



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**SODYUM BOR HİDRÜR'DEN HİDROJEN
ELDESİNDE KULLANILAN FARKLI
ÇÖZÜCÜ ORTAMLARIN ETKİNLİĞİNİN
VERİ ZARFLAMA ANALİZİ YÖNTEMİ İLE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Havvanur YAZICI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Havvanur Yazıcı tarafından hazırlanan “Sodyum Bor Hidrür’den Hidrojen Eldesinde Kullanılan Farklı Çözücü Ortamların Etkinliğinin Veri Zarflama Analizi Yöntemi ile Değerlendirilmesi” adlı tez çalışması 28.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç.Dr. Hakan ÇERÇİOĞLU
(Gazi Üniversitesi)

.....

Danışman

Doç.Dr. Mehmet Emin BAYSAL
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç Dr. Ahmet SARUCAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 231003061 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Havvanur YAZICI

Tarih: 28.06.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SODYUM BOR HİDRÜR'DEN HİDROJEN ELDESİNDE KULLANILAN FARKLI ÇÖZÜCÜ ORTAMLARIN ETKİNLİĞİNİN VERİ ZARFLAMA ANALİZİ YÖNTEMİ İLE DEĞERLENDİRİLMESİ

Havvanur YAZICI

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Mehmet Emin BAYSAL
İkinci Danışman: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**

2024, 73 Sayfa

Jüri

**Doç.Dr. Mehmet Emin BAYSAL
Doç.Dr. Hakan ÇERÇİOĞLU
Doç.Dr. Ahmet SARUCAN**

Günümüzde fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve çevreye verdikleri zararlardan dolayı alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Bol miktarda oluşu, enerji değeri yüksek, çevreci ve temiz olması gibi sebeplerden hidrojen enerjisi iyi bir alternatif konumundadır. Bu çalışmada sodyum bor hidrürden yeşil sentez yoluyla hidrojen üretim deneylerinin performans analizi Veri Zarflama Analizi ile yapılmıştır. Veri Zarflama Analizi (VZA), ürettikleri mal ve hizmet açısından birbirine benzeyen karar verme birimlerinin (KVB) görelî etkinliklerinin ölçülmesi amacıyla geliştirilmiş parametresiz bir etkinlik yöntemidir. Analiz yöntemi olarak girdi odaklı CCR modeli kullanılmıştır. Analizde girdi olarak NaOH, katalizör ve Sodyum bor hidrür miktarları alınırken çıktı olarak ise hidrojen üretim hızı alınmıştır. Analizler su, su-etanol ve metanol ortamları için ayrı ayrı yapılmıştır. Analiz sonucunda çıkan bulgular tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen Enerjisi, Verimlilik, Veri Zarflama Analizi, Yeşil Sentez

ABSTRACT

MS THESIS

EVALUATION of THE EFFICIENCY of DIFFERENT SOLVENT MEDIA USED in THE PRODUCTION of HYDROGEN FROM SODIUM BOROHYDRIDE by DATA ENVELOPMENT ANALYSIS METHOD

Havvanur YAZICI

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Industrial Engineering**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emin BAYSAL
Second Advisor: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**

2024, 73 Pages

**Jury
Assoc. Prof. Dr. Mehmet Emin BAYSAL
Assoc. Prof. Dr. Hakan ÇERÇİOĞLU
Assoc. Prof. Dr. Ahmet SARUCAN**

Today, interest in alternative energy sources has increased due to the rapid depletion of fossil energy sources and the damage they cause to the environment. Hydrogen energy is a good alternative due to its abundant availability, high energy value, environmentally friendly and clean. In this study, the performance analysis of hydrogen production experiments by green synthesis from sodium boron hydride was carried out by Data Envelopment Analysis. Data Envelopment Analysis (DEA) is a non- parametric efficiency method developed to measure the relative efficiencies of decision-making units (DMUs) that are similar to each other in terms of the goods and services they produce. Input-oriented CCR was used as the analysis method. In the analysis, NaOH, catalyst and sodium borohydride quantities are taken as inputs and hydrogen generation rate is taken as output. The analyses were performed separately for water, water-ethanol and methanol media. The results of the analyses are discussed.

Keywords: Hydrogen Energy, Efficiency, Data Envelopment Analysis, Green Synthesis

ÖNSÖZ

Çalışmam sırasında yol göstericiliğini benden esirgemeyen ve zorlandığım her noktada beni aydınlatan, konu seçiminden sonuçlanmasına kadar tecrübelerinden, önerilerinden ve desteğinden yararlandığım, danışmanım Doç. Dr. Mehmet Emin BAYSAL ve tez çalışmamı beraber yürüttüğüm ikinci danışmanım Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN hocalarıma şükranlarımı sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmaların yapılmasındaki katkılarından dolayı Yüksek Kimya Mühendisi Şeyma ÖZDEMİR'e ve Doktora Öğrencisi Housseem LAKHALİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını 231003061 nolu proje ile destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de teşekkür ederim.

Çalışmam ve tüm hayatım boyunca bana gösterdikleri anlayıştan ve verdikleri destekten dolayı anneme, babama, kardeşlerime ve bana güç veren dostlarıma, eğitimime zerre katkısı olan herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Havvanur YAZICI
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. Performans Ölçme Teknikleri ve İlgili Kavramlar	2
2.1.1. Performans Kavramı	2
2.1.2. Verimlilik ve etkinlik kavramları	2
2.1.3. Performans ölçme teknikleri	5
2.2. VZA	6
2.2.1. VZA'nın genel açıklaması ve tarihsel gelişimi	6
2.2.2. VZA'nın uygulama adımları	8
2.2.3. Temel VZA modelleri	10
2.2.4. VZA kullanılarak yapılan çalışmalar	18
2.3. Sodyum Bor Hidrür 'den Hidrojen Üretimi	22
2.3.1. Enerji kavramı ve enerji kaynakları	22
2.3.2. Yenilenebilir enerji	23
2.3.3. Sodyum bor hidrür (NaBH_4)'den hidrojen eldesi	27
2.3.4. Yeşil sentez	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Sodyum Bor Hidrür Deneylerinin Sonuçları	32
4.1.1. Çözücü olarak su kullanıldığı durumda NaBH_4 'ten hidrojen üretimi	32
4.1.2. Çözücü olarak etanol- su kullanıldığı durumda NaBH_4 'ten hidrojen üretimi	37
4.1.3. Çözücü olarak metanol kullanıldığı durumda NaBH_4 'ten hidrojen üretimi	42
4.2. VZA Uygulaması Sonuçları	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
5.1. Sonuçlar	58
5.2. Öneriler	58
KAYNAKLAR	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

NaBH ₄	: Sodyum Bor Hidrür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Ni(NO ₃) ₂	: Nikel Nitrat
CoCl ₂	: Kobalt Klorür
KBH ₄	: Potasyum Bor Hidrür
LiBH ₄	: Lityum Bor Hidrür
H ₂ O	: Su
NiO-CoO	: Nikeloksit-Kobaltoksit
NP	: Nano Partikül
H	: Hidrojen
kg	: Kilogram
kj	: Kilojul
mj	: Megajul
Co	: Kobalt
Ni	: Nikel
Cu	: Bakır
Pd	: Paladyum
Mn	: Mangan
Ag	: Gümüş

Kısaltmalar

BCC	: Banker Charnes Cooper
CCR	: Charnes Cooper Rhodes
CRS	: Constant Return to Scale-Ölçeğe Göre Sabit Getiri
DMU	: Decision Making Units- Karar Verme Birimi
KVB	: Karar Verme Birimi
VRS	: Variable Return to Scale- Ölçeğe Göre değişken Getiri
VZA	: Veri Zarflama Analizi
HGR	: Hydrogen Generation Rates- Hidrojen Üretim Hızı
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry- Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

1. GİRİŞ

Performans ölçme teknikleri oran analizleri ve etkin sınır yaklaşımı olmak üzere ikiye ayrılabilir. Etkin sınır yaklaşımı üretim fonksiyonunun yapısı konusunda belirli bir varsayıma dayanıp dayanmadıklarına göre parametrelili ve parametrelili olmayan yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır.

Parametrelili olmayan ve grubundaki diğer yöntemlere göre birçok avantajı olan VZA, Farrell'in teknik etkinlik ve etkinlik sınırlarının tahmini çalışmasına dayanan Charnes, Cooper ve Rhodes tarafından önerilen, benzer görevleri yerine getiren karar verme birimlerinin (KVB) göreceli etkinliğini ölçen bir performans ölçüm tekniğidir (Yun vd., 2004).

VZA'nın çeşitli faaliyetlerde bulunan birçok farklı kuruluşun performanslarının değerlendirilmesinde kullanılmak üzere literatürde çok çeşitli uygulamaları görülmüştür. Kendine bu kadar geniş bir uygulama alanı bulmasının sebebi bu faaliyetlerin çoğunda yer alan çoklu girdiler ve çoklu çıktılar arasındaki ilişkilerin karmaşık doğası nedeniyle diğer yaklaşımlara nazaran kullanım olanakları açmış olmasıdır (Cooper vd., 2000).

Bu tez çalışmasında VZA'nın literatürde henüz çok kısıtlı bir uygulama alanı bulmuş olan kimya mühendisliği alanında uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynağı arayışında çok yönlü kullanımı, çeşitli kaynaklardan elde edilebilmesi, kullanım sonrası yan ürün olarak sadece su oluşması gibi özellikleriyle ön plana çıkan Hidrojen enerjisi, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Üretim için tek bir kaynağa bağımlı olmamakla birlikte güvenilirliği, kolay kontrolü ve çevre dostu yapısı ile metal hidrürlerin ve özellikle sodyum bor hidrür (NaBH_4)'ün hidrolizi ile hidrojen üretme yöntemi son yıllarda dikkat çekmektedir (Özdemir, 2024).

Çalışmada sodyum bor hidrür (NaBH_4)'ün hidrolizi ile hidrojen üretme deneylerinin performansları VZA ile değerlendirilmiş ve sonuçlar ortaya konmuştur. 2. bölümde VZA ve NaBH_4 'ten hidrojen enerjisi üretimi anlatılmıştır. 3. bölümde yapılan kimyasal deney anlatılırken 4. bölümde kimyasal deneylerin ve VZA'nın sonuçları verilmiştir. Son olarak da 5. bölümde araştırmanın sonuçları ve öneriler ortaya konmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Performans Ölçme Teknikleri ve İlgili Kavramlar

2.1.1. Performans Kavramı

En genel haliyle performans, bir organizasyonun belirli bir zaman diliminde elde ettiği sonuçlara denilmektedir (Aktaş,2001). İş sistemlerinin performansı belirli bir zamandaki çıktısı ya da çalışmasının sonucudur. Bu sonuç işletmelerin amaçlarının ve bu doğrultudaki görevlerinin yerine getirilmesi olarak düşünülmeli ve performans kavramı sonuç olarak bunlar için gösterilen tüm çabalar olarak tanımlanabilir.

Performansların değerlendirilmesinin bir yolu girdi-çıktı dönüşüm süreçlerinin rasyonelliğinin incelenmesidir. Yani bir birimin belli bir girdiyle ne kadar çıktı ya da belli bir çıktıyı ne kadar girdiyle sağladığının araştırılması performansın değerlendirilmesine olanak sağlayacaktır (Kayalidere ve Kargın, 2004).

Performans ölçme konusunda kullanılan yöntemler oran analizleri ve etkin sınır yaklaşımı şeklinde sınıflandırılabilir. Oran analizleri girdiler ve çıktılar arasındaki tek boyutlu ilişkilere odaklanırken etkin sınır yaklaşımında üretim fonksiyonunun yapısına odaklanmaktadır. İkinci yaklaşım parametrelili ve parametrelili olmayan olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.1.2. Verimlilik ve etkinlik kavramları

Verimlilik, üretkenlik veya diğer bir adıyla prodüktivite en basit haliyle çıktının girdiye oranıdır. Bu haliyle verimlilik göreceli bir kavram olmayıp incelenen birimlerin birbirinden bağımsız olarak değerlendirilmesine olanak tanır (Tarım,2001).

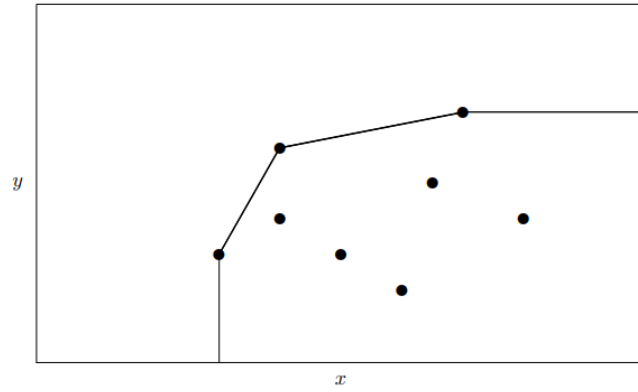
Burada karşımıza bir de etkinlik kavramı çıkıyor ki çoğu zaman verimlilikle aynı anlamda kullanılmalarına rağmen farklı içeriklere sahip iki kavramlardır (Çoban, 2007). Bir sistemin etkinliği, işçilik, hammadde, malzeme gibi girdilerinin önceden saptanan amaçlar doğrultusunda ne denli etkin ya da yeterli kullanıldığını gösteren bir değerlendirme kriteridir. Aslında bize sistemin bu saptanan amaçlar doğrultusunda belirlenmiş programın gerçekleştirilme derecesini gösterir. Yani etkinlik fiili (gerçekleşen) performansın önceden saptanmış standart (olması gereken) performansa ne ölçüde yaklaştığının bir göstergesidir (Yükçü ve Atağan, 2009).

İşletme sistemlerinin ekonomik performanslarını ölçmek için çeşitli etkinlik kavramları ortaya çıkmıştır (Kayalidere ve Kargın, 2004).

Etkinlik türlerini açıklamadan önce temel kavramlar şu şekildedir:

Üretim Sınırı: Genel olarak ifade edecek olursak üretim, çeşitli girdilerin çıktıları oluşturduğu fiziksel bir sürecin adıdır. Üretim fonksiyonu, mümkün teknikler dahilinde, çeşitli olabilecek verimli dönüşüm olasılıklarını tanımlar. Bu ilişki teknik bir ilişkidir ve belirli bir miktar girdi ile üretilebileceği öngörülen çıktının teknik olarak maksimizasyonu problemi olarak da algılanmaktadır.

Üretim fonksiyonu ile belirlenen ‘sınır’ olası gözlemlerden meydana gelen küme için kullanılmaktadır. Üretim, sınırın altında bulunan kısımlarda gerçekleşmekte fakat sınırın üstüne çıkamamaktadır. Bu sebeple analizler yapılırken seçilen karar verme birimlerinin (KVB) ait olduğu üretim fonksiyonuna göre üretim sınırı altında kalan miktarınca ‘görece verimlilik’ derecesi belirlenmektedir (Aydemir, 2002).

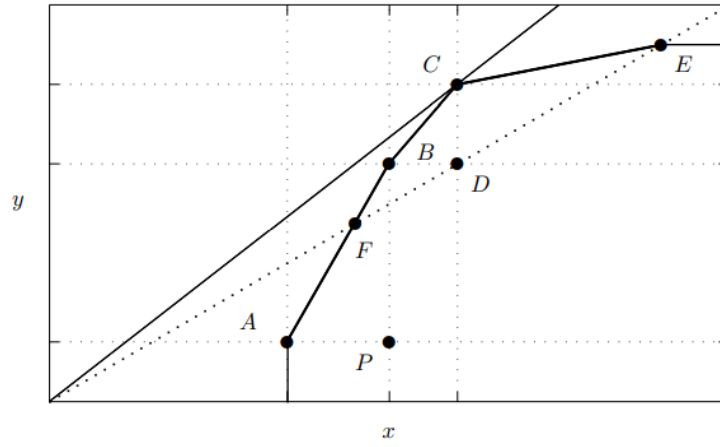


Sekil 2.1. Basit üretim sınırı (Tarım,2001)

Üretim İmkanları Kümesi: Üretim teknolojisinde girdi-çıkı dönüşümünün etkin bir şekilde gerçekleştirilebilmesi belirli girdi-çıkı dönüşümleriyle mümkündür. Üretim İmkanları Kümesi belli bir üretim teknolojisinde mümkün olan etkin veya etkin olmayan tüm girdi-çıkı dönüşümlerini içeren kümedir (Yolalan, 1993).

Teknik Etkinlik: Teknik etkinlik kavramı ise girdileri en verimli şekilde kullanarak üretilebilecek maksimum çıktıyı üretebilme başarısıdır. Dolayısıyla üretim sınırı teknik etkin olan tüm mümkün üretim karışımlarının kümesidir. Yani teknik olan karar birimleri etkinlik sınırı üzerinde yer alacaktır. Üretim sınırının altında yer alan karar birimleri de görece olarak teknik etkinsizdirler ve kaynakları israf etmektedirler. Bu sebeple israf teknik etkinlikle ilişkilendirilebilir.

Teknik etkinlik ve verimlilik arasındaki fark şekil 2.2’de daha net bir şekilde anlaşılmaktadır.



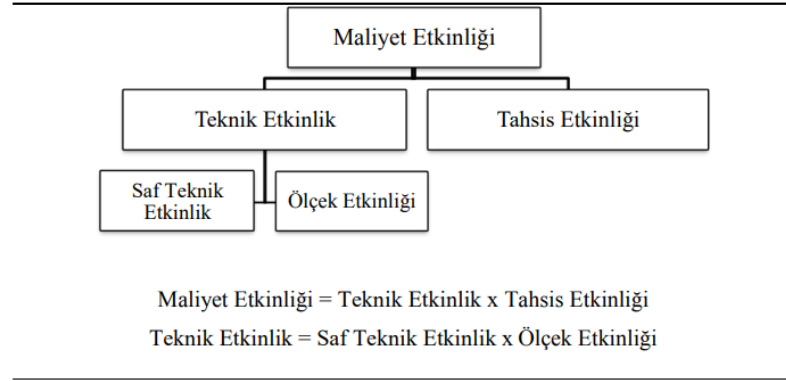
Şekil 2.2. Teknik etkinlik ve verimlilik

Şekil 2.2.’de A, F, B, C ve E gözlemleri üretim sınırında yer almaktadırlar ve teknik olarak etkindirler. P gözlemi A ile aynı çıktıyı üretmesine karşın daha fazla girdi kullanmıştır. Ayrıca P karar birimi B karar birimiyle aynı miktarda girdi kullanmasına karşın B karar birimi daha fazla çıktı üretmiştir. Bu sebeple P karar birimi teknik etkinsizlik içerisindedir. A, B ve P karar birimlerine bakacak olursak gözlemlerin çıktı/girdi oranlarına bakılarak en verimsiz birimin P birimi olduğu görülmektedir. A gözlemi teknik olarak etkindir fakat yine teknik olarak etkin olan B karar birimine göre verimliliği düşüktür (Tarım, 2001).

Ölçek Etkinliği: Çeşitli mal ve hizmetlerin üretilmesinde işletmenin büyüklüğü yani ölçeği üretim fonksiyonuna bağlı olarak teknik etkinlik seviyesini etkilemektedir. Bu sebeple etkinlik kavramını saf teknik etkinlik ve ölçek etkinliği olarak ayırmak mümkündür. Burada karşımıza ölçeğe göre artan, ölçeğe göre azalan ve ölçeğe göre sabit getiri kavramları çıkmaktadır. Üretim sürecinde girdiler belli bir oranda artırılırken çıktı seviyelerindeki artış oranı girdi seviyesindeki artış oranından fazla ise ölçeğe göre artan getiriyken tam tersi ölçeğe göre azalan getiridir. Fakat girdi miktarlarındaki artış oranı çıktı miktarlarındaki artış oranıyla aynıysa ölçeğe göre sabit getiri söz konusudur (Aktaş, 2001).

Tahsis Etkinliği: Teknik ve ölçek etkinliğine ek olarak girdi maliyetlerinin bilindiği ve önem taşıdığı durumlarda fiyat etkinliği ile aynı anlamda kullanılan tahsis etkinliği söz konusu olmaktadır (Tarım, 2001). Tahsis etkinliğinde minimum maliyetle üretim yapmayı sağlayacak optimal durumla mevcut durum kıyaslanarak tahsis etkinliği

tespit edilmeye çalışılır (Kayalıdere ve Kargın, 2004). Kale (2009) çalışmasında etkinliğin bileşenlerini Şekil 2.3.'deki gibi göstermiştir.



Şekil 2.3. Etkinliğin bileşenleri

2.1.3. Performans ölçme teknikleri

Performans ölçme teknikleri genellikle oran analizi, parametrelili yöntemler ve parametrelili olmayan yöntemler olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar (Baysal, 2004).

2.1.3.1. Oran Analizi

Oran analizi performans ölçümünde kullanılan en yaygın ve en basit tekniklerden biridir. Bu teknik tek girdi ve tek çıktı ile sınırlı bir analizdir. Yani tek boyutlu bir analize olanak tanımaktadır. Hala bu denli yaygın olmasının sebebi uygulamasının çok basit oluşu ve çok az bilgiye gereksinim duyulmasından kaynaklanmaktadır.

Fakat oran analizinde bulunan değerler en iyiye göre değil, var olan değerlerin birbirlerine oranıyla elde edilir. Bu sebeple oran analizi aslında bir performans iyileştirme aracı olmaktan ziyade bir durum belirlemesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca elde edilen sonuçların bir anlamının olabilmesi için mutlaka kendi dengi başka bir değerle karşılaştırılmak zorunda olması bir diğer zayıf yönüdür. Mesela bir örgütün kendi diğer sonuçlarıyla ya da başka bir örgütün sonuçlarıyla karşılaştırılması gerekir ki bir anlam ifade edebilsin (Yeşilyurt ve Alan, 2003).

Oran analizi ile elde edilen sonuçların bazıları örgütü verimli gösterirken diğer sonuçlar örgütü verimsiz gösterebilir. Bu durum tekniğin tek boyutlu olmasıyla ilgilidir. Literatürde tekniğin tek boyutluluğunu dengeleyen “genişletilmiş oran kümeleri”

geliştirilmiş olmasına karşın yine de tek boyutlu yapıdan kurtulamamıştır (Yolalan, 1993).

2.1.2.2. Parametrelî Yöntemler

Parametrelî yöntemlerde etkinliği ölçülecek olan herhangi bir üretim fonksiyonunun analitik bir yapısı olduğu varsayılır ve parametreleri tespit edilmeye çalışılır.

Bu yöntemle performans ölçümünde genellikle regresyon analizi kullanılmakta olup üretim fonksiyonu genellikle birçok girdi ve tek çıktının ilişkilendirilmesiyle yapılmaktadır (Yolalan, 1993). Birçok girdi ve çıktının ilişkilendirildiği parametrelî yöntemler geliştirilmiş olsa da yaygın bir kullanım alanı bulamamıştır (Yeşilyurt ve Alan, 2002).

Regresyon analizi ile etkinlik ölçümü yapmanın beraberinde getirdiği bazı sakıncalar da vardır. Şöyle ki regresyon analizi en iyi değeri yerine ortalamaya göre analiz yapmaktadır ve birden çok girdiye karşın tek bir çıktının analizine olanak tanımaktadır. Yani çoklu girdili ve çıktılı ortamlarda etkinlik ölçümünde yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple bu tür sıkıntıları ortadan kaldıran VZA ortaya çıkmıştır (İskender, 2005).

