

LAMİNAR AKIŞLI ADYABATİK BORU REAKTÖRÜNÜN
TEORİK İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Yük.Müh. Ali Kemal YAKUT

T. C.

**Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

Tezin Enstitüye verildiği Tarih : 18 Şubat 1987

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Ekim 1987

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Ahmet Rasim BÜYÜKTÜR

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Doğan ÖZGÜR

Doç.Dr. Osman F.GENCELİ

EKİM 1987

ÖNSÖZ

Yeni enerji kaynakları temiz ve tükenmez olduğu halde güç potansiyeli düşük, kesikli ve şiddeti değiştiğinden depolama gerektirir. Ayrıca, taşınır formda bulunmaması ve araçlarda yakıt olarak kullanılmaması büyük dezavantajdır. Bu bilgilerin ışığında yeni enerji kaynakları ile tüketim yerleri arasında köprü kuracak dezavantajları asgariye indirecek ara sistem hidrojen enerjisidir.

Hidrojen temiz, zehirsiz ve aynı zamanda çok yönlü kullanılabilen bir elementtir. Deniz ve göllerin su formunda bol miktarda bulunma avantajının yanında ışınları küçük bir hedef alana yoğunlaştıran optik sistemler yardımıyla güneş enerjisinden de elde edilebilir. Ancak, çok yüksek difüzyon kabiliyeti nedeniyle depolanması büyük problem arzemektedir. Aktif katalizatörler kullanılarak reaktörlerde hidrojenleme reaksiyonları uygulaması ile bu probleme en uygun çözüm bulunabilmektedir. Yakıt tekniği açısından, doymamış hidrokarbonlara hidrojenleme reaksiyonları uygulamak suretiyle ısı değerinin yükseltilmesi büyük önem taşımaktadır. Hidrojenleme reaktöründeki enerji ve kütle blânçolarının incelenmesinde karşılaşılabilecek ilk sorun, hidrojenleme ile ilgili reaksiyonkinetiksel büyüklüklerin bilinmesidir.

Yapılan bu çalışma, ileride yapılabilecek deneysel çalışmalara, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün sağlıklı bir şekilde tespit edilebilmesi yönünden önemli ölçüde bir katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmamın bütün safhalarında ilgi ve yardımlarıyla bana sürekli destek sağlayan değerli tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ahmet Rasim BÜYÜKTÜR'e; ayrıca doktora konusunun verilmesinde ve çalışmanın neticeye ulaşmasında yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. İng. Z. Kâzım TELLİ'ye teşekkürü borç biliyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
NOTASYON LİSTESİ	III
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	IX
ÖZET	X
SUMMARY	XI
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Genel	1
1.2. Bilinenler	3
BÖLÜM 2. MATEMATİKSEL TANIM	7
2.1. Genel	7
2.2. Akış Denklemleri	8
2.3. Kütle Transfer Denklemleri	11
2.4. Enerji Denklemi	13
2.5. Başlangıç ve Sınır Şartları	17
2.6. Fiziksel Özellikler	24
2.7. Kimyasal Denge	30
2.8. Denlem Takımının Çözümü	34
BÖLÜM 3. ÇÖZÜM SONUÇLARI	37
3.1. Hız Alanı ve Basınç Kaybı	37
3.2. Sıcaklık ve Konsantrasyon Alanı	47
3.3. Kimyasal Dönüşüm	59
3.4. Yaklaşık Çözümle Reaksiyonkinetiksel Büyüklüklerin Belirlenmesi	62
SONUÇ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

NOTASYON LİSTESİ

A, B, C	reaktanlar ve reaksiyon ürünü
A_f	frekans faktörü
C_A	reaktanın molar konsantrasyonu
C_p	özgül ısı
C_p^*	boyutsuz özgül ısı
C_{pM}	molar özgül ısı
d	boru çapı
Da_0	Damköhler sayısı
\bar{D}_a	ortalama Damköhler sayısı
D_{ij}	ternler difüzyon katsayısı
D_{ij}^*	boyutsuz ternler difüzyon katsayısı
\mathcal{D}_{ij}	biner difüzyon katsayısı
\mathcal{D}_{ij}^*	boyutsuz biner difüzyon katsayısı
E_A	aktivasyon enerjisi
E^*	boyutsuz aktivasyon enerjisi
h	özgül entalpi
ΔH_R^0	reaksiyon entalpisi
H^*	boyutsuz reaksiyon entalpisi
ΔH_0	(3.5.10) denkleminde entegrasyon sabiti
\dot{H}	eksenel entalpi akımı

ΔG°	serbest reaksiyon entalpisi (reaksiyon GİBBS enerjisi)
k	reaksiyon hız sabiti
K_p	denge sabiti
L_g	gelişme uzunluğu
Le	Lewis sayısı
\dot{m}	difüzyon kütle akımı
$\dot{m}_{i,r}$	kütle cinsinden dönüşüm miktarı
\dot{M}	eksenel kütle debisi
\dot{n}_r	reaksiyon hızı
N	mol sayısı
n	reaksiyon mertebesi
P	basınç, kısmi basınç
P^*	boyutsuz basınç
Pr	Prandtl sayısı
r	radyal koordinat
r^*	boyutsuz radyal koordinat
Δr^*	radyal aralık
Re	Reynolds sayısı
R	boru yarıçapı
Sc	Schmidt sayısı
t	zaman
T	sıcaklık
T^*	boyutsuz sıcaklık
\bar{T}	ortalama sıcaklık

$\bar{T}_{ad,CO}^*$	ortalama boyutsuz adyabatik sonsuz sıcaklık
u	eksenel hız
u^*	boyutsuz aksenal hız
v	radyal hız
v^*	boyutsuz radyal hız
x	eksenel koordinat
x^*	boyutsuz aksenal koordinat
Δx^*	eksenel aralık
y	ağırlık yüzdesi cinsinden konsantrasyon
y_A	kalan
\dot{q}	radyal ısı akısı
\dot{q}_E	difüzyon ısı akısı
α	dönüşüm
β	genleşme sayısı
ρ	yoğunluk
ρ^*	boyutsuz yoğunluk
η	dinamik viskozite
η^*	boyutsuz dinamik viskozite
M	mol yüzdesi
M^*	boyutsuz mol yüzdesi
ν	stokiyometrik katsayı
λ	kondüktivite
σ	ağırlık faktörü
\bar{R}	genel gaz sabiti
Φ	(3.5.1) ve (3.5.2) denklemlerinde parametre

$\sigma, \Omega_D, \Omega_T, \epsilon/k$ Lennard-Jones parametreleri

İndisler

- o boru girişı
- A, B reaktanlara ait
- C reaksiyon ürününe ait
- i i bileşenine ait
- j j bileşenine ait
- k gaz karışımına ait
- x aksenal yönde
- c cidarda



ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1 : İzoterm olmayan reaktöre ait koordinatlar
- Şekil 2 : Eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerlerinde boyutsuz eksenel hız profilleri
- Şekil 3 : Boyutsuz maksimum eksenel hızın eksenel koordinat x^* 'a bağlı olarak değişimi
- Şekil 4 : Boyutsuz eksenel ortalama hız ve boyutsuz ortalama yoğunluğun çeşitli Damköhler sayılarında eksenel değişimi
- Şekil 5 : Reaktan konsantrasyonu $Y_{A_0} = 0,6$ halinde çeşitli Da_0 değerleri için boyutsuz eksenel ortalama hız ve boyutsuz ortalama yoğunluğun eksenel değişimi
- Şekil 6 : $Y_{A_0} = 0,6$ halinde çeşitli Damköhler sayılarında boyutsuz kayma gerilmesinin eksenel değişimi
- Şekil 7 : $Y_{A_0} = 0,6$ halinde Da_0 'ın çeşitli değerleri için boyutsuz basınç kaybının eksenel değişimi
- Şekil 8 : $Y_{A_0} = 0,6$ ve $Da_0 = 50,0$ halinde eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için boyutsuz terner difüzyon katsayılarının radyal değişimi
- Şekil 9 : $Y_{A_0} = 0,6$ ve $Da_0 = 50,0$ halinde eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için reaktan konsantrasyonunun radyal değişimi
- Şekil 10: $Y_{A_0} = 0,6$ ve $x^* = 4.10^{-2}$ halinde çeşitli Da_0 değerleri için reaktan konsantrasyonunun radyal değişimi
- Şekil 11: Eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için boyutsuz sıcaklığın radyal değişimi
- Şekil 12: Boyutsuz sıcaklığın çeşitli Damköhler sayılarına bağlı olarak radyal değişimi
- Şekil 13: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ durumlarında Damköhler sayısı Da_0 'a bağlı olarak boyutsuz cidar sıcaklığının eksenel değişimi
- Şekil 14: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ durumlarında çeşitli Da_0 değerleri için cidardaki boyutsuz ısı akımı \dot{q}_C^* 'in eksenel koordinat x^* 'a ve Da_0 'a göre değişimi

- Şekil 15: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ hallerinde cidardaki A reaktanı boyutsuz kütle akımı \dot{m}_{AC}^* 'ın aksenal koordinat x^* 'a ve Da_0 'a göre değişimi
- Şekil 16: A reaktanı konsatrsayonu $Y_{A_0} = 0,01$ durumu için teori ve deneysel verilerin logaritmik Sherwood sayısı üzerinden karşılaştırılması
- Şekil 17: $Y_{A_0} = 0,3$ için kimyasal dönüşüm ve kalan
- Şekil 18: $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan
- Şekil 19: Propilenin hidrojenlenmesi modelinde $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan
- Şekil 20: Bütilenin hidrojenlenmesi modelinde $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan

TABLO LİSTESİ

- Tablo 1 : Reaksiyonlardaki maddeler için özgül ısı, dinamik viskozite ve kondüksiyon katsayıları ile sıcaklık üsleri.
- Tablo 2 : Madde çiftleri için biner difuzyon katsayıları, sıcaklık üsleri, Le , Sc ve Pr sayıları.
- Tablo 3 : İncelenen reaksiyonlara ait reaksiyon entalpisi, denge sabiti ve dönüşümün sıcaklıkla değişimi.



ÖZET

LAMİNAR AKIŞLI ADYABATİK BORU REAKTÖRÜNÜN TEORİK İNCELENMESİ

Bu çalışmada laminar akışlı adyabatik boru reaktöründe etilenin hidrojenlenmesi modeli esas alınmıştır.

Laminar akış esası altında akışı, enerjiyi ve difuzyonu tanımlayan ve ekzakt çözümü belirleyen matematiksel eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitliklerde aktivasyon enerjisi yer almaktadır. Şimdiye kadarki uygulamalarda büyüklüklerin tayini konusunda izoterm koşulu seçilmektedir. Böyle bir seçimle matematiksel tanımda beliren aktivasyon enerjisi elimine edilmiş olmaktadır. Bu yolla yapılan ölçmeler izoterm reaktörü belirleyen basit matematiksel ifadelerle değerlendirilmektedir. İzoterm koşulunu sağlayabilmek için çalışmalarda, reaktan konsantrasyonu çok küçük alınmakta, ölçme hataları neticeyi önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle literatürde reaksiyon kinetiği konusunda çelişkili neticelere rastlanmaktadır.

Sunulan çalışmada reaksiyonu belirleyen Damköhler sayısı (Da_0) yerine, aktivasyon enerjisini elimine eden bir ortalama Damköhler sayısı (\bar{Da}) tanımı yapılarak izotermal olmayan şartlarda, büyük reaktan konsantrasyonu değerleri için adyabatik reaktör matematiksel olarak tanımlanmıştır. Böylece adyabatik boru reaktöründe etilen hidrojenlenmesi model reaksiyonu için ekzakt ve belirlenen bu yeni yöntemle yaklaşık olarak hesaplanmış; elde edilen sonuçların tam bir uyum içinde olduğu görülmüştür.

Takdim edilen matematiksel tanımda sadece ortalama Damköhler sayısı (\bar{Da}) parametre olarak belirlediğinden herhangi bir ekzoterm gaz reaksiyonu için çeşitli \bar{Da} değerlerinde denklem takımı çözülerek dönüşüm diyagramları hazırlanır. Hazırlanan bu diyagramlar yardımıyla dönüşüm ölçme değerlerine ait \bar{Da} değerleri belirlenir ve buradan da reaksiyon hız sabiti değerleri hesaplanır. İlgili sıcaklık $T = 0.5 (T_0 + T_{ad,\infty})$ şeklinde tanımlandığından, en küçük kareler yöntemiyle aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü sağlıklı olarak belirlenebilir.

Bu çalışmada ayrıca, propilen ve bütilen hidrojenlenmesi reaksiyonları için önerilen yaklaşık çözüm yöntemiyle hesaplanan dönüşüm diyagramları da verilmiştir.

SUMMARY

A THEORETICAL INVESTIGATION OF THE LAMINAR FLOW ADIABATIC TUBULAR REACTOR

The pure and renewable energy sources need to be stored because of their comparatively low and variable potential. Storage of energy presents a very difficult problem. From this point of view, the use of hydrogen energy seems to have the least number of problems.

Hydrogen is pure and nonpoisonous, however due to its high diffusive nature, it is extremely difficult to store this element. Therefore instead of storing pure hydrogen, it is recommended to store this substance by hydrogenating the unsaturated hydrocarbons. It is also possible to increase the heat capacity in this manner.

The first problem encountered in the process of investigating the balance between the energy and mass in the hydrogenation reactor, is to determine the chemical reaction associated with hydrogenation in the hydrogenation reactor.

This study aims to develop the background that shall be useful in future experimental studies to determine the activation energy and the frequency factor in a correct manner.

Hydrogenous catalytic gas reactions occur on solid surfaces known as catalysts. Reaction occurs in two distinct stages. In the first stage, reactants in gaseous form diffuse into the hard surface of the catalyst and is adsorbed by the active spots. The reaction now terminates and the products of the reaction become conspicuous. Shortly after, the products are desorbed, leave the hard surface and are converted into the gaseous form.

In technical practice, in order to do the analysis and calculations relating to the chemical conversion in a reactor, it is essential to know the values known as the activation energy and the frequency factor. According to the equation of Arrhenius, the ratio and the constant of reaction can be determined:

$$k = A_f \cdot e^{-E_A/RT}$$

where

E_A is the activation energy

A_f is the frequency factor

The reaction-kinetic value is determined in adiabatic tubulars containing noncatalytic material under various conditions of chemical conversion. These measured values are shown in proper mathematical terms suitable for the conditions under which the measurements were performed. The mathematical model of a tubular reactor is generally made by using the equations of conservation of momentum, mass and heat.

In steady tubular reactors, variation of mole quantity (concentration) and temperature cause changes in axial velocity together with the appearance of radial convection currents. Consequently, in order to calculate radial and axial velocities in laminar flow reactors, use of Navier-Stokes equations are made. Due to the decrease of the mole quantity, the expansion term is neglected. In addition to this, the simplified process of Prandtl is applied and equality of pressure in radial direction is assumed. To calculate the radial velocity the equation of continuity is used.

In forming the equations for the transfer of mass, mass transfer in three directions was taken into consideration. Axial and thermodiffusion were neglected and the ternary diffusion coefficients, D_{AC} and D_{CA} were taken from Telli [25]. Effects of energy and mass transfer on each other were taken into account in forming the energy equations. On the other hand the axial transfer of heat was neglected in this formulation.

Physical properties taking place in the equations for the conservation of momentum, mass and heat, are dependent on temperature and concentration. Furthermore the system of equations is nonlinear. In the formulation of equations for the flow field, diffusion and energy nondimensional values of density were defined.

Boundary conditions were defined in order to solve the system of equations. Further studies on the activation energy led to the introduction of the latter as a parameter into the equation system. This however has rendered the equation system non-solvable. As shall be explained later, in order to obtain a specific solution of the equation system, the activation energy had to be excluded from the equation system.

In other studies made up to date, concentrations of reactants were restricted to low values and the reactor was taken to be in an isothermal state. Thus by holding the density and other physical characteristics constant, the transfer of mass was expressed by a single equation and the activation energy in the boundary conditions was eliminated. Since the heat of reaction released had a small value, temperature in the whole reactor remained constant. Such studies of isothermal nature have not been able to serve any practical use except the revelation of the chemical conversion of the diffusion. Under certain circumstances contradictions in the reaction kinetics were observed.

Physical properties related to gas mixtures that are considered in the mathematical model, are taken as dependent on temperature and concentration. In addition to above additions related to the consideration of temperature variation in the model reactions, reaction enthalpies, equilibrium and chemical conversions have been defined.

Equation systems for flow, energy and mass transfer in the reactor ((3,4,13).....(3,4,17)) are nonlinear. Due to the fact that the physical characteristics have been considered in detail, solution by classical methods is not possible. For this reason the finite difference method was used in the solution. Consequently the nonlinear terms in the equation system were linearized. The finite difference formulas thus obtained were solved iteratively. In the numerical solution, the unknown being calculated discretely, the axial and radial distances are defined by Δx^* and Δr^* . i and j indices in the finite difference formulas denote nodal points in the axial and radial directions respectively. For values obtained in each step of iteration, relative error criterion was defined as follows:

$$\left| \frac{(T-T')}{T} \right| \leq 10^{-4}$$

A stability factor, σ , equal to 0.75 was used in the calculations.

Examination of the numerical solution show that during the course of the reaction velocity rises connected with a pressure drop are observed, especially due to the rise of temperature and drop in density. Rise of temperature also affects the transport phenomena directly, since following a rise in temperature, values of η_k^* , λ_k^* , D_{AC}^* and D_{CA}^* increase. In an adiabatic reactor, the maximum temperature obtained at the end of reaction is known as the adiabatic end temperature:

$$T_{ad,co}^* = 1 + Y_{A_0} \cdot H^*$$

Rise of the reactant concentration increases the Y_{A_0} value.

The sole experimental data for ethylene hydrogenation model in the adiabatic tubular reactors are those given by Renken [16] and those determining the chemical conversion by the logarithmic Sherwood number. The theoretical values calculated from the data of Renken are given in figure 16. Renken made his measurements at a temperature of 457 K. The theoretical curve was calculated by taking the entry temperature of 400 K. Therefore, although the theoretical curve remains slightly above the test data, a perfect conformity has been obtained.

Due to the fact that the reactant concentration above is high, the release of heat in the reactor, the rise of temperature, activation energy appearing in the boundary conditions render the solution of the problem impossible. For this reason, in the present studies, an average temperature was defined as follows:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_{ad,\infty})$$

and an average Damköhler number was defined as:

$$\bar{Da} = \frac{k(\bar{T})R \cdot \rho_0 \cdot \bar{R}^2 T^2}{\mu_B \cdot \mathcal{D}_{AB_0}}$$

Therefore, activation energy was excluded from the boundary conditions and new boundary conditions were adapted by taking this average Damköhler number as parameter. The following equation can be written which expresses the relationship between the Damköhler number Da_0 and the average Damköhler number \bar{Da} :

$$\bar{Da} = Da_0 \exp \left(E_A^* \left(\frac{1}{0,5(1+T_{ad,\infty}^*)} \right) \right)$$

Approximate solution was obtained by solving the finite difference equations iteratively. This solution was found on the basis of flow, energy and mass transfer equations, under the boundary conditions given above.

Since the average Damköhler number \bar{Da} is the only parameter in the approximate mathematical solution, the chemical conversion diagrams belonging to any exothermic catalytic gas reaction can be prepared by solving the system of equations for various values of \bar{Da} . By means of these diagrams the \bar{Da} values for the measured values of conversion corresponding to the average temperature, \bar{T} defined as:

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_o + T_{ad,\infty})$$

are obtained. Thus from these values the activation energy and the frequency factor for the concerning reaction can be determined.

Also in this study, chemical conversion diagrams for the reactions of propylene and butylene hydrogenation are given with the approximate method of solution.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Genel

Heterojen katalitik gaz reaksiyonları katalizatör denilen katı yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlardır. Proses iki kademede vuku bulmaktadır. Öncelikle gaz halindeki reaktanlar katı katalizör yüzeyine difuzlenmekte ve aktif noktalarda adsorblanmaktadır. Burada reaksiyon olayı meydana gelmekte ve reaksiyon ürünü ortaya çıkmaktadır. Daha sonra bu reaksiyon ürünü dezorblanmakta ve katı yüzeyini terk ederek gaz ortama difuzlenmektedir. Teknik pratikte bu tür ekzoterm katalitik reaksiyonlar için katalizatör dolgulu reaktörler kullanılmakta, dolayısıyla katalizatör yüzeyi büyük tutulmaktadır. Ancak böyle bir reaktörün tasarımı ve kimyasal dönüşümün hesaplanabilmesi için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü denilen reaksiyonkinetiksel büyüklüklerin bilinmesine gerek vardır. Bu büyüklüklerle Arrhenius denklemine göre reaksiyon hız sabiti belirlenmektedir.

Reaksiyonkinetiksel büyüklüklerin tespiti için dolgusuz boru şeklinde laboratuvar reaktörlerinde kimyasal dönüşüm çeşitli şartlarda ölçülür ve bu ölçme değerleri ölçme şartlarına uygun matematiksel ifadelerle değerlendirilir. Bir boru reaktörün genel olarak matematiksel tanımında akış, kütle ve ısı transferi denklemleri yer almakta, fiziksel özelliklerin konsantrasyona ve sıcaklığa bağımlılığı bu denklem

takımını lineer olmayan şekle getirmektedir. Ayrıca sınır şartlarında problemde bilinmeyen olarak beliren aktivasyon enerjisi yer almaktadır. Bu durum problemi çözümsüz hale getirmektedir. Şimdiye kadar ki uygulamada reaktan konsantrasyonları küçük alınmakta boru reaktörü izoterm duruma getirilmekte, olayı sadece bir tek kütle transferi denklemi belirleyebilmekte, yoğunluk ve diğer fiziksel özellikler sabit tutulmakta, bu suretle sınır şartlarındaki aktivasyon enerjisi elimine edilmektedir. Ortaya çıkan reaksiyon ısısı küçük olduğundan sıcaklık bütün reaktörde sabit kalmaktadır. İzoterm koşullu çalışmalar difuzyonun kimyasal dönüşüme etkisini açıklamaktan başka pratik bir yarar sağlayamamıştır. Bu suretle tespit edilen reaksiyonkinetiksel büyüklüklere ait değerler gelişkilidir.

