

168405

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İZOPROPANOL /ASETON / HİDROJEN
KİMYASAL ISI POMPASI SİSTEMİNDE
DEHİDROJENASYON REAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

Kimya Mühendisi Mehmet Selçuk MERT

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esen BOLAT

E. Bolat
Prof. Dr. Olcay Kınıay O. Kınıay
Yrd. Doç. Dr. FATMA KARACA

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KİMYASAL ISI POMPASI	3
2.1 Teori.....	3
2.2 Kimyasal Isı Pompalarının Sınıflandırılması.....	4
2.3 Kullanılan Katalizörler ve Özellikleri.....	10
2.4 İzopropanol / Aseton / Hidrojen Kimyasal Isı Pompası Sistemi	10
2.5 İlgili Çalışmalar	11
3. DEHİDROJENASYON ÇALIŞMASI	17
3.1 İzopropanol / Aseton / Hidrojen Sisteminde Dehidrojenasyon	17
3.2 Deney Düzeneginin Tanıtımı.....	18
3.3 Deneysel Çalışma.....	19
3.4 Bulguların Yorumlanması.....	21
4. DENEYSEL TASARIM.....	30
4.1 İstatistiksel Analiz.....	30
4.2 Deneysel Tasarım.....	30
4.3 Faktöryel tasarım	32
4.4 Regresyon Analizi.....	33
4.5 Varyans (ANOVA) analizi	35
4.6 Deneysel Tasarım Temelinde Modelleme Çalışması	37
4.7 Modelleme	38
5. SONUÇ.....	45
KAYNAKLAR.....	47

EKLER	50
Ek 1 0.1 önem seviyesi için F tablosu (Box ve Draper, 1987)	51
ÖZGEÇMİŞ	52



SİMGE LİSTESİ

a_r	Tepkimeye giren maddenin kesri
eu	Deneysel hata
k	Faktör sayısı
L	Buharlaşma gizli ısısı (kcal/kg)
m	Kütle (kg)
P_H	Yüksek basınç (atm)
P_L	Düşük basınç (atm)
P_0	Çevre şartlarındaki basınç (atm)
Q	Isı aktarımı (kcal)
Q_{Abs}	Absorpsiyon ısısı (kcal)
Q_{Buh}	Buharlaşma ısısı (kcal)
Q_C	Yoğuşma ısısı (kcal)
Q_H	Yüksek sıcaklık ısısı (kcal)
Q_L	Düşük sıcaklık ısısı (kcal)
Q_{Rej}	Rejenarasyon ısısı (kcal)
$Q_{Yoğ}$	Yoğuşma ısısı (kcal)
R	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık (°C)
t	Çevrim zamanı (Dk)
T_C	Yoğuşma sıcaklığı (°C)
T_H	Yüksek sıcaklık (°C)
T_0	Çevre şartlarındaki sıcaklık (°C)
T_L	Düşük sıcaklık (°C)
u	Gözlem sırası
W	İş (kcal)
X	Faktör
x_i	Parametrenin kodlanmış değeri
x_{iu}	i. faktör u. gözlem
Y	Cevap yüzeyi
y	Herhangi bir bağımlı değişken
β	Model denklem katsayıları
ε_i	Parametre için çalışma aralığındaki değer
ε_{io}	Parametre için merkez nokta değeri
η_{eks}	Ekserji verimi (%)
μ_H	Entalpi verimi (%)
ϕ	Cevap yüzey fonksiyonu

KISALTMA LİSTESİ

A	Asetaldehit
AC	Aseton
COA	Amplifikasyon katsayısı (ısı pompası etkisi)
COP	Performans Katsayısı (soğutma etkisi)
İPA	İzopropanol
KİP	Kimyasal Isı Pompası
KO	Katalizör Oranı
PA	Paraldehit
SCP	Soğutma Hızı, W/kg Saf Adsorban



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kimyasal ısı pompalarının ana çalışma mekanizması	3
Şekil 2.2	Kimyasal Isı Pompalarının Sınıflandırılması (Wongsuwan vd., 2001)	5
Şekil 2.3	Basit bir kimyasal ısı pompası (Wongsuwan vd., 2001; Salt vd., 2003)	6
Şekil 2.4	İzopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi (Kıncay ve Bolat, 2000; Karaca vd., 2002).....	10
Şekil 3.2	5 g/L katalizör varlığında farklı NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen miktarları (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 3, 4, 7, 8, 11, 12, 13, 14).....	22
Şekil 3.3	2 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 1, 5, 9).....	24
Şekil 3.4	3,5 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 2, 6, 10).....	25
Şekil 3.5	5 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 3, 7, 11).....	26
Şekil 3.6	0 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 1, 2, 3)..	27
Şekil 3.7	10 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 5, 6, 7)..	28
Şekil 3.8	20 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 9,10,11)	29
Şekil 4.1	2g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları	43
Şekil 4.2	3,5 g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları	43
Şekil 4.3	5g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları	43
Şekil 4.4	0 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları ...	44
Şekil 4.5	10 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları .	44
Şekil 4.6	20 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları .	44

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Soğuk üretim uygulamaları için olası katı-gaz sistemleri (Wongsuwan vd., 2001).	8
Çizelge 2.2	KIP'larının amonyak-bazlı reaksiyon sisteminde kullanılan çeşitli çalışma çiftleri ve ulaşılan sıcaklık geliştirmesi (Wongsuwan vd., 2001)	11
Çizelge 3.1	Deney noları ve ilgili deney koşulları	19
Çizelge 3.3	2 ve 3,5g/L oranında katalizör varlığında oluşan toplam hidrojen miktarı (ml)	21
Çizelge 3.4	5g/L oranında katalizör varlığında oluşan toplam hidrojen miktarı (ml).....	21
Çizelge 4.1	Varyans (ANOVA) analizi (Cochran ve Cox, 1957; Draper ve Smith, 1981) .	36
Çizelge 4.2	Deneysel tasarımın faktör ve seviyeleri	39
Çizelge 4.3	Faktöryel deneyel tasarım planı.....	40
Çizelge 4.5	İzopropanol dehidrojenasyonu için ANOVA analizi sonuçları	41

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca bilgi, emek ve tecrübesiyle beni yönlendiren değerli hocam Sayın Prof.Dr. Esen Bolat'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım

Bitirme tezimin hazırlanmasında emeği geçen, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren Yrd.Doç.Dr. Fatma Karaca'ya ve Dr. İnci Salt'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, zamanımı ve bilgisini benimle paylaşan değerli arkadaşlarım; Kimya Müh. Ömer Faruk Dilmaç, Yük.Kimya Müh. Korkut Açıklın, Yük.Kimya Müh. İsmail Kapudere, Kimya Müh. İpar Nimet Uzun, Yük.Kimya Müh. Nil Baran'a ve diğer tüm arkadaşlarıma, emeği geçen tüm öğretmenlerime teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca, sevgi ve desteğiyle daima yanımda olan sevgili aileme bana verdikleri emek için, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



ÖZET

Kimyasal ısı pompası, çok farklı sektörlerde enerji tüketimini azaltmak için büyük bir potansiyele sahip yeni bir teknoloji olarak, düşük sıcaklıktaki ısı enerjisinin kalitesini yükseltebilir ve kayıplar olmaksızın enerji depolamaya olanak sağlayabilir. Bu sistem, düşük sıcaklık endotermik ileri reaksiyon ve yüksek sıcaklık ekzotermik geri reaksiyon çiftinden oluşmaktadır. Tersinir olması dolayısıyla, kimyasal ısı pompasının en belirgin özelliği tüm bir reaksiyonun olmamasıdır.

Bu çalışmada, izopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sisteminin endotermik ileri reaksiyon kademesini oluşturan izopropanol dehidrojenasyonunda, katalizör konsantrasyonunun ve reaksiyon ortamına ilave edilen alkali bileşiğinin, hidrojen oluşum hızı ve elde edilen toplam hidrojen miktarları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu iki parametrenin elde edilen toplam hidrojen miktarı üzerindeki etkileri, faktöriyel deneysel tasarım yöntemi temel alınarak, istatistiksel olarak saptanmış ve ilgili modeller geliştirilmiştir.

Anahtar Kelime: Kimyasal Isı Pompası, İzopropanol Dehidrojenasyonu, NaOH, Raney-Ni katalizörü

ABSTRACT

The chemical heat pump system represents a new technology with great potential to reduce the energy consumption in very different sectors, since it can upgrade the quality of low temperature thermal energy and can provide energy storage without losses. This system consists of a reversible reaction with an endothermic low temperature forward reaction and exothermic reverse reaction, and its most obvious property is the absence of an overall reaction.

In this work, throughout the dehydrogenation reaction of isopropanol as the forward reaction step of the isopropanol / acetone / hydrogen chemical heat pump system, the effects of concentrations of catalyst and alkaline compound added to the reaction medium on the evolution rate of hydrogen and the total amount of hydrogen evolved were studied. Based on the Factorial Experimental Design method, the effects of these two parameters on the total amount of hydrogen evolved were also evaluated statistically and the related models were obtained.

Keywords: Chemical Heat Pump, Dehydrogenation of Isopropanol, NaOH, Raney-Ni catalyst



1. GİRİŞ

Son yıllarda enerji tüketimin artmasına bağlı olarak artan enerji maliyetleri enerjinin en iyi şekilde kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Jeotermal, güneş ve rüzgar enerjisi gibi yenilenebilir kaynakların daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi ve atık ısının geri kazanılması için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Endüstriyel proseslerin optimize edilmesi ve geliştirilmesinin yanısıra, atık ısının atmosfere ya da suya verilmesi yerine yeniden kullanılmasıyla büyük miktarda enerji korunabilmektedir. Atık ısıyı geri kazanmadan enerji verimini arttırmak, proseslerin çoğunda hemen hemen imkansızdır. Ancak, atık ısının tekrar kullanılabilmesi için sıcaklık seviyesinin yükseltilmesi gerekir. Atık ısı 230 °C'a ısıtılabilirse orta basınç buhar ağına kolayca verilebilir. Bir ısı pompası, ana prosesi etkilemeden, bu amaçla sisteme dahil edilebilir. Isı pompalarının sağlanması gereken şartlar (Spoelstra vd., 2002):

- Giriş sıcaklığı 80 – 150 °C
- Sıcaklık artışı 100 – 150 °C
- Soğutma suyu ya da hava ile çevre sıcaklığında soğutma
- Birim boyutu \approx 1 MW

Ancak, alışlagelmiş (sıkıştırma, absorpsiyon) ısı pompaları bu sıcaklık seviyelerinde çalışamaz ve bu ΔT 'leri sağlayamaz. Buna karşın, endüstriyel atık ısıyı geliştirmek için yüksek-sıcaklık, yüksek-yüklü kimyasal ısı pompalarının tekno-ekonomik olurluğu bilinmektedir (Spoelstra vd., 2002). Genel olarak, kimyasal ısı pompası (KIP) endotermik ve ekzotermik tersinir reaksiyon çiftinden oluşmaktadır. Uygun madde çiftlerinin kullanıldığı bir KIP'da düşük sıcaklıktaki ısı enerjisi endotermik reaksiyon ile depolanabilir ve ihtiyaç duyulduğunda, daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyon ile elde edilebilir. Kimyasal ısı pompalarının bu özelliği, yüksek sıcaklıktaki ısı enerjisinin çevre şartlarında kayıplar olmaksızın taşınmasına ve depolanmasına olanak sağlar. Klasik ısı pompalarında ısı, mekanik olarak iletilir ve büyük kompresör güçleri gerektirir. Endüstride atık ısının geri kazanılması ve geliştirilmesi için mekanik ısı pompaları yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek işletme maliyeti ve düşük ısı performans katsayıları gibi dezavantajları mekanik ısı pompalarının kullanımlarını küçük ölçeklere sınırlamaktadır. Buna karşın, adsorpsiyon ve absorpsiyon ısılarını kullanan sorpsiyon ısı pompaları nispeten yüksek sıcaklıklarda ısı enerjisi sağlar ve endüstriyel uygulamalarda büyük ölçeklerde tasarlanırlar; ancak işletme ve bakım maliyetleri yüksektir. Hem mekanik hem de sorpsiyon ısı pompalarının dezavantajlarının üstesinden

gelebilmek için alternatif olarak tasarlanan kimyasal ısı pompalarında, sadece akışkanı yoğuşturucu ve buharlaştırıcı gibi elemanlarda dolaştırmak için gerekli güçte pompa ve kompresör kullanılır (Salt vd., 2003). Çevreyle dost bir teknoloji olması ve ısıl enerjinin çeşitli uygulamalarda etkili kullanımı için geçerli çözümler sunması nedeniyle, kimyasal ısı pompalarının incelenmesi teknik ve ekonomik yönden önemlidir.

Bu çalışmada, izopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompasında dehidrojenasyon reaksiyonu incelenmiştir. Deneysel tasarım temelinde, iki seviye ve bir merkez nokta üzerinden hazırlanan faktöryel deneysel tasarım planına uygun olarak, en başta reaksiyon hızını ve derecesini etkileyen faktörlerden olan, katalizör konsantrasyonunun ve endotermik reaktöre ilave edilen alkali bileşiğinin (NaOH), dehidrojenasyon reaksiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sıvı fazda katalizör film yüzeyinde, 80°C reaksiyon sıcaklığında endotermik reaktörde gerçekleştirilen deneylerde, Raney-Nikel katalizör konsantrasyonunun ve NaOH katkı maddesi konsantrasyonunun oluşan hidrojen miktarı üzerindeki ayrı ayrı ve birlikte olan etkileri incelenmiştir.

2. KİMYASAL ISI POMPASI

2.1 Teori

Endotermik ve ekzotermik kimyasal reaksiyon çiftlerine dayanan, diğer mekanik ısı pompalarına göre daha yüksek termodinamik verimliliğe sahip olan ve fazla elektrik gücüne gerek duymayan kimyasal ısı pompası, atık ısı ve güneş enerjisi gibi düşük seviye enerjinin yükseltilmesi ve sıcaklık farklarından kaynaklanan ısı kayıpları olmaksızın depolanmasında önemli bir yöntem sayılır. Sanayide, kurutma, buharlaştırma, kristallendirme, yoğunlaştırma gibi geniş entalpi değişimleri içeren kimyasal proseslere verimli bir şekilde uygulanabilir.

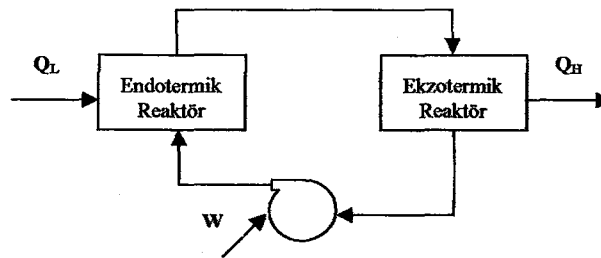
Kimyasal ısı pompası kavramı, sıvı amonyak buharlaştırmak için NH_3 ile AgCl arasındaki reaksiyonun kullanıldığı bir soğutma birimini geliştirme fikrinin 1824 yılında Faraday tarafından ortaya konmasından sonra, gelişmiştir. Kimyasal ısı pompası sisteminde, düşük sıcaklıkta alınan ısının sıcaklık seviyesini yükseltmek için, ileri ve geri reaksiyonların iki farklı sıcaklıkta yer aldığı tersinir kimyasal bir reaksiyon kullanılmaktadır.

Kimyasal ısı pompaları, prensipte, iki farklı sıcaklıkta çalışan iki farklı reaksiyon çiftini içermektedir. Kimyasal ısı pompaları, alkollerin dehidrojenasyonunu ve aldehitlerin veya ketonların hidrojenasyonunu temel alabilir (Karaca vd., 2002).



En önemli ve en belirgin özelliği ise tüm bir reaksiyonun olmamasıdır. Yani kimyasal ısı pompasında kullanılan kimyasalların teorik olarak üretimi ve tüketimi söz konusu değildir.

Reaksiyon atık veya güneş enerjisi ısısının sıcaklığının yükseltilmesi yönünde çalışmaktadır. Buna göre kimyasal ısı pompası iki temel birimden, düşük sıcaklıktaki ısısının alındığı endotermik reaktör ve yüksek sıcaklık ısısının salındığı ekzotermik reaktörden oluşmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Kimyasal ısı pompalarının ana çalışma mekanizması

Isıl enerji depolama, daha sonra kullanılmak üzere yüksek veya düşük sıcaklıktaki ısı enerji kaynağının geçici olarak depolanmasıdır. Enerji arzı ve talebi arasında bir dengesizlik olduğu zaman ısı enerji depolama bir ihtiyaç olarak ortaya çıkmaktadır.

Termokimyasal enerji, tersinir reaksiyonlarda reaksiyon ısısı şeklinde depolanabilir. Bu depolama şeklinde, ileri reaksiyon ısının depolandığı endotermik adımdır. Geri reaksiyon ise ısının salındığı ekzotermik adımdır.



