

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METANIN KİSMİ OKSİDASYONU İLE HİDROJEN
ÜRETİMİNİN VERİMLİLİK ANALİZİ

AYNUR KARAKAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÖZGÜN YÜCEL

ARALIK 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METANIN KISMİ OKSİDASYONU İLE HİDROJEN
ÜRETİMİNİN VERİMLİLİK ANALİZİ

AYNUR KARAKAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DR. ÖĞR. ÜYESİ ÖZGÜN YÜCEL

ARALIK 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**THE EFFICIENCY ANALYSIS OF HYDROGEN
PRODUCTION VIA PARTIAL OXIDATION OF
METHANE**

AYNUR KARAKAŞ

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEER**

ADVISOR: ASIST PROF. ÖZGÜN YÜCEL

DECEMBER 2024



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 26/11/2024 tarih ve 2024/63 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/12/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Aynur KARAKAŞ'ın tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr.Öğr.Üyesi. Özgün YÜCEL

ÜYE

: Prof.Dr.Hasan SADIKOĞLU

ÜYE

: Doç.Dr.Fatih TARLAK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

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

İMZA/MÜHÜR



Aileme

ÖZET

Hidrojen enerjisi, artan enerji talebini ve fosil yakıtların neden olduğu çevre sorunlarını çözmek için ideal bir temiz enerjidir. Metanın dönüşümü yoluyla, kirletici olmayan ve yenilenebilir olan, yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen elde edilebilir. Metanın kısmi oksidasyonu (POX), metan ve oksijenin bir katalizörün varlığında yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girmesiyle gerçekleşen bir reaksiyondur. Bu işlem genellikle hidrojen üretimi için kullanılır.

Kısmi oksidasyonun verimliliği, çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar arasında kullanılan katalizörün tipi ve kalitesi, işlem sıcaklığı ve basıncı, metan ve oksijen oranı gibi parametreler yer alır. Ayrıca, prosesin verimliliği üzerindeki etkileri dikkate alınmalıdır. CO₂ ve CO gibi yan ürünlerin oluşumu, işlem verimliliğini etkileyebilir. Bu yan ürünlerin miktarı düşük olmalıdır çünkü fazla miktarda CO₂ emisyonları çevresel sorunlara yol açabilir. Kısmi oksidasyon ile Hidrojen üretiminin verimliliğini analiz etmek reaksiyon koşullarının optimize edilmesi ve yan ürün oluşumunun minimize edilmesi için ve prosesin ekonomik ve çevresel etkilerini değerlendirmek için verimlilik analizleri önemlidir. Metanın kısmi oksidasyonu, genellikle metan ve oksijenin birlikte tepkimesiyle gerçekleşen bir kimyasal süreçtir. Bu tepkime sonucunda karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) üretilir.

Metanın kısmi oksidasyonunda karbondioksit yerine karbonmonoksit (CO) üretilmesi istenir. Bunun başlıca nedeni; karbonmonoksit daha sonra kimyasal sentezler için bir ara ürüne dönüştürülebilir. Karbondioksit ise genellikle istenmeyen bir yan ürün olarak kalır.

Kompozit katalizörleri kullanılarak metanın kısmi oksidasyonu üzerinde sıcaklığın, girişteki oksijen ve metan konsantrasyonları ve yüzeysel gaz hızı etkili olmaktadır. Metandan hidrojene dönüşüm oranı sıcaklıkla artabilir. Literatürden data toplanması sonrasında elde edilen verilerde sıcaklık arttıkça hidrojene dönüşüm oranının arttığı görülmüştür. Enerji açısından düşük sıcaklıklarda kısmi oksidasyon performansını arttırmak için katalizörlerin kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Yenilenebilir enerji, Hidrojen, Katalizör.

ABSTRACT

Hydrogen energy is an ideal clean energy solution to meet increasing energy demands and address environmental issues caused by fossil fuels. Through methane conversion, non-polluting and renewable hydrogen with high energy density can be obtained. Partial Oxidation (POX) of methane is a reaction where methane and oxygen react at high temperatures in the presence of a catalyst, typically used for hydrogen production. The efficiency of partial oxidation depends on various factors, including the type and quality of the catalyst, process temperature and pressure, and the ratio of methane to oxygen. Additionally, the impacts on process efficiency should be considered. The formation of by-products such as CO₂ and CO can affect the efficiency of the process. The quantity of these by-products should be minimized because excessive CO₂ emissions can lead to environmental issues. Analyzing the efficiency of hydrogen production via partial oxidation is important for optimizing reaction conditions, minimizing by-product formation, and evaluating the economic and environmental impacts of the process. Partial oxidation of methane is typically a chemical process where methane and oxygen react together. This reaction produces carbon dioxide (CO₂) and water (H₂O).

In partial oxidation of methane, the production of carbon monoxide (CO) instead of carbon dioxide (CO₂) is desired. The primary reason for this is that carbon monoxide can be further converted into intermediate products for chemical synthesis, whereas carbon dioxide is generally an undesirable by-product.

The performance of methane partial oxidation using composite catalysts is influenced by factors such as temperature, oxygen and methane concentrations at the inlet, and superficial gas velocity. The conversion of methane to hydrogen can increase with temperature. Data collected from the literature shows that as temperature increases, the conversion efficiency to hydrogen also increases.

Studies are underway to enhance the performance of partial oxidation at lower temperatures using catalysts, aiming to improve energy efficiency.

Keywords: Renewable energy, Hydrogen, Catalyst.

TEŐEKKÖR

Bu yűksek lisans tez alıőması, Gebze Teknik Ŭniversitesi, Műhendislik fakűltesi, Kimya Műhendislięi bűlűműnde gerekleőtirilmiőtir. Yűksek lisans eęitimim sűresince desteęini esirgemeyen, bilgi ve tecrűbelerini paylaőan deęerli hocam Dr. Őęr. Ŭyesi Őzgűn YŬCEL'e, hayatımın her aőamasında bana desteklerini hibir zaman esirgemeyen anneme, babama, kardeőtime teőekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.2. Literatür Araştırması	2
2. HİDROJEN ENERJİSİ	6
2.1. Yenilenebilir Enerji Olarak Hidrojen	7
2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri	7
2.2.1. Buhar Metan Reformu (SMR)	8
2.2.2. Kısmi Oksidasyon (POX)	8
2.2.3. Otomatik Reforming (ATR)	9
2.2.4. Su Elektrolizi	9
2.2.5. Termokimyasal Su Bölünmesi	10
2.2.6. Biyolojik Hidrojen Üretimi	10
2.2.7. Biyokütleden Hidrojen Üretimi	10
3. METANIN KİSMİ OKSİDASYONU	11
3.1. Metanın Kısmi Oksidasyonundaki Reaksiyonlar	11
3.2. Metanın Kısmi Oksidasyonu ile Hidrojen Üretimi	13
3.3. Metanın Kısmi Oksidasyonu Prosesinde Kullanılan Katalizörler	13
3.3.1. Nikel	13
3.3.2. Kobalt	14
3.3.3. Rutenyum, Rodyum, Paladyum ve Platin Bazlı Katalizörler	14
4. VERİLER	15
5. SONUÇLAR	18
5.1. CH ₄ Dönüşümü İçin Regresyon Modelleri	21
5.1.1. Düzenlenmiş Doğrusal Regresyon (Regularized Linear Regression)	21
5.1.2. Karar Ağaçları ile Regresyon (Decision Tree Regression)	22
5.1.3. Gauss Süreçleri ile Regresyon (Gaussian Process Regression)	23
5.1.4. Genelleştirilmiş Toplam Modeller (Generalized Additive Models)	24
5.1.5. Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression)	25
5.2. H ₂ Verimliliği İçin Regresyon Modelleri	27
5.2.1. Düzenlenmiş Doğrusal Regresyon (Regularized Linear Regression)	27
5.2.2. Karar Ağaçları ile Regresyon (Decision Tree Regression)	28
5.2.3. Gauss Süreçleri ile Regresyon (Gaussian Process Regression)	29
5.2.4. Genelleştirilmiş Toplam Modeller (Generalized Additive Models)	30
5.2.5. Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression)	31
6. TARTIŞMA ve ÖNERİ	35
KAYNAKLAR	37
ÖZGEÇMİŞ	40

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Celcius Degree
Σ	: Toplam Sembolü
$\sqrt{\quad}$	: Kök İşareti
AAE	: Ortalama Mutlak Hata
aR ²	: Düzeltilmiş Regresyon
ATR	: Otomatik Reforming
CH ₄	: Metan
CO ₂	: Karbondioksit
DTR	: Karar Ağaçları ile Regresyon (Decision Tree Regression)
GAM	: Genelleştirilmiş Toplam Modeller (Generalized Additive Models)
GPR	: Gauss Süreçleri ile Regresyon (Gaussian Process Regression)
GSUH	: Gaz Saati Uzay Hızı
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
H ₂	: Hidrojen
NET	: Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression)
NRMSE	: Normalize Edilmiş Kök Ortalama Kare Hatası
O ₂	: Oksijen
Pd	: Paladyum
POX	: Metanın Kısmi Oksidasyonu (Partial Oxidation of Methane)
Pt	: Platin
R ²	: Regresyon
RFR	: Düzenlenmiş Doğrusal Regresyon (Regularized Linear Regression)
Rh	: Rodyum
RMSE	: Kök Ortalama Kare Hata
Ru	: Rutenyum
SMR	: Buhar Metan Reformu (Steam Methane Reforming)
Q ₁	: Çeyrekler Açıklığı Birinci Dörtte Birlik
Q ₃	: Çeyrekler Açıklığı Üçüncü Dörtte Birlik

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Hidrojen üretim miktarları ve gelecekteki durumu.	7
Şekil 2.2: Hidrojen üretim türleri ve verimlilikleri.	8
Şekil 3.1: Kısmi oksidasyon süreci.	11
Şekil 5.1: Sıcaklık, Gaz saati uzay hızı, CH_4/CO_2 oranı, CH_4/O_2 oranı, CH_4 dönüşümü, H_2 verimi değerleri.	20
Şekil 5.2: CH_4 dönüşümü RFR.	21
Şekil 5.3: CH_4 dönüşümü DTR.	22
Şekil 5.4: CH_4 dönüşümü GPR.	23
Şekil 5.5: CH_4 dönüşümü GAM.	24
Şekil 5.6: CH_4 dönüşümü NET.	25
Şekil 5.7: H_2 verimliliği RFR.	27
Şekil 5.8: H_2 verimliliği DTR.	28
Şekil 5.9: H_2 verimliliği GPR.	29
Şekil 5.10: H_2 verimliliği GAM.	30
Şekil 5.11: H_2 verimliliği NET.	31
Şekil 5.12: Korelasyon matrisi.	33

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 4.1: Yüksek ve düşük yüzey alanlı alümina ve zirkonyum üzerinde desteklenen Ni katalizörleri üzerinde metanın kısmi oksidasyon reformuyla hidrojen üretimi.	15
Tablo 4.2: Sentez gazı oluşumu için Ni-Rh/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü üzerinde metanın katalitik kısmi oksidasyonunun kinetik modellemesi.	16
Tablo 4.3: Ni/Al ₂ O ₃ –CeO ₂ katalizörleri üzerinde kombine kuru reformlama ve metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretimi.	16
Tablo 4.4: Mezogözenekli nanoyapılı Ni/MgAl ₂ O ₄ katalizörleri: Kombine kuru reformlama ve kısmi oksidasyonda sentez gazı üretimi için son derece aktif ve kararlı katalizörler.	17
Tablo 5.1: Sıcaklık, Gaz saati uzay hızı, CH ₄ /CO ₂ oranı, CH ₄ /O ₂ oranı, CH ₄ dönüşümü, H ₂ verimi değerleri tablosu.	20
Tablo 5.2: CH ₄ dönüşümü için sonuç tablosu.	25
Tablo 5.3: H ₂ verimliliği için sonuç tablosu.	32