Yukarıda reaktan konsantrasyonunun büyük alınması durumunda boru reaktöründe ısınma meydana geleceği ve sınır şartlarında beliren aktivasyon enerjisi nedeniyle problemin çözümsüz hale geldiği belirtilmiştir. Aktivasyon enerjisi, Telli [27] tarafından ortalama Damköhler sayısı tanımlanarak, elimine edilmiş ve problem çözülebilir duruma getirilmiştir. Bu yöntem yüksek Reynolds sayıları için geçerli ideal reaktöre etilen hidrojenlenmesi örneğinde uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır [27].

Bu çalışmada sözü edilen yöntem laminar akışlı adyabatik boru reaktörüne uygulanacak, ekzakt ve yaklaşık sonuçlar karşılaştırılacaktır.

1.2. Bilinenler

Etilenin hidrojenlenmesinde aşağıdaki denklem uyarınca,



bir mol etilen ile bir mol hidrojenden bir mol etan oluşmaktadır. Belirtilen reaksiyonun hızını artırmak için bakır-magnezyum, alüminyumlu nikel gibi katalizatörler yanında genellikle uygulamada daha etkili ve başarılı katalizatörler olarak plâtin ve siyah palladyum kullanılmaktadır.

Etilen hidrojenlenmesi R. Wynkoop ve R.H. Wilhelm [30] tarafından bakır - magnezya katalizatörlerle teorik ve deneysel incelenmiştir. İncelemede 282-352K arası sıcaklıklarda reaksiyonun hidrojene göre birinci mertebeden ve

$$k = 24948.5 e^{-55757.5/\bar{R}T} \quad (2.2)$$

olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sürekli boru reaktörde yapılmıştır.

Wynkoop ve Wilhelm'in bu çalışması yanısıra AC. Pauls, EW. Comings ve J.M. Smith [12] ise alüminyumlu nikel katalizatör kullanarak diferensiyel boru reaktörde etilen hidrojenlenmesini inceleyerek 303-353K arasında değişen sıcaklıklar için aktivasyon enerjisi, $E_A = 48557.6 \text{ J/mol}$ değeri bulunarak reaksiyonun hidrojene göre birinci mertebeden olduğunu tespit etmişlerdir.

Daha sonra 1964'te H.W. Brauer ve F. Fetting [3] plâtin katalizatörle etilen hidrojenlenmesi 293-433K arası

çidar sıcaklıklarında deneysel olarak incelemişlerdir. Katalizatör aktivitesi küçük miktarda oksijen ilâvesiyle artırılmıştır. Model reaksiyonun etilen üzerinden birinci mertebeden olduğu ve yan reaksiyonların yer almadığı belirtilmiştir. Katalitik plâtin plâka boru ortasına konularak, giriş karışımında etilen konsantrasyonu %1, azot %95 ve eylemsiz gaz alınmıştır. Böylece, yüksek sıcaklıklarda aktivasyon enerjisinin, $E_A = 7535 - 10046.4 \text{ J/mol}$ olduğu belirtilmektedir.

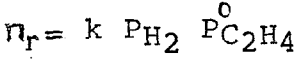
Çalışmamızda yüksek sıcaklıklar geçerli olduğundan $E_A = 10046.4 \text{ J/mol}$ değeri kabul edilmiştir.

A. Renken [16] 1968 yılında model reaksiyonu siyah paladyum katalizatör kullanarak deneysel incelemiştir. Katalizatörün 373 K 'ın üzerindeki sıcaklıklarda yüksek aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. Giriş karışımında etilen %1, azot %95, hidrojen %4 alınmış ve küçük miktar oksijen katılmıştır. Bu suretle adyabatik reaktörde izoterm koşulu sağlanmıştır. $393 \leq T \leq 423 \text{ K}$ için $E_A = 15027.7 \text{ J/mol}$ ve $423 \leq T \leq 453 \text{ K}$ için de $E_A = 5567.4 \text{ J/mol}$ değerleri tesbit edilmiştir. $T > 433 \text{ K}$ durumunda kütle transferinin etkili olduğu belirtilmektedir. Reaksiyon etilen üzerinden birinci mertebededir. Boru girişinde parabolik hız dağılımı vardır. Çünkü gaz reaktöre girmeden önce ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Renken [16] ayrıca $Sh_{1n} = f(x^*)$ şeklinde $Da_0 = 14,5$ için ölçme değerleri vermektedir.

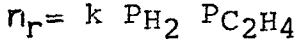
R.N. Pease ve C.A. Harris [13] ile R.N. Pease ve A. Wheeler [14] çalışmalarında bakır ve plâtin katalizatörlerde reaksiyon hızı için aşağıdaki ifadeleri tespit etmişlerdir.

$$r_r = k P_{H_2}^{-0.5} P_{C_2H_4}$$

273 K civarında



373 K civarında



473 K civarında

Demekki model reaksiyon yüksek sıcaklıklarda ikinci mertebededir.

Arno Löwe [8] çalışmasında hidrojen gaz reaksiyonları için kullanılan laboratuvar reaktörleri ve reaksiyonkinetiksel ölçmeler üzerine bilgi vermektedir. Bu konuda yapılmış çalışmalara değinilmekte ve reaksiyon kinetiği ile transport olaylarının birlikte ele alınması gerektiğini belirtmektedir.

V. Asbeck [1] adyabatik bir boru reaktöründe katalitik gaz reaksiyonlarını gelişmiş turbulanslı akışta incelemiştir. Ancak reaktan konsantrasyonu küçük alındığından fiziksel özellikler ve yoğunluk sabit tutulmuştur. Burada izotermal ve izotermal olmayan reaktörler üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar topluca bildirilmektedir. Ayrıca soğutmalı reaktörlerde cidar sıcaklığını sabit tutmak için soğutma koşullarının karmaşık olduğu belirtilmektedir.

Maret, D. etal [9] çalışmalarında hidrojen püskürtücü yardımıyla aktive edilen alüminyum oksitli bir ortamda etilenin katalitik hidrojenlenmesini incelemişlerdir. 1983'te yayınlanmış bu çalışmanın yanı sıra aynı yıl Tsang, C.H. [28] bu defa plâtin katalizatörler üzerine bir çalışma yapmıştır. En son olarak Takasu, Y.etal [21] 1985'te yayınladıkları makalede küçük palladyum parçacıkları katalizatör kullanarak etilenin hidrojenlenmesi olayını incelemişlerdir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda sürekli kabul olarak reaktan konsantrasyonu mümkün merteye küçük tutularak ekzoterm katalitik gaz reaksiyonu bir izotermal reaksiyon şeklinde mütalaa edilmiştir.

Giriş kısmında ideal reaktör şartlarının ancak çok yüksek Reynolds sayıları durumu için geçerli olduğu belirtilmektedir. Bu hal reaktör boyunun aşırı uzun olmasına te- kabül etmektedir. Dolayısıyla laboratuvar şartlarında böyle bir reaktör uygulamasının imkansızlığı göz önüne alınmıştır. Ayrıca, katalizatörün 373 K'in üzerindeki sıcaklıklarda yük- sek aktiviteye sahip olduğu da dikkate alınarak etilen ile hid- rojen reaktöre girmeden önce karıştırılarak bir ön ısıtmaya tabi tutulacağından akış doğrudan doğruya gelişmiş laminar akış olarak alınmıştır.

Giriş kısmında belirtilen hususların araştırılması için gereken matematiksel tanım: boru içindeki hız, konsant- rasyon ve sıcaklık değişimini aksenal ve radyal yönde dikka- te alacak şekilde belirlenmelidir.

BÖLÜM 2. MATEMATİKSEL TANIM

2.1. Genel

Model reaksiyon equimolar değildir. Zira iki mol reaktandan bir mol reaksiyon ürünü meydana gelmektedir. Sürekli boru reaktörlerde mol sayısı değişimi, aksenal hızların değişmesine ve bununla beraber radyal konveksiyon akımlarının oluşumuna sebep olmaktadır. Dolayısıyla, lâminar akışlı reaktörde aksenel ve radyal hızların hesaplanması için akış denklemlerine ihtiyaç vardır.

Söz konusu heterojen reaksiyon ekzoterm olduğundan, boru cidarında ısı açığa çıkmaktadır. Boru kesiti üzerindeki farklı sıcaklık dağılımını, boru içindeki fiziksel ve kimyasal işlemler belirlemektedir. Bu çalışmada, sıcaklık alanı enerji denklemi ile belirtilecek ve çözümde cidar sıcaklığı sabit olmayıp boru boyunca artacaktır. Bu artış enerji denkleminin cidara uygulanmasında reaksiyonun cidarda oluştuğu dikkate alınarak tanımlanacaktır.

Boru içindeki farklı sıcaklıklar, ideal gaz denklemine göre, gaz karışımının yoğunluğunu değiştirdiğinden süreklilik nedeni ile hız alanı etkilenecektir. Bu, ısı transferinin ve mol sayısı değişiminin hız alanı üzerinde müşterek etkilerinin olduğu anlamına gelir.

Difüzyonun heterojen kimyasal dönüşüm üzerine etkisi, şimdiye kadar yapılan çalışmalarda ancak reaktan konsantrasyonunun küçük olması durumunda incelenmiştir.

Bu çalışmalarda kütle transferi biner difüzyonla belirlenmiş ve difüzyonun önem taşımadığı sonucuna varılmıştır. Böyle bir yaklaşımın çalışmamızda da geçerli sayılması mümkün değildir. Reaktöre sadece reaktanlar verildiğinden gaz karışımındaki bileşenlere ait konsantrasyonlar büyük olmaktadır. Bu nedenle, konsantrasyonların kütle transferi denklemleri ile belirlenmesinde, üç bileşenli ideal gaz karışımlarına ait difüzyon teorisine [25] zorunlu olarak başvurulacaktır.

2.2. Akış Denklemleri

Eksenel ve radyal yönlerde akış için Navier-Stokes denklemleri:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \eta_k \frac{\partial u}{\partial r}) + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta_k \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right) \right] \quad (3.1.1)$$

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \eta_k \frac{\partial v}{\partial r}) + \frac{1}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \eta_k \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right) \right] \quad (3.1.2)$$

Bu denklemlerde eşitliğin sol tarafında konvektif terimler, sağ tarafında ise sırasıyla basınç gradyanı, sürtünme terimi ve genişleme terimleri yer almaktadır. Reaksiyonumuzda mol sayısı azalması nedeniyle hız alanında tabiatıyla değişme olacağından yukarıdaki denklemlerde yer alan genişleme terimleri ihmal edilecektir. Ayrıca, bu denklemlere W. Kaufman [7] tarafından belirtildiği üzere Prandtl sadeleştirme si uygulanacaktır.

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \eta_k \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x} \left[\eta_k \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right) \right]$$

$$\rho u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \eta_k \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{1}{3} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \eta_k \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv) \right) \right]$$

Neticede,

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho v \frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{dP}{dx} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \eta_k \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (3.1.3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} \approx 0$$

elde edilir. Bu ifadelerden birinci denklem u hızını belirler. İkinci ifade ise basıncın boru kesiti üzerinde eşit olduğunu, sadece aksenal koordinat x'e bağımlı olduğunu gösterir.

Radyal hız v'yi hesaplayabilmek için, süreklilik denklemi ele alınır:

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v) = 0 \quad (3.1.4)$$

Süreklilik denkleminin entegrasyonu: Önce boyutsuz hale getirmek için aşağıdaki boyutsuz büyüklükler kullanılacaktır.

$$r^* = r/R$$

$$x^* = \frac{x}{d} \frac{1}{Re Sc}$$

$$u^* = \frac{u}{u_0}$$

$$Re = \frac{u_0 \cdot d \cdot \rho_0}{\eta_0}$$

$$Sc = \frac{\eta_0}{\rho_{AB_0} \rho_0}$$

$$v^* = 2 \frac{v}{u_0} Re \cdot Sc$$

$$\rho^* = \rho / \rho_0$$

$$\frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* u^*) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (\rho^* r^* v^*) = 0 \quad (3.1.5)$$

Entegre edilmiş genel süreklilik denklemi:

$$\int_0^1 \rho^* u^* r^* dr^* + \int_0^{x^*} \rho_c^* v_c^* dx^* = \frac{1}{2} \quad (3.1.6)$$

Reaksiyonumuz heterojen katalitik olup boru cidarına giden kütle toplamı çıkan kütleyle eşit olduğundan cidarda radyal hız sifıra eşittir.

$$v_c^* = 0$$

Böylece;

$$\int_0^1 \rho^* u^* r^* dr^* = \frac{1}{2} \quad (3.1.7)$$

elde edilir.

Bu denklem hız matrisinin en alt kısmına Simpson kuralına göre yazılacak ve bu suretle basınç P bu matristen hesaplanacaktır.

Böylece; akışta beliren u, v, P gibi üç değişken için (3.1.3), (3.1.4) ve (3.1.7) ifadeleri çözüm için belirlenmiş olmaktadır.

2.3. Kütle Transfer Denklemleri

Problemimizde üç bileşenli kütle transferi söz konusudur. Daimî bir kütle transferi probleminde, silindirik koordinatlarda kütle bilançosu:

$$\frac{\partial (\rho_i u)}{\partial x} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \dot{M}_i) \quad (3.2.1)$$

şeklinde belirlenir.

Burada \dot{M}_i toplam kütle akımı (i bileşenine ait) olup

$$\dot{M}_i = \dot{m}_i + \rho_i v$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Burada \dot{m}_i i bileşenine ait difüzyon kütle akımıdır.

Bu ifade (3.2.1)'e yerleştirilerek, aksenal difüzyonun ve termodifüzyonun ihmali ve (3.1.4) ile daimî laminar akışta kütle transferi,

$$\rho u \frac{\partial y_i}{\partial x} + \rho v \frac{\partial y_i}{\partial r} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \dot{m}_i) \quad (3.2.2)$$

denklemlerle belirlenir.

Difüzyon kütle akımı \dot{m}_i olarak sistem üç bileşenli olduğundan, sadece \dot{m}_A ve \dot{m}_C alınacaktır.

$$\dot{m}_i = \rho \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N D_{ij} \frac{\partial y_j}{\partial r}$$

$$y_A + y_B + y_C = 1$$

$$\text{ve } \frac{\partial y_C}{\partial r} = -\frac{\partial y_A}{\partial r} - \frac{\partial y_B}{\partial r}$$

olduğundan

$$\dot{m}_A = -\rho D_{AC} \frac{\partial y_A}{\partial r} + \rho (D_{AB} - D_{AC}) \frac{\partial y_B}{\partial r} \quad (3.2.3)$$

$$\text{ve} \quad \dot{m}_C = -\rho D_{CA} \frac{\partial y_C}{\partial r} + \rho (D_{CB} - D_{CA}) \frac{\partial y_B}{\partial r} \quad (3.2.4)$$

dir. B bileşeni hidrojeni belirtmekte olup H_2 kütlece reaksiyonda az kullanıldığından, y_B büyük değişim göstermemektedir. Böylece bu bileşen eylemsiz gazmış gibi düşünülebilir. Telli [26] 'ye göre, bu durumda (3.2.3) ve (3.2.4)deki ikinci terimler ihmal edilebilir. Böylece elde edilen \dot{m}_A ve \dot{m}_C ifadeleri (3.2.2)'ye yerleştirilerek

$$\rho u \frac{\partial y_A}{\partial x} + \rho v \frac{\partial y_A}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{AC} \frac{\partial y_A}{\partial r} \right) \quad (3.2.5)$$

Aynı şekilde

$$\rho u \frac{\partial y_C}{\partial x} + \rho v \frac{\partial y_C}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D_{CA} \frac{\partial y_C}{\partial r} \right) \quad (3.2.6)$$

kütle transfer denklemleri elde edilir. Turner difuzyonu belirleyen difuzyon katsayıları D_{AC} , D_{CA} için TELLI [25] 'den

$$D_{AC} = \left((Y_B + Y_C) (M_B^* + Y_B (M_C^* - M_B^*)) \mathcal{D}_{AB} \mathcal{D}_{AC} + Y_A M_C^* \right. \\ \left. (M_B^* + Y_B (1 - M_B^*)) \mathcal{D}_{AC} \mathcal{D}_{BC} + Y_A Y_B M_B^* (M_C^* - 1) \mathcal{D}_{AB} \mathcal{D}_{BC} \right) / D \quad (3.2.7)$$

$$D_{CA} = \left((Y_A + Y_B) M_C^* (M_B^* + Y_B (1 - M_B^*)) \mathcal{D}_{AC} \mathcal{D}_{BC} + Y_C (M_B^* + Y_B (M_C^* - M_B^*)) \right. \\ \left. \mathcal{D}_{AB} \mathcal{D}_{AC} + Y_B Y_C M_B^* (1 - M_C^*) \mathcal{D}_{AB} \mathcal{D}_{BC} \right) / D$$

$$D = Y_A M_B^* M_C^* \mathcal{D}_{BC} + Y_B M_C^* \mathcal{D}_{AC} + Y_C M_B^* \mathcal{D}_{AB}$$

$$M_B^* = M_B / M_A, \quad M_C^* = M_C / M_A$$

Burada, biner difuzyon katsayıları

$$\mathcal{D}_{AC} = f(T), \quad \mathcal{D}_{BC} = f(T), \quad \mathcal{D}_{AB} = f(T)$$

şeklindedir.

2.4. Enerji Denklemi

Konsantrasyon ve sıcaklık alanlarının bir arada etkin olduğu proseslerde, enerji ve kütle transferinin karşılıklı etkisi söz konusudur. Farklı sıcaklık dağılımı nedeniyle, kütle transferinde termodifuzyon yer almaktadır. Çok bileşenli gaz karışımları için termodifuzyon teorisinin [18,19] karmaşık oluşu nedeniyle kütle transfer denklemlerinin belirlenmesinde termodifuzyon ihmal edilmiştir. Genel olarak, radyal konsantrasyon dağılımı enerji transferinde difuzyon termik etkisi oluşturur. Hesap zamanının makul düzeyde olması bakımından bu etki de ihmal edilecektir.

Eksenel ısı iletiminin de ihmalıyla, daimî enerji transferi;

$$\rho u \frac{\partial h_K}{\partial x} + \rho v \frac{\partial h_K}{\partial r} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \dot{q}) \quad (3.3.1)$$

denklemleriyle belirlenir. Burada h_K , gaz karışımının özgül entalpisi,

\dot{q} ise radyal ısı akımıdır.

Üç bileşenli gaz karışımı için;

$$h_K = h_A Y_A + h_B Y_B + h_C Y_C \quad (3.3.2)$$

ve radyal ısı akımı \dot{q} için de;

$$\dot{q} = -\lambda_k \frac{\partial T}{\partial r} + \dot{q}_E \quad (3.3.3)$$

bağıntısı geçerlidir. (3.3.3)'te, sağ taraftaki birinci terim kondüksiyonu belirleyen Fourier ifadesi, \dot{q}_E difuzyon ısı akımıdır.

\dot{q}_E için,

$$\dot{q}_E = h_A \dot{m}_A + h_B \dot{m}_B + h_C \dot{m}_C \quad (3.3.4)$$

veya;

$$\dot{m}_B = -\dot{m}_A - \dot{m}_C \text{ ile}$$

$$\dot{q}_E = (h_A - h_B) \dot{m}_A + (h_C - h_B) \dot{m}_C \quad (3.3.5)$$

yazılabilir. Gaz karışımının kondüktivitesi λ_k , ileride belirtileceği üzere, bileşime ve sıcaklığa bağlıdır. Fiziksel özellikler sıcaklığa bağımlı olduğundan ve (3.3.3)'deki birinci terim sıcaklık cinsinden verildiğinden enerji denklemindeki entalpi gradyanlarının sıcaklık gradyanlarına dönüştürülmesi gerekmektedir. (3.3.2) denkleminin türevi alınır ve bileşenlere ait entalpi gradyanları için;

$$\frac{\partial h_i}{\partial y} = c_{p_i} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3.3.6)$$

yazılırsa,

$$\frac{\partial h_k}{\partial y} = C_{Pk} \frac{\partial T}{\partial y} + (h_A - h_B) \frac{\partial y_A}{\partial y} + (h_C - h_B) \frac{\partial y_C}{\partial y} \quad (3.3.7)$$

$$C_{Pk} = C_{P_A} y_A + C_{P_B} y_B + C_{P_C} y_C$$

ifadesi elde edilir. Burada y ; x ve r için kullanılmış ortak sembol olup,

$$\frac{\partial y_B}{\partial y} = - \frac{\partial y_A}{\partial y} - \frac{\partial y_C}{\partial y} \quad (3.3.8)$$

bağıntısından yararlanılmıştır. C_{P_k} , gaz karışımının özgül ısıdır. (3.3.7)'de kütle transfer denklemleri (3.2.5) ve (3.2.6) ile enerji denklemi,

$$\rho u C_{Pk} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v C_{Pk} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_k \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \dot{m}_A \frac{\partial}{\partial r} (h_A - h_B) - \dot{m}_C \frac{\partial}{\partial r} (h_C - h_B) \quad (3.3.9)$$

şeklini alır.

Burada \dot{m}_A ve \dot{m}_C ters işaretli difüzyon kütle akımları olduğundan, sağdaki son iki terim ihmal edilerek, enerji denklemi elde edilir.

$$\rho u C_{Pk} \frac{\partial T}{\partial x} + \rho v C_{Pk} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.3.10)$$

Akış denklemleri, difüzyon denklemleri ve enerji denkleminde görülen yoğunluk, ρ için bir ifade türetilecektir.

İdeal gaz karışımının yoğunluğu,

$$\rho = \frac{P}{\bar{R}T} M_k$$

şeklinde ifade edilir. Karışımın mol kütlesi için,

$$M_k = \frac{1}{\frac{Y_A}{M_A} + \frac{Y_B}{M_B} + \frac{Y_C}{M_C}}$$

yazılır ve $M_B^* = M_B/M_A$, $M_C^* = M_C/M_A$ tanımlanırsa,

$$\rho = \frac{P}{R_A T} \cdot \frac{M_C^*}{[(M_C^* - 1)Y_A + (\frac{M_C^*}{M_B^*} - 1)Y_B + 1]} \quad (3.3.11)$$

denklemini elde edilir.

$$(3.3.11) \text{ denkleminde } \rho^* = \frac{P}{\frac{1}{2} \rho_0 u_0^2}, \quad \rho^* = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad T^* = \frac{T}{T_0}$$

tanımlayarak ayrıca,

$$T_0 = \frac{P_0}{\rho_0 R_A} \cdot \frac{1}{Y_{A0} + Y_{B0}/M_B^*}$$

ifadesi kullanılarak,

$$\rho^* = \frac{\rho^*}{\rho_0^*} \cdot \frac{M_C^* (Y_{A0} + Y_{B0}/M_B^*)}{[(M_C^* - 1)Y_A + (\frac{M_C^*}{M_B^*} - 1)Y_B + 1]} \cdot \frac{1}{T^*}$$

sürtünme kayıpları P_0^* 'a nazaran ihmal edilebilecek düzeyde

olduğundan $\frac{P^*}{P_0^*} \approx 1$ ile,

$$\rho^* = \frac{M_C^* (Y_{A0} + \frac{Y_{B0}}{M_B^*})}{[(M_C^* - 1)Y_A + (\frac{M_C^*}{M_B^*} - 1)Y_B + 1]} \cdot \frac{1}{T^*} \quad (3.3.12)$$

denklemini elde edilir.