Bir kimyasal tepkimede depolanan ısı enerjisi miktarı tepkime ısısına ve dönüşüm derecesine bağlıdır:

$$Q = a_r m \Delta H \quad (2.2)$$

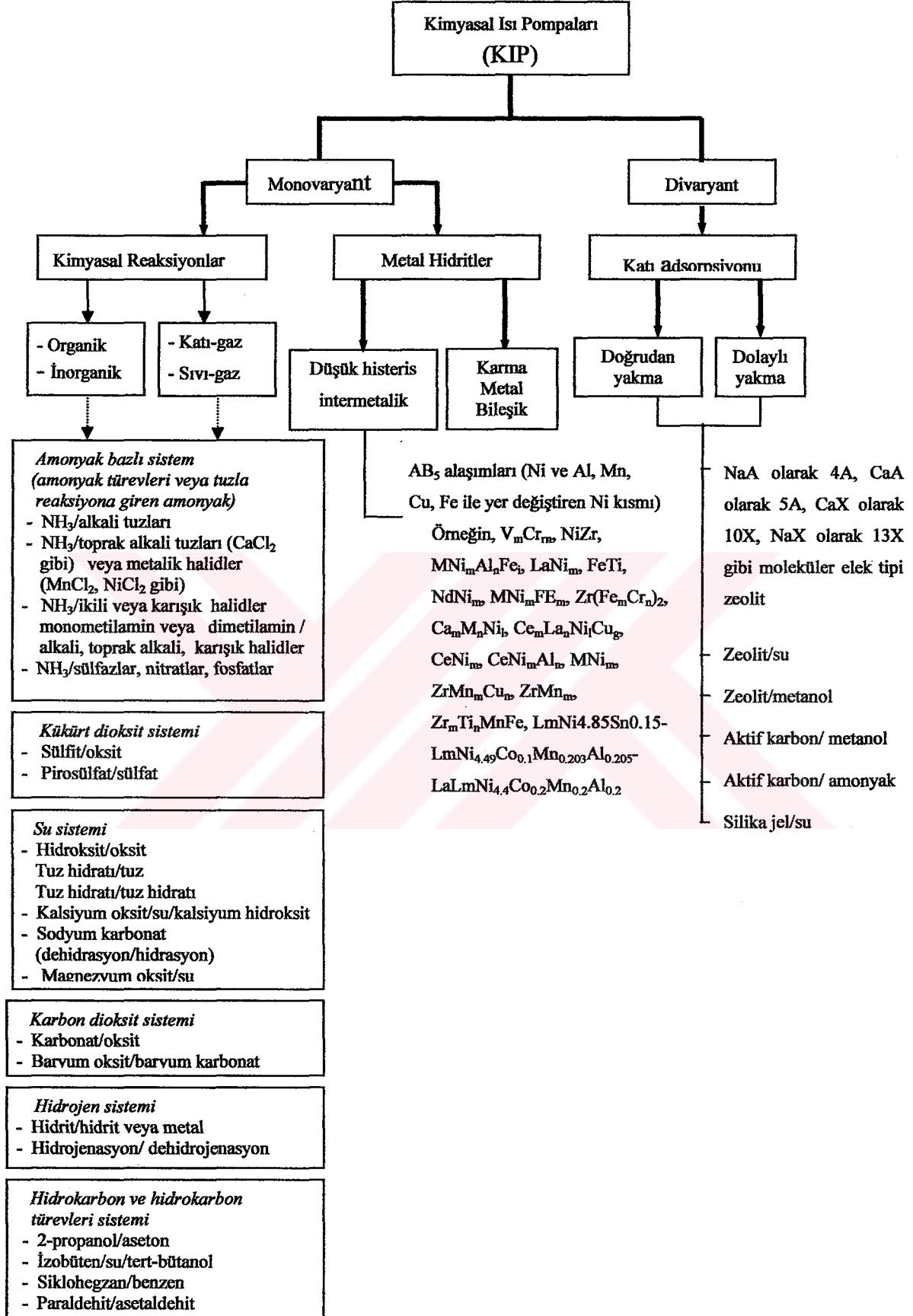
Burada, a_r , tepkimeye giren maddenin kesri; m , kütle; ΔH ise birim kütle başına tepkime ısısı Kimyasal tepkimeler genellikle yüksek enerjiye sahip işlemlerdir. Dolayısıyla, az miktarda malzeme içerisinde büyük miktarlarda enerji depolanabilir. Termokimyasal depolamanın bir avantajı da ürünlerin çevre sıcaklığında yalıtılmadan depolanabilmesidir. (Günerhan, 2004)

Kimyasal ısı pompası, kimyasal maddelerle depolanan ısı enerjinin sıcaklık seviyesini değiştirmek için tersinir bir kimyasal reaksiyonu kullanan sistemdir. Bu kimyasal maddeler, ısının absorplanmasında ve serbest bırakılmasında önemli bir rol oynar. Yüksek depolama kapasitesi, hem reaktanların hem ürünlerin uzun süre depolanabilmesi, daha az ısı kaybı gibi bazı önemli termokimyasal enerji depolama avantajları; kimyasal ısı pompalarının (KIP), düşük sıcaklık ısısının enerji gelişimi yanısıra depolama için de bir seçenek olabileceğini gösterir

2.2 Kimyasal Isı Pompalarının Sınıflandırılması

Kimyasal ısı pompalarının genel sınıflandırması Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Monovaryant sistemler, kimyasal reaksiyon ile ilgili olan, sadece bir hal değişkeninin (basınç gibi) tanımlanmasını gerektiren ve hacim değişikliklerine neden olan sistemlerdir (ör. klorür ile reaksiyona giren metal hidritler ya da amonyak-metal klorür sistemleri). Divaryant sistemler, iki hal değişkeninin (hem sıcaklık hem de basınç gibi) tanımlanmasını gerektiren sistemlerdir (ör. katı adsorpsiyonu).

Kimyasal reaksiyon içeren kimyasal ısı pompalarında çeşitli kimyasal maddeler kullanılır. Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, amonyak sisteminde, amonyak/alkali tuzları, toprak alkali tuzları

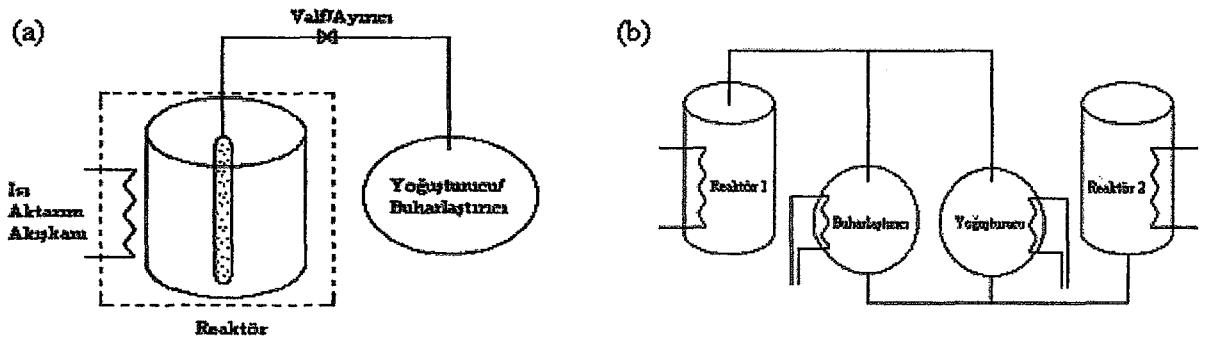


Şekil 2.2 Kimyasal Isı Pompalarının Sınıflandırılması (Wongsuwan vd., 2001)

ikili veya karışık halidler ya da nitratlar veya fosfatlar; kükürt dioksit sisteminde, sülfat / oksit, piro-sülfat / sülfat; karbon dioksit sisteminde, karbonat / oksit, baryum oksit / baryum karbonat; hidrojen sisteminde, hidrit / hidrit veya metal, hidrojenasyon / dehidrojenasyon; çalışma ortamları olarak önerilmiştir (Wongsuwan vd., 2001; Salt vd., 2003).

Kimyasal ısı pompasında kullanılan katılar birçok şekilde sınıflandırılır (Şekil 2.2): kimyasal reaksiyonlu bileşikler (monometilamin ya da dimetilamin gibi amonyak türevlerinin alkali, toprak alkali ya da metalik halidler, çift bağlı ya da karışık halidler, sülfatlar, nitratlar ve fosfatlarla kimyasal reaksiyonu gibi), metal hidritler (Ni ve Cu' ın gözenekli metal köpüğü, Al-köpüklü metrikler) ve adsorbanlar (zeolit ve su ve metanol ile aktif karbon cinsinden olabilmektedir. Diğer bir sınıflandırma organik ve inorganik maddeler şeklinde olabilir. Katı-gaz ya da katı-sıvı reaksiyon sistemini içeren kesikli bir prosesle işletilen inorganik reaksiyon sistemleri: kalsiyum klorür / metilamin, kalsiyum oksit / su / kalsiyum hidroksit, sodyum karbonat dehidrasyonu / hidrasyon ve magnezyum oksit / su sistemlerini; organik reaksiyon sistemleri ise, izopropanol / aseton, izobüten / su / tert-butanol, sikloheksan / benzen ve paraldehit / asetaldehit (PA/A) gibi hidrokarbon ve hidrokarbon türevlerini kapsar. Organik reaksiyonun kullanıldığı kimyasal ısı pompaları, sıvı-sıvı ya da gaz-sıvı reaksiyonu nedeniyle yüksek enerji yoğunluğu ve sürekli çevrim olanağı avantajlarına sahiptir. Genellikle, gaz yoğunlaştırılır ve sıvı olarak depolanır (ör: amonyak tuzları), yoğunlaştırılır ve adsorplanır (ör: zeolit) ya da tekrar absorplanır (ör: metal hidritler). Son iki durumda, gaz zeolitte ya da metal hidritlerde saklanabilir (Wongsuwan vd., 2001; Salt vd., 2003).

Çalışılan maddenin fazına bağlı olarak, kimyasal ısı pompaları iki tipte sınıflandırılır; katı-gaz ve sıvı-gaz. Katı-gaz KIP'ler temel olarak, reaktör(ler) (ya da adsorber), yoğunlaştırıcı ve buharlaştırıcıdan oluşur (Şekil 2.3a) (Clark ve Morgan, 1982; Mbaye vd., 1998).



Şekil 2.3 Basit bir kimyasal ısı pompası (Wongsuwan vd., 2001; Salt vd., 2003)

(a) Katı-gaz ve (b) Sıvı-gaz

Sıvı-gaz sistemleri, sürekliliği sağlayan ve herbiri farklı sıcaklıkta çalışan, tersinir reaksiyonların yer aldığı endotermik ve ekzotermik reaktörler olmak üzere en az iki reaktörden oluşur (Şekil2.3b). Ayrıca, yoğuşturucular, ayırıcılar ve ısı değiştirici gibi başka birimler de genellikle gereklidir (Clark ve Morgan, 1982; Mooksuwan vd., 2000).

Metal hidrit sistemleri: Metal hidritler, büyük miktarlarda hidrojen gazı absorpladıklarından ve hidrojen depolama için kullanılmaktadırlar. Hidrojen hidrit tarafından absorplandığında, ekzotermik reaksiyon meydana gelir ve ısı açığa çıkar. Bu ısı, alan ısıtmak, su ısıtmak ya da diğer ısıtma uygulamaları için kullanılabilir. Hidrojen gazı hidrit tarafından desorbe edildiğinde, önemli derecede soğutma sağlayarak endotermik reaksiyon meydana gelir. Bu soğutma etkisi bir soğutucu, buzluk, klima ya da ısı pompası için soğuk üretmek için kullanılabilir (Kim vd., 1997).

Katı adsorpsiyonlu sistemler: Bir adsorpsiyon çevrimi, bir ya da birkaç adsorbandan ve yüksek, orta ya da düşük sıcaklıkta bir ısı kaynağı / ısı kuyusuna bağlanan bir yoğuşturucu ve bir buharlaştırıcıdan oluşur.

Absorpsiyon ve adsorpsiyon çevrimlerinin çalışma çiftleri arasında yapılan karşılaştırma, zeolit/su çiftinin en yüksek performansı (0,75' lik COP) verdiğini göstermektedir. Uygulamalar buz yapımı, soğuk depolama, soğutma ve klima içindir. Buz yapımı ve soğuk depolamadaki uygulamalar katı adsorpsiyon sistemini güneş kolektörleri ile biraraya getirerek incelenmiştir. Ancak, zeolit / su ve aktif karbon / metanol birleşik sistemden elde edilebilen maksimum COP 1,06' dır.

Absorpsiyon / adsorpsiyon sistemleri için çalışma çiftleri, fiziksel ya da kimyasal özellikleri değişmeksizin ısının tüketimini ya da üretimini sağlayan kimyasal maddedir. Örneğin, klorür tuzları-amonyak, zeolit-su, aktif karbon-metanol ve karbon-amonyak yaygın olarak kullanılan çalışma çiftlerinden bazılarıdır. Termokimyasal proses nedeniyle tüketilen ya da açığa çıkan ısı soğutma ya da ısıtma için kullanılır (Wongsuwan vd., 2001).

Çalışma çiftlerinin yüksek depolama kapasitesi, çalışma koşullarında (sıcaklık ve basınç aralığı) ısıl kararlılık, yüksek ısıl iletkenlik, yüksek dış ısı aktarım katsayısı, yüksek özgül güç çıkışı, taşınabilirlik (elle işlem kolaylığı), küçük özgül hacim, korozif ve toksik olmama (çevreyle dost), düşük viskozite ve yüzey gerilimi gibi özelliklere sahip olması istenir. Lebrun ve Neveu (1991), uygun çalışma çiftinin seçiminde: ekonomik kriterler (çalışma çiftinin maliyeti ya da ekipmanın maliyeti), performans kriterleri (sıcaklık artışı, özgül güç üretimi ve çalışma çiftinin kütlesi) ve maliyet ve performans kriterleri (birim kütle ve ısı aktarım yüzey

birim alanı başına özgül güç ya da birim kütle ya da ısı aktarım yüzey birim alanında sıcaklık artışı) önermektedir (Wongsuwan vd., 2001).

Çalışma çiftinin değişen özellikleri, geniş sıcaklık aralığında farklı proseslerin gelişmesine ve tasarlanmasına neden olur. Çizelge 2.1'de soğutma için uygulamalar (sıcaklığa bağlı olarak) ve olası sistemler gösterilmektedir. Kimyasal reaksiyon sistemi daha geniş sıcaklık aralığında (-40-10°C) kullanılabilir. Bununla beraber, daha dar bir aralıkta adsorpsiyon sistemleri (-20°C-10°C) kullanılabilirken, metal hidritler -30°C-0°C aralığında uygun görünmektedir (Wongsuwan vd., 2001).

Çizelge 2.1 Soğuk üretim uygulamaları için olası katı-gaz sistemleri (Wongsuwan vd., 2001).

Uygulamalar/sıcaklık aralığı	Olası sistem
Klima/soğuk su (-2°C-0°C)	Adsorpsiyon Kimyasal reaksiyon
Soğutma (-20°C-0°C)	Adsorpsiyon Kimyasal reaksiyon Metal hidritler
Dondurma (-40°C ile -30°C)	Kimyasal reaksiyon Metal hidritler

KIP performansı, açığa çıkan ısının sıcaklığı, KIP tarafından kullanılan çalışma maddesine (tuzlar, adsorbanlar gibi) verilen ya da alınan ısı miktarını temsil eden; özgül güç üretimi (soğutma ya da ısıtma), COP, büyütme (amplifikasyon) katsayısı (COA) ve ekserjik verim (η_{eks}) gibi çeşitli parametrelerle karakterize edilebilir.

COA, sıcak üretiminin rejenerasyon için verilen miktara oranını gösterirken; COP, soğuk üretimdeki verimlilik (buharlaşma entalpisinin rejenerasyon için sağlanan ısıya oranı) olarak tanımlanır. Ekserjik verim çıkan ekserjinin girene oranı olarak tanımlanır. Bu verimlilikler katı-gaz sistemler için matematiksel olarak şu şekilde ifade edilebilir (Meunier vd., 1997; Wongsuwan vd., 2001):

$$COP = Q_{buh} / Q_{rej} \quad (2.3)$$

Üç sıcaklık seviyeleri arasında işletilen sistemler için (ve termodinamiğin birinci ve ikinci yasaları gözönüne alınarak) COP şöyle ifade edilmiştir:

$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{buh}}}{Q_{\text{rej}}} = \frac{\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_h}}{\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_m}} \left(1 - \frac{\Delta_i S}{Q_{\text{rej}} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_h} \right)} \right) \quad (2.4)$$

$$\text{COA} = (Q_{\text{yoğ}} + Q_{\text{abs}}) / Q_{\text{rej}} \quad (2.5)$$

Goetz vd. (1993) ısı dönüşürücü sistem için ekserjik verim eşitliğini aşağıdaki gibi ifade etmiştir:

$$\eta_{\text{eks}} = \text{COA} \left[\frac{1 - \frac{T_0}{T_h}}{1 - \frac{T_0}{T_s}} \right] \quad (2.6)$$

Burada, $(1 - T_0/T_i)$ Carnot sıcaklığıdır.

Sıvı-gaz sistemler için ise COP (Taneda vd., 1995) ve verim (Taneda vd., 1995; Saito vd., 1995) şu şekilde ifade edilebilir:

$$\text{COP} = Q_H / W \quad (2.7)$$

$$\mu_H = Q_H / Q_L \quad (2.8)$$

KIP performansının önemli diğer bir göstergesi olan özgül soğutma gücü (SCP) şu şekilde verilmektedir:

$$\text{SCP} = L \text{ m} / t \quad (2.9)$$

Burada, L, buharlaşma gizli ısı (kJ/kg); m, kg sorbent başına çalışma akışkanının kütlesi (kg); t, çevrim zamanı (Dk)'dir.

Sistemlerin performansı deneysel sonuçlar ve/veya teorik çalışmalardan elde edilebilir. Deneysel gözlemlerin sonuçları grafiksel olarak; örneğin, COP ya da soğuk üretimin sıcaklığının fonksiyonu olarak ekserjik verim cinsinden, ya da sistem karakteristiklerini sağlayarak reaktör spesifikasyonları için nomogramlar geliştirerek ifade edilebilir. Çevrim süresi için COP-özgül güç üretim fonksiyonu vb. gibi parametrik çalışmalar verileri ifade etmek için diğer deneysel yöntemlerdir. Bu ilişkiler, COP ve özgül gücü gözönüne alınarak optimum işletme koşulunun bulunması için kullanılabilir (Wongsuwan vd., 2001).

2.3 Kullanılan Katalizörler ve Özellikleri

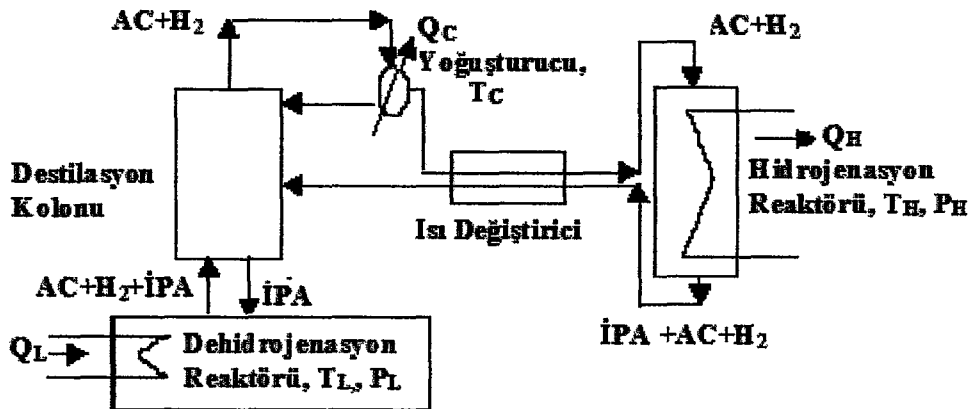
Geçmiş yıllardaki çalışmalarda birçok araştırmacı tarafından çeşitli kimyasal ısı pompası sistemleri önerilmiş ve incelenmiştir. Bunların arasında izopropanol dehidrojenasyonu / aseton hidrojenasyonunu içeren kimyasal ısı pompası dikkat çekmektedir. Katalizör tipi ve konsantrasyonu izopropanol dehidrojenasyonunda ve aynı zamanda aseton hidrojenasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Raney-Ni, Cu/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃, Cu/SiO₂ and Cu/TiO₂ katalizörleri hem izopropanol dehidrojenasyonunda hem de aseton hidrojenasyonunda kullanılmıştır (Kim vd., 1992; Saito, 1995; Cunningham vd., 1996). Bununla birlikte, nikel borit, nikel parçacıkları, Ru/C, Rh/C, Pt/C, Ru-Pt/C ve Ru-Pd/C yalnızca dehidrojenasyon reaksiyonunda kullanılmışlardır (Mears ve Boudart, 1966; Saito, 1995; Mooksuwan vd., 2000).

