelikten imal edilmiş olup 15 mm dış çapa, 2 mm et kalınlığına ve 250 mm uzunluğa sahiptir. İç kısımda yaklaşık 3 mm boyutunda indirgenmiş katalizörlü destek malzemeler homojen bir şekilde reaktöre yerleştirilmiş, katalizör pelletlerinin reaktör dışına çıkmasını engellemek için her iki uçta paslanmaz çelik mesh kullanılmıştır.

Katalizörlü destek malzemeleri, daha önceki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanan şekilde hazırlanan destek malzemeleri üzerine katalizör tozunun kaplanmasıyla elde edilmiştir. Bu amaçla katalizör tozu, saf su içerisinde ultrasonikasyon (200 W, 20 dk)

ile homojen biçimde dağıtılmış ve elde edilen dispersiyon çözeltisi destek malzemelerine daldırma kaplama yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplama sonrasında numuneler 80 °C’de kurutulmuş, bu süreçte ortam suyunun yavaşça uzaklaşmasıyla katalizör destek malzemelerin gözeneklerine ve yüzeylerine sabitlenmiştir. İşlemin sonunda ise katalizörlü destek malzemeler 250 °C’de 1 saat boyunca tutulmuş ve böylelikle deneylerde kullanılacak katalitik destek malzemeler hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan destek malzemeler, destek tipi (Z: zeolit, K: kaolin), üretim yöntemi ve gözeneklilik düzeyine göre adlandırılmıştır. Bu kapsamda LS örnekleri, jelleşme yöntemiyle üretilen seriler arasından gözeneklilik ve mekanik dayanım dikkate alınarak seçilen en yüksek gözenekliliğe sahip numuneleri temsil etmektedir. LP serisi, ıslak granülasyon yöntemiyle hazırlanan en düşük gözenekliliğe sahip numunelerden, HP serisi ise aynı yöntemle elde edilen en yüksek gözenekliliğe sahip desteklerden oluşmaktadır. HP-Ca olarak adlandırılan numuneler ise HP serileri üzerine farklı oranlarda Ca katkısı yapılmış versiyonları ifade etmektedir. Dolayısıyla, Z-LS ve K-LS örnekleri jelleşme yöntemiyle hazırlanmışken, tüm LP, HP ve Ca katkılı örnekler ıslak granülasyon yöntemiyle üretilmiştir.

Reaktör uçlarında sızdırmazlık için kullanılan 0,5 mm kalınlığındaki teflon contalar reaktörün dış çapı ile uyumlu olup, montaj sırasında reaktör et kalınlığı boyunca sıkıştırarak ezilmiş ve böylece etkin bir sızdırmazlık sağlanmıştır. Contaların sabitlenebilmesi için reaktör gövdesine CNC ile özel yuvalar açılmıştır. Borusal reaktör, sıkıştırma milleri yardımıyla dış gövdeye sabitlenmiş, bu dış gövde üzerinden giriş ve çıkış hatlarının montajı yapılmıştır. Ayrıca sistem, kompakt ve parçalı yapıda tasarlanmış olup katalizörün kolayca doldurulup boşaltılmasına imkân tanımış, böylece deneyler arası hazırlık süresi en aza indirilmiştir. Borusal reaktörün yüzeyine harici spiral ısıtıcı eklenmiş, sıcaklık değeri ise PID kontrol mekanizmasına sahip bir sıcaklık kontrolörü ile sürekli olarak izlenmiş ve ayarlanmıştır. Sistemin güvenilirliği, 5 bar basınç altında hava ile yapılan sızdırmazlık testi sonucunda doğrulanmıştır.

Reaktöre beslenen metanol-su karışımı, akışın hassas şekilde kontrolü için şırınga pompası (NEW ERA/NE-1010) ile sisteme verilmiştir. Deneysel çalışma koşulları, literatürde bildirilen bilgiler ve yüksek lisans tezi doğrultusunda optimum kabul edilen değerler esas alınarak belirlenmiş olup, ağırlıkça saatlik uzay hızı 5 h^{-1} , sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8 olarak seçilmiştir (Baydır, 2020; Zhuang ve diğ., 2020; Baydır ve Aras, 2021; Baydır ve Aras, 2022a).

Reaktörden çıkan akış iki kısımda değerlendirilmiştir. Tepkimeye girmemiş metanol-su karışımı bir kondansatörde yoğunlaştırılmış ve kalan metanol miktarı FTIR (PerkinElmer Spectrum Two) cihazı ile belirlenmiştir. Analiz, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında ATR tekniğiyle yapılmış ve her deneyde elde edilen FTIR verilerinden dönüşmeyen metanol miktarı, tarafımızdan daha önce yayımlanan çalışmalarda sunulan kalibrasyon grafiği esas alınarak hesaplanmıştır (Baydir ve Aras, 2021; Baydir ve Aras, 2022a).

Gaz ürünleri ise bir gaz yakalama torbasında toplanmış ve Shimadzu GC-2014 cihazı (TCD dedektörlü) ile analiz edilmiştir. Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak helyum 30 mL/dk sabit akış hızında kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı rampa uygulanmadan $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tutulmuş, dedektör ve enjektör sıcaklıkları sırasıyla $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak ayarlanmıştır. Analizler paslanmaz çelik kolon (HAYESEP D100/120-10ft $\times$ 1/8") üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gaz fazı ürünlerinin kantitatif analizi için üç adet kütle akış kontrolörü (CO , CO_2 ve H_2 için; Bronkhorst High-Tech/F201CM-40K-AAD-88-K) kullanılarak kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Kromatogram altındaki pik alanları, bilinen mol oranlarına karşılık elde edilen kalibrasyonlarla ilişkilendirilmiş ve her bileşik için ayrı eğriler oluşturulmuştur. Bu eğriler kullanılarak gaz ürünlerindeki bileşenlerin yüzde oranları hesaplanmıştır.

3.2 Disk Reaktör Sistemi

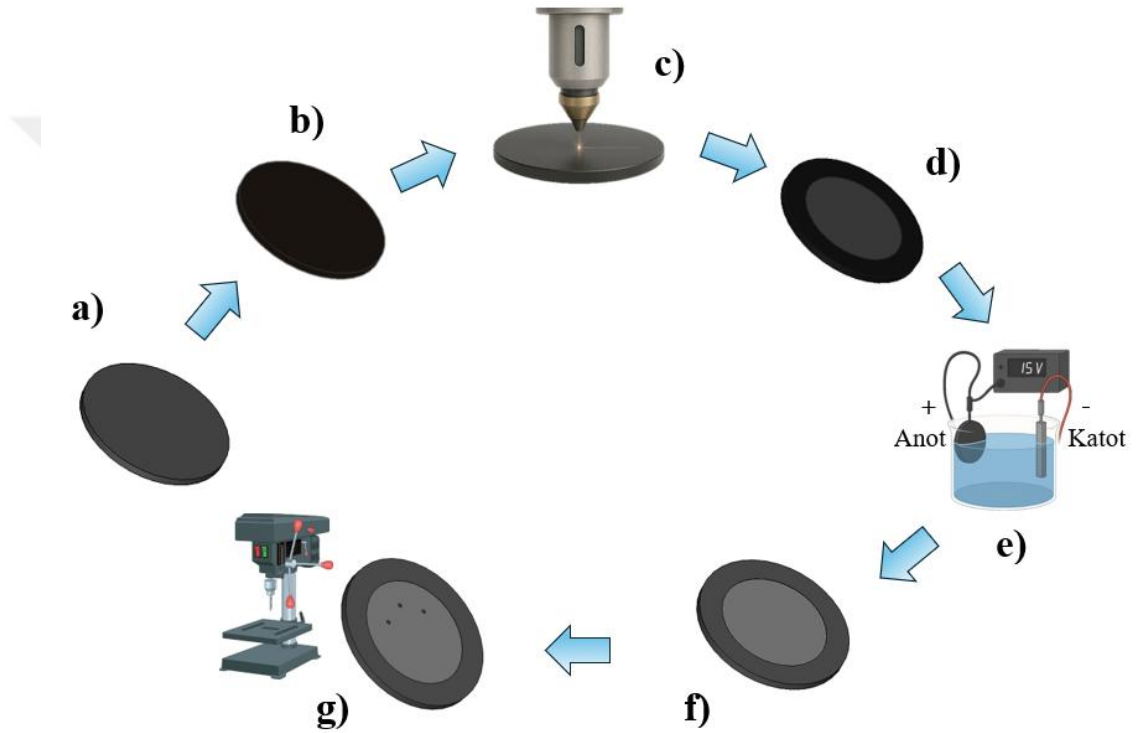
Bu bölümde, disk reaktör sistemi kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ayrıntılı olarak sunulmaktadır. İlk olarak alüminyum disklerin elektrolitik aşındırma yöntemiyle hazırlanması açıklanmış, ardından ZrO_2 katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörlerinin spreylendirme yöntemiyle disk yüzeyinde sentezi ve karakterizasyonu ele alınmıştır. Akış rejiminin ve karışma davranışının destekleyici nitelikte basit akış simülasyonlarıyla incelenmesi de bu kapsamda sunulmuş, son olarak disk reaktöründe metanol buhar reformlama deneysel çalışmaları aktarılmıştır.

3.2.1 Alüminyum disklerin elektrolitik aşındırma ile hazırlanması

Disk reaktör sisteminde hem reaktör gövdesi hem de katalizör kaplamasına uygun iç yüzey olarak 5754 alüminyum diskler tercih edilmiştir. Diskler 40 mm çapında ve 2 mm et kalınlığında olup, kaplama yapılacak alan yaklaşık 30 mm çapındaki iç bölgeyle sınırlandırılmıştır. Bu bölge, elektrolitik aşındırma işlemiyle mikron boyutunda bir

havuz haline getirilmiş ve böylece ilerleyen aşamalarda katalizör kaplaması için elverişli bir yüzey hazırlanmıştır. Dış kısımlarda ise reaktörün montajı sırasında sızdırmazlığı sağlamak amacıyla 0,1 mm et kalınlığında saf grafit halka conta yerleştirilmiştir.

Alüminyum disklerin hazırlanma sürecindeki aşamalar Şekil 3.5'te şematik olarak sunulmaktadır. Şekilde disklerin maskelenmesi, lazer ile seçili alanların maskeden arındırılması, elektrolitik aşındırma ve son olarak geçiş deliklerinin açılması adımları ardışık biçimde gösterilmiştir.



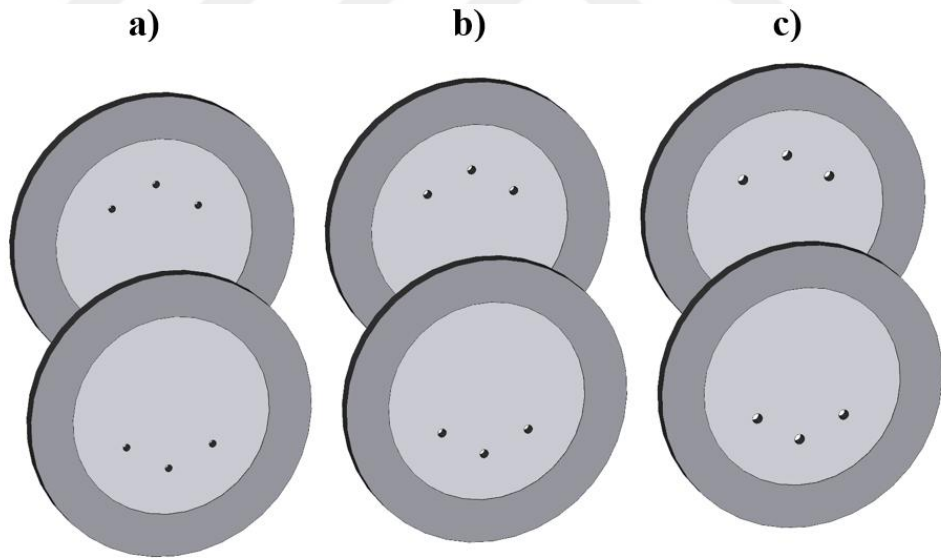
Şekil 3.5: Alüminyum disklerin hazırlanma süreci: a) alüminyum diskin başlangıç hali, b) diskin maskelenmesi, c) lazer ile iç havuz bölgesinin maskeden arındırılması, d) elektrolitik aşındırma öncesi diskin son görünümü, e) elektrolitik aşındırma, f) aşındırılmış yüzeyin görünümü, g) disk reaktöründe kullanılmak üzere geçiş deliklerinin açılması.

Hazırlık aşamasında diskler önce maskeleme işlemine tabi tutulmuş, ardından lazer yardımıyla iç havuz bölgesi maskeden arındırılmıştır. Böylece yalnızca katalizör kaplamasına uygun olacak alan açık bırakılmış, diğer yüzeyler koruma altında kalmıştır. Takip eden aşamada diskler elektrolitik aşındırmaya alınmış, maskeden arındırılan bölgeler elektrolit içinde kontrollü olarak aşındırılarak pürüzlendirilmiştir. Maskeli kısımlar ise işleminden etkilenmemiştir. Elektrolitik aşındırma işlemi, daha

önceki çalışmalardan yararlanılarak 0,6 M NaCl çözeltisinin elektrolit olarak kullanıldığı koşullarda, 15 V doğru akım güç kaynağı ile, elektrotlar arası mesafe 10 cm olacak şekilde ve 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir (Baydir ve Aras, 2021; Baydir ve Aras, 2022b).

Bu işlem sonucunda katalizör kaplaması için ayrılan iç bölgede pürüzlü bir yüzey oluşmuş ve böylece ilerleyen aşamalarda katalizör kaplamasının daha iyi tutunması sağlanmıştır. Aşındırma işleminin tamamlanmasının ardından disk üzerindeki maskeler aseton ile temizlenmiş ve böylece işlem görmeyen bölgeler orijinal yüzey görünümüne geri dönmüştür.

Son aşamada elektrolitik olarak işlenmiş disklerde geçiş delikleri açılmış ve böylece diskler, disk reaktöründe kullanılmak üzere montaja hazır hale getirilmiştir. Bu kapsamda geçiş delikleri üç farklı seri halinde tasarlanmış olup, her seride delik çapı sabit tutulmuştur. Delik çapları sırasıyla 1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm olarak belirlenmiştir. Her bir seri yalnızca aynı çapta deliklere sahip disklerden oluşturulmuş ve bu diskler bir araya getirilerek üç farklı disk reaktör sistemi hazırlanmıştır.



Şekil 3.6: Farklı delik çaplarına sahip disklerin görünümü ve ters-düz dizilim gösterimi a) 1,0 mm, b) 1,2 mm, c) 1,4 mm delik çapları.

Şekil 3.6’da bu üç seri sırasıyla a) 1,0 mm, b) 1,2 mm ve c) 1,4 mm delik çapına sahip diskler olarak gösterilmekte, ayrıca her diskte üç adet eş geçiş deliği bulunduğu ve disklerin ters-düz dizilimiyle akışın katalizör bölgelerinden geçmeye zorlandığı düzenleme şematik olarak sunulmaktadır. İlerleyen aşamalarda yapılacak katalizör

kaplamasının ardından diskler saf grafit conta kullanılarak üst üste yerleştirilecek ve bu yerleşim sayesinde akışın katalizör bölgeleri by-pass etmesi engellenecektir. Bu düzenleme ile üç farklı iç çap konfigürasyonuna sahip disk reaktörleri hazırlanmış, süreç sonunda hem mekanik bağlantıya uygun hem de katalizör kaplanmasına elverişli disk yüzeyleri elde edilmiştir.

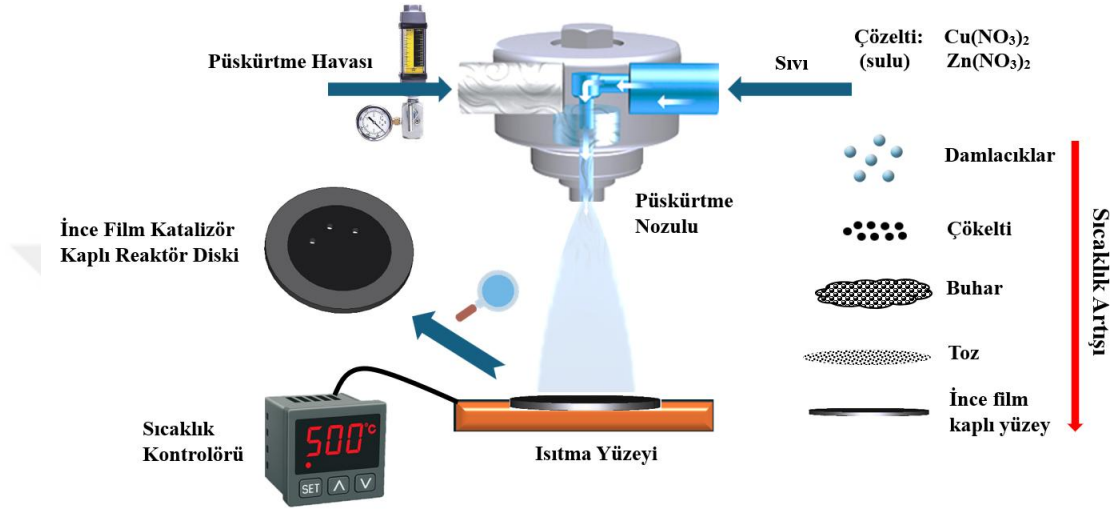
3.2.2 ZrO₂ katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörünün spreyl piroliz yöntemiyle disk yüzeyinde sentezi ve karakterizasyonu

Spreyl piroliz yöntemi, katalizörün doğrudan disk yüzeyi üzerinde sentezlenmesine imkân tanıyarak reaktör disklerinin aynı zamanda katalizör taşıyıcı yüzey olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Çalışmada öncül kimyasallar olarak yüksek saflık derecesine sahip bakır nitrat trihidrat (Cu(NO₃)₂.3H₂O, %99,99) ve çinko nitrat heksahidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O, %99,99) Merck firmasından, zirkonyum nitrat trihidrat (Zr(NO₃)₄.3H₂O, %99,0) ise Alfa Chemistry firmasından temin edilmiştir.

Çözelti hazırlığı kapsamında ZrO₂ katkısız serilerde 39,33 g bakır nitrat ve 17,10 g çinko nitrat, üzerine deiyonize su eklenerek toplam çözelti kütlesi 300 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu bileşim oranları, daha önce ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerle uyumlu olacak şekilde belirlenmiştir. Hazırlanan çözelti, 1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm geçiş delik çaplarına sahip üç farklı disk reaktör serisi için ortak olarak kullanılmıştır. Her bir reaktör serisi kendi içinde aynı delik çapına sahip disklerden oluşturulmuştur. Katkısız katalizörler bu üç farklı reaktör serisinde test edilmiş ve MSR deney sonuçları doğrultusunda en uygun geometri belirlenmiştir. ZrO₂ katkılı serilerde optimum geometri kaplama diskleri olarak sabit tutulmuş, çözelti yine 300 g olacak şekilde hazırlanmış ve Zr mol oranı %0, %2, %4, %6 ve %8 seviyelerinde kademeli olarak artırılmıştır. Bu kademelendirme sırasında Cu/Zn mol oranı sabit tutulmuş, dolayısıyla Zr eklendikçe Cu ve Zn molar içerikleri orantılı biçimde azaltılmıştır. Cu/Zn mol oranının korunmasıyla literatürde sıklıkla vurgulanan Cu–Zn intermetalik yapısı sistemde bozulmamış, böylece yalnızca ZrO₂ katkısının etkisi incelenebilir hale gelmiştir. ZrO₂ katkısının artışıyla birlikte Cu'nun katalizördeki mol oranı %73,90'dan %68,01'e gerilemiştir.

Spreyl piroliz aşamasında hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında kuvvetlice karıştırıldıktan sonra püskürtme sisteminin çözelti tankına aktarılmıştır. Çözelti, Şekil 3.7'de gösterilen 0,3 mm çaplı atomizasyon nozulu aracılığıyla disk yüzeyine

püskürtülmüş ve taşıyıcı gaz hava kompresörden sağlanarak 3 bar basınçta 2,5 L/dk debi ile sisteme verilmiştir. Disk yüzey sıcaklığı 500 °C düzeyinde sabit tutulmuş ve sıcaklık PID kontrollü bir sistemle sürekli izlenmiştir. Yüze ulaşan damlacıklar hızlı biçimde çökelmiş, solventin buharlaşması ve tuzların pirolizi sonucunda CuO–ZnO ile ZrO₂ katkılı CuO–ZnO yapılarından oluşan ince film katalizör kaplamaları elde edilmiştir.



Şekil 3.7: Sprey piroliz yöntemiyle katkılı ve katkısız katalizörlerinin disk yüzeyinde sentezi ve kaplaması için kullanılan deney düzeneği.

Son olarak, elde edilen katalizör kaplamaları da diğer yöntemde olduğu gibi 25 sccm akış hızında, 250 °C sıcaklıkta ve 2 saat N₂/H₂ gaz karışımı atmosferinde indirgenmiş ve indirgeme öncesi ile sonrası durumları kapsayacak şekilde kristal yapı ve yüzey özelliklerinin belirlenmesi amacıyla XRD, SEM ve EDS teknikleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.3 Akış simülasyonu ile karışma davranışının incelenmesi

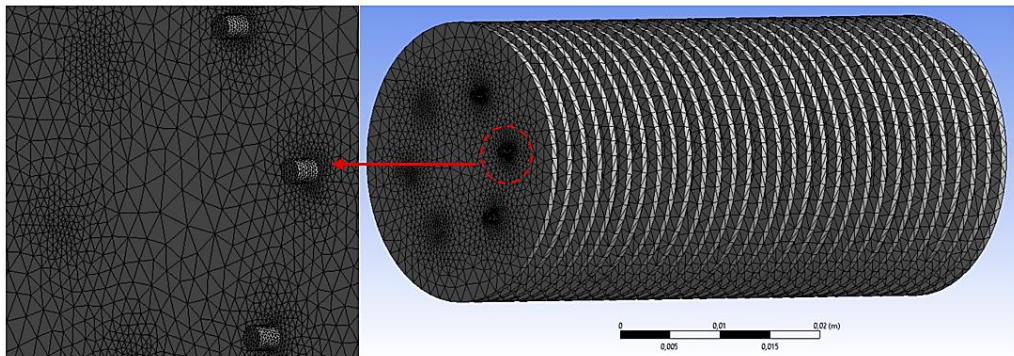
Farklı disk geometrileri FreeCAD yazılımı kullanılarak çizilmiş ve ANSYS ortamına aktarılmasının ardından ağ (mesh) oluşturma adımına geçilmiştir. Farklı disk geçiş çaplarına (1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm) ait ağ yapılarının kalite metrikleri Çizelge 3.2’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.2: Farklı disk çapları (1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm) için oluşturulan ağ yapılarının kalite metrikleri.

Çap (mm)	Metrik	Min	Maks	Ortalama	Std. Sapma
1,0	Skewness	1,05E-05	0,8966	0,2545	0,1320
	Orthogonal Quality	0,1034	0,9973	0,7439	0,1300
	Element Quality	0,1149	1,0000	0,8195	0,1027
1,2	Skewness	5,00E-07	0,8977	0,2571	0,1334
	Orthogonal Quality	0,1023	0,9930	0,7414	0,1313
	Element Quality	0,1072	1,0000	0,8177	0,1037
1,4	Skewness	4,77E-06	0,8982	0,2602	0,1341
	Orthogonal Quality	0,1018	0,9949	0,7384	0,1320
	Element Quality	0,1146	1,0000	0,8155	0,1043

Skewness değerleri tüm geometrilerde 0,25 ortalamasında kalmış ve maksimum değer ~0,90'ın altında gerçekleşmiştir; bu durum, elemanların çoğunun kabul edilebilir kalite aralığında olduğunu göstermektedir. Orthogonal Quality sonuçları ortalama 0,74 seviyesinde olup 0,99'a kadar ulaşmaktadır; bu da düşük kaliteli elemanların sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır. Element Quality ortalamalarının 0,81–0,82 aralığında ve maksimuma yakın çıkması, ağ yapılarının yüksek doğrulukla tanımlandığını göstermektedir. Genel olarak tüm disk çaplarında ağ kalitesinin benzer olduğu ve sayısal çözüm için güvenilir bir ortam sağladığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca Şekil 3.8'de görüldüğü üzere, giriş bölgeleri yakınlaştırılarak gösterilmiş ve bu bölgelerde eleman yoğunluğunun artırıldığı görülmektedir. Bu yaklaşım, akışkan girişlerinde gelişen türbülanssız karışım ve tür taşınım gradyanlarının hassas biçimde yakalanabilmesini sağlamaktadır.



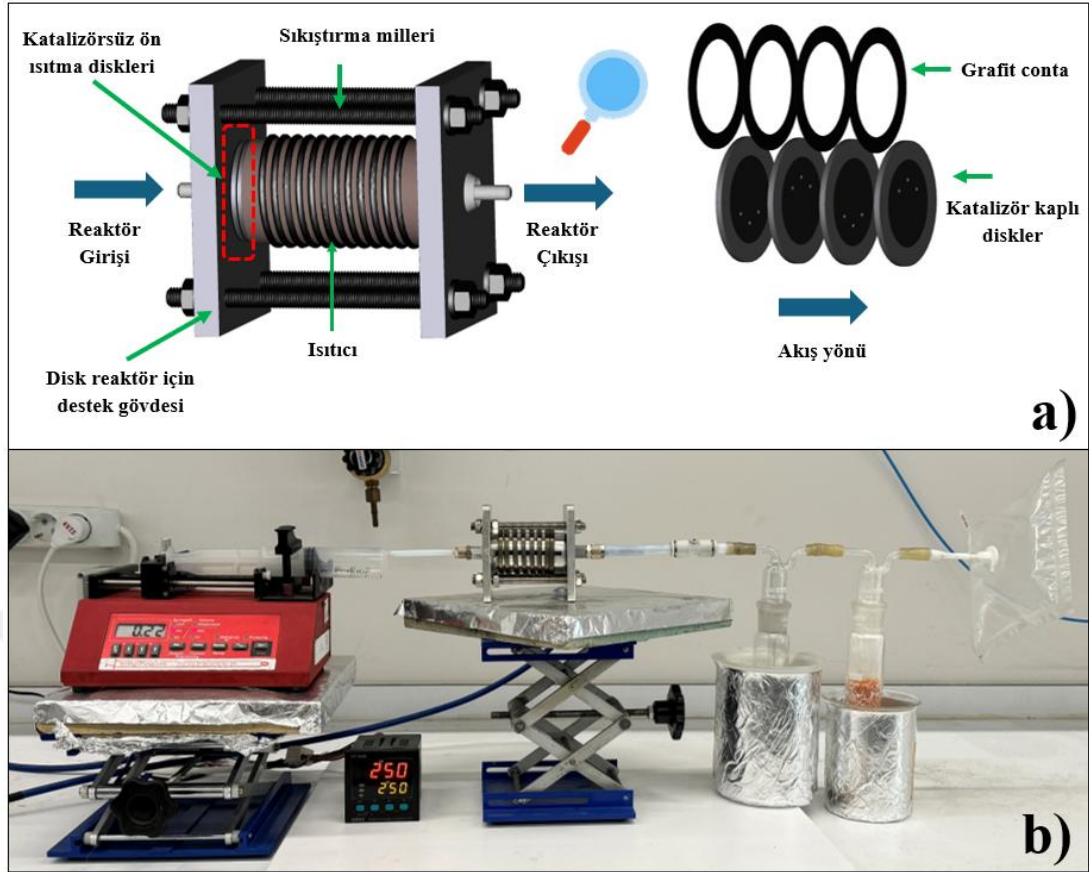
Şekil 3.8: Disk geometrilerinde akışkan bölgesi için oluşturulan ağ yapısının genel görünümü ve giriş bölgelerine ait yakınlaştırılmış mesh dağılımı.

Meshleme işlemlerinden sonra tüm geometriler ANSYS Fluent'e aktarılmış ve çözüm adımlarına geçilmiştir. Çözümler basınç bazlı (Pressure-Based) ve kararlı rejim (Steady-State) akış yaklaşımıyla yürütülmüştür; bu seçim, düşük hızlı akışlar için kararlılığı artırmakta ve sabit işletim koşullarını temsil etmektedir. Hız formülasyonu mutlak (Absolute) olarak tanımlanmıştır.

Modeller bölümünde laminar akış (Laminar Flow) seçilmiş, bu tercih hesaplanan Reynolds sayısının laminar rejimi işaret etmesine dayanmaktadır. Tür taşınımını doğru modellemek için Species Transport modeli etkinleştirilmiş, besleme karışımı su buharı (H₂O) ve metanol buharından (CH₃OH) oluşturulmuş, oran ise su/metanol = 1,8 mol/mol olarak ayarlanmıştır. Geometri gereği üç giriş (inlet) ve üç çıkış (outlet) tanımlanmıştır. Tüm girişler 250 °C sıcaklıkta ve aynı bileşimde beslenmiş, duvar yüzeyleri de aynı sıcaklıkta tutulmuştur. Katı bölgeler için ise alüminyum malzeme kullanılmıştır. Çözüm yöntemlerinde basınç-hız bağlaması için SIMPLE algoritması uygulanmıştır. Ayırıklaştırma şemaları basınç, momentum ve tür taşınım denklemleri için ikinci mertebe (Second Order, Second Order Upwind) seçilerek çözüm hassasiyeti artırılmıştır. Başlatma işlemi Hibrit Başlatma (Hybrid Initialization) ile gerçekleştirilmiş, yakınsama kriteri olarak residual değerleri 10⁻⁶ seviyesine ayarlanmıştır. Tüm geometrilerde, 200 iterasyon sınırı konulmuş olmasına rağmen, residual değerleri bu sınıra ulaşmadan önce istenilen seviyelere inmiş ve çözümler kararlı şekilde tamamlanmıştır. Sonuçlar, ayrıntılı analiz için CFD-Post ortamına aktarılmıştır.

3.2.4 Disk reaktöründe MSR deneysel kurulumu

MSR deneyleri, disk reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktörün şematik ve deneysel gösterimi Şekil 3.9'da sunulmaktadır.



Şekil 3.9: Disk reaktöründe MSR deneysel kurulumunun a) şematik gösterimi ve b) laboratuvar ortamındaki gerçek deney düzeneği.

Reaktör diskleri, önceki aşındırma bölümünde de açıklandığı üzere 5754 alüminyumdan imal edilmiş olup 40 mm çapında ve 2 mm et kalınlığındadır. Katalizör kaplaması için ayrılan alan yaklaşık 30 mm çapındaki iç bölgeyle sınırlandırılmıştır. Diskler, şekilde de görüldüğü üzere ters-düz dizilimle üst üste yerleştirilmiş ve her disk arasına 0,1 mm kalınlığında saf grafit halka conta eklenerek sızdırmazlık sağlanmıştır. Reaktör toplamda 30 adet katalitik disk ile 4 adet katalizörsüz diskten oluşmaktadır. Bu katalizörsüz diskler, akışın reaktör girişinde ön ısıtılmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

Reaktörün çevresine harici spiral bir ısıtıcı yerleştirilmiş ve sıcaklık PID kontrollü bir sıcaklık sistemiyle sürekli olarak izlenmiştir. Sıkıştırma milleri reaktör gövdesiyle disk yığını bir arada tutarak mekanik dayanımı ve sızdırmazlığı sağlamış, ayrıca 5 bar basınç altında hava ile yapılan testlerde sistemin güvenilirliği doğrulanmıştır. Kompakt yapısı sayesinde sistem, disk sayısının ihtiyaçlara göre artırılmasına veya farklı katalitik disklerin kullanılmasına imkân tanımaktadır. Reaktör girişine beslenen metanol-su karışımı, diğer reaktör sisteminde olduğu gibi şırınga pompası ile kontrollü

olarak verilmiş; reaktör çıkışı, ürünlerin ayrıştırılması ve analizi açısından dolgulu yatak sisteminde izlenen yöntemlerle aynı şekilde değerlendirilmiştir.

Çalışmada kullanılan disk numuneler, disk geçiş çapı ve ZrO_2 katkı oranına göre adlandırılmıştır. Bu kapsamda, diskler üzerindeki delik çapları 1,0 mm, 1,2 mm ve 1,4 mm olacak şekilde tasarlanmış ve sırasıyla D-1,0, D-1,2 ve D-1,4 olarak kodlanmıştır. ZrO_2 katkılı numunelerde ise aynı geometriler korunmuş, fakat katalizör kaplaması sırasında kullanılan aktif faz içerisine farklı molar oranlarda Zr ilavesi yapılmıştır. Bu katkılar, numune kodlarının sonuna eklenen “Zr-x” (x: mol katkı oranı) ifadesiyle gösterilmiştir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

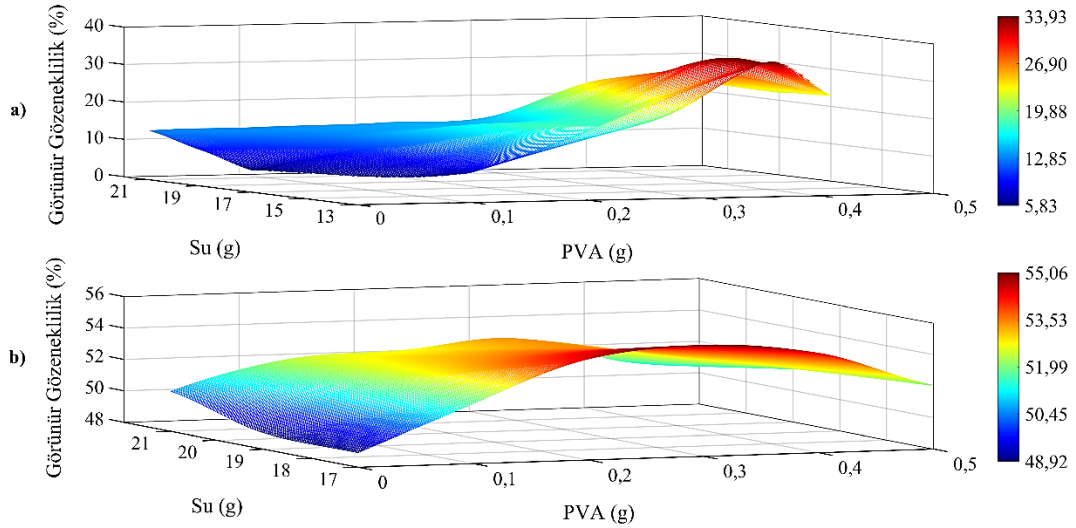
Bu bölümde, çalışmada kullanılan iki farklı reaktör sistemine ait deneysel bulgular sunulmaktadır. Dolgulu yatak reaktöründe farklı yöntemlerle hazırlanan destek malzemeler üzerine yüklenen Cu/ZnO katalizörleriyle yürütülen MSR deneyleri ile alüminyum disk yüzeyine doğrudan kaplanan, ZrO₂ katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörleriyle gerçekleştirilen disk tipi reaktör çalışmaları sonuçları sunulmuştur.

4.1 Dolgulu Yatak Reaktör Sistemine Ait Bulgular

Dolgulu yatak reaktörü kapsamında elde edilen bulgular, desteklerin üretim yöntemleri ve karakterizasyon sonuçlarından başlayarak katalizör sentezi ve MSR deneysel çıktılarıyla birlikte alt başlıklar halinde sunulmuştur. İlk olarak jelleşme yöntemiyle üretilen destek malzemelerin karakterizasyon sonuçları değerlendirilmiş, ardından bu verilere dayalı olarak makine öğrenmesi modelleri aracılığıyla performans tahminleri yapılmıştır. Daha sonra ıslak granülasyon yöntemiyle elde edilen desteklerin yapısal özellikleri incelenmiş ve ultra ses destekli birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen Cu/ZnO katalizörünün yapısal ve morfolojik bulguları aktarılmıştır. Son olarak, dolgulu yatak reaktöründe yürütülen MSR deneylerinden elde edilen dönüşüm ve seçicilik sonuçları ayrıntılı şekilde değerlendirilmiştir.

4.1.1 Jelleşme yöntemiyle üretilen destek malzemelerin karakterizasyon sonuçları

Gözenekli seramik desteklerin geliştirilmesi kapsamında, jelleştirme yöntemiyle seramik destekler üretilmiş ve Na-aljinat jelleştirici madde olarak kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerdeki PVA ve su içeriklerinin, elde edilen destek malzemelerin gözenekliliği, su emilimi ve basınç dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. 900 °C’de sinterlenen zeolit esaslı numunelerin görünür gözeneklilik değerleri Şekil 4.1a’da verilmiştir.