Görüleceği üzere ϕ , sıcaklığa ve konsantrasyona bağımlı olduğundan, ısı, kütle ve akış denklemlerini bağlayıcı büyüklük niteliğindedir. Sıcaklık ve konsantrasyon alanlarının borudaki akışı etkilemesi, gaz karışımının dinamik viskozitesi η_k 'nin yanısıra, yoğunluk üzerinden olmaktadır. İki mol reaktanın bir mol reaksiyon ürününe dönüşmesiyle oluşan hacimsel büzülme az miktarda da olsa büyüme ve ısınma nedeniyle sıcaklık artışı yoğunlukta önemli miktarda küçülme meydana getirecek, dolayısıyla aksel hızlar büyüyecektir. [22] 'de izotermal katalitik model gaz reaksiyonları üzerinden mol sayısı değişiminin basınç kaybı ve kimyasal dönüşüm etkileri ayrıntılı biçimde incelenmiştir.

2.5. Başlangıç ve Sınır Şartları

Girişte yalnızca reaktanlar mevcuttur.

Stephan [18] , laminar akışta gelişme uzunluğu için

$$L_g = 5.75 \times 10^{-2} d Re \quad (3.4.1)$$

formülünü vermektedir. $T_0 = 400$ K ve boru çapının küçük olması ile A bileşeninin kütle debisinin de küçük olması sebebiyle (3.4.1)'e göre gelişme uzunluğu küçük bir değer olarak kalır. Buna göre, reaktanların ısınma kısmına girişinde parabolik hız profili mevcuttur. (3.4.1) de yer alan Reynolds sayısı Re için

$$Re = \frac{U_0 d}{\nu_0}$$

veya

$$Re = \frac{4 \cdot \dot{M}_0}{\pi d \eta_0} \quad (3.4.2)$$

geçerlidir. Burada, η_0 rektan karışımının T_0 sıcaklığındaki dinamik viskozitesidir. (3.4.2) ile, gelişme uzunluğunun kütle debisi \dot{M}_0 'a lineer orantılı olduğu görülür. Kütle debisi büyüdükçe gelişme uzunluğu büyümektedir. Bu nedenle çoğu kütle ve ısı transferlerinin incelenmesinde, girişte üniform hız profili kabulü ile akışkanın gelişmesi de birlikte mütalaa edilir.

Başlangıç şartları:

$$x=0; Y_A = Y_{A_0}, Y_B = 1 - Y_{A_0}, Y_{C_0} = 0 \quad (3.4.3)$$

$$\rho = \rho_0$$

$$r < R: u = 2u_0 (1 - (r/R)^2) \quad (3.4.4)$$

$$v = 0, T = T_0$$

$$r = R; u = 0, v = 0 \quad (3.4.5)$$

Sınır şartları:

$$x > 0; r = 0: \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial Y_A}{\partial r} = \frac{\partial Y_C}{\partial r} = 0 \quad (\text{Simetri nedeniyle})$$

$$v = 0 \quad (3.4.6)$$

$$r = R: u = 0, v = 0$$

$$\dot{m}_{AC} = -\rho_c \cdot D_{AC} \left(\frac{\partial Y_A}{\partial r} \right)_c = \dot{m}_{A,r}$$

$$\dot{m}_{CC} = -\rho_c \cdot D_{CA} \left(\frac{\partial Y_C}{\partial r} \right)_c = \dot{m}_{C,r} \quad (3.4.7)$$

$$\dot{q}_{rc} = -\lambda_k \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_c = \dot{q}_r \Delta H_R$$

(3.4.7) eşitliklerinde verilen reaksiyon hızları, II. mertebeden model reaksiyon için aşağıdaki şekildeki gibi tanımlanır.

$$\frac{\dot{m}_{A,r}}{\nu_A M_A} = \frac{\dot{m}_{B,r}}{\nu_B M_B} = \frac{\dot{m}_{C,r}}{\nu_C M_C} = \dot{n}_r = k \cdot C_A \cdot C_B \quad (3.4.8)$$

Bu ifade stokiometrik bağıntı olarak bilinmekte olup, \dot{n}_r molar konsantrasyonlar cinsinden ifade edilmiş reaksiyon hızıdır. Burada k reaksiyon hız sabiti olup Arrhenius'a göre

$$k = A_f e^{-E_A/\bar{R}T} \quad (3.4.9)$$

şeklinde belirlenmiştir. Burada, A_f frekans faktörü, E_A ise aktivasyon enerjisidir.

$$\dot{n}_r = k C_A C_B = k C_A C_B \frac{M_A M_B}{M_A M_B}$$

ifadesinde, $C_A M_A = \rho_A$, $C_B M_B = \rho_B$ ile $\rho_A = \rho Y_A$, $\rho_B = \rho Y_B$

kullanılarak,

$$\dot{n}_r = \frac{k}{M_A M_B} \rho^2 Y_A Y_B \quad (3.4.10)$$

Buna göre (3.4.8) eşitliği uyarınca,

$$\dot{m}_{A,r} = \nu_A M_A \frac{k}{M_A M_B} \rho^2 Y_A Y_B$$

$$\dot{m}_{C,r} = \nu_C M_C \frac{k}{M_A M_B} \rho^2 Y_A Y_B$$

bulunur. $\nu_A = -1$, $\nu_C = 1$ ile kimyasal dönüşüm miktarları

$$\dot{m}_{A,r} = -M_A \frac{k}{M_A M_B} \rho^2 Y_A Y_B \quad (3.4.11)$$

ve

$$\dot{m}_{C,r} = M_C \frac{k}{M_A M_B} \rho^2 Y_A Y_B \quad (3.4.12)$$

elde edilir.

Böylece, reaktör içindeki işlemleri belirleyen diferansiyel denklem takımı başlangıç ve sınır şartlarıyla belirlidir:

$$\rho^* u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} + \rho^* v^* \frac{\partial u^*}{\partial r^*} = -\frac{1}{2} \frac{dP^*}{dx^*} + 4 Sc \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \eta_k^* \frac{\partial u^*}{\partial r^*} \right) \quad (3.4.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x^*} (\rho^* u^*) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (\rho^* r^* v^*) = 0 \quad (3.4.14)$$

$$\rho^* u^* \frac{\partial Y_A}{\partial x^*} + \rho^* v^* \frac{\partial Y_A}{\partial r^*} = 4 \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \rho^* D_{AC}^* \frac{\partial Y_A}{\partial r^*} \right) \quad (3.4.15)$$

$$\rho^* u^* \frac{\partial Y_C}{\partial x^*} + \rho^* v^* \frac{\partial Y_C}{\partial r^*} = 4 \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \rho^* D_{CA}^* \frac{\partial Y_C}{\partial r^*} \right) \quad (3.4.16)$$

$$\rho^* u^* C_{p_k}^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} + \rho^* v^* C_{p_k}^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} = 4 Le \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \lambda_k^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right) \quad (3.4.17)$$

$$\rho^* = \frac{M_C^* (Y_{A0} + Y_{B0}/M_B^*)}{[(M_C^* - 1)Y_A + (\frac{M_C^*}{M_B^*} - 1)Y_B + 1]} \frac{1}{T^*} \quad (3.4.18)$$

$$\int_0^1 \rho^* u^* r^* dr^* = \frac{1}{2} \quad (3.4.19)$$

$$x^* = 0 ; \quad Y_A = Y_{A0} , \quad Y_B = 1 - Y_{A0} \quad Y_{C0} = 0$$

$$\rho^* = 1 , \quad T^* = 1 \quad (3.4.20)$$

$$r^* < 1 : \quad u^* = 2(1 - (r^*)^2) , \quad v^* = 0 \quad (3.4.21)$$

$$r^* = 1 : \quad u^* = 0 , \quad v^* = 0 \quad (3.4.22)$$

$$x^* > 0 ; \quad r^* = 0 : \quad v^* = 0$$

$$(3.4.23)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = \frac{\partial Y_A}{\partial r^*} = \frac{\partial Y_C}{\partial r^*} = \frac{\partial u^*}{\partial r^*} = 0 \quad (\text{Simetri nedeniyle})$$

$$\rho^* u^* \frac{\partial u^*}{\partial x^*} = -\frac{1}{2} \frac{dP^*}{dx^*} + 8 Sc \eta_k^* \frac{\partial^2 u^*}{\partial r^{*2}} \quad (3.4.24)$$

$$\rho^* u^* \frac{\partial y_A}{\partial x^*} = 8 \rho^* D_{AC}^* \frac{\partial^2 y_A}{\partial r^{*2}} \quad (3.4.25)$$

$$\rho^* u^* \frac{\partial y_C}{\partial x^*} = 8 \rho^* D_{CA}^* \frac{\partial^2 y_C}{\partial r^{*2}} \quad (3.4.26)$$

$$\rho^* u^* c_{p_k}^* \frac{\partial T^*}{\partial x^*} = 8 Le \lambda_k^* \frac{\partial^2 T^*}{\partial r^{*2}} \quad (3.4.27)$$

$$r^*=1 : u^*=0, v^*=0 \quad (3.4.28)$$

$$-\rho^* D_{AC}^* \frac{\partial y_A}{\partial r^*} = Da_0 k^*(T^*) T^{*2} \rho^{*2} y_A \cdot y_B \quad (3.4.29)$$

$$-\rho^* D_{CA}^* \frac{\partial y_C}{\partial r^*} = -J_C^* Da_0 k^*(T^*) T^{*2} \rho^{*2} y_A \cdot y_B \quad (3.4.30)$$

$$-\lambda_k^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} = -\frac{Da_0 H^*}{Le} k^*(T^*) T^{*2} \rho^{*2} y_A \cdot y_B \quad (3.4.31)$$

Denklem takımında yer alan boyutsuz büyüklükler aşağıda belirtildiği gibi tanımlanmıştır:

$$r^* = r/R \quad \text{radyal koordinat}$$

$$x^* = \frac{x}{d} \cdot \frac{1}{Re Sc} \quad \text{eksenel koordinat}$$

$$u^* = u/u_0 \quad \text{eksenel hız}$$

$$Re = \frac{u_0 d \rho_0}{\eta_0} \quad \text{Reynolds sayısı}$$

$$Sc = \frac{\eta_0}{D_{AB0} \rho_0} \quad \text{Schmidt sayısı}$$

$$v^* = 2 \frac{v}{u_0} Re Sc$$

radyal hız

$$\rho^* = \rho / \rho_0$$

yoğunluk

$$Y_j = \rho_j / \rho$$

j bileşinine ait ağırlık yüzdesi

$$P^* = \frac{P}{\frac{1}{2} \rho_0 u_0^2}$$

basınç

$$Le = \frac{\lambda_0}{\rho_0 C_{p0} D_{AC0}}$$

Lewis sayısı

$$D_{ij}^* = D_{ij} / D_{AB0}$$

biner difuzyon katsayıları

$$D_{ij}^* = D_{ij} / D_{AB0}$$

terner difuzyon katsayıları

$$\eta_k^* = \eta_k / \eta_0$$

gaz karışımının dinamik viskozitesi

$$\eta_i^* = \eta_i / \eta_0$$

i bileşinine ait dinamik viskozite

$$E_A^* = \frac{E_A}{R T_0}$$

aktivasyon enerjisi

$$Da_0 = \frac{k(T_0) R \rho_0 \bar{R}^2 T_0}{M_B D_{AB0}}$$

Damköhler sayısı

$$M_j^* = M_j / M_A$$

j bileşinine ait mol kütlesi

$$H^* = \frac{\Delta H}{M_A C_{p0} T_0}$$

reaksiyon entalpisi

$$C_{p_k}^* = C_{p_k} / C_{p0}$$

gaz karışımının özgül ısısı

$$C_{p_i}^* = C_{p_i} / C_{p_0}$$

i bileşenine ait özgül ısı

$$T^* = T / T_0$$

Sıcaklık

$$\lambda_k^* = \lambda_k / \lambda_0$$

gaz karışımının kondüktivitesi

$$\lambda_i^* = \lambda_i / \lambda_0$$

i bileşenine ait kondüktivite

Denklem takımında, gaz karışımına ve bileşenlere ait fiziksel özellikler yer almaktadır. Bundan sonraki bölümde fiziksel özelliklere ait ifadeler belirtilecektir.

2.6. Fiziksel Özellikler

Gaz karışımına ait dinamik viskozite η_k , terner difuzyon katsayıları D_{ij} , özgül ısı C_{p_k} ve kondüktivite λ_k gibi fiziksel özellikler sıcaklık ve konsantrasyona bağımlıdır. Bunlardan D_{ij} ve C_{p_k} (3.2.9) ve (3.3.6) no'lu ifadelerle tanımlanmıştır.

Dinamik viskozite η_k ve kondüktivite λ_k için Wilke [29] ve Mason [10],

$$\eta_k = \frac{\sum_{i=A}^C \frac{y_i \eta_i / M_i}{\sum_{j=A}^C y_j \phi_{ij} / M_j}}{\quad} \quad (3.5.1)$$

ve

$$\lambda_k = \frac{\sum_{i=A}^C \frac{y_i \lambda_i / M_i}{\sum_{j=A}^C y_j \phi_{ij} / M_j}}{\quad} \quad (3.5.2)$$

ifadelerini vermektedirler. Bağıntılarda, $\phi_{ij}, \eta_j, \lambda_j, C_{p_j}$ gibi bileşenlere ait fiziksel özellikler yer almaktadır.

Literatürde bileşenlere ait ϕ_{ij} ve η_j 'yi belirleyen bağıntılar doğrudan mevcut olmadığından, seyreltilmiş gazlarda moleküler teoriye başvuruldu. [6]'ya göre biner difuzyon katsayıları ve dinamik viskozite için,

$$D_{ij} = 1.8583 \cdot 10^{-7} \frac{T^{3/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}} \quad (3.5.3)$$

ve

$$\eta_j = \frac{2.6693 \times 10^{-12} (M_j T)^{1/2}}{\Omega_j^2 \Omega_{\eta,j}} \quad (3.5.4)$$

bağıntıları geçerlidir. Bu bağıntılarda σ_j , σ_{ij} , $\Omega_{\rho_{ij}}$ ve $\Omega_{\eta,j}$ ler Lennard-Jones parametreleri olup [2, 20]'de verilen değerlere göre,

$$1 \leq \frac{kT}{\epsilon} \leq 5 \quad \text{aralığında,}$$

$$\Omega_{\eta,j} = 1.516 \left(\frac{kT}{\epsilon_j} \right)^{-0.325}$$

$$\Omega_{\rho_{i,j}} = 1.382 \left(\frac{kT}{\epsilon_{ij}} \right)^{-0.325}$$

fonksiyonları uyumlanmıştır.

Molar özgül ısılar için literatürde [11] ,

$$\begin{aligned} C_{P,M,C_2H_4} &= 43.197 (T/273)^{0.606} \\ C_{P,M,H_2} &= 28.464 (T/273)^{0.049} \\ C_{P,M,C_2H_6} &= 51.48 (T/273)^{0.669} \\ C_{P,M,C_3H_8} &= 73.81 (T/273)^{0.667} \\ C_{P,M,C_4H_{10}} &= 99.04 (T/273)^{0.642} \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

ifadeleri verilmiştir.

Ayrıca, C_3H_6 ve C_4H_8 için Smith & Van Ness [17]'e göre,

$$C_{P,M,C_3H_6} = 13.637 + 188.85 \times 10^{-3} T - 57.916 \times 10^{-6} T^2 \quad (3.5.6)$$

$$C_{P,M,C_4H_8} = 16.363 + 263.087 \times 10^{-3} T - 82.117 \times 10^{-6} T^2$$

ifade edilmiştir. Ancak polinom şeklindeki bu ifadeler kullanışlı olmadığından, en küçük kareler yöntemiyle,

$$C_{P_M, C_3H_6} = 65.518 (T/273)^{0.590} \quad (3.5.7)$$

$$C_{P_M, C_4H_8} = 80.335 (T/273)^{0.683}$$

şekline dönüştürülmüştür.

Bileşenlere ait kondüktivite λ_j Galloway ve Sage [4]'nin verdiği,

$$\lambda_j = 51.49 \eta_j C_{Pj} \quad (3.5.8)$$

formülü ile belirlenmiştir.

Yukarıda belirtilen tanımlardan hareketle hesaplanan fiziksel özellikler tablo 1 ve tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 1: Reaksiyonlardaki maddeler için özgül ısı dinamik viskozite ve kondüksiyon katsayıları ile sıcaklık üsleri.

Madde	$C_{p,273} [\frac{kJ}{kgK}]$	η_{Cp}	$10^7 \times \eta_{273} [\frac{kg}{ms}]$	n_η	$\lambda_{273} [\frac{kJ}{msK}]$	n_λ
H ₂	14.232	0.049	85.0	0.648	$17.120 \cdot 10^3$	0.690
C ₂ H ₄	1.54	0.606	99.2	0.767	$2.072 \cdot 10^3$	1.340
C ₂ H ₆	1.712	0.669	89.6	0.788	$2.043 \cdot 10^{-3}$	1.423
C ₃ H ₆	1.557	0.590	72.0	0.825	$1.377 \cdot 10^{-3}$	1.415
C ₃ H ₈	1.674	0.667	79.0	0.807	$1.720 \cdot 10^3$	1.450
C ₄ H ₈	1.432	0.683	83.3	0.825	$1.465 \cdot 10^3$	1.508
C ₄ H ₁₀	1.704	0.642	72.0	0.908	$1.570 \cdot 10^3$	1.530

Tablo 2: Madde çiftleri için biner difuzyon katsayıları, sıcaklık üsleri, Le, Sc ve Pr sayıları

Madde çifti	$10^4 \times D_{ij,273} [m^2/s]$	n_D	Le	Sc	Pr
C ₂ H ₄ - H ₂ (Y _{A0} =0.3)	0.9898	1.68	1.906	1.384	0.726
C ₂ H ₄ - H ₂ (Y _{A0} =0.6)	0.9898	1.68	1.246	0.9046	0.726
C ₃ H ₆ - H ₂ (Y _{A0} =0.6)	0.809	1.825	1.11	0.888	0.8
C ₄ H ₈ - H ₂ (Y _{A0} =0.6)	0.362	1.825	1.329	1.0632	0.8

Tablo 1 ve 2' de verilen fiziksel özellikler aşağıda boyutsuz büyüklükler cinsinden tesbit edilmiştir.

Bileşenlerden hidrojenin konsantrasyonunun yüksek oluşu, özgül ısısının diğer bileşenlere göre çok yüksek olması ve sıcaklıkla değişimini belirleyen üssütün sifıra yakın olması nedeniyle sıcaklığın artışıyla değerinin hemen hemen hiç değişmediği dikkate alınarak,

$$C_{pk}^* = 1$$

alınmıştır.

Yapılan inceleme sonucunda, η_k ve λ_k 'nin konsant-
rasyona bağımlılıklarının çok zayıf olması nedeniyle,

$$\eta_k^* = T^{*0.7} \quad , \quad \lambda_k^* = T^{*0.7}$$

ifadeleriyle belirtilebilecekleri tespit edilmiştir.

Boyutsuz biner difüzyon katsayıları, etilen hidro-
jenlenmesi reaksiyonu için,

$$D_{ij}^* = D_{ij0}^* T^{*1.68}$$

Propilen ve bütülenin hidrojenlenme reaksiyonları
için, [23] 'e göre,

$$D_{ij}^* = D_{ij0}^* T^{*1.825}$$

şeklinde alınmıştır.

Gaz karışımları ideal olduğundan molar reaksiyon
entalpisi ΔH_R^0 ,

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_0 + \int (C_{p_{MC}} - C_{p_{MA}} - C_{p_{MB}}) dT \quad (3.5.9)$$

bağıntısına göre sadece sıcaklığa bağımlıdır. (3.5.9) da

$C_{p_{Mi}}$ bileşenlere ait özgül ısılardır. Toplam özgül ısılar

hesaplanırken reaksiyon ürünü pozitif reaktanlar negatif işa-
retli olarak alınırlar.

(3.5.5) ve (3.5.7) de verilen molar özgül ısılar
(3.5.9)'a uygulanarak molar reaksiyon entalpileri; etilenin,
propilenin ve bütülenin hidrojenleme reaksiyonları için sı-
rasıyla,

$$\Delta H_R^{\circ} = -130209 - 0.90 \times T^{1.606} - 20.614 \times T^{1.049} + 0.7236 \times T^{1.669}$$

$$\Delta H_R^{\circ} = -117263.13 - 1.503 \times T^{1.590} - 20.614 \times T^{1.049} + 1.051 \times T^{1.667} \quad (3.5.10)$$

$$\Delta H_R^{\circ} = -121808.37 - 1.0373 \times T^{1.683} - 20.614 \times T^{1.049} + 1.6417 \times T^{1.642}$$

bağıntıları elde edilir. Bu ifadelere göre hesaplanan reaksiyon entalpileri değerleri tablo 3 de verilmiştir. Tablo 3' den görüleceği üzere reaksiyon entalpilerinin sıcaklığa bağımlılığı çok zayıftır. Reaksiyon sıcaklığı aralığının da küçük olması dikkate alınarak ortalama birer reaksiyon entalpi değerleri alınmıştır.

Etilenin hidrojenlenmesi reaksiyonunda $\Delta H_R^{\circ} = -138138$

J/mol değeriyle,

$Y_{C_2H_4,0} = 0.3$ ve $Y_{A0} = 0.6$ için sırasıyla

$$H^* = 1.149 \quad (3.5.11)$$

$$H^* = 1.77$$

değerleri elde edilmiştir.

Propilenin hidrojenlenmesi reaksiyonunda reaksiyon

entalpisi, $\Delta H_R^{\circ} = -127673$ J/mol ve $Y_{A0} = 0.6$ için

$$H^* = 1.09 \quad (3.5.12)$$

ve aynı yolla bütilenin hidrojenlenmesi olayında $\Delta H_R^{\circ} = -127673$

J/mol ile $Y_{A0} = 0.6$ için

$$H^* = 0.824 \quad (3.5.13)$$

şeklinde boyutsuz reaksiyon entalpileri hesaplanmıştır.