2.4 İzopropanol / Aseton / Hidrojen Kimyasal Isı Pompası Sistemi

Kimyasal reaksiyonlu ısı pompaları arasında en çok üzerinde çalışılan izopropanol/aseton/hidrojen sistemi birçok araştırmacı tarafından (Saito vd., 1987) incelenmiştir. Bu kimyasal ısı pompası sisteminin temeli izopropanolün dehidrojenasyonuna (endotermik) ve asetonun hidrojenasyonuna dayanır:



İzopropanol dehidrojenasyonu/aseton hidrojenasyonu sürekli sisteminde endotermik reaktörde 80 °C'da absorplanan ısı ekzotermik reaktörde 200 °C'da geri kazanılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 İzopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemi (Kıncay ve Bolat, 2000; Karaca vd., 2002)

Bu sistem üç asal elemandan oluşmaktadır: Endotermik reaktör, distilasyon kolonu ve ekzotermik reaktör. Q_L düşük sıcaklık ısıısının tepkime ısıısı olarak verilmesiyle izopropanolün dehidrojenasyonu endotermik reaktörde gerçekleşirken oluşan ürünler ve reaksiyona girmeyen reaktan kısmı distilasyon kolonunda ayrılmaktadır. Burada ayrılan ürünler asetonun hidrojenasyonu ile beraber tekrar izopropanol oluşturmak üzere ekzotermik reaktörde reaksiyona girilmesiyle Q_H ısıısı salınır. Bu sistemin en belirgin özelliği tüm bir reaksiyonun olmamasıdır. Yani reaksiyona giren kimyasalların üretimi ve tüketimi söz konusu değildir. Sistem kendi içersinde sürekli bir çevrim halindedir ve yürütücü güç olarak düşük sıcaklıktaki ısı enerjiden faydalanmaktadır.

2.5 İlgili Çalışmalar

Son yıllarda katı-gaz kimyasal ısı pompaları ile ilgili önemli gelişmeler olmuş ve birkaçı ticarileşme aşamasına gelmiştir. Sistem çalışmasının güvenilirliğini ve güvenliğini geliştirmek için ve laboratuvar ölçeğinden ticari ölçeğe geçirmek amacıyla yapılan çalışmalar hızla devam etmektedir (Wongsuwan vd., 2001). Klorür tuzlarının (alkali, toprak alkali ya da metalik) kullanıldığı amonyak bazlı katı-gaz kimyasal ısı pompası sistemi için, reaksiyon ısıları hemen hemen aynı büyüklüktedir ($\Delta H_R = 50 \pm 15$ kJ/mol). Bununla beraber, amonyağın buharlaşma / yoğuşma entalpisi bunun sadece yarısıdır. Amonyaklı sistemin klorür tuzları yatağındaki reaksiyon, 50 bara kadar çalışma basıncı ve -50°C - 300°C sıcaklık aralığı içinde meydana gelir. Kimyasal ısı pompalarının, 0.1- 50 bar basınç aralığında ve minimum 40°C 'lık sıcaklık geliştirmelerine sahip (iki reaktörün ısı aktarım akışkanı arasındaki sıcaklık farkı) amonyak bazlı reaksiyon sisteminde kullanılan çalışma çiftleri Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 KIP'larının amonyak-bazlı reaksiyon sisteminde kullanılan çeşitli çalışma çiftleri ve ulaşılan sıcaklık geliştirmesi (Wongsuwan vd., 2001)

Klorür tuzları çifti	Sıcaklık artışı
CaCl_2 (4/2) ve MnCl_2 (6/2)	90-125 °C
BaCl_2 (8/0) ve CaCl_2 (4/2)	95-120 °C
CaCl_2 (8/2) ve MnCl_2 (6/2)	100-135 °C
CaCl_2 (8/2) ve FeCl_2 (6/2)	120-185 °C
MnCl_2 (6/2) ve NiCl_2 (6/2)	130-195 °C
CaCl_2 (4/2) ve MgCl_2 (6/2)	145-215 °C
MnCl_2 (6/2) ve NiCl_2 (6/2)	155-220 °C
MnCl_2 (6/2) ve NiCl_2 (6/2)	155-235 °C

Düşük sıcaklık ısı kuyusu 15°C 'dir (35°C olan son çift hariç)

Isı kaynağının sıcaklığı 100°C'den düşük olduğunda, uygun reaktif tuzlar $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$, BaCl_2 ve $\text{CaCl}_2\text{-MnCl}_2$ 'dir. Mn ve Ni klorür tuzları içeren reaktör(ler) en yüksek çıkış sıcaklığını (235°C'lık maksimum) verir, ancak, kaynağın sıcaklığı 100°C'dan yüksek olmalıdır (Wongsuwan vd., 2001).

Sıcaklık yükselmeleri iki aralıkta sınıflandırılmaktadır: 40-55°C ve 66-80°C. Amonyakla reaksiyona giren sekiz klorür çifti arasında soğutma için kullanılabilen altı alkali, toprak alkali ya da Ca, Ba, Sr ve Fe gibi metal katyonları bulunur. Ca, Mn, Mg, Fe ve Ni klorür tuzları ısıyı 105°C'dan 200°C'a geliştirmek için kullanılabilir.

Lebrun ve Neveu (1991), $\text{CaCl}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ çiftini kullanarak amonyak bazlı 20-50 kW'lık bir KIP prototipi hazırlamıştır (Wongsuwan vd., 2001).

$\text{CoCl}_2.2\text{NH}_3 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CoCl}_2.6\text{NH}_3$ sistemi için 1 atm'den daha yüksek basınçlarda denge verileri elde edilmiştir (Trudel vd., 1999). Ayrıca, hem soğutma, hem ısıtmayı sağlamak için $\text{NH}_3\text{-CoCl}_2$ sistemi temeline dayanan kimyasal ısı pompasındaki tuzun kararlılığı deneysel olarak inert atmosferde (azot) ve amonyak varlığında incelenmiştir (Aidoun vd., 2001). Ticari makineler için tuz, çevrimler için seçilen proses koşullarının tümünde kararlı olmalıdır. Verilmiş basınçlar için gaz ortam amonyak ile azot arasında gelip gittiği zaman, $\text{CoCl}_2.x\text{NH}_3$ tuzunun kararlı bileşiminin sıcaklıkla değiştiği bulunmuştur. Özellikle tuz $\text{CoCl}_2.6\text{NH}_3$ 'dan $\text{CoCl}_2.2\text{NH}_3$ 'a (140 °C, 260 kPa), CoCl_2 'e (148°C, 260 kPa) veya CoCl_2 'e (170°C, 260 kPa) dönüşebilir. Bir çalışmada bir fazdan diğer faza tuzun dönüşümü sırasında, bazı proses koşullarında meydana gelen pseudo-kararlı geçişler ve kararlılığın olmadığı bölgeler belirlenmiştir (Aidoun vd., 2001).

İki yönlü $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ reaksiyon sisteminin kullanıldığı kimyasal ısı pompası, ısıl enerji kullanımını geliştirmek için incelenmiştir. Isı pompası aşağıdaki denge temelindedir:



Isı depolama sistemi olarak kimyasal ısı pompasının kullanım imkanı deneysel olarak incelenmiştir. $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ kimyasal ısı pompası, bir magnezyum oksit reaktörü ve bir su rezervuarı içermektedir. Bu ısı pompasının dolgulu yatak reaktörü çeşitli koşullar altında çalıştırılmıştır. Isı pompasının ısı deposu ve çıktı performansları tartışılmıştır (Kato vd., 2000a).

Hidrit reaktörlerin kullanıldığı kompresörlü hidrojen metal-hidrit ısı pompası sistemi geliştirilmiştir. İncelenen hidrit ısı pompası, her biri aynı metal hidrit ile dolu iki reaktörü kapsar ve bir kompresöre bağlıdır. LaNi₅ kaplı bakır hidritlerin kullanıldığı reaktörler, ısı iletkenliği daha iyi hale getirmek üzere tasarlanmıştır (Kim vd., 1997).

İki çift metal hidrit (düşük sıcaklıkta LaNi₅ ve yüksek sıcaklıkta LaNi_{4.5}Al_{0.5}) reaktör içeren sürekli bir metal-hidrit ısı pompası geliştirilmiştir (Wongsuwan vd., 2001).

Bir soğutma sistemi için Paraldehit / asetaldehit ile bir kimyasal ısı pompası geliştirilmiştir. Bu organik KIP dört kısımdan oluşur: endotermik reaktör, ekzotermik reaktör, kompresör ve genişleme vanası. Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



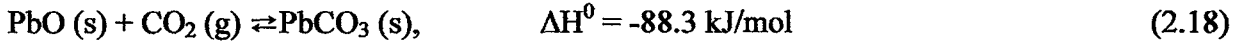
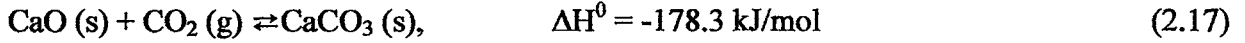
PA/A sisteminin geleneksel sıkıştırma ısı pompasıyla karşılaştırılmasında, sistem çıktısının florokarbonunkilerden daha büyük olduğunu ve daha az itici enerji gerektirdiğini gösterir (Kawasaki vd., 1999).

İzobuten / su / tert-butanol kimyasal ısı pompası düşük sıcaklık ısı kaynağı olarak Kato vd. (2000b) tarafından önerilmiştir. Tert-butanol, izobuten ve suyu içeren bu ısı pompasının reaksiyon sistemi aşağıdaki gibidir:



Kato ve Pritchard (2000b) tarafından $\approx 70^\circ\text{C}$ 'dan $\approx 110^\circ\text{C}$ 'a geliştirilen atık ısı için izobuten/su/tert-butanol reaksiyonunu kullanan ve çevrimli olarak çalışan bir kimyasal ısı pompası çevrimi önerilmiştir. Bu ısı pompasının, performans katsayısının (COP) alışlagelmiş sıkıştırma ısı pompalarıyla karşılaştırılmasında, aynı koşullar altında ($70\text{-}110^\circ\text{C}$) alışlagelmiş sıkıştırma ısı pompasının 4.0 COP'undan daha yüksek 6.4 COP'a sahip olduğu belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklık proseslerinden üretilen ısının (800°C 'ın üzerindeki sıcaklıklar) kullanımı için, CaO/PbO/CO₂ KIP'nın kinetik fizibilitesi CaO/CO₂ ve PbO/CO₂ reaksiyon sistemlerinin kinetik çalışmalarıyla deneysel olarak incelenmiştir. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Yüksek sıcaklık prosesi ile ısı pompasının birleştiği sistem yüksek verimli ısı kullanımı için önerilmiştir (Kato vd., 1999). CaO ve PbO reaktörlerinden oluşan sistemin, ısı depolama modunda CaO reaktörü CaO ve CO₂ oluşturmak üzere ısı kaynağından ısı alır. Bunu, CaCO₃ üreten dekarbonizasyon izler. Karbondioksit PbCO₃ vermek üzere PbO reaktöründe PbO ile de reaksiyona girer ve ekzotermik karbonizasyon ısıyı açığa çıkarır. Isı verme modu sırasında, PbO reaktöründe PbCO₃ dekarbonizasyonu meydana gelir. Üretilen karbondioksit CaO reaktörüne gider; daha sonra CaO karbonizasyonu yer alır ve reaktörde ısı üretilir (Kato vd., 1999a). CaO/PbO/CO₂ çiftlerini kullanan bir başka çalışmada bu ısı pompasının 850°C'ın üzerinde ısıyı depoladığı ve 900°C'ın üzerinde bir ısıya dönüştürdüğü ispatlanmıştır (Kato vd., 2001).

Kimyasal ısı pompası sistemleri arasında en çok üzerinde çalışılan izopropanol/aseton/hidrojen sistemi birçok araştırmacı tarafından (Saito vd., 1987; Kim vd., 1992; Taneda vd., 1995, Saito, 1995; Cunningham vd., 1996; Chung vd., 1997a, 1997b; Meng vd., 1997; Mooksuwan vd., 2000) incelenmiştir. Bu KIP sisteminin temeli izopropanolün dehidrojenasyonuna ve asetonun hidrojenasyonuna dayanır:



Bu çalışma çiftinin performansını simüle etmek için matematiksel modeller geliştirilmiştir. Hem endotermik hem de ekzotermik reaksiyon için uygun bir katalizör üzerine çalışmalar yapılmıştır. Doi vd. (1992;1995) katalizör olarak Ru-Pd/C kullanarak destilat akışı üzerine karıştırmanın hızı, geri akış oranının ve sağlanan ısının etkisi olmak üzere dehidrojenasyon reaksiyonunu incelerken (Wongsuwan vd., 2001), Kim vd. (1992) her iki reaksiyon için katalizör olarak Raney-Ni kullanımını incelemiştir. Doi ve Tanaka (1992), dehidrojenasyon reaksiyonu için katalizör olarak Ni parçacıklarının kullanımının ve reaksiyon sıcaklığının ve katalizör konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır (Wongsuwan vd., 2001). Taneda vd. (1995) bir pilot tesiste, aseton-izopropanol sisteminin buhar üretmek için kullanılabileceğini gösteren ön veriler sunmuştur.

Chung vd. (1997a), kimyasal ısı pompasının optimum çalışması için modelleme ve nümerik simülasyonu kullanarak yeni bir tasarım kriteri önermişlerdir. Bu çalışmada, endotermik

reaktör ve destilasyon kolonu yükseltilebilir ayırma verimi ile reaksiyon dengesinin yönünü değiştirmeyi vaat eden bir yol olarak önerilen reaktif destilasyon prosesi biriminde bütünleştirilmiştir. Isı aktarım ortamı olarak izopropanol dehidrojenasyonu ve aseton hidrojenasyonu reaksiyonları seti kullanılmıştır. Reaktif destilasyon prosesinin KIP sistemine etkisi matematiksel modelleme ve nümerik simülasyonla ispatlanmıştır ve alışlagelmiş destilasyon prosesini kullanan önceki sistemlere kıyasla daha iyi bir performansa sahip olduğu gösterilmiştir.

İzopropanol dehidrojenasyonu üzerine yapılan deneylerde, %10'luk (ağ.) Ru-Pt/AC katalizörün 1,3 g/l katalizör konsantrasyonunda, yaklaşık 100°C yağ banyosu sıcaklığında, %4,5'lik maksimum ısı kullanımının gerçekleştirebileceğini göstermişlerdir (Mooksuwan vd., 2000).

Kim vd. (1992), izopropanol dehidrojenasyonu için 82,4 °C olan izopropanolün kaynama sıcaklığında, ısıtma için yağ banyosunun kullanıldığı, karıştırmanın mekanik olarak sağlandığı ve asetonun endotermik reaktörden uzaklaştırılmadığı bir sistemde Raney-Ni varlığında deneyler yapmışlardır. Bu çalışmada Raney-Ni'in 500 ml izopropanol içerisindeki 1,7g, 6,69g, 21,72 g, 32g miktarlarındaki farklı konsantrasyonlardaki etkisini incelemişlerdir ve 1,7-6,69 g miktarlarındaki katalizör konsantrasyonlarında reaksiyon hızının sabit olduğunu ve aseton konsantrasyonunun reaksiyon hızını azalttığını belirtmişlerdir.

İzopropanolün dehidrojenasyonunu konu alan diğer bir çalışmada, Ru/C, Ru-Pt/C katalizörleri iki farklı şekilde; izopropanol içerisinde süspansiyon halinde manyetik karıştırıcı ile, ve reaktörün dibine yerleştirilen katalizörün izopropanol ile ıslatılması ile birlikte katalizör film yüzeyinde, gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya göre, katalizör film yüzeyinde gerçekleştirilen çalışmanın daha hassas olduğu ve her iki durumda da Ru-Pt/C'nin daha aktif olduğu gözlenmiştir (Meng vd., 1997).

Ukiso ve Miyadera (2004) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, izopropanolün katalitik dehidrojenasyonu, Rh/C, Ru/C, Pd/C, Pt/C ve Pt/Al₂O₃ katalizörleri varlığında sürekli kaynama ve reflaks koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Ortama NaOH ilavesiyle, hidrojen oluşumu katalizörün tipine göre 1,06-52,9 katsayıları oranında artmıştır. KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ ve NaHCO₃ bileşiklerinin ilavesi de katalizör aktivitelerini artırmış ancak NaOH ilavesinin daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Kitikiatsophon ve Piumsomboon (2004)'un çalışmasında izopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sisteminin dinamik davranışı incelenmiştir. İzopropanol / aseton /

hidrojen kimyasal ısı pompası modeli, HYSIS benzetim programı ile geliştirilmiş ve sistemin kararlılığını etkileyen kolon ve kompresör çıkış basıncı gibi önemli proses değişkenlerinin etkileri araştırılmıştır. Bunun için; destilasyon kolonu ve kompresör için iki basınç kontrol birimi, yoğuşturucu ve kazan için iki seviye kontrol birimi, endotermik ve ekzotermik reaktörler için iki sıcaklık kontrol birimi, destilat akışı içerisindeki izopropanol konsantrasyonu için konsantrasyon kontrol birimi ve ekzotermik reaktördeki ısı akışını ölçmek için akış kontrol birimi olmak üzere toplam sekiz kontrol birimi kullanılmıştır. Kullanılan bütün kontrol birimleri, prosesin kararlılığını sağlamak için ayarlanmış ve test edilmiştir.

Karaca vd. (2002)'nin çalışmasında, düşük sıcaklıkta alkollerin katalitik dehidrojenasyonunu ve yüksek sıcaklıkta aldehitlerin ve bir ketonun hidrojenasyonunu içeren metanol / formaldehit / hidrojen, etanol / asetaldehit / hidrojen, izopropanol / aseton / hidrojen ve n-bütanol / bütiraldehit / hidrojen kimyasal ısı pompası sistemleri incelenmiş ve ekonomik analiz temelinde karşılaştırılmıştır.