2.1.2.3. Parametresiz Yöntemler

Parametrelî yöntemlere iyi bir alternatif olan parametresiz yöntemler çözüm tekniği olarak matematiksel programlamayı benimsemiş olup üretim fonksiyonu için bir analitik formun varlığını öngörmezler. Esnektirler ve çoklu girdili-çıktılı ortamlarda performans ölçümüne olanak sağlarlar (Yolalan, 1993).

VZA, birbiriyle uyumlu olmayan birden fazla faktörü ele alma ve performans iyileştirmesi için belirli bilgiler sağlama yeteneğine sahiptir (Paradi, 2004).

2.2. VZA

2.2.1. VZA'nın genel açıklaması ve tarihsel gelişimi

VZA, veri odaklı bir yaklaşım olarak çoklu girdi ve çıktı ortamlarında girdileri çıktılarına dönüştüren ve Karar Verme Birimi (KVB) olarak adlandırılan bir dizi eş varlığın performansını değerlendiren parametresiz bir performans değerlendirme tekniğidir

(Cooper vd., 2004). Farrell'in 1957 yılındaki etkinlik çalışmalarını (Farrell, 1957) temel alan bu teknik 1978 yılında Charnes, Cooper ve Rhodes (Charnes vd., 1978) tarafından etkinliği ölçmeyi sağlayacak şekilde geliştirilmiştir. Karar vermeyi zorlaştıran çoklu girdi-çıkıtı ortamlarında KVB'lerin göreceli etkinliğini ölçen doğrusal programlama tabanlı bir tekniktir (Demirci vd., 2021).

Bu teknik ilk olarak kâr amacı gütmeyen işletmelerin etkinliğini ölçmek için kullanılırken sonraları literatürde çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Yolalan, 1993).

VZA uygulama alanlarına hastaneler, okullar, bankalar, çeşitli sanayi kolları örnek olarak verilebilir. VZA bu uygulama alanlarında kendi sistemi içerisinde “benzer birimlerle karşılaştırılarak” göreceli etkinliği belirlemektedir (Oruç, 2008).

Özetle VZA, Farrell (1957)'nin göreceli teknik etkinlik kavramını geliştirerek birçok girdili ve birçok çıktılı ortamlarda etkinliğin ölçümünü kolaylıkla sağlamıştır (Yolalan, 1993).

VZA yaklaşımının performans ölçmede elde ettiği sonuçlar özetle aşağıdaki gibidir:

- Etkin organizasyonel karar birimleri
- Etkin olmayan organizasyonel karar birimleri
- Etkin olmayan organizasyonel karar birimleri tarafından kullanılan fazla kaynak miktarları
- Etkin olmayan organizasyonel karar birimlerinin şu anki girdi düzeyleri ile üretmeleri gereken çıktı düzeyi (çıktılarını artırmaları gereken düzey)
- Etkin olmayan organizasyonel karar birimlerinin, etkin referans kümesini oluşturan birimler (Ulucan, 2000).

VZA uygulaması için şu adımlar takip edilmelidir;

- KVB'lerin seçilmesi,
- Faktörlerin belirlenmesi
- Girdi ve çıktı kümelerinin oluşturulması,
- VZA ile göreceli etkinlik ölçümü,
- Her bir karar birimi için detay analizi,
- Sonuçların değerlendirilmesidir.

2.2.2. VZA'nın uygulama adımları

2.2.2.1. Karar verme birimleri (KVB)'nin seçilmesi

VZA analizindeki ilk aşama, birbirleriyle karşılaştırılarak etkinlik ölçümü yapılacak olan karar birimlerinin seçimini içerir (Yolalan, 1993). Charnes ve arkadaşlarının 1978 yılındaki çalışmasında benzer girdiler kullanarak benzer çıktılar üreten kurum, şirket, firma, bölüm, işletme, idari birim gibi etkinliği incelenen organizasyonlara “Karar Verme Birimi (KVB)” adını vermişlerdir (Çağlar, 2003). KVB kümesinin homojen olması yani üretim teknolojisi açısından benzer olmaları anlamlı sonuçlar elde edilmesi açısından çok önemlidir. Ayrıca KVB sayısının belli bir değerin üstünde olması ile üretilecek etkinlik ölçütlerinin birbirlerinden farklı olması sağlanmalıdır. Anlamlı sonuçlar elde edilebilmesi için gözlem kümesi seçiminde titiz olunmalıdır (Yolalan, 1993). KVB'lerin seçiminde aşağıdaki hususlara dikkat etmek gerekir:

- Göz önüne alınan birimler aynı görevleri benzer amaçlarla yerine getirmelidir.
- Tüm birimler aynı pazar şartlarında çalışmalıdır.
- Gruptaki tüm birimlerin performansını karakterize eden faktörler (hem girdi hem çıktı) yoğunluk ve büyüklükteki farklar dışında aynı olmalıdır (Baysal ve Toklu, 2001).

2.2.2.2. Faktörlerin Belirlenmesi

KVB performansını değerlendirmek için dikkate alınacak faktörlerin başlangıç listesi mümkün olduğunca geniş olmalıdır. Değişikliklerin değerlendirilecek KVB'leri etkileyebileceği her boyut başlangıç listesine dahil edilmelidir.

İndirgemeye sokulacak çok sayıda faktör, KVB'ler arasındaki farkların daha büyük bir bölümünü açıklamaya neden olacaktır. Bu da karşılaştırılan birimleri etkinlik sınırına yöneltecek ve göreceli olarak çok sayıda birimin yüksek etkinlik değerlerine sahip olması sonucunu getirecektir. Aşağıdaki adımların uygulanması ile başlangıç listesinin kısaltılarak en ilgili faktörleri içeren bir liste haline getirilmesi sağlanabilir.

- Yargısal Eleme

- VZA Dışı Niceliksel Eleme
- VZA'ne Dayalı İncelemeler

Faktör Listesini kısaltmanın ilk aşaması listenin KVB'lerin çalıştıkları sahada uzman olan karar vericiler tarafından eleştirilerek incelenmesidir. Sonrasında çeşitli faktörlere sayısal değerler atanmalıdır. Bu faktörlerin birçoğu için ölçüldükleri birimler olarak ekonomik faktörler için dolar cinsinden, kişi sayısı, üretilen elektriğin kWh'i, galon yakıt vb. olabilir. Bir diğer faktör grubu ise niteliksel faktörlerdir. Aslında bu tür faktörlerin dahil edilmesi VZA'nın yeniliklerinden biridir. Buna rağmen analize sokulabilmeleri için bu faktörlere etkinliğin matematiksel değerlendirilmesine katılabilmeleri için sayısal değerlerin atanması gereklidir. Faktör listesinin incelenmesi ve rafine edilmesi sürecindeki son adım VZA modellerinin deneme çalışmalarıdır. Listede kalan faktörler modele girilir ve sonuçlar yakından incelenir. Sürekli olarak verimlilik değerleri üzerinde çok az etkisi olan faktörler çıkarılabilir. Temel olarak seçilen faktörleri kullanarak KVB'ler arasında ayırım yapabilme becerisi aranır (Golany ve Roll, 1989).

2.2.2.3. Girdi/Çıktıların belirlenmesi

Bir sonraki adım, analiz edilecek KVB'leri yöneten üretim ilişkilerini tanımlamak ve faktörleri girdiler ve çıktılar olarak sınıflandırmaktır. Birimler tarafından kullanılan kaynaklar veya işleyişlerini etkileyen koşullar tipik girdileri, elde edilen ölçülebilir faydalar ise çıktıları oluşturur. Çoğu durumda bu ayırım basittir. (Golany ve Roll, 1989) VZA veri tabanlı bir yaklaşım olduğundan verilerin seçiminde titiz olunmalıdır. Burada amaç üretim teknolojisini en iyi ifade edecek girdi ve çıktıları seçmek ve verilerini elde etmektir (Yolalan, 1993).

2.2.2.4. Göreli etkinliğin ölçülmesi

Faktör listesini inceleme ve geliştirme sürecinde son basamak VZA modelinin deneme uygulamalarıdır. VZA modelleri içerisinde Charnes, Cooper ve Rhodes (CCR) (Charnes vd., 1978) tarafından önerilen ilk modeldir ve KVB'ler arasındaki farklılıkları en kritik şekilde ortaya koyan modeldir. Bu tür bir dizi iterasyonun ardından, analize girecek faktörlerin listesine karar verilir. Son iterasyonun sonuçları aynı zamanda

karşılaştırılan KVB'ler için ilk ve temel etkinlik değerleri kümesini sağlar. (Golany ve Roll, 1989).

VZA'da girdi ve çıktılar dikkate alınarak KVB'ler en yüksek etkinliğe sahip birimden yola çıkılarak "etkin sınır (efficient frontier)" çizilmektedir. Etkin sınırdan hareketle etkin sınır üzerinde olmayan diğer birimlerin etkin sınıra göreli uzaklığına bakılarak KVB'lerin etkinlik sıralamaları yapılır (Karacabey ve Gökgöz, 2010).

2.2.2.5. Her bir karar birimi için detay analizi

Doğrusal programlamadan gelen veriler sayesinde etkin olmayan KVB'ler için ne gibi iyileştirmeler yapılarak etkin duruma dönüştürülebileceği ve alınması gereken önlemler tespit edilir ve yöneticiye bildirilir (Yolalan,1993).

2.2.2.6. Gözlem kümesi için genel sonuçların değerlendirilmesi

Artık VZA'nın son kısmı olan bu bölümde gözlem kümesi etkin olan ve olmayan karar verme birimleri için değerlendirilir. Hangi alanda yapıldıysa o alanla ilgili genel değerlendirmeler yapılır (Yolalan, 1993).

2.2.3. Temel VZA modelleri

VZA göreli etkinliklere göre performans değerlendirmesi yapan bir yaklaşımdır. Analizde organizasyonel karar birimleri ağırlıklarını serbestçe seçebilirler. Fakat kendilerini etkin yapacak şekilde bir seçim yapıp taraflı olmalarının önüne geçebilmek için modele iki tane kısıt eklenmiştir. Birincisi karar birimleri ağırlıklarını öyle bir seçmelidirler ki seçtikleri ağırlıklar kullanılarak diğer birimlerin etkinliği ölçüldüğünde hiçbirinin etkinliği %100'ü geçmemelidir. İkinci olarak hiçbir ağırlık negatif değer taşımamalıdır. Bu kısıtlarla ağırlıklarını seçen organizasyonel karar birimleri aslında aynı optimal ağırlık kümesini seçmektedir (Ulucan, 2002).

VZA modelleri, zarflama yüzeyinin türüne (type of envelopment surface), etkinlik ölçümüne ve odağına (girdi veya çıktı) göre sınıflandırılır. VZA'da iki temel zarflama yüzeyi türü vardır:

1. Charnes ve diğerleri (1978) ölçeğe göre sabit getiri (CRS). Charnes, Cooper ve Rhodes tarafından 1978 yılında tanıtılan bu ilk yöntem yazarlarının baş harflerinin birleştirilmesiyle CCR modeli adını almıştır.
2. Banker ve diğerleri (1984) ölçeğe göre değişken getiri (VRS) modelini tanıtmıştır. Banker, Charnes ve Cooper tarafından 1984 yılında tanıtılan bu teknik yine aynı şekilde yazarlarının baş harflerinin birleştirilmesiyle BCC modeli adını almıştır.

Etkin olmayan birimlerin etkin üretim sınırına olan uzaklıklarına göre de:

1. Girdi odaklı (Çıktı seviyesini değiştirmeden, bu çıktı düzeyini en etkin şekilde elde etmek için girdi bileşiminin ne kadar azaltılması gerektiğini araştıran model)
2. Çıktı odaklı (Girdi seviyesini değiştirmeden, bu girdi düzeyi ile işletmeyi etkin hale getirebilmek için çıktı bileşiminin ne kadar artırılması gerektiğini araştıran model)

VZA modelleri tanımlanmıştır (Paradi ve Schaffnit, 2004).

VZA'nın göreceli etkinliği ölçme şekli, iki aşamalı olarak kısaca şu şekilde özetlenebilir (Yolalan, 1993):

- i. Herhangi bir gözlem kümesi içinde en az girdi bileşimini kullanarak en çok çıktı bileşimini üreten "en iyi" gözlemleri (ya da etkinlik sınırını oluşturan karar birimlerini) belirler.
- ii. Söz konusu sınırı "referans" olarak kabul edip, etkin olmayan karar birimlerinin bu sınıra olan uzaklıklarını (ya da etkinlik düzeylerini) "oransal" olarak ölçer.

Girdi odaklı CCR modeli

Belirli bir çıktı bileşimini en etkin bir şekilde üretebilmek amacıyla kullanılacak en uygun girdi bileşiminin nasıl olması gerektiğine odaklı olan bu model (Yolalan, 1993) aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Chen ve Ali, 2002).

$$E_o = \max \frac{\sum_{r=1}^s u_r y_{ro}}{\sum_{i=1}^m v_i x_{io}} \quad (2.1)$$

Kısıtlar,

$$\frac{\sum_{r=1}^s u_r y_{rj}}{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij}} \leq 1 \quad (2.2)$$

$$j = 1, 2, \dots, n$$

$$v_i, u_r \geq 0$$

$$r = 1, 2, \dots, s$$

$$i = 1, 2, \dots, m$$

Burada,

n : KVB sayısı $j=1,2,\dots,n$

s : Çıktı sayısı $r=1,2,\dots,s$

m : Girdi sayısı $i=1,2,\dots,m$

u_r : o. KVB tarafından r. çıktıya verilen ağırlık değeri

v_i : o. KVB tarafından i. girdiye verilen ağırlık değeri

x_{io} : o. KVB'nin kullandığı i. girdi miktarı

y_{ro} : o. KVB'nin elde ettiği r. çıktı miktarı

x_{ij} : j. KVB'nin kullandığı i. girdi miktarı

y_{rj} : j. KVB'nin elde ettiği r. çıktı miktarı

Analiz edilecek problemde her birinin m adet girdisi ve s adet çıktısı ve n adet karar birimi olduğu varsayılmıştır (Atan, 2003).

Örneklem kümesi n adet KVB'nin girdi ve çıktı verilerinden oluşmaktadır. Her bir KVB_j'nin göreceli etkinliğini ölçmek için n adet optimizasyon modeli çözmek gerekir. Burada herhangi bir optimizasyondaki etkinliği ölçülmek istenen KVB_j'ye genel olarak KVB_o ismi verilmiştir. Yani $o, j=1, 2, \dots, n$ kümesinin bir elemanıdır. Yukarıdaki model kesirli programlama modelidir ve amaç fonksiyonu değerinin 1'i geçemeyeceği açıktır. Model çözüldüğü zaman o. KVB için ağırlıklar (u_r, v_i) bulunacaktır (Oruç, 2008).

Yukarıda verilen kesirli programlama modeli, Simplex algoritması ile çözülebilen doğrusal programlama modeline dönüştürülebilmektedir. Dönüşüm sonucu bulunan ve Simplex algoritması yardımıyla çözülebilen bu model aşağıdaki gibidir (Tarım, 2001).

$$E_o = \max \sum_{r=1}^s u_r y_{ro} \quad (2.3)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{i=1}^m v_i x_{io} = 1 \quad (2.4)$$

$$\sum_{r=1}^s u_r y_{rj} \leq \sum_{i=1}^m v_i x_{ij} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1, 2, \dots, s \quad i = 1, 2, \dots, m$$

ε : Yeterince küçük bir sayı ($\varepsilon \leq 10^{-6}$)

Burada ε (çok küçük bir sayı-genellikle $\varepsilon \leq 10^{-6}$) KVB_o'ya atanan ağırlıkların (u_r , v_i) pozitif değer alması (sıfır olmasını engellemek) için doğrusal modelde tanımlanmıştır (Oruç, 2008).

Modelin duali Charnes ve diğerleri (1978) tarafından aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$E_o = \min Q - \varepsilon \left(\sum_{i=1}^m s_i^- + \sum_{r=1}^s s_r^+ \right) \quad (2.6)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{r=1}^s x_{ij} \lambda_j - Q x_{io} + s_i^- \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.7)$$

$$\sum_{j=1}^n y_{rj} \lambda_j - y_{ro} + s_r^+ \quad r = 1, 2, \dots, s \quad (2.8)$$

$$\lambda_j, s_i^-, s_i^+ \geq 0 \quad r = 1, 2, \dots, s \quad i = 1, 2, \dots, m \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Burada,

θ : KVB_o'nun girdilerinin radyal olarak ne kadar azaltılabileceğini belirleyen büzülme katsayısı

λ_j : Girdiye odaklı modeller için j. KVB'nin aldığı yoğunluk değeri (o. KVB'nin referans kümesinin alacağı değer)

s_i^- : KVB_o'nun i. girdisine ait aylak (atıl) girdi değeri

s_r^+ : KVB_o'nun r. çıktısına ait aylak (atıl) çıktı değeri (Oruç, 2008).

Çıktıya odaklı CCR modeli

Çıktıya odaklı VZA modelinin girdiye odaklı olandan farkı, ağırlıklandırılmış girdinin ağırlıklandırılmış çıktıya oranının minimize edilmesidir (Yolalan, 1993). Bu model aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$E_o = \min \frac{\sum_{i=1}^m v_i x_{io}}{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij}} \quad (2.9)$$

Kısıtlar,

$$\frac{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij}}{\sum_{r=1}^s u_r y_{rj}} \geq 1 \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.10)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2, \dots s \quad i = 1,2, \dots m$$

Kesirli programlama modeli doğrusal programlama modeli olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_o = \min \sum_{i=1}^m v_i x_{io} \quad (2.11)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{r=1}^s u_r y_{ro} = 1 \quad (2.12)$$

$$\sum_{r=1}^s u_r y_{rj} \leq \sum_{i=1}^m v_i x_{ij} \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.13)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2, \dots s \quad i = 1,2, \dots m$$

Çıktıya odaklı dual CCR modeli ise (Yolalan, 1993):

$$\max \varphi + \varepsilon \left(\sum_{i=1}^m s_i^- + \sum_{r=1}^s s_r^+ \right) \quad (2.13)$$

$$\max \varphi + \varepsilon \left(\sum_{i=1}^m s_i^- + \sum_{r=1}^s s_r^+ \right) \quad (2.14)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{j=1}^n x_{ij} \beta_j - x_{io} + s_i^- = 0 \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.15)$$

$$\sum_{j=1}^n y_{rj} \beta_j - \varphi y_{ro} + s_r^+ = 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad (2.16)$$

$$\beta_j, s_i^-, s_r^+ \geq 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad i=1,2,\dots,m \quad j=1,2,\dots,n$$

Burada,

ϕ : KVB_o'nun çıktılarının radyal olarak ne kadar artırılabilirliğini belirleyen genişleme katsayısı

β_j : Çıktıya odaklı modeller için j. KVB'nin aldığı yoğunluk değeri (o. KVB' nin referans kümesinin alacağı değer)

BCC modeli

Charnes ve diğerlerinin (1978) geliştirmiş olduğu CCR modeli KVB'lerin toplam etkinliğini hesaplamaktadır. Daha önce de verildiği gibi toplam etkinlik aslında teknik etkinlik ve ölçek etkinliğinin çarpımıydı. Banker ve diğerlerinin (1984) teknik etkinlik değerlerini elde etmek için geliştirdikleri model, yazarların baş harfleri olan BCC modeli olarak bilinmektedir ve aşağıda matematiksel modeli verilmiştir. BCC modeli, ölçeğe göre değişken getiri varsayımını dikkate almaktadır (Ulucan, 2002). Üretim sınırında, ölçeğe göre artan, azalan ve sabit getiri aralıklarının birlikte bulunabileceğinin kabulü, ölçeğe göre değişken getiri (Variable Return to Scale-VRS) kavramıyla tanımlanmaktadır (Tarım, 2001). BCC modeli, ölçek etkinliği etkilerinden bağımsız olarak teknik etkinliğin hesaplanmasına izin verecektir (Mahadzir ve Matthews, 2006).

Girdiye odaklı BCC modeli

Girdiye odaklı BCC modeli aşağıdaki gibidir (Banker vd., 1984).

$$E_o = \max \frac{\sum_{r=1}^s u_r y_{ro} - u_o}{\sum_{i=1}^m v_i x_{io}} \quad (2.17)$$

Kısıtlar,

$$\frac{\sum_{r=1}^s u_r y_{rj} - u_o}{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij}} \leq 1 \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.18)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2, \dots, s \quad i = 1,2, \dots, m$$

Burada, u_o : o. KVB'ye ait serbest işaretli değişken

Kesirli programlama modeli doğrusal programlama modeli olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_o = \max \sum_{r=1}^s u_r y_{ro} - u_o \quad (2.19)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{i=1}^m v_i x_{io} = 1 \quad (2.20)$$

$$\sum_{r=1}^m u_r y_{rj} - u_o \leq \sum_{i=1}^m v_i x_{ij} \quad j=1,2,\dots,m \quad (2.21)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2,\dots,s \quad i = 1,2,\dots,m$$

Girdiye odaklı dual BCC modeli aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\min Q - \varepsilon \left(\sum_{i=1}^m s_i^- + \sum_{r=1}^s s_r^+ \right) \quad (2.22)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{j=1}^n x_{ij} \lambda_j - \theta x_{io} + s_i^- = 0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (2.23)$$

$$\sum_{j=1}^n y_{rj} \lambda_j - y_{ro} + s_r^+ = 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad (2.24)$$

$$\sum_{j=1}^n \lambda_j = 1 \quad (2.25)$$

$$\lambda_j, s_i^-, s_r^+ \geq 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad i=1,2,\dots,m \quad j=1,2,\dots,n$$

Çıktıya odaklı BCC modeli

Belli bir girdi bileşimi ile elde edilebilecek en fazla çıktı bileşimi araştırılmaktadır (Barutçu, 2013).

$$E_o = \min \frac{\sum_{i=1}^m v_i x_{io} - v_o}{\sum_{r=1}^s u_r y_{ro}} \quad (2.26)$$

Kısıtlar

$$\frac{\sum_{i=1}^m v_i x_{ij} - v_o}{\sum_{r=1}^s u_r y_{rj}} \geq 1 \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.27)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2,\dots,s \quad i = 1,2,\dots,m$$

v_o : o. KVB'ye ait serbest işaretli değişken

Kesirli programlama modeli doğrusal programlama modeli olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$E_o = \min \sum_{i=1}^m v_i x_{io} - v_o \quad (2.28)$$

$$\sum_{r=1}^s u_r y_{ro} = 1 \quad (2.29)$$

$$\sum_{r=1}^s u_r y_{rj} \leq \sum_{i=1}^m v_i x_{ij} - v_o \quad j=1,2,\dots,n \quad (2.30)$$

$$v_i, u_r \geq \varepsilon \quad r = 1,2,\dots,s \quad i = 1,2,\dots,m$$

Çıktıya odaklı dual BCC-VZA modeli aşağıdaki gibidir.

$$E_o = \max \varphi + \varepsilon \left(\sum_{i=1}^m s_i^- + \sum_{r=1}^s s_r^+ \right) \quad (2.31)$$

Kısıtlar,

$$\sum_{j=1}^n x_{ij} \beta_j - x_{io} + s_i^- = 0 \quad i=1,2,\dots,m \quad (2.32)$$

$$\sum_{j=1}^n y_{rj} \beta_j - \varphi y_{ro} + s_r^+ = 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad (2.33)$$

$$\sum_{j=1}^n \beta_j = 1 \quad (2.34)$$

$$\beta_j, s_i^-, s_r^+ \geq 0 \quad r=1,2,\dots,s \quad i=1,2,\dots,m \quad j=1,2,\dots,n$$

CCR modelleri toplam etkinliği buluyorken BCC modelleri teknik etkinliği hesaplamaktaydı. Eğer herhangi bir KVB'nin ölçekten kaynaklı bir etkinsizliği varsa teknik olarak etkin olsa bile toplamda yine etkin olamayacaktır. Bu sebeple CCR ve BCC modelleri birlikte çözülüp aşağıda verildiği gibi toplam etkinlik değeri teknik etkinlik değerine bölünerek KVB'lerin ölçek etkinlikleri de hesaplanabilir (Ulucan, 2002).

$$\text{Toplam Etkinlik Değeri (CCR)} = \text{Teknik Etkinlik Değeri (BCC)} * \text{Ölçek Etkinliği}$$

2.2.4. VZA kullanılarak yapılan çalışmalar

Yeşilyurt ve Alan'ın (2002) yaptıkları çalışmada fen liselerinin görel etkinliğinin ölçümü için VZA'yı kullanmışlardır. Matematiksel Model olarak CCR modeli kullanılmıştır. Modelin çözümü için EMS (Efficiency Measurement System) adında bir paket programı kullanılarak etkinlik ölçümü yapılmış ve Excel kullanılarak çözülmüştür.