2.7. Kimyasal Denge

Denge bileşimi hacim yüzdeleri cinsinden,

$$x_{id} = \frac{n_{id}}{\sum n_{id}} \quad (3.6.1)$$

ifadesiyle belirlidir. i bileşenin denge durumundaki mol sayısı n_{id} için

$$n_{id} = n_{i0} - n_{A0} \alpha_d (\nu_i / \nu_A) \quad (3.6.2)$$

bağıntısı geçerlidir. Herhangi bir gaz reaksiyonundaki dönüşüm

$$\alpha_d = (n_{A0} - n_{Ad}) / n_{A0} \quad (3.6.3)$$

şeklinde tanımlanan kimyasal dengedeki dönüşüm α_d ile sınırlıdır. Belirli sıcaklık ve basınçta, α_d en yüksek dönüşümü belirler. (3.6.3.) deki n_{A0} , n_{Ad} , A bileşenin reaksiyon öncesi ve denge durumundaki mol sayılarıdır. Etilenin hidrojenlenmesi reaksiyonunda: $y_{A0} = 0.6$ için $x_{A0} = 0.1$ olduğundan (3.6.1) ve (3.6.2) tanımları kullanılarak, denge durumundaki kısmi basınçlar α_d cinsinden,

$$P_A = \frac{1 - \alpha_d}{10 - \alpha_d} P_d \quad P_B = \frac{9 - \alpha_d}{10 - \alpha_d} P_d \quad P_C = \frac{\alpha_d}{10 - \alpha_d} P_d \quad (3.6.4)$$

ifadeleriyle belirlidir. Bu ifadelerle denge sabiti için

$$K_p = \frac{\alpha_d (10 - \alpha_d)}{(1 - \alpha_d)(9 - \alpha_d) P_d} \quad (3.6.5)$$

bulunur. (3.6.5) 'e göre denge dönüşümü, denge sabiti ve basınca bağlıdır. P_d büyüdükçe K_p değeri küçülecektir. Bu, dengenin reaktanlar tarafında olduğu anlamına gelir. Dolayısıyla denge sabitinin büyük değerler alması istenir. $P_d = 1$ bar için,

$$\alpha_d^2 - 10 \alpha_d + \frac{9 K_p}{K_p + 1} = 0 \quad (3.6.6)$$

elde edilir.

Propilen ve bütilenin hidrojenlenmesi reaksiyonları için yine (3.6.1) ve (3.6.2) denklemleri kullanılarak denge sabiti sırasıyla,

$$K_p = \frac{\alpha_d (15 - \alpha_d)}{(1 - \alpha_d)(14 - \alpha_d) P_d} \quad (3.6.7)$$

$$K_p = \frac{\alpha_d (20 - \alpha_d)}{(1 - \alpha_d)(19 - \alpha_d) P_d}$$

bulunmuştur. Aynı gerekçe ile $P_d = 1$ bar alınarak,

$$\alpha_d^2 - 15 \alpha_d + \frac{14 K_p}{K_p + 1} = 0 \quad (3.6.8)$$

$$\alpha_d^2 - 20 \alpha_d + \frac{19 K_p}{K_p + 1} = 0$$

ifadeleri elde edilmiştir.

Denge sabiti K_p ,

$$d \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H_p}{T^2} dT \quad (3.6.9)$$

diferansiyel eşitliği ile belirlenen molar serbest entalpi ΔG° üzerinden,

$$K_p = \exp (- \Delta G^\circ / \bar{R} T) \quad (3.6.10)$$

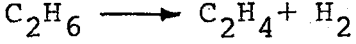
bağıntısına göre sıcaklığa bağlıdır. (3.5.10)'le tanımlanan reaksiyon entalpileri ile (3.6.5) entegre edilirse, etilenin, propilenin ve bütilenin hidrojenlenmesi reaksiyonları için molar serbest entalpiler sırasıyla,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -130209 + 1.4851 \times T^{1.606} + 420.7 \times T^{1.049} - 1.0816 \times T^{1.669} - 456.51 \times T \\ \Delta G^\circ &= -117262 + 2.545 \times T^{1.59} + 420.7 \times T^{1.049} - 1.575 \times T^{1.667} - 455.257 \times T \\ \Delta G^\circ &= -121808 + 1.5191 \times T^{1.68} + 420.7 \times T^{1.049} - 2.557 \times T^{1.642} - 419.54 \times T \end{aligned} \quad (3.6.11)$$

şeklinde sıcaklığın fonksiyonları olarak elde edilirler.

Tablo 3 de (3.6.6) ve (3.6.8) denklemlerine göre hesaplanmış α_d denge dönüşümü değerleri verilmiştir.

Ayrıca, gaz fazda olması muhtemel,



reaksiyonu için kimyasal dönüşümü belirlemek amacıyla türetilen

$$\alpha_d^2 - K_p / (1 + K_p) = 0 \quad (3.6.12)$$

formülü uyarınca elde edilen α_d değerleri de aynı tabloda verilmiştir.

Kimyasal dönüşüm oranının bire eşit olduğu hallerde reaksiyon, reaksiyon ürünleri yönünde gerçekleşir. Difüzyon ve ısı transferi dirençleri nedeniyle gerçekte dönüşümün daha düşük olduğu dikkate alınır ve yine gaz fazda olması muhtemel $A \longrightarrow B+C$ şeklindeki reaksiyonun dönüşüm değerlerinin de ihmali kabil düzeyde kalması nedeniyle, bu tür reaksiyonlarda yalnızca cidar reaksiyonları olduğu görülmekte olup, reaksiyon sıcaklıkları 400-800 K arasında alınacaktır.

Tablo 3: İncelenen reaksiyonlara ait reaksiyon entalpisi, denge sabiti ve dönüşümün sıcaklıkla değişimi

T [°C]	$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$ $\gamma_{A0} = 0.6$			$C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$			$C_4H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$			$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$		
	ΔH_R° [J /mol]	Kp	α_d	ΔH_R° [J /mol]	Kp	α_d	ΔH_R° [J /mol]	Kp	α_d	ΔH_R° [J /mol]	Kp	α_d
300	-137047	$3.6 \cdot 10^{17}$	1	-124364	$9.34 \cdot 10^{14}$	1	-126101	$2.28 \cdot 10^{15}$	1	137089	$2.78 \cdot 10^{-18}$	$1.67 \cdot 10^{-9}$
400	-137998	$3.58 \cdot 10^{11}$	1	-126120	$3.34 \cdot 10^9$	1	-126926	$7.14 \cdot 10^9$	1	138921	$2.79 \cdot 10^{-12}$	$1.67 \cdot 10^{-6}$
500	-138160	$8.09 \cdot 10^7$	1	-127537	$1.63 \cdot 10^6$	1	-127540	$3.4 \cdot 10^6$	1	140504	$1.24 \cdot 10^{-8}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$
600	-139984	$2.83 \cdot 10^5$	1	-128613	$9.64 \cdot 10^3$	1	-127972	$2.03 \cdot 10^4$	1	141840	$3.54 \cdot 10^{-6}$	$1.88 \cdot 10^{-3}$
700	-141432	$4.80 \cdot 10^3$	1	-129352	$2.40 \cdot 10^2$	0.996	-128242	$5.19 \cdot 10^2$	0.998	142932	$2.08 \cdot 10^{-4}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$
800	-142222	$2.21 \cdot 10^2$	0.995	-129757	$1.49 \cdot 10^1$	0.933	-128368	$3.30 \cdot 10^1$	0.969	143783	$4.52 \cdot 10^{-3}$	$6.71 \cdot 10^{-2}$
900	-143183	$1.99 \cdot 10^1$	0.947	-129833	1.70	0.613	-128359	3.87	0.786	144399	$5.02 \cdot 10^{-2}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$
1000	-143485	2.89	0.720	-129581	0.301	0.219	-128229	0.697	0.398	144780	$3.46 \cdot 10^{-1}$	$5.07 \cdot 10^{-1}$

2.8. Denklem Takımının Çözümü

Reaktördeki enerji ve reaksiyonu belirleyen akış ile kütle transferi denklem takımı ((3.4.13)...(3.4.17)), lineer olmayan parabolik diferansiyel denklemlerden oluşmaktadır. Denklem takımının karmaşık yapısı ve fiziksel özelliklerin ayrıntılı bir biçimde dikkate alınmış olması nedeniyle, klâsik metodla çözüm imkânsızdır. Dolayısıyla, kısmî türevler içeren denklem takımının çözümünde sonlu farklar yöntemi kullanılmıştır. Ancak bu yöntem lineer diferansiyel denklemlere uygulanabildiğinden, denklem takımındaki lineer olmayan terimler lineerleştirilmiş ve sonuca iteratif olarak yaklaşılmıştır. Bu nümerik çözümde, bilinmeyenler noktasal biçimde hesaplanabildiğinden, aksenel ve radyal nokta aralıkları Δx^* ve Δr^* ile belirlenmiştir. Boru ortasından cidara kadar, 13., 25., 31., 33., 35., 37. noktalarda radyal aralık,

$$\Delta r_j^* = 0.1 / 2^j \quad : \quad j=1,2,3,\dots,7 \quad (3.7.1)$$

formülüne göre belirlenerek, 41 nokta tespit edilmiştir. Cidar problemlerinde boru cidarına yakın bölgede aralığın (Δr_7^*) küçük olması, stabilite açısından önemlidir. Aksenel aralık Δx^* ise, başlangıçta 10^{-7} olarak alınmış ve 100., 190., 280., 370., 460. aksenel adımlarla 10 faktörüyle çarpılarak büyütülmüştür.

Diferansiyel denklemlerde görülen üç tip terim

Gran [5]'a göre:

$$U \frac{\partial U}{\partial x^*} = (\sigma U'_{i,j+1} + (1-\sigma) U_{i,j}) (U_{i,j+1} - U_{i,j}) / \Delta x^* \quad (3.7.2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial r^*} = \frac{\sigma (U_{i+1,j+1} - U_{i-1,j+1}) + (1-\sigma) (U_{i+1,j} - U_{i-1,j})}{2 \Delta r^*} \quad (3.7.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(F \frac{\partial U}{\partial r^*} \right) = & \frac{1}{(\Delta r^*)^2} \left\{ \sigma (F'_{i+1/2,j+1} (U_{i+1,j+1} - U_{i,j+1}) - \right. \\ & - F_{i-1/2,j+1} (U_{i,j+1} - U_{i-1,j+1})) + (1-\sigma) (F_{i+1/2,j} (U_{i+1,j} - U_{i,j}) \\ & \left. - F_{i-1/2,j} (U_{i,j} - U_{i-1,j})) \right\} \quad (3.7.4) \end{aligned}$$

formülleri yardımıyla sonlu farklar şeklinde ifade edilmiştir. Burada U ve F, herhangi bir değişkeni ve fiziksel özelliği genel olarak belirleyen sembollerdir. Ayrıca bu formüllerdeki i ve j indisleri, değişkenin yerini radyal ve aksenal yönlerde belirlemektedir.

(3.7.4) denklemi herhangi bir kesitte $i=1,2,3,\dots,40$ için uygulanırsa, 40 bilinmeyenli lineer cebirsel denklem takımı elde edilir. Akış denklemi için cidardaki hız değerleri bilinmektedir. Cidardaki konsantrasyonlar Y_{Ac} ve Y_{Cc} 'nin hesaplanması için, ((3.4.29)-(3.4.31)) denklemlerinde belirli sınır şartlarından yararlanılır. Cidardaki konsantrasyon gradyanları için yaklaşık olarak, Telli [22]'ye göre,

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial r^*} \right)_{r^*=1} \approx \frac{1}{6 \Delta r^*} (-2 Y_{i,38} + 9 Y_{i,39} - 18 Y_{i,40} + 11 Y_{i,41}) \quad (3.7.5)$$

formülü geçerlidir.

Benzer şekilde cidardaki sıcaklığın hesabı için, (3.4.31) de belirli sınır şartlarından istifadeyle cidardaki sıcaklık gradyanı için,

$$\left(\frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right)_{r^*=1} \approx \frac{1}{6\Delta r^*} \left(-2T_{i,38}^* + 9T_{i,39}^* - 18T_{i,40}^* + 11T_{i,41}^* \right) \quad (3.7.6)$$

formülü yaklaşık çözümü verir.

Akış denkleminde elde edilen lineer cebirsel denklem takımına (3.4.19) no'lu denklem Simpson formülüne göre noktasal bilinmeyenler cinsinden belirlenerek 41. denklem olarak ilâve edilir. Böylece ilgili kesit üzerindeki basınç P^* hesaplanabilir.

Radial hızlar süreklilik denkleminin,

$$v^* = -\frac{1}{r^* p^*} \int_0^{r^*} \frac{\partial}{\partial x^*} (r^* \rho^* u^*) dr^* \quad (3.7.7)$$

yamuk veya Simpson formüllerine göre, nümerik entegrasyonuyla elde edilir. u^* , y_A , y_C ve T^* için elde edilen denklem takımı, Gauss eliminasyonu ile iteratif çözümlenir. İteratif çözümde, (3.7.2) ve (3.7.4) denklemlerinde yer alan linearizasyon büyüklükleri F' , U' bir önceki iterasyon adımında hesaplanan değerleri alırlar. Her iterasyon adımında elde edilen değerler için,

$$|(T - T')/T| \leq 10^{-4} \quad (3.7.8)$$

şeklinde relâtif hata sınırı tayin edilmiştir. Stabilite dikkate alınarak hesaplarda ağırlık faktörü $\sigma=0.75$ alınmıştır.

BÖLÜM 3. ÇÖZÜM SONUÇLARI

3.1. Hız Alanı ve Basınç Kaybı

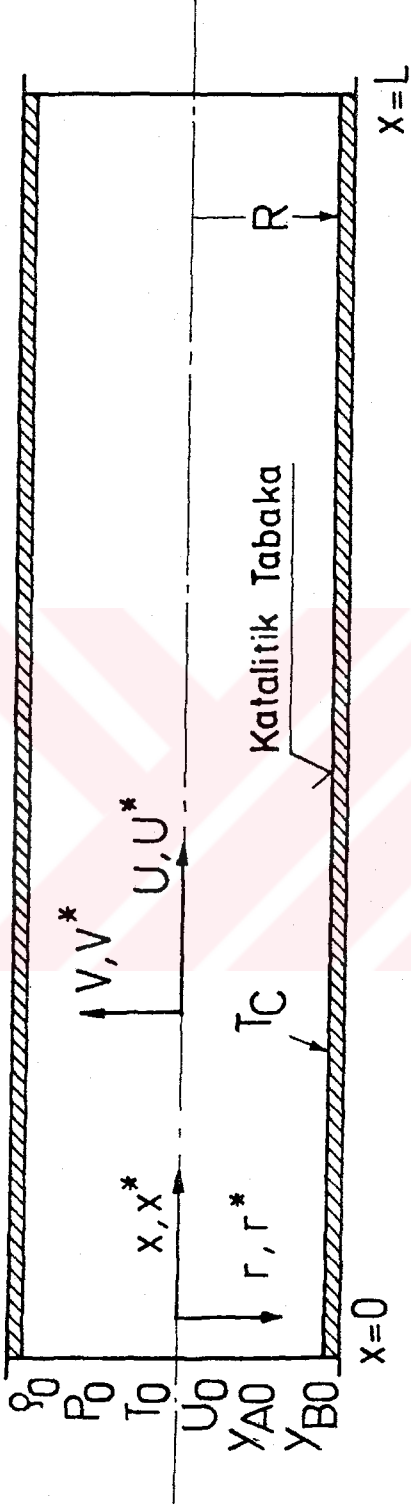
Adyabatik boru cidar reaktöründe etilenin hidrojenlenmesi olayında, mol sayısı değişimi ile reaksiyon esnasında sıcaklığın değişmesi taşınım olaylarını doğrudan doğruya etkilerler. Öyle ki izotermal reaksiyonla izotermal olmayan reaksiyon arasında özelliklerin değişimi açısından tamamen tersine durumlar ortaya çıkar. Nitekim Telli [22] 'un tez çalışması incelendiğinde izotermal bir reaksiyonda hız yalnızca mol sayısının değişiminden etkilenmektedir. İki mol reaktandan bir mol reaksiyon ürünü elde edildiğinden toplam mol sayısı azalmaktadır. Mol sayısının azalmasıyla ideal gaz denklemine göre hız da azalacaktır. Hızın azalmasıyla kayma gerilmesi ve dolayısıyla basınç kaybı azalmaktadır. Halbuki seçtiğimiz izotermal olmayan model reaksiyonda ise durum tamamen farklıdır. Burada da yine iki mol reaktandan bir mol reaksiyon ürünü elde edilmiş olması dikkate alınarak toplam mol sayısı azalması nedeniyle ideal gaz denklemine göre akışın küçülmesi yani hızın azalması beklenir. Ancak izotermal reaksiyondan farklı olarak hızın değişmesinde toplam mol sayısı değişmesi yanında sıcaklığın değişmesi de çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle her iki model reaksiyon arasındaki esas farklılık bu noktadan kaynaklanmaktadır. Boru reaktöründe ekzoterm reaksiyon vasıtasıyla cidarda reaksiyon ısısı oluşur. Dolayısıyla gaz karışımının sıcaklığı cidardan başlamak üzere eksene doğru yükselir. Sıcaklığın yükselmesiyle de ideal gaz denkleminde türetilen (3.4.18) denkleminde açıkça görüldüğü

gibi yoğunluk düşecektir. Buna bağlı olarak süreklilik denklemi uyarınca hız büyüyecektir. Sonuçta mol sayısının azalmasıyla hızın küçülmesine karşılık, oluşan yüksek sıcaklık nedeniyle yoğunluktaki düşme, hızı büyütecektir. Çünkü $Y_{AO}=0.6$ durumunda bile $x_{AO}=0.095$ gibi çok düşük mertebededir. Dolayısıyla mol sayısının değişiminin etkisi, sıcaklığın oluşturduğu etki yanında ihmal edilebilecek mertebede kalmaktadır.

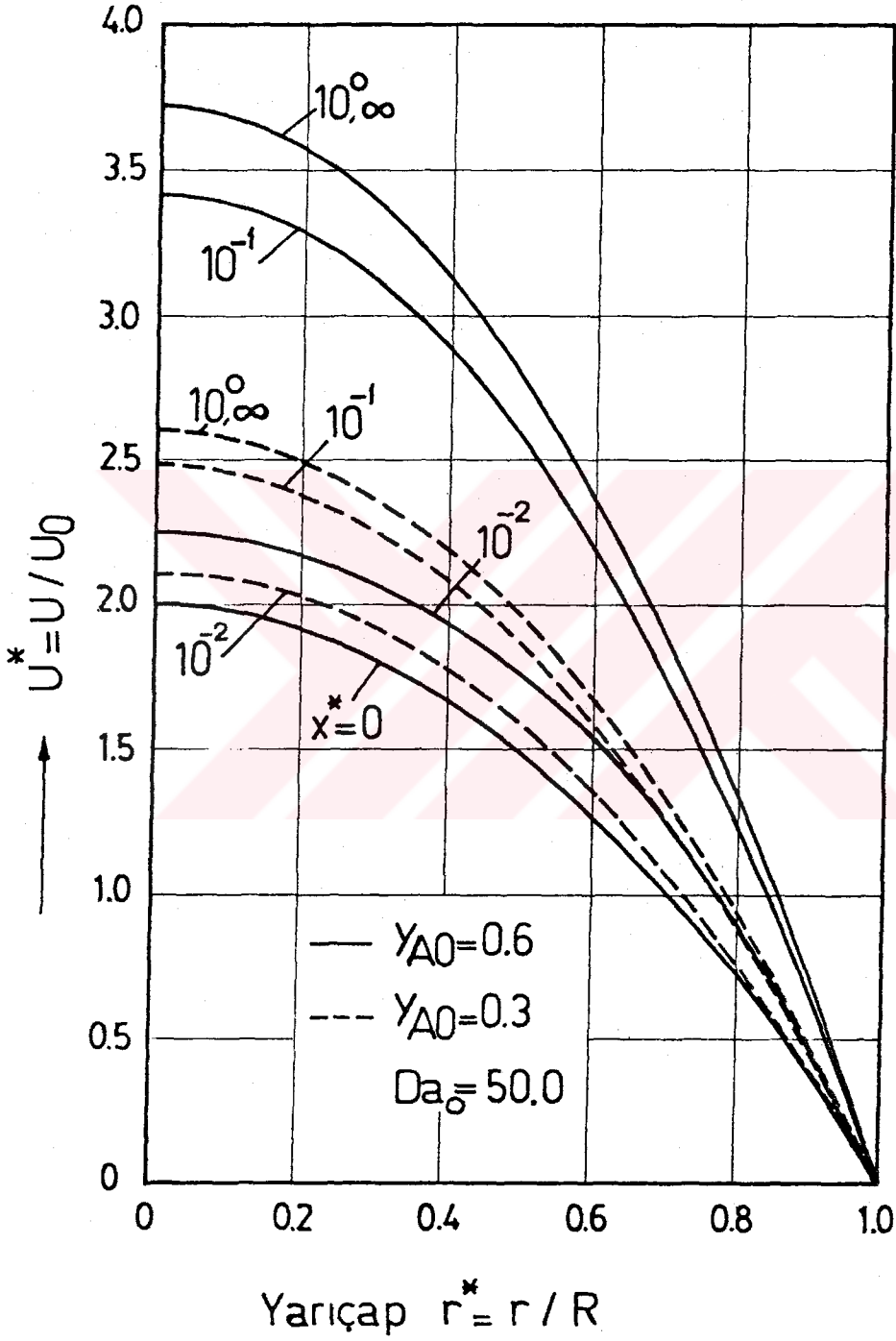
Şekil 2'de aksenal hızdaki bu yükselme açıkça görülmektedir. $Y_{AO}=0.6$ halinde sıcaklığın daha yüksek olması sebebiyle hızdaki büyüme $Y_{AO}=0.3$ haline göre daha yüksek olmaktadır. Reaktörde gelişmiş laminar akış sebebiyle parabolik bir hız profili söz konusudur. Gelişmiş laminar akış nedeniyle de radyal hız ihmal edilebilecek kadar küçük olmaktadır. Maksimum aksenal hızın aksenal koordinat x^* 'a bağlı olarak çeşitli Damköhler sayıları için değişimi şekil 3'te gösterildiği gibidir. Yine şekil 3'ten görüleceği üzere boyutsuz maksimum hız u_{max}^* , Damköhler sayısının değişmesiyle pek az bir değişim göstermektedir. Buna karşılık A reaktanı konsantrasyonunun büyük değerleri için maksimum hızdaki esas artış aksenal koordinat x^* 'ın büyük değerinde ortaya çıkmaktadır.