Spoelstra vd. (2002)'nin çalışmasında, izopropanol / aseton çiftini ve tuz / amonyak buharı çiftini kullanan iki kimyasal ısı pompası tekno-ekonomik açıdan incelenmiştir. Yapılan bu çalışma ile her iki kimyasal ısı pompasının da enerji yönünden yapılabilir olduğu, atık ısıyı kullanılabilir ısıya yükseltebildiği görülmüştür.

3. DEHİDROJENASYON ÇALIŞMASI

3.1 İzopropanol / Aseton / Hidrojen Sisteminde Dehidrojenasyon

Endotermik dehidrojenasyon reaksiyonu düşük sıcaklıklarda uygun seçilmiş katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon sıvı fazda katalizör film yüzeyinde, denge şartlarında sıvının kaynama noktasında (80°C) yer alır. Geçmiş yıllarda Raney-Ni, Cu/Al₂O₃, Cu/Cr₂O₃, Cu/SiO₂ ve Cu/TiO₂ gibi katalizörler dehidrojenasyon / hidrojenasyon çalışmalarının her ikisinde de kullanılmıştır (Mears ve Boudart, 1966; Saito, 1995; Mooksuwan vd., 2000). Yapılan bu incelemelerde, Raney-Ni katalizörü varlığında hiçbir yan reaksiyona rastlanmadığı için en çok tercih edilen katalizör tiplerinden birisi olmuştur.

İzopropanol dehidrojenasyonunda, izopropanol yaklaşık 80 °C olan tepkime sıcaklığında ısıyı absorplayarak aseton ve hidrojene bozunur.



Üretilen asetonun katalizörün aktif yüzeylerini sarmasıyla güçlü bir inhibisyon etkisi gösterir. Bu problemi çözmek için aseton reaktörden sürekli olarak uzaklaştırılır. Reaksiyon ürünlerinin oluşumu ve buharlaştırılması eş zamanlı olarak endotermik reaktörde yer alır. Atmosferik basınçta asetonun (56,4 °C) ve hidrojenin (-252,6 °C) kaynama noktaları, İPA'nın kaynama noktasından (82,4 °C) daha düşük olduğu için bu işlem kolayca gerçekleşir.

Dehidrojenasyon reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisinin pozitif olmasından dolayı, reaksiyon katalitik olarak ilerlemektedir. Buna göre izopropanol, Raney-Ni katalizörü varlığında yukarıdaki reaksiyona göre dehidrojenasyona uğrar. Yarı reaksiyonlar ise aşağıda belirtildiği gibidir:

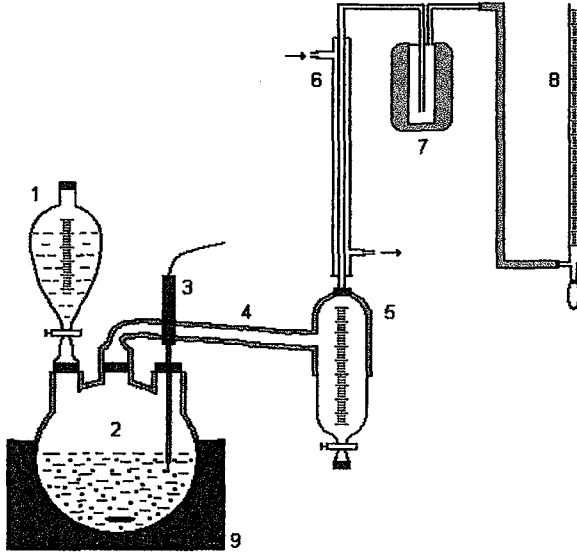


Pek çok parametre izopropanolün endotermik dehidrojenasyon reaksiyonu etkiler, örneğin (I) kullanılan izopropanolün konsantrasyonu (II) katalitik reaksiyon nedeniyle katalizör tipi ve miktarı; (III) reaktan karışımındaki aseton miktarı; (IV) reaksiyon sıcaklığı; (V) karıştırma reaktörde karıştırıcının hızı ve (VI) reaktörün tipi.

Kullanılan izopropanolün konsantrasyonu en başta reaksiyon hızını ve derecesini etkileyen faktörlerden biridir. Saf veya yüksek konsantrasyonlara sahip izopropanol kullanımı, reaksiyon hızını ve dönüşüm miktarını düşürebilecek yan ürün ve/veya yan reaksiyonların oluşumunu en alt seviyelere sınırlayacaktır. Katalizör tipi ve konsantrasyonu da endotermik dehidrojenasyonda önemli bir faktördür. Seçilmiş katalizöre göre reaksiyon hızı ve dönüşüm oranı değişmektedir. Katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu sonucu izopropanolün bozunmasıyla birlikte oluşan aseton; reaktan karışımında çözünebilmekte ve katalizörün aktif yüzeylerini sarmasıyla bir inhibitör gibi davranıp katalizör etkinliğini azaltmakta, bu da tepkime hızını yavaşlatmaktadır. Bundan dolayı aseton reaktörden sürekli olarak uzaklaştırılmalıdır. Dehidrojenasyon reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olmasına bağlı olarak, yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında daha iyi sonuçlar alınmakta ve oluşan hidrojen miktarı artmaktadır. Deney esnasında sürekli karıştırma yapılması ile homojen bir reaksiyon olması sağlanmaktadır. Yüksek karıştırma hızlarında, izopropanolün katalizör yüzeyine çarpma sayısı artmakta, buna bağlı olarak dönüşüm miktarı da artmaktadır. Ancak yüksek karıştırma hızlarında reaktör içerisindeki buhar hareketi hızlanmakta, bu da izopropanolün ürün buharı ile sürüklenmesine sebep olmaktadır. Bundan dolayı optimum karıştırma hızlarında çalışılmalıdır. Kullanılan reaktör tipine göre; izopropanolün katalizör ile temas yüzeyi artırılabilir, oluşan asetonun reaktörden uzaklaştırılması ile inhibisyon etkisinin önüne geçilebilir ve sürekli besleme yapılarak reaksiyon ortamındaki reaktan miktarı sabit tutularak şartlar sürekli hale getirilebilir.

3.2 Deney Düzenekinin Tanıtımı

İzopropanol dehidrojenasyonuna ait deney düzenekği Şekil 3.1’de gösterilmektedir. Reaksiyon 1000 ml’lik dibi yuvarlak üç boyunlu cam bir balonda sabit kaynama ve buharlaştırma şartları altında katalitik olarak farklı konsantrasyonlardaki Raney-Ni katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tümünde başlangıç reaktanı olarak 400 cm³ izopropanol kullanılmıştır. Yaklaşık 80 °C olan reaksiyon sıcaklığı elektrikli bir ısıtıcı ile sağlanmış ve 80 dakikalık reaksiyon süresi boyunca kontrol altında tutulmuştur. Sistem, dış etkilere karşı cam yünü ile izole edilmiştir. Karıştırma manyetik karıştırıcı ile yapılarak reaksiyon karışımının uniform olması sağlanmıştır. Reaktörden çıkan ürünler; aseton, hidrojen ve bunların yanında kaynamanın da etkisiyle sürüklenen izopropanol yer ile 15° lik bir açı yapan cam bir köprü ile ayırıcıya bağlanmaktadır. Burada, artan aseton konsantrasyonlarının izopropanolün dönüşümünü yavaşlatması göz önüne alınarak, asetonun reaktöre geri dönmesini engellemek için eğim ayarlanmıştır.



- 1- Besleme tankı
- 2- Reaktör
- 3- Dijital termometre
- 4- Cam köprü
- 5- Ayırma büreti
- 6- Yoğuşturucu
- 7- Buz tuzağı
- 8- Gaz büreti
- 9- Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı

Şekil 3.1 Deney Düzenegi

Sürekli kaynama ve buharlaştırma şartlarında çalışıldığı için, izopropanol beslemesi yapılarak sistem sürekli hale getirilmiş, reaktan miktarı da bu sayede sabit tutulmuştur. Cam köprüden geçen ürün buharında bulunan aseton ve sürtüklenmiş izopropanol, ayırma kısmında yoğuşturulmuştur. Daha sonra buz tuzağından geçen gaz hidrojen, gaz büreti ile ölçülmüştür.

3.3 Deneysel Çalışma

Çizelge 3.1 yapılan çalışmadaki ilgili koşulları özetlemektedir. Deneyler sırasında 1 atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. 80 dakika olan deney süreleri boyunca karıştırma ve ısıtma hızları sabit tutulmuştur. Bu sayede okunan değerlerin aynı koşullar altında olması sağlanarak kendi aralarında tutarlı olmaları sağlanmıştır. Sistem dışarıdan gelebilecek etkilere karşı cam yünü ile izole edilmiştir.

Bu koşullar altında Çizelge 3.1 de verilen 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarında ve 0-60 mmol/L aralığında değişen NaOH (katkı maddesi) ilavesiyle, sabit ısıtma ve karıştırma hızlarında izopropanol dehidrojenasyonuna ait 14 deney başarıyla gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1 Deney noları ve ilgili deney koşulları

NaOH KO	0 mol/L	5 mmol/L	10 mmol/L	15 mmol/L	20 mmol/L	25 mmol/L	30 mmol/L	60 mmol/L
2 g/L	1		5		9			
3,5g/L	2		6		10			
5 g/L	3	4	7	8	11	12	13	14

Çalışma koşulları Çizelge 3.1'de belirtilen deneylerde, ölçülen hidrojen gazı oluşum hızları Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2 Hidrojen oluşum hızlarının zamanla değişimi (ml/dk)

NaOH (mmol/L)	0			5	10			15	20			25	30	60
KO (g/L)	2	3,5	5	5	2	3,5	5	5	2	3,5	5	5	5	5
Deney no	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Zaman (Dk)														
2	34,15	64,93	54,34	44,87	41,23	48,02	49,10	64,59	42,13	47,58	71,42	56,40	69,20	85,96
4	47,92	56,28	62,30	45,35	41,01	47,16	53,57	61,82	43,44	92,59	85,71	62,04	66,96	75,37
6	37,76	59,05	50,59	46,26	36,58	53,57	50,80	60,36	53,20	63,22	67,79	62,96	66,44	65,14
8	42,37	56,92	52,03	53,57	51,41	51,23	51,45	59,63	34,00	55,35	64,23	52,95	63,30	67,50
10	40,90	55,81	47,46	60,48	42,55	52,00	50,84	61,00	34,09	51,94	59,17	44,84	63,50	68,72
12	40,40	44,94	49,91	50,71	28,03	53,92	47,46	59,27	29,44	51,94	49,66	59,17	52,86	63,50
14	37,97	31,70	49,58	49,54	14,41	48,24	46,30	49,49	23,40	42,01	53,90	54,64	43,41	49,30
16	26,46	26,76	48,89	49,95	13,46	40,17	47,35	45,56	20,33	27,90	49,26	58,42	40,37	35,84
18	19,34	25,13	47,05	43,32	13,78	33,55	43,25	41,81	12,43	20,39	42,40	51,50	41,90	36,63
20	12,27	24,93	41,26	33,91	13,83	30,90	41,35	38,84	11,22	19,55	36,36	44,74	39,81	34,86
22	12,72	24,47	40,34	27,07	13,52	27,79	34,03	34,16	11,55	21,27	31,38	40,56	41,60	32,17
24	12,54	23,63	31,59	23,75	13,52	26,97	33,44	34,87	10,61	20,11	32,78	41,66	37,92	30,73
26	12,55	24,54	26,03	37,42	12,95	25,63	31,31	35,04	10,88	20,12	37,22	38,61	36,18	31,08
28	12,09	24,08	30,04	26,89	12,92	25,32	29,70	34,12	11,71	20,14	33,80	36,78	34,13	32,94
30	12,27	24,65	25,61	23,59	12,72	25,12	29,51	34,55	12,10	20,22	35,62	36,72	35,65	31,57
32	11,38	24,00	23,66	23,59	12,71	25,38	29,44	34,39	12,65	20,14	31,96	35,84	36,96	31,02
34	11,27	24,21	22,64	23,66	12,24	24,10	29,49	32,75	12,52	21,59	30,07	34,76	35,86	28,51
36	11,24	24,13	21,09	23,55	12,21	24,39	29,62	32,28	12,53	21,81	35,69	34,66	34,44	28,58
38	10,94	23,74	19,71	23,31	12,46	24,30	26,50	32,98	12,73	21,74	31,77	34,52	33,35	29,54
40	10,76	23,27	20,36	22,72	12,32	24,21	27,50	32,88	12,61	27,70	31,13	34,68	33,00	30,16
42	11,72	23,15	21,60	22,42	12,35	24,35	27,51	33,06	12,71	21,51	30,89	33,84	33,68	29,74
44	10,75	23,01	19,63	21,40	12,17	24,15	26,00	32,58	13,22	19,95	33,03	32,32	33,07	29,52
46	10,74	22,92	19,71	21,80	12,30	24,52	27,51	32,56	14,10	20,22	30,95	34,15	33,86	30,22
48	10,50	23,42	19,54	21,42	12,08	24,65	27,28	32,46	13,13	21,15	30,84	32,01	33,63	30,38
50	10,58	23,18	19,51	22,04	12,11	24,50	28,40	32,09	13,16	20,68	30,56	32,55	32,27	28,26
52	10,60	22,95	18,88	25,06	11,69	24,08	26,73	32,07	13,79	20,01	29,12	31,18	31,54	29,48
54	10,03	22,54	18,84	23,00	12,21	24,02	28,18	31,51	13,29	20,21	30,30	31,78	32,01	28,11
56	10,35	22,10	18,87	22,68	12,04	23,77	25,60	31,39	13,00	19,44	28,32	32,01	31,83	30,72
58	10,72	21,58	18,40	20,95	12,06	24,04	25,04	31,22	13,24	19,63	31,62	32,12	33,38	28,58
60	9,71	21,94	19,20	20,63	12,25	23,95	25,13	30,53	13,20	20,20	31,08	31,54	36,12	29,39
62	10,02	21,31	18,84	20,87	12,06	23,27	25,97	30,94	13,66	20,08	27,95	31,18	33,38	28,98
64	10,00	21,15	18,55	20,71	12,23	23,25	25,71	31,03	13,56	20,53	28,55	31,30	34,22	30,38
66	10,00	21,06	18,27	20,84	12,26	23,43	25,80	30,83	14,00	21,15	29,26	31,13	34,26	31,18
68	10,54	21,27	17,94	20,79	12,28	23,25	25,40	30,37	13,84	21,01	28,49	30,07	32,62	29,35
70	10,36	21,20	17,42	20,06	12,24	23,21	25,51	30,46	13,95	21,40	29,68	31,10	31,20	30,10
72	9,93	21,33	17,93	20,59	12,28	23,36	25,09	30,53	13,73	21,32	30,37	30,80	32,66	31,29
74	10,00	21,70	17,80	20,66	12,25	23,40	25,91	30,30	13,86	21,66	30,06	29,70	32,27	30,21
76	9,95	21,06	17,99	20,44	12,45	23,09	25,31	30,16	14,02	21,60	30,45	29,70	32,46	29,83
78	9,83	20,98	17,43	20,34	12,32	22,96	25,06	30,48	14,21	21,80	29,39	31,25	32,84	29,33
80	9,85	21,12	17,68	20,58	12,52	22,76	24,76	30,36	14,29	21,86	29,52	30,91	33,35	29,42

Çizelge 3.3 2 ve 3,5g/L oranında katalizör varlığında oluşan toplam hidrojen miktarı (ml)

NaOH	0 mmol/L	10 mmol/L	20 mmol/L	0 mmol/L	10 mmol/L	20 mmol/L
KO	2 g/L			3,5 g/L		
Deney no	1	5	9	2	6	10
Süre (Dk)						
0	0	0	0	0	0	0
10	203,10	212,78	206,86	292,99	251,98	310,68
20	339,54	296,29	303,68	446,45	458,77	472,47
30	401,71	361,92	360,53	567,82	589,60	574,33
40	457,30	423,86	423,57	687,17	711,98	687,31
50	511,59	484,87	489,89	802,85	834,15	790,82
60	563,00	545,12	556,41	913,96	954,01	890,31
70	613,92	606,19	625,42	1019,95	1070,43	994,48
80	663,48	668,01	695,53	1126,14	1186,00	1102,72

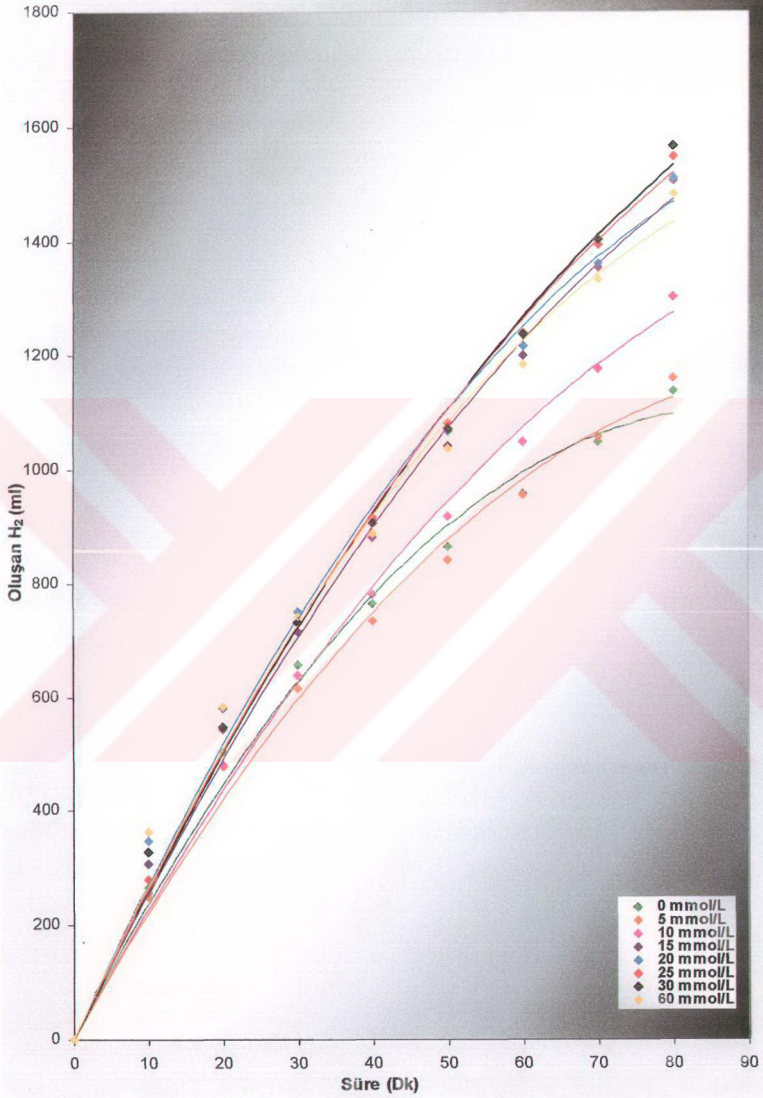
Çizelge 3.4 5g/L oranında katalizör varlığında oluşan toplam hidrojen miktarı (ml)

NaOH	0 mmol/L	5 mmol/L	10 mmol/L	15 mmol/L	20 mmol/L	25 mmol/L	30 mmol/L	60 mmol/L
KO	5 g/L							
Deney no	3	4	7	8	11	12	13	14
Süre (Dk)								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	266,72	250,53	255,76	307,41	348,32	279,19	329,4	362,69
20	503,41	477,96	481,47	542,37	579,90	547,66	547,75	582,82
30	657,02	616,68	639,46	715,11	750,70	741,99	733,23	741,31
40	764,48	733,51	782,01	880,39	911,32	916,45	906,84	889,12
50	864,47	842,59	918,71	1043,15	1067,59	1081,32	1073,35	1037,24
60	958,66	954,91	1049,39	1199,87	1218,03	1239,95	1238,23	1183,52
70	1049,68	1058,18	1177,78	1353,50	1361,96	1394,73	1403,91	1333,51
80	1138,51	1160,79	1303,91	1505,32	1511,75	1547,09	1567,49	1483,59

3.4 Bulguların Yorumlanması

İzopropanolün dehidrojenasyonu bir çok parametreden etkilenmektedir. Reaksiyon ortamına ilave edilen alkali bileşikleri katalizör yüzeyi ile etkileşime girebilir ve katalizörün bazitesini kontrol altında tutabilir (Ukiso ve Miyadera, 2004). Seçilmiş katkı maddesine göre katalizörün etkinliği değişmekte dolayısıyla reaksiyon hızı ve dönüşüm oranı da değişmektedir.