1. GİRİŞ

Enerji, günümüzün temel ihtiyaçlardan biridir. Enerji kaynaklarının verimli kullanımı, sosyo-ekonomik gelişim ve çevresel sürdürülebilirlik açısından stratejik bir önem taşımaktadır. Enerji çeşitleri arasında yenilebilir enerji kaynaklarının kullanımı, doğal süreçlerle devamlı olarak yenilenebilir aynı zamanda fosil yakıtlar gibi sınırlı kaynaklı değildir. Yenilenebilir enerji kaynakları sonsuzdur ve gelecek nesiller için güvenli bir enerji kaynağı sağlar. Bu yenilenebilir enerji kaynakları; Güneş Enerjisi, Rüzgâr Enerjisi, Su Enerjisi (Hidroelektrik Enerji), Biyokütle Enerjisi, Jeotermal Enerji, Dalga ve Gelgit Enerjisidir. Hidrojen, en bol elementlerden biridir ve genellikle diğer bileşiklerin bir parçası olarak bulunur. Hidrojen enerjisi, artan enerji talebini ve fosil yakıtların neden olduğu çevre sorunlarını çözmek için ideal bir temiz enerjidir. Metanın dönüşümü yoluyla, kirlenici olmayan ve yenilenebilir olan, yüksek enerji yoğunluğuna sahip hidrojen elde edilebilir. Hidrojen enerjisi elde etmek için genellikle hidrojen gazının üretilmesi gerekmektedir. Hidrojen, çeşitli yöntemlerle üretilebilir bunlardan biri metandan oksijenin kısmi oksidasyonu ile hidrojen enerjisi üretmektir. Çeşitli hidrojen üretim teknolojileri arasında, metanın kısmi oksidasyonu (POM), yüksek verimlilik ve ölçeklenebilirlik potansiyeli nedeniyle öne çıkan bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Metanın sınırlı miktarda oksijenle reaksiyona girerek hidrojen ve karbon monoksit üretmesini içeren bu süreç, daha düşük enerji gereksinimleri ve azaltılmış karbondioksit emisyonları dahil olmak üzere buhar metan reformu gibi diğer yöntemlere göre çeşitli avantajlar sunar. Metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretiminin verimliliğini analiz etmek için sürecin etkinliğini belirlemek kritik bir adımdır. Verimlilik analizi, genellikle çeşitli faktörlerin dikkate alınmasını gerektirir. MATLAB, metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretiminin verimliliğini analiz etmek için güçlü bir araçtır. MATLAB üzerinde bu sürecin değerlendirilmesi için verilerin toplanması gerekmektedir.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu yüksek lisans tezinin amacı metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretimi için katalizörlerden hangisinin sistemde daha verimli olacağı makine öğrenimi ile sonuçlandırılmıştır. Makine öğrenimi, veri analizinde kullanılan ve analitik modeller geliştirmeyi sağlayan bir yöntemdir. Yapay zekanın bir alt dalı olarak, sistemlerin veri setlerinden öğrenerek kalıpları tanımasını ve insan müdahalesine olan ihtiyacı azaltmasını mümkün kılar. Bu yöntemin temel amacı, karmaşık veri setlerinden anlamlı bilgiler çıkarmak ve doğru tahminlerde bulunmaktır. Makine öğrenimi, çeşitli algoritmalar kullanarak veri tabanlı problemleri çözme amacı taşır ve genelde denetimli öğrenme, denetimsiz öğrenme ve pekiştirmeli öğrenme olmak üzere üç ana kategoride incelenir. Bu çalışmada, denetimli öğrenme altında karar ağacı yöntemi ve regresyon analizleri kullanılarak modeller geliştirilmiştir. Elde edilen model sonuçları, süreçlerin iyileştirilmesi için kullanılabilir.

1.2. Literatür Araştırması

Metanın kısmi oksidasyonu, doğal gazın çeşitli kimyasallara ve enerji taşıyıcılara dönüştürülmesi açısından önemli bir süreçtir. Literatürde, bu alanda önemli bulgular ve yöntemler bulunmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonunda katalizör seçimi, reaksiyon verimliliği ve seçiciliği üzerinde oldukça önemlidir. Makine öğrenimi, metanın kısmi oksidasyonundaki süreçlerde veri analizi, modelleme ve optimizasyon açısından son dönemde oldukça sık kullanılmaktadır. Katalizör Tasarımı ve Seçimi aşamasında makine öğrenimi, katalizörlerin etkinliğinin değerlendirilmesinde, katalizörlerin tasarımında kullanılmaktadır. Çeşitli yapıların performansını tahmin etmek için regresyon ve sınıflandırma algoritmaları kullanılmaktadır. Bu da daha az deneye en uygun katalizör kombinasyonlarını belirlemesine yardımcı olmaktadır. Literatür araştırmasında incelenen makalelerde, çeşitli katalizörler kullanıldığı görülmüştür. Literatürden yararlanılarak elde edilen veriler ile regresyon analizi yapılmıştır.

Fakeeha A., ve arkadaşları, Nikel bazlı katalizörlerin geliştirilmesi, farklı destek malzemeleri, kalsinasyon sıcaklıkları ve hazırlama teknikleri ile çalışmada sunulmuştur. Alümina kullanımı yaygın olmasına rağmen karbon birikimi gibi sorunlar ortaya çıkartmaktadır. Bu yüzden, zirkonyum kullanımı, karbon

gazlaştırmasını artırarak metanın kısmi oksidasyonunda daha etkili sonuçlar sağlamaktadır. Tezde yer alan Tablo 4.1: Yüksek ve Düşük Yüzey Alanlı Alümina ve Zirkonyum Üzerinde Desteklenen Ni Katalizörleri Üzerinde Metanın Kısmi Oksidasyon Reformuyla Hidrojen Üretimi tablosundaki veriler bu çalışmadan alınmıştır [1].

Mosayebi A., çalışmasında, Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ katalizörü ile gerçekleştirilen katalitik metanın kısmi oksidasyonu işlemi için bir kinetik model uygulamıştır. Uygulamış olduğu istatistiksel analiz, seçtiği kinetik modelin CH₄ dönüşümünü, H₂ verimini, CO ve CO₂ seçiciliğini doğru hassasiyette olduğunu göstermiştir. Farklı basınç ve sıcaklıklarda CH₄/O₂, GHSV gibi parametrelere bağlı olarak H₂ verimliliğini ve CH₄ dönüşümünü incelemiştir. Tezde yer alan Tablo 4.2: Sentez gazı oluşumu için Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde metanın katalitik kısmi oksidasyonunun kinetik modellemesi tablosundaki veriler bu çalışmadan alınmıştır [2].

Babakouhi r., ve arkadaşları çalışmasında, değişen %10, %30, %50 ve %70 ağırlık oranlarında seryum oksit ile desteklenen Al₂O₃ katalizörlerini incelemişlerdir. Seryum oksit yüklemesi incelenmiş olup, bu oran arttıkça, nikel alüminatın boyutu, yüzey alanı ve gözenek hacminin azaldığı görülmüştür. %10 CeO₂ eklenmesi, nikelin daha iyi dağılmasını sağlamıştır. Tezde yer alan Tablo 4.3: Ni/Al₂O₃-CeO₂ katalizörleri üzerinde kombine kuru reformlama ve metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretimi tablosundaki veriler bu çalışmadan alınmıştır [3].

Celali R., ve arkadaşları çalışmasında, MgAl₂O₄ kullanılarak sol-jel yöntemiyle katalizör desteği olarak hazırlanmıştır. Farklı oranlarda nikelin katalizör desteğine eklenmesi, alanı ve gözenek hacmini azaltmış, nikel kümelerinin gözenekleri tıkaması sonucu gözenek boyutunu artırmıştır. Farklı nikel içeriklerine sahip katalizörlerde, gözenek yarıçapı dağılımı gözlenmiştir. Nikel içeriğindeki artış ve sıcaklıktaki artışın değerler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tezde yer alan Tablo 4.4: Mezogözenekli nanoyapılı Ni/MgAl₂O₄ katalizörleri: Kombine kuru reformlama ve kısmi oksidasyonda sentez gazı üretimi için son derece aktif ve kararlı katalizörler tablosundaki veriler bu çalışmadan alınmıştır [4].

Yılmaz B., ve arkadaşları, yapmış olduğu çalışmada katalitik CO₂ metanlaşması için çeşitli makalelerde yapılmış olan deneylerden topladıkları veriler ile makine öğrenmesi yöntemlerini kullanarak analiz yapmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre,

en yaygın kullanılan metalin Ni olduğu, Ru ve Co'nun da sık kullanıldığı belirlenmiştir. En yaygın destek malzemesi Al_2O_3 belirlenmiştir. CeO_2 ve ZrO_2 en yüksek dönüşüm değerlerini sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı, CO_2 dönüşüm tahmini için en etkili faktör olmuştur, bunun yanında diğer katalizör özellikleri de önemlidir. Geliştirmiş oldukları model, CO_2 dönüşüm tahmini için başarılı olmuştur, Yapmış oldukları çalışmada, RMSE değerleri 6,4 ve 12,7 olarak hesaplanmıştır, R^2 değerleri 0,95 ve 0,87 olarak hesaplanmıştır [5].

Yücel Ö., ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada yapay zekâ ile veri odaklı tahmin modelleri kullanarak metan kuru reformunun modellenmesini ele almışlardır. 57 örnekten oluşan veri seti ile çeşitli regresyon yöntemleri kullanılarak tahmin modelleri geliştirilmiştir. Modellerin performansı, 10 katlı çapraz doğrulama ile değerlendirilmiştir. Diğer modelleme tekniklerinin aksine, çok katmanlı algılayıcı ve karar ağacı regresyonu, $R^2 >$ çıktıların çoğunluğu için 0,9'luk bir değer elde ederek en iyi performansı göstermiştir [6].

Roh J., ve arkadaşları, Heterojen katalizörler üretmek için geleneksel yöntemler genellikle zaman ve para kaybına neden olmaktadır. Makine öğrenimi verilerinin kataliz araştırmalarına dahil edilmesi, hesaplama maliyetlerini düşürebilmektedir. Bu çalışmada bu amaçlanmıştır. Makine öğrenimi tahmin sonuçlarının güvenliğini arttırmak için model geliştirmişlerdir. DRM katalizörlerini geliştirmek için çalışmalar yapmışlardır. Makalelerden topladıkları veriler ile SHAP, PDV, IML kullanılarak test edilmiştir. Çalışmalarında, 8 algoritma modelleme yapmışlardır. CatBoost regresörü, karar ağacı regresörü, derin sinir ağı, Gauss süreci regresörü, Hist gradyan artırma regresörü, rastgele orman regresörü, destek vektör makinesi ve XGBoost regresörüdür [7].

Vellayappan K., ve arkadaşları metanın kuru reformasyonu çalışmasında, literatürden veriler toplayarak regresyon modelleriyle analiz gerçekleştirmişlerdir. Veri seti üzerinde RF, GBR ve CatBoost modellerini eğiterek test setinin sentetik gaz oranı tahmin edilmiştir. Her model için RMSE değerleri gerçek ve tahmin edilen sentetik gaz oranları arasındaki determinasyon katsayısı R^2 kullanılır. CatBoost modeli en yüksek R^2 değeri 0.91 ve en düşük RMSE değeri 0.053 sonucunu vermiştir.[8].

Araştırılan Literatür çalışmaları gösteriyor ki, Metanın kısmi oksidasyonu işleminde kullanılan katalizör ve destek katalizörleri işlevine göre farklı oranlarda seçicilik

gösterebilir. Sıcaklık ve GHSV gibi parametreler CH₄ dönüşümü ve H verimliliğini etkileyebilmektedir. Bu etkilerin tahmini de makine öğrenilmesi yönteminin kullanılmasıyla süreci hızlandırabilir ve çalışmalarda yakın tahminlerde bulunabilir.

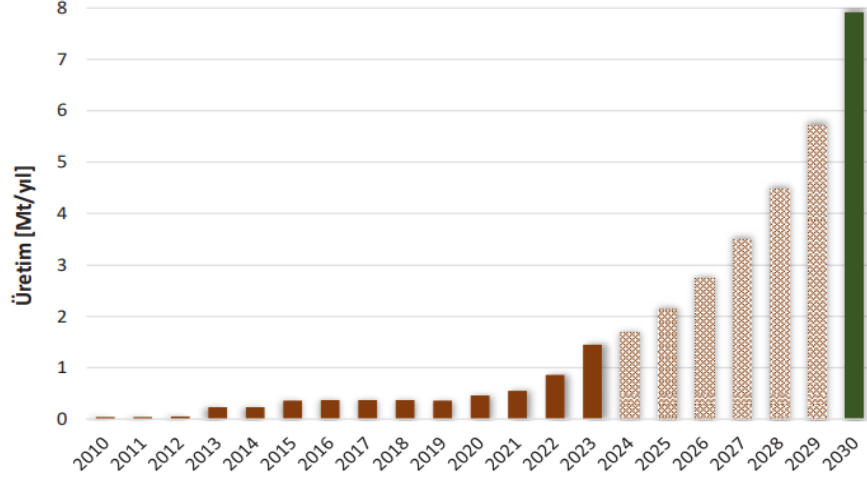


2. HİDROJEN ENERJİSİ

Hidrojen, geleneksel fosil yakıtlara göre temiz bir alternatiftir. Sürdürülebilir enerji çözümlerinin bir temeli olarak ortaya çıkmıştır. Sera gazı emisyonlarını büyük ölçüde azaltma durumu ve geniş endüstriyel uygulamalardaki rolü, onu daha temiz bir enerji senaryosuna geçişte önemli bir unsur haline getirir. Günümüzde hidrojen diğer yakıtlara göre daha pahalıdır. Gelecek düşünüldüğünde temiz bir yakıt alternatifi olduğundan hidrojen üretiminde maliyet düşürücü teknolojik gelişmelere yönelinmelidir [9].

Hidrojen enerjisi, sürdürülebilir kalkınma hedefleri arasında gelecek için temiz enerji olduğundan çeşitli sistemlere entegre edilmeye çalışılmaktadır. Bir enerji taşıyıcısı olarak hidrojen, sürdürülebilirliğin başarılmasına önemli ölçüde katkı sağlamaktadır. Yenilenebilir hidrojen, çeşitli alanlarda kullanılabilir. Elektrik, ulaşım ve ısı üretmek bunlara örnek gösterilebilir. Hidrojen, güneş, rüzgâr ve biyokütle gibi hiçbir sera gazı emisyonu üretmeyen yenilenebilir kaynaktan üretilir. Ayrıca hidrojen, tehlikeli kirleticiler yaymadan güç üretmek için yakıt hücrelerinde kullanılabilir. Hidrojen, sıfır emisyonlu tahrik yaratmak için yakıt hücreli araçlarda kullanılabileceğinden, ulaşım sektöründe özellikle çekicidir. Hidrojen yakıt hücreli otomobiller, dünya emisyonlarının önemli bir kısmını oluşturan ulaşım sektöründen kaynaklanan sera gazı emisyonlarını önemli ölçüde azaltma potansiyeline sahiptir. Tedarik zinciri zorlukları ile ilgili olarak, hidrojen yerel olarak üretilir ve depolanabilir, bu da ithalata bağımlılığı ve tedarik zinciri tehlikelerini en aza indirir. Ulaşım ve altyapı açısından, Hidrojen boru hatları, tankerler ve araçlar gibi mevcut altyapı kullanılarak teslim edilebilir, bu da avantaj sağlamaktadır [10].