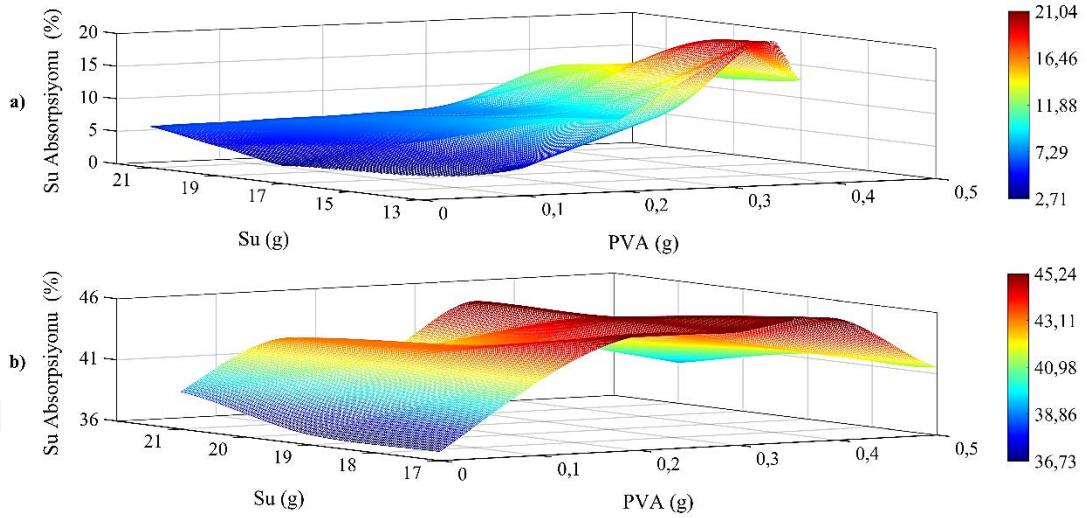


Şekil 4.1: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı olarak görünür gözeneklilik değerleri: a) 900 °C’de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C’de sinterlenen kaolin destekler.

PVA içermeyen numuneler oldukça düşük bir gözeneklilik (%5,8) sergilemiştir. PVA bulunmadığı durumda su miktarının artırılması, çözeltideki katı oranını azaltarak gözenekliliği yaklaşık iki kat yükseltmiştir. Benzer bir eğilim, Zeolit/PVA kütle oranının 150 olduğu (0,1 g PVA içeren) çözeltilerde de gözlenmiştir. Ancak Zeolit/PVA kütle oranı 75 ve daha düşük değerlere (50–38–30) indiğinde, artan su içeriği gözenekliliği azaltıcı yönde etki yapmıştır. Örneğin, Zeolit/PVA oranı 75 olan çözeltilerde gözeneklilik değerleri su miktarı arttıkça yaklaşık %20 azalarak 17,6’dan 14,02’ye düşmüştür. PVA miktarının artışı gözenekliliği genel olarak yükseltmiş ve en yüksek değer %34 ile Zeolit/PVA oranı 38’de (0,4 g PVA) elde edilmiştir. Bununla birlikte, Zeolit/PVA oranı 30 (0,5 g PVA) olduğunda yapı içinde hava boşluklarının yoğunlaşması, sinterleme sırasında desteklerin içe doğru bükülmesine yol açmış ve gözenekliliğin düşmesine neden olmuştur.

1200 °C’de sinterlenen kaolin esaslı numunelere ait gözeneklilik değerleri Şekil 4.1b’de gösterilmiştir. PVA içermeyen kaolin çözeltileri, zeolit esaslı numunelere kıyasla yaklaşık sekiz kat daha yüksek gözeneklilik sergilemiştir. Kaolin esaslı numunelerde de su miktarının artırılması gözenekliliği yükseltmiş, bu eğilim 0,1 g PVA içeriğine kadar devam etmiştir. Ancak 0,1 g’den fazla PVA içeren çözeltilerde, su miktarındaki artış gözenekliliği azaltıcı yönde etki yapmıştır. En yüksek gözeneklilik değeri %55 olup, bu değer Kaolin/PVA oranının 30 (0,3 g PVA) olduğu numunelerde elde edilmiştir. Aynı PVA oranında su miktarının yükselmesiyle gözeneklilik yaklaşık %4 oranında azalarak %55’ten %53’e gerilemiştir. Kaolin/PVA

oranı 38 ve 30 (0,4–0,5 g PVA) olduğunda ise, yapı içindeki hava boşluklarının belirgin şekilde artması desteklerin sinterleme sırasında içe doğru bükülmesine ve gözeneklilik değerlerinin düşmesine yol açmıştır.



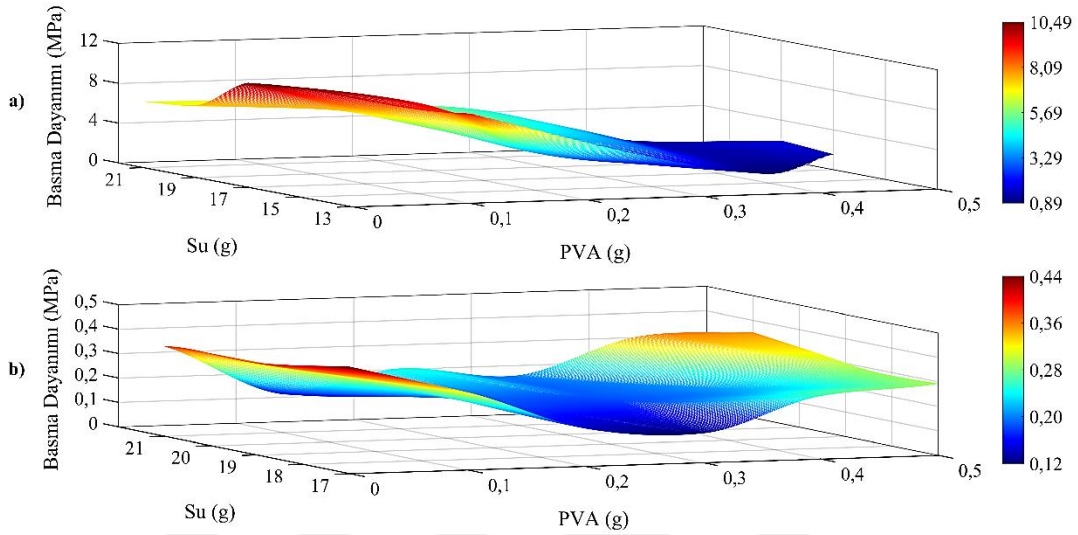
Şekil 4.2: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı olarak su absorpsiyonu (%) değerleri: a) 900 °C’de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C’de sinterlenen kaolin destekler.

Şekil 4.2, zeolit ve kaolin esaslı numunelerin su absorpsiyon yüzdeleri göstermektedir. Su absorpsiyonu davranışı, numunelerin gözeneklilik değerleriyle doğrudan ilişkili olup gözenekli yapıların sıvı tutma kapasitesinin bir göstergesidir. Zeolit esaslı numunelerde, farklı PVA/su içeriklerine sahip ve 900 °C’de sinterlenen seramik desteklere ait su absorpsiyon yüzdeleri Şekil 4.2a’da verilmiştir. PVA içermeyen numuneler düşük gözenekliliklerinden dolayı düşük su absorpsiyon oranı (%2,7) sergilemiştir. Gözeneklilik değerlerindeki artışa paralel olarak su absorpsiyon değerleri de artmıştır. Örneğin, en yüksek gözenekliliğin elde edildiği Zeolit/PVA kütle oranı 38 (0,4 g PVA) koşullarında su absorpsiyon yüzdesi de en yüksek seviyeye ulaşmış (%21) ve gözeneklilik–su absorpsiyonu arasındaki güçlü ilişkiyi doğrulamıştır. Zeolit/PVA kütle oranı 30 (0,5 g PVA) olduğunda ise gözeneklilikte görülen azalmaya bağlı olarak su absorpsiyonu oranında da düşüş gözlenmiştir.

Kaolin esaslı numunelerde elde edilen su absorpsiyonu yüzdeleri ise Şekil 4.2b’de sunulmaktadır. 1200 °C’de sinterlenen bu numunelerde, PVA içermeyen çözeltiler en düşük gözeneklilik değerlerine sahip olup %36 su absorpsiyon oranı göstermiştir. En yüksek gözeneklilik koşullarında ise su absorpsiyonu değeri %45’e ulaşmıştır. Kaolin

esaslı numunelerde genel eğilim, gözenekliliğin artışına paralel olarak su absorpsiyonunun yükseldiğini göstermektedir.

Şekil 4.3, zeolit ve kaolin esaslı numunelerin basınç dayanımını göstermektedir. Basınç dayanımı, su emilimi gibi gözeneklilik ile doğrudan ilişkilidir. Gözenekli yapılarda, hava boşlukları ve kanalların oranı arttıkça yapının dayanımı düşmektedir.



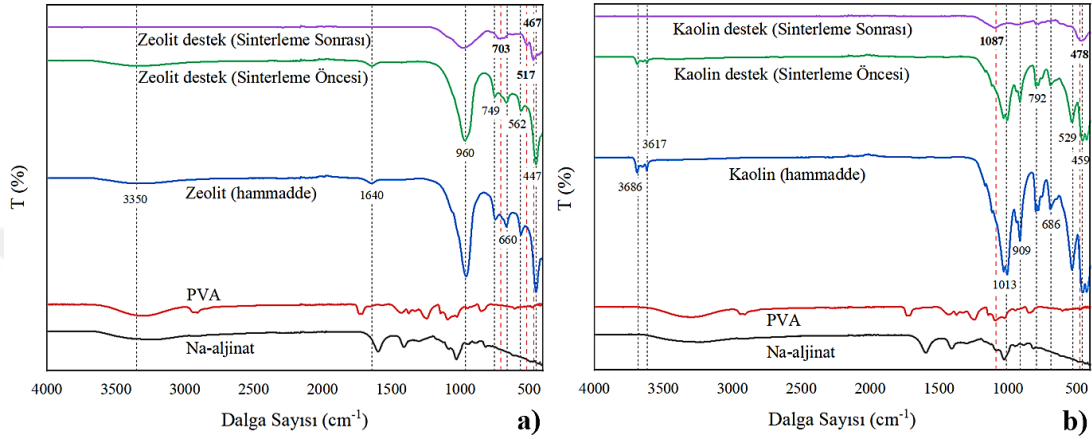
Şekil 4.3: Değişen PVA ve su içeriğine bağlı basınç dayanımı (MPa) değerleri: a) 900 °C’de sinterlenen zeolit destekler, b) 1200 °C’de sinterlenen kaolin destekler.

Zeolit içeren ve 900 °C’de sinterlenen numunelere ait grafikler Şekil 4.3a’da verilmiştir. Görüldüğü üzere, PVA içermeyen numuneler düşük gözenekliliğe sahip olduğundan yapılarında az sayıda boş kanal bulunmakta ve bu nedenle yüksek dayanım sergilemektedir (yaklaşık 10,5 MPa). Ancak çözeltideki su miktarı arttıkça gözeneklilik artmış, basınç dayanımı ise %36 oranında azalarak 10,49 MPa’dan 6,65 MPa’a düşmüştür. Zeolit/PVA kütle oranı 75 (0,2 g PVA içeren) ve daha düşük (50–38–30) numunelerde su miktarındaki artış görünür gözenekliliği olumsuz etkilerken, basınç dayanımını artırıcı yönde etki göstermiştir. PVA oranının 0,5 g’a (Zeolit/PVA = 30) ulaşmasıyla gözeneklilikte azalma görülmüş ve buna bağlı olarak dayanımda artış kaydedilmiştir. En yüksek gözeneklilik değerlerine (%33,93 ve %33,25) sahip numunelerin basınç dayanımları ise sırasıyla 0,89 ve 1,28 MPa olmuştur.

Kaolin esaslı ve 1200 °C’de sinterlenen numunelere ait grafikler ise Şekil 4.3b’de sunulmuştur. Bu numunelerde de gözenekliliğin artışıyla basınç dayanımının azaldığı görülmektedir. Örneğin, gözenekliliğin en düşük olduğu durumda (%48,92) PVA

içermeyen numunenin basınç dayanımı 0,44 MPa iken, gözenekliliğin en yüksek olduğu koşullarda (%55,06) basınç dayanımı 0,12 MPa'a kadar düşmüştür.

Literatürde, düşük gözenekliliğe sahip numunelerde yüksek dayanım değerleri raporlanırken, 1 MPa'ın altında mukavemete sahip yapılar da bulunmaktadır (Karataş ve diğ, 2020). Örneğin, Obada ve diğ. (2021) 1100 °C'de takviyesiz HAp matrisi için 0,69 MPa dayanım rapor etmişlerdir.



Şekil 4.4: Seramik desteklerin ve seramik hammadde tozlarının FT-IR spektrumları: a) zeolit, b) kaolin.

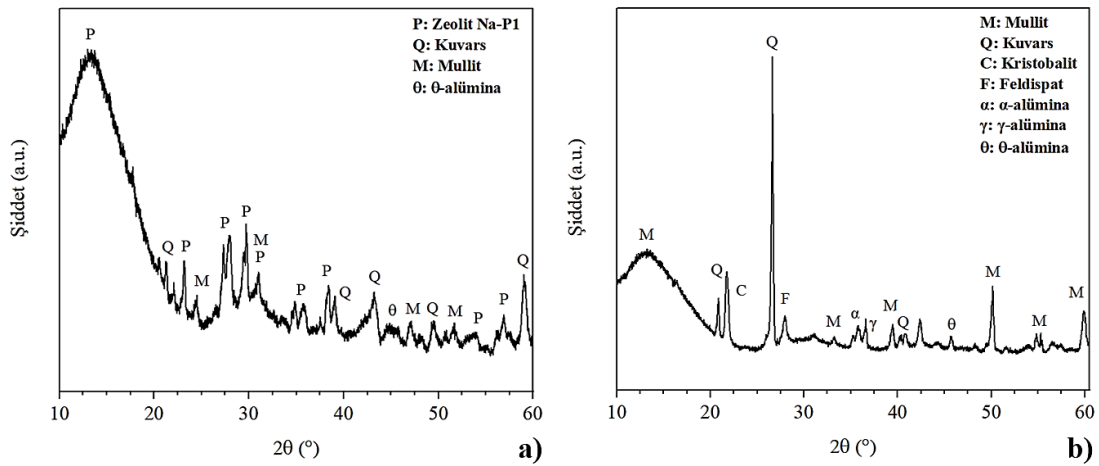
Şekil 4.4a'da Na-aljinat, PVA, referans zeolit tozu ile sinterlenmemiş ve sinterlenmiş zeolit desteklerinin FT-IR analiz sonuçları verilmiştir. 3350 cm⁻¹ ve 1640 cm⁻¹'de gözlenen titreşim bantları O–H gerilmesi ve bükülmesine karşılık gelmektedir. Sinterlenmemiş zeolit numunelerinde bu O–H titreşimleri belirgin iken, sinterleme sonrasında bu bantların kaybolduğu görülmüştür. 960 cm⁻¹'deki pik, O–Al–O gerilme titreşimini işaret ederken, 749 cm⁻¹'deki pik zeolit yapısındaki Si–O–Si veya Al–O–Si bağlarının bükülme titreşimlerini göstermektedir. Bu durum, zeolit kristal yapısının düzenliliğini ve tetrahedral birimlerin yapısal titreşimlerini ortaya koymaktadır. 703 cm⁻¹'deki bant O–Si–O asimetrisini, 660 cm⁻¹'deki bant ise Si–O–Si veya Al–O–Si bağlarının bükülme titreşimlerini temsil etmektedir. 600–400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında görülen bantlar, Si–O–Si bağlarının gerilme ve bükülme titreşimlerine karşılık gelmektedir (Nematollahi ve diğ, 2022; Jiang ve diğ, 2005).

Sinterleme işlemi sonrasında 400–700 cm⁻¹ aralığında gözlenen kaymalar, kütle kaybı veya atomlar arası bağ uzunluklarında meydana gelen değişimlerle ilişkilendirilmektedir (Ateş ve Hardacre, 2012; Król ve Jeleń, 2021).

Şekil 4.4b’de ise Na-aljinat, PVA, referans kaolin tozu ile sinterlenmemiş ve sinterlenmiş kaolin desteklerine ait FT-IR spektrumları sunulmaktadır. Kaolin yapısında $3703\text{--}3566\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapısal hidroksil gruplarına (--OH) ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Ancak sinterlenmiş kaolinde bu bölgedeki bantların kaybolması, OH gruplarının yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. 1087 cm^{-1} ’de gözlenen pik, Si–O–Si gerilme titreşimine karşılık gelmekte olup, $1014\text{--}1032\text{ cm}^{-1}$ aralığında iskelet Si–O–Si düzlem içi gerilme titreşimleri belirlenmiştir (Alaba ve diğ, 2015; Aragaw ve Kuraz, 2018).

Ayrıca $912\text{--}938\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant Al–OH eğilme titreşimini, $695\text{--}796\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant ise Al–OH öteleme titreşimini temsil etmektedir. $536\text{--}541\text{ cm}^{-1}$ aralığında Si–O–Al eğilme titreşimleri, $426\text{--}471\text{ cm}^{-1}$ arasında ise Si–O eğilme titreşimleri tespit edilmiştir (Hu ve Yang, 2013; Panda ve diğ, 2010).

Sinterleme sonrası hem zeolit hem de kaolin esaslı numunelerde bantlarda genişlemeler gözlenmiştir. Bu durum, yüksek sinterleme sıcaklıkları ve amorf yapı oluşumunun kristal düzeni bozmasına bağlanmaktadır. Ayrıca literatürde yüksek SiO_2 içeriğinin de benzer şekilde tepe genişlemelerine yol açabileceği rapor edilmiştir (İbrahim ve diğ, 2022; Dippong ve diğ, 2020).



Şekil 4.5: Sinterlenmiş seramik desteklerinin XRD desenleri: a) zeolit esaslı numuneler, b) kaolin esaslı numuneler.

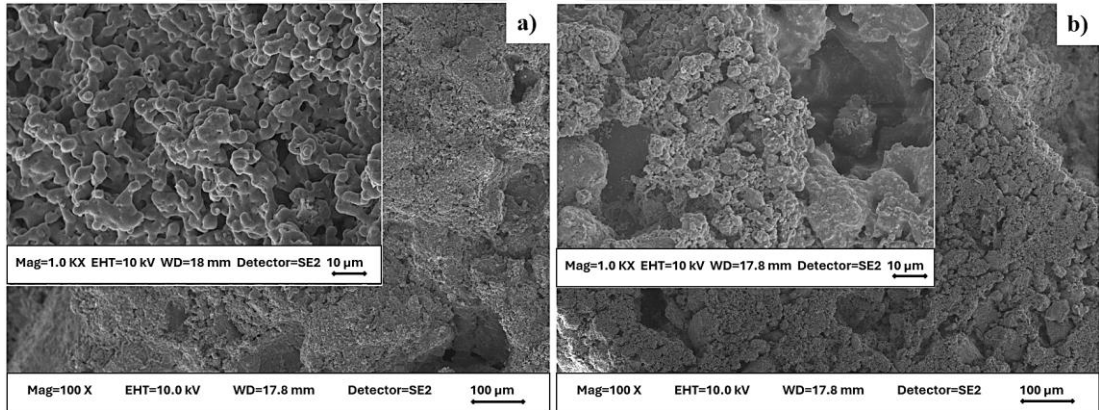
Sinterlenmiş seramik destek malzemelerin XRD desenleri Şekil 4.5’te sunulmaktadır. Zeolit esaslı numuneler (Şekil 4.5a) $2\theta \approx 13,4^\circ$ civarında zeolit Na-P1 fazına atfedilen bir yansıma göstermektedir. Ayrıca kuvars, mullit ve θ -alümina fazlarına ait

karakteristik yansımalar da tespit edilmiştir (Novembre ve diğ, 2021; Kołodyńska ve diğ, 2021; Kim ve diğ, 2012; Yaping ve diğ, 2008).

Kaolin esaslı numunelerde (Şekil 4.5b) ise $2\theta = 26,6^\circ$ ve $20-21^\circ$ civarında kuvars fazına, $2\theta = 13,1^\circ$ ve $50,2^\circ$ civarında mullit fazına atfedilen yansımalar gözlenmiştir. Bunun yanı sıra feldspat, α -alümina, γ -alümina ve θ -alümina fazları da belirlenmiştir (Guatame-Garcia ve diğ, 2018; Kim ve diğ, 2012; El-Moemen ve diğ, 2023; Nenadović ve diğ, 2011).

Şekil 4.5b’de açıkça görüldüğü üzere, yüksek sıcaklıklarda sinterlenen kaolin desteklerdeki kaolinit fazı mullite dönüşmüştür.

Ayrıca FT-IR analizlerinde ortaya konulan, sinterleme sonrası seramik desteklerinin kristal yapılarında bozulma meydana geldiği ve amorf yapı oluştuğu yönündeki bulgu, XRD desenlerinde elde edilen geniş yansıma karakterleriyle doğrulanmıştır. Sinterleme etkisi nedeniyle her iki seramik malzemede de geniş ve titreşimli yansımalar gözlenmiştir.



Şekil 4.6: Seramik desteklerinin morfolojisi ve yüzey yapısının SEM görüntüleri: a) 900 °C’de sinterlenmiş zeolit, b) 1200 °C’de sinterlenmiş kaolin.

Şekil 4.6, en yüksek gözeneklilik değerlerine sahip zeolit (%34) ve kaolin (%55) desteklerinin SEM görüntülerini göstermektedir. Her iki seramik malzeme için hem 100x hem de 1000x büyütmelerde alınan görüntüler sunulmuştur. Düşük büyütme (100x) görüntülerinde zeolit ve kaolin desteklerinin genel morfolojilerinin benzer olduğu, her iki yapının da gözenek oluşumuna imkân veren içi boş bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ancak yüksek büyütme (1000x) görüntülerinde kaolin desteğinin, zeolit desteğine kıyasla daha geniş ve daha derin boşluklar içerdiği

belirlenmiştir. Kaolinin %55, zeolitin ise %34 olan gözeneklilik değerleri, SEM görüntülerinde gözlenen yapısal farklılıklarla örtüşmektedir.

Yüzeyde gözlenen bu boşluklu yapı, söz konusu seramik malzemelerin özellikle absorpsiyon uygulamaları ve katalizör destek malzemesi üretimi gibi alanlarda kullanılabilirliğini artıran önemli bir avantaj olarak değerlendirilmektedir.

4.1.2 Jelleşme yöntemiyle üretilen desteklerin makine öğrenmesi modelleri ile tahmin edilen performans sonuçları

Bu bölümde, jelleşme yöntemiyle üretilen destek malzemelere ait performans değişkenleri olan AP, WA ve CS için kullanılan makine öğrenmesi modelleri (XGBoost, RF, SVR ve ANN) değerlendirilmiştir. Modellerin başarı düzeyleri hem eğitim hem de test setlerinde R^2 , MAE, MSE ve RMSE kriterleri üzerinden karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.1: AP, WA ve CS değişkenleri için XGBoost, RF, SVR ve ANN modellerinin eğitim setlerine ait hata parametreleri.

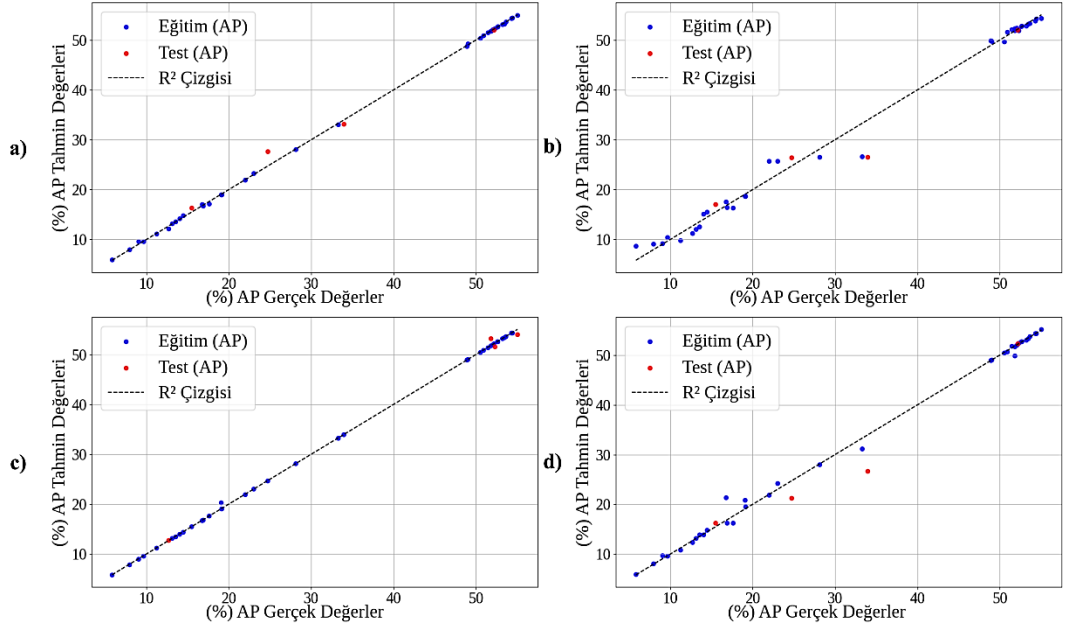
Modeller	Değişkenler	Eğitim Hataları			
		Eğitim R^2	Eğitim MAE	Eğitim MSE	Eğitim RMSE
XGBoost	AP	0,9999	0,1319	0,0361	0,1901
	WA	0,9999	0,1455	0,0374	0,1934
	CS	0,9999	0,0219	0,0010	0,0311
RF	AP	0,9926	1,0475	2,5974	1,6116
	WA	0,9968	0,7042	0,9332	0,9660
	CS	0,9893	0,1983	0,1072	0,3273
SVR	AP	0,9999	0,0361	0,0442	0,2103
	WA	0,9964	0,8454	0,9934	0,9967
	CS	0,9999	0,0046	0,0005	0,0225
ANN	AP	0,9970	0,5236	1,0512	1,0253
	WA	0,9984	0,3273	0,4810	0,6935
	CS	0,9946	0,1835	0,0543	0,2329

Çizelge 4.2: AP, WA ve CS değişkenleri için XGBoost, RF, SVR ve ANN modellerinin test setlerine ait hata parametreleri.

Modeller	Değişkenler	Test Hataları			
		Test R^2	Test MAE	Test MSE	Test RMSE
XGBoost	AP	0,9858	1,2308	2,6087	1,6152
	WA	0,9921	0,9289	1,3715	1,1711
	CS	0,9836	0,1384	0,0431	0,2076
RF	AP	0,9186	2,7190	15,0027	3,8733
	WA	0,9498	2,1423	8,7403	2,9564
	CS	0,9275	0,3658	0,1905	0,4365
SVR	AP	0,9969	0,8331	0,9396	0,9693
	WA	0,9949	1,0142	1,3398	1,1575
	CS	0,9950	0,1941	0,0428	0,2069
ANN	AP	0,9124	2,8874	16,1461	4,0182
	WA	0,9301	2,8291	12,1877	3,4911
	CS	0,9419	0,3472	0,1526	0,3907

Çizelge 4.1 ve 4.2’de sunulan sonuçlar incelendiğinde, AP değişkeni için XGBoost ve SVR modelleri yüksek doğruluk sergilemiştir. Özellikle SVR modeli, test setinde 0,9969 R^2 ve 0,9693 RMSE değerleriyle en iyi performansı göstermiştir. Buna karşın ANN ve RF test setinde daha düşük doğruluk sağlamış; örneğin RF modelinde R^2 değeri 0,9186’ya, ANN modelinde ise 0,9124’e kadar gerilemiştir. WA değişkeni için XGBoost modeli hem eğitim setinde ($R^2 = 0,9999$) hem de test setinde ($R^2 = 0,9921$) oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Ancak test setinde en yüksek genelleme başarısı SVR modeli ile elde edilmiş ($R^2 = 0,9949$, RMSE = 1,1575). Buna karşılık ANN modeli eğitim setinde yüksek doğruluk sağlamasına rağmen ($R^2 = 0,9984$), test setinde R^2 değerinin 0,9301’e düşmesi, genelleme kapasitesinin sınırlı kaldığını göstermektedir. CS değişkeninde ise SVR modeli her iki set için de en güçlü performansı ortaya koymuştur. Eğitim setinde 0,9999 R^2 , 0,0046 MAE gibi neredeyse hatasız sonuçlar elde etmiş, test setinde ise 0,9950 R^2 ve 0,2069 RMSE ile diğer modellerin önüne geçmiştir. XGBoost bazı metriklerde düşük hata değerleri verse de (örneğin test setinde MAE = 0,1384), genel doğruluk açısından SVR’nin gerisinde kalmıştır.

Genel olarak, üç değişkenin tamamında en yüksek doğruluk ve genelleme kapasitesi SVR modeli ile elde edilmiştir. XGBoost özellikle WA değişkeninde güçlü bir alternatif olarak öne çıkarken, ANN modeli sınırlı veri seti nedeniyle genelleme başarısında yetersiz kalmış, RF ise özellikle test setlerinde daha düşük performans göstermiştir.



Şekil 4.7: AP (%) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.

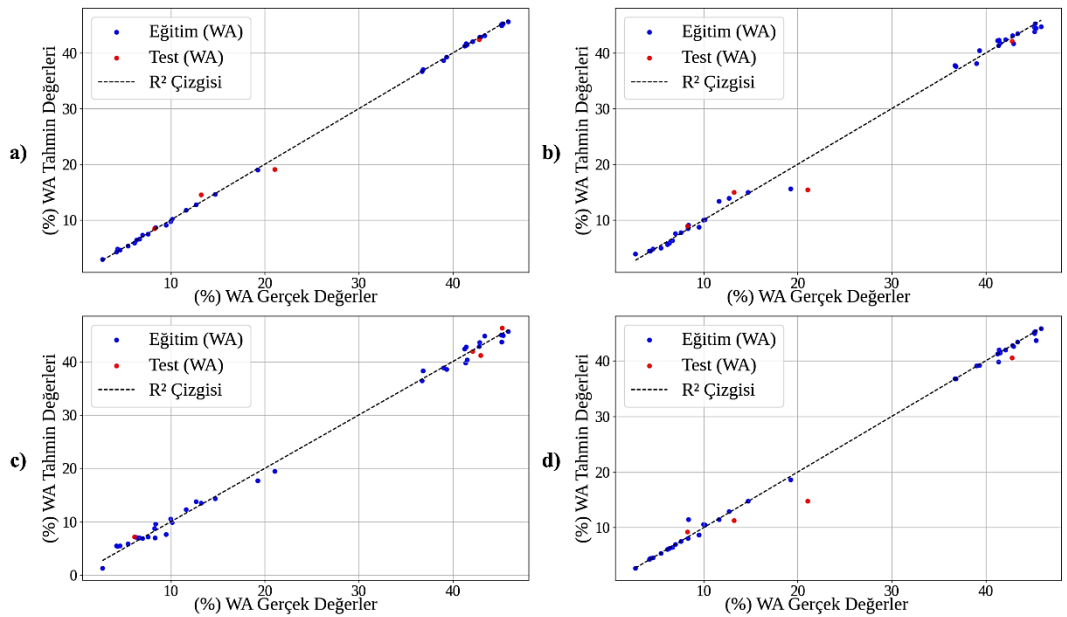
Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da sırasıyla AP (%), WA (%) ve CS (MPa) değişkenleri için XGBoost, RF, SVR ve ANN modellerinin eğitim ve test setlerindeki tahmin performansları karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Grafiklerde mavi eğriler eğitim seti tahminlerini, kırmızı eğriler ise test seti tahminlerini göstermektedir. Bu görselleştirmeler, modellerin genelleme yeteneklerinin ve eğitim–test uyumunun görsel olarak değerlendirilmesine imkân sağlamaktadır.

Çizelge 4.1 ve 4.2’deki bulgularla birlikte incelendiğinde, SVR modeli özellikle test setinde R^2 trend çizgisine son derece yakın tahminler üretmiş ve eğitim verilerinden çok az sapma göstermiştir. Bu durum, SVR’nin kernel fonksiyonları sayesinde verideki doğrusal olmayan ilişkileri yakalayabildiğini ve aşırı uyum (overfitting) sorununa düşmeden dengeli tahminler sunduğunu göstermektedir. WA değişkenine ait grafikte XGBoost’a kıyasla daha dağınık bir görünüm sergilese de test setindeki düşük hata değerleri SVR’nin yüksek genelleme kapasitesini teyit etmektedir. Bu özellik,

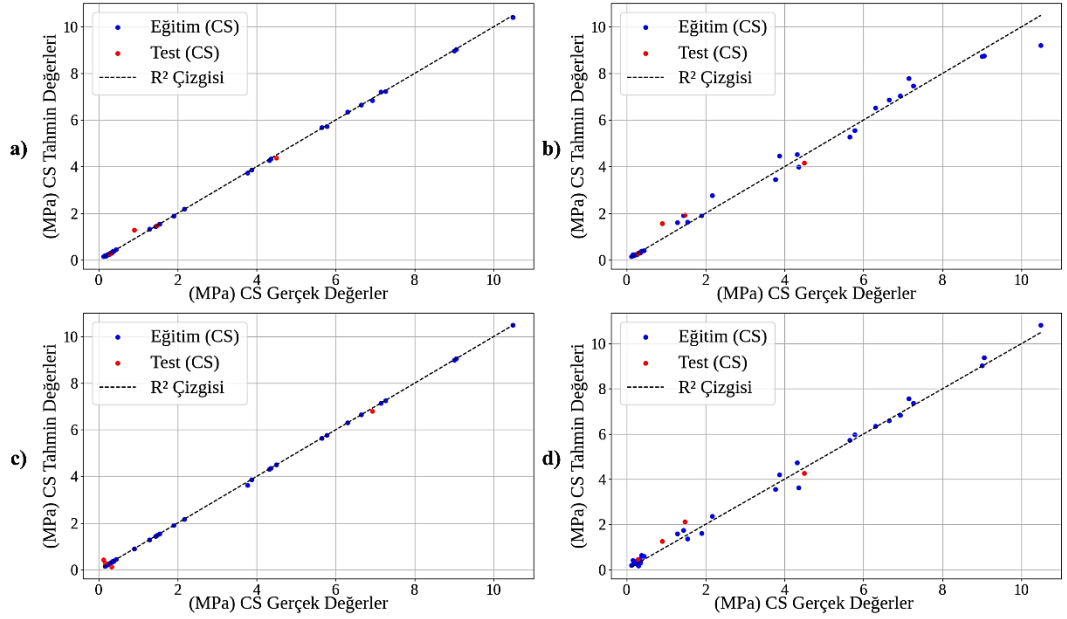
SVR'yi karmaşık ve doğrusal olmayan desenleri öğrenmede esnek ve güvenilir bir model haline getirmektedir.

Benzer şekilde XGBoost modeli de test setinde R^2 çizgisi ile yüksek uyum göstermiş ve eğitim tahminleriyle paralel sonuçlar vermiştir. Ağaç tabanlı yapısı, ardışık öğrenme stratejisi ve gömülü düzenleme (regularization) mekanizmaları sayesinde hata değerlerini en aza indirerek aşırı uyumun önüne geçmiştir. Bu nedenle, SVR'den sonra en başarılı model olarak öne çıkmıştır.

RF ve ANN modelleri ise genel olarak R^2 çizgisine yakın sonuçlar verse de SVR ve XGBoost'a kıyasla daha büyük sapmalar göstermiştir. RF'nin ağaçları birbirinden bağımsız şekilde oluşturması, XGBoost'un ise her yeni ağacı önceki hataları düzeltmek amacıyla inşa etmesi, iki yöntem arasındaki temel farkı ortaya koymaktadır. Bu fark, RF'nin karmaşık ilişkileri yakalama kapasitesini sınırlamış ve genelleme başarısını azaltmıştır. ANN modeli ise eğitim setinde yüksek doğruluk sağlasa da test setinde daha büyük hatalar üretmiş ve sınırlı veri seti koşullarında genelleme kapasitesinin yetersiz kaldığını göstermiştir.



