

2018

İdeal Olmayan ve İzotermal Olmayan Reaktörlerin MATLAB ile
Performans Simülasyonu

Alimcan Kalbekov



KIRGIZISTAN-TÜRKİYE MANAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM
DALI

İDEAL OLMAYAN VE İZOTERMAL OLMAYAN REAKTÖRLERİN
MATLAB İLE PERFORMANS SİMULASYONU

Hazırlayan
Alimcan Kalbekov

Danışman
Prof. Selahattin Gültekin

Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2018

BİŞKEK, KIRGIZISTAN

**KIRGIZİSTAN TÜRKİYE MANAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İDEAL OLMAYAN VE İZOTERMAL
OLMAYAN REAKTÖRLERİN MATLAB İLE
PERFOMANS SİMULASYONU**

Hazırlayan

Alimcan KALBEKOV

Danışman

Prof. Selahattin Gültekin

Yüksek Lisans Tezi

Aralık 2018

KIRGIZİSTAN / BİŞKEK

ПЛАГИАТ ЖАСАЛБАГАНДЫГЫ ТУУРАЛУУ БИЛДИРҮҮ

Мен бул эмгекте алынган бардык маалыматтарды академиялык жана этикалык эрежелерге ылайык колдондум. Тагыраак айтканда, бул эмгекте колдонулган, бирок мага тиешелүү болбогон маалыматтардын бардыгын тиркемеде так көрсөттүм жана башка булактардан плагиат жасалбагандыгына ынандырып кетким келет.

Алимжан Калбеков

Колу:

НУСКАМАГА ТУУРА КЕЛҮҮСҮ

«Идеалдуу Эмес жана Изотермал Эмес Реакторлордун Иштөөсүнүн МАТЛАБды Колдонуу менен Симуляциясы» атындагы магистратуралык квалификациялык бүтүрүү иши, Кыргыз-Түрк “Манас” Университети Жогорку Билим Берүү жана Квалификациялык Бүтүрүү Иштерин Даярдоо жана Жазуу Нучкамасына ылайык жасалды.

Алимжан Калбеков

Проф. Селахаттин Гүлтекин

Колу:

Колу:

Химия Инженерлиги Билим Багыты Башчысы
Проф. Селахаттин Гүлтекин

Колу:

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmada tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçlar tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Alimcan KALBEKOV

İmza:

YÖNERGEYE UYGUNLUK

«İdeal Olmayan ve İzotermal Olmayan Reaktörlerin MATLAB ile Performans Simülasyonu» adlı Yüksek Lisans tezi, Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Tez Hazırlama ve Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Alimcan KALBEKOV

İmza:

Prof. Selahattin GÜLTEKİN

İmza:

Kimya Mühendisliği ABD Başkanı
Prof. Selahattin GÜLTEKİN

İmza:

КАБЫЛ АЛУУ ЖАНА ЧЕЧИМ

Проф. Др. Селахаттин Гүлтекин жетекчилигинде Алимжан Калбеков тарабынан даярдалган «Идеалдуу Эмес жана Изотермал Эмес Реакторлордун Иштөөсүнүн МАТЛАБды Колдонуу менен Симуляциясы» темасындагы магистрдик иш комиссия тарабынан Кыргыз-Түрк “Манас” университетинин Табигый илимдер институтунун Химиялык Технология багытында магистрдик иш болуп кабыл алынды.

..... / / 2018

Комиссия:

Илимий жетекчи: Проф. Др. Селахаттин Гүлтекин

Төрөгасы: Проф. Др.

Мүчө: Проф. Др.

Мүчө: Проф. Др.

Мүчө: Проф. Др.

ЧЕЧИМ:

Бул бүтүрүү иши, Институт Башкаруу Кеңешинин датасындагы жана номерлүү чечими менен кабыл алынды.

..... / / 2018

Доц. Др. Дагыстан Шимшек

Институт Мүдүрү

KABUL VE ONAY

Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN danışmanlığında Alimcan KALBEKOV tarafından hazırlanan “İdeal Olmayan ve İzotermal Olmayan Reaktörlerin MATLAB ile Performans Simulasyonu” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Kırgızistan Türkiye Manas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

..... / / 2018

JÜRİ:

Danışman: Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN

Komisyon başkanı: Prof. Dr.

Üye: Prof. Dr.

Üye: Prof. Dr.

Üye: Prof. Dr.

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

..... / / 2018

Doç. Dr. Dağıstan Şimşek

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışmamda çok yardım eden ve beni yönlendiren saygıdeğer hocam Prof. Selahattin Gültekin'e, diğer bütün hocalarıma, bütün arkadaşlarıma ve yardımı olan herkese çok teşekkür ederim.

Alimcan KALBEKOV

Bişkek, / / 2018

İDEAL OLMAYAN VE İZOTERMAL OLMAYAN REAKTÖRLERİN MATLAB İLE PERFORMANS SİMULASYONU

Alimcan KALBEKOV

Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2018

Danışman: Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN

KISA ÖZET

Bu çalışmada, izotermal olmayan ve ideal olmayan reaktörlerinin performans simülasyonu yapılmıştır. Bütün çalışmalar MATLAB programlama dili ile yapılmıştır ve differansiyel denklemler Runge-Kutta sayısal yöntemini kullanılarak eşanlı çözülmüştür. Örnek olarak, ekzotermik, tersinir ve gaz fazı reaksiyonu olan SO_2 'nin SO_3 'ye yükselme reaksiyonu alınmıştır. Bu reaksiyon, adyabatik çalışan ara soğutma sistemli iki borusal reaktörde oluşmaktadır.

Simülasyon sonuçlarına göre: Sıcaklık reaktör boyunca artar. Reaksiyon hızı önce yükselir ve sonra azalır. Reaktör boyunca basıncın düşmesi olur. Basınç düşüşü dönüşümü ters etkiler. Baştaki toplam basıncın artması, reaktördeki dönüşümü arttırır. Giriş sıcaklığının optimum tutulması çok önemlidir. Düşük tutulursa reaksiyon yavaş olur ve aynı dönüşüm için daha çok katalizör gerekir. Yüksek tutulursa, reaksiyon hızlı olur ama birinci reaktörde Le Chatelier kanununa göre az dönüşüme ulaşılır. Katalizörler için optimum çalışma sıcaklıkları da hesaba katılmalı. Daha çok molar akış için daha çok katalizör gerektir. Reaktör çapını küçültürsek basınç düşüşü artar ve dolayısıyla daha az dönüşüm olur. Daha küçük katalizör çapı basınç düşüşünü arttırır ve dönüşümü azaltır. Başlangıç inert maddesinin mol miktarını azaltmak dönüşümü yükseltir. Birinci reaktörden çıkan akışı ikinci reaktöre vermeden önce birinci reaktöre verilmekte olan akış ile karıştırırsak, ikinci reaktörde daha yüksek dönüşüme ulaştırır. Gerçek reaktördeki dönüşüm her zaman ideal reaktördeki dönüşümden az olur. Borusal reaktörlerdeki eksenel karışım performansa ters etki eder. Reaksiyon mertebesi ne kadar yüksek olursa eksenel karışımın etkisi o kadar çok olur.

Anahtar Kelimeler: Simülasyon, adyabatik reaktörler, sülfür dioksit, dolgu yatak reaktörü, basınç düşüşü, ideal olmayan reaktörler, eksenel karışım, Ergun denklemi.

ИДЕАЛДУУ ЭМЕС ЖАНА ИЗОТЕРМАЛ ЭМЕС РЕАКТОРЛОРДУН ИШТӨӨСҮНҮН МАТЛАБДЫ КОЛДОНУУ МЕНЕН СИМУЛЯЦИЯСЫ

Алимжан Калбеков

Кыргыз-Түрк “Манас” университети, Табигый илимдер институту

Магистрдик иш, Бештин айы 2018

Илимий жетекчи: Проф. Др. Селахаттин Гүлтекин

Кеңири аннотация

Бул жумушта, изотермал эмес жана идеалдуу эмес реакторлордун иштөөсүнүн симуляциясы жасалды. Бүтүн эсептөөлөр МАТЛАБ программалоо тили аркылуу ишке ашырылды. Айрыкса жалпы энергетикалык баланс, жалпы молдук баланс жана Ергун теңдемеси сыяктуу дифференциалдык теңдемелер, МАТЛАБда сандык эсептөө болгон Рунга-Кутта аркылуу бир учурда эсептелинди. Мисал катары SO_2 нин SO_3 кө өткөн окситтешүү реакциясы алынды. Керек болгон теңдемелер жана чоңдуктар ар түрдүү булактардан алынды жана аларга шилтемелер жасалды.

Симуляция акырында, төмөнкүлөр жыйынтык катары алынды. Реакция экзотермикалык болгондуктан температура реактор боюнча жогорулайт. Реакция ылдамдыгы башында жогору болот жана кийин азаят. Реактор боюнча басымдын азайуусу болот. Басымдын азайышы реактордогу конверцияга (реакцияга) терс таасирин тийгизет. Баштапкы басымды арттыруу, конверцияны жогорулатат. Оптималдуу кирүү температурасын кармоо өтө маанилүү. Эгерде өтө жогору кармасак, реакция тез болот бирок биринчи реактордо Le Chatelier мыйзымына көрө аз конверцияга гана жетише алабыз. Эгер өтө төмөн кармасак, реакция акырын жүрөт жана ошол эле конверция үчүн көбүрөөк катализатор керектелет. Катализаторлор үчүн оптималдуу болгон иштөө температураларына да маани берүү керек. Көбүрөөк молдук агым үчүн көбүрөөк катализатор керектелинет. Реактор диаметрини кичирейтүү, басымдын азайуусун жогорулатат жана конверцияны азайтат. Катализатордун диаметрин азайтуу да басымдын азайуусуна себеп болот жана конверцияны азайтат. Баштапкы инерттик заттын молдук көлөмүн азайтуу, конверцияны жогорулатат. Биринчи реактордон чыккан агымды экинчи реакторго берүүдөн мурда биринчи реакторго берилип жаткан агым менен аралаштырып берүү, экинчи реактордогу конверцияны жогорулатат. Идеал абалдагы жасалган эсептөөлөр эч качан реактордун чыныгы иштөөсүн толугу менен көрсөтө албайт. Чыныгы реактордогу конверция, идеалдуу абалдагы конверциядан ар дайым аз. Бору типтеги

реакторлордогу октук аралашуу (диффузия) реактордун иштөөсүнө тер таасирин тийгизип конверцияны азайтат. Реакциянын даражасы канчалык жогору болсо октук аралашуу ошончолук көп болот.

Ачкыч сөздөр: Симуляция, адиабаттык реакторлор, күкүрт диоксиди, толтурулган текчелүү реактор, басымдын азайуусу, идеалдуу эмес реакторлор, октук аралашуу, Ергун (Ergun) теңдемеси.

СИМУЛЯЦИЯ РАБОТЫ НЕИДЕАЛЬНЫХ И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ MATLAB

Алимжан Калбеков

Кыргызско-Турецкий Университет “Манас”, Институт Естественных Наук

Магистерская диссертация, Декабрь 2018

Руководитель: Проф. Др. Селахаттин Гюльтекин

Аннотация

В этом исследовании была проведена симуляция работы неизотермических и неидеальных реакторов. Все рабочие и дифференциальные уравнения выполнялись одновременно численным методом Рунге-Кутты на MATLAB. В качестве примера была взята реакция окисления $\text{SO}_2\text{-SO}_3$, которая является экзотермической, обратимой и газофазной реакцией. Эту реакцию проводят в адиабатическом трубчатом реакторе с промежуточным охлаждением.

По результатам симуляции: температура возрастает вдоль реактора. Скорость реакции возрастает с начала, а затем уменьшается. Перепад давления происходит вдоль реактора. Перепад давления отрицательно сказывается на конверсию. Увеличение начального общего давления увеличивает конверсию. Сохранение оптимальной начальной температуры имеет важное значение. При низкой начальной температуре скорость реакции очень медленная, и поэтому для такой же конверсии требуется больше количества катализатора. При высокой начальной температуре скорость реакции протекает быстро, но конверсия в первом реакторе низка согласно закону Ле Шателье. Следует также учитывать оптимальную температуру катализатора. Для большего первоначального молярного потока требуется большее количество катализатора. Меньший диаметр реактора увеличивает падение давления, и, следовательно, конверсия будет ниже. Меньший диаметр катализатора оказывает такое же влияние на падение давления и конверсию. Более низкое начальное молярное количество инертного газа увеличивает конверсию. Добавление потока первого реактора в выпуск из первого реактора и подача во второй реактор увеличивает конверсию во втором реакторе. Конверсия в реальном реакторе всегда ниже, чем в идеальном реакторе. Осевое перемешивание в трубчатом реакторе оказывает неблагоприятное воздействие на конверсию. Более высокий порядок реакции вызывает большее осевое перемешивание в реакторе.

Ключевые слова: Симуляция, адиабатические реакторы, , реактор с неподвижным слоем, перепад давления, неидеальный реактор, осевое перемешивание, уравнение Эргуна.

SIMULATION OF PERFORMANCE OF NON-IDEAL AND NON-ISOTHERMAL REACTORS USING MATLAB

Alimzhan KALBEKOV

Kyrgyz-Turkish Manas University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M.S. Thesis, December 2018

Supervisor: Prof. Dr. Selahattin GÜLTEKİN

ABSTRACT

In this study, simulation of performance of non-isothermal and non-ideal reactors was carried out. All work and differential equations were carried out simultaneously by Runge-Kutta numerical method with MATLAB. Oxidation reaction of SO_2 to SO_3 , which is exothermic, reversible and gas phase reaction, was taken as a main reaction. This reaction is carried out in a two-series-tubular reactors adiabatically with an inter-cooling-stage.

It was found that: Temperature increases along the reactor. Reaction rate increases at the beginning and then decreases. Pressure drop occurs along the reactor. Pressure drop has adverse effect on the conversion. Increase in initial total pressure increases the conversion. Keeping an optimum initial temperature is essential. At low initial temperature, reaction rate is very slow and consequently more amount of catalyst is required for the same conversion. At high initial temperature, reaction rate is fast but the conversion in the first reactor is low according to Le Chatelier law. Optimum temperature for the catalyst must be considered as well. More amount of catalyst is required for more initial molar flow rate. Smaller diameter of the reactor increases pressure drop and consequently the conversion will be lower. Smaller catalyst diameter has the same effect on pressure drop and the conversion as well. Lower initial amount of mole of inert gas increases the conversion. Adding the first-reactor-feed flow to the first-reactor outlet and feeding to the second reactor increases the conversion in the second reactor. The conversion in a real reactor is always lower than in an ideal reactor. Axial mixing in a tubular reactor has adverse effect on the conversion. Higher order of reactions will be affected more by axial mixing in the reactor.

Keywords: Simulation, adiabatic reactors, sulphur dioxide, packed-bed reactor, pressure drop, non-ideal reactor, axial mixing, Ergun equation.

İÇİNDEKİLER

İZOTERMAL OLMAYAN VE İDEAL OLMAYAN REAKTÖRLERİN PERFOMANSININ MATLAB İLE SİMULASYONU

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK SAYFASI.....	ii
YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI.....	iii
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
KISA ÖZET.....	vii
GENİŞ ÖZET (Kırgızça).....	viii
ÖZET (Rusça).....	x
ÖZET (İngilizce).....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xii
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	xiv
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
RESİMLER LİSTESİ.....	xviii

1. GİRİŞ.....	1
---------------	---

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2. Genel Bilgiler ve Literatür Çalışmaları.....	4
2.1 İdeal Reaktörler.....	4
2.2 İzotermal ve Adyabatik Reaktörler.....	7
2.3 Sıcaklığın Reaktör Perfomansına Etkisi.....	8
2.4 DYR’de Basınç Düşüşünün Etkisi.....	11
2.5 Katalizör Taneciklerinin Etkisi.....	15
2.6 İdeal Olmayan Reaktörler İçin Modeller.....	15
2.6.1 Kalma Süresi Dağılımı (KSD).....	16
2.6.2 Modeller.....	18

3. BÖLÜM
MATERYEL VE YÖNTEM

3. Materyel ve Yöntem.....	25
-----------------------------------	-----------

4. BÖLÜM
BULGULAR

4. Bulgular.....	27
-------------------------	-----------

5. BÖLÜM
TARTIŞMA-SONUÇ ve ÖNERİLER

5. Tartışma-Sonuç ve Öneriler.....	55
---	-----------

6. KAYNAKLAR.....	65
--------------------------	-----------

7. ÖZGEÇMİŞ.....	67
-------------------------	-----------

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
A, B, C, D	A, B, C, D maddeleri	
DYR	Dolgulu Yataklı Reaktör	
PAR	Piston Akışlı Reaktör	
$SKTR$	Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör	
$KSD (E(t))$	Kalma Süresi Dağılımı	
V_2O_5	Vanadiyum katalizörü	
X	Dönüşüm	
n	Reaksiyon mertebesi	
θ_i	i maddesinin miktarının A 'nın miktarına oranı	
ε	Bir A başına gelen hacimdeki değişme kesri	
φ	Boşluk kesri	
Pe	<i>Peclet</i> sayısını	
$\lambda (2)$	Boyutsuz reaktör uzunluğu	
<i>MATLAB</i>	<i>MATLAB</i> programlama dili	
ΔH_R^o	Standart şartlardaki reaksiyon oluşum entalpisi	kJ/mol
F_A	A 'nın mol debisi	mol/s
$-r_i$	i 'nin reaksiyona girme hızı	$mol/s \cdot m^3$
T	Sıcaklık	K
ΔT	Sıcaklık değişimi	K
KS	Kalış süresi	S
V	Hacim	$L (m^3)$
N	Mol sayısı	mol
T	Zaman	$s (h)$
Q	Isı (enerji) akışı	$J/s (kJ/s)$

C_i	i 'nin konsantrasyonu	mol/m^3
k	Reaksiyon hız sabiti	$(1/\text{s}, \text{reaksiyon mertebesine göre değişir})$
E	Enerji	$J \text{ (kJ)}$
W	İş	$J/\text{s} \text{ (kJ/s)}$
H	Entalpi	$J/\text{s} \text{ (kJ/s)}$
U	İç enerji	$J \text{ (kJ)}$
P	Basınç	atm (bar)
P_o	Başlangıçtaki sıcaklık	atm (bar)
v_i	i maddesinin hacimsel akışı	m^3/s
C_{Pi}	i 'nin özgül ısı kapasitesi	$J/(\text{K}^{\circ}\text{g})$
$H_R^0(T_R)$	Reaksiyonun T_R sıcaklığındaki entalpisi	$J/\text{s} \text{ (kJ/s)}$
W	Katalizör ağırlığı	kg (g)
dP	Basıncın değişimi	atm (bar)
z	Reaktör her hangi uzunluğu	m
L	Reaktör uzunluğu	m
G	Kütleli akış hızı	$\text{kg/m}^2\text{-s}$
ρ	Yoğunluk	kg/m^3
g_s	dönüşüm faktörü, kuvvet ağırlık oranı	SI birimleri için 1'dir
D_p	Partiküller (tanecikler) çapı	m (cm)
μ	Gazın kinematik viskozitesi	kg/m-s
$\dot{m}$	Kütle akış hızı	kg/s
ρ_b	akı madde (kütle = bulk) yoğunluğu	kg/m^3
A_k	Kesit alan	m^2
ρ_k	Katalizör yoğunluğu	kg/m^3
ΔG	Gibbs serbest enerjisi	$J \text{ (kJ)}$
λ	Bir noktadan reaktörün sonuna	s (h)

	uraşması için gerekli olan zaman	
F_{id}	Difüzyondan dolayı oluşan akış	mol/s ($kmol/h$)
$D_a (1)$	Difüzyon katsayısı	m^2/s
U	Konveksiyon katsayısı	$W/(m^2K)$
$D_a (2)$	Damkohler sayısı	(reaksiyon hız sabitine göre değişir)
D	Reaktör çapı	m
K_p	Reaksiyon denge sabiti	(duruma göre değişir)
n_i	i 'nin mol miktarı	mol
τ	Boşluk zamanı	s (h)
Y	Reaktör boyunca herhangi mesafe	m

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.6.1	Gerçek dönüşümü tahmin edebilmek için modeller.....	18
Tablo 3.1	Birinci reaktör simülasyonu için kullanılan parametrelerin temel değerleri.....	25
Tablo 3.2	İkinci reaktör için besleme parametrelerinin temel değerleri.....	26
Tablo 4.1	Birinci reaktördeki dönüşümün, giriş sıcaklık ve toplam basınç etkisinden dolayı değişimi.....	28
Tablo 4.2	İkinci reaktördeki dönüşümün, giriş sıcaklık ve toplam basınç etkisinden dolayı değişimi.....	29
Tablo 4.3	Birinci reaktörde simülasyon sonuçları 1.....	40
Tablo 4.4	Birinci reaktörde simülasyon sonuçları 2: Çıkan komponentlerin miktarları.....	41
Tablo 4.5	İkinci reaktörde simülasyon sonuçları 1.....	52
Tablo 4.6	İkinci reaktörde simülasyon sonuçları 2: Çıkan komponentlerin miktarları.....	53
Tablo 4.7	Birinci mertebeden olan bir reaksiyon için Pe sayısının dönüşüm üzerine etkisi.....	54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1	Ara soğutucu sistemi olan iki adyabatik reaktörler.....	2
Şekil 2.1.1	Reaktör.....	4
Şekil 2.1.2	a) Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör, b) Kesikli Reaktör.....	5
Şekil 2.1.3	Piston Akışlı Reaktör.....	6
Şekil 2.3.1	Sistemde sematik olarak enerji denkliği.....	8
Şekil 2.3.2	Dönüşüm ve sıcaklık ilişkisi. a. Oluşan sıcaklık yüksek. b. Oluşan sıcaklık düşük.....	11
Şekil 2.4.1	DYR'deki dönüşümün reaktör boyunca değişimi.....	14
Şekil 2.6.1	Gerçek reaktörlerde oluşabilecek ideal olmayan durumlar.....	16
Şekil 2.6.2	İdeal durumdadaki ve eksenel karışım durumundaki konsantrasyon profili.....	19
Şekil 4.1	Denge dönüşümü.....	27
Şekil 4.2	Başlangıçtaki toplam basınç değişiminin denge dönüşümü üzerine etkisi.	27
Şekil 4.3	Giriş sıcaklığının etkisi.....	28
Şekil 4.4	Yüzde dönüşüm ve reaktördeki sıcaklık.....	29
Şekil 4.5	Reaktör boyunca sıcaklık değişimi.....	30
Şekil 4.6	Reaktör boyunca reaksiyon hızı değişimi.....	30
Şekil 4.7	Toplam basıncın reaksiyon hızı üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.8	Giriş sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi.....	31
Şekil 4.9	Katalizör ağırlığı boyunca ulaşılan dönüşüm.....	32
Şekil 4.10	Reaktör boyunca basınç düşüşü.....	32
Şekil 4.11	Başlangıç toplam basıncın etkisi.....	33
Şekil 4.12	Reaktörde farklı toplam başlangıç basınçlarda oluşan basınç düşüşleri.....	33
Şekil 4.13	Besleme miktarının artmasının etkisi.....	34
Şekil 4.14	Besleme debisinin değişimi basınç düşüşü üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.15	Giriş sıcaklığın dönüşüm üzerine olan etkisi.....	35
Şekil 4.16	Giriş sıcaklığının basıncın düşmesine etkisi.....	35
Şekil 4.17	Reaktör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.....	36
Şekil 4.18	Reaktör çapının değişmesinin basınç düşüşüne etkisi.....	36
Şekil 4.19	Katalizör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.....	37
Şekil 4.20	Katalizör çapının değişmesinin basınç düşüşü üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.21	Besleme konsantrasyonların değişiminin dönüşüme etkisi.....	38
Şekil 4.22	Besleme konsantrasyonların değişiminin basınç düşmesi üzerine etkisi....	38
Şekil 4.23	%76 dönüşüm için gereken katalizör miktarı.....	39
Şekil 4.24	Birinci reaktördeki son basınç.....	39
Şekil 4.25	İkinci reaktördeki sıcaklık değişimi.....	42
Şekil 4.26	İkinci reaktördeki reaksiyon hız değişimi.....	42

Şekil 4.27	Birinci ve ikinci reaktörlerdeki reaksiyon hızları.....	43
Şekil 4.28	2.reaktör: Toplam basınç değişiminin reaksiyon hızına etkisi.....	43
Şekil 4.29	2.reaktör: Giriş sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi.....	44
Şekil 4.30	2.reaktör: Dönüşüm ve katalizör ağırlığı.....	44
Şekil 4.31	2.reaktör: Basınç düşüşü.....	45
Şekil 4.32	2.reaktör: Giriş toplam basınç değişiminin dönüşüm üzerine etkisi.....	45
Şekil 4.33	2.reaktör: Farklı toplam giriş basınçlardaki basınç düşüşleri.....	46
Şekil 4.34	2.reaktör: Giriş sıcaklığının dönüşüme etkisi.....	46
Şekil 4.35	2.reaktör: Giriş sıcaklığın basınç düşüşüne etkisi.....	47
Şekil 4.36	2.reaktör: Giriş molar debisinin dönüşüme etkisi.....	47
Şekil 4.37	2.reaktör: Giriş molar debisinin, basınç üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.38	2.reaktör: Reaktör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.....	48
Şekil 4.39	2.reaktör: Reaktör çapının değişmesinin total basınca olan etkisi.....	49
Şekil 4.40	2.reaktör: Katalizör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.....	49
Şekil 4.41	2.reaktör: Katalizör çapının değişmesinin basınca etkisi.....	50
Şekil 4.42	2.reaktör: Dönüşüm değişimi.....	50
Şekil 4.43	2.reaktör: Basınç değişimi.....	51
Şekil 4.44	2.reaktör: %97 dönüşüm için gerekli olan katalizör miktarı.....	51
Şekil 4.45	2.reaktör: Son basınç.....	52
Şekil 4.46	Birinci mertebeden bir reaksiyonda, Pe sayısının dönüşüm üzerine etkisi.....	54

1. GİRİŞ

Bir ülkenin gelişmesinde en önemli olan faktörlerden biri de o ülkede üretimin ne kadar gelişmiş olduğudur. Faydalı olan ürünleri üreterek o ülke dünyaya o ürünleri satar ve böylece ekonomisini arttırır. Tabii ki üretimin de çevreye olan zararını önlemek gerekmektedir. Bütün gelişmiş ülkelerin ilk yaptığı şey üretimi geliştirmek olmuştur. Üretimi geliştirmek için de bilim insanlarının olması lazım. İlk önce de Kimya Mühendisliği alanında bilim tahsil insanlar etkisi lazım. Burada da Kimyacı ve Kimya Mühendisi arasındaki fark ortaya çıkar. Kimyacı sadece laboratuvarında oluşan küçük boyutlu reaksiyonu göz önüne alırken, Kimya Mühendisi bu reaksiyonu üretim ölçeğinde göz önüne alır ve bunun için bir reaktör tasarlar. Bir reaktör tasarlamada bir kaç faktörü göz önüne almak gerek. Önceden onun ekonomisini de hesaplayarak, başka neler yapılması gerekiyorsa onların hepsini Kimya Mühendisi yapar.