Hidrojen teknolojileri, giderek hız kazanmış ve dünya genelinde büyük ilgi uyandırmıştır. Özellikle yakıt hücreli elektrikli araçlar, Çin, Japonya ve Kore’de hızlı büyüme göstermektedir. 2010’dan itibaren hidrojen üretim kapasitesinde sürekli bir artış gözlemlenmekte olup, sonraki yıllarda bu artışın üstel bir şekilde devam etmesi beklenmektedir [11].



Şekil 2.1: Hidrojen üretim miktarları ve gelecekteki durumu [8].

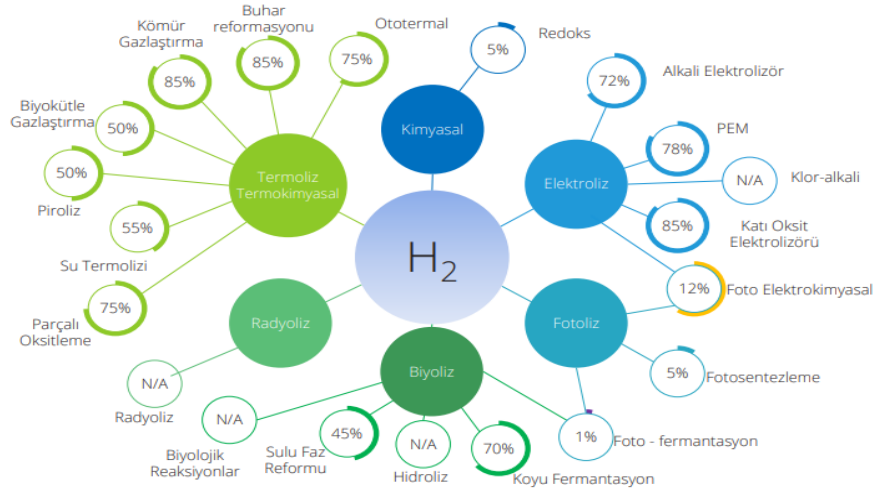
2.1. Yenilenebilir Enerji Olarak Hidrojen

Hidrojen, özellikle yenilenebilir kaynaklardan üretildiğinde karbon emisyonlarını azaltmada önemlidir. Yakıt olarak kullanıldığında hidrojen, oksijenle reaksiyona girerek yalnızca su ve ısı üretir ve zararlı kirleticiler veya sera gazları bırakmaz. Bu özellik nedeniyle enerji, ulaşım, enerji üretimi ve endüstriyel işlemler gibi sektörlerin karbondan arındırılmasında çok önemlidir [12].

2.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Doğada bulunan birçok madde, örneğin su yapısında hidrojen içermektedir. Hidrojen fosil hidrokarbonlardan, hidrojen sülfürden, biyokütleden çıkarılabilir. Fosil hidrokarbondan hidrojen çıkarıldığında, tüm karbondioksit işlenmelidir, ayrıştırılmalıdır. Böylelikle atmosfere sera gazı ve kirletici madde yayılmaz ve bu işlem "yeşil" olarak adlandırılabilir [13].

Hidrojen, çeşitli yöntemlerle üretilebilir ve her birinin avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları vardır. Günümüzde sürdürülebilirlik ve verimlilik açısından en faydalı yöntemler seçilmelidir. Her hidrojen üretim yöntemi kendine özgü avantajlara sahiptir ve farklı uygulamalar için uygundur. Yöntem seçimi genellikle maliyet, verimlilik, hammadde erişilebilirliği ve çevresel etki gibi faktörlere bağlıdır. Hidrojen ekonomisi geliştikçe, bu yöntemlerin ve yeni teknolojilerin evrimi, sürdürülebilir enerji sistemlerinde hidrojenin rolünü daha da şekillendirecektir.



Şekil 2.2: Hidrojen üretim türleri ve verimlilikleri [11].

2.2.1. Buhar Metan Reformu (SMR)

Buhar Metan Reformu, hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir ve küresel hidrojen arzının büyük bir kısmını karşılar. Bu yöntem, metanı (CH₄) buhar (H₂O) ile yüksek sıcaklıklarda (700–1.000°C) bir katalizör üzerinde reaksiyona sokarak hidrojen (H₂) ve karbon monoksit (CO) üretir. Bu reaksiyon genellikle, CO ve buharı ek hidrojen ve karbondioksit (CO₂) dönüştüren bir su-gaz kayma reaksiyonu ile devam eder. Buhar metan reformu (SMR) verimliliği yüksek ve endüstriyel kullanımı fazladır. Bu avantajların yanında fosil yakıt olarak doğalgazı kullanması ve yan ürün olarak CO₂ üretmesi sera gazı emisyonlarına katkıda bulunur [14].



2.2.2. Kısmi Oksidasyon (POX)

Kısmi Oksidasyon, metanın sınırlı miktarda oksijenle reaksiyona girmesini içerir. Bu işlem yüksek sıcaklıklarda (1.200–1.500°C) gerçekleşir ve hidrojen ile karbon monoksit üretir. Genellikle diğer süreçlerle birleştirilir ve genel verimliliği artırır. Kısmi oksidasyon yüksek sıcaklıklar ve basınçlarda çalışabilir, bu da verimliliği artırabilir. Diğer yöntemlere göre daha hızlıdır. Sınırlama olarak karbon monoksit üretir, bu da ek hidrojen üretimi için ilave işleme ihtiyaç duyar. Kısmi oksidasyon aracılığıyla sentez gazı üretme potansiyeli sebebiyle, bu alanda ilgilenen araştırmacılar

bu işlem için uygun bir katalizör bulmayı amaçlamaktadırlar. Yapılan çalışmalar Pt, Ru, Rh, Ir gibi metallerin ve Ni, Fe, Co gibi geçiş metallerinin kısmi oksidasyon işlemi için reaktif olduklarını göstermektedir. Soy metaller yüksek aktiviteye sahiptir ve kısmi oksidasyon sırasında çok daha fazla kok dirençli olduğu görülmektedir. Fakat bolluğu ve yüksek maliyeti ticari uygulamasını sınırlamıştır. Reaktivite açısından bakıldığında, Ni soy metallerle karşılaştırılabilir aktiviteye sahip tek geçiş metalidir [15].



2.2.3. Otomatik Reforming (ATR)

Otomatik Reforming, buhar metan reformu (SMR) ve kısmi oksidasyonu (POX) birleştiren bir yöntemdir. Böylece endotermik buhar reformlaması gaz yakıtının kısmi oksidasyonu ile açığa çıkan enerjiden faydalanabilir ve büyük ölçekte sentez gazı üretimi için verimli bir süreç elde edilebilir. Metanı reforme etmek için hem buhar hem de oksijen kullanır, böylece iki süreç arasında bir denge sağlar. SMR ve POX kullanıldığı için daha yüksek verimlilik ve esneklik sağlayabilir ve ısıyı korur. Bu proseste reaksiyon koşullarını yönetmek karmaşıktır [16].



2.2.4. Su Elektrolizi

Elektroliz, suyu (H_2O) elektrik akımı kullanarak hidrojen ve oksijene ayırma işlemidir. Bu yöntem, rüzgâr veya güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile güçlendirilebilir ve temiz bir alternatif oluşturur. Yenilenebilir enerji ile çalışabildiğinden saf hidrojen ve oksijen üretir. Hidrojen üretimi için su elektrolizinin yüksek saflık, basit işlem, kirlilik olmaması ve bol kaynak gibi birçok avantajı vardır. Bu da temiz enerji sağlamaktadır. Ancak, su elektrolizi yüksek saflıkta hidrojene ihtiyaç duyulan özel durumlarda kullanılmaktadır. Bu teknoloji, son birkaç yıldır hidrojen üretimi için hidrokarbon kaynaklarına alternatif değil, tamamlayıcı olarak kabul edilmektedir. Üretimi için yüksek altyapı, yatırım ve enerji tüketimi gerektirmektedir. Su elektrolizi proseslerinde kinetik ve termodinamik proses

yoğunlaştırması, daha düşük enerji tüketimiyle su elektrolizi ile hidrojen üretmek için alternatifler sunabilir [17].



2.2.5. Termokimyasal Su Bölünmesi

Termokimyasal su bölünmesi, yüksek sıcaklıkları (genellikle güneş veya nükleer ısıdan) kullanarak suyu hidrojen ve oksijene bölen kimyasal reaksiyonları içerir. Bu yöntem, sülfür-iyot (SI) döngüsü veya metal oksit döngüsü gibi karmaşık döngüleri içerir. Yüksek sıcaklık ısı kaynakları ile entegre edildiğinde verimliliği yüksek, emisyonu düşük olabilir. Yüksek sıcaklıkta çalıştığından malzeme ve teknolojisi sıkıntılı olabilmektedir. Hidrojen üretimi için termokimyasal su parçalama döngüleri, uzun vadeli, büyük ölçekli bir hidrojen üretim yöntemi olarak araştırılmaya devam edilmektedir. Ancak, bunlardan birkaçı hidrojen üretimi için sürdürülebilir bir enerji kaynağıyla entegre edilmiştir. Termokimyasal döngülerin klor ve kükürt ailesi, yüksek verimlilik ve entegrasyon kabiliyeti nedeniyle nükleer reaktörlerle entegrasyon için umut verici seçenekler olarak kabul görmektedir. Ayrıca, güneşle çalışan iki adımlı döngüler çoğunlukla yüksek sıcaklıkta bir güneş reaktörünün mevcut olduğu durumlar için geliştirilmektedir [18].

2.2.6. Biyolojik Hidrojen Üretimi

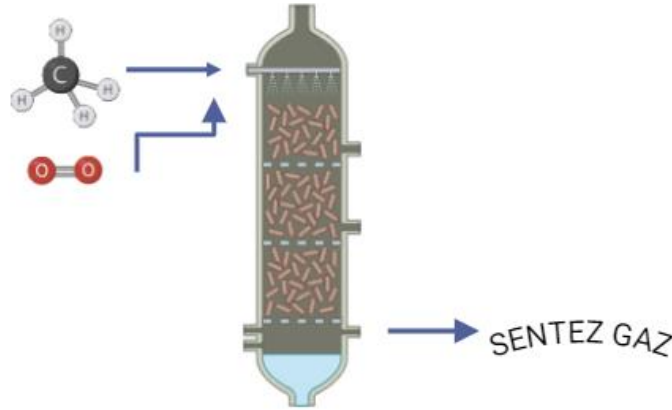
Biyolojik hidrojen üretimi, mikroorganizmaları (örneğin algler ve bakteriler) biyolojik süreçler aracılığıyla hidrojen üretmek için kullanır. Bu süreçler arasında karanlık fermentasyon, fotofermantasyon ve biyofotoliz bulunur. Bu yöntemde organik atık materyallerden yararlanabilir. Sürdürülebilir ve düşük maliyetli üretim potansiyeline sahiptir. Bu yöntem mikroorganizma kültürlerinin dikkatli yönetimini gerektirir [19].

2.2.7. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Hidrojen, biyokütlelerden gazlaştırma veya piroliz gibi işlemlerle de üretilir. Biyokütle, hidrojen açısından zengin bir gaz karışımına dönüştürülür ve ardından rafine edilir. Bu yöntem yenilenebilir organik materyalleri kullandığı için atık azaltımına katkıda bulunabilir [20].

3. METANIN KISMİ OKSİDASYONU

Doğal gaz, fosil yakıtlar arasında en temiz olandır. Canlı kalıntıları, milyonlarca yıl önce, yüksek sıcaklık ve basınç altında doğal gaz olarak oluşmuştur. Günümüzde Doğal gaz, gaz kuyuları ve diğer yöntemler kullanılarak çıkartılmaktadır. Dünya genelinde bol miktarda doğal gaz kaynağı bulunur. Fosil yakıt olmasına rağmen moleküllerinde yüksek hidrojen oranı olması sebebiyle daha az karbondioksit emisyonuna sahip olduğundan diğer fosil yakıtlara tercih edilir. Doğal gaz; kokusuz, renksiz ve hafiftir. Doğalgaz; Başta yüksek oranda metan (CH₄) ve etan (C₂H₆) olmak üzere çeşitli hidrokarbonlardan oluşur [21]. Metan hidrojen üretimi için sıklıkla kullanılmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu, metan ile oksijen arasında gerçekleşen bir kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon sonucunda, metanın kısmi oksidasyonu ürün olarak karbon monoksit (CO) ve hidrojen (H₂) gazları üretmektedir.



Şekil 3.1: Kısmi oksidasyon süreci.

3.1. Metanın Kısmi Oksidasyonundaki Reaksiyonlar

Kimyasal reaksiyon dengeleri termodinamiktir. Birden fazla reaksiyon dengesi olan bir sistemde, istenen ürünlere ve yan ürünlere ulaşmak için çok sayıda yol vardır.