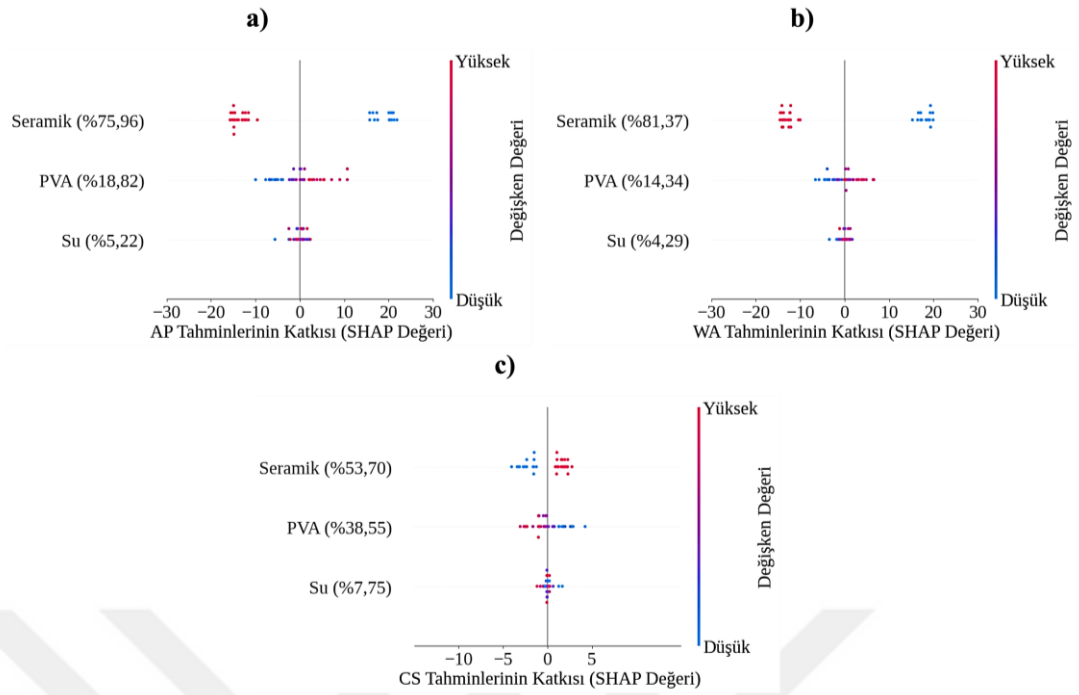
Şekil 4.8: WA (%) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.



Şekil 4.9: CS (MPa) değişkeni için tahmin edilen ve gerçek değerlerin karşılaştırılması: a) XGBoost, b) RF, c) SVR, d) ANN.

Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'un birlikte değerlendirilmesi, dört modelin de eğitim verisi üzerinde yüksek doğruluk sunduğunu, ancak test setinde küçük sapmaların ortaya çıktığını göstermektedir. Bu durum, modellerin ezberlemek yerine genelleme yeteneğini ön planda tuttuğunu ve aşırı uyum riskinin azaltıldığını göstermektedir.

Ayrıca, en iyi tahmin performansını ortaya koyan SVR modeli üzerinde, giriş değişkenlerinin çıktı değişkenleri üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla SHAP (model tabanlı, SVR), Tip II ANOVA (deneysel) ve LIME (model tabanlı, SVR) yöntemleriyle yorumlanabilirlik analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, seramik boncuk üretiminde değişkenlerin etkilerini ortaya koyarak modele dayalı öngörülerin deneysel bulgularla desteklenmesine katkı sağlamıştır.



Şekil 4.10: SHAP değerlerine göre girdilerin çıktı değişkenlerine katkısı: a) AP, b) WA, c) CS.

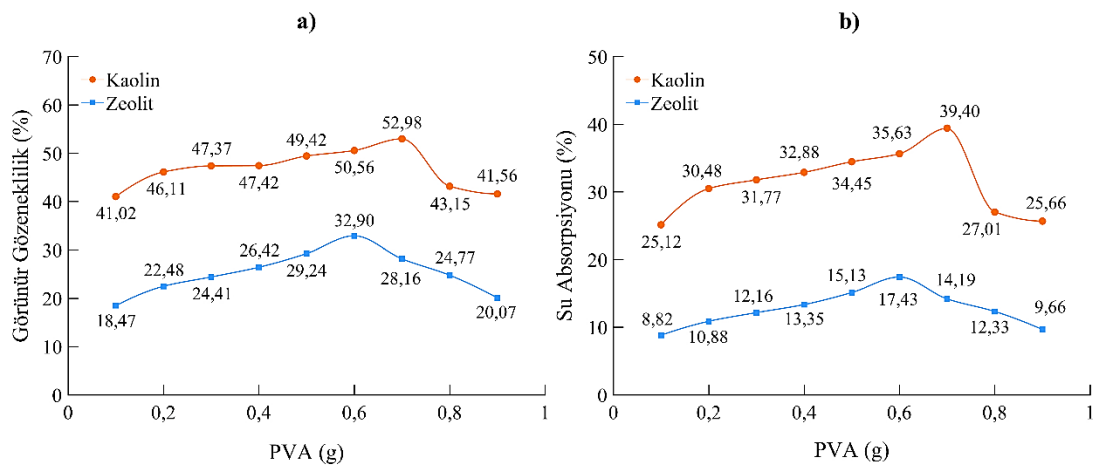
Şekil 4.10a–c’de, AP, WA ve CS değişkenleri için SHAP değerlerinin dağılımı sunulmaktadır.

Bu grafikler, her bir girdinin model çıktısı üzerindeki etkisini hem yön (pozitif/negatif) hem de büyüklük açısından göstermekte, aynı zamanda gözlem düzeyindeki değişkenliği de görselleştirmektedir. Tüm modellerde “Seramik” değişkeni en güçlü etkiye sahip değişken olarak öne çıkmıştır. SHAP analizine göre bu değişkenin katkısı AP için %75,96, WA için %81,38 ve CS için %53,70 olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular, Tip II ANOVA sonuçlarıyla da desteklenmektedir. “Seramik” değişkeni AP ($F = 523,71$; $p < 0,001$), WA ($F = 1005,41$; $p < 0,001$) ve CS ($F = 62,59$; $p < 0,001$) için yüksek derecede anlamlı bulunmuştur. SHAP değerlerinin geniş dağılımı, bu girdinin farklı gözlemlerde hem pozitif hem de negatif etkiler gösterebildiğini ortaya koymaktadır. “PVA” girdisi, özellikle CS çıktısı için önemli bir değişken olarak öne çıkmış ve %38,55 katkı sağlamıştır. Ayrıca AP (%18,82) ve WA (%14,34) için de sınırlı fakat istatistiksel olarak anlamlı etkiler göstermiştir (tüm modellerde $p < 0,001$). SHAP grafiklerinde “PVA” değişkeninin etkisinin yön ve büyüklük açısından gözlemlere göre değişkenlik gösterdiği açıkça görülmektedir. “Su” girdisi ise sınırlı fakat tutarlı bir etkiye sahip olmuş; AP, WA ve CS değişkenlerine katkısı sırasıyla %5,22, %4,29 ve %7,75 olarak hesaplanmıştır. Tip II ANOVA sonuçlarına göre ise

“Su” girdisi bu üç çıktı için de istatistiksel olarak anlamlı bulunmamıştır (AP: $p = 0,77$; WA: $p = 0,41$; CS: $p = 0,62$). SHAP değerlerinin dar aralıkta yayılım göstermesi, modelin bu girdiye düşük önem atfettiğini doğrulamaktadır. Renk skalası ise değişken değerleri ile SHAP etkileri arasındaki ilişkiyi açık biçimde ortaya koymaktadır. Global düzeyde yapılan bu analizlere ek olarak, LIME yöntemi kullanılarak “Su” girdisinin yerel etkisi incelenmiştir. Rastgele seçilen 5 gözlem üzerinden yapılan değerlendirmelerde, “Su” girdisinin küresel düzeyde sınırlı etkisine rağmen, yerel düzeyde pozitif ve negatif yönlü katkılar sunduğu görülmüştür. Buna göre AP için (+0,99, +0,26, -0,29, -0,51, -0,56), WA için (+1,27, +0,47, -0,01, -0,11, -0,14) ve CS için (+0,05, +0,02, -0,01, -0,03, -0,18) etkiler hesaplanmıştır. Sonuç olarak, SHAP analizi (Tip II ANOVA testleriyle desteklenmiş) modelin girdilere olan duyarlılığını küresel düzeyde açıklarken, LIME analizi bu etkileri yerel düzeyde detaylandırmıştır. Bu iki yaklaşım birlikte ele alındığında, modelin karar verme yapısı hem bütünsel hem de bireysel düzeyde şeffaf bir biçimde anlaşılabilir.

4.1.3 Islak granülasyon yöntemiyle elde edilen destek malzemelerin karakterizasyon sonuçları

Islak granülasyon yöntemiyle elde edilen desteklerde, PVA içeriğinin değişimiyle birlikte gözeneklilik ve su absorpsiyon özelliklerinde belirgin farklılıklar gözlenmiştir. Bu yöntemde hem zeolit hem de kaolin esaslı seramik destekler hazırlanmış ve PVA miktarındaki değişimin yapısal özellikler üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

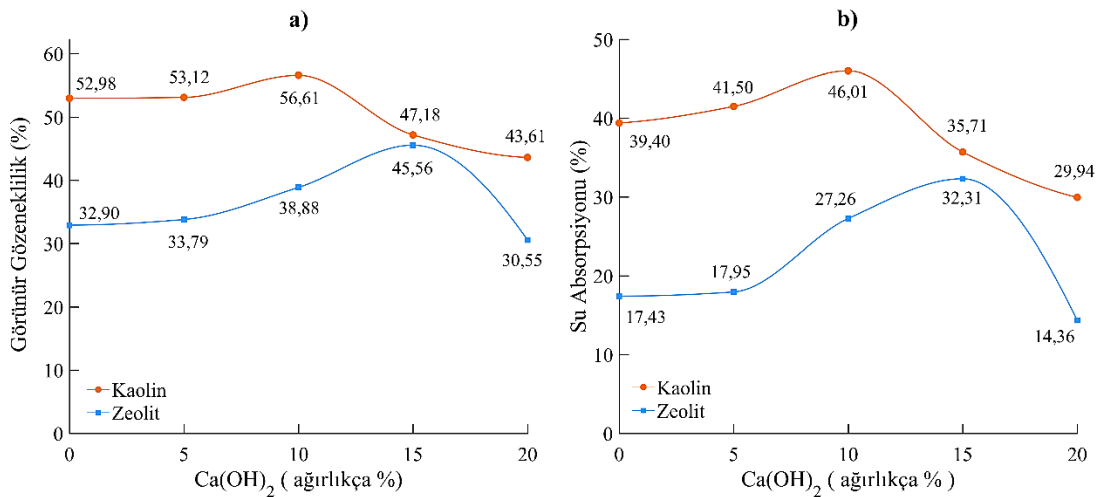


Şekil 4.11: Islak granülasyon yöntemi ile elde edilip, farklı PVA içeriğine sahip sinterlenmiş seramik desteklerin grafikleri a) Görünür Gözeneklilik, b) Su Absorpsiyonu.

Şekil 4.11a'da zeolit ve kaolin esaslı seramik desteklerin görünür gözeneklilik değerleri sunulmaktadır. Kaolin numunelerinde en yüksek gözeneklilik %52,98 ile 0,7 g PVA içeriğinde elde edilmiştir.

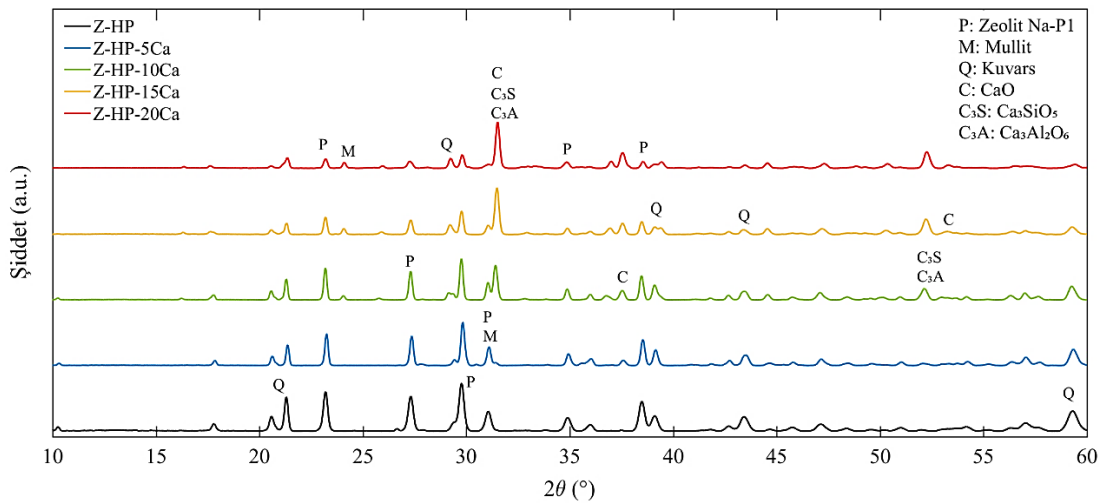
Zeolit numunelerinde ise maksimum gözeneklilik %32,90 ile 0,6 g PVA içeriğinde gözlenmiştir. Her iki seramik malzemede de en yüksek gözenekliliğin ardından PVA ilavesine devam edilmesiyle değerlerde belirgin düşüşler ortaya çıkmıştır. Bu düşüş, kaolin için %18,55, zeolit için ise %14,41 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, sinterleme sürecinde oluşan gözeneklerin yapı içerisine doğru çökmesiyle açıklanabilir. Genel eğilim incelendiğinde, kaolinde gözeneklilik en düşük değerinden en yüksek değerine %29,16 oranında artış göstermiştir. Zeolit için bu artış daha belirgindir ve %78,13'e ulaşmıştır. Şekil 4.11b'de zeolit ve kaolin numunelerinin su absorpsiyon değerleri verilmektedir. Su absorpsiyonu da gözeneklilikle benzer bir eğilim izlemiştir. Kaolin numunelerinde en yüksek su absorpsiyon değeri %39,40 ile 0,7 g PVA içeriğinde, zeolit numunelerinde ise %17,43 ile 0,6 g PVA içeriğinde elde edilmiştir. Maksimum değerlerden sonra PVA miktarının artırılmasıyla su absorpsiyon değerlerinde keskin düşüşler gözlenmiştir; bu düşüş kaolin için %45,87, zeolit için ise %22,83 olarak hesaplanmıştır.

Genel artış değerlendirildiğinde, kaolinde su absorpsiyon en düşük değerinden en yüksek değerine %56,85 artarken, zeolitte bu oran %97,62'ye ulaşmıştır.



Şekil 4.12: Islak granülasyon yöntemi ile elde edilip, farklı Ca(OH)₂ içeriğine sahip sinterlenmiş seramik boncukların grafikleri a) Görünür Gözeneklilik, b) Su Absorpsiyonu.

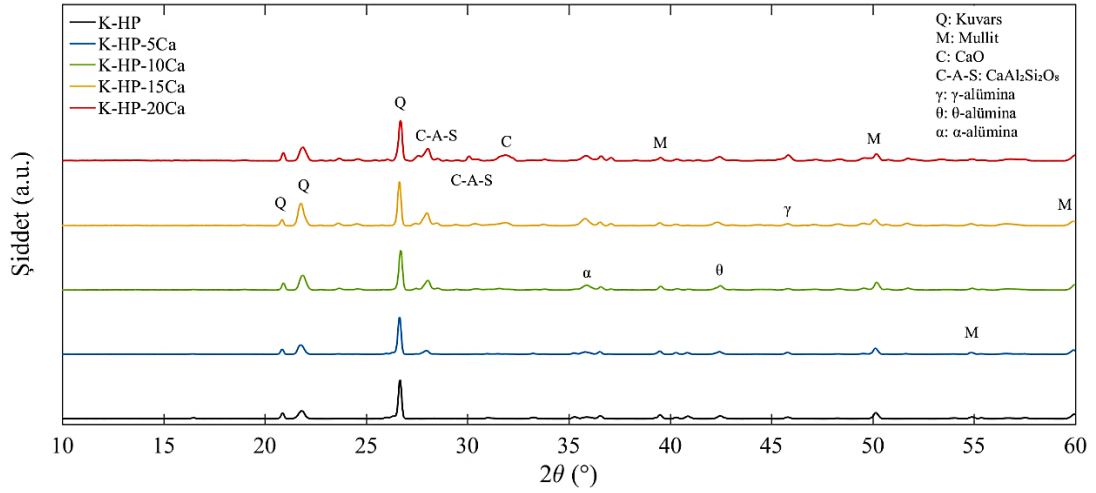
Şekil 4.12a'da, ıslak granülasyon yöntemiyle elde edilen ve farklı Ca(OH)_2 oranlarında hazırlanmış seramik desteklerin görünür gözeneklilik değerleri sunulmaktadır. Grafik incelendiğinde, Ca(OH)_2 ilavesinin gözeneklilik üzerinde artırıcı bir etki yarattığı görülmektedir. Özellikle sinterleme sürecinde Ca(OH)_2 'nin Ca türevlerine dönüşümü sırasında açığa çıkan H_2 gazı, yapıda ek gözeneklerin oluşmasına katkı sağlamıştır. Kaolin desteklerde en yüksek gözeneklilik %10 Ca(OH)_2 içeriğinde (%56,61), zeolit desteklerde ise %15 Ca(OH)_2 içeriğinde (%45,56) elde edilmiştir. Başlangıç değerlerine göre gözeneklilik artışları karşılaştırıldığında, kaolinde %6,85'lik, zeolitte ise %38,48'lik bir yükseliş kaydedilmiştir. Ancak katkı oranının %20'ye çıkarılmasıyla her iki seramik malzemede de gözeneklilik değerlerinde düşüş yaşanmış, bu durum yüksek katkı seviyelerinde gözeneklerin çökmesi ve yapının kısmen yoğunlaşmasıyla ilişkilendirilmiştir. Şekil 4.12b'de ise aynı numunelerin su absorpsiyon değerleri verilmektedir. Görünür gözeneklilik ile su absorpsiyonu arasındaki ilişkiye paralel olarak, grafiklerde benzer bir eğilim gözlenmiştir. Kaolin için en yüksek su absorpsiyonu %10 Ca(OH)_2 katkısında (%46,01), zeolit için ise %15 katkı oranında (%32,31) elde edilmiştir. Başlangıç değerlerine kıyasla kaolinde %16,78, zeolitte ise %85,37 oranında artış kaydedilmiştir. Daha yüksek katkı oranlarında ise su absorpsiyonunda belirgin bir düşüş gözlenmiş, bu eğilim gözeneklilik sonuçlarıyla da uyumlu bulunmuştur.



Şekil 4.13: Farklı Ca katkı oranlarına sahip zeolit numunelerinin XRD desenleri.

Şekil 4.13'te, Na-P esaslı seramiğin farklı oranlarda Ca katkısı ile elde edilen XRD desenleri verilmiştir. Katkısız numunede Na-P zeolitine ait yansımalar hâlâ açıkça seçilebilmekte, bunun yanında tüm numunelerde ortak olarak kuvars (Q) ve mullit (M)

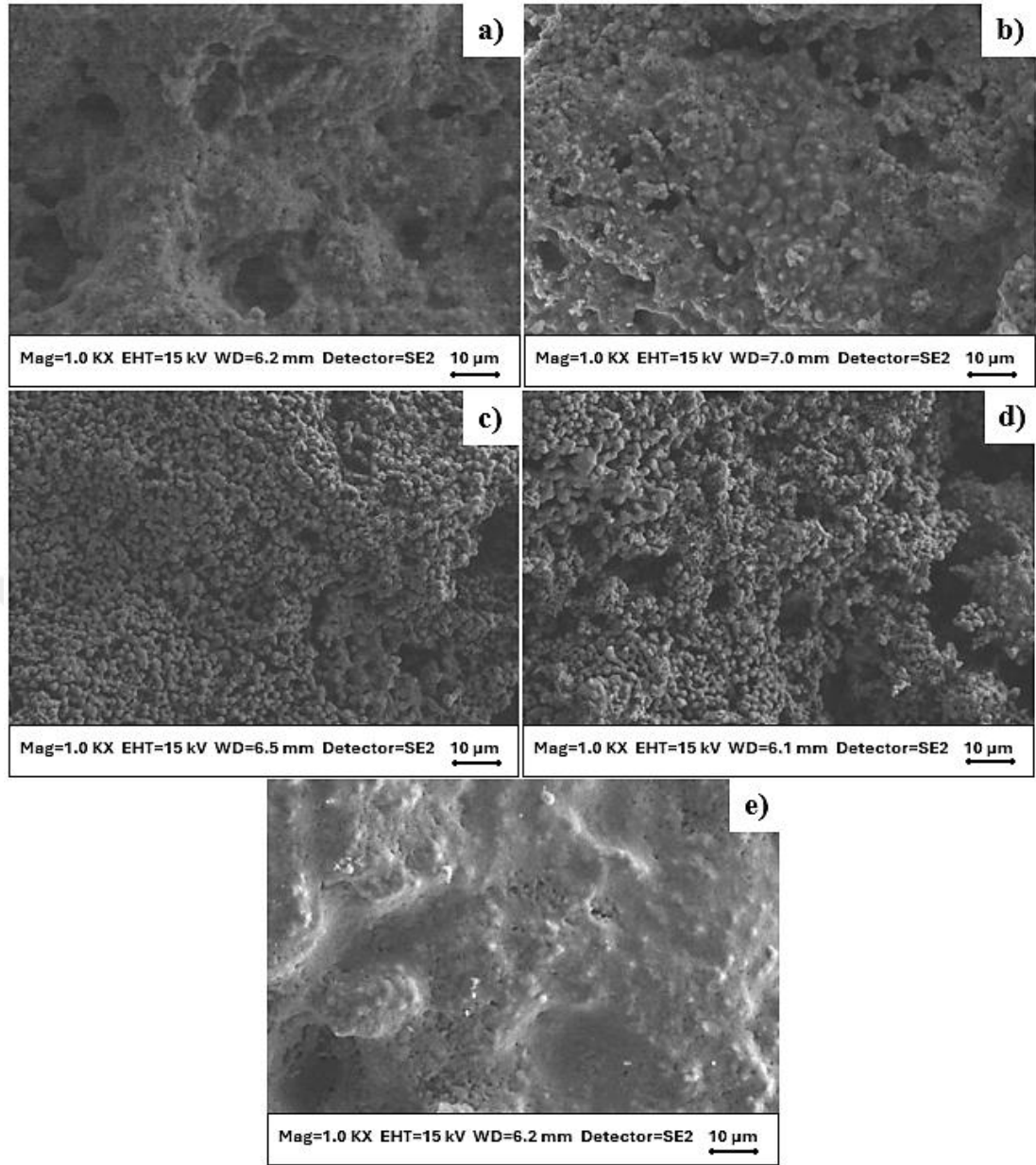
fazları da gözlenmektedir. Bu durum, zeolit yapısının yüksek sıcaklıkta kısmen bozalsa da tamamen kaybolmadığını, kristalin formunu büyük ölçüde koruduğunu göstermektedir. Ca ilavesiyle birlikte desenlerde belirgin değişimler ortaya çıkmış; özellikle 31–33° civarında yeni yansımalar oluşmuş ve katkı oranı arttıkça şiddetlenmiştir. Bu bant, serbest CaO yanında Ca-silikat fazlarının (C_3S) ve kısmen de Ca-alüminatların (C_3A) karakteristik yansımalarıyla ilişkilendirilmektedir. Orta katkı seviyelerinde CaO'ya özgü yansımaların belirginleşmesiyle birlikte C_3S ve C_3A piklerinin geliştiği dikkati çekmektedir. Bu bulgu Ca'nın, Na-P zeolit yapısının kısmen bozunmasıyla açığa çıkan SiO_2 ve Al_2O_3 bileşenleri ile reaksiyona girerek yeni Ca–Si/Al esaslı fazların oluşumuna katkı sağladığını göstermektedir. Daha yüksek katkılarda Ca–Si/Al fazlarının belirginleştiği görülmektedir. Böylece sistem, Ca katkısı ile yalnızca serbest oksit fazlarını değil, aynı zamanda reaksiyon ürünü olarak kararlı kalsiyum silikat ve alüminat fazlarını da içerecek şekilde çeşitlenmiştir. Katkının kimyasal etkileri açısından değerlendirildiğinde, Ca'nın sisteme eklenmesi baziklik derecesini artırmıştır. Serbest CaO fazı, yüzeyde güçlü bazik merkezler sağlayarak hem oksijen iyon yoğunluğunu hem de elektron donör karakterini yükseltmektedir. Oluşan Ca-silikatlar (örneğin C_3S) ve Ca-alüminatlar (örneğin C_3A) ise yapıya yapısal olarak oksijen zengin bir iskelet kazandırmakta, bu da genel baziklik düzeyini korumakta veya daha da pekiştirmektedir. Ca-alüminosilikat fazları bazikliği serbest CaO kadar belirgin şekilde artırmasa da Si–O–Al iskeletine bağlı Ca^{+2} iyonları sayesinde sistemin asit–baz karakterinde kayda değer bir bazik eğilim yaratmaktadır. Dolayısıyla Ca katkısının artışı yalnızca yeni fazların oluşumunu değil, aynı zamanda sistemin yüzey kimyasal özelliklerini de değiştirmekte; bazikliğin yükselmesi özellikle gaz katı reaksiyonlarında adsorpsiyon ve aktivasyon süreçlerini doğrudan etkileyebilecek bir avantaj sağlamaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde, artan Ca katkısı Na-P zeolitinin kristal yapısını zayıflatmış, yeni Ca–Si/Al esaslı fazların gelişimine yol açmış ve aynı zamanda sistemin bazik karakterini kuvvetlendirmiştir. Düşük katkılarda sınırlı miktardaki CaO kısmen baziklik artışı sağlarken, orta ve yüksek katkılarda hem serbest CaO fazı hem de Ca-silikat ve alüminatlar sayesinde sistemin bazikliği belirgin biçimde arttığı yorumu yapılabilmektedir. Bu durum, Ca katkısının yalnızca faz dağılımını değil, aynı zamanda seramik malzemenin yüzey kimyasını da yönlendiren kritik bir parametre olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.14: Farklı Ca katkı oranlarına sahip kaolin numunelerinin XRD desenleri.

Şekil 4.14’te, kaolin esaslı seramiklerin farklı oranlarda Ca katkısı ile elde edilen XRD desenleri verilmiştir. Katkısız numunede kuvars (Q) ve mullit (M) fazlarının yanı sıra, kaolinin yüksek sıcaklıktaki dönüşümünden kaynaklanan α -, θ - ve γ -alümina fazları da belirgin şekilde gözlenmektedir. Bu faz dağılımı, katkısız kaolinin yapısında daha çok asidik merkezlerin ön planda olduğunu düşündürmektedir; çünkü kuvars ve alümina türevli fazlar yüzeyde elektron alıcı bölgeler oluşturarak asidik karaktere katkı sağlamaktadır. Ca katkısı ile desenlerde yeni fazların oluştuğu ve Ca içeren fazlara ait yansımaların katkı oranına bağlı olarak giderek güçlendiği görülmüştür. Düşük katkılarda zayıf olan bu yansımalar, orta katkıda belirginleşmiş, yüksek katkıda ise keskinleşerek baskın hâle gelmiştir. Bu durum, Ca’nın yalnızca serbest oksit olarak kalmadığını, aynı zamanda kaolinin Al ve Si içeriğiyle reaksiyona girerek kalsiyum silikat, kalsiyum alüminat ve kalsiyum alüminosilikat fazlarının oluşumunu teşvik ettiğini ortaya koymaktadır. Özellikle yüksek katkıda bu fazların çeşitliliği artmış ve yapıda daha yoğun bir şekilde kristallenmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, katkısız kaolinde asidik merkezler baskınken, Ca katkısı ile sistem giderek bazikliğin hâkim olduğu bir yapıya evrilmiştir. Serbest CaO fazı güçlü bazik merkezler sağlamış, kalsiyum silikat ve alüminosilikat fazları da bu bazik yapıyı desteklemiştir. Böylece Ca katkısı yalnızca yeni fazların ortaya çıkmasına değil, aynı zamanda malzemenin yüzey kimyasal özelliklerinin asidikten bazikliğe doğru kaymasına da neden olmuştur.



Şekil 4.15: Zeolit esaslı numunelerin sinterleme sonrası yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri: a) katkısız zeolit, b) %5 (ağ.) Ca katkılı, c) %10 (ağ.) Ca katkılı, d) %15 (ağ.) Ca katkılı ve e) %20 (ağ.) Ca katkılı numune.

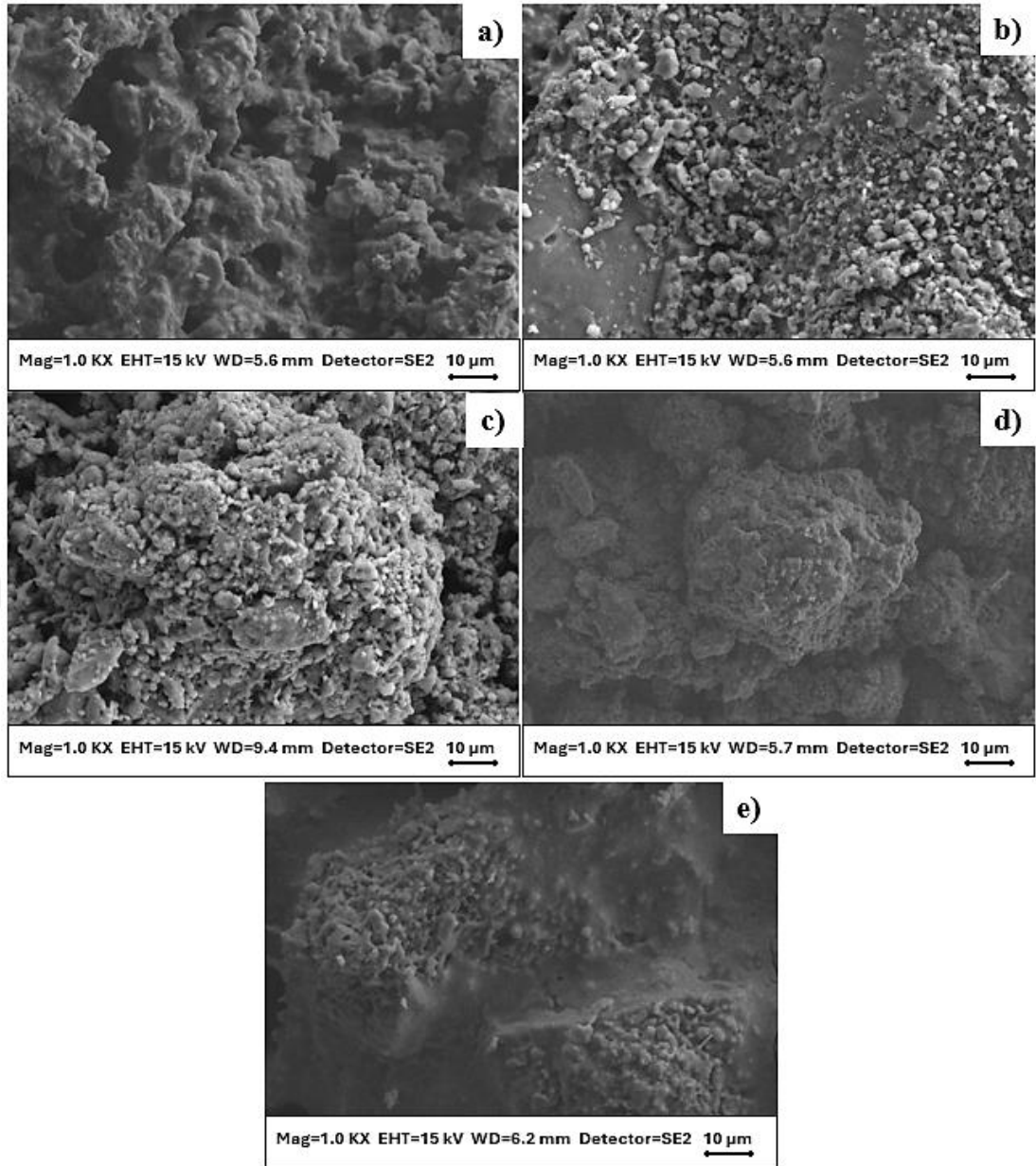
Şekil 4.15'te verilen SEM görüntülerinde (1,0Kx) zeolit numunelerine farklı oranlarda Ca katkısı yapıp sinterlenmesiyle elde edilen yüzey morfolojileri karşılaştırılmaktadır.

Katkısız zeolite ait a numunesinde yüzeyin kaba, düzensiz ve süreksiz bir yapıya sahip olduğu, geniş oyukların ve kırıklı bölgelerin gözenekli fakat homojenlikten uzak bir morfoloji sergilediği görülmektedir. %5 katkılı b numunesinde ise yüzey dokusu daha düzenli hale gelmiş, küçük nodüler taneler oluşmuş ve boşlukların küçülmesiyle daha

sıkı bir görünüm kazanılmıştır. %10 katkılı c numunesinde küresel partiküllerin homojen bir dağılım sergileyerek yüzeyi daha yoğun ve ince taneli bir doku ile kapladığı, gözenekli yapının ise dengeli şekilde korunduğu izlenmektedir. %15 katkılı d numunesinde en uyumlu morfolojinin elde edildiği görülmekte, tanelerin düzenli bir biçimde yüzeyi kapladığı, gözeneklerin korunarak homojen bir yapının oluştuğu anlaşılmaktadır. Buna karşın %20 katkılı e numunesinde tanelerin kaynaşarak iri bloklar oluşturduğu, gözeneklerin büyük ölçüde kapandığı ve yüzeyin kompakt, yoğun bir görünüme dönüştüğü gözlenmektedir. Genel olarak, katkı oranı arttıkça yüzey morfolojisi önce homojenleşmiş, %15 seviyesinde en uygun ve dengeli yapıya ulaşmış, daha yüksek katkıda ise kapanma ve kaynaşma nedeniyle gözenekliliğini kaybederek daha kompakt bir morfolojiye dönüşmüştür. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, zeolitin temel olarak mikro gözenekli bir malzeme olmasıdır.

SEM görüntülerinde mikroporlar doğrudan görülememektedir; görüntülerde seçilen kırıklı ve boşluklu bölgeler makro ölçekli yapılar olup, bunlar mikroporlu kafesin kümelenmesinin yüzey morfolojisine yansımaları olarak değerlendirilebilir.

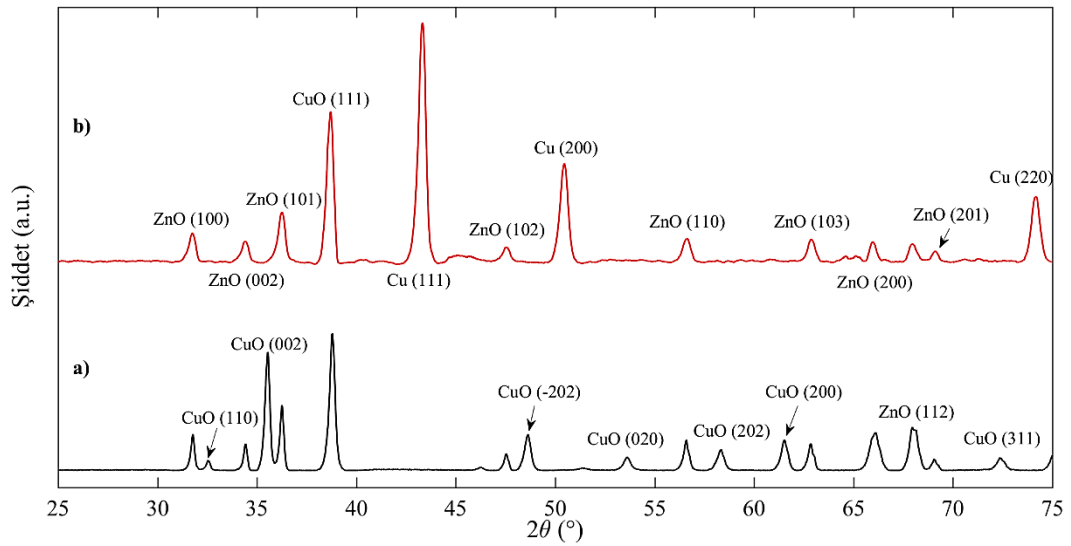
Şekil 4.16'da kaolin esaslı numunelerin sinterleme sonrası yüzey morfolojileri (1,0 Kx) karşılaştırılmaktadır. Katkısız kaoline ait a) görüntüsünde yüzey kaba ve parçalıdır; derin oyuklar ve düzensiz çıkıntılar makro/şekilsel pürüzlülüğü belirgin kılar. %5 katkılı b) numunesinde yüzeyde daha sıkı, dağınık küçük parçacık kümeleri oluşmuş; iri boşluklar kısmen dolmuş, doku toparlanmıştır. %10 katkılı c) numunesinde kompakt fakat düzenli aglomeralar görülür; boşluklar tamamen kapanmadan süreklilik artar ve bu oran görüntü setinde en dengeli morfolojiyi verir. %15 katkılı d) numunesinde aglomeralar irileşerek bloklaşmış, doku heterojenleşmiş ve boşluklar büyük ölçüde azalmıştır. %20 katkılı e) numunesinde taneler kaynaşmış görünür; yüzey kompaktlaşmış ve boşluklu doku belirgin şekilde kaybolmuştur. Kaolinin yapısal olarak mezo-gözenekli bir malzeme olduğu literatürde bilinmektedir. SEM görüntülerinde bu gözenekler doğrudan seçilememekle birlikte, yüzeyde gözlenen parçacık kümelenmeleri ve aglomerasyon eğilimi mezo gözeneklerin korunup korunmadığına ilişkin dolaylı ipuçları sunmaktadır. Özellikle c) numunesinde kompakt fakat düzenli aglomeraların varlığı gözenekli yapının makro ölçekte korunduğunu gösterirken, d) ve e) numunelerinde görülen kaynaşma eğilimi mezo gözeneklerin kapanmasına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.16: Kaolin esaslı numunelerin sinterleme sonrası yüzey morfolojilerini gösteren SEM görüntüleri: a) katkısız kaolin, b) %5 (ağ.) Ca katkılı, c) %10 (ağ.) Ca katkılı, d) %15 (ağ.) Ca katkılı ve e) %20 (ağ.) Ca katkılı numune.