Şekil 4 ve 5'te boyutsuz aksenal ortalama hız \bar{u}_x^* ile boyutsuz ortalama yoğunluk $\bar{\rho}^*$ değerlerinin aksenal koordinat x^* 'a ve Damköhler sayısına bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla (3.4.18) denklemine göre söz konusu olan düşme de görülebilmektedir. Reaksiyon olayının sonucunda yoğunluk aşağıdaki değeri alır:

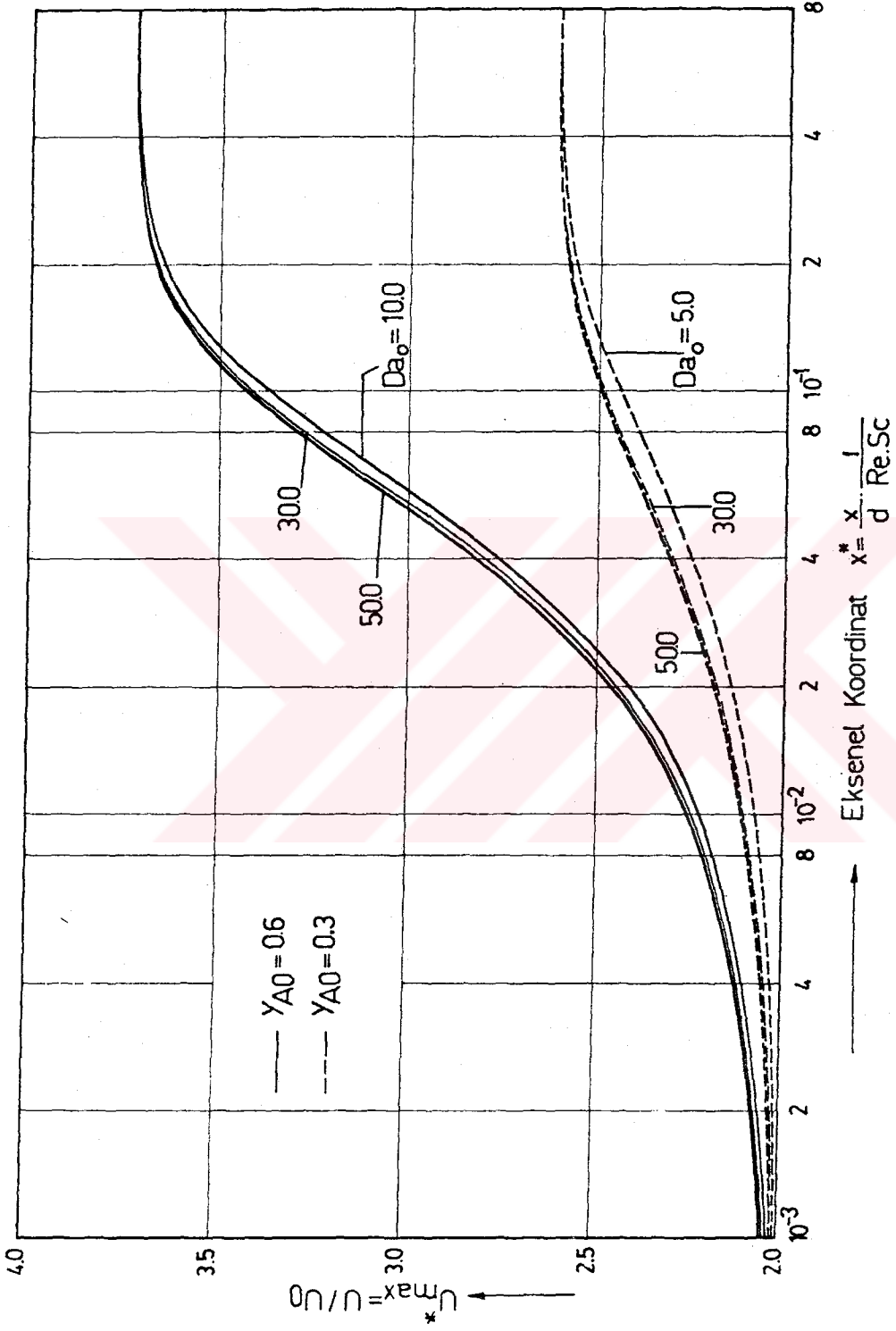
$$\rho_{\infty}^* = \frac{M_C^* (Y_{AO} + Y_{BO}/M_B^*)}{[(M_C^*/M_B^* - 1)Y_{B,\infty} + 1]} \cdot \frac{1}{T_{ad,\infty}^*}$$



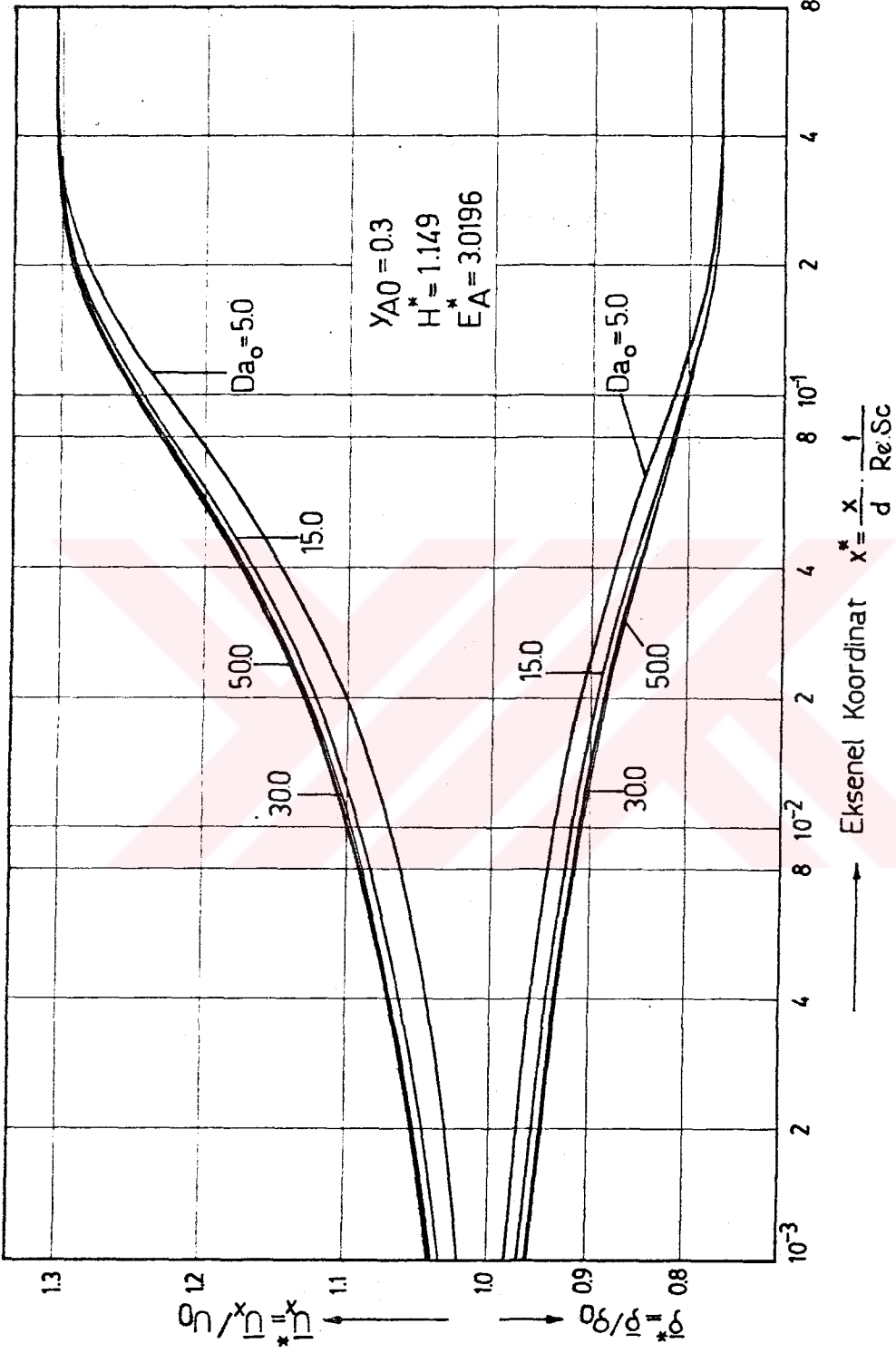
Şekil 1 : İzoterm olmayan reaktöre ait koordinatlar



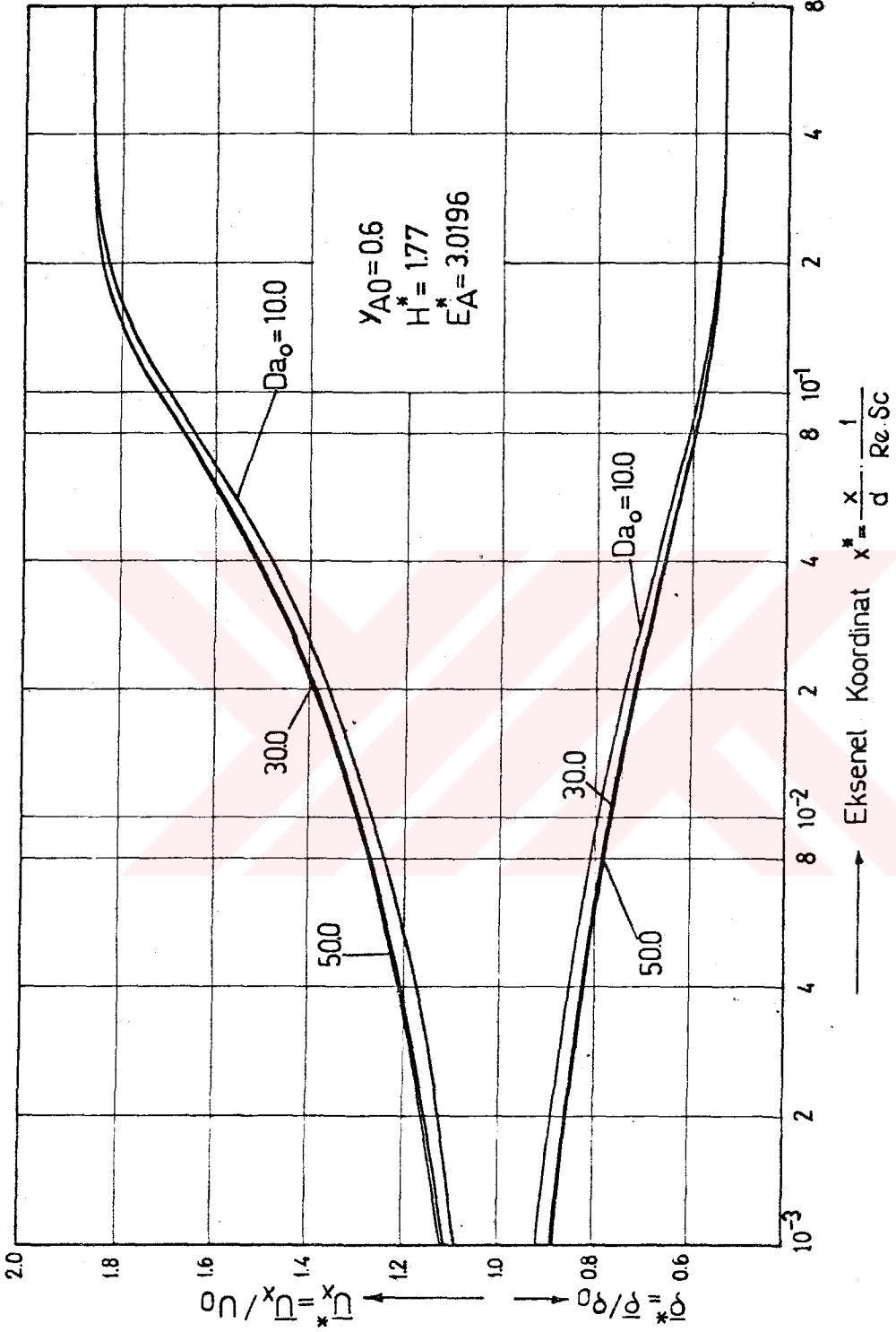
Şekil 2 : Eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerlerinde boyutsuz eksenel hız profilleri



Şekil 3 : Boyutsuz maksimum eksenel hızın eksenel koordinat x^* 'a bağımlı olarak değişimi



Şekil 4 : Boyutsuz eksenel ortalama hız ve boyutsuz ortalama yoğunluğun çeşitli Damköhler sayılarında eksenel değişimi



Şekil 5 : Reaktan konsantrasyonu $Y_{A_0} = 0,6$ halinde çeşitli Da_0 değerleri için boyutsuz eksenel ortalama hız ve boyutsuz ortalama yoğunluğun eksenel değişimi

Yukarıdaki formüle göre şekil 4'ten de görüleceği üzere, $y_{AO} = 0.3$ için $\rho_{\infty}^* = 0.7664$ ve $y_{AO} = 0.6$ için $\rho_{\infty}^* = 0.537$ değerleri elde edilmiştir.

Reaktör içindeki toplam kütle akısı sabit kaldığından,

$$\bar{u}_{\infty}^* = 1 / \rho_{\infty}^*$$

geçerlidir.

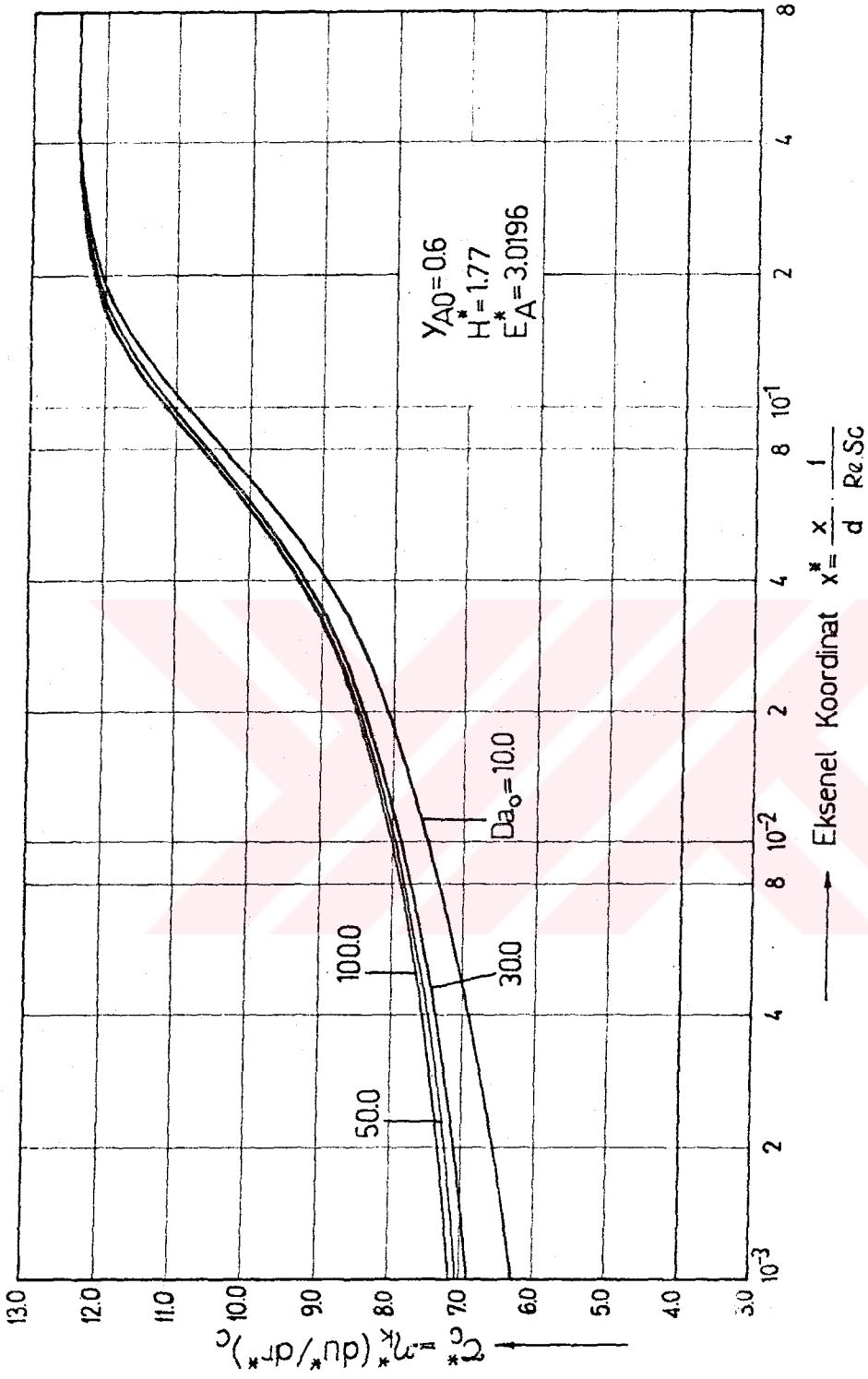
Özellikle boru reaktörlerinde cidardaki boyutsuz kayma gerilmesinin değişimi önemlidir. Zira cidardaki boyutsuz kayma gerilmesi τ_c^* , basınç kaybına önemli ölçüde etki etmektedir. Reaksiyonsuz ($Da_0 = 0$) halde parabolik hız dağılımı nedeniyle reaktörde hız ifadesi $u = 2(1-r^{*2})$ şeklinde kalmaktadır. Bu durumda bütün reaktör için,

$$\tau_c^* = -\eta_k^* \left(\frac{\partial u^*}{\partial r^*} \right)_c = 4.0$$

değeri geçerlidir.

Boru reaktöründe cidardaki boyutsuz kayma gerilmesi, bir taraftan hem $\eta_k^* = T^{*0.7}$ ifadesi uyarınca karışımın dinamik viskozitesinin sıcaklığın artışıyla büyürken öte yandan hem de $(\partial u^* / \partial r^*)_c$ cidardaki hız gradyanının büyümesiyle de büyük değerler alır. Cidardaki boyutsuz kayma gerilmesindeki bu büyüme şekil 6'da açıkça görülmektedir. Nitekim $x^* = 0$ 'da $\tau_c^* = 4.0$ iken $y_{AO} = 0.6$ için sonuçta $\tau_{c\infty}^* = 12.36$ değerine yükselmektedir. Damköhler sayısının büyümesiyle de yine cidardaki boyutsuz kayma gerilmesi büyümektedir.

Ekzoterm reaksiyon oluşumu esnasında boru cidarında büyüyen kayma gerilmesi ve akış hızının artmasıyla büyüyen



Şekil 6 : $Y_{A_0} = 0,6$ halinde çeşitli Damköhler sayılarında boyutsuz kayma gerilmesinin eksenel değişimi

sürtünme kayıpları nedeniyle basınç kaybı da büyüyerek gelişecektir. Basınç kaybının aksenal koordinat x^* 'a bağlı olarak değişimi şekil 7'de gösterilmiştir. Aksenal koordinatın yaklaşık olarak 10^{-4} değerinden büyük 10^{-2} değerinden küçük değerleri için basınç kaybı, Damköhler sayısına bağımlı olarak değişerek $Da_0 = 100.0$ halinde maksimum değerler almaktadır.

3.2. Sıcaklık ve Konsantrasyon Alanı

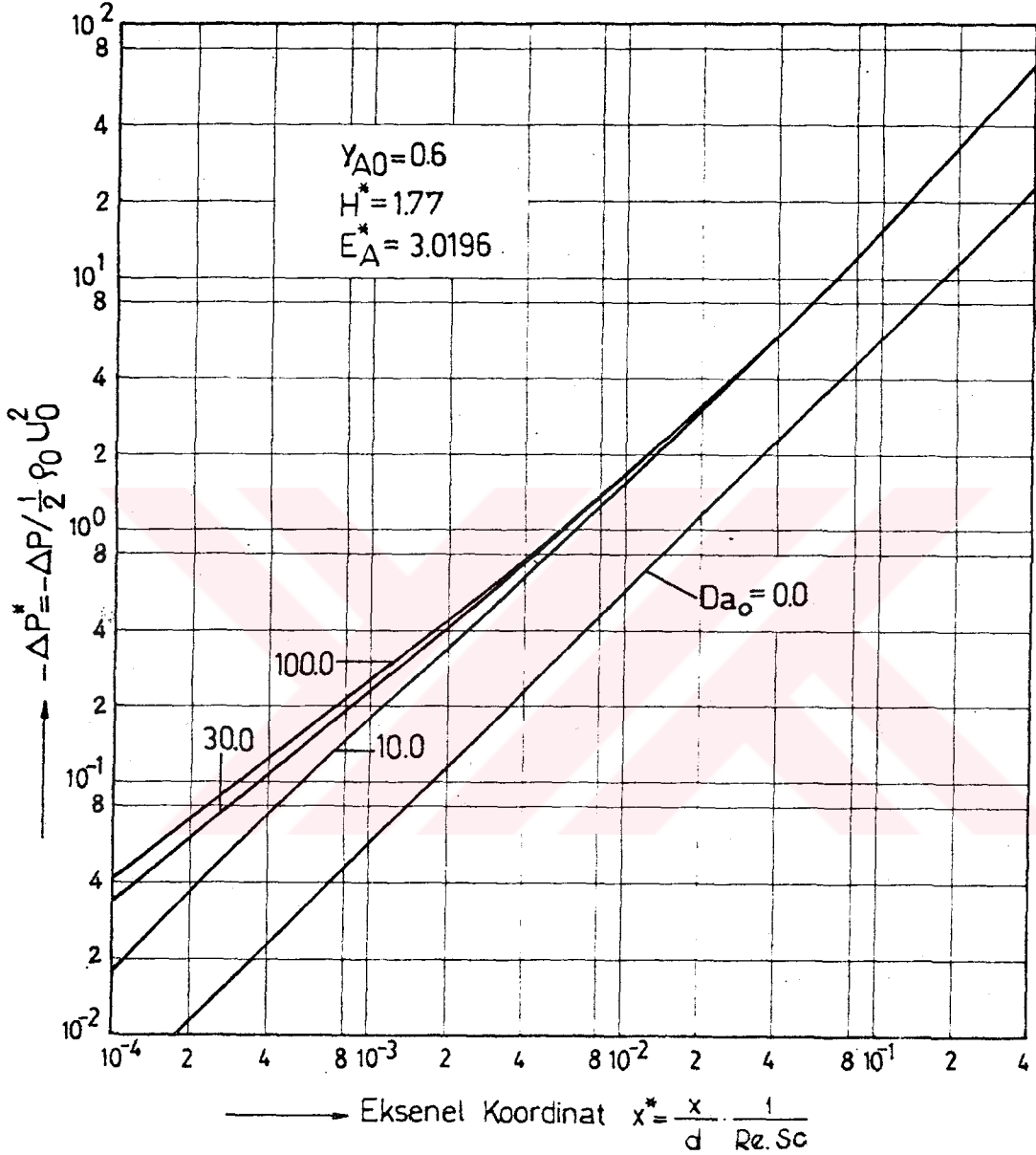
[22]' nolu çalışmadaki izotermal model reaksiyonda fiziksel özelliklerin değişimi yalnızca konsantrasyonların değişimiyle meydana gelmektedir. Ancak izotermal olmayan bir reaksiyonda ise fiziksel özelliklerin değişiminde konsantrasyonların değişmesi yanında sıcaklığın değişmesinin de önemli ölçüde bir etkisi söz konusudur. Zira izotermal olmayan bir reaksiyon olayında sıcaklığın yükselmesi taşınım olaylarını doğrudan doğruya etkiler. İzotermal olmayan böyle bir reaktörde kuvvetli ekzoterm model reaksiyonu sonucunda sıcaklığın yükselmesiyle η_k^* , λ_k^* , D_{AC}^* ve D_{CA}^* değerleri büyüyeceğinden taşınım olayında önemli ölçüde etkilenecektir.