Böyle bir sistem, metanın katalitik kısmi oksidasyonundan kaynaklanır. Aşağıdaki yanma reaksiyonları gibi bazı reaksiyon dengeleri geri döndürülemez [22].

- Metanın oksijen ile tam yanma reaksiyonu



- Metanın direkt kısmi oksidasyonu



- Metanın aynı oranda oksijen ile reaksiyonu



- Metanın su buharı ile reaksiyonu



- Metanın CO₂ ile reaksiyonu



- Oluşmuş olan CO ve H₂O reaksiyon sonucu CO₂ ve H₂ vermesi



- Oluşmuş olan CO ve H₂ reaksiyon sonucu C ve H₂O vermesi



- Metanın krakingi



- Oluşmuş olan CO, CO₂ ve C'ye disproporsiyonlaşması



- Oluşan CO'nın, CO₂'ye yükseltgenmesi



- Oluşmuş olan H₂ ve O₂ birleşerek su oluşturması



3.2. Metanın Kısmi Oksidasyonu ile Hidrojen Üretimi

Doğalgaz, dünya genelinde yaygın olarak kullanılan bir enerji kaynağıdır çünkü yakıldığında daha temiz bir enerji üretir ve atmosfere daha az kirletici madde salınımı yapar. Metan, doğalgazın bir bileşeni olarak ortaya çıkmaktadır. Metan, bileşen olarak doğalgazın büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu, metanın, oksijenle reaksiyona girmesi sonucu hidrojen (H_2) gazı üretimi olmaktadır. Kısmi oksidasyon süreci, yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilmektedir. Proses sonucu açığa çıkan hidrojen, yakıt hücreleri, kimyasal sentez, kimya sanayisi, petrol rafinerileri ve enerji üretimi gibi birçok alanda kullanılabilir. Ham petrol, Doğalgaz, kömür ve elektroliz işlemleri, hidrojen üretiminin %49, %29, %18 ve %4'lük paylarını oluşturmaktadır. Günümüzde hidrojen üretmek için kullanılan en yaygın teknikler, hidrokarbon ve alkol reformu, gazlaştırma (fosil yakıtlar ve kömür) ve fosil yakıtların kısmi oksidasyonudur [23].

3.3. Metanın Kısmi Oksidasyonu Prosesinde Kullanılan Katalizörler

Metanın kısmi oksidasyonunda kullanılan katalizörler, Pd, Ru, Rh, Pt ve Ir gibi metal katalizörleri veya Ni, Co ve Cu gibi geçiş metal katalizörlerinden oluşmaktadır. Değerli metal katalizörleri yüksek aktiviteye sahiptir, ancak yüksek maliyet endüstrideki uygulamalarını engellemektedir. Buna karşılık, Ni bazlı geçiş metal katalizörleri metan reformlama reaksiyonları için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve değerli metallerinkine benzer katalitik aktivite sergiler, bu da endüstriyel uygulamalar için daha geniş beklentiler sunabilir [24].

3.3.1. Nikel

Metanın kısmi oksidasyonunda kullanılan katalizörler geçiş metalleri ve soy metal katalizörleridir. Çalışmalarda çoğunlukla Nikel bazlı katalizörler kullanılmaktadır. Nikel bazlı katalizörler, verimliliği yüksek, aktivitesi yüksek ve düşük maliyetli olduğu için metan dönüşümünde kullanılır. Yüksek aktivitesi sebebiyle metanı hızlı bir şekilde CO ve H_2 'e dönüştürebilirler [25].

Metanın kısmi oksidasyonu yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, Nikel bazlı katalizörlerde yüksek sıcakta stabil kalabildiğinden bu reaksiyonlar için tercih

edilmektedirler. Reaksiyonlarda bazı durumlarda istenmeyen yan ürünler oluşmaktadır. Nikelin iletkenliği zayıf olduğundan, yan ürünlerin oluşmasını engellemektedir. Bu da nikel bazlı katalizörlerin tercihinin önemini göstermektedir [26].

3.3.2. Kobalt

Metanın kısmi oksidasyonu, metan gazının (CH_4) kısmi olarak oksijenle reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir. Bu aşamada, kobalt (Co) katalizörlerinin kullanılmasının avantajları vardır. Kobalt katalizörleri, yüksek sıcaklıklarda etkili bir şekilde çalışmaktadırlar. Yüksek aktivite ve stabiliteye sahiptirler, bu da uzun süreli kullanımlarda önemli bir avantaj sağlamaktadır. Kobalt, düşük sıcaklıklarda oksitlenmeye karşı dirençlidir; bu, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak termodinamik hesaplamalarla kolaylık sağlamaktadır. Metanın kısmi oksidasyonu prosesinde kobalt katalizörlerini ikinci bir metal oksitle modifiye edilmesi incelenmektedir [27].

3.3.3. Rutenyum, Rodyum, Paladyum ve Platin Bazlı Katalizörler

Metanın sentez gazına katalitik kısmi oksidasyonu işleminde nikel katalizörü çalışmaları oldukça fazladır. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda seçici olan sentez gazı üretebilen katalizörler araştırılmaktadır. Katalitik sistemlerde rodyum, platin, rutenyum, paladyum katalizörleri araştırılmaktadır. Rh, yüksek katalitik aktivite gösterir, bu da daha verimli hidrojen üretimi sağlamaktadır [28].

4. VERİLER

Tablo 4.1: Yüksek ve düşük yüzey alanlı alümina ve zirkonyum üzerinde desteklenen Ni katalizörleri üzerinde metanın kısmi oksidasyon reformuyla hidrojen üretimi.

Sıcaklık (°C)	Katalizör	Destek katalizörü	GHSV	CH ₄ /O ₂	CH ₄ /CO ₂	XCH ₄ (%)	H ₂ Verimi (%)
450	Ni	Al-L 600	19.500	2	0	23,67	18,53
500	Ni	Al-L 600	19.500	2	0	28,91	22,73
550	Ni	Al-L 600	19.500	2	0	44,98	31,04
600	Ni	Al-L 600	19.500	2	0	68,21	42,14
650	Ni	Al-L 600	19.500	2	0	82,18	59,19
450	Ni	Zr-H-600	19.500	2	0	32,62	19,85
500	Ni	Zr-H-600	19.500	2	0	39,87	26,71
550	Ni	Zr-H-600	19.500	2	0	49,74	37,80
600	Ni	Zr-H-600	19.500	2	0	70,44	49,55
650	Ni	Zr-H-600	19.500	2	0	83,63	64,88
450	Ni	Zr-L-600	19.500	2	0	34,48	22,53
500	Ni	Zr-L-600	19.500	2	0	48,06	27,60
550	Ni	Zr-L-600	19.500	2	0	64,43	33,46
601	Ni	Zr-L-600	19.500	2	0	72,77	36,41
650	Ni	Zr-L-600	19.500	2	0	87,75	45,84
450	Ni	Al-H-600	19.500	2	0	37,82	23,58
500	Ni	Al-H-600	19.500	2	0	50,92	30,20
550	Ni	Al-H-600	19.500	2	0	68,38	44,90
600	Ni	Al-H-600	19.500	2	0	84,45	62,25
650	Ni	Al-H-600	19.500	2	0	91,09	72,45
450	Ni	Al-L-800	19.500	2	0	28,98	15,34
500	Ni	Al-L-800	19.500	2	0	36,04	20,03
550	Ni	Al-L-800	19.500	2	0	47,25	29,08
600	Ni	Al-L-800	19.500	2	0	67,99	48,88
650	Ni	Al-L-800	19.500	2	0	82,66	63,10
450	Ni	Zr-L-800	19.500	2	0	34,56	17,56
500	Ni	Zr-L-800	19.500	2	0	38,85	24,48
550	Ni	Zr-L-800	19.500	2	0	54,42	37,65
600	Ni	Zr-L-800	19.500	2	0	64,97	46,06
650	Ni	Zr-L-800	19.500	2	0	81,93	54,62
450	Ni	Zr-H-800	19.500	2	0	35,10	21,49
500	Ni	Zr-H-800	19.500	2	0	40,48	27,33
550	Ni	Zr-H-800	19.500	2	0	48,29	33,71
601	Ni	Zr-H-800	19.500	2	0	66,85	53,26
650	Ni	Zr-H-800	19.500	2	0	76,92	62,35
450	Ni	Al-H-800	19.500	2	0	36,15	23,27
500	Ni	Al-H-800	19.500	2	0	43,16	30,77
550	Ni	Al-H-800	19.500	2	0	55,71	44,65
600	Ni	Al-H-800	19.500	2	0	75,71	61,52
650	Ni	Al-H-800	19.500	2	0	87,06	66,17

Tablo 4.2: Sentez gazı oluşumu için Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ katalizörü üzerinde metanın katalitik kısmi oksidasyonunun kinetik modellenmesi.

Sıcaklık (°C)	Katalizör	Destek katalizörü	GHSV	CH ₄ /O ₂	CH ₄ /CO ₂	XCH ₄ (%)	H ₂ Verimi (%)
500	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	30000	2	0	52.21	38,26
530	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	18000	2	0	56.98	43,62
650	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	20000	1,5	0	67.75	65,12
730	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	24000	2	0	74.42	75,93
900	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	9000	2	0	92.58	95,47
830	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	22700	2,5	0	86.17	88,48
850	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	19000	2	0	86.86	90,19
770	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	30000	2	0	80.18	74,13
650	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	9000	1,5	0	68.39	54,35
630	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	28000	2	0	64.86	61,67
850	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	20000	2	0	84.36	91,47
730	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	30000	2,5	0	79.43	74,29
900	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	15000	2,5	0	91.23	93,66
830	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	10000	2	0	83.19	87,49
690	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	22000	2	0	69.74	69,25
600	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	9000	2,5	0	58.47	57,17
730	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	22000	2	0	76.55	76,18
820	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	18000	1,5	0	85.68	89,02
570	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	20000	2	0	59.77	49,22
900	Ni-Rh	γ -Al ₂ O ₃	27000	1,5	0	96.04	94,55

Tablo 4.3: Ni/Al₂O₃-CeO₂ katalizörleri üzerinde kombine kuru reformlama ve metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretimi.

Sıcaklık (°C)	Katalizör	Destek katalizörü	GHSV	CH ₄ /O ₂	CH ₄ /CO ₂	XCH ₄ (%)	H ₂ Verimi (%)
500	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	17,28	18,28
550	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	33,82	29,86
600	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	47,06	44,21
650	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	60,29	58,55
700	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	72,21	71,79
750	10Ni	Al ₂ O ₃	24000	4	1	82,79	81,72
500	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	28,67	18,39
550	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	39,33	30,14
600	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	54,00	44,69
650	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	69,33	59,79
700	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	83,33	72,66
750	10Ni	Al ₂ O ₃ -10CeO ₂	24000	4	1	92,67	83,29
500	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	28,00	16,71
550	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	37,33	27,34
600	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	50,00	40,21
650	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	64,00	54,76
700	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	77,33	68,18
750	10Ni	Al ₂ O ₃ -30CeO ₂	24000	4	1	88,67	79,37
500	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	26,60	15,50
550	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	36,46	24,83
600	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	48,33	39,72
650	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	62,20	52,94
700	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	75,40	64,50
750	10Ni	Al ₂ O ₃ -50CeO ₂	24000	4	1	87,26	76,61
500	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	17,33	14,44
550	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	34,67	23,89
600	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	48,00	38,89
650	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	60,67	51,96
700	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	73,33	64,27
750	10Ni	Al ₂ O ₃ -70CeO ₂	24000	4	1	84,00	74,90

Tablo 4.4: Mezogözenekli nanoyapılı Ni/MgAl₂O₄ katalizörleri: kombine kuru reformlama ve kısmi oksidasyonda sentez gazı üretimi için son derece aktif ve kararlı katalizörler.

Sıcaklık (°C)	Katalizör	Destek katalizörü	GHSV	CH ₄ /O ₂	CH ₄ /CO ₂	XCH ₄ (%)	H ₂ Verimi (%)
550	%2.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	66,33	46,33
600	%2.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	73,86	53,92
650	%2.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	81,17	60,57
700	%2.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	87,15	65,32
750	%2.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	90,25	67,41
550	%5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	68,99	49,56
600	%5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	78,73	58,67
650	%5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	88,04	66,46
700	%5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	94,68	71,77
750	%5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	97,56	73,86
550	%7.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	71,91	52,59
600	%7.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	79,94	60,19
650	%7.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	88,18	66,84
700	%7.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	94,43	71,20
750	%7.5Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	97,10	73,48
550	%10Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	67,90	49,97
600	%10Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	76,59	58,57
650	%10Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	84,39	64,68
700	%10Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	90,19	68,89
750	%10Ni	MgAl ₂ O ₄	66.000	2	1	93,54	70,99

5. SONUÇLAR

Regresyon analizi MATLAB üzerinden Çapraz doğrulama (Cross- Validation) yöntemi ile yapılmıştır. Çapraz doğrulama, bir makine öğrenimi modelinin performansını değerlendirmek için kullanılan bir tekniktir. Bu teknik, bir veri kümesini eğitim ve test setlerine bölerek modelin genelleştirilebilirliğini değerlendirmeye yardımcı olur. Literatürden elde edilen 110 veri ile Düzenlenmiş doğrusal regresyon (Regularized linear regression), Karar ağaçları ile regresyon (Decision tree regression), Gauss süreçleri ile regresyon (Gaussian process regression), Genelleştirilmiş toplam modeller (Generalized additive models), Sinirsel ağ regresyonu (Neural network regression) modelleri kullanılarak analiz yapılmıştır. Seçilen model tipleri için grafik ve tablo oluşturulmuştur. Çalışmada Çapraz doğrulamanın K-Katlı(K-Fold) çapraz doğrulama kısmı kullanılmıştır. Bağımlı değişkenler olarak; Sıcaklık, Katalizör, Destek katalizörü, Gaz saati uzay hızı, CH₄/O₂ oranı, CH₄/CO₂ oranı parametreleri metoda tanımlanmıştır. Bağımsız değişken olarak CH₄ Dönüşümü ve H Verimliliğini sistem ayrı ayrı diğer değişkenlere bağlı modellemiştir.