5 g/L Raney-Ni katalizörü konsantrasyonunda endotermik reaktöre ilave edilen NaOH



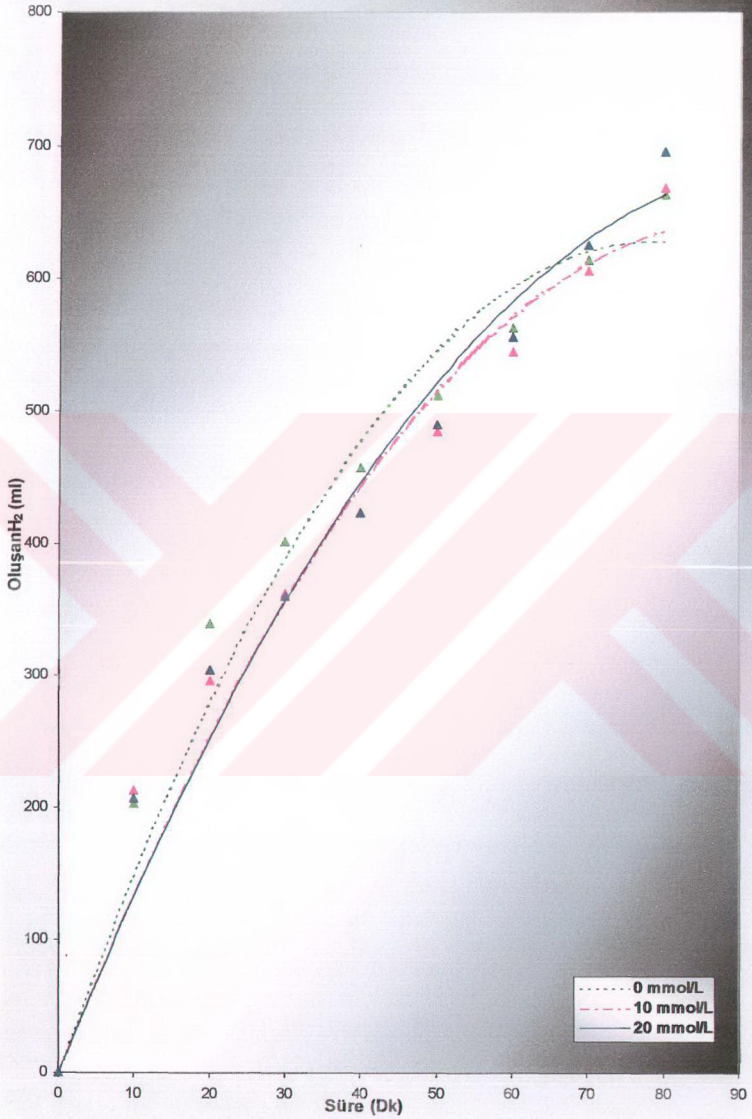
Şekil 3.2 5 g/L katalizör varlığında farklı NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen miktarları (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 3, 4, 7, 8, 11, 12, 13, 14)

katkı maddesinin 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 60 mmol/L konsantrasyonlarında oluşan hidrojen miktarı üzerine etkisinin zamanla değişimi Şekil 3.2'de verilmiştir. NaOH konsantrasyonunun artmasıyla elde edilen hidrojen miktarının önemli ölçüde artırdığı görülmüştür. Deneysel sonundaki toplam hidrojen miktarları göz önüne alınarak bir değerlendirme yapıldığında: NaOH'in reaksiyon ortamına ilave edilmediği (0 mmol/L) durum ile 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 60 mmol/L konsantrasyonlarındaki NaOH'in endotermik reaktöre ilavelerini içeren deneyler karşılaştırıldığında, toplam elde edilen hidrojen miktarlarının sırasıyla % 2; 14,5; 32,2; 32,7; 35,8; 37,6; 30 oranlarında arttığı gözlemlenmiştir. Buradan yola çıkarak, 15 mmol/L katkı maddesi konsantrasyonlarına kadar kademe kademe artırılan NaOH konsantrasyonları, hidrojen oluşumunu önemli ölçüde arttırmaktadır. Bu değerden sonra 60 mmol/L'ye kadar artırılan NaOH katkı maddesi konsantrasyonu, artışta bir azalma ile yine oluşan hidrojen miktarını arttırmaktadır.

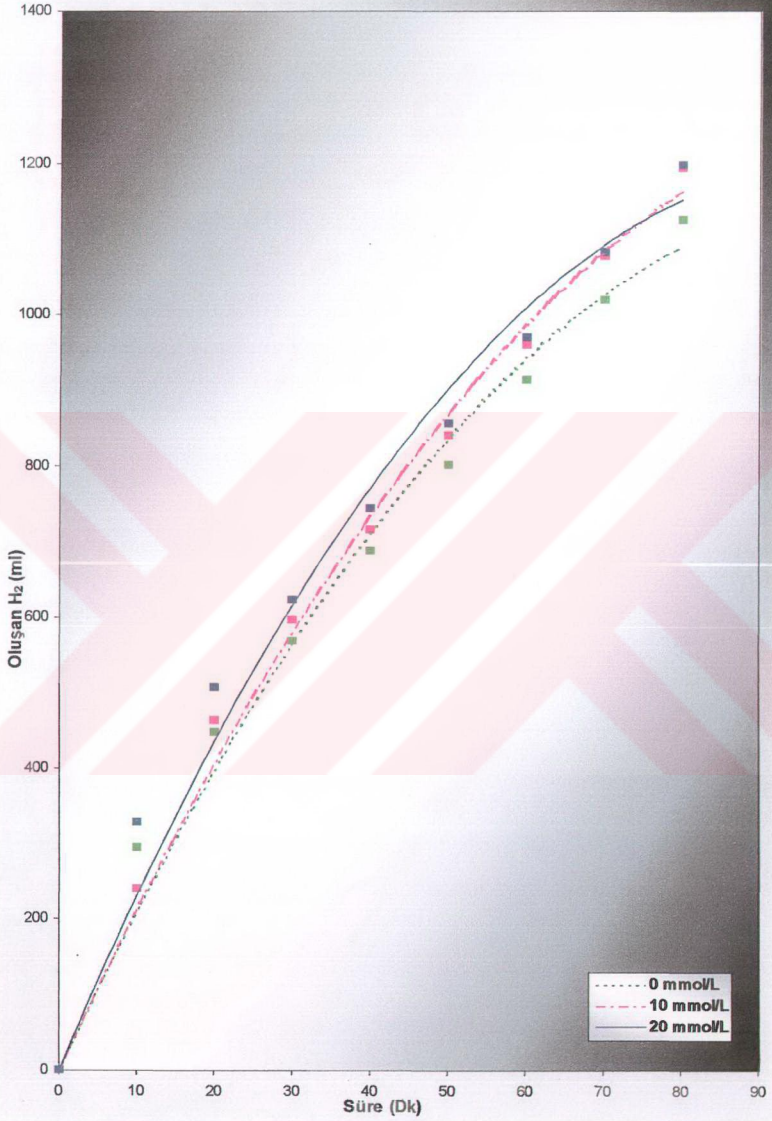
Şekil 3.3, 2 g/L sabit katalizör oranında, Şekil 3.4, 3,5 g/L sabit katalizör oranında, Şekil 3.5, 5 g/L sabit katalizör oranında; 0, 10 ve 20 mmol/L konsantrasyonlarındaki NaOH'in, oluşan hidrojen miktarı üzerindeki etkisini göstermektedir. 2 g/L katalizör varlığında NaOH konsantrasyonunun artırılmasının çok önemli bir değişime yol açmadığı, ancak katalizör konsantrasyonunun 3,5 g/L seçilmesiyle birlikte, elde edilen hidrojen miktarının biraz daha arttığı, 5 g/L katalizör konsantrasyonlarında en üst düzeye çıktığı görülmektedir.

Şekil 3.6, 0 mmol/L NaOH konsantrasyonunda, Şekil 3.7, 10 mmol/L NaOH konsantrasyonunda, Şekil 3.8, 20 mmol/L NaOH konsantrasyonunda; 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen miktarları üzerindeki etkisini göstermektedir. Katalizör konsantrasyonunun 2 g/L'den 3,5 g/L'ye artırılmasıyla, ortama ilave edilen 0 ve 10 mmol/L katkı maddeleri ile birlikte elde edilen hidrojen miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yine bu konsantrasyonlara sahip katkı maddeleri ile 5 g/L katalizör oranında çalışıldığında, 3,5 g/L ve 5 g/L katalizör konsantrasyonlarındaki sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür (Şekil 3.6 ve 3.7). Katalizör konsantrasyonunun etkisi, 20 mmol/L NaOH katkı maddesinin ortama ilave edildiği durumda daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.8).

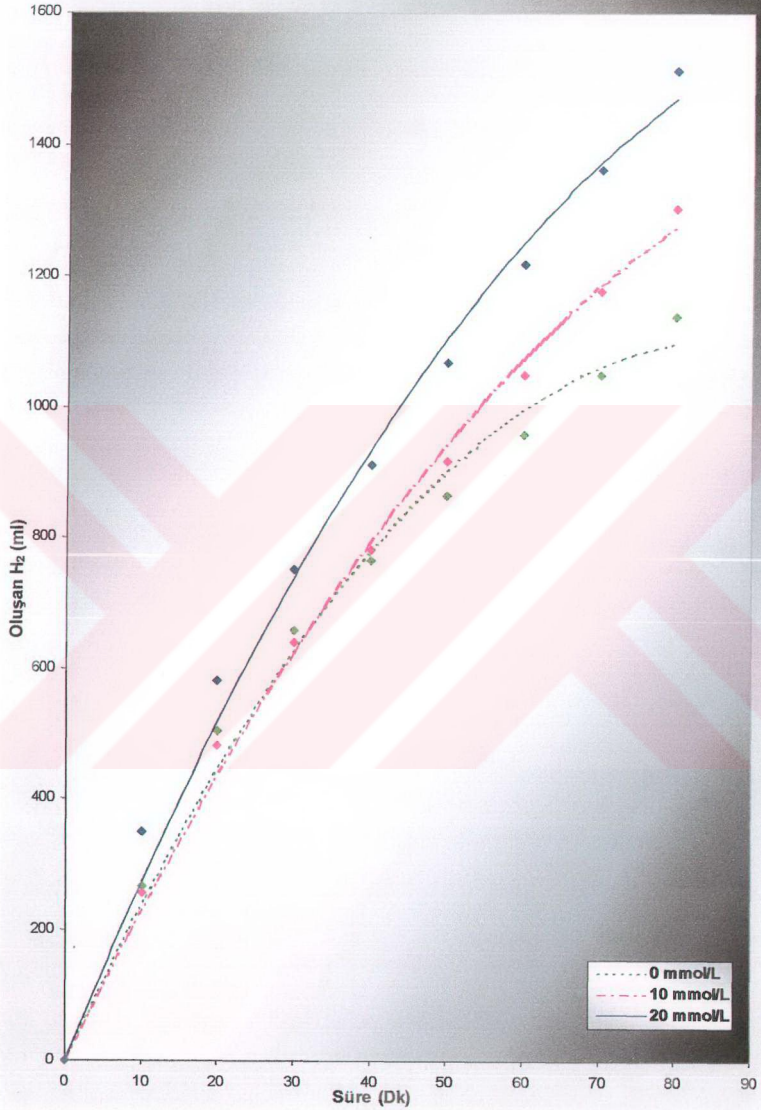
Yapılan bu çalışmalarda, Raney-Ni katalizör konsantrasyonunun ve NaOH katkı maddesi konsantrasyonunun ayrı ayrı ve birlikteki etkileri incelenmiştir. Buna göre, artan Raney-Nikel konsantrasyonları ile birlikte artırılan NaOH konsantrasyonları ile daha yüksek miktarlarda hidrojen elde edilmektedir ve NaOH'in etkisi yüksek katalizör konsantrasyonlarında daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.



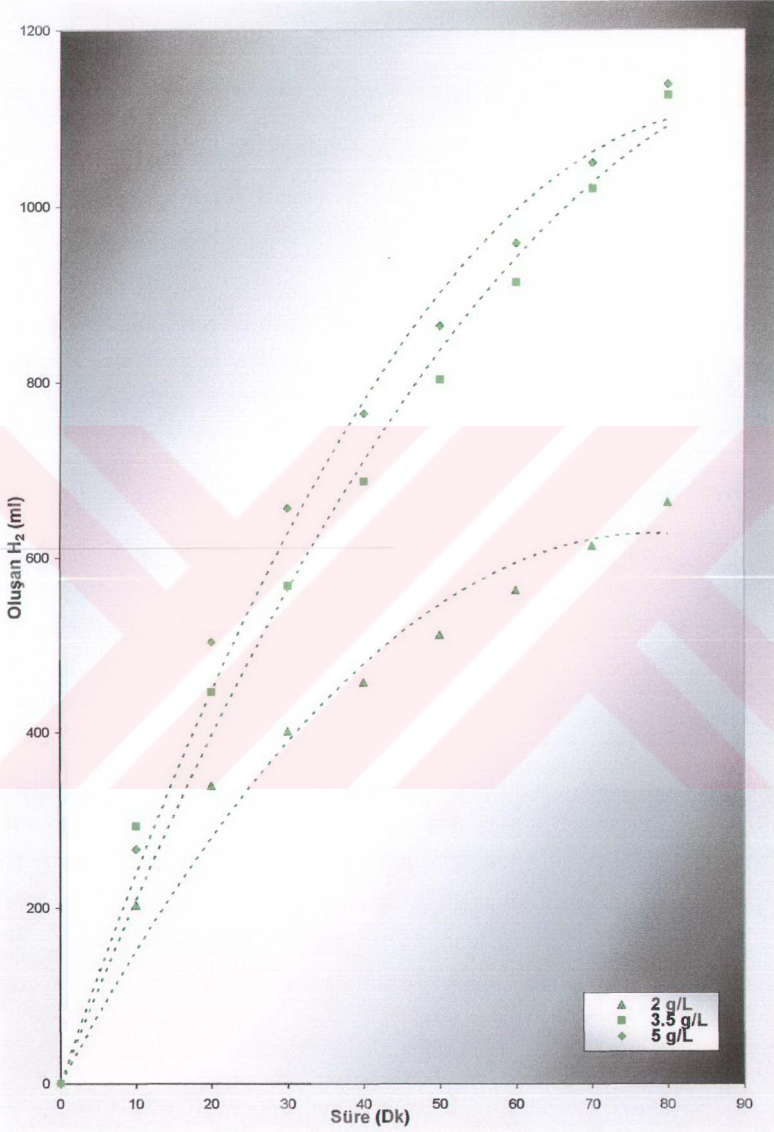
Şekil 3.3 2 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 1, 5, 9)



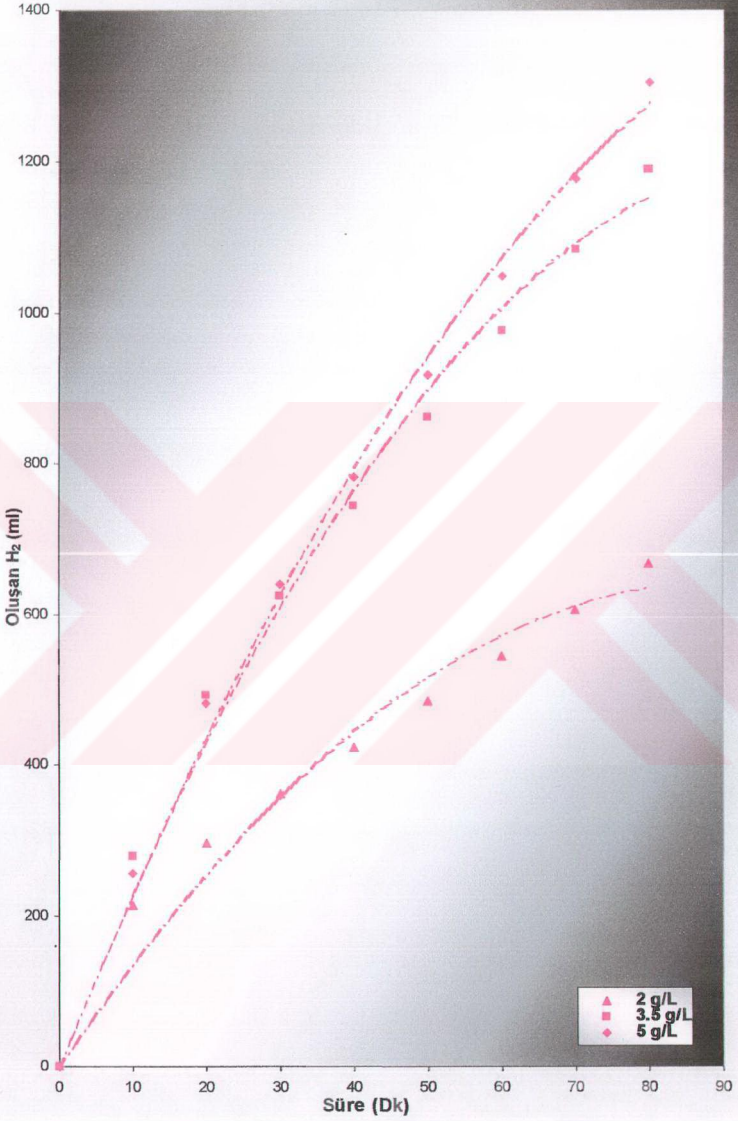
Şekil 3.4 3,5 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 2, 6, 10)