4.1.4 Ultrases destekli birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen Cu/ZnO katalizörünün yapısal ve morfolojik bulguları

Bu bölümde, ultrases destekli birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen Cu/ZnO katalizörüne ait yapısal ve morfolojik bulgular sunulmaktadır. Katalizörün kristal yapısı ve yüzey morfolojisi farklı karakterizasyon teknikleriyle incelenmiş, elde edilen sonuçlar katalizörün yapısal bütünlüğü ve aktif faz dağılımı açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 4.17: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Cu/ZnO katalizörüne ait a) indirgeme öncesi ve b) indirgeme sonrası XRD desenleri.

Şekil 4.17’de CuO/ZnO katalizörüne ait indirgeme öncesi a) ve sonrası b) XRD desenleri sunulmaktadır.

İndirgeme öncesinde katalizör yapısında CuO’ya ait karakteristik yansımalar (111, 002, 110, 020, 200, 202 ve 311 düzlemleri) yoğun biçimde gözlenmiş, bu durum oksit fazın baskın olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca ZnO’ya ait piklerin belirgin şekilde seçilebilmesi, sentez sonrasında ZnO’nun katkı fazı olarak yapıda kararlılıkla bulunduğunu göstermektedir. Böylelikle katalizör, indirgeme öncesinde güçlü biçimde CuO fazı tarafından temsil edilen oksit ağırlıklı bir yapıya, ZnO katkısının ise düzenli şekilde eşlik ettiği bir kompozisyona sahiptir. İndirgeme sonrasında ise CuO fazına ait yansımaların büyük bölümünün kaybolduğu, buna karşılık metalik Cu’nun karakteristik (111), (200) ve (220) yansımalarının net bir biçimde ortaya çıktığı görülmektedir. Bu dönüşüm, indirgeme işlemiyle CuO’nun etkin biçimde metalik bakıra indirgenerek aktif fazın oluştuğunu açıkça kanıtlamaktadır. ZnO’ya ait yansımaların indirgeme sonrasında da korunması, katkı fazının indirgeme koşullarında yapısal bütünlüğünü sürdürdüğünü ve katalizörün genel kararlılığına katkıda bulunduğunu göstermektedir. Genel olarak bu sonuçlar, indirgeme sürecinin katalizör yapısında baskın oksit fazı metalik bakıra dönüştürerek aktif merkezlerin ortaya çıkmasını sağladığını ve ZnO katkısının indirgeme sonrasında da varlığını koruyarak yapının bütünlüğüne ve stabilitesine katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Bu faz dönüşümleri, kristal boyut analizleri ile de desteklenmiş ve ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.3'te sunulmuştur. Kristal boyut hesaplamaları, aşağıda verilen Scherrer denklemi (Denklem 4.1) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (4.1)$$

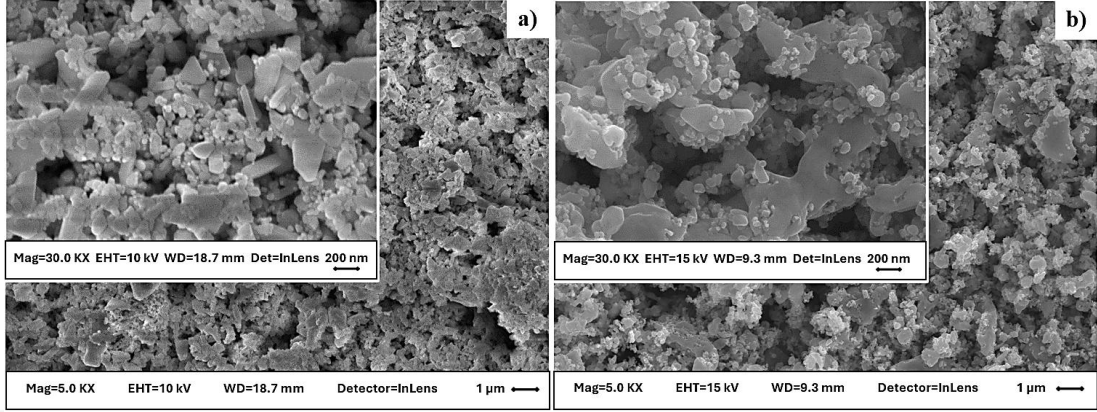
Burada D ortalama kristal boyutunu (nm), K şekil faktörünü (0,9), λ kullanılan X-ışınının dalga boyunu (CuK α için 1,5406 Å), β pik yarı maksimum genişliğini (FWHM, radyan cinsinden) ve θ Bragg açısını ifade etmektedir.

Çizelge 4.3: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Cu/ZnO katalizörüne ait indirgeme öncesi ve sonrası kristal boyutları (Scherrer denklemi ile hesaplanan, nm).

Faz	İndirgeme Öncesi (nm)	İndirgeme Sonrası (nm)
Cu(111)	–	28,12
Cu(200)	–	22,80
Cu(220)	–	23,04
CuO(111)	21,86	19,05
CuO(002)	29,80	–
CuO(020)	18,89	–

Çizelge 4.3'te sunulan kristalit boyut değişimleri, indirgeme süreciyle birlikte CuO fazında gerçekleşen dönüşümleri ve yapısal evrimi açıkça ortaya koymaktadır. İndirgeme öncesinde difraktogramda CuO(111) fazı 21,86 nm, CuO(002) fazı 29,80 nm ve CuO(020) fazı 18,89 nm kristalit boyutuna sahip olarak gözlenmiştir. İndirgeme sonrasında CuO(111) yönünde boyutun yaklaşık %13 oranında azalarak 19,05 nm'ye düştüğü belirlenmiştir. Buna karşılık CuO(002) ve CuO(020) pikleri tamamen ortadan kalkmış, bu yönlerdeki kristal yüzeylerin büyük ölçüde metalik Cu fazına dönüştüğü anlaşılmıştır. İndirgeme sonrası desende ayrıca Cu(111), Cu(200) ve Cu(220) fazlarına ait yeni yansımalar ortaya çıkmıştır. Bu fazların kristalit boyutları sırasıyla 28,12 nm, 22,80 nm ve 23,04 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen indirgeme sürecinde CuO'nun başarıyla Cu meteline dönüştüğünü ve belirgin boyutlarda metalik Cu kristallerinin oluştuğunu göstermektedir. Metalik Cu piklerinin belirginleşmesi, indirgeme sırasında Cu çekirdeklerinin büyüme eğilimine girdiğini; diğer yandan oksit fazındaki bazı yönlerin tamamen kaybolmasının, yapısal dönüşümün ileri düzeyde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Böylece, bu dönüşüm katalizör yüzeyinde metal aktif bölgelerin etkin biçimde oluştuğunu ve indirgeme işleminin katalitik performans açısından kritik bir aşama olduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.18: Ultrases destekli birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiş Cu/ZnO katalizörünün SEM görüntüleri: a) indirgeme öncesi, b) indirgeme sonrası.

Şekil 4.18’de Cu/ZnO katalizörüne ait SEM görüntüleri sunulmaktadır; a) indirgeme öncesi, b) indirgeme sonrası numuneyi temsil etmektedir. İndirgeme öncesi numunede 5,0Kx büyütmede yüzeyin genel olarak tabakamsı ve çubuksu parçacıklardan oluştuğu, aralarda granüler yapılarla birlikte iri kümelenmelerin yer aldığı görülmektedir. 30,0Kx büyütmede ZnO’ya ait tipik çubuk/plaka yapıları ve bunların arasında sıkışmış granüler CuO kümeleri daha belirgin biçimde seçilmekte, bu da oksit fazlarının baskınlığını ve parçacıkların homojenlikten uzak, aglomere eğilimli bir düzenlenme sergilediğini göstermektedir. İndirgeme sonrası numunede ise yüzey morfolojisi belirgin şekilde değişmiştir. 5,0kx büyütmede gözenekli ve daha parçalı bir yapı öne çıkarken, 30,0kx büyütmede ZnO tabakalarının üzerinde çok sayıda küçük küresel nanoparçacıklar görülmektedir. Bu yapının, indirgeme ile Cu’nun metalik forma dönüşmesi sonucunda destek yüzeyi üzerinde ayrı taneler hâlinde konumlandığını göstermektedir. Böylece indirgeme sonrasında morfolojide daha dengeli bir dağılım sağlanmış, Cu tanelerinin ZnO yüzeyi üzerinde ayrı nanoparçacıklar hâlinde seçilebilirliği artmış ve bunun da yüzey alanını genişleterek katalitik aktif bölge sayısını artırmış olabileceği düşünülmektedir.

Genel olarak indirgeme öncesinde oksit fazların bütünleşmiş ve aglomere yapısı öne çıkarken, indirgeme sonrasında Cu nanoparçacıklarının ZnO tabakaları üzerinde daha düzenli ve ayrık halde bulunması, katalitik açıdan daha avantajlı bir morfolojinin oluştuğunu düşündürmektedir.

4.1.5 Dolgulu yatak reaktöründe MSR deneysel bulgularının analizi

Bu bölümde, dolgulu yatak reaktöründe gerçekleştirilen MSR deneylerinden elde edilen bulgular sunulmaktadır. Farklı destek türleri, gözeneklilik özellikleri ve Ca katkı oranları dikkate alınarak yapılan deneysel çalışmalar; metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve ürün seçicilikleri açısından değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar önceki karakterizasyon bulgularıyla ilişkilendirilmiştir. Söz konusu performans parametreleri aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (Denklem 4.2–4.5).

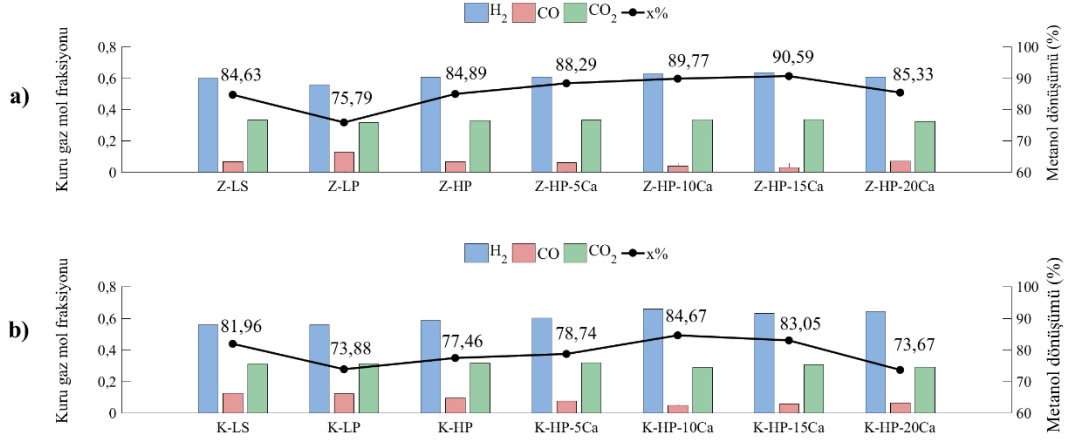
$$X_{\text{MeOH}}(\%) = \frac{(m_{\text{MeOH,giriş}} - m_{\text{MeOH,çıkış}})}{m_{\text{MeOH,giriş}}} \times 100 \quad (4.2)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{y_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{S_{\text{H}_2} \cdot X_{\text{MeOH}}}{100} \quad (4.4)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}}} \times 100 \quad (4.5)$$

Metanol dönüşüm oranı (X_{MeOH}), reaktöre giren metanol kütlesi ile çıkışta ölçülen metanol kütlesi arasındaki farka göre Denklem (4.2) ile hesaplanmıştır. Hidrojen seçiciliği (S_{H_2}), ürün akışındaki H_2 ve CO mol fraksiyonları dikkate alınarak Denklem (4.3) ile tanımlanmıştır. Hidrojen verimi (Y_{H_2}), hidrojen seçiciliği ile metanol dönüşümünün çarpımına dayalı olarak Denklem (4.4) ile hesaplanmıştır. Karbon dioksit seçiciliği (S_{CO_2}) ise ürün akışındaki CO_2 ve CO mol fraksiyonlarının oranı üzerinden Denklem (4.5) ile belirlenmiştir.



Şekil 4.19: Dolgulu yatak reaktörü katalitik performans grafikleri a) zeolit bazlı destek malzemeleri, b) kaolin bazlı destek malzemeleri (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

Şekil 4.19’da Cu/ZnO katalizörleri ile gerçekleştirilen MSR reaksiyonu sonucunda elde edilen kuru gaz ürünlerinin mol fraksiyonları (H₂, CO, CO₂) ile metanol dönüşüm yüzdeleri; destek tipi (zeolit veya kaolin), gözeneklilik düzeyi, Ca katkı oranı ve üretim yöntemi temelinde kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir. Ayrıca zeolit ve kaolin serilerinin deneysel sonuçların elde edilmesinde yararlanılan ham GC ve FT-IR spektrumları, referans amacıyla sırasıyla Şekil A.1, Şekil A.2 ve Şekil B.1’de verilmiştir.

Zeolit bazlı sistemlerde en yüksek performans, Z-HP-15Ca örneğiyle elde edilmiştir. Bu örnekte H₂ mol fraksiyonu 0,634’e ulaşmış, CO mol fraksiyonu 0,029’a kadar düşmüş ve metanol dönüşüm oranı %90,59 olmuştur. Buna karşılık en düşük performans, gözenekliliği düşük olan Z-LP örneğinde kaydedilmiştir (H₂: 0,557; CO: 0,127; dönüşüm: %75,79). Burada, reaktant difüzyonunun sınırlandırılması MSR’nin ilerlemesini engellemiş; ayrıca WGS’nin yetersiz çalışması CO seviyesinin yükselmesine neden olmuştur. Dolayısıyla, destek yapısının nitelikleri MSR mekanizmasının yönünü belirlemede kritik rol oynamaktadır. Z-HP-15Ca desteğinin, Z-LP desteğine kıyasla yaklaşık 2,5 kat daha yüksek gözenekliliğe sahip olması, bu performans farkında etkili olan temel yapısal unsurlardan biri olarak öne çıkmaktadır. Nitekim bu fark, CO mol fraksiyonunda %77,2’lik bir azalma ve dönüşümde %19,5 artış ile kendini göstermiştir. Bu da gözenek boyutunun artmasının iç difüzyon sınırlarını azaltarak aktif merkezlere erişimi kolaylaştırdığını ve MSR ile WGS’nin sinerjik biçimde ilerlediğini göstermektedir. Aynı üretim yöntemiyle hazırlanan Z-LP ile Z-HP örnekleri karşılaştırıldığında, gözeneklilikteki artış (%18,47’den %32,90’a),

H₂ mol fraksiyonunda %8,6'lık bir iyileşmeye ve dönüşüm oranının da %84,89'a ulaşılmasına olanak tanımıştır. Öte yandan, Z-LS ve Z-HP gibi benzer gözeneklilik düzeyine sahip örnekler arasında dönüşümde %0,3 ve H₂ mol fraksiyonunda %1 gibi oldukça düşük farkların gözlenmesi, üretim yönteminin performansa etkisinin sınırlı kaldığını; buna karşılık gözeneklilik ve baz katkısının belirleyici faktörler olduğunu göstermektedir. Z-LS ve Z-HP-5Ca örnekleri hemen hemen aynı gözenekliliğe sahip olmasına rağmen, Ca etkisiyle dönüşüm oranı %84,63'ten %88,29'a yükselmiştir. Bu durum, bazik etkinin performans artırıcı etkisini açık biçimde ortaya koymaktadır.

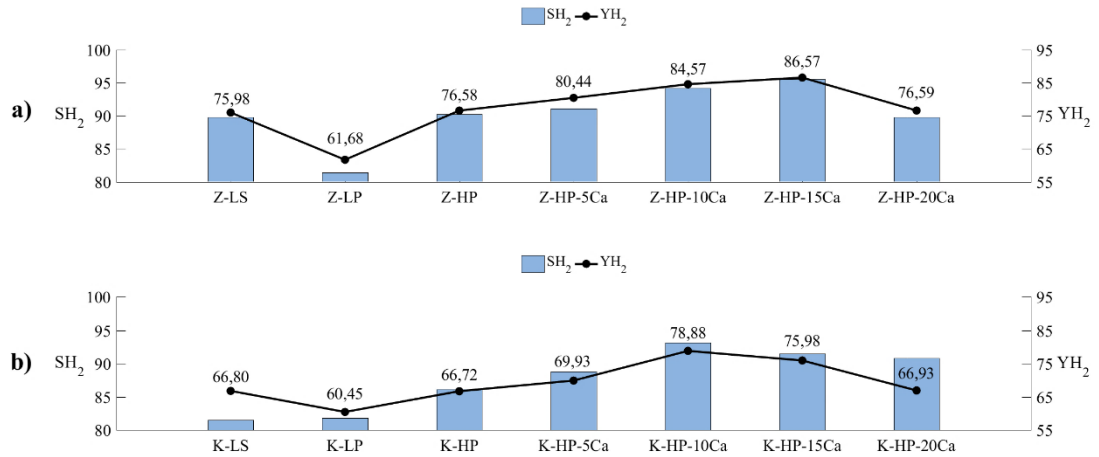
Kaolin destekli sistemlerde ise benzer bir eğilim gözlenmiştir. En yüksek performans, K-HP-10Ca örneğinde elde edilmiş olup H₂ mol fraksiyonu 0,663, CO mol fraksiyonu 0,049 ve dönüşüm oranı %84,67 olarak bulunmuştur. Yüksek gözeneklilik (%56,61) ve optimal baz katkısı, MSR'nin hızlanmasını sağlarken, WGS reaksiyonunun CO'yu CO₂'ye dönüştürme kapasitesini de artırmıştır. Buna karşın, en düşük değerler K-LP örneğinde ölçülmüştür (H₂: 0,562; CO: 0,125; dönüşüm: %73,88). Bu örnekte zayıf porozite hem MSR'nin hem de WGS'nin etkisiz kalmasına neden olmuştur. K-HP-10Ca desteğinin, K-LP'ye göre yaklaşık 1,4 kat daha yüksek gözenekliliğe sahip olması, CO mol fraksiyonunda %60,8'lik bir azalma ve dönüşümde %10,8'lik artışla sonuçlanarak yapısal etkilerin katalitik performans üzerindeki önemini ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, benzer gözeneklilik değerlerine sahip K-LS (%54,33) ve K-HP (%52,98) örneklerinin karşılaştırılması, yalnızca üretim yöntemi farkına bağlı olarak H₂ fraksiyonunda %4 ve dönüşüm oranında %5,1'lik farklara yol açmıştır. Hemen hemen aynı gözenekliliğe sahip K-LS ve K-HP-10Ca örneklerinde de Ca etkisiyle dönüşüm oranı %81,96'dan %84,67'ye yükselmiştir. Bu durum, bazik etkinin performans artırıcı rolünü açık biçimde ortaya koymaktadır. Bu bulgular, üretim yönteminin etkisinin sınırlı olduğunu; buna karşılık gözeneklilik düzeyi ve baz katkısının performans üzerinde baskın ve belirleyici bir rol üstlendiğini teyit etmektedir.

Genel olarak değerlendirildiğinde, her iki destek türü için de en düşük performans, düşük gözenekliliğe sahip LP örneklerinde kaydedilmiş; buna karşılık en yüksek H₂ mol fraksiyonu ve dönüşüm oranları, kaolin ve zeolit destekli sistemlerde sırasıyla %10–15 Ca katkılı HP örneklerinde elde edilmiştir. Ancak katkı oranı %15'in üzerine çıktığında (örneğin Z-HP-20Ca ve K-HP-20Ca), her iki parametrede de belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, aşırı baz katkısının gözenek yapısını bozarak

aktif yüzey alanlarını sınırladığı ve özellikle WGS reaksiyonunu olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir. Nitekim literatürde de vurgulandığı üzere, ılımlı baziklik MSR ve WGS reaksiyonlarını desteklerken, aşırı baziklik yapısal bozulmalara yol açabilmekte; buna karşılık asidik yüzeyler metanolün doğrudan parçalanmasına dayanan ayrışma reaksiyonunu (MD) daha fazla teşvik etmektedir (Abiso ve diğ, 2024; An ve Wang, 2023; Xie ve diğ, 2022).

Bu bağlamda sistemin toplam performansı yalnızca baz katkı miktarıyla değil, aynı zamanda destek yapısının gözenekliliğiyle birlikte oluşturduğu mikroçevresel asidik-bazik dengenin etkileşimine de doğrudan bağlıdır.

Sonuç olarak, optimum katalitik performansın sağlanabilmesi için destek gözenekliliği ve baz katkı oranı ayrı ayrı değil, birbiriyle etkileşimli bir biçimde ve dikkatle optimize edilmelidir.



Şekil 4.20: Dolgulu yatak reaktöründe hidrojen seçiciliği ve verimi grafikleri a) zeolit bazlı destek malzemeleri, b) kaolin bazlı destek malzemeleri (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

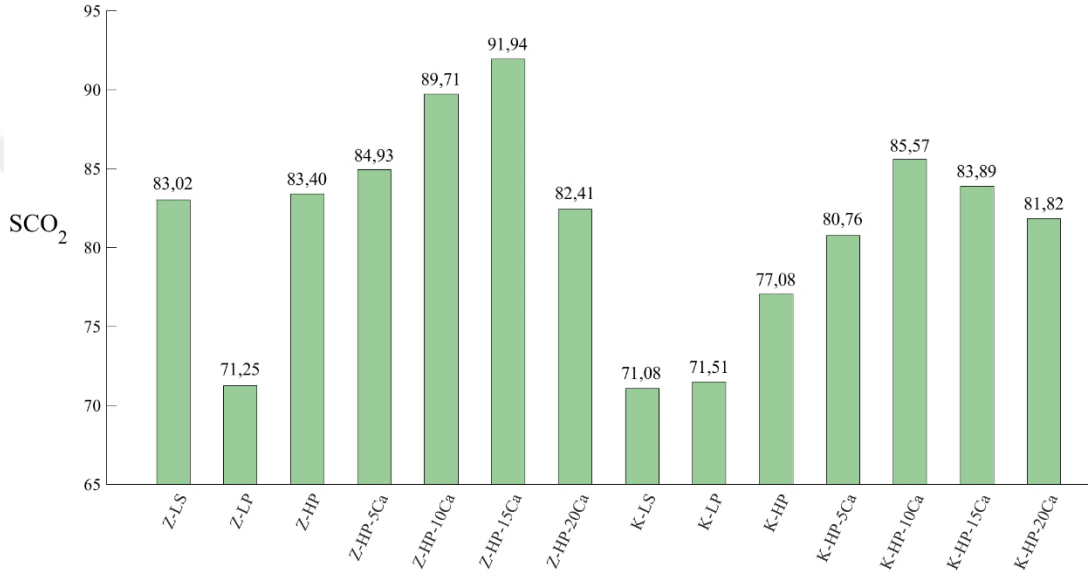
Şekil 4.20’de, MSR reaksiyonu sonucu elde edilen hidrojen seçiciliği (SH₂) ve hidrojen verimi (YH₂), destek tipi, üretim yöntemi, gözeneklilik düzeyi ve Ca katkı oranına göre değerlendirilmiştir.

Zeolit bazlı sistemlerde en yüksek hidrojen verimi (%86,57) ve seçiciliği (%95,56), Z-HP-15Ca örneğinde elde edilmiştir. Bu başarı hem yüksek porozite hem de optimal Ca katkısıyla birlikte MSR ve WGS mekanizmalarının etkinliğine bağlanabilir. Buna karşılık, düşük gözenekliliğe sahip Z-LP örneğinde hidrojen verimi %61,68, seçicilik ise %81,38 olarak kaydedilmiştir. İki örnek arasında gözlenen %29’luk verim ve %14’lük seçicilik farkı, performans üzerindeki belirleyici yapısal etkilere işaret

etmektedir. Bu farklılıkta, Z-HP-15Ca desteğinin yaklaşık 2,5 kat daha yüksek gözenekliliğe sahip olması önemli bir rol oynamaktadır. Artan gözeneklilik, özellikle gaz fazındaki reaktif bileşenlerin katalizör gövdesi içerisinde daha etkin şekilde taşınmasını kolaylaştırarak, reaksiyon kinetiği açısından daha elverişli bir ortam yaratmaktadır. Bu durum, elde edilen yüksek verim ve seçicilik düzeyleriyle tutarlılık göstermektedir. Z-LP ile Z-HP örneklerinin karşılaştırılması, yaklaşık 1,8 katlık görünür gözeneklilik artışının hidrojen veriminde %24, seçicilikte ise %11 oranında iyileşme sağladığını ortaya koymaktadır. Öte yandan, Z-LS ve Z-HP örnekleri arasında benzer gözeneklilik düzeylerine rağmen, yalnızca üretim yöntemi farklılığına bağlı olarak hidrojen veriminde %0,8, seçicilikte ise Z-HP lehine %0,5'lik sınırlı bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar, üretim yönteminin katalitik performans üzerindeki etkisinin oldukça sınırlı kaldığını; buna karşılık gözeneklilik ve baz katkısı gibi yapısal parametrelerin performans üzerinde belirleyici ve baskın bir rol üstlendiğini açık biçimde göstermektedir. Z-HP serisinde ağırlıkça Ca katkı oranının %15'e yükseltilmesiyle, hidrojen verimi %86,57'e ve seçicilik %95,56'ya ulaşarak serinin en yüksek performansı elde edilmiştir. Ancak katkı oranının %20'ye çıkarılmasıyla birlikte hidrojen verimi %76,59'a gerilemiş; bu durum, aşırı baz katkısının sistem performansı üzerinde sınırlayıcı bir etki yaratarak aktif bölgelerde tıkanmaya neden olabileceğini ve dolayısıyla yüksek performanslı kataliz tasarımında porozite ile baz katkısının birlikte optimize edilmesinin gerekliliğini ortaya koymuştur.

Kaolin bazlı örneklerde en yüksek hidrojen verimi (%78,88) ve seçicilik (%93,16), K-HP-10Ca örneğinde elde edilmiştir. Buna karşılık, en düşük değerler %60,45 verim ve %81,82 seçicilik ile düşük gözenekliliğe sahip K-LP örneğinde gözlenmiştir. Bu iki uç örnek arasında hidrojen veriminde %30, seçicilikte ise %14'lük bir artış kaydedilmiştir. Söz konusu iyileşmede, K-HP-10Ca örneğinin K-LP'ye kıyasla yaklaşık 1,4 kat daha yüksek gözenekliliğe sahip olması ve baz katkısının sağladığı yüzey bazıklığının tepkime ortamını desteklemesi önemli rol oynamıştır. Böylece, destek yapısının fiziksel özellikleri ile kimyasal modifikasyonunun birlikte değerlendirilmesi, katalitik performansın iyileştirilmesinde ne denli etkili olduğunu ortaya koymaktadır. K-LP ve K-HP örnekleri arasındaki 1,3 katlık yüzde görünür gözeneklilik farkı, hidrojen veriminde %10 ve seçicilikte %5'lik artışlarla sonuçlanarak yapısal geçirgenliğin performans üzerindeki etkisini ortaya koymuştur. Her iki destek sisteminde de baz katkısı bulunmadığından, bu fark doğrudan görünür

gözeneklilik farklılığı ile ilişkilendirilebilir. Öte yandan, benzer gözeneklilik düzeylerine sahip K-LS ve K-HP örnekleri arasında yalnızca üretim yöntemi farklılığı bulunmakta olup, bu fark hidrojen veriminde %0,1 gibi ihmal edilebilir düzeyde bir değişimle sonuçlanmıştır. Buna ek olarak, ağırlıkça Ca katkısının %10'un üzerine çıkması durumunda hem hidrojen veriminde hem de seçicilikte belirgin düşüşler gözlenmiştir. Bu durum, optimum katkı düzeyinin %10–15 aralığında sınırlandığını ve aşırı baz katkısının gözeneklilik üzerinde olumsuz etki yaratarak katalitik performansı sınırlayabileceğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.21: Dolgulu yatak reaktöründeki tüm destek malzemelerinin CO₂ seçiciliği üzerindeki etkisinin grafiksel gösterimi (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

Şekil 4.21’de, MSR reaksiyonu sonucunda elde edilen CO₂ seçicilik değerleri (SCO₂), destek tipi, gözeneklilik düzeyi, Ca katkı oranı ve üretim yöntemi temelinde değerlendirilmiştir.

Zeolit bazlı sistemlerde en yüksek CO₂ seçiciliği, %91,94 ile Z-HP-15Ca örneğinde elde edilmiştir. Yüksek gözeneklilik ve optimum katkı, WGS reaksiyonunun etkinliğini artırmış ve CO’nun CO₂’ye dönüşümünü hızlandırmıştır. Bu örnek, WGS’nin tamamlayıcı rolünü en belirgin şekilde göstermektedir. Buna karşılık, en düşük değer %71,25 ile hem düşük gözenekliliğe hem de katkısız yapıya sahip Z-LP örneğinde gözlenmiştir. Bu iki örnek arasında yaklaşık %28’lik bir fark bulunmakta olup, bu fark hem 2,5 katlık gözeneklilik artışı hem de %15 oranında Ca katkısının sağladığı yüzey bazıklığı ile ilişkilendirilebilir. Z-LP’den Z-HP’ye geçişte, üretim

yöntemi sabit tutularak gözeneklilik artırıldığında CO₂ seçiciliği %17 oranında yükselmiştir. Her iki örnekte de Ca katkısı bulunmadığından, bu iyileşme doğrudan görünür gözeneklilik artışıyla ilişkilendirilebilir. Öte yandan, benzer gözeneklilik düzeylerine sahip Z-LS ve Z-HP örnekleri arasında, üretim yöntemi farklı olmasına rağmen CO₂ seçiciliği açısından anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Bu durum, üretim yönteminin bu parametre üzerindeki etkisinin sınırlı kaldığını ortaya koymaktadır. Z-HP serisi içerisinde Ca katkı oranının %15'e çıkarılmasıyla CO₂ seçiciliği %91,94'e ulaşarak maksimum seviyeye çıkmıştır. Ancak katkı oranının %20'ye yükseltilmesi durumunda bu değer %82,41'e gerilemiştir. Bu durum, aşırı baz katkısının destek yapısında bozulmalara neden olabileceğini ve buna bağlı olarak WGS reaksiyonunun sınırlandığını, böylece çıkış gazında CO miktarının arttığını ve CO₂ seçiciliğinin düştüğünü göstermektedir.

Nitekim MSR sistemlerinde WGS tepkimesinin etkinliği, destek yüzeyinin bazik karakteriyle doğrudan ilişkilidir. Ancak belirli bir eşik düzeyinin üzerinde yapılan baz katkıları, gözenek yapısını bozarak gaz geçiş yollarını kısıtlamakta ve yüzeydeki aktif alanların verimini düşürmektedir. Bu bağlamda, CO₂ seçiciliği açısından optimum performansın hem gözeneklilik hem de baz katkı oranı dikkate alınarak birlikte optimize edilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Kaolin bazlı sistemlerde en yüksek CO₂ seçiciliği, %85,57 ile K-HP-10Ca örneğinde elde edilmiştir. En düşük seçicilik değerleri ise, katkısız sistemler olan K-LS (%71,08) ve K-LP (%71,51) örneklerinde gözlenmiştir. K-LP ile K-HP örnekleri arasında, yaklaşık 1,3 katlık gözeneklilik artışıyla birlikte seçicilikte %7,8'lik bir iyileşme kaydedilmiştir. Bu fark, baz katkısı bulunmayan her iki sistemde de yalnızca gözeneklilik farkı ile ilişkilendirilebilir. Ca katkı oranının %10'dan %15 ve %20'ye çıkarılması durumunda, CO₂ seçiciliği sırasıyla %83,89 ve %81,82'ye düşmüştür. Bu eşik değerinin aşılması durumunda, sistemin yapısal ve kimyasal dengesi bozulmakta; WGS reaksiyonunun etkinliği sınırlanmakta ve çıkış gazında CO oranı artarak CO₂ seçiciliğinde düşüşe yol açmaktadır.

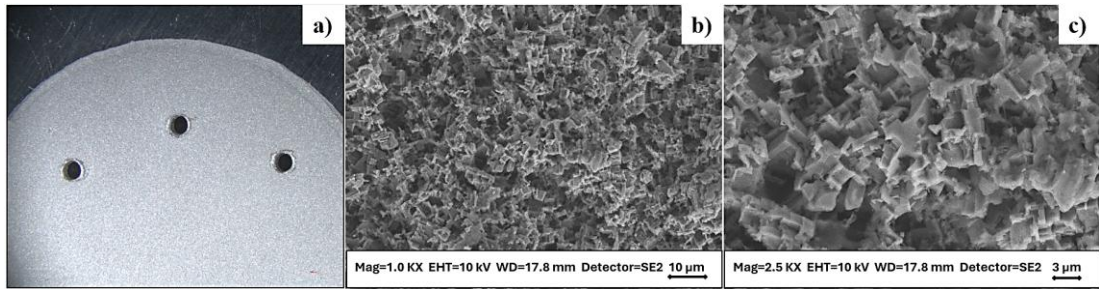
Sonuç olarak hem kaolin hem de zeolit bazlı sistemlerde CO₂ seçiciliği açısından optimum Ca katkı aralığı sırasıyla %10–15 olarak belirlenmiştir.

4.2 Disk Reaktör Sistemine Ait Bulgular

Disk reaktörü kapsamında elde edilen bulgular, sistemin tasarımına ve karakterizasyon çalışmalarına dayalı olarak alt başlıklar halinde sunulmuştur. İlk olarak, elektrolitik aşındırma yöntemiyle hazırlanan alüminyum disklerin yüzey özellikleri değerlendirilmiş; ardından, ZrO_2 katkısız ve farklı oranlarda ZrO_2 katkılı olarak sprey piroliz yöntemiyle disk yüzeyine sentezlenen Cu/ZnO katalizörlerinin yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Daha sonra, akış simülasyonları kullanılarak diskler arasındaki karışma davranışı analiz edilmiş ve elde edilen bulgular deneysel verilerle ilişkilendirilmiştir. Son olarak, disk reaktöründe yürütülen MSR deneyleri sonucunda elde edilen dönüşüm ve ürün seçicilik değerleri ayrıntılı biçimde değerlendirilmiştir.

4.2.1 Alüminyum disklerin hazırlanmasına ilişkin yüzey özellikleri

Disk reaktör sisteminde kullanılan 5754 alüminyum diskler, katalizör kaplamasına uygun yüzey oluşturma yanısıra reaktif akışkanın dolaşabilmesi için iç bölgede havuz yapısı oluşturularak hazırlanmıştır. Bu tasarım sayesinde hem kaplamanın yüzeye tutunması kolaylaştırılmış hem de akışın katalizör yüzeyleriyle daha etkin temas etmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.22: Pürüzlü disklerin görüntüleri a) Pürüzlendirilmiş diskin genel görüntüsü, b) 1000x SEM görüntüsü ve c) 2500x SEM görüntüsü.

Şekil 4.22’de pürüzlendirilmiş diskin farklı görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 4.22a’da diskin genel görünümü verilmiş olup, reaktör boyunca akışın sağlanabilmesi için her bir diskte üçer adet geçiş deliği açıldığı görülmektedir. Dış görünüm itibarıyla yüzeyin homojen şekilde pürüzlü olduğu dikkat çekmektedir.