Konunun Önemi

Reaktör tasarlarırken, ilk önce ön hesaplamaları yaparak reaktör performansına bakılmalıdır. Yukarıda söylendiği gibi, üretimde büyük boyutla çalışıldığından dolayı sıcaklığı göz önüne almak gerekir. Örneğin, bir su oluşum reaksiyonunda 1 mol (≈ 18 g) suyun oluşmasında, ekzotermik reaksiyon olduğundan dolayı yaklaşık -286 kJ/mol'lük bir ısı açığa çıkar. Suyun miktarı az olduğunda açığa çıkan sıcaklık bir önem taşımaz. Ama miktar artınca reaksiyonda ortaya çıkan enerji artar. Örneğin, bir tesiste on dakikada 1000 kg su oluşmaktadır. O zaman ortaya çıkan enerji yaklaşık 15 890 kJ olur. Bu da çok yüksek bir enerji. Çoğunlukla, ekzotermik reaksiyonlarda sıcaklığın etkisi göz önüne alınmalı. Oluşan sıcaklığa göre reaktörü tasarlarırken kullanılan malzemeler ve belki enerjiyi uzaklaştırmak için gerekli olan şartlar da sağlanmalı, ve bu sıcaklığın dönüşüme nasıl etki ettiğini göz önüne alarak sıcaklığı optimal durumda tutmak gerekebilir.

Bundan başka reaktörü tasarlamada ilk önce ideal durumlar göz önüne alınır ve hesaplamalar yapılır. Ama gerçek hayatta bu ideal şartlar değişir. Hiç bir zaman ideal durum olmadığından dolayı ideal olmayan şartları göz önüne alarak reaktörün daha doğru olan performansının simülasyonunu yapabiliriz. Bu da bize gerçek reaktörlerde oluşabilecek durumu gösterir.

Bir de, Dolgulu Yatak Reaktörlerde (DYR) katı katalizör kullanıldığından dolayı gaz fazı reaksiyonlarda basınç düşüşü olması da reaktör performansını ters etkiler. Sıvı faz reaksiyonlarda basınç düşüşü çok küçük olduğundan dolayı ihmal edilebilir. Ama gaz fazı reaksiyonlarda basıncın etkisi çok önemlidir. Basıncın düşmesi demek moleküllerin uzaklaşması demek ve bu da reaksiyonu yavaşlatır ya da durdurur. Bütün katı katalizör kullanılan boru tipi reaktörde basınç düşüşü olur. Bunu göz önüne alarak performans

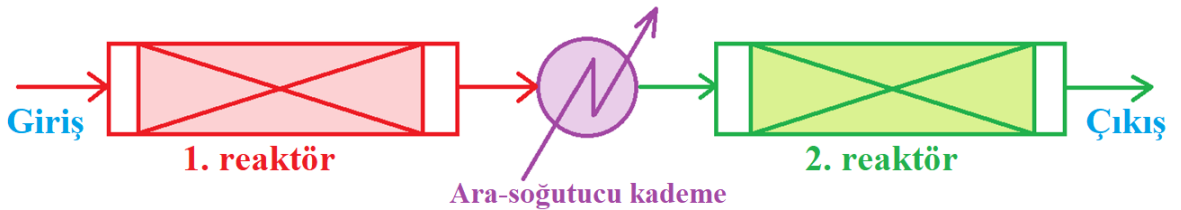
simülasyonu yaparak, basıncın reaktör çıktıları (dönüşüm, konsantrasyon, v.s.) üzerine etkisini göstermeliyiz [1].

Biz bu çalışmada, kükürt dioksit'in katalitik oksidasyonu ile kükürt trioksite dönüşmesi reaksiyonunu ele aldık.



Bu reaksiyon ekzotermik, tersinir ve gaz fazı reaksiyonu olduğunda dolayı burada basınç düşüşü de olur. Bu reaksiyon sülfürik asit (H_2SO_4) üretimindeki en önemli reaksiyondur. Aynı zamanda da sülfürik asit, günümüzdeki sanayi dünyasında bir kimyasal maddelerin üretiminde çok kullanılır. Örneğin gübre üretiminde, petrol arıtmada, metal cevherlerinin çözülmesinde ve daha başka yerlerde kullanılır [2].

Yukarıdaki kükürt dioksitin oksidasyon reaksiyonu, belirttiğimiz gibi ekzotermik, tersinir, gaz fazı reaksiyonu ve hetero-katalitik bir reaksiyondur. Bunun normal şartlarda kinetiği çok yavaş olduğundan reaksiyonu hızlandırmak için V_2O_5 katalizörü kullanılır. Bu reaksiyon için sabit yataklı reaktörler kullanılır. 1970 yıllarında yapılan bir sülfürik asit üretim tesisi, bir günde 1000-2000 ton arası sülfürik asit üretme kapasitesine sahiptir [3]. Bu kadar miktardaki üretimde çok yüksek miktardaki enerji açığa çıkar. Bu bir tersinir bir reaksiyon olduğundan dolayı yüksek dönüşüme ulaşmak için ara soğutma sistemine ihtiyaç vardır (Şekil 1.1). Reaksiyon kinetiği, düşük sıcaklıklarda çok yavaş ve katalizörlerin çalışma sıcaklıkları 630-900 K arası [4] olduğundan dolayı, reaktörün optimum sıcaklıkta çalışması önemlidir. Kükürt dioksit dönüştürücü reaktörü, Le Chatelier prensibine göre daha fazla dönüşüm elde etmek için yüksek basınçta çalıştırılır.



Şekil 1.1. Ara soğutucu sistemi olan iki adyabatik reaktör.

Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında ele alınan kükürt dioksit'in katalitik oksidasyonu ile kükürt trioksite dönüşmesi reaksiyonunu seri olarak bağlanmış adyabatik çalışan ve ara-soğutucu kademeli iki dolgulu reaktörde gerçekleşmektedir (Şekil 1.1). Bu son derece karmaşık durumdur çünkü reaksiyon heterojen, tersinir ve gaz fazı reaksiyonu olduğundan dolayı basınç düşüşü olur ve reaktörler adyabatik çalıştığından ve reaksiyon ekzotermik olduğundan dolayı sıcaklık reaktör boyunca artıyor. Bu yüzden, bizim bu çalışmada aşağıdaki hedefleri belirtmişiz:

1. Sıcaklığın, reaktör performansı üzerine olan etkisini,
2. Basınç düşüşünün reaktörün performansının üzerine olan etkisini,
3. İdeal olmayan reaktör davranışlarını tek tek incelemek ve bunları modelleme,
4. Daha sonra sıcaklık ve basınç düşüşü etkilerinin aynı anda hesaplamalara katarak reaktör performansının simülasyonunu yapmak.

Bu hedeflere ulaşılması için yapılması gereken işler şunlardır:

1. Literatür araştırmaları,
2. Sıcaklığın etkisinin gösteren matematiksel modellerin ortaya konulması ve bunların çözümlerinin MATLAB ile yapılması (simülasyon),
3. Basınç düşüşünün etkisinin MATLAB ile simülasyonu,
4. Sıcaklık ve basınç düşüşününün beraber MATLAB ile simülasyonu,
5. İdeal olmayan durumlardan aksenel-dispersiyon modelinin çıkarılması ve MATLAB ile simülasyonu,
6. Tüm sonuçların kinetik ve termodinamik kavramlarla açıklanması.

2. BÖLÜM

GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. İdeal Reaktörler

Üretimdeki oluşan reaksiyonlar çok büyük boyutlu reaktörlerde olduğundan hesaplamalarda transfer olaylarını göz önüne almak gerekir. Bu reaksiyonlar için bir reaktör tasarlamada, o reaktörün önceden yaklaşık olarak çalışma performansına bakmak gerektir. Her bir reaktörün performansını incelerken ve onun tasarımını yaparken, ilk önce ideal durum göz önüne alınır. Bunun sebebi de o reaksiyondan dolayı reaktördeki olaylar, nasıl bir yön almasının önceden tahmin edilebilmesidir.

Bir reaktörü (Şekil 2.1.1) sistem olarak kabul edersek ve onun tasarımını yaparken ilk olarak onun için genel mol denkleğini yapmalıyız.

Genel Mol Denkliği

(Giren i 'nin mol debisi) + (Sistemde üretilen i 'nin hızı) –
(Çıkan i 'nin mol debisi) = (i 'nin sistemde birikim hızı)

$$F_{i0} + \int_0^V r_i V - F_i = \frac{dN_i}{dt} \quad [\text{Buradaki } i \text{ herhangi bileşen}] \quad (2.1.1)$$

F_{i0} = giren i 'nin mol debisi, mol/s

$-r_i$ = i 'nin reaksiyon hızı, mol/s-m^3

V = reaktör hacmi, m^3

F_i = çıkan i 'nin mol debisi, mol/s

$\frac{dN_i}{dt}$ = birikim hızı, mol/s



Şekil 2.1.1. Reaktör.

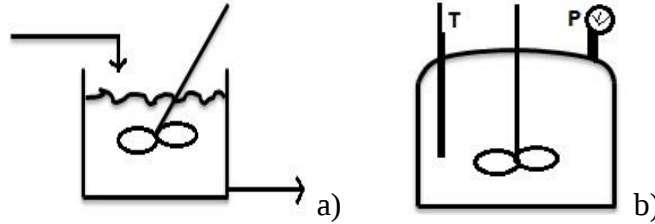
Bu genel mol denkliği, her türlü reaktör için geçerlidir. Bir reaktör tasarlarırken, ilk önce ideal durumlardaki reaktörü göz önüne almalıyız.

Fiziksel konfigürasyon açısından, genel olarak reaktörlerin iki türü vardır.

İdeal Karışım Tank Reaktörler

Varsayım; burada, tank içerisinde ideal bir karışım var o yüzden tank içerisinde derişim ve sıcaklık her yerde *üniformdur*.

Genellikle iki tank tipi reaktör vardır. *Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör (TKSR)* (Şekil 2.1.2, a) ve *Karıştırmalı Kesikli Reaktör* (Şekil 2.1.2, b) [5].



Şekil 2.1.2. a) Sürekli Karıştırmalı Tank Reaktör, b) Kesikli Reaktör.

SKRT reaktör için, sürekli giriş ve çıkış vardır. Yatışkın hal olduğundan dolayı birikim yoktur. Reaktör içerisinde ideal karışım olduğundan dolayı reaktörün her yerinde bileşim aynıdır. Reaktör içerisindeki ve reaktörden çıkan bileşim aynıdır. Bunları göz önüne alarak reaktörün genel mol denkliğini yazarsak,

$$V = \frac{(F_{i0} - F_i)}{-r_i} \quad (2.1.2)$$

ve $F_i = F_{i0} - F_{i0}x = F_{i0}(1 - x)$ olduğundan dolayı

$$V = \frac{F_{i0}x}{-r_i} \text{ olur.} \quad (2.1.3)$$

Kesikli reaktör için, giriş ve çıkış yoktur, o yüzden reaktör içerisinde birikim vardır. Ayrıca reaktör içerisinde çok iyi karıştırma vardır. Bundan dolayı reaktör içerisindeki bileşim reaktör içerisinde her yerde aynıdır. Kesikli reaktörlerde hacim sabit kalıp, reaktanların

reaktör içerisinde kalma süresi önemlidir. O yüzden genel mol denkleğini reaktantların reaktör içerisinde kalma süresine göre çözersek,

$$t = \int_{N_{i0}}^{N_i} \frac{dN_i}{(-r_i V)} \quad (2.1.4)$$

ve $N_i = N_{i0} - N_{i0}x = N_{i0}(1 - x)$ olduğundan dolayı

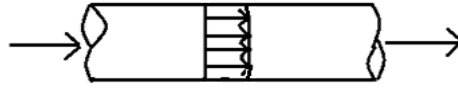
$$t = N_{i0} \int_0^x \frac{dx}{-r_i V} \text{ olur.} \quad (2.1.5)$$

Bundan başka, bu iki tip reaktörün kombinasyonu olarak *Yarı Kesikli Reaktör* tipi reaktörlerde vardır. Onlar hakkında literatürlerden daha detaylı bilgi edinebilir [1].

İdeal Borusal (Tubular) Reaktör

Varsayım: Boru içerisinde *eksenel difüzyon* ve *geri karışım yoktur*. Bundan dolayı boru içerisindeki hız profili dümdüzdür. Yani, homojen bir akış reaktantlarının elementleri boru boyunca bir piston gibi borunun eksen boyu akmaktadır.

Böyle bir reaktör tipine *Piston Akışlı Reaktör (PAR)* denir (Şekil 2.1.3).



Şekil 2.1.3. Piston Akışlı Reaktör.

PAR sürekli reaktör olduğundan, sürekli giriş ve çıkış var, yataşkın hal olursa birikim yoktur. Reaktör içerisindeki bileşim reaktör boyunca değişiyor. Bu değişimi görebilmek için, değişkenlerin reaktör hacmine bağlılığını gösteren differansiyel denklemi, genel mol denkleğinden çıkararak integre edersek [6],

$$V = \int_{F_{i0}}^{F_i} \frac{dF_i}{-r_i} \quad (2.1.6)$$

ve $F_i = F_{i0}(1 - x)$ olduğundan dolayı

$$V = F_{i0} \int_0^x \frac{dx}{-r_i} \text{ olur.} \quad (2.1.7)$$

2.2. İzotermal ve Adyabatik Reaktörler

İşlem süresince sıcaklık değişiminin olmadığı ($\Delta T = 0$), proseslere *İzotermal prosesler* denir. İzotermal olarak çalıştırılan reaktörlerde, eğer gerçekleşen reaksiyon endotermik ise sıcaklığı sabit tutmak için dışarıdan reaktöre ısı vermek gerekir. Gerçekleşen reaksiyonun ekzotermik olduğu durumda reaktörden ısı almak gerekir. Böylece reaktördeki sıcaklık reaksiyon süresince sabit tutulur.

Sistem ile çevresi arasında ısı alış verişinin olmadığı ($Q = 0$) proseslere *adyabatik prosesler* denir. Adyabatik olarak çalıştırılan reaktörlerde, reaktör ile çevresi arasında ısı alış verişi olmaz. Böyle bir reaktörde yürütülen reaksiyon endotermik ise reaktör soğur ekzotermik ise reaktör ısınır (yani sıcaklığı artar).

İzotermal olarak çalışan reaktörlerde, sıcaklığın reaksiyon hızına olan etkisi yok kabul edilir. Sıcaklık etkisini gösteren terim, reaksiyon hız sabiti k , sabit kabul edilir.

Örneğin, $A \rightarrow B$ gibi bir reaksiyon için reaksiyon hız eşitliği aşağıdaki gibi olabilir,

$$-r_A = kC_A^n, \quad (2.2.1)$$

k = reaksiyon hız sabiti,

n = reaksiyon mertebesi

Sıcaklığın etkisini gösteren hız sabiti terimi (k) sabit olur. Bu durumda reaksiyon hızı sadece konsantrasyona bağlı kalır [7].

$C_A = C_{A0}(1 - x)$ olduğundan dolayı (hacim sabit ise)

$$-r_A = kC_{A0}^n(1 - x)^n \quad (2.2.2)$$

olur. Burada,

C_{A0} = A 'nın başlangıç konsantrasyonu, (mol/L)

x = dönüşüm

Kimyasal reaksiyonların termodinamik analizlerinde, başlangıç analizleri izotermal şartlarda gerçekleştirilir. Sonraki adımlarda, sıcaklığı değiştirerek, sıcaklığın reaksiyon hızı üzerindeki etkisi araştırılır ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanır [8].

Yukarıdaki ideal reaktörler için bulunan denklemler izotermal olarak çalıştırılan reaktörlere uygulanacak olursa;

Kesikli reaktör için,

$$t = N_{i0} \int_0^x \frac{dx}{V k C_{i0}^n (1-x)^n} \quad (2.2.3)$$

TKSR için,

$$V = \frac{F_{i0} x}{k C_{i0}^n (1-x)^n} \quad (2.2.4)$$

PAR için,

$$V = F_{i0} \int_0^x \frac{dx}{k C_{i0}^n (1-x)^n} \text{ olur.} \quad (2.2.5)$$

2.3. Sıcaklığın Reaktör Performansına Etkisi

Kimyasal reaksiyonlarda sıcaklık etkisi çok önemlidir. Laboratuvar ölçeğinde yürütülen deneylerde, küçük hacimlerde çalışıldığı için reaktörü izotermal olarak tutmak kolaydır. Ancak, endüstriyel ölçekte çalışıldığı zaman, özellikle sıcaklık değişiminin hızlı olduğu reaksiyonlarda izotermal çalışmak kolay değildir [9].

Kimyasal reaksiyonun yürütüldüğü bir reaktörde sıcaklık etkisini belirlemenin en iyi yolu, sıcaklığı dönüşümün bir fonksiyonu olarak belirlemektir. Reaktörde enerji dengeliği kurulduğu zaman bu fonksiyon tanımlanmış olur.



Şekil 2.3.1. Sistemde sematik olarak enerji dengeliği.

Burada, termodinamiğin birinci yasasını göz önüne alarak, Şekil 2.3.1’de görülen açık sistemde enerji denkliği kurulacak olursa;

$$\left[\begin{array}{c} \text{Sisteme} \\ \text{akışla} \\ \text{eklenen enerji} \\ \text{hızı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Sistemi} \\ \text{akışla} \\ \text{terk eden enerji} \\ \text{hızı} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Dışarıdan} \\ \text{sisteme} \\ \text{eklenen ısı} \\ \text{hızı} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Sistem} \\ \text{tarafından} \\ \text{dışarıya} \\ \text{yapılan iş hızı} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Sistem} \\ \text{içerisinde} \\ \text{enerjinin} \\ \text{birikim hızı} \end{array} \right]$$

$$F_g H_g - F_{\zeta} H_{\zeta} + Q - W = \frac{dE_{sis}}{dt} \quad (2.3.1)$$

Buradaki bütün terimlerin birimi J/s dir.

F_i = giren reaktanların ve çıkan ürünlerin molar akış debileri (hızları), *mol i/s*

H_i = giren reaktanların ve çıkan ürünlerin entalpileri, *J/mol_i*

Q = sisteme eklenilen ısı, *J/s*

W = sistem tarafından dışarıya yapılan iş, *J/s*

Burada sistem tarafından yapılan işi göz önüne almak gerekir. İş, *akış işi* ya da *mil işi* olabilir.

Çoğunlukla bu akış işi terimini, genel enerji denklemindeki sistemin dışarıyla kütle akışıyla enerji alış verişini gösteren terim ile birleştirerek gösterilir. Genellikle kimyasal reaksiyonun yürütüldüğü reaktörlerde, potansiyel, kinetik vb. enerjiler reaksiyon entalpisine, reaktördeki ısı transferine ve yapılan işe göre çok küçüktür. O yüzden kimyasal reaktörler ile uğraşırken ihmal edilebilir. Bu durumda enerji denliği aşağıdaki gibi olur.

$$\sum_{i=1}^n F_i (U_i + PV_i)|_g - \sum_{i=1}^n F_i (U_i + PV_i)|_{\zeta} + Q - W_m = \frac{dE_{sis}}{dt} \quad (2.3.2)$$

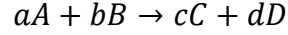
olur.

2.3.2. eşitliğinde $H_i = U_i + PV_i$ dönüşümü yapılırsa;

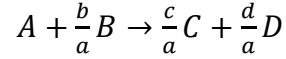
$$\sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i + Q - W_m = 0 \quad (2.3.3)$$

eşitliği elde edilir.

Bu denklemi reaksiyon sıcaklığı cinsinden yazabilmek için genel bir reaksiyon yazmamız gerekmektedir.



veya



olur.

Yukarıdaki reaksiyonun bir TKSR’de gerçekleştiğini göz önüne alarak reaktöre *giren* ve *çıkan* akımların entalpisi ve reaksiyonun entalpisi hesaba katılarak yatışkın hal için aşağıdaki enerji denkliği yazılabilir (Fogler, 2016)

$$\boxed{Q - W_m - F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i C_{p_i} (T - T_{i0}) - [\Delta H_R^0(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)] F_{A0} x = 0}$$

(2.3.4)

Burada;

Q = Sisteme eklenen enerji hızı, J/s

W_m = Mil işi, J/s

F_{A0} = A’nın başlangıçtaki molar debisi, mol/s

θ_i = i maddesinin miktarının A’nın miktarına oranı

C_{p_i} = i ’nin özgül ısı kapasitesi, $J/(K \cdot g)$

T = sıcaklık, K

T_{i0} = başlangıç sıcaklığı, K

ΔH_R^0 = Referans sıcaklıktaki reaksiyon entalpisi, J/s

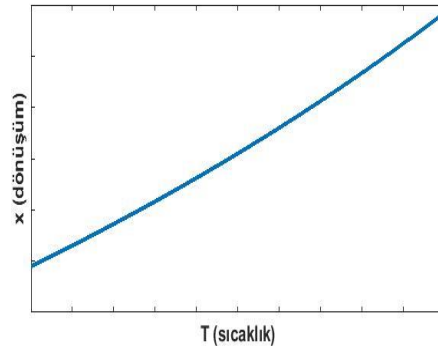
x = dönüşüm,

göstermektedir.

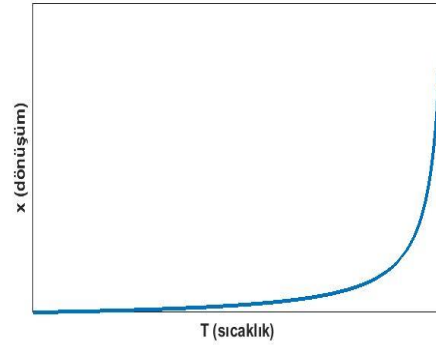
Reaktörün adyabatik çalıştırıldığı ve iş alış verişinin olmadığı durumda dönüşüm x aşağıdaki şekilde bulunur,

$$x = \frac{F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i C_{pi} (T - T_{i0})}{-[\Delta H_R^0(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)] F_{A0}} \quad (2.3.5)$$

Bu denklemdeki $\Delta C_p (T - T_R)$ terimi, referans sıcaklığındaki reaksiyon ısısına ($\Delta H_R^0(T_R)$) göre çok küçük olduğundan dönüşüm x ve sıcaklık T arasındaki ilişkinin lineer olduğu kabul edilir (Şekil 2.3.2, a). Eğer reaksiyon egzotermik, ancak ortaya çıkan sıcaklık az ise dönüşümün sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 2.3.2, b deki gibi olur.



a) Oluşan ısı yüksek



b) Oluşan ısı düşük.

Şekil 2.3.2. Dönüşüm ve sıcaklık ilişkisi.

Yukarıdaki dönüşüm ve sıcaklık ilişkisini gösteren denklem bütün reaktörler için (hatta kesikli reaktör için de) yararlıdır. Bu denklem, genel mol denkliğinde kullanılarak sıcaklığın değiştiği reaksiyonlar için kullanılır [9-11].

2.4. Dolgulu Yataklı Reaktörlerdeki (DYR)'de Basınç Düşüşünün Etkisi

Bir reaktör tasarlarırken, sıvı-faz reaksiyonlardaki basınç düşüşünü göz önüne almayabiliriz. Çünkü sıvı-faz reaksiyonlardaki toplam basınç değişimi, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarını fazla etkilemez, konsantrasyondaki değişim ihmal edilebilecek kadar küçüktür. Ama gaz-faz reaksiyonlarda, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları toplam basınçla orantılı. Bu yüzden reaktördeki basınç düşüşünü hesaplayarak, reaktör tasarlama hesaplamalarında daha hassas sonuçlar elde edilebilir. Heterojen reaksiyonlarda, çoğunlukla katı faz ile sıvı ya da gaz fazı temasta olduğundan basıncın etkisi ihmal edilmeyecek kadar büyük olur. Katalizör ile doldurulmuş bir DYR'de bir gaz-fazı

reaksiyonunun gerçekleştiği bir durumda, gaz fazının konsantrasyonunun basınç ile değişimi aşağıdaki gibi olur [10].

İdeal bir gaz için,

$$C_i = C_{A0} \left(\frac{\theta_i + v_i x}{1 + \varepsilon x} \right) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (2.4.1)$$

Burada,

$\theta_i = i$ maddesinin miktarının A'nın miktarına oranı

$v_i = i$ 'nin stokiyometrik oranı,

$\varepsilon = y_{A0} \delta$, ve $y_{A0} = A$ 'nın başlangıçtaki mol fraksiyonu, $\delta =$ total mol sayısındaki değişim

$P =$ basınç, *atm*

$P_o =$ başlangıç basınç, *atm*

$T =$ sıcaklık, *K*

$T_o =$ başlangıç sıcaklık, *K*

$C_i = i$ 'nin konsantrasyonu, *mol/L*

İkinci mertebeden gaz fazı reaksiyonu için mol denkliği aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{dx}{dW} = \frac{k C_{A0}^2}{F_{A0}} \frac{(1-x)^2}{(1-\varepsilon x)^2} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \quad (2.4.2)$$

olur. Eğer basınç $\left(\frac{P}{P_0} \right)$ 'ı katalizör miktarının (*W*) fonksiyonu olarak yazılırsa

bu durumda **Ergun denklemi** kullanılarak [9];

$$\frac{dP}{dz} = \frac{-G}{\rho g_c D_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\underbrace{\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p}}_{LAMINAR} + \underbrace{1.75G}_{TÜRBÜLENT} \right] \quad (2.4.3)$$

Basınç ile *W* arasında bir bağlantı bulabiliriz.