Ulucan (2002) çalışmasında VZA kullanılarak İSO500 şirketlerinin görel etkinlikleri belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmında, teknik etkinliği ve ölçekten kaynaklanan etkinsizlikleri ortaya çıkarmak amacıyla Ölçeğe Göre Değişen Getiri yaklaşımını içeren VZA modelleri oluşturulmuştur. Son olarak VZA temelli bir yatırım sisteminin kurulup kurulamayacağı araştırılmıştır.

Atan'ın (2003) yaptığı çalışmada bankaların teknik etkinlik değerlerini veren çıktıya odaklı CCR VZA yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada 1999-2001 dönemi için Türkiye'deki 44 bankanın verileri kullanılmıştır. Çalışmada 7 girdi ve 1 çıktı kullanılmış ve model olarak CCR seçilmiştir.

Sezen ve Doğan'ın (2005) çalışmalarında Türk Deniz Kuvvetleri tersanelerinden birine bağlı atölyelerin görel etkinliklerinin ölçülmesi ve değerlendirilmesini amaçlamışlardır. Çalışmada CCR modeli kullanılmış ve çalışmanın sonucunda elde edilen bulgulardan yola çıkılarak, atölyelerin verimini etkileyen en önemli faktörlerin kayıp işçilik ve boş üretici miktarlarının olduğu görülmüş ve bu sonuç korelasyon ve regresyon analizleri ile de gösterilmiştir. Çalışmada askeri alanda daha önce yapılmış VZA çalışmalarına da yer verilmiştir.

Matthews ve Mahadzir (2006) çalışmalarında 1994-2000 yılları arasında Malezya'daki yerli ve yabancı ticari bankaların teknik etkinlik ve verimliliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 3 girdi ve 3 çıktı kullanmışlardır ve Bir Malmquist verimlilik endeksi oluşturmuşlardır. Girdi-çıktı kümesi, ölçeğe göre sabit getiri (CRS) ve ölçeğe göre değişken getiri (VRS) olmak üzere her iki varsayım altında da çalıştırılmıştır.

Liu ve vd. (2009) yaptıkları çalışmada VZA yaklaşımını kullanarak 2004-2006 yılları arasında Tayvan'daki başlıca termik santrallerin enerji üretim verimliliğini değerlendirmektedir. Çalışmada CCR ve BCC modelleri kullanılmıştır. Bu VZA modelindeki en önemli değişken "toplam yakıtların ısı değeri" dir. Bu çalışmadan elde edilen bulguların, mevcut enerji santrallerinin bazılarının iyileştirilmesinde ve Tayvan'da gelecekteki enerji santralleri için daha verimli işletme stratejileri ve ilgili politikaların oluşturulmasında faydalı olabileceği öne sürülmüştür.

Ergün (2010) tezinde VZA'yı Kimya Mühendisliği'nde iki konu üzerinde uygulayarak verimlilik sıralaması yapmıştır. Her iki konuda da sabit getirili CCR modeli kullanılmıştır. Konulardan ilki Alternatif Isı Değiştirici Ağlarının (HEN'ler) verimlilik sıralaması, diğeri ise Asetonun Hidro-di-alkilasyon (HDA) prosesi için alternatif akış şemalarının verimlilik sıralamasıdır. Alternatif Isı Değiştirici Ağlarının (HEN'ler) verimlilik sıralaması için uygulanan VZA modelinde 5 girdi ve 1 çıktı kullanılmıştır. Her karar verme birimi için doğrusal model oluşturulmuş ve Excel çözücüsüyle problem çözülmüştür. Asetonun Hidro-di-alkilasyon prosesi için de literatürden alınan verilerle Karar Verme Birimleri seçilmiş ve 4 girdi, 2 çıktıyla yine doğrusal model oluşturularak Excel çözücüsüyle problem çözülmüştür.

Her iki örnek için de verimlilik sonuçları ile girdi ve çıktıların ağırlıkları değerlendirilmiştir. Bazı ağırlıklar tatmin edici olmadığından, daha makul sonuçlar elde etmek için değer yargısı kısıtlamaları olarak bilinen bazı mantıksal kısıtlamalar eklenmiştir.

Wang ve vd. (2013) çalışmalarında, çevresel harcamaları olan kimya endüstrisi şirketlerini analiz ederek hangilerinin finansal performansının daha iyi olduğunu belirlemek ve çevresel harcamaları olan ve olmayan firmaların verimliliğini değerlendirmek için VZA'yı kullanmışlardır. Bu çalışmada ayrıca firmaların verimlilik değişimini analiz etmek için Malmquist verimlilik endeksi (MPI) ve endekslerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını test etmek için bir yeniden örnekleme yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada, 2006-2011 dönemi için ABD'de kimya sektöründe listelenen

44 firmanın verimliliği 6 yıllık verilerle değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, çevresel harcamalar ile finansal performans arasındaki ilişkiye dair önemli kanıtlar sunmaktadır. Bulgular, çevresel harcamaları olan firmaların daha iyi etkinlik ve verimliliğe sahip olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu çalışma, sektördeki şirketleri, daha yüksek fayda oluşturmak için daha temiz üretim uygulayarak çevreyi korumak için daha fazla çaba göstermeye teşvik etmektedir.

Han ve vd. (2016) etilen parçalama fırınlarının performans analizi ve optimum sıcaklık seçiminde analitik hiyerarşi sürecinin entegre edildiği çapraz model VZA (DEACM-AHP) kullanılmıştır. Burada çapraz etkinlik veri zarflama modeli analizi kullanılarak girdi-çıktı faktörlerinin mantıksız ağırlık dağılımından kaçınılmaya çalışılmıştır. Önerilen yaklaşım petrokimya alanındaki SL-I tipi nafta kraker modelinin performans analizine ve optimum sıcaklık seçimine uygulanmıştır. Ayrıca optimum sıcaklığın tespitiyle enerji tasarrufuna da odaklanılmıştır. Elde edilen sonuçlar önerilen yöntemin enerji tüketimini azaltmak ve enerji verimliliğini artırmak için etilen üretim sistemine rehberlik edebileceğini göstermektedir.

Soysal ve Kurt (2017) yaptıkları çalışmada girdi odaklı ve ölçeğe göre sabit getirili VZA kullanarak 2013 yılı verileriyle 29 Avrupa ülkesinin turizm alanında göreceli etkinliğini ölçmeyi ve ölçülen göreceli etkinlik değerlerine göre etkinsiz bulunan ülkeler için iyileştirme önerileri sunmayı amaçlamıştır. Modelde 3 girdi ve 3 çıktı kullanılmıştır. Analizde sadece girdi odaklı CCR modeli kullanılmıştır. Analiz sonucunda 16 ülke göreceli olarak etkin, 13 ülke ise göreceli olarak etkinsiz bulunmuştur.

Garay ve vd. (2018) sürdürülebilir kimyasal süreçlerin optimum tasarımı için yaşam döngüsü değerlendirme ilkeleri, vekil modelleme, hedef indirgeme teknikleri, çok amaçlı optimizasyon ve VZA'yı birleştiren bir çerçeve sunmuştur. Çok amaçlı optimizasyon probleminin çözümü bir dizi Pareto noktası sağlamıştır. Bu noktalar VZA kullanılarak analiz edilmiştir. Sunulan çerçeve, CO₂ ve hidrojenden metanol üretimine uygulanmıştır. VZA uygulaması Pareto noktalarının sayısını daraltmaya ve en kötü performansı gösteren temel durum tasarımı için iyileştirme hedefleri belirlemeye olanak sağlamıştır.

Yadav ve vd. (2020) butil akrilatın (BA) ksiloglukan(Xg) üzerine aşı kopolimerizasyonunun reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu için VZA'yı kullanmıştır. Farklı reaksiyon değişkenleri ve koşulları ile elde edilen kopolimer örnekleri karar verme birimleri olup, verimli birimleri belirlemek için VZA kullanılarak sıralanır. Çalışmada KVB'leri sıralamak için minimum ağırlık kısıtlı model kullanılmıştır. VZA,

BA'nın Xg üzerine aşılmasında sentez parametrelerinin ve değişkenlerin rasyonel olarak belirlenmesinde etkili bulunmuştur.

Chen ve vd. (2020) etilen ve saflaştırılmış tereftalik asit (PTA) üretim tesislerinin enerji verimliliği değerlendirmesinde ve kaynak optimizasyonunda etkili karar verme birimlerini daha iyi ayırt etmesi açısından VZA'ni kosinüs benzerliği ile birleştiren yeni bir yöntem önermiştir. Deneyler, etilen ve PTA üretim tesislerinin enerji tasarrufu potansiyellerinde iyileşme ve etilen üretim tesislerinin ortalama karbon emisyonunda bir azalma olduğunu göstermiştir.

Omrani ve vd. (2020) İran'ın şehirleri üzerinde yaptıkları bir çalışmada yol güvenliğinin değerlendirilmesi üzerine odaklanmıştır. Makalede kullanılmış model VZA tabanlı karayolu güvenliğidir (VZA-RS). Geleneksel VZA-RS modelinde, karar vericilerin yargılarını dikkate alamama ve girdi/çıktı değişkenlerinin ağırlık esnekliğindeki eksikliklere odaklanılmıştır. Bu makalede, karar vericilerin tercihlerini karar verme sürecine dahil etmek ve VZA-RS modelinin ağırlık esnekliği eksikliğinin üstesinden gelmek için VZA-RS, grup en iyi-en kötü yöntemi (BWM) ile birleştirilmiştir. Sonuçlar Tahran gibi gelişmiş şehirlerin en güvenilir yollara sahip olduğunu buna karşılık, yol tesislerinin zayıf olduğu şehirler karayollarında güvensiz şehirlerdir. Son olarak, yol güvenliği performanslarını iyileştirmek için politika yapıcılar için yönetimsel çıkarımlar ve tavsiyeler yapılmıştır.

Abdullah ve vd. (2023) yılı çalışmalarında Hindistan'ın kuzey bölgesinde belirlenen 30 KOBİ'yi değerlendirmek için VZA metodolojisini uygulamıştır. Bu çalışmanın amacı KOBİ'lerin performansını değerlendirmek ve SGRL üretiminin KOBİ'lerin performansı üzerindeki birleşik etkisini anlamaktır. (SGRL: performansı artırmak ve sürdürülebilirlik için akıllı, yeşil, esnek ve yalın (SGRL) uygulamalar) VRS-Ölçeğe Göre Değişken Getiri yaklaşımı kullanılmış olup veriler excelde işlenmiştir.

Literatür incelendiğinde yıllar içerisinde VZA tekniğinin kullanım alanlarının da genişlemiş olduğu görülmektedir. Ayrıca VZA'da karşılaşılan çeşitli zorlukları ele almak ve KVB'lerin verimliliğini değerlendirmedeki etkinliğini artırmak için çeşitli uygulamalara ve devam eden gelişmelere sahip çok yönlü bir metodolojidir.

VZA literatürde geniş bir uygulama alanına sahip olsa da kimya mühendisliğinde kullanımı sınırlıdır. Ayrıca çalışmamızın konusu olan sodyum bor hidrür'den hidrojen eldesinde kullanılan ortamların değerlendirilmesinde yapılmış herhangi bir VZA uygulamasına rastlanılmamıştır.

VZA çalışmasının teorik arka planını anlattığımız ve kaynak araştırmasını yaptığımız bu bölümden sonra VZA yönteminin kimya alanında bir uygulaması yapılmıştır.

2.3. Sodyum Bor Hidrür 'den Hidrojen Üretimi

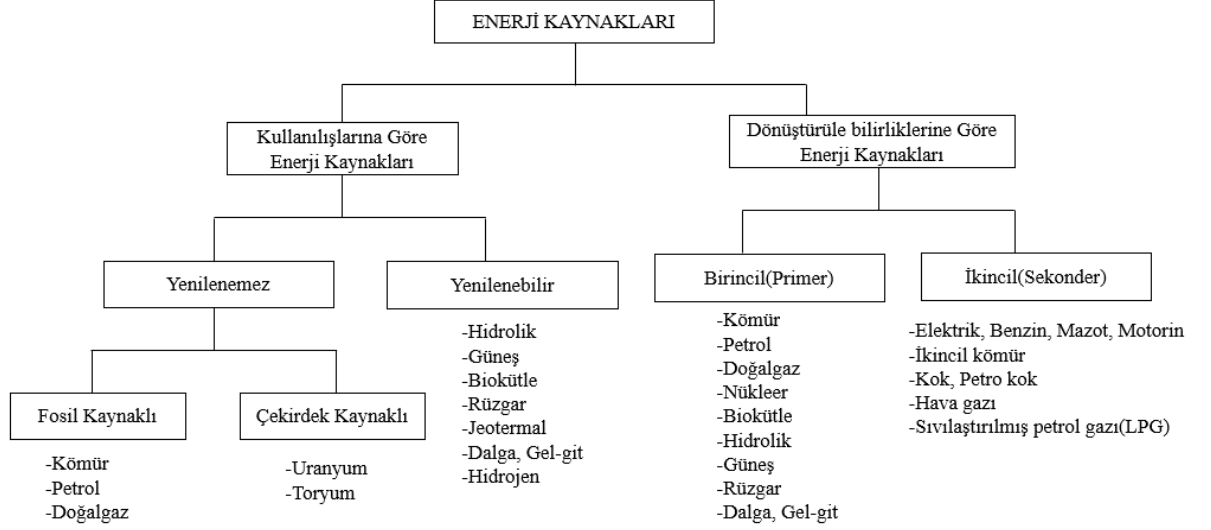
2.3.1. Enerji kavramı ve enerji kaynakları

Fiziksel anlamda enerji en basit tanımıyla, hareket ettirici güç demek olup bunu iş yapma anlamında da düşünmek mümkündür (Doğanay ve Coşkun, 2020).

Sanayi devrimi öncesi enerji, kas gücünden, hayvanlardan, rüzgâr veya su gibi doğal kaynaklardan elde edilirken motorun icadıyla artık fosil yakıtların kullanımına yönelme olmuştur. Fakat fosil yakıtların hızlı tükenmesi, sürdürülebilir olmaması ve iklim değişikliği gibi ciddi sorunlara neden olması çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynağı arayışına sebep olmuştur (Özdemir, 2024).

Enerji kaynakları genel olarak kullanılışlarına göre yenilenebilir ve yenilenemez; dönüştürülebilirliklerine göre de birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadırlar. Dışarıdan bir müdahale olmamış ve böylece hiçbir değişime de uğramamış olan enerji türü birincil enerji olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak kömür, doğalgaz, petrol, hidrolik, güneş, rüzgâr, nükleer, biyokütle ve dalga bu grup enerji sınıfındadır. İkincil enerji kaynakları ise birincil enerji kaynaklarına yapılan bir müdahale sonucu farklı bir enerji kaynağına dönüşmesiyle oluşan enerji türüne denir (Koç vd., 2018). Örnek verecek olursak petrolün ayrıştırılmasıyla elde edilen benzin, mazot ve motorin gibi.

Enerji kaynaklarının sınıflandırılması genel olarak aşağıdaki çizelgedeki gibidir.



Şekil 2.4. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Kaya, 2015)

2.3.2. Yenilenebilir enerji

Öncelikle yenilenemez yani tükenir enerji kaynaklarının ne olduğundan bahsedecek olursak; yenilenemez enerji kaynakları dünyada belli bir rezerv düzeyi olan ve gelecekte tükeneceği öngörülen enerji kaynaklarını ifade etmektedir. Bunlara başlıca fosil kaynaklı başlığı adı altında kömür, petrol, doğalgaz ve çekirdek kaynaklı uranyum ve toryum örnek olarak verilebilir (Koç ve Kaya, 2015).

Buna karşılık yenilenir yani tükenmez enerji kaynakları ise doğal kaynaklardan elde edilen ve kendini sürekli olarak yenileyebilen enerji kaynaklarıdır. Ayrıca yenilenebilir enerji türleri çevreye zarar veren karbon salınımını azaltmak, yerli kaynaklardan temin edildiği için ülkelerin dışa bağımlılığını azaltmak gibi hususlar açısından da çok önemli bir yere sahiptir. Başlıca kaynakları ise güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle ve hidrojen enerjileridir.

1973 birinci petrol krizinin ardından enerjinin önemi ülkeler tarafından anlaşılmaya başlanmış ve bu durum ülkeleri enerji kaynaklarını çeşitlendirmeye ve alternatif enerji kaynakları kullanma noktasında çeşitli politika arayışları içerisine sokmuştur. 2000’li yıllardan sonra alternatif enerji arayışları büyük bir ivme kazanmış çalışmalar artmıştır (Karagöl ve Kavaz, 2017).

Yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili en büyük sorun üretilen enerjinin uygun bir şekilde depolanamamasıdır. Etanol ve biyodizel gibi biyokütleden üretilen yakıtlar her an depolanıp kullanılabildiklerinde bu bir sorun değildir. Ancak güneş enerji sistemleri, hidroelektrik santraller, jeotermal enerji santralleri ve rüzgâr türbinlerinden üretilen

elektrik daha sonra kullanılmak üzere depolanamamaktadır. Bataryalar ise sınırlı kapasiteleri nedeniyle günümüz teknolojisinde uygun bir seçenek değildir. Hidrojen ise üretildikten sonra her an kullanılmak üzere depolanabilir (Kanoğlu vd., 2023).

2.3.2.1. Hidrojen enerjisi

1700'lü yıllarda yanma özelliği keşfedilen hidrojen, oksijenle yanması sırasında en yüksek enerjiyi vermekte ve yanma ürünü olarak su oluşturmaktadır. (Pehlivan, 2020)

Hidrojen enerjisi, özellikleri, potansiyeli ve çeşitli kullanım alanları itibarıyla önemli alternatif enerji kaynaklarından biridir (Avcı, 2018).

Yukarıda bahsettiğimiz 1973'teki ilk petrol krizi ve sonrasında yaşanan 1979 krizi, hidrojen ve hidrojen yakıt hücrelerine olan ilgiyi arttırmıştır. 1975'ten bu yana hidrojen talebi üç kattan fazla büyümüştür (Önder ve Şahin, 2021).

Hidrojen doğada bol miktarda bulunmaktadır. Yeryüzünde bileşikler halinde bulunduğu için dolayı doğal bir enerji kaynağı değildir. Çeşitli tekniklerden sonra enerjiye dönüştüğünde karbon salınımına sebep olmadığından diğer enerji türlerine göre daha yüksek enerji elde edilebilmektedir. Değerler aşağıdaki gibidir.

Çizelge 2.1. Farklı yakıtlardan elde edilen enerji miktarları (Yılmaz, 2023)

YAKIT	Hidrojen	Metan	Propan	Dizel	Etanol	Metanol
Kalori Değeri (Mj/kg)	119,93	50,02	45,6	42,5	27	18,5

2.3.2.2. Hidrojenin özellikleri

Hidrojen evrende bol bulunan (yaklaşık %77), rengi, kokusu ve tadı olmayan ve genellikle H_2 formunda bir gazdır. Hidrojen; sanayide, taşıtlarda, evlerde ve yakıt olarak pek çok alanda kullanılır.

Çizelge 2.2. Hidrojenin genel özellikleri (Yılmaz, 2023)

Özellik	Değeri	Birimi
Molekül ağırlığı	2,016	Kg kmol ⁻¹
Yoğunluğu	0,0838	Kg m ⁻³
Üst ısı değeri(hacimsel)	11,89	Mj m ⁻³
Alt ısı değeri(hacimsel)	10,05	Mj m ⁻³
Kaynama sıcaklığı	20,3	K
Sıvı yoğunluğu	70,8	Kg m ⁻³
Difüzyon katsayısı	0,61	cm ² s ⁻¹
Özgül ısı	14,89	Kj kg ⁻¹ K ⁻¹
Kritik noktadaki sıcaklık	32,94	K
Kritik noktadaki basınç	12,84	Bar
Kritik noktadaki yoğunluğu	31,40	Kg m ⁻³

2.3.2.3. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen yenilenebilir veya yenilenemez pek çok enerji kaynağından üretilabilmektedir. Gaz sıvı olarak veya metalik hidrür bileşiklerinde depolanabilmektedir. Tankerler veya boru hatları ile nakledilmektedir. Yanma ürünü sadece su olduğu için sera etkisi veya asit yağmurlarına sebep olmaz. Ancak çok çeşitli kaynaklardan üretilabiliyor olmasına karşın talep edilen yüksek saflık değerleri maliyetleri artırmaktadır. Ayrıca düşük yoğunluğundan dolayı yüksek miktarlarda depolanması zordur. Sıvı olarak depolanması için de çok düşük sıcaklıklara inilmesi gerekmektedir (Yılmaz, 2023).

Günümüzde üretilen hidrojenin %95'i fosil yakıtlardan üretilmektedir. Literatürde hidrojen üretimi için çok çeşitli teknikler mevcut olup birbirlerine göre avantaj ve dezavantajlara sahiptirler. Bunları kabaca güneş-hidrojen sistemleri, elektroliz ve termokimyasal teknikler olarak sınıflandırmak mümkündür (Özdemir, 2024).

Bu yöntemlerin dışında çeşitli hidrür bileşiklerinden (özellikle borhidrürler) kimyasal yöntemlerle hidrojen eldesi de mümkündür. Ayrıca kimya ve demir-çelik endüstrisinde bazı işlemler sonucu hidrojenin bir de yan ürün olarak üretimi söz konusudur (Yılmaz, 2023).

2.3.2.4. Hidrojen depolama yöntemleri

Günümüzde hidrojen çok çeşitli kaynaklardan üretilmekte olup farklı yöntemlerle depolanmaktadır. (İzgi vd., 2016)

Hidrojen fiziksel olarak gaz, sıvı veya katı olarak depolanabilmektedir (Yılmaz, 2023). Sıkıştırılmış veya sıvılaştırılmış H_2 tanklarında, hidrojen depolayan alaşımlarda ve aktif karbon veya karbon nanotüplerde depolanmıştır (Jeong vd., 2005).

Gaz olarak depolama için yüksek basınçlı tanklar gereklidir. Sıvı olarak depolama için ise oldukça düşük sıcaklıklara inilmesi gerekmektedir. Hidrojen aynı zamanda katıların yüzeyinde veya içerisinde adsorpsiyon yolu ile de depolanabilmektedir (Yılmaz, 2023).