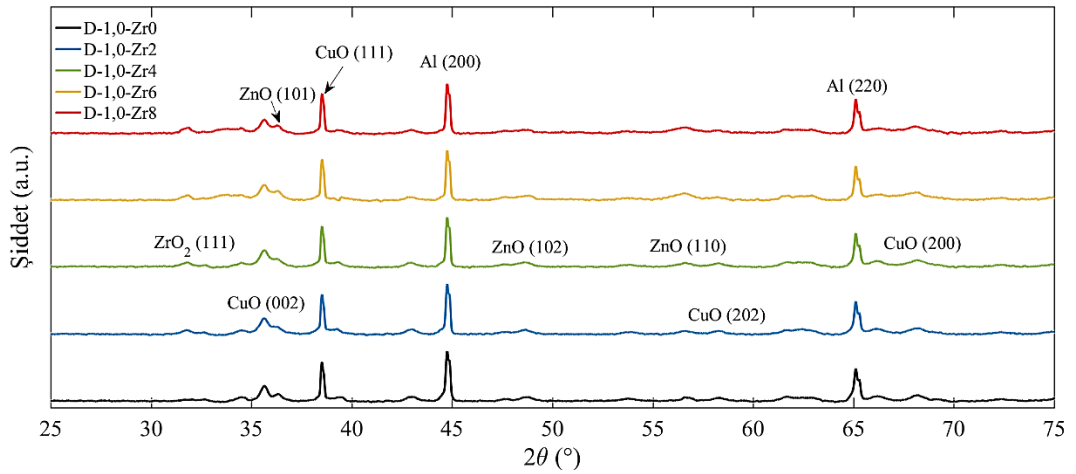
Şekil 4.22b ve 4.22c’de ise sırasıyla 1000x ve 2500x büyütmelerle elde edilen SEM görüntüleri yer almaktadır. Bu mikroyapısal incelemeler, diskin yüzeyinde homojen dağılım gösteren, köşeli ve oldukça belirgin pürüzler bulunduğunu ortaya

koymaktadır. Bu pürüzler, elektrolitik aşındırma işlemi sonucunda oluşan mikron boyutundaki havuz yapılarının yüzey boyunca eşit dağılımla meydana geldiğini göstermektedir. Yapılan ölçümlerde havuz derinliği yaklaşık 0,36 mm olarak bulunmuş olup, bu derinlik kaplama yapılacak katalizör tabakasının yüzeye iyi tutunmasına katkı sağlamasının yanı sıra, akışkanın bu bölgelerde dolaşarak katalizörle temasını artırmasına olanak tanımaktadır.

Dolayısıyla elde edilen sonuçlar, elektrolitik aşındırma işlemiyle hazırlanan disklerin hem kaplama kalitesi hem de reaktör içi akış performansı açısından avantaj sağladığını göstermektedir.

4.2.2 ZrO₂ katkısız ve katkılı Cu/ZnO katalizörlerinin spreylendirme ile disk yüzeyinde sentezine ait bulgular

Bu bölümde, disk yüzeylerinde doğrudan kaplama yöntemi olarak kullanılan spreylendirme tekniğiyle sentezlenen Cu/ZnO katalizörlerine ilişkin bulgular sunulmaktadır. Çalışmada hem ZrO₂ katkısız hem de farklı molar oranlarda ZrO₂ katkılı katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri değerlendirilmiştir.

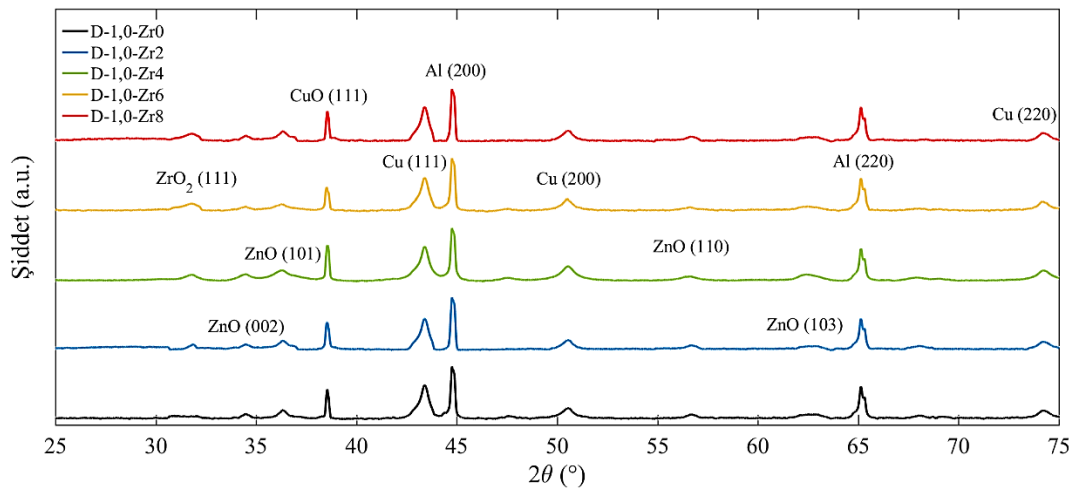


Şekil 4.23: İndirgeme öncesi, spreylendirme yöntemiyle sentezlenen ZrO₂ katkısız ve farklı molar oranlarda ZrO₂ katkılı katalizörlerin ince film XRD desenleri.

Şekil 4.23'te farklı oranlarda ZrO₂ katkısı içeren CuO/ZnO/ZrO₂ katalizörlerinin indirgenme öncesi ince film XRD desenleri sunulmaktadır. Tüm numunelerde CuO ve ZnO fazlarına ait karakteristik yansımalar belirgin şekilde seçilmiş olup, bu durum sentez yönteminin her iki oksit fazının oluşumunu başarılı biçimde gerçekleştirdiğini göstermektedir. CuO'ya ait baskın yansımalar (111) ve (002) düzlemleri üzerinden, ZnO'ya ait yansımalar ise (101), (102) ve (110) düzlemleri üzerinden tanımlanmıştır.

Bu fazların net şekilde korunmuş olması, katalizör yapısında CuO–ZnO çiftinin temel aktif faz bileşimi olarak kararlılığını sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. ZrO₂ katkısı arttıkça desenlerde ZrO₂ fazına ait yansımaların ortaya çıktığı ve özellikle yüksek katkılı numunelerde daha keskin ve belirgin hâle geldiği görülmektedir. Bu eğilim, ZrO₂'nin ZnO örgüsüne doğrudan girmek yerine ayrı bir oksit fazı olarak kristallenmeyi tercih ettiğini işaret etmektedir. Böylece katkı miktarı yükseldikçe sistem üçlü bir yapı kazanmış; CuO ve ZnO'nun yanında ZrO₂ fazı da XRD desenlerinde açıkça görünür hâle gelmiştir. ZrO₂'nin varlığı yalnızca faz çeşitliliğini artırmakla kalmamış, aynı zamanda yapısal kararlılık ve oksijen depolama kapasitesine katkıda bulunabilecek önemli bir bileşen olduğunu düşündürmektedir. Bununla birlikte, tüm desenlerde görülen Al yansımaları, katalizörlerin alüminyum diskler üzerinde hazırlanmasından kaynaklanmakta olup bu nedenle olağan kabul edilmektedir. Bu sinyaller, katalizörün aktif faz bileşimini temsil etmemekte, yalnızca taşıyıcı disk materyaline ait yansımalar olarak değerlendirilmelidir.

Genel olarak bu sonuçlar, CuO ve ZnO fazlarının sentez sonrası korunarak ana bileşenler olarak kaldığını, ZrO₂ katkısının ise ayrı bir ZrO₂ fazı şeklinde yapıya dâhil olduğunu göstermektedir. Bu bulgular indirgenme öncesi katalizör yapısının çok fazlı karakterini ortaya koyarken, indirgeme işlemi sonrasında meydana gelen değişimlerin anlaşılabilmesi için elde edilen ince film XRD desenleri ayrıca değerlendirilmiştir.



Şekil 4.24: İndirgeme sonrası, spreylendirme yöntemiyle sentezlenen ZrO₂ katkısız ve farklı molar oranlarda ZrO₂ katkılı katalizörlerin ince film XRD desenleri.

Şekil 4.24'te indirgeme sonrasında elde edilen desenler, indirgenmemiş duruma kıyasla belirgin bir faz dönüşümünü ortaya koymaktadır. İndirgenmemiş numunelerde

açıkça izlenen CuO'ya ait yansımaların kaybolması ve yerlerine metalik bakırın karakteristik (111), (200) ve (220) yansımalarının gelmesi, Cu türlerinin H₂ ortamında etkin biçimde Cu⁰ fazına dönüştüğünü göstermektedir. Böylece, katalizör yapısı indirgeme sonrasında oksit formundan metal–destek bileşimine evrilmiştir. ZnO'nun karakteristik yansımalarının indirgeme sonrasında da belirginliğini koruması, destek fazının yapısal bütünlüğünü sürdürdüğünü ortaya koymaktadır. ZrO₂ katkılı örneklerde gözlenen ZrO₂ yansımalarının korunması ise, katkının indirgeme koşullarında indirgenmeyen kararlı bir oksit fazı olarak işlev gördüğünü düşündürmektedir. Bu durum, ZnO ve ZrO₂'nin indirgeme sonrası yapıda destekleyici fazlar olarak varlığını sürdürdüğünü ve aktif Cu⁰ fazının stabilizasyonunda rol oynayabileceğini ima etmektedir. Ayrıca, desenlerde görülen Al kaynaklı yansımaların, katalizörlerin alüminyum disk üzerinde hazırlanmasından kaynaklandığı ve bu nedenle olağan olduğu not edilmelidir. Sonuç olarak, indirgeme sonrasında CuO'nun Cu⁰'a dönüşümü net biçimde teyit edilmekte; ZnO ve ZrO₂ fazlarının korunması ise indirgeme sonrası sistemin metal–oksit kompozit bir yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Bu faz dönüşümleri, kristal boyut analizleri ile de desteklenmiş ve ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4.4'te sunulmuştur.

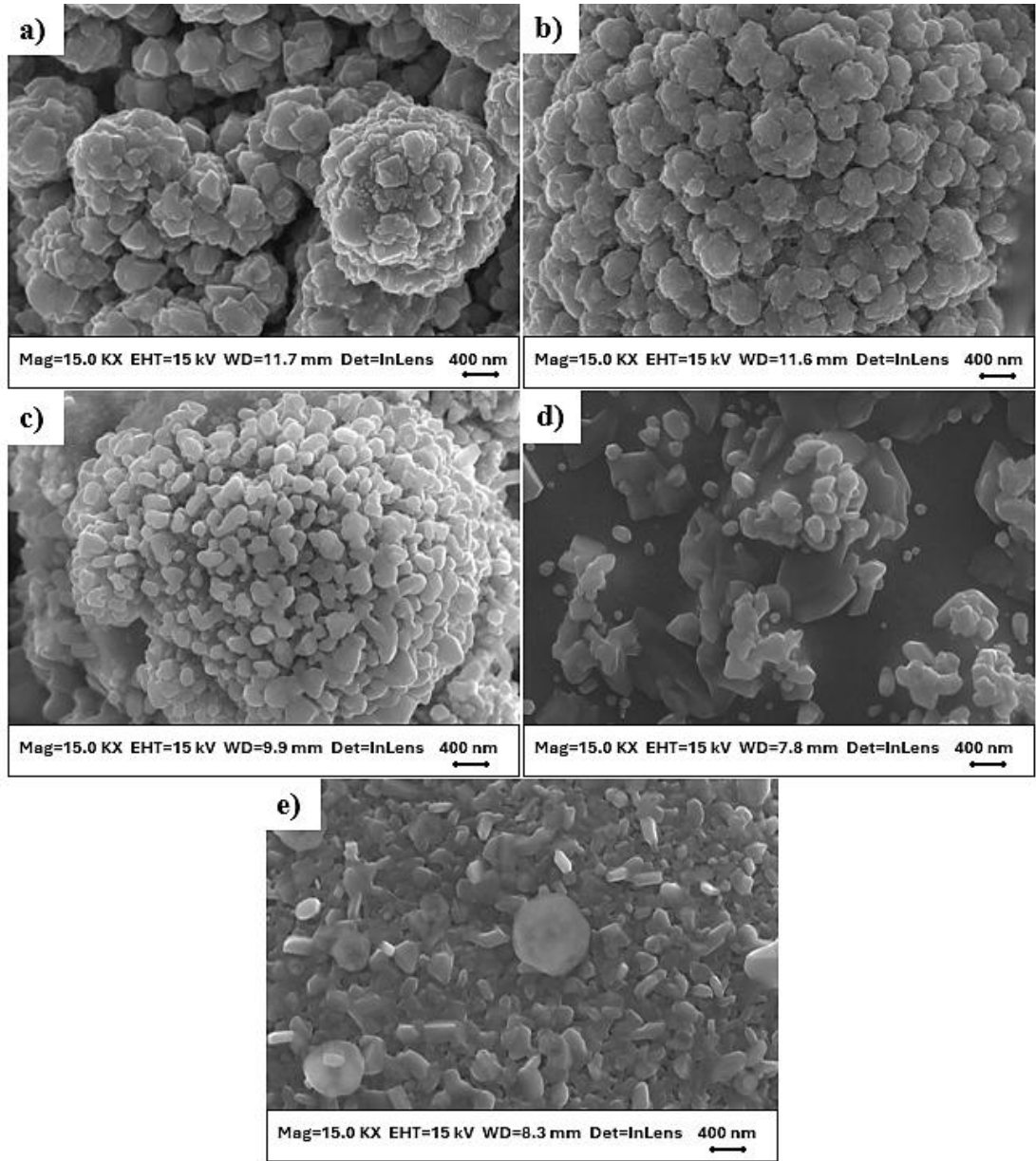
Çizelge 4.4: Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörün, indirgeme sonrası fazlarına ait Scherrer denklemiyle hesaplanan kristal boyutları (nm).

Seri	Cu(111)	Cu(200)	Cu(220)	CuO(111)
D-1,0-Zr0	22,77	18,99	17,72	62,10
D-1,0-Zr2	22,20	18,99	17,46	51,37
D-1,0-Zr4	23,39	16,81	17,54	52,18
D-1,0-Zr6	23,06	20,49	21,53	46,53
D-1,0-Zr8	21,98	18,99	17,26	63,10

İndirgenmiş katalizörlere ait XRD desenlerinden, Cu(111), Cu(200), Cu(220) ve CuO(111) yansıma düzlemleri üzerinden Scherrer denklemiyle kristal boyutlar hesaplanmıştır. ZrO₂ içermeyen numune Cu fazı yaklaşık 17,7–22,8 nm aralığında, CuO(111) fazı ise 62,1 nm boyutundadır. %2 ZrO₂ katkısında Cu fazında kayda değer bir değişim gözlenmezken, CuO(111) kristal boyutu 51,4 nm'ye gerileyerek oksit fazda küçülme sağlamıştır. %4 ZrO₂ katkısında Cu(200) düzleminde en düşük boyut (16,8 nm) elde edilmiş, CuO(111)'de ise küçülme eğilimi (52,2 nm) korunmuştur. %6 ZrO₂ katkısında ise Cu(200) ve özellikle Cu(220) düzlemlerinde büyüme gözlenmiş (20,5 ve 21,5 nm), CuO(111) boyutunun 46,5 nm'ye kadar düşmesiyle oksit fazda

maksimum küçülme sağlanmıştır. %8 ZrO₂ katkısında ise Cu fazı boyutları yeniden düşerek başlangıç değerlerine yakınlaşmış, buna karşılık CuO(111) boyutu 63,1 nm'ye yükselerek başlangıç değerinin de üzerine çıkmıştır. Bu sonuçlar, %2–%6 aralığında ZrO₂ katkısının özellikle oksit fazda tane küçülmesini teşvik ettiğini, Cu fazında ise belirli kristalografik yönlerde boyut azalması sağladığını ortaya koymaktadır. Ancak %6 katkıda Cu fazında gözlenen büyüme eğilimi, literatürde aşırı ZrO₂ katkısının Cu nanoparçacık boyutunu artırdığına dair raporlarla kısmen uyumludur (Zhang ve diğ, 2024). Bununla birlikte %8 ZrO₂'de Cu boyutlarının tekrar küçülmesi ve oksit fazda yeniden büyüme eğilimi, katkı miktarına bağlı olarak fazlar arası etkileşimlerin karmaşık bir denge oluşturduğunu göstermektedir.

Bu durum, ZrO₂ katkısının katalizör yapısında doğrusal olmayan bir etki yarattığını ve optimum katkı aralığının kritik önem taşıdığını açıkça ortaya koymaktadır.

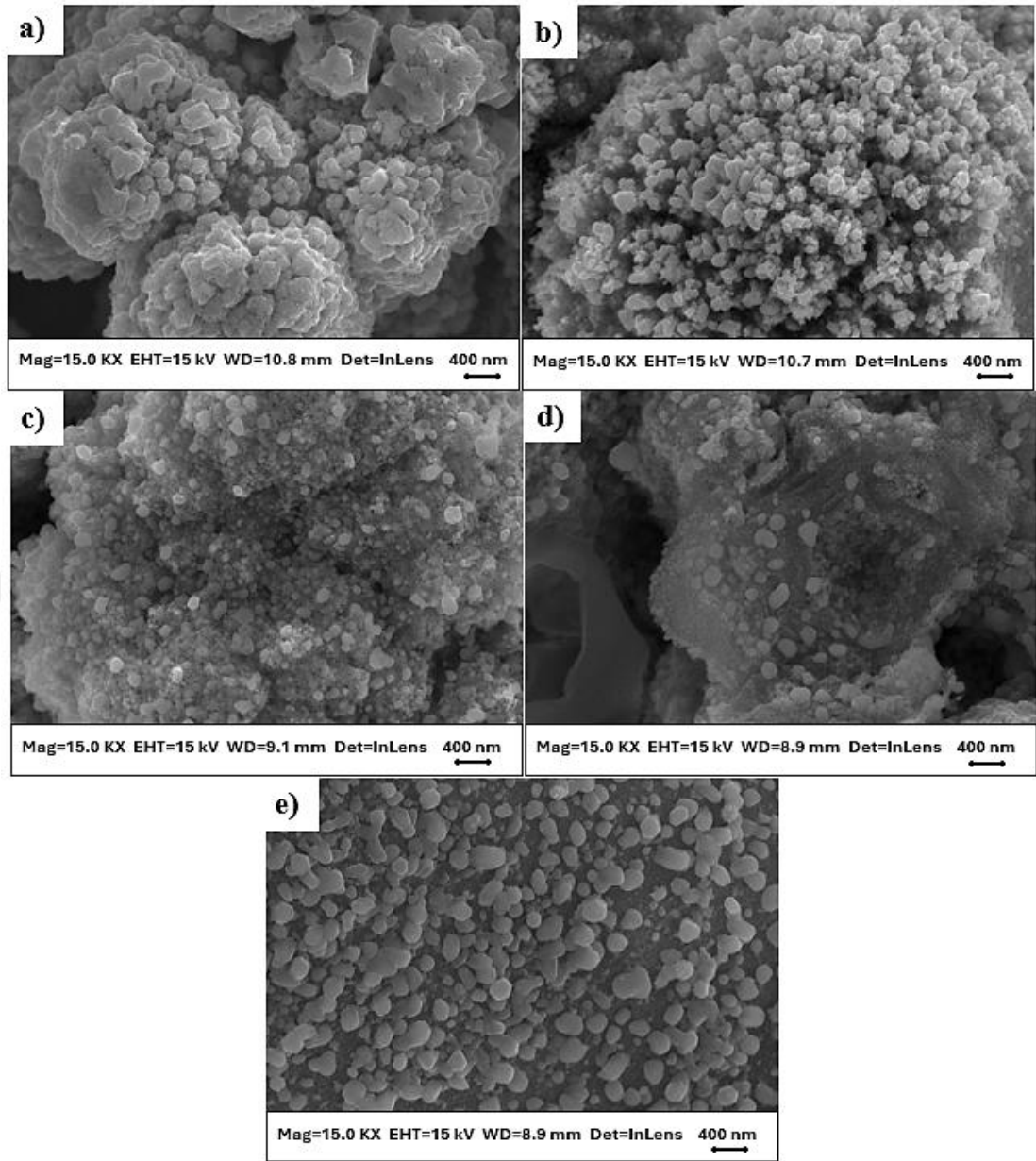


Şekil 4.25: Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerinin indirgenme öncesi SEM görüntüleri: a) katkısız, b) %2 mol oranında ZrO_2 katkılı, c) %4 mol oranında ZrO_2 katkılı, d) %6 mol oranında ZrO_2 katkılı, e) %8 mol oranında ZrO_2 katkılı.

Şekil 4.25'te sunulan SEM görüntülerinde (15,0Kx), indirgenme öncesi CuO–ZnO katalizörlerine farklı oranlarda ZrO_2 katkısı yapılmasının yüzey morfolojisine etkisi görülmektedir. Katkısız numuneye ait a) görüntüsünde parçacıkların büyük kümeler halinde toplandığı, belirgin aglomerasyonun olduğu ve dağılımın homojenlikten uzak kaldığı dikkat çekmektedir. Bu yapı, yüzeyde baskın olarak gözlenen CuO parçacıklarının çiçek benzeri granüler yığınlarını işaret etmektedir. %2 katkılı b) numunesinde parçacıklar daha düzenli ve sıkı bir dağılım göstermekte, homojenlik belirgin biçimde artmaktadır; bu durum, araya giren ZrO_2 'nin küresel nanoparçacıkları sayesinde CuO kümelerinin parçalanarak daha dengeli yayılmasına işaret etmektedir.

%4 katkılı c) numunesinde parçacıkların daha küçük boyutlarda ve yüzey üzerinde daha homojen biçimde dağıldığı gözlenmekte, bu oran CuO'nun granüler doğasının korunurken ZrO₂'nin parçacıkları stabilize ettiğini göstermektedir. Dolayısıyla hem %2 hem de %4 katkılı numuneler daha homojen bir yüzey morfolojisiyle öne çıkmaktadır. %6 katkılı d) numunesinde parçacıkların köşeli ve tabakalı yapılara dönüştüğü ve küreselliğin azalması dikkat çekmekte olup, bu görünüm ZnO'nun çubuk/plaka benzeri kristal morfolojisini yansıtmaktadır. Aralarda boşlukların artması, alanlar arasında doku farklılığının yüksek olması ve homojenliğin azalması, parçacık etkileşimlerinin bozulduğuna işaret etmektedir. %8 katkılı e) numunesinde ise irili ufaklı parçacıkların bir arada bulunduğu ve bazı küresel parçacıklarda büyüme görüldüğü dikkati çekmektedir. Yüzey genel olarak daha kompakt bir hâl almış, parçacıkların sıkı dizilimi boşlukların azalmasına ve gözenekliliğin düşmesine yol açmıştır. Bu durum, aşırı ZrO₂ ilavesiyle fazların ayrı ayrı gözlenmeye başladığını göstermektedir. Nitekim CuO fazı genellikle granüler ve çiçek benzeri yığınlar hâlinde bulunurken, ZnO fazı çubuksu ya da tabakalı kristal yapılar oluşturur, ZrO₂ ise çoğunlukla küresel nanoparçacıklar şeklinde yüzeye dağılır. d) numunesinde bu fazlar daha çok iç içe ve birleşik kümeler hâlinde iken, e) numunesinde her faz kendi tipik morfolojisiyle daha belirgin biçimde ayrılmış ve ayrı ayrı seçilebilir hale gelmiştir.

Ancak bu ayrışma, yüzeyin kompakt bir karakter kazanmasına, boşlukların azalmasına ve homojenliğin zayıflamasına yol açmıştır. Genel olarak, düşük ve orta düzeydeki ZrO₂ katkıları (özellikle %2 ve %4) parçacık dağılımını belirgin biçimde iyileştirirken, yüksek katkılarda bu etki tersine dönmüş ve yüzeyde düzensiz bir morfoloji oluşmuştur. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, görüntülerin indirgenme öncesi alınmış olmasıdır; bu nedenle gözlenen morfolojiler oksit fazlarını temsil etmekte olup, indirgeme sonrası Cu metalinin oluşumu ile parçacık boyutu ve dağılımında farklılıklar ortaya çıkabilecektir.

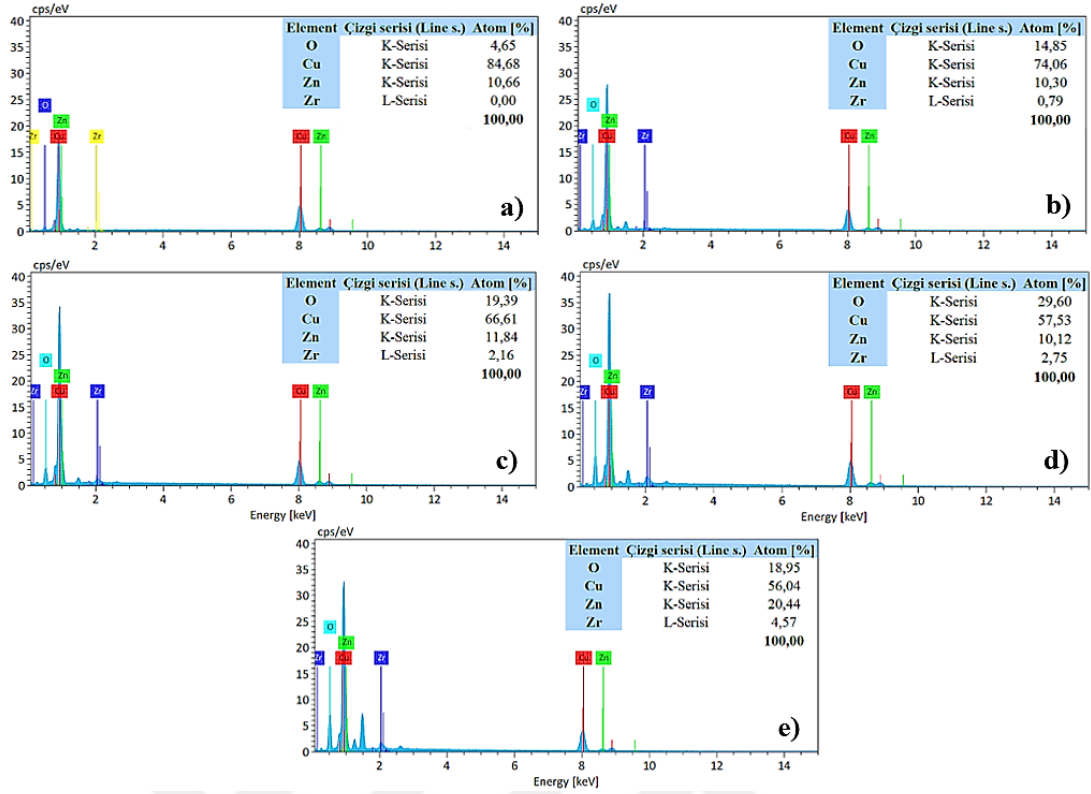


Şekil 4.26: Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen katalizörlerinin indirgenme sonrası SEM görüntüleri: a) katkısız, b) %2 mol oranında ZrO_2 katkılı, c) %4 mol oranında ZrO_2 katkılı, d) %6 mol oranında ZrO_2 katkılı, e) %8 mol oranında ZrO_2 katkılı.

Şekil 4.26’da indirgenmiş katalizörlerin yüzey morfolojileri (15,0Kx) sunulmaktadır. Katkısız numuneye ait a) görüntüsünde iri ve yoğun kümelenmelerden oluşan bir yüzey yapısı gözlenmiştir. Bu yapı homojen değildir ve büyük kütleler hâlinde gruplaşma eğilimi sergilemektedir. %2 ZrO_2 katkılı numunede b) yüzey daha parçalı bir görünüm kazanmış, küçülmüş parçacıklar ve küresel taneler baskın hâle gelmiştir. Katkısız numuneye kıyasla daha dengeli bir dağılım dikkat çekmekte, düşük seviyedeki ZrO_2 katkısının Cu parçacıklarının yüzeyde daha düzenli dağılmasını desteklediği anlaşılmaktadır. %4 ZrO_2 katkılı numunede c) küresel morfoloji

korunmuş olmakla birlikte yüzeyde sıkı bir dizilim meydana geldiği görülmektedir. Böylece düşük katkı seviyelerinde gözlenen dağılım iyileştirici etkinin devam ettiği ortaya çıkmaktadır. %6 ZrO₂ katkılı numunede d) yüzeyde belirgin tabakamsı yapılar gelişmiş, bazı bölgelerde iri küresel parçacıklar seçilmiş olsa da özellikle sol kısımlarda yalnızca plaka yüzeylerin hâkim olduğu dikkati çekmiştir. Küresel parçacıkların tabakalardan ayrı bölgelerde yer alması, yüzeyin bütüncül görünümünü zayıflatmış ve homojenlikten uzak, parçalı bir morfolojinin ortaya çıktığını göstermiştir. %8 ZrO₂ katkılı numunede e) ise yüzey çok sayıda küresel parçacıkla kaplanmış olup, ilk bakışta düzenli ve homojen bir yapı izlenimi verse de ayrıntılı incelendiğinde boşluk içermeyen düzlemsel bir yüzeye dönüştüğü anlaşılmaktadır. Bu kompakt karakter, gözenekliliğin belirgin biçimde azaldığını ortaya koymakta ve yüzeyin aktif bölgeler açısından sınırlı bir erişilebilirlik sunduğunu düşündürmektedir. Bu görünüm, yüksek katkı seviyesinde yüzeyin dışarıdan homojen bir izlenim verse de aslında boşluk içermeyen düzlemsel bir yapıya dönüştüğünü ve gözenekliliğin belirgin ölçüde azaldığını ortaya koymaktadır.

Genel olarak düşük katkı oranlarında ZrO₂, Cu parçacıklarının yüzeyde daha homojen dağılmasını desteklerken, katkı oranı arttıkça tabakamsı yapılar ve küresel taneler ayrı fazlar hâlinde gözlenmiş ve sistemin bütünsel homojenliği bozulmuştur.



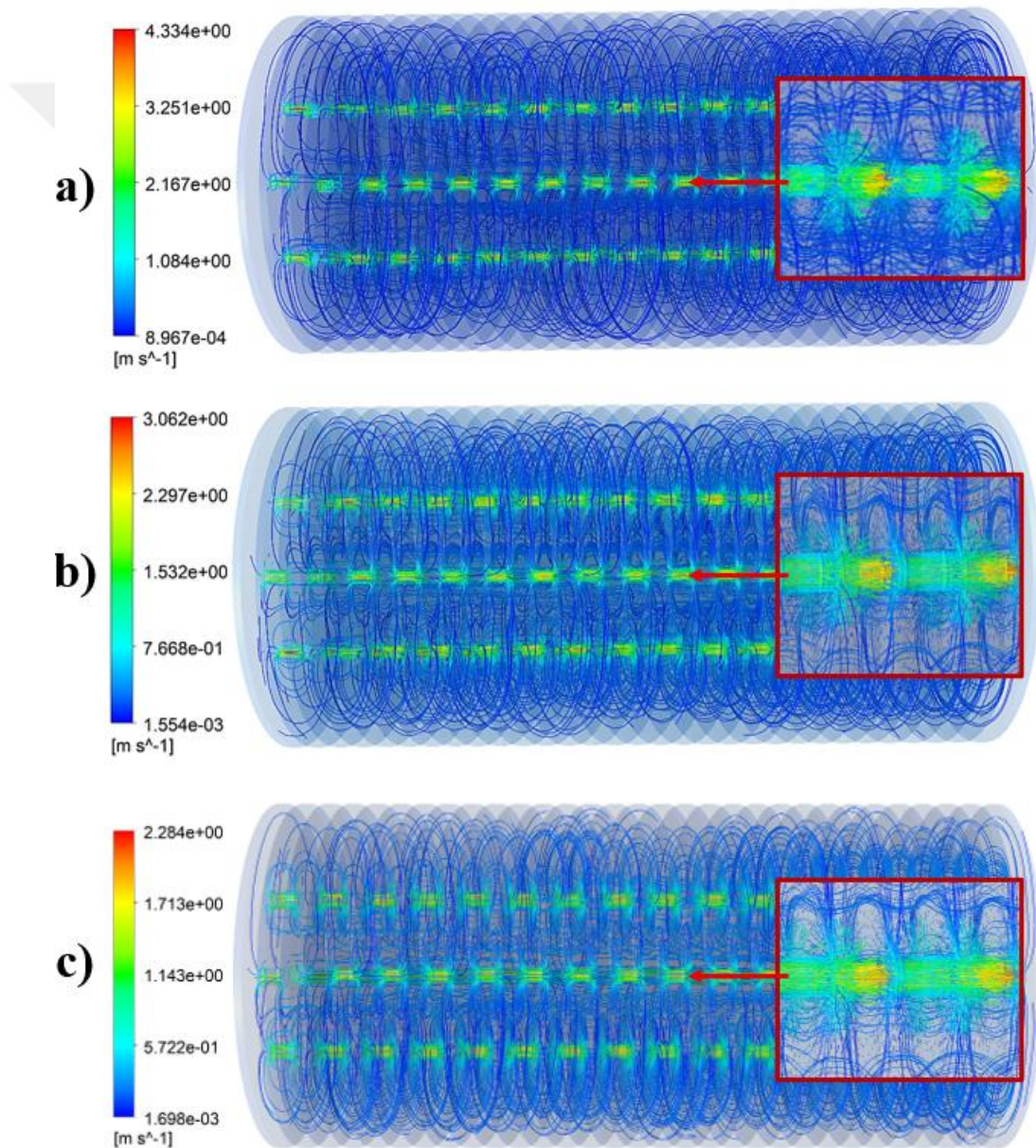
Şekil 4.27: Sprey piroliz yöntemiyle sentezlenen ve indirgeme sonrası SEM-EDS analizi yapılan katalizörlerin elementel dağılımları: a) katkısız, b) %2 ZrO₂ katkılı, c) %4 ZrO₂ katkılı, d) %6 ZrO₂ katkılı, e) %8 ZrO₂ katkılı.

Şekil 4.27’de de indirgenmiş Cu/ZnO katalizörlerinin katkısız ve farklı oranlarda ZrO₂ içeren numunelere ait EDS sonuçları sunulmaktadır. Katkısız numunede a), Cu oranı en yüksek seviyede belirlenmiş, oksijen sinyali ise esas olarak ZnO fazına karşılık gelmiştir. Bu durum, indirgeme sonrasında CuO’nun büyük oranda metalik Cu’ya dönüşmesiyle açıklanabilir. ZrO₂ katkısının yapılmasıyla birlikte b–e), analizlerde Zr sinyali yüzeyde belirgin hâle gelmiştir. Bu katkının artmasıyla birlikte Cu yüzdesinde düzenli bir azalma eğilimi ortaya çıkmış olup, söz konusu durum Zr’nin yapıya dâhil olmasıyla Cu ve Zn’nin yüzdesel dağılımlarının oransal olarak azalmasına bağlanabilir. Aynı zamanda, ZrO₂ katkılı numunelerde oksijen sinyalinin hem ZnO’ya hem de ZrO₂’ye karşılık gelmesi, indirgeme sonrasında her iki oksit fazının da kararlılığını koruyarak yapıda oksit formunda varlığını sürdürdüğünü göstermektedir. Zn oranları ise tüm numunelerde belirgin bir düşüş eğilimi göstermemiş, yalnızca sınırlı dalgalanmalar sergilemiştir. Bu dalgalanmalar, ilgili numuneler için SEM yorumlarında da vurgulandığı üzere yüzey yapısının özelliklerinden kaynaklanabileceği gibi, EDS’nin yalnızca lokal ve yüzey üzerinden analiz yapması nedeniyle temsil kabiliyetinin sınırlı olmasından da ileri gelmektedir.

Genel olarak, EDS sonuçları ZrO_2 'nin katalizör yapısına başarıyla entegre olduğunu; indirgenmiş numunelerde Cu, ZnO ve ZrO_2 fazlarının birlikte bulunduğunu ortaya koymaktadır.

4.2.3 Akış simülasyonu ile disk reaktöründe karışma davranışının sonuçları

Bu bölümde, farklı disk geçiş çaplarına sahip geometriler için yürütülen sayısal çözümlerin sonuçları aktarılmakta ve elde edilen akış desenleri üzerinden karışma performansı tartışılmaktadır. Farklı disk geçiş çaplarına sahip geometrilerde elde edilen hız çizgileri Şekil 4.28'de sunulmaktadır.



Şekil 4.28: Farklı disk geçiş çaplarına sahip geometrilerde akış alanı dağılımları ve karışma davranışı: a) 1,0 mm, b) 1,2 mm ve c) 1,4 mm.