Burada,

dP = basınç değişimi, kPa

dz = reaktör uzunluğu, m

$G = \rho u$ = kütleli akı, kg/m^2-s

ρ = yoğunluk, kg/m^3

u = yüzeysel hız (superficial hız), m/s

g_s = dönüşüm faktörü, kuvvet ağırlık oranı (SI birimleri için 1'dir)

D_p = partikül (tanecik) çapı, m

φ = boşluk kesri

μ = gazın kinematik viskozitesi, $kg/m-s$

150 = laminar düzeltme faktörü

1.75 = türbülent düzeltme faktörü

Yatışkın halde çalışan DYR için (reaktörün herhangi bir noktasındaki kütleli akış hızı giren kütle akış hızına eşittir, $\dot{m} = \dot{m}_0$) ve ideal gaz denklemi kullanılarak yoğunluk ile basınç arasında aşağıdaki gibi bir eşitlik kurulur [9].

$$\frac{dP}{dz} = \underbrace{\frac{-G}{\rho_0 g_c D_p} \left(\frac{1-\varphi}{\varphi^3} \right) \left[\frac{150(1-\varphi)\mu}{D_p} + 1.75G \right]}_{-\beta_0} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} (1 + \varepsilon x) \quad (2.4.4)$$

Dolgulu yatak reaktörlerde (DYR) reaktör uzunluğu (boyutu) değil, katalizörlerin ağırlığı önemlidir. Katalizör ağırlığı ise

$$[Katalizör ağırlığı] = [katı madde hacmi] * [katı katalizörün yoğunluğu]$$

$$W = A_k z \rho_b = A_k z \rho_k (1 - \varphi) \quad (2.4.5)$$

den bulunur.

ρ_b = yığın madde (bulk) yoğunluğu, kg/m^3

A_k = kesit alan, m^2

z = reaktör uzunluğu, m

ρ_k = katı katalizör yoğunluğu, kg/m^3

2.4.5 denklemi katalizör ağırlığı cinsinden yazılırsa;

$$\frac{dy}{dW} = -\frac{\alpha}{2y} \frac{T}{T_0} (1 + \varepsilon x) \quad (2.4.6)$$

Burada, $y = \frac{P}{P_0}$ ve $a = \frac{2\beta}{A_c(1-\varphi)\rho_c} \frac{1}{P_0} = \text{sabit}$

İzotermal ve $\varepsilon = 0$ olduğu bir durum için sadece

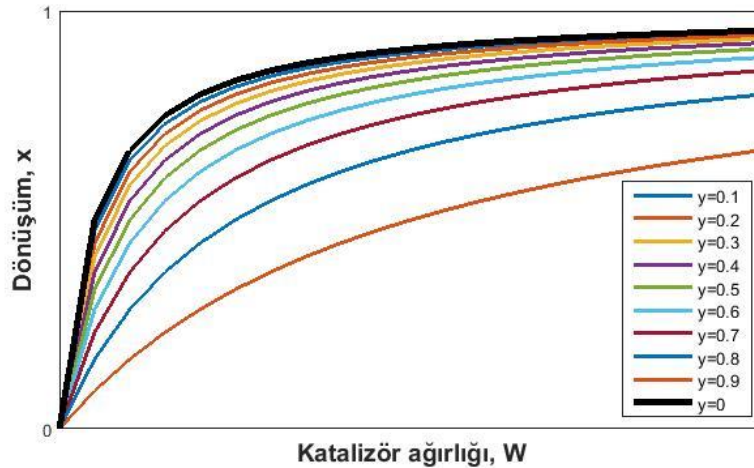
$$\frac{dy}{dW} = -\frac{\alpha}{2y} \quad (2.4.7)$$

olur. Başlangıç şartı: $W = 0$ olduğunda, $y = 1$, ($P_0 = P$) için integre edersek,

$$y = \frac{P}{P_0} = \sqrt{(1 - \alpha W)} = (1 - \alpha W)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4.8)$$

olur.

Yukarıda aldığımız DYR'da oluşan 2. mertebeden bir reaksiyon için dönüşüm ve katalizör kütlesi bağlantısını gösteren MATLAB grafiği Şekil 2.4.1'deki gibi olur [6, 9-13].



Şekil 2.4.1. DYR'deki dönüşümün reaktör boyunca değişimi.

Şekil 2.4.1'de görüldüğü gibi dolgulu yatak reaktörde basınç düşüşü varken dönüşüm az olur. DYR'de basınç düşüşü ile dönüşüm ters orantılıdır.

2.5. Katalizör Taneciklerinin Etkisi

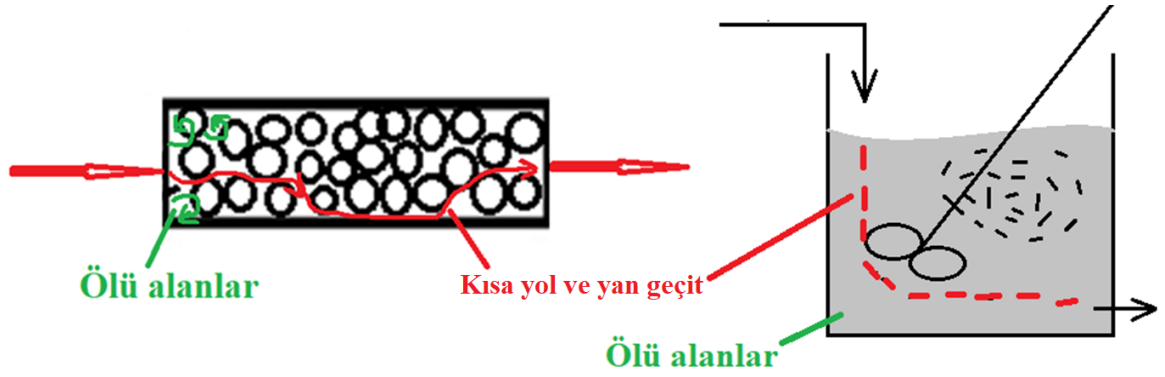
En genel tanımı ile *katalizör*, kimyasal bir reaksiyonda reaksiyonun hızını arttıran, aktivasyon enerjisini düşüren ve reaksiyondan değişmeden çıkan maddeye denir. Katalizörler; asid, metal, metal oksid ya da sülfidler, alaşımlardan oluşmuş olabilir. Endüstride kullanılan katalizörlerin büyük bir kısmı katı fazdadırlar. Eğer kullanılan katalizör ve reaksiyona giren ve çıkan maddeler aynı fazda olursa, bu reaksiyonlara *homojen reaksiyon* denir. Eğer farklı fazda iseler bu reaksiyonlara *heterojen reaksiyon* denir. Endüstride çoğunlukla katı katalizör ve sıvı ya da gas reaktanlar kullanılır [14].

Katalizörün reaksiyonun hızını değiştirmesi, reaksiyon hız sabitini değiştirmesi anlamına gelir. Katalizör, reaksiyonun dengeye ulaştığı hızı artırmasına rağmen sistemin serbest enerjisinde (ΔG) veya entalpisinde (ΔH) herhangi bir değişime neden olmaz. Çünkü serbest enerji veya entalpi termodinamik fonksiyon veya hal fonksiyonudur [15].

Kullanılan katalizörün boyutu önemlidir. Kullanılan katalizörün şekli ve büyüklüğü katalizörün aktif yüzeyini belirler. Bir katalizörde yüzey ne kadar büyük olursa reaksiyona giren atom ya da moleküllerin buluşması o kadar fazla olur. Bu nedenle katalizörler tanımlanırken birim kütle ya da birim hacim başına yüzey alanı terimi kullanılır. Bu yüzden çoğunlukla gözenekli ya da küçük boyutlu katalizörler tercih edilir. Burada geniş yüzey alanından kasıt, yüzey alanındaki aktif merkezler vurgulanmaktadır.

2.6. İdeal Olmayan Reaktörler İçin Modeller

Yukarıda belirtilen konular ideal reaktörler için mükemmel modeller oluşturmaktadır. Ancak gerçek durumlarda ideal durumdan sapmalar olur. Şekil 2.6.1’de gördüğü gibi, reaktörlerde tam karışım olmadan kısa yoldan geçişler, yan geçişler olabilir. Hiç reaksiyona katılmayan ölü alanlar oluşabilir. Bu yüzden reaktöre beslenen bazı moleküller reaktördeki bu alanlarda uzun zaman kalabilirler [9,16].



Şekil 2.6.1. Gerçek reaktörlerde oluşabilecek ideal olmayan durumlar.

Bu durumlarda sadece reaktöre giren akımın kalış süresini (KS) bilmek yeterlidir. Bunu da deneysel olarak elde etmek mümkündür. Bunun yanında akışkanın özelliklerin göre moleküllerin toplanma durumları olabilir. Bunlar, *mikroakış* ve *makroakış* olarak adlandırılır.

Bir de akışkan reaktörde iken, erken karışma ve geç karışma olabilir. Tek akışlı beslemeli reaktör için, erken ya da geç karışmanın bütün proses üzerine o kadar etkisi olmayabilir ama iki akışlı besleme durumlarda bunun etkisi çok önemli olabilir [16].

2.6.1. Kalma Süresi Dağılımı (KSD)

Kalma süresi, bir molekülün her hangi bir reaktör içerisinde kaldığı bir süredir. İdeal PAR ve kesikli reaktörlerde her molekülün reaktörde kalma süresi aynıdır. Yani kalma süresinde bir dağılım yoktur. Ama başka bütün reaktörlerde (TKSR, ...), moleküllerin reaktör içerisinde kalma süresinde dağılım olur. Bu da *Kalma Süresi Dağılımı (KSD) (Residence Time Distribution, RTD)* diye adlandırılır.

KSD deneysel olarak, bir izleyici inert maddeyi reaktöre $t = 0$ zamanda ilave edilerek ve izleyici maddenin çıkıştaki konsantrasyonunu zamanın fonksiyonu olarak ölçülerek bulunabilir. İzleyici madde, reaksiyona girmeyen, kolay belirtilebilen, reaksiyon karışımına benzeyen fiziksel özelliklere sahip ve karışımda tamamen çözülür madde olmalıdır. Çoğunlukla renkli maddeler izleyici madde olarak kullanılır [9]. İzleyici maddeyi reaktöre

sokmanın bir kaç yöntemleri vardır, ama bunlardan en çok kullanılan iki yöntemde, *darbeli* veya *pulse giriş* (*pulse input*) ve *adım giriş* ya da *basamak giriş* (*step input*)'dir [16].

Darbeli Giriş Yöntemi

Çok kısa zamanda belli bir izleyici miktarı reaktöre verilir ve reaktör çıkış akımında izleyici maddenin konsantrasyonu ölçünür ve daha sonra belli bir zamanda geçen izleyici miktarını başlangıçtaki toplam izleyici miktarına bölerek KSD'ı hesaplanır.

$$E(t) = \frac{vC(t)}{N_0} = \frac{C(t)}{\int_0^x C(t)dt} \quad (2.6.1)$$

Burada,

$E(t)$ = Kalma süresi dağılım fonksiyonu,

v = Hacimsel debi, L/s

$C(t)$ = Herhangi bir andaki konsantrasyon, mol/s

N_0 = Toplam izleyici mol sayısı, mol

Adım (basamak) Giriş Yöntemi

Reaktörde olmayan izleyici, hemen belli bir konsantrasyonla reaktöre verilmeye başlanır ve bu akım, izleyici çıkış konsantrasyonu belli bir seviyeye ulaşana kadar sürekli izlenir.

Çıkış konsantrasyonunu, giriş konsantrasyonuna bölerek ve bunun diferansiyelini alarak KSD bulunur.

$$E(t) = \frac{d}{dt} [F(t)] = \frac{d}{dt} \left[\frac{C_{out}}{C_0} \right]_{adım} \quad (2.6.2)$$

Ortalama kalma süresi, $\bar{t}$, KSD fonksiyonu $E(t)$ 'nin birinci momentine eşittir ve sabit hacimsel akışta ve dispersiyon olmadığı durumda *boşluk zamanına*, τ , eşit olur [17].

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty tE(t)dt}{\int_0^\infty E(t)dt} = \int_0^\infty t(E)dt \quad (2.6.3)$$

2.6.2. Modeller

Genellikle, ideal olmayan gerçek reaktörleri modellemede beş model türü çok kullanılır (Tablo 2.6.1). Bu beş model de, ayarlanabilir parametrelerine göre sınıflandırılmaktadır.

Bu tez kapsamında, simülasyonda sadece eksenel karışım modeli kullanılmıştır.

Tablo 2.6.1. Gerçek dönüşümü tahmin edebilmek için modeller.

Ayarlanabilir sıfır parametrelili	1) Segregasyon (ayrım) modeli
	2) Maksimum karışmış (maximum mixedness) modeli
Ayarlanabilir tek parametrelili	3) Seri tanklar modeli
	4) Eksenel dağılım (dispersion) modeli
Ayarlanabilir iki parametrelili	5) Gerçek reaktörler, ideal reaktörlerin kombinasyonu olarak modellenir

- *Segregasyon modeli*

Reaktöre giren her eleman hiç bir başka elemanla karışmadan ayrılmış halde kalır ve reaktörü terk eder. Bir TKSR'ü göz önüne alırsak, reaktörü terk eden elemanlar başka elemanlarla bir globül olarak kabul edilir ve karışmadan reaktörü kendi başına terk ettiğine göre bunların her birinin reaktörde kalma süresi farklı olur ve bunların her birini ayrı kesikli (batch) reaktör olarak kabul edilir. Böyle bir kavram PAR'a da uygulanabilir. O zaman, her globül farklı bir kesikli reaktör kabul edilir ve bu elemanlar PAR'da akarken, reaktörün farklı uzunluklarında reaktörü terk ederler.

Böylece her globülün belli bir zamandaki dönüşümünü toplayarak ortalama dönüşüm bulunur ve kesikli reaktör formülleri uylanarak gerçek dönüşüm elde edilir. Bu model, tek reaksiyonlar için, mertebesi sıfır ile bir arasında olan reaksiyonlar için, olabilecek en yüksek dönüşümü gösterir. Mertebesi değişik olan hallerde en düşük dönüşümü gösterir.

- *Maksimum karışmış (maximum mixedness) modeli*

Bu model, segregasyon modelinin tam tersidir. Burada da bir PAR'a bakarsak, reaktör boyunca besleme oluyor ve her eleman reaktöre girer girmez hemen radyal yönde diğer elemanlarla karışır. Bu da en yüksek karışmaya sebep olur. Segregasyon modeli ise bunun tam tersi olup, elemanlar hiç karışmadan reaktörü terk etmektedir.

Burada, reaktör içerisindeki akışkanın belli bir yerdeki yaşam beklentisi olan yani akışkanın belli bir noktadan reaktörün sonuna ulaşması için gerekli olan zamanı gösteren λ 'yı hesaplayarak dönüşüm elde edilir. λ , burada reaktör boyunca azalır.

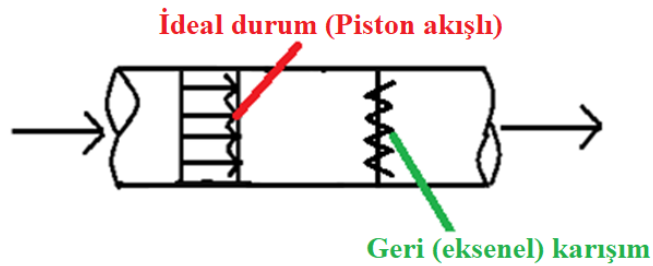
Birinci mertebeden bir reaksiyon için segregasyon modeli ve maksimum karışmış modeli aynı olur.

- *Seri tanklar modeli*

Bu modelde, gerçek bir reaktör, seri ideal tanklar olarak kabul edilir ve KSD analizi yaparak, gerçek reaktörde oluşan KSD'na en iyi uyan KSD'nı veren ideal seri tanklar sayısını belirtirilir. Sonra ideal olan reaktörler için formülleri kullanarak gerçek dönüşüm bulunur.

- *Tek parametrelili aksenel dağılım modeli*

Bu model ideal olmayan tubular reaktörleri açıklamada kullanılır. Bu modelde, başlıktan belli olduğu gibi, bir reaktör içerisinde radyal karışım ile birlikte aksenel karışım oluşmakta olduğunu kabul edilir (Şekil 2.6.2) ve bu karışım prosesleri, gerçek mekanizma ne olursa olsun, Fick Kanunun difüzyon denkleminde uymakta olduğu varsayılır [9].



Şekil 2.6.2. İdeal durumdadaki ve aksenel karışım durumundaki konsantrasyon profili.

Şimdi de bir yatışkın olmayan tubular reaktördeki izleyici için mol denkleğini yazalım.

$$-\frac{\partial F_I}{\partial z} = A_k \frac{\partial C_I}{\partial t} \quad (\text{buradaki } \dot{I}, \text{ izleyiciyi gösterir}) \quad (2.6.4)$$

ve buradaki akışı gösteren F_I ise sadece konveksiyona bağlı olmayıp bir de difüzyon terimine de bağlı olur. Yani

$$F_I = \underbrace{UA_k C_I}_{\text{konveksyon}} + \underbrace{F_{Id}}_{\text{difüzyon}} \quad (2.6.5)$$

buradaki difüzyondan dolayı oluşan akışı gösteren terim, F_{Id} , Fick difüzyon kanunu uyarak aşağıdaki gibi yazılır.

$$F_{Id} = -D_a A_k \frac{\partial C_I}{\partial z} \quad (2.6.6)$$

Bu difüzyon etkisi gösteren terim de laminar akış için de ve türbülent akış için de geçerlidir. Bu da formüldeki D_a difüzyon katsayısını gösterir.

Difüzyon terimi yukarıdaki denklemede yerine yazılırsa,

$$F_I = UA_k C_I - D_a A_k \frac{\partial C_I}{\partial z} \quad (2.6.7)$$

olur. Ve bu da izleyici için yatışkın olmayan hal denkleminde (2.6.4) kullanılırsa,

$$D_a \frac{\partial^2 C_I}{\partial z^2} - \frac{\partial(U C_I)}{\partial z} = \frac{\partial C_I}{\partial t} \quad (2.6.8)$$

olur.

Bu denklem boyutsuz terimler cinsinden yazılırsa dönüşümü bulmak daha kolay olur.

Bu durumda; $\psi = \frac{C_I}{C_{I0}}$, $\lambda = \frac{z}{L}$ ve $\theta = \frac{tU}{L}$ kabul edilsin ve yukarıdaki (2.6.8) denklemini bunlar cinsinden düzenlenirse,

$$\frac{D_a}{UL} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (2.6.9)$$

Peclet sayısını, Pe , göz önüne alınırsa

$$Pe = \frac{\text{Konverksyonla taşınım hızı}}{\text{Difüzyon veya dispersyon ile taşınım hızı}} = \frac{UL}{D_a} \quad (2.6.10)$$

Pe sayısı, eksenel karışımın oranını gösterir. Eğer Pe sayısı yüksek bir sayı ise, reaktörde eksenel karışım azdır yada hemen hemen sıfıra eşittir, yani ideal PAR gibi. Ama eğer küçük bir sayı ise, o zaman çok büyük bir eksenel karışım vardır, yani ideal TKSR gibi.

Yukarıdaki denklemi (2.6.9) Pe sayısı cinsinden yazılırsa,

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda^2} - \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \text{ olur.} \quad (2.6.11)$$

İkinci mertebeden olan bu diferansiyel denklemi çözmek için sınır şartlarına ihtiyac vardır. Bu sınır şartları aşağıdaki gibi belirlenebilir.

Diyelimki bir tubular reaktörümüz var. Bizim karışım reaktörün içerisinde yer alıyor. Yani, reaktöre girmeden önce ve reaktörden çıktıktan sonra eksenel karışım yok (kapalı-kapalı sistem), piston akışlı profil. Ama eğer biz istersek başka durumu da göz önüne alabiliriz. Yani reaktöre girmeden önce de ve çıktıktan sonra karışımın olduğunu kabul ederek (açık-açık sistem) buna göre sınır şartlarını bulabiliriz. Ya da girmeden önce eksenel karışım var sonra ise yok veya tam tersi. Ama bu varsayım çok karmaşık olduğundan dolayı biz birinci varsayımı (kapalı-kapalı sistem) kabul edelim.

Kapalı-kapalı sistem için ifade yazalım.

Reaktörün hemen girişinde, $z = 0$ için, giren akış çıkan akışa eşit, $F_i(0^-, t) = F_i(0^+, t)$, ve reaktörün hemen çıkışında, $z = L$ için de reaktör içerisindeki konsantrasyon ve reaktörün çıkışındaki konsantrasyon aynı, $C_i(L^-) = C_i(L^+)$, olduğu bellidir

Girişteki, $z = 0$, akış hızına bakarsak, reaktöre girmeden önce sadece konveksiyon var ve reaktöre girdikten sonra konveksiyon ve artı difüzyonda oluşuyor. Bu yüzden;

$$F_i(0^-, t) = F_i(0^+, t)$$

$$UA_k C_{i0}(0^-, t) = UA_k C_i(0^+, t) + D_a A_k \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0^+} \quad (2.6.12)$$

Buradan da giriş sınır şartı elde edilir.

SS: $z = 0$ iken, $C_{i0} = -\frac{D_a}{U} \left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0^+} + C_i$ olur. Ve bunu boyutsuz halde yazarsak;
 $\lambda = 0$, iken $-\frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \psi = 1$ hale gelir.

Çıkıştaki, $z = L$, akış hızına bakarsak, reaktör içerisindeki konsantrasyon ve reaktörün çıkışındaki konsantrasyon aynıdır. Yani konsantrasyon değişmiyor. Buradan da başka bir sınır şart elde edilir.

SS: $z = L$ iken, $\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$ olur. Boyutsuz hale getirirsek; $\lambda = 1$ iken $\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = 0$ olur.

Ve başlangıç ($t = 0$) şartı göz önüne alırsak,

BŞ: $t = 0$ iken, $C_i = 0$ olur, çünkü zaman sıfır iken, bizim reaktörde izleyici yoktur. Boyutsuz halde; $\theta = 0$ iken $\psi = 0$ olur.

Açık-açık sistem ya da başka sistemler de aynı işleme göre yapılır sadece koşullar farklı olur.

Eksenel karışım modeli, seri tanklar modeli gibi ideal PAR ve ideal TKSR arasındaki bir gerçek değeri gösterir. Burada Pe sayısı reaktördeki karışım derecesini gösteriyor [9,18].

Buraya kadar biz sadece bir izleyici deneyini göz önüne aldık. Reaksiyonu göz önüne almadık. Ama eğer, deneysel olarak izleyici konsantrasyon sonuçlarını zamana göre elde edersek, bu sonuçlara göre Pe sayısını hesaplanabilir ve sonuçta reaktördeki gerçek dönüşümü bulunabilir.

Şimdi de bir reaksiyon oluşumu göz önüne alalım ve yatışkın hal için A komponenti için mole denkleğini yazarsak,

$$-\frac{1}{A_k} \frac{dF_A}{dz} + r_A = 0, \quad (r_A = kC_A) \quad (2.6.12)$$

denklemleri olur. Bu denklem adi diferansiyel denklem, çünkü yatışkın hal olduğundan dolayı zamanla değişim yoktur. Bu denklemdeki akışı, F_A , yukarıda yapıldığı gibi konveksiyon ve artı difüzyon cinsinden yazarak denkleme konulursa,

$$\frac{D_a}{U} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} + \frac{kC_A}{U} = 0 \quad (2.6.13)$$

olur. Şimdi bu denklem boyutsuz halde yazılırsa,

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 \psi}{d\lambda^2} - \frac{d\psi}{d\lambda} - \psi * Da = 0 \quad (2.6.14)$$

Buradaki Da (Damkohler) sayısı,

$$Da = \frac{A' \text{nin reaksiyonla harcanması hızı}}{A' \text{nin konveksiyonla taşınma hız}} = \frac{kLC_{A0}^{n-1}}{U} = k\tau \quad (2.6.15)$$

Burada n = reaksiyon mertebesidir.

(2.6.14) denklemini çözebilmek için iki sınır şartına ihtiyac vardır. Bu iki sınır şartını yukarıdaki kapalı-kapalı sistemi için belirlenmiştir.

$$\text{SŞ: } \lambda = 0, \text{ iken } -\frac{1}{Pe} \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \psi = 1 \quad (\text{girişteki})$$

$$\text{SŞ: } \lambda = 1 \text{ iken } \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = 0 \quad (\text{çıkıştaki})$$

Bu iki sınır şartı ile (2.6.14) denklemleri çözülürse,

$$\psi|_{\lambda=1} = \frac{C_{AL}}{C_{A0}} = (1 - x) = \frac{4qe^{\frac{Pe}{2}}}{(1+q)^2 e^{\frac{qPe}{2}} - (1-q)^2 e^{-\frac{qPe}{2}}} \quad (2.6.16)$$

elde edilir.

Burada $q = \sqrt{1 + 4Da/Pe}$.

Bunu dönüşüm için çözersek,

$$x = 1 - \frac{4qe^{\frac{Pe}{2}}}{(1+q)^2 e^{\frac{qPe}{2}} - (1-q)^2 e^{-\frac{qPe}{2}}} \quad (2.6.17)$$

Şimdi bu denklemde gördüğümüz gibi dönüşüm Pe sayısına ve Da sayılarına bağlı olarak elde edilir.

- *İki parametrelili modeller (Gerçek reaktörlerin ideal reaktörlerin kombinasyonu olarak ifade edilmesi)*

Gerçek bir reaktörde ideal bir durum olmadığından dolayı yan geçit (bypass) ve ölü bölgeler (dead zones) oluşabilir (Şekil 2.6.1). Bunları formüllerle yansıtabilmek için, ideal durumların kombinasyonunun kullanması gerekiyor.

Gerçek reaktördeki olayları, ideal reaktörlerin kombinasyonu olarak ifade etmede çok farklı modeller sistemleri kurulabilir. Bu modeller de reaktördeki gerçek olaylara bağlı olarak yapılmalıdır [9, 15-23].

Yukarıda gösterilen modellerden başka çok modeller gerçek durumu anlatmak için uygulanabilirler. Sadece iki parametrelili değil üç ya da daha çok parametrelili modelleri olabilirler. Sadece, bu modelleri uygulamada, izleyici deney sonuçlarını doğru yorumlayarak reaktör içerisindeki gerçek olay ne olduğunu anlamak ve hangi modelin uylanması gerektiğini bilmek gerekiyor.

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada bütün simülasyon, şu andaki dünyada en yaygın olarak kullanılan kuvvetli bir programlama dili olan MATLAB R2015a program paketi ile yapıldı [24].

Gerekli olan termodinamik değerler, JANAF termodinamik tablolarından elde edildi [25].

Diğer gerekli olan formül ve denklemler, farklı kaynaklardan elde edildi. Literatürlerden alınan denklem ve başka bilgilere referanslar verilmiştir.