Ancak tüm bu yöntemler, hidrojen depolamanın düşük hacimsel ve gravimetrik verimliliğinin yanı sıra güvenlik sorunu nedeniyle taşınabilir uygulamalar için uygun değildir. Bu hidrojen depolama yöntemleri yerine, sıvı hidrokarbonlar (propan, metanol, benzin vb.) ve kimyasal hidritler ($NaBH_4$, KBH_4 , $LiBH_4$ vb.) hidrojen kaynağı olarak kullanılabilir (Jeong, vd., 2005).

Etanol, metanol ve bütanol gibi hidrokarbonlu yakıtlar, sıvı hidrojene kıyasla, birim hacim başına daha fazla hidrojen taşımaktadır. Maliyetinin uygun olması ve dolum tesislerine ihtiyaç duymaması yöntem için bir avantajken hidrojen dönüşüm sistemlerine ihtiyaç duyması bir dezavantajdır.

Metal hidrürler ise hidrojeni kolay bir şekilde absorbe eden metal olarak bilinirler. Metal hidrit oluşması sürecinde hidrojen molekülleri ayrışır ve elde edilen hidrojen atomları muhafaza edilir. Hidrojen, metal hidrürlerde depolanarak; elektrikli otomobillerde, soğutucu sistemlerde, ısı pompası sistemlerinde ve beyaz eşyalarda kullanılabilir (Yılmaz, 2023).

Özellikle bor ve nitrojen içeren kimyasal hidritler, yüksek hidrojen yoğunlukları ve uygun hidrojen salınım kinetikleri nedeniyle büyük ilgi görmüştür (Luo vd., 2011).

Kimyasal hidrojen kompleksleri arasında sodyum bor hidrür ($NaBH_4$), çeşitli avantajları göz önünde bulundurularak bir hidrojen depolama malzemesi olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir.

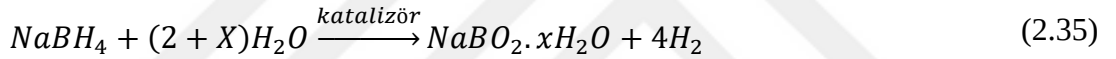
2.3.3. Sodyum bor hidrür (NaBH₄)’den hidrojen eldesi

Enerji stoklarımızı ve çevremizi korumak ve aynı zamanda yaşam kalitesini artırmak için teknolojinin sağladığı faydalardan yeterince yararlanmak gerekmektedir. Enerji ihtiyaçlarımız için çok yönlü ve yeterli bir teknolojiye ihtiyacımız vardır. Ayrıca çevreye verilen zararı tersine çevirmeye yardımcı temiz bir teknoloji de olması gerekmektedir. Bu teknolojilerden biri de sodyum bor hidrür’den hidrojen üretimidir. (İzgi vd., 2016).

Kimyasal hidrojen kompleksleri arasında sodyum bor hidrür (NaBH₄), bir hidrojen depolama malzemesi olarak çeşitli avantajlara sahiptir. Bunlar:

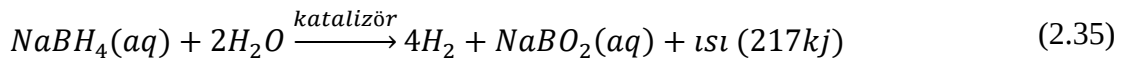
- Yanıcı olmaması ve havada kararlı olması
- Hidrojen üretim hızının kolay kontrolü.
- Yüksek H₂ depolama verimliliği (Jeong vd., 2005).

NaBH₄’ün hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Yılmaz, 2023).



Sodyum bor hidrür’ün kendi kendine hidrolizinde yüksek pH değerlerinde olmadığı için tepkime uygun katalizör varlığında gerçekleşmektedir (Baytar, 2018).

Sodyum bor hidrür’ün hidrolizi için uygun katalizörler gereklidir. Sodyum bor hidrür’ün hidrolizi ile saf hidrojen üretilmesi için katalizörler üzerine birçok çalışma yapılmıştır ve katalizörlerin aktifliklerini artırmak için çalışmalar devam etmektedir. Fakat bu hidroliz deneyinde katalizörlerin yanı sıra sıcaklık, sodyum hidroksit ve sodyum bor hidrür’ün yoğunluğu gibi parametreler de önemlidir. Literatürde bu parametrelerin hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir (İzgi vd., 2016).



Katalizörler enerji ihtiyacını azalttığı, seçiciliği arttırdığı ve daha az zararlı reaksiyon koşulları sağladığı için yeşil kimyada da önemli bir yere sahiptir (Gerçek, 2012).

Literatürde katalizör kullanılarak hidrojen üretimi ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur (Avcı Hansu ve Özarslan, 2022).

2.3.4. Yeşil sentez

IUPAC yeşil kimyayı, insan sağlığına ve çevreye zararlı bileşiklerin kullanım ve üretimini azaltmak ya da ortadan kaldırmak için kimyasal ürünlerin ve işlemlerin bulunması, tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanması olarak tanımlamıştır (Gerçek, 2012).

Yeşil kimyanın amacı tehlikeli maddelerin üretiminin kullanılmasını azaltmak veya ortadan kaybolmasını sağlayan daha güvenli kimyasal ürünü meydana getirmeyi amaçlamaktadır. Böylece, çevre kirliliğinin azalması, zehirli olmayan çözücülerin kullanılması, atıkların azaltılması veya önüne geçilmesi temel olarak hedeflenmektedir (Yılmaz, 2023).

Yeşil kimya, sürdürülebilir kalkınma hedefleri çerçevesinde çevre dostu ve yüksek verimli reaksiyonlar yoluyla kimyasalları sentezlemek için kimyagerlere rehberlik etmeyi amaçlamaktadır (Chen vd., 2020).

Karakaş (2020) yaptığı çalışmada nar kabuğundan yeşil sentez yoluyla hidrojen üretiminde kullanılmak üzere katalizör sentezlemiştir. Katalizörün sentezi için toz haline getirilmiş nar kabuğu üzerine etanol eklenmiş ve sonrasında üzerine sırasıyla belirli oranlarda Pd, Mn, Ag ve aminopropiltrimetoksisilan ilave edilmiştir. Sentezlenen katalizör sodyum bor hidrür'den metanoliz yoluyla hidrojen üretiminde kullanılmıştır. Yapılan deneyde nar kabuğu destekli katalizörün farklı miktarları yine değişen farklı NaBH₄ oranlarında ve farklı sıcaklıklarda test edilerek hidrojen üretim hızlarına bakılmıştır. %2,5 NaBH₄ metanoliz reaksiyonunda 30 °C ve 60 °C için reaksiyon hızları sırasıyla 7209,4 ve 11334 mL g.kat⁻¹ dak⁻¹ olarak bulunmuştur.

Yılmaz (2023) tez çalışmasında yeşil sentez yoluyla Lupinus Albus bitki tohumundan katalizör hazırlamış ve sodyum bor hidrür'ün hidrolizinde kullanmıştır. Farklı katalizör miktarlarını yine değişen NaBH₄, NaOH oranlarında ve farklı sıcaklıklarda test etmiş ve hidrojen üretim hızlarına ve aktivasyon enerjilerine bakmıştır. Sonuç olarak 1,5 g katalizörle %2,5 NaBH₄, %6 NaOH ve 30 °C'de hidrojen üretim hızı 34,6 mL g.kat⁻¹ dk⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini ve reaksiyon hız sabitini sırasıyla 45,88 kJ mol⁻¹ ve 0,38 s⁻¹ olarak bulmuştur.

Alpaslan ve vd. (2022) yaptıkları çalışmada zencefil yağından metal içermeyen bir katalizör hazırlanarak sodyum bor hidrür'ün metanoliz deneylerinde kullandılar. Polimerik zencefil yağı partikülleri emülsiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlemiş ve

ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Hazırladıkları katalizörün katalitik performansını değişen NaBH_4 konsantrasyonlarında, katalizör miktarlarında ve farklı sıcaklıklarda incelemişlerdir. 50 mM NaBH_4 ve 0,1 g katalizörün metanolizi ile 20 °C'de hidrojen üretim hızını $617,8 \text{ mL min}^{-1} \text{ gkat}^{-1}$ lik olarak elde etmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisini de $24 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulmuştur.

Kaya (2020) yapmış olduğu çalışmada farklı asitlerle muamele edilmiş yağ alınmış kahve çekirdeğini ilk kez metal içermeyen yeşil bir katalizör olarak sodyum bor hidrür'ün metanolizi ile hidrojen üretiminde kullanmıştır. Asit türüne karar verildikten sonra asidin farklı konsantrasyonları değerlendirilmiştir. NaBH_4 ve katalizör konsantrasyonlarının ve farklı sıcaklıkların hidrojen üretimi üzerine etkilerine bakılmıştır. Bu katalizör ile sodyum bor hidrür'ün metanoliz reaksiyonunda maksimum hidrojen üretim hızını $3171,4 \text{ mL dk}^{-1} \text{ gkat}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisini de $25,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulmuştur.

Panda ve vd. (2023) sodyum bor hidrür'den hidrojen eldesinde portakal kabuğu bazlı metal içermeyen bir katalizör kullanmışlardır. Portakal kabuğu bazlı katalizör farklı molar asit konsantrasyonları ile sentezlenmiştir. Daha sonrasında %3 NaBH_4 konsantrasyonunda 30°C ve 70°C derecelerde metanoliz reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve hidrojen üretim hızlarını $46,213$ ve $63,842 \text{ mL dk}^{-1} \text{ g.kat}^{-1}$ olarak bulmuştur. Çalışmada organik bazlı katalizörlerin katalitik aktiviteleri artırılarak değerli metal katalizörlerin kullanımının ortadan kaldırılabilceği öne sürülmektedir.

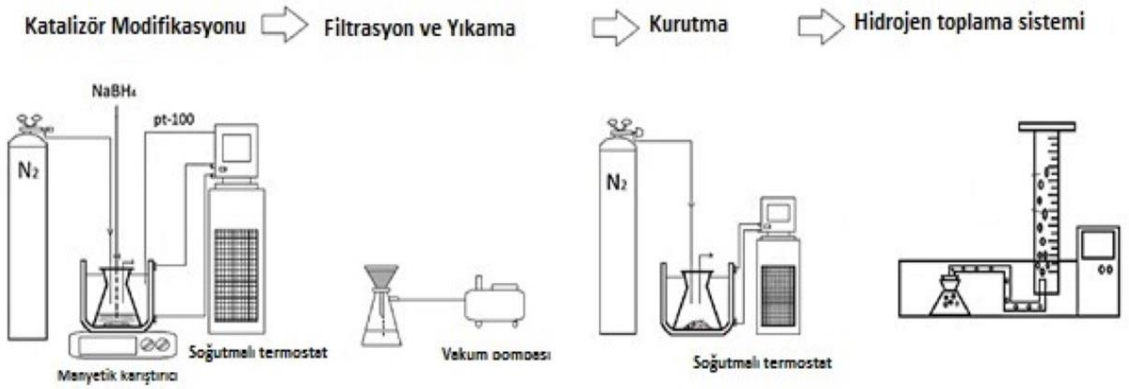
Dudu ve vd. (2022) hint yağından elde ettikleri katalizörle sodyum bor hidrür metanol çözeltisinden hidrojen elde etmişlerdir. Katalizör emülsiyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. NaBH_4 ve katalizör miktarının ve ayrıca sıcaklığın hidrojen üretimi üzerine etkilerine bakılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Sodyum bor hidrür'den hidrojen üretiminde farklı çözücü etkilerinin araştırıldığı bu tez kapsamında menekşe bitkisi seçilmiş, yeşil sentez yöntemi ile katalizör hazırlanmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Katalizör hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır ve kullanım öncesi ek bir saflaştırma işlemi yapılmadan doğrudan kullanılmıştır. Çalışma ihtiyaç duyulan de-iyonize su, Selçuk Üniversitesi İL TEK Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir.

Şekil 3.1.'de sodyum bor hidrür'den hidrojen üretimi deneyi süreci gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Sodyum bor hidrür'den hidrojen üretimi deney sistemi

Menekşe bitkisi, Konya ilinde bahçelerden toplanmıştır. Öncelikle çeşme suyu ile yıkama işlemi yapılmış, ardından kurutma işlemi uygulanmıştır (80°C'de 48 saat). Sırasıyla, öğütme ve eleme işlemi uygulanmış, en yüksek oranda ele geçen (-500+125) μm partikül boyut aralığındaki partiküllerden 20 g alınmış ve 80°C'deki suda 1 saat ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Süspansiyon, filtrelenerek, sıvı kısım ayrılmıştır. 50 ml menekşe bitkisi ekstratı, 25 ml 10 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ve 25 ml CoCl_2 çözeltileriyle oda sıcaklığında karıştırılmış ve çözelti pH'ı NaOH (6M) yardımıyla 9'a ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırma ve ardından filtrasyon işlemi ile NiO-CoO partikülleri ayrılmıştır. Son olarak, 120°C'de 3 saat kurutma işlemi ve ardından boru tipi fırında 400°C'de 3 saat kalsinasyon işlemi uygulanmış olup NiO-CoO NP katalizörü elde edilmiştir.

Bu çerçevede su, su-etanol ve metanol olmak üzere, üç farklı çözücü ortamında hidrojen üretimine etki eden % NaOH, %NaBH₄, katalizör miktarı ve işlem sıcaklığı

parametrelerinin etkilerinin belirlenmesi amacıyla deneysel çalışmalara başlanılmıştır. Çözelti ortamındaki NaOH varlığı %0- 7; katalizör miktarı 0,025 g – 0,30 g; NaBH₄ varlığı %1- 10 ve işlem sıcaklığı 30°C – 50°C aralığında incelenmiştir.

Deneyler tamamlandıktan sonra, üç ortam karar verme birimleri homojen kümesi olarak tanımlanmıştır. Üç ortamda da NaOH, Katalizör ve NaBH₄ girdileri kullanılarak belirli sıcaklıklarda Hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Problem yapısı 3 girdi 1 çıktı ve 3 KVB minimum şartını sağlayacak şekilde VZA metodolojisi uygulanarak modeller oluşturulmuştur. Girdilerin ve çıktının belirli düzeyleri de göz önüne alınarak toplam KVB sayısı ortamlara göre 14-16 aralığında tanımlanmıştır.

Adım adım VZA metodolojisi uygulanarak sabit getirili girdiye odaklı CCR modelinde elde edilen sonuçlar üzerinde karar kılınmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Sodyum Bor Hidrür Deneylerinin Sonuçları

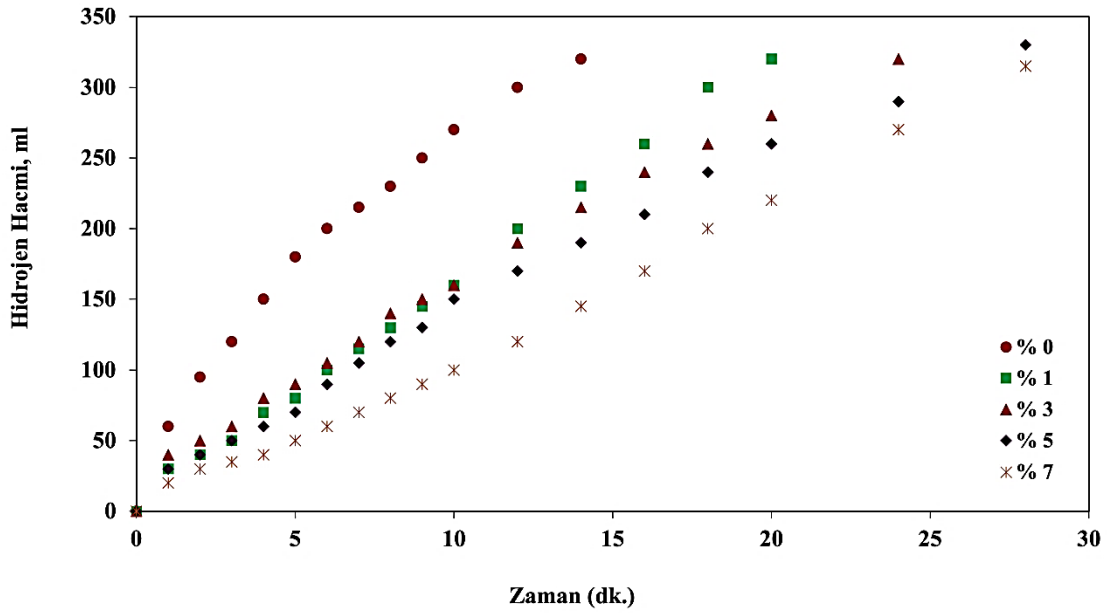
4.1.1. Çözücü olarak su kullanıldığı durumda NaBH_4 'ten hidrojen üretimi

Sodyum bor hidrür'den (NaBH_4) hidrojen eldesinde farklı çözücü ortamlarının etkinliğinin değerlendirilmesinde VZA kullanılmasının hedeflendiği bu çalışma kapsamında, çözücü ortamı olarak su, etanol-su ve metanol ortamları seçilerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada, Büyük Cezayir Menekşesi (BCM) yapraklarından yeşil sentez yöntemi ile hazırlanan kobalt (Co^{2+}) ve nikel (Ni^{2+}) metali yüklü katalizör ($\text{BCM@Co-Ni}_{\text{kat.}}$) kullanılmıştır.

Her bir çözücü ortamı için, NaBH_4 ' den hidrojen üretimine etki ettiği düşünülen $\%\text{NaOH}$, katalizör miktarı (g), $\%\text{NaBH}_4$ ve işlem sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) parametrelerinin etkileri incelenerek hidrojen üretim hızları (HGR) hesaplanmıştır. İncelenen parametrelerin değişim aralıklarının farklı çözücü ortamlarında aynı olmasına dikkat edilmiş ve $\%\text{NaOH}$ için $\%0-7$; katalizör miktarı için $0,025\text{g}-0,3\text{g}$; $\%\text{NaBH}_4$ için $\%1-10$ ve sıcaklık için $30^{\circ}\text{C}-50^{\circ}\text{C}$ aralığı seçilmiştir.

Deneysel çalışmalara çözücü ortamı olarak suyun kullanıldığı çalışmalar ile başlanmıştır. NaBH_4 'ten hidrojen üretimine NaOH varlığının etkisi Şekil 4.1'de ve hesaplanan HGR değerleri ise Çizelge 4.1' de verildiği gibidir.



Şekil 4.1. Çözücü olarak su kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine $\%\text{NaOH}$ etkisi (NaBH_4 %1, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

Çizelge 4.1. Çözücü olarak su kullanılan ortamda $\%\text{NaOH}$ ile HGR değişimi (NaBH_4 %1, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

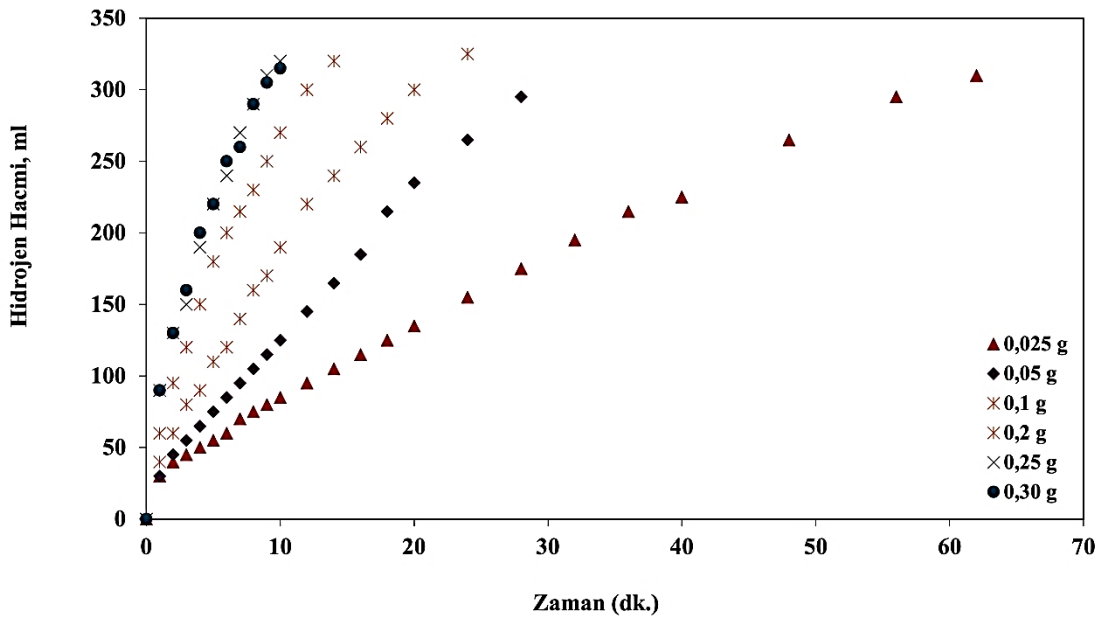
% NaOH	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat}} \cdot \text{dk.}$)
0	271,54
1	163,46
3	147,68
5	128,99
7	108,59

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi, en yüksek katalitik aktivite NaOH kullanılmadığı durumda elde edilmiştir.

Artan NaOH konsantrasyonu ile HGR'nın azalmasının;

- NaOH varlığında katalizörün yüzeyinde yer alan aktif merkezlerin bozunmasından,

- OH^- iyonlarının katalizör yüzeyine BH_4^- iyonlarına kıyasla rekabetçi biçimde adsorbe olmaları sebebiyle hidroliz hızının düşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Altınsoy ve Ceyhan,2023). Çalışmanın bir sonraki aşamasında, NaOH kullanılmadan katalizör miktarı etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.2 ve Çizelge 4.2'de verildiği gibidir.



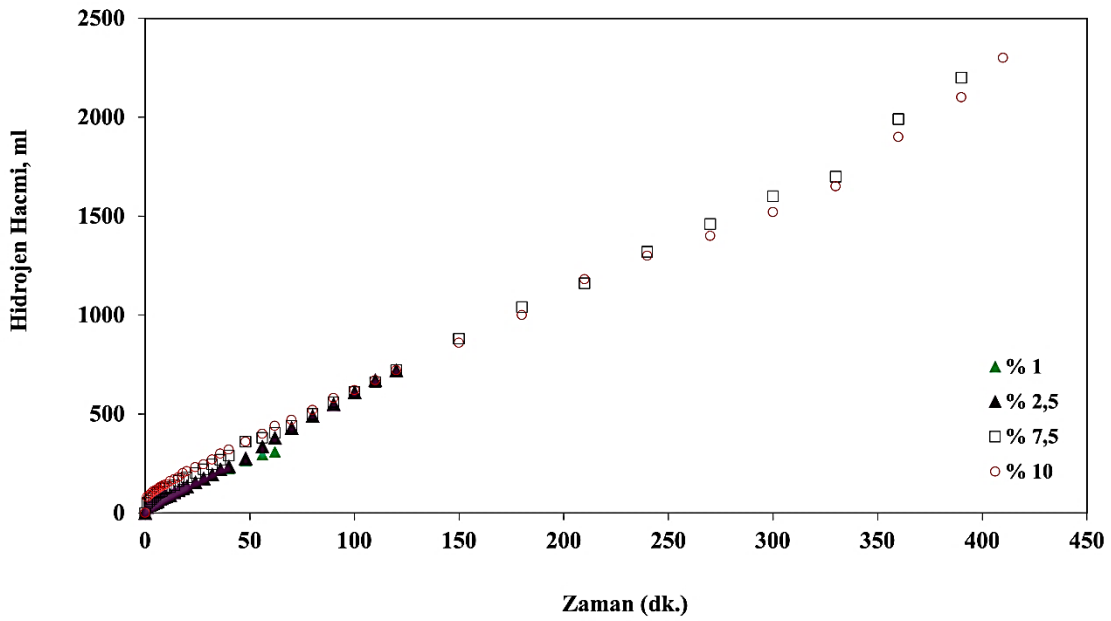
Şekil 4.2. Çözücü olarak su kullanılan ortamda NaBH₄'ten hidrojen eldesine katalizör miktarının etkisi (NaBH₄ %1, NaOH yok, 30°C)

Çizelge 4.2. Çözücü olarak su kullanılan ortamda katalizör miktarı ile HGR değişimi (NaBH₄ %1, NaOH yok, 30°C)

Katalizör miktarı (g)	HGR (ml H ₂ /g _{kat.} dk.)
0,025	476,00
0,05	396,40
0,1	323,02
0,2	271,52
0,25	299,22
0,3	245,37

Şekil 4.2'den görüldüğü gibi, artan katalizör miktarı ile reaksiyon süresi kısalmaktadır. Bu durum hidroliz reaksiyonunun katalizör miktarı kontrollü olduğuna işaret etmektedir. Birim katalizör miktarı esasına göre hesaplanan HGR değerleri dikkate alındığında (Çizelge 4.2), en yüksek katalitik aktivite, 0,025g katalizör varlığında 476 ml/g_{kat.} dk. (Co²⁺-Ni²⁺ esaslı) olarak hesaplanmıştır. Bu sebeple, çalışmanın bir sonraki aşamasına katalizör miktarı 0,025g alınarak devam edilmiştir.