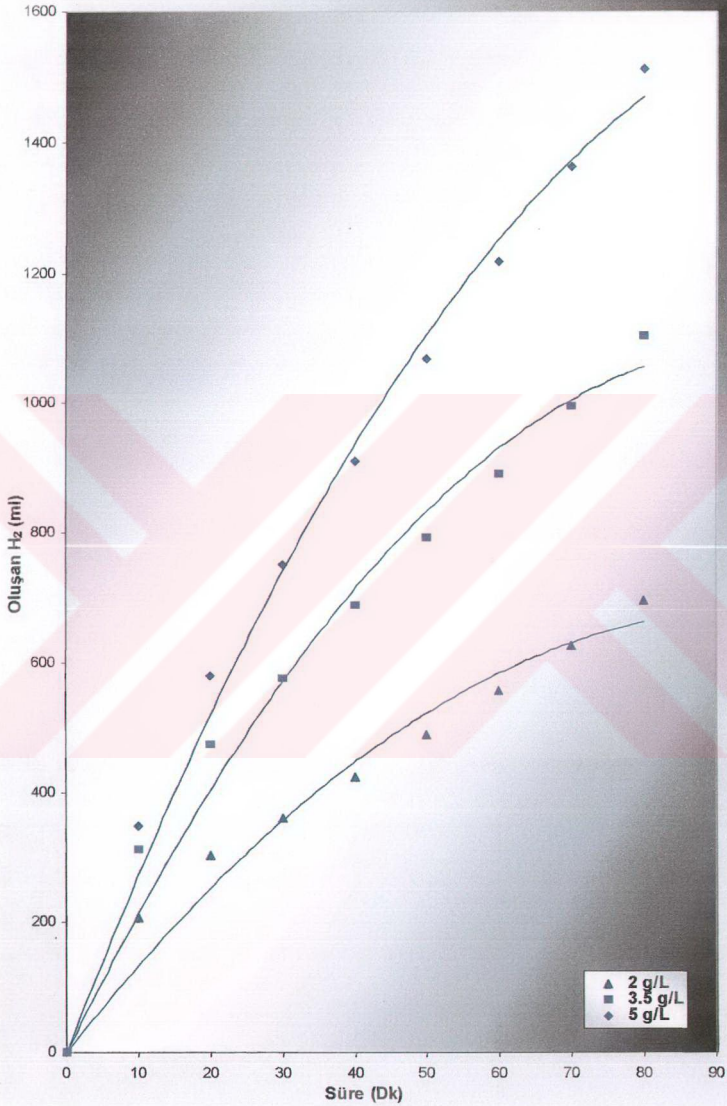
Şekil 3.5 5 g/L katalizör varlığında 0; 10; 20 mmol NaOH konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 3, 7, 11)



Şekil 3.6 0 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 1, 2, 3)



Şekil 3.7 10 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 5, 6, 7)



Şekil 3.8 20 mmol/L NaOH konsantrasyonunda 2; 3,5; 5 g/L katalizör konsantrasyonlarının oluşun hidrojen (ml) üzerindeki etkisi (Deney no: 9, 10, 11)

4. DENEYSEL TASARIM

4.1 İstatistiksel Analiz

İstatistik, verilerden sonuç çıkarma sanatı şeklinde tanımlanır ve bir çalışmanın tüm aşamalarında kullanılabilir. İstatistiksel çalışmalarda, nümerik ölçümlere dayalı yöntemler teorik olarak geliştirilir ve uygulanır. İstatistiksel yöntemler gözlemlerden bilgi edinmek ve onları temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, biraraya getirilen verilerin analizinde kullanılır. Bu yöntemler, ayrıca, araştırma amaçlı çalışmalarda deneylerin planlanması ve tasarlanmasında da uygulanır (Karaca, 2000).

Bu yüzyılın başlarına kadar nüfusun belirlenmesi, genetik ve astronomi gibi özel alanlar dışında geniş bir istatistiksel analiz uygulaması görülmemişken, 1920'lerden itibaren istatistiksel yöntemlerin çeşitli alanlara uygulanması artış göstermiştir. Bugün, hemen hemen her dalda, özellikle tarım, biyoloji, fizik, kimya, mühendislik, ekonomi, endüstriyel çalışmalar, tıbbi araştırmalar, meteoroloji, astronomi, psikoloji, sosyoloji ve ulaşımda, oldukça geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Karaca, 2000).

4.2 Deneysel Tasarım

İstatistikte ilk ve en önemli adım deneylerin tasarlanmasıdır. Deneysel tasarım, deney sonuçlarının geçerliliğini ve deneysel parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkilerinin olabildiğince hassas olarak kestirilmesini sağlayacak en az sayıda deneyin nasıl yapılacağına ışık tutar. Deneysel tasarımda, etkili olacağı düşünülen faktörler belirli bir plân çerçevesinde değiştirilerek, bir proses hakkında pek çok bilgi edinilebilir. Ayrıca, bu faktörlerin etkisine göre, proseste yapılması gereken değişikliklerin nasıl yapılacağı araştırılır (Hogg ve Ledolter, 1989).

Deneysel tasarım, herhangi bir model yaklaşımı için parametrelerin belirlenmesine; aynı zamanda, gereken tüm parametreler için kestirimler yapılmasına, mümkün olduğunca az deney yapılmasına ve modelin uygunluğunun test edilmesine izin verir. Deneysel tasarımların başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

Deney yapan araştırmacılar, zaman, para ve malzemenin olabildiğince en alt düzeyde kullanılmasını; buna karşın, mümkün olabilen en üst düzeyde ve en az hata ile, en iyi verimi elde etmek isterler. Buna bağlı olarak, her deneyde söz konusu olan riskleri minimize etmek

ve çalışma etkinliğini arttırmak için, istatistiksel tekniklere başvurulur. Kempthorne (1952)'a göre, istatistiksel olarak tasarlanmış bir deneysel çalışma genel olarak,

- Problemin tanımı veya ifadesi,
- Hipotezlerin formülasyonu,
- Deneysel teknik ve tasarımların belirlenmesi,
- Deneylemlerin yapılması için yeterli bilgi ve referansların sağlanması,
- Bütün yöntemler için gereken şartlar ve istatistiksel yöntemlerden hareketle deneysel planın hazırlanması,
- Deneylemlerin yapılması,
- Deneysel sonuçlara istatistiksel tekniklerin uygulanması,
- Elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde herhangi bir niceliğin temel alınması,
- Benzer veya aynı problemlerin incelenmesi ve tüm sonuçların toplu olarak değerlendirilmesi.

gibi adımlardan oluşur. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneylemler, laboratuvar ve zaman açısından karşılaştırıldığında, yaklaşık 10 misli kazanç sağlar (Hogg ve Ledolter, 1989).

Cevap Yüzeylerine Yaklaşımında Temel İlişkilerin Kurulması

Deneysel tasarımın ilk kademesinde, deneyin sonucunu doğrudan etkileyebilen herhangi bir değişken için kullanılan *faktör* kavramı ortaya çıkar. Faktörlerin şiddetini belirleyen değerlere *seviye*, faktör seviyelerinin özel birleşimlerine *işlem* ve herbir deneysel adımdan elde edilen sonuca ise *etki* denir (Morgan, 1991).

Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik sistemler incelenirken, bir ürünün verimi ya da verim %'si, saflığı, viskozitesi gibi bir y cevabının beklenen ortalama değeri, sıcaklık (ε_1), basınç (ε_2), zaman (ε_3), konsantrasyon (ε_4) gibi k nicel değişken ile ilişkilendirilen ve cevap yüzeyi olarak tanımlanan, $E(y) = f(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \dots, \varepsilon_k)$ şeklinde fonksiyonel bağıntılarla açıklanır. Bu faktörlerin gerçek nümerik ölçümleri yapılırken bunların kodlanmasıyla işlem kolaylaştırılır. Merkez noktalar temel alınarak, belirli aralıkta gerçekleştirilecek denemeler için, kodlama işlemi aşağıdaki gibi yapılır (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991):

$$x_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i0}}{s_i} \quad (4.1)$$

Burada,

x_i : parametrenin kodlanmış değeri

ε_i : parametre için çalışma aralığındaki değer

ε_{i0} : parametre için merkez nokta değeri

s_i : parametrenin çalışma aralığının seviyelere eşit olarak bölünmesi sonucunda iki değer arasındaki fark.

Faktöryel deneylerin sonuçları faktörün doğasına bağlıdır. Dolayısıyla, deneysel parametrelerin seçimi oldukça önemlidir. Sıcaklık, basınç, zaman gibi nicel değişken olan faktörlerin seviyelerinin fonksiyonu (Y cevap yüzeyi) polinomal yaklaşımlarla kolaylıkla fit edilebilir ve bu durum büyük avantajlar sağlar (Cochran ve Cox, 1957). Cevap yüzeyi,

$$Y_u = \phi(x_{1u}, x_{2u}, \dots, x_{ku}) + e_u \quad (4.2)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Burada,

u = gözlem sırası (1,2,...,n)

x_{iu} = i. faktör u. gözlem

ϕ = cevap yüzeyi fonksiyonu

e_u = deneysel hata.

ϕ cevap yüzeyi fonksiyonunun matematiksel yapısı bilinmiyorsa, deneysel bölge içinde birinci ve ikinci dereceden polinomlar denenerek istenilen şekilde yaklaşımlar sağlanabilir. x değişkenlerinin herbir seviyesine karşın ϕ cevap yüzeyi fonksiyonunu maksimize edecek polinomlar aranır. Bu polinomlar, matematiksel modeli bulmada büyük kolaylık sağlar (Cochran ve Cox, 1957).

4.3 Faktöryel tasarım

Bir faktörün, diğer bir faktörün farklı seviyeleri üzerinde test edildiği deneyler *faktöryel*

*deneyle*r olarak tanımlanır. Faktörlerin birebir olarak incelendiği faktöryel tasarımlar, herbir k faktörü için yüksek seviyeye (+) ve düşük seviyeye (-) karşılık gelen işlemlerden oluşur. Denemeler bu faktörlerin olası bütün birleşimleriyle gerçekleştirilir (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991). Herbir faktörün sonuçlar üzerindeki etkisi kolaylıkla görülebileceğinden, faktöryel tasarım en basit deneysel tasarım yöntemi olarak bilinir. Faktöryel deneysel tasarımların dezavantajı, k faktör sayısı arttıkça temel etkilerin ve etkileşimlerin tamamını kestirebilmek için gereken deney sayısının hızla artmasıdır. 2 seviyeli faktöryel tasarımlarda yapılması gereken deney sayısı, 2^k olarak belirlenir. Örneğin, 5 faktörlü bir deney için yapılması gereken deney sayısı $2^5=32$ dir.

4.4 Regresyon Analizi

İstatistiksel analiz, özellikle regresyon analizi, araştırma alanı ne olursa olsun hemen her araştırmacı tarafından kullanılan bir araçtır. Regresyon analizleri, Graybill ve Iyer (1994) tarafından, elde edilen verilerin olaylara katılım şeklini araştırma yöntemi olarak tanımlanmıştır. Araştırmacı önce regresyon denkleminde ulaşmaya çalışır, sonra bu denklemi çeşitli yönlerden incelemeye tabi tutar (Serper, 1986).

Deneysel verilerin yorumlanması amacıyla geliştirilen modellere, riskler yok edilerek matematiksel yaklaşımlar yapılır. Nicel ya da nitel deneysel sonuçların ortaya çıkmasında birçok etkenler rol oynar. Herhangi bir bağımlı değişken (y), pek çok bağımsız değişkenlerin (x) fonksiyonu olarak $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ şeklinde ifade edilebilir. Değişkenler arasında bir ilişkinin olduğu tahmin edildiğinde, bu ilişkiyi en iyi biçimde ifade edebilen matematiksel denklemler kurulabilir. Bu matematiksel denklemler iki değişkenli doğrusal bir denklem olabileceği gibi, iki ya da daha çok sayıda değişken içeren polinomal fonksiyonlar şeklinde de olabilir. İlişkinin matematiksel bir fonksiyonla ifade edilmesi, değişkenlerin bağımlı veya bağımsız değişkenler olarak kabul edilmesi ile mümkündür. Sonuç niteliğinde olan değişken bağımlı değişken, bağımlı değişkendeki değişikliklerin sebeplerini saptamak için ilişki kurulan değişken ise bağımsız değişken olarak kabul edilir (Köksal, 1995; Miller vd., 1990; Siegel, 1988; Şenocak, 1990). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler araştırılırken, öncelikle bu ilişkinin gerçekten var olup olmadığı, daha sonra biçimi ve gücü değerlendirilir.

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden; bu ilişkinin gücünü ve biçimini gösteren bir denklem sistemi oluşturulur. Ancak regresyon analizi, ilişkinin kuvveti ve derecesi hakkında kesin bir bilgi sağlayamamaktadır (Miller vd.,

1990; Serper, 1986). Örneğin, m tane faktör için n tane deney yapıldığı kabul edilirse, elde edilen gözlemler, y_1, y_2, \dots, y_n olmak üzere;

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_m x_{m1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_m x_{m2} + \varepsilon_2 \\ &\vdots \\ y_n &= \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_m x_{mn} + \varepsilon_n \end{aligned} \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad x = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \dots & x_{m1} \\ x_{12} & x_{22} & \dots & x_{m2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \dots & x_{mn} \end{bmatrix}_{n \times m} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_m \end{bmatrix}_{m \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad (4.4)$$

elde edilir. Bu matrislerden hareketle model denklemin katsayıları,

$$\beta = (x^t \cdot x)^{-1} \cdot x^t \cdot y \quad (4.5)$$

şeklinde bir ifadeden elde edilir (Box ve Draper, 1987; Miller vd., 1990; Morgan, 1991).

Burada,

x = Kodlanmış katsayılar matrisi,

x^t = x matrisinin transpozesi.

Model Denklemin Kontrolü

Elde edilen regresyon model denkleminin ne kadar uygun olduğunu anlamak için, aşağıda açıklanan bazı analizlerin uygulanması gereklidir (Box vd., 1978; Cochran ve Cox, 1957; Hogg ve Ledolter, 1989; Miller vd., 1990).

Kalanların toplamı

Deneysel hata değerlerinin ε_i bağımsız olduğu iki değişkenli bir sistem için;

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \varepsilon_i \quad (4.6)$$

olmak üzere,

$$e_1 = y_1 - \hat{y}_1 = y_1 - b_0 - b_1 x_{11} - b_2 x_{21}$$

$$\begin{aligned} e_2 &= y_2 - \hat{y}_2 = y_2 - b_0 - b_1 x_{12} - b_2 x_{22} \\ &\vdots \end{aligned}$$

$$e_n = y_n - \hat{y}_n = y_n - b_0 - b_1 x_{1n} - b_2 x_{2n} \quad (4.7)$$

şeklindeki sistem için n tane deneyde gözlenen y_i değerleri ile model denklemden elde edilen ilgili \hat{y}_i değerleri arasındaki farkların toplamı,

$$\Sigma e_i = \Sigma (y_i - \hat{y}_i) = 0 \quad (4.8)$$

olmalıdır (Box ve Draper, 1987; Miller vd., 1990).

Korelasyon analizi ile değişkenler arasında herhangi bir bağıntının bulunup bulunmadığı saptanır ve değişkenler arasındaki ilişkinin derecesini belirlenir. Ancak, sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı, modelden elde edilen değerlerin (\hat{y}_i) ve deneysel verilerin (y_i) deneysel sonuçların nümerik toplamlarının deney sayısına oranı ile saptanan ortalama değerden (\bar{y}_i) uzaklaşma derecesi olup,

$$R^2 = \frac{\Sigma (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\Sigma (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.9)$$

ifadesine bağlı olarak bulunur. R değeri +1 ile -1 arasında değişir. R'nin +1 değer alması, değişkenler arasında pozitif tam bir doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar; -1 değer alması durumunda ise, negatif tam bir ilişki sözkonusudur. R'nin sıfıra yaklaşması ilişkinin zayıfladığını gösterir. Ancak unutulmaması gereken bir nokta, R katsayısının doğrusal bir ilişki göstergesi olduğudur. Aralarında çok güçlü bir eğrisel bağıntının bulunduğu değişkenler arasında R katsayısı çok küçük çıkabilir. Bu yüzden, korelasyon katsayısının, özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyeceği de gözönünde bulundurulmalıdır (Köksal, 1995; Miller vd., 1990; Serper, 1986).

4.5 Varyans (ANOVA) analizi

İlk olarak Sir Ronald A. Fisher tarafından önerilen ve kısaca ANOVA analizi olarak bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır ve oldukça kapsamlıdır (Çizelge 4.1). Özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde varyans ölçümlerinde kullanılır (Miller vd., 1990). Deneysel sonuçların tamamının toplu olarak yorumlanabilmesine olanak tanır.

Varyans analizi nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir. Özellikle faktöryel deneylerden elde

edilen modeller varyans analizine tabi tutulur. Deneysel sonuçların toplam varyasyonu, gruplar arası (model) faktör varyansı ve grup içi (kalan veya hata) faktör varyansı olacak şekilde varyanslara ayrılır (Çizelge 4.1). Diğer bir deyişle toplam varyans, gruplar arası varyans ile grup içi varyansın toplamıdır (Box ve Draper, 1987; Box vd., 1978; Hogg ve Ledolter, 1989; Miller vd., 1990; Morgan, 1991).

Çizelge 4.1 Varyans (ANOVA) analizi (Cochran ve Cox, 1957; Draper ve Smith, 1981)

	KARELERİN TOPLAMI (SS)	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)
REGRESYON (MODEL) i) Birinci dereceden terimler ii) İkinci dereceden terimler	$\Sigma(\hat{y}_i - \bar{y})^2$ $\Sigma\beta_i(iy)$ $b_0(0y) + \Sigma\beta_{ii}(iyy) + \Sigma\beta_{ij}(ijy) - G^2/N$	k $k(k+1)/2$
KALAN i) Uygunluk ii) Deneysel hata	$\Sigma(y_i - \hat{y}_i)^2$ çıkartma yoluyla bulunur $\Sigma(y_{hi} - \bar{y}_i)^2$	$n_2 - k(k+3)/2$ $n_1 - 1$
TOPLAM	$\Sigma(y_i - \bar{y})^2$	$n_1 + n_2 - 1$

F oranı ilk defa Sir Ronald A. Fisher tarafından 1924 yılında geliştirilmiş ve adının baş harfiyle adlandırılmıştır. F oranı, ANOVA çizelgesinde gruplar arası varyansın (model) grup içi varyansına (hata) oranını ifade eder.