Tablo 3.1’de birinci reaktör simülasyonu temel aldığımız değerler vardır. Simülasyon yaparken, bir faktörün etkisini görebilmek için onun değerini değiştirdik ama diğer değişkenlerin değerleri Tablo 3.1’deki gibi sabit tutuldu.

Tablo 3.1. Birinci reaktör simülasyonu için kullanılan parametrelerin temel değerleri.

Parametre	Değeri
Reaktantların bileşimi	%10 SO_2 , %11 O_2 , %79 N_2
Başlangıçtaki basınç, P_o	2 atm (≈ 2 bar)
Besleme sıcaklığı, T_o	670 K (≈ 1206 R)
Toplam besleme debisi, F_{T_o}	90.72 kmol/h (≈ 200 lbmol/h)
SO_2 ’nin (A’nın) besleme debisi	9.07 kmol/h (≈ 20 lbmol/h)
Reaktör çapı, D	10 m (≈ 32.8 ft)
Partiküller (katalizör) çapı,	0.46 cm (≈ 0.015 ft)
Boşluk kesri, ϕ	0.45

Tablo 3.2’de de, ikinci reaktör için aldığımız temel değerler verilmiştir. Burada da, birinci reaktörde yaptığımız gibi bir parametreyi değiştiriyorsak, diğer parametrelerin bu tablodaki değerleri sabit tutulmuştur.

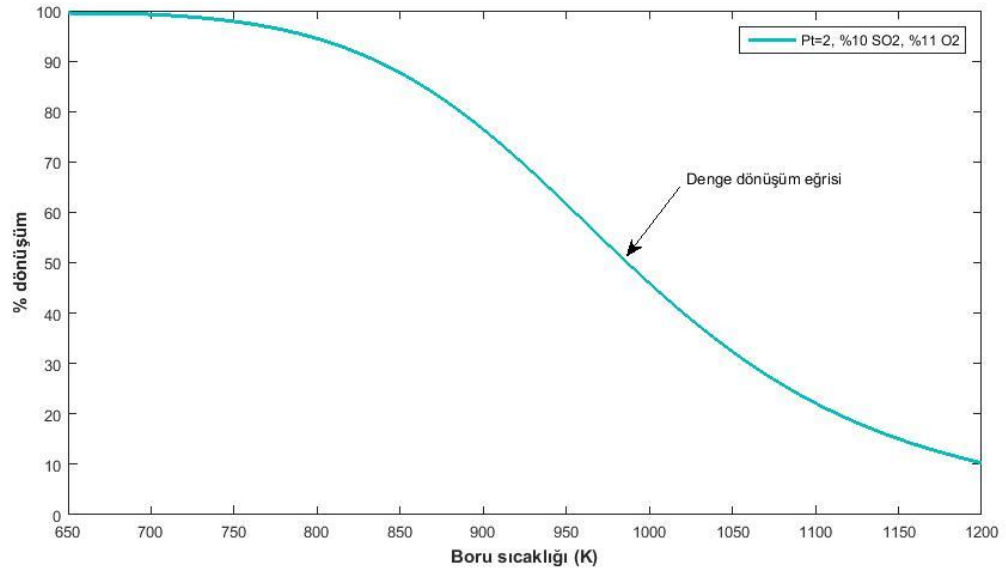
Tablo 3.2. İkinci reaktör için besleme parametrelerinin temel değerleri.

Parametre	Değeri
Reaktantların bileşimi	%2.4 SO_2 , %8.0 SO_3 , %7.4 O_2 , %82.2 N_2
Başlangıçtaki basınç, P_o	2 atm (≈ 2 bar)
Besleme sıcaklığı, T_o	700 K (≈ 1260 R)
Toplam besleme debisi, F_{T_o}	87.20 kmol/h (≈ 192.24 lbmol/h)
SO_2 'nin (A'nın) besleme debisi	2.09 kmol/h (≈ 4.61 lbmol/h)
Reaktör çapı, D	10 m (≈ 32.8 ft)
Partiküller (katalizör) çapı,	0.46 cm (≈ 0.015 ft)
Boşluk kesri, ϕ	0.45

4. BÖLÜM

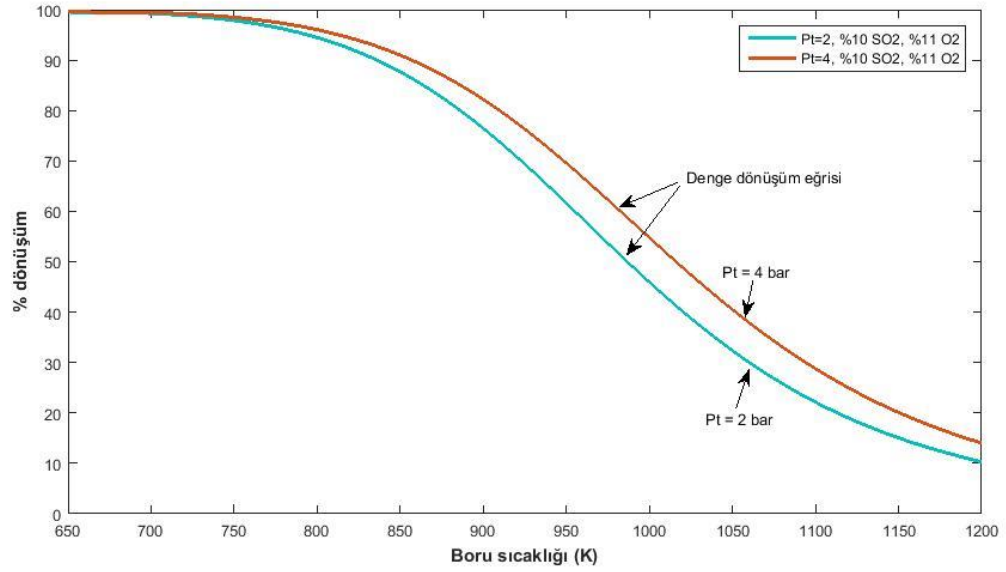
BULGULAR

1. Denge dönüşümü, X_e ile yatak sıcaklığı eğrisi (Şekil 4.1).



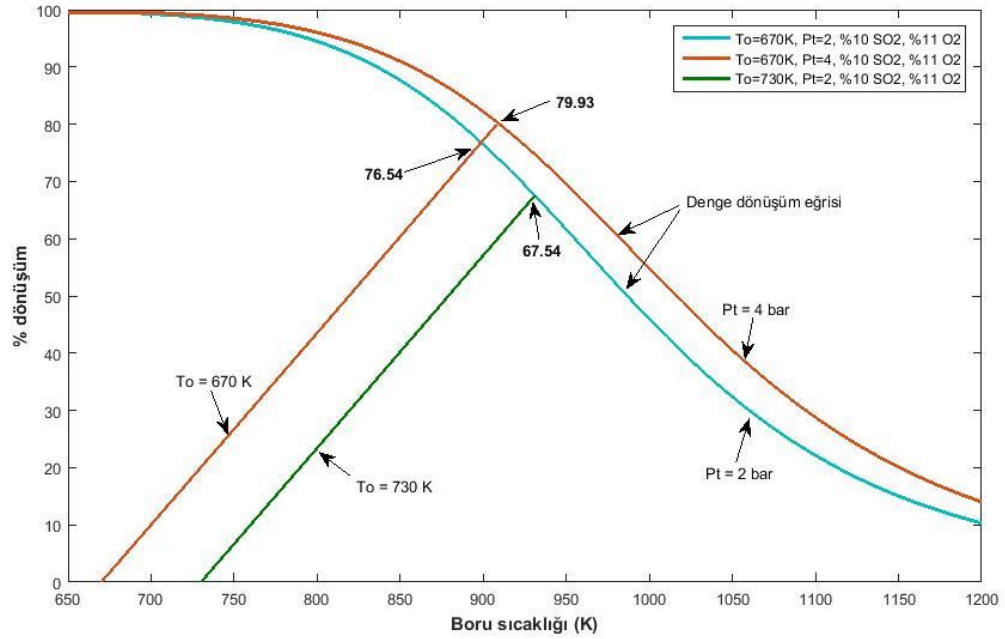
Şekil 4.1. Denge dönüşümü.

2. Başlangıç toplam basıncın X_e üzerine etkisi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Başlangıçtaki toplam basınç değişiminin denge dönüşümü üzerine etkisi.

3. Giriş sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisi (Şekil 4.3).



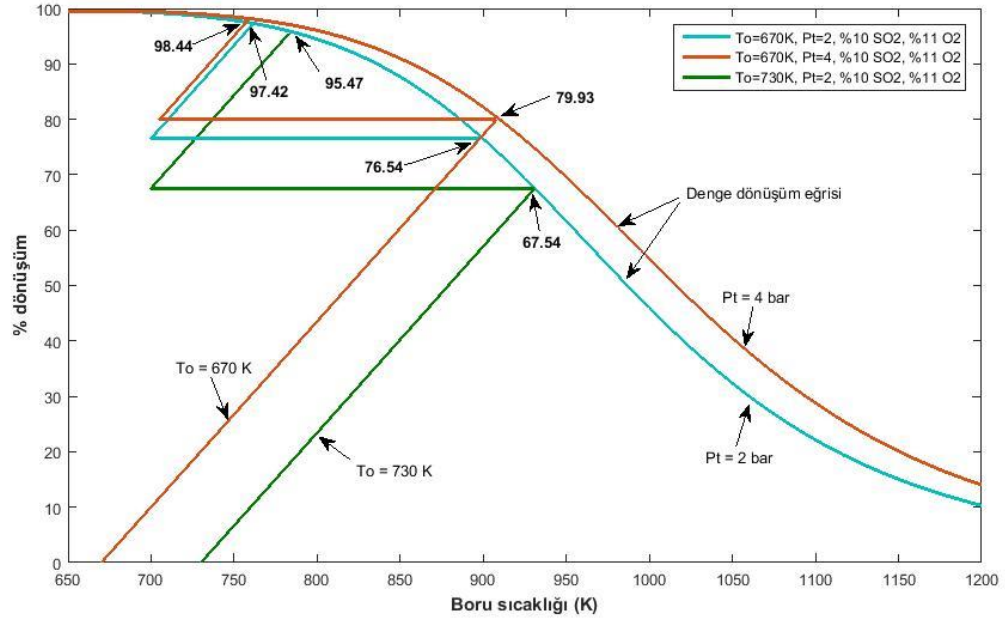
Şekil 4.3. Giriş sıcaklığının etkisi (1. reaktör).

Tablo 4.1. Birinci reaktördeki dönüşümün, giriş sıcaklık ve toplam basınç etkisinden dolayı değişimi.

$P_t = 2 \text{ bar}$			$P_t = 4 \text{ bar}$		
$T_0(K)$	$T(K)$	X_{SO_2}	$T_0(K)$	$T(K)$	X_{SO_2}
670	898	76.54	670	908	79.93
730	931	67.54	730	941	71.00

1. reaktör için Tablo 4.1 yukarıdaki grafiklerde veriler bulguların nümerik değerlerini göstermektedir.

4. Her iki reaktördeki dönüşümün sıcaklıkla değişimi, burada parametreler $P_t = 2$ ve $P_t = 4$ atm (Şekil 4.4).



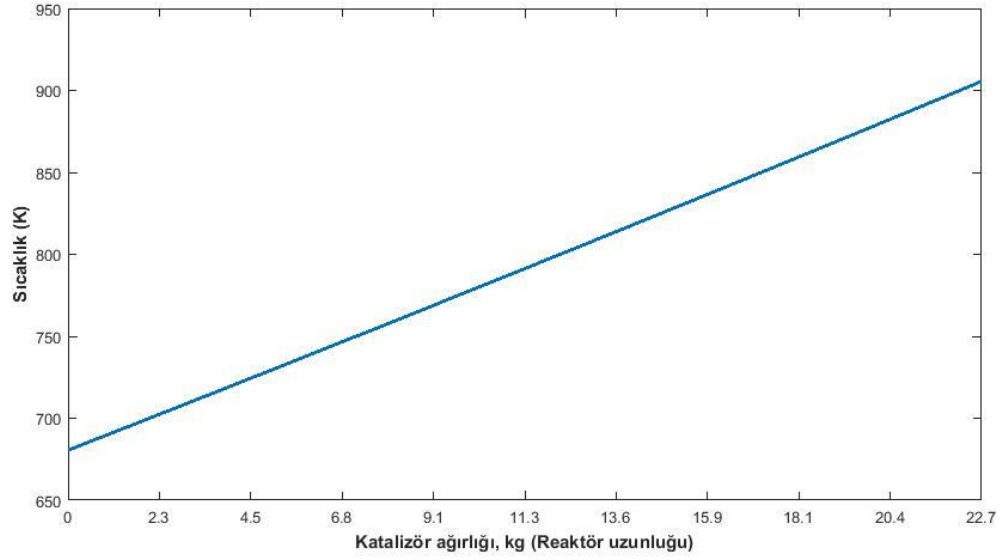
Şekil 4.4. Yüzde dönüşüm ve reaktördeki sıcaklık.

Tablo 4.2. İkinci reaktördeki dönüşümün, giriş sıcaklık ve toplam basınç etkisinden dolayı değişimi.

$P_t = 2 \text{ bar}$				$P_t = 4 \text{ bar}$			
$T_0(K)$ (1. reaktör)	$T_0(K)$ (2. reaktör)	$T (K)$	X_{SO_2}	$T_0(K)$ (1. reaktör)	$T_0(K)$ (2. reaktör)	$T (K)$	X_{SO_2}
670	700	762	97.42	670	700	755	98.44
730	705	783	95.47	730	705	781	96.85

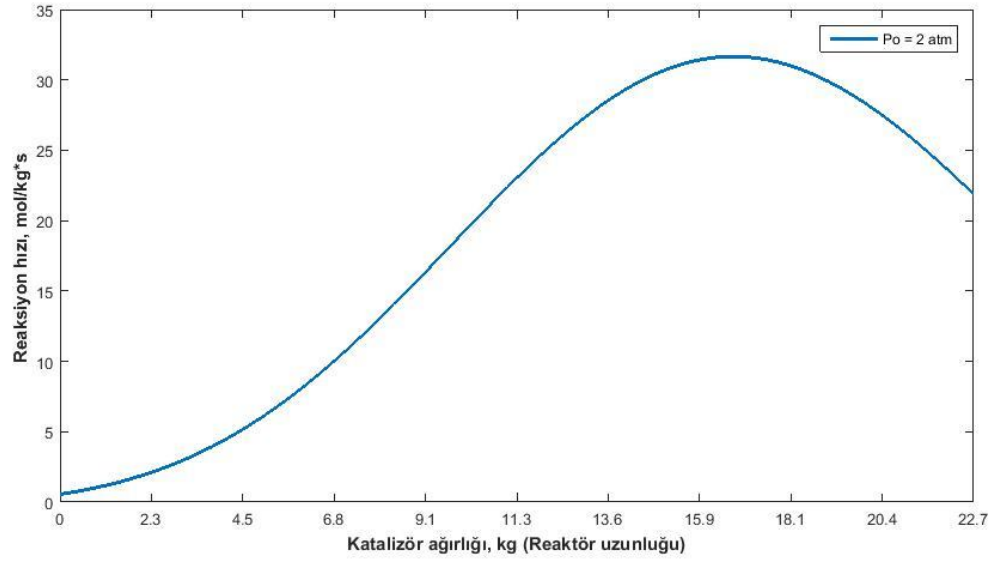
Her iki reaktördeki numerik değerler Tablo 4.2’de verilmiştir.

5. Reaktör boyunca sıcaklık değişimi lineer olup Şekil 4.5’de gösterilmiştir.



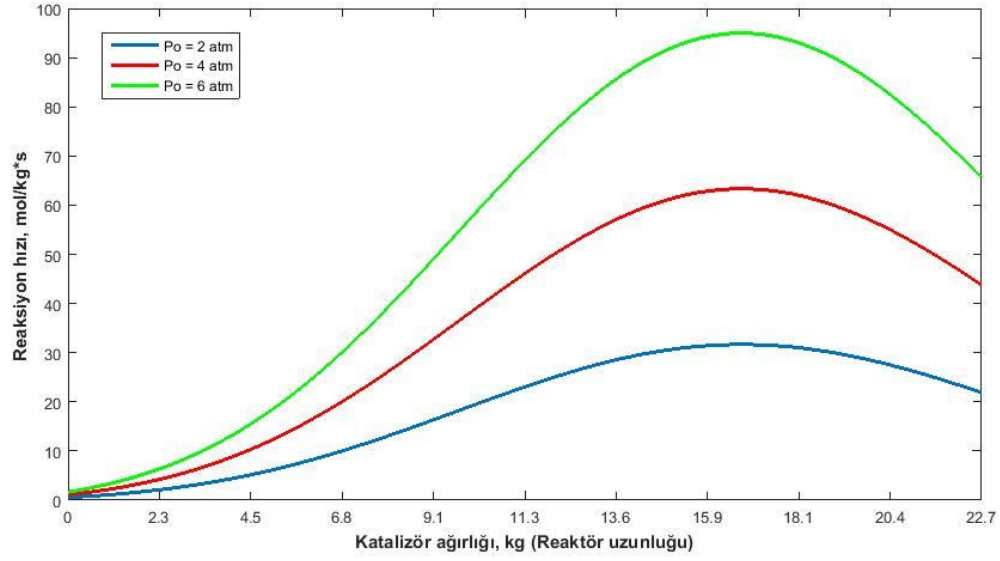
Şekil 4.5. Reaktör boyunca sıcaklık değişimi.

6. Reaktör boyunca reaksiyon hızı değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir.



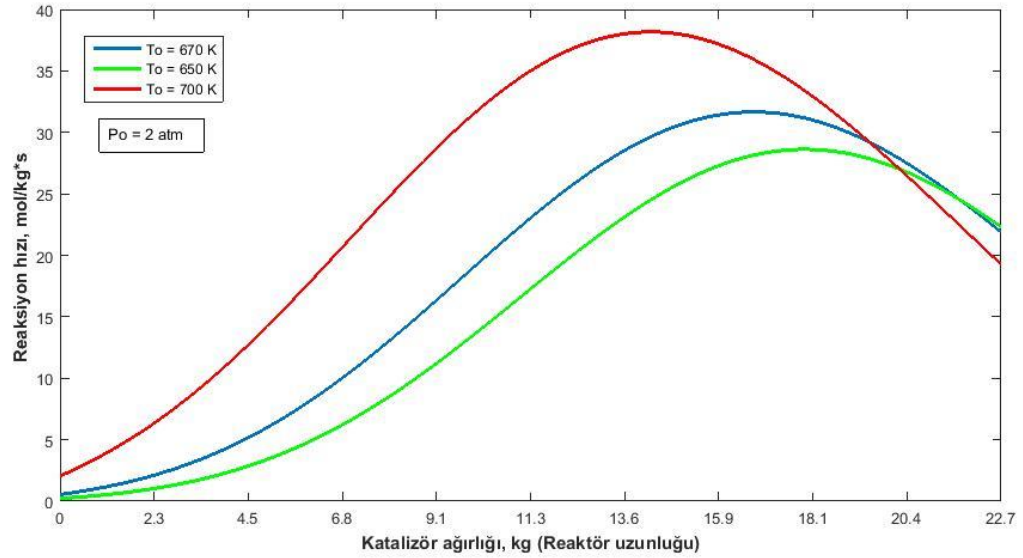
Şekil 4.6. Reaktör boyunca reaksiyon hızı değişimi.

7. Reaksiyon hızının katalizör ağırlığı ile değişimi, burada $P_t = 2, 4$ ve 6 atm olarak alınmıştır (Şekil 4.7).



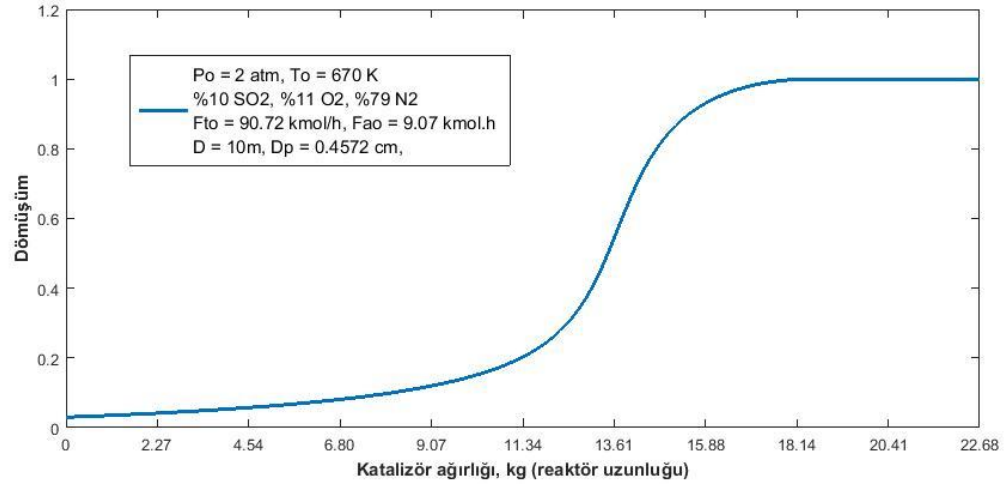
Şekil 4.7. Toplam basıncın reaksiyon hızı üzerine etkisi.

8. Giriş sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi (Şekil 4.8).



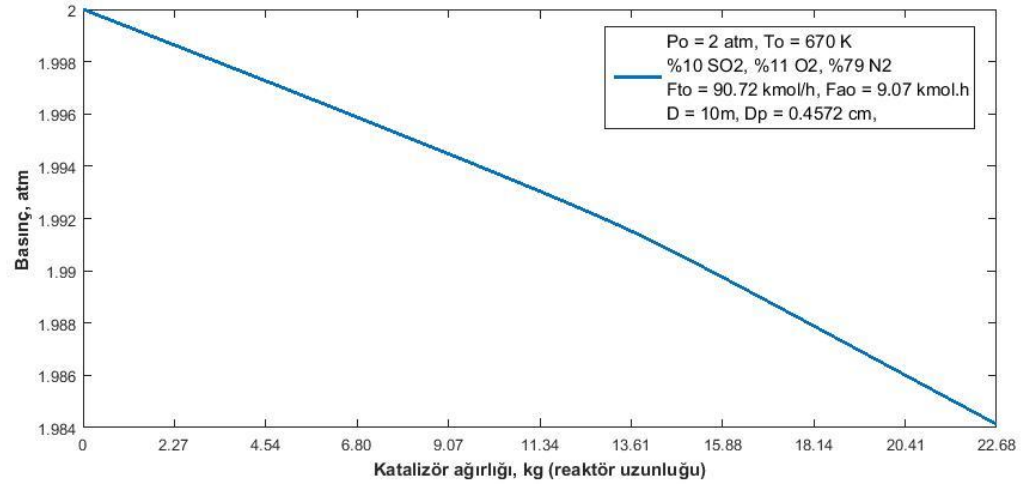
Şekil 4.8. Giriş sıcaklığının reaksiyon hızına etkisi.

9. Dönüşümün verilerin şartlarda reaktör boyunca değişimi (Şekil 4.9).



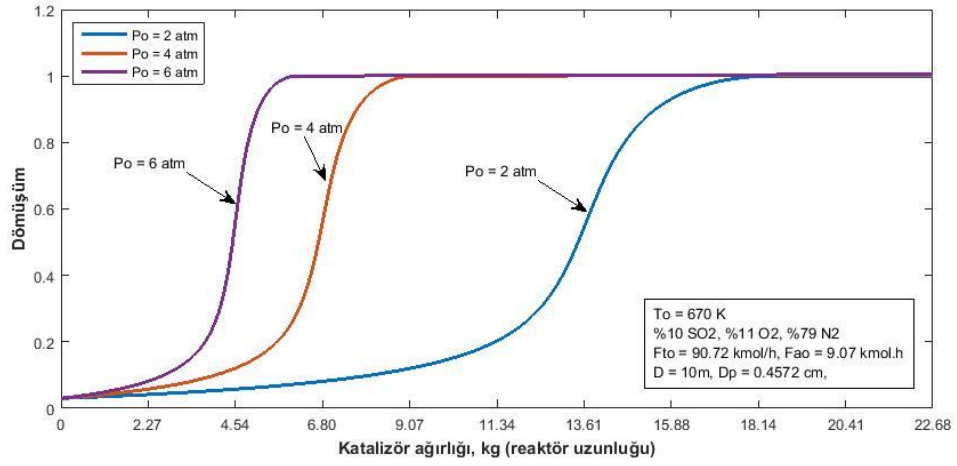
Şekil 4.9. Katalizör ağırlığı boyunca ulaşılan dönüşüm.

10. Reaktör boyunca, verilen şartlar için, basınç düşüşü (Şekil 4.10).



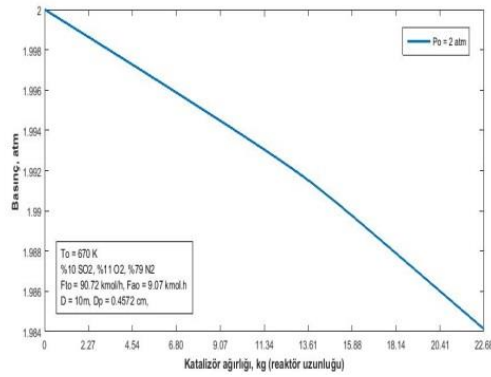
Şekil 4.10. Reaktör boyunca basınç düşüşü.

11. Dönüşümün reaktör boyunca toplam basınçla değişimi (Şekil 4.11).

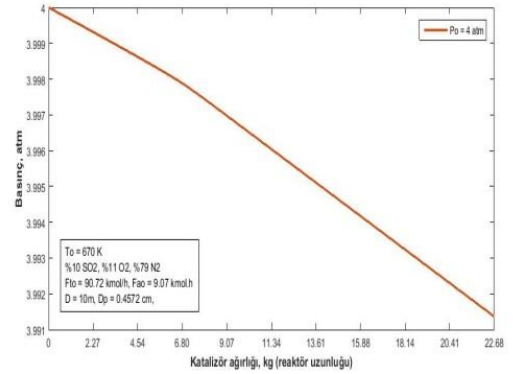


Şekil 4.11. Başlangıç toplam basıncın etkisi.