Çözelti ortamındaki NaBH₄ konsantrasyonu reaksiyon hızını doğrudan etkilemektedir. Çalışmanın bu aşamasında, NaOH ilavesi yapılmadan, 0,025g katalizör varlığında ve 30°C işlem sıcaklığında olmak üzere, NaBH₄ konsantrasyonunun HGR üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve Çizelge 4.3'te verildiği gibidir.



Şekil 4.3. Çözücü olarak su kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, 30°C)

Çizelge 4.3. Çözücü olarak su kullanılan ortamda % NaBH_4 ile HGR değişimi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, 30°C)

% NaBH_4	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.}}$ dk.)
1	476,00
2,5	470,00
5	450,68
7,5	445,13
10	446,33

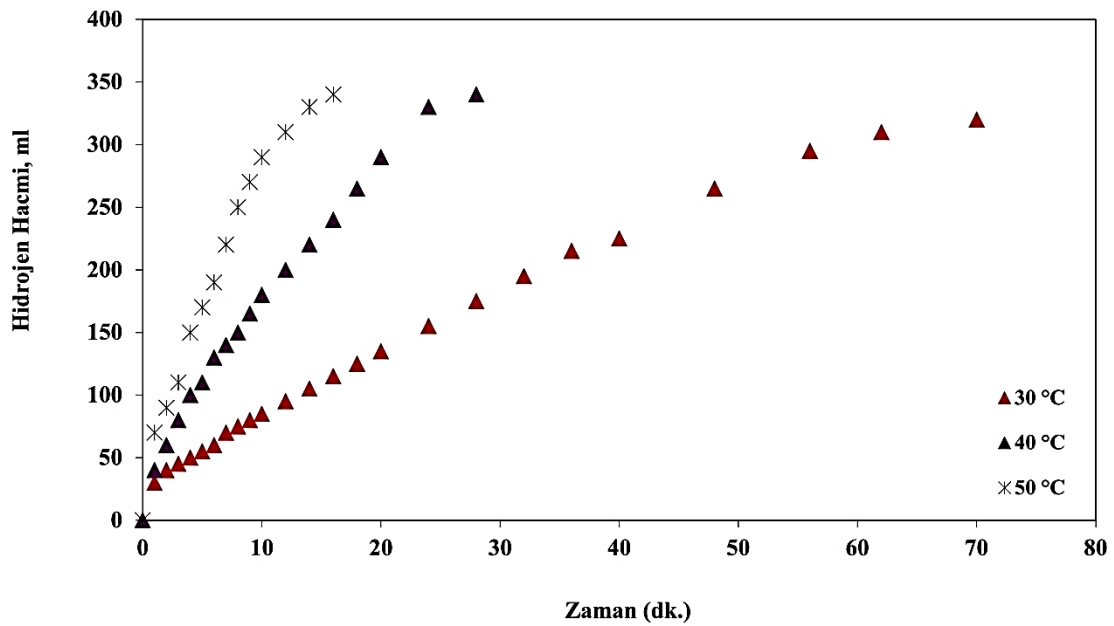
Çizelge 4.3'ten görüldüğü gibi, artan NaBH_4 konsantrasyonu ile HGR değeri azalmaktadır. Sodyum bor hidrür hidroliz reaksiyonu BH_4^- iyonunun çözelti içerisinde katalizör yüzeyine transferi ve yüzey üzerinde reaksiyona girmesi şeklinde iki adımda gerçekleşmektedir. NaBH_4 çözeltisinin viskozitesi, artan NaBH_4 konsantrasyonu ile artmaktadır. Ekzotermik karakterde olan hidroliz reaksiyonu, düşük konsantrasyonlarda kütle transferi sınırlamalarından ziyade, ısı transferi etkisi altında gerçekleşmektedir. Çözelti viskozitesinin artışı, BH_4^- iyonunun çözelti içerisinde katalizör yüzeyine difüzyon hızını azaltmasının yanında, reaksiyon ürünü NaBO_2 'nin katalizör yüzeyinden çözelti içerisine difüzyon hızını da azaltmaktadır. NaBO_2 'nin katalizör yüzeyinde birikmesi ve yüzey üzerindeki aktif merkezleri bloke etmesi, BH_4^- iyonunun katalizör yüzeyi ile temasını engellenmektedir. Bu durum HGR'nın azalmasına yol açmaktadır.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında 1% NaBH₄ konsantrasyonu dikkate alınarak sıcaklık etkisi incelenmiştir (Zhang vd., 2013; Chen ve Jin, 2019).

İşlem sıcaklığı, hidroliz reaksiyonunun hızını artıran parametrelerden birisidir. Çalışmanın bu aşamasında, %1 NaBH₄ %0 NaOH, ve 0,025g katalizör varlığında, farklı işlem sıcaklıklarında (30°C, 40°C, 50°C) deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4 ve Çizelge 4.4'te verilen sonuçlardan görüleceği üzere, işlem sıcaklığının artırılması ile HGR yükselmekte ve işlem süresi kısalmaktadır.

İşlem sıcaklığının artışı, kütle transfer hızını artırdığı için reaktan molekülleri ile katalizör yüzeyi etkileşimleri de artış göstermektedir. Bu durum, işlem süresinin kısılması ve HGR artışı ile sonuçlanmaktadır.

Sodyum bor hidrür'den hidrojen üretimi deneysel çalışmalarında en yüksek katalitik aktivite; NaOH kullanılmadığı durumda, 0,025g katalizör, %1NaBH₄ konsantrasyonu ve 50°C işlem sıcaklığı için 2248,8 ml H₂/g_{kat.} dk. olarak hesaplanmıştır.



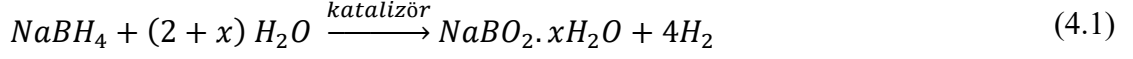
Şekil 4.4. Çözücü olarak su kullanılan ortamda NaBH₄'ten hidrojen eldesine işlem sıcaklığının etkisi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, 30°C)

Çizelge 4.4. Çözücü olarak su kullanılan ortamda işlem sıcaklığı ile HGR değişimi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, %1 NaBH₄)

Sıcaklık, °C	HGR (ml H ₂ /g _{kat.} dk.)
30	476
40	1.242,4
50	2.248,8

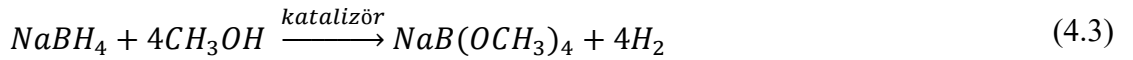
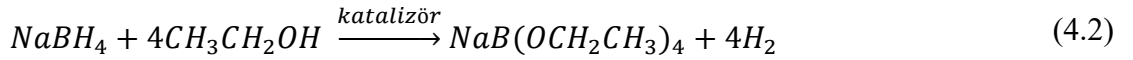
4.1.2. Çözücü olarak etanol- su kullanıldığı durumda NaBH₄'ten hidrojen üretimi

Sodyum bor hidrür'ün hidroliz reaksiyonu Eşitlik 4.1 'de verildiği gibidir. Hidroliz reaksiyonu sonrasında çözünürlüğü düşük sodyum metaborat (NaBO₂.xH₂O) bileşiği ile dört mol hidrojen oluşmaktadır.



Hidroliz reaksiyonunun tersinmezliği yüksektir. Literatürde NaBO₂'ın kazanımı veya NaBH₄'e geri dönüşümü ile ilgili çalışmalar da yer almaktadır (Altınsoy ve Ceyhan, 2023) Ayrıca, sulu ortamda gerçekleştirilen hidrojen üretimi, suyun donma noktasından kaynaklanan problemler sebebiyle, düşük sıcaklıklara inildikçe güçleşmektedir.

Yukarıda verilen sakıncaların giderilmesi amacıyla, çözücü olarak su kullanılan sistem yerine, suyun alkol, özellikle metanol veya etanol ile yer değiştirdiği sistemler üzerinde deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Çözücü olarak alkol kullanımının (solvoliz) en önemli avantajı, oda sıcaklığında, katalizöre ihtiyaç duymadan hidrojen üretilmesidir. Ayrıca, etanol veya metanol kullanımı ile sıfırın altındaki sıcaklıklarda suyun donma probleminden kaynaklı sorunun önüne geçilebilmektedir. Ek olarak, etanol için Eşitlik 4.2'de ve metanol için Eşitlik 4.3'te verilen hidrojen üretim reaksiyonları sonrasında oluşan yan ürünlerin, etanol veya metanole geri dönüşümleri sağlanarak sistemin gravimetrik hidrojen yoğunluğu artırılmış olmaktadır.



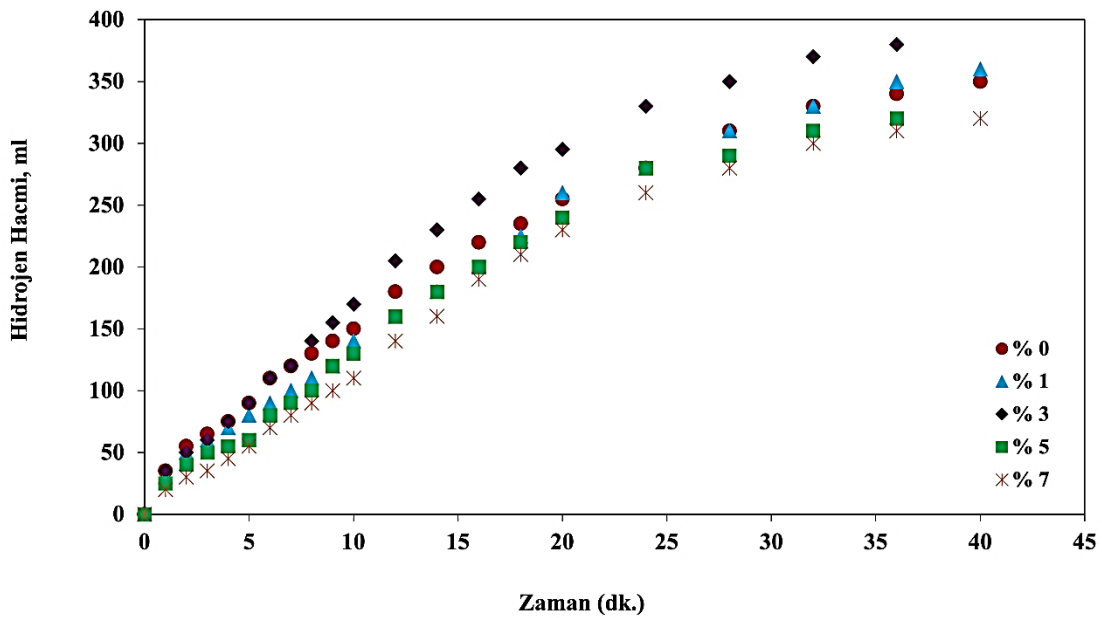
Çözücü olarak metanolün kullanılması durumunda (metanoliz), reaksiyon etanole kıyasla daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca, metanol, etanole kıyasla, daha düşük donma noktasına sahip olduğundan daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Aynı zamanda reaksiyon sonucu oluşan yan ürün NaB(OCH₃)₄'ün bilinen önemli bir olumsuz etkisi tanımlanmamıştır (Chang vd., 2014) (Filiz ve Figen, 2019)

Çözücü olarak etanol kullanılması durumunda ise, metanole kıyasla, etanoliz reaksiyonları çok daha yavaş ilerlemektedir. Aynı zamanda, etanolün moleküler ağırlığı

metanolden daha fazla olduğu için etanol sisteminin gravimetrik hidrojen yoğunluğu daha düşük olmaktadır. Bununla birlikte etanolün zehirli olmaması çözücü olarak önemli bir alternatif olarak değerlendirilmesini sağlamaktadır.

Çalışmanın bu aşamasında su yerine çözücü olarak etanol-su kullanılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler ve değişim aralıkları bir önceki bölüm ile aynı olacak biçimde alınmıştır.

Şekil 4.5 su-etanol sisteminde NaOH varlığının hidrojen üretim hızına etkisini göstermektedir. Şekil 4.5 yardımıyla hesaplanan HGR değerleri de Çizelge 4.5’de verildiği gibidir.



Şekil 4.5. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda NaBH₄'ten hidrojen eldesine %NaOH etkisi (NaBH₄ %1, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

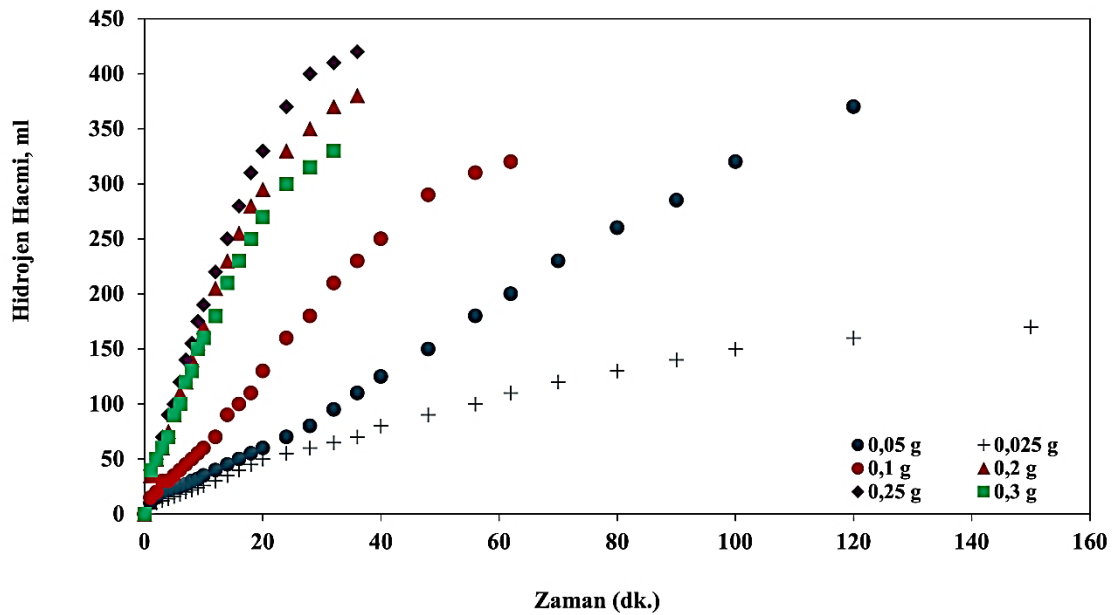
Çizelge 4.5. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda %NaOH ile HGR değişimi (NaBH₄ %1, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

% NaOH	HGR (ml H ₂ /g _{kat.} . dk.)
0	126,7
1	118,5
3	155,2
5	107,23
7	106

NaOH konsantrasyonunun %3'e kadar artması durumunda HGR 155,2 ml/g_{kat.} dk. değerine yükselmektedir. Bu değer üzerindeki NaOH konsantrasyonları için ise

azalmaktadır. Bu durumun birkaç sebebi olduğu değerlendirilmektedir. NaOH konsantrasyonu artışı çözelti viskozitesini arttığı için BH_4^- iyonunun, reaksiyona girebilmesi için gerekli olan, yüzeye ulaşma hızı düşmektedir. Ayrıca, çözeltide OH^- iyonu konsantrasyonu artışı, katalizör yüzeyinin OH^- iyonları ile kaplanmasına yol açmaktadır. Bu durum da BH_4^- iyonunun katalizör yüzeyine ulaşmasını güçleştirdiğinden HGR azalmaktadır (Fangaj ve Ceyhan, 2020). En yüksek katalitik aktivite %3 NaOH varlığında elde edilmiş olduğu için çalışmanın bir sonraki adımında NaOH %3 alınmıştır.

Bir sonraki adımda, etanol-su sisteminde hidrojen üretimi üzerine katalizör miktarının etkisi, %3 NaOH, %1 NaBH_4 ve 30°C işlem sıcaklığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.6 ve Çizelge 4.6'da verildiği gibidir.



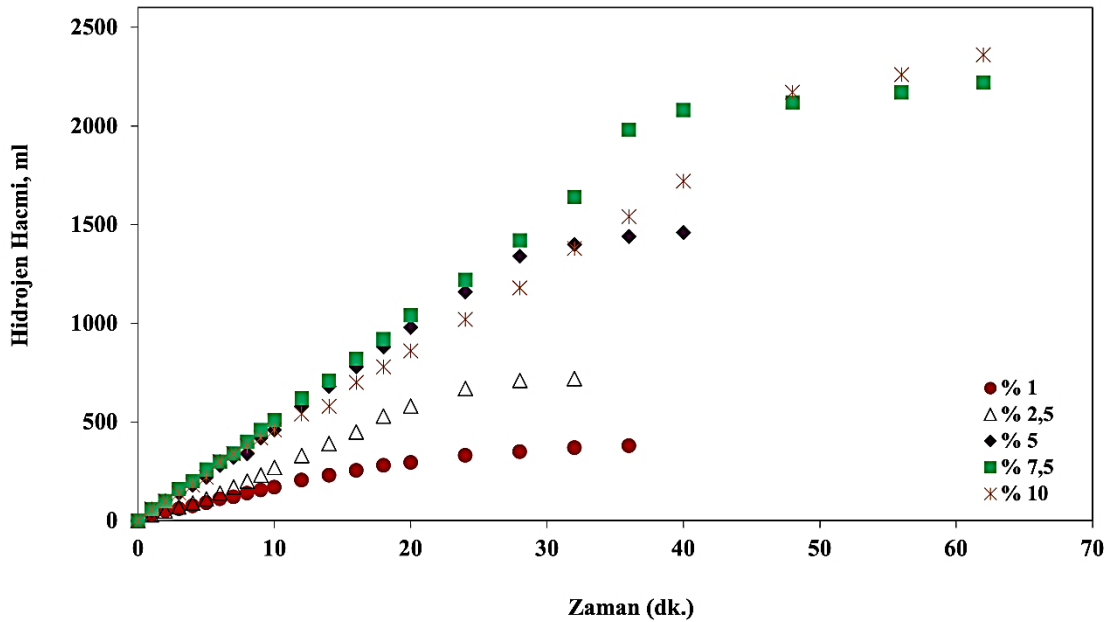
Şekil 4.6. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine katalizör miktarının etkisi (NaBH_4 %1, NaOH %3, 30°C)

Çizelge 4.6. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda katalizör miktarı ile HGR değişimi (NaBH_4 %1, NaOH %3, 30°C)

Katalizör miktarı (g)	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat. dk.}}$)
0,025	129,6
0,05	127,6
0,1	122,2
0,2	155,2
0,25	131,84
0,3	89,6

Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi en yüksek katalitik aktivite 0,2g katalizör varlığında 155 ml/g_{kat.} dk. (Co^{2+} - Ni^{2+} esaslı) olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.6'da, artan katalizör miktarı ile reaksiyon süresinin kısaldığı da görülmektedir. Bu sonuç reaksiyon hızının katalizör miktarına bağlı olarak değişimine işaret etmektedir. Çalışmanın bir sonraki aşamasına katalizör miktarı 0,025g alınarak devam edilmiştir.

Çözücü olarak etanol-su sisteminde hidrojen üretimi üzerine % NaBH_4 etkisi, 0,025g katalizör varlığında, %3 NaOH ve 30°C için incelenmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 ve Çizelge 4.7' de verildiği gibidir. Şekil 4.7 ve Çizelge 4.7'den görüldüğü gibi, NaBH_4 konsantrasyonu %7'ye kadar artırıldığı durumda HGR değeri 500,6 ml H_2 /g_{kat.} dk. değerine kadar yükselmektedir. Bu noktadan sonra ise NaBH_4 konsantrasyonu artışı ile HGR azalmaktadır.



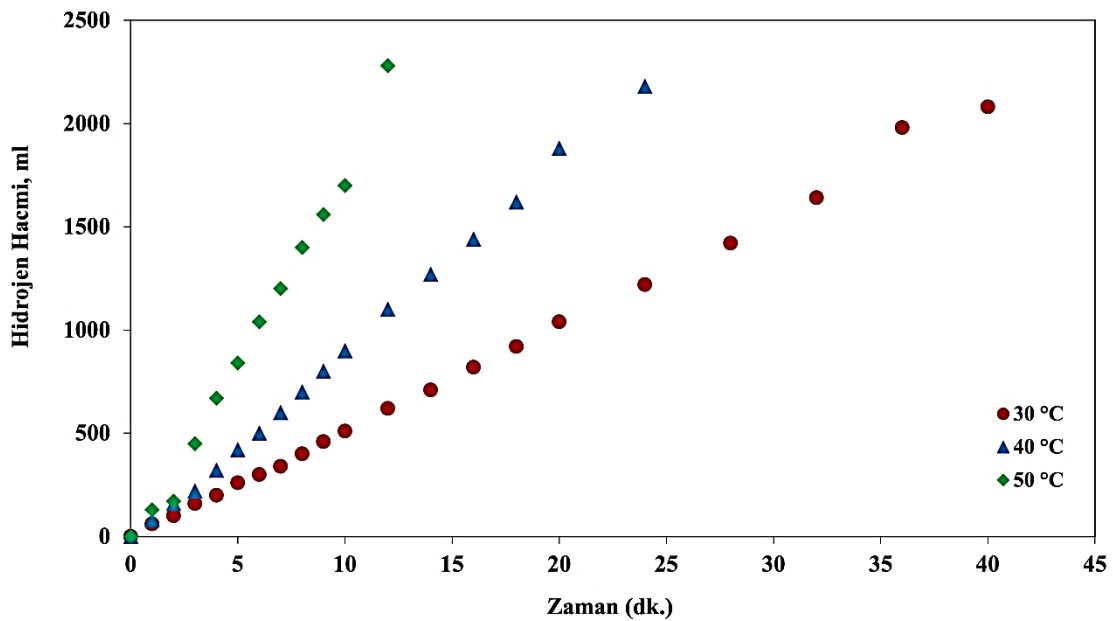
Şekil 4.7. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine NaBH_4 konsantrasyonunun etkisi (NaOH %3, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

Çizelge 4.7. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda % NaBH_4 ile HGR değişimi (NaOH %3, katalizör miktarı 0,2g, 30°C)

% NaBH_4	HGR (ml H_2 /g _{kat.} dk.)
1	155,2
2,5	272
5	453
7,5	500,6
10	399,7

% NaBH₄ ile HGR arasındaki değişimde ortaya çıkan bu değişimin, sulu ortamdaki değişime benzer şekilde, iki sebepten kaynaklanabileceği değerlendirilmektedir. Sodyum bor hidrür konsantrasyonu artışı, çözelti viskozitesini artırmaktadır. Bu durum, BH₄⁻ iyonunun katalizör yüzeyine doğru difüzyon hızını azalttığı için reaksiyon hızı düşmektedir. İkinci sebep ise, artan NaBH₄ konsantrasyonu sonrası, reaksiyon sonucu oluşan NaBO₂ miktarı da artmaktadır. NaBO₂'ın çözünürlüğünün düşük olduğu dikkate alındığında, artan viskozitenin de sebebiyle, katalizör yüzeyinden uzaklaşma hızı azalmaktadır. Bu durum, katalizör yüzeyinin ve dolayısıyla yüzey üzerindeki aktif merkezlerin bloke olmasına/kapanmasına yol açtığından HGR azalmaktadır (Yılmaz, 2023).