Çapraz Doğrulama (Cross validation), bir veri kümesini farklı parçalara bölerek modelin performansını daha güvenilir bir şekilde değerlendirmek için kullanılan bir tekniktir. En yaygın yöntemlerden biri k-katlı çapraz doğrulamadır. Bu yöntemde veri kümesi k parçaya (katlı) bölünür ve model her bir parçada eğitilip, kalan parçada test edilir. Bu işlem k kez tekrarlanır, böylece her parça bir kez test verisi olarak kullanılır [29].

R-Kare, Bir regresyon modelinin veri setindeki değişkenliği ne kadar iyi açıkladığını ölçmektedir. R-Kare değeri, 0 ile 1 arasında bir değer alır ve modelin ne kadar iyi uyum sağladığını göstermektedir. R-Kare değeri 1'e ne kadar yakınsa, modelin veri setindeki değişkenliği o kadar iyi açıkladığı anlamına gelmektedir [30].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_{gercek} - y_{model})^2}{\sum(y_{gercek} - \bar{y})^2} \quad (5.1)$$

aR-Kare(Ayarlanmış R-Kare), Modelin karmaşıklığını göz önünde bulundurarak R-Kare değerinin daha doğru bir değerlendirmesini sağlamaktadır. Ayarlanmış R-Kare,

modeli doğru bir şekilde değerlendirmek için kullanılan önemli bir ölçüttür ve özellikle birden fazla bağımsız değişken içeren modeller için kullanılması önemlidir [31].

$$aR^2 = 1 - \left(\frac{(1-R^2)(n-1)}{n-k-1} \right) \quad (5.2)$$

RMSE- Kök Ortalama Kare Hatası (Root Mean Square Error), bir regresyon modelinin tahmin performansını değerlendirmek için kullanılan önemli bir ölçüttür. RMSE, modelin tahmin ettiği değerler ile gerçek değerler arasındaki farkların karelerinin ortalamasının karekökünü alarak hesaplanmaktadır. Küçük RMSE değerleri, modelin gerçek verilere yakın tahminler yaptığını göstermektedir [32].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^{tahmin})^2}{n}} \quad (5.3)$$

NRMSE- Normalize Edilmiş Kök Ortalama Kare Hatası (Normalized Root Mean Square Error), RMSE'nin (Kök Ortalama Kare Hatası'nın) normalize edilmiş bir versiyonudur. NRMSE, tahmin hatalarının birimlerinin değiştirilmesi ve modelin performansının daha anlaşılır bir şekilde değerlendirilmesi için kullanılmaktadır. Normalize edilmesi, farklı veri setlerinin ve modellerin karşılaştırılmasını kolaylaştırır ve hataların daha iyi anlaşılmasına yardımcı olmaktadır [33].

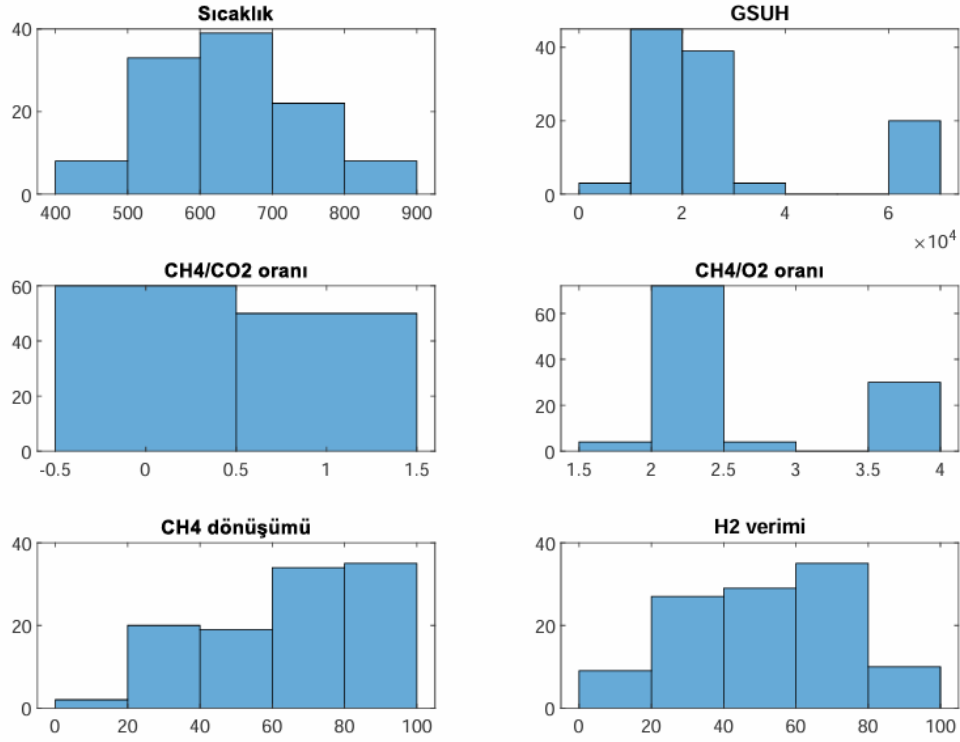
$$NRMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - y_i^{tahmin}}{y_i} \right)^2}{n}} \quad (5.4)$$

AAE- Ortalama Mutlak Hata (Average Absolute Error), bir modelin tahminlerinin gerçek değerlere olan ortalama mutlak hata miktarını ölçen bir performans değerlendirme ölçüsüdür. AAE, tahmin hatalarının ortalamasını alarak, modelin tahminlerinin ne kadar doğru olduğunu belirlemektedir [34].

Oluşturulan grafiklerde tahmin edilen yanıtla karşılık, gerçek tepki modelleme sonucunda oluşturulmuştur. Tahmin edilmiş olan yanıtların lineer doğrudan çok sapma yapmadığı görülmektedir.

$$AAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{gerçek,i} - y_{tahmin,i}| \quad (5.5)$$

Literatürden elde edilen Sıcaklık, Gaz saati uzay hızı, CH₄/CO₂ oranı, CH₄/O₂ oranı, CH₄ dönüşümü, H₂ verimi değerleri MATLAB üzerinden istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.1: Sıcaklık, Gaz saati uzay hızı, CH₄/CO₂ oranı, CH₄/O₂ oranı, CH₄ dönüşümü H₂ verimi değerleri.

Tablo 5.1: Sıcaklık, Gaz saati uzay hızı, CH₄/CO₂ oranı, CH₄/O₂ oranı, CH₄ dönüşümü, H₂ verimi değerleri tablosu.

	Sıcaklık	GSUH	CH ₄ /CO ₂ Oranı	CH ₄ /O ₂ Oranı	CH ₄ Dönüşümü	H ₂ Verimi
Minimum	450,00	9000,0	0,00	1,50	17,28	14,44
Maximum	900,00	66000	1,00	4,00	97,56	95,47
Ortalama	621,97	29297	0,45	2,55	64,85	51,96
Eğrilik	0,5105	1,496	0,18	0,95	-0,41	0,005
Q1	550,00	19500	0,00	2,00	48,00	31,04
Q3	700,00	24000	1,00	4,00	83,33	68,18

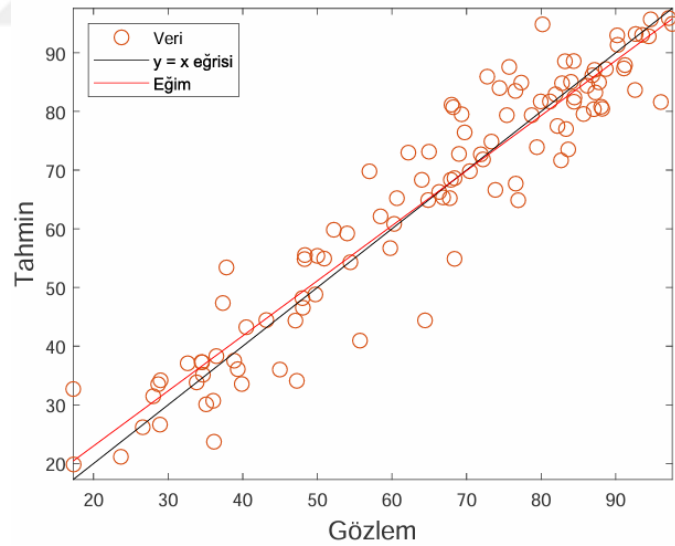
5.1. CH₄ Dönüşümü İçin Regresyon Modelleri

CH₄ Dönüşümü için oluşturulan Grafiklerde; Gözlem kısmı, Gözlemlenen veri noktalarını temsil etmektedir. Tahmin kısmı; Düzenlenmiş doğrusal regresyon modelinden elde edilen tahmin edilen sonuçları göstermektedir. Grafikteki Turuncu daireler, gözlemlenen değerlerin tahmin edilen değerlerle nasıl karşılaştırıldığını gösteren veri noktalarını temsil etmektedir.

Siyah çizgi ($y = x$), gözlemlenen değerlerin tam olarak tahmin edilenlerle eşleştiği mükemmel bir tahmin çizgisini temsil etmektedir. Eğer model mükemmel olsaydı, tüm noktalar bu çizgi üzerinde yer alırdı.

Kırmızı çizgi (Eğim), doğrusal regresyon modeli tarafından üretilen uygun çizgidir. Eğim, tahminlerin gözlemlenen verilerle ne kadar iyi uyum sağladığını göstermektedir.

5.1.1. Düzenlenmiş Doğrusal Regresyon (Regularized Linear Regression)

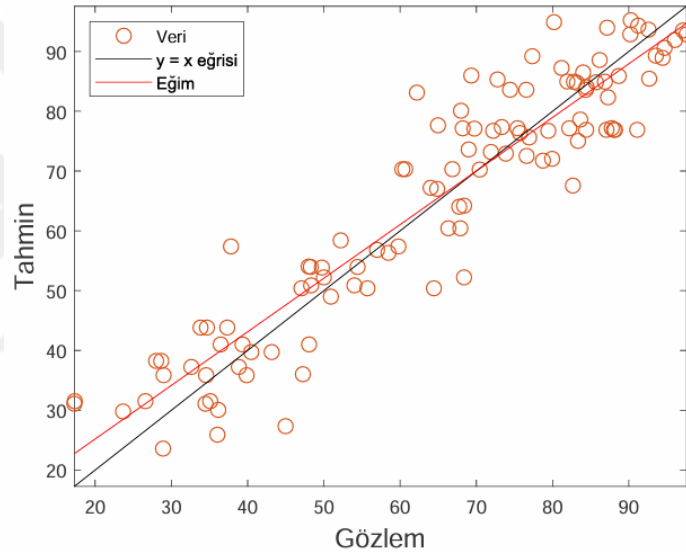


Şekil 5.2: CH₄ dönüşümü RFR.

Grafik, Metan dönüşümü ile ilgili düzenlenmiş doğrusal regresyon analizini göstermektedir. Grafikteki noktalar kırmızı uygun çizgiye oldukça yakındır, bu da modelin metan dönüşümünü tahmin etmede iyi olduğunu göstermektedir. Tahmin değerleri arttıkça bazı sapmalar gözlenmektedir. Noktaların yayılması, gözlemlenen

ve tahmin edilen değerler arasında bazı farklılıklar olduğunu göstermektedir. Kırmızı çizginin eğimi, siyah " $y=x$ " çizgisine yakındır, bu da modelin genel eğilimini iyi yakaladığını göstermektedir. Ancak bu siyah çizgiden herhangi bir sapma olduğunda, modelin bazı değer aralıklarında ya fazla tahmin ya da eksik tahmin yaptığını göstermektedir. Noktaların çizgi etrafında yayılması, modelin tam olarak yakalayamadığı bir gürültü veya varyasyonun olduğunu gösterir. Bu modelde iyi tahmin sağladığı görünmektedir. Kırmızı çizgi (uygun model) gerçek değerlere oldukça yakın bir uyum sağlamış olduğu görünmektedir.