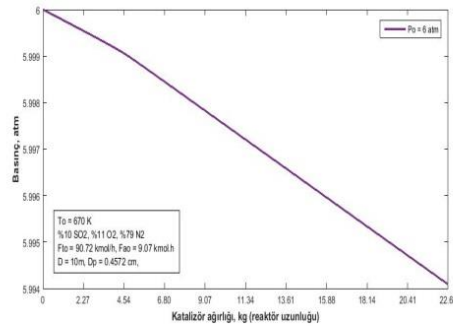
12. Farklı başlangıçtaki toplam basınçlardaki basınç düşüşleri (Şekil 4.12 a, b ve c)



a)



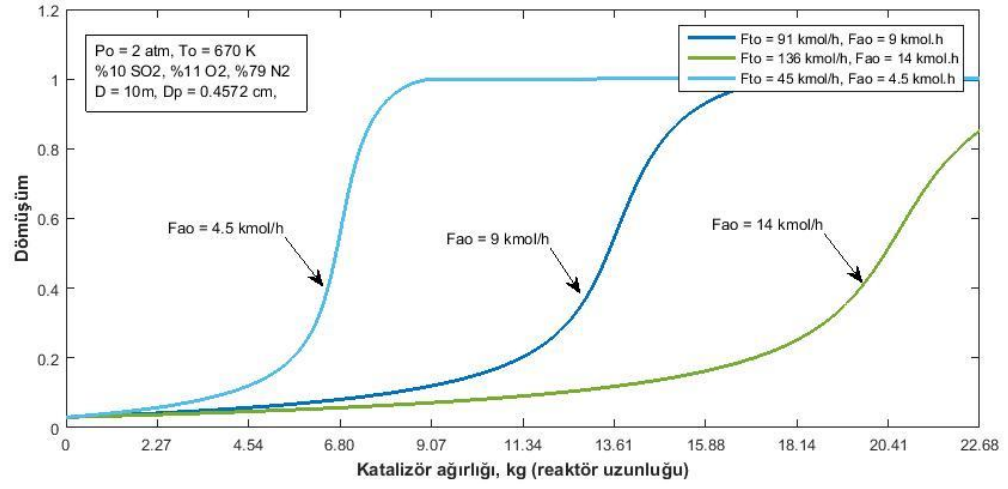
b)



c)

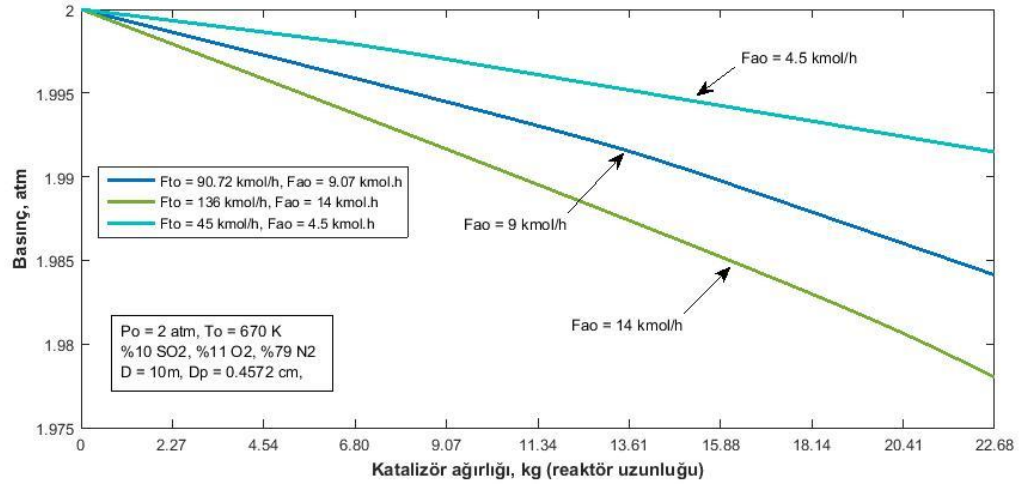
Şekil 4.12. Reaktörde farklı toplam başlangıç basınçlarında oluşan basınç düşüşleri.

13. Besleme debisinin dönüşüme etkisi (Şekil 4.13).



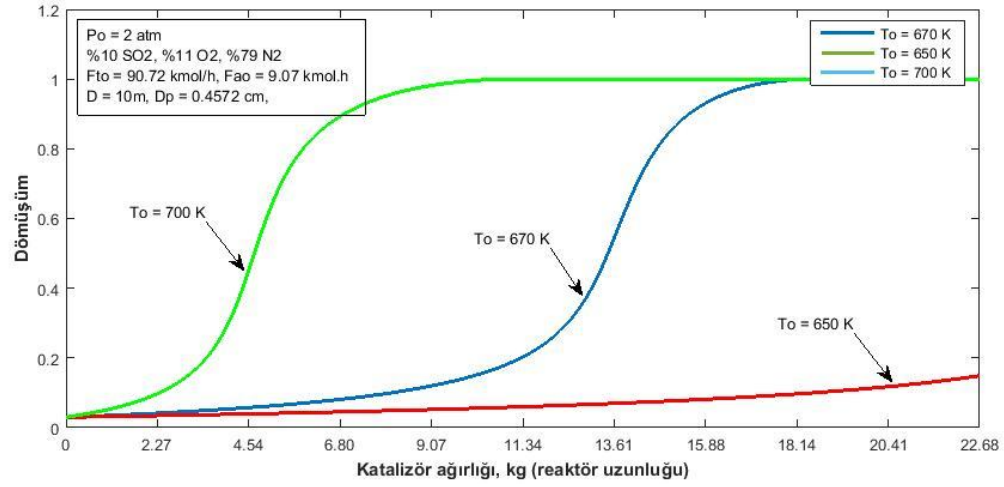
Şekil 4.13. Besleme miktarının artmasının etkisi.

14. Besleme debisinin basınç düşüşü üzerine etkisi (Şekil 4.14).



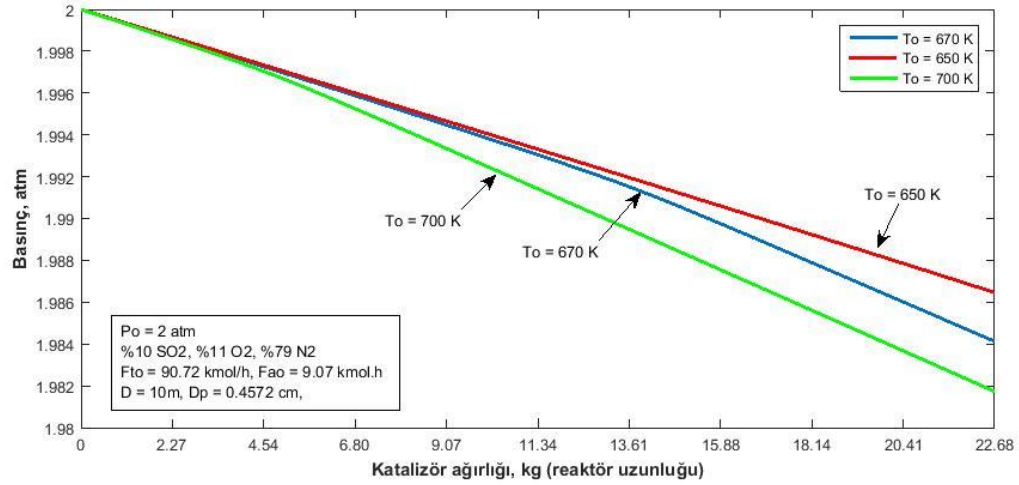
Şekil 4.14. Besleme debisinin değişimi basınç düşüşü üzerine etkisi.

15. Giriş sıcaklığının dönüşüm üzerine etkisi (Şekil 4.15).



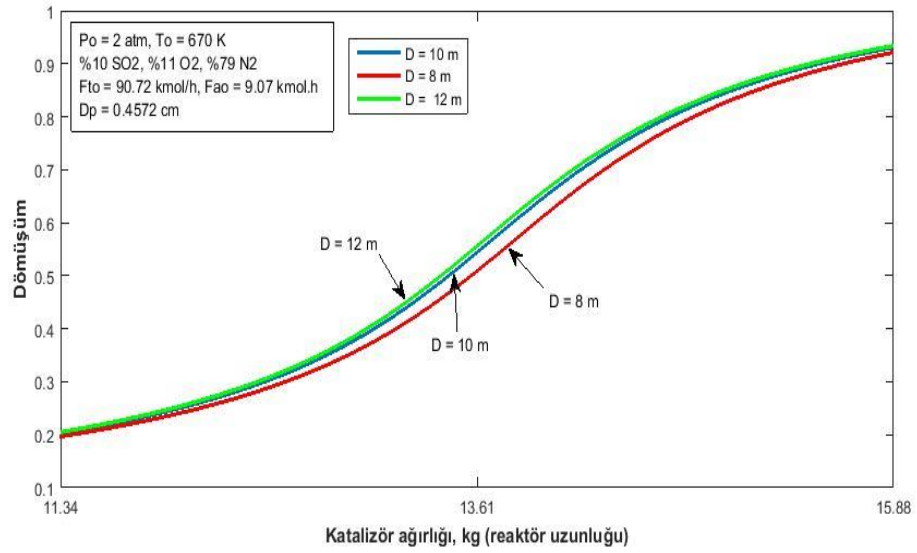
Şekil 4.15. Giriş sıcaklığın dönüşüm üzerine olan etkisi.

16. Giriş sıcaklığının basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.16).



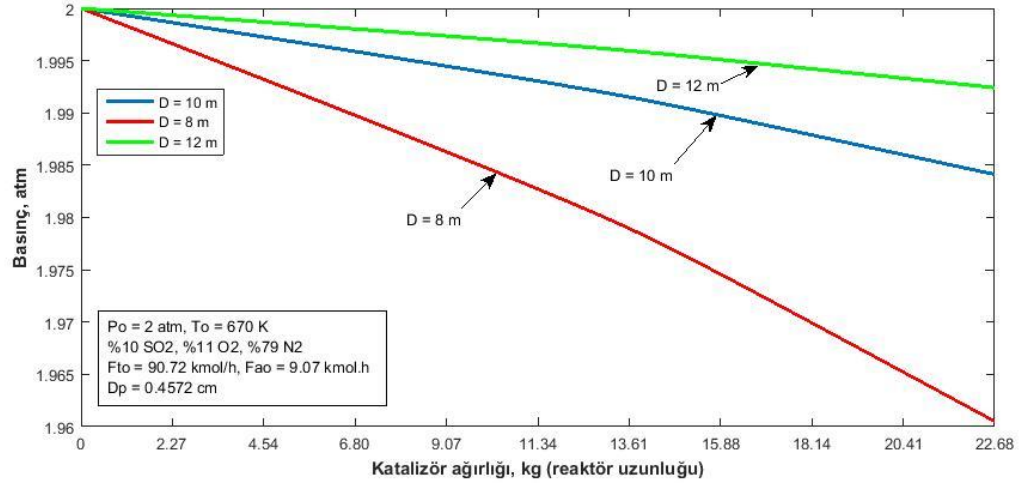
Şekil 4.16. Giriş sıcaklığının basıncın düşmesine etkisi.

17. Reaktör çapının dönüşüme etkisi (Şekil 4.17).



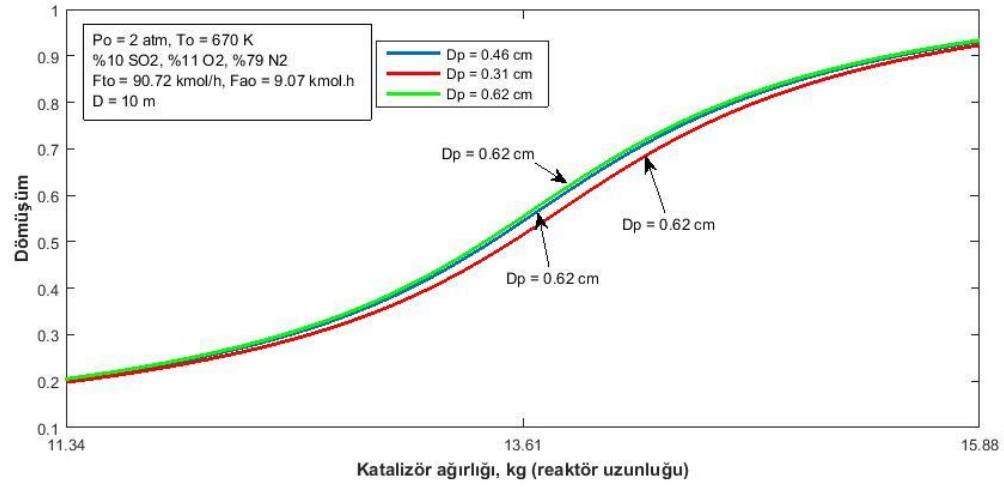
Şekil 4.17. Reaktör çapının dönüşüme etkisi.

18. Reaktör çapının basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.18).



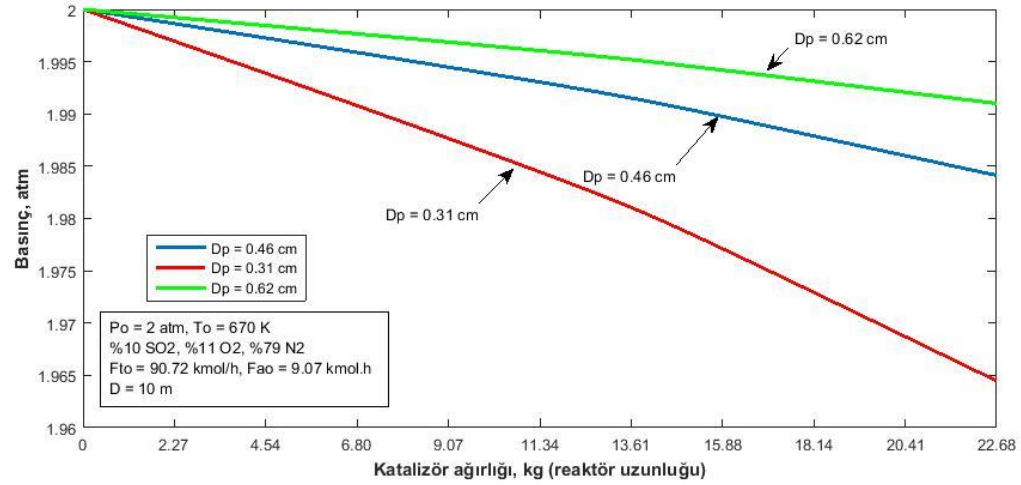
Şekil 4.18. Reaktör çapının basınç düşüşüne etkisi.

19. Katalizör parçacık çapının dönüşüme etkisi (Şekil 4.19).



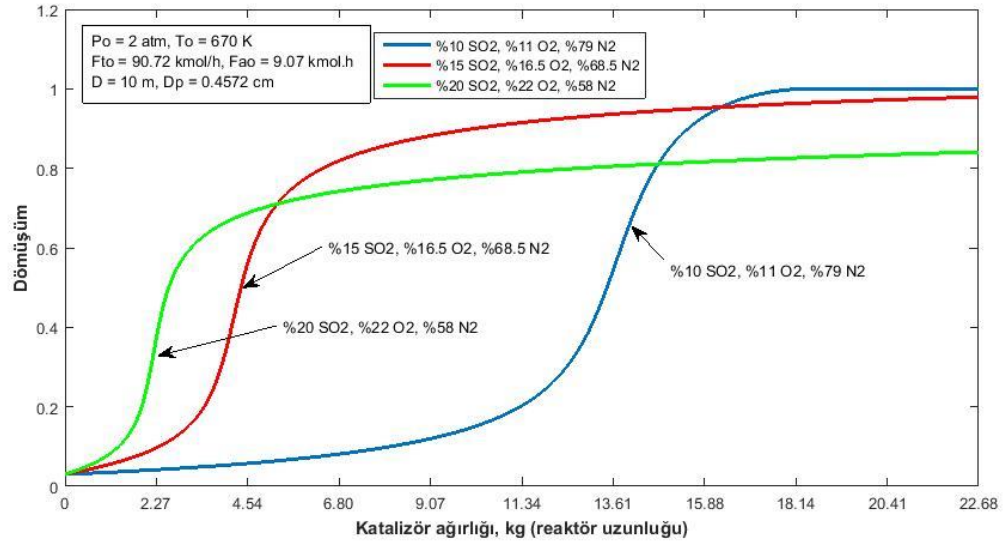
Şekil 4.19. Katalizör çapının dönüşüme etkisi.

20. Katalizör parçacık çapının basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.20).



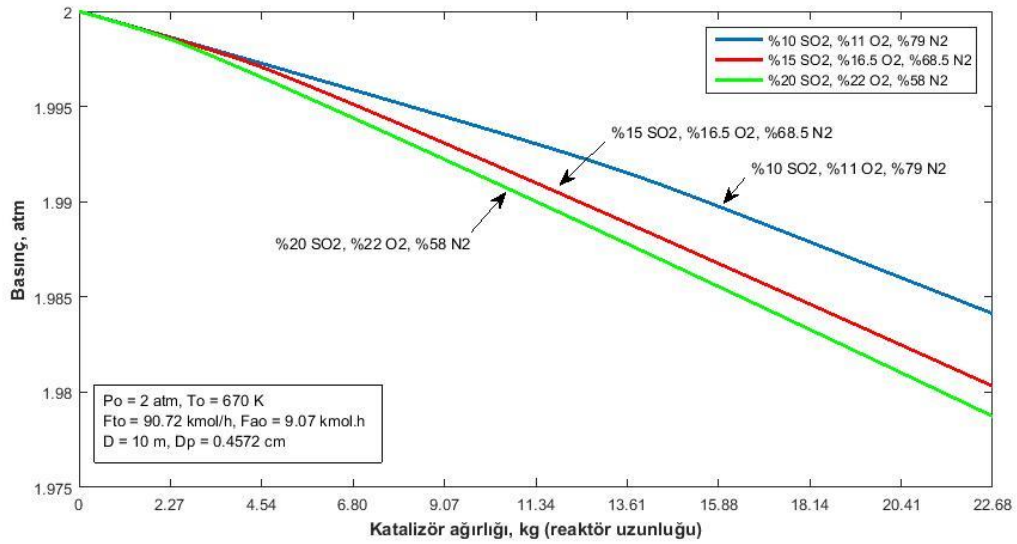
Şakıl 4.20. Katalizör çapının basınç düşüşü üzerine etkisi.

21. Besleme konsantrasyonlarının dönüşüme etkisi (Şeki 4.21).



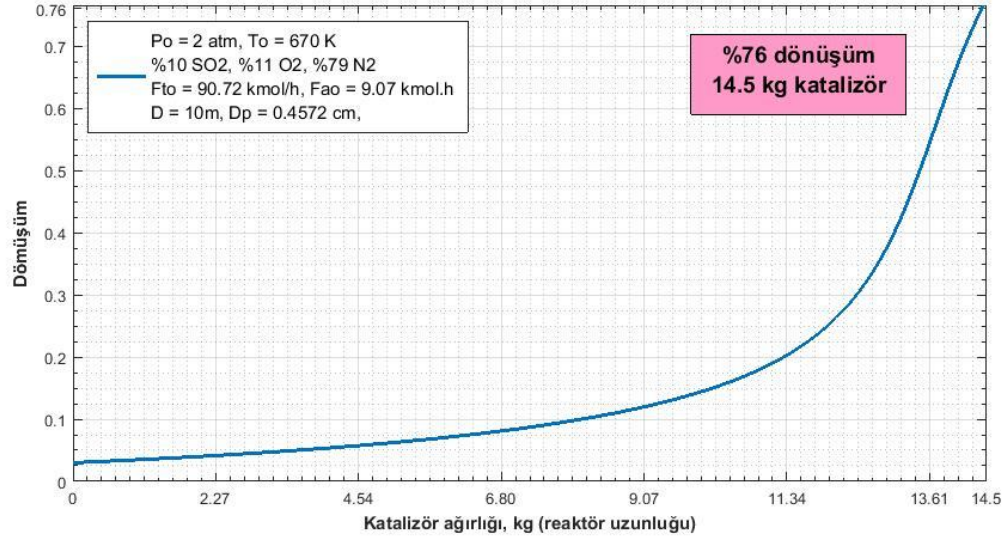
Şekil 4.21. Besleme konsantrasyonların dönüşüme etkisi.

22. Besleme konsantrasyonunun basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.22).



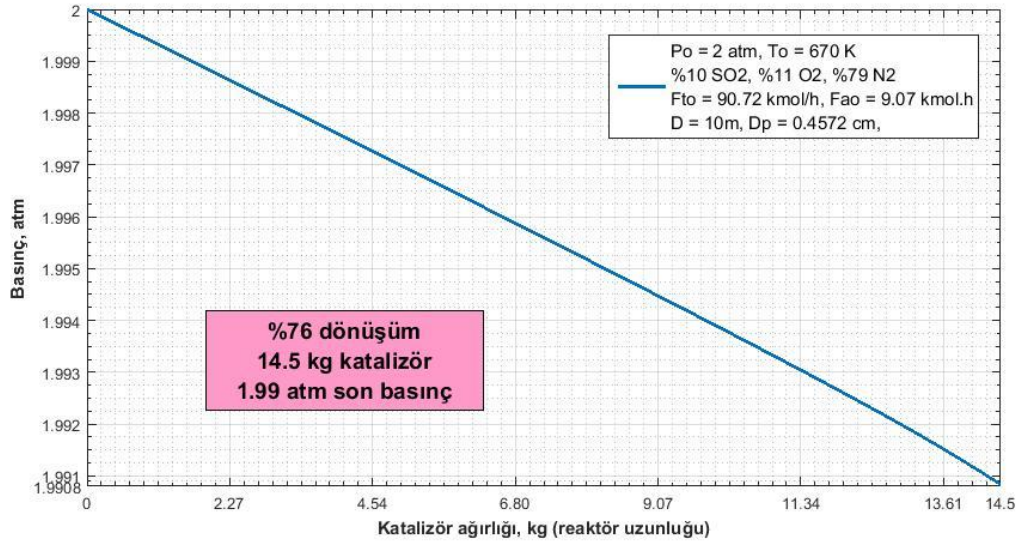
Şekil 4.22. Besleme konsantrasyonların basınç düşmesi üzerine etkisi.

23. Yukarıdaki sonuçlara göre birinci reaktörde en yüksek dönüşüm % 76 olur. Buna göre % 76 dönüşüm için katalizör miktarı Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. %76 dönüşüm için gereken katalizör miktarı.

24. Bu katalizör miktarı kullandığımızda oluşan basınç düşüşü ise Şekil 4.24’de verilmiştir.



Şekil 4.24. Birinci reaktördeki son basınç.

Tablo 4.3. Birinci reaktörde simülasyon sonuçları 1.

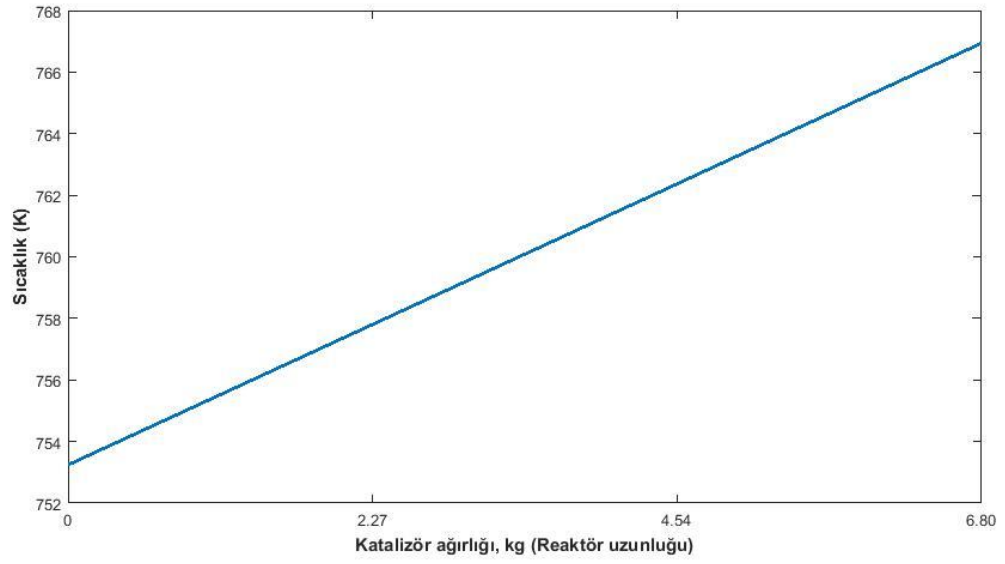
Birinci reaktöre giriş basıncı, $P_{T_0} = 2 \text{ atm}$				
Giriş sıcaklığı, $T_0(K)$	Son sıcaklık, $T (K)$	Birinci reaktördeki son dönüşüm, $\%X_{SO_2}$	Son dönüşüme ulaşabilmek için gereken katalizör miktarı, kg	Birinci reaktördeki son basınç, atm
670	898	76.54	14.5	1.991
730	931	67.54	2.9	1.998
Birinci reaktöre giriş basıncı, $P_{T_0} = 4 \text{ atm}$				
670	908	79.93	7.3	3.9977
730	941	71.00	1.5	3.99946

Tablo 4.4 birinci reaktördeki çıktıları göstermektedirler.

Tablo 4.4. Birinci reaktörde simülasyon sonuçları 2: Çıkan komponentlerin miktarları.