Bir adyabatik reaktörde reaksiyon sonucunda erişilebilecek maksimum sıcaklık [27] no'lu literatürde adyabatik sonsuz sıcaklığı olarak,

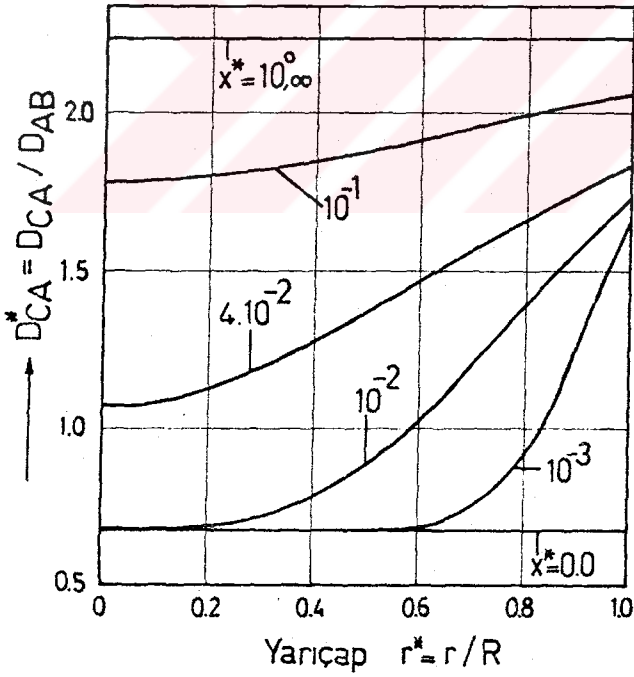
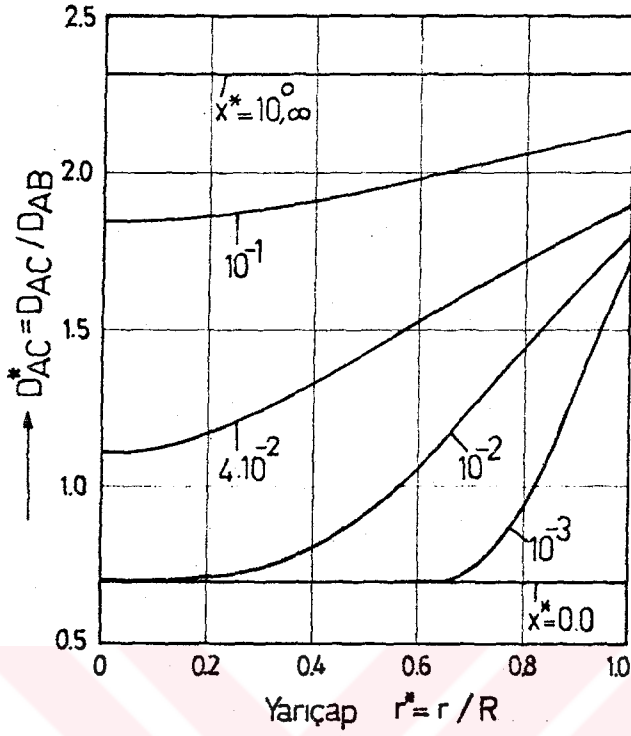
$$T_{ad,\infty}^* = 1 + Y_{A0} H^* \quad (4.2.1)$$

şeklinde tanımlanmıştır.

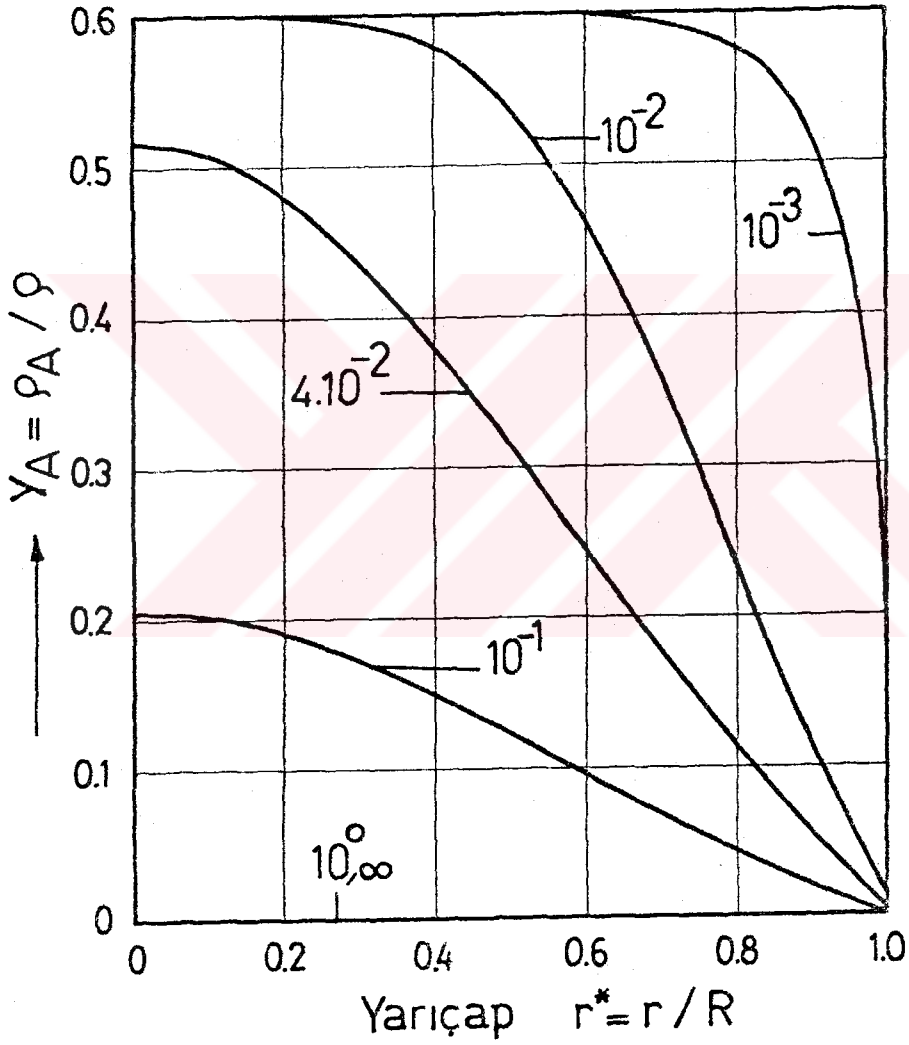
Reaksiyonun cidarda gerçekleştiği dikkate alınırsa boyutsuz boru cidar sıcaklığı T_c^* 'ın reaksiyon süresince değişimi



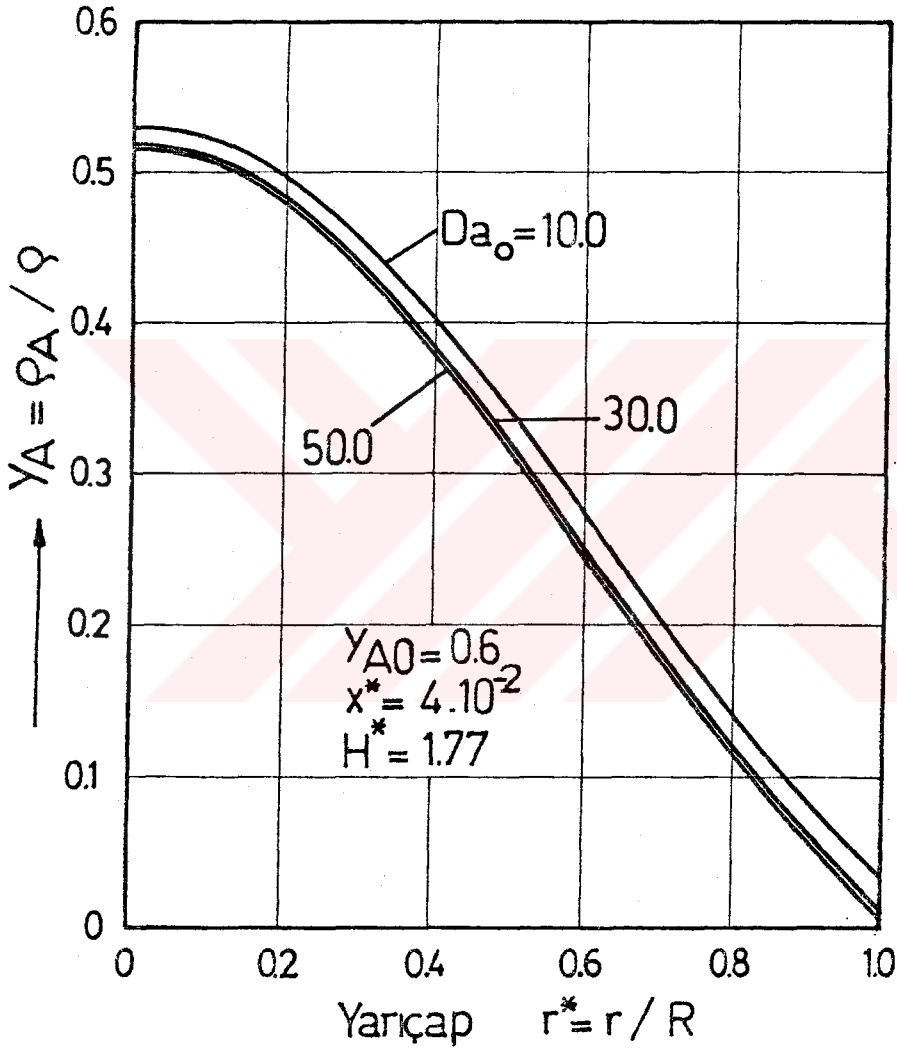
Şekil 7 : $Y_{A_0} = 0,6$ halinde Da_0 'ın çeşitli değerleri için boyutsuz basınç kaybının aksenal değişimi



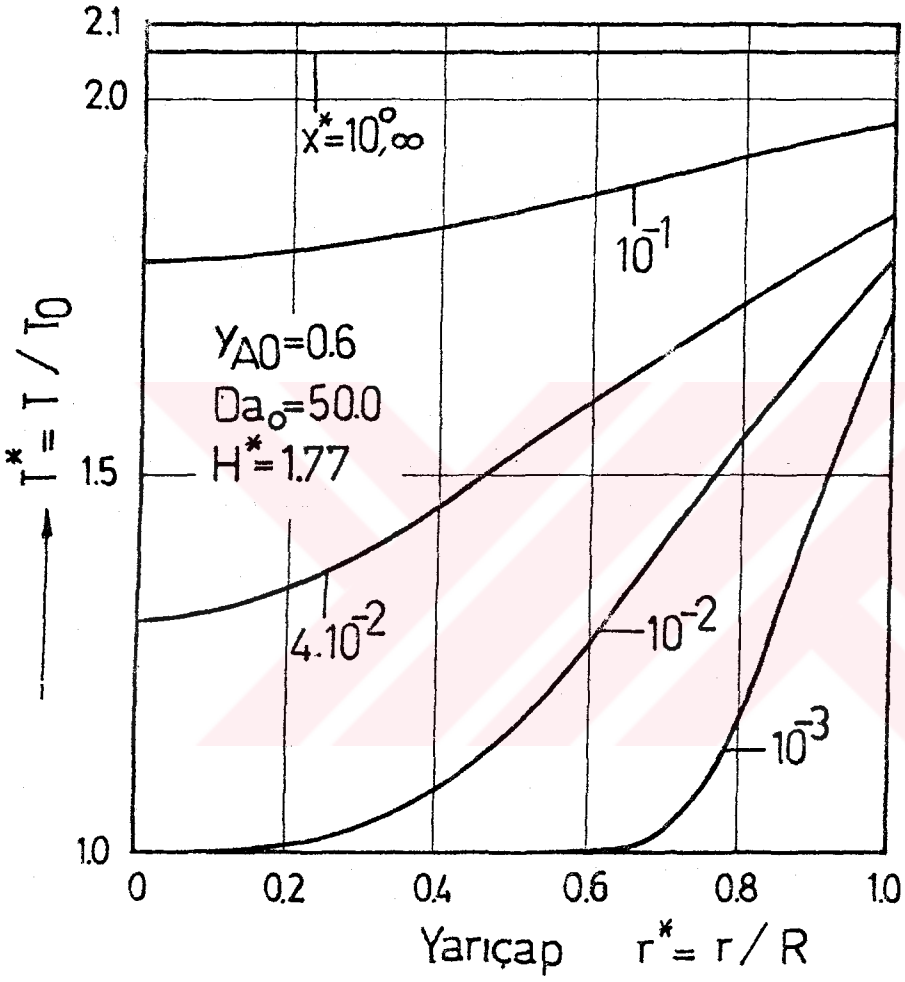
Şekil 8 : $Y_{A_0} = 0,6$ ve $Da_0 = 50,0$ halinde aksel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için boyutsuz terner difuzyon katsayılarının radyal değişimi



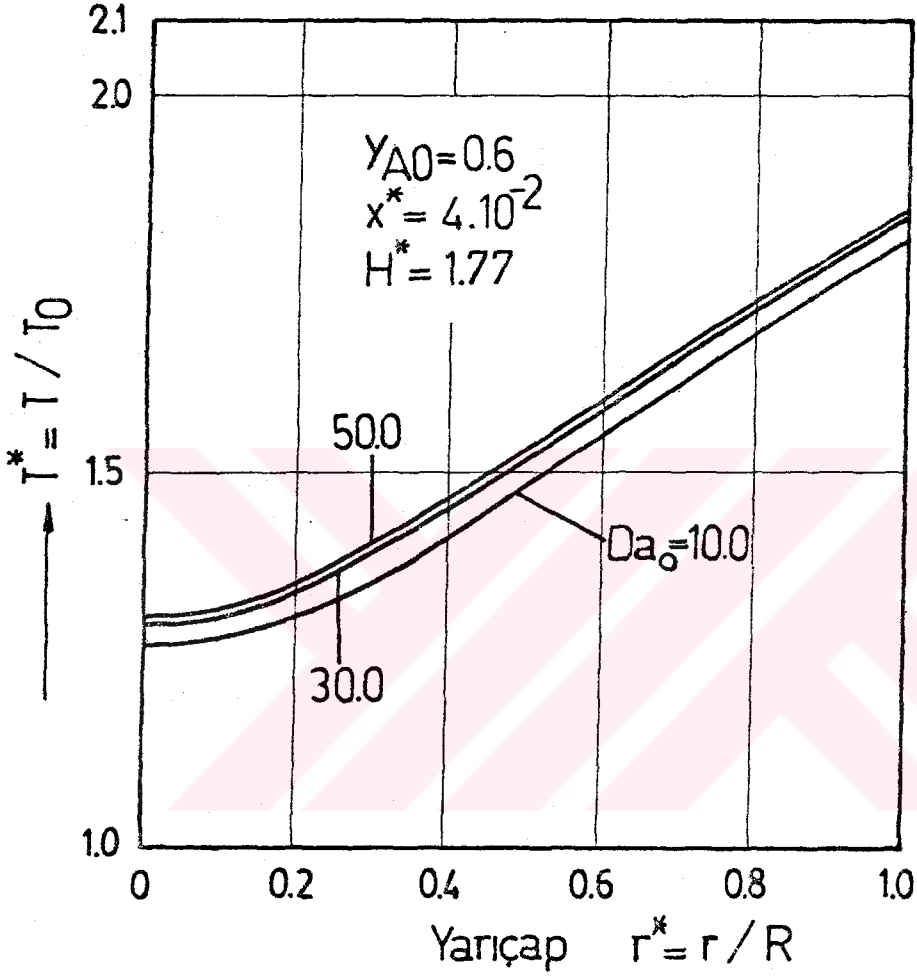
Şekil 9 : $Y_{A_0} = 0,6$ ve $Da_0 = 50,0$ halinde eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için reaktan konsantrasyonunun radyal değişimi



Şekil 10: $Y_{A_0} = 0,6$ ve $x^* = 4 \cdot 10^{-2}$ halinde çeşitli Da_0 değerleri için reaktan konsantrasyonunun radyal değişimi



Şekil 11: Eksenel koordinat x^* 'in çeşitli değerleri için boyutsuz sıcaklığın radyal değişimi



Şekil 12: Boyutsuz sıcaklığın çeşitli Damköhler sayılarına bağlı olarak radyal değişimi

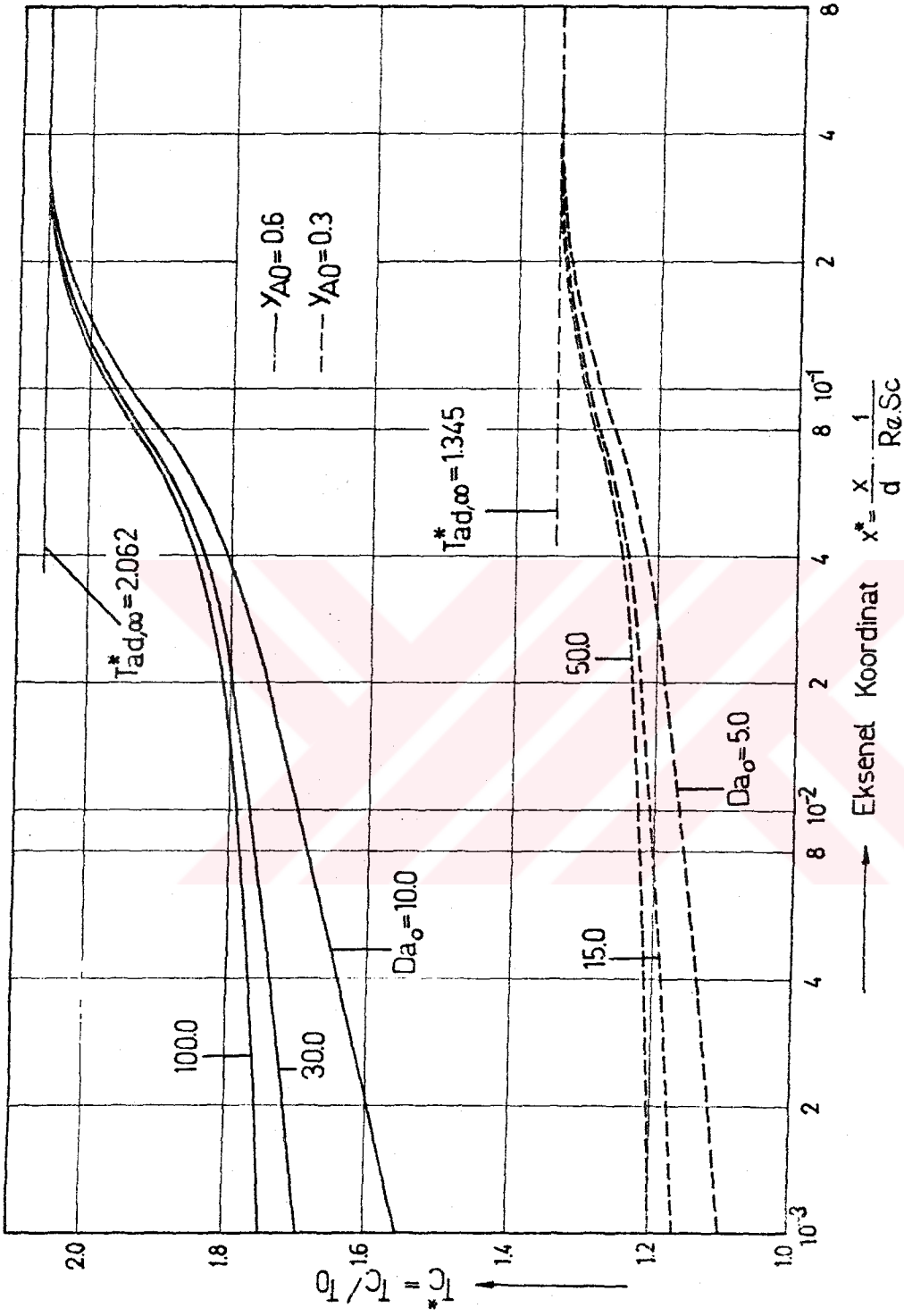
çok önemlidir. Şekil 13'te boyutsuz cidar sıcaklığının $\gamma_{AO} = 0.3$ ve $\gamma_{AO} = 0.6$ hallerinde Damköhler sayısına bağlı olarak aksenal değişim görülmektedir. x^* 'in küçük değerlerinde Damköhler sayısının sıcaklığa etkisi daha belirgindir. Cidardaki sıcaklık değişimi $x^* = 0$ da $T_c^* = 1.0$ ve reaksiyon sonunda ise $T_c^* = T_{ad,\infty}^*$ dir. Bu değerler: $\gamma_{AO} = 0.3$ için $T_{ad,\infty}^* = 1.345$ iken $\gamma_{AO} = 0.6$ için $T_{ad,\infty}^* = 2.062$ şeklindedir. Reaksiyonda A reaktantının konsantrasyonunun yükselmesiyle izotermal durumundan o oranda uzaklaşılacağından boru cidar sıcaklığı, $\gamma_{AO} = 0.6$ halinde daha yüksek değerler almaktadır.