5.1.2. Karar Ağaçları ile Regresyon (Decision Tree Regression)

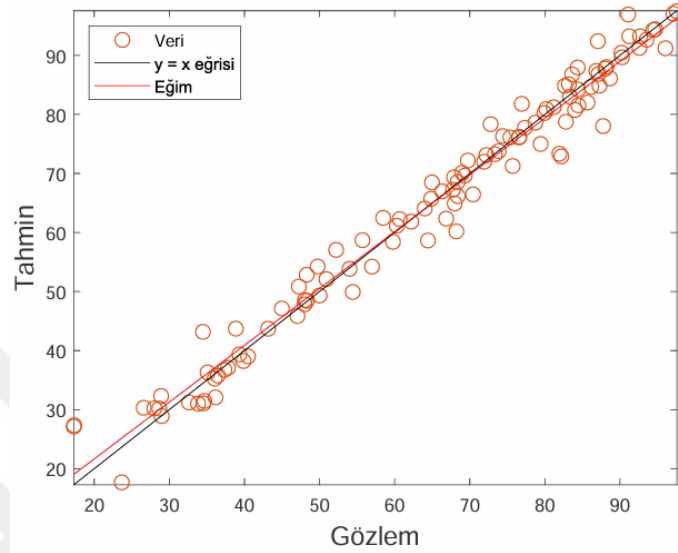


Şekil 5.3: CH₄ dönüşümü DTR.

Doğrusal regresyon modellerinden farklı olarak, karar ağaçları genellikle düzgün ve sürekli eğriler yerine basamak benzeri tahminler üretmektedir. Bu grafik; Düzgün bir uyum göstermekte olup, bu da ağacın çok derin olmadığını ve dolayısıyla düzgün bir uyum sağladığını göstermektedir. Yüksek tahmin değerlerinde kırmızı çizgi etrafında bazı yayılmalar gözükmemektedir, bu da modelin metan dönüşümünü yüksek seviyelerde mükemmel bir şekilde tahmin edemediğini göstermektedir. Karar ağacı, yapısına bağlı olarak bazı bölgelerde aşırı uyum veya yetersiz uyum sergileyebilir. Noktalar genel olarak trendi takip etmektedir, ancak siyah çizgiden sapmalar, modelin tahminlerinin tamamen doğru olmadığını göstermektedir. Bazı noktalar kırmızı uygun çizgiden daha uzakta yer alıyor, bu da karar ağacı modelinin gözlemlenen değerlerle

tam olarak örtüşemediği bölgeleri işaret etmektedir. Karar ağacı regresyon modeli genel olarak verilerin yapısını yakalamakta uygundur.

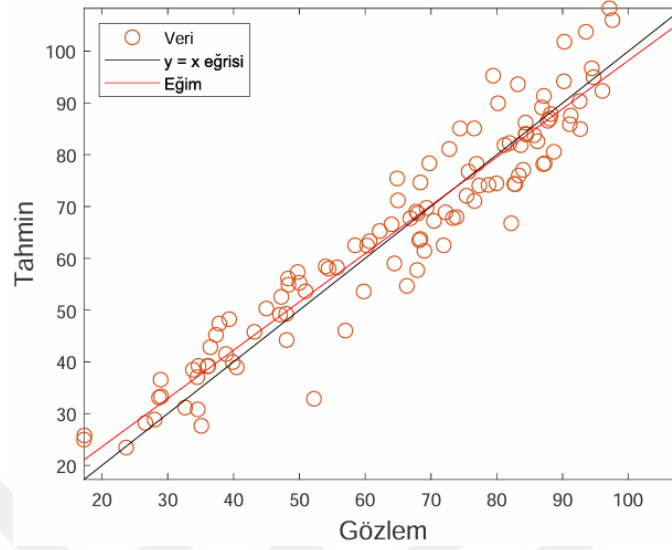
5.1.3. Gauss Süreçleri ile Regresyon (Gaussian Process Regression)



Şekil 5.4: CH₄ dönüşümü GPR.

Gauss Süreçleri ile Regresyon yöntemine dayalı olarak yapılan metan dönüşümü grafiğinde; Turuncu dairelerin büyük çoğunluğu, siyah eğriye yakın bir şekilde kümelenmiştir. Bu, modelin tahminlerinin genellikle doğru olduğunu, yani gerçek değerlere yakın sonuçlar verdiğini göstermektedir. Kırmızı eğri, siyah eğriye oldukça yakındır, bu da modelin eğiminde çok büyük bir sapma olmadığını, iyi bir tahmin performansı sergilediğini göstermektedir. Grafikte ideal çizginin dışına çıkmış gözlenen bazı noktalar, tahminlerde küçük hataların olduğunu göstermektedir. Genel olarak model, metan dönüşümünü oldukça başarılı bir şekilde tahmin etmiş gözükmektedir.

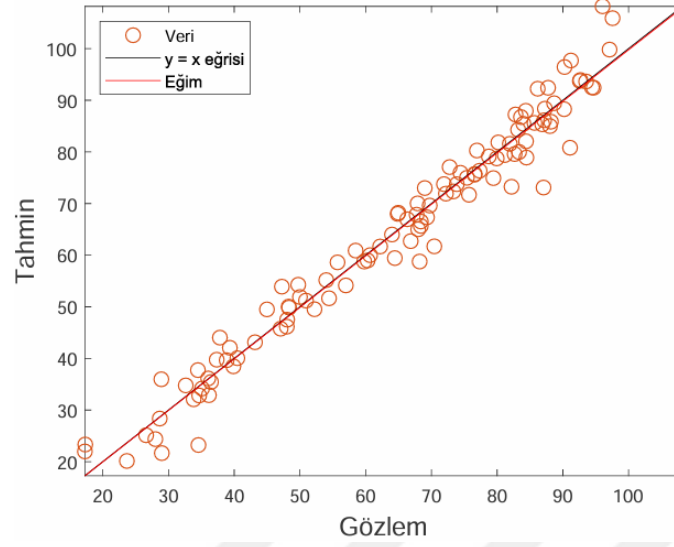
5.1.4. Genelleştirilmiş Toplam Modeller (Generalized Additive Models)



Şekil 5.5: CH₄ dönüşümü GAM.

Turuncu daireler, siyah eğriye oldukça yakın yerleşmiştir. Bu, GAM modelinin metan dönüşümünü iyi bir doğrulukla tahmin ettiğini göstermektedir. Kırmızı eğri, siyah eğriye oldukça yakın bir eğimdedir. Bu, modelin tahmin performansının iyi olduğunu ve tahminlerin gözlemlerle genel olarak örtüştüğünü işaret etmektedir. X ekseninde 40 ile 70 arasında noktalar, siyah çizgiden hafifçe sapmıştır. Bu, bazı gözlemlerde modelin küçük hata paylarıyla tahminler yaptığını göstermektedir. GAM modeli metan dönüşümü tahmininde kullanılması başarılı olmuştur. Tahmin edilen değerlerin büyük bir kısmı, gözlemlenen gerçek değerlere yakın durmaktadır.

5.1.5. Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression)



Şekil 5.6: CH₄ dönüşümü NET.

Turuncu daireler büyük ölçüde siyah eğri boyunca yer almış durumdadır. Bu, Sinirsel Ağ Regresyonu modelinin tahminlerinin gözlemlenen gerçek değerlere oldukça yakın olduğunu göstermektedir. Kırmızı eğri büyük ölçüde siyah eğri ile örtüşmektedir, bu da modelin tahmin performansının çok iyi olduğunu ve modelin metan dönüşümü değerlerini oldukça iyi tahmin ettiğini göstermektedir. Grafik, gözlemler ile tahminler arasındaki sapmanın çok küçük olduğunu ve modelin yüksek doğrulukla çalıştığını göstermektedir. Bazı daireler ideal çizgiden çok az sapsmış olsa da genel eğilim mükemmele yakındır. Bu sonuçlar, Sinirsel Ağ Regresyonu modelinin metan dönüşüm tahminlerinde gerçek değerlerle tahmin edilenler arasında çok küçük bir sapma olduğu halde, modelin çok başarılı olduğunu ve doğruluğun oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.2: CH₄ dönüşümü için sonuç tablosu.

	R²	aR²	RMSE	NRMSE	AAE
RFR	0,898	0,892	6,834	0,145	0,093
DTR	0,870	0,863	7,687	0,178	0,119
GPR	0,974	0,973	3,413	0,098	0,050
GAM	0,910	0,905	6,400	0,124	0,092
NET	0,964	0,962	4,029	0,084	0,054

Bu tablodaki veriler, farklı regresyon modellerinin çeşitli performans metrikleriyle metan dönüşümü tahminlerinde nasıl bir performans sergilediğini özetlemektedir.

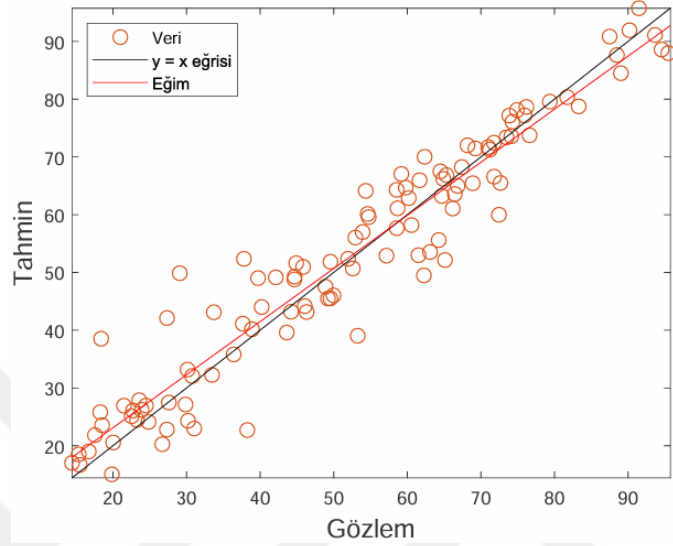
R^2 (R-Kare): Modelin veriyi ne kadar iyi açıkladığını gösteren bir katsayıdır ve 1'e yakın değerler, modelin veriye çok iyi uyduğunu göstermektedir. En iyi performans GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression), yüksek R^2 ve düşük hata oranlarıyla en başarılı model olduğu görünmektedir. aR^2 (Düzeltilmiş R-Kare): R^2 değerinin modelin karmaşıklığını hesaba katan düzeltilmiş versiyonudur. Modeldeki bağımsız değişkenlerin sayısına göre düzeltilir ve 1'e yakın değerler iyi olduğunu göstermektedir. GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression) en yüksek doğruluk göstermektedir. Verinin %97'sini açıklıyor. RMSE (Kök Ortalama Kare Hatası): Tahmin edilen değerlerle gözlenen değerler arasındaki farkların karelerinin ortalamasının kareköküdür. Düşük değerler daha iyi performans göstermektedir. GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression)' da en düşük hata oranına sahip, bu da modelin çok iyi tahminler yaptığını göstermektedir. NET- SİNİRSEL AĞ REGRESYONU (Neural network regression)'da, Gaussian Process Regression'dan biraz daha yüksek hata oranına sahip, ancak yine de çok düşük olması sebebiyle iyi tahminler yaptığını göstermektedir. NRMSE (Normalize Edilmiş Kök Ortalama Kare Hatası): RMSE'nin normalize edilmiş halidir. Modelin performansını karşılaştırmak için kullanılır, daha düşük olması iyi sonuç verdiğini göstermektedir. NET- SİNİRSEL AĞ REGRESYONU (Neural network regression) NRMSE düşük olması iyi performans sergilediğini göstermektedir. AAE (Ortalama Mutlak Hata): Ortalama mutlak hata değerini göstermektedir, düşük olması iyi sonuç verdiğini gösterir. GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression) en düşük ortalama mutlak hatayı göstermektedir.

Sonuç olarak; En iyi performans: GPR (Gaussian Process Regression), yüksek R^2 ve düşük hata oranlarıyla en başarılı modeldir. İkinci en iyi performans: NET (Neural Network Regression), GPR'a çok yakın bir performans sergilemiştir. Diğer modeller: GAM de iyi bir performans göstermiştir, ancak GPR ve NET kadar iyi değildir. RFR de güçlü bir model, ancak hata oranı biraz daha yüksek. DTR ise en düşük performansa sahip ve en yüksek hata oranlarını içeren model olduğu görünmektedir.

Tahmin doğruluğu açısından **GPR** ve **NET** modelleri en güvenilir sonuçları vermiştir.

5.2. H₂ Verimliliği İçin Regresyon Modelleri

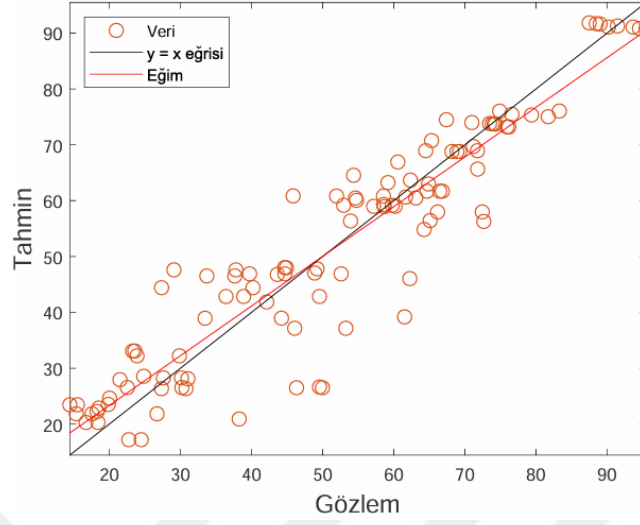
5.2.1. Düzenlenmiş Doğrusal Regresyon (Regularized Linear Regression)



Şekil 5.7: H₂ verimliliği RFR.