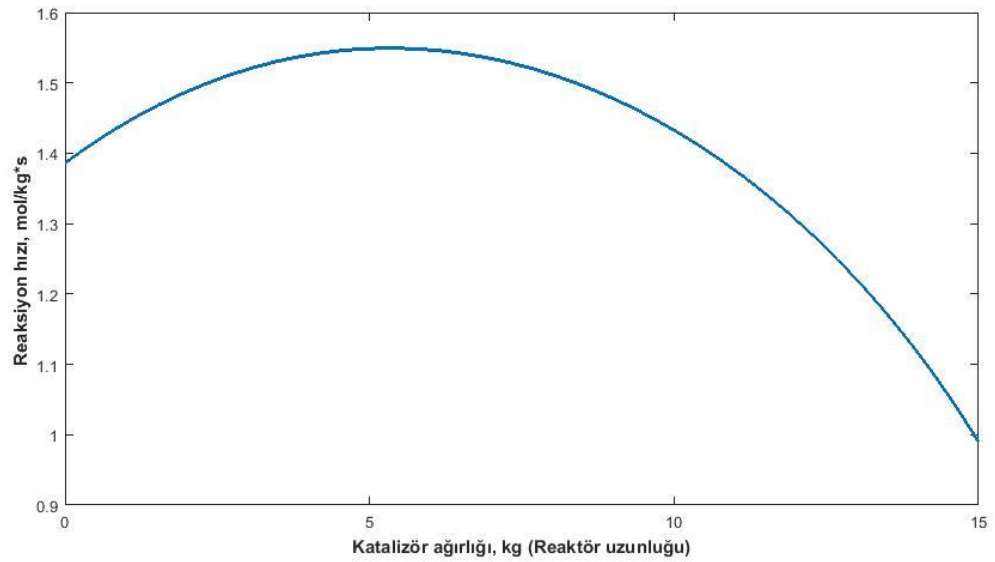
Birinci reaktöre toplam giriş debisi, $F_{T0} = 90.72 \text{ kmol/h}$			
$P_{T0} = 2 \text{ bar}$			
Giriş sıcaklığı, $T_0(K)$	Komponent	Mol sayısı, kmol	Yüzdesi, %
670	SO_2	2.1	2.4
	SO_3	6.9	8.0
	O_2	6.5	7.4
	N_2	71.7	82.2
730	SO_2	2.9	3.4
	SO_3	6.1	6.9
	O_2	6.9	7.9
	N_2	71.7	81.8
$P_{T0} = 4 \text{ bar}$			
Giriş sıcaklığı, $T_0(K)$	Komponent	Mol sayısı, kmol	Yüzdesi, %
670	SO_2	1.8	2.1
	SO_3	7.3	8.3
	O_2	6.3	7.3
	N_2	71.7	82.3
730	SO_2	2.6	3.0
	SO_3	6.4	7.4
	O_2	6.8	7.7
	N_2	71.7	81.9

25. İkinci reaktördeki sıcaklık değişimi (Şekil 4.25).



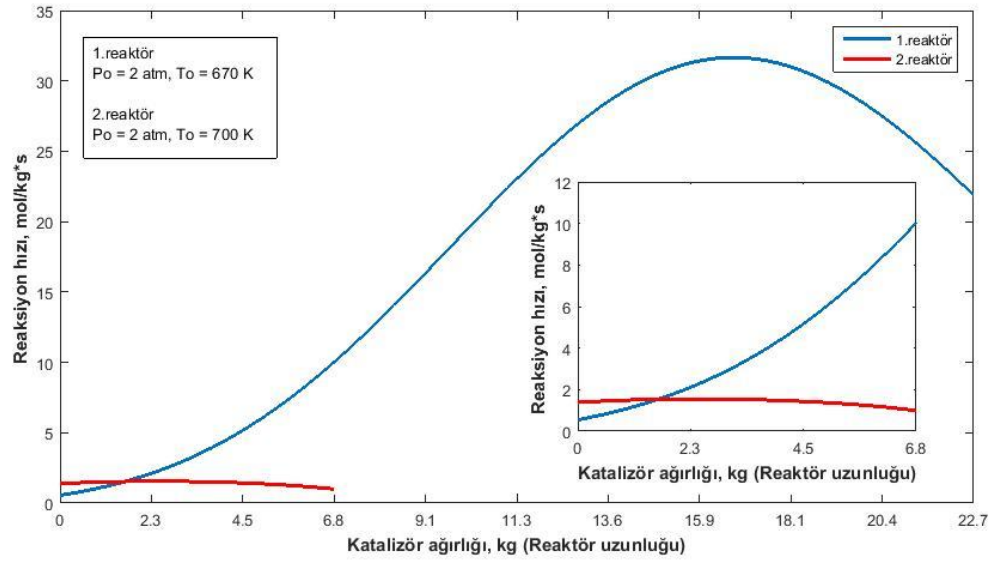
Şekil 4.25. İkinci reaktördeki sıcaklık değişimi.

26. İkinci reaktördeki hız değişimi (Şekil 4.16).



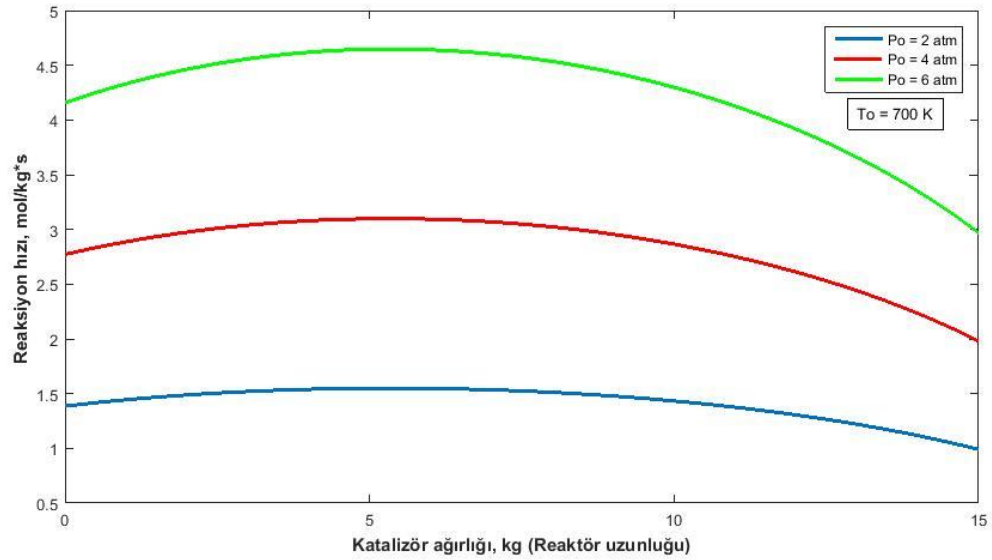
Şekil 4.26. İkinci reaktördeki reaksiyon hız değişimi.

27. Birinci ve ikinci reaktördeki reaksiyon hızları (Şekil 4.27).



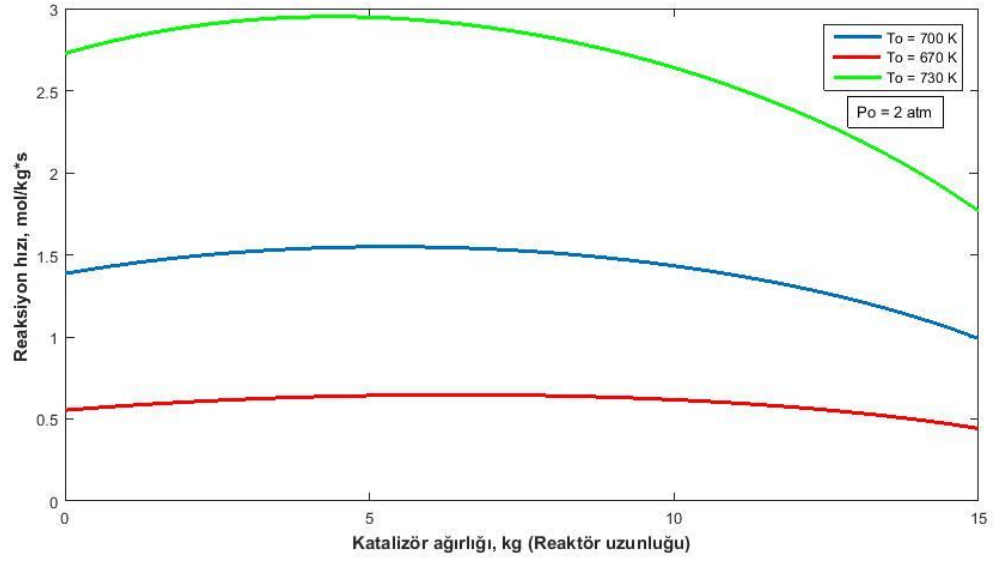
Şekil 4.27. Birinci ve ikinci reaktörlerdeki reaksiyon hızları.

28. İkinci reaktördeki hızın, toplam basınç ile değişimi (Şekil 4.28).



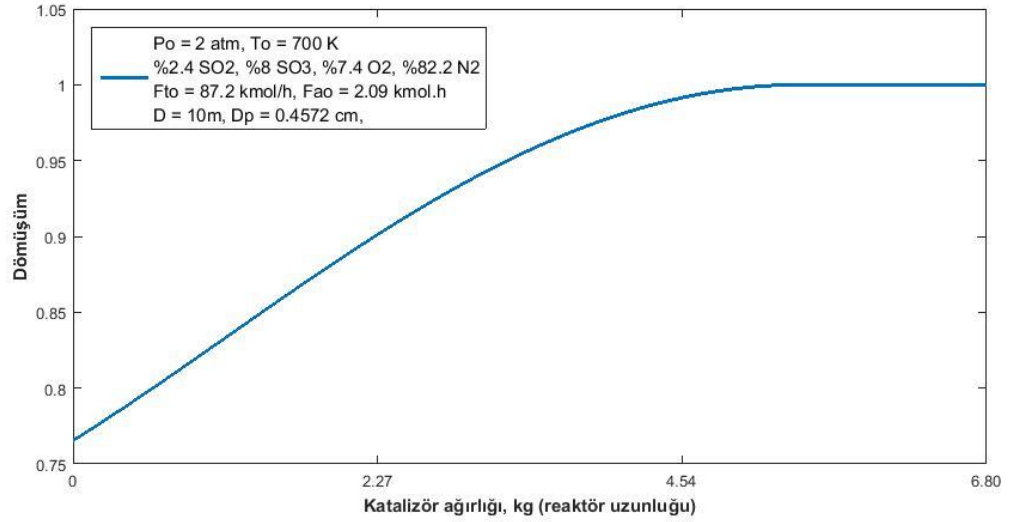
Şekil 4.28. 2. reaktör: Toplam basınç değişiminin reaksiyon hızına etkisi.

29. İkinci reaktördeki hızın, başlangıç sıcaklık ile değişimi (Şekil 4.29).



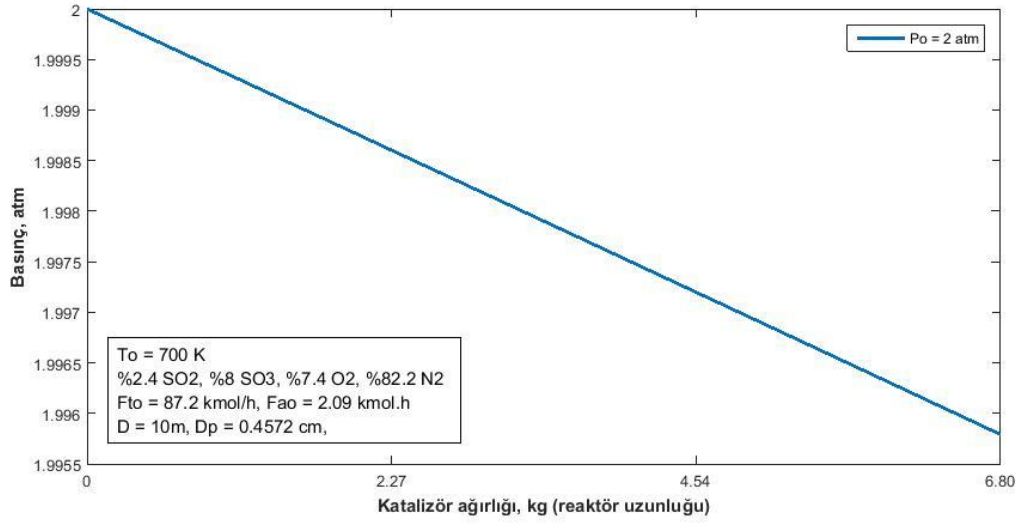
Şekil 4.29. 2.reaktör: Giriş sıcaklığın reaksiyon hızına etkisi.

30. İkinci reaktördeki dönüşümün verilen şartlarda reaktör boyunca değişimi (Şekil 4.30).



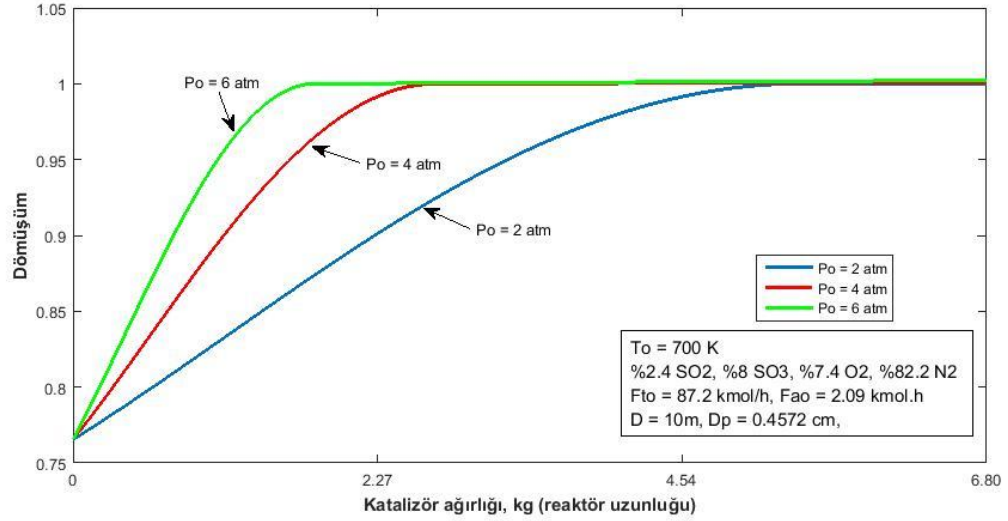
Şekil 4.30. 2.reaktör: Dönüşüm ve katalizör ağırlığı.

31. Verilen şartlar için, ikinci reaktördeki basınç düşüşü (Şekil 4.31).



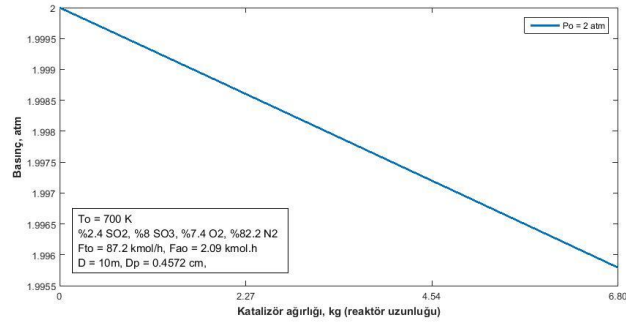
Şekil 4.31. 2.reaktör: Basınç düşüşü.

32. İkinci reaktördeki dönüşümün, reaktör boyunca toplam basınçla değişimi (Şekil 4.32).

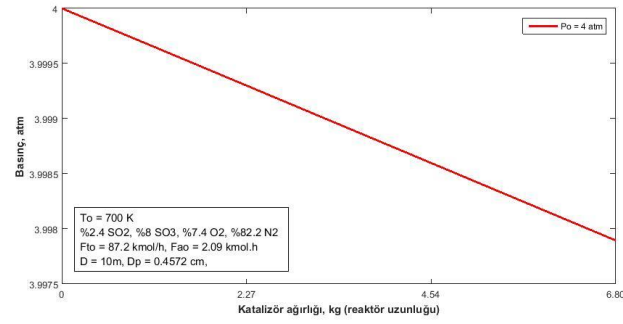


Şekil 4.32. 2.reaktör: Giriş toplam basınç değişiminin dönüşüm üzerine etkisi.

33. İkinci reaktör için, farklı başlangıç toplam basınçlardaki basınç düşüşleri (Şekil 4.33 a ve b).



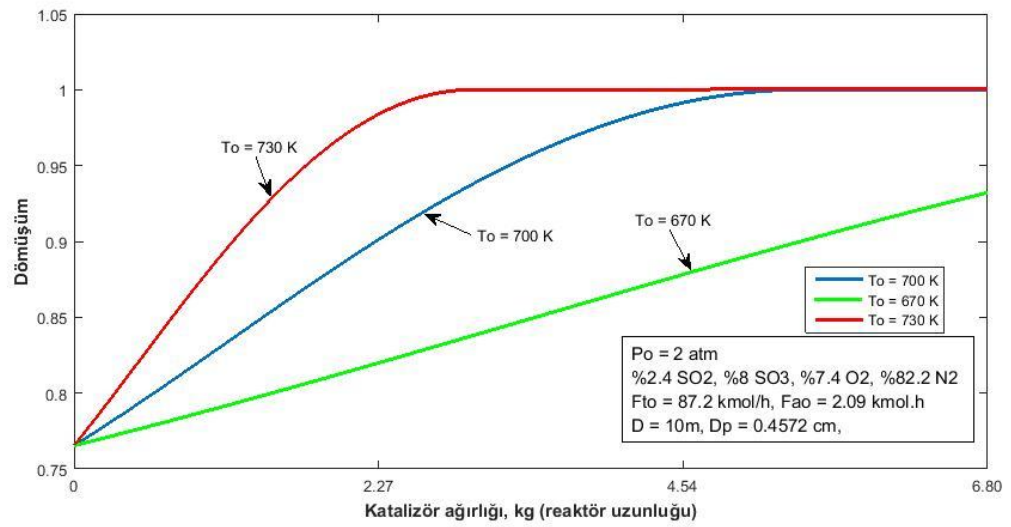
a)



b)

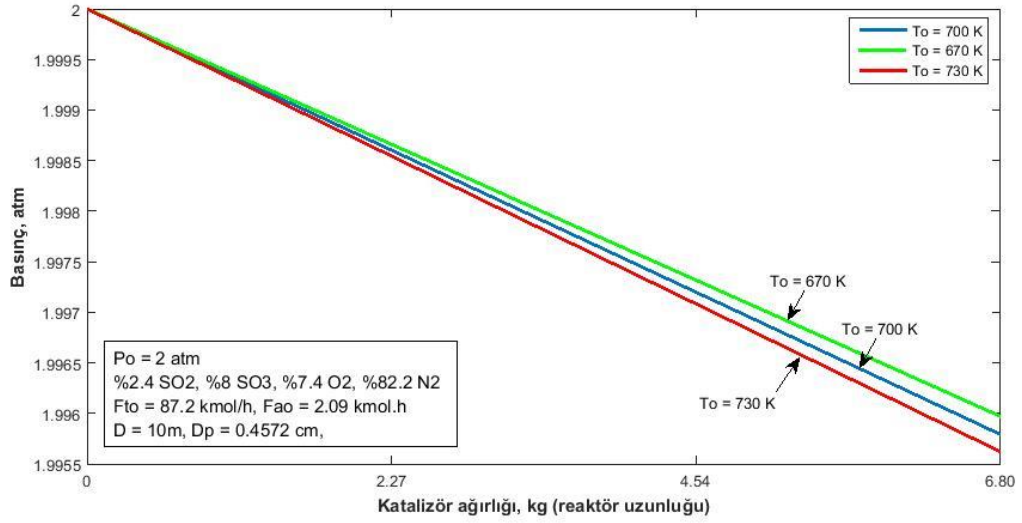
Şekil 4.33. 2.reaktör: Farklı toplam giriş basınçlardaki basınç düşüşleri.

34. İkinci reaktördeki giriş sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi (Şekil 4.34).

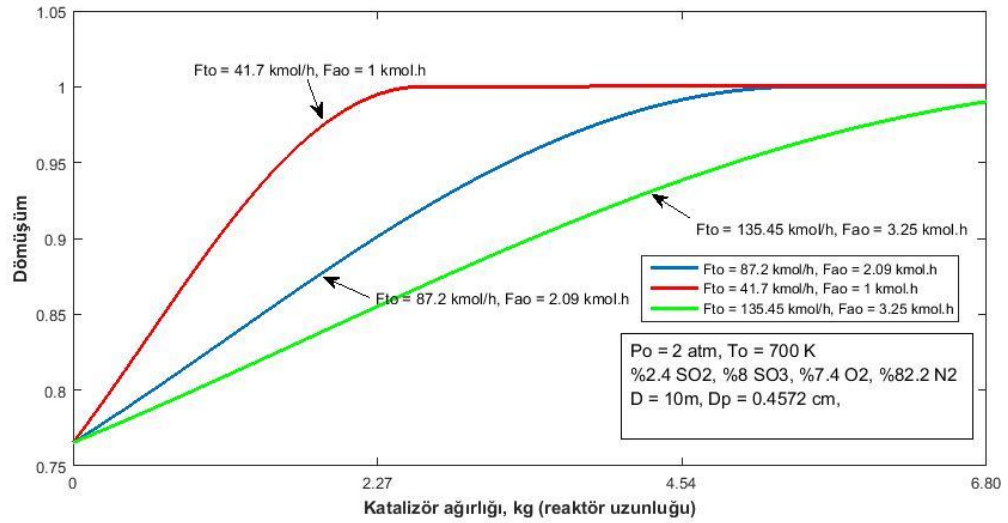


Şekil 4.34. 2.reaktör: Giriş sıcaklığının dönüşüme etkisi.

35. İkinci reaktördeki giriş sıcaklığın basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.35).

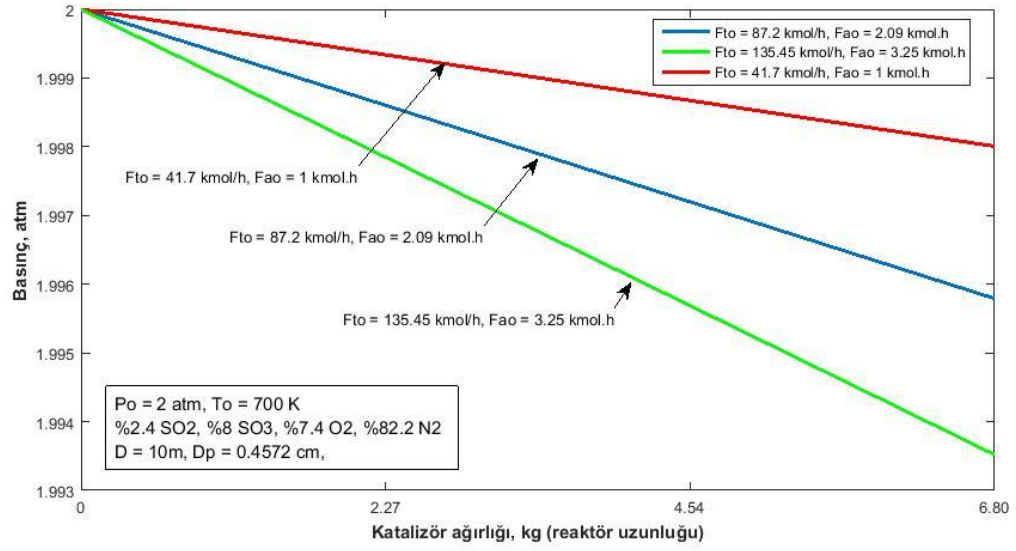


Şekil 4.35. 2.reaktör: Giriş sıcaklığın basınç düşüşüne etkisi.36. İkinci reaktördeki besleme debisinin dönüşüme etkisi (Şekil 4.36).

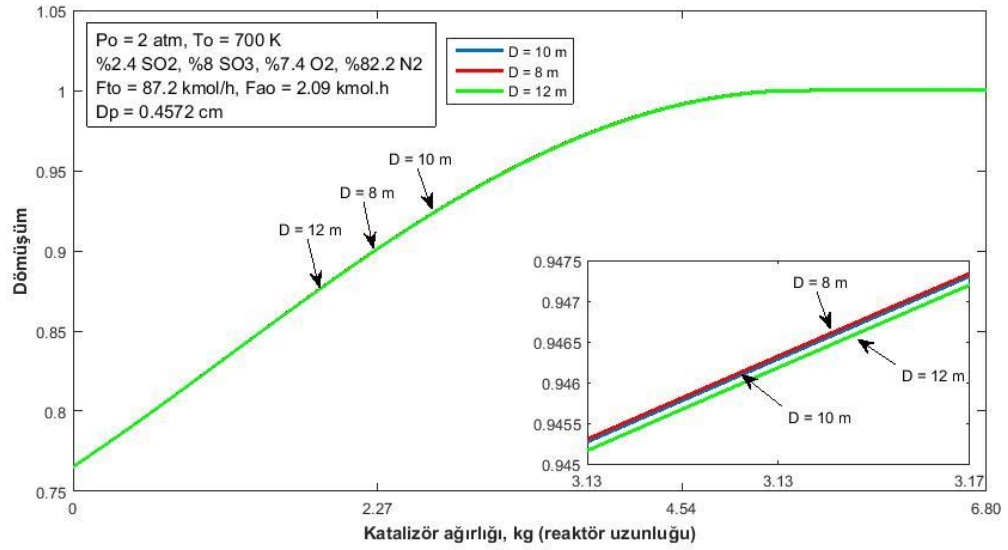


Şekil 4.36. 2.reaktör: Giriş molar debisinin dönüşüme etkisi.

37. İkinci reaktördeki besleme debisinin basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.37).

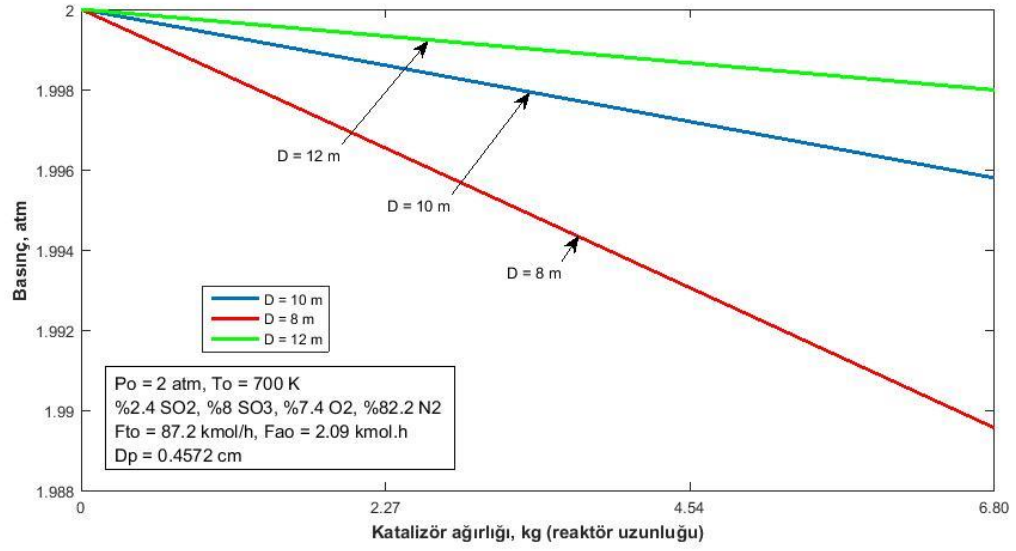


Şekil 4.37. 2.reaktör: Giriş molar debisinin, basınç üzerine etkisi. 38. İkinci reaktör çapının dönüşüme etkisi (Şekil 4.38).