Boru cidarında ısı akısı \dot{q}_c^* ,

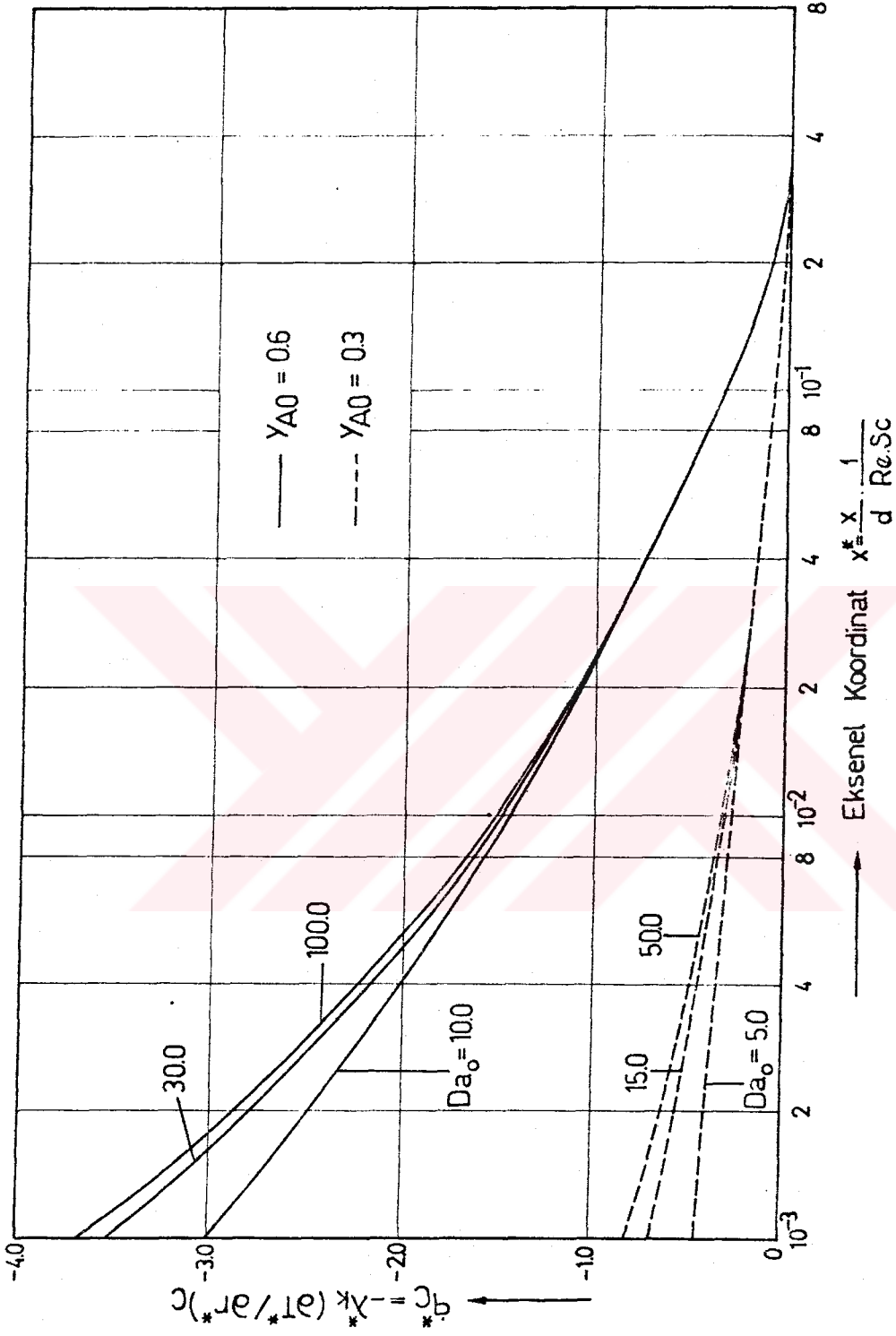
$$\dot{q}_c^* = -\lambda_k^* \left(\frac{\partial T^*}{\partial r^*} \right)_c$$

şeklinde Fourier kanunu uyarınca değişmektedir. Isı akısı, ısı iletim katsayısı λ_k^* 'a ve cidardaki sıcaklık gradyanına bağlıdır. Isı iletim katsayısı $\lambda_k^* = T^{*0.7}$ şeklinde sıcaklıkla artarken, buna karşılık sıcaklık gradyanı adyabatik sonsuz sıcaklığında sıfır olacak şekilde düştüğünden: ısı akısı reaktör eksenine boyunca küçülerek reaksiyon sonunda sıfır değerini almaktadır. Isı akısı \dot{q}_c^* 'in γ_{AO} 'a ve çeşitli Damköhler sayılarına bağlı olarak aksenal değişimi şekil 14'te görülmektedir. Büyük Damköhler sayılarında ve yüksek reaktan konsantrasyonlarında sıcaklık gradyanı daha büyük olduğundan ısı akısının değeri daha büyüktür. $x^* = 2.10^{-2}$ den itibaren boyutsuz ısı akısı değişiminde Damköhler sayısının etkisi yoktur.

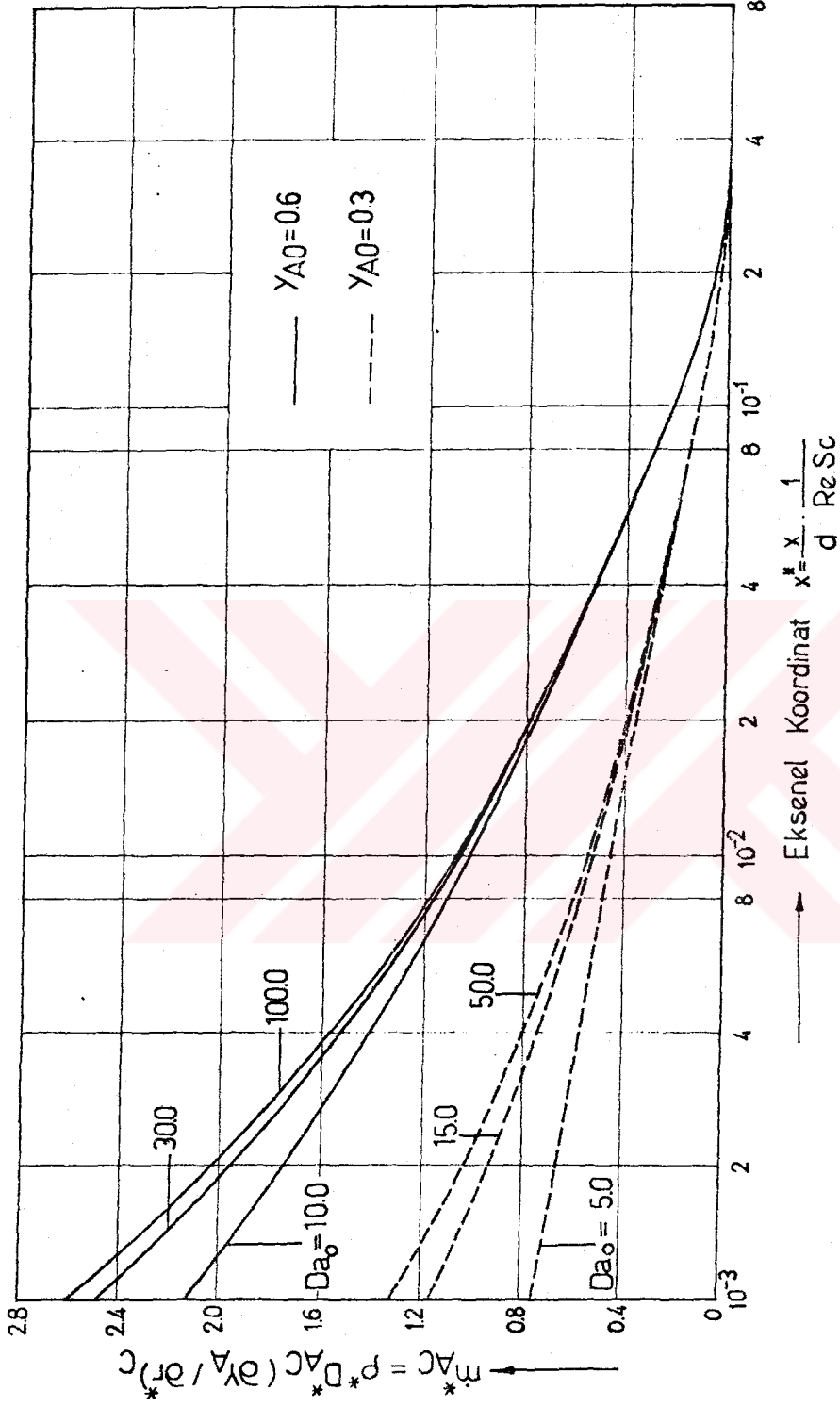
A reaktantının boru cidarındaki kütle akısı \dot{m}_{AC}^* doğrudan doğruya kimyasal dönüşüme bağlı olarak değişir. Şekil 15'ten



Şekil 13: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ durumlarında Damköhler sayısı Da_0 'a bağlı olarak boyutsuz cidar sıcaklığının eksenel değişimi



Şekil 14: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ durumlarda çeşitli Da_0 değerleri için cidardaki boyutsuz ısı akımı \dot{q}^* 'in eksenel koordinat x^* 'a ve Da_0 'a göre değişimi

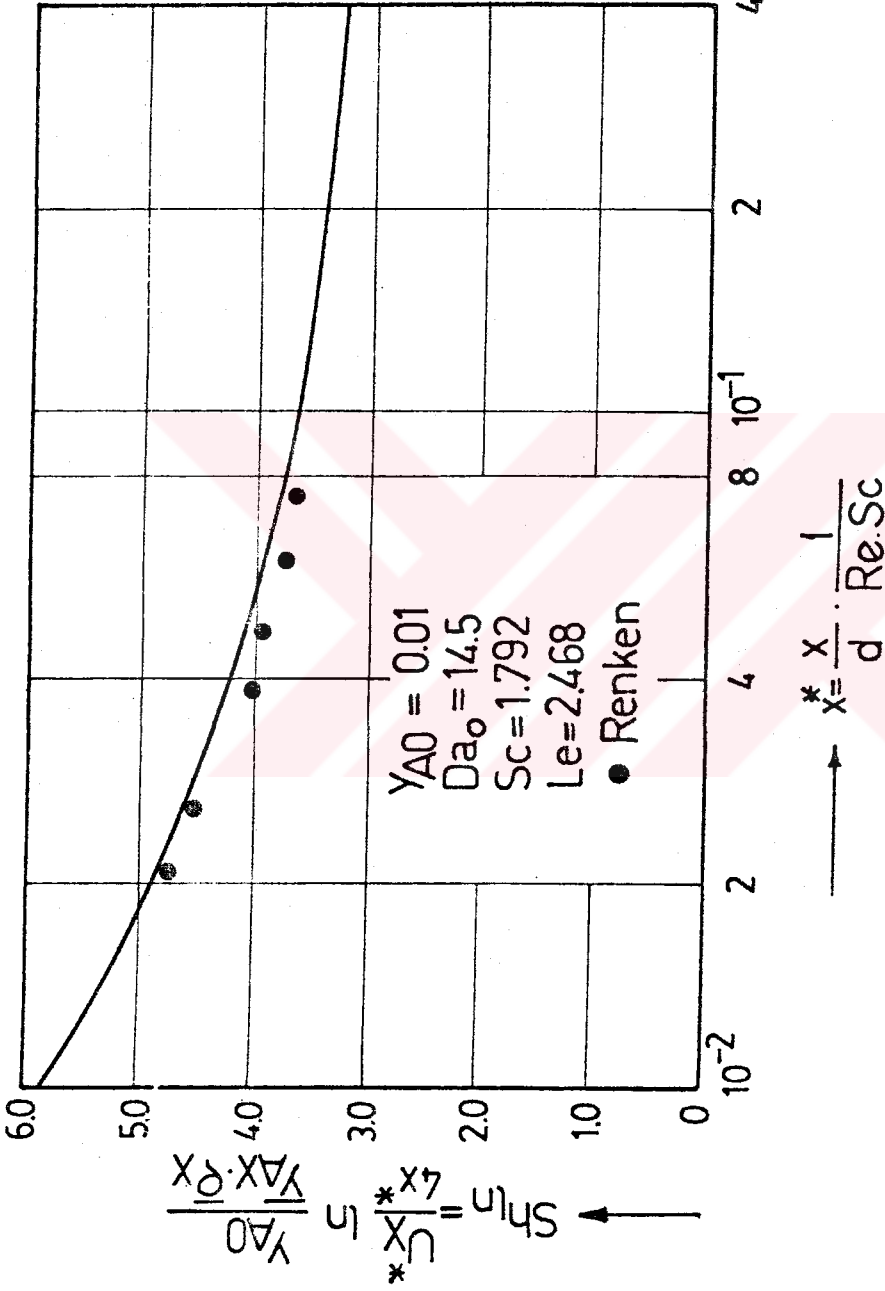


Şekil 15: $Y_{A_0} = 0,3$ ve $Y_{A_0} = 0,6$ hallerinde cidardaki A reaktanı boyut-suz kütle akımı m^*_{AC} 'in aksenel koordinat x^* 'a ve Da_0 'a göre değişimi

görülebileceği üzere, reaksiyon süresince difüzyon katsayısının büyümesine karşılık yoğunluğun düşmesi ve özellikle kimyasal dönüşümle A reaktanı gradyanının düşmesiyle kütle akısı azalmakta dönüşüm sonucunda ise sıfır olmaktadır. Kütle akısı yüksek A reaktanı konsantrasyonu ile büyük Damköhler sayılarında büyük değerler almaktadır.

Cidardaki durumu belirleyen matematiksel tanım ((3.4.29)... (3.4.31)) no'lu sınır şartlarıyla belirtilmiştir. Bu ifadelerdeki $T^* \rho^{*2}$ ler mol sayısı değişimine bağlı olarak reaksiyon olayına tesir ederler. Ancak seçilen model reaksiyonda bu tesir çok azdır. Esas etki $k^*(T^*)$ 'a bağlı olarak eksponansiyel ifadenin değişimiyle olmaktadır. Genel olarak Damköhler sayısı ise yalnızca X^* aksenal koordinatının küçük değerlerinde \dot{q}_C^* ve \dot{m}_{AC}^* değerleri üzerinde tesir göstermekte, yüksek değerlerinde ise $k^*(T^*)$ değerinin etkinliği yoktur. Nitekim şekil 14 ve 15 'te yaklaşık olarak $X^* > 10^{-2}$ değerlerinden itibaren \dot{q}_C^* ve \dot{m}_{AC}^* 'ın Damköhler sayısına bağlı olarak değişmediği görülebilir.

Adyabatik bir boru reaktöründe etilenin hidrojenlenmesi modeli için tek deneysel verilirse, Renken [16] tarafından verilen ve kimyasal dönüşümü logaritmik Sherwood sayısıyla belirleyen ölçü değerleridir. Şekil 16'da Renken [16] 'in verdiği değerler ile hesaplanan teorik değerler görülmektedir. Renken [16] ölçümlerini $T = 457$ K sıcaklığında yapmıştır. Teorik eğri ise giriş sıcaklığı $T = 400$ K alınarak hazırlandığından deneysel veriler teorik değerlerin oluşturduğu eğrinin biraz aşağısında kalmaktadır.



Şekil 16: A reaktanı konsantrasyonu $Y_{A_0} = 0,01$ durumu için teori ve deneysel verilerin logaritmik Sherwood sayısı üzerinden karşılaştırılması

3.3. Kimyasal Dönüşüm

Sürekli bir reaktörde, reaktanın kütle debisi cinsinden kimyasal dönüşüm,

$$\alpha = (\dot{M}_{A0} - \dot{M}_{AX}) / \dot{M}_{A0} \quad (4.3.1)$$

şeklinde tanımlıdır. Bu ifadede $x^* = 0$ halinde yani başlangıç durumunda reaktanın kütle debisi için,

$$\dot{M}_{A0} = \dot{M}_0 \cdot Y_{A0} \quad (4.3.2)$$

ve herhangi bir x^* konumundaki reaktanın kütle debisi için,

$$\dot{M}_{AX} = \dot{M}_x \cdot \bar{Y}_{AX} \quad (4.3.3)$$

şeklindeki bağıntılar geçerli olmaktadır. Bu tanımlarla kimyasal dönüşüm,

$$\alpha = 1 - \frac{\bar{Y}_{AX}}{Y_{A0}} \quad (4.3.4)$$

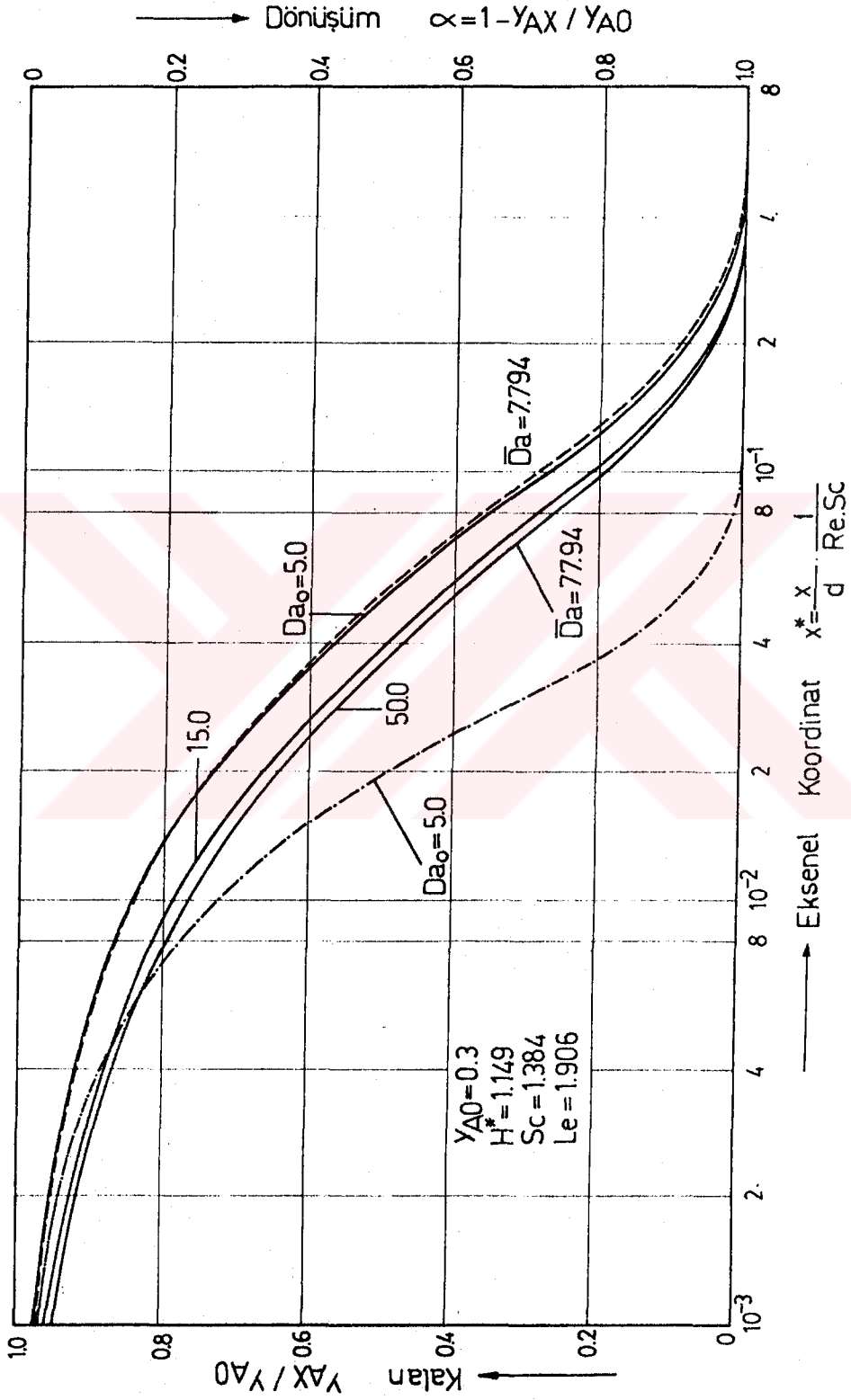
halini alır. Bu ifadenin türetilmesinde toplam kütle debisinin boru boyunca değişmediği ($\dot{M}_x = \dot{M}_0$) esası dikkate alınmıştır.