Grafikteki turuncu daireler, her bir gözlem ve tahmin çifti arasındaki ilişkiyi temsil etmektedir. Veriler $y = x$ çizgisine olduğunda, model iyi bir tahmin performansı göstermektedir. Ancak, veri noktalarının bu grafikte bazıları bu çizgiden uzakta yer almaktadır, bu da bazı tahmin hatalarının olduğunu göstermektedir. Modelin genel olarak başarılı tahminler yaptığı, ancak bazı gözlemler için tahmin sapmaları olabileceği sonucuna varılabilir.

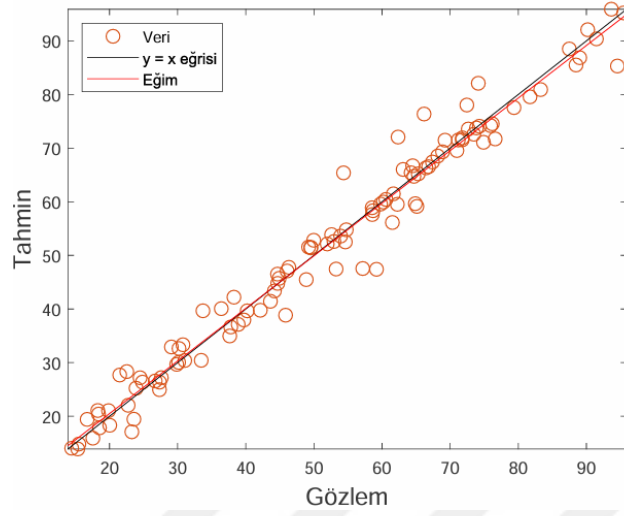
5.2.2. Karar Ağaçları ile Regresyon (Decision Tree Regression)



Şekil 5.8: H₂ verimliliği DTR.

Karar Ağaçları ile Regresyon modelinin grafiği sonuçlarında, Karar ağaçları genellikle doğrusal modellerden farklı olarak, veriyi parçalara bölüp bu parçalara göre tahmin yapar. Bu da bazı noktalarda daha keskin geçişlere veya sapmalara yol açabilir. Burada da verilerin bir kısmı $y = x$ eğrisinden uzaklaşmış ve modelin tahminlerinde bazı sapmalar gözlemlenmiştir. Yine de modelin genel olarak iyi bir uyum sağladığı, fakat doğrusal modellerdeki gibi tam bir doğruluk yerine belirli bölgelerde sapmalar olduğu söylenebilir. Bu grafik, karar ağaçlarıyla yapılan regresyonun veriyi doğrusal bir modelden daha farklı ele aldığını ve bazı gözlemler için aşırı veya eksik tahminler yapabileceğini göstermektedir.

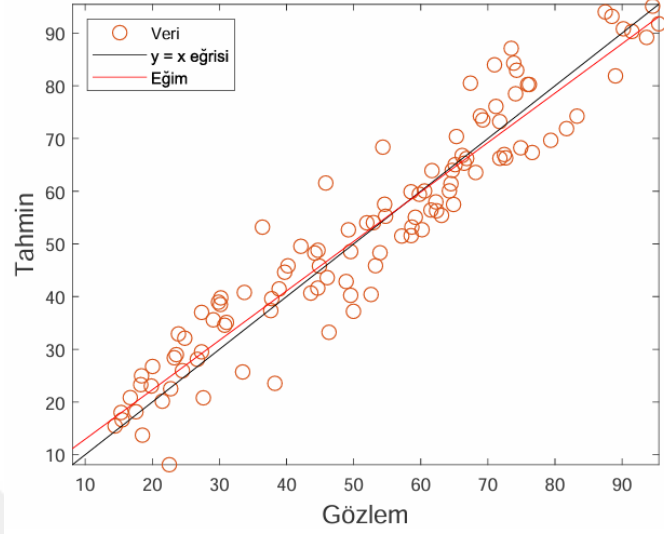
5.2.3. Gauss Süreçleri ile Regresyon (Gaussian Process Regression)



Şekil 5.9: H₂ verimliliği GPR.

Gauss süreçleri, doğrusal olmayan ve belirsizlikleri modele entegre eden bir yöntemdir. Bu modelde, tahmin edilen ve gözlenen değerler arasında genellikle güçlü bir uyum görülmektedir. Verilerin $y = x$ çizgisine yakınlığı, modelin yüksek doğrulukta tahminler yaptığını ve verinin özelliklerini iyi yakaladığını göstermektedir. Gauss süreçleri ile yapılan regresyon grafiğinin oldukça başarılı bir performans sergilediği ve gözlemlerle tahminlerin büyük ölçüde uyum sağladığı görülmektedir. Model hem doğrusal hem de doğrusal olmayan ilişkileri iyi bir şekilde modelleyebildiği için tahmin başarısı yüksektir.

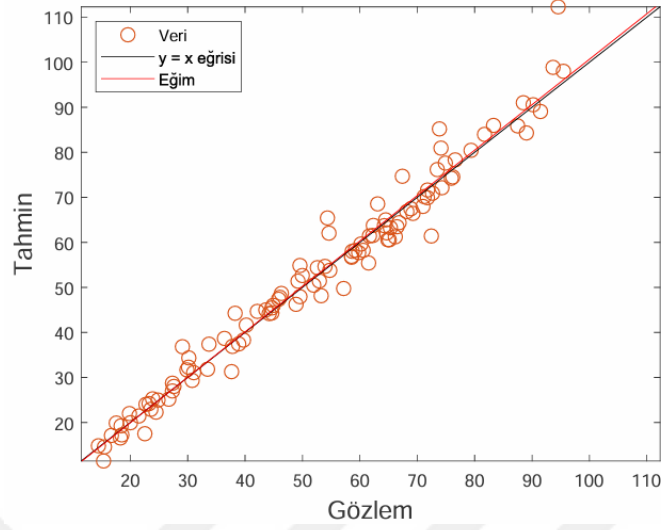
5.2.4. Genelleştirilmiş Toplam Modeller (Generalized Additive Models)



Şekil 5.10: H₂ verimliliği GAM.

Grafikte, doğrusal regresyon modeline ait tahminler ve gözlemler karşılaştırılmıştır. Veri noktaları (turuncu daireler) büyük ölçüde siyah çizginin ($y = x$) etrafında kümelenmiştir, ancak bazı noktalarda küçük sapmalar vardır. Kırmızı çizginin eğimi, gözlem ile tahmin arasındaki ilişkiyi iyi yansıtmaktadır ve siyah çizgiye oldukça yakındır. Bu da modelin genel performansının iyi olduğunu göstermektedir. Ancak, veri noktalarının daha yoğun olduğu orta bölgelerde küçük sapmalar görülmektedir. Bu da modelin bazı veri aralıklarında çok iyi tahmin yapmadığını, fakat genel olarak başarılı olduğunu göstermektedir.

5.2.5. Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression)



Şekil 5.11: H₂ verimliliği NET.

Grafikte, Sinirsel Ağ Regresyonu (Neural Network Regression) kullanılarak elde edilen tahminler gözlem değerleri ile karşılaştırılmıştır. Veri noktaları (turuncu daireler), büyük oranda $y = x$ çizgisine yakın gözükmetedir. Bu da modelin tahminlerinin gözlem değerlerine çok yakın olduğunu göstermektedir. Kırmızı eğim çizgisi, siyah $y = x$ çizgisine çok yakın ve bu da modelin genel olarak yüksek doğrulukla tahmin yaptığını göstermektedir. Sinirsel ağ modelleri genellikle doğrusal olmayan karmaşık ilişkileri yakalamada başarılıdır. Bu grafikte de tahminlerin gözlemlere çok yakın olduğu ve doğrusal olmayan ilişkilerin oldukça iyi yakalandığı görülmektedir. X ekseninde gözlem değerleri arttıkça (örneğin 70-110 aralığında), tahminlerin gözlemlerle daha iyi bir şekilde örtüştüğü gözlemlenebilir. Bu, modelin yüksek gözlem değerlerinde özellikle iyi performans gösterdiğini açıklamaktadır.

Sonuç olarak, sinirsel ağ regresyonu modeli gözlem ve tahminler arasında güçlü bir ilişki kurmuş ve genel anlamda başarılı bir performans sergilemiştir. Modelin, verilerdeki karmaşık ilişkileri iyi bir şekilde yakaladığı söylenebilir.

Tablo 5.3: H₂ verimliliği için sonuç tablosu.

	R²	aR²	RMSE	NRMSE	AAE
RFR	0,921	0,916	6,087	0,187	0,115
DTR	0,871	0,863	7,780	0,209	0,146
GPR	0,973	0,972	3,529	0,083	0,056
GAM	0,904	0,899	6,706	0,171	0,128
NET	0,969	0,968	3,794	0,077	0,055

Bu tablo, farklı regresyon modellerinin performansını karşılaştırmış olup ve her modelin çeşitli değerlendirme metrikleri ile ölçülen sonuçlarını göstermektedir.

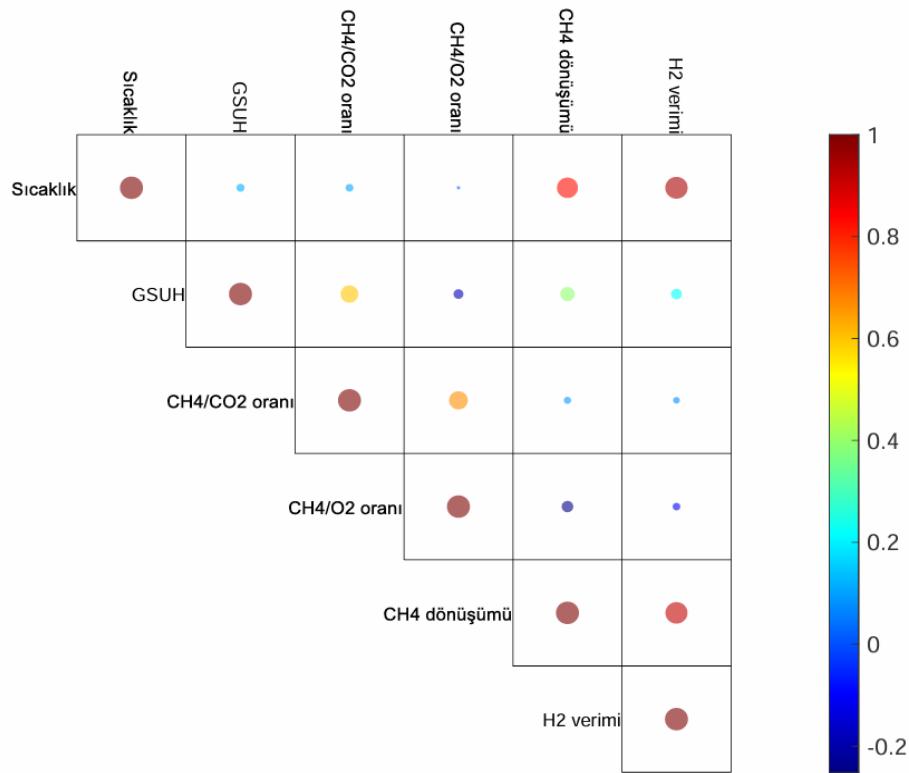
R² (R-Kare): Bir modelin bağımsız değişkenlerin toplam değişkenlik yüzdesini ne kadar açıkladığını gösterir. 1'e ne kadar yakınsa, modelin performansı o kadar iyidir. En iyi performans verinin %97'sini açıkladığı için GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression), yüksek R² ve düşük hata oranlarıyla en başarılı model olduğu görünmektedir. **aR² (Düzeltilmiş R-Kare):** R²'nin, bağımsız değişken sayısına göre düzeltilmiş bir değeridir. 1'e yakın değerler iyi olduğunu göstermektedir. GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression) en yüksek doğruluk göstermektedir. Verinin %97'sini açıklamaktadır. **RMSE (Kök Ortalama Kare Hatası):** Tahmin edilen değerlerin gözlemlerden ne kadar saptığını göstermektedir. Daha düşük RMSE, modelin daha iyi tahminler yaptığını gösterir. GPR-GAUSS SÜREÇLERİ İLE REGRESYON (Gaussian Process Regression)' da en düşük hata oranına sahip, bu da modelin çok iyi tahminler yaptığını göstermektedir. **NRMSE (Normalize Edilmiş Kök Ortalama Kare Hatası):** RMSE'nin normalize edilmiş hali, tahmin hatalarını verinin ölçeğine göre karşılaştırabilmek için kullanılır. Daha düşük değerler daha iyi sonuçlar anlamına gelir. NET- SİNİRSEL AĞ REGRESYONU (Neural network regression) NRMSE düşük olması iyi performans sergilediğini göstermektedir. **AAE (Ortalama Mutlak Hata):** Tahmin edilen ve gerçek değerler arasındaki mutlak farkların ortalamasıdır. Daha düşük AAE, daha iyi bir model performansı anlamına gelmektedir. NET- SİNİRSEL AĞ REGRESYONU (Neural network regression) NRMSE en düşük hata oranını vermektedir.

Sonuç olarak; GPR en iyi performansı gösteren modeldir. R² değeri en yüksek ve hata oranları en düşük olan bu model, veri üzerindeki ilişkileri çok iyi açıklamıştır. NET modeli GPR'ye çok yakın bir performans göstermiştir. RFR iyi performans göstermiştir, ancak tahmin hataları yüksektir. DTR diğer modellere kıyasla en düşük performansı göstermiştir. GAM ortalama bir performansa sahiptir.

Sonuç olarak, **GPR** ve **NET** modelleri en iyi sonuçları verirken, **DTR** modeli en düşük performansı göstermektedir.