İşlem sıcaklığının etkisinin araştırıldığı çalışmanın bir sonraki aşamasında, %3 NaOH, 0,2g katalizör, %7,5 NaBH₄ varlığı dikkate alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.8 ve Çizelge 4.8'de verildiği gibidir.



Şekil 4.8. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda NaBH₄'ten hidrojen eldesine işlem sıcaklığının etkisi (NaOH %3, katalizör miktarı 0,2g, NaBH₄ %7,5)

Çizelge 4.8. Çözücü olarak etanol-su kullanılan ortamda işlem sıcaklığı ile HGR değişimi (NaOH %3, katalizör miktarı 0,2g, NaBH₄ %7,5)

Sıcaklık, °C	HGR (ml H ₂ /g _{kat.} dk.)
30	500,6
40	905,5
50	1756,9

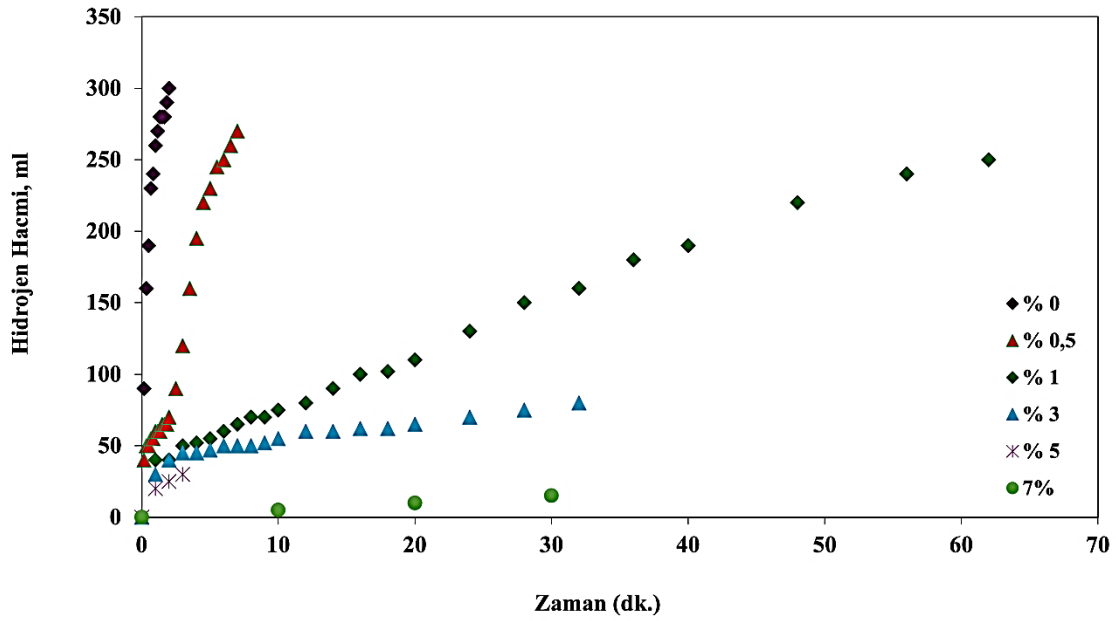
Şekil 4.8’den görüldüğü gibi artan işlem sıcaklığı ile HGR artmaktadır. En yüksek katalitik aktivite 50°C’de 1756,9 ml H₂/g_{kat.} dk. olarak hesaplanmıştır. Bu durumun, artan işlem sıcaklığı ile katalizör yüzeyi ve reaktan molekülleri arasındaki aktivite artışının reaksiyon hızını artırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Etanol-su çözücü ortamında NaBH₄’ten hidrojen üretimi deneysel çalışmalarında en yüksek katalitik aktivite; %3 NaOH, 0,2g katalizör, %7,5 NaBH₄ ve 50°C işlem sıcaklığı için elde edilmiş ve HGR 1756,9 ml H₂/g_{kat.} dk. olarak hesaplanmıştır.

4.1.3. Çözücü olarak metanol kullanıldığı durumda NaBH₄’ten hidrojen üretimi

Metanol, primer alkoller içerisinde, NaBH₄’den hidrojen eldesinde çözücü olarak su yerine kullanılabilir en önemli alternatif olarak gösterilmektedir. Sodyum bor hidrür’e olan yüksek reaktivitesi, en hafif alkol olması, reaksiyon sonrasında hidratlı yan ürün oluşumunun olmaması, oluşan yan ürünün boru/kanallarda tıkanıklığa yol açmaması ve düşük sıcaklıklarda yüksek hidrojen eldesi gibi özellikleri metanolün öncelikli tercih sebebidir(Kulaklı, 2020)

Çözücü olarak metanolün kullanıldığı sodyum bor hidrür’den hidrojen üretimi deneysel çalışmalarına çözelti ortamında NaOH varlığının etkisinin araştırılmasıyla başlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.9 ve Çizelge 4.9’da verildiği gibidir.



Şekil 4.9. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine %NaOH etkisi
(NaBH_4 %1, katalizör miktarı 0,2 g, 30°C)

Çizelge 4.9. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda %NaOH ile HGR değişimi
(NaBH_4 %1, katalizör miktarı 0,2 g, 30°C)

% NaOH	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat. dk.}}$)
0	3070
0,5	436,7
1	47,6
3	34,3
5	15
7	yaklaşık 0,0

Şekil 4.9'dan ve Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi, artan NaOH konsantrasyonu ile HGR önemli oranda azalmaktadır. En yüksek katalitik aktivite $3070 \text{ ml H}_2/\text{g}_{\text{kat. dk.}}$ olarak NaOH yokluğunda elde edilmiştir. NaOH konsantrasyonunun %0,5 olduğu durumda HGR yaklaşık 7 kat azalmış, daha yüksek NaOH konsantrasyonları için ise, HGR değeri yaklaşık olarak sıfır değerine gerilemiştir. Artan NaOH derişimi ile hidrojen üretimi katalizör varlığında dahi gerçekleşmemektedir. Literatürde, artan NaOH konsantrasyonunun hidrojen üretimi için olumsuz etkisi göz önünde bulundurarak NaBH_4 'ten hidrojen üretiminin doğrudan NaOH yokluğunda gerçekleştirilmesi önerilmektedir (Wang vd., 2022)

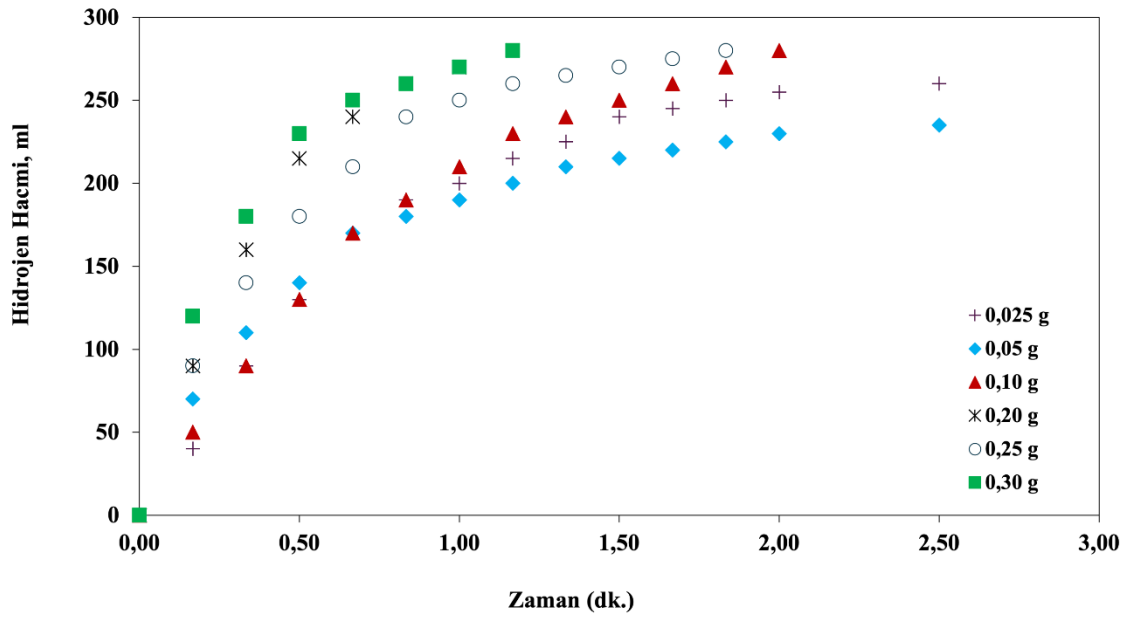
Artan NaOH konsantrasyonu çözelti ortamında OH^- iyonlarının artması anlamına gelmektedir. OH^- iyonlarının katalizör yüzeyine BH_4^- iyonuna kıyasla, öncelikli/tercihli

adsorpsiyonu, BH_4^- iyonları ile katalizör arasındaki etkileşimi azaltacağı için HGR değeri düşmektedir. Literatürde, Co-Cu-B katalizörü varlığında NaBH_4 hidrolizi üzerine NaOH konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, artan NaOH konsantrasyonu ile katalizör aktivitesinin azaldığı ifade edilmiştir. Bu durumun katalizörün ana bileşeni olan kobaltın, OH^- iyonu ile reaksiyona girerek katalitik aktivitesi olmayan $\text{Co}(\text{OH})_2$ oluşturmamasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Wang vd., 2018) (Şahin vd., 2021)

Yukarıda verilen sonuçlar dikkate alınarak, çalışmanın bir sonraki aşamasında çözelti ortamına NaOH eklenmeden katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. İşlem sıcaklığı 30°C , %1 NaBH_4 için metanoliz reaksiyonu üzerine katalizör miktarının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar Şekil 5.10 ve Çizelge 5.10'da verildiği gibidir.

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, 0,025g-0,30g aralığındaki katalizör varlığında metanoliz reaksiyonu iki dakikanın altında tamamlanmaktadır. Çizelge 4.10'dan görüldüğü üzere, en yüksek katalitik aktivite 0,025g katalizör varlığında $13380 \text{ mlH}_2/\text{g}_{\text{kat. dk.}}$ (Co^{2+} - Ni^{2+} esaslı) olarak hesaplanmıştır. Artan katalizör miktarı ile HGR azalmaktadır. Bu durumun muhtemelen katalizör yüzeyinde yer alan Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının homojen dağılmamasından ve/veya Co^{2+} iyonlarının yüzey üzerinde topaklanmasından (belirli bölgelerde birikmesinden) kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmanın bir sonraki aşamasında, metanoliz reaksiyonu üzerine NaBH_4 konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmalar, 30°C işlem sıcaklığı, 0,025g katalizör varlığında ve NaOH ilavesi yapılmadan gerçekleştirilmiştir.



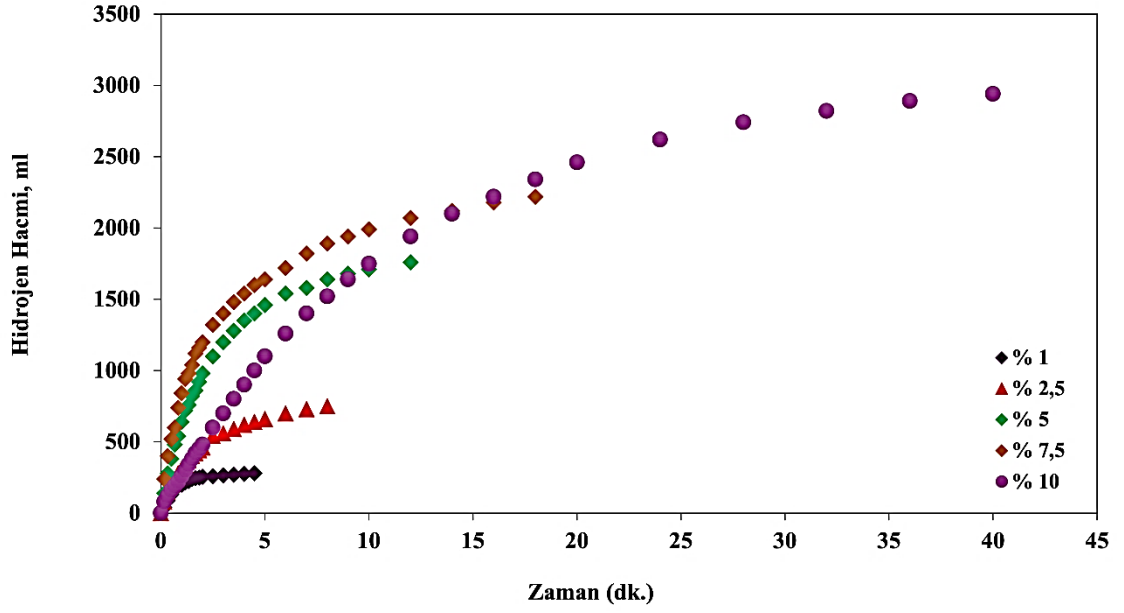
Şeki 4.10. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine katalizör miktarı etkisi (NaOH yok, NaBH_4 %1, 30°C)

Çizelge 4.10. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda katalizör miktarı ile HGRdeğişimi (NaOH yok, NaBH_4 %1, 30°C)

Katalizör miktarı (g)	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.}}$ dk.)
0,025	13380
0,05	7112
0,1	3540
0,2	3070
0,25	2152
0,3	2039,53

NaBH_4 metanoliz reaksiyonu üzerine NaBH_4 konsantrasyonu etkisi Şekil 4.11'de, hesaplanan HGR değerleri ise Çizelge 4.11'de verildiği gibidir. Şekil 4.11'den görüldüğü gibi, artan NaBH_4 konsantrasyonu ile üretilen H_2 hacmi artmakta ve reaksiyon süresi uzamaktadır. Çizelge 4.11'den görüldüğü gibi, artan NaBH_4 konsantrasyonu ile %7,5 değerine kadar HGR değeri artmaktadır. NaBH_4 konsantrasyonunun daha fazla artması durumunda ise, HGR azalmaktadır. Ortaya çıkan bu sonuç ile ilgili olarak, literatürde farklı yaklaşımlar söz konusudur. Artan NaBH_4 konsantrasyonu, çözelti viskozitesinin artmasına sebep olmaktadır. Çözelti viskozitesindeki artış, BH_4^- iyonunun reaksiyona girmek üzere katalizör yüzeyine hareket hızını dolayısıyla difüzyon hızını azaltmaktadır. Bunun sonucunda BH_4^- iyonundan gelecek serbest H^+ engellendiğinden HGR düşmektedir. Çözelti viskozitesindeki artışın olası bir diğer etkisinin, katalizör yüzeyinde

yer alan aktif merkezlerin rejenerasyonunun engellenmesi (oluşan NaBO_2 'ın yeterince hızlı uzaklaştırılamaması, yüzeyde birikmesi veya çökmesi) sebebiyle katalizör yüzeyi-metanol etkileşimlerinin sınırlandırılmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Shiferraw vd., 2024). Bir diğer görüş ise, artan NaBH_4 konsantrasyonu sonucu, çözelti ortamında konsantrasyonu artan BH_4^- iyonlarının katalizörün aktif bölgelerini doldurması ve metanolden gelecek serbest hidrojenin aktif bölgelerle etkileşimini sınırlaması HGR'nı azaltmaktadır (Karakaş vd., 2023).



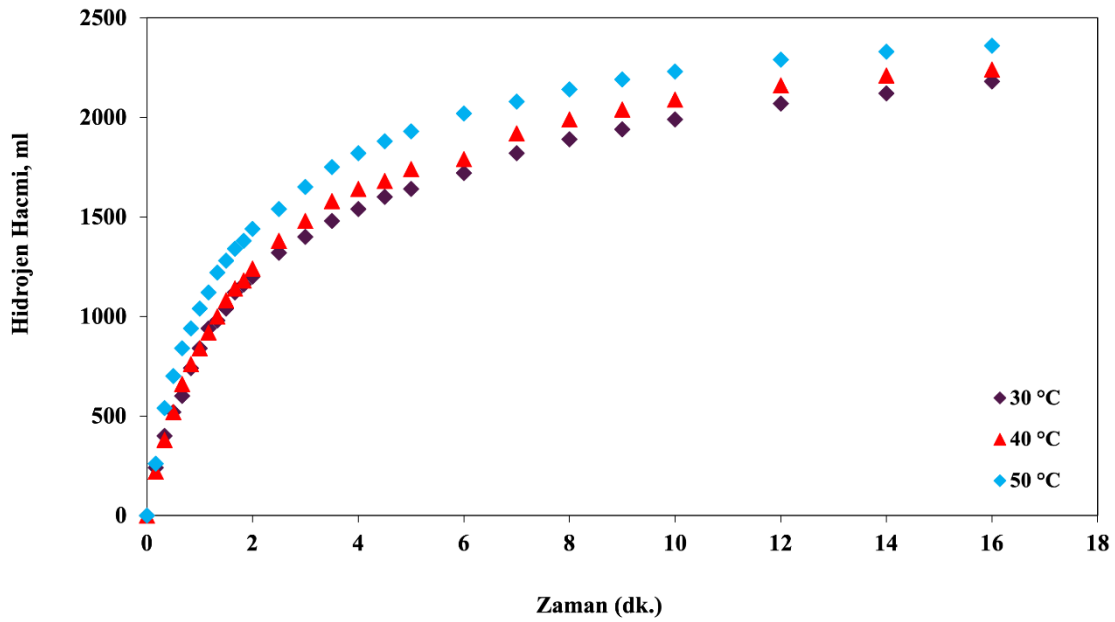
Şeki 4.11. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine $\%\text{NaBH}_4$ etkisi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, 30°C)

Çizelge 4.11. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda $\%\text{NaBH}_4$ ile HGR değişimi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, 30°C)

% NaBH_4	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.}}$ dk.)
1	13380
2,5	18800
5	31696
7,5	37832
10	12106,4

Sodyum bor hidrür'ün metanolizi üzerine sıcaklık etkisi, NaBH_4 konsantrasyonu %7,5, katalizör miktarı 0,025g, işlem sıcaklığı 30°C ve NaOH ilavesi olmadan yapılan deneysel çalışmalar ile incelenmiştir. İşlem sıcaklığı ile hidrojen hacminin zamanla

değişimi Şekil 4.12’de, işlem sıcaklığı ile HGR değişimi ise Çizelge 4.12’de verildiği gibidir.



Şekil 4.12. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda NaBH_4 'ten hidrojen eldesine işlem sıcaklığının etkisi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, NaBH_4 %7,5)

Çizelge 4.12. Çözücü olarak metanol kullanılan ortamda işlem sıcaklığı ile HGR değişimi (NaOH yok, katalizör miktarı 0,025g, NaBH_4 %7,5)

Sıcaklık, °C	HGR (ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.}}$ dk.)
30	37.832
40	42.720
50	53.280

Artan işlem sıcaklığının moleküller hareketliliği artırmasının sonucu, HGR artış göstermekte ve 50°C için 53.280 ml $\text{H}_2/\text{g}_{\text{kat.}}$ dk. değerine yükselmektedir.

Farklı çözücü ortamlarının NaBH_4 'ten hidrojen eldesine etkisinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar toplu halde Çizelge 4.13'te verildiği gibidir.

Çalışmanın bu kısmının tamamlanmasının ardından Çizelge 4.13'te yer alan verilerin VZA yardımıyla değerlendirilmesi aşamasına geçilmiştir.

Çizelge 4. 13. Farklı Çözücü ortamları için incelenen parametreler ile HGR değişimleri

İncelenen Parametre	Seviye	HGR (ml H ₂ /g _{kat.} dk.)		
		Su Ortamı	Etanol-Su Ortamı	Metanol Ortamı
% NaOH	0	271,54	126,70	3.070
	0,5	163,46	118,50	436,70
	1	147,68	155,20	47,60
	3	128,99	107,23	34,30
	5	108,59	106,00	15,00
	7	271,54	126,70	yaklaşık 0,0
Katalizör Miktarı (g)	0,025	476,00	129,60	13.380
	0,05	396,40	127,60	7.112
	0,1	323,02	122,20	3.540
	0,2	271,52	155,20	3.070
	0,25	299,22	131,84	2152
	0,3	245,37	89,60	2039,53
% NaBH ₄	1	476,00	155,20	13.380
	2,5	470,00	272,00	18.800
	5	450,68	453,00	31.696
	7,5	445,13	500,60	37.832
	10	446,33	399,70	12106,40
Sıcaklık (°C)	30	476,00	500,60	37.832
	40	1242,40	905,50	42.720
	50	2248,80	1756,90	53.280

4.2. VZA Uygulaması Sonuçları

Yapılan kimyasal deneyler sonucunda VZA için girdi/çıktı çizelgeleri oluşturulmuş olup analize uygun hale getirilmiştir.

Su, su-etanol ve metanol ortamları olmak üzere üç farklı ortamda katalizör miktarı, NaOH miktarı ve NaBH₄ miktarının hidrojen üretim hızına etkileri araştırılmıştır. Üç farklı ortam için NaOH etkisi için beş, katalizörün etkisi için altı ve NaBH₄ etkisi için beş deney yapılmıştır.

Her bir deney KVB'leri oluştururken; katalizör miktarı, NaOH miktarı ve NaBH₄ miktarı girdileri, hidrojen üretim hızı ise çıktıyı oluşturmuştur. Sıcaklık değeri anlamlı bir değişken olmadığı için VZA'ya dahil edilmemiştir.

Aşağıda her bir deney ortamı için elde edilen değerlerin VZA için uygun hale getirilmiş çizelgeleri verilmiştir. KVB'ler etkisi incelenen değere ve kaçınıcı deney olduğuna göre ikili bir şekilde numaralandırılmıştır. Numaralandırmanın nasıl yapıldığı Çizelge 4.14'de verilmiştir. Burada 1. derece olarak adlandırılan sayı etkisi incelenen girdi değerini ve ikinci derece olarak adlandırılan sayı ise kaçınıcı deney olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. KVB'lerin numaralandırılması

Numaralandırma		
1.Derece	NaOH Etkisi	1
	Katalizör Etkisi	2
	NaBH ₄ Etkisi	3
2.Derece	Deney 1	1
	Deney 2	2
	Deney 3	3
	Deney 4	4
	Deney 5	5
	Deney 6	6

Örnek verecek olursak 3.5 numaralı KVB, NaBH₄ etkisinin incelendiği deneydeki 5. deneydir. NaOH'ın etkisi için yapılan deneylerden sonuncusu olan 7. deneyde hidrojen çıkışı neredeyse hiç olmadığı için analizlerden çıkarılmıştır. Su ortamı için yapılan deneylerin KVB ve girdi/çıktı verileri aşağıdaki gibidir. 2.1 ve 3.1 numaralı KVB'lerin deney şartları aynı olduğu için dolayısıyla sonuçları da aynı gelmiştir. Bu yüzden 3.1 numaralı KVB analizden çıkarılmıştır.