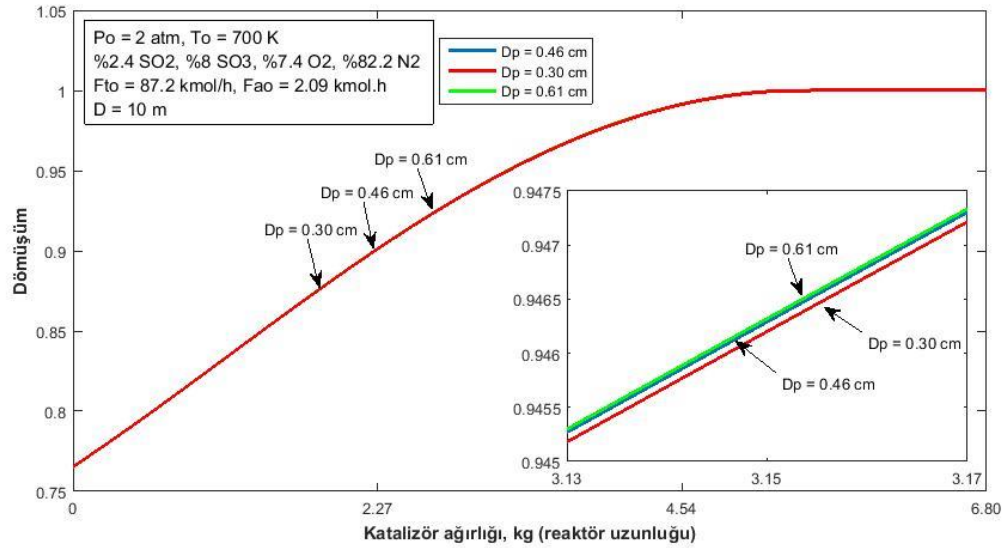
Şekil 4.38. 2.reaktör: Reaktör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.

39. İkinci reaktör çapının basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.39).



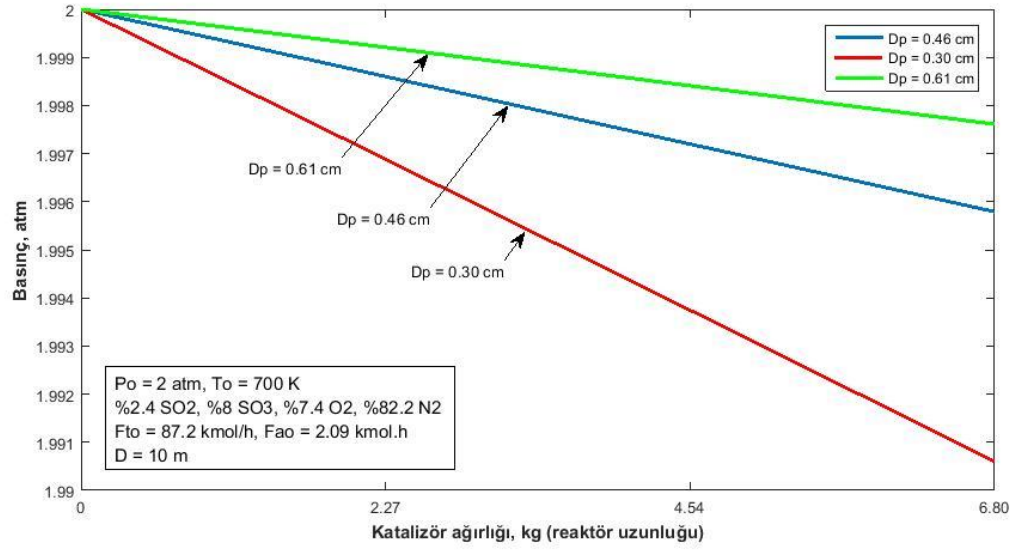
Şekil 4.39. 2.reaktör: Reaktör çapının değişmesinin total basınca olan etkisi.

40. İkinci reaktördeki katalizör çapının dönüşüme etkisi (Şekil 4.40).



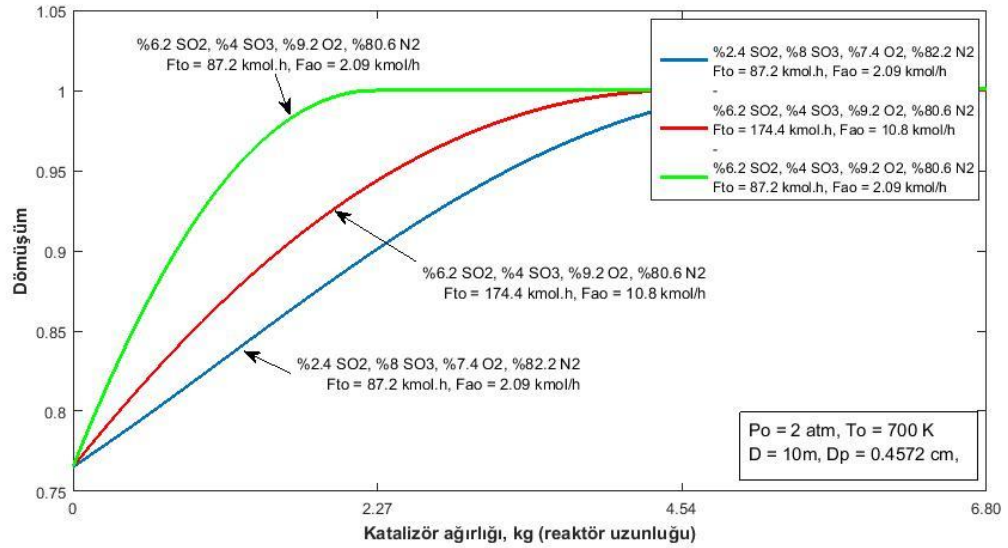
Şekil 4.40. 2.reaktör: Katalizör çapının değişmesinin dönüşüme etkisi.

41. İkinci reaktördeki katalizör çapının basınç düşüşüne etkisi.



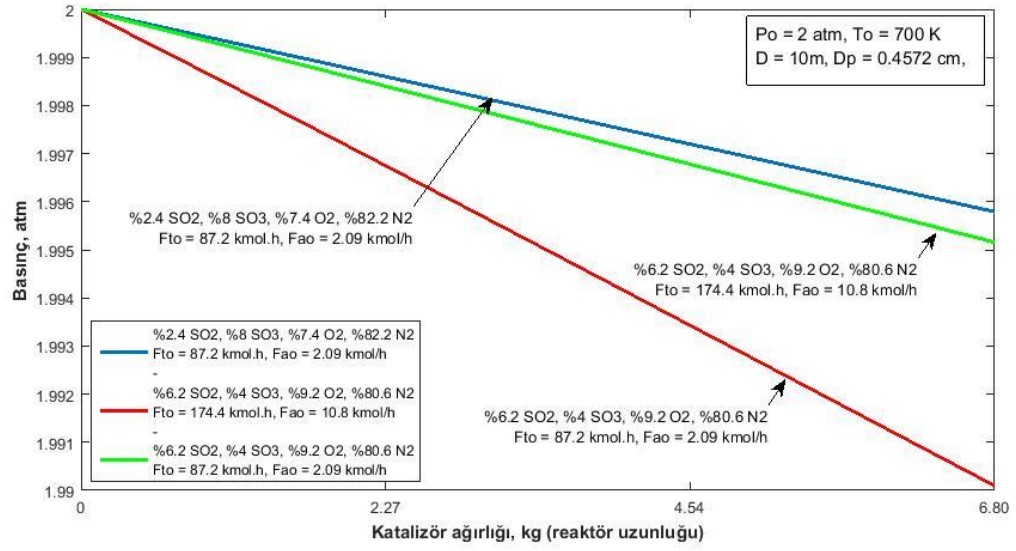
Şekil 4.41. 2.reaktör: Katalizör çapının değişmesinin basınca etkisi.

42. İkinci reaktördeki besleme konsantrasyonlarının dönüşüme etkisi (Şekil 4.42).



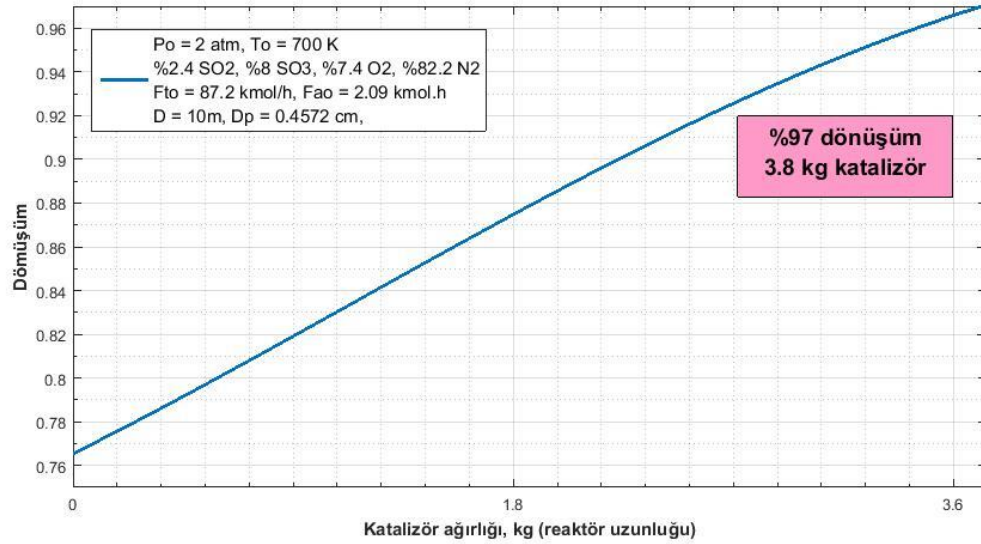
Şekil 4.42. 2.reaktör: Dönüşüm değişimi.

43. İkinci reaktördeki besleme konsantrasyonlarının basınç düşüşüne etkisi (Şekil 4.43).



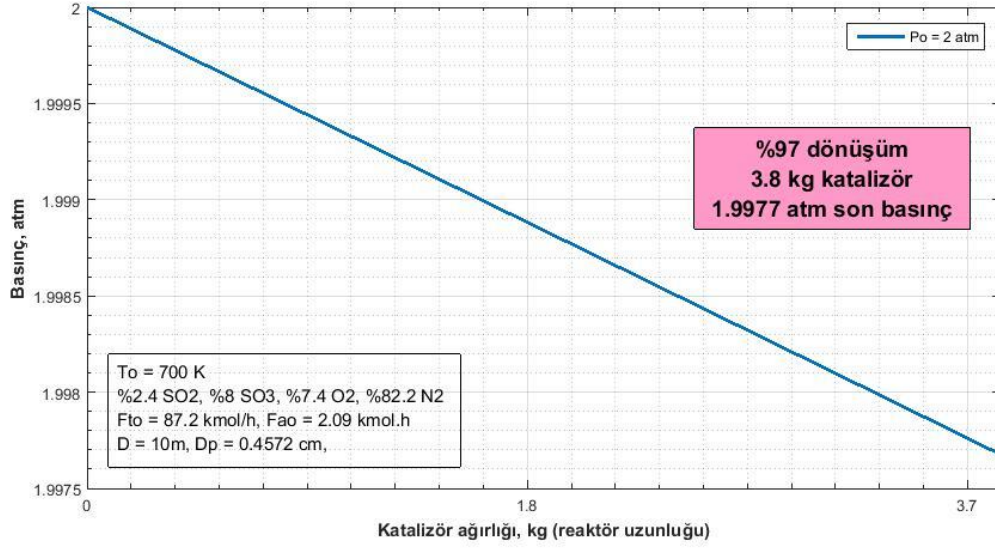
Şekil 4.43. 2.reaktör: Basınç değişimi.

44. Yukarıdaki sonuçlara göre, ikinci reaktörde en yüksek dönüşüm, verilen şartlar için % 97 olur. Bu dönüşüme ulaşabilmek için gerekli olan katalizör miktarı Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.44. 2.reaktör: %97 dönüşüm için gerekli olan katalizör miktarı.

45. Bu kadar miktardaki katalizör kullandığımızda oluşan basınç düşüşü Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



Şekil 4.45. 2.reaktör: Son basınç.

Tablo 4.5. İkinci reaktörde simülasyon sonuçları 1.

$P_{T_o} = 2 \text{ atm}$					
Birinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{1,o}(K)$	İkinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{2,o}(K)$	İkinci reaktördeki son sıcaklık, $T_2(K)$	İkinci reaktördeki son dönüşüm, % X_{SO_2}	Son dönüşüme ulaşabilmek için gereken katalizör miktarı, kg	İkinci reaktördeki son basınç, atm
670	700	762	97.42	3.8	1.9977
730	705	783	95.47	2.72	1.99825
$P_{T_o} = 4 \text{ atm}$					
670	700	755	98.44	2.13	3.99935
730	705	781	96.85	1.59	3.9995

Tablo 4.6 ikinci reaktördeki çıktıları göstermektedir.

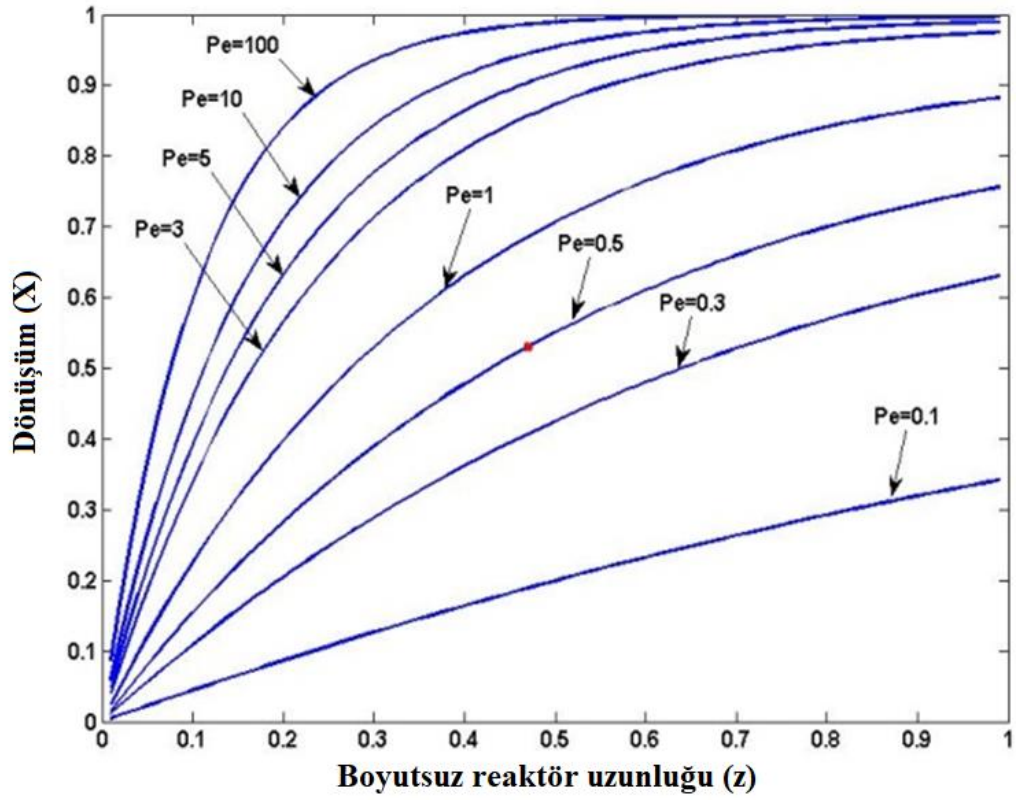
Tablo 4.6. İkinci reaktörde simülasyon sonuçları 2: Çıkan komponentlerin miktarları.

İkinci reaktöre toplam giriş debisi, $F_{T_0} = 87.20 \text{ kmol/h}$					
$P_{T_0} = 2 \text{ bar}$					
Birinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{1,o}(K)$	İkinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{2,o}(K)$	İkinci reaktördeki son sıcaklık, $T_2(K)$	Komponent	Mol sayısı, kmol	Yüzdesi, %
670	700	762	SO_2	0.22	0.25
			SO_3	8.85	10.26
			O_2	5.49	6.37
			N_2	71.67	83.12
730	705	783	SO_2	0.48	0.55
			SO_3	8.50	9.85
			O_2	5.64	6.54
			N_2	71.67	83.06
$P_{T_0} = 4 \text{ bar}$					
Birinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{1,o}(K)$	İkinci reaktöre giriş sıcaklığı, $T_{2,o}(K)$	İkinci reaktördeki son sıcaklık, $T_2(K)$	Komponent	Mol sayısı, kmol	Yüzdesi, %
670	700	755	SO_2	0.14	0.16
			SO_3	8.90	10.33
			O_2	5.51	6.39
			N_2	71.67	83.12
730	705	781	SO_2	0.29	0.34
			SO_3	8.76	10.16
			O_2	5.55	6.43
			N_2	71.67	83.07

Pe sayısının, 1. mertebeden bir reaksiyonda dönüşüme etkisi Tablo 4.7 ve Şekil 4.46'da verilmiştir.

Tablo 4.7. Birinci mertebeden olan bir reaksiyon için Pe sayısının dönüşüm üzerine etkisi.

Pe	0.1	0.3	0.5	1	3	5	10	100
x	0.342	0.631	0.756	0.883	0.971	0.989	0.997	0.999



Şekil 4.46. Birinci mertebeden bir reaksiyonda, Pe sayısının dönüşüm üzerine etkisi.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA-SONUÇ VE ÖNERİLER

Birince reaktöre verilen kompozisyon bileşimi %79 N_2 , 1%0 SO_2 ve %11 O. Temel olarak 100 kmol alırsak, birinci reaktöre giren mol bileşenleri n_{N_2} , n_{SO_2} ve n_{O_2} sırasıyla 79 mol N_2 , 10 mol SO_2 and 11 mol O_2 olur. Literatürde, Eklund ve arkadaşları tarafından incelenen [26] %5'ten yukarı dönüşüm için, kükürt dioksit reaksiyonunun reaksiyon hızı aşağıdaki gibi verilmiştir:

$$-r'_{SO_2} = k \sqrt{\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}}} \left[P_{O_2} - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_p P_{SO_2}} \right)^2 \right] \quad (mol/kg \text{ kat-s}) \quad (5.1)$$

Reaksiyon kimyasal dengeye ulaştınca, reaksiyon denge sabiti aşağıdaki gibi olur [27]

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} * (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (atm^{-1/2}) \quad (5.2)$$

Sonra, bu reaksiyon denge sabitini kullanarak sıcaklığı dönüşüme bağalayan bir denklem üretirsek [28], bu şöyle olur:

$$T = - \frac{\frac{\Delta G}{10X_{SO_2} P_t}}{\frac{R \ln \left(\frac{(10-10X_{SO_2}) P_t}{100-15X_{SO_2}} * \frac{(11-5X_{SO_2}) P_t}{100-15X_{SO_2}} \right)}{100-15X_{SO_2}}} \quad (5.3)$$

burada,

$P_i = i$ 'nin kısmi basıncı, *atm*

$X_{SO_2} = SO_2$ 'nin dönüşümü,

ΔG = Gibbs serbestlik enerjisi,

P_t = toplam basınç, *atm*

Bazı gerekli olan termodinamik değerler JANAF termodinamik tablolarından alınmıştır [25] ve denge dönüşümü hesaplanmış (Şekil 4.1).

Toplam basıncı değiştirdiğimizde, bu gas fazı reaksiyonunda mol sayısının değişmesinden dolayı denge dönüşümü da değişir (Şekil 4.2). Bu reaksiyon katalitik ve tersinir bir reaksiyon olduğundan dolayı toplam basıncın artması, denge dönüşümünü sağa doğru kaydırır. Bu da SO_3 'i üretiminin artması demektir.

Her hangi bir sıcaklıktaki dönüşüm denklemi (5.4) ile verilmiştir.

$$X_{SO_2,T} = \frac{n_{SO_2,in} - n_{SO_2,out}}{n_{SO_2,in}} * 100 \quad (5.4)$$

Reaktördeki dönüşüm, S, O ve N'lerin mol balansların yapılarak bulunmuştur. Sonra da JANAF kaynakların kullanarak, entalpi değişimleri hesaplanmıştır.

Giriş sıcaklığı etkisi, Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Daha yüksek dönüşüme ulaşabilmek için daha düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Ama katalizörlerin aktif olan çalışma sıcaklığı oldukça yüksek ve daha düşük sıcaklıklarda çalışırsak, reaksiyon kinetiği daha yavaş olur. Giriş sıcaklığının kinetik üzerine olan etkisini daha sonraki bölümlerde detaylı olarak ele alacağız. Bundan dolayı birinci reaktör için optimum giriş sıcaklığı olan 650-700 K arasında çalışmak gerekmektedir. Aynı giriş sıcaklığını tutarak ve toplam basıncı arttırmak, dönüşümü daha da artırır (Tablo 4.1).

Son sıcaklıkta (Tablo 4.1), reaksiyon daha ileriye gidemiyor çünkü reaksiyon dengeye ulaşmıştır. Sonra, birinci reaktörden çıkan akımı soğutarak ikinci reaktöre beslememiz gerekiyor. İkinci reaktöre verilen beslemede SO_2 'nin konsantrasyonu düşüktür, bundan dolayı reaksiyon yavaş olur. Bunu önlemek ve reaksiyonu hızlandırmak için ikinci reaktöre beslemede giriş sıcaklığı biraz daha yüksek tutulur.

İkinci reaktörde, dönüşüm %95'in üzerine çıkar. Yukarıda söylendiği gibi, daha yüksek toplam basınç ve daha düşük giriş sıcaklığı, reaktörde daha da yüksek dönüşüm oluşmasını sağlar. İkinci reaktörde de aynısı olur (Tablo 4.2). Sonuçta, olduğu kadar yüksek toplam basınçta ve olduğu kadar düşük giriş sıcaklığında çalışırsak yüksek dönüşüme ulaşabiliriz (Şekil 4.4).

Bizim simülasyon sonuçlarına göre açıkça belli oluyor, dolgulu sabit yatak reaktörde oluşan tersinir ve ekzotermik reaksiyonlarda, yüksek dönüşüme ulaşmak için sadece bir dolgulu yatak yeterli olmuyor. Bizim bu durumda, arada soğutma aşaması ile iki borusal reaktör kullanmalıyız. Daha da yüksek dönüşüm için, üçüncü bir reaktörü sisteme kata biliriz.

Şimdi de basınç düşüşünü hesaba katmadan, sabit basınç olarak reaksiyonun kinetiğine bakalım. Reaksiyon hızının reaktör boyunca değişimini bulurken basınç değişimini hesaba katmadığımızın sebebi de, MATLAB da üç denkleme eşanlı olarak çözdüğümüzde, reaksiyon hız değişimini reaktör boyunca ayrı gösteremediğimizden dolayı, reaksiyon hız denklemini, basınç değişimini katmadan farklı olarak çözdük.

Yine, SO_2 , SO_3 , N_2 ve O_2 için JANAF termodinamik ifadeleri kullanarak ve 670 K giriş sıcaklığı için, dönüşüm ve sıcaklık arasında bir denklem bulursak aşağıdaki gibi olur.

$$T = \frac{94454 + 38313X}{78.32 - 3.3X} \quad (5.5)$$

Yukarıda Eklund tarafından belirtilen reaksiyon hız ifadesini (Denklem 5.1) ve yine Eklund tarafından bulunan reaksiyon hız sabiti ifadesini (Denklem 5.6) kullanarak reaksiyon kinetiğini inceledik.

$$k = \exp \left[-\frac{176008}{T} - (110.1 \ln T) + 912.8 \right] \text{ (mol/(kg kat-s-atm))} \quad (5.6)$$

Bu bir ekzotermik reaksiyon olduğundan dolayı sıcaklık reaktör boyunca artar (Şekil 4.5).

Şekil 4.6'de gördüğümüz gibi reaksiyon hızı ise reaktör boyunca önce yükseklir ve sonra düşer. Bunun nedeni de, reaksiyon ekzotermik ve adiabatik bir ortamda çalıştığından dolayı sıcaklık artar reaktör boyunca. Sıcaklığın artması önce reaksiyon hızını artırır, ama daha sonra sıcaklığın çok artması, tersinir bir reaksiyon olduğundan dolayı göre ters etki eder. Le Chatelier kanununa göre ters yöne gider.

Yukarıda da gördüğümüz gibi toplam basıncın artması sadece denge dönüşümü değil reaksiyon hızını da artırır (Şekil 4.7). Çünkü toplam basınç artması, konsantrasyonun artması demek. Reaksiyon hızı, konsantrasyonla orantılıdır.

Eğer besleme sıcaklığını daha da yüksek tutarsak, önce reaksiyon hızını çok artırır ama daha sonra reaksiyon hızının daha da düşmesine neden olur. Çünkü önceki yüksek sıcaklık, kinetiği iyi etkiler ama limit sıcaklığa çok hızlı ulaştığından dolayı reaksiyon hızını daha çabuk düşürür (Şekil 4.8). Eğer daha düşük tutarsak, yukarıda belirttiğimiz gibi birinci reaktörde daha yüksek dönüşüme ulaşabiliriz. Ama reaksiyon hızı çok yavaş olur. Bu yüzden optimum giriş sıcaklığı bulmak önemlidir.

Sonra, sıcaklık etkisini ve basınç düşüşünü de hesaba katarak reaktördeki dönüşüme baktık. Bunun için genel enerji denkleğinden sıcaklık ve dönüşüm arasında bir bağıntı kurarak, genel mol denkleğinden dolgu yatak reaktör için bir diferansiyel denklem ve basınç düşüşünü ifade eden *Ergun* denklemini başka bir diferansiyel denklemi eşanlı olarak çözmeliyiz.

Yukarıdaki reaksiyon hız denklemini ve başka değerleri, genel mol denkleğine koyarsak, SO_2 'nin oksitleşme reaksiyonu için aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$\frac{dx}{dW} = -\frac{r'_A}{F_{Ao}} = \frac{k}{F_{Ao}} \sqrt{\frac{1-x}{\theta_{SO_3}+x}} \left[\frac{P}{P_o} P_{Ao} \frac{\theta_{O_2}-\frac{1}{2}x}{1+\epsilon x} - \left(\frac{\theta_{SO_3}-x}{1+x} \right)^2 \frac{1}{K_p^2} \right] \quad (5.7)$$

Bu reaksiyon için Ergun denklemi ise aşağıdaki gibi olur.