Verilerden yararlanılarak Pearson korelasyon katsayılarını gösteren bir korelasyon matrisi oluşturulmuştur. Grafik, çeşitli değişkenler arasındaki doğrusal ilişkileri görselleştiren bir ısı haritası ve kabarcık grafiği kombinasyonundan oluşmaktadır. Görselde; Sıcaklık, GSUH (Gaz Saatlik Üretim Hızı), CH₄/CO₂ oranı, CH₄/O₂ oranı, CH₄ dönüşümü, H₂ verimi değişkenleri yer almaktadır. Bu grafik, değişkenler arasındaki korelasyonları genel olarak pozitif ve negatif yönde ilişkilendirmeye yardımcı olmaktadır.

Görselde kullanılan renk skalası: **Kırmızı tonlar**: Pozitif korelasyonu göstermektedir (1'e yakın). **Mavi tonlar**: Negatif korelasyonu göstermektedir (-1'e yakın). **Sarı ve yeşil tonlar**: Nötr veya düşük korelasyon değerlerini temsil etmektedir.



Şekil 5.12: Korelasyon matrisi.

Sıcaklık faktörünün diğer değişkenler ile ilişkisi incelendiğinde; Sıcaklık ile CH₄ dönüşümü ve H₂ verimi arasında pozitif bir korelasyon bulunmakta (daha koyu kırmızı

tonlar). Bu, sıcaklık arttıkça CH_4 dönüşümü ve H_2 veriminin de arttığını gösterir. CH_4/CO_2 ve CH_4/O_2 oranları için çok düşük korelasyon olduğu görülmektedir (mavi veya nötr renkler).

G_{suh} faktörünün diğer değişkenler ile ilişkisi incelendiğinde; GSUH, CH_4 dönüşümü ve H_2 verimi ile pozitif bir ilişkiye sahip olduğu görülmektedir. CH_4/CO_2 ve CH_4/O_2 oranları ile GSUH arasında daha düşük veya çok az bir korelasyon bulunmaktadır (renk tonu daha açık).

CH_4/CO_2 ve CH_4/O_2 oranı faktörlerinin diğer değişkenler ile ilişkisi incelendiğinde; bu iki oran arasında hafif pozitif bir korelasyon bulunmaktadır. CH_4 dönüşümü ve H_2 verimi ile korelasyonları düşük olduğu görülmektedir.

CH_4 dönüşümü ve H_2 verimi faktörlerinin diğer değişkenler ile ilişkisi incelendiğinde; CH_4 dönüşümü ile H_2 verimi arasında güçlü bir pozitif ilişki bulunmaktadır (koyu kırmızı), bu da CH_4 dönüşümü arttıkça H_2 veriminin de arttığını göstermektedir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİ

Yapılan bu çalışmada toplanan veriler Matlab ile analiz edilmiştir. Yapılan analiz neticesinde elde edilen regresyon sonuçlarının grafikleri ve sayısal sonuçlar yukarıdaki sonuçlar kısmında belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında metanın kısmi oksidasyonu yoluyla hidrojen üretimi için katalizörlerden hangisinin sistemde daha verimli olacağı ve Matlab analizleri sonucu kullanılan regresyon yöntemlerinden hangisinin daha iyi sonuç vereceği makine öğrenimi ile sonuçlandırılmıştır.

CH₄ Dönüşümü tahminleri incelendiğinde GPR regresyon modelinin performansı sonucu R² değeri 0,97 çıkmıştır. Bu oran oldukça iyi sonuç vermiştir. Ardından NET regresyon modelinin sonucu R² 0,96 çıkmıştır. H₂ Verimliliği tahminleri incelendiğinde GPR regresyon modelinin performansı sonucu R² değeri 0,97 çıkmıştır. Bu oran oldukça iyi sonuç vermiştir. Ardından NET regresyon modelinin sonucu R² 0,96 çıkmıştır. CH₄ dönüşümü ve H₂ verimliliği için R²'nin yanında aR², RMSE gibi değerlerde bakılmıştır. Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde, Yücel Ö. Ve arkadaşları, çalışmalarının çıktılarını olarak MLP ve DTR modelleme metotlarını verimli bulmuşlardır. CH₄ için MLP metodu ile R² ve aR² 0.93 çıkmıştır. DTR metodu ile 0.94 çıkmıştır. H₂ için MLP metodu ile de DTR metodu ile de R² ve aR² 0.94 çıkmıştır.

Bu çalışma kapsamında CH₄ Dönüşümünün RMSE değeri GPR modeli ile 3,41 çıkmıştır. Literatüre bakıldığında Roh J., ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada modellerdeki veri setleri kullanılarak elde ettikleri modifiye veri seti çıktı sonuçlarında, CH₄ dönüşümü için R² 0.9077'den 0.9601'e ve RMSE 7.5246'dan 4.9411'e kadar iyileşme sağlamıştır.

Elde edilen sonuçlar Literatürdeki benzer çalışmalarla da karşılaştırıldığında yapılan bu çalışmadaki çıktıların değerlerinin iyileşme gösterdiği belli olmaktadır. Öneri olarak bu bilgiler ışığında kısmi oksidasyon süresi için makine öğrenmesi metotlarının geliştirilmesi, proses geliştirmesine yönelik çalışmaları yapay zekâ yöntemiyle, farklı metotlar denenerek çalışmalar geliştirilebilir. Gelecek çalışmalar için daha fazla veri daha fazla yakın tahminleme yapabilme olanağı sağlayacaktır.

Makine öğrenmesi çalışmalarında girdi veri miktarı arttıkça sonuçlar daha yakın tahmin edilebilir. Bu alanda daha fazla çalışma yapılabilir. Teorik olarak, makine öğrenmesi ve yapay zekâ algoritmalarının uygulanmasına ve kaynak veri sağlanmasına yardımcı olabilecek bir kılavuz olarak hizmet edebileceği düşünülmektedir. Gelecek projeler için umut vericidir.



KAYNAKLAR

- [1] Fakeeha A., Ibrahim A. A., Aljuraywi H., Alqahtani Y., Alkhodair A., Alswaidan S., Abasaeed A. E., Kasim S. O., Mahmud S., Al-Fatesh A. S., (2020), "Hydrogen production by partial oxidation reforming of methane over ni catalysts supported on high and low surface area alumina and zirconia", *Processes*, 8 (5), 499.
- [2] Mosayebi A., (2020), "Kinetic modeling of catalytic partial oxidation of methane over Ni-Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst for syngas formation", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 114, 36-46.
- [3] Babakouhi R., Alavi S. M., Rezaei M., Jokar F., Varbar M., Akbari E., (2024), "Hydrogen production through combined dry reforming and partial oxidation of methane over the Ni/Al₂O₃-CeO₂ catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, 60, 503-514.
- [4] Jalali R., Nematollahi B., Rezaei M., Baghalha M., (2019), "Mesoporous nanostructured Ni/MgAl₂O₄ catalysts: Highly active and stable catalysts for syngas production in combined dry reforming and partial oxidation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (21), 10427-10442.
- [5] Yılmaz B., Oral B., Yıldırım R., (2023), "Machine learning analysis of catalytic CO₂ methanation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (64), 24904-24914.
- [6] Elmaz F., Yücel Ö., Mutlu A. Y., (2020), "Predictive modeling of the syngas production from methane dry reforming over cobalt catalyst with statistical and machine learning based approaches", *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 32 (1), 8-14.
- [7] Roh J., Park H., Kwon H., Joo C., Moon I., Cho H., Ro I., Kim J., (2024), "Interpretable machine learning framework for catalyst performance prediction and validation with dry reforming of methane", *Applied Catalysis B: Environmental*, 343, 123454.
- [8] Vellayappan K., Yue Y., Lim K. H., Cao K., Tan J. Y., Cheng S., Wang T., Gani T. Z. H., Karimi I. A., Kawi S. (2023), "Impacts of catalyst and process parameters on Ni-catalyzed methane dry reforming via interpretable machine learning", *Applied Catalysis B: Environmental*, 330, 122593.
- [9] Nong K., Sun W., Shen L., Sun D., Lin J., (2024), "Future pathways for green hydrogen: analyzing the nexus of renewable energy consumption and hydrogen development in chinese cities", *Renewable Energy*, 121507.
- [10] Le T. T., Sharma P., Bora B. J., Tran V. D., Truong T. H., Le H. C., Nguyen P. Q. P., (2024), "Fueling the future: A comprehensive review of hydrogen energy systems and their challenges", *International Journal of Hydrogen Energy*, 54, 791-816.
- [11] Web1, (2021), https://www.hidrojenteknolojileri.org/HTD/Turkiye_icin_Hidrojen_Teknolojileri_Yol_Haritasi_Raporu_2021.pdf (Erişim Tarihi: 30/10/2024).

- [12] Karapekmez A., Dinçer İ., (2021), “Development of a multigenerational energy system for clean hydrogen generation”, *Journal of Cleaner Production*, 299, 126909.
- [13] Dinçer İ., (2012), “Green methods for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2), 1954-1971.
- [14] Damen K., Troost M. V., Faaij A., Türkenburg W., (2006), “A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 (2), 215-246.
- [15] Singha R. K., Shukla A., Yadav A., Konathala L. N. S., Bal R., (2017), “Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO₂ catalyst for partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 473-488.
- [16] Jaouen N., Vervisch L., Domingo P., (2017), “Auto-thermal reforming (ATR) of natural gas: An automated derivation of optimised reduced chemical schemes”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 36 (3), 3321-3330.
- [17] Wang M., Wang Z., Gong X., Guo Z., (2014), “The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 573-588.
- [18] Safari F., Dincer İ., (2020), “A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production”, *Energy Conversion and Management*, 205, 112182.
- [19] Akhlaghi N., Darzi G. N., (2020), “A comprehensive review on biological hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (43), 22492-22512.
- [20] Taipabu M. I., Viswanathan K., Wu W., Hattu N., Atabani A. E., (2022), “A critical review of the hydrogen production from biomass-based feedstocks: Challenge, solution, and future prospect”, *Process Safety and Environmental Protection*, 164, 384-407.
- [21] Park J., Yoon S., Oh S., Kim Y., Kim J., (2021), “Improving energy efficiency for a low-temperature CO₂ separation process in natural gas processing”, *Energy*, 214, 118844.
- [22] Enger B. C., Lødeng R., Holmen A., (2008), “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, 346 (1–2), 1-27.
- [23] Avargani V. M., Zendeboudi S., Saady N. M. C., Dusseault M. B., (2022), “A comprehensive review on hydrogen production and utilization in North America: Prospects and challenges”, *Energy Conversion and Management*, 269, 115927.

- [24] Guo Z., Chen T., Li X., Liu K., Zhang X., Zhang G., Sun N., Sun R., Xu L., Wang S., (2024), “Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst for partial oxidation reforming of low concentration coal bed methane and its application on SOFC”, *Fuel*, 378, 132857.
- [25] Liu Ş., Xiong G., Şeng Ş., Miao Q., Yang W., (1998), “Effects of alkali and rare earth metal oxides on the thermal stability and the carbon-deposition over nickel based catalyst”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119, 747-752.
- [26] Kim P., Kim Y., Kim H., Song I. K., Yi J., (2004), “Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas”, *Applied Catalysis A: General*, 272 (1–2), 157-166.
- [27] Enger B. C., Lødeng R., Holmen A., (2009), “Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures”, *Journal of Catalysis*, 262, (2), 188-198.
- [28] Hofstad K. H., Hoebink J. H. B. J., Holmen A., Marin G. B., (1998), “Partial oxidation of methane to synthesis gas over rhodium catalysts”, *Catalysis Today*, 40, (2–3), 157-170.
- [29] Bates S., Hastie T., Tibshirani R., (2021), “Cross-validation: what does it estimate and how well does it do it?”, *Journal of the American Statistical Association*, 119 (546), 1434-1445.
- [30] Chicco D., Warrens M. J., Jurman G., (2021), “The coefficient of determination R-squared is more informative than SMAPE, MAE, MAPE, MSE and RMSE in regression analysis evaluation”, *PeerJ Computer Science*.
- [31] Gera H. B., (2015), “The target parameter of adjusted r-squared in fixed-design experiments”, *The American Statistician*, 71 (2), 112-119.
- [32] Chai T., Draxler R., (2014), “Root mean square error (RMSE) or mean absolute error (MAE)? – Arguments against avoiding RMSE in the literature”, *Geoscientific Model Development*, 7 (3), 1247-1250.
- [33] Mentaschi L., Besio G., Cassola F., Mazzino A., (2013), “Problems in RMSE-based wave model validations”, *Ocean Modelling*, 72, 53-58.
- [34] Ondusko R., Marbach M., McClellan A., Ramachandran R. P., Head L. M., Huggins M. C., Smolenski B. Y., (2006), “Blind determination of the signal to noise ratio of speech signals based on estimation combination of multiple features”, *IEEE Asia Pacific Conference on Circuits and System*, 1895-1898.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimimi Tüpraş ilköğretim okulunda, lise öğrenimimi Hacer Demirören Anadolu lisesinde okudum. Ardından 2016 yılında Selçuk üniversitesi kimya mühendisliği bölümünü kazandım. 2020 yılında Konya teknik üniversitesi olarak yeni adıyla kimya mühendisliği bölümünden mezun oldum. 2022 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümün 'de yüksek lisans eğitimime başladım.