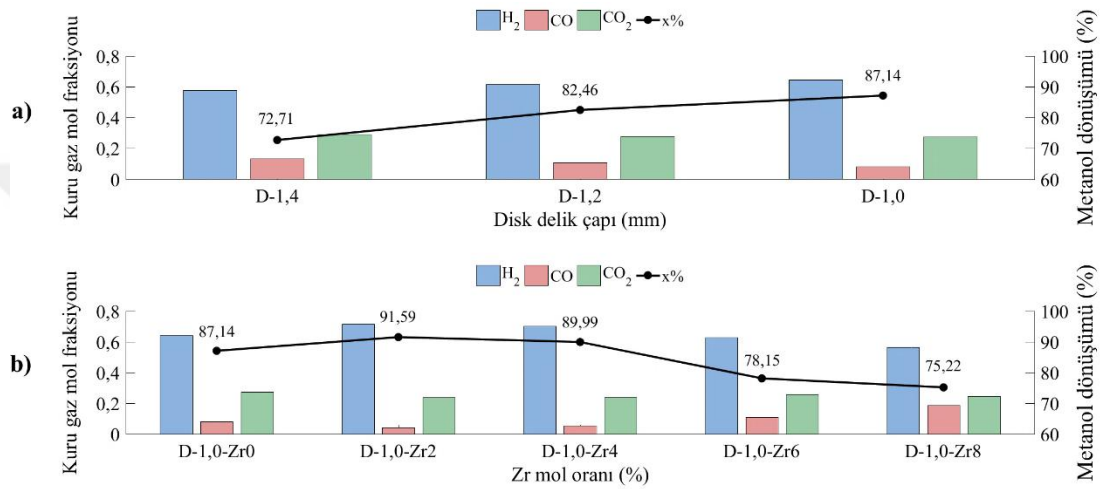
Disk geçiş çapı 1,4 mm'den 1,2 mm'ye ve 1,0 mm'ye küçüldükçe, dar geçişlerden çıkan akımların hız büyüklüklerinin arttığı ve akışın disk içindeki havuz bölgesine arpıktan sonra ters taraftaki deliklerden yeniden geçiş sağladığı görölmektedir. Bu etkileşim, laminar rejimde çalışılmasına rağmen havuz bölgesinde belirgin yeniden dolaşım bölgelerinin oluşmasına yol açmakta ve karışma etkinliğini anlamlı ölçüde artırmaktadır. Özellikle 1,0 mm disk geçiş çapına sahip geometride, dar kesitten çıkan akımın yüksek hızla havuz bölgesine çarpması sonucunda yoğun kesme alanları meydana gelmiş, bu alanlarda hız gradyanlarının oldukça keskinleştiğı ve akışın doğrultusunun hızlı biçimde değıtiğı gözlemlenmiştir. Bu süreç, jet akımlarının parçalanmasına ve farklı yönlerde girdap yapılarının oluşmasına neden olmuş; havuzun merkezinde birbiriyle etkileşen kuvvetli dönel bölgeler gelişmiştir. Böylece akışın sürekliliğı boyunca tekrarlayan bir kırılma ve yeniden yönlenme davranışı gözlenmiş, karışma verimi en yüksek seviyeye ulaşmıştır. 1,2 mm disk geçiş çapında ise benzer bir etki görölmekle birlikte, jet akımlarının taşıdığı momentum daha düşük olduğundan kesme alanları daha dar kalmış ve dolaşım bölgelerinin büyüklüğü sınırlı olmuştur. Bu nedenle akış alanında orta düzeyde bir karışma sağlanmış, fakat akım çekirdeğinin korunması daha uzun mesafelerde devam etmiştir. Buna karşın 1,4 mm disk geçiş çapı en düşük hız alanlarını üretmiş, akımın havuz bölgesinde kırılmadan ilerlediğı ve yalnızca küçük ölçekli yerel dolaşım bölgeleri oluştuğı belirlenmiştir. Geniş geçişlerin oluşturduğu düşük hız profilleri, akışın homojen karışma potansiyelini düşürmüş ve karışma etkinliğı önemli ölçüde azalmıştır.

Elde edilen bulgular, daralan geçişlerin yalnızca akışın hızını artırmakla kalmayıp aynı zamanda jet yapısını bozarak akım çizgilerinin yön değıştirmesine, girdapların büyümesine ve karışmanın gelişmesine yol açtığını ortaya koymaktadır. Laminar akış rejiminde dahi geometrik tasarımın belirleyici rolü bulunduğı; geçiş çapı küçüldükçe akış kırılmalarının daha şiddetli hale geldiğı ve karışma performansının kayda değer ölçüde arttığı açıkça görölmektedir. Bu sonuçlar, akışın yapısal kontrolü için geometrik parametrelerin kritik bir tasarım aracı olduğunu ve özellikle dar geçişlerin karışma mekanizmasını güçlü şekilde desteklediğini göstermektedir.

Dolayısıyla bu analiz, disk geometrisinin akış alanı üzerindeki belirleyici rolünü ortaya koymakla kalmamış, aynı zamanda ilerleyen bölümlerde sunulacak MSR deneysel bulgularına da güçlü bir teorik zemin oluşturarak destek sağlamıştır.

4.2.4 Disk reaktöründe MSR deneysel bulgularının analizi

Bu bölümde, disk reaktör sisteminde gerçekleştirilen MSR deneylerinden elde edilen bulgular sunulmaktadır. Farklı delik çapları ve molar Zr katkı oranları dikkate alınarak yapılan deneysel çalışmalar; metanol dönüşümü, hidrojen verimi ve ürün seçicilikleri açısından değerlendirilmiş, sonuçlar sistemin yapısal özellikleriyle ilişkilendirilmiştir. Söz konusu performans parametreleri dolgu yatak reaktör sistemindeki gibi hesaplanmıştır (Denklem 4.2–4.5).



Şekil 4.29: Disk reaktörü katalitik performans grafikleri a) disk delik çapı etkisi, b) Zr mol oranı etkisi (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

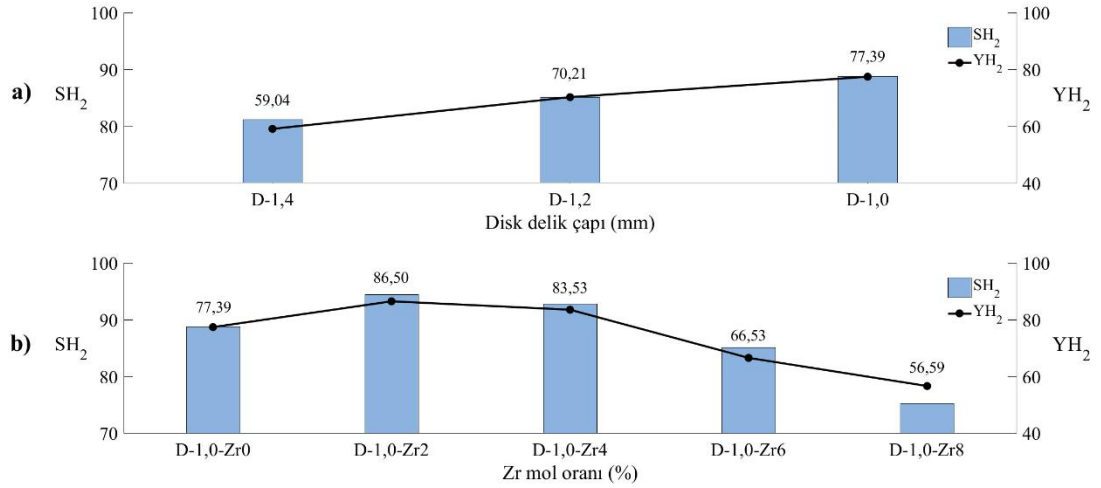
Şekil 4.29'da Cu/ZnO katalizörüyle kaplanmış disk reaktör sisteminde, diskin geometrik yapısı a) ve ZrO₂ katkısı b) ile yapılan değişimlerin katalitik performansa etkisi analiz edilmiştir. Tüm örneklerde Cu/ZnO oranı sabit tutulmuş, böylece yalnızca karışım karakteristiği ve katkı maddesinin etkisi ele alınmıştır. Ayrıca deneysel sonuçların elde edilmesinde yararlanılan ham GC ve FT-IR spektrumları, referans amacıyla Şekil A.3 ve Şekil B.2'de verilmiştir.

Şekil 4.29a'da, disk üzerindeki delik çapının küçülmesiyle birlikte gaz fazı karışım kalitesinin iyileştiği görülmektedir. Bu geometrik değişim, reaktör içi akış rejimini daha homojen hâle getirerek gaz fazının dağılımını iyileştirmiş, böylece reaktanların aktif merkezlere erişimi artmış ve hem MSR hem de WGS reaksiyonları daha etkin hâle gelmiş; bunun sonucunda da çıkıştaki hidrojen mol fraksiyonu ile metanol dönüşümü yükselmiştir. En büyük delik çapına sahip olan D-1,4 örneğinde, H₂, CO ve CO₂ mol fraksiyonları sırasıyla 0,58, 0,13 ve 0,29 olarak ölçülmüş; metanol dönüşüm

oranı ise %72,7 ile en düşük seviyede kalmıştır. Buna karşılık, 1,0 mm delik çapına sahip D-1,0 örneğinde, H₂, CO ve CO₂ mol fraksiyonları sırasıyla 0,64, 0,08 ve 0,28 olarak belirlenmiş; dönüşüm oranı %87,1'e ulaşmıştır. Bu geçişle birlikte CO mol fraksiyonunda %39'luk bir azalma, metanol dönüşümünde ise %20'lik bir artış gerçekleşmiştir. Bu bulgular, reaktör geometrisinin optimize edilmesinin karışma kalitesini artırarak katalitik reaksiyonların verimliliğine doğrudan katkı sağladığını göstermektedir.

Şekil 4.29b'de, 1,0 mm delikli disk (D-1,0) üzerine farklı oranlarda uygulanan ZrO₂ katkısının etkisi değerlendirilmiştir. %2 ZrO₂ içeren D-1,0-Zr2 örneğinde, H₂, CO ve CO₂ mol fraksiyonları sırasıyla 0,72, 0,04 ve 0,24 olarak belirlenmiş; metanol dönüşüm oranı %91,6'ya yükselmiştir. CO mol fraksiyonunun 0,04'e düşmesi, WGS reaksiyonunun yüksek etkinlikle gerçekleştiğini göstermektedir. Katkı oranı %4'e çıkarıldığında, H₂ fraksiyonu %2,8 oranında azalmış olsa da dönüşüm değeri büyük ölçüde korunmuştur. Ancak, katkı oranının %6 ve %8'e yükseltilmesi durumunda, H₂ mol fraksiyonları sırasıyla 0,63 ve 0,57, dönüşüm oranları ise %78,1 ve %75,2 seviyelerine gerilemiştir. Aynı örneklerde CO mol fraksiyonu 0,19'a kadar yükselmiş olup, bu durum WGS reaksiyonunun belirgin biçimde baskılandığını ortaya koymaktadır.

Bu sonuçlar, düşük oranlı ZrO₂ katkısının katalitik performansa olumlu katkı sağladığını; ancak katkı miktarı arttıkça aktif Cu yüzey yoğunluğunun azaldığını ve buna bağlı olarak reaksiyon verimliliğinin düştüğünü göstermektedir. Özellikle yüksek katkı seviyelerinde CO oluşumunun artması, WGS reaksiyonunun etkinliğinin azaldığına işaret etmektedir. Özetle hem reaktör geometrisi hem de katkı oranı, sistemin genel performansını maksimize edebilmek adına dikkatle optimize edilmelidir.

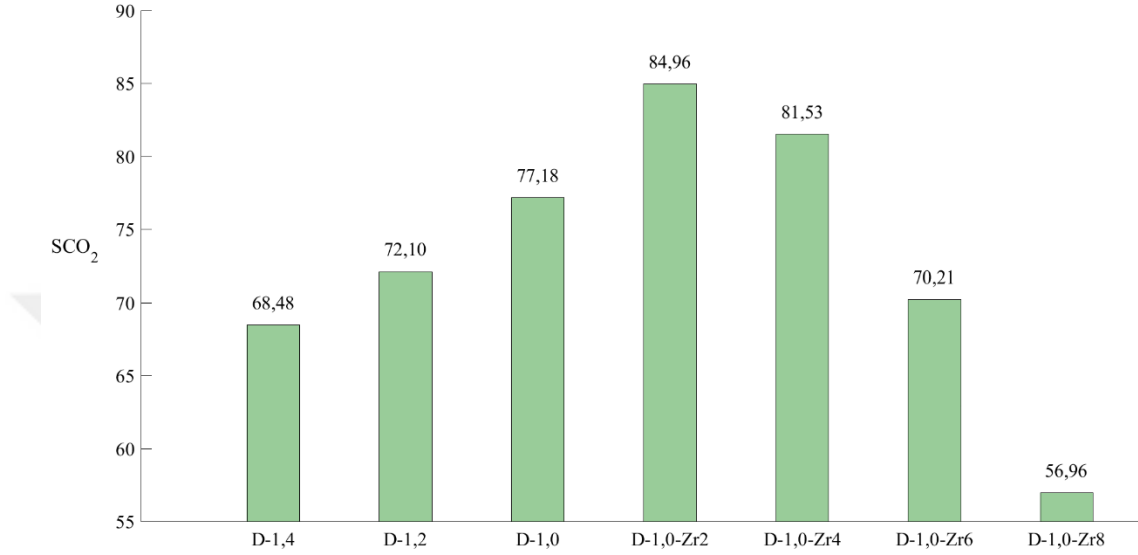


Şekil 4.30: Disk reaktöründe hidrojen seçiciliği ve verim grafikleri a) disk delik çapı etkisi, b) Zr mol oranı etkisi (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

Şekil 4.30a’da, disk delik çapı küçüldükçe reaktör içi gaz karışımının iyileştiği ve bunun hem hidrojen seçiciliği hem de hidrojen verimi üzerinde doğrudan olumlu etki yarattığı görülmüştür. En iyi sonuç, 1,0 mm delik çapına sahip D-1,0 örneğinde elde edilmiş olup, hidrojen seçiciliği %88,81, hidrojen verimi ise %77,39 seviyelerine ulaşmıştır. Buna karşılık, en büyük delik çapına sahip D-1,4 örneğinde hidrojen seçiciliği %81,21, hidrojen verimi ise %59,04 olarak ölçülmüştür. Bu iki örnek arasında, delik çapındaki küçülmeye birlikte hidrojen veriminde %31, seçicilikte ise %8,6 oranında artış kaydedilmiştir. Ayrıca D-1,2 ile D-1,0 örnekleri karşılaştırıldığında, verimde %10,2 ve seçicilikte %4 oranında artış elde edilmiştir. Bu bulgular, disk geometrisinin gaz dağılımını iyileştirerek metanol buhar reformlama sisteminde hidrojen üretimini desteklediğini açık biçimde ortaya koymaktadır.

Şekil 4.30b’de, 1,0 mm delikli sistem üzerinde uygulanan farklı ZrO₂ katkı oranlarının hidrojen üretim parametreleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. %2 ZrO₂ katkısı içeren D-1,0-Zr2 örneğinde hidrojen verimi %86,50, seçicilik ise %94,44 olarak bulunmuş ve bu durum, ZrO₂ katkısının Cu/ZnO sistemini destekleyerek özellikle WGS reaksiyonunu teşvik ettiğine işaret etmiştir. %4 katkı oranında yüksek performans korunmuş; hidrojen verimi %83,53, seçicilik %92,81 olarak ölçülmüştür. Ancak katkı oranı %6 ve %8 seviyelerine çıkarıldığında verim ve seçicilik değerlerinde belirgin düşüşler kaydedilmiştir. Özellikle D-1,0-Zr8 örneğinde hidrojen verimi %56,59’a, seçicilik ise %75,24’e kadar gerilemiştir.

Bu sonuçlar, düşük oranlı ZrO_2 katkısının katalitik performansa olumlu katkı sağladığını; ancak katkı miktarı arttıkça aktif Cu yüzey yoğunluğunun seyrelerek sistem verimliliğini sınırladığını göstermektedir. Özellikle yüksek katkı seviyelerinde CO oluşumunun artması, WGS reaksiyonunun etkinliğinin azaldığına işaret etmektedir.



Şekil 4.31: Disk reaktöründeki tüm performansların CO₂ seçiciliği üzerindeki etkisini grafiksel gösterimi (Çalışma koşulları: WHSV 5 h⁻¹, sıcaklık 250 °C ve S/C mol oranı 1,8).

Şekil 4.31’de, Cu/ZnO katalizörü ile kaplanmış disk reaktör sisteminde, delik çapı (1,4 mm, 1,2 mm, 1,0 mm) ve ZrO_2 katkısı (%2-8) değişkenlerine göre CO₂ seçiciliği analiz edilmiştir. Cu/ZnO oranı sabit tutulmuş, değişimler yalnızca geometri ve katkı etkisiyle ilişkilendirilmiştir.

Delik çapı küçüldükçe CO₂ seçiciliğinde belirgin bir artış gözlenmiştir. En büyük delik çapına sahip D-1,4 örneğinde CO₂ seçiciliği %68,48 iken, en küçük çaplı D-1,0 örneğinde bu değer %77,18’e yükselmiştir. Bu geçiş, yaklaşık %12,7’lik bir iyileşmeye karşılık gelmekte olup, reaktör içi karışmanın iyileşmesiyle WGS reaksiyonunun daha etkin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca D-1,2 ile D-1,0 örnekleri arasında da %7 oranında bir artış kaydedilmiştir. Bu bulgular, disk geometrisinin sadece hidrojen verimi değil, aynı zamanda CO₂ seçiciliği üzerinde de önemli bir rol oynadığını göstermektedir. ZrO_2 katkısının etkisi değerlendirildiğinde, %2 katkı oranına sahip D-1,0-Zr2 örneğinde CO₂ seçiciliği %84,96 ile en yüksek düzeye ulaşmıştır. Katkı oranı %4’e çıkarıldığında bu değer %81,53’e gerilemiş; %6

ve %8 oranlarında ise düşüş daha da hızlanmıştır. Özellikle D-1,0-Zr8 örneğinde seçicilik %56,96'ya kadar inmiş ve bu değer, katkısız sistemin bile altında kalmıştır. Bu düşüş, yüksek katkı oranlarının Cu aktif fazını seyrelterek reaksiyon etkinliğini sınırladığını ve buna bağlı olarak CO₂ seçiciliğini olumsuz etkilediğini göstermektedir.

4.3 Reaktör Performans ve Değerlendirmelerine İstatistiksel Yaklaşım

Bu bölümde, MSR reaksiyonu kapsamında dolgulu yatak ve disk reaktörlerinden elde edilen veriler istatistiksel olarak kapsamlı biçimde değerlendirilmiştir.

İlk aşamada, dolgulu yatak reaktör ve disk reaktör sistemleri ayrı ayrı değerlendirilmiş; her birinde tanımlanan gruplar kendi içinde karşılaştırılmıştır. Dolgulu yatak reaktör için destek tipi (zeolit–kaolin bazlı), disk reaktör için ise geçiş delik çapı ve molce Zr katkı oranı temel gruplar olarak tanımlanmıştır. Böylece, her sistemde parametre değişimlerinin performans değişkenleri (dönüşüm, seçicilik, verim vb.) üzerindeki etkileri ortaya konmuştur.

Verilerin normal dağılım varsayımı Shapiro–Wilk testi ile sınanmış, her iki sistemde de normal dağılım sağlanmadığı için parametrik olmayan yöntemlere yönelinmiştir. Shapiro–Wilk testinin tercih edilme nedeni, küçük örneklem için yüksek duyarlılık göstermesi hem çarpıklık hem de basıklığı tespit edebilmesi ve verilerin sıralı yapısını normal dağılımdan beklenen değerlerle karşılaştırarak değerlendirmesidir. Bu özellikleri nedeniyle, Shapiro–Wilk testi Kolmogorov–Smirnov veya Anderson–Darling gibi alternatiflere kıyasla daha güvenilir bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Midway ve White, 2025; Razali ve Wah, 2011; Ghasemi ve Zahediasl, 2012).

Gruplar arası farklılıkların belirlenmesinde, normallik sağlanmadığı için parametrik yöntemler yerine Mann–Whitney U testi uygulanmıştır. Bu test, iki bağımsız grubun medyanlarını karşılaştırmak için kullanılan güvenilir bir parametrik olmayan yöntemdir (Park, 2025).

Ancak bu test farkın büyüklüğü veya yönü hakkında bilgi vermediğinden, etki büyüklüğü analizi için Cliff's delta kullanılmıştır. Cliff's delta, özellikle normal dağılmayan veya ordinal verilerle çalışıldığında farkın hem yönünü hem de büyüklüğünü sıralamalı temelde değerlendirebilmesi nedeniyle tercih edilmektedir (Meissel ve Yao, 2024; Bais ve Van der Neut, 2022).

Sonraki aşamada, yine her reaktör sistemi kendi içinde olacak şekilde gruplardan bağımsız analiz yapılmıştır. Bu kapsamda, disk reaktör ve dolgulu yatak reaktör verileri ayrı ayrı bütüncül (grupsuz) olarak değerlendirilmiştir. Her sistem için performans değişkenleri arasındaki ilişkiler Spearman korelasyon katsayıları üzerinden incelenmiştir. Spearman yöntemi, normal dağılım varsayımı gerektirmemesi ve sıralı verilerle güvenilir sonuçlar sunması nedeniyle tercih edilmiştir (Hauke ve Kossowski, 2011).

Çoklu testlerde yanlış pozitif sonuç riskini azaltmak amacıyla p-değerleri Benjamini–Hochberg (BH) yöntemiyle False Discovery Rate (FDR) düzeltilmesine tabi tutulmuştur. BH yöntemi, özellikle çok sayıda değişken çifti arasında yapılan testlerde istatistiksel gücü koruyarak anlamlılık seviyesinin aşırı şişmesini engellemesiyle öne çıkmaktadır (He ve diğ, 2024).

Böylece her iki reaktör tipine ait korelasyon yapıları güvenilir biçimde ortaya konmuştur. Bu yöntemsel çerçeve doğrultusunda elde edilen bulgular öncelikle dolgulu yatak reaktör sistemi için sunulmuştur. Çizelge 4.5’te, Zeolit ve Kaolin destekli katalizör gruplarının karşılaştırılmasına ilişkin Shapiro–Wilk normallik testi, Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta etki büyüklüğü sonuçları verilmiştir.

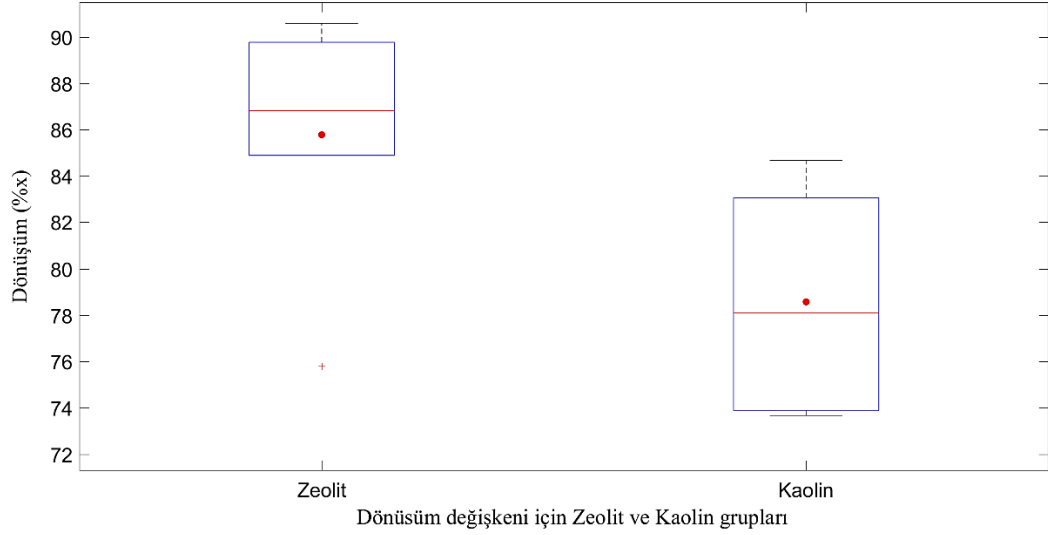
Çizelge 4.5: Dolgulu yatak reaktör sisteminde zeolit ve kaolin gruplarının karşılaştırılmasına ilişkin Shapiro–Wilk normalite testi, Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta etki büyüklüğü sonuçları.

Değişken	Shapiro–Wilk normalite testi (Zeolit / Kaolin)	Mann–Whitney Testi (p / fark)	Cliff’s Delta (δ / p / %95 GA / etki büyüklüğü)
%x	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,0260 / Anlamlı	+0,7778 / 0,0247 / [0,17, 1,00] / Büyük Etki
SCO ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,3095 / Anlamlı değil	+0,3889 / 0,3070 / [–0,33, 1,00] / Orta Etki
SH ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,5887 / Anlamlı değil	+0,2222 / 0,5884 / [–0,50, 0,83] / Küçük Etki
YH ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,0931 / Anlamlı değil	+0,6111 / 0,0965 / [0,00, 1,00] / Büyük Etki

Shapiro–Wilk normalite testi sonuçlarına göre tüm değişkenlerde p-değerleri 0,05’in altında bulunmuş, dolayısıyla normal dağılım varsayımı reddedilmiş ve parametrik

olmayan yöntemlerin tercih edilmesi gerektiği doğrulanmıştır. Gruplar arası karşılaştırmada, yalnızca dönüşüm (%x) değişkeninde Mann–Whitney U testine göre istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmuş ($p=0,026$) ve Cliff's delta katsayısı bu farkın büyük etki düzeyinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca Cliff's delta için elde edilen p-değerinin anlamlı olması ve %95 güven aralığının tamamen pozitif değerlerden oluşması, dönüşümdeki farklılığın güçlü ve tutarlı biçimde ortaya çıktığını göstermektedir. Diğer değişkenlerde ise Mann–Whitney U testi sonuçlarına göre istatistiksel olarak anlamlı bir ayrışma saptanmamıştır. Bununla birlikte, Cliff's delta sonuçları incelendiğinde; SCO_2 değişkeninde orta düzeyde bir etki gözlenmiş, ancak güven aralığının geniş olması ve sıfırı içermesi bu farkın belirsizliğine işaret etmektedir. SH_2 değişkeninde küçük düzeyde bir etki bulunmuş, güven aralığının yine geniş ve sıfırı kapsaması bu sonucun kararsız olduğunu ortaya koymuştur. YH_2 değişkeninde ise Mann–Whitney U testi anlamlı bir fark göstermemiştir, ancak Cliff's delta büyük düzeyde bir etkiye işaret etmektedir. Bu değişken için güven aralığının alt sınırının tam olarak sıfırda başlaması, farklılığın istatistiksel açıdan zayıf biçimde desteklendiğini ancak pratik açıdan dikkate değer bir eğilime karşılık geldiğini düşündürmektedir. Bu bulgular, istatistiksel olarak anlamlı bulunmayan değişkenlerde dahi gruplar arasında belirli eğilimler bulunduğunu ve kısmi farklılıkların varlığını ortaya koymaktadır. Bu durum, sınırlı örneklem büyüklüğünün p-değerlerinin anlamlılık düzeyine ulaşmasını engellemesine karşın, etki büyüklüğü katsayılarının pratik açıdan dikkate değer farklılıkları yansıtabilmesiyle açıklanabilir.

Bu istatistiksel bulgular görsel olarak da desteklenmiş ve yalnızca Mann–Whitney U testine göre istatistiksel olarak anlamlı bulunan dönüşüm değişkeni için kutu diyagramı hazırlanmıştır. Şekil 4.32 incelendiğinde, Zeolit grubunun medyan dönüşüm değerlerinin Kaolin grubuna kıyasla daha yüksek olduğu ve dağılım aralıklarının daha dar olduğu görülmektedir.



Şekil 4.32: Dolgulu yatak reaktör sisteminde zeolit ve kaolin gruplarının dönüşüm (%) değerlerine ait kutu diyagramı.

Bu durum, zeolitin daha düzenli ve sıralı gözenek yapısının reaktanların aktif merkezlere erişimini kolaylaştırmasıyla açıklanabilirken, kaolinin heterojen ve daha düzensiz yapısı performansın dalgalanmasına yol açmaktadır. Ayrıca desteklerin kimyasal yapılarındaki farklılıklar da bu ayrışmada rol oynamaktadır. Böylece, zeolit desteğinin dönüşüm performansı açısından kaoline göre belirgin bir üstünlük sağladığı hem istatistiksel bulgular hem de görsel analizle ortaya konmuştur.

Gruplar arası karşılaştırmaların ardından, kaolin ve zeolit verileri birlikte incelenmiş ve reaktör sistemindeki performans değişkenlerinin birbirleriyle olan ilişkileri analiz edilmiştir. Dolgulu yatak reaktör sistemine ilişkin performans değişkenleri arasındaki ilişkiler Çizelge 4.6’da özetlenmiştir. Spearman korelasyon analizine göre, dönüşüm (%x) ile hidrojen verimi (YH_2) arasında çok güçlü ve anlamlı bir pozitif ilişki bulunmuştur ($\rho=0,937$, $p<0,001$). Benzer şekilde, %x ile SCO_2 arasındaki güçlü pozitif korelasyon ($\rho=0,839$, $p=0,0025$) artan dönüşümün aynı zamanda CO_2 seçiciliğini yükselttiğini göstermektedir. Buna karşılık, %x ile yCO arasında negatif bir ilişki gözlenmiş ($\rho=-0,706$, $p=0,0199$), bu da yüksek dönüşümün CO oluşumunu azalttığını ortaya koymaktadır. Ayrıca %x ile SH_2 arasındaki pozitif ilişki ($\rho=0,706$) hidrojen seçiciliğinin dönüşümle birlikte arttığını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.6: Dolgulu yatak reaktör sistemi performans değişkenleri için anlamlı Spearman korelasyonları (ρ) ve FDR-düzeltilmiş p-değerleri ($p < 0,05$).

Değişken 1	Değişken 2	Spearman ρ	FDR-düzeltilmeli p
%X	yCO	-0,706	0,0199
%X	yCO ₂	+0,776	0,0082
%X	SCO ₂	+0,839	0,0025
%X	SH ₂	+0,706	0,0199
%X	YH ₂	+0,937	<0,001
yH ₂	yCO	-0,874	<0,001
yH ₂	SCO ₂	+0,783	0,0079
yH ₂	SH ₂	+0,874	<0,001
yH ₂	YH ₂	+0,650	0,0363
yCO	SCO ₂	-0,972	<0,001
yCO	SH ₂	-1,000	<0,001
yCO	YH ₂	-0,874	<0,001
SCO ₂	SH ₂	+0,972	<0,001
SCO ₂	YH ₂	+0,951	<0,001
SH ₂	YH ₂	+0,874	<0,001

Hidrojen fraksiyonu (yH₂) değişkeni incelendiğinde, yCO ile çok güçlü ve negatif korelasyon göstermiştir ($\rho=-0,874$, $p<0,001$); bu bulgu MSR ve WGS reaksiyon mekanizmalarıyla uyumlu olarak hidrojen üretiminin arttığı koşullarda CO seviyelerinin baskılandığını doğrulamaktadır. Ayrıca yH₂ ile SCO₂ ($\rho=0,783$), SH₂ ($\rho=0,874$) ve YH₂ ($\rho=0,650$) arasında da anlamlı pozitif ilişkiler bulunmuştur. yCO değişkeni, diğer parametrelerle güçlü negatif korelasyonları göstermiştir ve özellikle SCO₂ ($\rho=-0,972$), SH₂ ($\rho=-1,000$) ve YH₂ ($\rho=-0,874$) ile çok güçlü ve anlamlı negatif korelasyonlar hesaplanmıştır. Bu durum, CO oluşumunun hem hidrojen üretimi hem de CO₂ seçiciliği ile ters yönde hareket ettiğini ve dönüşümde istenmeyen bir yan ürün olarak baskılandığını göstermektedir. Diğer taraftan, SCO₂ ile SH₂ arasında çok güçlü bir pozitif korelasyon ($\rho=0,972$) bulunmuş; SCO₂ ile YH₂ ($\rho=0,951$) ve SH₂ ile YH₂ ($\rho=0,874$) arasındaki güçlü pozitif ilişkiler de hidrojen üretimiyle birlikte CO₂ seçiciliği ve hidrojen seçiciliğinin paralel biçimde yükseldiğini ortaya koymuştur.

Dolgulu yatak reaktör sistemine ilişkin bulgular genel hatlarıyla değerlendirildikten sonra, benzer analizler disk reaktör sistemi için de yapılmış ve disk geçiş çapı ile Zr katkı oranı gruplarına ait istatistiksel sonuçlar Çizelge 4.7’de sunulmuştur.

Çizelge 4.7: Disk reaktör sisteminde geçiş çapı ve Zr oranı gruplarının karşılaştırmasına ilişkin Shapiro–Wilk normalite testi, Mann–Whitney U testi ve Cliff’s delta etki büyüklüğü sonuçları.

Değişken	Shapiro–Wilk normalite testi (Geçiş çapı / Zr oranı)	Mann–Whitney Testi (p / fark)	Cliff’s Delta (δ / p / %95 GA / etki büyüklüğü)
%x	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,4643 / Anlamlı değil	–0,4000 / 0,4605 / [–1,00, 0,60] / Orta Etki
SCO ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,6071 / Anlamlı değil	–0,2670 / 0,6203 / [–1,00, 0,60] / Küçük Etki
SH ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,6071 / Anlamlı değil	–0,2670 / 0,6272 / [–1,00, 0,60] / Küçük Etki
YH ₂	Her iki grup: $p < 0,001$ / Normal değil	0,6071 / Anlamlı değil	–0,2670 / 0,6311 / [–1,00, 0,60] / Küçük Etki

Disk reaktör sistemi için gerçekleştirilen istatistiksel değerlendirmelerde, Shapiro–Wilk normalite testi sonuçlarına göre tüm değişkenlerde p-değerleri 0,05’in altında bulunmuş ve verilerin normal dağılmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle parametrik olmayan yöntemlerin kullanılmasının uygun olduğu doğrulanmıştır. Mann–Whitney U testi sonuçları incelendiğinde ise, tüm değişkenlerde p-değerlerinin 0,05’in üzerinde olması nedeniyle gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık saptanmamıştır. Bununla birlikte, etki büyüklüğü analizleri farklı eğilimlere işaret etmektedir. Dönüşüm (%x) değişkeni için Cliff’s delta katsayısı orta düzeyde etki göstermiş, ancak güven aralığının geniş olması ve negatiften pozitive uzanması bu etkinin kararlı olmadığını ortaya koymuştur. Diğer değişkenlerde (SCO₂, SH₂, YH₂) ise küçük düzeyde etki büyüklükleri hesaplanmış ve yine güven aralıklarının sıfırı kapsaması sonuçların belirsizliğini artırmıştır. Genel olarak, disk reaktör sistemi için elde edilen bulgular gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılıkların doğrulanmadığını, ancak bazı değişkenlerde küçük veya orta düzeyde eğilimlerin bulunduğunu göstermektedir. Bu eğilimlerin sınırlı örneklem büyüklüğü nedeniyle p-değerlerinde anlamlılık düzeyine ulaşamadığı, ancak etki büyüklüğü analizlerinin potansiyel farklılıklara işaret ettiği değerlendirilmektedir.

Gruplar arası karşılaştırmaların ardından, geçiş çapı ve Zr katkı oranı grupları birlikte değerlendirilmiş ve disk reaktör sistemindeki performans değişkenlerinin birbirleriyle olan ilişkileri incelenmiştir. Disk reaktör sistemine ilişkin Spearman korelasyon

analizine ait sonuçlar Çizelge 4.8’de özetlenmiştir. Analiz sonuçları, değişkenler arasında son derece güçlü ve istatistiksel olarak anlamlı korelasyonların bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.8: Disk reaktör sistemi performans değişkenleri için anlamlı Spearman korelasyonları (ρ) ve FDR-düzeltilmiş p-değerleri ($p < 0,05$).

Değişken 1	Değişken 2	Spearman ρ	FDR-düzeltilmeli p
%x	yH ₂	+0,95181	0,0013
%x	yCO	-0,9759	<0,001
%x	SCO ₂	+0,9759	<0,001
%x	SH ₂	+0,9759	<0,001
%x	YH ₂	+0,9759	<0,001
yH ₂	yCO	-0,9759	<0,001
yH ₂	SCO ₂	+0,9759	<0,001
yH ₂	SH ₂	+0,9759	<0,001
yH ₂	YH ₂	+0,9759	<0,001
yCO	SCO ₂	-1,000	<0,001
yCO	SH ₂	-1,000	<0,001
yCO	YH ₂	-1,000	<0,001
SCO ₂	SH ₂	+1,000	<0,001
SCO ₂	YH ₂	+1,000	<0,001
SH ₂	YH ₂	+1,000	<0,001

Dönüşüm (%x) değişkeni, hidrojen fraksiyonu (yH₂) ile çok güçlü ve pozitif ilişki göstermiştir ($\rho=0,951$, $p=0,0013$). Aynı şekilde %x ile SCO₂, SH₂ ve YH₂ arasındaki korelasyon katsayıları da 0,975’in üzerinde bulunmuş ve tümü istatistiksel olarak anlamlıdır. Bu sonuç, disk reaktöründe dönüşüm arttıkça hem hidrojen üretiminin hem de hidrojen ve CO₂ seçiciliklerinin eş zamanlı olarak yükseldiğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, %x ile yCO arasında neredeyse tam negatif korelasyon gözlenmiştir ($\rho=-0,976$, $p<0,001$). Bu durum, dönüşümün artışıyla birlikte CO oluşumunun güçlü biçimde bastırıldığını göstermektedir. Benzer şekilde, yH₂ ile yCO arasındaki ilişki de çok güçlü negatif yöndedir ($\rho=-0,976$), bu da yüksek hidrojen üretiminin düşük CO seviyeleriyle doğrudan bağlantılı olduğunu teyit etmektedir. CO değişkeni, diğer tüm parametrelerle mutlak düzeyde negatif korelasyon sergilemiştir: SCO₂, SH₂ ve YH₂ ile elde edilen katsayılar -1,000 değerine ulaşmış ve istatistiksel olarak son derece anlamlı bulunmuştur. Bu sonuç, disk reaktöründe CO oluşumunun sistemin performans göstergeleriyle tamamen zıt yönde hareket ettiğini açıkça ortaya koymaktadır. Öte yandan, SCO₂, SH₂ ve YH₂ arasındaki korelasyon katsayıları +1.000 seviyesinde hesaplanmış olup, bu üç değişkenin disk reaktöründe birbirine tamamen paralel bir

eğilim izlediğini göstermektedir. Yani, CO₂ ve hidrojen seçiciliğinin artışı doğrudan hidrojen veriminin yükselmesine karşılık gelmektedir.