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{GTP_o(1-\varphi)(1-\epsilon x)}{\rho_o A_k \rho_b T_o P D_p g_c \varphi^3} \left[\frac{150(1-\varphi)\mu}{D_p} - 1.75G \right] \quad (5.8)$$

Sıcaklık etkisi de genel enerji denkleğinden (Denklem 2.3.1) alınır ve hiç mil işi olmayan, adiabatik şartlarda ve yatışkın halde çalışan bir sistem için dönüşüm ve sıcaklık arasındaki denklem aşağıdaki gibi olur:

$$x = \frac{F_{A0} \sum_{i=1}^n \theta_i C_{pi} (T - T_{i0})}{-[\Delta H_R^0(T_R) + \Delta C_p (T - T_R)] F_{A0}} \quad (2.3.5)$$

Simülasyon için alınan, birinci reaktöre giriş parametrelerin temel değerleri Tablo 3.1’te verilmiştir.

Bu denklemleri MATLAB programlama paketinde, Runga-Kutta yöntemini kullanarak çözdüğümüzde, Şekil 4.9’daki gibi dönüşümün reaktör boyunca değişimini gösteren sonuç elde edilir.

Burada gördüğümüz gibi dönüşüm önce lineer olarak yavaş olur ve uygun şartlar olduğu zaman birden yükselir ve yüksek dönüşüme ulaştıktan sonra yine sabitleşir. Çünkü reaksiyon olduğundan dolayı ısı ortaya çıkar. Daha çok dönüşüm olunca o kadar ısı ortaya çıkar ve dönüşüm sabitleşmeye başlar.

Önce de söz ettiğimiz gibi, gaz fazı, heterojen bir reaksiyon ve bu yüzden sürtünme ile reaktör boyunca basınç düşüşü oluşur (Şekil 4.10). Reaksiyon boyunca mol miktar azalımı (yani hacim azalıyor) da oluyor.

Eğer biz başlangıç toplam basıncı değiştirirsek, Şekil 4.11’de gördüğümüz gibi dönüşümü sağa doğru iter. Bu da toplam basıncın artması, gerekli olan dönüşüme ulaşabilmek için daha az katalizör gerek olduğunu belirtir. Çünkü daha önce anlattığımız gibi, toplam başlangıç basıncın artması, başlangıç konsantrasyonun artması demektir. Bu yüzden daha yüksek başlangıç konsantrasyonunda daha fazla dönüşüm olur.

Ne kadar basıncı arttırsak bile, o kadar reaktörde basınç düşüşü olur (Şekil 4.12).

Toplam besleme debisini arttırdığımızda, yüksek dönüşüme ulaşmak için daha çok katalizör gerekecektir. Aslında, diğer parametreleri aynı tutarak besleme debisini arttırsak, birim kesit alanından geçen mol miktarı arttırmış oluruz. O zaman reaksiyon daha da hızlı olmalı. Fakat miktar artınca, daha çok miktarın yüzdelik dönüşümü de çok olur. O yüzden çok miktarın yüksek dönüşümü için daha çok katalizör gerekecektir (Şekil 4.13).

Daha yüksek besleme miktarı olursa, basınç düşüşü o kadar yüksek oluşur (Şekil 4.14). Çünkü, daha çok besleme miktarın dönüşümü için daha çok katalizör gerektir. Daha çok katalizör kullanırsak sürtünme de artar ve dolayısıyla basınç düşüşü artar.

Besleme sıcaklık etkisine bakacak olursak, daha önce belirttiğimiz gibi giriş sıcaklığını daha düşük tutarsak, bir reaktörde daha yüksek dönüşüme ulaşabiliriz. Ama o zaman reaksiyon hızı düşer ve belli bir dönüşüme ulaşabilmek için daha çok katalizör gerekecektir (Şekil 4.15). Ama daha yüksek giriş sıcaklığında çalışmak istersek, yukarıda gördüğümüz gibi denge dönüşümüne çok hızlı ulaşırız ve reaktörde az dönüşüm elde ederiz. Bir de

katalizörlerin en aktif olan çalışma sıcaklıkları vardır. O yüzden optimum sıcaklığı tutmak önemlidir.

Başlangıç sıcaklığını yüksek tutmak, basınç düşüşünün daha çok olmasına neden olur. Çünkü daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon daha hızlı oluşur ve yukarıda belirttiğimiz gibi, bu reaksiyon daha büyük hacimden daha düşük hacime gitmekte olduğundan dolayı çabuk reaksiyon, daha basıncın düşmesine neden olur (Şekil 4.16).

Reaktör çapını değiştirirsek, bu basınç düşüşünü çok etkiler ama dönüşümü pek de etkilemez. Çünkü çap ne kadar değişse de, dönüşüm reaktör çapına değil, reaktörün hacmine (katalizör ağırlığına) bağlı olur. Reaktör çapını değiştirip ama hacim aynı kalırsa, dönüşüm bundan etkilenmez. Dönüşümün çok az değişimi, basınç düşüşünden dolayı olur. Reaktör çapını küçültürsek, daha yüksek basınç düşüşü olur (Şekil 4.18). Debi aynı kaldığından dolayı reaktörün çapını küçültmek demek, aynı reaktör çapı için hızı arttırmak demektir. Aynı kesit alanında daha da çok molekül olur. Yukarı gördüğümüz gibi debinin artması ile, basınç düşüşü artar. Reaktör çapını küçülttüğümüzden dolayı oluşan basınç düşüşü dönüşümü etkiler (Şekil 4.17).

Eğer biz katalizör çapını değiştirirsek, reaktördeki basınç düşüşünü çok etkiler. Daha küçük katalizör çapı, daha büyük basınç düşüşüne neden olur (Şekil 4.20). Çünkü katalizör miktarı ve başka parametreleri aynı kalırsa ve sadece çapı küçülüyorsa, o zaman yüzey alanı daha çok oluyor ve sürtünme artması olur ve basınç düşüşü daha da artar. Katalizör çapının değişmesi demek, reaksiyon oluşmakta olan katalizör yüzey alanının değişmesi (çoğalması ya da azalması) demektir. Bu da dönüşüme etki eder. Ama bizim simülasyonda katalizör yüzey alanının dönüşüm üzerine olan etkisini hesaplamalara katmadık. Bundan dolayı katalizör çapının değişmesi, sadece basınç düşüşünü çok etkiler ve dönüşüm de basınç düşüşünden dolayı biraz etkilenir. Daha küçük katalizör çapında, basınç düşüşü artar ve dolayısıyla dönüşüm azalır (Şekil 4.19).

Bizim bu simülasyonda, katalizör etkisine de bakmak istedik ve SO_2 'nin O_2 'ya olan oranını (= 1.1) sabit tutarak besleme katalizör konsantrasyonunu değiştirdik. Yukarıda aldığımız genel tablodaki (Tablo 3.1) değerler aynı kalıyor sadece beslemedeki konsantrasyonlar değişiyor. İki hali göz önüne aldık.

1. Beslemede %20 SO_2 , %22 O_2 ve % 58 N_2 var.
2. Beslemede %15 SO_2 , %16.5 O_2 ve % 68.5 N_2 var.

Sonuçlara bakacak olursak. Beslemedeki inert miktarını azaltmak, reaksiyonu hızlandırır ve değerli bir dönüşüme ulaşabilmek için daha az katalizör gerekmektedir. Ama çok yüksek dönüşüme ulaşmak zordur (Şekil 4.21). Bunun nedeni de, inert miktarını azaltırsak, diğer reaktanların miktarını arttırmış oluruz. Bundan dolayı daha çok konsantrasyonda reaksiyon

hızı daha yüksek olur ve dönüşüm artmaya başlar. Ama ne kadar reaksiyon oluşursa da o kadar ısı açığa çıkar. Reaktantların miktarı çok olduğundan dolayı onların birazının dönüşümü sonucunda da çok ısı açığa çıkar. Reaktörde ısı yükselince, şimdi de optimum durumu geçer ve reaksiyon tersine gitmeye başlar. Bundan dolayı dönüşüm daha çok olamaz.

İnertün azalması, reaktantların artması ve reaksiyona giren komponentlerin artması demektir. Ve ne kadar komponent reaksiyona katılırsa, o kadar hacim azalacaktır. Bu yüzden basınç düşmesi oluşur (Şekil 4.22)

Yukarıda Tablo 4.1’de belirttiğimiz gibi %10 SO_2 , %11 O_2 ve % 79 N_2 bileşimdeki ve giriş sıcaklığı 670 K olan bir durumda çalışırsak, birinci reaktördeki en yüksek dönüşüm yaklaşık %76 olur. Bu kadar dönüşüme ulaşabilmek için de gerek olan katalizör miktarı yaklaşık 14.5 kg’dır (Şekil 4.23) ve son basınç ise yaklaşık 1.99 atm’dır (Şekil 4.24).

Yukarıdaki Tablo 4.1’deki birinci reaktör simülasyon sonuçlarına göre son olarak toplam birinci reaktör sonuçları Tablo 4.3’te verilmiştir.

Buradan belli oluyor ki, sıcaklığı yüksek tuttuğumuzda gerekli olan katalizör miktarını çok azaltmış oluruz. Ama yüksek sıcaklıkta çalıştığımızda, birinci reaktörde daha az dönüşüm olur. Bu yüzden burada, bunların ekonomisine bakmalıyız. Katalizör miktarını arttırmamız mı faydalı ya da daha az dönüşüm almamamız faydalı olur. Yüksek basınçta çalışırsak da aynı durum. Daha yüksek basınçta, daha da az katalizör gerekiyor. Basınçı iki kat arttırsak, gereken katalizör miktarı yaklaşık iki kat azalır. Ama bunun da ekonomisine bakmalıyız. Çünkü basıncı yükseltebilmek için de ek işlemler yapılmalı ve bunun için de maliyet gerekecektir.

Birinci reaktörden çıkan akımın en son komponent miktarları ise Tablo 4.4’te verilmiştir.

İkinci reaktör.

Şimdi ikinci reaktöre bakalım. İkinci reaktörde durum biraz farklı olur. Çünkü daha önce belirttiğimiz birinci reaktörde SO_2 ’nin bir kısmı SO_3 ’e dönüştüğünden dolayı ikinci reaktöre beslemede SO_2 ’nin miktarı azdır. Bu yüzden reaksiyon yavaş olur. Reaksiyon hızını arttırmak için, ikinci reaktöre giriş sıcaklığını yüksek tutarlar. Bizde bu çalışmalarımızda, ikinci reaktöre giriş sıcaklığını 700 K aldık. İkinci reaktör için temel aldığımız besleme parametreleri Tablo 3.2’da verilmiştir.

İkinci reaktörde de, sıcaklık reactor boyunca artar. Ama reaksiyon az (yani dönüşüm az) olduğunda dolayı birinci reaktördeki gibi sıcaklık yüksek olmaz (Şekil 4.25).

Yine de burada basınç değişimini katmadan reaktor boyunca reaksiyon hız ifadesi değişimini bulursak Şekil 4.26'daki gibi sonuç alırız. Birinci reaktörde olduğu gibi reaksiyon hızı önce sıcaklık optimum olduğundan dolayı artar ama daha sonra sıcaklık çok yükselince yavaşlar.

Yukarıda belirttiğimiz gibi, SO_2 'nin miktarı ikinci reaktörde az olduğundan dolayı, reaksiyon hızı daha yavaştır. Bunu Şekil 4.27'den görebiliriz.

Şimdi burada yine ikinci reaktöre girmeden önce toplam basıncı değiştirebiliriz. Basınç artınca birinci reaktörde olduğu gibi reaksiyon hızı daha da artar (Şekil 4.28).

Eğer giriş sıcaklığını değiştirirsek, bunun da reaksiyon hızına olumlu etkisi var. Daha yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızı daha da yüksek olur (Şekil 4.29).

Şimdi ikinci reaktör için eşanlı denklemi MATLAB'da çözersek sonuç Şekil 4.30'daki gibi olur.

Burada da basınç düşüşü oluşur (Şekil 4.31).

İkinci reaktörde de toplam basınç etkisini incelesek, basıncı değiştirince birinci reaktördeki gibi daha iyi olur. Daha yüksek dönüşüm için daha az katalizör gerektirir (Şekil 4.32)

Farklı başlangıç alırsak, bütün basınçlarda, basınç düşüşü reaktör boyunca oluşur (Şekil 4.33). Sadece, yüksek basınçta çalışırsak, basınç düşüşü daha az olur.

Birinci reaktörde olduğu gibi giriş sıcaklığını arttırsak, reaksiyon hızı artar ve dönüşüm çok olur (Şekil 4.34). Bunun da sebebini yukarıda açıklamıştık.

Basıncı da aynen birinci reaktördeki gibi etkiler (Şekil 4.35). Daha yüksek giriş sıcaklığında dönüşüm çok olur ve ona göre basınç düşüşü de yüksek olur.

Eğer giriş molar debisini arttırsak, birinci reaktörde olduğu gibi şimdi aynı kesit alanından geçen madde miktarı daha çok çoktur ve onların yüksek dönüşümüne ulaşılması daha da zor oluyor. Çok miktar için daha çok katalizör gerekir. O yüzden Şekil 3.36'da gördüğümüz gibi daha çok katalizör gerekecektir.

Giriş molar debisinin etkisi basınç düşüşünde de birinci reaktördeki gibi aynı etkiyi gösterir. Toplam molar debi ne kadar çok ise, o kadar çok basınç düşüşü olur (Şekil 4.37).

Eğer ikinci reaktörün çapını değiştirirsek, burada da birinci reaktördeki gibi ne kadar çapı küçültürsek basınç düşüşü de o kadar yüksek olur (Şekil 4.39). Ama dönüşüm, yukarıda söz ettiğimiz gibi reaktör çapına bağlı değildir. Total reaktör hacmine bağlıdır. Ama reaktörde basınç düşüşü olduğundan dolayı, dönüşüm de bundan etkilenir (Şekil 4.38).

Katalizör çapının değişmesi de, basıncı çok etkiler. Çap ne kadar düşük ise, basıncın düşüşü o kadar yüksek olur (Şekil 4.41). Ama dönüşümü çok az etkiler (Şekil 4.40). Bunun nedenini yukarıda açıklamıştık.

Eğer birinci reaktörden çıkan akım (yani %2.4 SO_2 , %8.0 SO_3 , %7.4 O_2 , %82.2 N_2 yüzde bileşimde olan akış) ikinci reaktöre vermeden önce, birinci reaktöre verilmekte olan akım (yani %10 SO_2 , %10 O_2 , %79 N_2 yüzde bileşimde olan akış) eş molar debide ekleyerek sonra ikinci reaktöre verirsek, o zaman molar debi tam iki kat artmış olur ve giriş yüzde bileşimleri ise %6.2 SO_2 , %4 SO_3 , %9.2 O_2 , %80.6 N_2 olur. Eğer sonuca bakacak olursak, böyle yapmamız dönüşümü artırır (Şekil 4.42). Ama yukarıda dediğimize göre, total molar debini arttırmak, dönüşümü azaltması gerekecekti, ama burada dönüşüm biraz daha yüksek. Çünkü iki akışkanı ekleyerek, SO_2 'nin miktarını (yüzdesini) daha yükseltmiş ve SO_3 'ün miktarını (yüzdesi) iki kat azaltmış oluruz. Bu yüzden buradaki SO_2 'i reaksiyona girerek, dönüşüm daha da yüksek oldu. Yüksek molar debiden dolayı, basıncın düşmesi de çok olur (Şekil 4.43). Eğer iki akışkanı birleştirerek, ama total molar debiyi Tablo 3.2'deki değerinde sabit tutabilirsek, yani $F_{T0} = 87.20 \text{ kmol/h}$ tutabilirsek. Total moların ters etkisi gider ve dönüşüm çok da yüksek olur. Basıncın düşmesi azalır ama daha da biraz olur. Çünkü, yukarıda söylediğimiz gibi bu reaksiyonda hacim azalması oluyor (3 mol'dan 2 mol oluyor). Bu sonuçları Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'lerde açıkça görebiliriz.

Yukarıda dediğimiz gibi ikinci reaktörde, giriş toplam basıncı 2 atm ve giriş sıcaklığı 700 K için en yüksek dönüşüm % 97'ye ulaşabiliriz (Tablo 4.2) . Buna göre bizim için gerekli olan katalizör miktarı ise 3.8 kg'dır (Şekil 4.44) ve son basınç da 1.9977 atm (Şekil 4.45).

Yukarıdaki Tablo 4.2'deki ikinci reaktör için simülasyon sonuçlarına göre son olarak toplam ikinci reaktör sonuçları Tablo 4.5'de verilmiştir. Bu sonuçlardan gördüğümüz gibi, daha yüksek sıcaklıklarda çalışırsak, reaksiyon hızlı olduğundan dolayı bize gerekli olan dönüşüme ulaşmamız daha hızlı olur ve az katalizör miktarını gerekir. Ve yine yüksek basınçta çalışırsak, aynı dönüşüme ulaşmak için gerekli olan katalizör ağırlığını yaklaşık iki kat azaltabiliriz.

Tablo 4.6'de ikinci reaktörden çıkan akımın en son komponent miktarları verilmiştir.

Yukarıdaki yaptığımız simülasyon sonuçları, tamamen termodinamik yasalarına uymaktadırlar ve fiziksel anlam taşımaktadırlar.

Yukarıdaki simülasyon sonuçlarına göre iki reaktör için de aşağıdaki sonuçları ve önerileri yapabiliriz:

1. Bu reaksiyon ekzotermik ve adyabatik koşullarda çalışmakta olduğundan dolayı reaktör boyunca sıcaklık artışı olur.

2. Reaksiyon hızı önce yüksek olur ama daha sonra sıcaklık artmasından dolayı düşer. Le Chatelier kanununa göre reaksiyon tersine gitmeye başlar.
3. Başlangıç basıncın olduğu kadar yüksek tutulması önerilir. Çünkü basıncın yüksek olması reaksiyon hızını da, denge dönüşümü de ve reaktördeki dönüşümde arttırır.
4. Giriş sıcaklığın optimum tutulması çok önemlidir. Çünkü yüksek giriş sıcaklığında reaksiyon hızı yüksek ve dönüşüm de yüksek olur, yani daha az katalizör harcanır. Ama reaktör adyabatik çalıştığından dolayı denge dönüşüme hızla ulaşılır ve tek reaktörde dönüşüm daha az olur. Bu yüzden bunların gerekli olan hesaplamaları yapılmalı ve daha faydalı olan durum seçilmeli.
5. Bu reaksiyon heterojen gaz fazı reaksiyonu olduğundan dolayı sürtünmeyle basınç düşüşü oluşur.
6. Molar debiyi arttırsak, daha çok miktarın dönüşümü için daha çok katalizör gerek olur.
7. Yüksek molar debide daha da basınç düşüşü artar. Bunun nedeni de yukarıda açıklanmıştır.
8. Reaktör çapının değişimi dönüşümü pek etkilemez. Detayı yukarıda verilmiştir. Basınç düşüşünü arttırır. Ama basınç düşüşü çok düşük olduğundan dolayı dönüşüm az etkilenir. Reaktör çapının olduğu kadar büyük olması önerilir.
9. Katalizör çapının değişimi de basınç düşüşünü etkiler. Dönüşüm çok az etkilenir.
10. Başlangıç inörtün yüzdesinin azalması, reaktantların yüzdesinin artması demektir. Daha az inörtün olmasında fayda var. Çünkü reaktantlar artar ve o zaman reaksiyon daha hızlı olur. Ama çok yüksek dönüşüme ulaşmak zordur. Ama zaten birinci reaktörde, termodinamik açısından çok yüksek dönüşüme ulaşamayız. O yüzden birinci reaktörde inört maddenin yüzdesini az tutmamızda fayda var.
11. İkinci reaktöre beslemeden önce, birinci reaktöre beslenen akışkan ile karıştırma da da fayda var. O zaman daha dönüşüm yüksek olur.

İdeal olmayan reaktörler performansının simülasyonu.

Bizim bu çalışmada eksenel karışım modelini kullanarak farklı Pe sayıları için birinci ve ikinci mertebeden olan reaksiyonlar simülasyonunu yaptık.

A → ürünler

gibi bir reaksiyon için, eksenel karışım etkisini katarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{D_a}{uL} \frac{d^2 X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} + k\tau C_{Ao}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0 \quad (5.9)$$

Burada, D_a = Dağılım (dispersion) katsayısı,

u = Lineer hız

L = Reaktör uzunluğu

X_A = Dönüşüm
 τ = Boşluk zamanı
 k = Reaksiyon hız sabiti
 C_{Ao} = A'nın başlangıçtaki konsantrasyonu
 y = Reaktör boyunca herhangi mesafe
 z = Boyutsuz mesafe (y/L)
 $\frac{uL}{D} = \frac{\text{Konveksiyon}}{\text{difüzyon}} = \text{Pe sayısı}$

Daha sonra yukarıdaki denklem şöyle yazılabilir:

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} + k\tau C_{Ao}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0 \quad (5.10)$$

Yukarıda dediğimiz gibi Pe sayısı sonsuza gittiğinde, yukarıdaki denklem ideal PAR'e dönüşür. Pe sayısı sıfır olduğunda ise ideal TKSR olur. Bu yüzden biz farklı değerdeki Pe sayısı için bu denklemi, birinci merteben reaksiyon kabul ederek çözebiliriz. C_{Ao} , τ , ve k değerleri önceden verilmiştir. Denklemi çözdüğümüzde, Pe sayısı ne kadar yüksek olursa o kadar dönüşüm de yüksek olur (Şekil 4.46 ve Tablo 4.7). Pe sayısının yüksek olması demek, reaktörde eksenel karışım daha az demektir (tam tersi de, Pe sayısının küçük olması, eksenel karışım yüksek demektir).

İkinci mertebeden bir reaksiyon için yukarıdaki denklemi MATLAB'da çözmeye çalıştığımızda analitik çözümünü bulamadık. Bu yüzden, literatürlere bakarak oradan grafiksel çözüm bulabildik [29].

Biz, $Pe = 1/4$, $\tau = 5 \text{ min}$, $k = 2 \text{ L/(mol-min)}$, $C_{Ao} = 1 \text{ mol/L}$ olarak aldık ve çözdük. İkinci mertebeden reaksiyon için, reaktör çıkışındaki ($z = 1$) dönüşüm $X_A \approx 0.85$ oldu. Aynı şartlar için birinci mertebeden reaksiyon için $X_A \approx 0.98$, ve ideal durumda ise $X_A \approx 0.99$ oldu. Bu sonuçlardan görebildiğimiz gibi, reaksiyon mertebesinin yüksek olması, eksenel karışımı arttırır ve daha da düşük dönüşümü verir veya tersi. Bunun fiziksel anlamı ise, eksenel karışımdan dolayı reaksiyona katılmakta olan gereksiz paketler ile açıklanabilir.

Sonuç:

1. İdeal reaktör modellerinin her biri, çok basitleştirildiğinden dolayı gerçek olayları tamamen anlatamaz.
2. Reaktördeki eksenel karışım, reaktör perfansına ters etki eder.
3. Eksenel karışım etkisi, mertebe yükselince artar.

KAYNAKLAR

- [1] Selahattin Gültekin, Kişisel Görüşme, (Kimya Mühendisliği Bölümü), 2017
- [2] Matthew J. K., Michael M., Davenport W.G., Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, Control and Optimization, Elsevier Ltd., 2006
- [3] Friedman F. 1982. Chem. Eng. Prog., 78(2), 51.
- [4] Harrer T. S. 1969. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2E., Vol. 19. New York, Wiley-Interscience.
- [5] Charles G. Hill, Jr., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, 1st Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- [6] Fogler, H. S., *Essential of Chemical Reaction Engineering*, 1st Ed., Pearson Education, Inc., 2011.
- [7] Rock, P. A., *Chemical Thermodynamics*, Mill Valley, CA: University Science Books, 1983
- [8] Charles G. Hill, Jr., Thatcher W. Root, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2014
- [9] Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Ed., Pearson Education, Inc., 2006
- [10] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1999
- [11] Atkins, C. J., *Equilibrium Thermodynamics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1983
- [12] Levenspiel, O. and Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1431, 1959.
- [13] Levenspiel, O. and Bischoff, K. B., *Ind. Eng. Chem.*, 53, 313, 1961.
- [14] Satterfield, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, Inc., pp. 1-23, 1980
- [15] Gültekin, S., *Chemical Reaction Engineering*, Kyrgyz-Turkish Manas University Press, 2018 (Baskıda)

- [16] Bayraktar, E., *Tutuklanmış A. Niger ile Sitrik Asit Üretiminin Gerçekleştiği Üç Fazlı Dolgulu Kolon Biyoreaktörünün Modellenmesi*, Doktora Tezi, Ankara Univ., Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 1998
- [17] Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1972.
- [18] Gültekin, S. and Kalbekov, A., *Effect of Backmixing on the Performance of Tubular-Flow Reactors*, International Conference on Chemical and Biochemical Engineering (ICCBE III), March 18-24, 2017, Istanbul – Turkey
- [19] Walas, S. M. and Brenner, H., *Reaction Kinetics for Chemical Engineers* Umi Pub, 1999
- [20] Davis, M.E. and Davis, R.J., *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*, 2E, McGraw-Hill, 2003
- [21] Froment, G. F. and Bischoff, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3E, Wiley, 2011
- [22] Schmidt, L.D., *The Engineering of Chemical Reactions*, Oxford Uni. Press, 1998
- [23] Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3E, McGraw-Hill, 1981
- [24] Luyben W. L. 1999. *Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers*, 2E. McGraw-Hill Book Company
- [25] Chase, M. W. 1998. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4E., American Chemical Society and American Institute of Physics, Woodbury, New-York. Available at: <https://janaf.nist.gov/>
- [26] Eklund R. B. 1956. Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, as quoted by J. R. Donovan. In: *The Manufacture of Sulfuric Acid*, ACS Monograph Series 144, Duecker W. W. and West J. R. 1959. New York, Reinhold (eds), pp. 166–168.
- [27] Fogler H. S. 2016. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 5E., Pearson Education, Inc. Chp. 11.
- [28] Gaskell, D.R. 1981. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New-York, NY, pp. 212-259.
- [29] John B. Butt, *Reaction Kinetics and Reactor Design*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., 2000

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve soyadı	Alimcan Kalbekov
Uyruğu	Kırgız
Doğum yılı	22.10.1993
Cep Numarası	+996709224439
E-mail	alimzhan.kalbekov@bk.ru

Eğitim

Ünvan	Yer	Yıl
Yüksek Lisans	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı	2016-...
Lisans	Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Кыргыз- Түрк, Мühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	2016
Okul	N. Kuşmatov №9, Suluktu, Batken	2011

Yabancı Dil

- İngilizce
- Türkçe
- Rusça