Hata yapmanın maksimum olasılığı modelin anlamlılık düzeyini belirlediğinden, önceden istenilen düzeyde seçilmesi hatayı azaltma şansını verir. Anlamlılık düzeyi testleriyle modelin reddedilip edilmeyeceğine karar verilir. Anlamlılık düzeyi için %1 ve %5 seviyeleri özellikle benimsenir. Örneğin, %5 anlamlılık düzeyinin seçilmesi, kabul edilmesi gereken bir modelin %5 olasılıkla reddedilebileceğini; diğer bir deyişle, doğru bir kararın %95 güvenle verilmiş olmasından emin olunabileceği anlamını taşır (Miller vd., 1990; Serper, 1986).

Varyans analizinde, kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir, anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F çizelgelerinde serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F değerleri ile kıyaslanır. Modelin geçerli olması için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartının

sağlanması gerekir. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ ise, model denklemin sistemi tanımlamaya uygun olduğu düşünülür. $F_{\text{hesaplanan}} < \text{kritik } F_{\text{çizelge}}$ ise, anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemden bazı parametrelerin modellenen çıkarılmasıyla $F_{\text{hesaplanan}}$ 'nın değeri artırılabilir. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlanamıyor ise, model denklem değiştirilir (Köksal, 1995; Baykul, 1996; Cochran ve Cox, 1957; Siegel, 1988).

4.6 Deneysel Tasarım Temelinde Modelleme Çalışması

Deneysel tasarım, bir prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin deneysel modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan deneysel tasarım tekniği, minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi sağlayarak, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesini sağlar. Prosesin davranışında etkili olacağı düşünülen faktörler yapılan tasarım çerçevesinde değiştirilerek, proses hakkında bilgi sağlanmasının yanı sıra, proseste yapılması gereken değişiklikler de belirlenebilir. Deneysel tasarımlarda başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957).

Model oluşturma aşaması, oluşturulan modelin sonuçlar ışığında doğruluğunun göz önünde bulundurulduğu, modelin özelliklerinin ve tanımlamalarının ileri sürüldüğü adımdır. Çalışma süreci, kıyaslamaların yapıldığı, benzerliklerin, farkların ve eğilimlerin arandığı, verilerin serbestçe birbirleri ile etkileşmesi gereken, insanoğlu aklının sistem hakkında neler bildiğinin hesabının tutulduğu yaratıcı bir adımdır. Deneysel tasarımların bir sınıfı olan "Faktöryel" tasarımlar bu işlemi oldukça kolaylaştırır.

Faktöryel tasarımın aşağıdaki özelliklere sahip olması istenir:

- 1- Model oluşturulması ve kritiğinin yapılması kolaylaştırabilmek için çoklu kıyaslamaların yapılmasına olanak sağlamalıdır.
- 2- Parametrelerin yüksek derecede kestirimleri yapılabilmesi ve bu kestirimlerin, aynı alanı işgal eden çok küçük veya neredeyse çok küçük değişikliklerle başka herhangi bir tasarım ile yapılmasını sağlamalıdır.
- 3- Faktöryel tasarımın basit hesaplamalara neden olması beklenir.

Değişkenlerin sadece iki seviyede yer aldığı faktöryel tasarımlar "iki seviyeli faktöryel tasarım" olarak adlandırılır. Bunun gibi tasarımlar keşif türü bir araştırmada, sistem hakkında fazla bir bilginin olmadığı ve model denklemin hala teşhis edilmediği çalışmalarda

kullanışlıdır. İki seviyeli model, birçok türün ana blok yapılarının geliştirilmesinde kullanılabilir (Box ve Draper, 1987).

Model Denklemin Yorumlanması

Örneğin, iki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemi, katsayı değerlerine bağlı olarak aşağıdaki şekilde verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (4.10)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan (optimum nokta) herhangi bir yönde uzaklaşmanın artış ya da azalış şeklindeki etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\frac{\partial Y}{\partial x_1} = \beta_1 + 2\beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x_2} = \beta_2 + 2\beta_{22} x_2 + \beta_{12} x_1 = 0 \quad (4.12)$$

Dönüm noktası:

$$x_{1,0} = \frac{\beta_{12}\beta_2 - 2\beta_{22}\beta_1}{4\beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}^2}, \quad x_{2,0} = \frac{\beta_{12}\beta_1 - 2\beta_{11}\beta_2}{4\beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}^2} \quad (4.13)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x_1^2} = 2\beta_{11}, \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} = 2\beta_{12}, \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2^2} = 2\beta_{22} \quad (4.14)$$

bir fonksiyonun iki çözümü olduğunda; her ikisi negatif değerli ise bir maksimum noktaya, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktaya, biri pozitif biri negatif ise semer noktaya sahip olduğu bilgisi temelinde, model denklemin optimum noktası aranır.

4.7 Modelleme

Yapılan çalışmanın modellenmesinde iki seviyeli faktöryel deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Burada katalizör konsantrasyonu ve NaOH konsantrasyonu hidrojen oluşumu üzerindeki etkili parametreler olarak belirlenmiştir. Tasarım iki parametrenin iki seviyede (-1,+1) incelenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Seviye değerleri ile sayısal değerler arasındaki

ilişki Draper ve Smith tarafından verilen (4.15) eşitliği ile aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$x = \frac{\text{Orijinal Deger} - \text{Merkez Nokta Degeri}}{\text{Aralik Degeri}} \quad (4.15)$$

Bu denklem her bir faktör için aşağıdaki biçimde yazılır.

$$x_1 = \frac{\text{Katalizör Konsantrasyonu} - 3.5}{1.5} \quad (4.16)$$

$$x_2 = \frac{\text{NaOH konsantrasyonu} - 10}{10} \quad (4.17)$$

Deneysel tasarıma ait faktörler ve seviyeler Çizelge 4.2'de verilmektedir:

Çizelge 4.2 Deneysel tasarımın faktör ve seviyeleri

FAKTÖRLER	Seviye Değeri (-1)	Merkez Değer	Seviye Değeri (+1)
Katalizör Kons. (g / L)	2	3.5	5
NaOH Kons. (mmol /L)	0	10	20

Deneysel tasarım ışığında yapılan deneylerden elde edilen cevapların, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanıp, model denkleminin oluşturulması için ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli polinom modelleri kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. Örneğin ikinci dereceden cevap yüzey modeli, polinomal olarak aşağıdaki ifade ile geliştirilebilir (Box ve Draper, 1987):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i>j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.18)$$

Burada Y, sistemin cevabı; β_0 , sabit; β_i , β_{ii} , β_{ij} , herbir faktörün katsayısı; x_i , x_j ise kodlanmış değişkenler yani faktörlerdir. β katsayısının sayısal değerleri katlı regresyon metodunu kullanan ve aynı zamanda varyans (ANOVA) analizi yapabilen Statgraphics 5.1 bilgisayar programı ile bulunmuştur.

Bu çalışmada, deneysel faktörler olan katalizör konsantrasyonu (x_1) ve katkı maddesi

konsantrasyonunun (x_2) elde edilen hidrojen miktarı üzerindeki etkileri incelenmiş ve model cevap denklemi araştırılmıştır. İki parametre ve bir merkez noktadan (sıfır noktası) oluşan iki seviyeli deneysel tasarım şartları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Faktöryel deneysel tasarım planı

FAKTÖRLER	
X_1 Katalizör Kons. (g / L)	X_2 NaOH Kons. (mmol /L)
(-1) 2	(-1) 0
(-1) 2	(0) 10
(-1) 2	(+1) 20
(0) 3,5	(-1) 0
(0) 3,5	(0) 10
(0) 3,5	(+1) 20
(+1) 5	(-1) 0
(+1) 5	(0) 10
(+1) 5	(+1) 20

Faktöryel deneysel tasarım metoduna uygun şartlarda yapılan izopropanol dehidrojenasyonundan elde edilen deneysel değerler ve model denklemden hesaplanan toplam hidrojen miktarlarına ait değerler Çizelge 4.4 ile verilmektedir.

Çizelge 4.4 Faktör seviye değerleri ve sistemde elde edilen toplam hidrojen miktarı cevapları

Deney No	FAKTÖRLER		ELDE EDİLEN H_2 (ml)	
	x_1 Katalizör Kons.	x_2 NaOH Kons.	Deneysel Değer	Hesaplanan Değer
1	(-1)	(-1)	663,48	658,94
5	(-1)	(0)	668,01	677,08
9	(-1)	(+1)	695,53	691,00
2	(0)	(-1)	1126,14	1135,21
6	(0)	(0)	1186,00	1168,68
10	(0)	(+1)	1198,56	1207,63
3	(+1)	(-1)	1138,51	1133,97
7	(+1)	(0)	1303,91	1312,98
11	(+1)	(+1)	1511,75	1507,21
4	(+1)	(-0,5)	1160,79	1221,57
8	(+1)	(+0,5)	1505,32	1408,19

Faktöryel deneysel tasarım koşullarında yapılan deneylerden elde edilen deneysel sonuçlara ait model denklemi aşağıdaki gibidir.

$$Y_{H_2} = 1168.68 + 317.95x_1 + 36.21x_2 + 85.2975x_1x_2 - 173,64x_1x_1 + 2,745x_2x_2 + 65,1125x_1x_1x_2 + 4,8625x_2x_2x_1 \quad (4.19)$$

Elde edilen bu model denklemi izopropanol dehidrojenasyonunda, 80 dakika deney süreleri boyunca, deneysel parametreler ile toplam oluşan hidrojen miktarları arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Hesaplamalarda elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için *kalanların toplamına* ve *korelasyon katsayılarına* bakılmıştır. Kalanların toplamının ($\sum e$) 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denkleminin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir. Ayrıca elde edilen model denklem, istatistiksel anlamı açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

Model denkleminde (Y_A), korelasyon katsayısı 0,9921 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel anlam açısından uygunluğun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.5'de verilmektedir.

Çizelge 4.5 İzopropanol dehidrojenasyonu için ANOVA analizi sonuçları

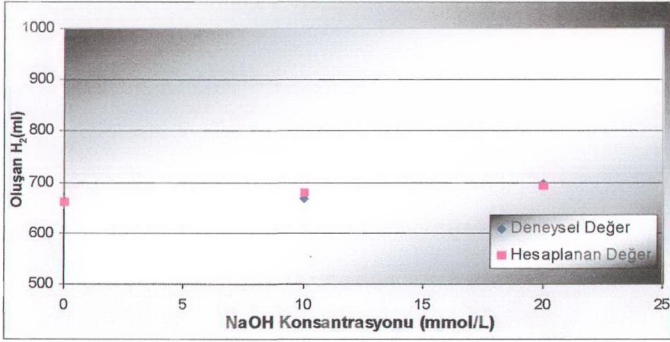
KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (ν)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI	P DEĞERİ
MODEL	7	752126,000	107477	144,96	0,0630
KALAN	1	741,241	741,201		
TOPLAM	8	752867,241			

%90 önem seviyesi için, çizelgeden (Ek 1, Çizelge 1) $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri yaklaşık olarak 8,13 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonucunda elde edilen $F_{\text{hesaplanan}}$ 'ın değeri ise 144,96'dır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemi yapılan izopropanol dehidrojenasyonu deneylerini %90 anlamlılık düzeyinde tanımlamaktadır.

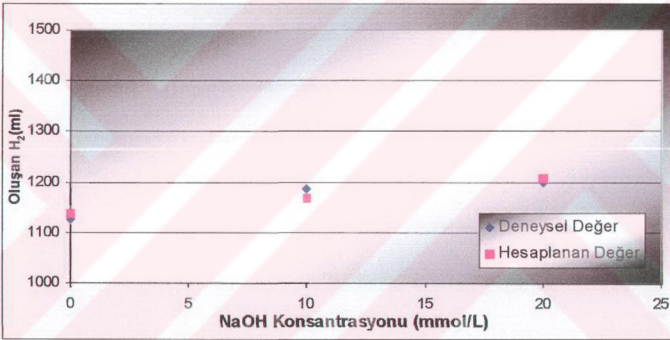
Model denklemi incelendiğinde katalizör oranı (x_1), izopropanol dehidrojenasyonu deneylerinde oluşan hidrojen miktarları için ortama ilave edilen NaOH miktarlarına (x_2) nazaran daha etkili bir parametre olarak göze çarpmaktadır. Katalizör konsantrasyonu için

bulunan β_1 katsayısının 317,95 gibi oldukça yüksek ve pozitif değerde olması katalizör konsantrasyonu arttıkça oluşan hidrojen miktarının artacağını göstermektedir. Bununla birlikte NaOH konsantrasyonuna ait olan β_2 katsayısının 36,21 gibi pozitif bir değere sahip olması artan NaOH konsantrasyonlarının da izopropanol dehidrojenasyonunu olumlu yönde etkilediğini ancak artan katalizör konsantrasyonlarına kıyasla daha küçük bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. β_3 katsayısı katalizör konsantrasyonu ve NaOH konsantrasyonunun oluşan hidrojen miktarına birlikte etkisini göstermektedir. Bu katsayının 85,2975 gibi pozitif bir değer alması x_1 , katalizör konsantrasyonu ve x_2 , NaOH konsantrasyonlarının beraber artırılması durumunda sistemde oluşan hidrojen miktarlarının artacağını işaret etmektedir. β_4 katsayısının (-173,645) negatif bir değere sahip olması, yüksek oranlarda artırılan katalizör konsantrasyonlarının hidrojen oluşumunu azaltacağını göstermektedir. Aynı şekilde yüksek oranlarda artırılan NaOH konsantrasyonları ifade eden β_5 katsayısının 2,745 olan pozitif değeri, ortama ilave edilen NaOH'in hidrojen oluşumunu her durumda pozitif yönde etkilediği ancak, yüksek konsantrasyonlarda fazla bir katkısının olmadığı bilgisini vermektedir.

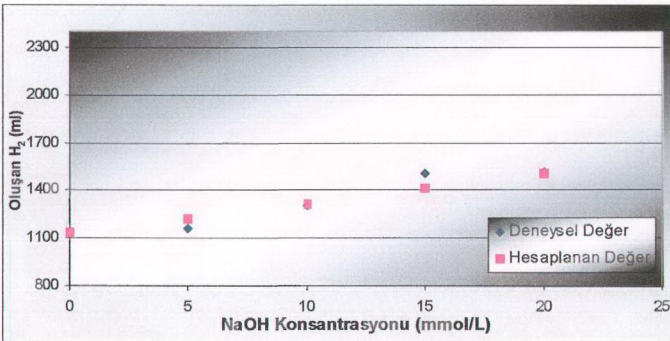
Şekil 4.1; 2g/L sabit katalizör oranında, Şekil 4.2; 3,5g/L sabit katalizör oranında, Şekil 4.3; 5g/L sabit katalizör oranında; deneysel değer ve model denklemden hesaplanan toplam hidrojen miktarlarının (cevapların) NaOH konsantrasyonları ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3 incelendiğinde; 2 g/L katalizör konsantrasyonunda, artırılan NaOH konsantrasyonunun hidrojen oluşum hızlarını çok etkilemediği, 3,5 g/L katalizör konsantrasyonunda biraz daha ekili olduğu ve katalizör konsantrasyonunun 5 g/L seçilmesiyle birlikte en üst düzeye çıktığı görülmektedir. Şekil 4.4; 0 mmol/L NaOH konsantrasyonunda, Şekil 4.5; 10 mmol/L NaOH konsantrasyonunda, Şekil 4.6; 20 mmol/L NaOH konsantrasyonunda; deneysel değer ve model denklemden hesaplanan toplam hidrojen miktarlarının (cevapların) katalizör konsantrasyonları ile değişimini göstermektedir. Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6 incelendiğinde; NaOH'in ortamda bulunmadığı (0 mmol/L) ve 10 mmol/L konsantrasyonları için, elde edilen hidrojen miktarının, katalizör konsantrasyonun 2 g/L'den 3,5 g/L'ye artırılması ile birlikte önemli ölçüde arttığı, 5g/L'de ise, elde edilen sonuçların 3,5 g/L'deki sonuçlara yakın olduğu görülmüştür. NaOH konsantrasyonunun 20 mmol/L olduğu durumda, artan katalizör konsantrasyonlarının oluşan hidrojen miktarlarını arttırdığı görülmektedir. Gözlem değerleri ve model denklemden hesaplanan toplam hidrojen miktarları arasındaki sapmaları gösteren aşağıdaki şekiller incelendiğinde, en yüksek sapmanın %90 anlamlılık düzeyinde % 6,45 olduğu görülmektedir.



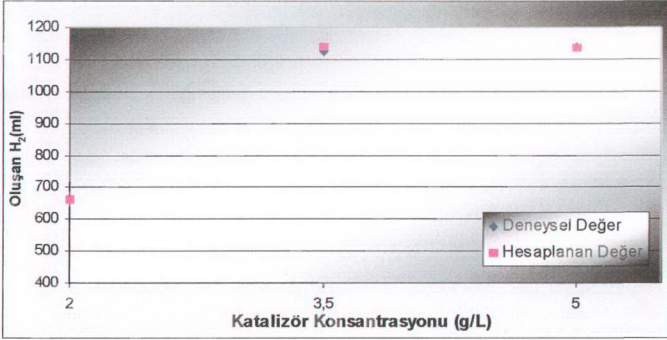
Şekil 4.1 2g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları



Şekil 4.2 3,5 g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları



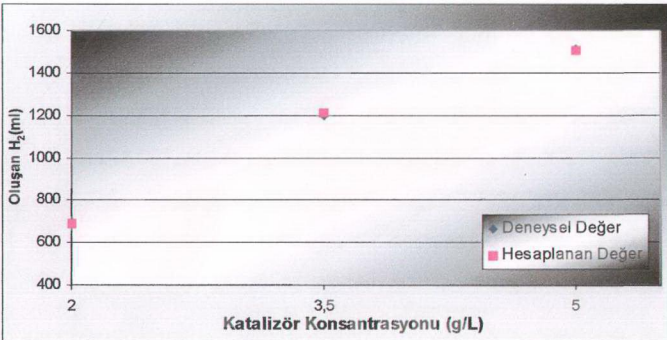
Şekil 4.3 5g/L katalizör konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları



Şekil 4.4 0 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları



Şekil 4.5 10 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları



Şekil 4.6 20 mmol/L NaOH konsantrasyonlarında elde edilen toplam hidrojen miktarları

5. SONUÇ

Bu çalışmada, İzopropanol dehidrojenasyonu / aseton hidrojenasyonu reaksiyon çiftlerini içeren izopropanol / aseton / hidrojen kimyasal ısı pompası sisteminin endotermik dehidrojenasyon basamağı deneysel olarak incelenmiştir.