Sonuç olarak, her iki reaktör sistemi için gerçekleştirilen istatistiksel değerlendirmeler, deneysel bulguların farklı yönlerden desteklenmesini sağlamış ve elde edilen sonuçların güvenilirliğini pekiştirmiştir. Dolgulu yatak reaktöründe destek tiplerinin performans üzerindeki etkileri istatistiksel olarak doğrulanırken, disk reaktöründe geçiş çapı ve Zr katkısına ilişkin farklılıklar sınırlı kalmış; ancak etki büyüklüğü analizleri bu parametrelerde potansiyel ayrışmalara işaret etmiştir. Korelasyon analizleri ise her iki sistemde de dönüşüm artışıyla birlikte hidrojen üretimi ve CO₂ seçiciliğinin yükseldiğini, buna karşılık CO oluşumunun baskılandığını göstermiştir. Böylece istatistiksel yaklaşım, MSR ve WGS reaksiyon mekanizmalarıyla uyumlu sonuçlar ortaya koymuş, deneysel gözlemlerin tutarlılığını desteklemiş ve elde edilen bulguların bütüncül değerlendirilmesine katkı sağlamıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Cu/ZnO bazlı katalizörlerin farklı destek malzemeleri, katkı oranları ve reaktör tasarımları altında MSR performansları ayrıntılı olarak incelenmiş, elde edilen bulgular literatür ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, hidrojen üretiminde hem destek malzemesinin hem de reaktör geometrisinin kritik rol oynadığını açıkça göstermektedir.

Dolgulu yatak reaktöründe zeolit bazlı destekler, kaolin esaslı desteklere kıyasla daha yüksek hidrojen üretimi ve dönüşüm sağlamıştır. Bu durum, zeolitın düzenli ve hiyerarşik gözenek yapısının reaktanların aktif merkezlere erişimini kolaylaştırmasıyla açıklanabilir. Ergul ve diğ. (2011), zeolit desteklerin sinterleme sırasında faz dönüşümlerine rağmen gözenekliliğini koruduğunu ve katalitik aktiviteyi artırdığını bildirmiştir. Benzer şekilde, Novembre ve diğ. (2021) tarafından Na-P1 zeolit fazı üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda, düzenli gözenekli yapıların difüzyon engellerini azalttığı ve verimliliği artırdığı ortaya konmuştur. Buna karşın, kaolin desteklerinde görülen heterojen gözenek dağılımı ve yapısal düzensizlikler performansın dalgalanmasına yol açmış, Obada ve diğ. (2021)'in kaolin katkılı seramiklerde rapor ettiği gözenek yapısının stabilitesinin sınırlı olduğu vurgusu ile benzerlik göstermiştir.

Destek malzemelerinin görünür gözeneklilik özellikleri de tartışmaya değer önemli bir bulgu sunmuştur. Her bir destek malzemesi kendi içinde değerlendirildiğinde, gözeneklilik artışı hidrojen üretimi üzerinde olumlu etki yaratmıştır. Ancak zeolit ve kaolin birlikte ele alındığında, görünür gözeneklilik değerlerinin kaolinde daha yüksek olmasına rağmen, zeolit destekli sistemlerin daha üstün performans sergilediği görülmüştür. Bu durum, sadece gözeneklilik yüzdesinin değil, desteklerin morfolojisinin, kristal yapısının ve kimyasal bileşiminin de katalitik süreçlerde belirleyici olduğunu ortaya koymaktadır. Literatürde bilindiği üzere zeolitler genellikle mikropor ağırlıklı yapılarıyla öne çıkarken, kaolin ısıtılma sonrası daha çok mezopor ve makropor özellikler gösterebilmektedir. Bu nedenle kaolinin yüksek gözeneklilik değerleri performansa aynı oranda yansımamış, zeolitın daha düzenli mikropor yapısı reaktan difüzyonunu kolaylaştırarak daha iyi sonuçlar vermiştir.

Katkı maddeleri açısından değerlendirildiğinde, Ca katkısı %15 seviyesine kadar hidrojen seçiciliğini artırmış. Ancak daha yüksek oranlarda gözenek yapısında tıkanmalara neden olarak performansı sınırlamıştır. Bu sonuç, Alaba ve diğ. (2015)'in katkı maddelerinin gözenek yapısını ve yüzey özelliklerini değiştirerek katalitik aktivite üzerinde çift yönlü etkilere sahip olabileceğini yönündeki bulgularıyla uyumludur. Bu etkinin, Cu parçacıklarının daha homojen dağılmasını sağlaması ve metal–destek etkileşimini güçlendirmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Literatürde de Zr katkısının katalizör yüzeyinde yapısal kararlılığı artırarak Cu/ZnO sistemlerinin etkinliğini geliştirdiği rapor edilmiştir (Zhang ve diğ, 2024). Dolayısıyla, bu çalışma katkı maddelerinin etkisinin yalnızca miktara değil, destek tipi ve reaktör tasarımıyla etkileşimine de bağlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Song ve diğ. (2025) Mxene/TiO₂–CuO_x–CeO₂ için S/C = 1,5 ve 280 °C’de, SV = 2000 ml.g⁻¹.h⁻¹ koşullarında en iyi formülasyonla yaklaşık %62 dönüşüm ve %89 CO₂ seçiciliği bildirdi. Bu çalışmada ise disk tipi reaktörde en iyi konfigürasyon D-1,0-Zr₂ oldu ve %91,6 dönüşüm ile %84,96 CO₂ seçiciliği elde edildi. Dönüşüm açısından daha düşük sıcaklıkta güçlü bir üstünlük göze çarpmaktadır. CO₂ seçiciliği ise yazarların en iyi değerinin bir miktar altında kalmıştır. Ancak çalışma koşullarının farklı olduğu dikkate alınmalıdır. Balla ve diğ. (2025), S/C = 2 ve 250 °C’de, WHSV = 40 h⁻¹ koşullarında Cu kaplı 3B basılı destek ve boncuk Al₂O₃ ile sırasıyla %30 ve %20 dönüşüm rapor etti. Bu tez çalışmasında dolgulu yatakta zeolit bazlı en iyi örnek Z-HP-15Ca ile %90,59 dönüşüm ve %91,94 CO₂ seçiciliğine ulaşıldı. Kaolin bazlı en iyi örnek K-HP-10Ca ise %84,67 dönüşüm ve %85,57 CO₂ seçiciliği verdi. Aynı sıcaklık düzeyinde, çok daha düşük WHSV ile elde edilen bu sonuçlar dönüşümde açık bir üstünlük gösteriyor. CO₂ seçiciliği de her iki destek için yüksektir. Balla çalışmasında katkısız Cu ve yüksek uzaysal hızın kullanılmış olması performans farkını açıklayan başlıca etkenler arasında düşünülebilir. McFee ve diğ. (2025) Pt/ZrO₂ üzerinde K katkısının etkisini değerlendirdi. S/C = 1 ve GHSV ≈ 381 000 h⁻¹ koşullarında 358–375 °C aralığında %55–87 dönüşüm ve %80–84 CO₂ seçiciliği bildirdiler. Bu çalışmada baz katkısı Ca ile sağlandı. Zeolitte %90,59 dönüşüm ve %91,94 CO₂ seçiciliği, kaolinde %84,67 dönüşüm ve %85,57 CO₂ seçiciliği elde edildi. Farklı sıcaklık ve çok yüksek uzaysal hızlar nedeniyle doğrudan sayısal hüküm vermek sınırlı olsa da soy metal içermeyen Cu/ZnO sisteminde Ca ile elde edilen yüksek CO₂ seçiciliği ve dönüşüm değerleri baz katkısının etkinliğini destekliyor.

Özetle, bu tez çalışması aynı çıktılar üzerinden değerlendirildiğinde literatürdeki güncel örneklerle karşı güçlü bir performans sergiledi. Disk reaktörde dönüşüm üstünlüğü belirgindir. Dolgulu yatakta ise hem zeolit hem kaolin için CO₂ seçiciliği yüksek düzeyde ve zeolitte dönüşüm zirvededir. Bu tablo, destek türü ve baz katkısının doğru kombinasyonlarla seçildiğinde Cu/ZnO tabanlı sistemlerin düşük sıcaklıkta rekabetçi olabileceğini gösteriyor.

Reaktör tasarımlarının karşılaştırılması, tasarım parametrelerinin katalitik performans üzerindeki kritik rolünü göstermiştir. Disk tipi reaktörün 1,0 mm geçiş çapına sahip konfigürasyonu en yüksek dönüşüm ve seçicilik değerlerini sağlamıştır. Bu durum, dar çaplı geçişlerin akışın katalitik yüzeyle daha etkin temas kurmasını sağladığını göstermektedir. ANSYS tabanlı akış görselleştirmeleri de bu bulguyu desteklemiş, dar kanalların karışma davranışını iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Literatürde de mikro-reaktör çalışmalarında dar geçiş kanallarının reaktan difüzyonunu artırarak katalitik etkinliği yükselttiği bildirilmiştir (Baydir ve Aras, 2021). Buna karşın, dolgulu yatak reaktöründe performans gözeneklilik düzeyi ve katkı optimizasyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Chen ve Tuan (2000)'ın kaolin bazlı destekler üzerine yaptığı çalışmalarda da benzer şekilde, gözenek yapısındaki düzensizliklerin katalitik süreçlerde difüzyon sınırlamaları yaratarak performans dalgalanmalarına yol açtığı rapor edilmiştir.

İstatistiksel analizler, deneysel bulguların güvenilirliğini desteklemiştir. Shapiro–Wilk testi verilerin normal dağılmadığını ortaya koymuş, bu nedenle Mann–Whitney U testi ve Cliff's delta analizleri uygulanmıştır. Özellikle dönüşüm değerlerinde zeolit destekli katalizörlerin kaoline kıyasla anlamlı üstünlük sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca Spearman korelasyon analizi, dönüşüm ile hidrojen verimi arasında güçlü pozitif bir ilişki olduğunu göstermiş, çoklu testlerde uygulanan FDR düzeltmesiyle sonuçların güvenilirliği artırılmıştır. Bu kapsamlı istatistiksel yaklaşım, yalnızca ortalama değerlerin değil, veriler arasındaki eğilimlerin de dikkate alınmasının önemini ortaya koymuştur.

Genel olarak değerlendirildiğinde, bu çalışma Cu/ZnO katalizörlü MSR reaksiyonunda destek tipi, katkı oranı ve reaktör tasarımının birlikte ele alınmasının önemini vurgulamaktadır. Zeolit desteklerin düzenli yapısıyla sağladığı avantaj, Ca katkısının optimum seviyede performansı artırıcı etkisi ve ZrO₂ katkısının disk tipi reaktörde sağladığı stabilite bu bağlamda öne çıkmaktadır. Disk reaktör çalışmasında

farklı geçiş çapları denenmiştir. Literatürde farklı reaktör tipleri rapor edilmekle birlikte, bu tezde kullanılan özel geometri ve katalizörün sprey piroliz yöntemiyle tek adımda kaplanması ilk kez bir arada uygulanmıştır. Ayrıca kurulan sistemler yalnızca laboratuvar ölçeği için tasarlanmamış, gelecekte yüksek miktarda hidrojen üretimine de uyarlanabilir niteliktedir. Örneğin, mikro-reaktörlere kıyasla daha kompakt bir yapıya sahip olan disk reaktör, içerdiği disk sayısı değiştirilerek istenilen reaktör hacmine kolaylıkla ölçeklendirilebilir.

Sonuç olarak, bu tez, Cu/ZnO katalizörlü MSR sürecinde destek malzemesi özelliklerinin, katkı maddesi optimizasyonunun ve reaktör tasarımının bir arada değerlendirilmesi gerektiğini ortaya koymuş; hidrojen üretiminde yüksek seçicilik ve verim sağlayan yenilikçi tasarımlar sunarak literatüre özgün katkılar sağlamıştır.

Bu çalışmadan elde edilen bulgular doğrultusunda, sistemlerin endüstriyel uygulamalara tam olarak hazır hâle gelebilmesi için öncelikle katalizörlerin uzun süreli kararlılıklarının, çevrim sayısı ve tekrarlanan reaktivasyon koşulları altında test edilmesi önerilmektedir. Ayrıca, üç boyutlu destek malzemesi olarak alümina gibi alternatif oksitlerin değerlendirilmesi, gözenek yapısının, yüzey asidik-bazik karakterinin ve aktif faz dağılımının performans üzerindeki etkilerinin daha ayrıntılı biçimde anlaşılmasına katkı sağlayacaktır. Farklı sıcaklık bölgelerinde ardışık şekilde çalışan seri reaktörlerin tasarlanması ve her bir reaktörde farklı katalizörlerin kullanılması, süreç kinetiği ve ısıl denge açısından yeni optimizasyon stratejileri geliştirilmesine olanak tanıyabilir. Bunun yanı sıra, katalizörlerin emdirme yöntemiyle hazırlanması, aktif fazın destek yüzeyine ve gözenek duvarlarına daha homojen biçimde dağılmasını sağlayarak taşıyım sınırlamalarının azaltılmasına katkı sunabilir.

Reaktör tasarımı açısından ise, disk tipi sistemlerde disklerin havuz derinliğinin veya akış kanalı geometrisinin değiştirilmesiyle karışma dinamiği ve temas süresinin yeniden düzenlenmesi, performansın artırılması için önemli bir araştırma alanı olarak değerlendirilebilir. Tüm bu çalışmaların, hem katalitik sistemlerin verim ve dayanıklılığının artırılmasına hem de sürdürülebilir hidrojen üretimi teknolojilerinin öleklenebilirliğine katkı sağlaması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abiso, A. M., Fasanya, O. O., Suleiman, M. Y., Atta, A. Y., Dutta, J., Jibril, B. E. Y. (2024). Advances in copper-based catalysts for sustainable hydrogen production via methanol steam reforming, *Chemical Engineering Journal Advances*, 19, 100625.
- Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A. (2007). Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, *Catalysis Today*, 129(3-4), 355-364.
- Ahmad, K., Upadhyayula, S. (2019). Conversion of the greenhouse gas CO₂ to methanol over supported intermetallic Ga–Ni catalysts at atmospheric pressure: thermodynamic modeling and experimental study, *Sustainable Energy and Fuels*, 3(9), 2509-2520.
- Ahmadi, F., Haghighi, M., Ajamein, H. (2016). Sonochemically coprecipitation synthesis of CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen production via steam methanol reforming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 196-208.
- Ahmed, W., Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A. (2016). Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for methane thermo-catalytic decomposition to CO_x-free H₂ production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(41), 18484-18493.
- Ait El Fakir, A., Du, P., Yang, B., Dostagir, N. H. M., Fischer, J. W., Anzai, A., Shimizu, K., Toyao, T. (2025). A Review on Catalytic Ethanol Synthesis via Hydrogenation of Carbon Dioxide, *ChemSusChem*, 18(14), e202500188.
- Alaba, P. A., Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W. (2015). Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis, *RSC advances*, 5(122), 101127-101147.
- Alejo, L., Lago, R., Pena, M. A., Fierro, J. L. G. (1997). Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu Zn-based catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 162(1-2), 281-297.
- Alizadeh, S. M., Khalili, Y., Ahmadi, M. (2024). Comprehensive review of carbon capture and storage integration in hydrogen production: opportunities, challenges, and future perspectives, *Energies*, 17(21), 5330.
- An, J. W., Wang, G. C. (2023). Alkali-promoted copper catalyst catalyze low-temperature water-gas shift reaction, *Applied Surface Science*, 636, 157773.
- Aragaw, T. A., Kuraz, F. (2018). Physico-chemical characterizations of Ethiopian kaolin for industrial applications: Case study WDP propoxur formulations. *In International Conference on Advances of Science and*

Technology (pp. 122–134). Cham: Springer International Publishing, October 2018.

- Ates, A., Hardacre, C.** (2012). The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments, *Journal of colloid and interface science*, 372(1), 130-140.
- Avci, A. K., Trimm, D. L., Aksoylu, A. E., Önsan, Z. I.** (2004). Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 258(2), 235-240.
- Bagherzadeh, S. B., Haghghi, M.** (2017). Plasma-enhanced comparative hydrothermal and coprecipitation preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst used in hydrogen production via methanol steam reforming, *Energy Conversion and Management*, 142, 452-465.
- Bais, F., van der Neut, J.** (2022). Adapting the Robust effect size cliff's delta to compare behaviour profiles, *In Survey Research Methods*, 16(3), 329-352.
- Balla, P., Shin, D., Park, S. J., Kwak, G., Kim, S.** (2025). Investigating copper impregnated 3D printed Al₂O₃ catalyst for methanol steam reforming, *Fuel*, 390, 134772.
- Barrios, A. J., Peron, D. V., Chakkingal, A., Dugulan, A. I., Moldovan, S., Nakouri, K., Thuriot-Roukos, J., Wojcieszak, R., Thybaut, J. W., Virginie, M., Khodakov, A. Y.** (2022). Efficient promoters and reaction paths in the CO₂ hydrogenation to light olefins over zirconia-supported iron catalysts, *ACS Catalysis*, 12(5), 3211-3225.
- Baydır, E.** (2020). *Mikro/mini kanalda metanol buhar reformasyon prosesi ile hidrojen üretiminin yapay sınır ağları ile modellenmesi ve kontrolü.* (Yüksek lisans tezi). Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Baydır, E., Aras, Ö.** (2022b). Artificial neural networks for the prediction of electrochemical etched micro channel dimensions, *El-Cezeri*, 9(3), 1112-1120.
- Baydır, E., Aras, Ö.** (2021). Methanol steam reforming in a microchannel reactor coated with spray pyrolysis method for durable Cu/ZnO nanocatalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105278.
- Baydır, E., Aras, Ö.** (2022a). The role of CO adsorption and CuO formation on the catalyst deactivation during the long-term performance evaluation of methanol steam reforming process for hydrogen production: Comparison of sono-coprecipitation and spray pyrolysis method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(91), 38594-38608.
- Baydır, E., Şen, H., Aras, Ö.** (2025). Machine Learning Modeling of Ceramic Beads: Impact of PVA and Water on Porosity and Strength, *Materials Today Communications*, 46, 112844.
- Beigi Kheradmand, A., Heidari Soureshjani, M., Jahangiri, M., Hamawandi, B.** (2025). Comparative Techno-Economic Analysis of Gray Hydrogen Production Costs: A Case Study, *Sustainability*, 17(2), 547.

- Bhuiyan, M. M. H., Siddique, Z.** (2025). Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 102, 1026-1044.
- Cai, F., Ibrahim, J. J., Fu, Y., Kong, W., Zhang, J., Sun, Y.** (2020). Low-temperature hydrogen production from methanol steam reforming on Zn-modified Pt/MoC catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 264, 118500.
- Cai, F., Lu, P., Ibrahim, J. J., Fu, Y., Zhang, J., Sun, Y.** (2019). Investigation of the role of Nb on Pd–Zr–Zn catalyst in methanol steam reforming for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11717-11733.
- Chen, C. Y., Lan, G. S., Tuan, W. H.** (2000). Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *Journal of the European Ceramic Society*, 20(14-15), 2519-2525.
- Chen, F., Wu, C., Dong, L., Vassallo, A., Williams, P. T., Huang, J.** (2016). Characteristics and catalytic properties of Ni/CaAlO_x catalyst for hydrogen-enriched syngas production from pyrolysis-steam reforming of biomass sawdust, *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 168-175.
- Chen, J., Yu, Y.** (2023). Numerical modelling for design of microchannel reactors: Application to hydrogen production from methanol by steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 50, 1526-1540.
- Chen, L., Qi, Z., Peng, X., Chen, J. L., Pao, C. W., Zhang, X., Dun, C., Young, M., Prendergast, D., Urban, J. J., Guo, J., Somorjai, G. A., Su, J.** (2021). Insights into the mechanism of methanol steam reforming tandem reaction over CeO₂ supported single-site catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 143(31), 12074-12081.
- Chen, M., Sun, G., Wang, Y., Liang, D., Li, C., Wang, J., Liu, Q.** (2022). Steam reforming of methanol for hydrogen production over attapulgite-based zeolite-supported Cu-Zr catalyst, *Fuel*, 314, 122733.
- Chen, S., Lu, Z., Niu, J., Shao, Y., Chen, Y., Ni, Y., Liu, X., Wei, X., Ou, X., Fan, X., Wei, Y., Chen, H.** (2025). Enhancing H₂ production from plasma-assisted methanol steam reforming by catalyst engineering in a MXene membrane reactor, *AIChE Journal*, 71(3), e18685.
- Cheng, Z., Li, Y., Wang, M., He, L., Zhang, L., fei Jin, Y., Lan, G., Sun, X., Qiu, Y., Li, Y.** (2025). Construction of porous Cu/CeO₂ catalyst with abundant interfacial sites for effective methanol steam reforming, *Journal of Colloid and Interface Science*, 677, 55-67.
- Cheng, Z., Zhou, W., Lan, G., Sun, X., Wang, X., Jiang, C., Li, Y.** (2021). High-performance Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol steam reforming with enhanced Cu-ZnO synergy effect via magnesium assisted strategy, *Journal of Energy Chemistry*, 63, 550-557.

- Curcio, E.** (2025). Techno-economic analysis of hydrogen production: Costs, policies, and scalability in the transition to net-zero, *International Journal of Hydrogen Energy*, 128, 473-487.
- Das, D., Llorca, J., Dominguez, M., Colussi, S., Trovarelli, A., Gayen, A.** (2015). Methanol steam reforming behavior of copper impregnated over CeO₂–ZrO₂ derived from a surfactant assisted coprecipitation route, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(33), 10463-10479.
- De Wolf, D., Smeers, Y.** (2023). Comparison of Battery Electric Vehicles and Fuel Cell Vehicles, *World Electric Vehicle Journal*, 14(9), 262.
- Deng, Y., Li, S., Appels, L., Dewil, R., Zhang, H., Baeyens, J., Mikulcic, H.** (2022). Producing hydrogen by catalytic steam reforming of methanol using non-noble metal catalysts, *Journal of environmental management*, 321, 116019.
- Díaz-Pérez, M. A., Moya, J., Serrano-Ruiz, J. C., Faria, J.** (2018). Interplay of support chemistry and reaction conditions on copper catalyzed methanol steam reforming, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(45), 15268-15279.
- Dippong, T., Levei, E. A., Cadar, O., Deac, I. G., Lazar, M., Borodi, G., Petean, I.** (2020). Effect of amorphous SiO₂ matrix on structural and magnetic properties of Cu₀. 6Co₀. 4Fe₂O₄/SiO₂ nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, 849, 156695.
- Du, X., Gao, S., Yang, G.** (2025). Machine Learning Applications in Gray, Blue, and Green Hydrogen Production: A Comprehensive Review, *Gases*, 5(2), 9.
- El-Moemen, A. A., Shata, S. A., Pashameah, R. A., AlSubhi, S. A., Alzahrani, E., Farouk, A. E., Zaki, Z. I., Mahmoud, M. H. H., Mostafa, N. Y.** (2023). Recycling silica-rich wastes in sustainable mechanochemical-hydrothermal production of zeolite Y for ammonia remediation in aquaculture, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 106(1), 10-22.
- Ergul, S., Sappa, G., Magaldi, D., Piscicella, P., Pelino, M.** (2011). Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff, *Ceramics International*, 37(6), 1843-1850.
- Etim, B., Al-Ghosoun, A., Renno, J., Seaid, M., Mohamed, M. S.** (2024). Machine learning-based modeling for structural engineering: a comprehensive survey and applications overview, *Buildings*, 14(11), 3515.
- Fajin, J. L., Cordeiro, M. N. D.** (2021). Insights into the mechanism of methanol steam reforming for hydrogen production over Ni–Cu-based catalysts, *ACS Catalysis*, 12(1), 512-526.
- Fan, S., Chen, Y., Wang, Y., Huang, H., Bai, K., Wen, H., Xiao, Z., Bao, Z.** (2023). A Flow-through catalytic membrane micro-reactor for hydrogen production by methanol steam reforming, *Chemical Engineering Science*, 282, 119283.

- Fu, H., Qian, W., Zhang, H., Ma, H., Ying, W.** (2023). Different alkali metals promoted Cr/Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation, *Fuel*, 342, 127774.
- Fujita, E., Grills, D. C., Manbeck, G. F., Polyansky, D. E.** (2022). Understanding the role of inter-and intramolecular promoters in electro-and photochemical CO₂ reduction using Mn, Re, and Ru catalysts, *Accounts of Chemical Research*, 55(5), 616-628.
- Furuncu, Y.** (2025). PESTEL and SWOT analysis of hydrogen economy in Turkey, *International Journal of Hydrogen Energy*, 113, 161-169.
- Ghasemi, A., Zahediasl, S.** (2012). Normality tests for statistical analysis: a guide for non-statisticians, *International journal of endocrinology and metabolism*, 10(2), 486.
- Ghasemi, A., Nikafshan Rad, H., Akrami, M.** (2024). Biomass-to-green hydrogen: a review of techno-economic-enviro assessment of various production methods, *Hydrogen*, 5(3), 474-493.
- Gracia, J., Ayala-Cortés, A., Di Stasi, C., Remón, J., Torres, D., Pinilla, J. L., Suelves, I.** (2024). Highly selective catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol to benzene in continuous operation mode, *Fuel Processing Technology*, 255, 108064.
- Guatame-Garcia, A., Buxton, M., Deon, F., Lievens, C., Hecker, C.** (2018). Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(6), 420-431.
- Halder, R. K., Uddin, M. N., Uddin, M. A., Aryal, S., Khraisat, A.** (2024). Enhancing K-nearest neighbor algorithm: a comprehensive review and performance analysis of modifications, *Journal of Big Data*, 11(1), 113.
- Hauke, J., Kossowski, T.** (2011). Comparison of values of Pearson's and Spearman's correlation coefficients on the same sets of data, *Quaestiones geographicae*, 30(2), 87-93.
- He, J., Gang, B., Fu, L.** (2024). False Discovery Control in Multiple Testing: A Brief Overview of Theories and Methodologies, *arXiv preprint arXiv*, 2411.10647.
- He, X., Ma, J., Yang, Y., Pang, X., Huang, J., Zeng, Y., Xu, J., Xu, X., Fang, X., Wang, X.** (2025). Tune CuO/ZnZrO_x catalysts with high H₂ production rate and low CO selectivity for methanol steam reforming (MSR): exploring the CuO-supports interactions and the lattice capacity effect of ZnO in t-ZrO₂, *International Journal of Hydrogen Energy*, 150, 150165.
- Heo, J., Lee, B., Lee, H., Lim, H.** (2020). Integrative technical, economic, and environmental feasibility analysis for ethane steam reforming in a membrane reactor for H₂ production, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(18), 7011-7019.
- Hermesmann, M., Müller, T. E.** (2022). Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems, *Progress in Energy and Combustion Science*, 90, 100996.

- Hogerwaard, J., Dincer, I., Naterer, G. F., Patterson, B. D.** (2019). Solar methanol synthesis by clean hydrogen production from seawater on offshore artificial islands, *International Journal of Energy Research*, 43(11), 5687-5700.
- Hong, Y., Zheng, Y., Yan, N., Liu, X., Guo, P., Liu, Z.** (2023). Cu nanoparticles confined in siliceous MFI zeolite for methanol steam reforming, *Catalysis Science and Technology*, 13(20), 6068-6074.
- Hou, T., Yu, B., Zhang, S., Zhang, J., Wang, D., Xu, T., Cui, L., Cai, W.** (2015). Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/CeO₂. 75ZrO₂ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 168, 524-530.
- Hu, L., Jiang, M., Liu, X., He, Z.** (2025). Significance-based decision tree for interpretable categorical data clustering, *Information Sciences*, 690, 121588.
- Hu, P., Yang, H.** (2013). Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies, *Applied Clay Science*, 74, 58-65.
- Huang, H. K., Chih, Y. K., Chen, W. H., Hsu, C. Y., Lin, K. J., Lin, H. P., Hsu, C. H.** (2022). Synthesis and regeneration of mesoporous Ni–Cu/Al₂O₃ catalyst in sub-kilogram-scale for methanol steam reforming reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(88), 37542-37551.
- Huang, S., Guo, W., Qin, H., Zhang, Y., Guo, C., Huang, Z., Xie, W., Gao, P., Xiao, H.** (2025a). Enhanced stability of Cu–ZnO–CeO₂ catalyst with active carbon coating for methanol steam reforming on cordierite honeycomb ceramics, *Journal of the Energy Institute*, 120, 102054.
- Huang, Z., Guo, C., Guo, W., Zhang, Y., Huang, S., Qin, H., Xie, W., Gao, P., Xiao, H.** (2025b). Gallium-induced structural modification over gel-derived CuZnGaAlO_x catalysts for methanol steam reforming, *Ceramics International*, 51(14), 18775-18785.
- Ibrahim, J. E. F., Tihtih, M., Kurovics, E., Gömze, L. A., Kocserha, I.** (2022). Innovative glass-ceramic foams prepared by alkali activation and reactive sintering of clay containing zeolite (zeolite-poor rock) and sawdust for thermal insulation, *Journal of Building Engineering*, 59, 105160.
- Jiang, W., Ma, X., Zhang, D., Li, Z., Fu, P.** (2023). Highly efficient catalysts for hydrogen generation through methanol steam reforming: a critical analysis of modification strategies, deactivation, mechanisms and kinetics, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 130, 54-72.
- Jiang, Y. X., Weng, W. Z., Si, D., Sun, S. G.** (2005). FTIR studies of zeolite matrix effects on the properties of palladium clusters confined in the supercages of NaX and NaY, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7637-7642.
- Jin, H., Zhang, E., Espinosa, H. D.** (2023b). Recent advances and applications of machine learning in experimental solid mechanics: A review, *Applied Mechanics Reviews*, 75(6), 061001.

- Jin, Q., Meng, X., Wu, P., Li, Y., Xu, M., Zhou, R., Yang, M., Xu, H.** (2023a). Methanol steam reforming for hydrogen production over NiTiO₃ nanocatalyst with hierarchical porous structure, *RSC advances*, 13(24), 16342-16351.
- Jin, Y. X., Wang, Y. F., Zhang, R. X., Gao, Z. H., Huang, W., Liu, L., Zuo, Z. J.** (2022). Theoretical insight into hydrogen production from methanol steam reforming on Pt (111), *Molecular Catalysis*, 532, 112745.
- Kaftan, A., Kusche, M., Laurin, M., Wasserscheid, P., Libuda, J.** (2017). KOH-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts for water gas shift and methanol steam reforming: An operando DRIFTS-MS study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 201, 169-181.
- Karatas, M., Benli, A., Arslan, F.** (2020). The effects of kaolin and calcined kaolin on the durability and mechanical properties of self-compacting mortars subjected to high temperatures, *Construction and Building Materials*, 265, 120300.
- Khanchi, M., Mousavian, S. M. A., Soltanali, S.** (2022). Methanol steam reforming over Cu supported on SiO₂, amorphous SiO₂-Al₂O₃, and Al₂O₃ catalysts: Influence of support nature, *International Journal of Energy Research*, 46(3), 3057-3071.
- Kim, G. J., Kim, M. S., Byun, J. Y., Hong, S. C.** (2019). Effects of Ru addition to Pd/Al₂O₃ catalysts on methanol steam reforming reaction: A mechanistic study, *Applied Catalysis A: General*, 572, 115-123.
- Kim, H. S., Park, N. K., Lee, T. J., Um, M. H., Kang, M.** (2012). Preparation of Nanosized α -Al₂O₃ Particles Using a Microwave Pretreatment at Mild Temperature, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012(1), 920105.
- Koković, V., Pavlović, K., Mijanović, A., Kovačević, S., Mačuzić, I., Božović, V.** (2024). Exploring statistical and machine learning methods for modeling probability distribution parameters in downtime length analysis: a paper manufacturing machine case study, *Journal of Big Data*, 11(1), 162.
- Kolb, G.** (2013). Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 65, 1-44.
- Kolb, G., Keller, S., Pecov, S., Pennemann, H., Zapf, R.** (2011). Development of micro-structured catalytic wall reactors for hydrogen production by methanol steam reforming over novel Pt/In₂O₃/Al₂O₃ catalysts, *Chem. Eng. Trans*, 24, 133-138.
- Kołodzyńska, D., Ju, Y., Franus, M., Franus, W.** (2021). Zeolite NaP1 functionalization for the sorption of metal complexes with biodegradable N-(1, 2-dicarboxyethyl)-D, L-aspartic acid, *Materials*, 14(10), 2518.
- Kotowicz, J., Węcel, D., Kwilinski, A., Brzęczek, M.** (2022). Efficiency of the power-to-gas-to-liquid-to-power system based on green methanol, *Applied Energy*, 314, 118933.

- Kraljevski, I., Ju, Y. C., Ivanov, D., Tschöpe, C., Wolff, M.** (2023). How to Do Machine Learning with Small Data?--A Review from an Industrial Perspective, *arXiv preprint arXiv*, 2311.07126.
- Król, M. K., Jeleń, P.** (2021). The effect of heat treatment on the structure of zeolite A, *Materials*, 14(16), 4642.
- Kumar, A., Sinha, A. S. K.** (2020). Comparative study of hydrogen production from steam reforming of acetic acid over synthesized catalysts via MOF and wet impregnation methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11512-11526.
- Lee, D. W., Yoo, B. R.** (2014). Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 3947-3959.
- Li, D., Qiu, R., Moskowicz, B. M., Jiang, Z., Gu, H., Wen, Q., Wachs, I. E., Zhu, M.** (2025a). Nature of the Active Sites and Reaction Mechanism during Methanol Steam Reforming over Cu/ZnO: An Isotopic Modulated Excitation Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy Study, *Journal of the American Chemical Society*, 147(27), 24040–24049.
- Li, H., Xu, H., Wang, J.** (2011). Methane reforming with CO₂ to syngas over CeO₂-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts prepared via a direct sol-gel process, *Journal of natural gas chemistry*, 20(1), 1-8.
- Li, W., Sun, L., Xie, L., Deng, X., Guan, N., Li, L.** (2019). Coordinatively unsaturated sites in zeolite matrix: Construction and catalysis, *Chinese Journal of Catalysis*, 40(9), 1255-1281.
- Li, Y., Ma, Z. Y., Qi, Z. Y., Xue, Z. A., Zhou, X. L., Guo, H.** (2025b). Investigation of methanol steam reforming reactors with different catalyst support structures on hydrogen production efficiency and methanol conversion, *Fuel*, 393, 135079.
- Lian, H. Y., Geng, S., Wang, Y. Z., Lv, Y., Yang, H. C., Zhang, H., Deng, X. Q.** (2025). Plasma-enhanced methanol steam reforming over Pt/In₂O₃-ZnO/Al₂O₃ catalyst with ultralow Pt-loading for in-situ H₂ production, *Chemical Engineering Journal*, 503, 158479.
- Liang, J., Liang, Z., Zou, R., Zhao, Y.** (2017). Heterogeneous catalysis in zeolites, mesoporous silica, and metal–organic frameworks, *Advanced Materials*, 29(30), 1701139.
- Liao, L., Men, Y., Wang, Y., Xu, S., Wu, S., Wang, J., Yan, Z., Miao, X.** (2024a). Unravelling the morphology effect of Pt/In₂O₃ catalysts for highly efficient hydrogen production by methanol steam reforming, *Fuel*, 372, 132221.
- Liao, M., Xiang, R., Tan, X., Dai, Z., Qin, H., Xiao, H.** (2025). Construction of CuO-ZnO-Al₂O₃/CeO₂ catalyst via the shape effect for methanol steam reforming, *Renewable Energy*, 247, 123054.
- Liao, M., Xiang, R., Zhou, X., Dai, Z., Wang, L., Qin, H., Xiao, H.** (2024b). Enhancing effect of Mn²⁺ substitution in CuAl₂O₄ spinel for methanol steam reforming in a microreactor, *Renewable Energy*, 230, 120815.