Çizelge 4.15. Su ortamı verileri

GİRDİLER				ÇIKTI
KVB	NaOH(%)	Katalizör Miktarı(gr)	NaBH ₄ (%)	Hidrojen Üretim Hızı
1.1	0,0001	0,2	0,01	271,54
1.2	0,01	0,2	0,01	163,46
1.3	0,03	0,2	0,01	147,68
1.4	0,05	0,2	0,01	128,99
1.5	0,07	0,2	0,01	108,59
2.1	0,0001	0,025	0,01	476,00
2.2	0,0001	0,05	0,01	396,40
2.3	0,0001	0,1	0,01	323,02
2.4	0,0001	0,2	0,01	271,52
2.5	0,0001	0,25	0,01	299,22
2.6	0,0001	0,3	0,01	245,37
3.1	0,0001	0,025	0,01	476,00
3.2	0,0001	0,025	0,025	470,00
3.3	0,0001	0,025	0,05	450,68
3.4	0,0001	0,025	0,075	445,13
3.5	0,0001	0,025	0,1	446,33

Su-etanol ortamı için yapılan deneylerin KVB ve girdi/çıktı verileri aşağıdaki gibidir. 1.3, 2.4 ve 3.1 numaralı KVB'lerin deney şartları aynı olduğu için aynı şekilde ikisi analizden çıkarılmıştır. Bunlar 1.3 ve 2.4 numaralı KVB'lerdir.

Çizelge 4.16. Su-etanol ortamı verileri

GİRDİLER				ÇIKTI
KVB	NaOH(%)	Katalizör Miktarı(gr)	NaBH ₄ (%)	Hidrojen Üretim Hızı
1.1	0,0001	0,2	0,01	126,7
1.2	0,01	0,2	0,01	118,5
1.3	0,03	0,2	0,01	155,2
1.4	0,05	0,2	0,01	107,23
1.5	0,07	0,2	0,01	106
2.1	0,03	0,025	0,01	129,6
2.2	0,03	0,05	0,01	127,6
2.3	0,03	0,1	0,01	122,2
2.4	0,03	0,2	0,01	155,2
2.5	0,03	0,25	0,01	131,84
2.6	0,03	0,3	0,01	89,6
3.1	0,03	0,2	0,01	155,2
3.2	0,03	0,2	0,025	272
3.3	0,03	0,2	0,05	453
3.4	0,03	0,2	0,075	500,6
3.5	0,03	0,2	0,1	399,7

Metanol ortamı için yapılan deneylerin KVB ve girdi/çıktı verileri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 4.17. Metanol ortamı verileri

KVB	GİRDİLER			ÇIKTI
	NaOH(%)	Katalizör Miktarı(gr)	NaBH ₄ (%)	Hidrojen Üretim Hızı
1.1	0	0,2	0,01	3.070
1.2	0,005	0,2	0,01	436,7
1.3	0,01	0,2	0,01	47,6
1.4	0,03	0,2	0,01	34,3
1.5	0,05	0,2	0,01	15
2.1	0	0,025	0,01	13.380
2.2	0	0,05	0,01	7.112
2.3	0	0,1	0,01	3.540
2.4	0	0,2	0,01	3.070
2.5	0	0,25	0,01	2.152
2.6	0	0,3	0,01	2039,53
3.1	0	0,025	0,01	13.380
3.2	0	0,025	0,025	18.800
3.3	0	0,025	0,05	31.696
3.4	0	0,025	0,075	37.832
3.5	0	0,025	0,1	12106,4

VZA yöntemi olarak girdi odaklı CCR modeli kullanılmıştır. Analizler MAX DEA paket programında yapılmıştır. Analizin sonucunda KVB'lerin etkinlik değerleri ve girdilerin iyileştirme değerleri elde edilmiştir. Çizelgelerde iyileştirme değerleri hedef olarak belirtilmiştir ve gerçekleşen değerlerle bir arada verilmiş ayrıca daha net bir şekilde anlaşılabilmesi için yüzdelik değerlerle birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.18'da üç ortamının etkinlik değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.18. Üç ortamın etkinlik değerleri

Su Ortamı		Su-Etanol Ortamı		Metanol Ortamı	
KVB	Etkinlik Değeri(%)	KVB	Etkinlik Değeri(%)	KVB	Etkinlik Değeri(%)
1.1	57,05	1.1	100,00	1.1	22,94
1.2	34,34	1.2	87,05	1.2	3,26
1.3	31,03	1.4	69,09	1.3	0,36
1.4	27,10	1.5	68,30	1.4	0,26
1.5	22,81	2.1	100,00	1.5	0,11
2.1	100,00	2.2	95,75	2.1	100,00
2.2	83,28	2.3	86,93	2.2	53,15
2.3	67,86	2.5	84,95	2.3	26,46
2.4	57,04	2.6	57,73	2.4	22,94
2.5	62,86	3.1	100,00	2.5	16,08
2.6	51,55	3.2	96,17	2.6	15,24
3.2	98,74	3.3	100,00	3.1	100,00
3.3	94,68	3.4	100,00	3.2	92,85
3.4	93,51	3.5	79,84	3.3	100,00
3.5	93,77%			3.4	100,00%
				3.5	32,00%

Çizelge 4.18.'de görüldüğü gibi su ortamında 2.1 numaralı KVB etkin çıkarken su-etanol ortamında 1.1, 2.1, 3.1, 3.3 ve 3.4 numaralı KVB'ler etkin çıkmıştır. Metanol ortamında ise 2.1, 3.1, 3.3 ve 3.4 numaralı KVB'ler etkin çıkmıştır.

Çizelge 4.19, 4.20 ve 4.21' de çıktılar için VZA'nın hedef olarak aldığı etkin birimler gösterilmiştir. Görüldüğü üzere su ortamında tek etkin değer olduğu için etkin olmayan diğer bütün KVB'leri analiz o değere çekmeye çalışmıştır.

Çizelge 4.19. Su ortamı çıktı hedef değerleri

KVB	Su Ortamı		
	Hedef KVB	Çıktı Değeri	Hedef Çıktı
1.1	2.1	271,54	476
1.2	2.1	163,46	476
1.3	2.1	147,68	476
1.4	2.1	128,99	476
1.5	2.1	108,59	476
2.1	2.1	476,00	476
2.2	2.1	396,40	476
2.3	2.1	323,02	476
2.4	2.1	271,52	476
2.5	2.1	299,22	476
2.6	2.1	245,37	476
3.1	2.1	476,00	476
3.2	2.1	470,00	476
3.3	2.1	450,68	476
3.4	2.1	445,13	476
3.5	2.1	446,33	476

Çizelge 4.20. Su-etanol ortamı çıktı hedef değerleri

KVB	Su-Etanol Ortamı		
	Hedef KVB	Çıktı Değeri	Hedef Çıktı
1.1	1.1	126,7	126,7
1.2	1.1, 1.3	118,5	126,7-155,2
1.3	1.3	155,2	155,2
1.4	1.3	107,23	155,2
1.5	1.3	106	155,2
2.1	2.1	129,6	129,6
2.2	1.3,2.1	127,6	155,2-129,6
2.3	1.3,2.1	122,2	155,2-129,6
2.4	1.3	155,2	155,2
2.5	1.3	131,84	155,2
2.6	1.3	89,6	155,2
3.1	1.3	155,2	155,2
3.2	1.1,2.1,3.3	272	126,7-129,6-453
3.3	3.3	453	453
3.4	3.4	500,6	500,6
3.5	3.4	399,7	500,6

Çizelge 4.21. Metanol ortamı çıktı hedef değerleri

Metanol Ortamı			
KVB	Hedef KVB	Çıktı Değeri	Hedef Çıktı
1.1	2.1	3070	13380
1.2	2.1	436,7	13380
1.3	2.1	47,6	13380
1.4	2.1	34,3	13380
1.5	2.1	15	13380
2.1	2.1	13380	13380
2.2	2.1	7112	13380
2.3	2.1	3540	13380
2.4	2.1	3070	13380
2.5	2.1	2152	13380
2.6	2.1	2039,53	13380
3.1	2.1	13380	13380
3.2	2.1-3.3	18800	13,380-31696
3.3	3.3	31696	31696
3.4	3.4	37832	37832
3.5	3.4	12106,4	37832

Çizelge 4.22.Su ortamında girdilerin iyileşme değerleri

SU ORTAMI									
NaOH(%)				Katalizör Miktarı(gr)			NaBH ₄ (%)		
KVB	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)
1.1	0	0	0,00	0,2	0,0143	92,87	0,01	0,0057	42,95
1.2	0,01	0,0000	100,00	0,2	0,0086	95,71	0,01	0,0034	65,66
1.3	0,03	0,0000	99,90	0,2	0,0078	96,12	0,01	0,0031	68,97
1.4	0,05	0,0000	99,95	0,2	0,0068	96,61	0,01	0,0027	72,90
1.5	0,07	0,0000	99,97	0,2	0,0057	97,15	0,01	0,0023	77,19
2.1	0	0	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,01	0,0100	0,00
2.2	0	0	0,00	0,05	0,0208	58,36	0,01	0,0083	16,72
2.3	0	0	0,00	0,1	0,0170	83,04	0,01	0,0068	32,14
2.4	0	0	0,00	0,2	0,0143	92,87	0,01	0,0057	42,96
2.5	0	0	0,00	0,25	0,0157	93,71	0,01	0,0063	37,14
2.6	0	0	0,00	0,3	0,0129	95,70	0,01	0,0052	48,45
3.2	0	0	0,00	0,025	0,0247	1,26	0,025	0,0099	60,50
3.3	0	0	0,00	0,025	0,0237	5,32	0,05	0,0095	81,06
3.4	0	0	0,00	0,025	0,0234	6,48	0,075	0,0094	87,53
3.5	0	0	0,00	0,025	0,0234	6,23	0,1	0,0094	90,62

Çizelge 4.22.'de su ortamının girdi verilerindeki iyileşme değerleri gözükmemektedir. Modelimiz girdi odaklı olduğu için analiz çıktı miktarını değiştirmeden girdi miktarlarını azaltmaya çalışmaktadır. Bu sebeple iyileşmelerin hepsi azalma yönündedir.

Çizelge 4.23. Su-etanol ortamında girdilerin iyileşme değerleri

SU-ETANOL ORTAMI									
KVB	NaOH(%)			Katalizör Miktarı(gr)			NaBH ₄ (%)		
	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)
1.1	0,0001	0,0001	0,00	0,2	0,2000	0,00	0,01	0,0100	0,00
1.2	0,01	0,0087	12,95	0,2	0,1741	12,96	0,01	0,0087	12,95
1.4	0,05	0,0207	58,55	0,2	0,1382	30,91	0,01	0,0069	30,91
1.5	0,07	0,0205	70,73	0,2	0,1366	31,70	0,01	0,0068	31,70
2.1	0,03	0,0300	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,01	0,0100	0,00
2.2	0,03	0,0287	4,25	0,05	0,0479	4,25	0,01	0,0096	4,25
2.3	0,03	0,0261	13,07	0,1	0,0869	13,07	0,01	0,0087	13,07
2.5	0,03	0,0255	15,05	0,25	0,1699	32,04	0,01	0,0085	15,05
2.6	0,03	0,0173	42,27	0,3	0,1155	61,51	0,01	0,0058	42,27
3.1	0,03	0,0300	0,00	0,2	0,2000	0,00	0,01	0,0100	0,00
3.2	0,03	0,0289	3,83	0,2	0,1923	3,83	0,025	0,0240	3,83
3.3	0,03	0,0300	0,00	0,2	0,2000	0,00	0,05	0,0500	0,00
3.4	0,03	0,0300	0,00	0,2	0,2000	0,00	0,075	0,0750	0,00
3.5	0,03	0,0240	20,16	0,2	0,1597	20,16	0,1	0,0599	40,12

Çizelge 4.23. Metanol ortamında girdilerin iyileşme değerleri

METANOL ORTAMI									
KVB	NaOH(%)			Katalizör Miktarı(gr)			NaBH ₄ (%)		
	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)	Gerçek	Hedef	Yüzde(%)
1.1	0	0	0,00	0,2	0,0057	97,13	0,01	0,0023	77,06
1.2	0,005	0	100,00	0,2	0,0008	99,59	0,01	0,0003	96,74
1.3	0,01	0	100,00	0,2	0,0001	99,96	0,01	0,0000	99,64
1.4	0,03	0	100,00	0,2	0,0001	99,97	0,01	0,0000	99,74
1.5	0,05	0	100,00	0,2	0,0000	99,99	0,01	0,0000	99,89
2.1	0	0	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,01	0,0100	0,00
2.2	0	0	0,00	0,05	0,0133	73,42	0,01	0,0053	46,85
2.3	0	0	0,00	0,1	0,0066	93,39	0,01	0,0026	73,54
2.4	0	0	0,00	0,2	0,0057	97,13	0,01	0,0023	77,06
2.5	0	0	0,00	0,25	0,0040	98,39	0,01	0,0016	83,92
2.6	0	0	0,00	0,3	0,0038	98,73	0,01	0,0015	84,76
3.1	0	0	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,01	0,0100	0,00
3.2	0	0	0,00	0,025	0,0232	7,15	0,025	0,0232	7,15
3.3	0	0	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,05	0,0500	0,00
3.4	0	0	0,00	0,025	0,0250	0,00	0,075	0,0750	0,00
3.5	0	0	0,00	0,025	0,0080	68,00	0,1	0,0240	76,00

Sodyum bor hidrür'den hidrojen eldesine farklı çözücü ortamlarının etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin, VZA ile değerlendirilmesi sonrasında, farklı çözücü ortamları için rassal olarak seçilen verilerin program tarafından bulunan etkin değere yaklaştırılarak iyileştirilebilirliği, söz konusu şartlar için yapılan deneysel çalışmalar ile kontrol edilmiştir. Bu amaçla, su ortamı için 2.4 ve 3.4, su-etanol ortamı için 2.6 ve 3.5, metanol ortamı için ise 2.2 ve 3.5 deney numaralı veriler

seçilmiştir. Elde edilen HGR sonuçları ml/g_{kat}.dk. cinsinden Çizelge 4.24’de verildiği gibidir.

Çizelge 4.24. Deneysel sonuçlar ve VZA sonuçlarının karşılaştırıldığı rassal deneyler

Çözücü Ortamı	KVB	VZA Öncesi Deneysel Hesaplanan	VZA Sonrası Deneysel Hesaplanan	VZA ile Hesaplanan
Su	2.4	271,52	361,3	476
	3.4	445,13	468,7	476
Su-Etanol	2.6	89,6	68,9	155,2
	3.5	399,7	264	500,6
Metanol	2.2	7112	8798	13.380
	3.5	12106,4	5318	37.832

Çözücü olarak su kullanılan deneysel çalışmalar için Çizelge 4.24’de verilen sonuçlar incelendiğinde;

2.4 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının sabit tutulması, katalizör miktarının %92,85, NaBH₄’ün %94,3 azaltılması şeklindedir. Bu şartlar dikkate alınarak yapılan çalışmalarda HGR değeri 361,3 ml/g_{kat}.dk. olarak hesaplanmıştır. Katalizör miktarının yüksek oranda azaltılması, katalizör miktarı etkisinin açıkladığı kısımlarda belirtildiği üzere, hidroliz reaksiyonu sonrası oluşan çözünürlüğü düşük NaBO₂ bileşiğinin halihazırda az olan katalizör kütlesi üzerine çökerek katalizörün kullanılabilir yüzey alanını düşürdüğünden reaksiyonun sürekliliğini engellemektedir. Bu sebeple, beklenen iyileştirmenin gerçekleşemediği değerlendirilmektedir.

3.4 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının sabit tutulması, katalizör miktarının %6,4, NaBH₄’ün %87,47 azaltılması şeklindedir. Bu şartlar dikkate alınarak yapılan çalışmalarda HGR değeri 468,7 ml/g_{kat}.dk. olarak hesaplanmıştır. 3.4 numaralı deney için %NaBH₄’de yapılması istenilen azaltma oranı 2.4. numaralı deney için istenilen ile yaklaşık olarak aynı değerdedir. Bununla birlikte katalizör miktarının %6,4 gibi düşük oranda azaltılması istenilmektedir. 2.4 numaralı deneyde katalizör kütlesindeki yüksek azaltma oranının yol açtığı problemler, bu iyileştirme şartları için daha kısıtlı kalmaktadır. Reaksiyon ortamında katalizör miktarının fazla olması reaksiyon için yüksek reaksiyon imkanı sunarken, NaBH₄ miktarının

azaltılması NaBO_2 oluşumunu azaltmaktadır. Beklenen iyileştirmenin yapılmış olmasının bu sebepten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte bu şartlarda yapılacak olan deneyde elde edilecek H_2 miktarının da azaldığı göz önüne alındığında yapılan iyileştirme pratik uygulama için sınırlı kalacaktır.

Çözücü olarak etanol-su kullanılan deneysel çalışmalar için Çizelge 4.24’de verilen sonuçlar incelendiğinde;

2.6 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının %42,33, katalizör miktarının %61,5, NaBH_4 ’ün %94,2 azaltılması şeklindedir. Bu şartlar dikkate alınarak yapılan çalışmalarda HGR değeri 68,9 ml/gkat.dk. olarak hesaplanmıştır. Hedef HGR değerinin 155,2 ml/gkat.dk. olduğu dikkate alındığında beklenen iyileştirmenin tam gerçekleşemediği görülmektedir. %NaOH değerinin %42,33 düşürülmesi solvoliz reaksiyonu için olumlu katkı sunarken, % NaBH_4 ’ün %42 ve katalizör miktarının ise %61,5 düşürülmesinin, NaOH’da yapılan iyileştirmenin sınırlı kalmasına yol açtığı değerlendirilmektedir. Zira, katalizör miktarının % NaBH_4 ’ten daha yüksek oranda düşürülmesinin, NaBO_2 kaynaklı, su için bahsedilen problemlerin olasılığını artırdığı düşünülmektedir.

3.5 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının %20, katalizör miktarının %20,15, NaBH_4 ’ün %40,1 oranında azaltılması şeklindedir. Bu şartlar dikkate alınarak yapılan çalışmalarda HGR değeri 264 ml/gkat.dk. olarak hesaplanmıştır. Hedef HGR değerinin 500,6 ml/gkat.dk. olduğu dikkate alındığında beklenen iyileştirmenin tam gerçekleşemediği görülmektedir. Bununla birlikte, 2.6 numaralı deney için yapılan iyileştirmeye kıyasla daha yüksek iyileştirme oranı elde edilebilmiştir. Katalizör miktarındaki azalmanın düşük seviyede tutulması, reaksiyon için gerekli yüzey alanının varlığının devamını sağlarken, % NaBH_4 ’teki azalmanın fazla olması, reaksiyon yan ürünü NaBO_2 ’nin azalmasına imkan vermektedir. Ancak, NaBH_4 miktarının yüksek oranda azaltılması, oluşacak H_2 hacmini de azaltmaktadır. Bu durumun beklenen iyileştirmenin sınırlı kalmasına yol açtığı düşünülmektedir.

Çözücü olarak metanol kullanılan deneysel çalışmalar için Çizelge 4.24’de verilen sonuçlar incelendiğinde;

2.2 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının %0 olarak sabit tutulması, katalizör miktarının %73,4, NaBH_4 ’ün %47 azaltılması

şeklindedir. Bu şartlar altında yapılan çalışmalarda HGR değeri 8798 ml/gkat.dk. olarak hesaplanmıştır. Hedef HGR değerinin 13380 ml/gkat.dk. olduğu dikkate alındığında beklenen iyileştirmenin tam gerçekleşmediği görülmektedir. %NaOH değerinin aynı kalması metanoliz reaksiyonunun hızında NaOH kaynaklı olası azalmanın önüne geçmiştir. Katalizör miktarı, yüksek oranda düşürüldüğü için, reaksiyon için kullanılabilecek reaksiyon alanı da yüksek oranda azaltılmış olmaktadır. % NaBH₄ için yapılan azaltmanın da, NaBO₂ kaynaklı olası problemlerin azalmasına ve fakat oluşacak H₂ hacminin ise azalmasına sebep olduğu da dikkate alındığında, hedef HGR değerine ulaşamadığı değerlendirilmektedir.

3.5 numaralı deneyde HGR-VZA hesaplanan değerine ulaşılabilmesi için program tarafından yapılması istenilen iyileştirmeler, deneysel şartlara kıyasla, NaOH oranının %0 olarak sabit tutulması, katalizör miktarının %68, NaBH₄'ün %76 azaltılması şeklindedir. Bu şartlar altında yapılan çalışmalarda HGR değeri 5.318 ml/gkat.dk. olarak hesaplanmıştır. Hedef HGR değerinin 37.832 ml/gkat.dk. olduğu dikkate alındığında beklenen iyileştirmenin gerçekleşmediği görülmektedir. Katalizör miktarında yapılan azaltmanın düşük tutulması yüksek katalitik aktivite (yüksek reaksiyon hızı) sağlanabilmesi için gerekli yüzey alanını sunmaktadır. Bununla birlikte katalizör miktarına karşılık çok daha fazla oranda azaltılan %NaBH₄ değerinin katalizörden beklenen faydanın sınırlı kalmasına ve dolayısıyla elde edilebilecek teorik H₂ miktarına ulaşılabilmesine engel olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca neden hidrojen üretim hızında düşüş olduğu yukarda açıklanan metanol ortamındaki 3.5 numaralı KVB hariç diğer 5 örnek deneyin sonuçları incelendiğinde hepsi için hidrojen üretim hızlarında artış gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Nüfusun artmasıyla birlikte dünyada enerjiye olan talep artmıştır. Günümüzde enerjinin büyük çoğunluğu fosil kaynaklardan sağlanmaktadır. Fakat fosil kaynakların çevreye verdiği zararlar ve rezervlerinin tükenmekte olması alternatif enerji arayışlarını da beraberinde getirmiştir. Doğada bol bulunması, enerji değerlerinin yüksek olması, temiz ve çevreci olması gibi çeşitli artıları sebebiyle hidrojen enerjisi iyi bir alternatif olarak ilgi görmektedir. Hidrojen enerjisi birçok kaynaktan üretilmektedir. Yanıcı olmaması, hidrojen üretim hızının kolay kontrolü ve yüksek depolama verimliliği (Jeong vd., 2005) gibi avantajları sebebiyle sodyum bor hidrür'den hidrojen enerjisi üretimi iyi bir alternatiftir.

Bu çalışmada sodyum bor hidrür'den hidrojen üretmek için yapılan bir dizi deneyin performansları VZA ile değerlendirilmiştir. Su, su-etanol ve metanol olmak üzere üç farklı ortamda gerçekleştirilen deneylerde her bir ortam ayrı ayrı analiz edilmiştir. En yüksek hidrojen üretim hızlarına metanol çözücü ortamında ulaşılmıştır. Katalizör miktarı, NaOH ve NaBH₄ konsantrasyonları girdileri oluştururken hidrojen üretim hızları çıktıyı oluşturmuştur. Her bir deney KVB'leri oluşturmuştur. VZA girdi odaklı CCR modeli kullanılmıştır. Analiz sonucunda etkin olan ve etkin olmayan KVB'ler tespit edilmiştir. Ayrıca etkin olmayan KVB'lerin etkin olabilmesi için girdilerde ne gibi iyileştirmeler yapılabileceği ortaya konmuştur. VZA sonrasında iyileşmelerin kontrolü için üç ortamdaki rassal olarak ikişer deney seçilmiştir. VZA'nın girdiler için bize verdiği iyileştirmeler gerçek deney ortamında sınanmıştır. Sonuçlar açık olarak göstermektedir ki çıktı olan hidrojen üretim hızında iyileşmeler meydana gelmiştir.