Katalitik dehidrojenasyon reaksiyonu, Raney-Ni katalizörü varlığında sıvı fazda katalizör film yüzeyinde, denge şartlarında sıvının kaynama noktasında (80°C) gerçekleştirilmiştir. İzopropanolün endotermik reaktörde Raney-Ni katalizörü varlığında aseton ve hidrojen oluşturmak üzere bozunmasıyla, oluşan asetonun reaktan karışımındaki artan konsantrasyonları katalizör etkinliği azalttığı için, oluşan aseton reaktörden hızla uzaklaştırılmıştır. Ayrıca reaksiyon ortamına ilave edilen alkali bileşikleri (katkı maddesi) katalizörün etkinliği arttırdığı için, reaksiyon hızı ve dönüşüm oranının da değiştiği görülmüştür.

Dehidrojenasyon reaksiyonu, Raney-Ni'in 2; 3,5 ve 5 g/L konsantrasyonları için incelenmiş, elde edilen hidrojen miktarının, 5 g/L katalizör oranında en yüksek değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmada, artan NaOH konsantrasyonlarının elde edilen hidrojen miktarlarını (ml) önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Deney sonundaki toplam hidrojen miktarları göz önüne alınarak, NaOH'in reaksiyon ortamına ilave edilmediği (0 mmol/L) durum ile 10 ve 20 mmol/L konsantrasyonlarında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, toplam elde edilen hidrojen miktarlarının sırasıyla % 14,5 ve 32,7 oranlarında arttığı gözlenmiştir.

Katalizör ve NaOH konsantrasyonlarının sistem üzerindeki ortak etkileri incelendiğinde; 2 g/L katalizör varlığında NaOH konsantrasyonunun arttırılmasının çok önemli bir değişime yol açmadığı, ancak katalizör konsantrasyonunun 3,5 g/L seçilmesiyle birlikte, elde edilen hidrojen miktarlarının biraz daha arttığını, 5 g/L katalizör konsantrasyonlarında en üst düzeye çıktığı görülmektedir. Reaksiyon ortamında NaOH yokluğunda (0 mmol/L) ve 10 mmol/L NaOH varlığında, katalizör konsantrasyonunun 2 g/L 'den 3,5 g/L 'ye arttırılması ile, elde edilen hidrojen miktarlarının arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte yine bu konsantrasyonlara sahip katkı maddeleri ile 5 g/L katalizör oranında çalışıldığında 3,5 g/L ve 5 g/L katalizör konsantrasyonlarındaki sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür. Katalizör konsantrasyonunun etkisi, 20 mmol/L katkı maddesinin ortama ilave edildiği durumda daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, artan katalizör konsantrasyonları ile birlikte arttırılan NaOH konsantrasyonları daha yüksek miktarlarda hidrojen oluşumuna neden olmaktadır ve NaOH'in etkisi yüksek katalizör konsantrasyonlarında daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Faktöryel deneysel tasarım yöntemi temel alınarak gerçekleştirilen deneylerde, Raney-Ni katalizörü ve NaOH katkı maddesi konsantrasyonlarının ayrı ayrı ve birlikte etkileri incelenmiştir.

Deneysel tasarım yöntemi faktörlerden birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile saptanan bireysel etkilerin her iki faktörün de aynı anda etkili olduğu hidrojen oluşumundaki gerçek etkileşimleri yansıtmaktan uzak olduğu için, tercih edilmiştir. İki seviye ve bir merkez nokta üzerinden hazırlanan deneysel tasarım çerçevesinde, izopropanol dehidrojenasyonunda, deneysel parametrelerin hidrojen oluşumu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen hidrojen miktarı için geliştirilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, katalizör miktarının ortama ilave edilen NaOH miktarlarına nazaran daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Katalizör ve NaOH konsantrasyonlarının hidrojen oluşumundaki birlikte etkisini gösteren katsayının, pozitif bir değerde olması her iki faktörün beraber arttırılması durumunda sistemde oluşan hidrojen miktarlarının artacağını işaret etmektedir.

Deneysel tasarım gereği yapılan deneylerde elde edilen bulgularla geliştirilen model denklemin uygunluğu, tasarım seviyeleri dışında kalan iki kontrol deneyi ile doğrulanmıştır. Model denklemin istatistiksel yöntemlerle test edilmiş ve incelenen sınırlar dahilinde elde edilen deneysel verilerle uyumlu olduğu saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Aidoun, Z. ve Ternan, M., (2001), "Pseudo-Stable Transitions and Instability in Chemical Heat Pumps: the $\text{NH}_3\text{-CoCl}_2$ System", *Applied Thermal Engineering*, 21:1019-1034.
- Box, G.E.P. ve Draper, N.R. (1987), *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, John Wiley and Sons, New York.
- Box, G.E.P., Hunter W.G., ve Hunter J.S, (1978), *Statistics for Experiments: An introduction to Design Data Analysis and Model Building*, John Wiley and Sons, New York.
- Chung, Y., Jeong, H-K., Song, H.K. ve Park, W.H., (1997a), "Modelling and Simulation of the Chemical Reaction Heat Pump System Adopting the Reactive Distillation Process", *Computers Chem. Enging.*, 21:1007-1012.
- Chung, Y., Kim, B-J., Yeo, Y-K. ve Song, H.K., (1997b), "Optimal Design of a Chemical Heat Pump Using the 2-Propanol / Acetone / Hydrogen System", *Energy*, 22(5):525-536.
- Clark, E.C. ve Morgan, O., (1981), "Chemical Heat Pumps for Industry", *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, 9-14 August 1981, Atlanta/USA 866-870.
- Cochran, W.G. ve Cox, G.M. (1957), *Experimental Designs*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Cunningham, Jr., Hickey, J.N. ve Wang, Z., (1996), "Activities and Selectivities of Copper/Metal-Oxide Catalysts at Temperatures Relevant to Chemical Heat Pumps Based on Isopropanol / Acetone Interconversions", *International Journal of Energy Research*, 20:763-766.
- Draper, N.R. ve Smith, H., (1981), *Applied Regression Analysis*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
- Gastauer, P. ve Kameyama, H., (1995), "The Thermal Efficiency of the 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump: Analysis and Improvement", *Proc. Int. Hydrogen and Clean Energy Symposium*, 6-8 February 1995, Tokyo, 317-320.
- Günerhan, H., (2004), "Isıl Enerji Depolama", *Soğutma Dünyası*, 25:30-46.
- Hogg R.V., ve Ledolter, J., (1989), *Engineering Statistics*, Macmillan Publishing Company, New York.
- Karaca, F., (2000), *Soma Linyitinin Biyokütleli Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Karaca, F., Kıncay, O. ve Bolat, E., (2002), "Economic Analysis and Comparison of Chemical Heat Pump Systems", *Applied Thermal Engineering*, 22:1789-1799.
- Kato, Y., Harada, N. ve Yoshizawa, Y., (1999), "Kinetic Feasibility of a Chemical Heat Pump for Heat Utilization of High-Temperature Processes", *Applied Thermal Engineering*, 19:239-254.
- Kato, Y., Takahashi, F., Watanabe, A. ve Yoshizawa, Y., (2000a), "Thermal Performance of a Packed Bed Reactor of a Chemical Heat Pump for Cogeneration", *Trans IChemE, Part A*, 78:745-748.
- Kato, Y. ve Pritchard, C. L., (2000b), "Energy Performance Analysis of Isobutene / Water /

tert-Butanol Chemical Heat Pump”, *Trans IChemE, Part A*, 78:184-191.

Kato, Y., O-shima, T. ve Yoshizawa, Y., (2001), “Thermal Performance of Packed Bed Reactor for a High-Temperature Chemical Heat Pump”, *International Journal of Energy Research*, 25:577-589.

Kawasaki, H., Watanebe, T. ve Kanzawa, A., (1999), “Proposal of a Chemical Heat Pump with Paraldehyde Depolymerization for Cooling System”, *Applied Thermal Engineering*, 19:133-143.

Kemphorne, O., (1952), *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, New York.

Kıncay, O. ve Bolat, E., (2000), “An Isopropanol - Acetone - Hydrogen Chemical Heat Pump System”, 14th Int. Congress of Chemical and Process Engineering, 27-31 August 2000, Praha, 192.

Kıncay, O., Karaca, F. ve Bolat, E., (2001), “An Ethanol - Acetaldehyde - Hydrogen Chemical Heat Pump System”, *Environmental Impact of Energy Systems*, 4-6 July 2001, Istanbul, 627-633.

Kim, T.G., Yeo, Y.K. ve Song, H.K., (1992), “Chemical Heat Pump Based on Dehydrogenation and Hydrogenation of i-Propanol and Acetone”, *International Journal of Energy Research*, 16:897-916.

Kim, K.J., Feldman Jr, K.T., Lloyd, G. ve Razani, A., (1997), “Compressor-Driven Metal-Hydride Heat Pumps”, *Applied Thermal Engineering*, 17:551-560.

Kitikiatsophon, W. ve Piumsomboon, P., (2004), “Dynamic Simulation and Control of an Isopropanol – Acetone – Hydrogen Chemical Heat Pump”, *Science Asia*, 30:135-147.

Köksal, B.A., (1995), *İstatistik Analiz Metotları*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul

Kuehl, R.O., (2000), *Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and Analysis*, 2nd Edition, Duxbury, New York.

Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, A., Pettersen, J. ve Bergman, R., (1998), “Experimental Design and Optimization”, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.

Mbaye, M., Aidoun, Z., Valkov, V. ve Legault, A., (1998), “Analysis of Chemical Heat Pumps (CHPS): Basic Concept and Numerical Model Description”, *Applied Thermal Engineering*, 18:131-146.

Mears, D.E. ve Boudart, M., (1966), “The dehydrogenation of isopropanol on catalyst Prepared by Sodium Borohydride Reduction”, *A.I.Ch.E. J.*, 12(2):313-321.

Meng, N., Shinoda, S. ve Saito, Y., (1997), “Improvements of Thermal Efficiency of Chemical Heat Pump Involving the Reaction Couple of 2-Propanol Dehydrogenation and Acetone Hydrogenation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(4):361-367.

Meunier, F., Poyelle, F. ve LeVan, M.D., (1997), “Second-Law Analysis of Adsorptive

Refrigeration Cycles: the Role of Thermal Coupling Entropy Production”, *Applied Thermal Engineering*, 17:43-55.

Miller, I.J., ve Fellows, S.K., (1985), “Catalytic Effect During Cellulose Liquefaction”, *Fuel*,

64:1246-1250.

Mooksuwan, W. ve Kumar, S., (2000), "Study on 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump: Endothermic Dehydrogenation of 2-Propanol", *International Journal of Energy Research*, 24:1109-1122.

Morgan, E., (1991), *Chemometrics: Experimental Design*, John Wiley & Sons, New York.

Raldow, W.M. ve Wentworth, W.E., (1979), "Chemical Heat Pumps - A Basic Thermodynamic Analysis", *Solar Energy*, 23:75-79.

Rioux, R.M. ve Vannice M.A., (2003), "Hydrogenation / dehydrogenation reactions: Isopropanol Dehydrogenation Over Copper Catalysts", *Journal of Catalysis*, 216:362-376.

Saito, Y., Kameyama, H. ve Yoshida, K., (1987), "Catalyst-Assisted Chemical Heat Pump with Reaction Couple of Acetone / Hydrogen / 2-Propanol Dehydrogenation for Upgrading Low-Level Thermal Energy: Proposal and Evaluation", *International Journal of Energy Research*, 11:549-558.

Saito, Y., (1995), "Chemical Heat pump and Hydrogen Transportation", *Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium*, 6-8 February 1995, Keidanren Hall, Tokyo/Japan, 123-130.

Salt, İ., Kincay, O. ve Bolat, E., (2003), "Enerji Tasarrufunda Yeni Bir Teknoloji: Kimyasal Isı Pompası", *Tesisat*, 94:134-140

Serper, Ö., (1986), *Uygulamalı İstatistik*, Filiz Kitabevi, İstanbul

Stitou, D. ve Crozat, G., (1997), "Dimensioning Nomograms for the Design of Fixed-Bed Solid-Gas Thermochemical Reactors with Various Geometrical Configurations", *Chemical Engineering and Processing*, 36:45-58.

Spoelstra, W.G. ve Haije, Dijkstra J.W., (2002), "Techno-Economic Feasibility of High-Temperature High-Lift Chemical Heat Pumps for Upgrading Industrial Waste Heats." *Energy Research Centre of the Netherlands*, P.O. Box 1, 1755 ZG Petten.

Şenocak, M., (1990), *Temel Biyoistatistik*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Taneda, D., Yasutomi, I. ve Shibata, S., (1995), "Studies of 2-Propanol / Acetone / Hydrogen Chemical Heat Pump", *Proceedings, International Hydrogen and Clean Energy Symposium*, 6-8 February 1995, Keidanren Hall, Tokyo/Japan, 325-328.

Trudel, J., Hosatte, S. ve Ternan, M., (1999), "Solid-Gas Equilibrium in Chemical Heat Pumps: the $\text{NH}_3\text{-CoCl}_2$ System", *Applied Thermal Engineering*, 19:495-511.

Ukiso, Y. ve Miyadera, T., (2004), "Dehydrogenation of 2-Propanol with Suspended Noble Metal Catalysts: Activity Enhancement by the Addition of Sodium Hydroxide", *Reaction Kinetics Catalysts Letters*, 81(2):305-311.

Wongsuwan, W., Kumar, S., Neveu, P. ve Meunier, F., (2001), "A Review of Chemical Heat Pump Technology and Applications", *Applied Thermal Engineering*, 21:1489-1519.

EKLER

Ek 1 0.1 önem seviyesi için F tablosu (Box ve Draper, 1987)



Ek 1 0.1 önem seviyesi için F tablosu (Box ve Draper, 1987)

$\nu_1 \backslash \nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	39.86	49.50	53.59	55.83	57.24	58.20	58.91	59.44	59.86	60.19	60.71	61.22	61.74	62.00	62.26	62.53	62.79	63.06	63.33
2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.41	9.42	9.44	9.45	9.46	9.47	9.47	9.48	9.49
3	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.22	5.20	5.18	5.18	5.17	5.16	5.15	5.14	5.13
4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.93	3.90	3.87	3.84	3.83	3.82	3.80	3.79	3.78	3.76
5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.27	3.24	3.21	3.19	3.17	3.16	3.14	3.12	3.10
6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.96	2.96	2.94	2.90	2.87	2.84	2.82	2.80	2.76	2.74	2.72	2.72
7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.81	2.78	2.75	2.72	2.70	2.67	2.63	2.59	2.58	2.56	2.54	2.51	2.49	2.47
8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.50	2.46	2.42	2.40	2.38	2.36	2.34	2.32	2.29
9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.38	2.34	2.30	2.28	2.25	2.23	2.21	2.18	2.16
10	3.29	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.28	2.24	2.20	2.18	2.16	2.13	2.11	2.08	2.06
11	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.21	2.17	2.12	2.10	2.08	2.05	2.03	2.00	1.97
12	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19	2.15	2.10	2.06	2.04	2.01	1.99	1.96	1.93	1.90
13	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14	2.10	2.05	2.01	1.98	1.96	1.93	1.90	1.88	1.85
14	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10	2.05	2.01	1.96	1.94	1.91	1.89	1.86	1.83	1.80
15	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06	2.02	1.97	1.92	1.90	1.87	1.85	1.82	1.79	1.76
16	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.99	1.94	1.89	1.87	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72
17	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00	1.96	1.91	1.86	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69
18	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98	1.93	1.89	1.84	1.81	1.78	1.75	1.72	1.69	1.66
19	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96	1.91	1.86	1.81	1.79	1.76	1.73	1.70	1.67	1.63
20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.89	1.84	1.79	1.77	1.74	1.71	1.68	1.64	1.61
21	2.96	2.57	2.36	2.23	2.14	2.08	2.02	1.98	1.95	1.92	1.87	1.83	1.78	1.75	1.72	1.69	1.66	1.62	1.59
22	2.95	2.56	2.35	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.86	1.81	1.76	1.73	1.70	1.67	1.64	1.60	1.57
23	2.94	2.55	2.34	2.21	2.11	2.05	1.99	1.95	1.92	1.89	1.84	1.80	1.74	1.72	1.69	1.66	1.62	1.59	1.55
24	2.93	2.54	2.33	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88	1.83	1.78	1.73	1.70	1.67	1.64	1.61	1.57	1.53
25	2.92	2.53	2.32	2.18	2.09	2.02	1.97	1.93	1.89	1.87	1.82	1.77	1.72	1.69	1.66	1.63	1.59	1.56	1.52
26	2.91	2.52	2.31	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.81	1.76	1.71	1.68	1.65	1.61	1.58	1.54	1.50
27	2.90	2.51	2.30	2.17	2.07	2.00	1.95	1.91	1.87	1.85	1.80	1.75	1.70	1.67	1.64	1.60	1.57	1.53	1.49
28	2.89	2.50	2.29	2.16	2.06	2.00	1.94	1.90	1.87	1.84	1.79	1.74	1.69	1.66	1.63	1.59	1.56	1.52	1.48
29	2.89	2.50	2.28	2.15	2.06	1.99	1.93	1.89	1.86	1.83	1.78	1.73	1.68	1.65	1.62	1.58	1.55	1.51	1.47
30	2.88	2.49	2.28	2.14	2.05	1.98	1.93	1.88	1.85	1.82	1.77	1.72	1.67	1.64	1.61	1.57	1.54	1.50	1.46
40	2.84	2.44	2.23	2.09	2.00	1.93	1.87	1.83	1.79	1.76	1.71	1.66	1.61	1.57	1.54	1.49	1.47	1.42	1.38
60	2.79	2.39	2.18	2.04	1.95	1.87	1.82	1.77	1.74	1.71	1.66	1.60	1.54	1.51	1.48	1.44	1.40	1.35	1.29
120	2.75	2.35	2.13	1.99	1.90	1.82	1.77	1.72	1.68	1.65	1.60	1.55	1.49	1.45	1.41	1.37	1.32	1.26	1.19
∞	2.71	2.30	2.08	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60	1.55	1.49	1.42	1.38	1.34	1.30	1.24	1.17	1.00

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	13.03.1982	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1996-1999	Özel Uğur Lisesi
Lisans	1999-2003	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Ana Bili Dalı, Kimya Müh. Programı