(4.3.4) nolu ifadede yer alan \bar{Y}_{AX} / Y_{A0} ifadesi, henüz reaksiyona girmemiş reaktanın kesit üzerinde ortalama konsantrasyonu kalan olarak adlandırılmakta olup,

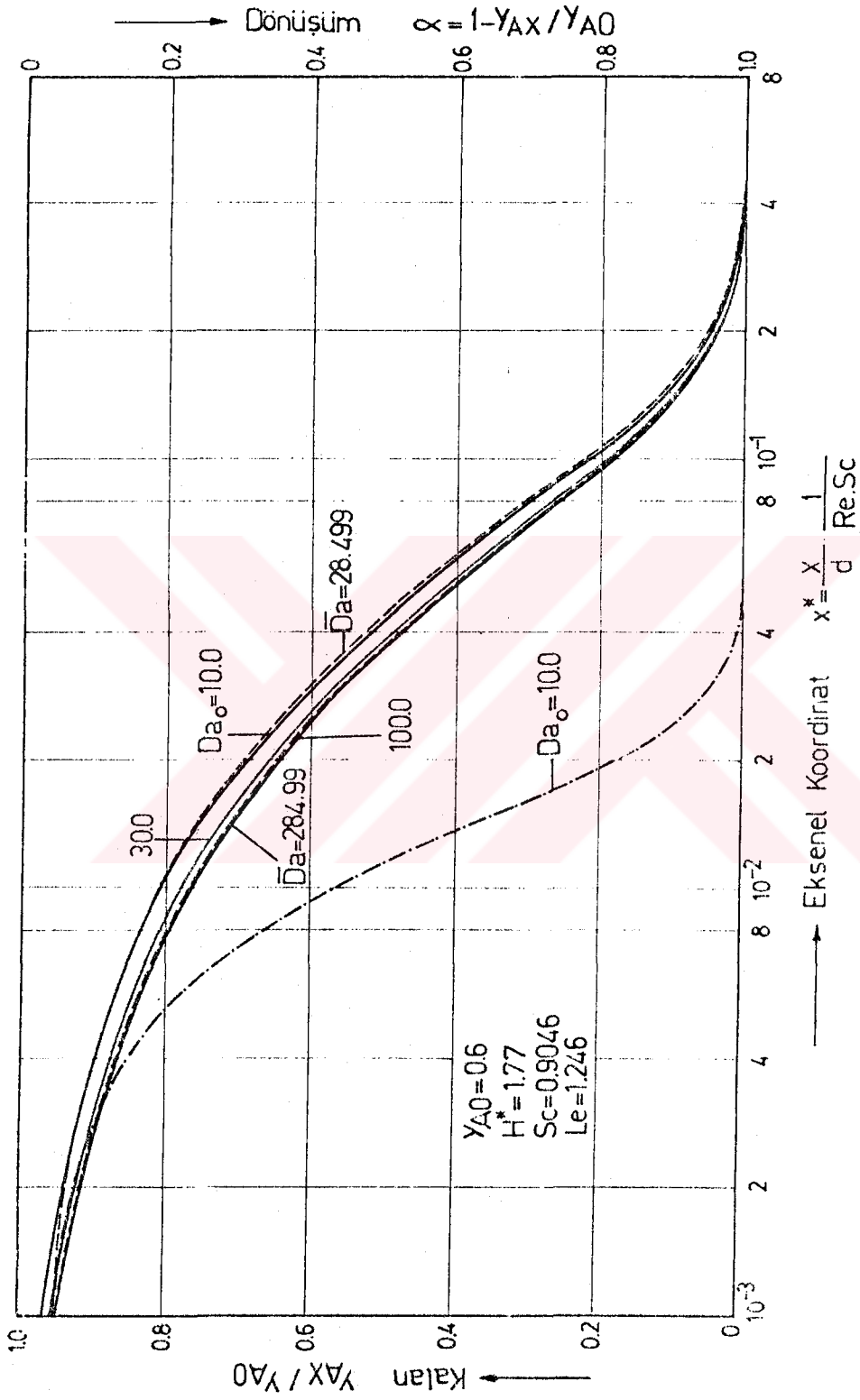
$$\frac{\bar{Y}_{AX}}{Y_{A0}} = 2 \int_0^1 Y_A \rho^* u^* r^* dr^* \quad (4.3.5)$$

formülüne göre nümerik entegrasyon yöntemiyle hesaplanabilmektedir.

Şekil 17 ve 18'de $Y_{A0} = 0.3$ ve $Y_{A0} = 0.6$ durumlarında çeşitli Damköhler sayıları için kalan eğrileri görülmektedir. Bu diyagramlara [27] no'lu çalışma ile verilen ve kesikli noktalı çizgilerle çizilen ideal reaktörde etilenin hidrojenlenmesi



Şekil 17: $Y_{A_0} = 0,3$ için kimyasal dönüşüm ve kalan



Şekil 18: $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan

sonucunda elde edilen kimyasal dönüşüm ve kalan eğrileri yerleştirilmiştir. İdeal reaktör modeli ancak çok yüksek Reynolds sayıları için geçerli olduğundan dönüşüm laminar duruma nazaran daha yüksektir.

Şimdiye kadar incelenen özelliklerden ve özellikle kimyasal dönüşüm eğrilerinden görülmüştürki, Damköhler sayısının büyüyen değerlerine bağlı olarak reaksiyon sıcaklığında daha yüksek değerler elde edilmiş olmasına karşılık kimyasal dönüşümde o oranda bir artış olmamaktadır. Bunun sebebi, aşırı yüksek sıcaklıklar nedeniyle reaktanların cidara difuzyonunun engellenmesidir. Yani oluşan yüksek sıcaklıklar sonucu o oranda hızlanan kimyasal dönüşümün difuzyonla karşılanması mümkün olmamaktadır. Bu olaya "Difuzyon Engellenmesi Olayı" adı verilir. Nitekim cidar sıcaklığının büyüyen değerleriyle bu olayın etkisi o ölçüde artmaktadır. Damköhler sayısı $Da_0 = 100.0$ olması durumunda bile kimyasal dönüşümde belirgin bir hızlanma olamamaktadır.

3.4. Yaklaşık Çözümle Reaksiyonkinetiksel Büyüklüklerin

Belirlenmesi

Etilenin hidrojenlenmesi olayında reaksiyonkinetiksel büyüklüklerin belirlenebilmesi amacıyla ortalama sıcaklık tanımından hareketle bir ortalama Damköhler sayısı tanımı yapılarak sınır şartlarında beliren aktivasyon enerjisini denklem takımından elemine edebilecek bir yaklaşık çözüm yöntemi önerilmiştir [27]. Böylece teklif edilen bu metodla çeşitli ortalama

Damköhler sayılarına göre elde edilecek çözüm sonuçlarından hareketle reaksiyonkinetiksel büyüklükler belirlenebilecektir. Çözümde Damköhler sayısı Da_0 yerine,

$$\bar{Da} = \frac{k(\bar{T})R \rho_0 \bar{R}^2 T_0^2}{M_B D_{AB0}} \quad (4.4.1)$$

şeklinde bir ortalama Damköhler sayısı tanımlanmıştır. Bu ifadeye yer alan ortalama sıcaklık,

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_{ad,\infty}) \quad (4.4.2)$$

olarak tanımlanmıştır. Bu tanımlardan hareketle yaklaşık çözüm için sınır şartları:

$$\begin{aligned} x^* > 0 \quad ; \quad r^* = 1 : \quad -\rho^* D_{AC}^* \frac{\partial Y_A}{\partial r^*} &= \bar{Da} T^{*2} \rho^{*2} Y_A Y_B \\ -\rho^* D_{CA}^* \frac{\partial Y_C}{\partial r^*} &= -M_C^* \bar{Da} T^{*2} \rho^{*2} Y_A Y_B \\ -\lambda_k^* \frac{\partial T^*}{\partial r^*} &= -\frac{\bar{Da} H^*}{Le} T^{*2} \rho^{*2} Y_A Y_B \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

şeklini alır. (4.4.2) tanımı kullanılarak Da_0 ve \bar{Da} arasında,

$$\bar{Da} = Da_0 \exp \left(E_A^* (1 - 1 / (0.5 (1 + T_{ad,\infty}^*))) \right) \quad (4.4.4)$$

bağıntısı elde edilmiştir.

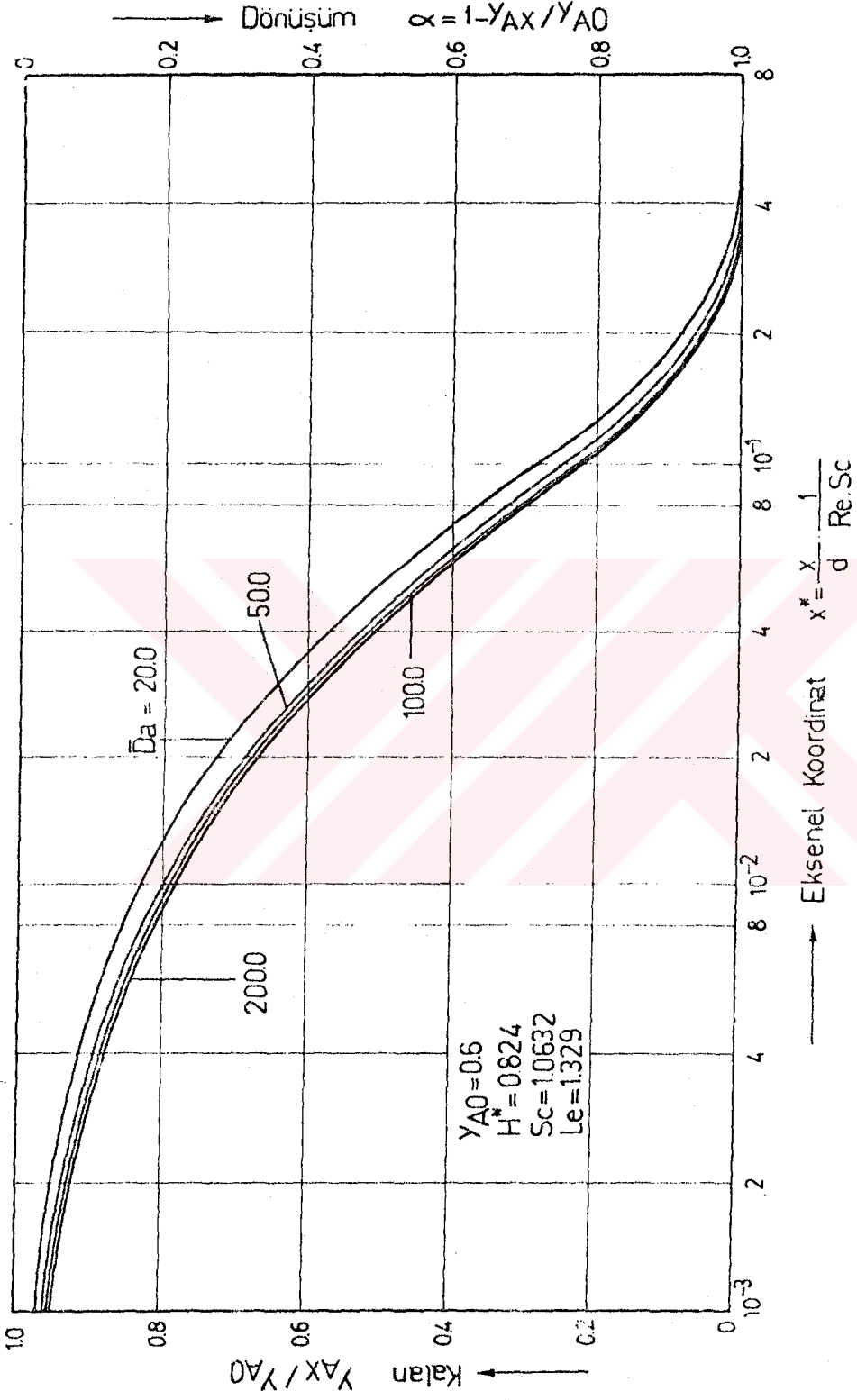
Hız, enerji ve kütle denklemleri ile yeni sınır şartları kullanılarak bulunan yaklaşık çözümün sonuçları sonlu farklar yöntemi kullanılarak iteratif olarak elde edilmiştir.

Şekil 17 ve 18'de önerilen bu yaklaşık çözümle elde edilen kimyasal dönüşüm ve kalan eğrileri kesikli çizgiler halinde

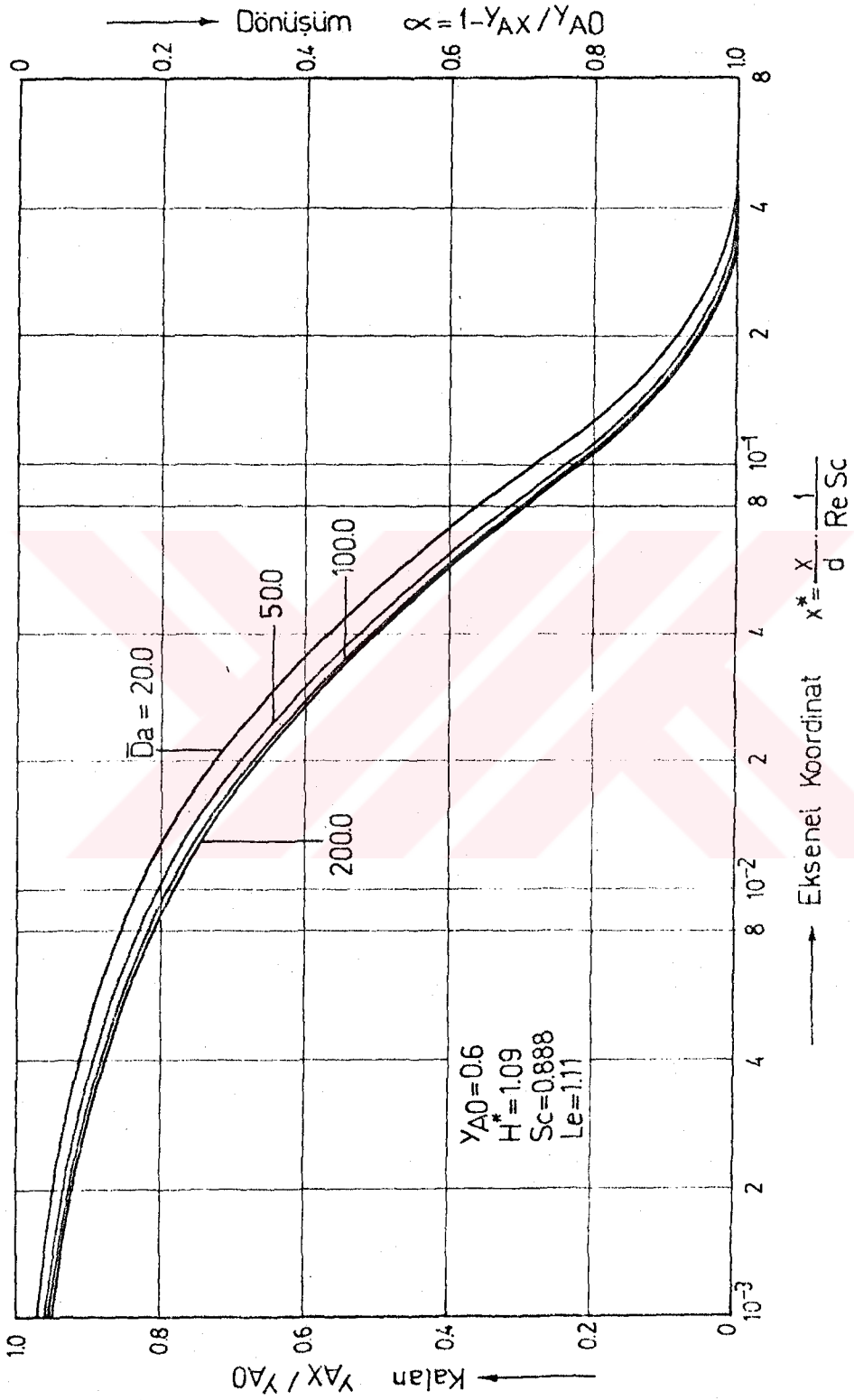
çizilerek verilmiştir. Eğrilerin incelenmesiyle, ekzakt ve önerilen yaklaşık çözüm sonuçlarının tam bir uyum halinde oldukları görülmüştür.

Yukarıda verilen matematiksel tanımda sadece ortalama Damköhler sayısı (\bar{Da}) parametre olarak ortaya çıkmaktadır. Herhangi bir ekzoterm gaz reaksiyonu için seçilen çeşitli \bar{Da} değerlerinde denklem takımı çözümlenerek dönüşüm diyagramları hazırlanabilir. Daha sonra bu diyagramlar yardımıyla dönüşüm ölçme değerlerine ait \bar{Da} değerleri belirlenir ve buradan da reaksiyon hız sabiti değerleri hesaplanır. Ayrıca ilgili ortalama sıcaklık, $\bar{T} = 0.5 (T_0 + T_{ad,\infty})$ ifadesiyle tanımlandığından, en küçük kareler yöntemiyle aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü sağlıklı bir biçimde belirlenebilir.

Şekil 19 ve 20'de propilen ve bütilenin hidrojenlenmesi modeli için dönüşüm diyagramları verilmiştir.



Şekil 19: Propilenin hidrojenlenmesi modelinde $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan



Şekil 20: Bütülenen hidrojenlenmesi modelinde $Y_{A_0} = 0,6$ için kimyasal dönüşüm ve kalan

SONUÇ

Sunulan bu çalışmada, ekzoterm heterojen katalitik gaz reaksiyonlarına ait reaksiyonkinetiksel büyüklüklerden aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün sıhhatli bir şekilde tespit edilebilmesi üzerinde teorik bir inceleme yapılmıştır. Çalışmada esas itibariyle etilenin hidrojenlenmesi model reaksiyonu ele alınmıştır.

İncelemede gerekli matematiksel tanımda: bir boru reaktörü içindeki reaksiyon, ısı, kütle ve momentum transferlerini belirleyen akış, süreklilik, difuzyon, enerji ve ideal gaz denklemleri yer almaktadır. Fiziksel özellikler konsantrasyona ve özellikle sıcaklığa bağlıdır. Boyutsuz büyüklüklerle ifade edilen denklem takımında Damköhler sayısı (Da_0) parametre olarak yer almaktadır. Kısmî türevli diferansiyel denklem takımı, sonlu farklar yöntemiyle iteratif olarak çözülmüştür. Çözüm sonuçlarının Renken[16]'in verdiği deneysel sonuçlarla tam bir uyum içinde olduğu tesbit edilmiştir. Daha sonra aktivasyon enerjisini elimine eden ve parametre olarak ortalama sıcaklık ve ortalama Damköhler sayısını (\overline{Da}) esas alan yaklaşık çözüm metodu aynı reaksiyon modeline uygulanmıştır. Yaklaşık çözümü veren denklem takımı da sonlu farklar yöntemiyle iteratif olarak çözümlenmiştir.

Elde edilen bu bulguların değerlendirilmesiyle önerilen bu yaklaşık çözüm metodu kullanılarak elde edilecek kimyasal

dönüşüm diyagramlarından istifade ile etilenin hidrojenlenmesi reaksiyonuna ait reaksiyonkinetiksel büyüklüklerden aktivasyon enerjisi ile frekans faktörünün kolaylıkla ve sağlıklı bir biçimde tespit edilebileceği sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] ASBECK, V.: "Berechnung des stoff-und Energietransportes der turbulenten Rohrströmung unter Berücksichtigung einer nichtisothermen heterogenen Reaktion beliebiger Ordnung, Dissertation TU Berlin (1971)
- [2] BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOUD, E.N.: "Transport Phenomena", Newyork, London, 23,511 (1960).
- [3] BRAUER, H.W, and FETTING, F.: "Chemische Reaktion und Stofftransport bei der heterogenen Äthylen-Hydrierung in einen Strömungsrohr", Chem.-Ing. technik 36, 921-932 (1964)
- [4] GALLOWAY, T.R., SAGE, B.M.: Chem. Eng. Sci., 979 (1967)
- [5] GRAN, C.: "Selected Numerical Methods", Regnecentration, Copenhagen (1962).
- [6] HIRSCHFELDER, J.O., CURTISS, C.F., BIRD R.B.: "Molecular Theory of Gases and liquids," Wiley, Newyork (1954)
- [7] KAUFMANN, W.: "Technische Hydro-und Aerodynamik." 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, 233 (1963)
- [8] LÖWE, A.: "Laborreaktoren für heterogene Gasreaktionen-Neue Entwicklungen, chem.-Ing.-Tech. 51, 779-788 (1979)
- [9] MARET, D.etal: "Catalytic hydrogenation of ethylene by amorphous alumina activated by hydrogen and/on axygen spillover, "Stud. Surf. Sci. Catal. 17, 215-231 (1983)
- [10] MASON, E.A., SAXENA, S.C.,: "The Physics of fluid," 361 (1958)
- [11] MULLER, R.: "Die Annäherung der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten von Gazen durch einen Potenzansatz," Chemie-Ing.-Tech., 348 (1968)
- [12] PAULS, A.C. etal: "Kinetics of the Hydrogenation of Ethylene (on a Nickel catalyst)", A.I.Ch.E. Journal 5, 453-457 (1959)

- [13] PEASE, R.N. and HARRIS, C.A.: J.Am. Chem. Soc. 49, 2503 (1927)
- [14] PEASE, R.N. and WHEELER, A.: J.Am. Chem. Soc. 57, 1147 (1935)
- [15] PERRY, R.H.: Chemical Engineers' Handbook, Kosaido Printing Co., LTD. Tokyo, JAPAN, (1973)
- [16] RENKEN, A.: "Der Einfluss erzwungener Geschwindigkeits schwankungen auf eine Stofftransportbestimmte Wandreaktion im Strömungsrohr, Dissertation TU, Hannover, (1968)
- [17] SMITH, J.M., and VAN NESS, H.C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 3d ed., Mc Graw-Hill Book Company, New York, 106 (1975)
- [18] STEPHAN, K., LUCAS, K.: Int. J. Heat Mass Transfer, 547(1971)
- [19] STRAUB, D.: Wärme-und Stoffübertragung, 221 (1970)
- [20] SVEHLA, R.A.: Nasa Tech.Rep. R-132, Lewis research Center, Cleveland, Ohio (1962)
- [21] TAKASU, Y.etal: "Hydrogenation of ethylene on small palladium particles" Chem.-lett. Yamaguchi univ. Japan 8, 1179-1182 (1985)
- [22] TELL, Z.K.: "Theoretische Untersuchung der Molzahländerungseffekte im Strömungsrohrreaktor," Dissertation Tu, Wien (1972)
- [23] TELLİ, Z.K.: "1,2-Diklorethanın Termik Piroлизinde Reaksiyon ve Difüzyon Kinetiği," Doçentlik Tezi, K.T.Ü, Trabzon, 9 (1976)
- [24] TELLİ, Z.K.: "Meßbedingungen der reaktionskinetischen Größen bei endothermen homogenen Gasreaktionen," Chem. Technik 30,620-623 (1978)
- [25] TELLİ, Z.K.: "Allgemeine Theorie der Mehrkomponentengasdiffusion in kontinuierlichen Systemen", Chem. Technik 31, 202-203 (1979)
- [26] TELLİ, Z.K.: Bult. Tech. Univ. İstanbul 35, 1-11 (1982)
- [27] TELLİ, Z.K.: Isparta Mühendislik Fak. Dergisi. 2, 49 (1986)
- [28] TSANG, C.H.: "Hydrogenation of ethylene over platinum", Dissertation Univ. Pennsylvania, Philadelphia, (1965)

- [29] WILKE, C.R.: J.Chem. Phys, 517 (1950)
- [30] WYNKOOP, R.and WILHELM, R.H.: "Kinetics in tubular flow reaktor Hydrogenation of Ethylene over copper-magnesia catalyst," Chem.-Eng. Progress 46,300-310 (1950)

ÖZGEÇMİŞ

- 26.08.1956 Maçka/Trabzon'da doğum
Baba: Yusuf Ziya YAKUT
Anne: Fatma YAKUT
- 1962-1967 Trabzon'da ilkokul öğrenimi
- 1967-1973 Trabzon'da ortaokul ve Lisede öğrenim
- 1974-1978 Karadeniz Teknik Üniversitesi Makina-Elektrik
Fakültesi Makina Bölümünde Lisans öğrenimi
- 1982-1983 Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makina Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans
Öğrenimi
- 1984-1986 İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Makina-Enerji Ana Bilim Dalında
Doktora çalışması

1.1.1987