5.2. Öneriler

VZA literatürde yerini aldığından beri çok geniş bir uygulama alanına sahip olmuştur. Kimya Mühendisliği için teknik, çevresel ve sosyal yönleri aynı anda dikkate alarak kimyasal ürünlerin ve süreçlerin sürdürülebilirlik düzeyini değerlendirmek ve optimize etmek için kullanılmaktadır. (Limleamthong vd., 2017). VZA petrokimya tesisleri de dahil olmak üzere proses sitemlerinde ve özellikle enerji verimliliği değerlendirmesinde uygulanmaktadır. Daha sürdürülebilir bir kimya endüstrisi için VZA

tabanlı çalışmalar birçok fırsat sunmaktadır. (Chen vd., 2016). Kimya endüstrisinde daha sürdürülebilir kimyasalların seçimi, çevreye zarar veren kimyasal süreçlerin iyileştirilmesi ve bizim de çalışmamızı yürüttüğümüz yeşil sentez gibi alanlar VZA için yeni uygulama alanları olma potansiyeline sahiptir. VZA verimliliği ayrıştırabilmek ve karmaşık çoklu kimyasal prosedürlerin olduğu süreçlerde etkinliği ölçebilmek için çok yönlü bir yaklaşım sunmaktadır. (Kao ve Hwang, 2014) (Li vd., 2017) (Chen vd., 2016) (Pérez, 2016). Kimya alanı VZA için her ne kadar fırsatlar sunsa da bazı sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. İstenmeyen girdi ve çıktılarının varlığı, negatif veriler, dış faktörlerin etkisi ve gerçek uygulamalarda ki girdi, çıktı ve KVB sayılarının birbirine yakınlığı gibi kimya alanının doğası gereği karşılaşılan bazı durumlar literatürde halen araştırılan konulardır (Kao, 2022) (Mazzocchitti vd., 2016) (Amirteimoori vd., 2014). VZA'nın kimyasal süreçlerin sürdürülebilirliğini değerlendirmek için kullanılabileceğini söyledik. Fakat sürdürülebilirlik ilkelerini kimyasal süreçlerin tasarımına ve optimizasyonuna entegre etmek zorluk teşkil edecektir (Rodríguez-Vallejo vd., 2019) (Gonzalez-Garay ve Guillen-Gosalbez, 2018) (Mio vd., 2018) (Limleamthong vd., 2017). Ayrıca güvenlik, kimyasal süreçlerin kritik bir yönüdür ve veri yönetimi ve muhasebe açısından çeşitli zorluklar çıkarabilir (Li vd., 2013). Burada VZA modelinin doğru seçimi üretim verimliliği ve enerji tasarrufu değerlendirmelerinde sonuçların hassasiyeti ve doğruluğu açısından önem arz etmektedir (Chen vd., 2016). Literatürde ağ VZA, stokastik VZA, bulanık VZA gibi modeller ve bunların teorik gelişmeleri tartışılmaktadır (Emrouznejad vd., 2022). Bu durum kimya mühendisliği de dahil olmak üzere VZA'nın çok yönlülüğünü göstermektedir. Bizim de çalışmamızı yürüttüğümüz bu alan nispeten kısıtlı bir uygulamaya sahiptir. Kimyasal deneylerimiz yeşil sentez yoluyla yapılmış olup sürdürülebilirlik açısından umut vaat etmektedir. Ayrıca hidrojen enerjisi üretimi de çalışma konumuz oldu. Bu açılardan bakıldığında çalışmamız bu alanda yapılabilecek başka çalışmalar için yol gösterici olma potansiyeline sahiptir. VZA sonrasında iyileşmelerin kontrolü için üç ortamdan da rassal olarak ikişer deney seçilmiştir. VZA'nın girdiler için bize verdiği iyileştirmeler gerçek deney ortamında sınanmıştır. 3.5 numaralı deney bize göstermiştir ki bulduğumuz değerler matematiksel olarak mümkün olsa da kimyasal şartlar açısından uygun değildir. Bu yüzden analiz ederken kimyasal şartlar da dikkate alınmalı uygunluklar kontrol edilmelidir. VZA için elimizde daha çok deney olması çalışmayı zenginleştirecektir. Ayrıca girdiler ve çıktılar çeşitlendirilerek daha kapsamlı analizler yapılabilir. Ayrıca VZA'dan elde edilen sonuçlar ile çeşitli deney sınamaları yapılarak analizler çeşitlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Abdullah, A.; Saraswat, S. Talib, F.,2023, Impact of Smart, Green, Resilient, and Lean Manufacturing System on SMEs'Performance: A Data Envelopment Analysis (DEA) Approach, *Sustainability*, 15, 1379.
- Aktaş, H., 2001, İşletme Performansının Ölçülmesinde Veri Zarflama Analizi Yaklaşımı, *Yönetim ve Ekonomi*, Cilt 7(1).
- Alpaslan, D., Dudu, T., Aktaş, N., 2022, Synthesis of Poly(ginger oil) Organo Particles as a Metal Free Catalysis and Their Use in Hydrogen Production from Sodium Borohydride Methanolysis, *Journal of Polymers and the Environment*, 31,1191-1201.
- Altınsoy, M.,Ceyhan, A., 2023, Synthesis of cobalt-doped catalyst for NaBH₄ hydrolysis using eggshell biowaste, *International journal of hydrogen energy*,48, 28018-28033.
- Amirteimoori, A., Despotis, D.K., Kordrostami, S., 2014, Variables reduction in data envelopment analysis, *Optimization*, 63(5),735 – 745.
- Atağan, G., Yükçü, S.,2009, Etkinlik, Etkililik ve Verimlilik Kavramlarının Yaratdığı Karışıklık, *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 23(4).
- Atan, M.,2003, Türkiye Bankacılık Sektöründe Veri Zarflama Analizi ile Bilançoya Dayalı Mali Etkinlik ve Verimlilik Analizi, *Ekonomik Yaklaşım*,14(48),71-81.
- Avcı Hansu, T., Özarslan, S., 2022, Katalizör Olarak PtAu/CNT Nanokompozit Kullanılarak Sodyum Bor hidrür ve Potasyum Bor hidrürün Hidrolizinden Hidrojen Üretimi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12(3), 1657 – 1664.
- Avcı, A., 2018, Alkali Elektrolizde Hidrojen Üretiminin Kütle Transfer Teorisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Düzce.
- Aydemir, Z.C.,2002, Bölgesel Rekabet Edebilirlik Kapsamında İllerin Kaynak Kullanım Görece Verimlilikleri: Veri Zarflama Analizi Uygulaması, *DPT-Uzmanlık Tezleri*, Yayın No: DPT:2664,37.
- Barutçu, Y.,2013, Etkinlik ve Verimlilik Ölçüm Yöntemleri Üzerine Bir Yazılım Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Ankara,40-43.
- Baysal, M., Toklu, B., 2001, Veri Zarflama Analizi ile Bazı Orta Öğretim Kurumlarının Performanslarının Değerlendirilmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 6(2),206.
- Baysal, M., Uygur, M., Toklu, B.,2004 Veri Zarflama Analizi ile TCDD Limanlarında Bir Etkinlik Ölçümü Çalışması, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 19(4), 438.
- Baytar, O., 2018, Sodyum Bor Hidrür Hidrolizinde CuFeB Katalizörün Kullanılması, III. *Uluslararası Mesleki ve Teknik Bilimler Kongresi*, Gaziantep,49.
- Chang, J., Tian, H., Du, F., 2014, Investigation into hydrolysis and alcoholysis of sodium borohydride in ethanol–water solutions in the presence of supported Co–Ce–B catalyst, *Internatiaonal Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), Pages 13087-13097.
- Charnes, A., Cooper, W.W., Rhodes, E. ,1978, Measuring the Efficiency of Decision Making Unit, *European Journal of Operational Research*, 2(6), 429-444.
- Charnes A, Cooper WW.,Rhodes E.,1978, Measuring efficiency of decision making units. *Fur. J. Ops Res.*, 2(6), 429-444.
- Chen, Y., Ali, A.I.,2002, Continuous Optimization Output–Input Ratio Analysis and DEA Frontier” *European Journal of Operational Research*, 142, 477.
- Chen, Y., Han, Y., Wang, Y,Yuan, X., Zhu, Q.,2016, Energy efficiency evaluation of ethylene industries based on DEA models, *Proceedings of the 28th Chinese Control and Decision Conference*, Yinchuan, 4998 – 5003.

- Chen, K., Liu, S., Han, Y., Zhang, Y., Geng, Z., Liu, L., Peng, T., Ding, Y., 2020, Energy efficiency assessment and resource optimization using novel DEA model: evidence from complex chemical processes, *Energy Efficiency*, 13, 1427-1439.
- Chen, Y., Jin, H., 2019, Fabrication of amorphous Co–Cr–B and catalytic sodium borohydride hydrolysis for hydrogen generation, *Journal of Materials Research*, 35(3).
- Cooper, W., Seiford, L., Zhu, J., 2004, Data Envelopment Analysis History, Models and Interpretations, *Springer*, Boston-MA.
- Cooper, W., Seiford, L., Tone, K., 2000, Data Envelopment Analysis, *Springer*, New York.
- Çağlar, A., 2003, Veri Zarflama Analizi ile Belediyelerin Etkinlik Ölçümü, Doktora Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 18.
- Çoban, O., 2007, Türk Otomotiv Sanayiinde Endüstriyel Verimlilik ve Etkinlik, *Erciyes Üniversitesi İktisadi Ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 29, 17-36.
- Demirci A., Manavgat G., 2021, Veri Zarflama Analizi, Topsis ve Vikor Teknikleriyle Forklift Aracı Seçimi: Karma Model Önerisi, *Hacettepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 3(1).
- Doğanay, H., Coşkun, O., 2020, Enerji Kaynakları, *Pegem Yayınları*, Ankara, 1.
- Dudu, T., Alpaslan, D., Aktaş, N., 2022, Hydrogen Production from Methanolysis of Sodium Borohydride by Non-metal p(CO) Organo-particles Synthesized from Castor Oil, *Journal of Polymers and the Environment*, 30, 4562-4570.
- Ekinci A., Şahin Ö., Saka C., Avci T., 2013, The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co-W-B catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH₄, *international journal of hydrogen energy*, 38, 15295-15301.
- Elma Karakaş, D., Kaya, M., Horoz, S., 2023, Catalytic activities of a biomaterial (sumac) catalyst in sodium borohydride methanolysis reactions, *Journal of Molecular Structure*, 1273.
- Elma Karakaş, D., 2020, Nar kabuğu destekli NH₂/PdMnAg katalizörü varlığında sodyum bor hidrür'ün metanolizinin araştırılması, *BAUN Fen Bil. Enst. Dergisi*, 23(1), 72-83.
- Ergün, G., 2010, Veri zarflama analizinin kimya mühendisliğine uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Fanghaji, E., Ceyhan A., 2020, Apricot Kernel shell waste treated with phosphoric acid used as a green, metal-free catalyst for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(35), 17104-17117.
- Farrell, M.J. (1957). The Measurement of Productive Efficiency, *Journal of the Royal Statistical Society*, 120(3), 253-290.
- Filiz, B., Figen, A., 2019, Insight into the role of solvents in enhancing hydrogen production: Ru-Co nanoparticles catalyzed sodium borohydride dehydrogenation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(53), 28471-28482.
- Garay, A., Gosálbez, G., 2018, SUSCAPE: A framework for the optimal design of SUSTainable ChemicAl ProcEsses incorporating data envelopment analysis, *Chemical Engineering Research and Design*, 137, 246–264.
- Gerçek, Z., 2012, Kimya'nın Yeni Rengi: Yeşil Kimya, *Yükseköğretim ve Bilim Dergisi*, 2(1), 50-53.
- Golany, B., Roll, Y., 1988, An Application Procedure for DEA, 1989, *OMEGA Int. J. of Mgmt Sci.*, 17(3), 237-250.

- Gonzalez-Garay, A., Guillen-Gosalbez, G., 2018, Framework for the optimal design of sustainable processes incorporating data envelopment analysis, *Computer Aided Chemical Engineering*, 44, 1711 – 1716.
- Han, Y., Geng, Z., Wang, Z., Mu, P., 2016, Performance analysis and optimal temperature selection of ethylene cracking furnaces: A data envelopment analysis cross-model integrated analytic hierarchy process, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 35–44.
- Huang Y., Wang Y., Zhao R., Shen P. K., Wei Z., 2008, Accurately measuring the hydrogen generation rate for hydrolysis of sodium borohydride on multiwalled carbon nanotubes/Co–B catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7110– 7115.
- İskender, A., 2005, Veri Zarflama Analizi Yöntemiyle Görece Verimlilik Analizi ile Sivas İzzettin Keykavus Hastanesi, Sivas SSK Hastanesi ve C.Ü. Uygulama ve Araştırma Hastanesi Üzerinde Bir Uygulama, Yüksek Lisans Tezi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Sivas, 10-11.
- İzgi, M., Ödemiş, Ö., Şahin, Ö., Saka, C., 2016, Co-B-F ve Co-B-P Katalizörleri Kullanılarak NaBH₄'den Hidrojen Üretimine NaOH'in Etkisi, *SUJEST*, 4(1).
- Jeong, S., Kima, R., Cho, E., Kimb, H., Namb, S., Oh, I., Hong, S., Kima, S., 2005, A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst, *Journal of Power Sources*, 144, 129–134.
- Kale, S. (2009), Veri Zarflama Analizi ile Banka Şubelerinin Performansının Ölçülmesi, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Kadir Has Üniversitesi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, 8.
- Kanoğlu, M., Çengel, Y., Cımbala, J., 2023, Yenilenebilir Enerji Temelleri ve Uygulamaları, *Palme Yayınevi*, Ankara, 281.
- Kao, C., Hwang, S.-N., 2014, Scale efficiency measurement in two-stage production systems, *International Series in Operations Research and Management Science*, 208, 119 – 135.
- Kao, C., 2022, Measuring efficiency in a general production possibility set allowing for negative data: An extension and a focus on returns to scale, *European Journal of Operational Research*, 296(1), 267 – 276.
- Karacabey, A., Gökgez, F., 2010, Türk Reel sektörü için Karşılaştırmalı Etkinlik Ölçümü: Veri Zarflama Analizi Uygulaması, *TÜİK, İstatistik Araştırma Dergisi*, 07(1), 100-116.
- Karagöl, E., Kavaz, İ., 2017, Dünyada ve Türkiye'de Yenilenebilir Enerji, *SETA*, 197.
- Kaya, M., 2020, Production of metal-free catalyst from defatted spent coffee ground for hydrogen generation by sodium borohydride methanolysis, *international journal of hydrogen energy*, 12731-12742.
- Kayalıdere, K., Kargın, S., 2004, "Çimento v Tekstil Sektörlerinde Etkinlik Çalışması ve Veri Zarflama Analizi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 6(1).
- Koç, E., Kaya, K., 2015, Enerji Kaynakları-Yenilenebilir Enerji Durumu, *Mühendis ve Makina*, Cilt 56(668), 36-47.
- Koç, A., Yağlı, H., Koç, Y., Uğurlu, İ., 2018, Dünyada ve Türkiye'de Enerji Görünümünün Genel Değerlendirilmesi, *Mühendis ve Makina*, 59(692), 86-114.
- Kulaklı, B., 2020, Sodyum bor hidrür'ün metanolitik dehidrojenasyonundan elde edilen katıların karakterizasyonu, geri dönüşümü ve hidrojen çevrimi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 15.

- Kim, H., Chen, T., Pan, S., Tseng, P., Lin, Y., Chiang, P., 2020, Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives, *Science of the Total Environment*, 716.
- Li, E.Z., Xu, H.S., Liao, J.M., 2013, Study on chemical engineering with evaluation of efficiency of safety resources invested in chemical enterprises based on accounting information, *Advanced Materials Research*, 788, 168 – 173.
- Limleamthong, P., González-Miquel, M., Papadokonstantakis, S., Papadopoulos, A., Seferlis, P., Guillén-Gosálbez, G., 2017, Screening of Solvents for CO₂ Capture considering Sustainability Criteria via Data Envelopment Analysis, *Computer Aided Chemical Engineering*, 40, 2011 – 2016.
- Li, W.H., Liang, L., Avilés-Sacoto, S.V., Imanirad, R., Cook, W.D., Zhu, J., 2017, Modeling efficiency in the presence of multiple partial input to output processes, *Annals of Operations Research*, 250(1), 235 – 248.
- Luo, W., Campbell, P., Zakharov, L., Liu, S., 2011A Single-Component Liquid-Phase Hydrogen Storage Material, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 19326-19329.
- Izgi M. S., Şahin Ö., Saka C., 2016, Hydrogen production from NaBH₄ using Co-Cu-B catalysts prepared in methanol: Effect of plasma treatment, *international journal of hydrogen energy*, 41 ,1600-1608.
- Liu, C.H., Lin, S.J., Lewis, C., 2010, " Evaluation Of Thermal Power Plant Operational Performance In Taiwan By Data Envelopment Analysis, *Energy Policy*, 38, 1049-1058.
- Mahadzir, I., Matthews, K., 2006, Efficiency and Productivity Growth of Domestic and Foreign Commercial Banks in Malaysia, *Cardiff Economics Working Papers, Working Paper*.
- Mazzocchitti, M., Quaglione, D., Sarra, A., 2016, DEA approaches to handle environmental factors, *Industria*, 37(3), 515 – 523.
- Mio, A., Limleamthong, P., Guillén-Gosálbez, G., Fermeiglia, M., 2018, Sustainability Evaluation of Alternative Routes for Fine Chemicals Production in an Early Stage of Process Design Adopting Process Simulation along with Data Envelopment Analysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(23), 7946 – 7960.
- Miró Pérez, A.-P., 2016, Dynamics of technical efficiency and internationalization in Spanish chemical sector, *Revista Galega de Economía*, 25(2), 13 – 24.
- Omran, H., Amini, M., Alizadeh, A., 2020, An Integrated Group Best-Worst Method – Data Envelopment Analysis Approach For Evaluating Road Safety: A Case of Iran, *Measurement*, 152, 107330.
- Oruç, 2008, Veri Zarflama Analizi ile Bulanık Ortamda Etkinlik Ölçümleri ve Üniversitelerde Bir Uygulama, Doktora Tezi, *Sosyal Bilimler Enstitüsü*, Isparta, 23-26.
- Önder, F., Şahin, R., 2021, Türkiye’de Hidrojen Enerjisi ve Geleceği, 5. *Geleceğin Mühendisleri Uluslararası Öğrenci Sempozyumu*, Zonguldak.
- Özdemir, Ş., 2024, Vermikülit Cevherinden Katalizör Hazırlanması ve Sodyum Bor Hidrür Hidrolizi İçin Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü *Eğitim Enstitüsü*, Konya.
- Panda, D., Sharma, S., Gangawane, K., 2023, Synthesis of novel biocatalyst from organic waste protonated with acid treatment for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 48, 24242-24254.
- Paradi, J., Schaffnit, C., 2004, Commercial Branch Performance Evaluation And Results Communication In A Canadian Bank—A DEA Application, *European Journal of Operational Research* 156 ,719–735.

- Pehlivan, F., 2020, Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Modifikasyonu, Karakterizasyonu ve Hidrojen Depolama Kapasitelerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir,1.
- Rodriguez-Vallejo, D.F., Galán-Martín, Á., Guillén-Gosálbez, G., Chachuat, B.,2019, Data envelopment analysis approach to targeting in sustainable chemical process design: Application to liquid fuels, *AIChE Journal*, 65(7).
- Sezen, B., Doğan, E.,2005, Askeri Bir Tersaneye Bağlı Atölyelerin Karşılaştırmalı Verimlilik Değerlendirmesi: Bir Veri Zarflama Yöntemi Uygulaması, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 2(2), 77-87.
- Shiferraw, B., Baye, A., Kim,H., 2024, Mechanistic insights into the deprotonation of methanol by facile synthesized 3D flower-like BiOX (X¼ Cl, Br, I) catalysts for rapid hydrogen generation from NaBH₄ methanolysis: The ‘X’ factor, *International journal of hydrogen energy* ,51 ,435-450.
- Soysal Kurt, H.,2017, Measuring Tourism Efficiency of European Countries by Using Data Envelopment Analysis,*European Scientific Journal* ,.13(10),1857-7881.
- Şahin, Ö., İzgi, M., Tayboğa, S., Kazıcı, H., Effect of plasma pretreatment of Co–Cu–B catalyst on hydrogen generation from sodium borohydride methanolysis, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* ,133,851–861.
- Tarım, A., 2001, *Veri Zarflama Analizi Matematiksel Programlama Tabanlı Görel Etkinlik Ölçüm Yaklaşımı*,Ankara.
- Ulucan, A.,2000, Şirket Performanslarının Ölçülmesinde Veri Zarflama Analizi Yaklaşımı: Genel ve Sektörel Bazda Değerlendirmeler, *H.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 18(1), 405-418.
- Ulucan, A.,2002, İSO 500 Şirketlerinin Etkinliklerinin Ölçülmesinde Veri Zarflama Analizi Yaklaşımı: Farklı Girdi Çıktı Bileşenleri ve Ölçeğe Göre Getiri Yaklaşımları ile Değerlendirmeler, *Ankara Üniversitesi Siyasal Bilgiler Fakültesi Dergisi*, 57(2),189.
- Wang, T., Jiang, T., Zhang, H., Zhao, Y., 2022, Advances in catalysts for hydrogen production by methanolysis of sodium borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(32), 14589-14610.
- Wang, W., Lu, W., Wang, S., 2013, The impact of environmental expenditures on performance in the U.S. chemical industry, *Journal of Cleaner Production* 64 ,447e-56.
- Xu D., Dai P., Guo Q., Yue X.,2008, Improved hydrogen generation from alkaline NaBH₄ solution using cobalt catalysts supported on modified activated carbon” *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 7371–7377.
- Yadav, R., Malhotra, A., Mishra, A., 2020, Data Envelopment Analysis and Decision Maker Models: An Innovative Approach for Optimization of Reaction Variables of Graft Copolymerization of Poly(butyl acrylate) to Tamarind Seed Xyloglucan , *Macromolecular. Theory Simulations*, 29, 2000051.
- Yeşilyurt, C., Alan, M., 2003, Fen Liselerinin 2002 Yılı Göreceli Etkinliğinin Veri Zarflama Analizi (VZA) Yöntemi ile Ölçülmesi, *C.Ü. İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 4(2).
- Yılmaz, M., 2023, Sodyum Bor Hidrürden Hidrojen Üretiminde Kullanılmak Üzere Destekli Metalik Katalizör Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Konya.
- Yolalan, R., 1993, İşletmeler arası Görel Etkinlik Ölçümü, *Millî Prodüktivite Merkezi Yayınları*, Ankara.
- Yun, Y., Nakayama, H., Tanino, T., 2004, A generalized model for data envelopment analysis, *European Journal of Operational Research* ,157 ,87–105.

Zhang, X., Wei, Z., Guo, Q., Tian, H., 2013, Kinetics of sodium borohydride hydrolysis catalyzed via carbon nanosheets supported Zr/Co, *Journal of Power Sources*, 231, 190-196.