- Liu, D., Zhang, M., Zhao, L., Guo, X., Xu, G., He, H.** (2025a). Mechanistic insights into methanol steam reforming on copper catalysts: Dynamics of active sites and reaction pathway, *Journal of Catalysis*, 442, 115922.
- Liu, P., Wei, G., He, H., Liang, X., Chen, H., Xi, Y., Zhu, J.** (2019). The catalytic oxidation of formaldehyde over palygorskite-supported copper and manganese oxides: Catalytic deactivation and regeneration, *Applied Surface Science*, 464, 287-293.
- Liu, S., Wang, W., Xu, C., Du, X.** (2025b). Study on stable hydrogen production by indirectly solar thermal methanol steam reforming, *Renewable Energy*, 251, 123451.
- Liu, X., Ma, J., Lu, C., Xu, J., Xu, X., Fang, X., Wang, X.** (2023). Probing crystalline phase effect of rare earth metal oxides (REO) on Cu/REO (RE= Gd, Eu, Sm) catalysts for methanol steam reforming (MSR) to produce H₂, *Journal of Rare Earths*, 41(6), 820-829.
- Liu, X., Men, Y., Wang, J., He, R., Wang, Y.** (2017). Remarkable support effect on the reactivity of Pt/In₂O₃/MO_x catalysts for methanol steam reforming, *Journal of power sources*, 364, 341-350.
- Liu, Z., Yao, S., Johnston-Peck, A., Xu, W., Rodriguez, J. A., Senanayake, S. D.** (2018). Methanol steam reforming over Ni-CeO₂ model and powder catalysts: Pathways to high stability and selectivity for H₂/CO₂ production, *Catalysis Today*, 311, 74-80.
- Lorenz, H., Jochum, W., Klötzer, B., Stöger-Pollach, M., Schwarz, S., Pfaller, K., Penner, S.** (2008). Novel methanol steam reforming activity and selectivity of pure In₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, 347(1), 34-42.
- Lorenz, H., Turner, S., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., Klötzer, B., Rameshan, C., Pfaller, K., Penner, S.** (2010). Pd-In₂O₃ interaction due to reduction in hydrogen: consequences for methanol steam reforming, *Applied Catalysis A: General*, 374(1-2), 180-188.
- Lu, J., Lei, Y., Wan, G., Mei, Z., Yu, J., Zhao, Y., He, S., Luo, Y.** (2020). Weakening the metal-support strong interaction to enhance catalytic performances of alumina supported Ni-based catalysts for producing hydrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 263, 118177.
- Lu, J., Li, X., He, S., Han, C., Wan, G., Lei, Y., Chen, R., Liu, P., Chen, K., Zhang, L., Luo, Y.** (2017). Hydrogen production via methanol steam reforming over Ni-based catalysts: Influences of Lanthanum (La) addition and supports, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(6), 3647-3657.
- Luengnaruemitchai, A., Pojanavaraphan, C., Kumyam, A., Thunyaratchatanon, C., Gulari, E.** (2019). Hydrogen production from the oxidative steam reforming of methanol over AuCu nanoparticles supported on Ce_{1-x}Zr_xO₂ in a fixed-bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3), 1686-1700.
- Lunkenbein, T., Schumann, J., Behrens, M., Schlögl, R., Willinger, M. G.** (2015). Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts induced by strong metal-support interactions, *Angewandte Chemie*, 127(15), 4627-4631.

- Ma, Y., Guan, G., Phanthong, P., Hao, X., Huang, W., Tsutsumi, A., Kusakabe, K., Abudula, A.** (2014a). Catalytic activity and stability of nickel-modified molybdenum carbide catalysts for steam reforming of methanol, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(18), 9485-9496.
- Ma, Y., Guan, G., Shi, C., Zhu, A., Hao, X., Wang, Z., Kusakabe, K., Abudula, A.** (2014b). Low-temperature steam reforming of methanol to produce hydrogen over various metal-doped molybdenum carbide catalysts, *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 258-266.
- Macedo, M. S., Soria, M. A., Madeira, L. M.** (2021). Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 146, 111151.
- Mateos-Pedrero, C., Azenha, C., Pacheco-Tanaka, D. A., Sousa, J. M., Mendes, A.** (2020). The influence of the support composition on the physicochemical and catalytic properties of Cu catalysts supported on Zirconia-Alumina for methanol steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 277, 119243.
- McFee, B., Martinelli, M., Qian, D., Macfarlane, P., Marin, F. P., Jacobs, G.** (2025). Impact of K on the Basicity and Selectivity of Pt/m-ZrO₂ Catalysts for Methanol Steam Reforming with co-fed H₂, *Catalysts*, 15(5), 435.
- Mdlovu, N. V., Lin, K. S., Hong, W. T., François, M., Hussain, A., Hussain, J.** (2025). Hydrogen production enhancement via methanol steam reforming with copper-zinc catalysts, *Journal of the Energy Institute*, 102203.
- Meissel, K., Yao, E. S.** (2024). Using Cliff's delta as a non-parametric effect size measure: an accessible web app and R tutorial, *Practical Assessment, Research, and Evaluation*, 29(1).
- Midway, S., White, J. W.** (2025). Testing for normality in regression models: mistakes abound (but may not matter), *Royal Society Open Science*, 12(4), 241904.
- Milligan, C. A., Seemakurthi, R. R., Gao, J., Greeley, J. P., Miller, J. T., Ribeiro, F. H., Zemlyanov, D. Y.** (2022). Structure-Controlled Chemical Properties of PdZn Near-Surface Alloys, *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(32), 13660-13674.
- Minaei, S., Haghighi, M., Jodeiri, N., Ajamein, H., Abdollahifar, M.** (2017). Urea-nitrates combustion preparation of CeO₂-promoted CuO/ZnO/Al₂O₃ nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen production via methanol steam reforming, *Advanced Powder Technology*, 28(3), 842-853.
- Mobarak, M. H., Mimona, M. A., Islam, M. A., Hossain, N., Zohura, F. T., Imtiaz, I., Rimon, M. I. H.** (2023). Scope of machine learning in materials research—A review, *Applied Surface Science Advances*, 18, 100523.
- Mohtashami, Y., Taghizadeh, M.** (2019). Performance of the ZrO₂ promoted CuZnO catalyst supported on acetic acid-treated MCM-41 in methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(12), 5725-5738.

- Moon, J. A., Syauqi, A., Lim, H.** (2025). Multi-objective optimization of hydrogen production based on integration of process-based modeling and machine learning, *Chemical Engineering Journal*, 520, 166148.
- Nematolahi, K., Salehi, E., Ebadi Amooghin, A., Sanaeepur, H.** (2022). CO₂ separation of a novel Ultem-based mixed matrix membrane incorporated with Ni²⁺-exchanged zeolite X, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 12(1), 48-66.
- Nenadović, S., Nenadović, M., Kljajević, L., Lješević, M., Omerašević, M., Matović, B.** (2011). Investigation of Cl- and SO₄²⁻-anion absorption in natural soils, *Processing and Application of Ceramics*, 5(2), 85-89.
- Novembre, D., Gimeno, D., Del Vecchio, A.** (2021). Synthesis and characterization of Na-P1 (GIS) zeolite using a kaolinitic rock, *Scientific reports*, 11(1), 4872.
- Nowicka, E., Althahban, S. M., Luo, Y., Kriegel, R., Shaw, G., Morgan, D. J., He, Q., Watanabe, M., Armbrüster, M., Kiely, C. J., Hutchings, G. J.** (2018). Highly selective PdZn/ZnO catalysts for the methanol steam reforming reaction, *Catalysis Science and Technology*, 8(22), 5848-5857.
- Obada, D. O., Dauda, E. T., Abifarin, J. K., Bansod, N. D., Dodoo-Arhin, D.** (2021). Mechanical measurements of pure and kaolin reinforced hydroxyapatite-derived scaffolds: a comparative study, *Materials Today: Proceedings*, 38, 2295-2300.
- Oemar, U., Ang, P. S., Hidajat, K., Kawi, S.** (2013). Promotional effect of Fe on perovskite La_{Nix}Fe_{1-x}O₃ catalyst for hydrogen production via steam reforming of toluene, *International journal of hydrogen energy*, 38(14), 5525-5534.
- Panda, A. K., Mishra, B. G., Mishra, D. K., Singh, R. K.** (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 363(1-3), 98-104.
- Park, Y.** (2025). Optimal two-stage group sequential designs based on Mann-Whitney-Wilcoxon test, *PloS one*, 20(2), e0318211.
- Patel, S., Pant, K. K.** (2007). Experimental study and mechanistic kinetic modeling for selective production of hydrogen via catalytic steam reforming of methanol, *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5425-5435.
- Pawelczyk, E., Łukasik, N., Wysocka, I., Rogala, A., Gębicki, J.** (2022). Recent progress on hydrogen storage and production using chemical hydrogen carriers, *Energies*, 15(14), 4964.
- Payette, M., Abdul-Nour, G.** (2023). Machine learning applications for reliability engineering: A review, *Sustainability*, 15(7), 6270.
- Pérez-Hernández, R.** (2021). Reactivity of Pt/Ni supported on CeO₂-nanorods on methanol steam reforming for H₂ production: Steady state and DRIFTS studies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(51), 25954-25964.

- Phatcharathada, B., Srisuradetchai, P.** (2025). Randomized Feature and Bootstrapped Naive Bayes Classification, *Applied System Innovation*, 8(4), 94.
- Ploner, K., Schlicker, L., Gili, A., Gurlo, A., Doran, A., Zhang, L., Armbrüster, M., Obendorf, D., Bernardi, J., Klötzer, B., Penner, S.** (2019). Reactive metal-support interaction in the Cu-In₂O₃ system: intermetallic compound formation and its consequences for CO₂-selective methanol steam reforming, *Science and technology of advanced materials*, 20(1), 356-366.
- Ploner, K., Watschinger, M., Nezhad, P. D. K., Götsch, T., Schlicker, L., Köck, E. M., Gurlo, A., Gili, A., Doran, A., Zhang, L., Köwitsch, N., Armbrüster, M., Vanicek, S., Wallisch, W., Thurner, C., Klötzer, B., Penner, S.** (2020). Mechanistic insights into the catalytic methanol steam reforming performance of Cu/ZrO₂ catalysts by in situ and operando studies, *Journal of Catalysis*, 391, 497-512.
- Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A., Gulari, E.** (2012). Effect of support composition and metal loading on Au catalyst activity in steam reforming of methanol, *International journal of hydrogen energy*, 37(19), 14072-14084.
- Pompodakis, E. E., Papadimitriou, T.** (2025). Techno-Economic Assessment of Pink Hydrogen Produced from Small Modular Reactors for Maritime Applications, *Hydrogen*, 6(3), 47.
- Pongstabodee, S., Monyanon, S., Luengnaruemitchai, A.** (2012). Hydrogen production via methanol steam reforming over Au/CuO, Au/CeO₂, and Au/CuO–CeO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1272-1279.
- Qi, C., Amphlett, J. C., Peppley, B. A.** (2005). Methanol steam reforming over NiAl and Ni (M) Al layered double hydroxides (M= Au, Rh, Ir) derived catalysts, *Catalysis letters*, 104, 57-62.
- Rad, S. J. H., Haghighi, M., Eslami, A. A., Rahmani, F., Rahemi, N.** (2016). Sol–gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(11), 5335-5350.
- Razali, N. M., Wah, Y. B.** (2011). Power comparisons of shapiro-wilk, kolmogorov-smirnov, lilliefors and anderson-darling tests, *Journal of statistical modeling and analytics*, 2(1), 21-33.
- Reyna-Alvarado, J., López-Galán, O. A., Ramos, M., Rodríguez, J., Pérez-Hernández, R.** (2022). A theoretical catalytic mechanism for methanol reforming in CeO₂ vs Ni/CeO₂ by energy transition states profiles, *Catalysis Today*, 392, 146-153.
- Ribeiro, C., Santos, D. M.** (2025). Transitioning Ammonia Production: Green Hydrogen-Based Haber–Bosch and Emerging Nitrogen Reduction Technologies, *Clean Technologies*, 7(2), 49.

- Rohani, H., Sudiiarova, G., Lyth, S. M., Badakhsh, A.** (2025). Recent advances in electrified methane pyrolysis technologies for turquoise hydrogen production, *Energies*, 18(9), 2393.
- Ruocco, C., Meloni, E., Muccioli, O., Palma, V.** (2025). Intensified methanol steam reforming over active and stable CeO₂-Al₂O₃ supported catalysts, *Fuel Processing Technology*, 272, 108212.
- Saeheaw, T.** (2025). Hybrid Gaussian Process Regression Models for Accurate Prediction of Carbonation-Induced Steel Corrosion in Cementitious Mortars, *Buildings*, 15(14), 2464.
- Sarker, I. H.** (2022). AI-based modeling: techniques, applications and research issues towards automation, intelligent and smart systems, *SN computer science*, 3(2), 158.
- Shahsavari, H., Taghizadeh, M., Kiadehi, A. D.** (2021). Effects of catalyst preparation route and promoters (Ce and Zr) on catalytic activity of CuZn/CNTs catalysts for hydrogen production from methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(13), 8906-8921.
- Shao, Z., Zhang, S., Liu, X., Luo, H., Huang, C., Zhou, H., Sun, Y.** (2022). Maximizing the synergistic effect between Pt⁰ and Pt^{δ+} in a confined Pt-based catalyst for durable hydrogen production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 316, 121669.
- Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., Takehira, K.** (2007). Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268(1-2), 185-194.
- Ślowski, G., Rotko, M., Ryczkowski, J., Greluk, M.** (2024). Hydrogen production from methanol steam reforming over Fe-modified Cu/CeO₂ catalysts, *Molecules*, 29(16), 3963.
- Song, R., Zhou, G., Lian, M., Chen, H., Wang, L., Li, J., Yang, C., Lin, X., Pan, L.** (2025). In-situ growth of TiO₂ nanoparticles on MXene to construct 3D copper-based catalyst for methanol steam reforming, *Fuel*, 399, 135597.
- Steinert, S., Ruf, V., Dzsotjan, D., Großmann, N., Schmidt, A., Kuhn, J., Küchemann, S.** (2024). A refined approach for evaluating small datasets via binary classification using machine learning, *PloS one*, 19(5), e0301276.
- Sun, Z., Liu, J., Zhang, R., Wu, Y., Li, H., Toan, S., Sun, Z.** (2022). Fabricating Ga doped and MgO embedded nanomaterials for sorption-enhanced steam reforming of methanol, *Journal of Materials Chemistry A*, 10(13), 7300-7313.
- Tang, J., Qi, Y., Zhang, R., Cai, F.** (2024). Promoting effect of Zn on Pd/MoC catalyst for the hydrogen production from methanol steam reforming, *Catalysis Letters*, 154(8), 4768-4779.

- Tang, X., Li, J., Fang, Z., Dong, X., Sun, C., Qiao, X., Li, X.** (2022). Single Ni-inserted Cu (1 1 1) surface: A DFT study of adsorption and reaction mechanisms of methanol steam reforming, *Applied Surface Science*, 596, 153635.
- Twigg, M. V., Spencer, M. S.** (2003). Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis, *Topics in Catalysis*, 22, 191-203.
- Valdes-Solis, T., Marban, G., Fuertes, A. B.** (2006). Nanosized catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming, *Catalysis today*, 116(3), 354-360.
- Vecchietti, J., Pérez-Bailac, P., Lustemberg, P. G., Fornero, E. L., Pascual, L., Bosco, M. V., Martínez-Arias, A., Ganduglia-Pirovano, M. V., Bonivardi, A. L.** (2022). Shape-controlled pathways in the hydrogen production from ethanol steam reforming over ceria nanoparticles, *ACS catalysis*, 12(16), 10482-10498.
- Vedrtnam, A., Kalauni, K., Pahwa, R.** (2025). A review of water electrolysis technologies with insights into optimization and numerical simulations, *International Journal of Hydrogen Energy*, 140, 694-727.
- Wang, C., Boucher, M., Yang, M., Saltsburg, H., Flytzani-Stephanopoulos, M.** (2014). ZnO-modified zirconia as gold catalyst support for the low-temperature methanol steam reforming reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 154, 142-152.
- Wang, C., Xie, F., Yan, J., Xia, Y.** (2025). A U-MIDAS modeling framework for forecasting carbon dioxide emissions based on LSTM network and LASSO regression, *Energy Reports*, 13, 16-26.
- Wang, H., Wang, L., Lin, D., Feng, X., Chu, X., Li, L., Xiao, F. S.** (2021a). Titanosilicate zeolite supported Pt nanoparticles with electronic metal-support interactions for efficient methanol steam reforming, *Catalysis Today*, 382, 42-47.
- Wang, R., Wang, H., Weng, X., Dai, J., Gong, Z., Zhao, C., Lu, J., Cui, Y., Bao, X.** (2021b). Exploring the phase transformation in ZnO/Cu (111) model catalysts in CO₂ hydrogenation, *Journal of Energy Chemistry*, 60, 150-155.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., Gong, J.** (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chemical Society Reviews*, 40(7), 3703-3727.
- Wei, J., Wang, S., Wu, J., Cao, D., Cheng, D.** (2024). Progress and perspectives of Pd-based catalysts for direct synthesis of hydrogen peroxide, *Industrial Chemistry and Materials*, 2(1), 7-29.
- Wu, W., Zhai, H., Holubnyak, E.** (2024). Technological evolution of large-scale blue hydrogen production toward the US Hydrogen Energy Earthshot, *Nature Communications*, 15(1), 5684.
- Wu, Z., Guo, Z., Yang, J., Wang, Q.** (2023). Numerical investigation of hydrogen production via methane steam reforming in a novel packed bed reactor

integrated with diverging tube, *Energy Conversion and Management*, 289, 117185.

- Xie, S., Zhang, X., Xu, P., Hatcher, B., Liu, Y., Ma, L., Ehrlich, S. N., Hong, S., Liu, F. (2022). Effect of surface acidity modulation on Pt/Al₂O₃ single atom catalyst for carbon monoxide oxidation and methanol decomposition, *Catalysis Today*, 402, 149-160.
- Xu, P., Ji, X., Li, M., Lu, W. (2023). Small data machine learning in materials science, *npj Computational Materials*, 9(1), 42.
- Xu, Y., Huang, H., Kong, L., Ma, X. (2022). Effect of calcination temperature on the Cu–ZrO₂ interfacial structure and its catalytic behavior in the hydrogenation of dimethyl oxalate, *Catalysis Science and Technology*, 12(22), 6782-6794.
- Yan, H., Li, D., Jiang, Z., Gu, H., Zhu, M., Han, Y. F., Zhu, M. (2025). Promotion of Cu/ZnO/Al₂O₃ by Fe towards methanol steam reforming reaction, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 365, 124984.
- Yaping, Y., Xiaoqiang, Z., Weilan, Q., Mingwen, W. (2008). Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash, *Fuel*, 87(10-11), 1880-1886.
- Zhang, L., Pan, L., Ni, C., Sun, T., Zhao, S., Wang, S., Wang, A., Hu, Y. (2013). CeO₂–ZrO₂-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4397-4406.
- Zhang, M., Liu, D., Wang, Y., Zhao, L., Xu, G., Yu, Y., He, H. (2025). Recent advances in methanol steam reforming catalysts for hydrogen production, *Catalysts*, 15(1), 36.
- Zhang, Q., Li, D., Jiang, Z., Gu, H., Zhu, M., Jin, S., Zhu, M. (2024). Structure-activity relationships of zirconium-modified copper-based catalysts during methanol steam reforming, *Journal of Catalysis*, 436, 115584.
- Zhao, L., Tang, M., Wang, F., Qiu, X. (2023). Efficient Cu/CeO₂ composites for hydrogen production from photothermal methanol steam reforming: The utility of synergism of photo and thermal catalysis, *Fuel*, 331, 125748.
- Zhao, T., Shen, Q., Andersson, M., Li, S., Yuan, J. (2025a). Surface of High-Entropy perovskite catalyst La (CoCuFeAlCe) 0.2 O₃ (100): Experimental study of methanol steam reforming for hydrogen production and DFT mechanism research, *Applied Surface Science*, 684, 161917.
- Zhao, T., Shen, Q., Chen, G., Zhang, X., Andersson, M., Li, S. (2025b). Exploring the potential of perovskite LaBO₃ (B= Co, Fe, Cu, Al) as an efficient and durable hydrogen production catalyst for methanol steam reforming: Experimental and DFT studies, *Chemical Physics Letters*, 860, 141778.
- Zhuang, X., Xia, X., Xu, X., Li, L. (2020). Experimental investigation on hydrogen production by methanol steam reforming in a novel multichannel micro

packed bed reformer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(19), 11024-11034.

- Url-1** <https://enerji.gov.tr/Media/Dizin/BHIM/tr/Duyurular/T%C3%BCrkiye%20EnerjiVerimlili%C4%9Fi2030StratejisiUlusalEnerjiVerimlili%C4%9FiEylemPlan%C4%B1_202401161407.pdf>, erişim tarihi 17.06.2025.
- Url-2** <<https://www.statista.com/statistics/222066/projected-global-energy-consumption-by-source/>>, erişim tarihi 17.06.2025.
- Url-3** <<https://www.statista.com/statistics/760001/global-hydrogen-demand-by-sector-sustainable-scenario/>>, erişim tarihi 17.06.2025.
- Url-4** <<https://csegrecorder.com/articles/view/the-hydrogen-transition-is-here-a-simplified-glance-at-major-factors>>, erişim tarihi 29.09.2023.
- Url-5** <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024/hydrogen-production#abstract>>, erişim tarihi 15.08.2024.
- Url-6** <<https://www.frost.com/growth-opportunity-news/hydrogen-for-decarbonization/>>, erişim tarihi 01.10.2023.
- Url-7** <https://hydrogeneurope.eu/wpcontent/uploads/2024/06/2024_H2E_CleanH2ProductionPathwaysReport.pdf>, erişim tarihi 15.08.2024.

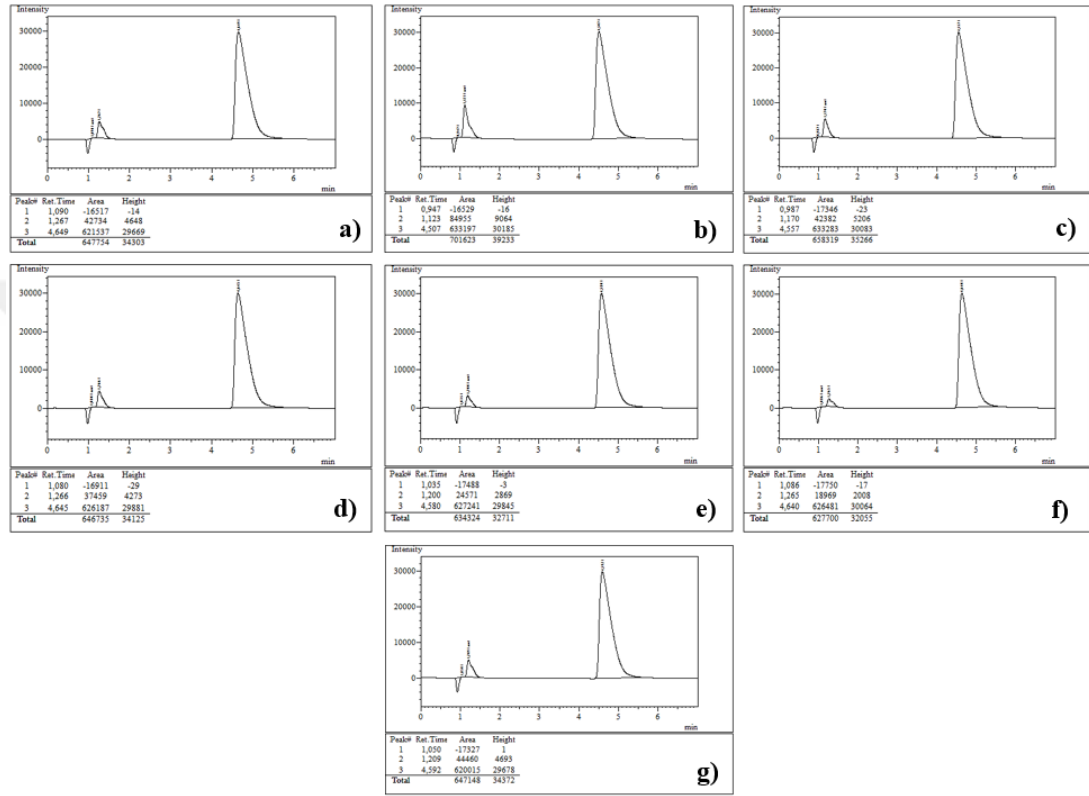
EKLER

EK A: MSR’de Kuru Gaz Ölçümlerine Ait GC Spektrumları

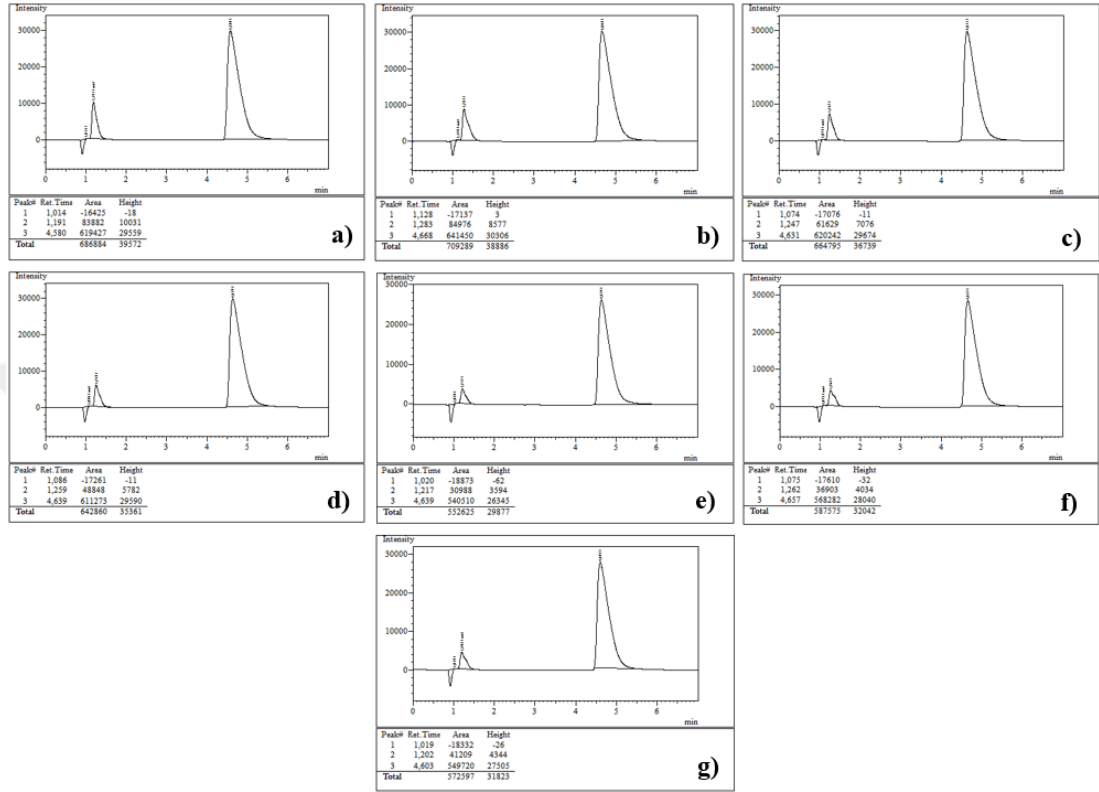
EK B: MSR’de Yoğuşturucu Çıkışlarına Ait FT-IR Spektrumları



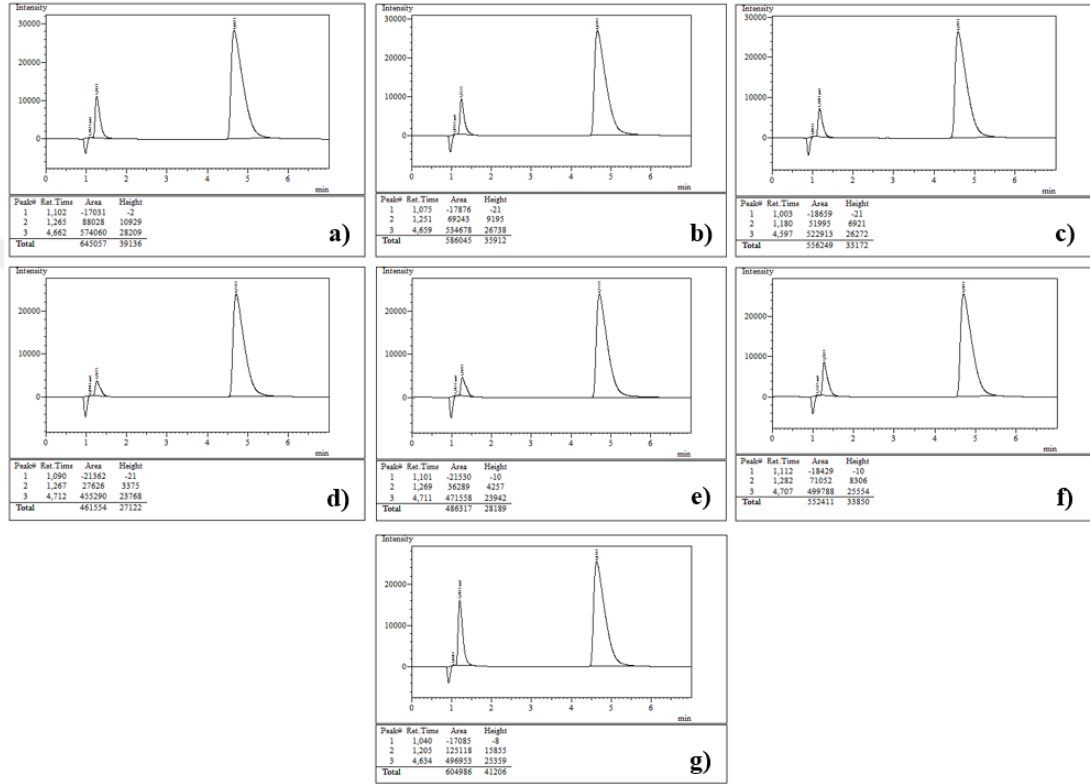
EK A



Şekil A.1: Zeolit bazlı destekler kullanılarak elde edilen MSR kuru gaz GC spektrumları: a) Z-LS, b) Z-LP, c) Z-HP, d) Z-HP-5Ca, e) Z-HP-10Ca, f) Z-HP-15Ca, g) Z-HP-20Ca.

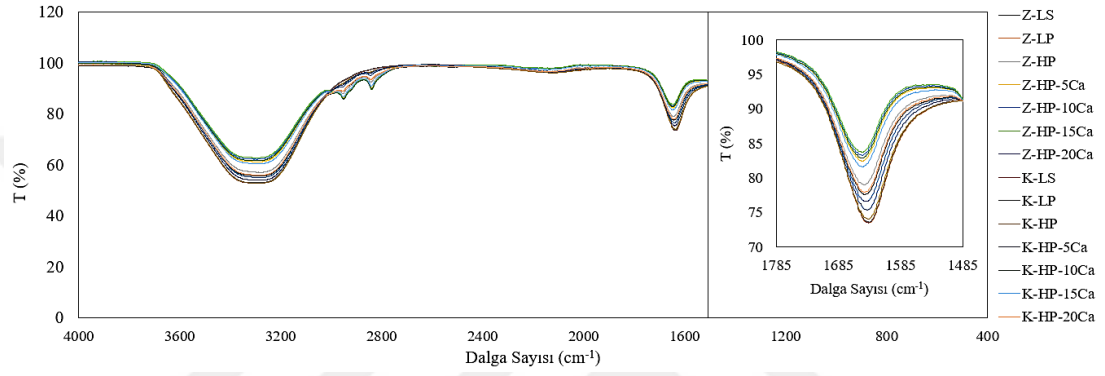


Şekil A.2: Kaolin bazlı destekler kullanılarak elde edilen MSR kuru gaz GC spektrumları: a) K-LS, b) K-LP, c) K-HP, d) K-HP-5Ca, e) K-HP-10Ca, f) K-HP-15Ca, g) K-HP-20Ca.

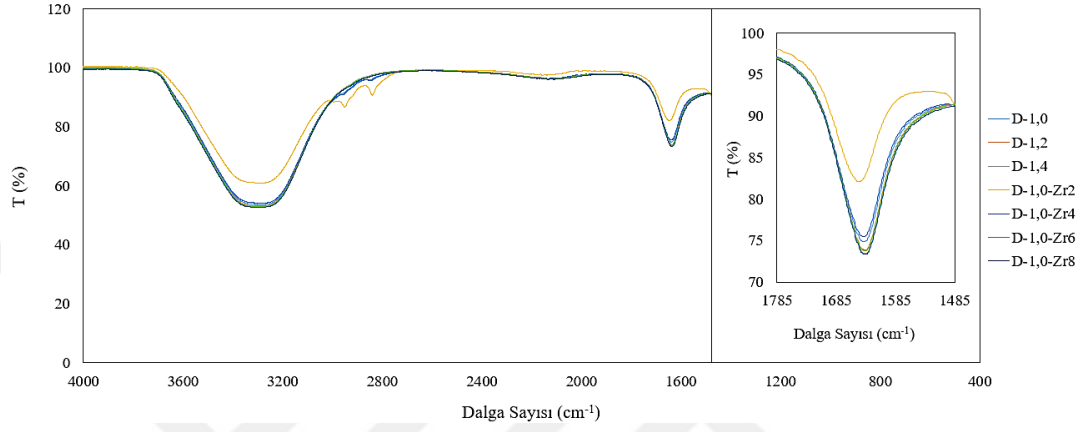


Şekil A.3: Disk reaktörden elde edilen MSR kuru gaz GC spektrumları: a) D-1,4, b) D-1,2, c) D-1,0, d) D-1,0-Zr2, e) D-1,0-Zr4, f) D-1,0-Zr6, g) D-1,0-Zr8.

EK B



Şekil B.1: Dolgulu yatak reaktör sistemi yoğuşturucusundan elde edilen numuneler için FT-IR spektrumları.



Şekil B.2: Disk reaktör sistemi yoğuşturucusundan elde edilen numuneler için FT-IR spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-SOYAD : Enver BAYDIR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2020, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Programı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Baydir, E., Şen, H., Aras, Ö.** (2025). Machine learning modeling of ceramic beads: Impact of PVA and water on porosity and strength, *Materials Today Communications*, 46, 112844.

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2022). The role of CO adsorption and CuO formation on the catalyst deactivation during the long-term performance evaluation of methanol steam reforming process for hydrogen production: Comparison of sonocoprecipitation and spray pyrolysis method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(91), 38594-38608.
- **Baydir, E., Altun, A., Fellah, M. F.** (2022). Molecular adsorption of silane on Ge, Ga and Al-doped CNT structures: a density functional theory study, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 58(5), 949-958.
- **Aras, Ö., Baydir, E., Akman, B.** (2022). Effect of pre-anodizing, electrocoating processes and fatty acid chain length on morphology, roughness and durability of ZnO-coated superhydrophobic surfaces, *Applied Physics A*, 128(3), 176.
- **Aras, Ö., Baydir, E., Akman, B.** (2022). Highly durable spray-coated superhydrophobic surface: Pre-anodizing and fatty acid chain length effect, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 39(3), 775-784.
- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2022). Artificial neural networks for the prediction of electrochemical etched micro channel dimensions, *El-Cezeri*, 9(3), 1112-1120.

- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2022). Increasing biodiesel production yield in narrow channel tubular reactors, *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 170, 108719.
- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2021). Methanol steam reforming in a microchannel reactor coated with spray pyrolysis method for durable Cu/ZnO nanocatalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105278.
- **Kaya, Y., Baydir, E., Aras, Ö.** (2021). Bor Katkılı ZnO Nanopartiküllerin Sentezi ve Yapısal, Morfolojik, Optik Özelliklerinin Deneysel/Kuramsal İncelenmesi, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 1064-1072.
- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2021). Biodiesel production in different patterned narrow channel reactors, *Vth International Ankara Conference on Scientific Research*, Ankara, Türkiye.
- **Akman, B., Baydir, E., Aras, Ö.** (2020). Fabrication and characterization of superhydrophobic aluminium surfaces modified with different fatty acids, *1th International Gobeklitepe Scientific Studies Congress*, Şanlıurfa, Türkiye.
- **Baydir, E., Akman, B., Aras, Ö.** (2020). Production and characterization of superhydrophobic surfaces by spray pyrolysis method at various parameters, *2th International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology*, Gaziantep, Türkiye.
- **Baydir, E., Boran, M., Aras, Ö.** (2019). Synthesis of CuO-ZnO Catalyst by Spray Pyrolysis Method for H₂ Production, *4th International Conference on Material Science and Technology*, Ankara, Türkiye.
- **Baydir, E., Boran, M., Aras, Ö.** (2019). Pilot Scale Shell and Tube Heat Exchanger System Control and Modelling Comparison of Experimental Data with Simulation Programs, *4th International Conference on Material Science and Technology*, Ankara, Türkiye.
- **Baydir, E., Aras, Ö.** (2018). Artificial neural network modeling of electrolytic etching of 5754 aluminum plate for mini micro reactor production, *International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology*, Ankara, Türkiye.